

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 7

УДК 541.64:678.674

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКАРБОНАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ НА ОСНОВЕ ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)МЕТИЛФЕНИЛМЕТАНА

Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов

В предыдущих сообщениях нами были описаны некоторые закономерности синтеза поликарбонатов на основе ди-(4-оксифенил)фенилметана и его метилзамещенного в фенильных ядрах и было найдено, что они, в частности, обладают хорошими диэлектрическими показателями и повышенной стойкостью к агрессивным средам [1, 2]. Поэтому нам представлялось интересным получение поликарбоната на основе ди-(4-оксифенил)фенилметана, содержащего метильный радикал у центрального углеродного атома, с целью выяснения влияния заместителей на свойства поликарбоната и изучение закономерностей этой реакции.

Экспериментальная часть

Ди-(4-оксифенил)метилфенилметан был получен нами конденсацией ацетофенона с фенолом в присутствии газообразного хлористого водорода как катализатора реакции. Методика синтеза аналогична описанной ранее [1]; т. пл. 186—187°.

Найдено %: C 81,82; 81,51; H 6,29; 6,40; OH 11,2
 $C_{20}H_{18}O_2$. Вычислено, %: C 81,60; H 6,13 OH 11,5

Поликонденсацию проводили в конденсационной пробирке, снабженной мешалкой и капельной воронкой, при 20°. В пробирку помещали исходный щелочной раствор дифенола с добавкой 1% триэтиламина (ТЭА) (от веса дифенола) в качестве катализатора; выдерживали при перемешивании 20 мин. для выравнивания температуры и приливали из капельной воронки раствор фосгена в метиленхлориде. Длительность реакции составляла 40 мин. при скорости вращения мешалки 2800 об/мин. Из полученного раствора поликарбоната растворитель отгоняли с водяным паром, полимер высушивали и переосаждали смесью гептана — ацетон (2:1 по объему) из раствора в метиленхлориде. Переосажденный поликарбонат высушивали в вакууме при 40—50° до постоянного веса. Определяли выход поликарбоната и его характеристическую вязкость в метиленхлориде. Результаты изучения условий поликонденсации представлены на рис. 1—11.

Обсуждение результатов

При исследовании зависимости выхода и характеристической вязкости поликарбоната (ПК) от концентрации дифенола и фосгена при равномолярном их соотношении и добавлении ТЭА в качестве катализатора реакции (в количестве 1 вес. %) было обнаружено, что характеристическая вязкость и выход ПК достигают своего максимального значения при концентрации реагентов 0,4 моль/л (рис. 1). Изучение зависимости характеристической вязкости и выхода ПК от избытка щелочи показало, что оптимальным является применение NaOH в количестве 200% от теоретического (рис. 2). В случае незамещенного ди-(4-оксифенил)фенилметана, как уже указывалось ранее в [1], этот избыток составляет 160%. Очевидно,

введение электронодонорного заместителя у центрального углеродного атома дифенола понижает реакционную способность последнего и требует большего расхода щелочи на образование дифенолята.

При нахождении оптимального количества щелочи при различных концентрациях дифенола в системе было найдено, что во всех случаях оптимальное значение характеристической вязкости полимера достигается при избытке щелочи, равном 200% (рис. 2, кривые 1, 2, 3). Найденное оптимальное значение концентраций

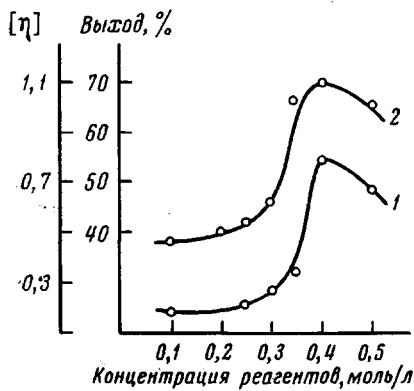


Рис. 1

Фиг. 1. Изменение характеристической вязкости (1) и выхода (2) ПК от концентрации реагентов

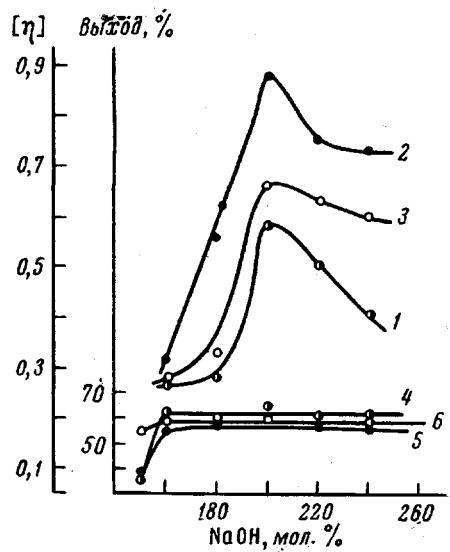


Рис. 2

Фиг. 2. Зависимость характеристической вязкости (1-3) и выхода (4-6) ПК от избытка щелочи при концентрации дифенола (моль/л):
1, 4 — 0,3; 2, 5 — 0,4; 3, 6 — 0,5

реагентов (0,4 моль/л) сохраняет свою величину и в случае определения оптимального значения избытка NaOH (кривая 2). Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что для каждого дифенола избыток щелочи определяется строением дифенола и его свойствами и не зависит от концентрации дифенола в системе. Это хорошо согласуется с данными, найденными нами ранее при изучении закономерностей образования ПК на основе ди-(4-окси-3-метилфенил)фенилметана [2]. Выход полимера (рис. 2, кривые 4, 5, 6) стабилизируется при применении NaOH в количестве, равном 160% от теоретически необходимого, и изменяется при дальнейшем повышении количества щелочи в пределах ошибки опыта. С увеличением количества щелочи сверх оптимального характеристическая вязкость полимера понижается. Это обстоятельство связано с тем, что с увеличением количества щелочи возрастает скорость гидролиза фосгена, приводящего к изменению соотношения реагирующих веществ, участвующих в образовании полимерной цепи.

Как было показано ранее [3], каждой концентрации фосгена в органической фазе отвечает свое оптимальное количество щелочи. Нахождение оптимальной концентрации фосгена при применении различных количеств щелочи показало, что характеристическая вязкость (рис. 3, кривые 1—4) достигает своего максимального значения при ранее найденном оптимальном количестве NaOH (200% от теоретически необходимого). Во всех случаях увеличение концентрации фосгена в органической фазе выше оптимальной при данном количестве щелочи резко понижает характеристическую вязкость ПК, что связано с образованием на концах растущей цепи одноименных реакционноспособных групп, приводящим к прекращению роста полимерной цепи; выход полимера в этом случае также падает (рис. 4, кривые 1—3).

Ввиду того, что часть взятого в реакцию фосгена гидролизуется, при уменьшении количества щелочи в системе оптимальная величина концентрации фосгена падает и, соответственно, возрастает с ростом избытка NaOH, что хорошо иллюстрируется рис. 5. Как и в случае образования ПК на основе ди-(4-окси-3-метилфенил)фе-

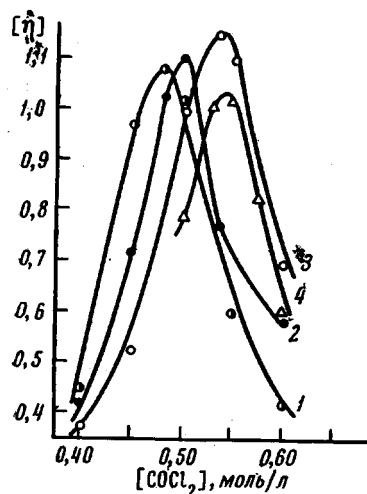


Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости ПК от концентрации фосгена при избытке NaOH (%):
1 — 140; 2 — 180; 3 — 200; 4 — 220

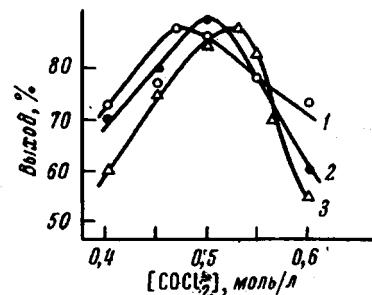
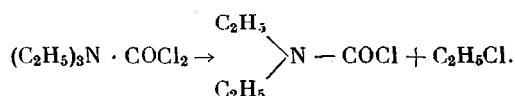


Рис. 4. Изменение выхода ПК от концентрации фосгена при избытке NaOH (%):
1 — 160; 2 — 180; 3 — 200

нилметана [2], найденное оптимальное значение концентрации фосгена линейно возрастает с увеличением количества щелочи в системе. Как было установлено ранее [4], добавки ТЭА в процессе синтеза поликарбонатов способны действовать катализитически, вызывая рост цепи макромолекул поликарбоната, главным образом, из олигомеров. Кроме того, многими авторами отмечено, что ТЭА действует катализитически только в случае введения его в реакцию в небольших количествах (до 1 вес. %), и катализитическое действие ТЭА сильно зависит от того, в какую фазу он вводится. При введении ТЭА в органическую фазу катализитическое действие последнего почти не оказывается, и характеристическая вязкость ПК достигает незначительной величины (0,22). Выход поликарбоната в этом случае незначителен и колеблется в пределах 20—30 %. Как показано Стрепихеевым с сотр. [5], ТЭА способен образовывать с фосгеном комплексы следующего строения: $(C_2H_5)_3N \cdot COCl_2$ и $(C_2H_5)_3N \cdot 2COCl_2$. Энергия активации разложения такого комплекса составляет 20,6 ккал/моль. При комнатной температуре этот комплекс распадается с образованием N,N-диэтилкарбаминоилхлорида:



В присутствии воды N,N-диэтилкарбаминоилхлорид легко распадается с образованием диэтиламина. Это объясняет, почему добавление ТЭА

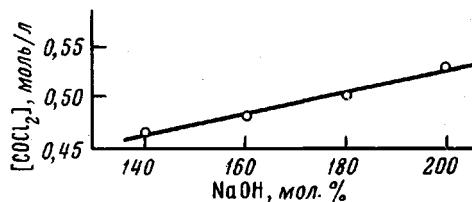


Рис. 5. Зависимость оптимального количества фосгена от избытка щелочи

в органическую фазу, где находится фосген, не вызывает сколько-нибудь ощутимого ускорения реакции, что хорошо иллюстрируется рис. 6 и 7. Как следует из этих рисунков, увеличение содержания ТЭА в системе свыше 1% вызывает резкое понижение характеристической вязкости полимера. Максимальное значение характеристической вязкости, достигаемое в случае введения ТЭА в органическую фазу, составляет 0,22 и соизмеримо со значением вязкости ПК, полученного без катализатора (0,17). Увеличение концентрации фосгена от 0,35 до 0,7 моль/л не вызывает сколько-нибудь заметного увеличения характеристической вязкости (рис. 6, кри-

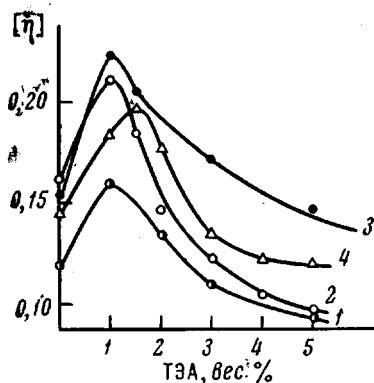


Рис. 6

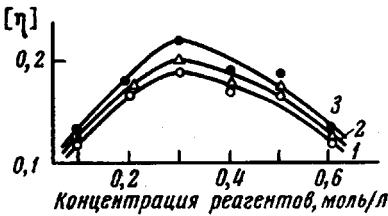


Рис. 7

Рис. 6. Влияние количества ТЭА на характеристическую вязкость ПК при концентрации фосгена (моль/л):
1 — 0,4; 2 — 0,5; 3 — 0,6; 4 — 0,7. Органическая фаза — CH_2Cl_2 . Катализатор — в органической фазе

Рис. 7. Зависимость характеристической вязкости ПК от концентрации реагентов при избытке NaOH (%):
1 — 160; 2 — 180; 3 — 200. Органическая фаза — CH_2Cl_2 . Катализатор — в органической фазе

вые 1—4). Изменение концентраций реагентов и количества щелочи в системе также не приводит к увеличению характеристической вязкости даже в случае введения ТЭА в органическую фазу в оптимальном количестве. Характеристическая вязкость полимера в этом случае изменяется очень незначительно (рис. 7, кривые 1—3).

Исходя из вышеизложенного можно предположить, что хотя ПК и растворим в органической фазе, полученные результаты объясняются тем, что добавляемый ТЭА образует с фосгеном комплекс, который затем распадается и часть фосгена, таким образом, выводится из сферы реакции. Образующийся при распаде комплекса N,N -диэтилкарбаминоилхлорид играет роль регулятора роста полимерной цепи. Следовательно, в этом случае отношение скорости реакций, приводящих к остановке роста полимерной цепи, к скорости реакций роста цепи будет изменяться, однако вследствие применения незначительных концентраций ТЭА характеристическая вязкость полимера, полученного в присутствии катализатора, будет незначительно отличаться от вязкости полимера, полученного в отсутствие ТЭА. Последнее хорошо иллюстрируется рис. 6 и 7.

Введение ТЭА в водную фазу в случае применения в качестве органической фазы метиленхлорида, являющегося растворителем образующегося ПК, вызывает резкое увеличение характеристической вязкости и выхода полимера (рис. 8 и 9). В случае же применения в качестве органической фазы четыреххлористого углерода, не растворяющего полимер, добавление ТЭА даже в количестве 0,5% от веса дифенола оказывается отрицательно как на характеристической вязкости, так и на выходе полимера (рис. 10 и 11). Очевидно, это происходит вследствие того, что CCl_4 , примененный в качестве органической фазы, не растворяет полимер, и последний, достигая определенной величины молекулярного веса, выпадает в осадок, выходя из сферы реакции. В этом случае катализитическое

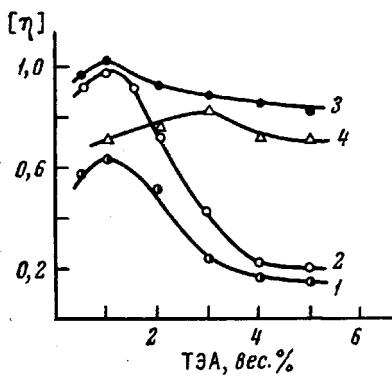


Рис. 8. Зависимость характеристической вязкости ПК от количества ТЭА при концентрации фосгена (моль/л):
1 — 0,4; 2 — 0,5; 3 — 0,6; 4 — 0,7. Органическая фаза — CH_2Cl_2 . Катализатор — в водной фазе

1 — 0,4; 2 — 0,5; 3 — 0,6; 4 — 0,7. Органическая фаза — CH_2Cl_2 . Катализатор — в водной фазе

действие ТЭА, приводящее к росту полимерной цепи из олигомеров, очевидно не может проявиться, и добавление ТЭА приводит к разложению

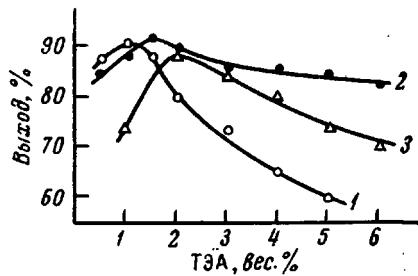


Рис. 9. Влияние ТЭА на выход ПК при концентрации фосгена (моль/л):
1 — 0,5; 2 — 0,6; 3 — 0,7. Органическая фаза — CH_2Cl_2 . Катализатор — в водной фазе

1 — 0,5; 2 — 0,6; 3 — 0,7. Органическая фаза — CH_2Cl_2 . Катализатор — в водной фазе

фосгена и повышению расхода последнего на побочные реакции. Как следует из рис. 10, характеристическая вязкость полимера, полученного в отсутствие ТЭА, выше, чем в присутствии последнего, и добавление 1% ТЭА вызывает резкое понижение характеристической вязкости. Увеличение концентрации фосгена в системе,

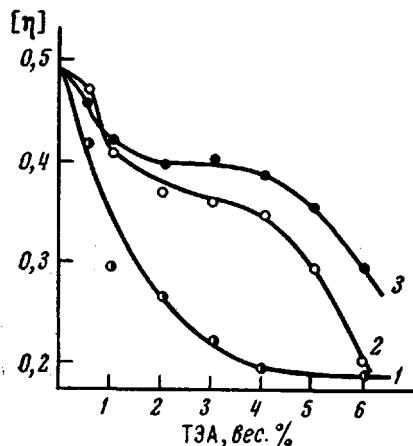


Рис. 10. Зависимость характеристической вязкости ПК от количества ТЭА при концентрации фосгена (моль/л):
1 — 0,4; 2 — 0,5; 3 — 0,6. Органическая фаза — CCl_4 . Катализатор — в водной фазе

1 — 0,4; 2 — 0,5; 3 — 0,6. Органическая фаза — CCl_4 . Катализатор — в водной фазе

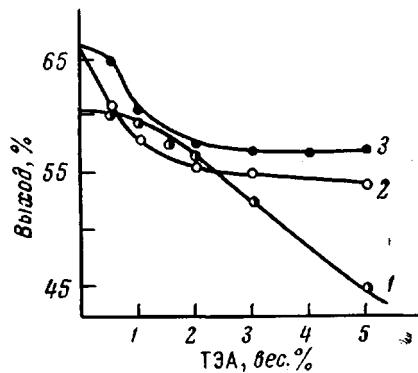


Рис. 11. Зависимость выхода ПК от количества ТЭА при концентрации фосгена (моль/л):
1 — 0,4; 2 — 0,5; 3 — 0,6. Органическая фаза — CCl_4 . Катализатор — в водной фазе

1 — 0,4; 2 — 0,5; 3 — 0,6. Органическая фаза — CCl_4 . Катализатор — в водной фазе

наоборот, приводит к повышению характеристической вязкости полимера, что подтверждает предположение о том, что в данном случае скорость реакции разложения фосгена является фактором, определяющим течение процесса. Выход полимера при увеличении концентрации фосгена в системе также повышается (рис. 11, кривые 1—3), однако действие катализатора сказывается только при концентрациях до 2%, после чего увеличение концентрации катализатора не вызывает резкого изменения выхода ПК (рис. 11, кривые 2 и 3).

Как следует из зависимостей, приведенных выше и на рис. 8 и 9, катализитическое действие ТЭА оказывается только в случае введения последнего в водную фазу и при применении в качестве органической фазы метиленхлорида, хорошо растворяющего образующийся в реакции поликарбонат. Но и в этом случае, как следует из выприведенных данных, добавление ТЭА сверх оптимального количества вызывает понижение характеристической вязкости (рис. 8, кривые 1—4) и выхода (рис. 9, кривые 1—3) ПК. Увеличение концентрации фосгена в системе также оказывается в этом случае положительно, вызывая повышение характеристической вязкости и выхода ПК, что также указывает на то, что увеличение количества ТЭА сверх оптимального приводит к понижению концентрации фосгена в реакционной системе вследствие разложения последнего в результате взаимодействия с триэтиламином и что каждому определенному количеству ТЭА в системе должна соответствовать определенная концентрация фосгена.

Выводы

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

2. Показано, что для каждого дифенола оптимальный избыток щелочи определяется строением дифенола и не зависит от концентрации дифенола в системе, а оптимальное значение концентрации фосгена линейно возрастает с увеличением количества щелочи.

3. Показано также, что добавление триэтиламина в качестве катализатора в органическую фазу вызывает понижение характеристической вязкости и выхода поликарбоната в результате расходования фосгена на побочные реакции. Катализитическое действие триэтиламина оказывается только в случае добавления последнего в воднощелочную фазу и при применении в качестве органической фазы растворителя, в котором растворяется образующийся поликарбонат. Оптимальное значение концентрации фосгена при этом возрастает с увеличением количества взятого триэтиламина.

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

Поступила в редакцию
8 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Н. М. Гарбар, Высокомолек. соед., 7, 1889, 1965.
- Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Высокомолек. соед., 69, 273, 1967.
- Эль Сайд Али Хасан, Диссертация, 1965.
- Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, Высокомолек. соед., 8, 703, 1966.
- Конференция аспирантов и молодых ученых сотрудников МХТИ, 1967, Доклады.

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYCARBONATES BASED ON DI-(4-HYDROXYPHENYL) METHYLPHENYLMETHANE OBTAINED BY INTERFACIAL POLYCONDENSATION

H. S. Kolesnikov, O. V. Smirnova, O. G. Fortunatov

Summary

Optimum conditions of synthesis of polycarbonates from di(4-hydroxyphenyl) methylphenylmethane and phosgene by interfacial polycondensation are equimolar concentrations of 0,4 mol/l. Effect of different factors on yield and intrinsic viscosity of the polymer have been studied. For every diphenol concentration optimum excess of alkali is determined by its structure and does not depend on diphenol concentration. Optimum phosgene concentration linearly increases with alkali content. Addition of triethylamine as catalyst into organic phase brings decrease of intrinsic viscosity and yield of polycarbonate due to phosgene expenditure on side reactions. Optimum concentration of phosgene is increased with higher content of triethylamine.