

УДК 678.01:54+66.095.264

**О РЕАКЦИОННОСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОЭФИРОВ  
В КАРБОНИЕВОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Т. Э. Липатова, В. М. Сидерко, В. А. Будникова*

В работах, посвященных исследованию карбониевой полимеризации некоторых ненасыщенных олигоэфиракрилатов, было установлено, что полимеры, получающиеся на их основе, обладают ценным комплексом физико-механических и химических свойств [1]. В связи с этим представляет большой интерес исследование механизма этого процесса.

В настоящей работе была детально исследована сополимеризация ненасыщенного олигоэфира — диметакрилат-бис-(триэтиленгликоль)фталата со стиролом. Полимеризацию проводили в растворе в хлористом этиле при 0°. Суммарная концентрация реагирующих веществ была ~ 1,25 моль/л при их различном соотношении и концентрациях катализатора  $TiCl_4$  ~ 0,003 и ~ 0,015 моль/л. Методика эксперимента описана в работе [2]. Составы сopolимеров были определены методом ИК-спектроскопии [2]. Из данных о составах по приближенному уравнению составов [3] рассчитаны константы сополимеризации  $r_1$  (стирол) и  $r_2$  (олигоэфир-акрилат). Минимальные глубины превращений (до 3 вес. %) позволили получить по этому уравнению достаточно точные результаты. Все расчеты были проведены, как и в предыдущей работе [2], в предположении, что при участии в карбониевой полимеризации молекула олигоэфиракрилата расходует лишь одну двойную связь.

На рис. 1, а и б представлены кривые (сплошные линии) зависимости состава сopolимеров от состава исходной смеси для концентраций катализатора соответственно 0,003 и 0,015 моль/л. Из рисунка видно, что обогащение сopolимеров ненасыщенным олигоэфиром, по сравнению с составом исходной смеси, различно при разных концентрациях катализатора. Действительно, величины констант сополимеризации для обоих случаев имеют значения:  $r_1 = 0,15$  и  $r_2 = 0,75$  для системы с меньшей концентрацией катализатора и  $r_1 = 0,36$  и  $r_2 = 0,54$  для системы с большей концентрацией катализатора. Сам по себе найденный экспериментально факт большей реакционности в карбониевой полимеризации диметакрилат-бис-(триэтиленгликоль)фталата является неожиданностью, так как строение двойной связи у этого соединения аналогично строению двойной связи метилметакрилата. Проведенные нами исследования сополимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии  $TiCl_4$  показали, что при концентрации мономеров 2,5 моль/л (соотношение мономеров 1 : 1) и концентрации  $TiCl_4$  0,015 моль/л сopolимер состоит в основном из стирола. При тех же концентрациях гомополимеризации метилметакрилата не происходит ни при 0°, ни при -78°. Отсюда следует, что метилметакрилат намного менее реакционен в карбониевой полимеризации, чем стирол. Это согласуется с данными о реакционностях метилметакрилата и стирола, приведенными в работе [4].

Чем можно объяснить полученные значения реакционностей и в чем причина того, что при различных концентрациях катализатора получаются разные значения констант  $r_1$  и  $r_2$ ?

Для того чтобы разобраться в этих фактах, были рассчитаны теоретические кривые составов сополимеров (пунктирные линии на рис. 1, а и б) на основании полученных значений  $r_1$  и  $r_2$ . Теоретическая кривая согласуется для системы с малой концентрацией катализатора с экспериментальной кривой только при малых (до 30 мол. %) и больших (выше 80 мол. %) содержаниях олигоэфира в исходной смеси. Для этой же системы были рассчитаны величины констант  $r_1$  и  $r_2$  на основании данных

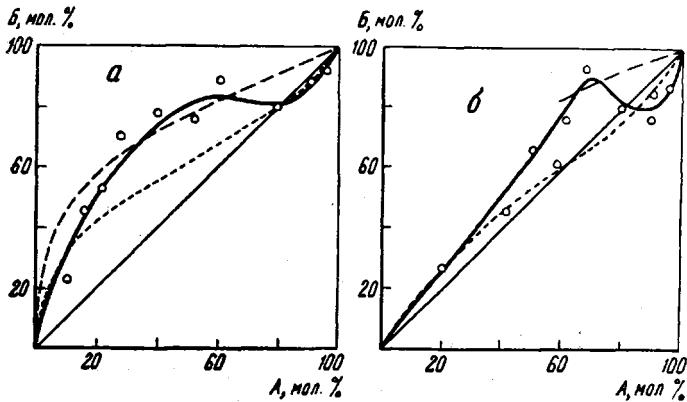


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при концентрации  $TiCl_4$ : а — ~0,003 моль/л, б — ~0,015 моль/л.

А — содержание олигоэфира в исходной смеси, Б — содержание олигоэфира в сополимере

для той области составов сополимеров, где наблюдается максимальное отклонение экспериментальной кривой от теоретической. При этом были получены следующие величины констант:  $r_1 = 0,05$  и  $r_2 = 2,45$ . Теоретическая кривая составов сополимеров, рассчитанная по этим константам, нанесена на рис. 1, а штриховой линией. Кривая хорошо совпадает с экспериментальными точками для области содержания олигоэфиракрилата в исходной смеси 30—70 мол. %.

Из рис. 1, б, характеризующего систему с большей концентрацией катализатора, видно, что экспериментальные точки ложатся на теоретическую кривую составов (пунктирная линия) в области содержания олигоэфиракрилата в исходной смеси до 45 мол. %. При содержании олигоэфира выше 45 мол. % (45—70 %) происходит аномальное обогащение сополимера олигоэфиром. Для этой системы была рассчитана теоретическая кривая составов на основании величин констант  $r_1 = 0,05$  и  $r_2 = 2,45$ , полученных из данных для первой системы. Кривая проходит довольно близко к точке максимального обогащения сополимера олигоэфиром (рис. 1, б штриховая линия).

Для объяснения приведенных данных рассмотрим молярное соотношение олигоэфира к катализатору для обеих систем. Эти данные приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что в области исходных концентраций олигоэфира в реакционной смеси 30—70 мол. %, где имеется хорошее совпадение с теоретической кривой составов, рассчитанной по величинам констант  $r_1 = 0,05$  и  $r_2 = 2,45$ , молярное отношение олигоэфира к катализатору достаточно велико (более 100). Начальная часть экспериментальной кривой составов согласуется с теоретической кривой, рассчитанной по величинам констант  $r_1 = 0,15$  и  $r_2 = 0,75$ , и отвечает молярному отношению олигомера к катализатору, равному 40. Как видно из таблицы, для системы с большей концентрацией катализатора молярное отно-

шение олигоэфира к катализатору не превышает 53. И именно для той области составов исходной смеси, где соотношение олигомер:катализатор равно 53, наблюдается резкое обогащение сополимера олигоэфир-акрилатом.

Полученные результаты говорят о том, что реакционность олигоэфир-акрилата меняется в зависимости от молярного соотношения олиго-эфир : катализатор. Изменение констант  $r_1$  и  $r_2$  в нашем случае нельзя

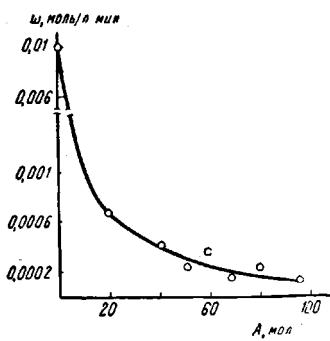


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость начальных скоростей реакции ( $w$ ) сополимеризации от состава исходной смеси при концентрации  $TiCl_4$  0,015 моль/л.

*A* — содержание олигоэфира в исходной смеси

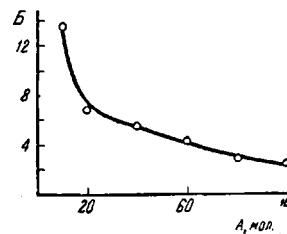


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость отношений начальных скоростей реакции для двух концентраций  $TiCl_4$  (0,015 и 0,003 моль/л) от содержания олигоэфира в исходной смеси.

*A* — содержание олигоэфира в исходной смеси, *B* — отношение начальных скоростей реакции

эфиром) по радикальному механизму. В наших системах не образуется сетчатых полимеров, которые в ходе реакции выпадают в осадок. Следовательно, изменение реакционности может быть обусловлено изменением состава комплексов олигоэфир — катализатор, который зависит от начального состава реакционной смеси. При трактовке полученных результатов необходимо принять во внимание способность  $TiCl_4$  образовывать комплексы с группами,ющими служить донорами электронов. В ряде работ было показано, что хлорное олово способно образовывать комплексы со сложными эфирами [7] и что карбонильный кислород связывает

### Таблица 1

## **Свойства исходных реакционных смесей и соотношение компонентов в них**

Концентрация, моль/л		Отношение олигоэфира катализатор		Содержание олигоэфира в исходной смеси, мол. %		Концентрация, моль/л		Отношение олигоэфира катализатор		Содержание олигоэфира в исходной смеси, мол. %	
олиго- эфира	TiCl <sub>4</sub>					олиго- эфира	TiCl <sub>4</sub>				
<b>Малая концентрация катализатора</b>						<b>Большая концентрация катализатора</b>					
0,131	0,00312	41		11,0		0,210	0,0135	16		19,5	
0,294	0,00306	96		24,0		0,533	0,0146	36		41,5	
0,493	0,00291	169		40,6		0,597	0,0149	40		51,0	
0,745	0,00292	255		61,3		0,856	0,018	48		59,0	
0,755	0,00291	259		61,0		0,809	0,0154	53		68,0	
1,041	0,00320	325		80,0		0,894	0,0147	60		62,7	
1,221	0,00300	407		96,0							

в комплексы соединения типа льюисовских кислот [8]. В связи с большой аналогией в строении между  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{TiCl}_4$  разумно предположить, что  $\text{TiCl}_4$  способен образовывать комплексы с молекулами олигомера. В работе [7] показано, что молекула хлорного олова может образовывать комплекс с двумя молекулами сложного эфира. На основании наших данных о составах сополимеров и изменении величин констант  $r_1$  и  $r_2$  в зависимости от концентрации катализатора предполагается, что  $\text{TiCl}_4$  может образовывать комплексы типа роеv, где несколько молекул катализатора могут связать большое число молекул олигоэфира. Преимущественное образование комплексов катализатора с молекулами олигоэфира подтверждается кинетическими данными. Небольшие добавки олигоэфира резко понижают скорость полимеризации стирола как при концентрации катализатора 0,003 моль/л [2], так и при концентрации 0,015 моль/л (см. рис. 2). На рис. 2 представлена зависимость начальных скоростей сополимеризации олигоэфира со стиролом в зависимости от содержания олигоэфира в исходной смеси. При добавлении небольших количеств олигоэфира (до 20 мол. %) начальная скорость понижается примерно на два порядка. Это говорит о том, что происходит уменьшение скорости инициирования за счет образования преимущественно комплексов олигоэфир — катализатор, которые мало реакционны в карбониевой полимеризации.

На рис. 3 приведена зависимость соотношений начальных скоростей полимеризации от состава исходной смеси при концентрациях катализатора, отличающихся в 5 раз. Из рисунка видно, что при 10 мол. % олигоэфира в исходной смеси скорости различаются в 14 раз, а при 100 % олигоэфира — в 2,5 раза. Эти результаты также подтверждают высказанное нами предположение об участии комплексов в реакциях инициирования и роста. При больших содержаниях олигоэфира в исходной смеси увеличивается число молей катализатора, связанного с молекулами олигоэфира не по двойным связям, т. е. увеличивается количество молей катализатора, который связан в комплексы и не принимает участия в реакции. В реакции принимают участие только те молекулы катализатора, которые связаны в комплексы с двойными связями олигоэфира. В том случае, когда в реакционной смеси содержится много стирола, в реакции инициирования принимают участие, вероятно, преимущественно молекулы стирола и общая скорость реакции при этом значительно возрастает.

Вследствие того что роеевые комплексы, вероятно, достаточно прочны, акт роста с одной из молекул комплекса приводит к тому, что все остальные молекулы олигоэфира, входящие в комплекс, должны также принять участие в росте. При различных концентрациях катализатора (разных молярных соотношениях олигоэфир : катализатор) в системе образуются комплексы различного состава. Это должно сказаться как на скорости роста и инициирования, так и на составе сополимера. В системе с малой концентрацией катализатора в области содержания олигоэфира в исходной смеси 30—70 % велико отношение количества олигоэфира к катализатору (см. табл. 1). Это создает, по-видимому, благоприятные условия для образования комплексов с большим числом молекул олигоэфира, чем в системе с большей концентрацией катализатора. Это приводит к тому, что в первой системе наблюдается значительное обогащение сополимера олигоэфиракрилатом, в то время как во второй системе оно незначительно. И только лишь в области содержания олигоэфира порядка 70 %, где соотношение олигоэфир : катализатор становится больше 50, наблюдается резкое обогащение сополимера олигоэфиром.

В работе [9] были определены константы сополимеризации для систем: эпоксисоединения ( $r_1$ ) — винильные мономеры ( $r_2$ ) под действием эфира  $\text{BF}_3$  в диоксане при 40—50°. Для стирола при его сополимеризации с метилглицидным эфиром, этилглицидным эфиром и *n*-пропилглицидным эфиром константа  $r_2$  равна нулю. Во всех случаях  $r_1 \gg 1$ . Те же результаты получены для аллилглицидного эфира. Во всех случаях сополимер

был обогащен эфиром. Только при сополимеризации метилглицидного эфира с винилбутиловым эфиром константа сополимеризации последнего ( $r_2$ ) была равна 7,3 и  $r_1 = 1,03$ . Как нам кажется, эти данные подтверждают наши предположения об участии комплексов в реакциях инициирования и роста.

В этих системах, вероятно, также образуются преимущественно комплексы катализатора с эпоксисоединениями. Это приводит к участию в актах роста не отдельных молекул, а большого числа входящих в комплекс молекул.

Следует отметить, что не во всех случаях образование комплексов мономер — катализатор приводит к увеличению реакционности мономера в карбониевой полимеризации. Ярким примером такого случая может служить метилметакрилат, который также может образовывать роеевые комплексы с катализатором. Нами была исследована вязкость этого мономера в присутствии различных количеств  $TiCl_4$  при 0, 13, 25 и 35°. При этом полимеризация метилметакрилата не происходила.

Таблица 2  
Вязкость растворов  $TiCl_4$  в метилметакрилате (ММА)

Молярное отношение ММА : $TiCl_4$	Концентра- ция $TiCl_4$ , моль/л	Возрастание абсолютной вязкости, % к чистому MMA				$E$ , кал/ /моль
		0°	13°	25°	35°	
43	0,227	25	24	20	17	1980
86	0,113	11	11,5	8,5	8	1800
145	0,0735	—	5	3	5	1550*

\* Энергия активации вязкого течения MMA равна 1550 кал/моль.

В табл. 2 приведены данные о вязкости растворов  $TiCl_4$  в метилметакрилате. Из таблицы видно, что абсолютная вязкость растворов при достаточно высоких концентрациях катализатора (0,1—0,2 моль/л) по сравнению с чистым мономером возрастает на 10—25 %. Энергии активации вязкого течения также несколько возрастают по сравнению со значениями для чистого метилметакрилата. Незначительное возрастание энергий активации вязкого течения растворов  $TiCl_4$  в метилметакрилате по сравнению с чистым мономером говорит о том, что образующиеся комплексы способны к перегруппировкам. Однако структура этих комплексов, вероятно, такова, что участие в актах роста одной молекулы при сополимеризации со стиролом не влечет за собой необходимости вступления в реакцию других молекул, входящих в состав комплекса. Может быть, причиной этого является наличие только одной двойной связи в молекуле метилметакрилата, вследствие чего только одно определенное расположение молекул должно приводить к участию в реакции роста всего комплекса. В случае олигомера наличие двух двойных связей и большой размер самой молекулы увеличивают набор числа структур, приводящих к участию в актах роста всего комплекса. Для обеих систем константа сополимеризации  $r_1$ , относящаяся к стиролу, меньше единицы. Это, по-видимому, объясняется тем, что карбониевый ион стирола, вследствие влияния стерических факторов на акт роста, реагирует преимущественно с молекулой олигоэфира. То же можно сказать о карбониевом ионе олигоэфирокрилата. Но для тех случаев, когда молярное отношение олигоэфир : катализатор достаточно велико, когда в актах роста принимает участие комплекс, состоящий из большего числа молекул олигоэфира, константа  $r_2$  становится больше единицы.

В области большого содержания олигоэфира в исходной смеси (> 80%) в обеих системах наблюдается небольшое обогащение сополимера стиролом по сравнению с составом исходной смеси. Это объясняется тем, что в актах роста начинают принимать участие двойные связи боковых ответ-

влений макромолекул, так как сильно возрастает их концентрация. Вследствие влияния стерических факторов они реагируют преимущественно со стиролом. Это положение подтверждается практически полным отсутствием ненасыщенности сополимеров.

Таким образом, на основании полученных результатов можно предположить, что при полимеризации олигомерных молекул, содержащих атомы, способные образовывать комплексы с катализаторами, процессы комплексообразования определяют составы сополимеров.

### Выводы

1. Исследована кинетика карбониевой сополимеризации диметакрилат-*bis*-(триэтиленгликоль)фталата со стиролом под действием  $TiCl_4$  при двух различных концентрациях катализатора. На основании данных о составах сополимеров рассчитаны константы сополимеризации для обеих систем. При малой концентрации катализатора (0,003 моль/л)  $r_1 = 0,15$  (стирол) и  $r_2 = 0,75$  (олигоэфир). При концентрации катализатора 0,015 моль/л  $r_1 = 0,36$  и  $r_2 = 0,54$ .

2. На основании анализа зависимости состава сополимеров от состава исходной смеси и анализа кинетических данных для систем с разными концентрациями катализатора высказано предположение об участии в актах инициирования и роста роеевых комплексов молекул олигоэфира с катализатором.

3. Высказано предположение о том, что процесс комплексообразования с катализатором в реакциях карбониевой сополимеризации ненасыщенных олигоэфиров определяет состав сополимера.

Институт общей и неорганической химии АН БССР

Поступила в редакцию  
25 IV 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 148, 353, 1963; Т. Э. Липатова, Пласт. массы, 1964, № 1, 3.
2. Т. Э. Липатова, В. М. Сидерко, Высокомолек. соед., 6, 910, 1964.
3. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1269, 1947.
4. T. Alfrey, H. Wechsler, J. Amer. Chem. Soc., 70, 4266, 1948.
5. Л. Б. Соколов, А. Д. Абкин, Ж. физ. химии, 33, 1387, 1959.
6. Л. Б. Соколов, А. Д. Абкин, Ж. физ. химии, 33, 1496, 1959.
7. М. Усикович, А. Дембецкий, Ж. общ. химии, 29, 1701, 1781, 1959.
8. C. D. Schmulbach, R. S. Drago, J. Amer. Chem. Soc., 82, 4484, 1960.
9. H. Jahn, I. Neels, Z. Chem., 2, 370, 1962.

### REACTIVITY OF UNSATURATED OLIGOMERS IN CARBONIUM POLYMERIZATION

*T. E. Lipatova, V. M. Siderko, V. A. Budnikova*

#### Summary

The kinetics of the  $TiCl_4$  catalyzed carbonium copolymerization of dimethylacrylate-*bis*-(triethyleneglycol) phthalate and styrene in ethyl chloride solution have been investigated. The relative monomer reactivity ratios  $r_1$  (styrene) and  $r_2$  (oligo-ester) have been calculated for two systems with different catalyst concentrations. For the system with less catalyst (0,003 mole/l)  $r_1 = 0,15$ ,  $r_2 = 0,75$ ; at the higher catalyst concentration (0,015 mole/l)  $r_1 = 0,36$  and  $r_2 = 0,54$ . In the range of oligo-ester concentrations of 40 to mole% at catalyst concentration 0,003 mole/l the copolymer is anomalously enriched in oligo-ester. For this region the  $r_1$  and  $r_2$  constants were also calculated and found to be 0,05 and 2,45 respectively. The copolymer composition curve calculated on the basis of these constants is in accord with the experimental curve for the anomalous oligo-ester enrichment region. Based on the values for the reactivity ratios and the oligo-ester-catalyst ratios it has been suggested that oligomer-catalyst complexes participate in the chain initiation and propagation reactions, the composition of the complexes depending on the oligomer-catalyst ratio and evidently determining the copolymer composition.