

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1961

### ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛИКАРБОНАТОВ

#### III. СИНТЕЗ ПОЛИКАРБОНАТОВ 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана В ГОМОГЕННОЙ СРЕДЕ И ИХ СВОЙСТВА

*Н. И. Широкова, Е. Ф. Русскова, А. Б. Алишоева,  
Р. М. Гитина, И. И. Левкоев, П. В. Козлов |*

В ранее опубликованных работах [1—4] было показано, что метод синтеза поликарбонатов существенно влияет на характер полидисперсности получаемого продукта. Так, при фосгенировании 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана в гетерогенной среде образуются поликарбонаты с двумя максимумами на дифференциальной кривой распределения молекулярных весов [1, 3]. Продукты, получаемые этим методом, характеризуются также относительно низкими средними молекулярными весами и содержанием значительного количества низкомолекулярных фракций.

В то же время поликарбонаты, образующиеся при фосгенировании того же соединения в более гомогенных условиях — в растворе в метиленхлориде в присутствии водной щелочи и четвертичной аммониевой соли, имеют обычную дифференциальную кривую распределения молекулярных весов с одним максимумом. Этот метод дает возможность получать продукты с достаточно высокими молекулярными весами.

Известно, что присутствие в полимере значительных количеств низкомолекулярных фракций существенно снижает физико-механические свойства как самого полимера, так и материалов, изготовленных на его основе [5]. Поэтому представляло интерес более подробно изучить методы синтеза поликарбонатов, которые исключают возможность их загрязнения большими количествами низкомолекулярных фракций.

Одним из таких методов является фосгенирование бис-(4'-оксиарил)-алканов в растворе в метиленхлориде в присутствии пиридина [1, 2, 6], который связывает хлористый водород в процессе поликонденсации, растворяет образующийся поликарбонат и, возможно, катализирует реакцию.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса образования поликарбонатов из 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана в указанных условиях и изучение свойств получаемых продуктов.

#### Методика исследования

Для получения поликарбонатов в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром, к раствору 2, 2'-бис-(4'-оксифенил)пропана (т. пл. 156—157°) и пиридина (т. кип. 114—115°) в чистом метиленхлориде прибавляли раствор примерно равного молекулярного количества фосгена (2—5% избытка) в том же растворителе (конечная концентрация диоксидифенилпропана 7%). В некоторых опытах сухой фосген пропускали в вышеуказанный раствор. В этих условиях реакция образования полиэфира протекает экзотермично, виду чего для поддержания заданной температуры в большинстве опытов колбу охлаждали.

В процессе реакции происходило выделение осадка хлоргидрата пиридина. Вязкость раствора сначала сравнительно мало изменялась, но при введении последних 5—10% фосгена резко возрасала. В присутствии избытка фосгена, особенно при вы-

держивании реакционной смеси, наблюдалось образование небольшого количества коричневато-красных веществ, строение их пока не изучалось.

Полученный поликарбонат в большинстве опытов выделяли прибавлением к реакционной смеси равного объема метанола. При этом указанные выше окрашенные вещества оставались в растворе и практически не сорбировались выпадавшим полимером, а осадок хлоргидрата пиридина растворялся. При проведении реакции в присутствии гомологов пиридина количество образующихся окрашенных веществ резко увеличивалось, и они заметно окрашивали выделяющийся поликарбонат. Осадок полимера отфильтровывали, тщательно промывали метанолом и высушивали при 100°.

В некоторых случаях поликарбонат дополнительно переосаждали метанолом из 10%-ного раствора в метиленхлориде.

Средний молекулярный вес полученных полимеров определяли путем измерения вязкости их 0,5%-ных растворах в метиленхлориде [1].

### Экспериментальные данные и их обсуждение

а) Синтез поликарбонатов. Уже в первых опытах было замечено, что при длительном выдерживании при обычной температуре полимера, осажденного метанолом из реакционного раствора и не отделенного от этой смеси, наблюдается его значительная деструкция, что иллюстрируется данными табл. 1.

Таблица 1

Влияние времени выдерживания осажденного поликарбоната в реакционной смеси на его молекулярный вес

Молекулярный вес исходного полимера	Продолжительность выдерживания, часы	Молекулярный вес полимера после выдерживания	Уменьшение молекулярного веса, %
40500	12	22500	44,5
26500	24	13900	47,6
31500	48	6800	78,3

Существуют противоречивые мнения о воздействии метилового спирта на поликарбонаты. В одних работах указывается на деструктирующее действие метанола [4]. В то же время в работе одного из нас с сотрудниками было показано [3], что очищенный поликарбонат при кипячении в течение 4 часов в метаноле не изменяет своего молекулярного веса. Повидимому, вышеописанная деструкция полимера происходит под влиянием не метанола, а хлоргидрата пиридина, находящегося в метанольно-метиленхлоридном растворе.

Поэтому полученный по данному методу поликарбонат после осаждения метанолом необходимо отфильтровывать и промывать достаточно быстро.

Было установлено, что выделение поликарбоната из реакционной смеси может быть также проведено смесью ацетона с метанолом или водой (4 : 1). При этом полимер выделяется в виде мелких гранул, а не вязкой массы, что значительно облегчает его фильтрование и промывку.

В табл. 2 приведены выходы и молекулярные веса поликарбонатов, полученных в присутствии различных количеств пиридина в реакционной смеси.

В этих опытах к раствору 0,1 моля 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана и пиридина в 200 мл метиленхлорида в течение 30—40 мин. с примерно постоянной скоростью вводили при 28—30° 3%-ный избыток фосгена и после 2-часового размешивания полимер выделяли и очищали.

Как видно из табл. 2, количество пиридина в реакционной смеси оказывает существенное влияние на степень полимеризации образующего-

ся поликарбоната. Как оказалось, в данных условиях для получения поликарбоната с достаточно высоким молекулярным весом необходим заметный избыток пиридина — порядка 3 молей на 1 моль 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана. Дальнейшее увеличение этого избытка не дает положительного эффекта. В присутствии же количеств пиридина, близких к теоретическому (2 моля на 1 моль двухатомного фенола) образуются весьма низкомолекулярные продукты.

Таблица 2

**Влияние количества пиридина на молекулярный вес получаемого поликарбоната**

Количество пиридина в молях на 1 моль бис-(оксифенил)пропана	Молекулярный вес полимера	Выход полимера, % от теоретического
2,2	4500	90,6
3,0	30000—40500	90,0—90,5
4,0	28500	80,5

Аналогичные результаты были получены при прибавлении раствора фосгена к раствору 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана и пиридина в метиленхлориде. Поэтому дальнейшие опыты проводили в присутствии 3 молей пиридина на 1 моль двухатомного фенола.

Представляло интерес выяснить, насколько быстро заканчивается процесс поликонденсации после прибавления фосгена. В связи с этим полученную реакционную массу, содержащую теоретическое количество фосгена, выдерживали различное время, после чего поликарбонат выделяли и очищали, как описано выше (к 0,1 моля 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана и 0,3 моля пиридина в 200 мл метиленхлорида прибавляли при 28—30° в течение 40 мин. 10 г фосгена в 100 мл метиленхлорида). Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

**Влияние выдерживания реакционной массы на молекулярный вес получаемого поликарбоната**

№ опыта	Продолжительность выдерживания реакционной массы при 28—30°, часы	Молекулярный вес поликарбоната	№ опыта	Продолжительность выдерживания реакционной массы при 28—30°, часы	Молекулярный вес поликарбоната
1	0,0	22100	2	0,0	37800
	0,25	23900		1,0	40500
	1,0	28500		2,0	40500
	20,0	28500		20,0	40500

Как следует из данных табл. 3, выдерживание реакционной смеси несколько повышает степень полимеризации поликарбоната. Оказалось, что в этих условиях реакция поликонденсации заканчивается в течение 1 часа и при дальнейшем выдерживании молекулярный вес продукта остается неизменным.

Последующие опыты показали, что при проведении процесса и при более низких температурах (5—25°) реакция поликонденсации заканчивается после 1-часового выдерживания смеси.

Интересные результаты были получены при исследовании влияния на процесс образования поликарбоната скорости прибавления фосгена к раствору 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана. Если в течение всего опыта фос-

ген вводили с постоянной скоростью, то, как оказалось, молекулярный вес получаемого поликарбоната тем ниже, чем быстрее прибавляли этот реагент.

В дальнейшем выяснилось, что основное влияние оказывает скорость прибавления последних 5–10% фосгена: чем медленнее вводят последние порции этого реагента, тем выше молекулярный вес получаемого полимера.

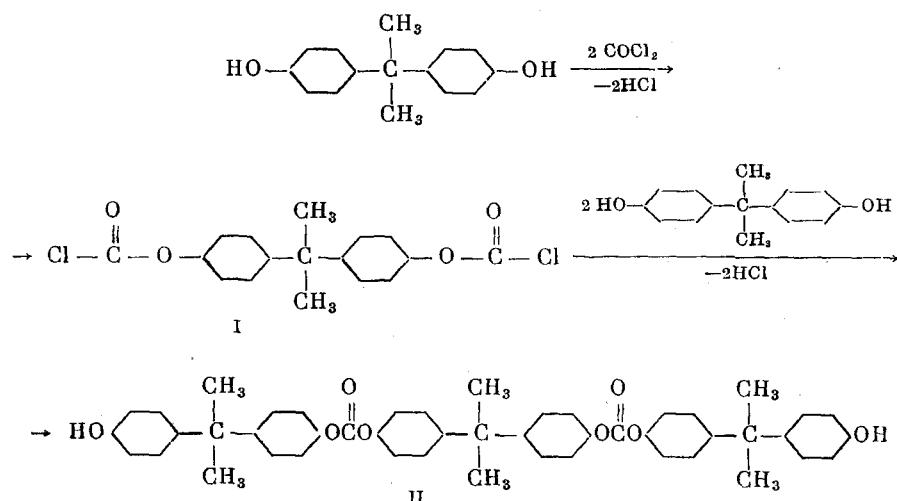
Эти выводы хорошо иллюстрируются данными, приведенными в табл. 4 (загрузка: 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана — 0,1 моль, пиридина — 0,3 моль; прибавление фосгена и выдерживание смеси в течение 1 часа при 28–30°).

Таблица 4

**Влияние скорости прибавления фосгена на молекулярный вес получаемого поликарбоната**

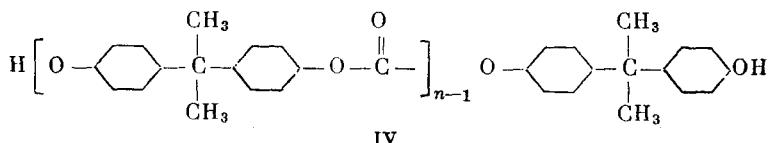
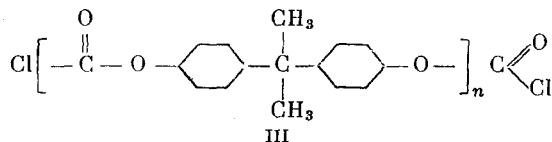
№ опыта	Время введения фосгена (мин.) и его количество, моли	Молекулярный вес поликарбоната	Примечание
1	30/0,103	33500	Постоянная скорость прибавления фосгена
2	60/0,103	56000	То же
3	20/0,09 25/0,013	75800	—

Эти результаты становятся понятными, если принять, что процесс поликонденсации в данных условиях протекает следующим образом. При взаимодействии фосгена с 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропаном, так же как и в случае простейших спиртов и фенолов [7,8], спачала образуются хлоругольные эфиры, по-видимому, бис-хлоругольный эфир (I). Последний затем, взаимодействуя с неизмененным двухатомным фенолом, образует с меньшей скоростью средний эфир угольной кислоты (II).



Аналогично реагируют с прибавляемым фосгеном простейший карбонат (II) и получающиеся из него поликарбонаты, содержащие свободные оксигруппы, в результате чего получаются все более высокомолекулярные продукты.

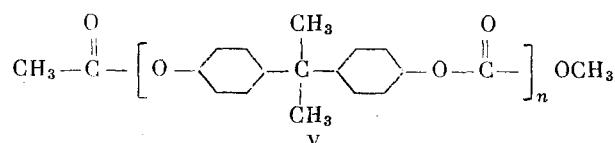
В присутствии избытка пиридина скорости образования хлоругольных эфиров и из последних — средних угольных эфиров в начале процесса поликонденсации, по-видимому, довольно близки между собой. Однако по мере повышения молекулярного веса поликарбоната различие в скоростях этих реакций, очевидно, увеличивается. В результате этого в реакционной смеси при быстром прибавлении последних порций фосгена накапливаются хлоругольные эфиры (III), которые не успевают реагировать с продуктами, содержащими свободные оксигруппы (IV). При введении же избытка фосгена соединения (IV) быстро переходят в (III) и процесс поликонденсации прекращается.



Подтверждением вышеуказанных предположений о механизме реакции поликонденсации является влияние метанола, часто присутствующего в метиленхлориде в качестве стабилизатора, на молекулярный вес получаемого поликарбоната.

Оказалось, что при проведении реакции в метиленхлориде, содержащем 3—5% метанола, в условиях опыта 1 табл. 4 при обычном осаждении полимера выделяется с 90%-ным выходом поликарбонат со средним молекулярным весом 8000, вместо 33500, получаемого при использовании чистого растворителя.

Можно думать, что скорость взаимодействия хлоругольных эфиров (III) с низкомолекулярными поликарбонатами (IV) значительно больше, чем с метанолом, в связи с чем сначала протекает реакция поликонденсации. Однако при увеличении молекулярного веса соединений (IV) до определенного предела (до  $n \approx 15$ ) их реакционная способность значительно уменьшается и получающиеся хлоругольные эфиры (III) в основном реагируют с метанолом, причем концевые группы блокируются с образованием стабильных, в условиях реакции, соединений (V)



В связи с этим следует отметить, что для прекращения реакции поликонденсации при фосгенировании бис-(оксиарил)алканов и аналогичных соединений и получения поликарбонатов с необходимым молекулярным весом предложено на определенной стадии процесса прибавлять к реакционной массе одноатомные фенолы (например, *n*-трет. бутилфенол) [4, 6], которые блокируют концевые группы.

При фосгенировании бис-(оксиарил)алканов в инертных растворителях в присутствии водных растворов едкой щелочи, реакция поликонденсации резко ускоряется при прибавлении солей четвертичных аммониевых оснований [1, 2, 4, 6, 9].

Представляло интерес выяснить, проявляется ли катаическое действие этих соединений в безводной среде в присутствии пиридина. В табл. 5 изложены результаты этих опытов, а для сравнения также результаты

Таблица 5

Влияние четвертичных аммониевых солей на молекулярный вес получаемых поликарбонатов

Щелочной агент и его количество	Катализатор	Молекулярный вес поликарбоната
Пиридин — 0,3 моля	—	36000
То же	$[C_6H_5CH_2N(CH_3)_3]^+Cl^-$	35500
» »	$[C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3]^+Cl^-$	36300
7%-ный водный едкий натр — 0,4 моля	—	2600
То же	$[C_6H_5CH_2N(CH_3)_3]^+Cl^-$	115000
» »	$[C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3]^+Cl^-$	105000
7%-ная водная сода — 0,4 моля	$[C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3]^+Cl^-$	2600

опытов, проведенных в присутствии водных щелочных растворов. (Загрузка: 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропан — 0,1 моля, фосген — 0,103 моля, метиленхлорид 225 мл. Прибавление фосгена в течение 40 мин. и выдерживание смеси в течение 1 часа проводили при 25°. Выделение полимера осуществляли прибавлением равного объема метанола. Количество катализатора 0,38 г.)

Приведенные данные показывают, что в среде метиленхлорида в присутствии пиридина хлориды триметил- и триэтилбензиламмония не влияют на процесс поликонденсации.

Изменения молекулярного веса полимера в присутствии этих соединений не наблюдалось также при длительном выдерживании реакционной смеси.

Следует отметить, что в присутствии водного раствора соды эти четвертичные соли также не ускоряют реакцию поликонденсации. Каталитическое действие этих соединений проявляется лишь в сильно щелочной среде.

б) Свойства поликарбонатов. Как показано выше, при фосгенировании 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана в метиленхлориде в присутствии пиридина могут быть получены поликарбонаты с достаточно большим средним молекулярным весом.

Для изучения характера распределения молекулярных весов в образующихся при этом полимерах, образец поликарбоната со средним молекулярным весом 74 000 подвергали фракционному осаждению метанолом из раствора в метиленхлориде, содержанием 15 г полимера на 1 л растворителя. Указанная концентрация отвечает разбавленному раствору, что следует из рис. 1. Техника фракционирования достаточно подробно описана в работе [3]. Всего было получено 16 фракций с молекулярными весами от 8200 до 133 000.

Интегральная и дифференциальная кривые распределения по молекулярным весам образца приведены на рис. 2. Как видно из дифференциальной кривой, поликарбонаты, получаемые по описанному в данном исследовании методу, характеризуются обычным для полимеров распределением молекулярных весов с одним максимумом, отвечающим наибольшему количеству фракции со средним молекулярным весом, равным примерно 50 000 и с преимущественным содержанием фракций большего молекулярного веса.

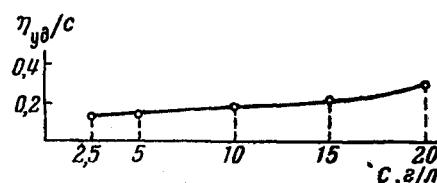


Рис. 1. Зависимость числа вязкости от концентрации для поликарбоната с молекулярным весом 74 000

Из полученных в лабораторных условиях образцов поликарбонатов, синтезированных в гомогенной среде указанным выше методом, были отобраны четыре группы образцов, близких по среднему молекулярному весу по каждой группе и отличающихся по значениям молекулярных весов по группам. Все образцы одной группы переосаждали из одного раствора, в результате чего было получено четыре окончательных образца, несколько очищенных от низкомолекулярных примесей, со средними молекулярными весами около 30, 40, 50 и 60 тыс. Из этих образцов изготавливали пленки методом их формования из растворов поликарбоната в метиленхлориде; формование осуществляли на лабораторно-экспериментальной отливочной машине. Полученные пленки содержали 6—8% остаточного растворителя. Для его удаления пленки высушивали до постоянного веса и затем определяли их физико-механические свойства.

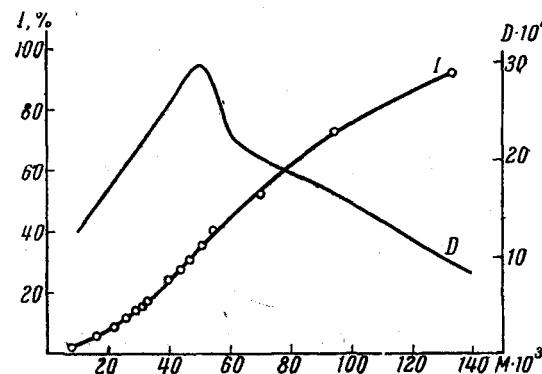


Рис. 2. Интегральная (I) и дифференциальная (D) кривые распределения молекулярных весов поликарбоната, полученного в гомогенной среде

са в указанных пределах по существу не влияет на разрывную прочность пленок, на набухание их в воде и усадку. Разрывная прочность оставалась в пределах 7,0—8,0 кГ/мм<sup>2</sup>, набухание в воде при комнатной температуре в течение 40 мин. не превышало 0,04%, а усадка после прогрева пленки при 60° в течение часа оставалась для всех образцов в пределах 0,1—0,15%.

Существенно изменились показатели по разрывному удлинению и удельной ударной прочности пленок. Разрывное удлинение с 18,1% для поликарбонатов с молекулярным весом около 30 000 повышалось до 67% для поликарбонатов с молекулярным весом, равным 60 000. Также существенно изменялась, в зависимости от молекулярного веса, и удельная ударная прочность полимера, которая в свою очередь значительно повышалась в присутствии в пленке остаточного растворителя. В этом случае удельная ударная прочность поликарбонатов повышалась примерно от 100 до 500 кГ·см/см<sup>3</sup>. Влияние остаточной влажности на резкое повышение ударной прочности поликарбонатов находит свое объяснение в специфической характеристике структуры этих полимеров, подробно исследованной в работе [10].

### Выводы

1. Исследован процесс образования поликарбонатов в гомогенной среде при взаимодействии 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана и фосгена в растворе в метиленхлориде в присутствии пиридина.

2. Выяснено, что большое влияние на величину молекулярного веса продукта оказывает скорость прибавления последних 5—10% фосгена. Высказано предположение о механизме образования поликарбонатов в этих условиях.

3. Показано, что этим методом могут быть получены с высоким выходом поликарбонаты с достаточно большим молекулярным весом и удовлетворительными физико-механическими свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633, 1956.
2. I. Remond, Rev. prod. chim., 60, 305, 381, 1957.
3. П. В. Козлов, Л. Макарук, В. Н. Фомин, В. И. Ольховский, Высокомолек. соед., 2, 770, 1960.
4. H. Schnell, Ind. Eng. chem., 51, 157, 1959. Сб. Химия и технол. полимеров, 1959, № 9, 24.
5. П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, Труды Всесоюзного научно-исследовательского кино-фото института. Вып. 4(27), 30, 1958.
6. Farbenfabr. Bayer Akt. Ges. (H. Schnell, L. Bottendorf, H. Krimm), пат. ФРГ 971790, 1959 (Ch. Zb., 54, 14539, 1960).
7. L. Dumars, Liebig's Ann., 10, 278, 1834.
8. B. Röse, Liebig's Ann., 205, 229, 1880.
9. Farbenfabr. Bayer Akt. Ges. (L. Bottendorf, H. Schnell), пат. ФРГ 959497, 1955 (Ch. Zb. 51, 10347, 1957).
10. Л. Макарук, П. В. Козлов, В. А. Каргин. Высокомолек. соед., 2, 931, 1960.

**STUDIES ON POLYCARBONATES. III. HOMOGENEOUS SYNTHESIS  
AND PROPERTIES OF POLY-2, 2-bis (4'-HYDROXYPHENYL)  
PROPANYLCARBONATES**

*N. I. Shirokova, E. F. Russkova, A. B. Alishoeva, R. M. Gitina,  
I. I. Levkoev, P. V. Kozlov*

Summary

The formation of polycarbonates under homogeneous conditions by reaction between 2,2-bis (4'-hydroxyphenyl) propane and phosgene in methylenechloride solution in the presence of pyridine has been investigated. It has been found that the rate of addition of the last 5—10% phosgene considerably affects the molecular weight of the products. A mechanism for the formation of polycarbonates by the above procedure has been proposed. The method has been shown capable of yielding polycarbonates of sufficiently high molecular weight and with satisfactory physico-mechanical properties.