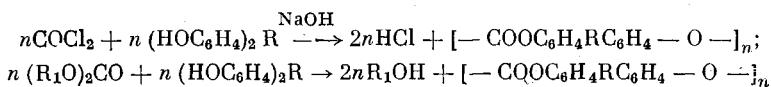


**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛ-2,2-ПРОПАНА И ДИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА
УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ**

И. П. Лосев, О. В. Смирнова, Е. В. Смуррова

Первое сообщение о получении полимеров типа полиэфиров угольной кислоты, названных впоследствии поликарбонатами, появилось в конце 1956 г. [1]. В этом сообщении описывалось два основных способа получения поликарбонатов:



Первый способ представляет собой синтез поликарбонатов путем непосредственного взаимодействия гидроксилсодержащего ароматического соединения и фосгена в присутствии щелочи и катализатора. Второй способ основан на переэтерификации диэфира угольной кислоты гидроксилсодержащим ароматическим соединением. Имеющаяся по этому поводу литература касается в основном синтеза поликарбонатов прямым фосгенированием; что же касается второго метода, то литературные данные ограничены несколькими патентами [2—7]. В этих патентах отсутствует описание особенностей протекания этой реакции и не указывается на зависимость последней от различных условий ее проведения.

Мы поставили нашей задачей исследовать закономерности этой реакции, касаясь в основном влияния соотношения компонентов, продолжительности реакции, температуры, катализаторов, инертной атмосферы и давления.

С этой целью мы синтезировали исходный дифениловый эфир угольной кислоты фосгенированием щелочного раствора фенола. После трехкратной перекристаллизации из абсолютного этилового спирта дифенилкарбонат имел т. пл. 79,4—79,6°, что совпадает с литературными данными [8].

Найдено, % : C 73,01; H 4,85
Вычислено, % : C 73,0; H 4,6

Другим исходным компонентом для синтеза полиэфира был взят технический 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан(диан), который подвергали двухкратной перекристаллизации из разбавленной уксусной кислоты, а затем из бензола. В результате был получен продукт с т. пл. 156—157°, что соответствует литературным данным [9]. Очистке технического диана было уделено особое внимание ввиду того, что последний был сильно загрязнен посторонними примесями и имел исходную т. пл. 147—152°. Конечный продукт был получен с выходом 45—55%.

Для проведения реакции поликонденсации нами была взята широкогорлая пробирка, снабженная боковым отводом и пробкой с двумя отверстиями (для вводной трубки и термометра); пробирку помещали в баню с силиконовой жидкостью. Реакцию вели, нагревая содержимое пробирки до температуры, при которой начиналось интенсивное выделение фенола. Последний улавливали в ловушке, охлаждаемой водой. Нагревание про-

водили в течение 2—3 час. при 200—210° и остаточном давлении 50—60 м.м., после чего систему подключали к масляному насосу и продолжали нагревать при несколько более высокой температуре в течение 3—5 час. К этому времени обычно замечалось повышение вязкости расплава.

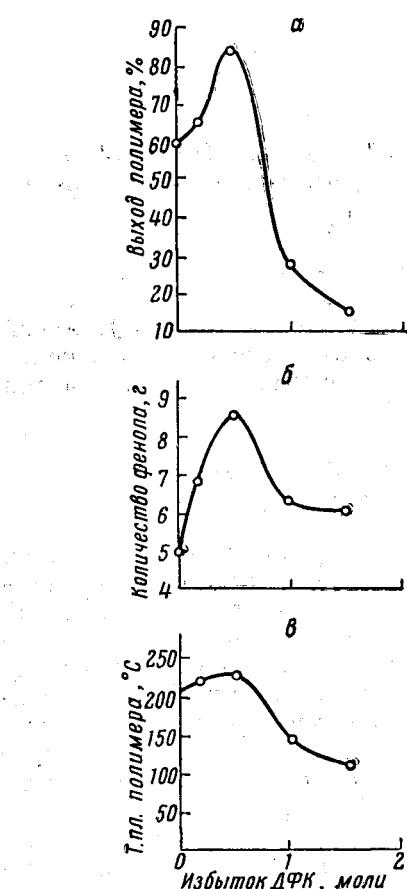


Рис. 1

Рис. 1. Влияние избытка дифенилкарбоната (ДФК): а — на выход переосажденного полимера; б — на количество выделившегося фенола; в — на температуру плавления полимера

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса поликарбоната от избытка дифенилкарбоната (1) и диана (2)

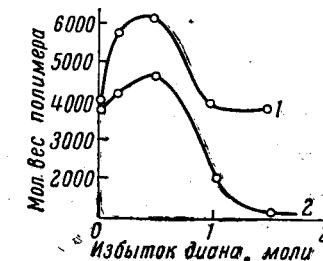


Рис. 2

выход переосажденного поликарбоната составил 84%, при избытке диана — 38%. Эта разница выходов происходит, по-видимому, потому, что при избытке дифенилкарбоната последний, как более легколетучий, легче удаляется из сферы реакции, в то время как не вступивший в реакцию диан при температуре выше 180° разлагается. Такое объяснение, приведенное Томпсоном и Гольдблумом [11], вполне отвечает полученным нами результатам.

Было установлено, что небольшой вакуум (50—60 м.м.) в первой стадии поликонденсации и достаточно глубокий во второй (1—2 м.м.) способствуют резкому увеличению молекулярного веса полимера. По-видимому, это обстоятельство связано с тем, что вакуум способствует удалению фенола из сферы реакции, сдвигая тем самым равновесие реакции в сторону образования поликарбоната. Проведение реакции поликон-

денсации в вакууме не только уменьшает расход реагентов, но и способствует получению полимера с более высоким молекулярным весом.

Выясняя влияние соотношения компонентов [10] на свойства полимера в данной реакции, мы провели ряд опытов, при этом получены данные, которые сведены в табл. 1 и рис. 1, а, б, в и 2.

Из сопоставления данных рис. 2 видно, что избыток, как дифенилкарбоната, так и диана, вызывает заметное повышение молекулярного веса, однако избыток дифенилкарбоната в этом случае имеет преимущественное значение. В опытах с одинаковым избытком (0,5 моля) дифенилкарбоната и диана были получены полимеры с молекулярным весом 6300 и 4160, соответственно, т. пл. 215—218° и 165—180°, содержанием гидроксильных групп 1,1 и 3,07%. Полученные полимеры были подвергнуты переосаждению из метиленхлорида. В том случае, когда в избытке был взят дифенилкарбонат,

денсации с использованием вакуума, равного 1—10 мм с начала реакции, приводит к образованию нерастворимого в метиленхлориде поликарбоната. Одновременно с этим было установлено, что чем глубже вакуум во второй стадии поликонденсации, тем выше молекулярный вес полимера. Данные указанных опытов сведены в табл. 2

Таблица 1
Зависимость свойств полимера от соотношения исходных компонентов

Исходные компоненты, мол		Молекулярный вес полимера	Выход переосажденного полимера, % от всего количества полученного полимера	Т. пл., °С	Количество фенола, г
диан	дифенилкарбонат				
1	2,5	4000	15	118—125	6
1	2	3980	27	—	6,3
1	1,5	6300	84	215—218	8,55
1	1,2	5900	65	217—220	6,84
1	1	3980	60,9	—	5
1,2	1	4680	42	193—203	5
1,5	1	4160	38,8	165—180	4
2	1	556	30	—	4,5
2,5	1	2370	1	110—118	—

Далее было выяснено, что пропускание азота или другого инертного газа необходимо только в I стадии поликонденсации, где азот, перемешивая реакционную массу, способствует удалению фенола. Во второй же стадии пропускание азота, препятствуя достижению более глубокого вакуума, снижает молекулярный вес полимера. Поэтому применение азота во второй стадии опыта нецелесообразно. Неоднократные опыты по проведению второй стадии реакции без пропускания азота показали, что это не влияет на величину молекулярного веса поликарбоната.

Что же касается температурного режима реакции, то наиболее благоприятным является нагревание в I стадии до 200—210° в течение 2—3 час. и во II стадии — до 220—280° в течение 5—6 час.

Вопрос о катализаторах процесса переэтерификации, ввиду отсутствия ясных указаний в литературе, был обследован нами с использованием различных соединений основного, кислого и нейтрального характера.

Результаты этих опытов сведены нами в табл. 3. Ввиду того что количество катализатора, вводимое в реакцию, по литературным данным, колеблется в очень широком интервале [3], мы для выяснения влияния природы катализатора пока ограничились количеством, равным 0,5% от веса дифенилкарбоната.

Из данных табл. 3 видно, что в качестве катализаторов с большим успехом могут быть применены соединения четырехвалентного титана и окись цинка.

Последний катализатор, по нашему мнению, является наиболее эф-

Таблица 2
Зависимость молекулярного веса поликарбоната от давления во время процесса

Давление, мм		Мол. вес поликарбоната
в I стадии процесса	во II стадии процесса	
760	10—15	6 300
50—70	2—5	10 700
50—70	1—2	15 000
50—70	0	20 700
2—5	1—2	Не растворяется

Примечание. Все опыты проводили при избытке дифенилкарбоната, равном 0,5 моля. Молекулярный вес поликарбоната определяли вискозиметрическим методом. В качестве катализаторов применяли соединения титана.

Таблица 3

Влияние катализаторов на процесс поликонденсации

Катализатор		Мол. вес по имера	Выход переосажденного поликарбоната, % от всего количества полимера	Т. пл. поликарбоната, °С	Количе- ство фено- ла
перед I стадией	перед II стадией				
H ₂ SO ₄	—	—	Происходит осмоление	—	—
Ti (OC ₄ H ₉) ₄	—	6900	47,1	216—220	3,48
Раствор Ti (OC ₄ H ₉) ₄ в бутаноле	—	6300	84	215—218	4,27
Na	—	—	Полимер не растворяется в метиленхлориде	—	—
K	—	—	То же	—	—
Na	ZnCl ₂	—	»	»	—
K	ZnCl ₂	—	»	»	—
ZnCl ₂	—	3200	68	145—150	4
ZnO	—	7200	66,5	215—220	3,5
Раствор Ti (OC ₄ H ₉) ₄ в бутаноле	ZnCl ₂	3160	50	120—130	2,5
Ti (OC ₄ H ₉) ₄	ZnCl ₂	5100	55,5	205—210	4,1
ZnO + PbO	—	5000	—	205—210	3,3

эффективным. Окись цинка легкодоступна, однако, более важным является то, что окись цинка не окрашивает полимер, тогда как соединения титана придают поликарбонату и пленкам из него желтый цвет, избавиться от которого очень трудно.

$$(dm/dp) \cdot 10^4$$

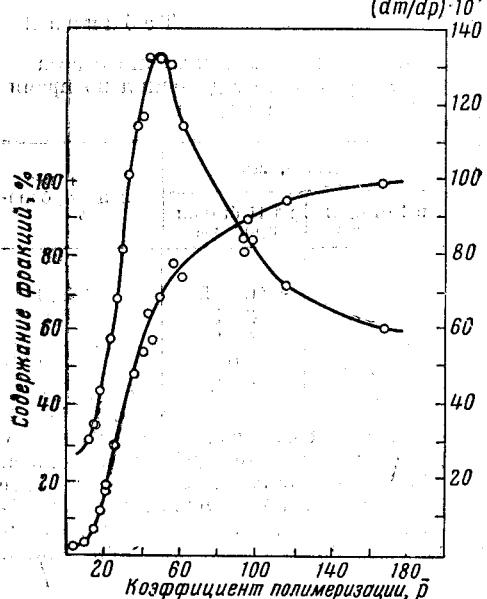


Рис. 3. Интегральная и дифференциальная кривые распределения по молекулярному весу для поликарбоната, полученного методом переэтерификации

При рассмотрении данных рис. 3 следует отметить, что дифференциальная кривая для поликарбоната, полученного методом переэтерификации, имеет один максимум, соответствующий среднему молекулярному весу полимера, тогда как дифференциальная кривая поликарбоната, полученного методом прямого фосгенирования, имеет два максимума. Последнее обстоятельство полностью соответствует тому, что наблюдал Шнель [1].

Изучение кинетики процесса поликонденсации дифенилкарбоната и диана представлено на трех графиках (рис. 4, а, б и в), представляющих

зависимость молекулярного веса, выхода переосажденного поликарбоната и количества выделившегося фенола от продолжительности реакции.

Из рис. 4, а, б и в видно, что реакция имеет ступенчатый характер. Образование основной массы полимера происходит, по существу, за первые 60—90 мин. (рис. 4, б); за это же время выделяется основное количество

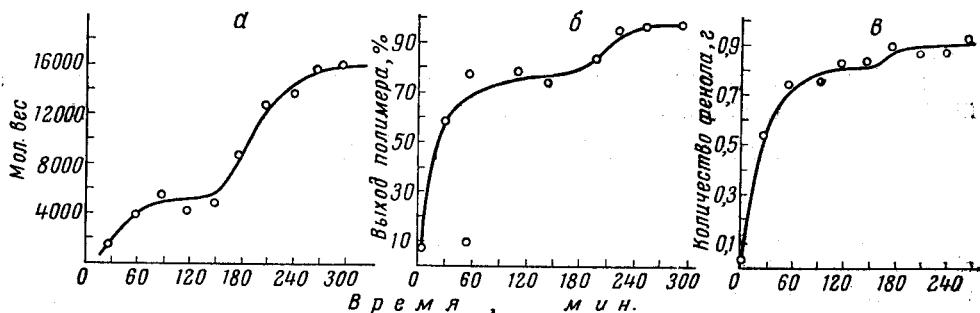


Рис. 4. Влияние продолжительности реакции: а — на молекулярный вес; б — на выход переосажденного поликарбоната; в — на количество фенола

фенола (рис. 4, в). Однако в этот период времени полимер имеет невысокий молекулярный вес (до 5000). В остальные 5—6 час. реакция, можно полагать, идет уже между макромолекулами поликарбоната. Количество фенола, как и выход полимера в целом, увеличивается в незначительной степени, тогда как молекулярный вес полимера под влиянием более высоких температурных условий и более глубокого вакуума резко возрастает.

Выводы

1. Методом переэтерификации получены поликарбонаты с молекулярным весом 20 000—30 000.

2. Исследована кинетика процесса поликонденсации дифенилкарбоната и диана и установлено, что реакция имеет ступенчатый характер. Выяснено, что, в то время как основная масса полимера образуется за первые 60—90 мин., для достижения высокого молекулярного веса требуется период времени, равный 5—6 час.

3. Установлено, что небольшой вакуум (остаточное давление 50—60 мм) в I стадии процесса и достаточно глубокий (1—2 мм) во II стадии способствует получению полимера с максимальным молекулярным весом. Применение инертного газа во II стадии процесса не способствует росту молекулярного веса полимера.

4. Наилучшими катализаторами процесса поликонденсации являются тетрабуксититан и, особенно, окись цинка.

5. Для получения поликарбоната, имеющего практическое значение (пленки, лаковые покрытия), необходимо соблюдение молярного соотношения дифенилкарбонат : диан, равного 1,5 : 1 или 1,2 : 1.

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

Поступила в редакцию
9 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633, 1956.
2. Пат. США 2789964, 1957; Chem. Abstr., 51, 14808, 1957.
3. Пат. США 2789968, 1957; Chem. Abstr., 51, 14795, 1957.
4. Пат. США 2789509, 1957; Chem. Abstr., 51, 14809, 1957.
5. Пат. США 2789972, 1957; Chem. Abstr., 51, 14814, 1957.
6. Пат. ФРГ 1046311, 1958; Lit. Schnelldienst, 1959, 845.
7. Пат. ФРГ 1031512, 1958; Auszüge aus dem Patentanmeldungen, 1958, 1376.

8. J. Chem. Soc., 127, 1536, 1925.
9. Dictionary of organic compounds, II, 242, London, 1953.
10. Б. В. К о р п а к. Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950, стр. 299.
11. R.G. T o m p s o n, R.B. G o l d b l u m, Plastics, 23, 122, 1958.

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE PRODUCTS OF INTERACTION
BETWEEN 4,4'-DIHYDROXYDIPHENYL-2,2-PROPANE AND DIPHENYL CARBONATE**

I. P. Losev, O. V. Smirnova, E. V. Smurova

S u m m a r y

Polycarbonates have been synthesized by the transesterification method and the effects of various factors on this process (duration of reaction, temperature, catalysts the presence of inert gas, and the pressure) have been investigated. Kinetic curves of the reaction have been obtained. The polycarbonates were separated by fractional precipitation.