

ной смеси на морфологию продукта. При увеличении числа спивок происходит уменьшение размеров глобул, увеличивается пористость и растет механическая прочность.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
25 X 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Надежин, Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, А. В. Сидорович, В. Г. Самсонов, Высокомолек. соед., A17, 448, 1975.
2. З. Пельцауэр, Физико-химические свойства и синтез высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1976.

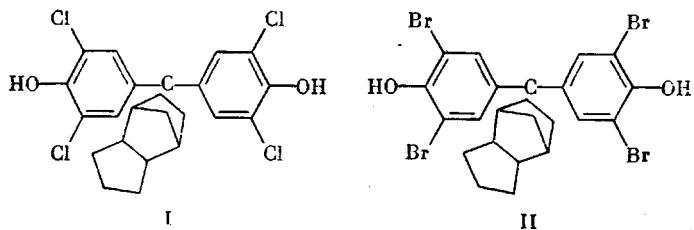
УДК 541.64:547.565

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИФЕНОЛОВ

Смирнова О. В., Гладышев В. М., Казакова Г. В.

Известно [1–3], что при введении норборнановых циклов в основное звено макромолекул поликарбонатов (ПК) их температурные характеристики повышаются и при этом сохраняются высокие прочностные и диэлектрические свойства, присущие ПК на основе дифенилолпропана (диана). Известно также [4], что введение метильных групп и атомов галогена в орто-положение по отношению к гидроксильной группе дифенола позволяет получать ПК с высокой стойкостью к агрессивным средам основного характера и с повышенной огнестойкостью.

Поэтому поликонденсацией на границе раздела фаз нами синтезированы гомо- и сополикарбонаты на основе галогенсодержащих полициклических дифенолов – 5,5-ди-(4-окси-3,5-дихлорфенил)-4,7-метаногексагидроиндана (I) и 5,5-ди-(4-окси-3,5-дигидрофенил)-4,7-метаногексагидроиндана (II)



Дифенолы I и II были получены по методикам, описанным в литературе [5]. Поликонденсацию на границе раздела фаз проводили, согласно методике [2, 3]. Полученные ПК идентифицировали методом турбидиметрического титрования, ИК-спектроскопией и элементным анализом. Составы смешанных ПК рассчитывали по содержанию галогена в смешанном полимере, используя данные элементного анализа [6]. Приведенную вязкость определяли в хлороформе при 25°. Термомеханические испытания проводили на весах Каргина при следующих условиях: периодически прилагаемая нагрузка 150 Г/мм<sup>2</sup>; время приложения нагрузки 10 сек.; скорость нагревания – 1–2 град/мин. Показания снимали через каждые 5–10°. Таблетки готовили под давлением 150 кГ/см<sup>2</sup>, выдерживая порошкообразный образец при комнатной температуре.

В случае синтеза смешанных ПК на основе различных пар дифенолов оптимальная концентрация мономеров изменяется в пределах опти-

мальных концентраций, характерных для гомополикарбонатов на основе этих дифенолов (рис. 1 и 2). Определяющим фактором, влияющим на величину приведенной вязкости и выход сополикарбонатов, является соотношение дифенолов в исходной смеси (табл. 1).

Данные, представленные на рис. 3, показывают, что составы смешанных ПК на основе галогенсодержащих полициклических дифенолов и диана значительно отличаются от состава исходных смесей дифенолов и обогащены звенями диана по сравнению с содержанием последнего в:

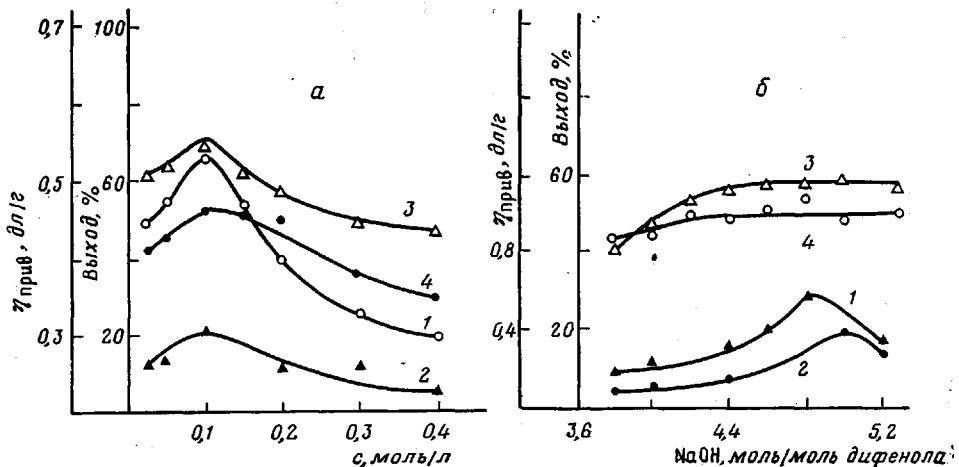


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости (1, 2) и выхода (3, 4) ПК на основе дифенолов I (1, 3) и II (2, 4) от концентрации дифенолов (а) и от количества щелочи (б): а — соотношение дифенол : щелочь : фосген — эквимольное; б — концентрация дифенолов 0,1 моль/л, соотношение дифенол : фосген — эквимольное

исходной смеси дифенолов. При условии, что процесс поликонденсации протекает в водно-щелочной фазе [6], скорость поликонденсации диана с фосгеном должна быть значительно выше скорости поликонденсации галогенсодержащих полициклических дифенолов с фосгеном. Последнее обстоятельство подтверждает также опубликованные ранее данные о том, что галогенсодержащие дифенолы реагируют с фосгеном с меньшей скоростью [7]. Дифенолы I и II образуют ПК с более низкой приведенной вязкостью (рис. 1), чем незамещенные полициклические дифенолы [2], что связано с пониженной скоростью поликонденсации галогенсодержащих полициклических дифенолов с фосгеном. Увеличение содержания диана в исходной смеси дифенолов (табл. 1) при синтезе смешанных ПК

Таблица 1

Зависимость выхода и приведенной вязкости смешанных ПК от состава исходной смеси диан — I (II)

Полициклический дифенол	Мольное соотношение I(II):диан в исходной смеси	Выход, %	$\eta_{priv}$ , $\text{dl/g}$	Полициклический дифенол	Мольное соотношение I(II):диан в исходной смеси	Выход, %	$\eta_{priv}$ , $\text{dl/g}$
I *	1:9	78	0,86	II **	1:9	69	0,73
	1:4	72	0,70		1:4	70	0,71
	1:3	74	0,64		1:3	60	0,49
	1:1	65	0,36		1:1	57	0,38
	3:1	60	0,30		3:1	55	0,32

\* Суммарная концентрация дифенолов 0,3 моль/л.  
\*\* То же 0,2 моль/л.

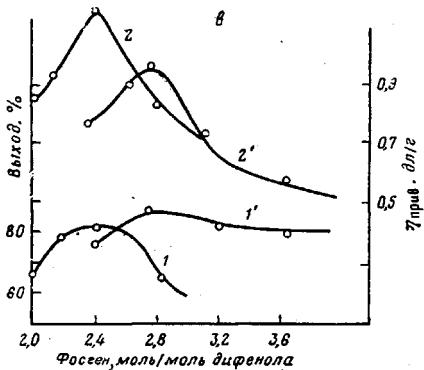
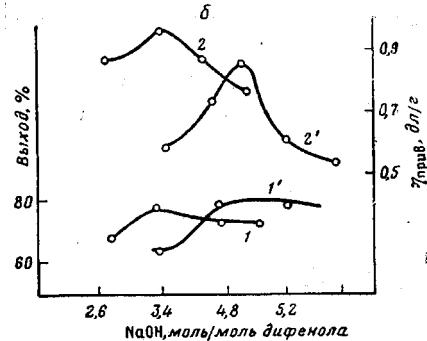
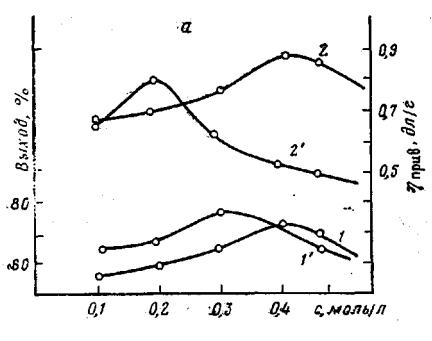


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода ( $I$ ,  $I'$ ) и приведенной вязкости ( $2$ ,  $2'$ ) смешанных ПК на основе дифенола I и диана ( $I$ ,  $2$ ) и ДОФЦ ( $I'$ ,  $2'$ ) от суммарной концентрации дифенолов (а), от количества щелочи (б) и фосгена (в):

а — соотношение дифенол : щелочь — фосген — эквимольное; соотношение дифенолов в исходной смеси 1 : 3 ( $I$ ,  $2$ ); 1 : 1 ( $I'$ ,  $2'$ ); б — соотношение фосгена : дифенол 1 : 1; концентрация дифенолов, моль/л: 0,4 ( $I$ ,  $2$ ); 0,2 ( $I'$ ,  $2'$ ); в — количество щелочи, моль/моль дифенола: 3, 4 ( $I$ ,  $2$ ); 4, 4 ( $I'$ ,  $2'$ )

Рис. 3. Зависимость состава смешанных ПК от состава исходной смеси дифенолов: 1 — I+диан; 2 — I+ДОФЦ; 3 — II+диан.  $M_d$  — содержание I или II в исходной смеси дифенолов,  $m_d$  — их остатков в сополимере

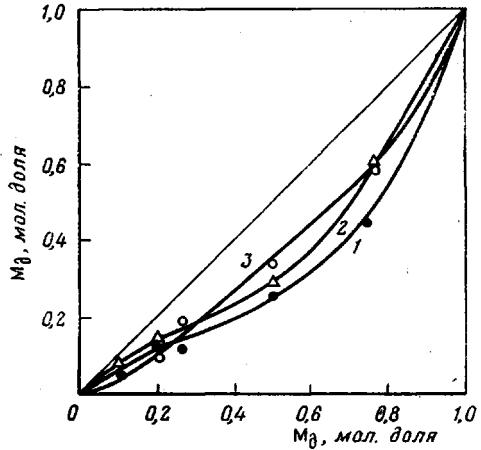


Рис. 3

приводит к заметному возрастанию приведенной вязкости, что можно связать с увеличением общей скорости поликонденсации за счет более реакционноспособного диана.

В табл. 2 приведены значения температур стеклования и размягчения исследуемых ПК, найденные из термомеханических кривых. Высокие температуры стеклования ПК на основе галогенсодержащих полициклических дифенолов связаны с неплоской структурой групп норборнанового типа. В каждом направлении эти циклы имеют значительные размеры, что препятствует перемещению сегментов полимерных цепей. Наличие атомов галогена в фенильных радикалах еще больше увеличивает жесткость цепи. Температуры стеклования и размягчения смешанных ПК изменяются монотонно, принимая значения, промежуточные по отношению к температурам стеклования и размягчения соответствующих гомополимеров.

ПК на основе галогенсодержащих полициклических дифенолов отличаются высокой гидролитической стойкостью: потери веса при действии 40%-ного раствора NaOH на пленки ПК на основе дифенолов I и II тол-

Таблица 2

**Температуры стеклования и размягчения однородных и смешанных ПК  
на основе галогенсодержащих полициклических дифенолов**

ПК на основе	Содержание остатков дифено- лов в сополимере, мол. доли		$T_c$ , °C	T. размягч., °C	ПК на основе	Содержание остатков дифено- лов в сополимере, мол. доли		$T_c$ , °C	T. размягч., °C
	I (II)	диан (ДОФЦ) *				I (II)	диан (ДОФЦ) *		
Диана ДОФЦ	0	1	147	220–230	I+ДОФЦ	0,05	0,95	198	255–265
	0	1	187	250–260		0,25	0,75	238	275–285
	1	0	295	—		0,46	0,54	—	290–300
II	1	0	280	—	II+диан	0,16	0,84	166	265–275
	0,09	0,91	162	240–250		0,19	0,81	181	280–290
	0,16	0,84	190	260–270		0,59	0,41	249	—
I+диан	0,29	0,71	224	285–295					

\* ДОФЦ — дифенилолциклогексан.

щиной 80–100 мкм при 20° в течение 16 суток составили 6–7%, в то время как ПК на основе диана разлагается практически полностью за 72 часа.

При увеличении содержания остатков галогенсодержащих полициклических дифенолов в смешанных ПК последние проявляют пониженную тенденцию к возгоранию под действием открытого пламени по сравнению с поликарбонатом на основе диана.

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

Поступила в редакцию  
14 XI 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Смирнова, С. Б. Ерофеева, Поликарбонаты, «Химия», 1976, стр. 241.
2. В. М. Гладышев, О. В. Смирнова, С. И. Максимов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974, вып. 80, стр. 92.
3. О. В. Смирнова, В. М. Гладышев, Поликонденсационные процессы и полимеры, Тезисы докладов Республиканской конференции по физикохимии полимеров, Изд-во КБГУ, Нальчик, 1976, стр. 235.
4. В. М. Гладышев, О. В. Смирнова, В. В. Коршак, С. И. Максимов, Тезисы докладов Республиканской конференции по физикохимии полимеров, Изд-во КБГУ, Нальчик, 1976.
5. В. М. Гладышев, Кандидатская диссертация, Москва, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1975.
6. О. В. Смирнова, Г. С. Колесников, А. К. Микитаев, Тахир Сальман, Высокомолек. соед., 49, 1989, 1967.
7. С. Б. Ерофеева, Кандидатская диссертация, Москва, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1964.

#### ИНИЦИИРОВАННАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Райда В. С., Винарская Г. П., Кряжев Ю. Г.*

Радикальная полимеризация в присутствии инициаторов, являющаяся одним из самых распространенных методов полимеризации олефиновых мономеров, для ацетиленовых известна лишь на отдельных примерах [1]. Расширить границы данного метода может позволить активация тройной связи за счет донорно-акцепторного взаимодействия с каким-либо комплексообразователем (КО). При радикальной полимеризации олефи-