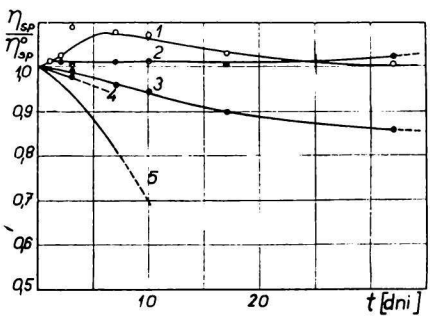
O stálosti polykarbonátových roztokov*

G. GLÖCKNER

Ústav elektrochémie a fyzikálnej chémie Technickej univerzity, Drážďany

Polykarbonáty, ktorých makromolekuly vznikajú striedajúcim zlúčením zvyškov kyseliny diánovej a kyseliny uhličitej, technicky sa pripravujú už asi šesť rokov. Polyméry sa vyrábajú alebo preesterifikáciou difenylkarbonátu s diánom, alebo zavedením fosgénu do dvojfázového systému, pozostávajúceho z metylénchloridu a vodného roztoku sodnej soli diánu [1] (obr. 1). Produkty získané podľa prvého spôsobu označujeme ako preesterifikované polykarbonáty (polykarbonát U), druhé označujeme ako styčné polykarbonáty (polykarbonát G).



Obr. 1. Časová závislosť zmeny viskozity chloroform—metanolových roztokov rozličných druhov polykarbonátov.
1. polykarbonát U (zmes rozpúšťadiel 1 : 5);
2. polykarbonát U (zmes rozpúšťadiel 1 10);
3. polykarbonát G (zmes rozpúšťadiel 1 : 10);
4. polykarbonát G (zmes rozpúšťadiel 1 : 5);
5. priebeh podľa A. J. Jakuboviča (zmes rozpúšťadiel 1 : 4).

Polykarbonáty ako polyestery sú schopné deštrukcie reťazca zmydelnením katalytickým pôsobením kyselín a zásad. Sú však mysliteľné i zmeny polyméru reesterifikačnými reakciami, napríklad s jednomocnými alkoholmi.

A. J. Jakubovič a spolupracovníci referujú r. 1960 o chemických premenách polykarbonátov a okrem iného i o zmenách viskozity roztokov. Špecifická viskozita polykarbonátu G v chloroforme klesne pôsobením nepatrného množstva kyseliny za sedem dní na 19 % počiatočnej hodnoty. Ak sa pôsobí okysleným roztokom metanolu, viskozita klesne v rovnakom časovom rozpätí dokonca na 4,2 %. Avšak viskozita roztoku polykarbonátu G v zmesi pozostávajúcej z 80 dielov chloroformu a 20 dielov metanolu sa zníži i bez pridania kyseliny za sedem dní na 81,9 % [2]. Uvedení autori vysvetľujú pokles viskozity ako následok alkoholýzy, ktorá okrem iného musí mať veľký vplyv pri frakčnom zrážaní metanolom.

---

* Prednesené na Konferencii o chemických premenách polymérov v Smoleniciach 12. až 15. septembra 1962.

Experimentálna časť

Použili sa tieto polykarbonáty:
Polykarbonát G (Buna): pokusný výrobok VEB, Chemische Werke Buna.
Polykarbonát G (Bayer): Pokalon — fólia.
Polykarbonát U (Buna): pokusný výrobok VEB, Chemische Werke Buna.
Polykarbonát U (Bayer): Makrolon — granulát.

Metylénchlorid a chloroform DAB 6 sa pretrepali s vodou, vysušili sa nad chloridom vápenatým a pred použitím sa frakčne destilovali. Použil sa metanol p. a. bez predbežnej úpravy.

Polykarbonáty sa rozpúšťali v čistých rozpúšťadlách, roztoky sa filtrovali, pričom sa použil aj filtrovaný metanol. Zmesi sa uchovávali v bankách z jenského skla G 20 so zábrusovými zátkami pri izbovej teplote v tmavom priestore.

Viskozita sa merala pri 20 °C v Ubbelohdeho viskozimetri, pričom sa urobila Hagenbachova korekcia.

Výsledky a diskusia

Ani v jednom prípade sa nepozoroval taký prudký pokles viskozity, ako zistili A. J. Jakubovič a spolupracovníci. Pracovalo sa v chloroforme nie s tak vysokými podielmi metanolu, pretože polykarbonát G ($\overline{M}_\eta$ = 50 200) sa vyzrážal v roztoku s 16,7 obj. % metanolu už po siedmich dňoch. Po 31 dňoch sme túto usadeninu vysušili na vzduchu; po ďalšom desaťdňovom sušení v termostate pri 60 °C a tlaku menšom než 1 torr sa viskozimetricky stanovila molekulová váha o hodnote $\overline{M}_\eta$ = 40 500. Z tejto hodnoty sa vypočítala špecifická viskozita roztoku po 31 dňoch státia s vylúčením flokulácie. S. Krozer a spolupracovníci stanovili hodnoty konštánt K a α vo vzťahu viskozita—molekulová váha polykarbonátu pri troch zmesiach chloroform—metanol [3]. Z vlastných výsledkov získaných viskozimetrickými meraniami v čistom chloroforme je zrejmé, že hodnoty log K a α sú funkciou podielu metanolu. Pre 16,7 % metanolu platí vzťah

$$[\eta] = 0{,}0186 \,.\, M^{0{,}7}$$

prípadne

$$\log M = 1{,}323 \log [\eta] + 2{,}288.$$

Pre polykarbonát o $\overline{M}_\eta$ = 40 500 v zmesi rozpúšťadla má teda vyčíslené limitné viskozitné číslo η hodnotu 56,7 ml . g^{-1}. Použitím Schulz—Blaschkeho vzťahu [4] možno podľa

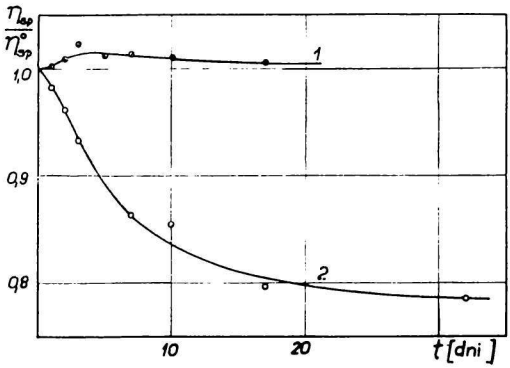
$$\eta_{sp} = \frac{[\eta]}{\frac{1}{c} - K\,[\eta]}$$

vypočítať špecifickú viskozitu. Pre c = 0,01 g/ml a $K\eta$ = 0,28 vyplýva η_{sp} = 0,674, čo zodpovedá 84,3 % zmeranej počiatočnej hodnoty.

Pre rovnaký polykarbonát v chloroforme s polovičným prídavkom metanolu sme po 32 dňoch zistili 85,7 % východiskovej viskozity. Na druhej strane vieme, že špecifická viskozita klesá pri tomto polykarbonáte o to prudkejšie, o čo vyšší je obsah alkoholu. Z toho vyplýva, že viskozita roztoku s 16,7 % metanolu by musela po 31 dňoch ležať

ešte pod 84,3 %, t. j. inými slovami, pozorované zmeny viskozity sa pravdepodobne nemôžu vzťahovať len na alkoholýzu.*

Výsledky získané viskozimetrickými meraniami zmesí chloroform—metanol ukazujú, že pokles viskozity polykarbonátu G možno identifikovať, pričom viskozita sa s časom vždy zmenšuje. Táto viskozita klesá k hraničnej hodnote a nadobúda iný priebeh, než by sa podľa meraní A. J. Jakubovičа, zachycujúcich len začiatok krivky, predpokladalo (obr. 2).



Obr. 2. Priebeh zmeny viskozity roztokov polykarbonátu v zmesi metylénchlorid—metanol.
1. polykarbonát U (Buna, resp. Bayer); *2.* polykarbonát G.

Pri polykarbonáte U nenastal spočiatku nijaký pokles špecifickej viskozity, naopak došlo k jej pozvoľnému zvýšeniu, ktoré po niekoľkých dňoch viedlo k maximu, ležiacemu nad 100 % počiatočnej hodnoty.

Opakovanie meraní v metylénchloride potvrdzuje toto zistenie (obr. 2). Zaujímavý je výsledok pokusov s rozličnými polykarbonátmi v metylénchloride.

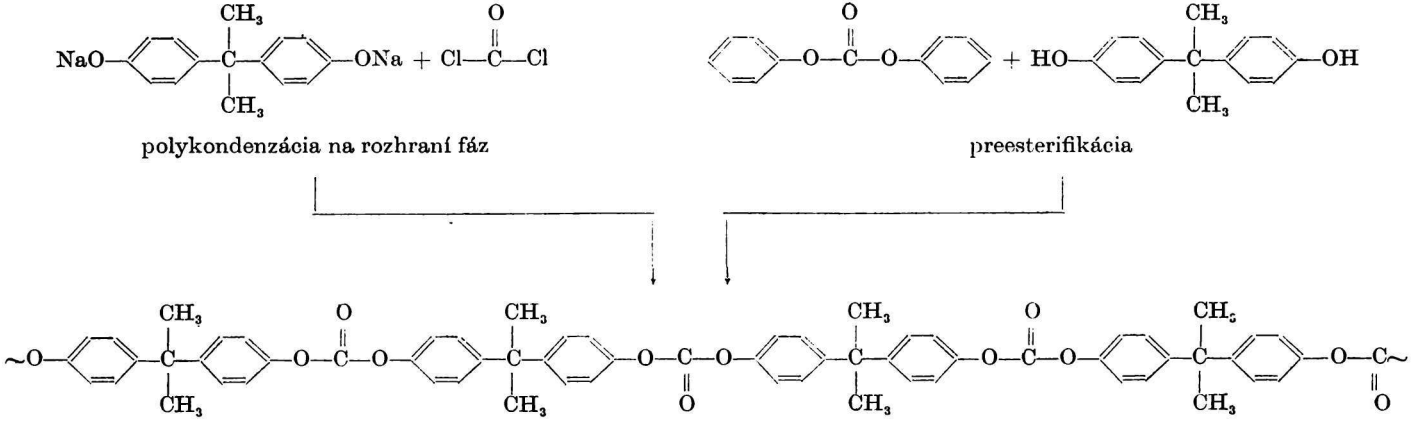
Viskozita polykarbonátov v zmesi metylénchlorid—metanol (5 1) percentách východiskovej viskozity:

	po 10 dňoch	po 26 dňoch
polykarbonát U (Buna)	100,8 %	100,5 %
polykarbonát U (Bayer)	101,0 %	98,4 %
polykarbonát G (Buna)	87,6 %	79,8 %
polykarbonát G (Bayer)	92,4 %	85,0 %

Obidva produkty preesterifikácie vykazujú dočasne viskozitu, ležiacu nad počiatočnou hodnotou. Obidva styčné polykondenzáty vykazujú výrazný pokles viskozity.

Podľa toho sa preesterifikované polykondenzáty podrobujú alkoholýze v nepatrnej miere. Ako príčiny môžu prísť do úvahy štruktúrne rozdiely, napríklad čo sa týka vetvenia alebo koncových skupín. Je však pravdepodobné, že prímesi spôsobujú silnejšie odbúranie, čo zistili aj Jakubovič a spolupracovníci. Vzostup viskozity roztokov preesterifikovaných polykarbonátov nad 100 % východiskovej hodnoty poukazuje na to, že okrem rozštiepenia reťazca prebiehajú aj iné druhy starnutia.

* Pritom treba ešte dodatočne vziať do úvahy, že odbúranie z pôvodnej hodnoty $\overline{M}$ = 50 200 na danú hodnotu 40 500 môže čiastočne nastať počas sušenia, pri ktorom sa uplatňuje aj vplyv zvyškov metanolu pri zvýšenej teplote.


polykondenzácia na rozhraní fáz
preesterifikácia

Zmeny viskozity môžu byť vyvolané i agregáciou rozpustených častíc. Podľa W. Kuhna [5] z toho potom vyplýva pokles vnútornej viskozity na polovičnú hodnotu, keď sa vláknité molekuly ukladajú paralelne v celej dĺžke. K zvýšeniu viskozity na štvornásobok dochádza, keď sa spoja tenké, rovné tyčinky s tyčinkami dvojitej dĺžky, zatiaľ čo k zvýšeniu na dvojnásobok dochádza, keď dokonale narovnané, štatisticky utvorené vláknité molekuly zdvojnásobia svoju dĺžku [5].

Pretože polykarbonáty majú tendenciu vykryštalizovať z roztokov a keďže sa urobili pokusy v blízkosti bodu flokulácie, je za daných podmienok tvorba asociátov celkom pravdepodobná. Keďže sú známe prípady, pri ktorých asociácia pomerne pomaly dosahuje rovnovážnu hodnotu [6], nie je výskyt týchto javov, závislých od času, nijako prekvapujúci.

Súhrn

Alkoholýza polykarbonátov závisí od stavu reakčného systému. Dobré styčné kondenzáty nevykazujú vo vyčistených rozpúšťadlách zrejmejší pokles viskozity, ako by sa očakávalo na základe zistenia A. J. Jakubovića a spolupracovníkov. Preesterifikované produkty si zachovávajú približne počiatočnú viskozitu. To môže spočívať na rozdieloch v štruktúre alebo v stupni čistoty styčných kondenzátov, napríklad na neprítomnosti katalyticky pôsobiacich nečistôt. Viskozitu roztokov ovplyvňujú okrem alkoholýzy aj asociačné javy, ako to možno vyvodzovať najmä z rastu viskozity nad počiatočnú hodnotu, pozorovaného pri preesterifikovaných polykarbonátoch.

Preložil *J Bartoš*

УСТОЙЧИВОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИКАРБОНАТОВ

Г. Глекнер

Институт электрохимии и физической химии Технического университета, Дрезден

Алкоголиз поликарбонатов зависит от состояния реакционной системы. Для хороших конденсатов полученных на границе раздела двух фаз в очищенных растворителях не наблюдается явного понижения вязкости, чего можно было бы ожидать на основе наблюдений А. Я. Якубовича и его сотрудников. Переэстерифицированные продукты сохраняют, приблизительно, свою первоначальную вязкость. Это можно объяснить различием структуры или степенью чистоты конденсатов, например отсутствием каталитически действующих загрязнений. На вязкость растворов влияют, кроме алкоголиза, еще и ассоциационные явления, на что указывает рост вязкости выше начального значения у переэстерифицированных поликарбонатов.

ÜBER DIE STABILITÄT VON POLYCARBONATLÖSUNGEN

G. Glöckner

Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Universität, Dresden

Die Alkoholyse der Polycarbonate hängt von der Beschaffenheit des Reaktionssystems ab. Gute Grenzflächenpolykondensate erleiden in gereinigten Lösungsmitteln geringere Viskositätsabnahme, als auf Grund der Veröffentlichung von A. Ya. Yakubovich und Mitarbeitern anzunehmen wäre. Umesterungsprodukte behalten annähernd ihre Anfangsviskosität. Dies kann auf Unterschieden in der Struktur oder im Reinheitsgrad gegenüber den Grenzflächenpolykondensaten, n. B. auf Abwesenheit von katalytisch wirkenden Verunreinigungen, beruhen. Neben der Alkoholyse beeinflussen auch Assoziationsvorgänge die Viskosität der Lösungen, wie insbesondere aus dem bei Umesterungpolycarbonaten zu beobachtenden Anstieg über den Anfangswert hinaus zu folgern ist.

LITERATÚRA

1. Schnell H., *Z. angew. Chem.* ***68***, 633 (1956).
2. Yakubovich A. Ya., Gordon G. Ya., Maslennikova L. I., Grobman E. M., Tret'yakova K. D., Kokoreva N. I., *Vortrag zum IUPAC-Symposium über makromolekulare Chemie.* Moskau 1960; *J. Polymer Sci.* ***55***, 251 (1961).
3. Krozer S., Vajnryb M., Silina L., *Vysokomolekularnyje sojedinenija* ***2***, 1876 (1960).
4. Schulz G. V., Blaschke F., *J. prakt. Chem.* ***158***, 130 (1941).
5. Kuhn W., Moser P., *Makromol. Chem.* ***44—46***, 71 (1961).
6. Janeschitz—Kriegl H., Staverman A. J., *Makromol. Chem.* ***44—46***, 241 (1961).

Do redakcie došlo 25. 10. 1962

Adresa autora:

Dr. G. Glöckner, Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Universität, Dresden A 27, Bergstrasse 66 b.