

УДК 541.64:678.674:546.264

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ
И ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА РЕАКЦИЮ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
2,2-ДИ-(4-ОКСИФЕНИЛ)ПРОПАНА И ФОСГЕНА

O. B. Смирнова, Э. Хорват, И. П. Лосев

В литературе имеются указания на применение третичных аминов и четвертичных аммониевых соединений в качестве катализаторов реакции межфазной поликонденсации [1, 2]. Однако подробное изучение этого вопроса в опубликованных работах не содержится.

Экспериментальная часть

В работе исследовалось влияние следующих третичных аминов и четвертичных аммониевых соединений на реакцию межфазной поликонденсации 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (диана) и фосгена: 1) триэтиламин (ТЭА), 2) диэтиламилин (ДЭА), 3) дibenзиламилин (ДБА), 4) триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ), 5) триэтилоктадециламмонийхлорид (ТЭОДАХ). Опыты проводили при эквимолекулярных соотношениях компонентов при концентрации растворов реагирующих компонентов 0,1 моль/л и 0,7 моль/л в 1,5—2-кратном избытке щелочи. Катализатор вводили в водную фазу, кроме особо отмеченных случаев.

Обсуждение результатов

Из рис. 1 видно, что характер и степень влияния третичных аминов и четвертичных аммониевых соединений зависят от их природы, применяемого количества указанных соединений и природы органической фазы. ДЭА и ДБА вводили в органическую фазу, так как будучи очень слабыми основаниями, они не растворялись ни в воде, ни в щелочном растворе и не влияли на образование полимера. ТЭА, ТЭБАХ и ТЭОДАХ хорошо растворяются в щелочном растворе и оказывают существенное влияние на образование поликарбоната, их действенность зависит от природы органической фазы [3]. В случае применения *n*-гептана или четыреххлористого углерода (не растворяющихся поликарбонат) рост молекулярного веса полимера в присутствии ТЭА ничтожно мал, в присутствии ТЭБАХ и ТЭОДАХ — незначительный (наибольшее увеличение молекулярного веса составляет 50%). При применении бензола и метиленхлорида (растворяющихся поликарбонат) молекулярный вес полимера под влиянием ТЭА, ТЭБАХ и ТЭОДАХ увеличивается в несколько раз (максимально в 20 раз). В этих условиях даже при применении технического диана (т. пл. 148—152°) получается поликарбонат с высоким молекулярным весом (25000—75000).

Как видно из данных рис. 2, *a*, полученных при эквимолекулярном соотношении реагирующих веществ, при 50%-ном избытке щелочи и кон-

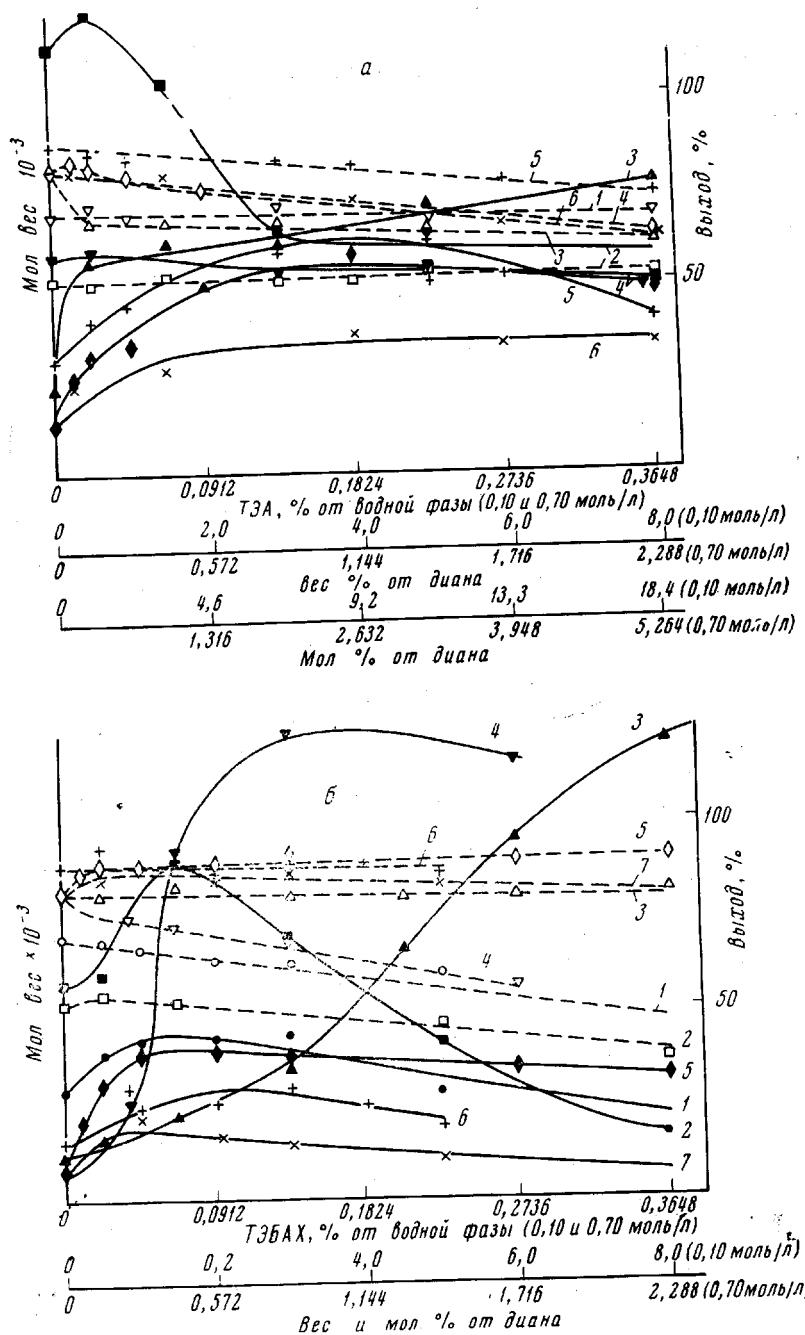


Рис. 1 (а, б)

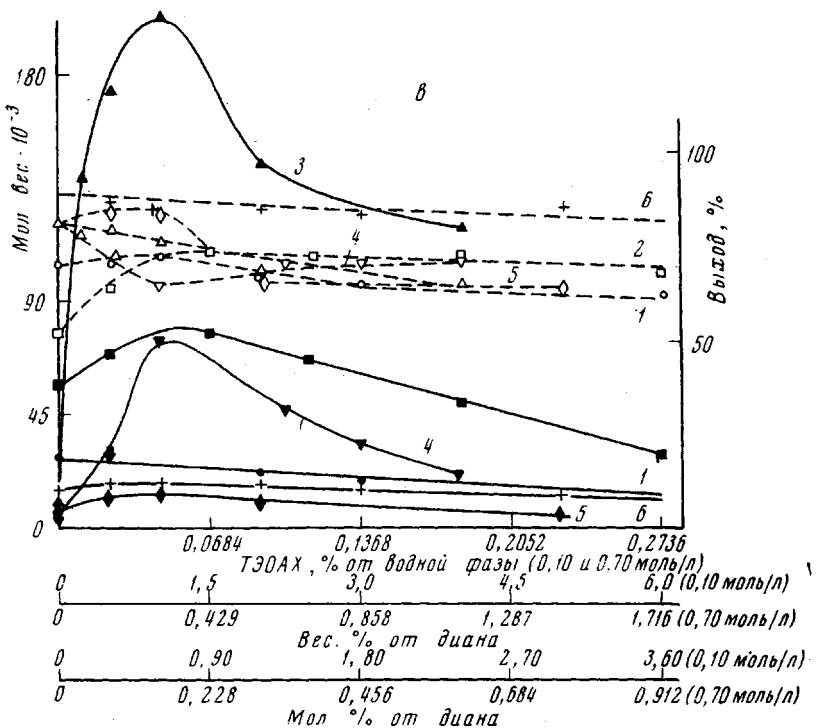


Рис. 1. Влияние количества ТЭА (а); ТЭБАХ (б) (ТЭА и ТЭБАХ вводили в водную фазу) и ТЭОДАХ (с) на ход реакции межфазной поликонденсации. Здесь и на рис. 2 и 3 сплошные кривые — молекулярный вес, пунктирные — выход. Органическая фаза: 1 — н-гептан, 2 — CCl_4 ; 3 — бензол, 4 — метиленхлорид (а) и бензол (б, в); 5—7 — метиленхлорид. Концентрация растворов мономеров (моль/л): 1—3 — 0,1; 4 — 0,1 (а) и 0,7 (б, в); 5 — 0,7 (а) и 0,1 (б, в); 6 — 0,1 (а) и 0,7 (б, в), 7 — 0,1

центрации растворов реагирующих веществ, равной 0,7 моль/л, при применении в определенных сопоставлениях метиленхлорида (хорошо растворяющего поликарбонат) и четыреххлористого углерода (плохо растворяющего поликарбонат) полимер получается такого же высокого молекулярного веса, как при применении в качестве органической фазы бензола (хорошо растворяющего поликарбонат).

При сопоставлении данных рис. 2, б видно, что скорость образования полимера (выход непереосажденного полимера) незначительно увеличивается под действием ТЭБАХ. По характеру кривой 1 можно полагать, что положительное действие ТЭБАХ заключается в образовании высокомолекулярных цепей полимера за счет взаимодействия олигомеров. Существование такого взаимодействия подтверждается данными таблицы. Добавление к водной фазе небольшого количества ТЭА и ТЭБАХ увеличивает молекулярный вес на 300%, добавление таких же количеств ТЭОДАХ — на 200%. Положительное действие указанных соединений наблюдается только в случае присутствия в водной фазе щелочи [5].

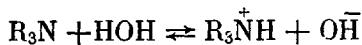
Сопоставляя кривые на рис. 1, а — в, можно видеть, что количество, ТЭА, ТЭБАХ и ТЭОДАХ, при котором получаются оптимальные результаты, связано не с концентрацией реагирующих компонентов, а с объемом водной фазы или с величиной межфазной поверхности, которая не зависит от концентрации мономеров.

Роль ТЭА, как поверхностно-активного вещества, незначительна, хотя он и образует молекулярный слой на поверхности воды [6]. ТЭБАХ и осо-

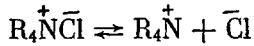
бенно ТЭОДАХ являются сильными поверхностно-активными веществами, поэтому они в значительной степени тормозят доступ фосгена к реакционной зоне и сильно увеличивают скорость растворения полимера в органической фазе вследствие хорошей смачиваемости органической фазой. В присутствии ТЭБАХ реакционная смесь в течение 2–3 сек. расслаивается, образуя прозрачный слой водной фазы и раствор полимера в метиленхлориде, т. е. за короткий период времени полимер полностью растворяется в метиленхлориде, независимо от длительности перемешивания в интервале 1–60 мин.

В присутствии ТЭА или в отсутствие его расслаивание на прозрачные слои происходит очень медленно (30–45 мин.), поэтому в этом случае водная фаза всегда содержит некоторое количество мелкодисперсного полимера. Применение ТЭБАХ способствует растворению образующегося поликарбоната. Так, при применении бензола при концентрации растворов реагирующих веществ 0,7 моль/л после окончания реакции полимер получается в виде белой сухой твердой массы, т. е. в этих условиях полимер даже не набухает, хотя имеет низкий молекулярный вес (6 600). В тех же условиях, но в присутствии ТЭОДАХ, полимер получается в набухшем состоянии.

При растворении ТЭА, ТЭБАХ и ТЭОДАХ образуются ионы по схеме:



и



Влияние ТЭА, ТЭБАХ и ТЭОДАХ на молекулярный вес поликарбоната

Присутствие щелочи или кислоты в водной фазе	Концентрация щелочи или кислоты, моль/л	Присутствие ТЭА, ТЭБАХ, ТЭОДАХ в водной фазе	Количество ТЭА, ТЭБАХ, ТЭОДАХ		Мол. вес
			% от водной фазы	моль % от количества диана	
—	—	—	—	—	6 600
NaOH	0,20	—	—	—	9 200
NaOH	0,20	ТЭА	0,0912	4,60	30 800
NaOH	0,20	ТЭОДАХ	0,0912	1,20	17 100
NaOH	0,20	ТЭБАХ	0,0912	2,00	27 800
—	—	То же	0,0912	2,00	6 450
HCl	0,20	»	0,0912	2,00	6 400
NaHCO ₃	0,20	»	0,0912	2,00	7 500

Катионы образуют с феноксидными ионами растущей макромолекулы соли

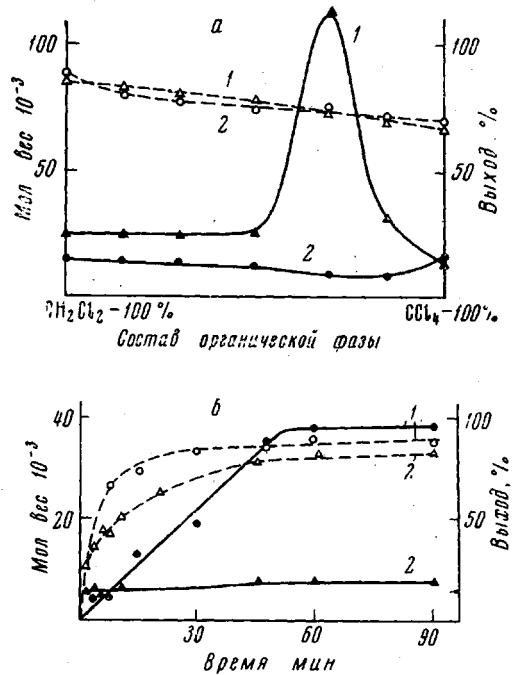
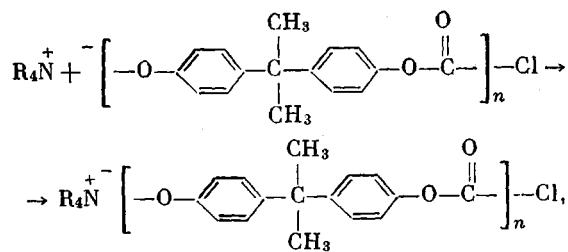
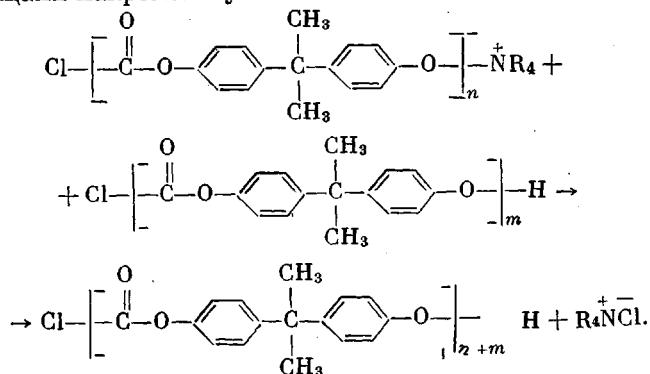


Рис. 2. Влияние состава органической фазы (а) и продолжительности опыта (б) на ход реакции межфазной поликонденсации: 1 – без ТЭБАХ; 2 – в присутствии 0,0684 г ТЭБАХ/100 мл H₂O (а) и 0,0912 г ТЭБАХ/100 мл H₂O



хорошо растворяющиеся в органической фазе и реагирующие с хлорангидридными концами макромолекул:



Таким образом, рост макромолекулярных цепей происходит не только на поверхности раздела двух фаз или вблизи нее, но и в глубине органической фазы, т. е. скорость роста молекулярной цепи полимера увеличивается при постоянной скорости гидролиза хлорангидридной группы растущей макромолекулы.

Аналогично образованию четвертичных аммониевых солей диана проходит взаимодействие высокоосновных анионитов, полученных из четвертичных аммониевых соединений с фенолами [7]. Отсюда становится понятным, что такие третичные амины, как ДЭА и ДБА, не растворяющиеся в щелочи и не образующие четвертичных солей аммония с феноксидными ионами, не оказывают влияния на процесс получения поликарбонатов. Другие третичные амины и четвертичные аммониевые основания сильнее действуют в том случае, если они вводятся в водную фазу, так как при введении указанных соединений в органическую фазу катионы образуются лишь после диффузии третичных аминов и четвертичных аммониевых соединений в водную фазу, т. е. они начинают действовать позднее. Далее, третичные амины и четвертичные аммониевые соединения действуют значительно слабее при применении органической фазы, не растворяющей полимер (четыреххлористый углерод, *n*-гептан), по сравнению с тем, когда полимер растворяется в органической фазе (бензол, метиленхлорид), т. е. ТЭА, ТЭБАХ, и ТЭОДАХ свое положительное влияние проявляют в органической фазе. Поэтому под влиянием третичных аминов и четвертичных аммониевых соединений быстрее растут цепи растворенного полимера.

Выводы

- Исследовано влияние триэтиламина, диэтиланилина, триэтилбензиламмонийхлорида и триэтилоктадециламмонийхлорида на реакцию получения поликарбоната из 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и фосгена на поверхности раздела фаз при применении в качестве органической фазы *n*-гептана, четыреххлористого углерода, бензола и метиленхлорида.
- Установлено, что рост макромолекулярной цепи происходит не только

на поверхности раздела фаз или вблизи нее, но и в глубине органической фазы.

3. Установлено, что третичные амины и четвертичные аммониевые основания оказывают влияние на реакцию поликонденсации на поверхности раздела фаз не только как поверхностно-активные вещества катионного типа, но и как катализаторы процесса.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
24 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633, 1956.
2. A. Conix, Industr. and Engng Chem., 51, 147, 1959.
3. О. В. Смирнова, Э. Хорват, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 6, 594, 1964.
4. О. В. Смирнова, Э. Хорват, И. П. Лосев, И. Б. Асташева, Высокомолек. соед., 6, 463, 1964.
5. А. Шварц, Дж. Перри, Дж. Берч, Поверхностно-активные вещества и моющие вещества. Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 80.
6. J. W. Voetenbach, H. Edelhäuser, Monats., 84, 384, 1953.
7. В. Буман, Сб. Ионный обмен, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 71.

EFFECTS OF TERTIARY AMINES AND QUATERNARY AMMONIUM SALTS ON INTERPHASIAL POLYCONDENSATION OF 2,2-DI-(4-HYDROXYPHENYL) PROPANE AND PHOSGENE

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

Summary

Effects of triethylamine, diethylaniline, dibenzylaniline, tribenzylammoniumchloride and triethyloctadecylammoniumchloride on rising of polycarbonate on the basis of 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)propane and phosgene have been studied. The polymer molecular weight is increased with length of alkyl radicals in the amines and salts, thus the latter act as surface active agents. Growth of molecular weight occurs not only on the interphase but also inside the organic phase, therefore the propagation rate is increased at constants rate of hydrolysis of the growing molecule. The mechanism of the action of the tertiary amines and ammonium salts has been proposed.