

УДК 541.64+678.674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНАТОВ МЕТОДОМ
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИЗБЫТКА ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ
НА ХОД РЕАКЦИИ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
2,2'-бис-(4-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНА И ФОСГЕНА

О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват

В предыдущем сообщении [1] нами было исследовано влияние монофункциональных соединений, изменения концентрации раствора одного из компонентов, природы органической фазы, интенсивности перемешивания, продолжительности реакции и температуры на молекулярный вес и выход поликарбоната, получаемого методом межфазной поликонденсации на основе 2,2'-бис-(4-оксифенил)пропана (диана) и фосгена. Настоящее исследование имело целью выяснить влияние избытка одного из компонентов на ход реакции поликонденсации на границе двух фаз.

Известно, что молекулярный вес полимера, получаемого поликонденсацией в расплаве или в растворе, сильно зависит от соотношения исходных компонентов [2—5], поэтому изучение вопроса о влиянии нарушения эквимолекулярного соотношения компонентов на реакцию межфазной поликонденсации является важным и необходимым.

Экспериментальная часть

Изменение количества одного компонента при постоянном количестве другого компонента можно осуществить двумя методами: 1) при постоянстве концентрации реагирующих компонентов ($c = \text{const}$); 2) при постоянстве объемов растворов ($v = \text{const}$).

В первом случае с изменением количества компонента изменяется объем растворителя таким образом, чтобы концентрация реагирующих веществ была одинакова во всех опытах. Во втором случае объемы не подвергались изменению и, следовательно, с изменением количества одного компонента изменялась также концентрация его раствора.

В данной работе изучалось влияние избытка одного из компонентов обоими методами при постоянстве концентрации растворов и при постоянстве объемов растворов; при этом изменялось количество фосгена, так как с изменением количества диана изменялось бы количество или концентрация щелочи, что также оказывало бы влияние на течение реакции межфазной поликонденсации. Концентрация диана была равна 0,10 моль/л, количество щелочи в два раза превышало эквимолекулярное количество, потребное для нейтрализации хлористого водорода (табл. 1). Наряду с этим рассматривалось также влияние нарушения эквимолекулярного соотношения реагирующих компонентов на реакцию образования поликарбоната при концентрации компонентов, равной 0,02 моль/л ($c = \text{const}$). В этом случае также меняли количество фосгена и применяли избыток одного натра, в 2,5 раза превышающий эквимолекулярное количество (табл. 2).

Кроме того, изучалось также влияние изменения количества диана при постоянном количестве фосгена и при постоянной концентрации одного натра. Концентрация реагирующих компонентов была постоянной и равнялась 0,10 моль/л. Опыты проводили при концентрации одного натра, равной 0,40 моль/л; т. е. при двухкрат-

Таблица 1

Влияние избытка одного из компонентов на ход реакции межфазной поликонденсации
($c=0,10$ моль/л)

| Молярное соотношение фосген : диан | Мол. вес | | Выход полимера, % | | | |
|--------------------------------------|----------|---------|-------------------|---------------|-----------------|---------------|
| | v=const | c=const | v=const | | c=const | |
| | | | непересаженного | пересаженного | непересаженного | пересаженного |
| Органическая фаза — <i>n</i> -гептан | | | | | | |
| 1,00 : 1,60 | 12 000 | 13 600 | 85,0 | 74,0 | 90,0 | 82,5 |
| 1,00 : 1,40 | 15 600 | 16 500 | 93,5 | 87,0 | 85,5 | 76,0 |
| 1,00 : 1,20 | 19 000 | 21 000 | 88,0 | 75,0 | 91,5 | 75,0 |
| 1,00 : 1,00 | 28 500 | 28 500 | 80,0 | 70,0 | 80,0 | 70,0 |
| 1,20 : 1,00 | 28 800 | 30 500 | 93,5 | 86,0 | 95,0 | 89,0 |
| 1,40 : 1,00 | 18 500 | 20 400 | 98,0 | 76,0 | 100,0 | 75,0 |
| 1,60 : 1,00 | 10 300 | 11 300 | 103,0 | 60,0 | 105,0 | 61,5 |
| 1,80 : 1,00 | 6 500 | 6 600 | 108,0 | 48,0 | 109,0 | 50,0 |
| Органическая фаза — CCl_4 | | | | | | |
| 1,00 : 1,50 | 18 800 | 23 000 | 64,0 | 55,5 | 72,5 | 60,5 |
| 1,00 : 1,25 | 26 500 | 20 300 | 59,0 | 51,5 | 68,5 | 56,5 |
| 1,00 : 1,00 | 59 100 | 59 100 | 73,0 | 51,5 | 73,0 | 51,1 |
| 1,15 : 1,00 | 69 900 | 92 000 | 74,0 | 52,0 | 73,0 | 53,5 |
| 1,30 : 1,00 | 86 600 | 100 100 | 79,5 | 66,0 | 80,5 | 69,0 |
| 1,50 : 1,00 | 63 400 | 70 100 | 85,5 | 75,5 | 86,0 | 76,0 |
| 1,80 : 1,00 | 43 900 | 41 900 | 98,0 | 83,5 | 99,0 | 77,0 |
| Органическая фаза — бензол | | | | | | |
| 1,00 : 1,50 | 7 900 | 8 500 | 91,0 | 72,0 | 83,0 | 68,0 |
| 1,00 : 1,30 | 9 300 | 10 100 | 86,0 | 73,0 | 84,0 | 74,0 |
| 1,00 : 1,15 | 10 100 | 10 600 | 92,0 | 78,0 | 91,0 | 77,0 |
| 1,00 : 1,00 | 11 300 | 11 300 | 89,0 | 81,5 | 89,0 | 81,5 |
| 1,15 : 1,00 | 18 200 | 17 300 | 98,0 | 88,0 | 105,0 | 96,0 |
| 1,30 : 1,00 | 17 600 | 18 300 | 102,0 | 97,0 | 105,0 | 96,0 |
| 1,50 : 1,00 | 13 600 | 15 500 | 108,0 | 80,5 | 105,0 | 86,0 |
| 1,80 : 1,00 | 12 900 | 13 250 | 111,0 | 45,0 | 108,0 | 46,0 |
| Органическая фаза — CH_2Cl_2 | | | | | | |
| 1,00 : 1,60 | 6 000 | 2 700 | 95,0 | 66,0 | 104,0 | 76,0 |
| 1,00 : 1,40 | 6 400 | 3 700 | 83,5 | 64,0 | 94,0 | 75,0 |
| 1,00 : 1,20 | 6 800 | 5 450 | 86,5 | 72,0 | 93,0 | 75,5 |
| 1,00 : 1,00 | 7 300 | 7 300 | 86,0 | 81,5 | 86,0 | 81,5 |
| 1,20 : 1,00 | 14 000 | 7 850 | 107,0 | 96,0 | 100,0 | 93,0 |
| 1,40 : 1,00 | 15 600 | 7 500 | 103,0 | 98,0 | 104,5 | 92,0 |
| 1,60 : 1,00 | 10 400 | 6 600 | 102,0 | 98,0 | 107,0 | 74,0 |
| 1,80 : 1,00 | 5 400 | 5 000 | 104,0 | 86,5 | 109,0 | 60,5 |

Таблица 2

Влияние избытка одного из компонентов на ход реакции межфазной поликонденсации

| Молярное соотношение фосген : диан | Мол. вес | Выход полимера, % | | Молярное соотношение фосген : диан | Мол. вес | Выход полимера, % | |
|--|----------|-------------------|---------------|--|----------|-------------------|---------------|
| | | непересаженного | пересаженного | | | непересаженного | пересаженного |
| Органическая фаза — <i>n</i> -гептан, $c=0,020$ моль/л | | | | Органическая фаза — CH_2Cl_2 (количество и концентрация фосгена постоянные) | | | |
| 1,00 : 1,70 | 11 900 | 100,0 | 90,0 | 1,00 : 1,80 | 3 350 | 104,0 | 85,0 |
| 1,00 : 1,50 | 12 100 | 94,5 | 86,0 | 1,00 : 1,60 | 2 650 | 107,0 | 84,0 |
| 1,00 : 1,30 | 12 500 | 96,0 | 81,0 | 1,00 : 1,40 | 3 800 | 97,0 | 81,0 |
| 1,00 : 1,10 | 13 800 | 81,5 | 77,5 | 1,00 : 1,25 | 4 600 | 93,5 | 77,0 |
| 1,00 : 1,00 | 14 500 | 83,0 | 79,0 | 1,00 : 1,10 | 5 550 | 87,0 | 77,0 |
| 1,10 : 1,00 | 14 900 | 92,5 | 86,5 | 1,00 : 1,00 | 7 300 | 86,0 | 81,5 |
| 1,20 : 1,00 | 15 600 | 96,0 | 91,0 | 1,10 : 1,00 | 8 050 | 92,5 | 84,0 |
| 1,30 : 1,00 | 17 800 | 98,0 | 94,5 | 1,25 : 1,00 | 12 000 | 103,0 | 98,0 |
| 1,40 : 1,00 | 16 300 | 95,0 | 88,0 | 1,50 : 1,00 | 14 450 | 102,0 | 98,5 |
| 1,50 : 1,00 | 14 300 | 96,0 | 84,0 | 1,80 : 1,00 | 6 750 | 104,8 | 96,5 |
| 1,75 : 1,00 | 11 400 | 102,0 | 69,0 | | | | |
| 2,00 : 1,00 | 6 700 | 104,0 | 40,5 | | | | |

ном избытке по отношению к теоретически необходимому (табл. 2). Необходимо отметить, что в случае изменения объема одной фазы изменяли навеску реагирующих веществ для сохранения постоянного суммарного объема жидкой фазы, что в свою очередь обеспечивало сохранение постоянства условий перемешивания. Выход полимера во всех случаях вычисляли по компоненту, вводимому в реакцию в меньшем количестве.

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 1, наилучшие результаты как в отношении молекулярного веса, так и выхода поликарбоната достигаются при использовании большого (20—40%) избытка фосгена. Результаты опытов не зависят от природы органической фазы и концентрации растворов реагирующих веществ. Молекулярный вес поликарбоната, синтезированного при $c = \text{const}$, больше (хотя и незначительно) молекулярного веса полимера, синтезированного при $v = \text{const}$. Таким образом, при избытке одного из компонентов изменение соотношения органической и водной фаз влияет сильнее на ход реакции образования поликарбоната, чем изменение соотношения между концентрациями растворов реагирующих веществ.

Далее из тех же данных следует, что при применении большого избытка диана (80—100%) выход пересаженного полимера продолжает расти (до 108,0—111,0%), а выход пересаженного полимера уменьшается (до 45,0—50,0%). Только при применении CCl_4 выход пересаженного полимера продолжает расти до 80%.

При таком большом избытке фосгена во всех случаях молекулярный вес полимера понижается. Этот факт объясняется тем, что при большом избытке фосгена ионы диана и концы растущей макромолекулы блокируются фосгеном, препятствуя дальнейшему росту молекулы. В результате в большом количестве получают низкомолекулярные фракции полимера, которые при пересаждении вымываются.

При применении CCl_4 в качестве органической фазы при большом избытке фосгена молекулярный вес полимера понижается, но не в такой степени, чтобы его большая часть вымывалась при пересаждении, поэтому выход продолжает расти. При расчете теоретического выхода предполагалось, что один конец макромолекулы представляет собой остаток диана, а другой — фосгена. При избытке фосгена концы большинства макромолекул полимера заканчиваются хлорангидридной группой, поэтому выход пересаженного полимера превышает 100%.

При избытке диана наблюдается такое же явление, только в этом случае концы макромолекул блокируются дианом, рост макромолекул прекращается и молекулярный вес снижается. При избытке диана выход полимера, вычисленный в зависимости от количества фосгена, по тем же причинам возрастает.

В случае, если выход полимера вычисляется по компоненту, вводимому в реакцию поликонденсации в избытке, максимальные значения выхода получаются при эквимолекулярных соотношениях или близких к ним.

Выводы

1. Исследовано влияние избытка одного из компонентов реакции на ход реакции межфазной поликонденсации 2,2'-бис-(4-оксифенил)пропана и фосгена. Установлено, что молекулярный вес поликарбоната, синтезированного при $c = \text{const}$, больше молекулярного веса полимера, синтезированного при $v = \text{const}$.

2. Установлено, что при избытке одного из компонентов изменение соотношения органической и водной фаз влияет сильнее на процесс образования поликарбоната, чем изменение соотношений между концентрациями растворов реагирующих компонентов.

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

Поступила в редакцию
9 III 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Смирнова, И. П. Лосев, Э. Хорват, С. Б. Богатырева, Сб.: Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 192.
2. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 299.
3. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, М., 1960, стр. 418.
4. В. В. Коршак, В. В. Голубев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1949, 379.
5. А. И. Лазарев, Химич. пром-сть, 1945, № 3, 39.

THE SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF POLYCARBONATES BY THE INTERFACIAL POLYCONDENSATION METHOD

IV. EFFECT OF EXCESS OF ONE OF THE COMPONENTS ON THE COURSE OF THE INTERFACIAL POLYCONDENSATION OF 2,2'-bis-(4-HYDROXYPHENYL)PROPANE AND PHOSGENE

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

Summary

The effect of excess of one of the components in the interfacial polycondensation of 2,2'-bis-(4-hydroxyphenyl)propane and phosgene when 1) the reactant concentration is constant ($c = \text{const}$) and 2) when the volumes of the solutions are constant ($v = \text{const}$) has been investigated. The amount of phosgene was varied in the runs, because with variation in the amount of diene the amount or concentration of alkali would have changed, which would in turn would also have effected the course of the interfacial condensation reaction. The diene concentration was 0.10 mole/l and the amount of alkali was twofold that required to neutralize the hydrogen chloride. It was found that with excess of one of the components the change in ratio of the organic to aqueous phases has a greater effect on the polycarbonate formation than change in ratio of the concentrations of the reactant solutions.