

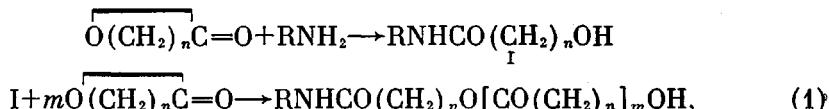
УДК 541.64:547.551

О МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ε -КАПРОЛАКТОНА
В ПРИСУТСТВИИ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ*Г. А. Эстрина, С. Н. Давтян, Б. А. Розенберг*

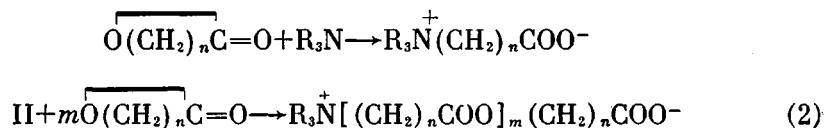
Методами спектрального и химического анализа показано, что реакция ε -капролактона с ароматическими первичными аминами при повышенных температурах протекает по механизму алкилкислородного расщепления лактонного цикла с последующей анионной полимеризацией на аммоний-карбоксилатном цвиттер-ионе. Побочной реакцией является циклизация образующейся на первой стадии аминокислоты в лактам с выделением воды и гидролитическая полимеризация лактона.

Добавки лактонов являются эффективными модификаторами физико-механических свойств изделий на основе эпоксидных смол, отверждаемых ароматическими аминами [1—3]. Однако механизм их модифицирующего действия неясен. В настоящей работе приведены результаты исследования механизма полимеризации ε -капролактона под действием первичных ароматических аминов — анилина и *m*-фенилендиамина.

Известно, что реакционная способность различных лактонов в зависимости от величины цикла и заместителей существенно различается. В реакциях с аминами лактоны реагируют двояко — разрыв лактонного цикла может осуществляться как по ацилкислородной, так и по алкилкислородной связи, либо первым и вторым способами одновременно [4]. Соответственно и полимеризация будет протекать либо по ступенчатому механизму по схеме [5]



либо по цепному, как это описано для полимеризации лактонов в присутствии третичных аминов [6—8]



В работе [4] показано, что взаимодействие β -пропиолактона с анилином и его производными при соотношении 1 : 1 протекает с образованием смеси амидоспирта и аминокислоты в зависимости от способа проведения реакции. Вместе с тем, в работе [5], где утверждается, что взаимодействие идет только через ацилкислородное расщепление, не приведено убедительных доказательств в пользу образования амидоспиртов. При описании реакции получения лактамов взаимодействием лактонов с аминами многие авторы считают, что лактамы образуются посредством циклизации амидоспиртов [9—11]. Однако известно, что если циклизация амидов тре-

бует специальных условий [12, 13], то циклизация аминокапроновой кислоты протекает легко [14]. Исходя из вышеизложенного, мы попытались выяснить механизм взаимодействия ϵ -капролактона с первичными ароматическими аминами в условиях, моделирующих условия отверждения эпоксидных смол.

Очистку ϵ -капролактона проводили многократной перегонкой над гидридом кальция; т. кип. $98^{\circ}/2$ тор; анилин многократно перегоняли; т. кип. $45^{\circ}/0,2$ тор; *m*-фенилендиамин перекристаллизовывали из бензола и сушили, т. пл. $62-63^{\circ}$. Ацетат натрия перекристаллизовывали из спирта и сушили. Триметилбензиламиноиодид переосаждали из диоксана в эфир и сушили. Синтез продуктов взаимодействия осуществляли нагреванием при $180-190^{\circ}$ предварительно дегазированных исходных компонентов в запаянных ампулах или дилатометрах. Об окончании реакции судили по прекращению изменения объема в капилляре дилатометра или хроматографически. Выход, близкий к 100%, определяли гравиметрически после переосаждения из ацетонового раствора в гептан. Поскольку продукт реакции при соотношении 1:1 растворим в ацетоногептановой смеси, то его отмывали гептаном. Элементный анализ на содержание азота совпадал с исходным содержанием азота в реакционной смеси, что подтверждал количественный выход реакции.

Функциональный химический анализ на содержание амино- и амидных групп проводили по методикам [15, 16] высокочастотным титрованием на осциллографитраторе системы «Pungor» типа ОК-302. Карбоксильные группы также определяли по известной методике [17] с помощью высокочастотного титрования.

УФ-спектры снимали в растворе диоксана в кварцевых кюветах толщиной 0,3 см на спектрофотометре типа СФД-2; ИК-спектры — в раздавленной капле, либо в концентрированных растворах в CCl_4 между стеклами $NaCl$ на спектрофотометре типа UR-20.

Молекулярные массы определяли эбулиоскопическим методом.

В случае расщепления лактонного кольца по ацилкислородной связи должны образоваться линейные амидные и гидроксильные концевые группы. В случае же алкилкислородного расщепления промежуточными продуктами будут аминокислоты, которые, как известно, легко циклизуются с образованием лактамов и выделением воды. Действительно, при нагревании смеси лактона и анилина при 200° в мольном соотношении 1:1 выделялась вода, которая после азеотропной отгонки с бензолом

Данные химического анализа и молекулярные массы продуктов взаимодействия ϵ -капролактона с анилином

Мольное соотношение ϵ -капролак- тон:амин	Содержание функциональных групп ($\text{г}\cdot\text{экв}/\text{г}$) $\cdot 10^3$							Мол. масса	
	аминогруппы				лактам- ных	карбок- сильных	расчетная	экспери- менталь- ная	
	вычис- лено	общее	пер- вич- ных	вто- рич- ных					
1:1 *	4,83	0	—	—	—	3,81	0	—	—
1:1 **	4,83	0,95	0	0,95	0	1,97	1,95	340	389
3,68:1	1,89	1,16	0,04	0,14	0,98	0,73	2,35	510	500
4,9:1	1,52	1,22	0,08	0,14	0,97	0,28	2,14	700	—
10:1	0,81	0,80	0	0	0,80	0	1,59	1260	1580
13:1	0,63	0,63	0	0	0,63	0	1,30	1530	1760
80:1	0,11	0,1	0	0	0,1	0	0,24	8350	8670
10:1 ***	1,61	1,51	0,17	0,21	1,13	2,40	—	—	—

* Продукт получен с отгонкой воды.

** Продукт получен без отгонки воды в запаянной ампуле.

*** *m*-Фенилендиамин.

была идентифицирована по показателю преломления. Функциональный химический анализ показал наличие амидных групп в количестве, близком к исходному содержанию анилина. В УФ-спектрах таких продуктов отсутствует поглощение, характерное для ароматической аминогруппы в области 290 нм. В ИК-спектрах обнаружено, что полосы линейных

амидных групп отсутствуют, но зато имеются полосы поглощения лактамов [18] в области 3080 — 3100 , 3175 — 3200 , 3300 — 3400 см^{-1} (рис. 1, а; на нем для сравнения приведен спектр пищеридина). Таким образом, при соотношении $1:1$ основным продуктом взаимодействия является лактам, как это показано и химическим анализом (таблица).

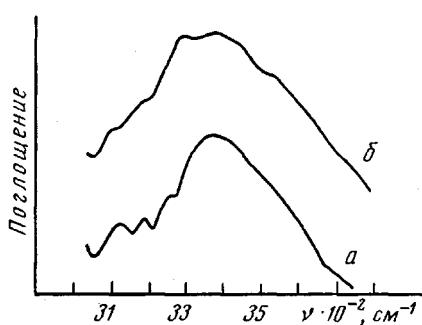


Рис. 1. ИК-спектры:
а — продукт взаимодействия ϵ -капролактона с анилином ($1:1$), б — пищеридин

ионизированных аминокислот, исчезают после обработки HCl и заменяются полосами при 1735 и 1680 см^{-1} для неионизированных карбоксильных групп [18], что наблюдается и в нашем случае (рис. 2, б). Здесь же в области 3000 — 3500 см^{-1} возникает широкая полоса поглощения OH -связей карбоксильных групп. После обработки раствором щелочи в спектре появляется дополнительный пик свободной аминогруппы при 1570 см^{-1} .

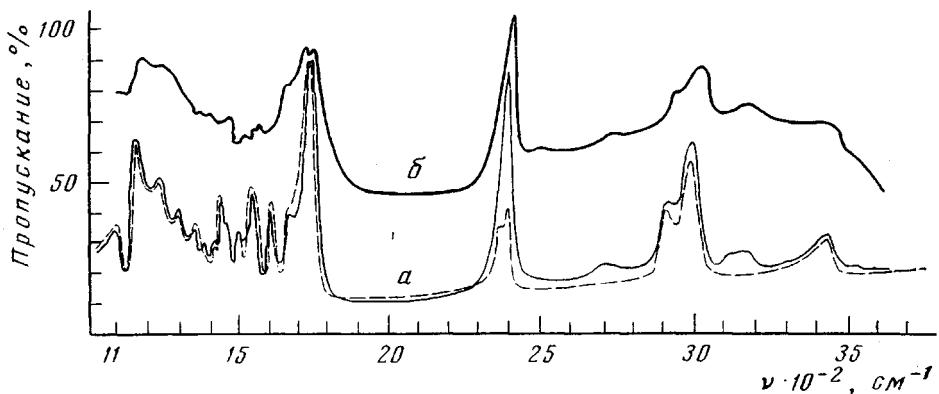


Рис. 2. ИК-спектры продуктов реакции ϵ -капролактона с анилином (мольное соотношение $3:8$):
а — непереосажденного (сплошная линия) и переосажденного (пунктирная линия), б — обработанного HCl

Из рис. 3, а, где приведены УФ-спектры, видно, что если непереосажденные продукты не имеют максимума в области поглощения ароматических аминов (кривая 1), то после обработки слабым раствором щелочи, а также после переосаждения появляется четкий максимум в области 280 — 290 нм для всех продуктов (кривая 2, рис. 3, б — 4 и 5), за исключением продуктов, полученных при соотношении лактон:амин = $1:1$ (рис. 3, а, кривая 3), которые не имеют максимума после добавления щелочи. Было установлено, что поглощение разбавленных растворов продуктов ($\sim 10^{-4}$ моль/л) не подчиняется закону ЛамBERTA — Бера, и лишь

после добавления щелочи оптическая плотность имеет прямолинейную зависимость от концентрации раствора. По-видимому, отсутствие поглощения связано с существованием аминогрупп в заряженной форме, а добавление щелочи переводит заряженную аминогруппу в свободную. Таким образом, совокупность всех приведенных данных позволяет, не вдаваясь в детали механизма, представить инициирован-

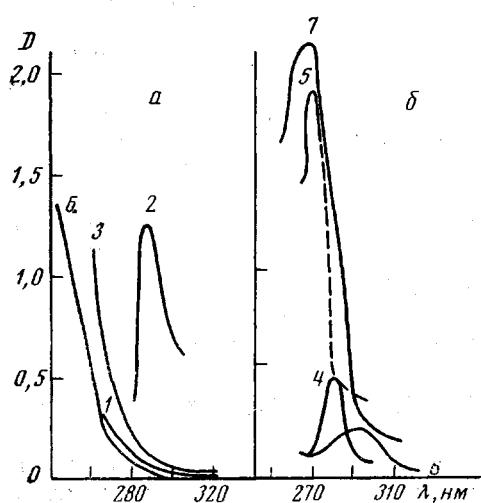


Рис. 3

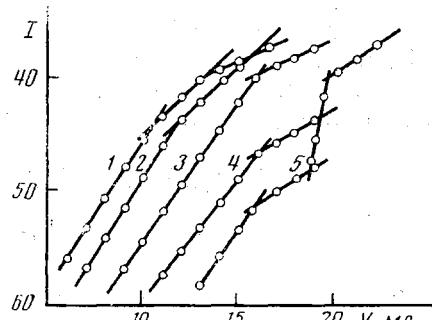


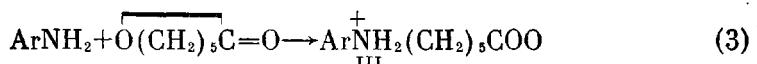
Рис. 4

Рис. 3. УФ-спектры непереосажденных (а) и переосажденных (б) продуктов взаимодействия лактона с анилином

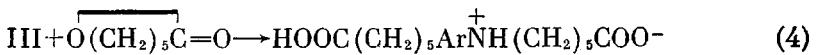
Мольное соотношение лактон : анилин 3,8 : 1 (1, 2, 4, 5) и 1 : 1 (3); 2, 3, 5 — в растворе в щелочи (3 — продукт получен с отгонкой воды); 6 — ацетанилид, 7 — N,N-диэтиланилин, 8 — анилин

Рис. 4. Кривые высокочастотного титрования продуктов реакции лактона с анилином при мольных соотношениях 3,8 : 1 (1, 2), 13 : 1 (3) и 1 : 1 (4); лактона с *m*-фенилендиамином 10 : 1 (5); 1, 3—5 — непереосажденные продукты, 2 — переосажденный

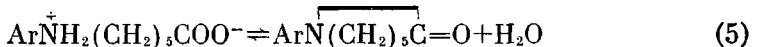
ние полимеризации в виде схемы реакции, протекающей по механизму алкилкислородного расщепления



Продукт III может участвовать в трех реакциях. Во-первых, присоединять лактон по карбоксильной группе с образованием эфирной связи; во-вторых, присоединять лактон по аминогруппе с образованием третичного амина по схеме



И, в-третьих, образовывать лактам по реакции циклизации



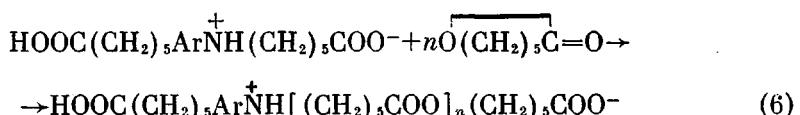
Избыток лактона подавляет циклизацию аминокислоты, образовавшейся на первой стадии. В соответствии с развитыми представлениями находятся и результаты функционального химического анализа, проводимого путем совместного титрования третичных аминов и амидных групп (рис. 4).

При трех-—пятикратном избытке лактона продукты, являющиеся смесью аминокислоты и лактама, на кривых титрования имеют два излома. Первый излом (рис. 4, кривая 1) связан с третичной аминогруппой, второй — с амидной. После переосаждения циклический амид отделяется от полимера, в результате чего на кривой 2 остается один излом; при избытке лактона 13 : 1 на кривой ВЧ-титрования также имеется один

излом, что подтверждает отсутствие лактама (кривая 3). Продукт, полученный при соотношении 1 : 1, также имеет один излом, соответствующий лактаму (кривая 4). При реакции равномольных количеств лактама с *m*-фенилендиамином наблюдается три излома — первые два для аминогрупп, а третий — для лактама (кривая 5).

Олигомеры, полученные при избытке лактона, имеют строение сложного полиэфира с характерным поглощением сложноэфирной связи в ИК-спектрах в области 1750, 1250, 1170, 1100 см^{-1} (рис. 2, а). В случае образования вторичного амина концевыми группами будут амино- и карбоксильные группы, а образование третичного амина приводит только к концевым карбоксильным группам.

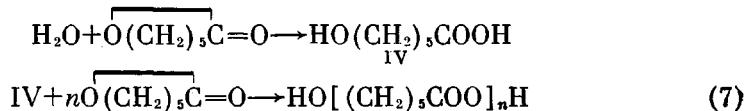
Приведенные в таблице данные химического анализа показывают, что большая часть исходного первичного амина переходит в третичный и, следовательно, рост цепи осуществляется в основном по схеме



Кроме того, можно утверждать, что лактам образуется через стадию не амидоспирта, а аминокислоты, так как если бы образование лактама шло через амидоспирт, а полимеризация через аминокислоту, то избыток лактона не подавлял бы образование лактамов, т. е. реакция роста не была бы конкурентной по отношению к реакции циклизации.

Для подтверждения анионного механизма полимеризации лактона были поставлены опыты по полимеризации на соли CH_3COONa (как известно, β -пропиолактон полимеризуется на анионе COO^- [19]) и на соли $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3]\text{I}^-$. После длительного прогревания при 200° в первом случае наблюдается заметное возрастание вязкости, тогда как во втором случае вязкость массы не изменилась.

Из таблицы видно, что при небольшом избытке лактона (3,8 : 1) число карбоксильных групп немного больше расчетного. По-видимому, параллельно с вышеприведенными реакциями (3) — (6) идет медленное взаимодействие выделяющейся воды с лактоном по схеме гидролитической полимеризации [20]



В ИК-спектрах образующиеся гидроксильные группы дают поглощение при 3520 см^{-1} , исчезающее после переосаждения (рис. 2, а).

В таблице приведены данные по молекулярным массам получаемых олигомеров: совпадение значений, вычисленных по функциональным группам и определенных экспериментально, также подтверждает предлагаемый механизм полимеризации лактона.

Таким образом, можно считать, что по крайней мере для ароматических аминов и ε -капролактона при повышенных температурах преобладает механизм взаимодействия через алкилкарбоксилородное расщепление лактонного цикла. Реакция протекает через промежуточное образование аминокислоты в виде аммоний-карбоксилатного цвиттер-иона, который в зависимости от концентрации реагентов в смеси может либо циклизоваться с образованием лактама, либо вызывать анионную полимеризацию лактона при избытке последнего.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
4 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Бельг. пат. 624986.
 2. Англ. пат. 1000403.
 3. G. L. Brode, J. V. Kolecke, J. Macromolec. Sci., A6, 1109, 1972.
 4. T. L. Gresham, J. E. Jausen, F. W. Snaver, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3168, 1951.
 5. Kasuo Saotome, Jasuto Kodaira, Makromolek. Chem., 82, 41, 1965.
 6. D. R. Wilson, R. G. Beaman, J. Polymer Sci., 8, A-1, 2161, 1970.
 7. Ryuchiro Tsuzuki, Kiyoshi Ichikawa, Mutsuo Kase, J. Organ. Chem., 26, 1808, 1961.
 8. J. Etienne, R. Soulas, J. Polymer Sci., C 4, 1061, 1963.
 9. R. Filler, M. Hebron, J. Amer. Chem. Soc., 81, 391, 1959.
 10. И. К. Калнинь, Э. Ю. Гудриницце, Химия гетероциклич. соед., 9, 867, 1972.
 11. Краткая химическая энциклопедия, т. II, «Энциклопедия», 1961, стр. 908.
 12. И. Л. Кнусянц, Б. Л. Дяткин, Н. П. Гамбарян, Успехи химии, 25, 785, 1956.
 13. H. W. Heine, P. Love, J. L. Bove, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5420, 1955.
 14. M. Rothe, Makromolek. Chem., 35, 183, 1960.
 15. А. П. Кречков, Л. Н. Быкова, Н. А. Казарян, Кислотно-основное титрование в нейтральных средах, «Химия», 1970, стр. 70, 175.
 16. Н. Н. Безингер, Г. Д. Гальперн, М. А. Абдрахманов, Ж. аналит. химии, 16, 91, 1961.
 17. Губен-Вейль, Методы органической химии, Госхимиздат, 1963, стр. 713.
 18. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 250, 289, 339, 344, 355.
 19. Y. Yamashita, T. Tsuda, H. Ishida, A. Uchikawa, Y. Kuriyama, Makromolek. Chem., 113, 147, 1968.
 20. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепные полизэфиры, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 180.
-