

УДК 541.64+678.674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ  
МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НА ОСНОВЕ  
ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)ФЕНИЛМЕТАНА

*О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Н. М. Гарбар,  
Г. С. Колесников*

Поликарбонаты относятся к числу полимерных материалов с хорошими физико-механическими свойствами. До настоящего времени достаточно подробно изучены и описаны поликарбонаты на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и его производных. О поликарбонате на основе ди-(4-оксифенил)фенилметана известно лишь, что он был получен Шнеллом методом прямого фосгенирования и имел температуру плавления 210—220° [1, 2]. Нам представлялось интересным получение указанного поликарбоната методом межфазной поликонденсации, позволяющим синтезировать полимеры с достаточно высоким молекулярным весом при сравнительно простом аппаратурном оформлении, и изучение закономерностей этой реакции.

Экспериментальная часть

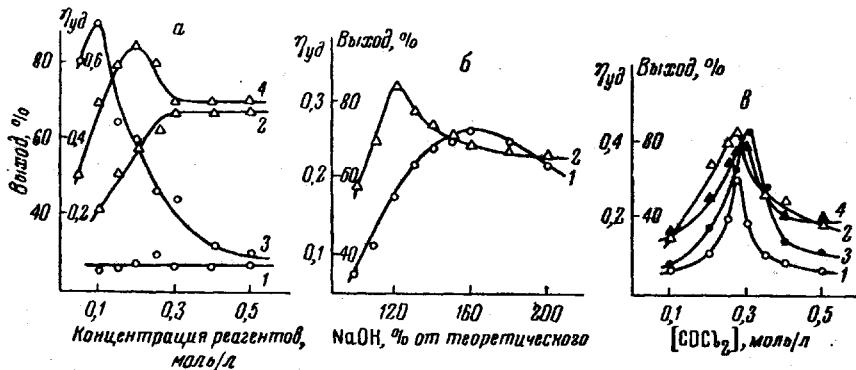
Поликонденсацию проводили в конденсационной пробирке, снабженной мешалкой и капельной воронкой, при 20°. Температуру поддерживали при помощи термостата.

При проведении опыта в пробирку помещали исходный щелочной раствор ди-фенола, выдерживали при перемешивании 20 мин. для выравнивания температуры и приливали из капельной воронки раствор фосгена в  $\text{CCl}_4$ . Соотношение водной и органической фаз было равно 1:1 (по объему). Перемешивание продолжалось в течение 40 мин. при скорости вращения мешалки 2800 об/мин, после чего прибавляли 1%-ную соляную кислоту для нейтрализации щелочи. От полученного поликарбоната отгоняли растворитель с водяным паром, полимер высушивали и переосаждали метаколом из раствора в метиленхлориде. Переосажденный поликарбонат высушивали в вакууме при 40—50° до постоянного веса. В каждом опыте определяли выход полимера и его удельную вязкость в метиленхлориде при концентрации раствора 5 г/л.

Обсуждение результатов

При исследовании зависимости выхода и удельной вязкости поликарбоната от концентрации ди-фенола и фосгена при равномолярном их соотношении было обнаружено, что удельная вязкость поликарбонатов практически не зависит от концентрации реагентов (кривая 1 рисунка, а), если щелочь была взята в эквимолекулярном количестве по отношению к ди-(4-оксифенил)фенилметану. Выход полимера постепенно увеличивается с повышением концентрации реагентов и затем стабилизируется (кривая 2). По-видимому, в этом случае расход части щелочи на гидролиз фосгена приводит к понижению концентрации фенолятных ионов, следствием чего является образование концевых OH-групп. В результате этого рост цепи пре-

кращается и образуется поликарбонат низкого молекулярного веса. Увеличение количества щелочи в реакционной смеси до 120% от теоретического вызывает резкое изменение характера кривой зависимости удельной вязкости от концентрации реагентов (кривая 3). Кривая имеет ярко выраженный максимум, причем полимеры в интервале концентраций 0,05—0,2 моль/л образуют в метиленхлориде мутные растворы. Количество нерастворимой части очень мало и составляет приблизительно 0,02—0,05 вес. % от веса полимера. Удельные вязкости определены для полиме-



Зависимость  $\eta_{ud}$  и выхода поликарбоната: а — от концентрации ди-(4-окси-фенил)фенилметана и фосгена:

Количество NaOH (от теоретического) 100 (1 и 2) и 120% (3 и 4). 1 и 3 —  $\eta_{ud}$ , 2 и 4 — выход

б — от количества NaOH (% от теоретического при концентрации дифенола и фосгена 0,25 моль/л):

1 —  $\eta_{ud}$ , 2 — выход;

в — от концентрации фосгена при соотношении фаз 1 : 1 (по объему):

Количество NaOH (от теоретического) 120 (1 и 2) и 160% (3 и 4). 1 и 3 —  $\eta_{ud}$ , 2 и 4 — выход

ров, выделенных из фильтратов. Образование небольших количеств нерастворимого полимера связано, по-видимому, с присутствием в исходном ди-феноле трифункциональной примеси в очень малых количествах. Выход полимера (кривая 4) достигает своего максимального значения (85%) при концентрации реагентов 0,4 моль/л и затем несколько уменьшается и становится постоянным. Постоянство выхода поликарбоната при наблюдаемом уменьшении удельной вязкости позволяет сделать заключение о том, что в данном случае рост цепи происходит ступенчато в результате последовательного взаимодействия фосгена и ди-фенола с концевыми группами растущих макромолекул.

Ввиду того, что с увеличением удельной вязкости поликарбоната выше 0,3 последний дает мутные растворы в метиленхлориде, дальнейшие опыты по определению оптимальной концентрации щелочи и фосгена проводили при исходной концентрации ди-(4-оксифенил)фенилметана, равной 0,25 моль/л.

Изучение зависимости удельной вязкости и выхода поликарбоната от избытка щелочи показало, что наиболее оптимальным является применение NaOH в количестве 160% от теоретического или 3,2 моля NaOH на моль ди-фенола (рисунок, б).

Наблюдаемое при растворении ди-(4-оксифенил)фенилметана в щелочи красно-фиолетовое окрашивание раствора, очевидно, связано с тем, что наряду с образованием ди-фенолята, участвующего в реакции, образуется некоторое количество бензаурина. С увеличением количества щелочи в реакционной смеси окраска постепенно бледнеет и при 80%-ном избытке щелочи раствор становится бесцветным. Последнее можно объяснить тем, что

при этих условиях весь дифенол находится в дифенолятной форме. Выход полимера достигает максимального значения при 20%-ном избытке щелочи и при дальнейшем увеличении избытка щелочи понижается (при применении фосгена в количестве, отвечающем теоретическому). Удельная вязкость полимера по достижении максимального значения также понижается. Это обстоятельство связано с тем, что с увеличением количества щелочи возрастает скорость гидролиза фосгена, приводящего к выводу последнего из сферы реакции и прекращению роста полимерной цепи. Нахождение оптимальной концентрации фосгена (рисунок, в) показало, что при применении 20%-ного избытка щелочи наиболее оптимальной концентрацией раствора фосгена является концентрация 0,27 моль/л при избытке фосгена 8% от теоретического. Максимальные точки кривых выхода и удельной вязкости (кривые 1 и 2) совпадают.

Дальнейшее увеличение концентрации фосгена и связанное с этим увеличение избытка последнего приводят к понижению как выхода, так и удельной вязкости. Это объясняется образованием сравнительно коротких полимерных цепей с концевыми хлорангидридными группами, что приводит к прекращению роста цепи. С увеличением количества щелочи до 160% от теоретического образование поликарбоната с наибольшим выходом и с максимальной удельной вязкостью наблюдалось при применении большего избытка фосгена (20%-ный избыток). Это полностью совпадает с результатами, полученными Эль Сайд Али Хасаном при изучении синтеза поликарбонатов из метилзамещенных и хлорзамещенных производных диана и других дифенолов [3]. Повышение содержания щелочи в реакционной смеси приводит к увеличению расхода фосгена в результате гидролиза. Следовательно, при синтезе поликарбоната из ди-(4-оксифенил)фенилметана сохраняется закономерность, найденная в [3] и заключающаяся в том, что для получения поликарбоната из любого дифенола и фосгена нужно брать избыток фосгена, отвечающий взятому избытку щелочи; соотношение избыточных количеств щелочи и фосгена находится опытным путем в каждом отдельном случае.

Из рисунка, в видно, что с увеличением содержания щелочи и при соответствующем увеличении содержания фосгена в реакционной системе максимальное значение удельной вязкости возрастает, а максимальное значение выхода поликарбоната почти не изменяется. Увеличение удельной вязкости поликарбоната с повышением содержания щелочи в реакционной системе до определенной величины является, по-видимому, следствием того, что при оптимальных условиях отношение скорости роста полимерной цепи к суммарной скорости реакций, приводящих к прекращению роста цепи, является максимальным.

### Выводы

Исследована реакция образования поликарбоната из ди-(4-оксифенил)-фенилметана и фосгена. Определены оптимальные условия синтеза и влияние некоторых факторов на выход и удельную вязкость поликарбонатов.

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

Поступила в редакцию  
31 XII 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 1026754, 1958.
2. H. Schenell, Industr. and Engng. Chem., 51, 157, 1959.
3. Эль Сайд Али Хасан, Диссертация, 1964.

**SYNTHESIS AND STUDY OF POLYCARBONATES PREPARED  
BY INTERFACIAL POLYCONDENSATION OF DI-(4-HYDROXYPHENYL)-  
PHENYLMETHANE**

**O. V. Smirnova, O. G. Fortunatov, N. M. Garbar, H. S. Kolesnikov**

S u m m a r y

The formation of polycarbonate from di-(4-hydroxyphenyl)phenylmethane and phosgene has been investigated. The optimal conditions for the synthesis have been determined and the influence of a number of factors on the yield and specific viscosity of polycarbonates have been determined.

---