

УДК 541.64 : 547 (476+551)

ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
 ϵ -КАПРОЛАКТОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АНИЛИНА

Эстрина Г. А., Кузеев А. И., Давтян С. П.,
Розенберг Б. А.

Изучены побочные продукты реакции ϵ -капролактона с анилином. Методами ГПХ и ГЖХ установлено, что первичный продукт реакции — аминокислота участвует в двух конкурирующих процессах: циклизации с образованием N-фенилкапролактама и в процессе образования активных центров полимеризации ϵ -капролактона. С увеличением начальной концентрации анилина в реакционной смеси доля лактама в продуктах реакции растет, с уменьшением концентрации анилина соответственно возрастает доля полимеризационного процесса. N-фенилкапролактам полимеризуется на карбоксильных группах аминокислоты с образованием линейных олигомеров с амидными связями и циклических олигомеров. Предложена кинетическая схема реакции с протеканием двух процессов и выявлены условия, при которых преобладает тот или иной процесс.

Ранее сообщалось [1], что при взаимодействии ϵ -капролактона с анилином помимо основной реакции полимеризации ϵ -капролактона протекает побочный процесс. УФ-, ИК- и функциональным анализами было установлено, что продукты полимеризации содержат сложноэфирные связи, третичные аминогруппы и две концевые карбоксильные группы на одну аминогруппу, а продукты побочных реакций содержат вторичные аминогруппы, одну карбоксильную группу на каждую аминогруппу и третичные амидогруппы.

Цель данной работы — попытка идентификации продуктов побочных реакций и выяснение влияния условий полимеризации на кинетику этих реакций.

Очистка и осушка исходных веществ описана в работе [1].

Кинетику полимеризации изучали методом ГЖХ по методике работы [2]. Выход продуктов реакции, их молекулярные массы определяли методом ГПХ. Измерения проводили на приборе «Уотерс» со стирогелевыми колонками пористостью 200, 500, 1000 Å. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран со скоростью подачи 1 мл/мин при 25°. Ввод пробы осуществляли в виде 0,1—0,2 вес.% растворов в течение 1 мин.

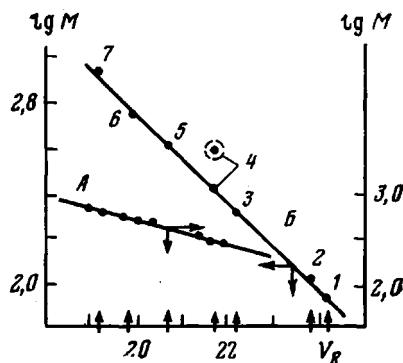
Калибровку прибора проводили с использованием полистиролов, полибутадиенов, полиоксиэтиленов и сложных полизифиров с узким ММР и олигомерных фракций ϵ -капролактона с известной степенью полимеризации. Для обсчета гель-хроматограмм использовали калибровку для сложных полизифиров, которая, как видно из рис. 1, А удовлетворительно совпадала с данными для исследованных олигомеров поли- ϵ -капролактона. Однако для продуктов, содержащих амидные связи, применение полизифирной калибровки неоправданно. Поэтому для побочных продуктов реакции была построена калибровочная зависимость, в которой за основу были взяты молекулярные массы анилина и его производных (рис. 1, Б). Видно, что элюентные объемы анилина, метиланилина, продукта первого присоединения лактона к анилину — моноаминокислоты и т. д. пропорциональны логарифмам молекулярных масс этих продуктов.

Расчет средних молекулярных масс из гель-хроматограмм с учетом приборного уширения проводили по ранее описанной методике [3].

Образование побочных продуктов начинает заметным образом влиять как на кинетику реакции, так и на молекулярные массы лишь при начальных концентрациях анилина $[A]_0$ больше, чем 0,1 моль на 1 моль лактона. При $[A]_0 < 0,1$ моль/моль в продуктах полимеризации побочные продукты отсутствуют и, как ранее указывалось [2], экспериментально определенные молекулярные массы совпадают с рассчитанными для процесса, протекающего по механизму «живой» полимеризации. Для олигомеров, полученных при больших $[A]_0$, рассчитанные величины молекулярных

Рис. 1. Калибровочная зависимость $\lg M$ олигомеров от объема удерживания элюента V_R :

A — для сложных полизифиров (сплошная линия) и олигомеров ϵ -капролактона (точки), 1 счет — 5 м.л.; *B* — для олигомеров с амидными связями и аминогруппами анилина (1), метилианилина (2), аминокислоты (3), продукта II (4), полимида I с $n=0$ (5), $n=1$ (6), $n=2$ (7). Стрелками обозначены положения максимумов индивидуальных пиков олигомеров



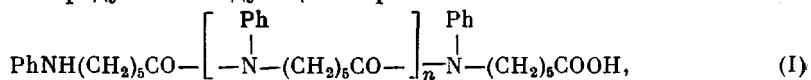
масс существенно меньше экспериментальных как по ходу реакции (табл. 1), так и в конце реакции (табл. 2).

Из табл. 1 видно, что разница по ходу реакции возрастает. Это свидетельствует о том, что побочные продукты A_n образуются в течение всего процесса и доля побочного продукта (расчет приводится ниже), также возрастающая по ходу реакции, в конце реакции достигает максимальной величины.

Из табл. 2 также видно, что разница в молекулярных массах (экспериментальных и рассчитанных) конечных продуктов реакции и с уменьшением $[A]_0$ уменьшается аналогично уменьшению доли побочного продукта.

На рис. 2, *a*—*c* приведены гель-хроматограммы полученных продуктов реакции при больших $[A]_0$, откуда видно, что они характеризуются набором индивидуальных пиков, соответствующих различной молекулярной массе. На рис. 2, *г* у продуктов при $[A]_0 = 0,1$ (и выше) все пики индивидуальных олигомеров практически отсутствуют. Поскольку известно, что и амидные группы в этих продуктах отсутствуют, то, очевидно, область применения калибровочной зависимости, приведенной на рис. 1, *B*, ограничивается соотношением $[M]_0 : [A]_0 \sim 10 : 1$.

Сопоставление данных функционального и ГПХ-анализов показало, что продукты реакции, имеющие на гель-хроматограммах пики с элюентными объемами $V_R = 20,6$; 19,8 и 19,2 (рис. 2, *a*—*в*), соответствуют по молекулярным массам продуктам следующего строения:



где $n=0$ для $V_R=20,6$; $n=1$ для $V_R=19,8$ и $n=2$ для $V_R=19,2$.

Этот набор олигомеров имеется в продуктах реакций вплоть до $[M]_0 : [A]_0 = 1 : 1$. Но между тем из кинетических данных (рис. 3) видно, что исходные компоненты реакции лактон и анилин, взятые в соотношении 1 : 1, расходуются в строго эквимольном соотношении. Очевидно, что побочные продукты вторичны и представляют собой результат превращения аминокислот (первичных продуктов реакции). Можно предположить, что продукты строения I образуются в результате поликонденсации аминокислот по концевым группам. Вместе с тем известно, что аминокислоты подвержены циклизации и что процесс этот является равновесным с дальней-

шай полимеризацией образующихся циклов [4]. От соотношения констант циклизации и полимеризации зависит, присутствуют ли в системе циклы или полимер [5–7]. Так Холл [6] отмечал, что при быстрой циклизации полимера либо мало, либо он вообще не образуется, а при медленной циклизации равновесие смещается в сторону раскрытия цикла и образования полимера лактама.

Таблица 1

Данные ГЖХ- и ГПХ-анализов продуктов реакции ε -капролактона с анилином в ходе реакции при 180° , $[M]_0=7,28$ и $[A]_0=2,48$ моль/л

| Время, мин | Конверсия лактона | Конверсия анилина | \bar{M}_n , ГПХ | \bar{M}_n , расчет | Доля A_{II} по отношению к анилину |
|------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|--------------------------------------|
| 80 | 0,14 | 0,22 | 320 | 309 | 0,008 |
| 180 | 0,35 | 0,50 | 362 | 329 | 0,04 |
| 330 | 0,68 | 0,74 | 500 | 395 | 0,15 |
| 1020 | 0,97 | 0,94 | 653 | 440 | 0,31 |

Таблица 2

Данные ГЖХ- и ГПХ-анализов конечных продуктов реакции ε -капролактона с анилином при 180°

| $[M]_0 : [A]_0$, моли | Конверсия лактона | \bar{M}_n , ГПХ | \bar{M}_n , расчет | Доля A_{II} по отношению к $[A]_0$ |
|------------------------|-------------------|-------------------|----------------------|--------------------------------------|
| 1 : 1 | 0,98 | 430 | 208 | 0,51 |
| 2 : 1 | 0,98 | 530 | 250 | 0,42 |
| 3 : 1 | 0,97 | 653 | 440 | 0,31 |
| 5 : 1 | 0,89 | 740 | 656 | 0,09 |
| 10 : 1 | 0,97 | 1230 | 1220 | 0,001 |

Доказательством протекания либо поликонденсации аминокислоты, либо полимеризации образующихся циклов N-фенилкапролактама (ФКЛ) должны были служить опыты по определению количества выделившейся в реакции воды. Так ранее [1] было показано, что при проведении реакции с отгоном воды из реакционной зоны, продукты реакции не имеют концевых карбоксильных групп и аминогрупп, а содержание амидных групп увеличивалось, достигая почти количественного выхода. Количество отогнанной воды (1 моль воды на 1 моль анилина) соответствовало образованию циклического продукта. Одновременно данные ГПХ показали, что пик с $V_R=21,75$ не соответствовал ни одному линейному продукту. Исходя из предположения, что это циклический продукт, имеющий $M \sim 400$ (по калибровке рис. 1, б), была вычислена контурная ММ, величина которой совпадала с $\lg M$ для $V_R=21,75$. Этому продукту было присвоено строение бимолекулярного цикла



Наряду с бимолекулярным циклом, который является нереакционноспособным, можно полагать, что образуется и реакционноспособный мономолекулярный цикл, полимеризующийся под действием карбоксильных групп [7–9]. В этом случае продукты строения I являются, по-видимому, результатом присоединения ФКЛ к аминокислоте, выполняющей роль активного центра.

Следует отметить, что ни аминокислоту, ни ФКЛ на гель-хроматограмме в свободном виде выделить не удалось. Однако в виде солянокислой

соли (AC) аминокислота проявляется на гель-хроматограмме с $V_R = 22,2$ (рис. 4). В реакции ϵ -капролактона с солянокислым анилином $[M]_0 : [AC]_0 = 1 : 1$ побочные продукты не образуются. Очевидно, что связывание аминогруппы аминокислоты в соль препятствует циклизации аминокислоты, а следовательно, и образованию побочных продуктов. Поэтому в данном случае образуется полизефир с молекулярной массой существенно выше расчетной (~ 1000).

Как показано нами ранее [2], свободный анилин также связывает карбоксильные группы аминокислоты в нереакционноспособный комплекс,

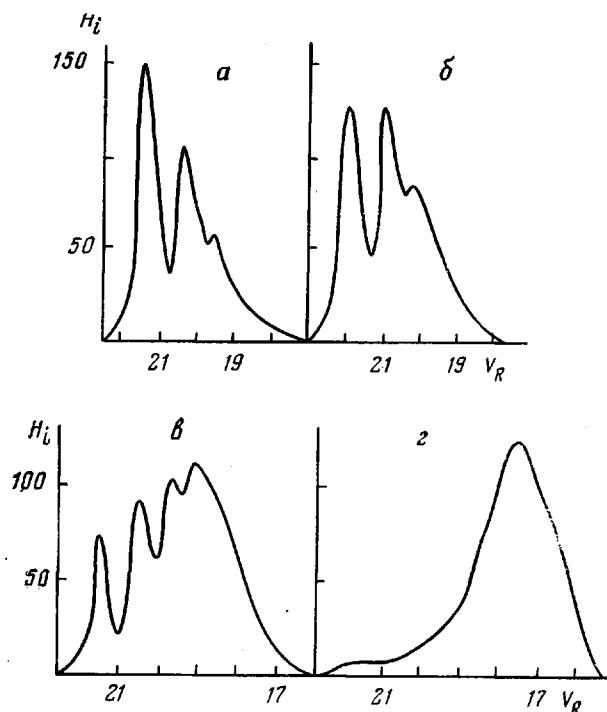


Рис. 2. Гель-хроматограммы продуктов реакции при $[M]_0 : [A]_0 = 1 : 1$ (a), $2 : 1$ (b), $3 : 1$ (c), $10 : 1$ (d)

препятствующий росту цепи поли- ϵ -капролактона. Вместе с тем опыты, проведенные в избытке анилина $[M]_0 : [A]_0 = 1 : 2$, показали, что данный комплекс предотвращает также и циклизацию, так как в продуктах этой реакции побочные продукты отсутствуют, как это видно из гель-хроматограммы продуктов реакции (рис. 4, б). Кроме того, так как комплекс аминокислоты с ϵ -капролактоном в этой системе появляется лишь в небольших количествах, то образуется полизефир с очень малым выходом и молекулярной массой значительно выше расчетной (~ 1000).

Опыты по изучению взаимодействия лактона с солянокислым анилином и с избытком анилина еще раз подтвердили, что для образования побочных продуктов в реакционной системе необходима свободная аминокислота.

С другой стороны, для роста цепей поликапролактона также необходима свободная аминокислота, способная образовывать комплекс с молекулой лактона и превращаться в активный центр — дикарбоновую кислоту [2]. Таким образом, эти два пути расхода аминокислоты являются конкурирующими, а соотношение этих двух путей реакции определяется, как было показано выше (табл. 1 и 2), начальной концентрацией анилина.

На примере опыта при $[M]_0 : [A]_0 = 3 : 1$ из данных ГПХ продуктов реакции можно проследить изменение доли каждого из олигомеров. Из рис. 5 видно, что доля линейных олигомеров строения I в ходе реакции сначала возрастает, а затем остается постоянной (кривые 2–4). Доля бимолекулярного цикла II также сначала растет, а затем падает (кривая 1). Поскольку расход цикла II исключается, то, следовательно, при данном элюентном объеме ($V_R = 21,75$) одновременно выходит пик дикислоты

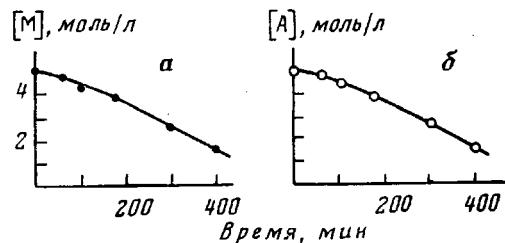


Рис. 3. Кинетические кривые расхода ϵ -капролактона (a) и анилина (б) при $[M]_0 : [A]_0 = 1 : 1$ при 180°

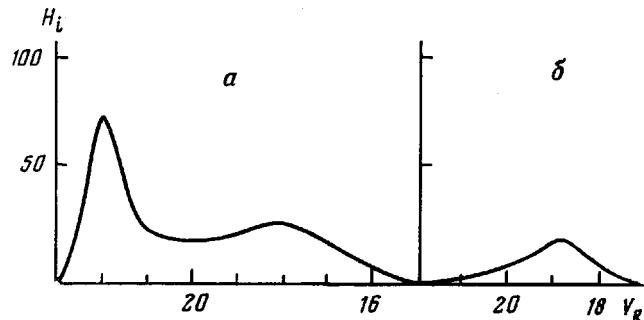


Рис. 4. Гель-хроматограммы продуктов реакции с использованием солянокислого анилина в качестве катализатора полимеризации при $[M]_0 : [AC] = 1 : 1$ (a) и $[M]_0 : [A]_0 = 1 : 2$ (б)

($V_R = 21,6$ на рис. 1, A), расход которой и виден на кривой 1 рис. 5. Доля продукта полимеризации ϵ -капролактона ($V_R = 18$ и выше) непрерывно возрастает (кривая 5).

Из данных ГПХ и ГЖХ можно рассчитать концентрацию анилина, пошедшего на побочные продукты $[A_n]$ и на активные центры полимеризации лактона $\left(\sum_{j=2}^{\infty} [R_j H] \right)$, используя материальный баланс расхода анилина

$$[A]_0 = [A] + [A_n] + \left(\sum_{j=1}^{\infty} [R_j H] \right), \quad (1)$$

тогда

$$[A_n] = \frac{M_{n \text{ эксп}} ([A]_0 - [A]) - \alpha_1 m_1 [M]_0 - \alpha_2 m_2 [A]_0}{M_{n \text{ эксп}}} \quad (2)$$

$$\left(\sum_{j=2}^{\infty} R_j H \right) = \frac{\alpha_1 m_1 [M]_0 - m_1 [A_n]}{M_{n \text{ эксп}} - m_2}, \quad (3)$$

где α_1 и α_2 — степень превращения, а m_1 и m_2 — молекулярные массы лактона и анилина соответственно, $M_{n \text{ эксп}}$ — экспериментальное значение молекулярной массы продуктов реакции.

На рис. 6 приведена кинетика образования побочных продуктов, активных центров и аминокислоты $[R_1H]$ по ходу реакции, рассчитанных по уравнениям (1)–(3). Если активные центры образуются без индукционного периода, то расход анилина на побочные продукты протекает с индукционным периодом (рис. 6). Расчет показал также, что концентрация

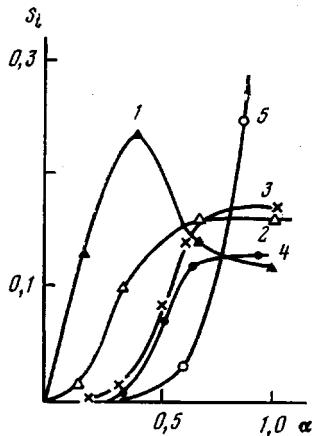


Рис. 5

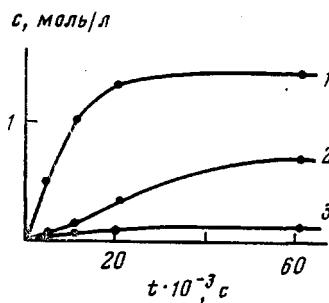


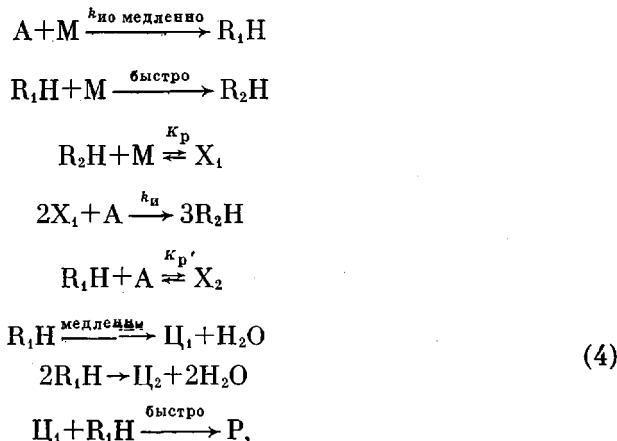
Рис. 6

Рис. 5. Зависимость доли индивидуальных олигомеров Si в реакционной смеси от конверсии α при $[M]_0 : [A]_0 = 3 : 1$ и 180° : димерный цикл + активные центры (1), полиамиды строения I с $n=0$ (2), $n=1$ (3), $n=2$ (4), полиэфир (5)

Рис. 6. Кинетика изменения концентрации c активных центров $\sum_{j=2}^{\infty} [R_jH]$
(1), побочных продуктов $[A_n]$ (2), аминокислоты (3) в ходе реакции при $[M]_0 : [A]_0 = 3 : 1$, вычисленные по уравнениям (1) – (3)

аминокислоты в реакционной смеси мала (рис. 6) и ее величиной в материальном балансе можно пренебречь.

Схема процесса инициирования с участием побочных реакций при полимеризации ϵ -капролактона для больших A_0 включает следующие реакции*:



* Кинетическая схема для малых $[A]_0$ была доказана в работе [2].

где $k_{ио}$ и $k_{и}$ — некаталитическая и каталитическая константы скорости инициирования, M и A — текущие концентрации лактона и анилина, X_1 — концентрация комплекса активного центра с лактоном с константой равновесия K_p , X_2 — концентрация комплекса аминокислоты с анилином с константой равновесия K'_p , Π_1 и Π_2 — концентрации ФКЛ и цикла II, P — продукты полимеризации ФКЛ строения I.

При больших A_0 концентрация X_2 в системе велика ($K'_p \gg 1$) и легко показать, что почти все кислотные группы (~98%) связаны в комплекс с анилином (появление индукционного периода образования A_n). По ходу

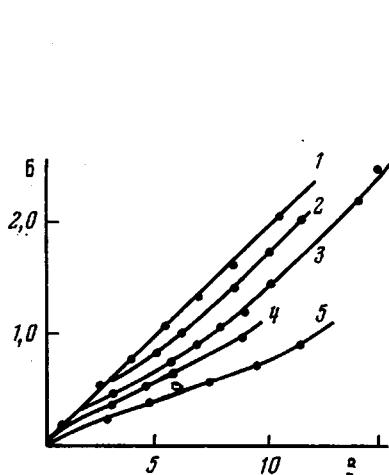


Рис. 7

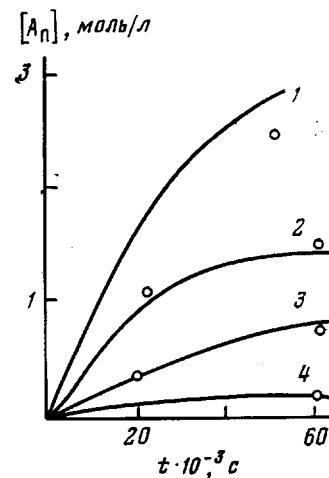


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость $B = \left[\ln \frac{[A]_0}{[A]} - k_{ио} \int_0^t [M] dt \right]$ от $B = \int_0^t [M] ([A]_0 - [A]) dt \cdot 10^4$ в координатах уравнения (5) для $[M]_0 : [A]_0 = 10 : 1$ (1), $5 : 1$ (2), $3 : 1$ (3), $2 : 1$ (4), $1 : 1$ (5) при 180°

Рис. 8. Кинетика образования побочных продуктов, рассчитанная из выражения (8) (сплошные линии) и выражения (2) (точки) при $[M]_0 : [A]_0 = 1 : 1$ (1), $2 : 1$ (2), $3 : 1$ (3), $5 : 1$ (4) при 180°

реакции равновесие сдвигается в область, когда K'_p зависит от $[A]$, что увеличивает долю свободной аминокислоты, следовательно, и скорость образования побочных продуктов. Вместе с тем концентрация X_1 в системе мала, так как $K_p \ll 1$, роль реакций циклообразования, а следовательно, и доля циклов возрастают вследствие того, что скорость образования аминокислоты пропорциональна $[A]$ (схема (4)).

При малых $[A]_0$ в реакционной смеси $[X]_2$ становится соизмеримой с $[X]_1$, поэтому возрастает доля X_1 и, следовательно, доля реакции роста цепей из-за быстрой реакции образования дикислоты из аминокислоты.

Влияние скорости образования побочных продуктов на общую скорость реакции должно, по-видимому, сказываться только через материальный баланс расхода анилина.

При малых $[A]_0$ расход анилина на стадии инициирования описывается следующим выражением:

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} - k_{ио} \int_0^t [M] dt = k_{ио} \int_0^t [M] ([A]_0 - [A]) dt, \quad (5)$$

где $k_{ио}$ — эффект константы скорости инициирования.

Эта зависимость хорошо согласуется с экспериментальными данными при $[A]_0 < 0,1$ моля, как это представлено на рис. 7 (прямая 1). Но при больших $[A]_0$ такое согласие отсутствует (кривые 2–5).

С учетом уравнения (1) зависимость (5) для больших A_0 запишется согласно системе (4)

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} - k_{n0} \int_0^t [M] dt = k_{n0} \int_0^t [M] ([A]_0 - [A] - [A_n]) dt. \quad (6)$$

Графическая разность ф величин абсцисс прямой 1 и кривых 2–5 соответственно при одной и той же ординате становится равной

$$\varphi = \int_0^t [M] [A]_n dt, \quad (7)$$

откуда

$$\frac{d\varphi}{dt} = [M] [A]_n \quad (8)$$

Из найденных графически величин φ и $d\varphi/dt$ по выражениям (7) и (8) нашли $[A_n]$ как для разных $[A]_0$, так и по ходу конверсии, которые сопоставлены с величинами $[A_n]$, рассчитанными из выражения (2) по данным ГПХ.

Как видно из рис. 8, сопоставление дает хорошее совпадение этих величин, что позволило нам считать правильными предложенные представления о протекании и роли побочных процессов при полимеризации ϵ -капролактона.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
9 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Эстріна, С. П. Даутян, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A18, 2438, 1976.
2. Г. А. Эстріна, С. П. Даутян, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A21, 782, 1979.
3. А. И. Кузав, С. Д. Колесникова, А. А. Брикенштейн, Высокомолек. соед., A17, 1327, 1975.
4. S. Smith, J. Polymer Sci., 30, 459, 1958.
5. И. Куняниц, З. Роговин, Ю. Рымашевская, Э. Хаит, Ж. общ. химии, 17, 987, 1947.
6. H. K. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6404, 1958.
7. A. C. Шпитальный, Е. А. Мес, А. Серков, Ж. общ. химии, 22, 1266, 1952.
8. С. М. Скуратов, В. В. Воеводский, А. А. Стрепихеев, Е. Н. Канарская, Р. С. Муромова, Докл. АН СССР, 95, 829, 1954.
9. M. Rothe, J. Polymer Sci., 30, 227, 1958.

SIDE REACTIONS IN THE POLYMERIZATION OF ϵ -CAPROLACTONE WITH ANILINE

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

Summary

The side products of the reaction of ϵ -caprolactone with aniline have been studied. As established by GPC and GLC methods the primary product of the reaction (amino acid) participates in two competing processes: cyclization with N-phenylcaprolactone formation and formation of active centers of ϵ -caprolactone polymerization. The content of the lactam fraction in reaction products is increased with an increase of initial concentration of aniline in the reaction mixture, while a decrease of the aniline concentration results in the intensification of the polymerization process. N-phenylcaprolactam is polymerized on the carboxyl groups of the amino acid with a formation of linear oligomers with amide bonds and cyclic oligomers. The kinetic scheme of the reaction including two processes is proposed and the conditions of their predominance are found.