

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 12

УДК 66.095.26:678.744

О РОЛИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОЭФИРОВ ПО КАТИОННОМУ МЕХАНИЗМУ В ПРИСУТСТВИИ SnCl_4 и TiCl_4

Т. Э. Липатова, Р. П. Хорошко, С. С. Гусев

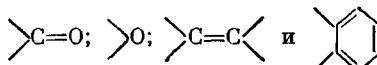
В ряде наших работ впервые была установлена возможность полимеризации некоторых ненасыщенных олигоэфиров под действием TiCl_4 [1] и SnCl_4 [2]. В одной из работ [2] были выяснены некоторые закономерности полимеризации диметакрилат-бис-(триэтиленгликоль)фталата (МГФ-9). Полученные закономерности позволили утверждать, что полимеризация в присутствии SnCl_4 протекает по катионному механизму.

Кроме того, нами были высказаны предположения о протекании реакции роста внутри роевого комплекса или «лабильной заготовки» [3], которая образуется благодаря способности к комплексообразованию с катализатором определенных функциональных групп молекулы ненасыщенного олигоэфира. Наиболее четко образование роевых комплексов было показано при изучении сополимеризации ненасыщенных олигоэфиров со стиролом под действием TiCl_4 [4].

Большой интерес представляло выяснить, по каким группам олигоэфирной молекулы происходит комплексообразование с катализатором, т. е. каким путем образуются роевые комплексы, внутри которых происходит реакция роста. Кроме того, оставался неясен механизм инициирования подобных реакций. Помимо образования агрегата из молекул олигомера и катализатора должна также происходить поляризация π -электронов двойной связи, которая способствует образованию карбониевого иона. Только так можно было представить акт инициирования.

Целью настоящего исследования является попытка установить, по каким группам молекул олигоэфира происходит процесс комплексообразования с катализатором. На основании результатов по комплексообразованию можно сделать заключение о том, каким путем при этом происходит акт инициирования.

Методом исследования был выбран метод ИК-спектроскопии, так как он позволял непосредственно исследовать процесс комплексообразования по определенным функциональным группам молекулы олигоэфира. Исследование было проведено на олигомере МГФ-9. По причине того, что молекула МГФ-9 имеет большое число функциональных групп, могущих принять участие в комплексообразовании со SnCl_4 , а именно



мы исследовали взаимодействие SnCl_4 с модельными веществами, каждое из которых содержало определенную функциональную группу. В качестве таких веществ были выбраны: метилметакрилат (ММА), дубутиловый эфир (ДБЭ) и диметилфталат (ДМФ). Кроме того, были сняты ИК-спектры смесей МГФ-9 с SnCl_4 при различных мольных соотношениях компонентов смеси. Спектры всех исходных веществ, а также $\text{MMA} + \text{SnCl}_4$ и $\text{ДБЭ} + \text{SnCl}_4$ снимали в растворе в CCl_4 . Твердые продукты взаимодействия МГФ-9 с SnCl_4 и ДМФ с SnCl_4 для снятия спектров прессовали в виде таб-

леток с KBr. Съемки вели на спектрофотометре UR-10 в интервале частот 400—2000 и 2000—3600 см^{-1} . Все вещества, используемые для исследования, тщательно сушили и перегоняли [2, 3]. Непосредственно перед опытом все вещества переконденсировали в вакууме в реакционный сосуд МГФ-9 очищали так, как описано в [2].

ММА имел после перегонки n_D^{20} 1,4132; ДБЭ — n_D^{20} 1,3992; ДМФ — n_D^{20} 1,5155; МГФ-9 n_D^{20} 1,4942.

Установка для приготовления образцов была использована такая же, как в [1]. Определенное количество катализатора переконденсировали в реакционный сосуд, где в растворе в CCl_4 известной концентрации находилось исследуемое вещество. При взаимодействии SnCl_4 с MMA и ДБЭ с CCl_4 система оставалась гомогенной. Полученный раствор помещали в сухую камеру, вскрывали сосуд и шприцем заполняли герметичную кювету для съемки ИК-спектров. При взаимодействии МГФ-9 и ДМФ с SnCl_4 четыреххлористом углеродом выпадал твердый бесцветный осадок. Осадок отделяли от раствора в сухой камере, промывали четыреххлористым углеродом, помещали в закрытую ампулу, которую затем подсоединяли к вакуумной установке. Осадок сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Продукт взаимодействия SnCl_4 с ДМФ представлял собой белый кристаллический порошок. При экстракции бензолом часть порошка (~ 10 вес.%) растворялась. Были сняты ИК-спектры той части, которая не растворялась в бензоле. Она оказалась устойчивой на воздухе довольно длительное время. При добавлении воды кристаллы быстро разрушились.

Для того чтобы судить о количестве SnCl_4 , связанного в комплексы молекулами МГФ-9, были получены комплексы МГФ-9 с SnCl_4 при разном мольном отношении МГФ-9 : $\text{SnCl}_4 = 1 : 1$; $2 : 1$; $5 : 1$. Содержание Sn определяли по спектрам испускания, снятых на спектрометре ИСП-22. Чувствительность прибора 10^{-4} — $10^{-5}\%$, относительная ошибка измерений $\sim 8\%$. В качестве стандарта было взято хлористое олово $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки «чистое».

Были приготовлены стандартные смеси этой соли с углем и сняты их спектры испускания. В качестве аналитической линии для количественного определения Sn была выбрана линия 2863 Å, определено почернение этой линии в зависимости от содержания Sn и построен калибровочный график зависимости почернения от концентрации Sn в стандартах.

Образцы, в которых нужна было определить содержание Sn, также готовили растворением с углем. Навеску образца брали такой величины, чтобы (исходя из исходных соотношений МГФ-9 и SnCl_4) содержание Sn в смеси с углем составляло 0,7—1%. На основании величины почернения линии 2863 Å в спектре образца по калибровочному графику определяли содержание Sn в образце.

Результаты и их обсуждение

Прежде всего рассмотрим результаты, полученные с модельными соединениями. Анализ спектров дается на основании книги Беллами [5]. На рис. 1 приведены спектры, снятые для растворов MMA в CCl_4 при различных мольных отношениях MMA : SnCl_4 . Из приведенных спектров видно, что при минимальном соотношении MMA : SnCl_4 происходит расщепление валентных колебаний C=O на три компоненты и наблюдается смещение валентных колебаний полосы C=C (на 30 см^{-1}) в сторону больших длин волн (область 1630 см^{-1}). При этом существенных изменений в области деформационных колебаний CH_3 -группы не наблюдается. Обращает на себя внимание тот факт, что в области $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ появляется очень интенсивная полоса поглощения. При большем соотношении MMA : SnCl_4 интенсивность этой полосы уменьшается. В этой области, вероятно, проявляются колебания, в которых принимает участие металлы [6]. Вполне возможно, что здесь проявляется связь Me—O.

Таким образом, процесс комплексообразования в MMA происходит как по карбонильному кислороду (при этом проявляется связь Me—O), так, возможно, и по двойной связи.

На рис. 2 представлены спектры исходного ДБЭ (спектр 1) и раствора ДБЭ + SnCl_4 в CCl_4 (спектр 2). Наличие интенсивной полосы поглощения в спектре исходного ДБЭ в области 790 см^{-1} , а также в области 1380 см^{-1} свидетельствует о том, что ДБЭ содержал примесь дигибутилового эфира [5]. Обращает на себя внимание появление в спектре раствора ДБЭ + SnCl_4 в CCl_4 интенсивной полосы в области 400 см^{-1} , что говорит, по-видимому, об образовании связи Me—O. Следует отметить, что частота колебаний C—O—C (1120 см^{-1}) при этом не смещается, а резко возрастает

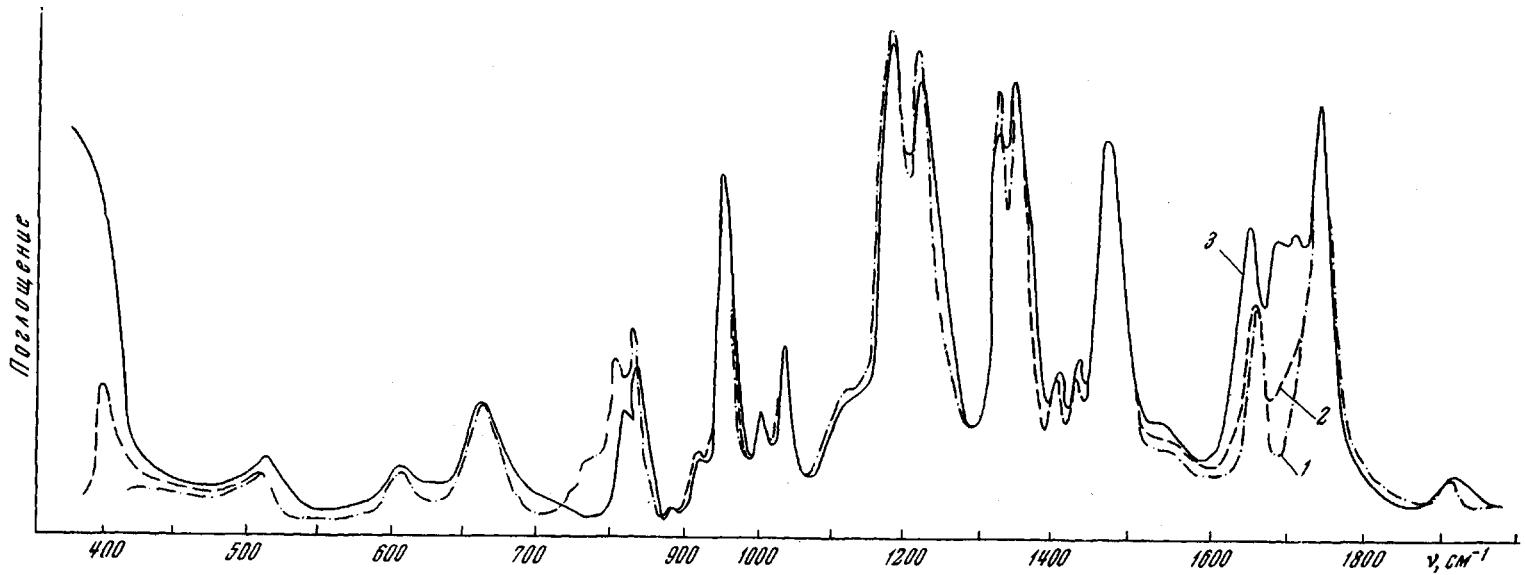


Рис. 1. ИК-спектры растворов MMA и MMA + SnCl_4 в CCl_4 при различных мольных соотношениях MMA : SnCl_4 :

1 — исходный MMA в CCl_4 , концентрация MMA 0,2 моль/л; 2 — соотношение MMA : SnCl_4 = 15 : 1; 3 — соотношение MMA : SnCl_4 = 2 : 1

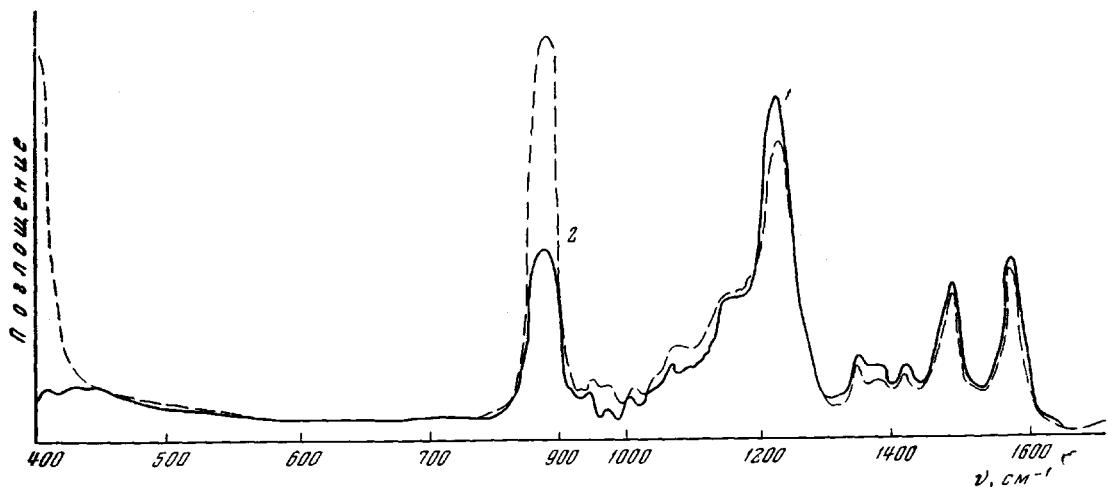


Рис. 2. ИК-спектр растворов ДБЭ и ДБЭ + SnCl_4 в CCl_4 :
1 — исходный ДБЭ в CCl_4 ; 2 — ДБЭ + SnCl_4 при мольном соотношении 1 : 1 в CCl_4 .

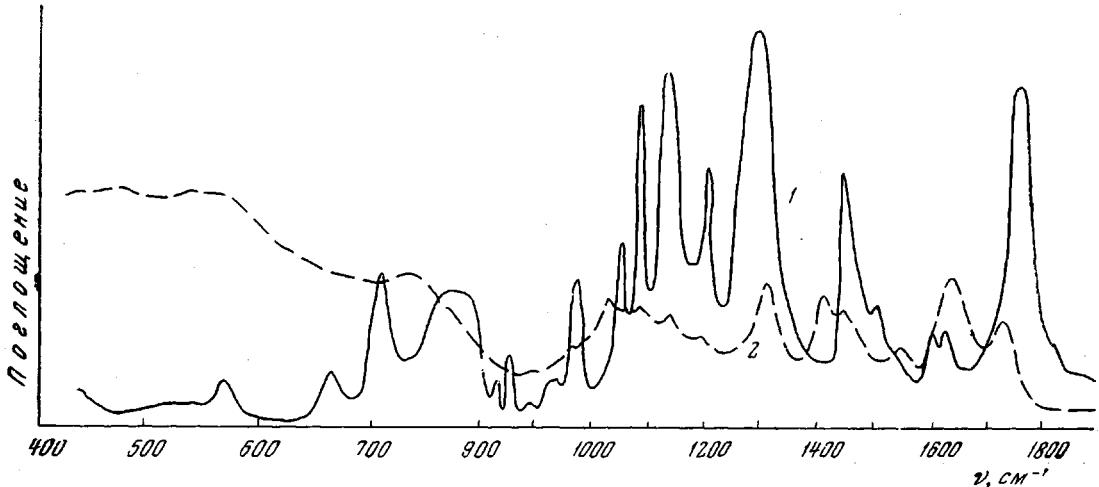


Рис. 3. ИК-спектры исходного ДМФ в CCl_4 (1) и кристаллического продукта взаимодействия ДМФ со SnCl_4 в виде таблетки, спрессованной с KBr (2)

интенсивность полосы 790 см^{-1} , относящейся к группе $\text{C}=\text{C}-\text{C}$. Единственным атомом, способным к комплексообразованию в ДБЭ, является эфирный кислород. Изменения, наблюдаемые в спектре 2 по сравнению со спектром 1, достаточно убедительно говорят в пользу комплексообразования по эфирному кислороду. Существование комплекса $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ установлено в работе Осипова с сотр. [7]. Отсюда, естественно, следует вывод о том, что эфирный кислород МГФ-9 также способен к комплексообразованию с SnCl_4 .

На рис. 3 представлены спектры исходного ДМФ (спектр 1) и кристаллического продукта взаимодействия ДМФ с SnCl_4 (спектр 2). Из спектров очевидно, что взаимодействие затрагивает прежде всего группы $\text{C}=\text{O}$ (1730 см^{-1}) и $\text{C}=\text{C}$ -связи ароматического кольца (1600 см^{-1}). Следует отметить появление полосы 1540 см^{-1} , которую, вероятно, можно отнести

к ослабленным $C=C$ (полуторная связь) колебаниям бензольного кольца. Кроме того, происходит изменение деформационных колебаний CH_3 -группы. Таким образом, в ДМФ процесс комплексообразования затрагивает группу $C=O$, бензольное кольцо и влияет на CH_3 -группу. Вследствие того, что продукт взаимодействия ДМФ с $SnCl_4$ представляет собой кристаллическое вещество, а ДМФ — жидкость, интерпретация изменений в спектрах очень затруднительна. Полосы $Me-O$ в области 400 cm^{-1} не наблюдаются.

Далее рассмотрим те изменения в спектре, которые происходят благодаря взаимодействию МГФ-9 $SnCl_4$.

Таблица 1

Определение $SnCl_4$ в образцах

Мольное отношение $SnCl_4 : MGF-9$	Содержание $SnCl_4$ в осадке, мол. %	Найденный $SnCl_4$ в осадке, мол. %	Содержание $SnCl_4$ после экстрак- ции диоксаном, мол. %
1 : 1	31,51	33,21	0,11
1 : 2	18,70	18,97	0,10
1 : 5	8,42	10,50	0,10

Были получены образцы при различном соотношении МГФ-9 : $SnCl_4$, для чего в раствор МГФ-9 в CCl_4 вводили различные количества $SnCl_4$. После того, как из раствора выделили осадок и высушили его до постоянного веса, в нем по рабочей кривой на основании спектра испускания образца, снятого на ИСП-22, было определено содержание Sn и пересчитано на содержание $SnCl_4$. В результате было установлено, что практически все хлорное олово связывается выпавшим осадком. В табл. 1 приведены результаты определения $SnCl_4$ в образцах.

ИК-спектры МГФ-9, снятые после того, как из этого образца был выделен продукт взаимодействия МГФ-9 и $SnCl_4$, был полностью идентичен спектру исходного продукта. Следовательно, в таком растворителе, как CCl_4 , комплексы МГФ-9 — $SnCl_4$ практически нерастворимы, в отличие от других растворителей, например бензола.

Для того чтобы разобраться в том, какие функциональные группы МГФ-9 принимают участие во взаимодействии с $SnCl_4$, были сняты ИК-спектры продуктов взаимодействия МГФ-9 с $SnCl_4$, выделенных по описанной выше методике в виде осадков из четыреххлористого углерода, полученных при различных мольных отношениях МГФ-9 : $SnCl_4$. Наиболее интересная область спектра приведена на рис. 4, a. В спектрах прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что колебания группы $C=O$ остаются не затронутыми. Изменение в спектрах происходит в области колебаний связи $C=C$ акрилатной группы (1630 cm^{-1}) и колебаний $C=C$ бензольного кольца (1610 cm^{-1}). В спектре радикального трехмерного полимера эти полосы четко разрешены. В комплексах полоса 1610 cm^{-1} отсутствует, полоса 1630 cm^{-1} с увеличением содержания $SnCl_4$ становится менее интенсивной и появляется новая полоса 1540 cm^{-1} , интенсивность которой несколько возрастает с ростом содержания $SnCl_4$. В спектре продукта взаимодействия ДМФ с $SnCl_4$ также появляется полоса 1540 cm^{-1} , а в спектре продукта реакции MMA с $SnCl_4$ она не наблюдается. Это дает основание предположить, что в молекуле МГФ-9 процесс комплексообразования прежде всего затрагивает $C=C$ -связи бензольного кольца и, вероятно, $C=C$ -связи акрилатной группы, так как интенсивность полос поглощения этой группы с увеличением концентрации $SnCl_4$ уменьшается. Остальные области спектра продукта взаимодействия МГФ-9 с $SnCl_4$ практически идентичны спектру радикального трехмерного полимера МГФ-9. Полоса группы $C—O—C$ также не меняется, но при этом не наблюдается

интенсивной полосы Ме—О в области 400 см^{-1} , как это имеет место в системе ДБЭ + SnCl_4 .

Этим мы хотим сказать, что для МГФ-9 не исключено образование комплекса с SnCl_4 по эфирному кислороду. Например, в работе [8] высказано предположение об участии эфирного кислорода трибутилфосфата в образовании донорно-акцепторной связи с TiCl_4 . На основании данных ИК-спектроскопии можно с уверенностью сказать, что SnCl_4 не образует комплексы с кислородом карбонильной группы олигомера МГФ-9 в отличие от MMA, где комплексообразование с группой $\text{C}=\text{O}$ четко выявляет-

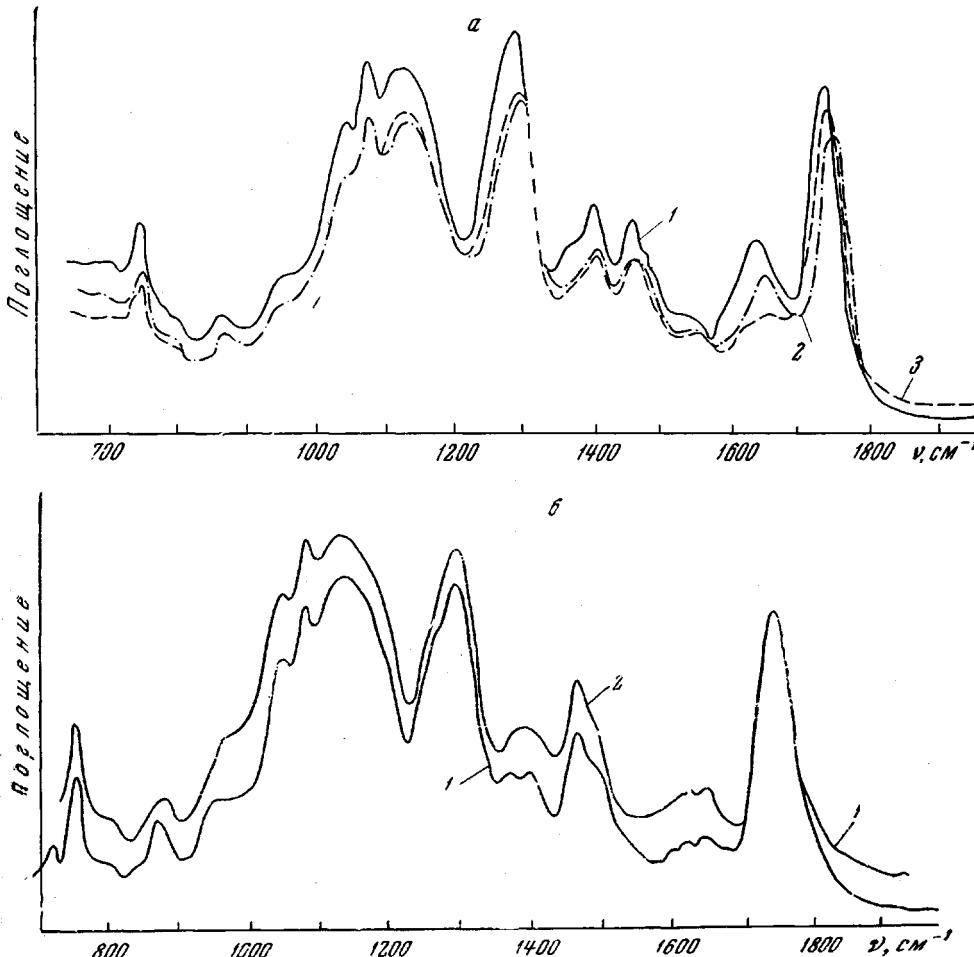


Рис. 4. ИК-спектры осадков, образующихся при взаимодействии МГФ-9 с SnCl_4 при различных мольных соотношениях:

а: 1 — МГФ-9 : $\text{SnCl}_4 = 5 : 1$; 2 — МГФ-9 : $\text{SnCl}_4 = 2 : 1$; 3 — МГФ-9 : $\text{SnCl}_4 = 1 : 1$; б: 1 — МГФ-9, отверженный по радикальному механизму; 2 — образец, полученный при мольном соотношении МГФ-9 : $\text{SnCl}_4 = 1 : 1$ и промытый диоксаном

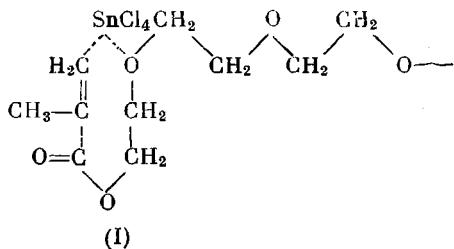
ся. Вероятно, в этом кроется причина того, что МГФ-9, а также и другие олигоэфиры полимеризуются по катионному механизму.

Образование комплекса катализатора с кислородом карбонильной группы приводит к такой поляризации π-электронов двойной связи, которая исключает образование карбониевого иона (ММА). Отсутствие такого вида комплекса катализатора с молекулами МГФ-9, вероятно, должно благоприятствовать образованию карбониевого иона у акрилатного конца.

Для того чтобы убедиться, насколькоочноочно SnCl_4 связывается в комплексы молекулами МГФ-9, была проведена экстракция комплексов, полученных при трех различных отношениях МГФ-9 : SnCl_4 , диоксаном

в течение 24 час. (до полного удаления растворимой фракции). В остатке также методом снятия спектров испускания на ИСП-22 было определено содержание Sn, а затем пересчитано на SnCl_4 . Данные представлены в последней графе табл. 1. Из табл. 1 видно, что SnCl_4 отмывается практически полностью. На рис. 4, б (спектр 2) ясно видно, что при этом исчезает полоса 1540 см^{-1} (связь $\text{C}=\text{C}$, ослабленная комплексообразованием с SnCl_4), остается незначительная ненасыщенность (1630 см^{-1}) и вновь появляется слабый дублет в области 1600 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца), т. е. спектр становится идентичен спектру 1 радикального полимера МГФ-9 (рис. 4, б).

В наших предыдущих работах [2, 3] высказаны соображения о влиянии комплексообразования на протекание катионной полимеризации МГФ-9. Полученные результаты были объяснены тем, что в реакции роста принимают участие не отдельные молекулы МГФ-9, а их комплексы с молекулами катализатора. При этом комплексы образуют между собой крупные агрегаты. Явление ассоциации комплексов TiCl_4 со сложными эфирами масляной кислоты наблюдалось в [9]. Ассоциаты МГФ-9 с SnCl_4 достаточно прочны для того, чтобы, когда на одной из молекул ассоциата произойдет акт инициирования, все остальные связанные молекулы приняли бы участие в реакции роста. На основании спектральных данных можно предположить, что образование комплексов МГФ-9 с SnCl_4 происходит с участием эфирного кислорода. Наиболее вероятным составом для комплексов SnCl_4 является $\text{SnCl}_4 \cdot 2\mathcal{E}$ [10], где \mathcal{E} — молекула эфира. Следовательно, две молекулы олигоэфира могут быть связаны молекулой SnCl_4 . Если принять во внимание сложность строения и величину молекулы МГФ-9, то можно допустить образование крупных агрегатов, если учесть большое число эфирных кислородов в молекуле. Вполне вероятно, что одна молекула МГФ-9 может образовывать комплексы с несколькими другими молекулами МГФ-9 через свои эфирные кислороды. Далее возможно образование ассоциатов за счет диполь-дипольного взаимодействия комплексов [9]. Акт инициирования, вероятно, облегчается тем, что SnCl_4 с молекулой МГФ-9 образует внутрикомплексное соединение следующего строения:

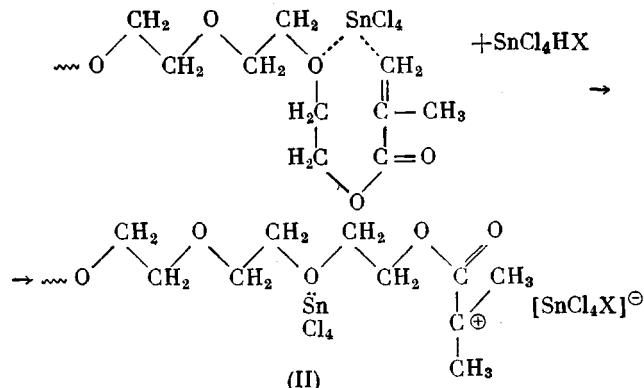


далее — полиэфирная молекула, входящая в состав агрегата.

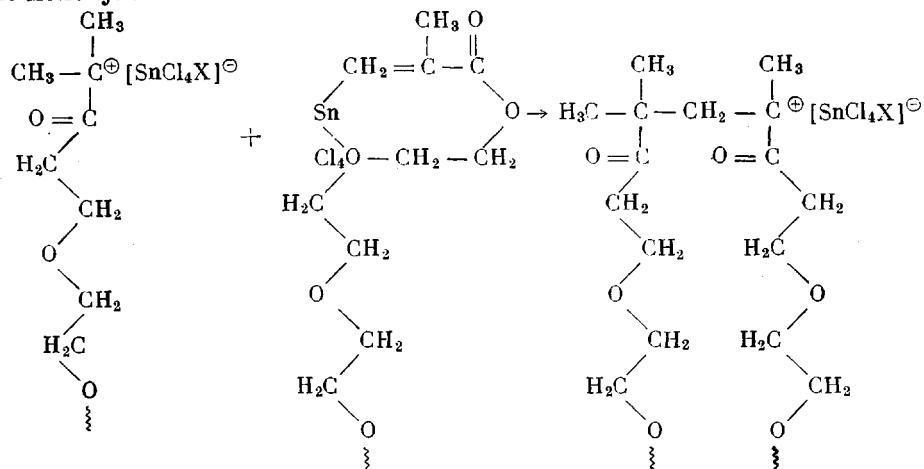
Именно таким строением комплекса объясняется отсутствие изменений колебаний $\text{C}=\text{O}$ и изменение интенсивности колебаний связи $\text{C}=\text{C}$. Остальная часть молекулы тоже может принимать участие в комплексообразовании. Наличие такого внутрикомплексного соединения должно способствовать образованию карбониевого иона у двойной связи акрилатного конца. Это, по-видимому, является причиной того, что олигоэфирокрилаты, а также и олигоэфирмалеинаты полимеризуются по катионному механизму.

Совершенно очевидно, что кислород является более сильным лигандром, чем соединение, содержащее двойную связь. Это, однако, не значит, что комплексообразование по двойной связи абсолютно исключено. Константа равновесия образования последнего комплекса может быть мала, однако даже небольшого количества таких комплексов достаточно для того, чтобы произошел акт инициирования.

Акт инициирования в этой реакции можно представить следующим образом:



где HX — протонодонорная добавка; в нашем случае H_2O . Комплекс SnCl_4 — кислород простой эфирной группы, вероятно, менее стоек, чем другие комплексы (например, с фталатным кольцом). В ходе реакции его количество не растет вследствие того, что его равновесная концентрация, по-видимому, мала. Это хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии комплексов SnCl_4 — полимер МГФ-9. Акт роста, вероятно, протекает при взаимодействии активного центра II с комплексом I, входящим в агрегат из молекул:



Далее следует остановиться на результатах экстракции комплексов МГФ-9 — SnCl_4 , выпадающих в осадок из CCl_4 . Последний как осадки высушивали до постоянного веса в вакууме, была проведена их экстракция диоксаном. Результаты приведены в табл. 2.

Из приведенных результатов следует, что процесс комплексообразования МГФ-9 с SnCl_4 препятствует образованию сетчатого полимера. Растворимый полимер из МГФ-9, полученный под действием SnCl_4 , а затем тщательно отмытый от катализатора, при сушке в вакууме на 70% превращался в сетчатый полимер. Если же катализатор не отмывали перед сушкой, то чем больше катализатора было связано с МГФ-9, тем меньше образовывалось сетчатого полимера при сушке в вакууме (см. табл. 2).

Таким образом, из приведенных результатов и данных, полученных в наших предыдущих работах, следует, что процесс инициирования катионной полимеризации олигоэфиракрилатов объясняется комплексообразованием с катализатором по тем функциональным группам, по которым в случае ММА комплексы не образуются. Такой путь комплексообразования обусловлен величиной и строением молекул полиэфиракрилатов (наличие эфир-

Таблица 2

Результаты экстракции комплексов МГФ-9 — SnCl₄

Мольное соотношение МГФ-9 : SnCl ₄	Содержание SnCl ₄ в осадке, мол. %	Навеска МГФ-9 в осадке, г	Навеска после экстракции, г	Содержание спиртого полимера, %
1 : 1	31,57	0,1903	0,0354	18,6
2 : 1	18,70	0,1005	0,0207	20,0
5 : 1	8,42	0,1585	0,0923	58,3
Полученный растворимый полимер при концентрации SnCl ₄ 0,1 моль/л отмыт от SnCl ₄ соляной кислотой	—	—	—	70,0*

* Экстракция ацетоном.

ных атомов кислорода в довольно длинной цепи), что, вероятно, является причиной образования циклических внутрекомплексных соединений. Наличие ассоциатов сложных комплексов приводит к тому, что в акте роста участвуют все молекулы ассоциата по одной из двух двойных связей. Комплексообразование приводит к «ожесточению» растущих молекул, что препятствует образованию сетчатых полимеров как по катионному, так и по радикальному механизму.

Высказанные положения подтверждаются также следующими экспериментальными фактами. Диметакрилат бутандиола не полимеризуется под действием SnCl₄, так как это соединение не может образовать внутрекомплексное соединение, в котором происходит благоприятная поляризация двойной связи. Олигоэфирмалеинаты и олигоэфиракрилаты, имеющие в своей цепи достаточное количество эфирных атомов, кислорода, например диметакрилатолигоэтиленгликольформаль, которые делают возможным образование внутрекомплексного соединения, полимеризуются под действием SnCl₄.

Таким образом, для катионной полимеризации ненасыщенных олигоэфиров возможность образовывать лабильные заготовки является необходимым, но недостаточным условием для их быстрой катионной полимеризации. Для протекания полимеризации необходима поляризация двойной связи, которая создается при образовании внутрекомплексного соединения.

Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии исследованы процессы комплексообразования между диметакрилат-бис-триэтиленгликольфталатом и взятыми в качестве моделирующих отдельные его группы метилметакрилатом, дибутиловым эфиром, диметилфталатом и хлорным оловом.

2. Определены функциональные группы молекулы олигоэфира, по которым происходит комплексообразование с катализатором. Высказано предположение о том, что вследствие образования комплексов катализатора с простым эфирным атомом кислорода олигомерной молекулы, а также фталевым кольцем в реакционной системе образуются ассоциаты молекул («лабильные заготовки» по Каргину и Кабанову).

3. Анализ спектральных данных дает основание предположить, что в системе образуется внутрекомплексное соединение катализатора с одной двойной связью и простым эфирным атомом кислорода молекулы олигоэфира, которое способствует образованию карбониевого иона у двойной связи.

4. На основании полученных данных рассмотрен механизм инициирования и роста при катионной полимеризации ненасыщенных полиэфиров

и сделан вывод о том, что необходимым условием полимеризации является предварительное образование ассоциатов молекул и поляризация двойной связи, происходящая при образовании внутримолекулярного соединения.

Институт химии
высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
27 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, Пласт. массы, 1964, № 1, 3.
2. Т. Э. Липатова, Р. П. Хорошко, Пласт. массы, 1965, № 11, 8.
3. В. А. Кабанов, Диссертация, 1966.
4. Т. Э. Липатова, В. М. Сидерко, В. А. Будникова, Высокомолек. соед., 7, 580, 1965.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. В. И. Гайворонский, О. А. Осипов, Р. Р. Шагидуллин, Радиохимия, 5, 244, 1963; К. Накамото, ИК-спектры неорганических и координационных соединений, изд-во «Мир», 1966, стр. 303.
7. О. А. Осипов, Е. И. Минкин, В. А. Коган, Ж. физ. химии, 36, 890, 1962.
8. О. А. Осипов, В. И. Гайворонский, А. А. Швед, Ж. неорган. химии, 8, 2190, 1963.
9. О. А. Осипов, А. Д. Семенов, Ж. общ. химии, 25, 2059, 1955.
10. О. А. Осипов, Ж. общ. химии, 26, 322, 1956.

ROLE OF COMPLEX FORMATION AT CATIONIC POLYMERIZATION OF UNSATURATED OLIGOESTERS ON IN PRESENCE OF SnCl_4 AND TiCl_4

T. E. Lipatova, R. P. Khoroshko, S. S. Gusev

Summary

In order to study mechanism of initiation of oligoesteracrylates polymerization in presence of cationic catalysts, complexes of SnCl_4 with dimethacrylate-*bis*-triethylene-glycolephthalate and model compounds (dibutyl ether, dimethylphthalate and methylmethacrylate) have been studied by infrared spectroscopy. The data enable to establish functional groups in the monomer liable to complexing. Complexing with ether oxygen facilitates association of molecules («mobile molecular arrays») advancing initiation and propagation acts. Analysis of the spectra also permits rising of intracomplex compound of the catalyst with double bond and ether oxygen bringing about carbonium ions rising. Mechanism of initiation, propagation and properties of the polymers have been considered.
