

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 4

УДК 541(64+127):547(551+466)

## О КИНЕТИКЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\epsilon$ -КАПРОЛАКТОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АНИЛИНА

Эстрина Г. А., Дастан С. П., Розенберг Б. А.

Изучение кинетики реакции полимеризации  $\epsilon$ -капролактона под действием анилина при температурах 180–220° показало, что процесс имеет «живущий» характер. Стадия инициирования сопровождается автокаталитическим ускорением продуктами реакции, образующими молекулярный комплекс с  $\epsilon$ -капролактоном. Лимитирующей стадией роста цепей является мономолекулярное раскрытие промежуточного комплекса.

Ранее нами было показано [1], что при полимеризации  $\epsilon$ -капролактона под действием анилина на стадии инициирования происходит раскрытие лактонного цикла по алкилкислородной связи с образованием активных центров, имеющих строение аминокислот в бетаиновой форме. Рост цепи осуществляется на карбоксилатионе и протекает практически до полного расходования мономера. Количественные исследования этого процесса отсутствуют, а немногочисленные работы по изучению кинетики полимеризации лактонов под действием аминов [2] дают лишь качественную информацию.

Цель данной работы — изучение кинетических закономерностей полимеризации  $\epsilon$ -капролактона в массе под действием анилина.

Характеристики, очистка и осушка исходных реагентов описаны в работе [1]. Реакцию проводили при температурах 180–220°. Кинетику полимеризации изучали методом ГЖХ и дилатометрии. При использовании дилатометрической методики полимеризацию проводили в ампулах, заполненных аргоном. Добавление свежей порции мономера в реакционную смесь осуществляли путем разбивания тонкостенностного стеклянного шарика в ампуле дилатометра. При изучении реакции методом ГЖХ полимеризацию проводили в запаянных под вакуумом ампулах. Для анализов использовали хроматограф марки ЛХМ-8МД с пламенно-ионизационным детектором и колонками  $0,3 \times 100$  см, заполненными динохромом с 15% полидиметилсиликсановой жидкости. Анализ проводили в режиме линейного программирования температуры в интервале 100–200°. В качестве внутреннего стандарта использовали хлорбензол. Уксусную кислоту перегоняли на ректификационной колонке и использовали фракцию с  $T_{кип} = 116 \pm 0,5$ °. Молекулярные массы измеряли методами измерения тепловых эффектов конденсации и ГПХ [3].

Изучение кинетики полимеризации  $\epsilon$ -капролактона под действием анилина, показало, что при соотношении лактон : анилин  $\gg 1$  реакционная система имеет «живущий» характер. После полного исчерпания мономера в процессе полимеризации добавление свежей порции мономера к реакционной смеси приводит к возобновлению реакции (рис. 1) и к росту среднечисленной молекулярной массы (рис. 2). Следует отметить, что после того, как израсходовался анилин, наблюдается линейная зависимость  $M_n$  от глубины реакции, как это показано в табл. 1.

Типичные кинетические кривые расхода  $\epsilon$ -капролактона и анилина при полимеризации представлены на рис. 3, а, в. Как видно из рисунка, кривые имеют S-образный характер как для расхода лактона, так и для расхода анилина. Индукционный период в обоих случаях линейно зависит от обратной величины начальной концентрации анилина (рис. 3, б, г).

Известно, что причины S-образности кинетических кривых могут быть различные [4], в частности медленное инициирование. Как видно из рис. 3, в, время расхода анилина соизмеримо со временем расхода мономера. Следовательно, S-образность кривых расхода лактона является следствием медленного инициирования процесса полимеризации. Однако тот-

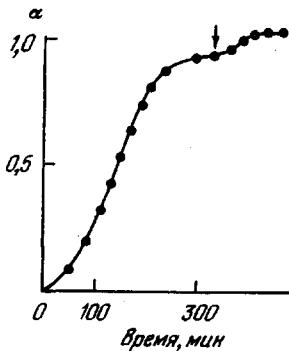


Рис. 1

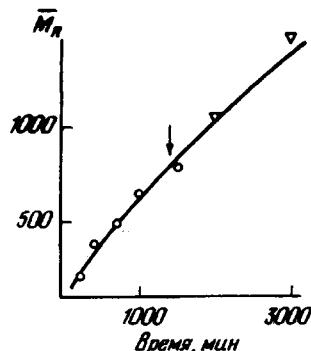


Рис. 2

Рис. 1. Изменение конверсии  $\alpha$  в процессе полимеризации  $\epsilon$ -капролактона при 200°. Стрелкой показан момент добавления свежей порции мономера к «живущей» реакционной смеси. Исходная концентрация анилина  $A_0=2$ , а после добавления мономера — 1,9 моль/л

Рис. 2. Изменение среднечисленной молекулярной массы в процессе полимеризации  $\epsilon$ -капролактона при 180° (стрелкой показан момент добавления свежей порции  $\epsilon$ -капролактона к реакционной смеси);  $A_0=0,92$ , а после добавления мономера — 0,61 моль/л

факт, что кривые расхода анилина имеют также S-образный характер, позволяет предположить автокаталитическое протекание изучаемого процесса. По-видимому, ответственными за автокаталитиз являются карбоксильные группы аминокислот, образующихся на стадии инициирования. Для проверки этого предположения мы провели специальные опыты с добавлением

Таблица 1

Среднечисленные молекулярные массы полимеров при разных глубинах превращения  $\epsilon$ -капролактона с момента полного превращения анилина при 180°

Мольное соотношение $\epsilon$ -капролактон : анилин	Степень превращения $\epsilon$ -капролактона	$M_n$	Расчетные молекулярные массы
10	0,54	680	650
	0,68	980	960
	0,99	1230	1210
20	0,69	1520	1600
	0,80	1840	1820
	0,99	2060	2090
77	0,10	796	880
	0,29	2100	2500
	0,55	4850	4840
	0,90	7350	7900

в исходную смесь протонных кислот. Как видно из рис. 4, добавление органических кислот приводит к увеличению скоростей расхода лактона и анилина. Кроме того, индукционные периоды отсутствуют как для расхода лактона, так и для расхода анилина (рис. 4, кривые 2—4).

Механизм взаимодействия с карбоксильной группой может включать две конкурирующие равновесные реакции: протонизации лактона и протонизации анилина. Если первая реакция должна увеличивать реакционную способность лактона по отношению к нуклеофилу, то вторая исключает нуклеофильную атаку лактонного цикла анилином.

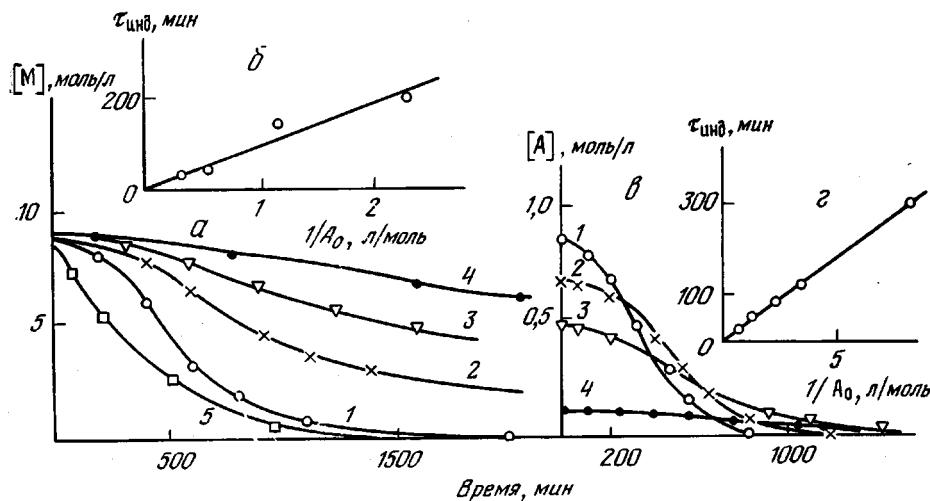


Рис. 3. Кинетические кривые расхода  $\varepsilon$ -капролактона (a) и анилина (b) при  $180^\circ$  и  $A_0$  (моль/л): 0,86 (1), 0,68 (2), 0,45 (3), 0,12 (4) и 1,68 (5) и зависимость индукционного расхода  $\varepsilon$ -капролактона (b) и анилина (c) от обратной величины начальной концентрации анилина

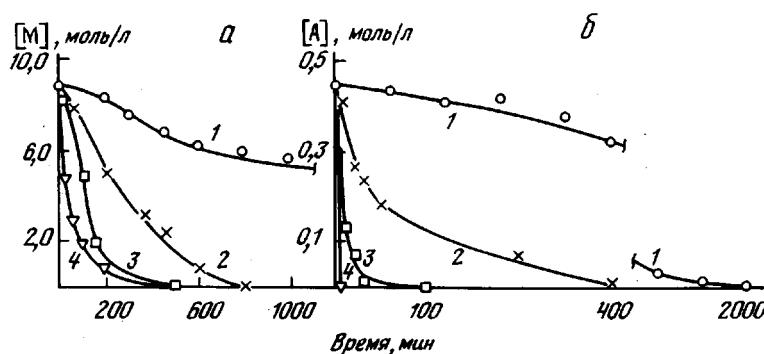
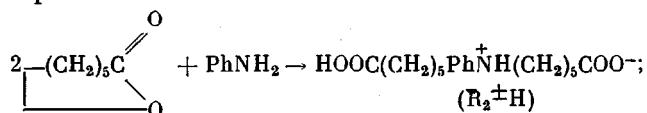


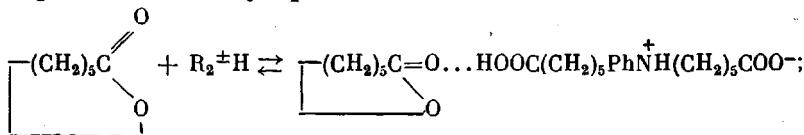
Рис. 4. Кинетические кривые расхода  $\varepsilon$ -капролактона (a) и анилина (b) при  $180^\circ$  и  $A_0 = 0,45$  моль/л без добавок (1) и с добавками уксусной кислоты (моль/л): 0,11 (2), 0,25 (3), 0,47 (4)

Схематично протонизацию лактона можно представить как образование молекулярного комплекса по типу водородной связи  $-\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ . Ранее было показано, что продукты реакции практически на всех стадиях содержат только третичный амин [1]. По-видимому, лимитирующей стадией является образование монокислоты, которая быстро превращается в дикислоту. По этой причине мы будем рассматривать комплекс лактона только с дикислотой. Тогда процесс инициирования можно представить в виде следующих реакций:

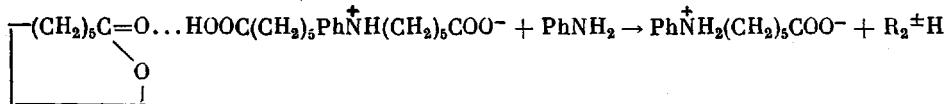
1) прямое взаимодействие  $\varepsilon$ -капролактона с анилином и образование активных центров



2) образование молекулярного комплекса

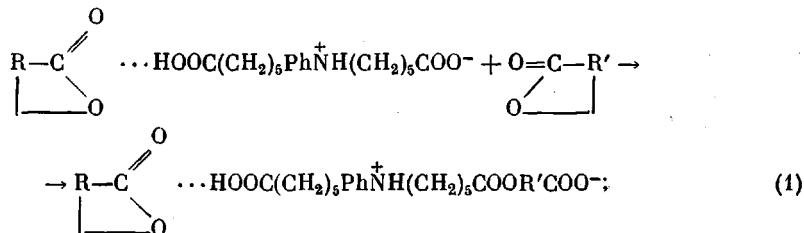


3) взаимодействие анилина с молекулярным комплексом и образование новых активных центров

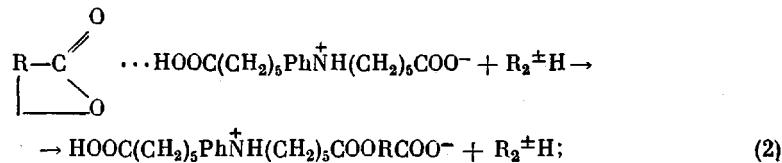


Стадия роста цепей также включает некatalитическую и катализическую реакции. Однако, если считать, что протонизация лактона осуществляется практически мгновенно, то с полным основанием некatalитической реакцией роста можем пренебречь. Для катализического роста цепей имеется несколько возможных путей реакции:

1) бимолекулярное взаимодействие комплекса с мономером

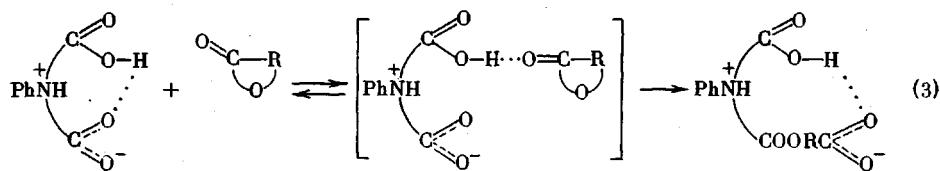


2) бимолекулярное взаимодействие комплекса с активным центром

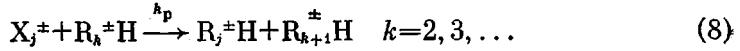
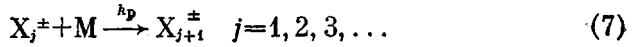


3) мономолекулярное раскрытие лактонного цикла в комплексе под действием атаки собственного анионного конца.

Такое взаимодействие можно рассматривать только в том случае, если представить, что активный центр  $\text{R}_2^{\pm}\text{H}$  имеет свернутую конформацию. Образование водородной связи между концами молекулы активного центра понижает активность анионного конца молекулы. Вместе с тем, аминогруппа активного центра  $-\overset{+}{\text{NH}}-$ , заряженная положительно, может стабилизировать молекулу путем электростатического взаимодействия с отрицательно заряженным анионным концом. Возможность такой стабилизации протонированной аминогруппы с атомом, несущим отрицательный заряд, рассматривается в работах [5–7]. Образование далее комплекса активного центра с молекулой лактона увеличивает нуклеофильную активность молекулы лактона, так же как и способность к нуклеофильной атаке анионного конца в комплексе



Для выбора наиболее вероятного механизма рассмотрим возможные кинетические схемы полимеризационного процесса



где  $M$ ,  $A$ ,  $X^{\pm}$  и  $R_2^{\pm}H$  — текущие концентрации лактона, анилина, молекулярного комплекса и активных центров;  $k_{ii}$  и  $k_{ii}'$  — некаталитическая и катализическая константы скорости инициирования;  $k_p$  — константа скорости роста цепей;  $K_p$  — константа равновесия комплексообразования.

Из материального баланса кинетической схемы имеем, что

$$R_j^{\pm}H = (A_0 - A) \quad (10)$$

Считая, что образование промежуточного комплекса  $X^{\pm}$  протекает достаточно быстро, можно допустить, что его концентрация близка к равновесной. Тогда в предположении, что  $K_p \ll 1$  получим

$$X_j^{\pm} = K_p M (R_j^{\pm}H) = K_p M (A_0 - A) \quad (11)$$

После интегрирования уравнений скоростей расхода анилина и лактона с учетом выражений (10) и (11) получили зависимость для стадии инициирования

$$\ln \frac{A_0}{A} - k_{ii} \int_0^t M dt = k_{ii}' K_p \int_0^t M (A_0 - A) dt, \quad (12)$$

для стадии роста цепей из уравнений (7), (8) и (9) соответственно

$$\frac{1}{M} - \frac{1}{M_0} - 2k_{ii}' K_p \int_0^t B dt = 2k_p K_p \int_0^t (A_0 - A) dt \quad (13)$$

$$\ln \frac{M_0}{M} - 2k_{ii}' K_p \int_0^t B dt = 2k_p K_p \int_0^t (A_0 - A)^2 dt \quad (14)$$

$$\ln \frac{M_0}{M} - 2k_{ii}' K_p \int_0^t B dt = 2k_p K_p \int_0^t (A_0 - A) dt, \quad (15)$$

где  $B = A(A_0 - A)$ .

Некаталитическую константу скорости инициирования можно найти из выражения для начальной скорости

$$v_{0A} = \left( -\frac{dA}{dt} \right)_{t=0} = k_{ii} M_0 A_0, \quad (16)$$

которое хорошо согласуется с экспериментальными данными, как это видно из рис. 5, а также из рис. 3, б, г для индукционных периодов. Значения  $k_{ii}$ , определенные при разных температурах из наклона прямых на рис. 5, а также величина энергии активации реакции некаталитического инициирования и предэкспоненциального множителя приведены в табл. 2.

Из зависимостей в координатах уравнения (12), представленных на рис. 6, а, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными, были найдены эффективные катализитические константы скорости инициирования  $k_{ia} = k_{ia}' K_p$ , а из аррениусовой зависимости для разных температур — эффективная энергия активации и предэкспоненциальный множитель (табл. 2).

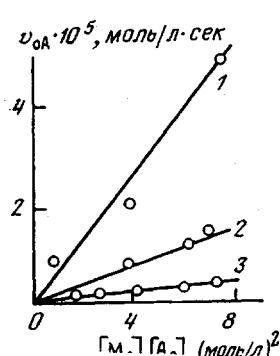


Рис. 5

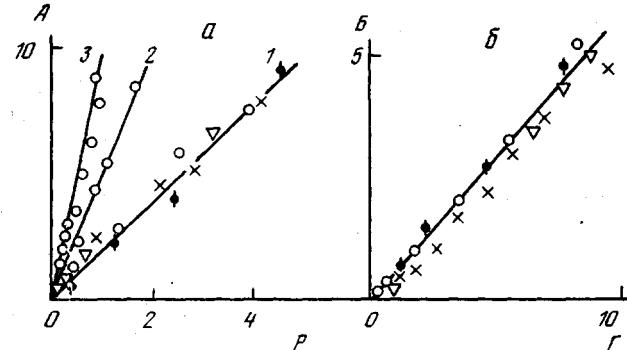


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость в координатах уравнения (16) при температурах 180 (1), 200 (2) и 220° (3)

Рис. 6. Зависимость  $A = \ln(A_0/A) - k_{ia} \int_0^t M dt$  от  $P = \int_0^t M(A_0 - A) dt$  в координатах уравнения (12) (а) и  $B = \ln(M_0/M) - 2k_{ia}' K_p \int_0^t B dt$  от  $\Gamma = \int_0^t (A_0 - A) dt$  в координатах уравнения (15) (б) при  $A_0$  (моль/л) 0,29; 0,45; 0,86; 0,12 и температурах 180 (1), 200 (2) и 220° (3) соответственно

Количественное согласие с экспериментальными данными при сопоставлении с зависимостями в координатах уравнений (13), (14) и (15) дает только уравнение (15), как это видно из рис. 6, б.

Таким образом, обработка экспериментальных данных по трем вероятным схемам показала, что кинетика полимеризации на стадии роста цепей удовлетворительно описывается только схемами (5) и (9) для мономолекулярного превращения промежуточного комплекса ε-капролактона с аминокислотой. Из наклона прямых, полученных в координатах уравнения (15) при разных температурах, были определены эффективные константы скорости роста цепей  $k_{pe} = k_p K_p$ , представленные в табл. 2. Температурная зависимость  $k_{pe}$  хорошо спрямляется в аррениусовых координатах, и соот-

Таблица 2

Кинетические константы и энергии активации процесса полимеризации ε-капролактона в присутствии анилина

Кон- станты	$k \cdot 10^5, \text{ л/моль·сек}$			Предэкспо- ненциальный множитель $k_0, \text{ л/моль·сек}$	Эффективные энергии активации, ккал/моль
	$180^\circ$	$200^\circ$	$220^\circ$		
$k_{ia}$	0,043	0,18	0,650	$5 \cdot 10^9$	$31,4 \pm 0,5$
$k_{ia}'$	1,90	4,30	7,92	$0,7 \cdot 10^3$	$16,5 \pm 0,2$
$k_{pe}$	3,25	4,15	6,0	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \pm 1,3$

\*  $k_{ia}$ ,  $(\text{л}/\text{моль})^2 \text{ сек.}$

ветствующие значения эффективной энергии активации также приведены в табл. 2.

Следует отметить, что уравнение (15) формально можно получить без привлечения представлений о кислотном автокатализе реакции роста цепей. Действительно, если считать, что идет бимолекулярное взаимодействие активного центра с мономером по схеме



то эта схема кинетически неотличима от схемы (3), описываемой уравнениями (5) и (9). Однако в пользу схемы (3) свидетельствуют такие факты, как ускорение реакции роста при добавлении кислот, что невозможно представить по схеме (17), а также аномально низкое значение предэкспоненциального множителя для стадии роста цепей. В случае простого бимолекулярного роста эта величина должна быть существенно выше и близка к величине  $k_0$  для реакции некаталитического инициирования.

Таким образом, полученные кинетические данные подтверждают сделанное нами предположение о сложном протекании процесса полимеризации, включающего наряду с бимолекулярным инициированием автокаталитическое образование активных центров, кислотно-катализируемую реакцию роста цепей по анионному механизму через мономолекулярное раскрытие промежуточного комплекса  $\epsilon$ -капролактона с активным центром.

Отделение института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
9 III 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Эстрина, С. П. Даутян, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед. A18, 2438, 1976.
2. Kazuo Saotome, Yasuto Kodaira, Makromolek. Chem., 82, 41, 1965.
3. Е. Ю. Бехли, Э. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 55.
4. Б. А. Розенберг, В. И. Иржак, Н. С. Ениколопян, Межцепной обмен в полимерах, «Химия», 1975, стр. 13.
5. В. М. Федосеев, Л. Л. Сухов, Реакцион. способы органич. соед., 14, 337, 1977.
6. G. Samaty, A. Sivade, Bull. Soc. chim. France, 1975, 1823.
7. G. Samaty, A. Sivade, Bull. Soc. chim. France, 1974, 2143.

---

#### ON THE KINETICS OF $\epsilon$ -CAPROLACTONE POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF ANILINE

*Estrina G. A., Davtjan S. P., Rozenberg B. A.*

#### Summary

The study of the kinetics of  $\epsilon$ -caprolactone polymerization reaction initiated with aniline at temperatures 180–220° has shown that the process has a «living» character. The initiation stage is accompanied by the autocatalytic acceleration related with the formation of reaction products that form a molecular complex with  $\epsilon$ -caprolactone. The limiting study of the chain propagation stage is the monomolecular opening of intermediate complex.

---