

УДК 541(127+64):547.551

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА С ϵ -КАПРОЛАКТОНОМ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ АНИЛИНА**

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

Изучены кинетические закономерности реакций, протекающих в тройной смеси фенилглицидиловый эфир – ϵ -капролактон – анилин. Определены константы скоростей параллельных реакций. Оценены константы сополимеризации, имеющей характер, близкий к чередующемуся. Показано, что величина константы скорости некаталитического инициирования полимеризации ϵ -капролактона зависит от соотношения фенилглицидилового эфира : ϵ -капролактон. Обнаружено ускоряющее влияние добавок фенилглицидилового эфира и других полярных растворителей на стадию инициирования полимеризации ϵ -капролактона. Предложена гипотеза для объяснения данного явления, основанная на особенностях структуры ϵ -капролактона как сильно ассоциированной жидкости.

ϵ -Капролактон (КЛ) является эффективным модификатором композиций на основе эпоксидных смол, отверждаемых диаминами [1].

Механизм полимеризации КЛ под действием аминов [2, 3] и механизм взаимодействия эпоксидных групп с аминогруппами [4] были подробно исследованы ранее.

С целью выяснения механизма модифицирующего действия КЛ при отверждении эпоксидных смол были изучены реакции в тройной системе, содержащей КЛ, эпоксид и аминогруппы. В качестве соединений, моделирующих эпоксидные смолы и аминные отвердители, в данной работе были использованы фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) и анилин.

Очистка КЛ и анилина описана в работе [3]. ФГЭ сушили над гидридом кальция и многократно перегоняли при 90° и 10^{-2} тор. Использовали фракцию, не содержащую фенола. Контроль чистоты проводили хроматографически.

Дифенилоксид (ДФО) перекристаллизовывали из спирта и сушили в вакууме, т. пл. 28° , $d_4^{20} 1,07$ г/см³; гексаметилентриамид фосфорной кислоты (ГМП) перегоняли при 68° и 10^{-2} тор; малоновый эфир (МЭ) перегоняли при 40° и 10^{-2} тор.

Кинетику реакции изучали дилатометрически [3] и методом ГЖХ [4]. Продукты реакции анализировали на УФ- и ИК-спектрометре, а также химическим методом [3]. Определение диэлектрической постоянной D проводили на приборе «Universal dielectrometer» (тип ОН-301).

Аддукты полилактона с концевыми карбоксильными группами готовили нагреванием смесей КЛ с расчетным количеством анилина в инертной атмосфере при 180° .

В исследуемой системе КЛ – ФГЭ – анилин инициирующий компонент – анилин расходуется в двух параллельных реакциях с ФГЭ и с КЛ. Начальная скорость его расхода v_{0A} равна сумме начальных скоростей расхода ФГЭ v_{0E} и КЛ v_{0M} по выражению

$$v_{0A} = v_{0E} + v_{0M}, \quad (1)$$

которое хорошо согласуется с экспериментальными данными (табл. 1).

Ниже мы рассмотрим каждую реакцию отдельно.

Реакции КЛ — анилин в присутствии ФГЭ. На рис. 1 видно, что на кинетических кривых расхода компонентов системы не наблюдаются индукционные периоды или S-образность. В то же время известно, что в отсутствие ФГЭ эти кривые имеют S-образный характер, обусловленный автокаталитической стадией [3]. Устранение S-образности в присутствии ФГЭ является следствием увеличения скорости начальной некatalитической

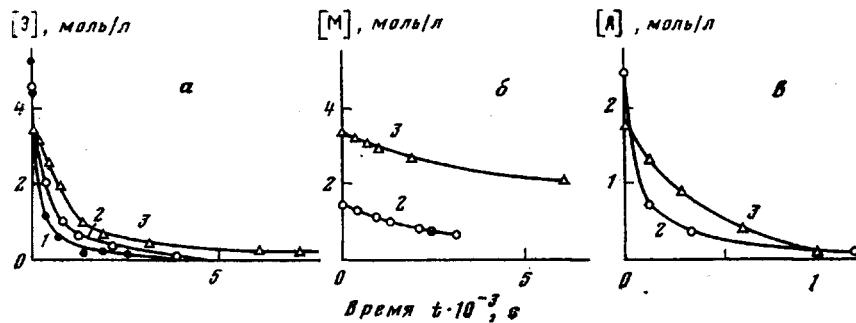


Рис. 1. Кинетические кривые расхода ФГЭ (a), КЛ (б) и анилина (в) в тройной смеси при 180° и стехиометрическом соотношении эпоксидных и аминогрупп: 1 — $[\mathcal{E}]_0=5,49$, $[A]_0=2,75$ моль/л; 2 — $[\mathcal{E}]_0=4,68$, $[A]_0=2,37$; $[M]_0=1,42$ моль/л; 3 — $[\mathcal{E}]_0=3,47$, $[A]_0=1,79$; $[M]_0=3,48$ моль/л

реакции, которая становится соизмеримой с максимальной скоростью автокаталитической стадии в двойной системе. Вместе с тем закон расходования КЛ и анилина в начальный момент в тройной системе остается тем же, что и в двойной по уравнению

$$v_{0M} = \left(-\frac{d[M]}{dt} \right)_{t=0} = k_1 [M]_0 [A]_0, \quad (2)$$

где k_1 — некаталитическая константа скорости инициирования, $[M]_0$ и $[A]_0$ — начальные концентрации КЛ и анилина (рис. 2, а). Величина k_1 для тройной смеси на три порядка больше, чем для двойной. Таким образом, первый акт присоединения КЛ и анилина перестает быть лимитирующей стадией, как это было показано в работе [3]. Это и приводит к тому, что скорость расхода анилина равна сумме скоростей расхода ФГЭ и КЛ по уравнению (1).

В данном случае k_1 становится переменной величиной, зависящей от соотношения $[\mathcal{E}]_0 : [M]_0$ (табл. 2). Следует отметить, что увеличение k_1 в тройной системе не связано с изменением механизма реакции, так как идентификация продуктов реакции методами спектрального анализа по-

Таблица 1
Начальные скорости расхода компонентов и константы скоростей
реакций в смеси ФГЭ — КЛ — анилин при 180°

$[\mathcal{E}]_0$	$[A]_0$	$[M]_0$	$v_{0\mathcal{E}} \cdot 10^3$	$v_{0A} \cdot 10^3$	$v_{0M} \cdot 10^3$	$k_1 \cdot 10^3$, л/моль·с
моль/л	моль/л	моль/л	моль/л·с	моль/л·с	моль/л·с	
5,49	2,75	0	19,00	19,00	0	0
4,68	2,37	1,42	7,60	8,70	1,05	0,31
5,24	1,33	1,60	3,20	4,00	0,80	0,34
4,20	1,05	2,10	1,60	2,40	0,74	0,18
3,90	1,95	1,95	5,00	5,40	0,39	0,18
3,47	1,79	3,48	3,90	4,50	0,54	0,08
3,84	0,83	3,84	0,75	1,00	0,21	0,08
3,97	0,39	3,96	0,16	0,28	0,12	0,08

казала, что их строение соответствует строению продуктов модельной реакции КЛ с 3-фенокси-2-гидроксипропиланилином [5].

В предположении о том, что эффект увеличения скорости реакции связан с изменением диэлектрической постоянной среды D при изменении концентрации ФГЭ в системе, были измерены значения D для компонентов и их смесей (табл. 2), а также рассчитан параметр $(D-1)/(2D+1)$ из уравнения Кирквуда [6], приведенный в табл. 2. Видно, что изменения D в присутствии добавок ФГЭ в измеряемом интервале концентраций тако-

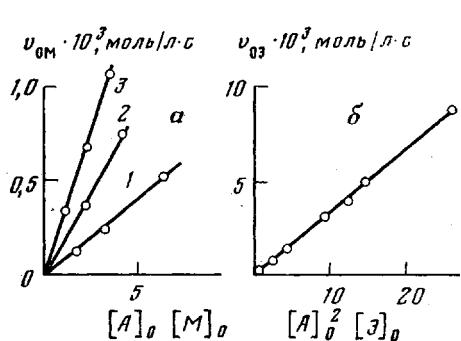


Рис. 2

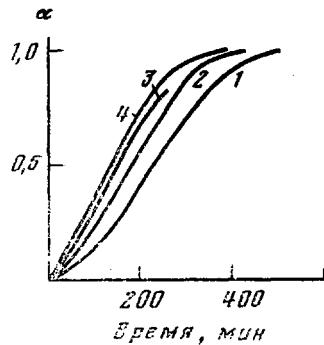


Рис. 3

Рис. 2. Экспериментальная зависимость в координатах уравнения (2) (а) и (3) (б) для реакции ФГЭ – анилин – КЛ при 180° и мольных соотношениях $[\Theta]_0 : [M]_0 = 1 : 1$ (1), $1 : 0,5$ (2), $1 : 0,3$ (3)

Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации КЛ в двойной смеси КЛ – анилин с добавками растворителей при 200°:

1 — $[M]_0 = 8$; $[A]_0 = 1,6$ моль/л; 2 — $[M]_0 = 7,4$; $[A]_0 = 1,48$; сДФО = 0,5 моль/л; 3 — $[M]_0 = 7,52$; $[A]_0 = 1,67$; сМЭ = 0,6 моль/л; 4 — $[M]_0 = 4,26$; $[A]_0 = 0,91$; сГМП = 3,8 моль/л

вы, что данный параметр меняется незначительно, поэтому фактором изменения D среды можно, видимо, пренебречь.

Важными для понимания механизма данного процесса стали опыты по изучению реакции КЛ – анилин в среде других растворителей различной природы (рис. 3). Очевидно, что все испытанные растворители независимо от степени их полярности увеличивают скорость реакции. Вместе с тем более сильные электронодоноры, такие как ФГЭ и ГМП, способны снять S-образность кинетических кривых, а менее сильные (ДФО, дихлорбензол и МЭ) полностью S-образность не снимают и в меньшей степени увеличивают скорость реакции.

Таблица 2

Изменения диэлектрической постоянной КЛ, анилина, ФГЭ и их смесей при разных температурах

Среда	D при температуре, °C				$\frac{D-1}{2D+1}$ при 180°
	22	40	60	180 *	
КЛ	38,7	35,4	32,4	15,00	—
Анилин	6,8	6,4	5,9	3,20	—
ФГЭ **	11,7	10,5	9,7	3,00	—
ФГЭ : КЛ : анилин в соотношении ***					
1 : 1 : 0,1	—	—	—	8,06	0,41
1 : 1 : 0,2	—	—	—	7,80	0,41
1 : 0,5 : 0,5	—	—	—	5,70	0,37
1 : 0,3 : 0,5	—	—	—	5,00	0,36

* Данные получены экстраполяцией. ** Измерено П. П. Кущем. *** Соотношение в молях.

Можно представить, что скорость реакции связана со специфической сольватацией мономера растворителем, однако сомнительно, чтобы сольвация так сильно влияла на скорость реакции. Тем не менее для учета количественного влияния специфической сольвации на кинетику реакции было использовано корреляционное уравнение линейной зависимости логарифма константы скорости от мольной доли сольватирующей добавки [6]. На представленной на рис. 4 зависимости ($\lg k_1$ от мольной доли ФГЭ) можно четко выделить два участка: нелинейный (в области малых кон-

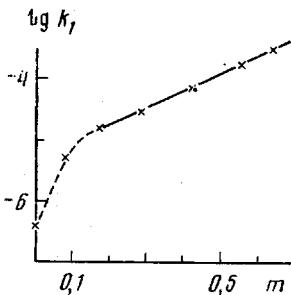


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости некаталитической реакции КЛ - анилин от мольной доли ФГЭ (m) при 180°

Рис. 5. Кинетические кривые расхода компонентов тройной системы ФГЭ (1), КЛ (2) (а) и анилина (б) при нестехиометрическом соотношении эпоксидных групп к аминогруппам: $[\Theta]_0 = 3,84$; $[A]_0 = 0,83$; $[M]_0 = 3,84$ моль/л; 180°

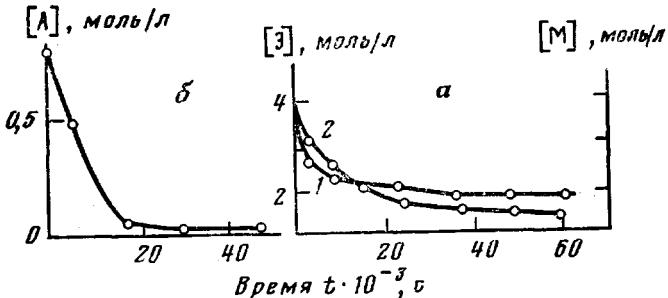


Рис. 5

центраций добавок ФГЭ) и линейный. Очевидно, что второй участок отражает влияние специфической сольвации на начальную скорость реакции. Реакционная способность комплексов ФГЭ с КЛ в реакции с анилином оказывается выше, чем несольватированного КЛ, так как экстраполяция прямой на ось ординат дает величину константы скорости инициирования сольватированного КЛ, равную $5 \cdot 10^{-5}$ л/моль·с. Таким образом, специфическая сольвация ФГЭ дает вклад в увеличение константы скорости инициирования лишь на один порядок, а увеличение константы скорости на два порядка (k_1 для несольватированной двойной смеси $0,43 \cdot 10^{-6}$ л/моль·с) связано, видимо, с фактором, обусловливающим нелинейный скачок скорости в области очень малых добавок ФГЭ.

Можно предположить, что это явление связано с особенностями строения и физических свойств КЛ [7–10], как это представлено в табл. 3. В ней сравниваются физические свойства лактонов со свойствами линейных аналогов – ациклических сложных эфиров. Из сравнения этих свойств можно заключить, что лактоны имеют значительно более высокие $T_{кип}$ и плотности по сравнению с линейными аналогами. Это является, по-видимому, следствием образования прочных ассоциатов молекул лактонов, обусловленного циклическим строением и сильной поляризацией молекулы. Этому же должны способствовать высокие дипольные моменты и соответствующие им значения D . По-видимому, ассоциированная форма молекул КЛ является существенно менее реакционноспособной, по сравнению с мономерной формой, существующей в виде сольватов с растворите-

Таблица 3

Физико-химические константы циклических и ациклических сложных эфиров [8-11]

Число атомов углерода	Соединение	T° кип	d_4^{20} при 20° , $\text{г}/\text{см}^3$	D при 20°	μ , Дебаи
3	Метилацетат	56,5	0,93	6,6	1,75
	β -пропиолактон	155	1,15	44,0	4,18
4	Этилацетат	77	0,90	6,0	1,81
	γ -бутиrolактон	204	1,14	42,0	3,82
6	Бутилацетат	126	0,88	5,0	1,84
	КЛ	232	1,07	39,0	—

лями. С точки зрения этой гипотезы добавки полярных растворителей увеличивают концентрацию более реакционноспособной сольватированной формы мономера, что и приводит к такому резкому возрастанию скорости.

Следует отметить, что все эти эффекты имеют место только на стадии некатализитического инициирования. После того, как весь анилин прореагировал, скорость расхода КЛ имеет порядок, обычный для скорости роста цепей ($\sim 10^{-5}$ моль/л·с), определенный ранее для двойной системы.

Реакция ФГЭ с анилином в присутствии КЛ. Для системы ФГЭ — анилин ранее было показано, что начальная скорость реакции имеет второй порядок по анилину и подчиняется зависимости [4]

$$v_{02} = \left(-\frac{d[\mathcal{E}]}{dt} \right)_{t=0} = k_2 [A]_0^2 [\mathcal{E}]_0, \quad (3)$$

где $[\mathcal{E}]_0$ — начальная концентрация ФГЭ, k_2 — некатализитическая константа скорости реакции ФГЭ с анилином.

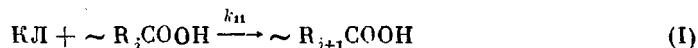
Выражение (3) хорошо согласуется с экспериментом (рис. 2, б), а величина $k_2 = 0,3 \cdot 10^{-3}$ л²/моль²·с при 180° — с величиной $0,1 \cdot 10^{-3}$ л²/моль²·с, найденной в работе [5] экстраполяцией с температурного интервала 20–60°. Как видно из рис. 2, б, постоянство константы скорости реакции во всем интервале добавляемого КЛ свидетельствует о том, что он является инертным разбавителем для данной реакции.

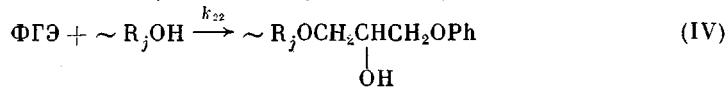
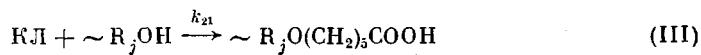
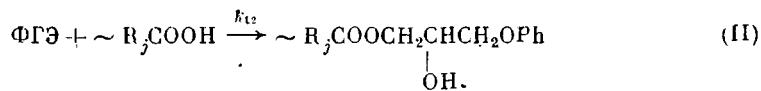
Сопоставление скоростей реакций (2) и (3) показало, что при 180° эти величины одного порядка. После полного израсходования анилина скорость расхода ФГЭ замедляется и имеет одинаковый порядок с текущей скоростью расхода КЛ.

Реакция сополимеризации в тройной системе ФГЭ — КЛ — анилин. Уменьшение скорости расхода ФГЭ и КЛ по окончании расхода анилина связано с тем, что лимитирующими становятся реакции сополимеризации с появившимися новыми функциональными группами. По реакции КЛ — анилин образуются аминокислоты, имеющие две концевые карбоксильные группы [2], которые могут присоединять помимо молекулы КЛ (рост цепи) еще и молекулу ФГЭ [11]. Получающаяся при раскрытии эпоксидного кольца гидроксильная группа способна присоединять молекулу КЛ с образованием алкоокисицислоты с концевой карбоксильной группой, как это показано в работе [5].

Поскольку молекула КЛ может присоединяться по двум активным центрам, а молекула ФГЭ по одному, то текущая скорость расхода КЛ становится при 80° выше текущей скорости расхода ФГЭ. Особенно это заметно при нестехиометрическом соотношении эпокси- и аминогрупп в исходной смеси (рис. 5).

Таким образом, все реакции на стадии роста цепи можно представить следующей схемой:





Константы скорости роста цепей поликаролактона были определены ранее: k_{11} в работе [4], а k_{21} в работе [5].

Скорость реакции модельной системы КЛ — аминоспирт при 180° в ~ 3 раза меньше скорости роста цепей КЛ на карбанионах.

Кинетику реакции ФГЭ с карбоксильными группами (II) изучали при 180° , используя ранее приготовленные олигомеры поликаролактона. Кинетические кривые указанной реакции описываются законом второго порядка (рис. 6), а константа скорости $k_{12}=0,18 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$.

Реакция (IV) в исследованных нами условиях практически не идет, т. е. $k_{22}=0$.

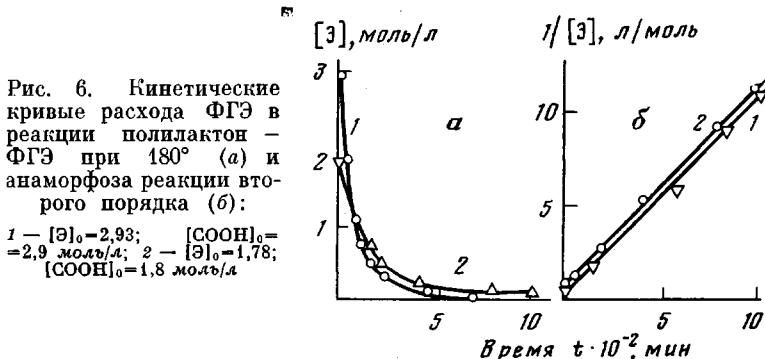


Рис. 6. Кинетические кривые расхода ФГЭ в реакции полилактон — ФГЭ при 180° (а) и аноморфоза реакции второго порядка (б):

$1 - [3]_0 = 2,93; \quad [COOH]_0 = 2,9 \text{ моль/л}; \quad 2 - [3]_0 = 1,78;$
 $[COOH]_0 = 1,8 \text{ моль/л}$

Константа сополимеризации $r_1=0,18$ для КЛ и $r_2=0$ для ФГЭ. Отсюда видно, что в исследуемом сополимере распределение звеньев по цепи носит характер, близкий к чередующемуся.

Таким образом, изучение кинетики и механизма процессов, протекающих в системе ФГЭ — КЛ — анилин, показало, что наиболее быстрыми реакциями являются реакции ФГЭ — анилин и КЛ — анилин, а реакции сополимеризации, имеющие место при малых концентрациях анилина в смеси, протекают значительно медленнее. При этом КЛ, полимеризующийся на двух активных центрах, расходуется быстрее ФГЭ после полного израсходования аминогрупп, присоединяющейся только к карбоксильным группам.

Отделение Института химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
17 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. Бельгии 617540; Chem. Abstrs, v. 58, p. 8102f, 1963.
2. Г. А. Эстрина, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A18, 2438, 1976.
3. Г. А. Эстрина, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A21, 782, 1979.
4. Х. А. Арутюнян, А. О. Тоноян, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 214, 832, 1974.
5. Г. А. Эстрина, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A22, 2322, 1980.
6. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», 1967, стр. 88, 280.
7. О. А. Осипов, В. И. Минкин, Справочник по дипольным моментам, «Высшая школа», 1965, стр. 72, 81.

8. Краткая химическая энциклопедия. «Советская энциклопедия», 1963, т. 2, стр. 912; т. 4, стр. 358.
 9. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 143, 148.
 10. А. П. Томилов, М. Я. Фиошин, В. А. Смирнов, Электрохимический синтез органических веществ, «Химия», 1976, стр. 423.
 11. М. Ф. Сорокин, Э. Л. Хинчина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 5, стр. 15.
-

KINETICS AND MECHANISM OF THE COPOLYMERIZATION
OF PHENYLGlycidyl ETHER WITH ϵ -CAPROLACTONE
IN THE PRESENCE OF ANILINE

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

S u m m a r y

The kinetic regularities of reactions proceeding in the triple mixture: phenylglycidyl ether/ ϵ -caprolactone/aniline have been studied. The rate constants of the parallel reactions were determined. The constants of the copolymerization were evaluated which were found to be close to alternating system. The dependence of the rate constants value of the non-catalytic initiation of the polymerization of ϵ -caprolactone on the [phenylglycidyl ether]: [ϵ -caprolactone] ratio was shown. The accelerating effect of phenylglycidyl ether and other polar solvents on the initiation of the polymerization was found. For the explanation of this phenomenon the hypothesis is proposed based on the peculiarities of the structure of ϵ -caprolactone as strongly associated liquid.
