

УДК 541.64:539.21

ОСОБЕННОСТИ НАБУХАНИЯ ПОЛИРОТАКСАНОВ

Косянчук Л. Ф., Липатова Т. Э., Липатов Ю. С.

Изучено набухание полиротаксанов на основе ПС и двух циклоуретанов (макроциклов, одинаковых по химической природе, но разных по величине) в толуоле и ДМСО – растворителях, хороших только для индивидуальных компонентов исследуемых полимеров. Показано, что набухание полиротаксанов в обоих растворителях ограничено, определяется особенностями структуры этих полимеров и зависит от типа циклов, их количества, степени взаимодействия колец с ПС. Равновесное набухание полиротаксанов не является аддитивной величиной составляющих его компонентов.

Одной из интересных областей химии высокомолекулярных соединений является химия полиротаксанов – соединений, различные компоненты которых связаны между собой механически. Молекула такого полимера представляет собой полимерную цепь, на которую «нанизаны» макроциклы. Следует отметить, что вопросы получения полиротаксанов к настоящему времени достаточно широко освещены в литературе [1, 2]. Существуют статистический [1, 3] и направленный [4, 5] методы синтеза, а также метод с элементами направленности, основанный на способности к предварительной организации в большие упорядоченные агрегаты некоторых макроциклов под действием металлоксодержащих соединений [6]. Последующая полимеризация мономера в присутствии таких агрегатов приводит к возникновению полиротаксанов с повышенным содержанием циклов на полимерной цепи по сравнению с такими же полиротаксанами, синтезированными статистическим способом [7].

Свойства полиротаксанов практически не изучены. Имеется лишь несколько работ в области полимер-аналогичных превращений таких полимеров на основе β -циклодекстрина и ПВДХ [3, 8]. В настоящей работе делается попытка исследовать структуру этого класса высокомолекулярных соединений методом набухания в толуоле и ДМСО – хороших растворителях для каждого компонента в отдельности.

Исследовали полиротаксаны I и II, полученные полимеризацией стирола в присутствии комплекса $ZnCl_2$ с циклоуретанами на основе ди- и триэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата (соответственно ЦУ-А и ЦУ-Б), а также полиротаксаны III и IV, синтезированные статистическим путем (полимеризацией стирола в присутствии свободных ЦУ-А и ЦУ-Б).

Образцы для исследования получали и выделяли так же, как описано в работе [9]. Набухание полиротаксанов проводили при температуре $301 \pm 0,5$ К весовым методом [10]. Толуол и ДМСО предварительно очищали и осушали соответственно [11, 12].

Известно, что толуол – хороший растворитель для ПС [13], а ДМСО – для уретановых макроциклов [14]. Чтобы определить поведение ПС в ДМСО, изучали его набухание в этом растворителе. Предельная степень набухания ПС в ДМСО составляет 85%. Такое поведение ПС связано, по-видимому, с возможным донорно-акцепторным взаимодействием бензольных колец полимера с молекулами ДМСО и проникновением последних в массу ПС.

По данным о набухании циклоуретанов в стироле [9] можно судить о их набухании в толуоле, поскольку химическая природа стирола и толуола близка. Поэтому специальных исследований набухания уретановых

макроциклов в толуоле не проводили. Величины предельного набухания в стироле ЦУ-А и ЦУ-Б составляют соответственно 150 и 50% [9]. Результаты исследования набухания полиротаксанов в толуоле и ДМСО приведены в таблице. Видно, что набухание полиротаксанов в растворителях различной природы ограничено. В большей степени оно происходит в толуоле, чем в ДМСО.

Как было показано ранее [9], распределение циклов по полимерной цепи полиротаксанов неравномерно: в молекуле имеются участки с повышенным содержанием циклов и области, где их нет. Схема такой структуры полиротаксана представлена на рис. 1.

На основании предложенной схемы можно полагать, что макроциклы, находящиеся на ПС-цепи, будут связаны водородными связями как между собой, так и с макроциклами, нанизанными на соседние ПС-макромолекулы. В результате в полимере возникает сетка межмолекулярных водородных связей, которые не разрушаются толуолом и ограничивают набухание ПС в нем (табл.).

Остановимся на причинах разной степени набухания различных полиротаксанов в толуоле. Прежде всего величина набухания определяется содержанием макроциклов на ПС-макромолекуле. Действительно, если сравнить величины набухания полиротаксанов, содержащих разное количество одинаковых макроциклов (образцы I и III), то видно возрастание величины набухания в 1,5 раза при уменьшении числа макроциклов на ПС-молекуле в 3 раза, т. е. система характеризуется более редкой сеткой межмолекулярных водородных связей. Сложнее ситуация в случае большего уретанового цикла, «нанизанного» на молекулу ПС (образцы II и IV). При обсуждении результатов в этом случае надо иметь в виду, что ЦУ-Б в меньшей степени набухает в стироле, а следовательно, и в толуоле, чем ЦУ-А. По этой причине общая величина набухания полиротаксанов с ЦУ-Б должна быть меньше (ср. образцы I и II, III и IV) и тем меньше, чем больше макроциклов ЦУ-Б «нанизано» на ПС-цепь (ср. образцы II и IV).

Сопоставим теперь величины набухания полиротаксанов, содержащих разные циклы. Как видно из таблицы, предельное набухание образцов I и II, полученных при полимеризации стирола в присутствии комплексов ЦУ с $ZnCl_2$, в толуоле одинаковое. Причиной этого может быть противоположное влияние двух факторов: меньшее содержание ЦУ-Б на ПС-молекулах должно способствовать набуханию ПС, но меньшая величина набухания в толуоле ЦУ-Б по сравнению с ЦУ-А (в 3 раза) должна приводить к тому, что, хотя макроциклов на полимерной молекуле в образце II в 2 раза меньше, чем в образце I, величина их предельного набухания практически одинакова.

При почти одинаковом содержании макроциклов на полимерной цепи полиротаксан с ЦУ-Б (IV) имеет величину набухания несколько меньшую, чем полиротаксан с ЦУ-А (III), что можно связать с меньшей величиной равновесного набухания ЦУ-Б в толуоле.

При анализе результатов набухания полиротаксанов в ДМСО (табл.) установлено, что исследуемые полимеры набухают в этом растворителе значительно больше, чем чистый ПС той же ММ. Это, по-видимому, связано с тем, что ДМСО является хорошим растворителем для уретановых макроциклов. Видно, что для систем с одинаковыми циклоуретанами, но

Предельное набухание полиротаксанов

Полиротаксаны *	Предельное набухание, %		Полиротаксаны *	Предельное набухание, %	
	толуол	ДМСО		толуол	ДМСО
I(6) II(11)	500±50 550±55	275±28 475±48	III(18) IV(21)	730±73 650±65	110±11 300±30

* В скобках указано количество мономерных звеньев (± 1), приходящихся на один цикл.

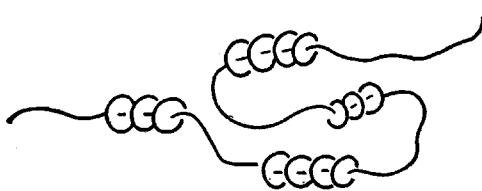


Рис. 1

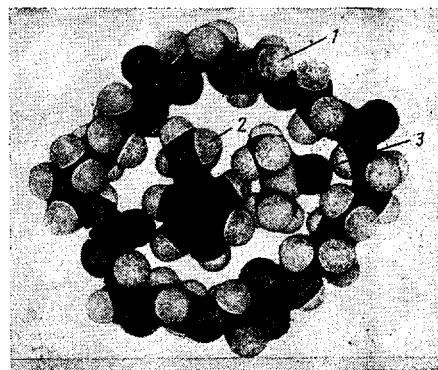


Рис. 2

Рис. 1. Строение полиротаксана на основе циклоуретанов и ПС

Рис. 2. Молекулярная модель Стюарта – Бриглеба набухшего в ДМСО полиротаксана на основе ЦУ-Б и ПС: 1 – ЦУ-Б, 2 – мономерное звено ПС, 3 – молекула ДМСО

различным их содержанием, набухание в ДМСО тем больше, чем больше макроциклов на ПС (образцы I и III, II и IV).

Результаты исследования полиротаксанов в ДМСО свидетельствуют о том, что набухание полиротаксанов на основе ЦУ-Б достигает больших величин, чем для полиротаксанов на основе ЦУ-А. Полученные результаты могут служить косвенным доказательством необходимости соответствия размеров полости цикла размерам поперечного диаметра прошипавшей его макромолекулы или, другими словами, необходимости большего взаимодействия (за счет донорно-акцепторного или ван-дер-ваальсового) между циклом и цепью. Как было уже показано [9], в полиротаксанах на основе ЦУ-А мономерное звено ПС плотно прилегает к внутренним «стенкам» циклоуретана, что обеспечивает и большую степень физического взаимодействия между ними. Полость же ЦУ-Б, имеющая большие размеры, позволяет цепи ПС большую свободу перемещения внутри этого цикла. Более того, молекулярная модель Стюарта – Бриглеба ЦУ-Б с ПС-мономерным звеном внутри позволила разместить там же без особых напряжений молекулу ДМСО (рис. 2). При этом возможно расположение кислородного атома последнего у атома водорода, связанного с азотом уретановой группы, т. е. вероятно образование межмолекулярной водородной связи. Следовательно, набухание полиротаксанов на основе ЦУ-Б может происходить не только за счет проникновения молекул ДМСО в области с повышенным содержанием циклов, но и за счет внедрения молекул растворителя в полость ЦУ-Б. Это приводит к набуханию образцов II и IV (табл.) в большей степени, чем образцов I и III. При этом чем больше циклов в образце, тем он больше набухает.

На основании результатов исследования набухания полиротаксанов в толуоле и ДМСО мы попытались представить вероятную структуру набухших полимеров в этих растворителях. Толуол, как известно, не разрушает водородные связи в полиуретанах, поэтому можно полагать, что при набухании полиротаксанов в нем водородные связи сохраняются. Набухший полиротаксан представляет собой полимер с Н-связями как между макроциклами одной ПС-молекулы, так и циклами соседних полимерных молекул, между которыми располагаются участки цепей ПС, содержащих растворитель (толуол) (рис. 3). ДМСО может разрушать все водородные связи. При набухании в ДМСО молекулы макроциклов могут, по-видимому, «разъезжаться» по полимерной цепи. При этом их распределение по макромолекуле ПС становится более равномерным, рвутся Н-связи между макроциклами соседних полимерных молекул. Система существует в виде геля, по-видимому, за счет межмолекулярных взаимодействий набухших ПС-цепей (рис. 4).

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить особен-

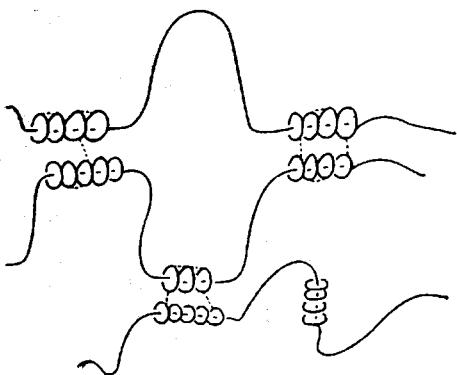


Рис. 3

Рис. 3. Строение набухшего в толуоле полиротаксана (пунктиром показаны водородные связи)

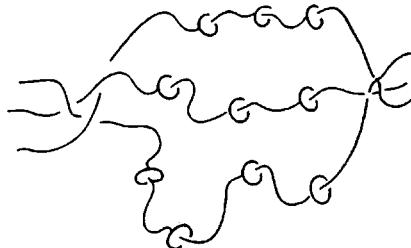


Рис. 4

Рис. 4. Строение набухшего в ДМСО полиротаксана

ности набухания полиротаксанов в растворителях, каждый из которых является хорошим только для одного из компонентов. Показано, что это связано со строением таких полимеров и не является аддитивной величиной. Представляет большой интерес исследовать термодинамические параметры такого вида систем, что в настоящее время проводится. Полиротаксаны позволяют совместить в процессе синтеза термодинамически несовместимые соединения практически на молекулярном уровне и получать структуры, при которых невозможно формирование микрофазовых областей, образованных одновременно обоими компонентами. Такое «молекулярное» совмещение несовместимых компонентов не может быть достигнуто никакими другими методами и может рассматриваться как один из немногих примеров «вынужденного» совмещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Agam G., Graiver D., Zilkha A. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 17. P. 5206.
2. Maciejewski M. Prace nauk. Polit. Warszaw. 1980. № 20. S. 37.
3. Maciejewski M., Smets G. Prace nauk. Inst. Technol. organicz. i tworzyw. sztucznych. 1975. № 16. S. 57.
4. Ogata N., Sanui K., Wada J. // Polymer Letters 1976. V. 14. № 8. P. 459.
5. Maciejewski M., Gwizdowski A., Puszak P., Pietrzak A. J. Macromolec. Sci. A. 1979. V. 13. № 1. P. 87.
6. Липатова Т. Э., Косянчук Л. Ф., Храмова Т. С. // Теорет. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 3. С. 323.
7. Lipatova T. E., Kosyanchuk L. F., Shilov V. V. // J. Macromolec. Sci. A. 1985. V. 22. № 3. P. 361.
8. Maciejewski M. // J. Macromolec. Sci. A. 1979. V. 13. № 8. P. 1175.
9. Липатова Т. Э., Косянчук Л. Ф., Шилов В. В., Гомза Ю. П. // Высокомол. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 556.
10. Цюрупа И. П. Практикум по коллоидной химии. М., 1964. С. 184.
11. Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. М., 1961. С. 419.
12. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 541.
13. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 536.
14. Heitz W., Höcher H., Kern W., Ullner H. // Makromolek. Chem. B. 150. S. 73.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
2.IX 1986

FEATURES OF POLYROTAXANES SWELLING Kosyanchuk L. F., Lipatova T. E., Lipatov Yu. S.

Summary

Swelling of polyrotaxanes on the basis of PS and two cyclourethanes (macrocycles of the same chemical nature, but of different size) in toluene and DMSO (good solvents only for individual components of polymers under study) has been studied. Swelling of polyrotaxanes in both solvents is shown to be limited and to depend on features of structure of these polymers, type of cycles, their amount and degree of interaction of rings with PS. Equilibrium swelling of polyrotaxanes is not an additive value towards the corresponding components.