

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1974

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИКАРБОНАТОВ

*О. В. Смирнова, Т. С. Кленова, Г. Д. Хатунцев,
В. Д. Шелудяков, Н. В. Миронова,
А. И. Серебренникова*

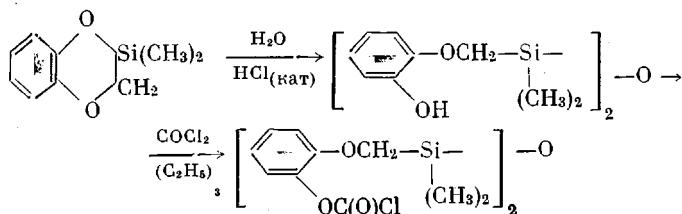
Исследован синтез кремнийсодержащих поликарбонатов на основе 1,1-ди(4-оксифенил)циклогексана, фосгена и кремнийорганических бисхлорформиатов (БХФ) и найдены оптимальные условия проведения процесса. Обнаружено, что пленки, отлитые из полученных сополимеров, прозрачны, устойчивы к действию 40%-ного раствора NaOH, обладают хоршой адгезией к минеральному стеклу, причем наилучшими показателями перечисленных свойств обладают сополимеры с 30%-ным содержанием БХФ в смеси дихлорангидридов.

Осуществляя синтез смешанных поликарбонатов, содержащих кремнийорганический фрагмент типа $-R-(CH_3)_2-Si-O-Si-(CH_3)_2-R-$ (R —двуухвалентный органический радикал), мы ставили своей целью получение на их основе модифицированных поликарбонатных материалов, обладающих адгезией к некоторым подложкам, например силикатным стеклам [1].

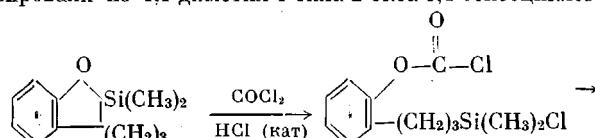
Известны поликарбонаты, полученные частичной заменой фосгена диметилдихлорсиланом или олигосилоксанами с концевыми атомами Cl, которые содержат в основной цепи гидролитически уязвимые связи Si—OC [2—6]. О кремнийсодержащих поликарбонатах (ПК), в которых атомы кремния и карбонатная группировка соединены углеводородным мостиком, имеются еще более ограниченные сведения [7, 8].

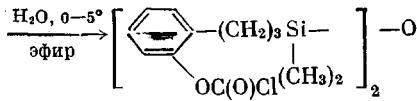
Экспериментальная часть

Модифицированные дисилоксаны содержащие ПК получали на основе 1,3-бис[α (хлорформиато)феноксиметил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (БХФ-1) и 1,3-бис[γ (α -хлорформиатофенил)пропил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (БХФ-2). БХФ-1 синтезировали из 1,1-диметил-1-сила-2,5-диокса-3,4-бензоциклогексана по следующей схеме:



БХФ-2 синтезировали из 1,1-диметил-1-сила-2-окса-3,4-бензоциклогептана





Синтез БХФ-1. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещали 45,0 г (0,25 моля) 1,1-диметил-1-сила-2,5-диокса-3,4-бензокликлогексана, 500 мл воды и 10 мл конц. HCl. Смесь кипятили в течение 10 мин., охлаждали, органический слой отделяли, а водный экстрагировали эфиром (3·25 мл). Объединенные органический слой и эфирные вытяжки перегоняли. Получали 37,8 г (80,0% от теоретич.) 1,3-бис(о-гидроксифеноксиметил)-1,3,3-тетраметилдисилоксана с т. кип. 175–177°/4,5 tor, d_{40}^{20} 1,1160, n_{D}^{20} 1,5282, $M R_D$ 104,48; вычислено $M R_D$ 104,30 (по лит. данным [9] т. кип. 190°/4 tor).

В четырехгорловую колбу с мешалкой, термометром, капельной воронкой, барботером для газа и обратным холодильником, охлаждаемым смесью CO_2 с ацетоном, конденсировали 20,1 г (0,2 моля) COCl_2 , приливали сначала раствор 37,8 г (0,1 моля) полученного выше дифенола в 200 мл абсолютного эфира, а затем в интервале 0–5°

Свойства ПК

Исходный БХФ	Содержа- ние БХФ в ПК, мол. %	$\eta_{\text{пр}},$ dl/g	выход, %	т. пл., °C	Si, %			Относи- тельное удлинне- ние, %	$\sigma_{\text{пр}},$ nG/cm^2		
					вычис- лено	найдено *					
						A	B				
БХФ-1	15	0,49	82	230–235	2,38	2,59	2,48	17,5	345		
БХФ-2	10	0,50	85	232–237	1,67	1,35	1,51	16,0	300		

* А — по данным ПМР спектра; Б — элементный анализ.

по каплям 20,2 г (0,2 моля) триэтиламина. Реакционную смесь после выдерживания при кипении в течение 1 часа фильтровали, фильтрат упаривали, а остаток перегоняли. Получали 42,2 г (83,8% от теоретич.) БХФ-1 с т. кип. 210–212/2 tor, d_{40}^{20} 1,2130, n_{D}^{20} 1,5130, $M R_D$ 123,72.

Найдено, %: C 47,52; H 4,74; Si 10,67; Cl 14,33. $\text{Si}_2\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{Cl}_2$. Вычислено, %: C 47,70; H 4,70; Si 11,15; Cl 14,08; $M R_D$ 124,20.

Получение БХФ-2. В трехгорловую колбу, снабженную барботером, обратным холодильником и термометром, помещали 38,4 г (0,2 моля) 1,1-диметил-1-сила-1-окса-3,4-бензоциклогептана и пропускали в него сначала слабый ток сухого HCl (3 мин.), а затем до окончания поглощения COCl_2 . Температуру реакционной смеси поддерживали на уровне 130–195°. О завершении реакции судили по прекращению поглощения COCl_2 . Смесь охлаждали до 0°, добавляли 100 мл эфира, 150 мл воды с мелко-раздробленным льдом и перемешивали в течение 1 часа. Органический слой отделяли, сушили Na_2SO_4 и перегоняли. Получали 44,9 г (85,2% от теоретич.) БХФ-2 с т. кип. 227–230°/4,5 tor, d_{40}^{20} 1,1349, n_{D}^{20} 1,5160, $M R_D$ 140,20.

Найдено, %: C 56,22; H 5,79; Si 10,10; Cl 13,47. $\text{Si}_2\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Cl}_2$. Вычислено, %: C 56,30; H 6,11; Si 10,64; Cl 13,43; $M R_D$ 139,06.

Синтез кремнийсодержащего ПК осуществляли методом поликонденсации на поверхности раздела фаз в реакционной пробирке, снабженной мешалкой. К приготовленному раствору 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогексана (ДОФЦ) в щелочи добавляли метиленхлорид и после 5 мин. перемешивания добавляли триэтиламин в количестве 1% от ДОФЦ, и рассчитанное количество БХФ в метиленхлориде. Через 10 мин. в реакционную смесь вводили раствор фосгена в метиленхлориде, после чего перемешивание продолжали в течение 45–60 мин. По окончании реакции смесь разделялась на два слоя. Верхний водно-щелочной слой декантавали, а к органическому слою, содержащему полимер, добавили 10%-ный раствор HCl до слабокислой реакции с перемешиванием в течение 10–20 мин. и последующим промыванием дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный полимер после испарения растворителя очищали от непрерагировавшего мономера и низкомолекулярных фракций переосаждением из раствора в хлороформе гексаном. В зависимости от условий проведения синтеза получали кремнийсодержащие ПК в виде светло-желтой вязкой массы или в виде белого порошка с т. пл. от 70 до 230°. Свойства полученных сополимеров представлены в таблице.

Результаты и их обсуждение

Влияние различных факторов на синтез ПК на основе ДОФЦ было изучено ранее [10]. Оптимальные условия для проведения данного процесса были использованы при получении кремнийсодержащих ПК, однако необ-

ходимость исследования влияния наиболее важных факторов на процесс сополиконденсации для получения модифицированного кремнием ПК оставалась. Поликонденсацию кремнийсодержащих бис-хлорформиатов с целью исследования зависимости выхода и молекулярного веса полимера от состава смеси фосген : БХФ проводили при сумме дихлорангидридов 125% от теоретич., а содержание БХФ в этой смеси меняли от 0 до 100%. Во всех опытах определяли приведенную вязкость 0,5%-ного раствора полимеров в метиленхлориде при 20°.

Наибольшие значения $\eta_{\text{пр}}$ и выхода имеют сополимеры, содержащие в смеси дихлорангидридов 15% БХФ-1 или 10% БХФ-2 (рис. 1). Пленки, полученные из этих сополимеров, обладают наиболее высокими механическими характеристиками.

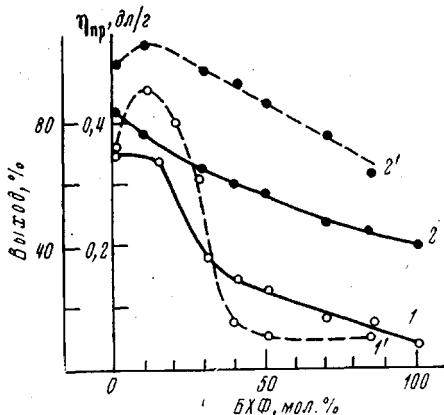


Рис. 1

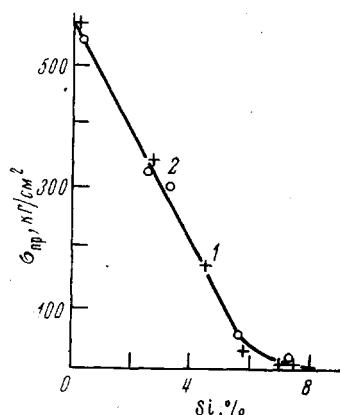


Рис. 2

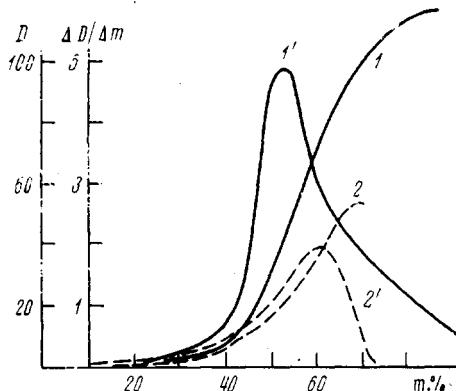


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ (1, 1') и выхода (2, 2') сополимеров от содержания БХФ в смеси дихлорангидридов:
1, 2 — полимер на основе БХФ-1; 1', 2' — БХФ-2

Рис. 2. Зависимость предельной прочности $\sigma_{\text{пр}}$ пленок кремнийсодержащих ПК на основе БХФ-1 (1) и БХФ-2 (2) от содержания в них Si

Рис. 3. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (1', 2') кривые МВР кремнийсодержащих сополимеров по данным турбидиметрического титрования:

1, 1' — ПК на основе БХФ-1; 2, 2' — БХФ-2

скими характеристиками, тогда как дальнейшее увеличение содержания кремния в полимере понижает его механические свойства.

Судя по изменению содержания кремния в сополимере в зависимости от количества БХФ в исходной смеси дихлорангидридов, оба БХФ имеют приблизительно одинаковые скорости реакции. Из рис. 2 следует, что зависимость предельной прочности пленок $\sigma_{\text{пр}}$ от содержания кремния в сополимере имеет одинаковый характер для БХФ-1 и БХФ-2.

Большое влияние на молекулярный вес сополимеров оказывает избыточное количество щелочи и концентрация исходных компонентов в растворе. При концентрации исходных реагентов, равной 0,2 моль/л, максимальные значения выхода и приведенной вязкости были получены с избыточным количеством щелочи, равным 175% для сополимера с 15%-ным содержанием БХФ-1 и 150% для сополимера с 10%-ным содержанием БХФ-2. Мак-

сумм приведенной вязкости и выхода при изменении концентрации исходных веществ в пределах 0,1–0,5 моль/л для обоих сополимеров составляет 0,3 моль/л.

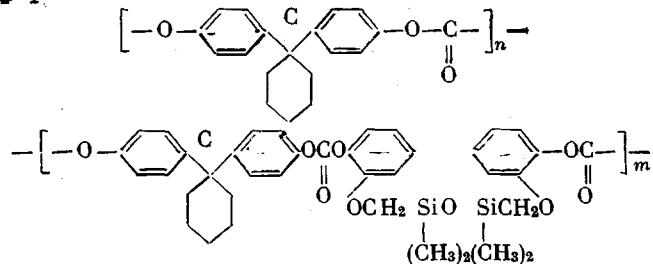
Найденные оптимальные условия использовали для дальнейшего синтеза кремнийодержащих сополимеров. Некоторые показатели сополимеров представлены в таблице.

Кривые МВР, полученные на основании результатов турбидиметрического титрования (рис. 3), показывают, что оба продукта поликонденсации являются сополимерами, а не смесью двух гомополимеров. ИК-спектры сополимеров подтверждают их функционально-групповой состав: имеются полосы поглощения кремнийорганической ($\text{Si}-\text{CH}_3$ при 750, 812, 850 и 1265 см^{-1} ; $\text{Si}-\text{O}-\text{Si} \sim 1070 \text{ см}^{-1}$) и органической ($\text{C}-\text{O} 1015 \text{ см}^{-1}$, $\text{C}=\text{C} 1500$ и 1596 см^{-1} ; $\text{C}=\text{O} 1770 \text{ см}^{-1}$; $\text{C}-\text{H}_{\text{аром}} 3050$ и 3075 см^{-1}) частей молекулы.

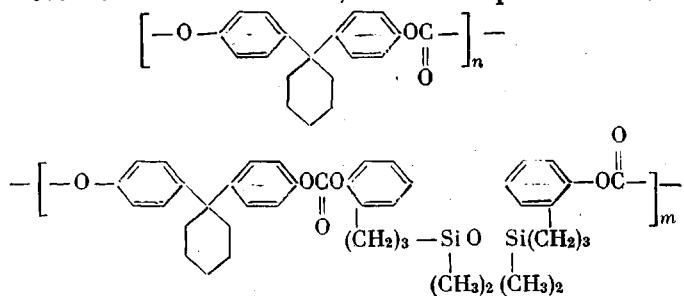
Спектр ПМР полимера на основе БХФ-1 содержит сигналы $\text{Si}-\text{CH}_3$ (0,05 м.д.), $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$ (1,50 м.д.), $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ (2,22 м.д.) и OCH_2

(3,58 м. д.) групп протонов. Химические сдвиги сигналов, соответствующих $\text{Si}-\text{CH}_3$ и двум типам метиленовых протонов, в ПК на основе БХФ-2 составили 0,05, 1,57 и 2,32 м.д.

В соответствии с вычисленными по интегральным кривым спектров отклонения фактических соотношений интенсивностей сигналов $\text{Si}-\text{CH}_3$ и $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$ групп протонов от теоретического (2 : 1, как в гомополикарбонатах) было найдено, что основные звенья в полимере с содержанием БХФ-1



находятся в соотношении $n:m=6:1$, а в полимере на основе БХФ-2



в соотношении $n:m=13:1$.

Как видно на рис. 4, введение БХФ-1 и БХФ-2 в макромолекулярную цепь ПК уменьшает потерю веса сополимеров при нагревании его в атмосфере воздуха.

Исследованы некоторые свойства пленок, отлитых из 15–20%-ных растворов сополимеров в хлороформе. Полученные пленки оказались весьма стойкими к действию воды: водопоглощение в течение 10 суток практически равно нулю. Опыты на устойчивость пленок к действию 40%-ного раствора NaOH при 20° показали, что потеря веса сополимеров с 15%-ным содержанием БХФ-1 и 10%-ным содержанием БХФ-2 равна 45% в тече-

ние 9 суток, тогда как дифлон после пребывания в 40%-ном растворе NaOH при 20° теряет в весе в течение 3 суток 64%, а через 12 суток происходит его полный гидролиз. Введение силоксановых связей в поликарбонатную цепочку способствует усилению гидростойкости данных сополимеров. Интересно было сравнить действие щелочи на сополимеры с разным содержанием БХФ в смеси дихлорангидридов. Из рис. 5 видно, что наиболее устойчивыми к действию щелочи являются сополимеры с 30%-ным содержанием БХФ в исходной смеси. Объяснением приведенных выше данных может служить значительное уменьшение молекулярного веса сополикар-

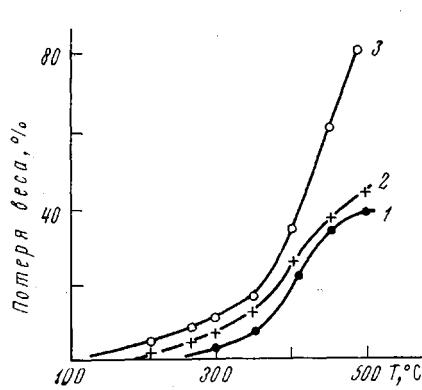


Рис. 4

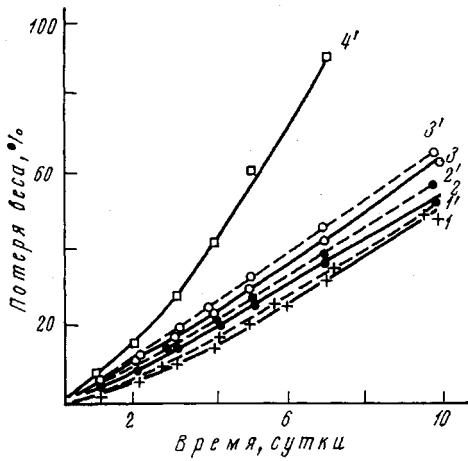


Рис. 5

Рис. 4. Кривые ТГА полимеров на основе БХФ-1 (1), БХФ-2 (2) и гомополикарбоната (3)

Рис. 5. Устойчивость к действию 40%-ного водного раствора NaOH пленок ПК на основе БХФ-1 (1-3) и БХФ-2 (1'-4') при содержании БХФ в сополимере, равном 30 (1, 1'); 15 (2); 40 (2', 3); 10 (3') и 70 мол. % (4')

бонатов, содержащих силоксановые связи, причем уменьшение тем больше, чем выше содержание кремния в сополимере.

Наиболее важным свойством, присущим полученным кремнийсодержащим ПК, является их хорошая адгезия к стеклу. Относительная оценка адгезии сополимеров с разным содержанием БХФ была дана по методу решетчатых надрезов в соответствии с ГОСТ-15140-69, согласно которому степень адгезии оценивали по четырехбалльной системе. Данные оценок представлены ниже.

Содержание БХФ в исходной смеси, мол. %	15	30	50	70	85
Адгезия, баллы (в числителе для ПК на основе БХФ-1, в знаменателе — БХФ-2)	3/4	2/3	3/2	3/3	3/4

Оказалось, что наилучшей адгезией обладают сополимеры с 30%-ным содержанием БХФ.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию 4 III 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1969.
2. Пат. ФРГ 1124241, 1959.
3. Пат. США, 2999835, 1961; РЖХим, 1963, С146П.
4. G. L. Gaines, RAPRA Abstrs., 8, 131C, 1971.
5. H. A. Vaughn, J. Paint Technol., 29, A58, 1970.
6. M. Narkis, A. V. Tobolsky, Sci. and technical aerospace reports, 7, 2546, 1969.
7. Авт. свид. 302348, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 15.
8. W. Simmler, H. Niederprüm, H. Sattlegger, Chem. Ber., 99, 1368, 1966.
9. M. Wieber, M. Schmidt, J. Organomet. Chem., 1, 22, 1963.
10. И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Коровина, Высокомолек. соед., 5, 1491, 1963.