

УДК 541.64:542.952

**РОЛЬ ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ
КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *dl*-ЛАКТИДА**

Барская И. Г., Людвиг Е. Б., Изюмников А. Л.

Изучено влияние петиолового спирта, гликолевой кислоты, воды на процесс катионной полимеризации *dl*-лактида, инициируемой $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в расплаве в температурном интервале 135–170°. Гидроксилсодержащие соединения увеличивают скорость процесса благодаря изменению механизма роста цепи (гидроксомеханизм). Следствием изменения механизма является перемена порядка реакции по инициатору, понижение энергии активации процесса, изменение ММ и ММР полимера.

Гидроксилсодержащие соединения (вода, спирты, оксикислоты) играют важную роль в процессах катионной полимеризации лактонов как в качестве основных примесей, присутствующих в мономерах, так и в качестве специально вводимых в систему активаторов и стабилизаторов процесса.

В работах [1, 2] показано, что введение гидроксилсодержащих соединений ускоряет процесс и делает его менее чувствительным к реакциям обрыва цепи, связанным с недостаточной стабильностью аниона. Особенно резко ускоряющее влияние таких соединений проявляется в том случае, когда скорость процесса мала вследствие высокой основности мономера [2]. Роль гидроксилсодержащих соединений состоит в переводе растущих концов цепи в моноалкилоксониевые ионы, которые становятся активными центрами процесса, протекающего в этом случае по так называемому «гидроксомеханизму» за счет передачи цепи на мономер [1, 2].

В настоящей работе рассмотрено влияние гидроксилсодержащих соединений на катионную полимеризацию *dl*-лактида. Ранее было показано, что в отсутствие добавок катионная полимеризация *dl*-лактида протекает в условиях сильной ионной ассоциации [3]. Можно было ожидать, что, как и в случае сильноосновных мономеров, изменение механизма роста цепи при введении гидроксилсодержащих добавок существенно увеличит скорость процесса.

На рис. 1 приведены кинетические кривые полимеризации *dl*-лактида в расплаве с инициатором $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в присутствии петиолового спирта

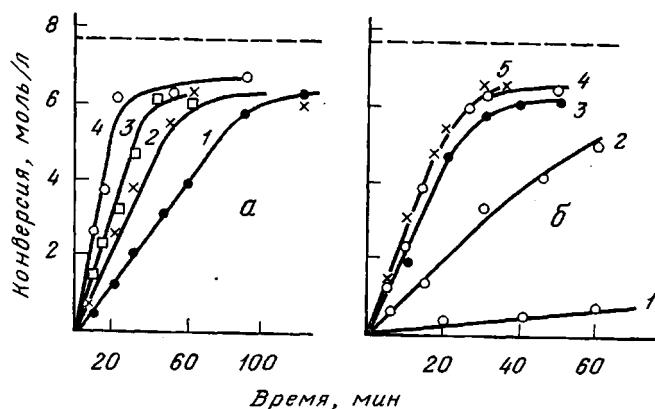


Рис. 1. Влияние петиолового спирта на полимеризацию *dl*-лактида при 170 (a) и 150° (б) (инициатор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; расплав; $c_{\text{И}} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л).
a – $c_{\text{д}} \cdot 10^2$, моль/л: 1 – 0; 2 – 1,9; 3 – 5,49; 4 – 10,0; б – $c_{\text{д}} \cdot 10^2$, моль/л: 1 – 0; 2 – 2,42; 3 – 7,32; 4 – 10,0; 5 – 45,4

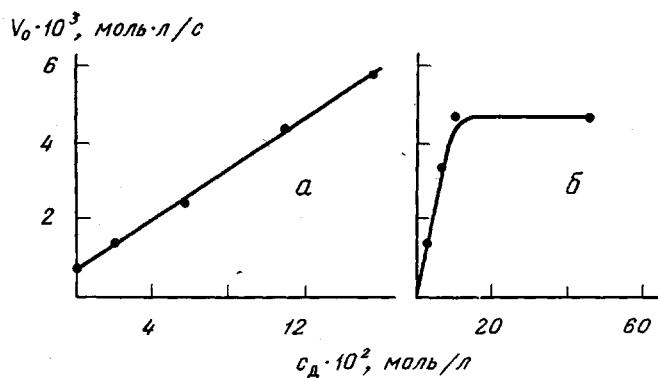
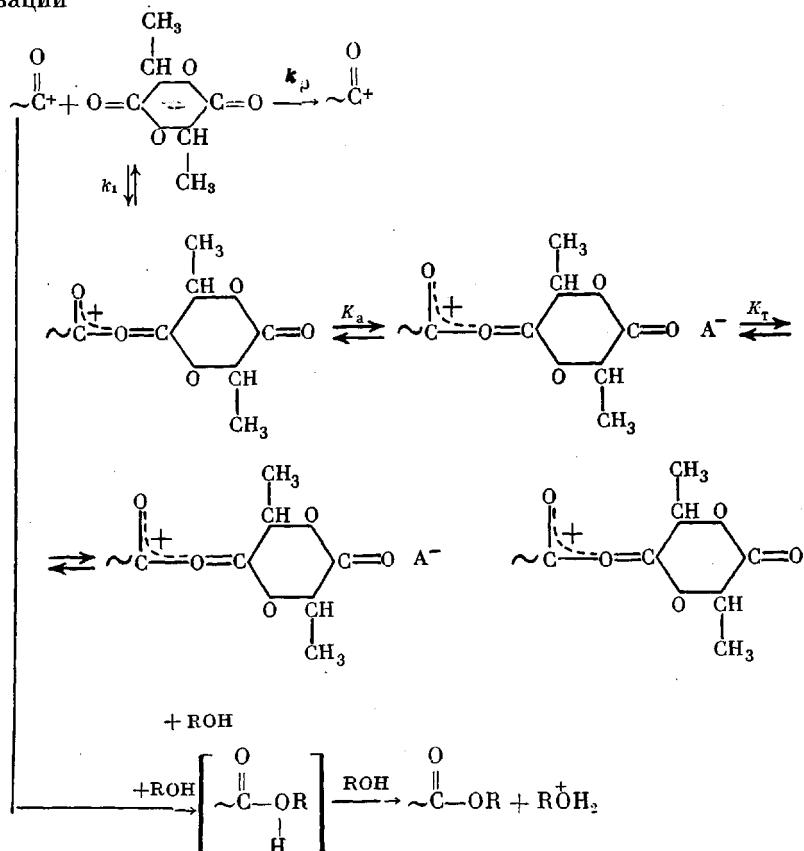


Рис. 2. Зависимость начальных скоростей полимеризации *dl*-лактида от концентрации тертийового спирта c_d при 170 (а) и 150° (б) (инициатор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; расплав; $c_{\text{и}} = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$. Добавки спирта существенно увеличивают скорость процесса. При этом выход скорости на насыщение с ростом концентрации спирта происходит в области высоких концентраций добавок и сильно зависит от температуры (рис. 2). Энергия активации реакции, оцененная по температурной зависимости начальной скорости, составила величину 92 ± 3 кДж/моль, что существенно ниже, чем энергия активации полимеризации в отсутствие добавок (131,8 кДж/моль).

Эти данные свидетельствуют о том, что полимеризация *dl*-лактида в присутствии спирта протекает по гидроксомеханизму, так же как и при катионной полимеризации других лактонов. С ростом концентрации добавки уменьшается доля ионных тройников и растет доля моноалкилоксониевых ионов и соответственно вклад гидроксомеханизма в реакцию полимеризации.



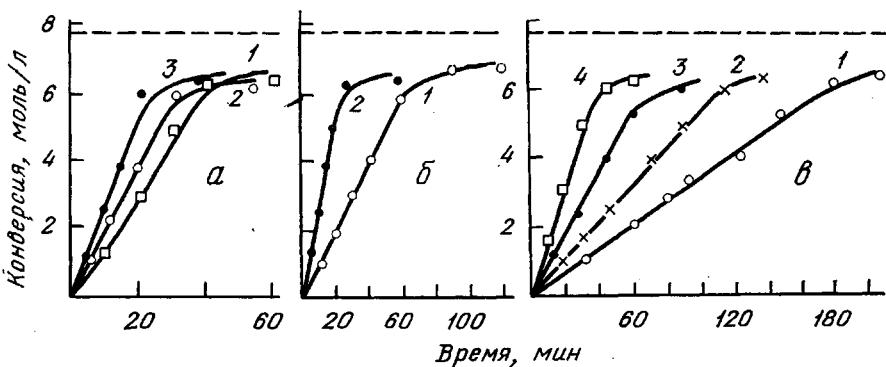
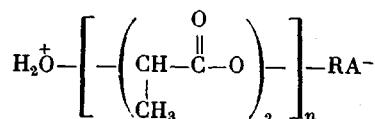
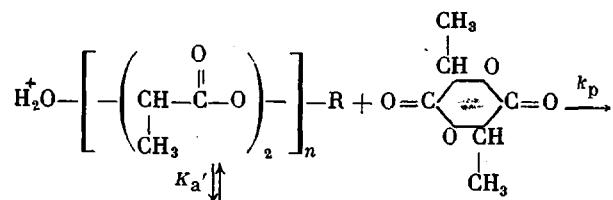
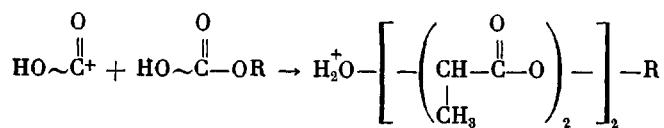
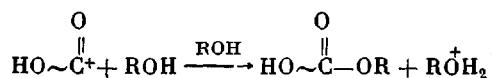
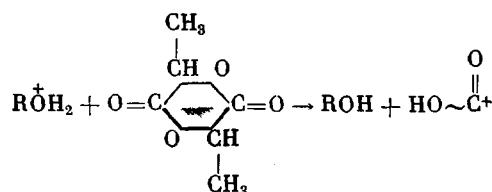
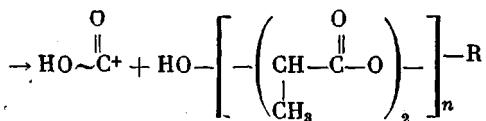


Рис. 3. Влияние концентрации инициатора на полимеризацию *dl*-лактида в присутствии цетилового спирта при 170 (а), 150 (б) и 135° (в) (инициатор — $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, расплав; $c_{\text{д}} = 0,1$ моль/л). а — $c_{\text{и}} \cdot 10^3$ моль/л: 1 — 1,07; 2 — 6,29; 3 — 20,0; б — $c_{\text{и}} \cdot 10^3$, моль/л: 1 — 2,05; 2 — 20,0; в — $c_{\text{и}} \cdot 10^3$, моль/л: 1 — 2,08; 2 — 7,02; 3 — 20,0; 4 — 70,3





Высокие концентрации спирта, необходимые для полного перехода реакции на гидроксомеханизм, обусловлены сильно выраженной ионной ассоциацией в системе. Более низкая энергия активации процесса в присутствии спирта свидетельствует о том, что относительная доля гидроксо-

ММ полилактида, полученного в присутствии добавок гидроксилодержащих соединений

Добавка	T°	$\Delta [M]$	$c_i \cdot 10^3$	$c_d \cdot 10^2$	$\frac{\Delta [M]}{c_i} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta [M]}{c_d} \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$
		моль/л							
Цетиловый спирт	135	4,12	2,0	10,0	297	5,93	11,0	12,0	1,1
	135	4,76	2,0	10,0	343	6,85	14,0	15,0	1,1
	135	6,25	2,0	10,0	450	9,00	18,0	20,0	1,1
	170	5,99	20,0	1,9	43,1	45,7	20,0	52,0	2,6
	170	6,67	20,0	11,0	49,0	8,73	7,6	17,0	2,2
Гликоловая кислота	170	6,30	3,0	3,0	302	30,2	28,0	83,0	3,0
	170	6,70	3,0	10,0	322	9,7	6,9	14,0	2,1
Вода	170	6,80	20,0	4,7	49,0	20,9	13,0	39,0	3,0

механизма должна увеличиваться с понижением температуры. С этим выводом хорошо согласуется тот факт, что при 170° с увеличением концентрации спирта скорость продолжает расти и в области концентраций 10^{-1} моль/л не достигает предельного значения (рис. 1, а), тогда как при 150° эффект запределивания четко проявляется (рис. 1, б). В последнем случае процесс практически полностью протекает по гидроксомеханизму.

Ранее было показано [3], что благодаря сильно выраженной ионной ассоциации в системе, катионная полимеризация *dl*-лактида характеризуется нулевым порядком по инициатору. Очевидно, что переход к гидроксомеханизму в том случае, еслиmonoалкилоксониевые ионы меньше склонны к ассоциации, должен заметно изменить кинетику процесса. Как видно из рис. 3, в присутствии высоких концентраций спирта скорость начинает зависеть от концентрации инициатора, причем с понижением температуры эта зависимость усиливается. В соответствии с полным пе-

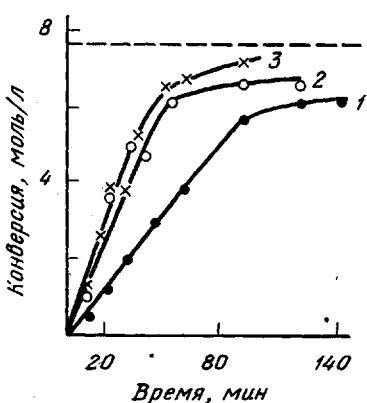


Рис. 4

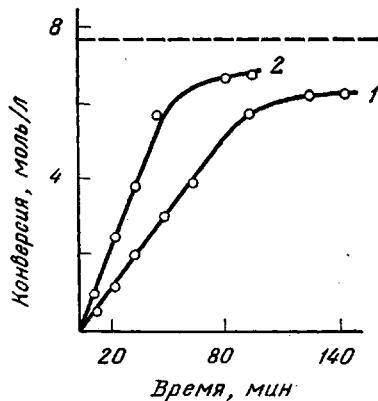


Рис. 5

Рис. 4. Влияние гликоловой кислоты на полимеризацию *dl*-лактида при 170° (инициатор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; расплав; $c_i = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л). c_d , моль/л: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,3

Рис. 5. Влияние воды на полимеризацию *dl*-лактида при 170° (инициатор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; расплав; $c_i = 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л). c_d , моль/л: 1 – 0; 2 – 0,47

переходом на гидроксомеханизм при 150° порядок по инициатору, близкий к $1/2$, не изменяется при дальнейшем понижении температуры от 150 до 135° . Это свидетельствует о том, что основная часть растущих концов цепи существует в указанных условиях в виде ионных пар.

На рис. 4 и 5 приведены кривые полимеризации лактида в присутствии гликолевой кислоты и воды. В обоих случаях, как и в присутствии спирта, добавки увеличивают скорость процесса. Следует отметить, что высокие концентрации кислоты оказывают на систему заметное стабилизирующее влияние: процесс в их присутствии доходит до 100% -ной конверсии.

Наряду с активирующим влиянием гидроксильной группы можно было ожидать ингибирующего действия карбоксильной части молекулы [4], поскольку оксикислоты являются бифункциональными соединениями.

Ранее было показано, что относительная активность функциональных групп оксикислот существенно зависит от природы кислоты и лактона. Приведенные данные показывают, что при полимеризации *dl*-лактида карбоксильная группа гликолевой кислоты не проявляет заметного ингибирующего влияния.

Наличие гидроксилсодержащих соединений в системе существенно влияет на ММ полимеров. Как видно из таблицы, значения ММ полилактида, полученного в присутствии цетилового спирта, гликолевой кислоты и воды, существенно ниже, чем при полимеризации в отсутствие добавок (значения ММ оценивали методом ГПХ [3]). В соответствии с механиз-

мом процесса величина ММ определяется соотношением $\bar{M}_n = \frac{\Delta M}{c_d}$ где

c_d — концентрация добавки, моль/л.

Полимер, полученный в условиях полного перехода системы на гидроксомеханизм, характеризуется узким ММР. В условиях, когда одновременно осуществляются два механизма роста цепи, ММР существенно уширивается за счет бимодального характера кривой распределения.

ЛИТЕРАТУРА

- Хомяков А. К., Гореликов А. Г., Шапелько Н. Н., Людвиг Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1699.
- Беленькая Б. Г., Людвиг Е. Б., Изюмников А. Л., Кульвелес Ю. Н. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 2, с. 288.
- Барская И. Г., Людвиг Е. Б., Шифрина Р. Р., Изюмников А. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1283.
- Санина Г. С., Людвиг Е. Б., Хомяков А. К. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 9, с. 677.

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

Поступила в редакцию
2.III.1982

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

ROLE OF HYDROXYL-CONTAINING COMPOUNDS IN PROCESSES OF CATIONIC POLYMERIZATION OF *dl*-LACTIDE

Barskaya I. G., Lyudvig Ye. B., Izumnikov A. L.

Summary

The influence of cetyl alcohol, glycolic acid and water on the process of cationic polymerization of *dl*-lactide initiated by $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in melt has been studied in the 135 - 170° temperature range. Hydroxyl-containing compounds increase the rate of the process due to the change of the mechanism of chain propagation (hydroxo-mechanism). The results of the change of the mechanism are the change of the order of reaction toward the initiator, the decrease of the activation energy, the change of MM and MMD of polymer product.