

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1965

Том VII

№ 1

УДК 541.64 + 678.674

МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ СИНТЕЗЕ
ПОЛИКАРБОНАТОВ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

Г. С. Колесников, Эль Саид Али Хасан,
О. В. Смирнова

При получении поликарбонатов поликонденсацией на поверхности раздела фаз предложено использовать в качестве катализаторов третичные амины и соли четвертичных аммониевых оснований, применение которых позволяет получать поликарбонаты высокого молекулярного веса [1].

В работе [2] высказано предположение, что третичные амины образуют с фосгеном соли N, N -карбонилдиамина $[(NR_3CONR_3)^{2+}Cl_2^-]$, которые переходят из водной фазы в органическую и взаимодействуют с жирноарomaticкими окискоединениями с образованием средних эфиров, эфиров хлоругольной кислоты и свободного амина.

Однако таким путем нельзя объяснить различие во влиянии разных аминов и солей четвертичных аммониевых оснований на выход и молекулярный вес образующихся поликарбонатов. Кроме того, этим нельзя объяснить влияние концентрации третичного амина на выход и молекулярный вес полимеров. Если действие катализатора сводится только к замедлению гидролиза фосгена, то не ясно, почему требуемое при синтезе оптимальное количество фосгена значительно больше теоретического и какова роль катализатора при его добавлении после введения фосгена в реакционную систему.

В качестве катализаторов при синтезе поликарбонатов нами были испытаны следующие соединения: триэтиламин (I), триэтилбензиламмонийхлорид (II), диметилфенилбензиламмонийхлорид (III), тетраэтиламмонийхлорид (IV), тетраэтиламмонийбромид (V), тетрабутиламмониййодид (VI), триэтилметиламмонийбромид (VII) и гексаметилентетрамин (VIII). Результаты, полученные при синтезе поликарбоната из 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил)пропана при применении этих катализаторов, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние катализаторов на выход и удельную вязкость растворов поликарбонатов из 2,2-(4-окси-3-метилфенил)пропана

Катализатор	Выход, %	* $\eta_{уд}$	Катализатор	Выход, %	* $\eta_{уд}$
I	89	0,39	V	68	0,19
II	92	0,42	VI	69	0,28
III	81	0,27	VII	70	0,20
IV	65	0,20	VIII	25	0,09

Для раствора 0,5 г полимера в 100 мл метиленхлорида при 20°.

Из табл. 1 видно, что наилучшие результаты были получены при применении катализаторов I и II и несколько худшие — при применении катализатора III.

С целью выяснения поведения катализаторов в реакционной системе была качественно определена растворимость катализаторов в растворителе и прослежены изменения, происходящие с раствором катализатора при добавлении к нему раствора фосгена в метиленхлориде и последующем добавлении водного раствора щелочи. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Растворимость катализаторов и их взаимодействие с фосгеном и щелочью

Катализатор	Растворимость в метиленхлориде	После добавления раствора фосгена в метиленхлориде	После добавления водного раствора щелочи
I	Растворяется	Сначала образуется осадок, который затем растворяется	Прозрачный раствор
II	То же	Прозрачный раствор	То же
III	Растворяется плохо	Сначала образуется мутный раствор, который затем становится прозрачным при малых концентрациях катализатора; при больших концентрациях образовавшийся осадок полностью не растворяется	Прозрачный раствор при малых концентрациях и мутный при больших
IV	Не растворяется	Образуется нерастворимый осадок; раствор приобретает коричнево-красную окраску вследствие выделения йода (проба с крахмалом)	Остается нерастворимый осадок; окраска раствора ослабевает
V	Растворяется	Образуется желтый осадок, который затем растворяется (выделяется бром)	Желтый прозрачный раствор
VI	То же	Красный прозрачный раствор	Окраска раствора от коричнево-красной до светло-желтой (в зависимости от количества щелочи)
VII	*	Желтый прозрачный раствор	Светло-желтый раствор
VIII	*	Белый нерастворимый осадок	Остается нерастворимый белый осадок

Сопоставление данных, приведенных в табл. 1 и 2, позволяет сделать вывод, что эффективность катализатора зависит от растворимости его комплекса с фосгеном в примененном органическом растворителе и от способности катализатора разрушаться при взаимодействии с фосгеном. Катализаторы I—III образуют с фосгеном комплексы, растворимые в метиленхлориде, и не разрушаются при взаимодействии с фосгеном. Эти катализаторы являются наиболее эффективными. Катализаторы IV и VIII образуют с фосгеном нерастворимые комплексы, а катализаторы V—VII разрушаются при взаимодействии с фосгеном, о чем свидетельствует выделение брома и йода.

Введение I в реакционную систему приводит к повышению основности среды, о чем свидетельствует увеличение количества 0,5 н. соляной кислоты, необходимого для нейтрализации раствора щелочи после добавления I. Добавление II, III и IV не вызывает изменения в расходе соляной кислоты при нейтрализации раствора щелочи.

Повышение молекулярного веса поликарбонатов при применении катализаторов является, очевидно, следствием реакций, протекающих с участием олигомеров, содержащих концевые хлорформиатные группы, и при-

водящих к превращению их в продукты большего молекулярного веса. С целью проверки этого предположения нами был синтезирован поликарбонат-олигомер из 2,2-ди-(4-окси-3-метилфенил)пропана взаимодействием в течение 15 мин. раствора этого дифенола в рассчитанном количестве щелочи с избытком раствора фосгена в метиленхлориде до нейтральной реакции водной фазы. Продукт реакции многократно промывали дистilledированной водой и растворяли в ацетоне.

При добавлении воды, раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и I к ацетоновому раствору олигомера раствор мутнеет. При последующем добавлении соляной кислоты до кислой реакции раствор осветляется, но одновременно коагулирует полимер, не растворяющийся в ацетоне. Если к раствору олигомера добавлять только воду и раствор гидрата окиси кальция, то муты не образуются и выделяется олигомер, по-прежнему растворимый в ацетоне. При замене раствора гидрата окиси кальция свежеприготовленным прозрачным раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ были получены такие же результаты.

Образование осадка, растворимого при добавлении соляной кислоты, может быть следствием выделения CO_2 , взаимодействие которой с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ приводит к образованию CaCO_3 или BaCO_3 . Для того чтобы убедиться в образовании CO_2 , через реакционную смесь, состоящую из раствора поликарбоната-олигомера в ацетоне, раствора щелочи и триэтиламина, пропускали ток азота, свободного от углекислоты, и выходящие из реакционного сосуда газы направляли в сосуд с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Наблюдалось образование BaCO_3 . При отсутствии I в реакционной системе образования CO_2 не наблюдалось.

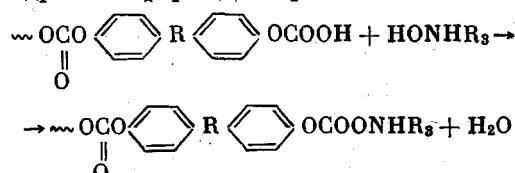
При замене I триэтилметиламмонийбромидом (VII) образование CO_2 происходит в очень слабой степени.

Интересно отметить, что при выдерживании раствора олигомера в метиленхлориде под слоем воды в течение суток образования CO_2 при последующем добавлении 1 н. щелочи или $\text{Ba}(\text{OH})_2$ не наблюдается. По-видимому, за это время происходит полный гидролиз хлорформиатных групп и превращение их в менее активные группы — OCOOH .

На основании полученных результатов мы предполагаем, что роль катализатора, например I, сводится к следующему. В ходе образования поликарбонатов из фосгена и дифенолов часть хлорформиатных групп омыляется до групп OCOOH , которые реагируют с группами NaOAr очень медленно или не реагируют совсем. Известно [3], что ацилирующая активность уменьшается в ряду $\text{RCOCl} > \text{RCOOC}' > \text{RCOOH}$. Группы

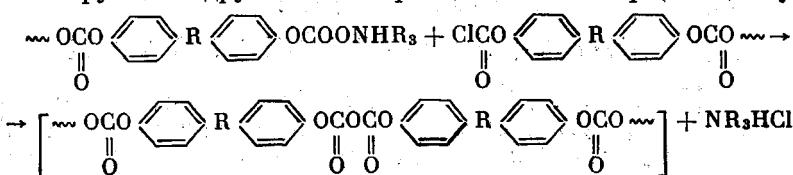


OCOOH реагируют с катализатором I (или другим третичным амином), находящимся в гидратной форме, с образованием соли

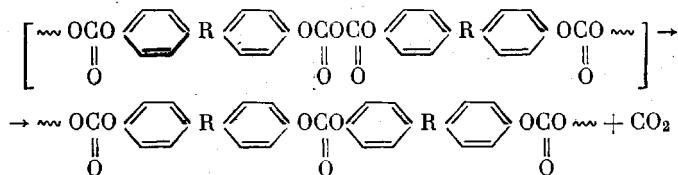


Эта соль может образоваться и в результате взаимодействия третичного амина в виде NR_3 .

Образовавшаяся соль реагирует с негидролизовавшимися хлорформиатными группами другой полимерной или олигомерной молекулы.



Ангидридоэфирная группа угольной кислоты сразу же стабилизирует-
ся, превращаясь в эфирную группу с элиминированием CO_2



Хлоргидрат третичного амина переходит в водную фазу и в результате взаимодействия со щелочью превращается вновь в свободный амин.

Нами было найдено, что омыления хлорформиатных групп в группы OH в условиях реакции не происходит (реакция на фенолы отрицательная). Такое омыление имеет место только при кипячении олигомеров с водой.

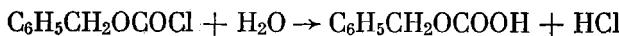
Таким образом, в присутствии катализатора частичный гидролиз хлорформиатной группы не приводит к прекращению роста полимерной цепи и способствует образованию более высокомолекулярного поликарбоната.

Вполне вероятно, что в условиях реакции при большом избытке фосгена легко образуются олигомеры с концевыми хлорформиатными группами, растворимые в органическом растворителе (в метиленхлориде.). Поскольку в метиленхлориде растворяется и вода, хотя и в незначительных количествах, то не будет неправильным допущение о гомогенном гидролизе части хлорформиатных групп и частичном гидролизе фосгена в органической фазе. По-видимому, гомогенный гидролиз дихлорангидридов дикарбоновых кислот водой, растворенной в органическом растворителе, имеет место во всех случаях поликонденсации на поверхности раздела фаз.

Для проверки высказанного истолкования действия третичных аминов при синтезе поликарбонатов, мы к водному раствору едкого натра и I добавляли при перемешивании бензилхлорформиат. Через час реакционную смесь нейтрализовали соляной кислотой, отделили органический слой, промыли водой и отогнали растворитель. Остаток представлял собой маслообразную жидкость, не содержащую галоида, с n_D^{28} 1,5446. По литературным данными [4], дibenзилкарбонат обладает n_D^{28} 1,5448. Фенилхлорформиат в тех же условиях образует дифенилкарбонат.

Происходящие реакции могут быть изображены следующим образом:

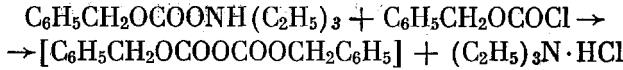
а) гидролиз части бензилхлорформиата с образованием кислого эфира:



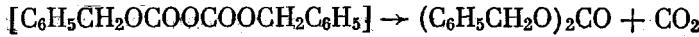
б) взаимодействие кислого эфира с гидратной формой триэтиламина:



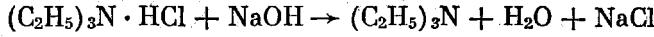
в) реакция образавшейся соли с бензилхлорформиатом:



г) перегруппировка продукта реакции:

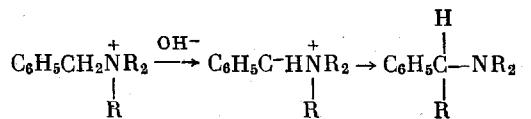


д) регенерация триэтиламина из хлоргидрата:



Известно [5], что при действии этилхлорформиата на соли аминокислот и триэтиламина образуются смешанные ангидриды аминокислот и кислого этилового эфира угольной кислоты, перегруппировывающиеся в этиловый эфир аминокислоты с элиминированием CO_2 .

Выше было показано, что активными катализаторами, помимо I, являются II и III. Мы полагаем, что катализическая активность этих соединений связана с их переходом в щелочной среде в третичные амины по реакции Стивенса [6], которые и являются катализаторами. Переход II и III в третичные амины обусловлен наличием в этих соединениях бензильных групп, обладающих подвижным атомом водорода:



Таким образом, частичный гидролиз хлорформиатных групп в присутствии катализаторов не приводит к остановке роста цепи поликарбонатов. Необходимость применения большого избытка фосгена (против теоретического) связана, по-видимому, с образованием на первой стадии реакции олигомеров низкого молекулярного веса с хлорформиатными концевыми группами, для образования которых требуется более чем 1 моль фосгена на 1 моль дифенола (в случае димера избыток фосгена составляет 50%, в случае тримера — 33%). Частичный гидролиз концевых хлорформиатных групп таких олигомеров, взаимодействие с катализатором и неомыленными хлорформиатными группами олигомеров приводит к росту молекулярного веса.

Необходимость применения катализатора в оптимальных количествах объясняется тем, что при малых концентрациях катализатора образование групп OCOOH происходит с большей скоростью, чем происходит взаимодействие групп OCOONHR₃ с хлорформиатными группами. Это приводит к накоплению в системе групп OCOOH; после того, как израсходуются все хлорформиатные группы, продукты реакции будут содержать на обоих концах нереакционноспособные группы OCOOH.

При большом избытке катализатора последний, по-видимому, ускоряет гидролиз хлорформиатных групп, повышая основность среды. В результате концентрация групп OCOOH будет возрастать быстрее, чем они будут расходоваться на реакцию с катализатором и последующую реакцию с хлорформиатными группами. Действительно, нами найдено, что при увеличении избытка щелочи в системе оптимальная концентрация катализатора при оптимальном избытке фосгена уменьшается.

Выводы

- Изучено катализическое действие третичных аминов и некоторых солей четвертичных аммониевых оснований при синтезе поликарбонатов.
- Показано, что катализическим действием обладают третичные амины и соли четвертичных аммониевых оснований, не образующих нерастворимых продуктов при действии фосгена. Соли четвертичных аммониевых оснований активны в тех случаях, когда они способны претерпевать перегруппировку Стивенса и превращаться в третичные амины.
- Предложен механизм действия катализаторов при синтезе поликарбонатов из фосгена и дифенолов.

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

Поступила в редакцию
24 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

- W. F. Christopher, W. D. Fox, Polycarbonates, Reinhold, 1962.
- H. Schnell, Angew. Chem., 73, 629, 1961.
- О. А. Рeutов, Теоретические проблемы органической химии, Изд. МГУ, 1956, стр. 301.

4. C. G. Overberger, L. C. Palmer, B. S. Marks, N. R. Byrd, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4100, 1955.
5. П. Каррер, Курс органической химии, Госхимиздат, 1960, стр. 388.
6. T. S. Stevens et al., J. Chem. Soc., 1928, 3193; 1932, 1932.

MECHANISM OF THE CATALYTIC ACTION IN THE SYNTHESIS OF POLYCARBONATES BY INTERFACIAL POLYCONDENSATION

G. S. Kolesnikov, El' Said Ali Khassan, O. V. Smirnova

Summary

The results have been described of a study of the catalytic activity of tertiary amines and salts of quaternary ammonium bases in the synthesis of polycarbonates from phosgene and diphenols. It has been found that catalytic activity possess such tertiary amines and salts of quaternary ammonium bases that do not form insoluble products under the action of phosgene. Salts of quaternary ammonium bases are active when they are capable of undergoing the Stevens rearrangement and transforming into tertiary amines. A mechanism for the catalyst action has been postulated.