

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1975

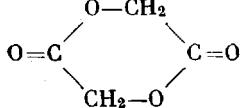
УДК 541.64 : 547.42 : 546.86

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЛИКОЛИДА В ПРИСУТСТВИИ ТРЕХФТОРИСТОЙ СУРЬМЫ

*Г. С. Санина, М. В. Фомина, А. К. Хомяков,
В. С. Лившиц, В. А. Савин, Е. Б. Людвиг*

Полимеризация гликолида в расплаве со SbF_3 в интервале температур 160–175° происходит до 100%-ной степени превращения, с нарастанием числа активных центров во времени. Наряду с характерными для лактонов реакциями роста цепи и связывания ацильных ионов карбонильными группами молекул мономера и полимера в данном процессе происходит диссоциация ионных пар на свободные ионы. Начальные стадии полимеризации связаны с относительно медленным инициированием с участием двух молекул инициатора. Данные о вязкости полигликолида в расплаве позволили сделать вывод о «живущем» характере растущих концов цепи. Получена формула, связывающая вязкость полигликолида в расплаве со среднечисленной молекулярной массой.

Процессы катионной полимеризации и сополимеризации гликолида



связаны с получением ценных полимеров,

обладающих уникальной способностью к рассасыванию в живом организме и находящих ввиду этого широкое применение в качестве различных хирургических материалов. Данные о полимеризации гликолида содержатся в основном в патентной литературе. В единственной опубликованной по этому вопросу статье имеется очень ограниченный материал, не позволяющий сделать вывод об основных особенностях механизма процесса [1].

Целью настоящего исследования явилось детальное изучение процесса полимеризации гликолида в расплаве с инициатором SbF_3 для определения основных параметров процесса, а также рассмотрение связи между вязкостью полимера в расплаве и его молекулярной массой.

Гликолид в атмосфере сухого аргона многократно перекристаллизовывали из хорошо очищенного ТГФ. Конечное содержание гликолевой кислоты составляло $\sim 10^{-4}$ моль/л. Трехфтористую сурьму очищали возгонкой в вакууме и без соприкосновения с воздухом дозировали в шарики по весу.

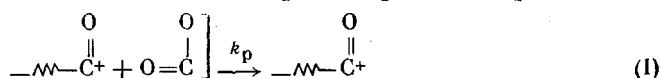
Тетрабутиламмонийтетрафторантимонат (ТБА) синтезировали по методике [2]. Предварительную дозировку препарата проводили в вакууме.

Скорости процесса изучали ампульным методом при вариации температуры от 150 до 180°. Перед началом опыта инициатор растворяли в расплавленном гликолиде при 100° и раствор разливали в вакууме по ампулам. Выход полимера за данное время определяли весовым методом: ампулу с реакционной смесью разбивали, смесь выдерживали в кипящем этилацетате до полного растворения мономера, раствор фильтровали и полимер взвешивали. Специальными опытами было показано, что при температуре 180° и выше процесс полимеризации идет с гибелью активных центров во времени. При 150° наблюдается выпадение полимера из расплава на ранних стадиях превращения, поэтому невозможно наблюдать процесс в гомогенных условиях. На основании этого основными рабочими температурами были выбраны 160, 165, 170 и 175°. Следует отметить, что, хотя температура плавления образующихся

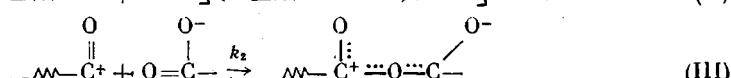
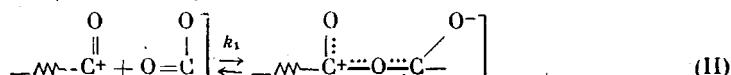
полимеров составляет 240° , процесс в выбранном рабочем интервале температур проходит в основном гомогенно, что связано, по-видимому, с относительно малой скоростью кристаллизации полигликолида в этих условиях. Вязкость полигликолида в расплаве определяли на капиллярном вискозиметре МВ-2.

Кинетика и механизм полимеризации гликолида. На рис. 1, а приведены кинетические кривые полимеризации гликолида при 170° , полученные при вариации концентрации инициатора. Аналогичные серии кривых были получены при других температурах. В полулогарифмических координатах кривые имеют вид, показанный на рис. 1, б. Процесс, согласно приведенным данным, идет до 100%-ной конверсии с нарастанием числа активных центров во времени.

Как было показано ранее в работе [3], катионная полимеризация лактонов при условии быстрого инициирования и отсутствия обрыва кинетической цепи характеризуется наличием наряду с реакцией роста цепи



реакции обратимого связывания ациальных ионов карбонильными группами молекул мономера и полимера



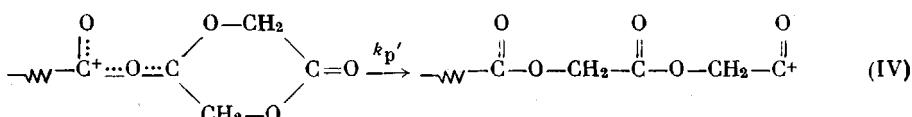
Кинетически это проявляется в следующей зависимости скорости процесса от концентраций компонентов:

$$v = -\frac{dM}{dt} = \frac{k_p c_0 M}{k_1 M + k_2 (M_0 - M)}, \quad (1)$$

или

$$\frac{c_0}{v} = \frac{k_1}{k_p} + \frac{k_2}{k_p} \frac{M_0 - M}{M},$$

где c_0 — исходная концентрация инициатора, а M_0 и M — исходная и текущая концентрации мономера соответственно, т. е. в координатах $(c_0/v) — (M_0 - M/M)$ такой процесс должен описываться прямой. Как было отмечено ранее [4], приведенный механизм кинетически идентичен механизму, при котором реакции (II) и (III) сочетаются с реакцией роста, заключающейся в мономолекулярном раскрытии иона, образующегося по реакции (II)



В этом случае уравнение (I) имеет вид

$$c_0/v = 1/k_p' + \frac{k_2(M_0 - M)}{k_1 k_p' M}$$

Не имея оснований предпочесть один из этих механизмов, будем рассматривать полученные данные, пользуясь для удобства одним из них (механизмом (I) — (III)).

Кинетические данные о полимеризации гликолида (рис. 1, а) обрабатывали в указанных координатах, т. е. предположили, что единственной

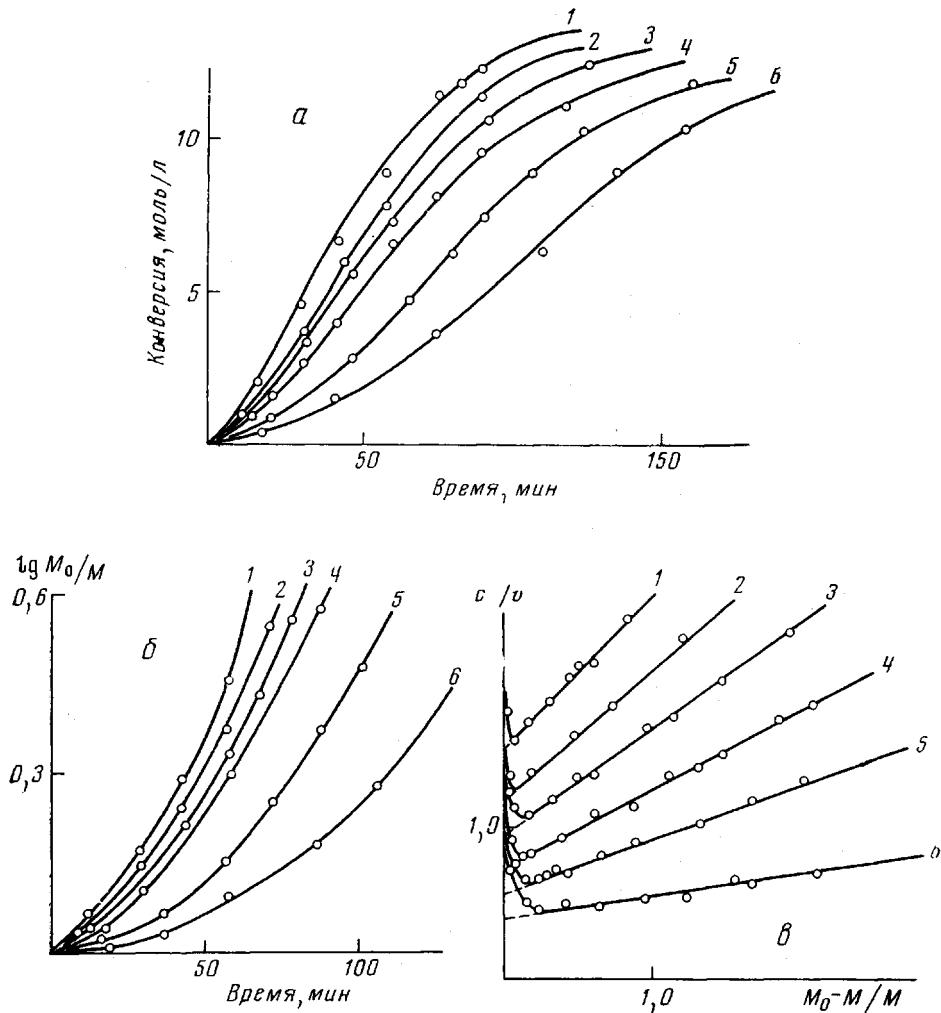


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации гликолида в расплаве в присутствии SbF_3 (а), полулогарифмические анаморфозы (б) и зависимость отношения c/v от

$$\frac{M_0 - M}{M} \quad (\text{в}) \text{ при } 170^\circ$$

Начальная концентрация $c_0 \cdot 10^3$, моль/л: 1 — 8,40, 2 — 6,00, 3 — 4,00, 4 — 2,90, 5 — 1,50, 6 — 0,84

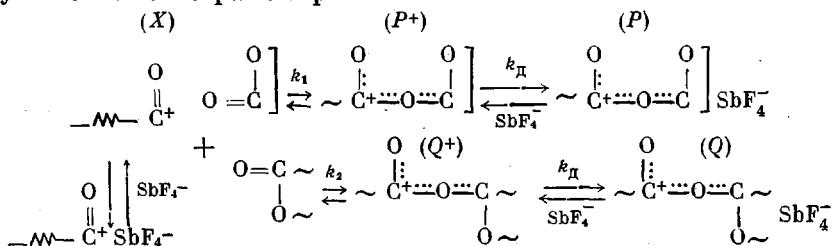
причиной изменения скорости в ходе полимеризации является изменение концентрации активных центров за счет смещения равновесия реакций (II) и (III). Результаты такой обработки для температуры 170° представлены на рис. 1, в (v находили из наклона касательных в выбранных точках кривых в координатах конверсия — время). Как видно из рис. 1, в, кривые спрятываются в указанных координатах на всем протяжении процесса, за исключением самых начальных его стадий, которые, очевидно, связаны с относительно медленным процессом инициирования, заканчивающимся лишь при достижении конверсии 5–10 %. Согласно формуле (1), прямые (рис. 1, в) должны отсекать на оси ординат отрезок k_1/k_p , а тангенс наклона прямых должен дать k_2/k_p . Тот факт, что эти величины зависят от концентрации инициатора, свидетельствует о том, что наряду с указанными процессами в системе существует дополнительная реакция с участием активных центров. В ионной полимеризации наиболее вероятной причиной зависимости константы роста цепи от концент-

рации инициатора является диссоциация ионных пар на свободные ионы при условии заметного различия в их активности [5]. Рассмотрим с этой точки зрения изучаемую систему.

Ниже приведены значения диэлектрических постоянных некоторых лактонов в расплаве *.

Лактон	β -пропиолактон	ϵ -капролактон	гликолид
$T, ^\circ C$	20	20	90
ϵ	42,8	38,3	9,8

Эти данные показывают, что расплав гликолида при 90° представляет собой сравнительно малополярную среду (при $160-170^\circ$ полярность должна быть еще меньше). В литературе имеются данные о диссоциации на свободные ионы триалкилоксониевых солей [6], которые приводят к константе диссоциации $\sim 10^{-6}$ при $\epsilon \approx 10$. Можно полагать, что, несмотря на большую делокализацию заряда в ионах P и Q по сравнению с триалкилоксониевыми ионами, значение константы диссоциации их на свободные ионы ввиду малой диэлектрической проницаемости среды будет величиной небольшой. Ниже приведены наиболее вероятные реакции, которые могут иметь место в рассматриваемой системе



Приведенная совокупность реакций была рассмотрена с кинетической точки зрения при следующих условиях.

1) $c_0 = P + Q$, т. е. концентрации свободных ионов малы по сравнению с концентрациями P и Q .

2) Ионные пары P и Q в равной степени диссоциированы на свободные ионы.

Принимая во внимание уравнения баланса $c_0 = P + Q$ и $A = P^+ + Q^+$, имеем

$$X = \frac{A}{k_1 M + k_2 (M_0 - M)} = \frac{c^{1/2}}{k_D^{-1/2} [k_1 M + k_2 (M_0 - M)]} \\
 (c = c_0/2).$$

Учитывая, что $v = k_p X M$, имеем

$$\frac{c}{v} = \frac{k_1}{k_p} k_D^{-1/2} c^{1/2} + \frac{k_2}{k_p} k_D^{-1/2} c^{1/2} \frac{M_0 - M}{M} \quad (2)$$

В этом случае отрезки, отсекаемые прямыми в координатах $(c/v) - [(M_0 - M)/M]$ на оси ординат, и тангенсы углов наклона этих прямых должны зависеть от концентрации инициатора в степени $1/2$, или обратные им величины от $c^{-1/2}$. На рис. 2 константы $(k_p/k_1)_{\text{эксп}}$ и $(k_p/k_2)_{\text{эксп}}$ при различных температурах построены как функция $c^{-1/2}$. Линейность полученных зависимостей свидетельствует в пользу правильности сделанного предположения. В этом случае

$$K_1 = \left(\frac{k_p}{k_1} \right)_{\text{эксп}} = \frac{k_p}{k_1} k_D^{-1/2} c^{-1/2}; \quad K_2 = \left(\frac{k_p}{k_2} \right)_{\text{эксп}} = \frac{k_p}{k_2} k_D^{-1/2} c^{-1/2}$$

* Измерения диэлектрических постоянных лактонов были проведены Э. С. Петровым, за что авторы выражают ему благодарность.

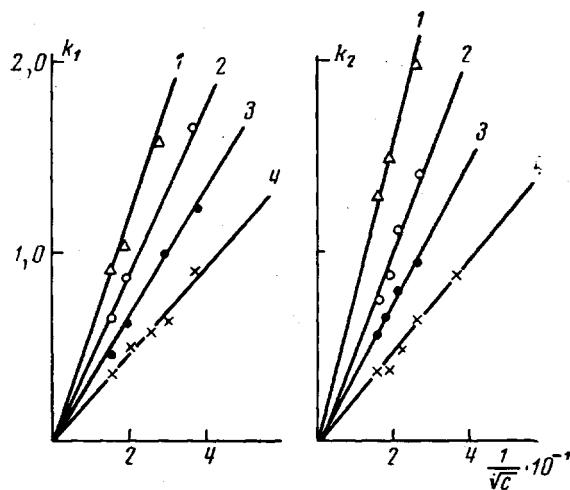


Рис. 2. Зависимость эффективных констант k_1 и k_2 от $1/r_c$ при температуре: 1 — 175, 2 — 170, 3 — 165, 4 — 160°

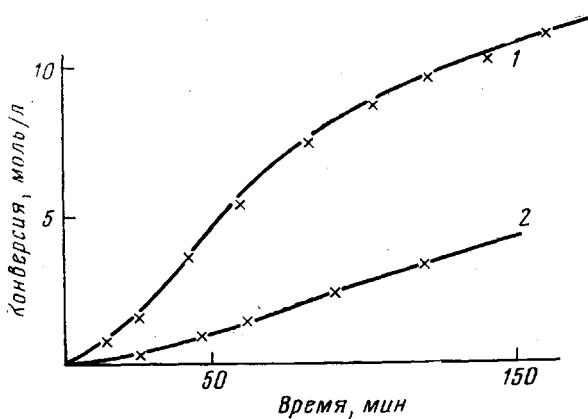


Рис. 3. Полимеризация гликолида без (1) и с добавкой ТБА (2)
1 — $c_0 = 6,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2 — $c_0 = c_{\text{ТБА}} = 6,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Из тангенсов углов наклона прямых рис. 2 находим значения $k_p k_d^{1/2} k_1$ и $k_p k_d^{1/2} / k_1$ при различных температурах. Аррениусовское построение их приводит к значениям эффективных энергий активации 6,3 и 7,0 ккал/моль соответственно.

Следует отметить, что наличие зависимости наблюдаемых констант от $c^{-1/2}$, кроме указанной причины, может быть в принципе вызвано и другими факторами. Например, димерной ассоциацией растущих концов цепи. Хотя такая ассоциация представляется маловероятной, однако при температурах 160—170° ее нельзя полностью исключать из рассмотрения. Поэтому утверждение о наличии диссоциации на свободные ионы потребовало дополнительного подтверждения. С этой целью процесс полимеризации гликолида проводили в присутствии соли $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{SbF}_6^-$ — поставщика ионов SbF_6^- , способных подавить диссоциацию в ходе процесса. Из рис. 3 видно, что введение ТБА приводит к существенному уменьшению скорости процесса, что может рассматриваться как подтверждение предложенного механизма.

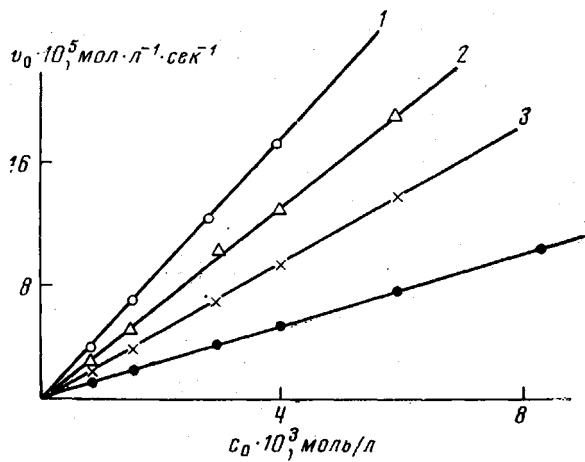


Рис. 4. Зависимость начальных скоростей полимеризации v_0 гликолида от концентрации инициатора при различной температуре

1 — 175, 2 — 170, 3 — 165, 4 — 160°; v_0 оценено как отношение конверсия (за 300 сек.)/время (300 сек.)

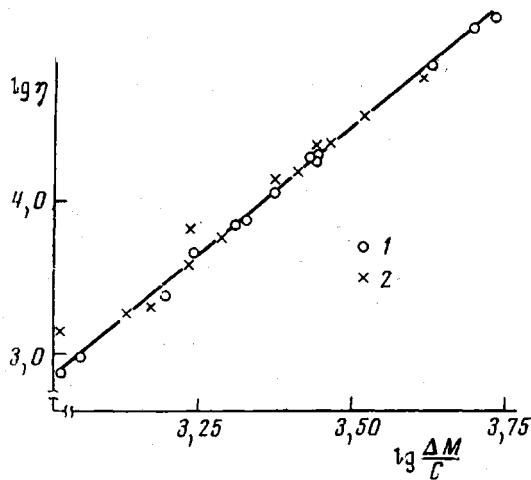
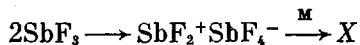


Рис. 5. Логарифмическая зависимость вязкости ($\eta_{угазы}, 240^\circ$) расплава от средней степени полимеризации при вариации:
1 — температуры и конверсии; 2 — c_0 и конверсии

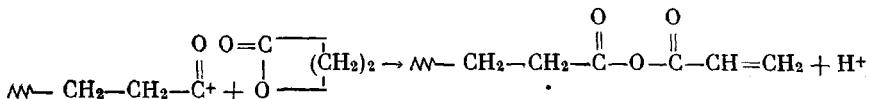
В уравнении (2) вместо c_0 используется $c_0/2$, что связано с предполагаемым механизмом инициирования полимеризации в присутствии SbF_3 :



Наличие такого инициирования (если оно достаточно медленно и проявляется кинетически) в отсутствие диссоциации на свободные ионы дает второй порядок реакции по концентрации инициатора. При одновременном наличии рассмотренной выше диссоциации ионных пар на свободные ионы порядок по концентрации инициатора должен изменяться на первый. Кинетические данные, относящиеся к ранним стадиям превращения, свидетельствуют о том, что здесь действительно наблюдается первый порядок (рис. 4).

Молекулярная масса полигликолида. Оценка молекулярных масс полигликолида чрезвычайно затруднена ввиду того, что к настоящему времени для этого полимера не найдено растворителя, пригодного для работы

в нужном диапазоне молекулярных масс. В настоящей работе была предпринята попытка оценить молекулярные массы, исходя из возможного механизма реакции. Известно, что молекулярные массы полимеров, получаемых полимеризацией лактонов по катионному механизму, ниже теоретических, которые можно было бы ожидать в случае полимеризации по типу «живущих» полимеров. Это обстоятельство связано с наличием процессов передачи цепи типа



Поскольку строение молекулы полигликолида исключает такого рода реакцию, можно было предполагать, что в данном случае процесс будет протекать по типу «живущих» полимеров. Тогда при условии, что ММР не будет изменяться при изменении концентрации компонентов и температуры, можно ожидать, что $\lg \eta$ (η — вязкость полигликолида в расплаве) будет линейной функцией $\Delta M/c$ (ΔM — количество заполимеризованного мономера) (рис. 5).

На график нанесены точки, соответствующие различным степеням превращения, концентрациям катализатора и температуре. Тот факт, что все они хорошо ложатся на одну прямую, подтверждает предположение о полимеризации гликолида по типу «живущих» полимеров. Прямая рис. 5 имеет наклон 3,4, характерный для наклона прямых, связывающих вязкость в расплаве со средней степенью полимеризации для подавляющего числа полимеров.

Полученные данные приводят к следующей формуле, связывающей вязкость полигликолида в расплаве со среднечисленной молекулярной массой: $\lg \eta = 3,4 \lg M_n - 4,75$ (при 240°). Приведенная формула не является универсальной и применима лишь при данном ММР. В согласии с рассматриваемым выше механизмом процесса, можно полагать, что коэффициент 4,75 либо соответствует наиболее вероятному ММР (если оно успевает установиться в ходе процесса), либо близко к единице (если скорость установления наиболее вероятного распределения относительно мала). Отклонение от этих соотношений может быть вызвано влиянием начальных стадий процесса с незавершенным инициированием.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3 XI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Chujo, H. Kobayashi, J. Suzuki, S. Tokuhara, M. Tanabe, Makromolek. Chem., 100, 262, 1967.
2. C. J. Adams, A. J. Downs, J. Chem. Soc. A, 1971, 1534.
3. Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, Докл. АН СССР, 201, 877, 1971; Е. Б. Людвиг, А. К. Хомяков, Г. С. Санчина, J. Polymer Sci., Polymer Symposia, 1973, N 42, 289.
4. Е. Б. Людвиг, Б. Г. Беленькая, J. Macromolec. Sci., A8, 819, 1974.
5. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Наука», 1971, стр. 401.
6. J. M. Sangster, D. J. Worsfold, J. Macromolec. Sci., A7, 1415, 1973.