

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИ- ϵ -КАПРОЛАКТОНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АНИЛИНА

Эстрина Г. А., Кузаев А. И., Розенберг Б. А.

Ранее [1] было показано, что поли- ϵ -капролактон (ПКЛ) является эффективным модификатором эпоксиаминных композиций, отверждаемых при повышенных температурах. Эффект модификации при этом связан с встраиванием фрагментов сложного полизэфира в образующуюся сетчатую структуру вследствие протекания реакций аминолиза ПКЛ под действием отвердителя — диамина [1].

Механизм этой реакции остается неясным, хотя механизм аминолиза сложнозэфирной связи считается хорошо изученным. Полагают, что реакция аминолиза протекает с разрывом ацилкислородной связи с образованием амидоспиртов, которые, взаимодействуя друг с другом, ведут к образованию полиамидоэфиров [2, 3].

Проведенное нами ранее [4] исследование механизма полимеризации ϵ -капролактона под действием анилина показало, что как реакция инициирования, так и реакция роста цепи протекают с разрывом алкилкислородной связи в мономере. Образующийся полимер содержит две концевые карбоксильные группы и атом азота в цепи.

Решить вопрос о механизме аминолиза ПКЛ на основании имеющихся данных не представлялось возможным. В настоящей работе методами ГПХ, ИК-спектроскопии и химического анализа детально изучены состав продуктов реакции аминолиза ПКЛ с двумя концевыми карбоксильными группами под действием анилина и кинетика их накопления.

Очистка исходных ϵ -капролактона и анилина, синтез ПКЛ, ИК-спектральный и химический анализ концевых групп ПКЛ описаны в работе [4]. Смесь очищенного ПКЛ с анилином дегазировали в вакууме, разливали по ампулам и запаивали в токе аргона. Ампулы выдерживали в термостате при 200°, через определенные промежутки времени охлаждали и вскрывали. Содержание неизрасходованного анилина в реакционной смеси, а также ММ и ММР продуктов деструкции определяли методом ГПХ. Калибровочная процедура и методика обработки гель-хроматограмм описаны ранее [5, 6]. Анализ карбоксильных групп проводили путем титрования 0,1 н. раствором KOH в изопропиловом спирте в присутствии тимолфталеина. Точку эквивалентности параллельно определяли по стандартам — уксусной и щавелевой кислотам в спиртовой среде как с тимолфталеином, так и кондуктометрически. Степень превращения при деструкции определяли путем вычисления концентрации продеструктировавшего олигоэфира; a и b — весовые доли анилина и полизэфира в связях в исходном олигоэфире $[N]_0$ и в олигоэфире после деструкции $[N]_s$ (моль/л)

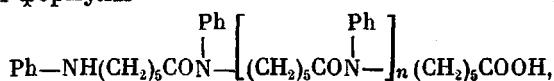
$$[N]_s = 1000 \rho \left(\frac{1}{M_s} - \frac{2}{\bar{M}_n} \right) b(1-a),$$

где ρ — плотность исходного олигомера; M_s и \bar{M}_n — молекулярные массы звена и непродеструктированного олигоэфира; a и b — весовые доли анилина и полизэфира в смеси.

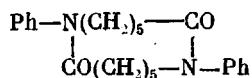
Гель-хроматограммы исходных и деструктированных под действием анилина олигомеров ПКЛ (рис. 1) показали, что исходный олигомер с унимодальным распределением с самого начала деструкции превращается в продукт с бимодальным распределением; в ходе деструкции образуется набор индивидуальных низкомолекулярных продуктов. При $\bar{P}_n < 10$ исходный олигомер практически весь переходит в низкомолекулярный продукт, который на гель-хроматограмме выходит индивидуальным пиком с элюэнтным объемом $V_R = 21,75$ (рис. 1, z). При $\bar{P}_n \geq 10$ часть высокомолекулярного олигоэфира остается непрореагировавшей и на гель-хроматограммах появляются дополнительные пики индивидуальных олигомеров с $V_R = 20,60, 19,80$ и $19,20$ (рис. 1, $a-z$).

Ранее нами было показано, что аналогичные пики появляются на гель-

хроматограммах при синтезе ПКЛ в присутствии больших концентраций анилина [6], поэтому идентификация гель-хроматограмм продуктов деструкции не составляла труда. С использованием калибровочной зависимости ГПХ для олигомеров, содержащих амидные группы, полученной ранее [6], было найдено, что продукты деструкции имеют строение олигоамидов общей формулы



где $n=0$ для $V_R=20,6$; $n=1$ для $V_R=19,80$ и $n=2$ для $V_R=19,20$. Для $V_R=21,75$ пик гель-хроматограммы соответствует олигоамиду циклического строения



ИК-спектры продуктов деструкции подтверждают появление новых полос поглощения амидных групп (1550 и 3080 см^{-1}) и увеличение интенсивности поглощения карбоксильных групп (1720 см^{-1}). Полосы поглощения свободных амидов (3300 – 3460 см^{-1}) трудно идентифицируются из-за перекрывания с полосами поглощения гидроксильных и аминогрупп [7].

Концентрация линейных и циклических олигоамидов возрастает по ходу реакции до некоторого предельного значения, зависящего от исходной величины ММ, как это видно из рис. 2.

Ценную информацию может дать также изучение кинетики расхода исходных продуктов и накопления соответствующих продуктов реакции. Сложный характер имеет кинетика изменения концентрации карбоксильных групп, которая, как видно из рис. 3, проходит через максимум. Накопление карбоксильных групп может быть связано с двумя реакциями: аминолиза олигоэфира с разрывом сложноэфирной группы по алкилкислородной связи и гидролиза за счет образующейся при циклизации воды. Тот факт, что скорость накопления COOH -групп с самого начала процесса максимальна, свидетельствует о том, что ответственной за их накопление является реакция аминолиза, так как при гидролизе кинетическая кривая накопления этих групп должна иметь S-образный характер. Следовательно, расщепление сложноэфирной группы при аминолизе ПКЛ, как и в случае реакции ε -капролактона с анилином, как было показано ранее [4], действительно протекает путем алкилкислородного разрыва. Расходование COOH -групп как это видно из рис. 3, связано с реакциями их

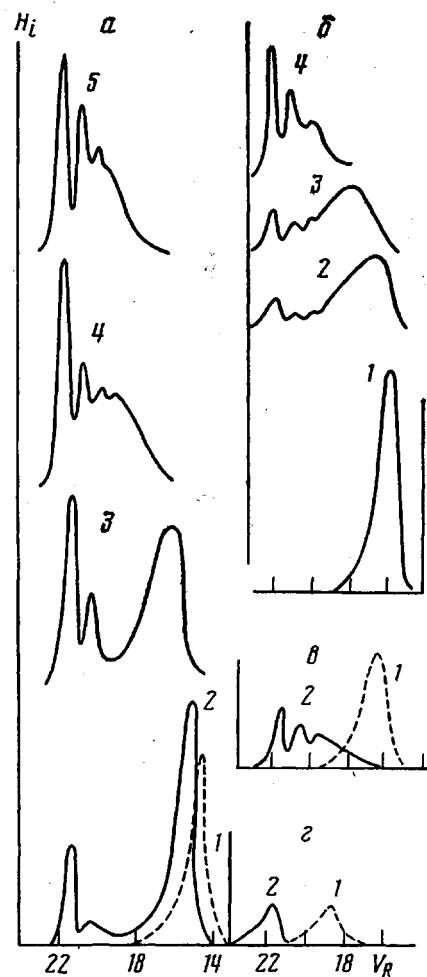


Рис. 1. Гель-хроматограммы деструктированных олигомеров ПКЛ. Исходная степень полимеризации $P_n=42$ (a), 27 (b), 12 (c) и 6 (d); время деструкции (в мин): a: 1 – 0, 2 – 38, 3 – 180, 4 – 600, 5 – 1200; b: 1 – 0, 2 – 120, 3 – 240, 4 – 1560; c: 1 – 0, 2 – 480; d: 1 – 0, 2 – 120

конденсации с образованием циклических олигоамидов, а также за счет взаимодействия с анилином с образованием концевых амидных групп. Об этом однозначно свидетельствует тот факт, что расходование COOH-групп после максимума протекает до величин значительно меньших, чем исход-

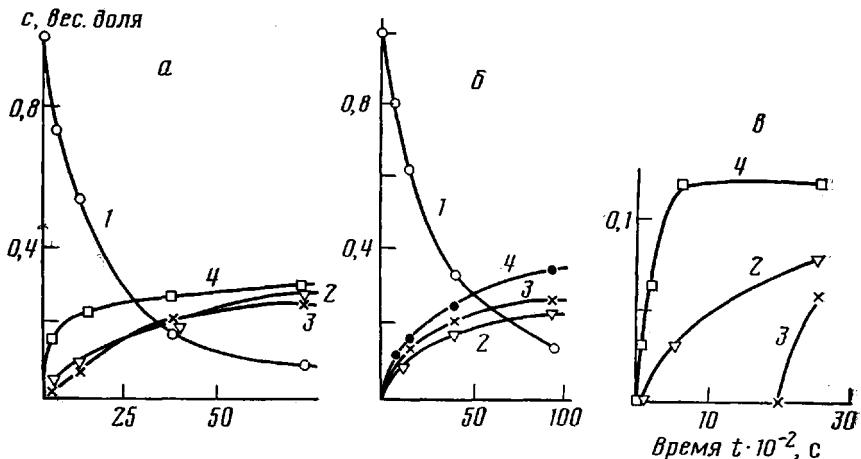


Рис. 2. Кинетика накопления продуктов деструкции ПКЛ с исходной $M=4850$ (a), 3200 (b), 2300 (c) для различных продуктов деструкции с $V_R \geq 18$ (1), олигоамидов с $V_R=20,60$ (2), $19,80$ (3) и бицикла с $V_R=21,75$ (4) (c – количество продуктов деструкции ПКЛ)

ные. Однаковый механизм расщепления сложноэфирной связи как в ПКЛ, так и в лактоне при синтезе ПКЛ, а также одинаковое строение образующихся продуктов заставляет предположить, что механизм их образования в обоих случаях идентичен. Это означает, как уже было показано

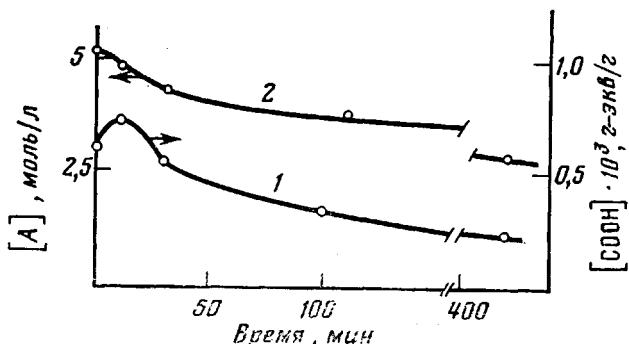
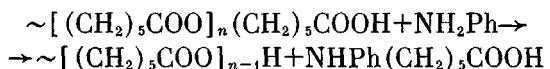


Рис. 3. Изменение концентрации карбоксильных групп (1) и анилина А (2) для олигоэфира с исходной $M=2300$ после нагревания при 200° в течение 7 ч

в работе [6], что образование линейных и циклических олигоамидов – вторичный процесс, а первичный – образование аминокислоты по схеме



Исключительно важное значение для протекания этой реакции имеет наличие концевых карбоксильных групп, катализирующих аминолиз. Скорость реакции падает, когда карбоксильные группы расходуются по реакции с анилином (рис. 3), так как симбатно уменьшению концентрации

СООН-групп замедляется и расходование анилина, что приводит к замедлению процесса деструкции и неполному вследствие этого разрушению исходного олигоэфира.

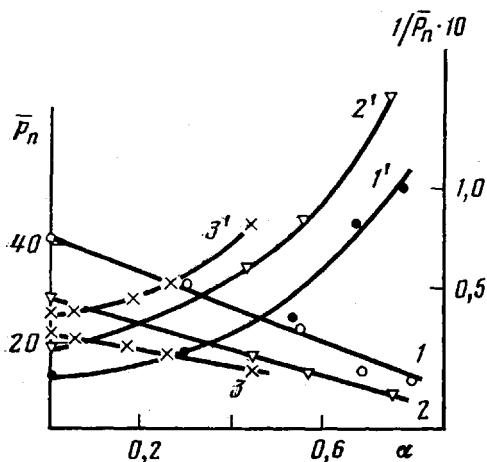


Рис. 4

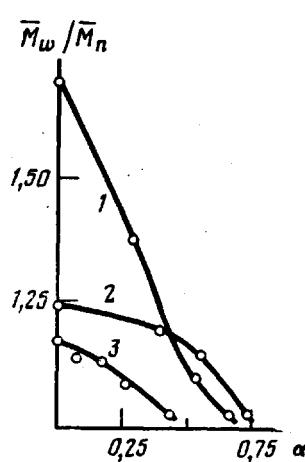


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости \bar{P}_n (1-3) и $1/\bar{P}_n$ (1'-3') от степени превращения α олигоэфиров с исходной $M=4850$ (1, 1'), 3200 (2, 2'), 2300 (3, 3')

Рис. 5. Изменение коэффициента полидисперсности олигоэфиров ПКЛ от степени превращения для исходной $M=4850$ (1), 3200 (2), 2300 (3)

Возможность протекания каталитического алкилирования аминов была обсуждена ранее в работах [2, 8] и подробно рассмотрена нами в работе [9]. Было также показано [6, 10], что образующаяся аминокислота подвергается быстрой циклизации с дальнейшей полимеризацией образующегося цикла N-фенилкарбоната (именно поэтому ее невозможно идентифицировать на гель-хроматограмме как индивидуальное вещество).

Такой характер протекания реакции означает, по существу, что закономерности деструкции ПКЛ с концевыми карбоксильными группами должны описываться не по закону случая, а по закону концевых групп. Как известно [11, 12], при деструкции монодисперсного полимера по закону случая должна наблюдаться линейная зависимость величины $1/\bar{P}_n$ от степени превращения, тогда как при деструкции по закону концевых групп величина \bar{P}_n линейно падает со степенью превращения олигоэфира. Обработка экспериментальных данных в соответствующих координатах (рис. 4) показывает хорошую линейную зависимость \bar{P}_n от степени превращения сложноэфирных связей, тогда как обратная зависимость имеет явно выраженный нелинейный характер. Кроме того, коэффициент полидисперсности имеет тенденцию к уменьшению и в ходе реакции стремится к единице, что не должно было бы наблюдаться, если бы процесс протекал по закону случая (рис. 5).

Таким образом, полученные данные по изменению ММ и ММР при деструкции олигомеров ПКЛ не согласуются с общей теорией межцепного обмена в полимерах [13].

В связи с представленным механизмом реакции следует обратить внимание на одно возникающее противоречие, заключающееся в том, что скорость расхода анилина существенно зависит от ММ исходного ПКЛ и возрастает с увеличением исходной величины ММ (рис. 6, а). Из кинетики изменения \bar{M}_n олигоэфира в ходе деструкции (рис. 6, б) также видно, что с наибольшей скоростью разрушается более высокомолекулярный олигомер. По характеру кривых изменения \bar{M}_n видно, что скорость реакции

довольно быстро падает и деструкция практически прекращается. Каталит концевыми карбоксильными группами предполагает обратную зависимость, т. е. скорость расхода анилина должна быть пропорциональна числу концевых карбоксильных групп.

Одно из возможных объяснений этого противоречия основано на том, что цепи используемого ПКЛ имеют свернутую конформацию вследствие внутримолекулярного взаимодействия COOH-групп с образованием водородных связей, а также электростатического взаимодействия карбокси-

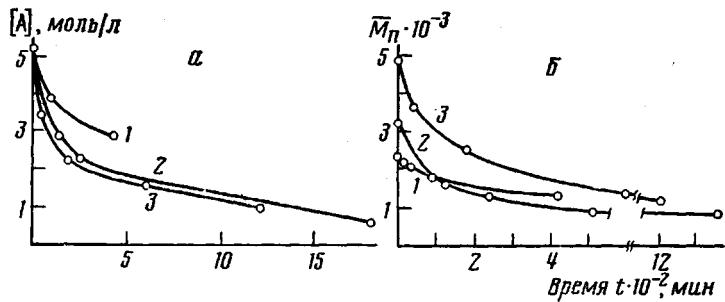


Рис. 6. Кинетические кривые расхода анилина (α) и изменения \bar{M}_n олигоэфиров (β) с исходной $M=2300$ (1), 3200 (2), 4850 (3)

лат-аниона с положительно заряженным атомом азота в цепи [9]. Очевидно, что такое взаимодействие тем сильнее, чем короче макромолекулы ПКЛ. Вследствие этого концы более длинных цепей оказываются более реакционноспособными в реакциях с анилином, что сказывается в увеличении скорости отщепления аминокислоты от более высокомолекулярных олигоэфиров по сравнению с низкомолекулярными.

Все вышеизложенное не означает, что следует полностью исключить возможность деструкции ПКЛ по закону случая за счет аминолиза, а также гидролиза водой, выделяющейся при конденсации аминокислоты. Однако если такой процесс и происходит, то он протекает, по-видимому, с существенно меньшей скоростью, чем катализитическая реакция по концевым группам.

Таким образом, полученные данные позволяют судить об аминолизе ПКЛ с концевыми карбоксильными группами как о сложном процессе, протекающем путем алкилирования анилина с отщеплением аминокислоты, которая подвергается дальнейшим превращениям, приводя к образованию циклических и линейных олигоамидов. Параллельно идет реакция взаимодействия анилина с концевыми карбоксильными группами, приводящая к образованию олигоэфиров с концевыми амидными группами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эстрина Г. А., Арутюнян Х. А., Пономарева Т. И., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Пласт. массы, 1981, № 7, с. 21.
2. Коршак В. В., Фрунзе Г. М. Синтетические гетероцепные полiamиды. М.: Изд-во АН СССР, 1962, с. 78.
3. Коршак В. В., Фрунзе Г. М., Петрова В. Ф. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1958, № 2, с. 217.
4. Эстрина Г. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 11, с. 2438.
5. Кузнецов А. И., Колесникова С. Д., Брикенштейн А. А. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, с. 1327.
6. Эстрина Г. А., Кузнецов А. И., Давтян С. П., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1294.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 135.
8. Thomas P. R. In: Symposium über Makromoleküle in Weisbaden. Weisbaden: Chemie, 1959, Sektion IV.

9. Эстрина Г. А., Даутян С. П., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 782.
10. Smith S. J. J. Polymer Sci., 1958, v. 30, № 123, p. 459.
11. Берлин А. А., Вольфсон С. А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973, с. 274.
12. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. Л.: Наука, 1965, с. 122.
13. Розенберг Б. А., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
3.X.1982

УДК 541.64:542.952

О НЕКОТОРЫХ МЕТОДАХ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОНОМЕРОВ

Богомолова Т. Б., Гантмахер А. Р.

В настоящее время основным приемом, применяемым в опубликованных работах для синтеза высокомолекулярных полимеров и сополимеров изобутилена в присутствии кационных катализаторов (AlCl_3 или BF_3) при относительно высоких температурах ($\sim -45 \text{--} -50^\circ$), является введение в систему полярных добавок разнообразного строения [1].

Наблюдаемый эффект возрастания ММ полимеров в присутствии таких добавок объясняли наличием больших комплексных противоионов (включенных в случае образования гетерогенных катализитических систем в твердую фазу), что должно приводить к повышению отношения скорости роста к скорости обрыва реакционных цепей. Однако во всех этих работах не учитывали весьма важный факт: кационная полимеризация углеводородных мономеров не только в присутствии галогенидов металлов группы IV [2], но и в присутствии катализаторов AlCl_3 , BF_3 без добавок протонодонорных и др. сокатализаторов не наблюдается [3, 4]. При этом первичные и вторичные галоидалкилы не являются сокатализаторами. Учитывая, что координационное число Al^{III} и B^{III} равно четырем, катализаторы AlCl_3 и BF_3 могут прочно связывать лишь одну молекулу электронодонора; соответственно противоион должен содержать лишь фрагмент сокатализатора.

Оставались неясными природа образующегося противоиона и причины наблюдаемых эффектов повышения ММ полимеров в присутствии вышеуказанных добавок.

При катализе галогенидами металлов группы IV SnCl_4 , TiCl_4 вследствие равенства координационных чисел Sn^{IV} и Ti^{IV} шести молекулы катализатора могут образовывать перекрестные комплексы состава катализатор — сокатализатор — полярная добавка. И тут можно ожидать образования громоздкого противоиона и его влияния на ММ полимеров при введении соответствующих комплексующихся с катализатором добавок.

В данной работе исследовали влияние добавок разного типа на кинетику процесса и ММ образующихся полимеров при полимеризации изобутилена в хлористом этиле в присутствии катализатора $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при -40° , а также оценивали ММ полимеров при полимеризации изобутилена под влиянием катализатора $\text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в присутствии добавок AlEt_2Cl .

Очистка исходных веществ и методика эксперимента при полимеризации с катализической системой $\text{SnCl}_4 - \text{H}_2\text{O}$ описаны в работе [2].