

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1975

УДК 541.64:547.565

**СИНТЕЗ ПОЛИКАРБОНАТА
НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФТАЛЕИНА И ФОСГЕНА
МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ**

***O. B. Смирнова, O. Г. Фортунатов, B. B. Коршак,
O. A. Агапов***

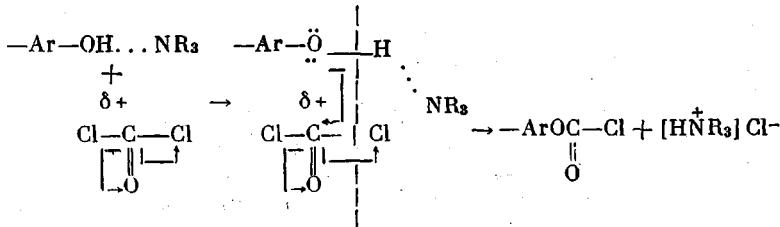
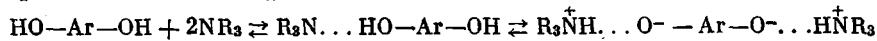
Исследовано влияние природы третичного амина и органического растворителя на синтез поликарбонатов методом низкотемпературной поликонденсации. Показана зависимость η_{sp} от pK_a исходных дифенолов и термодинамической устойчивости их комплексов с амином. Найдено, что оптимальное количество взятого в реакцию триэтиламина экспоненциально увеличивается с ростом содержания фосгена в системе поликонденсации и зависит от полярности применяемого органического растворителя. При применении третичных аминов различной основности оптимальное количество последних увеличивается по мере уменьшения основности амина.

За последнее время появился ряд работ, посвященных синтезу полиэфиров в среде органического растворителя с применением в качестве катализатора и акцептора третичного амина в количествах, равных или превышающих стехиометрическое соотношение компонентов реакции. Однако сведения, относящиеся к синтезу этим методом поликарбонатов (ПК), весьма немногочисленны [1–3] и не позволяют составить детального представления о химизме процесса.

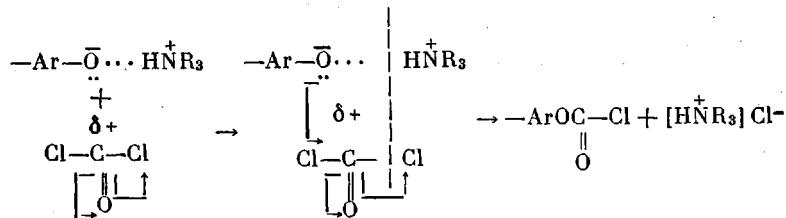
Как отмечено в [4], при получении полиарилатов акцепторно-катализической поликонденсацией молекулярная масса образующегося полимера в значительной степени определяется природой применяемого растворителя.

Настоящая работа посвящена изучению некоторых закономерностей и химизма процесса синтеза ПК в среде органического растворителя при 20° в зависимости от природы третичного амина, реакционной способности исходных компонентов и продуктов их взаимодействия с амином, а также природы органического растворителя.

Как было показано в [3, 5], при введении триэтиламина (ТЭА) в стехиометрическом соотношении к раствору дифенола в органическом растворителе, образуется комплекс с мольным соотношением компонентов 2 : 1. При добавлении фосгена к раствору этого комплекса в органическом растворителе реакция синтеза ПК протекает по общеосновному механизму с участием в качестве активного центра комплекса, образованного за счет водородной связи, или феноксидного иона ионной пары по схеме



или



На основании приведенного общеосновного механизма каталитического влияния ТЭА в процессе синтеза ПК в органическом растворителе можно полагать, что ПК с наибольшей молекулярной массой будет получен

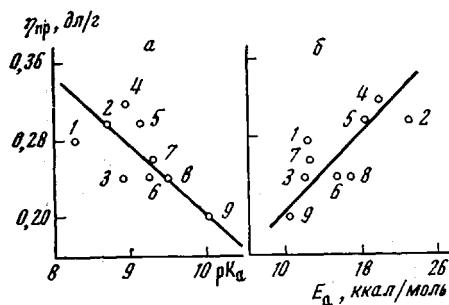


Рис. 1

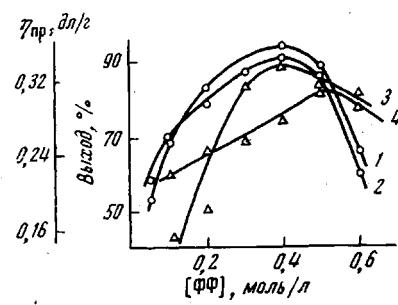


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ ПК от pK_a исходных дифенолов (а) и энергии активации разложения их комплексов с ТЭА (б). Цифры у точек — номера опытов табл. 1

Рис. 2. Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ (1, 3) и выхода ПК (2, 4) от концентрации ФФ при мольном соотношении фенолфталеин : ТЭА : фосген = 1 : 3 : 1,5 в дихлорэтане (1, 2) и в диоксане (3, 4)

в случае применения комплекса ТЭА с дифенолом, pK_a которого является минимальным, а термодинамическая устойчивость комплекса — максимальной, что создает наиболее благоприятные предпосылки для образования в растворе феноксидного иона ионной пары и нуклеофильной атаки комплексом электронодефицитного хлорангидридного компонента.

Из полученных данных следует, что ПК с максимальной $\eta_{\text{пр}}$ образуются в случае применения наиболее кислых дифенолов (табл. 1). При этом зависимость $\eta_{\text{пр}}$ от pK_a исходных дифенолов имеет линейный характер с рассчитанным по методу наименьших квадратов коэффициентом корреляции 0,86 (рис. 1, а). Эти данные подтверждаются также зависимостью $\eta_{\text{пр}}$ ПК от энергии активации разложения выделенных комплексов E дифенол — ТЭА (рис. 1, б), характерной для общеосновного механизма каталитического влияния ТЭА. Приведенные в табл. 1 данные были получены при применении дифенолов, различных по своей реакционной способности (pK_a), и при проведении поликонденсации в среде дихлорэтана.

Для дальнейших исследований в качестве исходного дифенола был взят фенолфталеин (ФФ), оптимальной концентрацией которого для получения ПК с максимальной $\eta_{\text{пр}}$ является 0,4 моль/л при мольном соотношении дифенол : ТЭА : фосген, равном 1 : 3 : 1,5 (рис. 2).

При проведении низкотемпературной поликонденсации в присутствии ТЭА оптимальное количество последнего является индивидуальным для каждой концентрации фосгена; во всех случаях увеличение концентрации амина сверх оптимальной приводит к резкому понижению $\eta_{\text{пр}}$ и выхода ПК (рис. 3). Увеличение содержания ТЭА в системе требует увеличения

Таблица 1

Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ и выхода ПК от реакционной способности исходных дифенолов и устойчивости их комплексов с ТЭА

(Расторвитель — дихлорэтан, концентрация дифенола — 0,45 моль/л,
мольное отношение дифенол : фосген : ТЭА = 1 : 1,5 : 3,0)

Опыт, №	Дифенол	pK_a дифенола в EtOH [3]	E^* , ккал/моль	$\eta_{\text{пр}}$ дл/г	Выход, %
1	2,2-Ди-(4-окси-3-хлорфенил)пропан	8,30	10,54	0,28	90
2	Ди-(4-окси-3-хлорфенил)метилфенил-метан	8,67	23,0	0,30	89
3	Ди-(4-окси-3-метилфенил)метилфенил-метан	8,90	12,0	0,24	90
4	Фенолфталеин	8,97	19,9	0,32	92
5	Ди-(4-оксифенил)метилфенилметан	9,17	18,3	0,30	94
6	2,2-Ди-(4-оксифенил)пропан	9,25	15,5	0,24	91
7	1,1-Ди-(4-окси-3-хлорфенил)циклогексан	9,38	13,5	0,26	92
8	9,9-Ди-(4-оксифенил)флуорен	9,46	16,8	0,24	83
9	1,1-Ди-(4-оксифенил)циклогексан	10,05	10,3	0,20	90

* Данные приведены для комплексов равномольного состава 1:1 [3].

** Все опыты проводили при условиях, являющихся оптимальными для синтеза ПК на основе ди-(4-оксифенил)метилфенилметана [2].

Таблица 2

Зависимость $\eta_{\text{пр}}$ и выхода ПК на основе фенолфталеина от количества и природы третичного амина

Амин, моль/моль дифенола	Триэтиламин ($pK_B = 10,72$ [10])		2,3-Диметилпиридин ($pK_B = 6,50$)		Пиридин ($pK_B = 5,23$)	
	$\eta_{\text{пр}}$ дл/г	выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ дл/г	выход, %	$\eta_{\text{пр}}$ дл/г	выход, %
2,5	0,25	76	0,16	75	0,17	72
3,0	0,34	84	0,18	78	0,18	74
3,5	0,30	89	0,22	83	0,20	79
4,0	0,28	86	0,20	87	0,26	85
5,0	0,27	82	0,15	82	0,23	81

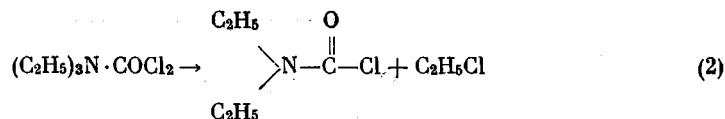
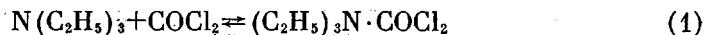
Таблица 3

Интенсивность и сдвиг частоты максимума полосы поглощения комплекса ФФ — ТЭА (1:2) в зависимости от полярности растворителя

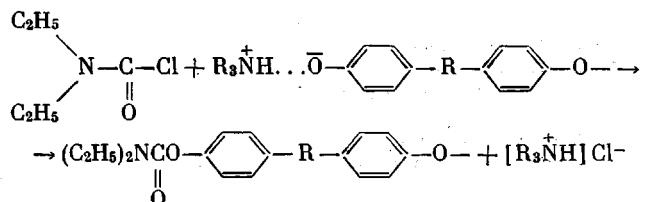
(Концентрация комплекса 0,05 моль/л, 20°. Толщина кюветы $d=0,64 \text{ см}$,
двоин рассчитывали по отношению к частоте поглощения свободной OH-группы
при 3600 см^{-1} ; ФФ — фосген 1:1)

Расторвитель	Дипольный момент μ дебар [12]	Потенциал ионизации $J, \text{эв}$ [13]	Максимум полосы поглощения $-\text{OH}\cdots\text{NR}_3$, см^{-1}	Δv_{OH} , см^{-1}	Максимум полосы поглощения групп $-\text{NH}-$	
					$v, \text{см}^{-1}$	поглоще- ние, %
Нитробензол	3,99	11,7	3225	375	2475	39
1,2-Дихлорэтан	2,06	10,0	2940	660	2620	55
Метиленхлорид	1,55	10,35	3210	390	2485	80
Хлороформ	1,15	11,42	2990	610	2595	53
Бензол	0	9,24	2985	615	2480	68
					2580	73
					2545	45
					2600	41
					2470	10
					2580	13

концентрации фосгена; это вызвано способностью ТЭА энергично взаимодействовать с фосгеном при комнатной температуре, приводя, согласно [6], к разложению последнего по схеме:



N,N-Диэтилкарбаминоилхлорид, образующийся по реакции (2), является монофункциональным соединением и, как показано в [7], играет роль регулятора роста цепи в условиях синтеза ПК в среде органического растворителя



Поэтому каждому количеству ТЭА, взятому в реакцию, должна соответствовать своя оптимальная концентрация фосгена, что хорошо иллюстрируется данными рис. 4.

Все приведенные результаты относятся к случаю применения в качестве катализатора ТЭА, отличающегося высокой основностью ($pK_b = 10,72$) и легко вступающего в реакцию с исходными дифенолами различного строения с образованием комплекса. При этом ТЭА в реакции расходуется не только на образование комплекса, но и на взаимодействие с фосгеном, приводящим наряду с нарушением оптимальных условий синтеза и выводу этого компонента из сферы реакции к образованию реакционноспособных промежуточных продуктов, также способствующих прекращению роста макромолекулы. Этим обусловлен экспоненциальный характер зависимости оптимальной концентрации фосгена от количества ТЭА (рис. 4).

Для случая синтеза полиарилатов в среде органического растворителя в присутствии слабоосновных третичных аминов более вероятным является нуклеофильный механизм катализитического влияния амина [8]. Для выяснения влияния третичных аминов различной природы при взаимодействии ФФ и фосгена были взяты в качестве катализаторов амины, которые образуют ряд $T\bar{E}A > \text{трибутиламин} > 2,3\text{-диметилширидин} > \text{пиридин} > N,N\text{-диметиланилин}$. Опыты проводили при концентрациях ФФ и фосгена, являющихся оптимальными, применительно к ТЭА.

В случае применения трибутиламина и *N,N*-диметиланилина ПК не образуются (табл. 2). Однако при комнатной температуре происходит взаимодействие этих аминов с фосгеном с образованием комплексов, аналогичных по составу и механизму разложения комплексу фосген — ТЭА (реакции (1), (2)) [9]. Это взаимодействие и отсутствие полимера в случае применения избытка трибутиламина и *N,N*-диметиланилина в количестве 5 молей на моль исходного дифенола позволяют сделать вывод, что в случае добавления фосгена к раствору ФФ — слабоосновный амин нуклеофильный катализ, протекающий по схеме ацилирования, не имеет места. Как отмечено в [2], большое влияние на условия образования комплекса дифенол — третичный амин оказывают стерические факторы. Данные ИК-спектроскопического анализа смесей ФФ с трибутиламином и *N,N*-диметиланилином в мольном соотношении 1:2 и 1:5 показывают отсутст-

вие полос поглощения в области $2400\text{--}2600\text{ см}^{-1}$, характерных для ионизированной формы комплекса, являющейся реакционным центром системы низкотемпературной поликонденсации. Очевидно, это обусловлено пространственным влиянием групп C_6H_5 и CH_3 трибутиламина и N,N -диметиланилина, препятствующих взаимодействию этих аминов с гидроксильной группой дифенола с образованием водородной связи. Как следует из рис. 5, 6, оптимальное количество третичного амина, необходимое для

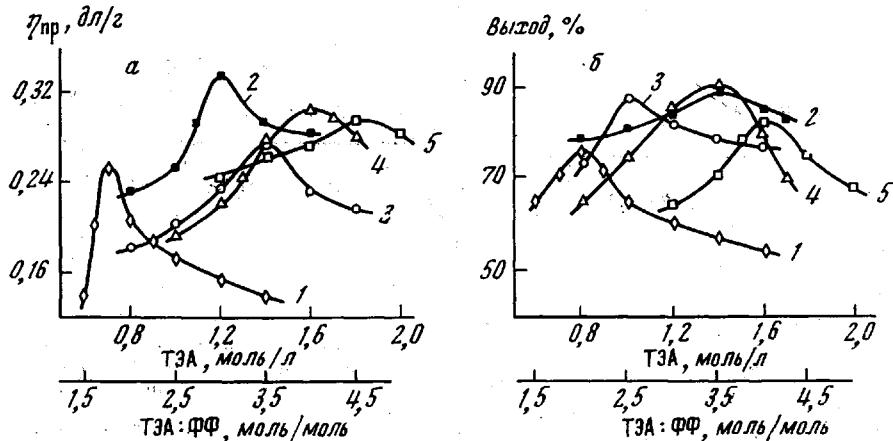


Рис. 3. Зависимость η_{sp} (а) и выхода ПК (б) от концентрации ТЭА при мольном соотношении ФФ:ТЭА, равном 1:1 (1); 1:1,5 (2), 1:2,0 (3), 1:2,5 (4) и 1:3,0 (5). Концентрация ФФ 0,4 моль/л, концентрация фосгена 0,6 моль/л, растворитель — дихлорэтан

получения ПК с максимальной η_{sp} , смещается в сторону увеличения по мере уменьшения основности амина. При этом зависимость η_{sp} от количества амина в системе поликонденсации сохраняет свой экстремальный характер (рис. 5), что можно объяснить увеличением основности среды и ростом ее поляризующего влияния с увеличением содержания третичного амина. Последнее должно способствовать увеличению степени ионизации комплекса третичный амин — дифенол и смещению равновесия

$-\text{Ar}-\text{OH}+\text{NR}_3 \rightleftharpoons -\text{Ar}-\text{OH}\cdots\text{NR}_3 \rightleftharpoons -\text{Ar}-\bar{\text{O}}\cdots\text{NHR}_3^+$ в сторону образования ионной пары [11]. Это хорошо подтверждается данными ИК-спектроскопии смеси ФФ — циридин и ФФ — 2,3-диметилциридин: наблюдается увеличение интенсивности поглощения полос группы NH в области $2400\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ при повышении мольного содержания третичного амина в смеси постоянной концентрации дифенола.

На основании данных ИК-спектроскопии и увеличения оптимального количества третичного амина при переходе от более основных к менее основным аминам (рис. 6) можно полагать, что использование для синтеза ПК методом низкотемпературной поликонденсации одного и того же амина оптимальное количество последнего должно также определяться природой растворителя, сольватирующая способность которого должна оказывать влияние на условия образования и количество комплекса дифенол — амин в ионизированной форме.

Для исследования влияния растворителей на оптимальную концентрацию третичного амина в системе поликонденсации и образование исходного комплекса были сняты ИК-спектры комплекса ФФ — ТЭА в мольном соотношении 1:2 в области частот, характерных для образования комплекса $-\text{Ar}-\text{O}\cdots\text{NR}_3^+$ и наличия последнего в ионизированной форме $-\text{Ar}-\bar{\text{O}}\cdots\text{NHR}_3^+$, в таких органических растворителях, как нитробензол, дихлорэтан, метиленхлорид, хлороформ и бензол. В этих же растворителях была проведена серия опытов по синтезу ПК.

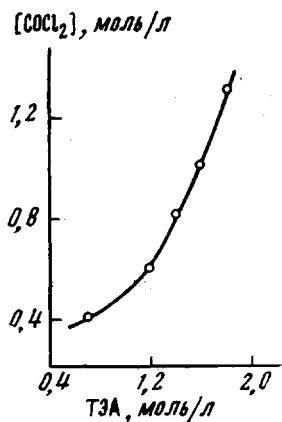


Рис. 4

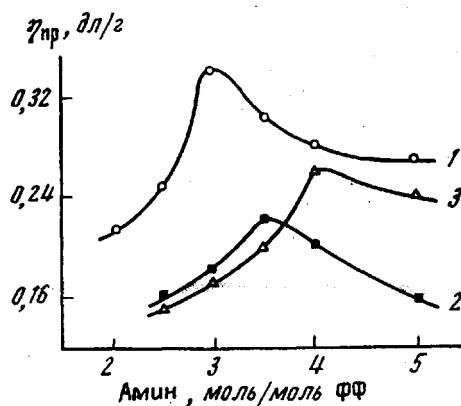


Рис. 5

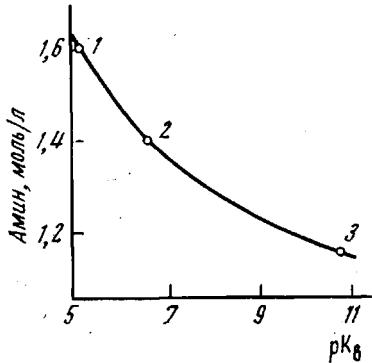


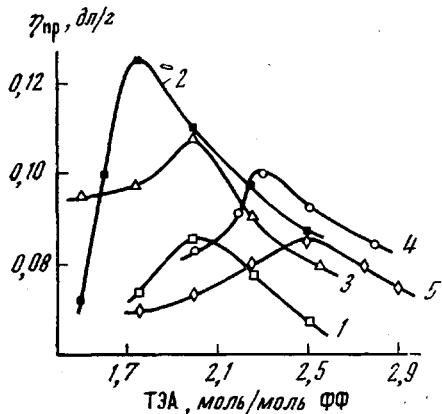
Рис. 6

Рис. 4. Зависимость оптимальной концентрации фосгена от количества ТЭА в системе поликонденсации

Рис. 5. Зависимость $\eta_{\text{пп}}$ ПК от количества ТЭА (1), 2,3-диметилпиридина (2) и пиридиния (3). Концентрация дифенола 0,4 моль/л; концентрация COCl_2 0,6 моль/л

Рис. 6. Зависимость оптимального количества третичного амина в системе поликонденсации от его основности: 1 — пиридин, 2 — 2,3-диметилпиридин, 3 — ТЭА

Данные ИК-спектроскопии показали (табл. 3), что величина смещения $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ полосы поглощения гидроксильной группы, выступающей в качестве донора протона при образовании комплекса дифенол — ТЭА, и интенсивность поглощения группы аммонийных полос $-\overset{+}{\text{NH}}$, являющаяся относительной характеристикой содержания комплекса в ионизированной форме, могут служить только качественным показателем для оценки влияния полярности применяемого растворителя на условия образования комплекса ФФ — ТЭА. Удовлетворительной линейной корреляции между величиной смещения $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ комплекса или интенсивностью поглощения

Рис. 7. Зависимость $\eta_{\text{пп}}$ ПК от оптимальной концентрации ТЭА:

1 — нитробензол; 2 — 1,2-дихлорэтан; 3 — метиленхлорид; 4 — хлороформ; 5 — бензол;
ФФ и COCl_2 — по 0,4 моль/л

групп $-\overset{+}{\text{NH}}$ и дипольным моментом (или потенциалом ионизации) растворителя не наблюдается. Очевидно, что в условиях, когда растворитель перестает быть инертной средой, необходимо учитывать термодинамическую неидеальность растворов [14,

15] и специфическое взаимодействие компонентов реакции комплексообразования с растворителем [15–17], в котором растворитель может быть донором электронов и сольватировать диленол или донором протонов и взаимодействовать с ТЭА, как, например, хлороформ [18].

Данные, полученные при синтезе ПК в среде различных по полярности растворителей, показали (рис. 7), что, несмотря на то что линейной корреляции между $\eta_{\text{пр}}$ полученного ПК, дипольным моментом растворителя и оптимальным количеством ТЭА, взятым в реакцию, не наблюдается, $\eta_{\text{пр}}$ имеет отчетливую тенденцию к увеличению по мере уменьшения полярности растворителя и увеличивается в ряду бензол > хлороформ > метиленхлорид > дихлорэтан. При этом наблюдаемое увеличение максимума интенсивности аммонийных полос поглощения, характерных для наличия комплекса в ионизированной форме, происходит в этой же последовательности (табл. 3).

Резюмируя вышеприведенные данные, необходимо отметить следующее.

В случае добавления фосгена к раствору комплекса диленол – ТЭА в органическом растворителе реакционным центром системы низкотемпературной поликонденсации является комплекс, образованный за счет водородной связи ОН-группы диленола с ТЭА, или феноксидный ион ионной пары, в которой ОН-группа выступает как донор протона и реакция образования ПК протекает по общеосновному механизму. При этом $\eta_{\text{пр}}$ полученного ПК линейно увеличивается с ростом кислотности исходного диленола и термодинамической устойчивости комплекса последнего с ТЭА.

Каждому количеству фосгена, взятому в реакцию синтеза ПК в среде органического растворителя, должна соответствовать своя оптимальная концентрация ТЭА, которая экспоненциально увеличивается с ростом содержания фосгена в системе поликонденсации.

При применении третичных аминов различной основности оптимальное количество последних, необходимое для получения ПК с максимальной $\eta_{\text{пр}}$, возрастает по мере уменьшения основности амина.

В случае одного и того же амина (ТЭА) оптимальное его количество определяется также донорно-акцепторными свойствами применяемого растворителя и приближается к стехиометрическому по мере увеличения полярности последнего.

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

Поступила в редакцию
2 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Matzner, J. Appl. Polymer Sci., 9, 3295, 1965.
2. O. B. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Т. Ю. Калашникова, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., A14, 1320, 1972.
3. В. В. Коршак, А. П. Крешков, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Н. Ш. Алдарова, М. В. Славгородская, А. Е. Павлова, Высокомолек. соед., A14, 1503, 1972.
4. С. В. Виноградова, В. В. Коршак, А. В. Васильев, В. А. Васнецов, Высокомолек. соед., A15, 2015, 1973.
5. О. Г. Фортунатов, Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, Высокомолек. соед., A11, 1063, 1969.
6. Ю. А. Стрепихеев, Т. А. Перлова, Ж. общ. химии, 40, 372, 1970.
7. Г. С. Колесников, О. В. Смирнова, О. Г. Фортунатов, Высокомолек. соед., A10, 1505, 1968.
8. С. В. Виноградова, В. А. Васнецов, Т. И. Мигайшвили, А. В. Васильев, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 239.
9. Ю. А. Стрепихеев, Диссертация, 1972.
10. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, под ред. А. Вайсбергера, «Химия», 1967, т. 1, стр. 386.
11. H. Baba, A. Matsijama, H. Kokubun, J. Chem. Phys., 41, 895, 1964.
12. A. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
13. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд-во АН СССР, 1962.
14. M. Hanna, A. Ashbaugh, J. Phys. Chem., 68, 811, 1964.
15. D. Drago, R. Carlson, N. Rose, J. Amer. Chem. Soc., 83, 3572, 1961.
16. S. Carter, J. Chem. Soc., A, 1968, 404.
17. R. Bishop, L. Sutton, J. Chem. Soc., 1964, 6100.
18. R. Foster, Chem. Ind., 41, 1492, 1959.