ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXX 1988 № 2

УДК 541.64:678.6

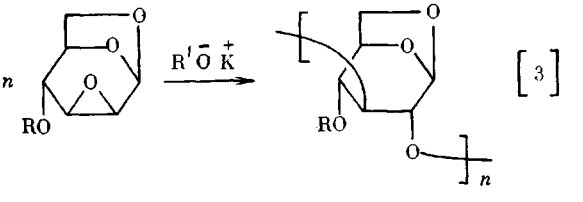
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С РАСКРЫТИЕМ ЭПОКСИДНОГО ЦИКЛА 1,6 : 2,3-АНГИДРО-4-О-АЛКИЛ-β-*D*-МАННОПИРАНОЗЫ

Берман Е. Л., Горковенко А. А., Рогожкина Е. Д., Изюмников А. Л., Пономаренко В. А.

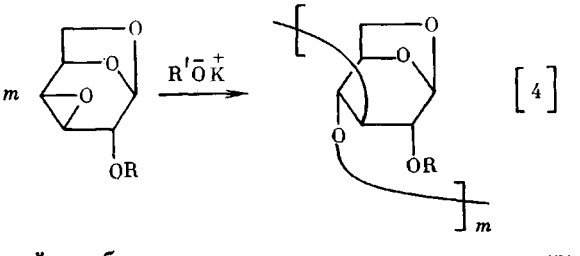
Изучена кинетика анионной полимеризации с раскрытием эпоксидного цикла 1,6:2,3-диангидро-4-О-метил-β-*D*-маннопиранозы в ТГФ под действием бутилцеллозольволята калия. Процесс протекает с небольшим индукционным периодом стационарно до глубоких степеней превращения и характеризуется первым порядком по мономеру и нулевым по инициатору. Рост цепи осуществляется на свободных ионах по механизму «живой» полимеризации, при этом основной формой существования активных центров являются ионные тройники.

Анионная полимеризация простейшего эпоксида — окиси этилена — протекает по механизму «живой» полимеризации [1]. Введение заместителя в эпоксидный цикл в значительной степени меняет механизм. Так, анионная полимеризация окиси пропилена протекает с интенсивной передачей цепи через мономер [2]. Ситуация еще более осложняется в случае 1,2-замещенных эпоксидов. До последнего времени не удавалось получить высокомолекулярные полимеры анионной полимеризацией 1,2-дизамещенных эпоксидов [2].

Недавно анионной полимеризацией 1,6 : 2,3- и 1,6 : 3,4-диангидро-О-алкил-β-*D*-маннопиранов мы осуществили стереоспецифический синтез полиэпоксидов, основная цепь которых состоит из углеводных структур, связанных между собой простой эфирной связью [3, 4].



[3]



[4]

Цель настоящей работы — исследование механизма полимеризации 1,6 : 2,3-диангидро-4-О-алкил-β-*D*-маннопираноз на примере простейшего представителя этого класса соединений 1,6 : 2,3-диангидро-4-О-метил-β-*D*-маннопиранозы (ДММ).

Все операции по очистке мономеров и ТГФ, синтез и дозировку инициатора, заполнение реакционных сосудов проводили на высоковакуумной установке в цельнопаянных системах по стандартным методикам [5]. ДММ [6] и 1,6 : 2,3-диангидро-4-

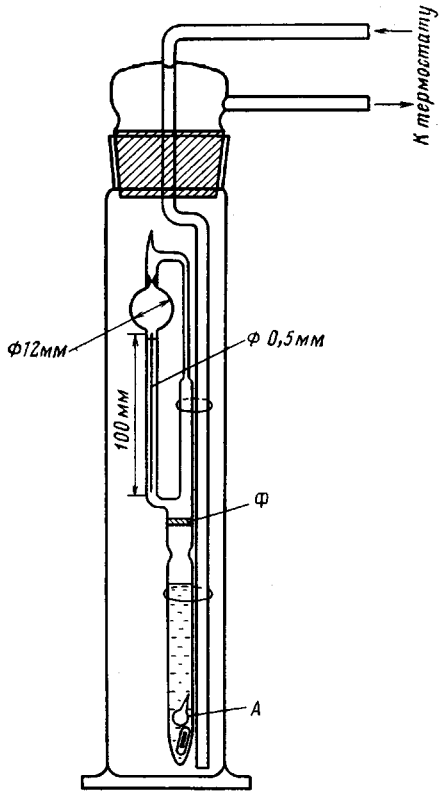


Рис. 1

Рис. 1. Установка для вискозиметрических измерений «живущей» и дезактивированной полимерных систем, Ф – фильтр

Рис. 2. Конверсионные кривые полимеризации ДММ при 50 (*1*), 60° (*2*) и 90° (*3*) ($[M]_0$=1,5 моль/л, $[C]_0$=5,0·10^{-2} моль/л) и ДБМ при 60° (*4*) ($[M]_0$=1,5 моль/л, $[C]_0$=5,35·10^{-2} моль/л) в ТГФ

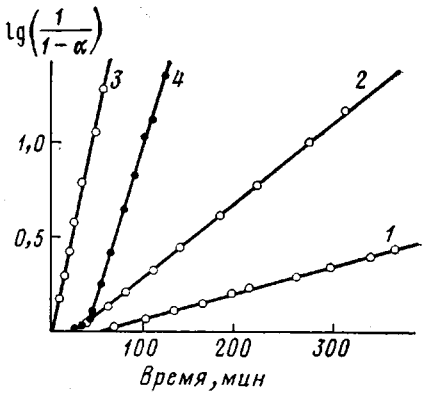


Рис. 2

О-бензил-β-*D*-маннопиранозу (ДБМ) [7] трехкратно перекристаллизовывали из эфира, эфир откачивали в вакууме, мономеры сушили в растворе ТГФ (отконденсирован со сплава K–Na) в запаянном виде над гидридом кальция в течение одного месяца. Мономеры, перегнанные в высоком вакууме согласно методике [3], дозировали в растворе ТГФ по объему в ампулы с тонкостенными перегородками. Аналогично дозировали растворы бутилцеллозольволята калия в ТГФ [3].

Кинетику полимеризации изучали дилатометрически (ДММ) и поляриметрически (ДММ и ДБМ). Полученные разными методиками конверсионные кривые хорошо совпадали. Дилатометрические исследования проводили в ампулах (3–6 мл) с градуированным капилляром (внутренний диаметр 1,1 мм); контракция при полимеризации ДММ составляла 5,2±0,1% (определено по 15 опытам). Кинетику полимеризации по изменению оптического вращения изучали в цельнопаянных кюветах с оптической длиной пути 10 мм. Точность термостатирования при кинетических измерениях не хуже 0,05°. Полимеры двукратно переосаждали из хлороформа метанолом (1 : 20). По данным поляриметрии, супернатант не содержал оптически активных соединений.

Вязкостные измерения проводили в вакуумном вискозиметре, помещенном в выносной термостатируемый цилиндр (рис. 1). Заполнение мерного объема вискозиметра осуществляли при повороте термостатируемого цилиндра на 180°. Время истечения калиброванного объема раствора полимера регистрировали по возвращению цилиндра в исходное состояние. «Живущую» систему дезактивировали дозированным количеством воды (энергичным встряхиванием прибора разбивали тонкостенную ампулу А с водой). Мольное отношение вода : инициатор=5–8. Относительную вязкость определяли как отношение времени истечения раствора полимера к чистому ТГФ с поправкой на изменение плотности полимера (плотность растворов полимеров рассчитывали из удельного парциального объема ПДММ в ТГФ, равного 0,59 см^3·г$^{-1}$). Оптическое вращение измеряли на поляриметре А1-ЕПО (СССР).

Светорассеяние растворов исследованных образцов в ТГФ определяли на нефелометре Fica-50 при вертикально поляризованном падающем свете при λ_0=436 и 546 нм и 25°. Нефелометр калибровали по рассеянию бензола, принимая для него R_{uv}=67·10^{-6} (λ_0=436 нм) и 23·10^{-6} см$^{-1}$ (λ_0=546 нм). Растворы и растворитель очищали от пыли фильтрованием через мембранные фильтры «Sartorius SM-116» (размер пор 0,15 мкм). Средневесовую молекулярную массу $\bar{M}_w$ находили по общепринятой методике [8]. Значения инкремента показателя преломления ПДММ в ТГФ, измеренные на дифференциальном рефрактометре, составляли 0,085 (λ_0=436 нм) и 0,0842 см^3/г (λ_0=546 нм).

Характеристическую вязкость [η] растворов полимеров измеряли в ТГФ при 25° С с помощью вискозиметра типа Бишопа.

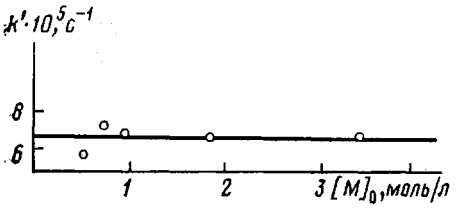


Рис. 3

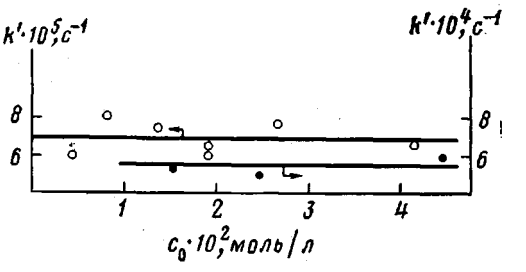


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость константы скорости первого порядка полимеризации ДММ от исходной концентрации мономера при 60°. $c_0=5{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л

Рис. 4. Зависимость константы скорости первого порядка полимеризации ДММ (светлые точки) и ДБМ (темные) от исходной концентрации инициатора при 60°. $[M]_0=1{,}5$ моль/л

Полидисперсность ПДММ определяли методом ГПХ на хроматографе «Waters» (модель 200) с набором колонок 200, 10^3, 10^4 и $2{,}5\cdot10^4$ Å. Элюент — ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин. Для калибровки использовали стандарты ПС. По данным калибровки были построены калибровочная зависимость $\lg M_p$ от удерживающего объема V_R и универсальная калибровочная зависимость $\lg([\eta]M_p)$ от V_R. В этих зависимостях $M_p=(M_wM_n)^{1/2}$, где M_w и M_n — соответственно средневесовая и среднечисленная ММ стандартов ПС. Значения $[\eta]$ в ТГФ рассчитывали по соотношению $[\eta]=1{,}11\cdot10^{-4}\ M_w^{0{,}723}$ [9]. В области удерживаемых объемов хроматограмм исследованных образцов калибровочные зависимости оказались линейными. Из полученных хроматограмм указанных образцов с помощью калибровочной зависимости были вычислены кажущиеся значения полидисперсности M_z^*/M_w^* и M_w^*/M_n^* (здесь M_z^* — средняя ММ). При этом поправку на приборное уширение вводили согласно работе [10]. Истинные значения полидисперсности вычисляли с использованием соотношений из работы [11].

Полимеризация ДММ под действием бутилцеллозольволята калия протекает с небольшим индукционным периодом стационарно до глубоких степеней превращения. На рис. 2 представлены кинетические кривые полимеризации ДММ в полулогарифмических координатах при различных температурах. Продолжительность индукционного периода существенно не меняется при вариации исходных концентраций мономера и инициатора и снижается при повышении температуры. Независимость константы скорости первого порядка $k^1=-(1/M)(dM/dt)$ (тангенс угла наклона кинетических кривых) от исходных концентраций мономера (рис. 3) и инициатора (рис. 4) свидетельствуют о первом порядке полимеризации ДММ по мономеру и нулевом — по инициатору. Значение эффективной энергии активации, определенное по температурной зависимости k^1, равно 72,7 кДж/моль. Представленные на рис. 2 и 4 данные по полимеризации ДБМ свидетельствуют об аналогичных кинетических закономерностях полимеризации.

Наблюдаемый нулевой порядок по инициатору довольно редкое явление в анионной полимеризации и может быть объяснено различной ассоциацией активных центров, в частности образованием неактивных в полимеризации ассоциатов, аналогичных ассоциатам активных центров в анионной полимеризации окиси этилена [12]. Наблюдаемая в этом случае константа скорости роста цепи имеет вид $k=k_{эф}n^{-1/n}(c_0)^{1/n}$, где c_0 — исходная концентрация инициатора, n — степень ассоциации активных центров. Близкий к нулевому порядок можно получить при достаточно высоких степенях ассоциации ($n\approx10$).

Другое возможное объяснение нулевого порядка по инициатору следует из рассмотрения системы равновесий между различными формами активных центров при определяющей в полимеризации роли свободных ионов

$$M^+A^- \overset{K_д}{\rightleftharpoons} M^+ + A^- \qquad (1)$$

$$A^- + M^+A^- \overset{K_т}{\rightleftharpoons} A^-M^+A^- \qquad (2)$$

Частицы типа $A^-M^+A^-$, хорошо известные в ряду алкильных производных щелочных металлов, называют ионными тройниками [5, 13].

Уравнения (1) и (2) при учете $c_+=c_-+c_т$ (c_+, c_-, $c_т$ — соответственно концентрации катионов, анионов и тройников, c_0 — концентрация ионных пар) дают выражение для концентрации свободных анионов

$$c_-=[K_д c_0/(1+K_т c_0)]^{1/2},$$

причем, при условии сдвига равновесия (2) в сторону тройников ($K_т c_0 \gg 1$), имеем

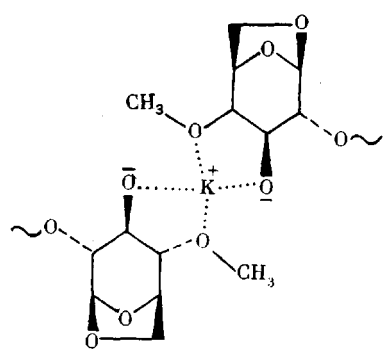
$$c_-=(K_д/K_т)^{1/2}$$

В данном случае константа скорости первого порядка $k^1=k_- c_-=$ $=k\cdot(K_д/K_т)^{1/2}$ определяется лишь константой скорости роста цепи на свободных ионах и отношением констант равновесий.

Таким образом, различия между двумя альтернативными подходами в объяснении нулевого порядка по инициатору должны найти свое отражение в значении отношения ММ «живого» и дезактивированного полимеров. В первом случае это отношение должно составлять величину порядка 10, во втором — не превышать 2.

ММ «живого» и дезактивированного полимеров определяли вискозиметрически. Полимеризацию ДММ проводили в вакуумном вискозиметре при 60°. После завершения процесса измеряли $\eta_{отн}$ «живущей» и дезактивированных систем при 25°. Поскольку величина $\ln \eta_{отн}/c$ для низкомолекулярных образцов практически не зависела от концентрации раствора c, для оценки изменения ММ «живого» и дезактивированного полимеров использовали значения, равные величинам этого отношения.

В табл. 1 представлены результаты вискозиметрических измерений и рассчитанные по ним и зависимости (3) отношения молекулярных масс «живущего» и дезактивированного полимера. Это отношение достаточно близко к двум, что свидетельствует в пользу роста цепи на свободных ионах по «механизму ионных тройников». Вероятная структура ионного тройника имеет вид



По данным ГПХ, полимеры ДММ и ДБМ характеризуются очень узким ММР. На рис. 5 приведены хроматограммы некоторых из исследованных образцов. В табл. 2 содержатся данные по ММ и полидисперсности исследованных образцов. Как видно, коэффициенты полидисперсности достаточно близки к единице и наблюдается хорошее соответствие найденных и расчетных значений ММ.

На рис. 6 в двойном логарифмическом масштабе изображена зависимость $[\eta]$ от M_v для растворов полимеров ДММ в ТГФ, построенная по данным табл. 2. При этом значения M_v были вычислены по величинам M_w образцов с учетом их полидисперсности. Прямая на рис. 6 описывается уравнением, константы которого были найдены по методу наименьших квадратов (коэффициент корреляции равен 0,999)

$$[\eta]=4{,}17\cdot10^{-5}\cdot M_v^{0{,}58} \quad (м^3/кг) \qquad (3)$$

Таким образом, стационарный характер кинетики полимеризации ДММ

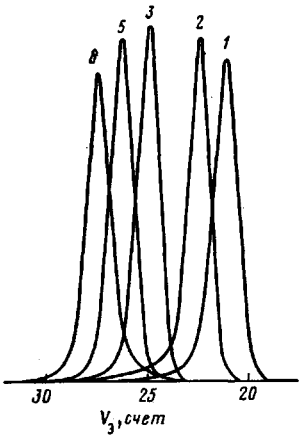


Рис. 5

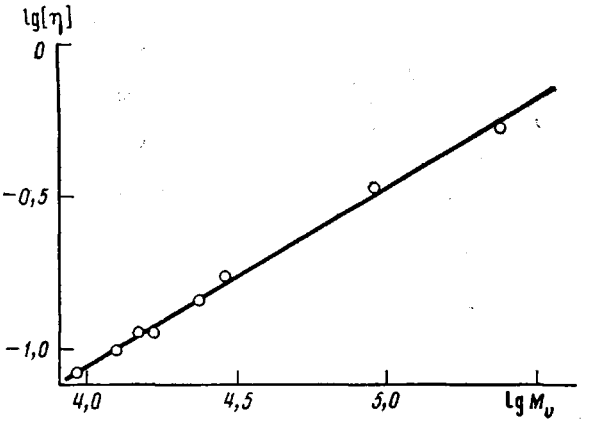


Рис. 6

Рис. 5. Гель-хроматограммы образцов ПДММ. Номера пиков соответствуют номерам образцов в табл. 2

Рис. 6. Зависимость [η] от молекулярной массы ПДММ в ТГФ при 25°

Таблица 1

Отношение ММ «живущего» полимера к дезактивированному по данным вакуумной вискозиметрии *

$[M]_0$	$[C]_0 \cdot 10^2$	$M_т \cdot 10^{-3}$	$[\eta]_ж/[\eta]_д$	$M_ж/M_д$
моль/л				
0,45	1,0	7,1	1,477	1,96
0,73	1,5	7,7	1,420	1,83

* Измерено при 25° в ТГФ после проведения процесса при 60°.

Таблица 2

Молекулярные характеристики полимеров, полученных при 60°

Полимер	$M_т \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10$, м³/кг	$M_w \cdot 10^{-4}$	$M_p^* \cdot 10^{-4}$	M_z/M_w	M_w/M_n	$M_n \cdot 10^{-4}$
ПДММ	20,4	0,53	25,6	22,7 (22,4)	1,08	1,31	19,5
	9,1	0,33	9,7	10,5 (9,0)	1,03	1,16	8,36
	3,08	0,169	3,0	2,83 (2,89)	1,03	1,08	2,78
	3,08	0,142	–	2,42	1,17	1,24 **	–
	2,12	0,113	–	1,54	1,05	1,06	–
	1,58	0,112	1,7	1,66 (1,65)	1,04	1,06	1,60
	1,0	0,098	1,3	1,23 (1,25)	1,06	1,08	1,20
	0,66	0,083	0,96	0,80 (0,89)	1,23	1,15	0,83
ПДБМ	1,22	–	–	–	1,15	1,16	–
	2,08	–	–	–	1,15	1,15	–

* В скобках указаны значения $M_p=(M_w/M_n)^{1/2}$, найденные по универсальной калибровочной зависимости.

** Полимер получен при 90°.

и ДБМ до глубоких степеней превращения, совпадение расчетных и найденных значений ММ, а также узкая полидисперсность полимеров свидетельствуют о достаточно быстром и полном инициировании и отсутствии обрыва растущих молекулярных цепей, что указывает на «живущий» характер исследованных полимерных систем.

Авторы благодарны А. А. Арест-Якубовичу за плодотворное обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Казанский К. С.* // Энциклопедия полимеров. Т. 2. М., 1974. С. 418.
2. *Inoue S., Aida T.* Ring-Opening Polymerization. V. 2. N. Y.-L., 1984. P. 185.
3. *Берман Е. Л., Горковенко А. А., Зубов В. П., Пономаренко В. А.* // Биоорган. химия. 1985. Т. 11. № 8. С. 1125.
4. *Горковенко А. А., Берман Е. Л., Пономаренко В. А.* // Биоорган. химия. 1986. Т. 12. № 4. С. 514.
5. *Шварц М.* Анионная полимеризация. М., 1971.
6. *L. Carlson* // J. Organ. Chem. 1965. V. 30. № 11. P. 3953.
7. *Prystas M., Sorn F.* // Collect. czechosl. chem. commun. 1971. V. 36. № 4. P. 1448.
8. *Эскин В. Е.* Рассеяние света растворами полимеров. М., 1973. С. 46.
9. *Kolinsky M., Janca J.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 6. P. 1181.
10. *Hamielec A. E., Ray W. H.* // J. Appl. Polymer Sci. 1969. V. 13. № 6. P. 1319.
11. *Изюмников А. Л., Величко Т. Т., Кренцель Л. Б., Литманович А. Д.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 2. С. 326.
12. *Kazannski K. S., Solovyanov A. A., Entelis S. G.* // Europ. Polymer J. 1971. V. 7. № 10. С. 1421.
13. *Робинсон Р., Стокс Р.* Растворы электролитов. М., 1963.

Институт органической
химии им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

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

Поступила в редакцию
9.IX 1986

KINETICS AND MECHANISM OF POLYMERIZATION ACCOMPANIED BY OPENING OF EPOXIDE CYCLES OF 1,6 : 2,3-ANHYDRIDE-4-O-ALKYL-β-*D*-MANNOPYRANOSES

Berman Ye. L., Gorkovenko A. A., Rogozhkina Ye. D., Izyumnikov A. L., Ponomarenko V. A.

Summary

Kinetics of anionic polymerization accompanied by opening of the epoxide cycle of 1,6 : 2,3-dianhydride-4-O-methyl-β-*D*-mannopyranose in THF solution under the action of potassium butyl cellosolvolate has been studied. The process has the small induction time, is stationary up to high degrees of conversion and has the first order towards the monomer and the zeroth one towards the initiator. Chain propagation proceeds on free ions following the mechanism of «living» polymerization, the main form of existence of active centres are ionic triplets.