

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1980

УДК 541(64+127):547.551

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ε-КАПРОЛАКТОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ СПИРТОВ

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

Изучение кинетики полимеризации ε-капролактона под действием анилина с добавками *n*-гексанола и аминоспирта 3-фенокси-2-гидроксипропиламина показало, что наряду с автокаталитическим инициированием и ростом цепей полилактона протекает параллельно реакция ε-капролактона с гидроксильными группами спиртов с образованием алcoxикислот. Последние, в свою очередь, катализируют полимеризацию ε-капролактона под действием анилина. Показано также, что активность гидроксильных групп в реакции лактон — спирт, являющейся лимитирующей, зависит от наличия и прочности ассоциатов гидроксильных групп в спирте. Сильные ассоциаты аминоспирта препятствуют реакции ε-капролактона с гидроксильными группами.

Известно, что при добавлении в эпоксиаминные композиции лактонов, в частности ε-капролактона, последние реагируют с компонентами отверждаемой системы [1].

В предыдущих работах [2, 3] мы изучали взаимодействие лактона с аминами в двойной системе ε-капролактон — анилин, для которого характерно автокаталитическое ускорение реакции образующимися аминокислотами. Между тем необходимо учитывать, что в реальных системах при реакции эпоксида с диаминами образуются аминоспирты [1]. Гидроксильные группы также раскрывают лактонный цикл либо по ацильным, либо по алкилкислородной связи с образованием соответственно либо гидроксилсодержащих эфиров, либо алcoxикислот [4—6].

Целью данной работы являлось изучение механизма реакций тройной смеси ε-капролактон — анилин — спирт, моделирующей реальную систему. Интересно также было выяснить действие спирта в том случае, когда гидроксильная группа находится в одной молекуле с аминогруппой.

Гидроксилсодержащими соединениями служили *n*-гексанол и аминоспирт 3-фенокси-2-гидроксипропиламилин.

Очистка ε-капролактона и анилина описана в работе [2], *n*-гексанол перегоняли на ректификационной колонке с отбором фракции с т. кип. 157,5°.

3-Фенокси-2-гидроксипропиламилин * с т. пл. 61° перегоняли при 250° и 2·10⁻² тор в токе аргона.

Кинетику полимеризации изучали ампульным методом при 180°. Анализ реакционной смеси проводили методом ГЖХ [3]. Колонки для ГЖХ-анализа заполняли насадкой из целлита (60—80 mesh), на который наносили жидкую фазу из полиэтиленгликоля 15% ($M=2\cdot10^4$) с растворенным в нем азотокислым серебром (3%). Стандартом служил *o*-ксилол.

Методика ИК-спектрального и функционального анализов описаны в работе [2].

Кинетика реакции с добавками гексанола. Изучение полимеризации ε-капролактона под действием анилина с добавками гексанола показало, что скорости расхода как лактона, так и анилина увеличиваются (рис. 1, *a*, *b*, кривые 1) по сравнению с системой без добавок (кривые 2).

* Авторы благодарят Х. А. Арутюняна, предоставившего аминоспирт, синтезированный взаимодействием фенилглицидилового эфира с анилином.

Между тем видно, что кинетические кривые имеют S-образный характер по расходу лактона и по расходу анилина.

Очевидно, неверно было бы предполагать в данном случае действие спирта как слабой кислоты. Это подтверждает и факт расходования спирта по ходу реакции (рис. 1, б), тогда как ранее [7] нами было показано, что кислоты катализируют реакцию лактон — анилин, но в процессе реакции не расходуются.

Эксперименты показали, что кислоты как доноры протонов и спирты, имеющие донорный и акцепторный центры, по-разному взаимодействуют

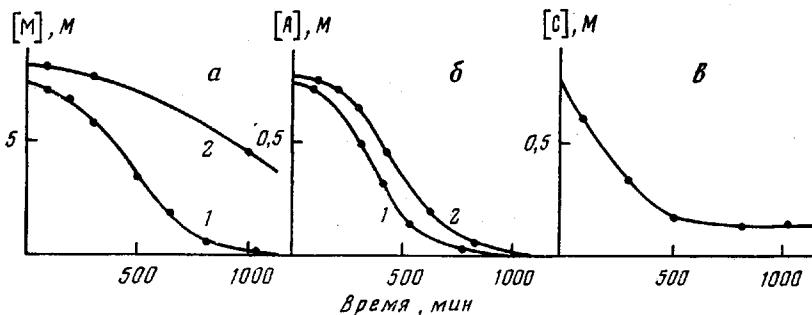


Рис. 1. Кинетические кривые расхода:

а — γ -капролактона (M); б — анилина (A); в — n -гексанола (C) при 180° с начальными концентрациями в исходной смеси, моль/л: 1 — $[M]_0=7.8$; $[A]_0=0.79$; $[C]_0=0.77$; 2 — $[M]_0=8.6$; $[A]_0=0.86$

с молекулой лактона, в частности при комплексообразовании. Так, при комнатных температурах в ИК-спектрах смесей лактона с уксусной кислотой отсутствует смещение частоты карбонильной группы молекулы лактона, в то же время в смеси лактона со спиртом данная полоса смещается в высокочастотную область, что характерно для образования ассоциатов. Эти факты можно объяснить следующим образом. Уксусная кислота имеет сильные ассоциаты в виде циклических димеров [8] и практически не образует при низких температурах комплексов с таким слабым основанием, как лактон. Ассоциированные спирты, как было показано Беллами и сотр. [9], имеют преимущественно линейную форму и, следовательно, свободные OH-группы, образующие водородные связи с карбонильной группой лактона.

При высоких температурах димерные ассоциаты уксусной кислоты, характеризуемые большей величиной энталпии, легко распадаются, а свободная кислота ассоциирует с карбонильным кислородом молекулы лактона. Исходя из общих соображений и литературных данных, например [10], энталпия образования такого комплекса должна быть значительно меньшей величиной. В этом случае, как показали расчеты, возможен вариант, когда равновесие в реакции кислоты с лактоном сдвинуто в сторону образования комплекса лактона, ответственного за катализ реакции лактон — анилин, наблюдавшийся в работе [7].

При высоких температурах равновесие комплекса лактон+спирт сдвигается в сторону диссоциации и, кроме того, вследствие малой величины pK_a спиртов, протонирование лактона отсутствует.

В свете вышеизложенного, можно отметить, что реакция раскрытия лактонного цикла в отсутствие сильного нуклеофила (вода, анилин, спирт) не идет. Эксперименты показали, что в безводной среде уксусная кислота не реагирует в смеси с лактоном при нагревании при 180° в течение длительного времени. В то же время нагревание смеси γ -капролактона с n -гексанолом (1 : 1) при 150° в течение 5 час приводит к образованию продукта с количественным содержанием карбоксильных групп и,

очевидно, имеющего строение алкоокислоты (табл. 1)



В смеси ϵ -капролактон — анилин — гексанол при 180° , по-видимому, протекает наряду с реакцией лактон — анилин параллельная реакция лактон — спирт, что подтверждается анализом продуктов реакции на карбоксильные группы. Из табл. 1 видно, что продукты реакций данной смеси (продукт II) содержат расчетное число карбоксильных групп, соот-

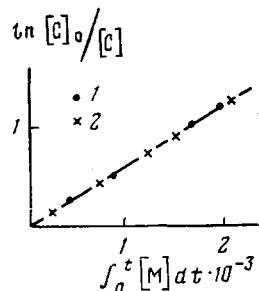


Рис. 2. Экспериментальная зависимость в координатах (1) и начальных концентрациях, моль/л: $[M]_0 = 7,8$; $[A]_0 = 0,79$; $[C]_0 = 0,77$ (1) и $[M]_0 = 7,78$; $[A]_0 = 0,44$; $[C]_0 = 0,48$ (2) при 180°

ветствующее сумме концентраций образовавшейся дикислоты (реакция лактон — анилин) и прореагировавшего гексанола.

Из рис. 1, в видно, что кинетическая кривая расхода спирта в отличие от кинетических кривых расхода ϵ -капролактона и анилина не имеет S-образного характера, и к моменту полного расхода лактона и анилина часть спирта остается непрореагировавшей.

Таблица 1

Содержание COOH-групп в продуктах реакции лактон — спирт и лактон — анилин — спирт

Соотношение исходных компонентов в молях	Эквивалентное число $E \cdot 10^{-3}$, г-экв/г		Продукт реакции
	расчет	эксперимент	
ϵ -Капролактон — гексанол (1 : 1,35)	3,98	3,9	I
ϵ -Капролактон — анилин — гексанол (10 : 1 : 1)	2,0	1,93	II
ϵ -Капролактон — аминоспирт (10 : 1)	2,8	2,7	III

Реакция ϵ -капролактон — гексанол описывается реакцией второго порядка, и экспериментальные данные хорошо согласуются с анаморфозой (рис. 2)

$$\ln \frac{[C]_0}{[C]} = k_c \int_0^t [M] dt, \quad (1)$$

где $[C]_0$ и $[C]$ — начальные и текущие концентрации спирта, $[M]$ — ϵ -капролактона; k_c — константа скорости реакции лактон — спирт, определенная из наклона прямой рис. 2, представлена в табл. 2.

Величину k_c можно вычислить другим способом, используя начальные скорости расхода компонентов смеси. Так, ранее [3] было показано, что в реакции лактон — анилин в отсутствие каких-либо добавок начальная скорость расхода лактона V_{0m} равна удвоенной начальной скорости расхода анилина V_{0a}

$$V_{0m} = 2V_{0a} \quad (2)$$

С добавлением в двойную смесь спирта измерение начальных скоростей показало, что

$$V_{0M} = 2V_{0A} + V_{0C}, \quad (3)$$

где V_{0C} — начальная скорость расхода спирта. Зная величину V_{0C} , можно определить k_c из начальных концентраций реагентов

$$V_{0C} = \left(-\frac{d[C]}{dt} \right)_{t=0} = k_c [M]_0 [C]_0 \quad (4)$$

Величина k_c , полученная из уравнений (3) и (4), совпадает с величиной, полученной из текущих скоростей по уравнению (1), что подтверж-

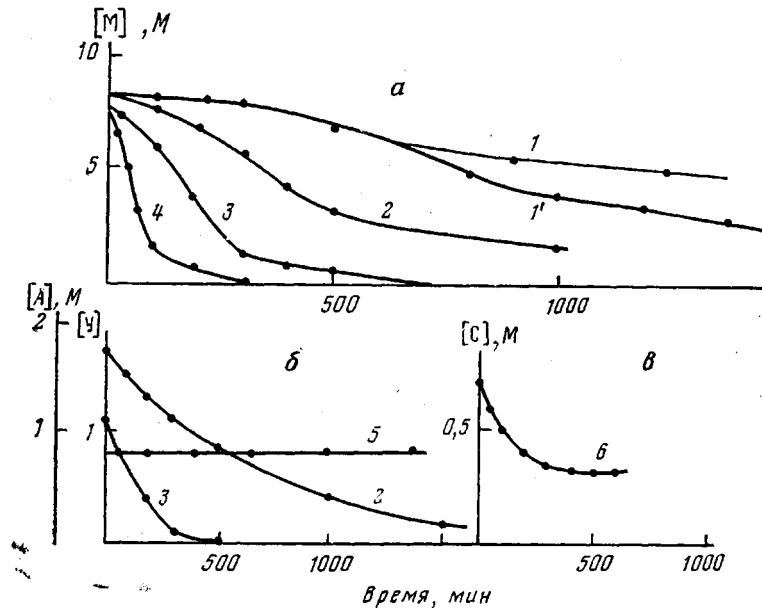


Рис. 3. Кинетические кривые расхода: *а* — ε-капролактона, *б* — анилина (А) и уксусной кислоты (У) (прямая 5), *в* — аминоспирта с начальными концентрациями, моль/л:

1 — $[M]_0 = 8,0$; $[ACl]_0 = 0,79$; 1' — $[M]_0 = 8,6$; $[A]_0 = 0,86$; 2 — $[M]_0 = 7,9$; $[A]_0 = 1,7$; 3 — $[M]_0 = 7,2$; $[A]_0 = 1,08$; $[ACl]_0 = 0,71$; 4 — $[M]_0 = 7,6$; $[ACl]_0 = 0,75$; $[U]_0 = 0,84$; 6 — $[M]_0 = 7,2$; $[A]_0 = 1,08$; $[ACl]_0 = 0,71$

дает наше предположение о протекании параллельных реакций в тройной смеси.

О реакции ε-капролактона с аминоспиртом. В данной реакции наблюдались некоторые особенности. На рис. 3, *а* представлен расход ε-капролактона в смеси с аминоспиртом при 180° (кривая 1) и для сравнения приводится аналогичная кривая в реакции ε-капролактон — анилин при

Таблица 2

Эффективные константы скорости реакции ε-капролактон — анилин в присутствии добавок спиртов при 180°

Спирты	Константы $k \cdot 10^5$, л ² /моль ² ·с				
	$k_{из 2}$	$k'_{ре}$	k_c	$k_{из 1}$	$k_{ре}$
Без добавок спиртов	—	—	—	2,0	3,25
<i>n</i> -Гексанол	0,75	4,2	0,59	—	—
Аминоспирт	11,0	18,0	0,90	—	—

той же концентрации аминогрупп (кривая 1'). Расходы лактона в обеих системах на начальном медленном участке совпадают. Затем расход лактона в системе лактон — анилин становится быстрее, чем в системе лактон — аминоспирт. В последней область ускорения незначительна и реакция практически запределяется.

Особенности реакции ϵ -капролактона с аминоспиртом обусловлены двумя обстоятельствами. Во-первых, активностью ϵ -капролактона в реакции со вторичной аминогруппой и, во-вторых, отсутствием какой-либо заметной реакции лактона с гидроксильной группой аминоспирта. Это

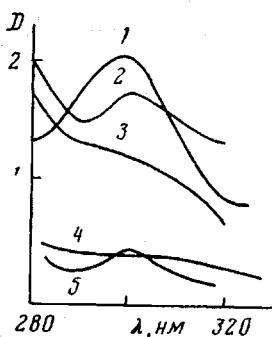


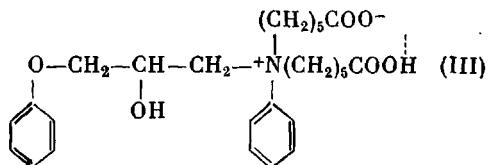
Рис. 4. УФ-спектры продуктов реакции аминоспирта с ϵ -капролактоном (2, 3, 5) и уксусно-кислого диметилизопропиланилина (1, 4) в растворе ТГФ и обработанные 0,1 н. раствором щелочи (3, 4)

можно объяснить строением молекулы аминоспирта, имеющего сильные внутри- и межмолекулярные водородные связи [10, 11], снижающие активность гидроксильной группы.

Продукты данной реакции после длительного нагрева содержат две карбоксильные группы на молекулу (табл. 1) и имеют цвиттер-ионную природу, так как УФ-спектры в растворе ТГФ имеют полосу поглощения четвертичного аммониевого основания 300 нм (рис. 4, кривые 2, 5). Добавление в раствор 0,1 н. раствора щелочи приводит к исчезновению данной полосы (рис. 4, кривая 3).

Для сравнения приводится УФ-спектр уксусно-кислой соли диметилизопропиланилина при той же концентрации (рис. 4, кривая 1) и после того, как в раствор последнего добавлялся раствор щелочи (кривая 4). Во всех случаях наблюдается полная идентичность полос поглощения и исчезновения их после обработки раствором щелочи.

На основании этих фактов и развитых ранее представлений о механизме реакций ϵ -капролактона с аминогруппами [3] можно представить строение продукта реакции ϵ -капролактона с аминоспиртом в следующем виде:



Введение в систему лактон — аминоспирт добавок более кислых, чем спирт, либо более основных, чем феноксильный кислород, должно приводить к разрушению ассоциатов OH-групп.

Нами было обнаружено, что добавление в двойную систему уксусной кислоты или анилина приводит к резкому увеличению скорости реакции расхода лактона (рис. 3, а, б, кривые 3, 4). На рис. 3, б видно, что уксусная кислота не расходуется по ходу реакции (кривая 5), и в данном случае невозможно отделить эффект разрушения ассоциатов от эффекта кислотного катализа.

Добавки анилина увеличивают концентрацию аминогрупп в системе, тем самым также увеличивая скорость реакции. Но расчет показал, что

данный эффект приводит к значительно меньшему увеличению скорости реакции (рис. 3, кривые 2), чем эффект разрушения ассоциатов аминоспиртов. В тройной смеси с анилином расход гидроксильных групп (расчет концентрации ниже) прекращается по окончании расхода анилина (рис. 3, в).

Поскольку невозможно следить за изменением концентрации OH-групп аминоспирта в реакции, то мы провели их расчет с использованием полученных выше закономерностей для реакции ε-капролактон — анилин — гексанол.

Так, считая, что в реакции лактон — аминоспирт без добавок в начальный момент реагируют только вторичные аминогруппы с начальной скоростью V_{0a_2} , имеем, что

$$V_{0m} = 2V_{0a_2} \quad (5)$$

После добавления в эту смесь анилина начальная скорость расхода лактона равна сумме начальных скоростей расхода всех реакционноспособных групп

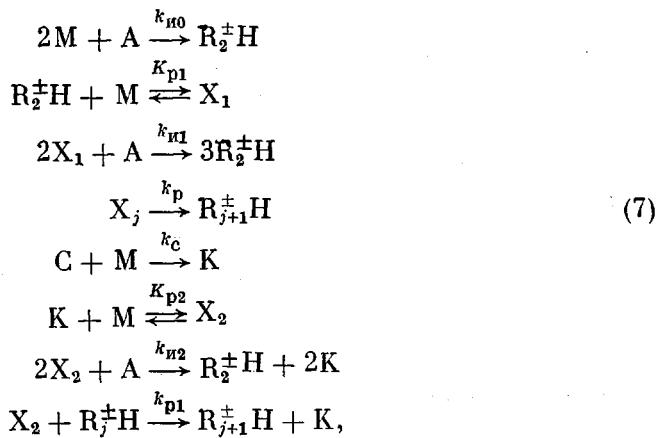
$$V_{0m} = 2V_{0a_2} + 2V_{0a_1} + V_{0AC}, \quad (6)$$

где V_{0AC} — начальная скорость расхода гидроксильных групп аминоспирта.

Константа скорости реакции OH-групп с лактоном k_c была вычислена из уравнений (4)–(6) (табл. 2), а текущая концентрация расхода OH-групп — из уравнения (1) (рис. 3, в).

Таким образом, механизм реакции ε-капролактон — анилин с добавками гидроксилсодержащих соединений включает помимо реакций некатализического и катализического инициирования и роста цепей полилактона под действием анилина еще и параллельную реакцию лактон — спирт. Образующиеся в результате последней алкоокислоты, в свою очередь, катализируют процессы инициирования и роста цепей, увеличивая тем самым общую скорость процесса.

Используя механизм автокатализа [3] и механизм катализа с добавками кислот [7], в общем виде кинетическую схему реакции лактон — анилин с добавками спиртов можно представить в следующем виде:



где $j=2, 3, 4 \dots$; К и $R_j^\pm H$ — алкоокислота и активные центры соответственно, X_1 и X_2 — комплексы ε-капролактона с активными центрами и алкоокислотой с константами равновесия K_{p1} и K_{p2} ; k_{i0} , k_{i1} и k_{i2} — константы скорости инициирования (некатализической, автокатализической и кислотно-катализической реакции); k_p и k_{p1} — автокатализическая и кислотно-катализическая константы скорости роста цепей.

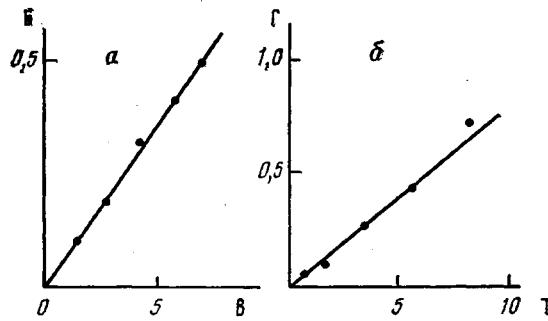


Рис. 5. Экспериментальные зависимости $B \equiv \left[\ln \frac{[A]_0}{[A]} - k_{n0} \int_0^t [M] dt - \right.$

$\left. - k_{n0} \int_0^t [M] ([A]_0 - [A]) dt \right]$ от

$B \equiv \left[\int_0^t [M] ([C]_0 - [C]) dt \cdot 10^4 \right]$ в координатах уравнения (10) (а); $\Gamma \equiv \left[\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} - \right.$

$- 2k_{n0} \int_0^t [A] ([A]_0 - [A]) dt - 2k_{n0} \int_0^t [A] ([C]_0 - [C]) dt - k_p \int_0^t ([A]_0 - [A]) dt - k_c \int_0^t [C] dt \right]$

от $T \equiv \left[\int_0^t ([A]_0 - [A]) ([C]_0 - [C]) dt \cdot 10^3 \right]$ в координатах уравнения (11) (б)

для начальных концентраций (см. подпись к рис. 2)

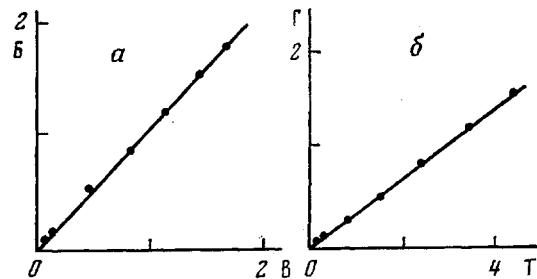


Рис. 6. Экспериментальные зависимости $B-B$ и $\Gamma-T$ в координатах уравнений а (10) и б (11) для смесей с добавками аминоспирта с исходными концентрациями, моль/л: $[M]_0=7,2$, $[A]_0=1,08$, $[AC]_0=0,71$ при 180°

Материальный баланс по расходу аминогрупп может быть выражен в виде

$$[A]_0 = [A] + \sum_{j=2}^{\infty} [R_j \pm H], \quad (8)$$

а по расходу спирта

$$[C]_0 = [C] + [K] \quad (9)$$

Зависимость для скорости расхода аминогрупп по схеме (7) после интегрирования с учетом уравнений (8) и (9) имеет вид

$$\begin{aligned} \ln \frac{[A]_0}{[A]} - k_{n0} \int_0^t [M] dt - k_{n0} \int_0^t [M] ([A]_0 - [A]) dt = \\ = k_{n0} 2 \int_0^t [M] ([C]_0 - [C]) dt, \end{aligned} \quad (10)$$

где $k_{n0} 1 = k_{n1} K_{p1}$ и $k_{n0} 2 = k_{n2} K_{p2}$.

Аналогично для скорости расхода лактона имеем

$$\begin{aligned} \ln \frac{[M]_0}{[M]} - 2k_{p_0} \int_0^t [A] dt - 2k_{p_1} \int_0^t [A] ([A]_0 - [A]) dt - \\ - 2k_{p_2} \int_0^t [A] ([C]_0 - [C]) dt - k_c \int_0^t [C] dt - \\ - k_{p_3} \int_0^t ([A]_0 - [A]) dt = k'_{p_3} \int_0^t ([C]_0 - [C]) ([A]_0 - [A]) dt, \end{aligned} \quad (11)$$

где $k_{p_3} = k_p K_{p_1}$ и $k'_{p_3} = k_{p_1} K_{p_2}$.

Величины k_{p_0} и k_{p_3} приведены в работе [3], а k_c — в табл. 2.

Уравнения (10) и (11) хорошо согласуются с экспериментальными данными как для гексанола (рис. 5, а, б), так и для аминоспирта (рис. 6, а, б). Величины констант k_{p_2} и k_{p_3}' , найденные из углов наклонов прямых на рис. 5 и 6, представлены в табл. 2.

Сравнение катализитической активности кислот, образующихся на основе гексанола и аминоспирта, показало, что на стадии инициирования константа скорости реакции ϵ -капролактон — анилин — аминоспирт в ~14 раз превышает константу скорости реакции с добавкой гексанола и в 4 раза — на стадии роста цепей.

Сравнение эффективных констант скоростей всех реакций в тройных смесях показало, что наиболее медленной является реакция ϵ -капролактона с OH-группами, а скорость этой реакции зависит от наличия в системе водородных связей.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973, стр. 30.
2. Г. А. Эстріна, С. П. Дастван, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A18, 2438, 1976.
3. Г. А. Эстріна, С. П. Дастван, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A20, 782, 1979.
4. F. Hostettler, D. M. Young, U. S. Pat. № 3. 169945, 1965.
5. Kazuo Saotome, Yasuto Kodaira, Makromolec. Chem., 82, 41, 1965.
6. T. L. Gresham, J. E. Jansen, F. W. Snaver, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1004, 1948.
7. Г. А. Эстріна, С. П. Дастван, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A21, 1979.
8. L. J. Bellamy, R. F. Lake, R. J. Pace, Spectrochim. acta, 19, 443, 1963.
9. L. J. Bellamy, R. J. Pace, Spectrochim. acta, 22, 525, 1966.
10. Е. В. Титов, В. М. Белобров, В. И. Шурлач, Укр. химич. ж., 1976, № 9, 955.
11. Л. В. Владимиров, А. Н. Зеленецкий, Э. Ф. Олейник, Высокомолек. соед., A19 2104, 1977.

KINETICS AND MECHANISMS OF THE ϵ -CAPROLACTONE POLYMERIZATION UNDER THE ACTION OF ANILINE IN THE PRESENCE OF ALCOHOLS

Estrina G. A., Davtyan S. P., Rozenberg B. A.

Summary

The kinetics of ϵ -caprolactone polymerization under the action of aniline with some quantities of *n*-hexanol and 3-phenoxy-2-hydroxypropylaniline amino-alcohol has been studied. It has been shown that besides the autocatalytic initiation and chain propagation of polylactone the reaction of ϵ -caprolactone with alcoholic hydroxyls takes place resulting in the formation of alcoxy-acids. These acids catalyze the polymerization of ϵ -caprolactone under the action of aniline. It has been shown also that the reactivity of hydroxyls in the reaction of lactone with alcohol (being limiting stage) depends on the existence and strength of hydroxyls associates in an alcohol. The strong associates of amino-alcohol prevent the reaction of ϵ -caprolactone with hydroxyls.