

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА И СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕНИЯ МАКРОЦИКЛОВ НА СИНТЕЗ ПОЛИРТАКСАНОВ

Липатова Т.Э., Косянчук Л.Ф., Шилов В.В., Гомза Ю.П.

Осуществлен синтез полиротаксанов радикальной полимеризацией стирола в присутствии циклического уретана (ЦУ) на основе триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата (ЦУ-Б) (статистический метод), а также полимеризацией стирола в присутствии упорядоченных «роевых» комплексов ЦУ-Б с $ZnCl_2$. Предложен механизм образования полиротаксанов через стадию предварительного набухания макроциклов в мономере. Проведено исследование структуры полученных соединений методами ИК-спектроскопии и рентгенографии. Рассчитано количество мономерных звеньев, приходящихся на один цикл. Сравнение полученных результатов с аналогичными данными по синтезу полиротаксанов на основе меньшего цикла данного гомологического ряда циклоуретанов (ЦУ на основе диэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата) позволило выявить влияние на степень «прощивания» циклов полимерной цепью величины цикла и размера возникающего «роевого» комплекса. Полученные закономерности объясняются с помощью данных по комплексообразованию обоих циклоуретанов с $ZnCl_2$ и результатов исследования молекулярных моделей этих циклов и полученных полиротаксанов на их основе.

В настоящее время все большее внимание исследователей привлекают соединения с «химическими» межкомпонентными связями, образованные путем механических зацеплений [1–3]. Наибольшее распространение среди них получили так называемые взаимопроникающие полимерные сетки [4]. Однако установлено, что такого рода материалы характеризуются микронеоднородным распределением компонентов [4]. Смешиваемость на молекулярном уровне за счет механических зацеплений реализуется в таких малоизученных системах, как катананы и полиротаксаны [5–7]. Последние представляют собой макроцикл или макроциклы, «нанизанные» на полимерную линейную молекулу.

Чтобы повысить качество циклов на макроцепи и выход полиротаксана в целом, необходимо упорядочить макроциклы относительно друг друга. В литературе описаны способы упорядочения с помощью «канальных» комплексов или ассоциатов соединений включения β -циклогексстрина с различными мономерами [7, 8]. Нами предложен другой метод — путем комплексообразования с металлокомплексами соединениями [9].

Как уже сообщалось [10], синтез полиротаксанов радикальной полимеризацией стирола в присутствии упорядоченных агрегатов макроциклов в виде комплексов циклического уретана (ЦУ) на основе диэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата (ЦУ-А) с $ZnCl_2$ приводит к получению целевых продуктов. Степень «прощивания» циклических молекул в таких соединениях растущей полимерной цепью больше, чем в случае полиротаксанов, синтезированных в присутствии несвязанного ЦУ-А (статистический метод получения). На основании полученных данных был сделан вывод об определяющей роли упорядоченности циклов в синтезе полиротаксанов.

Представляю интерес изучить процесс формирования полиротаксанов при участии другого представителя гомологического ряда циклических уретанов — циклического уретана на основе триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата (ЦУ-Б) и его комплексов с $ZnCl_2$. Цель данной работы — выяснение влияния величины цикла на степень прошивания его растущей полимерной цепью, а также роли образования комплексов этиими циклами с солью $ZnCl_2$.

Все растворители и исходные реагенты тщательно очищали и осушали так же, как в работе [11].

Стирол чистили и сушили по методике [12]; т. кип. 314 К/0,141 Па, n_D^{20} 1,5462. ЦУ-А и ЦУ-Б синтезировали так же, как в работе [11].

Набухание циклических уретанов проводили при комнатной температуре ($298 \pm 0,05$ К) весовым методом, периодически взвешивая набухающее вещество [13].

Полимеризацию стирола осуществляли при комнатной температуре в массе в вакуумированных ампулах в течение 3–5 месяцев без введения инициатора. ММ свободного ПС определяли вискозиметрически в толуольных растворах. Полученные полимерные образцы тщательно экстрагировали этанолом, бензolem и ДМСО для удаления соответственно $ZnCl_2$, ПС и несвязанного циклического уретана.

Вискозиметрические исследования проводили при комнатной температуре ($298 \pm 0,05$ К) в вискозиметре Уббелоде.

ИК-спектры снимали в прессованных таблетках КBr и между стеклами NaCl при комнатной температуре на приборе UR-20 в режиме записи 160-4-10.

Рентгенографические исследования осуществляли при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-2,0. При этом использовали излучение медного анода, отфильтрованное никелевой фольгой, и сцинтиляционный детектор. Кривые рассеяния снимали в режиме автоматического шагового сканирования детектора с шагом $0,2^\circ$ в диапазоне углов рассеяния 5 – 30° . Интенсивность рассеяния в одной точке измеряли 100 с. За это время набирали от 10 000 до 50 000 импульсов, что обеспечивало величину статистической погрешности в определении единичного значения интенсивности от 1 до 0,45% соответственно. Экспериментальные значения интенсивности после вычета фонового рассеяния нормировали к одной интенсивности первичного пучка и к единице оптического пути с учетом поглощения используемого излучения в образце в соответствии с методикой [14].

Для изучения влияния ЦУ-Б на степень его «пропитывания» полистирольной молекулой в синтезе полиротаксана нами была проведена полимеризация стирола в присутствии ЦУ-Б и его комплексов с $ZnCl_2$. В разные ампулы помещали чистый ЦУ и его комплексы стехиометрического состава 1 : 1 в ДМСО. Затем на вакуумной установке из ампулы с раствором удаляли растворитель. После этого во все ампулы на холода конденсировали стирол, не нарушая вакуума, и ампулы отпаявали.

Необходимо отметить, что в реакционную смесь специально инициатор не вводили. Реакцию инициировали присутствующие в системе следы кислорода воздуха, что обусловливало медленное ее протекание. Полимеризация шла в гетерогенных условиях, поскольку циклические уретаны и их комплексы в стироле нерастворимы. При таких условиях процесса можно предположить следующий механизм образования полиротаксанов. Вначале происходит набухание в мономере циклических уретанов, которое проявляется в проникновении молекул стирола в основную массу уретана и его комплексов, включая и полости циклических молекул. Действительно, изучение набухания ЦУ-А и ЦУ-Б в стироле показало, что величины равновесной степени набухания для обоих ЦУ ощущимы и составляют для ЦУ-А 150, а для ЦУ-Б 50% (рис. 1, кривые 1 и 2 соответственно). Полимеризация таких «включенных» молекул наряду с остальными молекулами мономера приводит к пропитыванию молекул-«хозяев» ЦУ возникающей

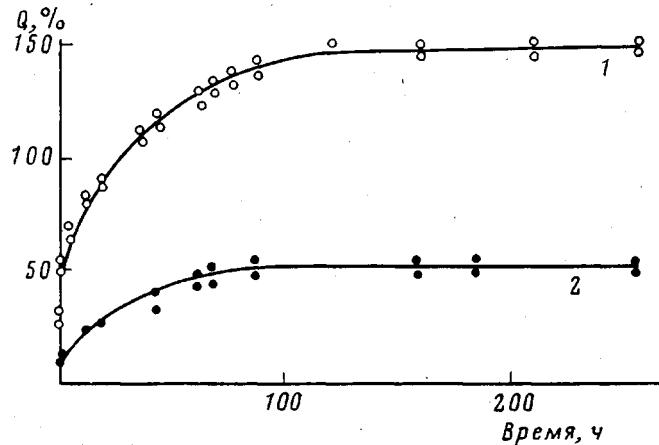


Рис. 1. Кривые набухания в стироле ЦУ-А (1) и ЦУ-Б (2)

полистирольной макромолекулой, т. е. к образованию полиротаксановых структур. При этом молекулярная масса ПС достигает величин порядка 10^5 – 10^6 . Длинные полимерные цепи, «пронизывающие» макроциклы, препятствуют «соскальзыванию» с них колец, поэтому необходимость в использовании сомономеров с большими объемными заместителями отпадает.

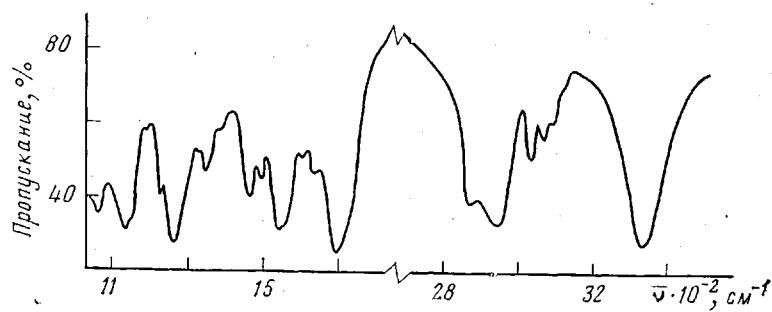


Рис. 2. ИК-спектр полиротаксана на основе ЦУ-Б и ПС

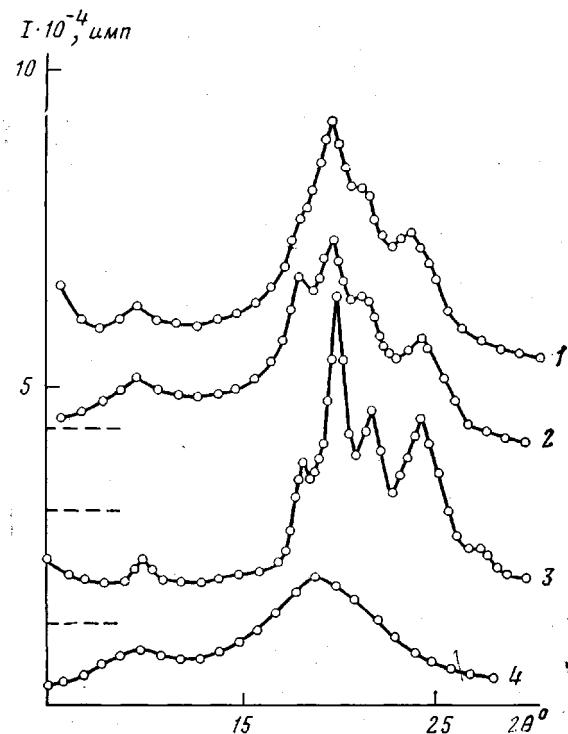


Рис. 3. Дифрактограммы рентгеновского рассеяния: 1 – полиротаксан, полученный в присутствии комплекса ЦУ-Б с ZnCl_2 ; 2 – полиротаксан, полученный статистическим методом; 3, 4 – исходные ЦУ-Б и ПС соответственно

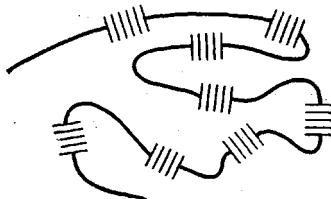
В результате полимеризации стирола в присутствии как исходного ЦУ-Б, так и комплексов с ZnCl_2 наряду с неизменным макроциклом образуются кроме полиротаксанов еще и свободные полимерные молекулы. Поэтому все полученные образцы с целью выделения искомых продуктов были тщательно экстрагированы вначале, где это было необходимо, этанолом для отмычки ZnCl_2 , а затем бензолом и ДМСО для удаления несвязанных ПС и ЦУ соответственно.

ИК-спектры выделенных и очищенных продуктов состоят из полос поглощения, характерных для ПС и ЦУ. В частности, в них обнаружены полосы, соответствующие валентным колебаниям групп С–Н бензольного кольца ($3030, 3060, 3080 \text{ см}^{-1}$), валентным колебаниям связи С=О уретана (1690 см^{-1}), валентным колебаниям связи N–H уретана (3330 см^{-1}), деформационным колебаниям связи N–H уретана (1550 см^{-1}). Один из таких спектров приведен на рис. 2.

Как было показано ранее [10], между молекулами ПС и ЦУ-А отсутствует химическое взаимодействие, и выделенный продукт, содержащий

химически не связанные молекулы, может иметь только ротаксановую структуру. Поскольку химическая природа ЦУ-Б подобна ЦУ-А, можно предположить, что в результате полимеризации стирола в присутствии ЦУ-Б и его комплексов $ZnCl_2$ также образуются полиротаксаны.

На рис. 3 приведены кривые рассеяния рентгеновых лучей для полиротаксана на основе ПС и ЦУ-Б, полученного как статистическим путем (кривая 2), так и полимеризацией стирола в присутствии комплексов ЦУ-Б с $ZnCl_2$ (кривая 1). Для обеих кривых характерно проявление максимумов, свойственных как для ПС, так и для ЦУ-Б, дифрактограммы которых приведены также на рис. 3 (кривые 4 и 3 соответственно). Из дифрактограмм полиротаксанов следует, что молекулы циклического уретана расположены на линейной полимерной цепи ПС, находящейся в конформации статистического клубка, неравномерно. Поскольку в структуре образующегося полиротаксана сохраняется определенная степень кристалличности циклического уретана, следует предположить, что в молекуле имеются участки с повышенным содержанием циклов и области, где их нет. Схематично это можно представить следующим образом:



Расчет объемной доли материала, имеющего структуру ЦУ-Б, проводили на основании закона сохранения интенсивности, согласно которому интегральная интенсивность рассеяния веществом не зависит от его структурного состояния [15]. Объемная доля материала, характеризующегося этим типом упорядоченности, определяется из соотношения интегральной интенсивности рассеяния данной структурной модификации к общей интенсивности рассеяния материалом. Использование данных, полученных в интервале углов рассеяния $5-30^\circ$, обеспечивает определение доли кристаллической фазы в частично-кристаллических полимерах с точностью 1–2% [16]. Расчет показал, что в полиротаксане, полученном полимеризацией стирола в присутствии комплексов ЦУ-Б с $ZnCl_2$, содержится 35% ЦУ-Б и 65% ПС, а полиротаксан, синтезированный статистическим путем, состоит из 25% ЦУ-Б и 75% ПС.

Исходя из полученных данных и учитывая плотности ПС и уретана, рассчитали количество мономерных единиц ПС, приходящихся на одну молекулу макроцикла. Оказалось, что в случае полиротаксана, синтезированного в присутствии комплекса ЦУ-Б с $ZnCl_2$, на одну молекулу ЦУ-Б приходится 11 ± 1 мономерных звеньев, а в образце, полученном в присутствии только исходного ЦУ-Б, — один цикл на 21 ± 1 мономерных звеньев.

Уменьшение числа мономерных звеньев ПС, приходящихся на один цикл, т. е. увеличение степени «нанизывания» в случае полиротаксана, полученного в присутствии комплекса ЦУ-Б с $ZnCl_2$ (по сравнению с полиротаксаном, синтезированным полимеризацией стирола в присутствии чистого ЦУ-Б), закономерно и связано с тем, что комплексы $ZnCl_2$ с ЦУ представляют собой упорядоченные «рои» [9].

Интересно теперь провести сравнение полученных данных с результатами по синтезу полиротаксанов на основе ЦУ-А. Ранее было показано [10], что в полиротаксане, синтезированном из стирола в присутствии комплекса ЦУ-А с $ZnCl_2$, один макроцикл приходится на 6 ± 1 мономерных единиц ПС, тогда как в полиротаксане, полученном в присутствии только исходного ЦУ-А, на одну молекулу ЦУ-А приходится ~ 18 мономерных звеньев ПС. Сопоставление результатов по синтезу полиротаксанов на основе обоих ЦУ показало, что степень «прошивания» колец расту-

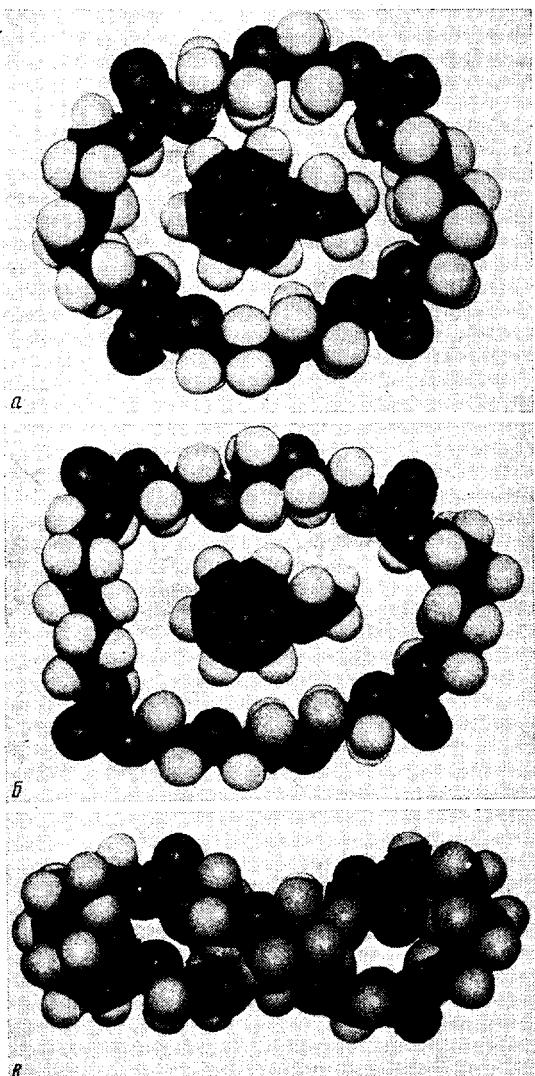


Рис. 4. Молекулярные модели полиротаксанов на основе ЦУ-А (а) и ЦУ-Б (б), а также ЦУ-Б в конформации «восьмерки» (в)

щей полимерной молекулой в полиротаксанах имеет тенденцию к уменьшению при переходе от ЦУ-А к ЦУ-Б. При этом если для полиротаксанов, полученных статистическим методом, изменений в степени «нанизывания» практически не наблюдается, то для полиротаксанов, синтезированных в присутствии комплексов циклических уретанов с $ZnCl_2$, эта разница существенна.

Для объяснения полученных результатов были привлечены данные по комплексообразованию циклоуретанов с $ZnCl_2$, а также построены и изучены молекулярные модели исходных уретанов и полиротаксанов на их основе. Для обоих ЦУ можно построить несколько структурных моделей, отличающихся расположением атомов в молекуле друг относительно друга. Такое многообразие структур можно связать, по-видимому, с широким набором конформаций, которые могут принимать молекулы циклических уретанов. При этом увеличение длины отрезков между уретановыми группами способствует возрастанию подвижности фрагментов молекулы цикла и увеличению числа его конформаций в целом. Молекула ЦУ-Б отличается от ЦУ-А размером полости: молекула ЦУ-Б на два оксиэтиленовых звена больше, чем молекула ЦУ-А. Это приводит к тому, что число конформеров у большего цикла возрастает. Построение молекулярных

моделей полиротаксанов показало, что для ЦУ-Б по сравнению с ЦУ-А существует большая вероятность нахождения в его полости стирола таким образом, что плоскость бензольного кольца совпадает с плоскостью цикла (рис. 4а, б). Указанное расположение мономера приводит к уменьшению стерических препятствий при его полимеризации, т. е. является благоприятным фактом при синтезе полиротаксанов. Однако, поскольку расстояние между стирольной молекулой и «внутренними стенками» полости цикла увеличивается, взаимодействие, обусловленное ван-дер-ваальсовыми силами, уменьшается. Молекула мономера будет фиксироваться в полости ЦУ-Б слабее, что повышает вероятность соскальзывания циклов. Кроме того, ЦУ-Б вследствие большой подвижности своих участков может, по-видимому, существовать в конформациях «восьмерки», образованных за счет перекручивания находящихся напротив друг друга участков цикла (рис. 4, в). При этом его полость разделяется на две, которые малы для проникновения в них мономера, и полиротаксановая структура образоваться не может. Поскольку ЦУ-А меньше и более стабилен, он в виде таких конформеров, по-видимому, не существует. Из рассмотрения молекулярных моделей ЦУ также следует, что для ЦУ-Б по сравнению с ЦУ-А характерно большее число «сложенных» из-за возможного образования внутримолекулярных водородных связей конформаций, которые препятствуют возникновению полиротаксанов.

Существование большего числа таких «запретных» для прошивания конформаций ЦУ-Б косвенно подтверждает данные по набуханию циклогуретанов в стироле (рис. 1).

Как уже было отмечено, степень «нанизывания» колец на цепь для полиротаксана, полученного в присутствии комплексов ЦУ-А с $ZnCl_2$, выше, чем для полиротаксана, синтезированного в присутствии комплекса ЦУ-Б с $ZnCl_2$. Этот факт можно связать с данными по комплексообразованию циклических уретанов с $ZnCl_2$ [11, 17]. Ранее при изучении этих процессов была показана возможность образования упорядоченных «roe-вых» комплексов. Однако степень агрегации в них ЦУ различна. Методом вискозиметрии показано, что степень прироста удельной вязкости растворов комплексов ЦУ-А с $ZnCl_2$ по сравнению с η_{sp} раствора чистого лиганда выше и составляет 50%; эта же величина для раствора ЦУ-Б с $ZnCl_2$ равна 33%, что, видимо, обусловлено меньшим размером «роя» последнего комплекса. Число циклических молекул в возникающем агрегате в первом случае больше, а следовательно, степень «прошивания» колец цепью возрастает. Поскольку комплексы ЦУ с $ZnCl_2$ получали из растворов в ДМСО, следовало ожидать, что при растворении ЦУ в таком сильнодонорном растворителе происходит разрушение большей части водородных связей. Действительно, как показало сопоставление ИК-спектров, снятых в таблетке с KBr и в растворе ДСМО полоса поглощения при 1690 cm^{-1} (таблетка с KBr), характерная для валентных колебаний связанной группы $C=O$ в уретане сдвигается на 20 cm^{-1} (1710 cm^{-1}) и соответствует колебаниям свободной группы $C=O$. Такое смещение полосы может быть обусловлено разрывом Н-связей в исходном уретане, включая и внутримолекулярные. При этом возможно частичное «раскрытие полости» в «сложенных» конформациях макроцикла. Можно также предположить, что в образующихся комплексах ЦУ с $ZnCl_2$ цинк «фиксирует» структуру циклов, которая может сохраняться и после удаления растворителя. Это также является благоприятным фактором, обуславливающим возрастание числа «прошитых» циклов.

Следовательно, для полиротаксанов, полученных в присутствии «roe-вых» комплексов, степень «прошивания» связана с размером агрегатов комплексов и с возможностью «раскрытия» полости циклов под действием ДМСО. Возрастание числа упорядоченных циклов в «roe» и числа конформаций циклов со свободной полостью приводит к увеличению степени «нанизывания» колец на цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шилл Г. Катананы, ротаксаны, узлы. М.: Мир. 212 с.
2. Баранов В. А., Давыдова С. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 899.
3. Соколов В. И. Введение в теоретическую стереохимию. М.: Наука, 1982. 243 с.
4. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наук. думка, 1979. 159 с.
5. Agam G., Gravier D., Zilkha A. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, № 17, p. 5206.
6. Maciejewski M., Smets G. In: Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej, 1975, № 16, S. 57.
7. Maciejewski M. J. Macromolec. Sci. A, 1979, v. 13, № 1, p. 77.
8. Maciejewski M., Gwizdowski A., Pęczak P., Pietrzak A. J. Macromolec. Sci. A, 1979, v. 13, № 1, p. 87.
9. Липатова Т. Э., Косянчук Л. Ф., Храмова Т. С. Докл. АН УССР. Сер. Б, 1982, № 3, с. 33.
10. Липатова Т. Э., Косянчук Л. Ф., Гомза Ю. П., Шилов В. В., Липатов Ю. С. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, № 6, с. 1379.
11. Липатова Т. Э., Косянчук Л. Ф., Храмова Т. С. Теор. и эксперим. химия, 1983, т. 19, № 3, с. 323.
12. Weiss P., Hild G., Rempp P. Macromolec. Chem., 1970, B. 135, S. 249.
13. Пюрупа Н. Н. Практикум по коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1964. 184 с.
14. Hermans P. H., Weidinger A. Macromolec. Chem., 1961, B. 44–46, p. 24.
15. Вайнштейн Б. К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 372 с.
16. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982. 296 с.
17. Косянчук Л. Ф., Липатова Т. Э. В кн.: Тез. докл. XIV Украинской республиканской конференции по органической химии. Одесса, 1982, с. 130.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
18.VII.1983

Институт органической химии
АН УССР

INFLUENCE OF THE SIZE AND DEGREE OF ORDERING OF MACROCYCLES ON SYNTHESIS OF POLYROTAXANES

Lipatova T. E., Kosyanchuk L. F., Shilov V. V., Gomza Yu. P.

Summary

Polyrotaxanes have been synthesized by radical polymerization of styrene in the presence of cyclic urethane (CU) on the basis of triethylene glycol and hexamethylene diisocyanate (CU-B) (statistical method) and by polymerization of styrene in the presence of ordered «swarm» complexes CU-B with $ZnCl_2$. The mechanism of formation of polyrotaxanes was proposed including the stage of preliminary swelling of macrocycles in a monomer. The structure of obtained compounds was studied by IR-spectroscopy and X-ray diffraction methods. The amount of monomer units per one cycle was calculated. The comparison of results obtained with analogous data on synthesis of polyrotaxanes on the basis of smaller cycle of this homological range (CU on the basis of diethylene glycol and hexamethylene diisocyanate) permitted to elucidate the effect of the size of cycles and dimensions of arising «swarm» complex on the degree of «piercing» of cycles by a polymeric chain. The obtained regularities were explained with the aid of data on formation of complexes of both CU with $ZnCl_2$ and of results of the study of molecular models of these cycles and polyrotaxanes on their basis.