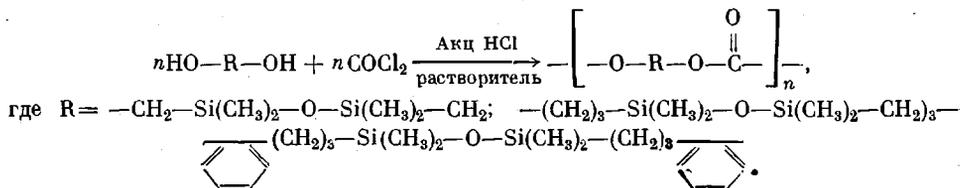


ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИКАРБОНАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙ,
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

Шелудяков В. Д., Горлов Е. Г., Мхитарян С. С.,
Жинкин Д. Я.

В развитие начатых исследований методов синтеза и изучения свойств поликарбонатов, содержащих кремний [1, 2], нами изучен процесс низкотемпературной поликонденсации в среде органических растворителей с участием кремнийорганических α , ω -диоксипроизводных и бисхлорформиаатов на их основе.



Кремнийорганические диолы и их бисхлорформиааты (БХФ) синтезированы по методикам [3, 4].

1,3-Бис-(оксиметил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (I): т. кип. 118–119°/7 тор, n_D^{20} 1,4374, d_4^{20} 0,9858 г/см³; 1,3-бис-(γ -оксипропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (II): т. кип. 75°/2 тор, n_D^{20} 1,4470, d_4^{20} 0,9331; 1,3-бис-(γ -(*o*-оксифенил)пропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (III): т. кип. 223–223,5°/1,5 тор, n_D^{20} 1,5300, d_4^{20} 1,0383; 1,3-бис-(хлорформиаатометил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (IV): т. кип. 84–85°/0,7 тор, n_D^{20} 1,4396, d_4^{20} 1,1643; 1,3-бис-(γ -хлорформиаатопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (V): т. кип. 140–141°/0,8 тор, n_D^{20} 1,4472, d_4^{20} 1,1100; 1,3-бис-[γ -(*o*-хлорформиаатфенил)пропил]-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (VI): т. кип. 215–220°/2 тор, n_D^{20} 1,5150, d_4^{20} 1,1349; 2,2-бис-(4-оксифенил)пропан (БФА) – т. пл. 156–157°.

Толуол, CH_2Cl_2 , CCl_4 , CHCl_3 , $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, пиридин и триэтиламин (ТЭА) очищали по стандартным методикам. Чистоту мономеров, растворителей и аминов контролировали хроматографически.

Процесс поликонденсации проводили в термостатируемом реакторе в инертной среде с мешалкой и обратным холодильником. Время реакции поликонденсации изменяли от 30 до 360 мин. По окончании реакции хлоргидрат амина и избыток амина отмывали 10%-ным раствором HCl, а затем водой до отрицательной реакции на ион Cl^- , органический слой выливали в избыток метанола и выпавшее масло сушили при 60–70°/1 тор до прекращения убыли массы. О степени поликонденсации судили по приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного раствора в метиленхлориде при 25°. ИК-спектры снимали на приборе UR-20, ¹H-ЯМР-спектры – на приборе «Вариан» Т-60, ДТА – на приборе МАИ (скорость нагревания 5 град/мин), термомеханические кривые на весах Каргина (нагрузка 3 кг/см², скорость охлаждения 5 град/мин).

Установлено, что на выход и $\eta_{\text{пр}}$ ПСК влияет тип органического растворителя, в котором проводили поликонденсацию. Так, для соединения I $\eta_{\text{пр}}$ наибольшая в метиленхлориде, для II – в $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ и для III в зависимости от амина либо в CH_2Cl_2 , либо в толуоле (табл. 1).

Для соединений I и II наибольшие значения $\eta_{\text{пр}}$ наблюдаются при концентрации диол+СОСl₂=0,75, а для III – 0,5 моль/л (рис. 1, а). Максимальный выход ПСК часто не совпадает с наибольшей $\eta_{\text{пр}}$.

Наибольшая $\eta_{\text{пр}}$ достигается при мольном соотношении диол:амин = 1:3 (рис. 1, б). Аналогичная зависимость наблюдается для выхода ПСК. Замена пиридина триэтиламиноном не выявила особого преимущества одного перед другим (табл. 1, рис. 1).

Изменение $\eta_{\text{пр}}$ во время реакции свидетельствует о том, что процесс завершается в течение 2 час. В результате получены прозрачные смолы, хорошо растворимые в бензоле, CH_2Cl_2 и хлороформе с $\bar{M}_n=1500-2500$.

Данные ДТА показали, что полимер на основе I термостабилен на воздухе до 250°, на основе II – до 260°, на основе III – до 200°. Температура

Таблица 1

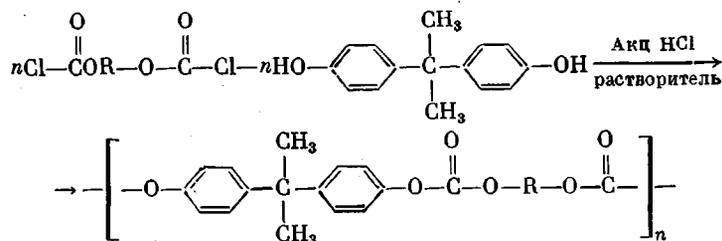
Влияние типа растворителя на выход и $\eta_{пр}$ ПСК

(Концентрация мономеров по 0,25 моль/л, мольное соотношение диол (БФА):амин=1:3, время реакции 120 мин., 20°)

Мономер	Амин	Выход и $\eta_{пр}$ при проведении поликонденсации в растворителях									
		CCl ₄		CHCl ₃		CH ₂ Cl ₂		(CH ₂ Cl) ₂		толуол	
		выход, %	$\eta_{пр}$, дл/г	выход, %	$\eta_{пр}$, дл/г	выход, %	$\eta_{пр}$, дл/г	выход, %	$\eta_{пр}$, дл/г	выход, %	$\eta_{пр}$, дл/г
I	Пиридин	66,7	0,036	33,9	0,030	59,0	0,043	61,2	0,032	48,6	0,022
II	»	54,7	0,046	39,5	0,032	52,4	0,083	41,0	0,094	62,6	0,075
III	»	60,2	0,040	57,3	0,014	54,5	0,042	54,2	0,410	68,1	0,038
I	Триэтиламин	27,3	0,032	26,2	0,041	18,6	0,058	36,1	0,040	55,7	0,042
II	»	44,1	0,015	21,1	0,061	17,0	0,042	23,9	0,089	48,6	0,058
III	»	67,2	0,032	68,8	0,029	61,1	0,036	57,4	0,028	68,8	0,057
IV	Пиридин	51,2	0,055	82,5	0,040	77,7	0,062	80,0	0,056	66,0	0,061
V	»	86,2	0,058	53,5	0,090	66,3	0,096	87,4	0,096	90,0	0,050
VI	»	55,5	0,120	62,7	0,240	51,2	0,130	80,5	0,120	72,3	0,110
IV	Триэтиламин	27,7	0,054	78,3	0,028	99,5	0,055	79,5	0,047	85,3	0,054
V	»	61,7	0,100	74,5	0,076	75,8	0,103	83,6	0,055	78,2	0,082
VI	»	68,5	0,080	78,0	0,120	61,8	0,110	76,7	0,070	60,2	0,090

стеклования T_c для полимера на основе I равна -80° , для полимера из II -81° , для III -69° .

Оптимальным растворителем для получения ПСК из соединений IV и V является CH_2Cl_2 , для VI — CHCl_3 (табл. 1).



Большое влияние оказывает на $\eta_{\text{пр}}$ ПСК из IV–VI концентрация мономеров (рис. 2, а). Оптимальная концентрация для всех трех БХФ $0,75$ моль/л.

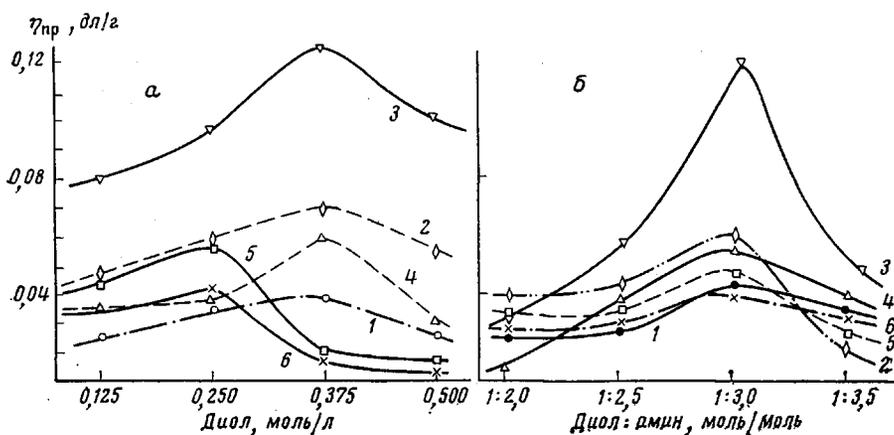


Рис. 1. Влияние мольной концентрации диола (а) и мольного соотношения диол : амин (б) на $\eta_{\text{пр}}$ ПСК при 20°

Растворитель — CH_2Cl_2 , мольное соотношение диол : $\text{COCl}_2 = 1 : 1$; время реакции 120 мин.; 1, 2 — I, 3, 4 — II, 5, 6 — III; 1, 3, 5 — акцептор — пиридин; 2, 4, 6 — ТЭА; а — мольное отношение диол : акцептор — 1 : 3; б — концентрация I и II — $0,375$, III — $0,25$ моль/л

Наибольшая $\eta_{\text{пр}}$ наблюдается при мольном соотношении БФА : амин = $1 : 3$ (рис. 2, б). Проведение процесса в пиридине предпочтительнее (рис. 2, табл. 1).

Установлено, что во время реакции при 20° $\eta_{\text{пр}}$ ПСК изменяется экстремально. Это, по-видимому, объясняется тем, что БФА образует с третичными аминами комплекс [5], обладающий слабокислыми свойствами, который способствует расщеплению силокислосвязи в полимере. Известен аналогичный факт [3], когда фрагмент $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ трансформировался в эндоциклические связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}_{\text{ар}}$ при действии метанола и *n*-толуолсульфокислоты. При 35° комплекс разрушается и максимума $\eta_{\text{пр}}$ не наблюдается.

ПСК на основе соединений IV–VI — бесцветные или желтые смолы, хорошо растворимые в CH_2Cl_2 ($\bar{M}_n = 2000-4000$).

Из ДТА следует, что полимер на основе IV термостабилен на воздухе до $260-265^\circ$, на основе V — до $250-260^\circ$, на основе VI — $270-280^\circ$. Термомеханические исследования показали, что ПСК на основе IV кристаллизуется при $-51- -15^\circ$ и плавится при -12° , полимеры на основе V и VI имеют $T_c = -34$ и -22° соответственно.

Исследовали также сополиконденсацию БФА и мономеров I—III с COCl_2 . Сополиконденсацию проводили в условиях, оптимальных для поликонденсации соединений I—III. В результате получены пленкообразующие продукты, хорошо растворимые в CH_2Cl_2 и ацетоне.

Образование сополимеров подтверждено турбидиметрическим титрованием сополимеров, гомополимеров и их механических смесей. Некоторые результаты приведены в табл. 2. Введение в макромолекулы звеньев БФА увеличивает как температуру стеклования, так и течения T_g . Например,

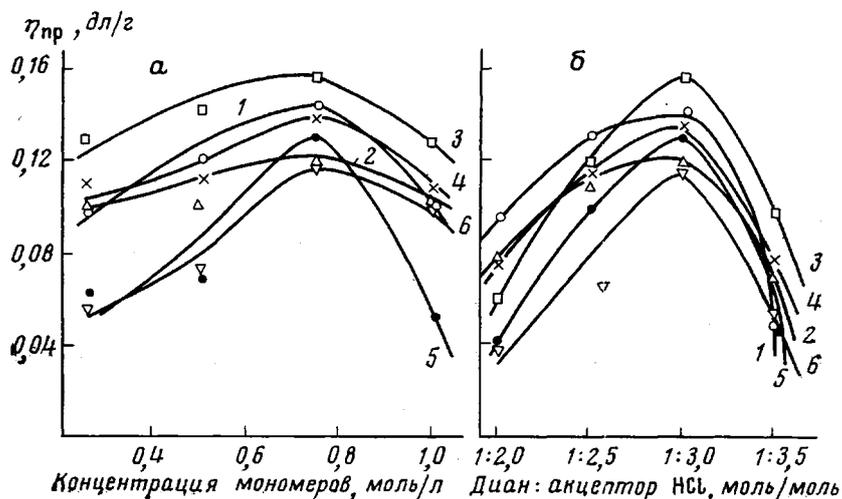


Рис. 2. Влияние мольной концентрации суммы мономеров (а) и мольного соотношения БФА:амин (б) на $\eta_{пр}$ ПСК при 20°

Растворитель для соединений IV, V — CH_2Cl_2 , для VI — CHCl_3 ; время 120 мин.; 1, 2 — IV; 3, 4 — V; 5, 6 — VI; 1, 3, 5 — акцептор — пиридин; 2, 4, 6 — акцептор ТЭА; а — мольное соотношение БФА:ТЭА=1:3; б — IV и V — в CH_2Cl_2 , VI — в CHCl_3 ; концентрация мономеров 0,75 моль/л

для сополимера на основе диола I с содержанием Si 2,15% $T_c=38^\circ$, $T_g=92^\circ$, для сополимера на основе диола III с содержанием Si 5,32% $T_c=45^\circ$, $T_g=110^\circ$. На термостабильность ПСК введение БФА не оказывает существенного влияния.

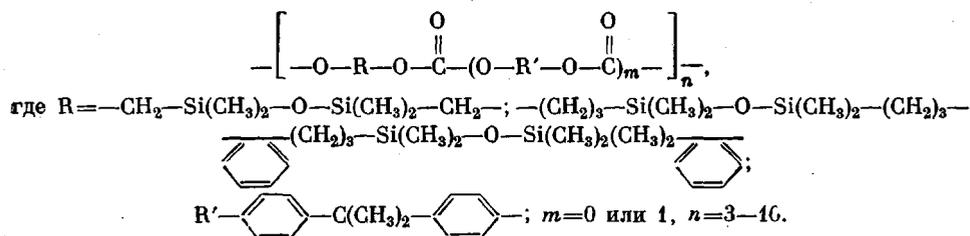
Физико-механические свойства для этих сополимеров показали, что предел прочности при растяжении изменяется в пределах 60–200 кг/см^2 , а относительное удлинение в пределах 100–300% в зависимости от соотношения силоксанового и карбонатного компонентов. ИК-, ЯМР ^1H -спект-

Таблица 2

Сополиконденсация Si-диолов и БФА с COCl_2
(Время реакции 120 мин., 20°)

Диол	Мольная доля диола в мономерной смеси	Выход, %	$\eta_{пр}$, дл/г	Si в сополимере, %	Содержание остатков диола в сополимере, %	Константы сополиконденсации
I	0,7	34,7	0,190	8,43	33,5	0,214
	0,5	43,7	0,225	4,84	18,9	0,219
	0,3	56,0	0,298	2,15	10,0	0,260
	0,1	63,0	0,528	0,67	2,5	0,223
III	0,7	69,6	0,064	10,25	78,6	1,570
	0,5	61,1	0,062	7,75	58,7	1,430
	0,3	69,6	0,128	5,32	40,0	1,550
	0,2	68,1	0,054	3,41	26,0	1,400
	0,1	88,8	0,066	2,25	16,7	1,790

ры и элементный анализ ПСК, полученных на основе соединений I—VI, позволяет приписать им следующее строение:



Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что наиболее активным мономером среди I—III является III, а среди IV—VI—VI.

Поступила в редакцию
31 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Горлов, С. С. Мхитарян, В. Д. Шелудяков, Д. Я. Жинкин, *Высокомолек. соед.*, **Б18**, 407, 1976.
2. В. Д. Шелудяков, С. С. Мхитарян, Е. Г. Горлов, Д. Я. Жинкин, *Высокомолек. соед.*, **А18**, 1545, 1976.
3. Г. Д. Хагунцев, Кандидатская диссертация, ИНХС им. А. В. Топчиева, Москва, 1974.
4. В. Ф. Миронов, В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хагунцев, В. Л. Козликов, *Ж. общ. химии*, **43**, 616, 1973.
5. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, Л. И. Комарова, В. А. Васнев, Т. И. Мигайшвили, *Высокомолек. соед.*, **А14**, 2591, 1972.

УДК 541.64:532.77:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ И СТУДНЕЙ ПОЛИ-*n*-БЕНЗАМИДА МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЗОНДА

*Довбий Е. В., Иовлева М. М., Вассерман А. М.,
Калашиник А. Т., Панков С. П.*

Метод спинового зонда успешно применяется для исследования структуры и фазовых равновесий в растворах полимеров [1]. Определенную специфику фазовых превращений имеют растворы поли-*n*-бензамида (ПБА), которые при достижении некоторой концентрации разделяются на две фазы — изотропную и анизотропную (жидкокристаллическую) [2]. В каждой из этих фаз в свою очередь может развиваться процесс кристаллизации, обуславливающий застудневание раствора. Это превращение происходит с достаточно высокой скоростью при повышенных температурах и значительно быстрее в анизотропной фазе [3, 4].

Основываясь на этих данных, указывающих на метастабильность растворов ПБА относительно кристаллизации, можно предполагать, что кристаллизация, вызывающая образование студней в растворах ПБА, возможна и в условиях обычных температур. При этом возможно ожидать, что она будет замедленной.

Исходя из этих соображений, было предпринято изучение растворов ПБА, хранящихся во времени при обычной температуре, с помощью метода спинового зонда. Результаты этого изучения представляют очевидный теоретический и практический интерес, поскольку они относятся, во-первых, к полимеру, являющемуся типичным представителем новых жесткоцепных высокомолекулярных соединений, используемых для получения