

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИКОЛИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Хомяков А. К., Власова Т. В., Людвиг Е. Б.

В последнее время большой интерес исследователей вызывают полимеры, полностью биодеструктирующие в тканях живого организма с образованием нетоксичных продуктов и вследствие этого находящие широкое применение в медицине в качестве рассасывающихся полимерных материалов различного назначения. Одним из таких полимеров является высокомолекулярный полигликолид, синтезируемый путем катионной полимеризации циклического дилактона — гликолида. По данным патентной литературы, как инициатор полимеризации этого лактида наиболее часто используют $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В настоящей работе проведено детальное исследование кинетики полимеризации гликолида под действием $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в расплаве в широком интервале температур и концентраций инициатора и на основании полученных данных предложен возможный механизм процесса.

Гликолид, полученный из гликолевой кислоты по методу [1], многократно перекристаллизовывали в хорошо осуженном этилацетате (х.ч.). Определение остаточного содержания кислоты в мономере проводили с помощью метода потенциометрического титрования (раствор гликолида в метаноле титровали $\sim 0,0025$ н. раствором метанолята натрия), позволяющего определять очень низкие примеси кислоты (до $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л). По данным титрования, содержание кислоты в очищенном мономере не превышает $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) использовали без дополнительной очистки.

Кинетику полимеризации исследовали методами дилатометрии и гравиметрии. Найденная в настоящей работе контракция мономера при полимеризации составляет $4,2 \pm 0,4\%$. Дилатометрическое исследование кинетики процесса проводили на ранних стадиях полимеризации (до 30–40%-ной конверсии), поскольку при более высоких степенях превращения полимер выпадает из расплава. В случае гравиметрического определения выхода полимера продукт реакции для удаления непрореагировавшего мономера экстрагировали кипящим этилацетатом.

Все операции по дозировке компонентов проводили в атмосфере аргона; полимеризацию гликолида осуществляли в запаянных стеклянных системах в условиях вакуума.

На рис. 1, а приведены кинетические кривые полимеризации гликолида в расплаве при 160° при различных концентрациях инициатора. В полулогарифмических координатах кривые имеют вид, представленный на рис. 1, б. Аналогичные серии кривых получены при других температурах. Согласно полученным данным, процесс протекает без индукционного периода до полной конверсии мономера даже при высокой температуре. Характерной особенностью системы является тот факт, что скорость процесса по ходу реакции практически не изменяется до глубоких стадий полимеризации.

Скорость полимеризации гликолида в начале процесса и на более глубоких стадиях превращения пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5 (рис. 2). Следует отметить, что процесс протекает значительно быстрее, чем с SbF_3 или ZnCl_2 .

Ранее [2] было показано, что катионная полимеризация β -пропиолактона в случае быстрого инициирования или отсутствия реакций обрывания включает наряду с реакцией роста цепи на ацилиевых катионах реакции обратимого связывания растущих активных центров карбониль-

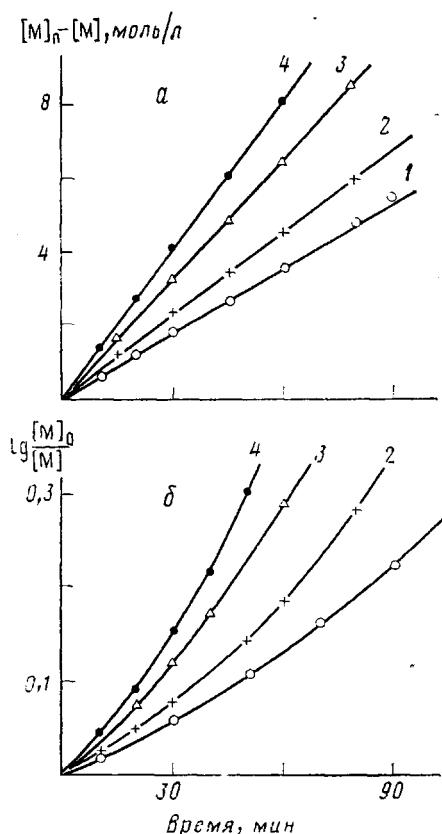


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации гликолида под действием $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в расплаве при 160° (а) и их полулогарифмические анаморфозы (б). Здесь и на рис. 3 начальная концентрация инициатора $c_0 \cdot 10^3 = 0,3$ (1); 0,6 (2); 1,0 (3) и 2,0 моль/л (4)

Рис. 2. Зависимость начальной скорости полимеризации гликолида под действием $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в расплаве при 160° от концентрации инициатора

Рис. 3. Зависимость c_0/v от $[M]_0 - [M]/[M]$ при полимеризации гликолида с различными исходными концентрациями инициатора

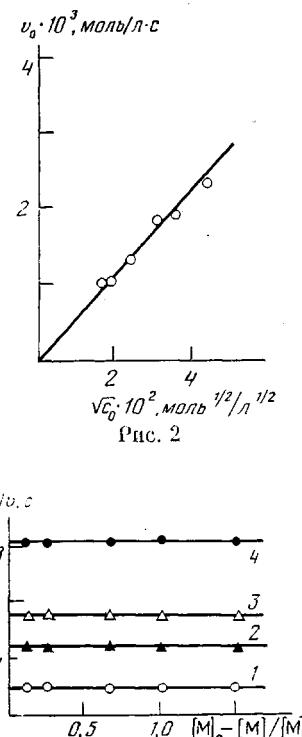


Рис. 2

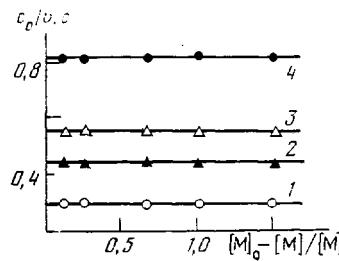


Рис. 3

ными группами мономера и полимера. Зависимость полимеризации в этой системе описывается уравнением

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p c_0 [M]}{K_1 [M] + K_2 ([M]_0 - [M])}$$

или

$$\frac{c_0}{v} = \frac{K_1}{k_p} + \frac{K_2}{k_p} \frac{[M]_0 - [M]}{[M]}, \quad (1)$$

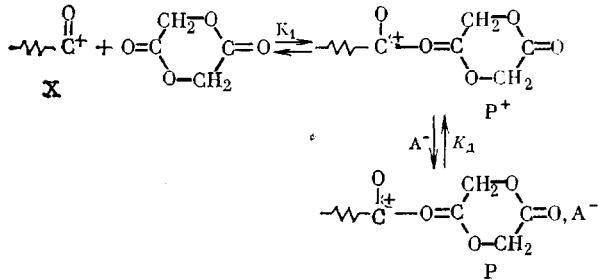
где c_0 — исходная концентрация инициатора; $[M]_0$ и $[M]$ — начальная и текущая концентрации мономера; k_p — константа скорости роста цепи; K_1 и K_2 — константы обратимых реакций связывания активных центров мономером и полимером.

Согласно предложенной совокупности реакций, единственная причина изменения скорости в ходе процесса — изменение концентрации растущих активных центров (свободных ацилиевых катионов) вследствие изменения положения равновесия реакций их обратимого связывания мономером и полимером.

Было предположено, что аналогичная схема процесса имеет место при полимеризации гликолида. В пользу такого предположения свидетельствуют данные [3] о раскрытии цикла гликолида в случае его катионной полимеризации по ацил-кислородной связи.

На рис. 3 представлены результаты обработки кинетики полимеризации гликолида с $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в координатах уравнения (1). Как видно из рисунка, конверсионные кривые в указанных координатах представляют собой прямые линии, параллельные оси абсцисс; таким образом, отношение констант K_2/k_p равно нулю. Отсутствие в исследованной системе реакции обратимого связывания активных центров карбонильными группами полигликолида хорошо согласуется с данными [4] о существенном различии в основностях гликолида и лактида по сравнению с их полимерами, имеющими очень низкую основность.

Зависимость K_1/k_p от концентрации инициатора позволяет предположить дополнительную реакцию, влияющую на концентрацию активных центров. Очевидно, что такой реакцией может быть ассоциация ионов в ионные пары. Ниже приведена вероятная схема реакций, протекающих в системе наряду с реакцией роста цепи.



Считая, что система равновесий сдвинута вправо и концентрация растущих свободных ионов X мала по сравнению с концентрацией ионов P , т. е. $c_0 \sim [P]$, получаем

$$[X] = \frac{[P^+]}{K_1[M]} = \frac{K_d^{1/2} c_0^{1/2}}{K_1[M]},$$

тогда

$$v = k_p [X] [M] = \frac{k_p K_d^{1/2}}{K_1} c_0^{1/2} = K_{\text{эфф}} c_0^{1/2} \quad (2)$$

Полученное уравнение (2) хорошо согласуется с экспериментальными данными и свидетельствует в пользу предложенной схемы процесса. Следует отметить, что аналогичная зависимость наблюдается, если рассматривать рост цепи как мономолекулярное превращение иона P^+ с константой скорости k'_p . В этом случае скорость описывается уравнением

$$v = k'_p [P^+] = k'_p K_d^{1/2} c_0^{1/2} = K'_{\text{эфф}} c_0^{1/2}$$

При исследовании полимеризации гликолида под действием SbF_3 и ZnCl_2 было обнаружено, что порядок скорости реакции по инициатору в начале и в ходе процесса различается и составляет ~ 1 и $0,5$ соответственно [5, 6]. Отмечалось, что более высокий порядок по инициатору в начале процесса связан с медленной стадией инициирования, имеющей квадратичную зависимость по инициатору.

В отличие от SbF_3 и ZnCl_2 инициирование полимеризации с $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекает быстро. В пользу такого вывода свидетельствуют отсутствие индукционного периода и изменения порядка реакции по инициатору в ходе процесса, а также значительно более высокая скорость полимеризации по сравнению с другими инициаторами.

На основании температурной зависимости скорости процесса в интервале 140–200° рассчитана эффективная энергия активации, которая составляет 67 ± 3 кДж/моль. Найденная величина существенно больше, чем при полимеризации гликолида с SbF_3 и ZnCl_2 . Ниже приведены значения $K_{\text{эфф}}$, полученные при различных температурах.

T°	150	160	170
$K_{\text{эфф}} \cdot 10^2$, моль $^{1/2} \cdot \text{л}^{1/2} \cdot \text{с}^{1/2}$	3,6	5,5	8,3

Таким образом, кинетический анализ процесса полимеризации гликолида под действием $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показывает, что он характеризуется быстрым инициированием и ростом цепи на свободных ацилиевых ионах при существовании основной части растущих концов цепи в виде неактивных ионных пар Р.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маленева И. Г., Баталов А. П. В кн.: Физико-химические методы анализа. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1976, вып. 1, с. 71.
2. Хомяков А. К., Людвиг Е. Б. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, № 4, с. 877.
3. Барская И. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ, 1983. 162 с.
4. Барская И. Г., Людвиг Е. Б., Шифрина Р. Р., Изюмников А. Л. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1283.
5. Санина Г. С., Фомина М. В., Хомяков А. К., Левшиц В. С., Савин В. А., Людвиг Е. Б. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2726.
6. Санина Г. С., Людвиг Е. Б., Петров Э. С. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 1, с. 121.

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

Поступила в редакцию
19.IX.1985