

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1969

Том (A) XI

№ 5

УДК 541.64:678.674

О ВЛИЯНИИ ТРИЭТИЛАМИНА НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА  
ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ДИФЕНОЛОВ  
ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО РЯДА МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ  
НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ

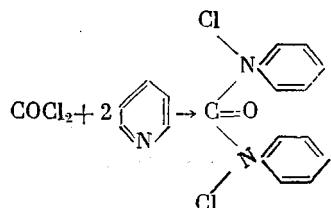
*О. Г. Фортунатов, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова*

Как известно, поликарбонаты могут быть получены методом поликонденсации на поверхности раздела фаз взаимодействием фосгена с натриевыми солями дифенолов в присутствии небольших добавок третичных аминов в качестве катализатора реакции. Фосген при этом вводят в органическую фазу, а в водной фазе находится щелочной раствор дифенола и оптимальный избыток щелочи, необходимый для получения поликарбоната с максимальным молекулярным весом. Таким образом, в процессе получения поликарбонатов методом поликонденсации на поверхности раздела фаз участвуют четыре основных компонента: фосген, дифенол, едкий натр и катализатор (триэтиламин). Процесс получения поликарбонатов будет определяться соотношением скоростей реакций двух основных типов: реакций, приводящих к росту макромолекуларной цепи, и реакций, в результате которых рост цепи прекращается. Не останавливаясь на влиянии факторов, определяющих оптимальные условия проведения поликонденсации (влияние соотношения компонентов реакции, влияние избытка одного из компонентов и т. д.), изложенных нами ранее [1—3], в данной работе мы попытались рассмотреть процессы, лимитирующие рост полимерной цепи и способствующие этому росту.

**Обсуждение результатов**

Как отмечалось многими исследователями, для получения поликарбонатов оптимального молекулярного веса необходим избыток щелочи; количество щелочи иногда составляет 200% и более от теоретически необходимого. Как нами уже указывалось ранее [2, 3], оптимальное количество щелочи при получении поликарбонатов на основе дифенолов трифенилметанового ряда не зависит от концентрации дифенола в системе и определяется лишь строением дифенола. Так, для ди-(4-оксифенил)-фенилметана это количество составляло 180% [1], для ди-(4-окси-3-метилфенил)фенилметана, ди-(4-оксифенил)метилфенилметана и ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметана — 200% от теоретически необходимого. Естественно, что такой большой избыток щелочи не может не привести к увеличению степени гидролиза фосгена и выводу последнего из сферы реакции, что прежде всего, приведет к уменьшению молекулярного веса поликарбоната вследствие нарушения соотношения компонентов реакции, приводящей к образованию поликарбоната. Как нами было показано в [2, 3], увеличение содержания щелочи в системе вызывает сдвиг максимального значения характеристической вязкости образующегося поликарбоната в сторону повышенной концентрации фосгена и зависимость по-

следней от количества щелочи имеет линейный характер. Кроме того, фосген расходуется не только на образование поликарбоната и в результате гидролиза, но и вследствие взаимодействия с третичным амином, применяющимся в качестве катализатора. Из литературных данных известно, что фосген может реагировать с третичными аминами и этот процесс протекает через образование комплекса третичного амина с фосгеном, который затем разлагается на хлористый алкил и карбаминоилхлорид. Аналогичная реакция происходит и с пиридином [4]:



В присутствии следов воды такой комплекс разлагается с выделением  $\text{CO}_2$  и образованием хлоргидрата пиридина. В работах Ластовского и других исследователей указывается на ступенчатый характер этого процесса [5—7]. Реакция триэтиламина с фосгеном протекает при комнатной температуре с большой скоростью и приводит к образованию трех типов комплексов [8]:  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{COCl}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot2\text{COCl}_2$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{COCl}_2$ . Было показано, что разложение этих комплексов может происходить по двум направлениям [8]:



Реакция (1) приводит к разложению фосгена и образованию N,N-диэтилкарбаминоилхлорида и хлористого этила. Авторами была вычислена константа скорости реакции при различных температурах и найдена энергия активации процесса разложения комплекса триэтиламина с фосгеном  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{COCl}_2$ , которая составляет 20,6 ккал/моль; при комнатной температуре разложение такого комплекса происходит за несколько минут.

Совершенно очевидно, что этот процесс разложения фосгена в результате взаимодействия с триэтиламином (ТЭА) может происходить и при проведении реакции получения поликарбонатов на поверхности раздела фаз. Если такое разложение фосгена при синтезе поликарбонатов имеет место, то введение ТЭА в органическую фазу должно оказать сильное влияние на характеристическую вязкость синтезируемого поликарбоната, вызывая уменьшение последней. Для проверки этого предположения нами был поставлен ряд опытов на примере получения поликарбоната из ди-(4-оксифенил)метилфенилметана (ДОМФ). Ранее [3] нами были определены оптимальные условия проведения процесса фосгенирования ДОМФ, и выяснение влияния добавок ТЭА на течение реакции производилось при условиях, соответствующих образованию поликарбоната с наибольшей характеристической вязкостью ( $[\eta] = 1,1$ ). Было найдено, что введение ТЭА в органическую фазу в количестве от 0,5 до 10 вес.% приводит к понижению характеристической вязкости. Если при введении ТЭА в водную фазу характеристическая вязкость составляла 1,1, то при добавлении ТЭА в органическую фазу она уменьшается до 0,2 (т. е. более, чем в 5 раз).

В целях уменьшения гидролизующего действия щелочи нами был проведен ряд опытов с изменением избытка  $\text{NaOH}$  в сторону уменьшения последнего (от 200 до 120% от теоретически необходимого количества). Как следует из рис. 1, уменьшение количества щелочи более чем в 1,5 раза не вызывает увеличения характеристической вязкости, что позволяет отбросить в данном случае предположение о более сильном гидролизующем

действии  $\text{NaOH}$ . Данные, представленные на рис. 1, были получены для диапазона концентраций реагирующих веществ от 0,1 до 0,6 моль/л, что также позволяет судить о том, что в данном случае концентрация компонентов реакции не играет определяющей роли.

Из рис. 2 следует, что увеличение добавки ТЭА в органическую фазу требует увеличения содержания фосгена в системе, но и в этом случае максимальная характеристическая вязкость образующегося поликарбоната не поднимается выше 0,2 и очень резко понижается для всех концент-

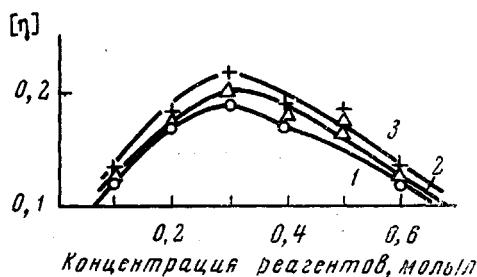


Рис. 1. Зависимость  $[\eta]$  полимера от концентрации реагентов при введении ТЭА в органическую фазу и количества  $\text{NaOH}$  от теоретически необходимого:  
1 — 160, 2 — 180, 3 — 200 %

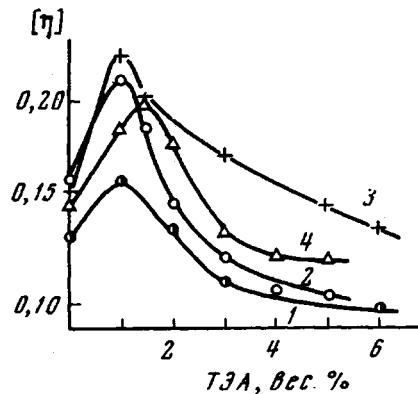
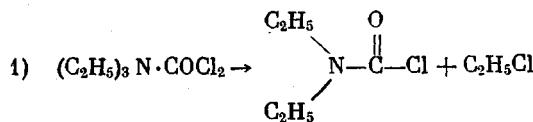


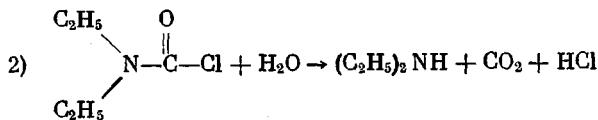
Рис. 2. Зависимость  $[\eta]$  от количества ТЭА при концентрации фосгена в системе (моль/л):  
1 — 0,4, 2 — 0,5, 3 — 0,6, 4 — 0,7 ТЭА вводили в органическую фазу

раций фосгена при увеличении содержания ТЭА в органической фазе выше оптимального. Очевидно, это может быть объяснено тем фактом, что скорость реакции разложения фосгена триэтиламином соизмерима или несколько меньше скорости реакций, приводящих к образованию поликарбоната. В противном случае образования последнего не наблюдалось бы.

Приведенные данные показывают, что реакция разложения фосгена ТЭА, описанная в [8], справедлива и для случая получения поликарбонатов на поверхности раздела фаз. При попадании ТЭА в органическую фазу последний образует с фосгеном комплекс, который при комнатной температуре легко распадается с образованием  $N,N$ -диэтилкарбамиоилхлорида:



В присутствии воды последний легко распадается:



Очевидно, что вышеприведенная реакция имеет место и в случае введения ТЭА в водную фазу, хотя и в меньшей степени, поскольку в данном случае сильнее проявляется катализитическое действие ТЭА на процесс образования поликарбоната с максимальной характеристической вязкостью. Исходя из приведенных выше данных, можно предположить, что и в этом случае разложение фосгена триэтиламином прежде всего скажет-

ся на уменьшении значения характеристической вязкости с увеличением содержания ТЭА в системе. Последнее хорошо подтверждается рис. 3 и 4.

Как следует из рис. 3, оптимальное количество ТЭА, введенного в водную фазу, составляет 1% от веса дифенола. Увеличение количества ТЭА

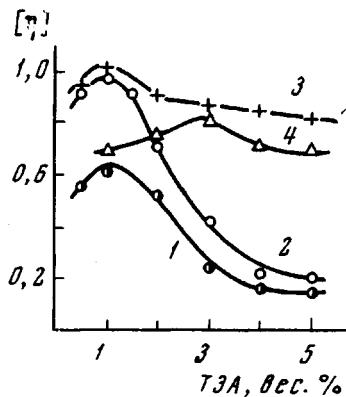


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  от количества ТЭА в водной фазе при концентрации фосгена (моль/л): 1 — 0,4; 2 — 0,5; 3 — 0,6; 4 — 0,7

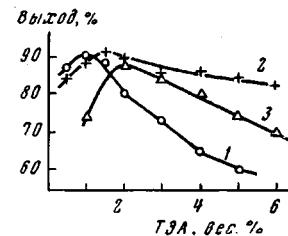


Рис. 4. Зависимость выхода поликарбоната от количества ТЭА в водной фазе при концентрации фосгена (моль/л): 1 — 0,5; 2 — 0,6; 3 — 0,7

до 6% вызывает резкое понижение характеристической вязкости поликарбоната и требует для поддержания ее максимального значения увеличения концентрации фосгена, т. е. компонента, который выводится из сферы реакции в результате разложения. Этот факт также подтверждается зависимостью выхода полимера от количества ТЭА (рис. 4).

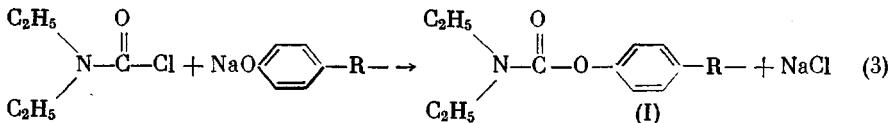
Приведенные выше данные объясняют, почему количество ТЭА, применяемого в качестве катализатора при получении поликарбонатов на поверхности раздела фаз, не должно превышать некоторого оптимального значения.

Таким образом, можно выделить следующие основные реакции, приводящие к выводу фосгена из сферы реакции и обрыву растущей цепи:

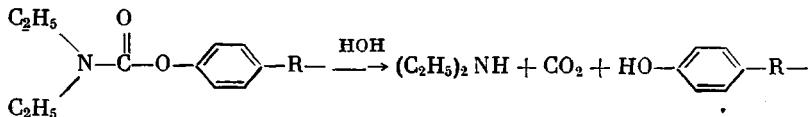
1) гидролиз фосгена в воднощелочной среде;

2) образование комплекса ТЭА с фосгеном и распад этого комплекса с разложением фосгена;

3) N,N-диэтилкарбаминоилхлорид, образующийся при распаде комплекса ТЭА с фосгеном, может также играть роль регулятора цепи, обрывая растущую цепь:



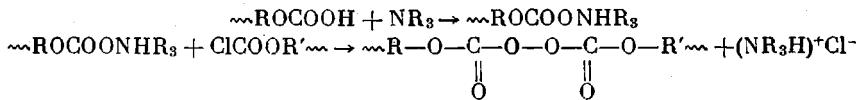
Под действием воды продукт (3) распадается с образованием ароматической OH-группы:



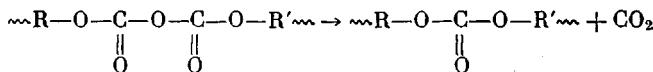
Обращает на себя внимание тот факт, что оптимальное количество ТЭА, применяемого в качестве катализатора реакции при получении поликарбонатов на поверхности раздела фаз, составляет 1% от веса дифенолов. Это значение не меняется при применении дифенолов различного строения.

ния [1—3, 9], а определяется только их содержанием в системе. Это постоянство значения оптимального количества ТЭА подтверждается также другими исследователями, получавшими поликарбонаты на поверхности раздела фаз. Следовательно, абсолютное количество ТЭА должно возрастать пропорционально увеличению молекулярного веса дифенолов и их концентрации в системе. В этом случае, как было показано выше, будет наблюдаться уменьшение молекулярного веса в результате увеличения доли реакций, приводящих к разложению фосгена и прекращению роста цепи вследствие образования концевых фенольных групп. Увеличение абсолютного количества ТЭА в системе требует, при прочих равных условиях, увеличения концентрации фосгена в системе и, таким образом, с увеличением молекулярного веса исходного дифенола оптимальное значение концентрации фосгена должно увеличиваться. Однако в силу ряда причин этого не происходит. Как отмечалось нами ранее в [1—3], при нахождении оптимальных условий в случае синтеза поликарбонатов на основе дифенолов трифенилметанового ряда оптимальным соотношением дифенол : фосген является равномолярное.

Как было найдено в [9], ТЭА в ходе реакции образования поликарбоната реагирует с карбоксильными группами олигомеров и полимеров, образовавшихся в результате гидролиза концевых хлорформиатных групп, давая соли, реагирующие затем с негидролизовавшимися хлороформиатными группами, что приводит к росту полимерной цепи:



Образовавшаяся ангидридо-эфирная группа угольной кислоты стабилизируется, превращаясь в эфирную группу с элиминированием  $\text{CO}_2$ :



Очевидно, что приведенные выше реакции могут происходить на более поздних стадиях превращения, когда в реакции участвуют не исходные вещества, а образовавшиеся из них олигомеры и полимеры. Однако, как это было отмечено еще Шнеллом, скорость реакции образования поликарбонатов на поверхности раздела фаз равна или приближается к скоростям реакций ионного типа. В таком случае представляется совершенно неясным действие ТЭА в начальный момент реакции.

Таблица 1

Растворимость дифенолов в различных растворителях в присутствии триэтиламина \*

Дифенол	Растворитель **	В присутствии ТЭА
Ди-(4-оксифенил)фенилметан	Вода $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $\text{CCl}_4$ Бензол	Набухает р р р
Ди-(4-окси-3-метилфенил)фенилметан	Вода $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $\text{CCl}_4$ Бензол	Набухает лр р лр
Ди-(4-оксифенил)метилфенилметан	Вода $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $\text{CCl}_4$ Бензол	Набухает лр лр р
Ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметан	Вода $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $\text{CCl}_4$ Бензол	Набухает лр лр лр
1,1-Ди-(4-оксифенил)-циклогексан	Вода $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ $\text{CCl}_4$ Бензол	Набухает лр лр лр

\* р — растворяется, лр — легко растворяется.

\*\* В отсутствии ТЭА в указанных растворителях дифенолы не растворяются.

Нами было замечено, что дифенолы трифенилметанового ряда, не растворяющиеся в таких органических растворителях как бензоль, четыреххлористый углерод и метиленхлорид, легко растворяются в последних в присутствии небольших количеств ТЭА и полностью переходят в раствор при мольном соотношении ТЭА : дифенол, равном 1 : 1 (табл. 1). Мы предположили, что наблюдаемое резкое увеличение растворимости дифенолов связано с образованием последними комплекса с ТЭА. Из литературных данных известно, что подобное образование комплексов возможно; так,

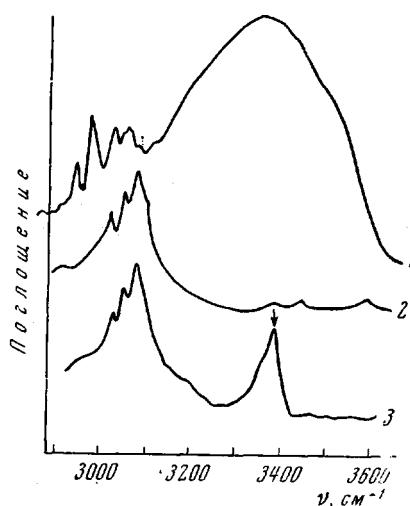


Рис. 5. ИК-спектр комплекса ДОМФ и ТЭА в мольном соотношении 1 : 1:  
1 — спектр ДОМФ в ацетоне; 2 — спектр ТЭА в бензоле; 3 — спектр ДОМФ + ТЭА в бензоле

изучено большое количество соединений, образующихся в результате возникновения водородных связей, в том числе соединений фенола с фосфороганическими и азотсодержащими соединениями, такими как триэтаноламин, трипропиламин, N-диэтиламин, пиридин [14—16]. Представляло большой интерес выяснить возможность образования подобных комплексов ТЭА с дифенолами ряда трифенилметана, ранее никем не наблюдавшихся, и попытаться выделить их, если они образуются. Для обнаружения образования подобных комплексов нами был использован метод ИК-спектроскопии.

В случае образования комплекса должна была появиться полоса поглощения, соответствующая колебаниям водородной связи  $\text{---N} \dots \text{H} \text{---}$  в области 3300—3500  $\text{cm}^{-1}$  [17]. В качестве растворителя был выбран бензол, не образующий комплексов с ТЭА и прозрачный в этой области частот.

Как следует из рис. 5, в области 3390  $\text{cm}^{-1}$  в присутствии ТЭА появляется отчетливый пик, соответствующий частоте колебаний водородной связи  $\text{---N} \dots \text{H} \text{---}$  (спектр 3, рис. 5), и исчезает размытый пик в области 3300—3600  $\text{cm}^{-1}$ , характерный для внутримолекулярной водородной связи гидроксильных групп дифенола, свободного от ТЭА (спектр 1), в то время как ТЭА является для этой области частот прозрачным. Подобная картина, приведенная нами для системы ДОМФ — ТЭА, наблюдается и для остальных дифенолов трифенилметанового ряда ди-(4-оксифенил)фенилметана, ди-(4-окси-3-метилфенил)фенилметана, ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенилметана при мольном соотношении ТЭА : дифенол, равном 2 : 1.

для смеси пиридина — фенол аналогичное явление впервые наблюдал Бромлей [10]. Более поздними работами был установлен состав такого комплекса, который отвечал мольному соотношению фенол : пиридин, равному 2 : 1 [11], а для производных фенола и пиридина возможно образование комплекса лишь при мольном соотношении 1 : 1 [12]. В настоящее время образование комплекса фенол — пиридина рассматривается с точки зрения образования водородной связи [13]. В качестве центра при соединения основания к молекуле фенола служит OH-группа. У производных фенола величина положительного заряда атома водорода OH-группы возрастает по сравнению с незамещенными фенолами, благодаря чему возможно образование соединений лишь при мольном соотношении исходных компонентов 1 : 1. То же явление характерно и для замещенных пиридиниевых оснований. С помощью ИК-спектроскопии

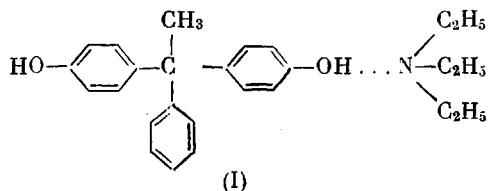
Таблица 2

## Характеристика комплексов дифенолов с триэтиламином

Дифенол	Т. пл. дифенола, °C	Т. пл. комплекса, °C	Элементарный состав, % *			Примечание
			C	H	N	
Ди-(4-оксифенил)-фенилметан	160—160,5	71—72	81,03; 81,00 (79,5)	7,44; 7,64 (8,24)	2,93; 3,11 (3,72)	Выделен из смеси бензол—гептана (2:1)
ДОМФ	186—187	116,5—117	79,80; 80,45 (79,80)	8,85; 8,87 (8,44)	3,70; 3,85 (3,58)	Выделен из бензола
1,1-Ди-(4-оксифенил)циклогексан	186—187	171—172	77,75; 78,05 (78,00)	9,42; 9,38 (9,48)	3,29; 3,30 (3,80)	Выделен из смеси бензол—гептана (1:2)

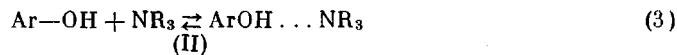
\* В скобках — вычисленное значение.

Из насыщенных растворов ТЭА и дифенолов, взятых в мольном соотношении 2:1, нами были выделены и охарактеризованы по ИК-спектрам, элементарному составу и температуре плавления комплексы дифенолов с ТЭА, свойства которых представлены в табл. 2. Исходя из приведенных выше ИК-спектров и данных табл. 2, можно предположить существование комплекса дифенол — ТЭА, содержащего компоненты в мольном соотношении 1:1. Последнее хорошо подтверждается данными элементарного анализа (табл. 2). В этом случае формулу комплекса можно представить в виде:

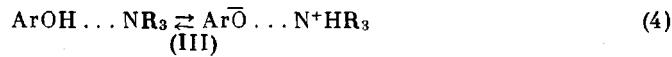


Образование комплекса подобной структуры должно существенно изменить взаимодействие дифенола с растворителем, что подтверждается данными табл. 1 об увеличении растворимости дифенолов в органических растворителях в присутствии ТЭА.

Как отмечается некоторыми исследователями, в аprotонных растворителях с высокой диэлектрической постоянной (типа дихлорэтана) монофенолы могут взаимодействовать с ТЭА с образованием комплексов. Так, для растворов *n*-нитрофенола и ТЭА в дихлорэтане было обнаружено, что вышеуказанное взаимодействие ТЭА и фенола приводит к образованию комплексов нескольких типов [18]; первый тип комплекса относится к образованию ассоциата за счет собственно водородной связи:

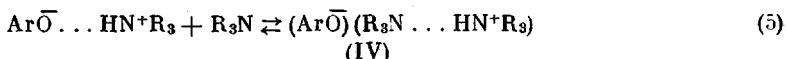


Кроме того, как отмечается в [18], участие протона гидроксильной группы *n*-нитрофенола во взаимодействии приводит к образованию ионной пары с участием протона:



При избытке ТЭА по отношению к фенолу ассоциация молекул амина с ионной парой (4) приводит к образованию комплекса. Этот тип комплекс-

са может быть образован ион-водородной связью ионной пары, в которой молекула амина играет роль акцептора протона и в которой нет никакой водородной связи между анионом и катионом.



Сопоставление констант равновесия комплексов (3) — (5), приведенных в [18], убедительно показывает, что наибольшей устойчивостью обладает комплекс, отвечающий реакции (3), а поэтому при участии комплексов различных типов в реакции межфазной поликонденсации наибольшая степень участия придется на долю комплекса с водородной связью. Для случая синтеза поликарбонатов на поверхности раздела фаз образование комплекса ТЭА с дифенолом будет способствовать переходу гидроксильной формы дифенола в органическую fazу, в которой растворен фосген. Поэтому встает вопрос о возможности реакции фосгена с подобным комплексом, поскольку в многочисленных литературных данных отмечается невозможность непосредственного получения поликарбонатов в условиях межфазной поликонденсации из фосгена и дифенола, минуя феноксидную форму последнего. Для исследования условий протекания такой реакции на примере комплекса ДОМФ с ТЭА и фосгена в качестве растворителей,

моделирующих органическую fazу, были выбраны бензол, метиленхлорид и четыреххлористый углерод, как наиболее часто применяемые в качестве органической fazы в реакциях межфазной конденсации. Реакцию проводили при условиях, являющихся оптимальными для синтеза поликарбоната на основе ДОМФ на поверхности раздела faz и описанных нами ранее [2, 3].

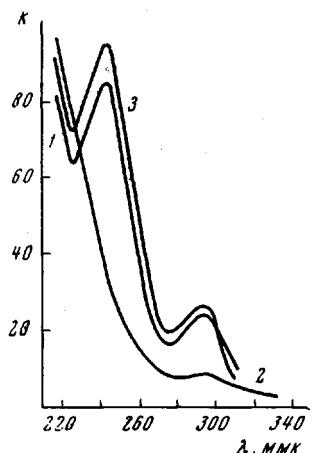
Как следует из данных, приведенных в табл. 3, образование поликарбоната с достаточно высокой характеристической вязкостью отмечалось во всех случаях реакции фосгена с комплексом в среде органического растворителя. Для более полного выяснения возможности получения поликарбоната из комплекса I и фосгена мы проводили реакцию поликонденсации и на поверхности раздела faz органический растворитель — вода в отсутствие щелочи; комплекс I вводили в этом случае в водную fazу. Как следует из данных табл. 3, образование поликарбоната отмечено и в этом случае. Последнее свидетельствует о том, что ТЭА играет существенную роль в реакции синтеза поликарбонатов на поверхности раздела faz, позволяя

Рис. 6. УФ-спектр ДОМФ, ТЭА и их смеси в воде в присутствии 200 вес.% NaOH:

1 — ДОМФ + NaOH; 2 — ТЭА + NaOH; 3 — ДОМФ + NaOH + ТЭА

синтезировать последние в отсутствие щелочи, т. е. минуя феноксидную форму дифенола. Возможное образование комплексов типа III и особенно IV между ДОМФ и ТЭА должно сильно сказаться на прочности связи протона с кислородом гидроксильной группы, уменьшая эту прочность. В этом случае скорость реакции образования поликарбоната на основе комплексов III и IV и фосгена должна быть соизмеримой со скоростью образования поликарбоната из фосгена и щелочных растворов ДОМФ, т. е. реакция образования поликарбоната в условиях межфазной поликонденсации должна протекать и в отсутствие щелочи, что подтверждается данными табл. 3.

Аналогичные результаты получены и в случае реакции фосгена со смесью дифенол + ТЭА в мольном соотношении 1 : 1 в условиях, приведенных в табл. 3. Для подтверждения взаимодействия фосгена с гидроксильной формой дифенола в присутствии ТЭА была проведена модель-



ная реакция получения дифенилкарбоната из фенола и фосгена при мольном соотношении ТЭА: фенол, равном 1:1, и при применении в качестве растворителя бензола. Реакцию, как и описанные выше, проводили при перемешивании и 20°. Был получен белый продукт, который после очистки имел т. пл. 79°; его элементарный состав соответствовал рассчитанному для дифенилкарбоната.

Возможность получения поликарбоната реакцией фосгена в инертном растворителе с дифенолом в присутствии стехиометрических количеств

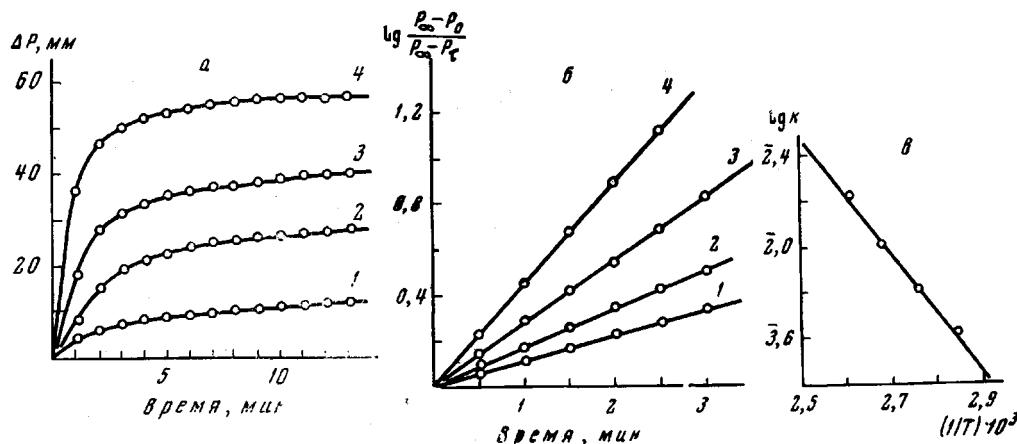


Рис. 7. Исследование кинетической устойчивости (а), определение порядка (б) и энергии активации (в) реакции разложения комплекса ди-(4-оксифенил)фенилметана и ТЭА:

1 — 80, 2 — 90, 3 — 100, 4 — 110°

третичных органических оснований для случая 2,2-ди-4-оксифенил пропана подтверждается также в [19].

Как уже упоминалось выше, реакция синтеза поликарбонатов на поверхности раздела фаз проводится в присутствии избытка щелочи, переводящей дифенол в феноксидную форму, обладающую высокой реакционной способностью. Образование комплекса последней с ТЭА за счет водородной связи исключается, но остается возможность образования комплекса в растворе в результате контактного переноса заряда с образованием связи координационного типа. Для проверки существования такой возможности были сняты спектры в УФ-области дифенолята ДОМФ и его смеси с равномолярным количеством ТЭА с использованием воды в качестве растворителя. Условия моделировались аналогично найденным ра-

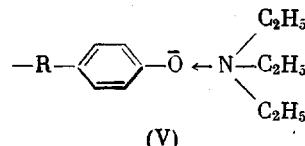
Таблица 3

Синтез поликарбоната на основе комплекса ДОМФ и ТЭА в отсутствие щелочи

Растворитель	Наличие границы раздела фаз	Образование полимера	[η], дл/г	Выход, %	Растворитель	Наличие границы раздела фаз	Образование полимера	[η], дл/г	Выход, %
Бензол	нет	да	0,34	54	Бензол — вода	да	да	0,06	31
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	нет	да	0,42	68	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> — вода	да	да	0,12	42
CCl <sub>4</sub>	нет	да	0,38	62	CCl <sub>4</sub> — вода	да	да	0,08	31

П р и м е ч а н и е. Все опыты проводили при скомпл = 0,25 моль/л; cCOCl<sub>2</sub> = 0,3 моль/л n = 2880 об/мин; соотношение водной и органической фаз по объему 1:1.

нее для водной фазы [2]. В случае образования комплекса структуры



следовало ожидать появления нового пика или смещения максимума интенсивности полос поглощения системы дифенолят — ТЭА в зависимости от концентрации ТЭА при их общей концентрации 0,005 моль/л (рис. 6). Как

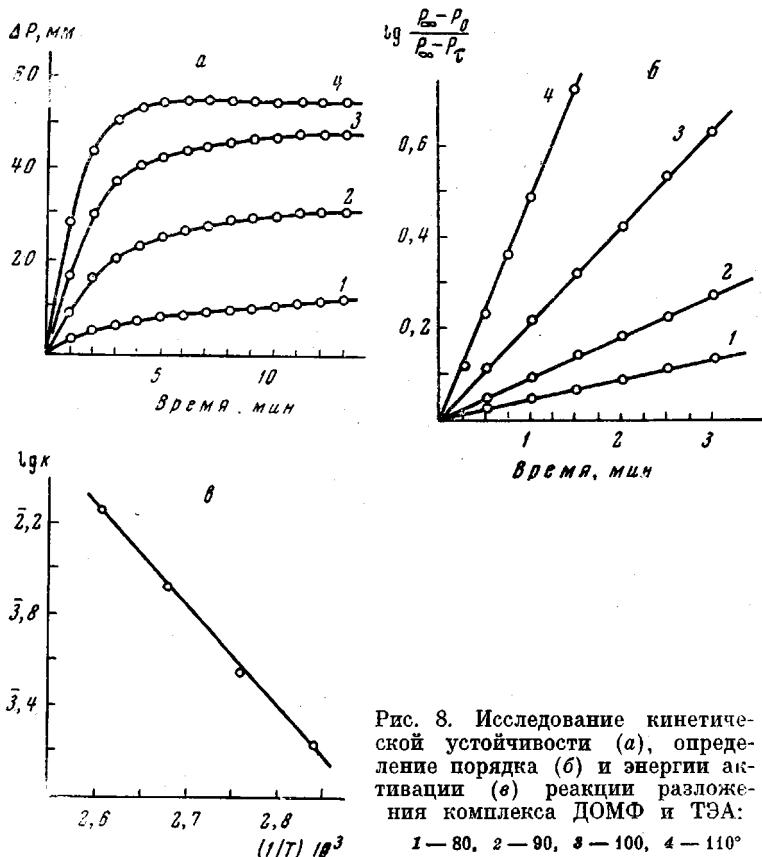


Рис. 8. Исследование кинетической устойчивости (а), определение порядка (б) и энергии активации (в) реакции разложения комплекса ДОМФ и ТЭА:  
1 — 80, 2 — 90, 3 — 100, 4 — 110°

следует из кривых интенсивностей поглощения 1—3 (рис. 6), высказанное выше предположение не подтверждается, что позволяет судить о наличии в системе поликонденсации на поверхности раздела фаз только комплекса структуры I.

В связи с приведенными выше данными о возможности синтеза поликарбонатов непосредственно в среде органического растворителя на основе комплекса I, представляет особый интерес оценка устойчивости подобных комплексов и ее зависимость от строения исходных дифенолов. Мы попытались определить энергию активации процесса разложения подобных комплексов манометрическим методом. Исследования проводили при предварительном вакуумировании системы до  $10^{-2}$  мм и термостатировании колбы, в которую помещали навеску исследуемого комплекса. Интервал температур, при которых производили изучение разложения комплексов, составлял  $70-110 \pm 0,5^\circ$ .

Из данных, приведенных в табл. 4 и на рис. 7—9, полученных при исследовании устойчивости комплексов ТЭА с дифенолами на основе

1,1-ди-(1-оксифенил)циклогексана, ди-(4-оксифенил)-фенилметана и ДОМФ следует, что разложение комплексов подчиняется закономерностям реакции первого порядка и что наибольшей устойчивостью обладает комплекс на основе ДОМФ, энергия активации разложения которого составляет 18,3 ккал/моль. Как следует из принципа линейности свободных энергий [20], логарифм константы равновесия пропорционален свободной энергии реакции. Руководствуясь этим принципом, мы попытались графически выразить зависимость между энергией активации разложения комплекса и логарифмом константы ионизации, определяемой строением исходного

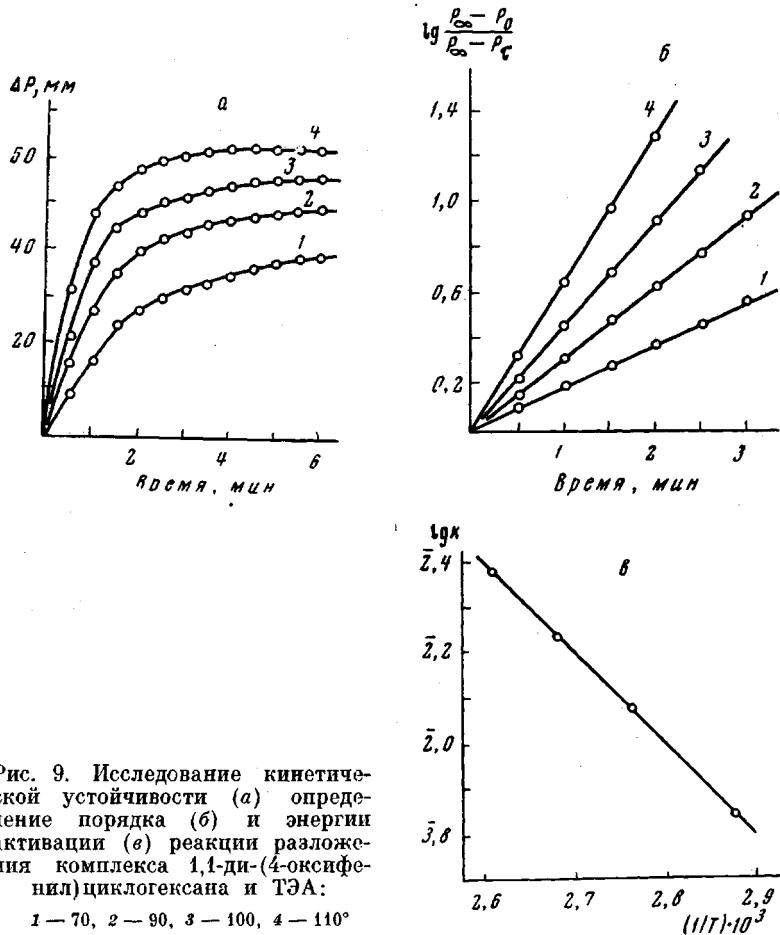
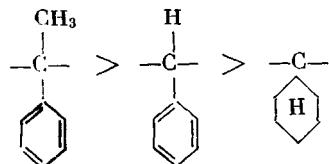


Рис. 9. Исследование кинетической устойчивости (а) определение порядка (б) и энергии активации (в) реакции разложения комплекса 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогексана и ТЭА:  
1 — 70, 2 — 90, 3 — 100, 4 — 110°

дифенола. Как следует из рис. 10, представляющего собой графическое выражение зависимости устойчивости комплекса от строения исходного дифенола, наибольшей устойчивостью обладает комплекс ТЭА с дифенолом, константа ионизации которого является наибольшей, а  $pK_a$ , соответственно, минимальной.

Исходя из этих данных, полученные комплексы по устойчивости можно расположить в следующем порядке, в зависимости от природы заместителя у центрального углеродного атома:



Константа ионизации исходных дифенолов увеличивается в обратном порядке. На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что, очевидно, введение электронодонорного метильного заместителя у

центрального углеродного атома дифенола увеличивает за счет эффекта сопряжения электронную плотность у кислородного атома гидроксильной группы, в результате чего увеличивается электроположительность атома водорода, входящего в последнюю, и устойчивость водородной связи с атомом азота ТЭА увеличивается, что приводит к повышению устойчивости (энергии активации разложения) комплекса. Как видно из приведенных выше данных, энергия активации распада комплексов, в зависимости от строения комплекса, лежит в интервале значений от 9,4 до 18,3 ккал/моль.

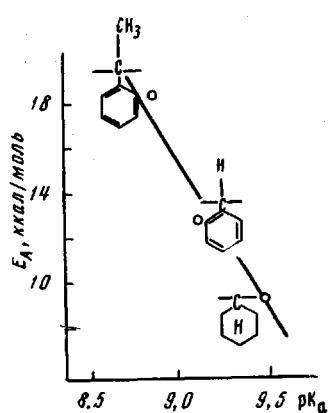


Рис. 10. Зависимость энергии активации разложения комплексов ТЭА с дифенолами от константы ионизации исходного дифенола

образуя в качестве промежуточного соединения комплекс ТЭА с дифенолом, степень участия которого в образовании поликарбонатной цепи можно представить следующим образом.

1. ТЭА образует с дифенолом или гидроксильной группой олигомера

Таблица 4

Кинетическая устойчивость комплексов ТЭА с дифенолами  
(мольное соотношение 1 : 1)

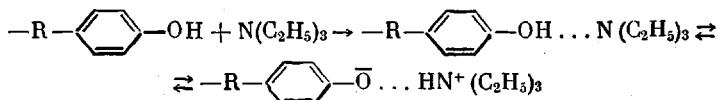
Ди-(4-оксифенил)фенилметан *			ДОМФ **			1,4-Ди-(4-оксифенил)цилогексан ***		
температура, °C	время, мин.	константа скорости $k \cdot 10^3$ , сек $^{-1}$	температура, °C	время, мин.	константа скорости $k \cdot 10^3$ , сек $^{-1}$	температура, °C	время, мин.	константа скорости $k \cdot 10^3$ , сек $^{-1}$
80	1,0	4,2	80	1,0	1,7	70	1,0	7,3
	1,5	4,2		1,5	1,7		1,5	7,3
	2,0	4,1		2,0	1,7		2,0	7,3
	2,5	4,2		2,5	1,7		2,5	7,3
	3,0	4,1		3,0	1,7		3,0	7,3
90	1,0	6,5	90	1,0	3,5	90	1,0	12
	1,5	6,4		1,5	3,5		1,5	12
	2,0	6,4		2,0	3,5		2,0	12
	2,5	6,5		2,5	3,5		2,5	12
	3,0	6,5		3,0	3,5		3,0	12
100	1,0	1,05	100	1,0	8,3	100	0,5	16
	1,5	1,05		1,5	8,3		1,0	16
	2,0	1,04		2,0	8,3		1,5	17
	2,5	1,05		2,5	8,3		2,0	17
	3,0	1,05		3,0	8,3		2,5	17
110	0,5	17	110	0,5	19	110	0,5	25
	1,0	17		1,0	19		1,0	25
	1,5	17		1,5	19		1,5	25
	2,0	17		2,0	19		2,0	25
	2,5	17		2,5	19		2,5	25

\* Энергия активации — 12,7 ккал/моль.

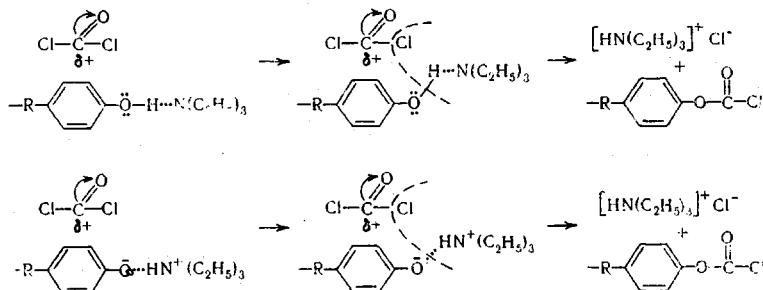
\*\* Энергия активации — 18,3 ккал/моль.

\*\*\* Энергия активации — 9,4 ккал/моль.

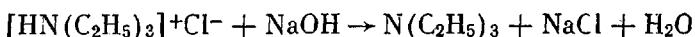
комплекс, который в силу своей повышенной растворимости переходит в органическую фазу:



2. Нуклеофильная атака комплексом фосгена приводит к разрушению последнего и образованию новой связи за счет свободной пары электронов кислородного атома дифенола по схемам:



3. Хлоридат ТЭА переходит в водную фазу, где в результате действия щелочи переходит в основание:



### Экспериментальная часть

**Синтез поликарбонатов**, использованных в работе, проводили методом поликонденсации на поверхности раздела фаз по методике, описанной в [1—3].

Комплексы дифенолов с ТЭА в мольном соотношении 1:1 были выделены нами из насыщенных растворов дифенолов в ТЭА и смесей дифенол — ТЭА (в мольном соотношении 1:2) в бензоле. К растворам комплексов добавляли *n*-гептан (2:1 по объему) и смесь оставляли стоять в течение 20—60 час. при 20°. Выкристаллизовавшиеся комплексы отмывали *n*-гептаном от избыточного ТЭА и сушились в вакууме при 20° до постоянного веса. Продукты характеризовали по элементарному составу, температуре плавления и ИК-спектрам, приведенным выше.

Кинетическую устойчивость комплексов исследовали манометрическим методом по скорости выделения ТЭА. Перед началом измерений систему вакуумировали до 10<sup>-2</sup> мм и термостатировали. Исследование устойчивости комплексов проводили в интервале температур 70—110 ± 0,5°. Необходимую температуру поддерживали с помощью термостата с использованием в качестве теплоносителя кремнийорганической жидкости № 5. Во всех опытах навеска исследуемого комплекса составляла 0,1 г. При расчете константы скорости реакции полученные результаты обрабатывали по методу наименьших квадратов.

УФ-спектры поглощения были сняты на двухлучевом спектрофотометре СФД-2 при толщине кюветы 1 см. Измерения проводили при 20° при общей концентрации растворов, равной 0,005 моль/л и мольном соотношении ТЭА : дифенол 2:1; 1,5:1; 1:1; 0,75:1; 0,5:1.

ИК-спектры комплексов снимали для растворов системы ТЭА — дифенол, взятых в мольном соотношении 1:1, в бензоле.

### Выводы

1. Показано, что при синтезе поликарбонатов методом межфазной поликонденсации имеет место реакция разложения фосгена триэтиламином. Введение последнего в органическую фазу препятствует образованию поликарбоната с высоким молекулярным весом вследствие побочных реакций, приводящих к разложению фосгена и выводу его из сферы реакции.

2. Найдено, что триэтиламин, применяемый в качестве катализатора реакции синтеза поликарбонатов, способен образовывать комплексы не только с фосгеном, но и с дифенолами. Выделены и охарактеризованы не описанные ранее в литературе комплексы триэтиламина с дифенолами трифенилметанового ряда в мольном соотношении 1:1.

3. Исследована кинетическая устойчивость комплексов ди-(4-оксифенил)фенилметана, ди-(4-оксифенил)метилфенилметана и 1,1-ди-(4-оксифенил)циклогексана с триэтиламином и определены энергии активации разложения этих комплексов.

4. Показана возможность образования поликарбонатов при непосредственном взаимодействии фосгена с комплексами дифенолов трифенилметанового ряда с триэтиламином. Найдено, что вследствие высокой реакционной способности этих комплексов реакция синтеза поликарбонатов на поверхности раздела фаз может протекать и в отсутствие щелочи.

5. Обсужден вопрос о катализитическом действии триэтиламина в процессе синтеза поликарбонатов на поверхности раздела фаз на ранних стадиях превращения и предложен механизм каталитического действия триэтиламина в процессе синтеза поликарбонатов.

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

Поступила в редакцию  
20 V 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Н. М. Гарбар, Высокомолек. соед., 7, 1989, 1965.
2. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Высокомолек. соед., Б9, 273, 1967.
3. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Высокомолек. соед., А10, 1505, 1968.
4. Герм. пат. 109 933, 1896; Frd., 5, 730, 1897, 1900.
5. Р. П. Ластовский, Ж. прикл. химии, 19, 440, 1946.
6. N. Pusin, R. Zivadinovic, Bull. chim. royan, Uogoslavie, 6, 165, 1935.
7. В. Я. Руденко, А. Я. Якубович, Т. Я. Никифорова, Ж. общ. химии, 17, 2256, 1947.
8. Научно-техническая конференция аспирантов и молодых сотрудников МХТИ, доклады, 1967.
9. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Эль Сайд Али Хасан, Высокомолек. соед., 8, 703, 1966.
10. A. Brompton, J. Chem. Soc., 109, 434, 1916.
11. R. H. Wille, Brennstoff-Chem., 23, 271, 1942.
12. E. P. Pfeifer, Chemiker Z., 59, 205, 1935.
13. Д. Ж. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964.
14. J. Aksnes, T. Fromstad, Acta Chem. scand., 14, 1485, 1960.
15. T. Fromstad, Acta Chem. Scand., 16, 809, 1962.
16. N. Fusun, P. Pineau, M. Josten, J. Chem. Phys., 55, 454, 1958.
17. К. Наканиси, Ирфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
18. H. Baba, A. Matsujama, H. Kokubun, J. Chem. Phys., 41, 895, 1964.
19. M. Matzuer, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3295, 1965.
20. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, изд-во «Химия», 1967.

#### EFFECT OF TRIETHYLAMINE ON SYNTHESIS OF POLYCARBONATES BASED ON TRIPHENYLMETHANIC DIPHENOLES BY INTERPHASE POLYCONDENSATION

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

Synthesis of polycarbonates by interphase polycondensation is accompanied by phosgene decomposition with triethylamine. Introduction of the latter into organic phase prevents rising of high molecular polycarbonate due to side reaction. Triethylamine used as catalyst for polycarbonate synthesis forms complexes not only with phosgene but also with diphenoles (1 : 1) which have been separated and characterized for the first time. Kinetic stability and activation energy of decomposition of the complexes with di-(4-hydroxyphenyl)phenylmethane, di-(4-hydroxyphenyl)methylphenylmethane and di-(4-hydroxyphenyl)-1,1-cyclohexane have been determined. Rising of polycarbonates at direct reaction of phospene with complexes of triphenylmethanic diphenoles with triethylamine have been demonstrated. High reactivity of the complexes enables to carry out polycarbonate synthesis on the interphase in absence of alkali as well. Catalytic action of triethylamine on earlier stages of polycarbonate synthesis has been discussed and the mechanism of its action has been proposed.