Том (А) XIV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ № 3
1972

УДК 541.64:542.952/.954

РОЛЬ «ЛАБИЛЬНЫХ ЗАГОТОВОК» В РЕАКЦИЯХ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ С МОНОМЕРАМИ

М. А. Булатов, С. С. Спасский

При полимеризации некоторых мономерных и олигомерных соединений, способных к ассоциации, существенную роль играют «лабильные заготовки» [1, 2] — агрегаты молекул с благоприятным для реакции расположением двойных связей. Существование лабильных заготовок может привести к значительному увеличению скорости полимеризации [3, 4].

Изучая сополимеризацию фумаровых полиэфиров (ПЭ) с различными мономерами [5—20], мы обнаружили резкое возрастание относительной активности фумарового компонента в ПЭ системах по сравнению с аналогичными системами, содержащими диэфиры фумаровой кислоты. В табл. 1 сопоставлены некоторые из найденных для ПЭ систем констант сополимеризации с константами для аналогичных мономерных систем.

Из табл. 1 видно, что при сополимеризации с акрилонитрилом, стиролом, винилалкиловыми эфирами константы ПЭ оказались на 1—2 порядка выше, чем константы сополимеризации диэтилфумарата с этими мономерами. В противоположность этому, константы мономеров при сополимеризации с ПЭ оказались в ряде случаев значительно ниже, чем в реакциях с диэтилфумаратом. Эти факты, как и некоторые другие особенности сополимеризации фумаровых ПЭ с мономерами, могут быть легко объяснены, если допустить существование в ПЭ лабильных заготовок — локальных областей структурно-организованных молекул. Учитывая склонность молекул ПЭ к ассоциации и образованию различного ряда надмолекулярных структур, такое допущение представляется вполне оправданным. Раствор ПЭ в мономере представляет собой микрогетерогенную систему, в которой, наряду с истинным раствором ПЭ, существуют различные молекулярные агрегаты. Тип надмолекулярных образований, их размеры и соотношение количеств ассоциированного и диссоциированного вещества в системе определяются как строением самого ПЭ, так и характером мономера, выступающего в роли растворителя, а также их количественным соотношением и внешними условиями (температурой, временем, наличием других разбавителей или твердых частиц — зародышей структурообразования).

При прочих равных условиях морфологическая ступень структурирования молекул ПЭ зависит от качества мономера как растворителя для ПЭ. В ряду мономеров: стирол — акрилонитрил — метилметакрилат — винилацетат наилучшими растворителями ПЭ являются метилметакрилат и винилацетат. В этих мономерах-растворителях надмолекулярная структура ПЭ подвергается наибольшей деградации.

Таблица 1

Константы сополимеризации фумаровых ПЭ с винильными мономерами при 60°

Система	r_1	r_2	Литература
Полидиэтиленгликольфумарат — стирол	1,46±0,53	0,03±0,015	[8]
Поли-1,3-бутиленгликольфумарат — стирол	3,00±0,40	0,03±0,03	[6]
Диэтилфумарат — стирол	0,07±0,007	0,3±0,02	[21]
Полидиэтиленгликольфумарат — акрилонитрил	1,06±0,33	0,87±0,10	[8]
Поли-1,3-бутиленгликольфумарат — акрилонитрил	1,12±0,40	1,03±0,2	[7]
Диэтилфумарат — акрилонитрил	0,00	8,00	[21]
Поли-1,3-бутиленгликольфумарат — винилизобутиловый эфир	2,0±0,5	0	[9]
Диэтилфумарат — винилизобутиловый эфир	0,02	0	*
Полидиэтиленгликольфумарат — метилметакрилат	0,25±0,25	2,00±0,15	[8]
Поли-1,3-бутиленгликольфумарат — метилметакрилат	0,5±0,5	2,1±0,3	[7]
Диэтилфумарат — метилметакрилат	0,05±0,1	2,10±0,4	[22]
Полиэтиленгликольфумарат — винилацетат	0,20±0,1	0,02±0,02	[7]
Полидиэтиленгликольфумарат — винилацетат	0,20±0,10	0,045±0,015	[8]
Поли-1,3-бутиленгликольфумарат — винилацетат	0,2±0,2	0,15±0,07	[7]
Диэтилфумарат — винилацетат	0,004±0,003	0,011±0,001	[21]

* Константы r_1 и r_2 рассчитаны по схеме $Q - e$ Алфрея — Прайса на основании e и Q, равных 1,25 и 0,61 для диэтилфумарата и —1,77 и 0,087 для винилизобутилового эфира соответственно [23].

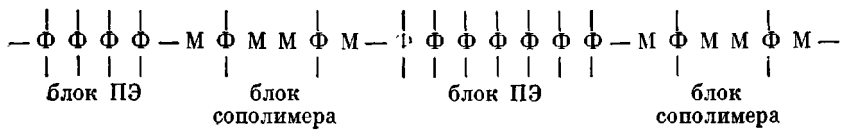
Процессы сополимеризации структурно-организованного ПЭ и ПЭ, дезагрегированного в растворе до молекул, должны существенно различаться. В истинном растворе ПЭ в мономере протекает обычная сополимеризация с образованием статистического сополимера. Константы относительной активности компонентов должны быть примерно того же порядка, что и при сополимеризации низкомолекулярного фумарового эфира с тем же мономером.

Молекулы ПЭ, находящиеся в дезатрегированном состоянии в растворе, также могут существовать в различных конфитурационных формах (рыхлый или плотный клубок или распрямленная макромолекула), в зависимости от природы растворителя (мономера). Это может накладывать отпечаток на реакцию сополимеризации в растворе.

В участках же структурно-организованного ПЭ его двойные связи оказываются недоступными для взаимодействия с мономером, и для них остается возможным лишь взаимодействие друг с другом — локальная гомополимеризация ПЭ. Реализация такой возможности и скорость гомополимеризации зависят от взаимного расположения двойных связей в агрегате. При благоприятном расположении может наблюдаться быстрый процесс гомополимеризации. Лабильные заготовки в ПЭ связаны, таким образом, с первичными надмолекулярными образованиями типа пачек, глобул, фибрилл и являются поэтому достаточно устойчивыми как в массе, так и в концентрированных растворах.

Таким образом, сополимеризация ПЭ с мономером складывается из двух существенно отличающихся друг от друга процессов: реакции истинной сополимеризации ПЭ, растворенного в мономере, и гомополимеризации структурно-упорядоченного ПЭ в агрегате. Исходя из этого,

сополимер с мономером должен в действительности представлять собой блок-сополимер, состоящий из блоков истинного статистического сополимера мономера с фумаратом и блоков, составленных из одних фумаровых звеньев



Можно попытаться оценить длину фумаратного блока на примере сополимера со стиролом.

Сделаем прежде всего допущение, что относительные активности ПЭ и стирола в их гомогенном растворе остаются на уровне низкомолекулярных аналогов. Тогда соотношение компонентов в статистическом сополимере m_1/m_2 может быть вычислено по константам сополимеризации для системы диэтилфумарат — стирол ($r_1 = 0{,}07$ и $r_2 = 0{,}3$) [21]. Экспериментально наблюдаемое соотношение компонентов в сополимерах ПЭ $m_1^э/m_2^э$ должно складываться из звеньев ПЭ, вошедших в статистический сополимер m_1 и звеньев полифумаратного блока $m_1^б$. Весь стирол, определенный в сополимере, находится там в виде статистического сополимера с фумаратом. Экспериментальный состав выразится в этом случае формулой

$$\frac{m_1^э}{m_2^э} = \frac{m_1 + m_1^б}{m_2} \qquad (1)$$

Преобразовав уравнение для подсчета $m_1^б$

$$m_1^б = m_2\left(\frac{m_1^э}{m_2^э} - \frac{m_1}{m_2}\right) \qquad (2)$$

проведем расчет для системы поли-1,3-бутиленгликольфумарат — стирол.

Состав статистического сополимера m_1/m_2 для фумарового диэфира со стиролом ($r_1 = 0{,}07$; $r_2 = 0{,}3$) мало меняется в широком интервале исходных концентраций мономера (от 1 : 2 до 1 : 0,8 при изменении концентрации фумарата от 20 до 80 мол.%), поэтому m_1/m_2 можно принять равным 1/1,5. При средних соотношениях M_1/M_2 состав сополимеров $m_1^э/m_2^э \approx 0{,}88/0{,}12$ [6]. Подставив в уравнение (2) средние значения находим $m_1^б = 0{,}6 \cdot \left(\frac{0{,}88}{0{,}12} - \frac{0{,}4}{0{,}6}\right) = 4{,}0$ моля фумарата на 0,6 моля стирола в сополимере (или на 0,4 фумарата в сополимере). Иными словами, на 1 моль фумарата в сополимере приходится 10 фумаровых звеньев в блоке. Отношение фумаровых звеньев, заполимеризованных в растворе к заполимеризованным в блоке, равно 1 : 10.

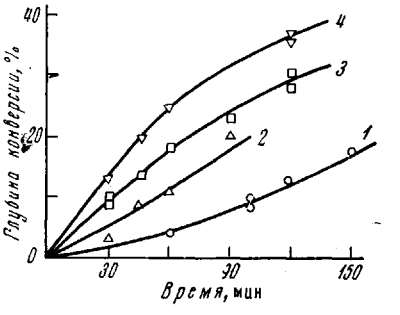
Экспериментально найденные по составу сополимеров константы сополимеризации дают кажущуюся относительную активность и не выражают действительного соотношения активностей компонентов. Мы называем их эффективными константами сополимеризации, так как они представляют собой средние величины, отражающие суммарный расход компонентов как на совместную полимеризацию, так и на гомополимеризацию ПЭ. Их практическое значение таково же, как и обычных констант r_1 и r_2. На их основе, например, может быть рассчитан средний состав сополимера, азеотропный состав исходной смеси, состав реакционной смеси на любой заданной глубине и т. д. Инициирование и рост цепи сополимера происходят в растворе ПЭ. При передаче цепи на лабильную заготовку ПЭ происходит гомополимеризация упорядоченных фумаровых звеньев. Причиной высоких скоростей гомополимеризации полимера в агрегате является, по-видимому, изменение соотношения констант роста и обрыва. Вероятность обрыва цепи в лабильной заготовке

очень мала, так как для этого необходима одновременная передача на одну заготовку двух кинетических цепей. Поэтому, как показывают графики, приведенные на рисунке, увеличение доли ПЭ в реакционной смеси приводит к возрастанию общей скорости сополимеризации.

Это явление аналогично увеличению скоростей полимеризации при проведении процесса в эмульсии, в гетерогенной системе.

Исходя из представлений, изложенных выше, можно предсказать влияние различных факторов на процесс сополимеризации, состав сополимера и изменение эффективных констант сополимеризации, вычисленных по этому составу.

По мере израсходования упорядоченной и потому наиболее активной части фумаровых звеньев система обогащается неупорядоченным неак-



Кинетика сополимеризации поли-1,3-бутиленгликольфумарата со стиролом при 60°. Содержание ПЭ в реакционной смеси 29,4 (*1*); 41,5 (*2*); 55,0 (*3*) и 67,3 мол.% (*4*)

тивным фумаратом, поэтому скорость сополимеризации снижается, а сополимер становится относительно богаче звеньями второго компонента — мономера. На определенной стадии процесса сополимеризация может фактически совершенно прекратиться, несмотря на наличие в системе большого количества непрореагировавшего ПЭ. По-видимому, это в основном неорганизованная, бесструктурная масса ПЭ, обладающего малой реакционной способностью и застрявшего в трехмерной решетке полимера. Правда, это не единственно возможная причина появления при 100%-ной глубине реакции непрореагировавших двойных связей. Естественно, в каждом агрегате может образоваться и образуется несколько заготовок из благоприятно расположенных двойных связей. Часть структурно-организованных, но пространственно-изолированных заготовок может не вступить в реакцию именно в силу своей изолированности, недоступности для инициирования. Наконец, часть двойных связей может выйти из заготовки вследствие напряжений, возникающих в агрегате при полимеризации в соседней заготовке.

Действительно, в работах [7, 9, 16, 24] отмечалось, что в реакцию сополимеризации вступает только около половины всех двойных связей ПЭ.

Так как существование структурных образований ПЭ в растворе зависит от характера мономера-растворителя, от степени его растворяющего, дезагрегирующего действия, то должна наблюдаться корреляция между растворяющей способностью и эффективной константой сополимеризации ПЭ. Причем, чем лучшим растворителем является мономер, тем ниже константа ПЭ. Действительно, приведенные в табл. 1 мономеры по возрастанию растворяющей способности могут быть расположены в ряд: стирол — акрилонитрил — метилметакрилат — винилацетат.

Константа сополимеризации ПЭ (поли-1,3-бутиленгликольфумарата) при сополимеризации с рядом этих мономеров убывает в той же последовательности: 3,0 (стирол) — 1,12 (акрилонитрил) — 0,5 (метилметакрилат) — 0,2 (винилацетат).

Нарушение регулярности строения ПЭ снижает его способность к структурообразованию и, как следствие, должна снижаться эффективная

константа ПЭ. В работе [15] определены константы сополимеризации со стиролом смешанного полидиэтиленгликольфумаратадипината. Из их сопоставления (табл. 2) с константами сополимеризации ПЭ, не содержащего другой кислоты, кроме фумаровой, видно, что снижение регулярности ПЭ приводит к снижению его относительной активности.

Таблица 2

Константы сополимеризации полиэфиров (M_1) со стиролом (M_2) при 60° [8,15]

M_1	r_1	r_2
Полидиэтиленгликольфумарат	1,46±0,53	0,03±0,015
Полиэтиленгликольфумаратадипинат	1,12±0,32	0,05±0,05

Таблица 3

Влияние строения полиэфира на его константы сополимеризации [7, 8, 12]

M_1	Стирол (M_2)		Метилметакрилат (M_2)	
Поли-1,3-бутиленгликольфумарат	3,00±0,4	0,03±0,03	0,5±0,5	2,1±0,3
Полидиэтиленгликольфумарат	1,46±0,53	0,03±0,015	0,25±0,25	2,00±0,015
Полидиметилсилоксиэтиленфумарат	0,46±0,3	0,03±0,03	—	—

Увеличение гибкости полимерной цепи, как известно [25], повышает растворимость полимера. В случае системы ПЭ — мономер это должно приводить к уменьшению доли структурированного ПЭ и снижению его эффективной константы сополимеризации. Экспериментальные данные [7, 8, 12], представленные в табл. 3, иллюстрируют это утверждение. Увеличение длины остатка гликоля приводит к снижению эффективной константы ПЭ. Аналогично действует введение в ПЭ других группировок, повышающих подвижность цепи. В работе [12] определены константы сополимеризации фумарового ПЭ, содержащего диорганосилоксановые звенья, со стиролом. Известно, что полиэтиленгликольфумарат не растворяется в стироле. Введение диорганосилоксанового звена сильно повысило его растворимость в мономере. Эта повышенная растворимость ПЭ в стироле, а также, по-видимому, имеющаяся нерегулярность в строении ПЭ привели к резкому снижению константы сополимеризации кремнийсодержащего ПЭ по сравнению с полидиэтиленгликольфумаратом, с которым он может быть сопоставлен по своему строению (табл. 3).

Напротив, введение полярных фосфорорганических групп в ПЭ приводит, как известно, к повышению склонности к ассоциации и, как следствие, к высокой упорядоченности ПЭ. Константа активности такого ПЭ, исходя из всего сказанного ранее, должна быть больше, чем у аналогичного ПЭ, не содержащего фосфор. В табл. 4 сопоставлены константы относительной активности фосфорсодержащих ПЭ и мономеров, опубликованные в работах [11, 13, 17]. Из данных таблицы видно, что сильнополярные фосфорорганические мономеры также являются недостаточно хорошими растворителями для фумаровых ПЭ. Однако введение фосфора в ПЭ, по-видимому, увеличивает взаимную растворимость, что приводит к снижению эффективной константы сополимеризации ПЭ.

Спасский и Тарасов [9], изучившие сополимеризацию ПЭ с винилалкиловыми эфирами, показали зависимость константы сополимеризации ПЭ от величины алкильной группы винилалкилового эфира (табл. 5).

По-видимому, с увеличением длины и разветвленности алифатического радикала падает растворяющая способность винилового эфира по отношению к полифумарату, и мы можем ожидать роста константы ПЭ. Из данных табл. 5 видно, что соответствующая зависимость действительно наблюдается.

Таблица 4

Сополимеризация фосфорсодержащих полиэфиров и мономеров [11, 13, 17]

M_1— M_2	r_1	r_2
Поли-1,3-бутиленгликольфумарат — аллиловый эфир диэтилфосфонуксусной кислоты	10,0±2,0	0,075±0,075
Полиэтиленгликольфумаратфенилфосфинат — аллиловый эфир диэтилфосфонуксусной кислоты	1,73±0,3	0,015±0,06
Поли-1,3-бутиленгликольфумарат — диэтилаллилфосфиновая кислота	9,25±3,0	0,12±0,08
Полиэтиленгликольфумаратфенилфосфинат — диэтилаллилфосфиновая кислота	2,07±1,12	0,09±0,05

Таблица 5

Константы сополимеризации поли-1,3-бутиленгликольфумарата с винилалкиловыми эфирами [9]

Винилалкиловый эфир (M_2)	r_1	r_2	Винилалкиловый эфир (M_2)	r_1	r_2
Винил-*н*-пропиловый	1,6±0,5	0	Винил-*н*-амиловый	2,7±0,7	0
Винил-*н*-бутиловый	1,8±0,5	0	Винил-*изо*-амиловый	3,8±0,7	0
Винил-*изо*-бутиловый	2,0±0,5	0			

Таблица 6

Влияние молекулярного веса полиэфира на его эффективную константу в сополимеризации со стиролом [8, 14]

M_1	r_1	r_2
Полидиэтиленгликольфумарат с мол. весом		
1970	1,46±0,53	0,03±0,015
510	0,20±0,10	0,16±0,06
Диэтилфумарат [21]	0,07±0,007	0,30±0,02

Растворимость полимера и существование структурных образований в растворе при одном и том же растворителе зависят от молекулярного веса полимера и концентрации раствора. Чем выше молекулярный вес ПЭ, тем более высокоорганизованные структуры он способен образовать, тем выше их устойчивость и тем выше должна быть эффективная константа сополимеризации ПЭ. В работе [14] показана зависимость констант сополимеризации со стиролом полиэтиленгликольфумарата от его молекулярного веса. Из табл. 6 видно, что с увеличением среднего молекулярного веса от 510, что соответствует примерно тримеру, до 1970

(декамер) константа ПЭ возрастает в семь раз, т. е. поднимается от уровня неактивного диэфира фумаровой кислоты до обычного значения эффективной константы ПЭ.

Повышенной способностью к структурной агрегации и возникающей вследствие этого высокой реакционной способностью, по-видимому, объясняется очень легкая способность к полимеризации очищенных переосаждением от низкомолекулярных фракций фумаровых ПЭ. Известно, что они часто самопроизвольно полимеризуются при удалении в вакууме следов растворителя.

Высказанные выше соображения о зависимости реакционной способности ПЭ от их надмолекулярной структуры предопределяют интерес к исследованию полимеризации и сополимеризации ПЭ в растворе.

Инертные в химическом отношении, но отличающиеся по своей растворяющей способности насыщенные растворители должны оказывать на ПЭ такое же действие, как и мономеры-растворители, резко изменяя своим присутствием соотношение констант сополимеризации. Так можно ожидать повышения константы ПЭ в реакции сополимеризации с метилметакрилатом при добавлении в систему растворителя, «худшего» по сравнению с мономером, например диалкилового эфира или углеводорода. Интересно также с этой точки зрения изучение сополимеризации при различных температурах, ибо растворяющая способность мономера зависит от температуры, а надмолекулярные структуры имеют определенные температурные границы существования.

Авторы выражают глубокую признательность В. А. Кабанову за ценные советы, высказанные при обсуждении данной работы.

Выводы

1. Высказано предположение о существовании в ненасыщенных фумаровых полиэфирах (ПЭ) локальных микроучастков структурно-организованного вещества, образующих лабильные заготовки для протекания реакции полимеризации. Существование (или распад) таких структурных агрегатов зависит от природы мономера, выступающего в роли растворителя для ПЭ.

2. Процесс сополимеризации, согласно высказанному предположению, складывается из реакции истинной сополимеризации растворенного ПЭ с мономером и реакции гомополимеризации ПЭ в структурных агрегатах. Введено понятие об «эффективных константах сополимеризации» как о суммарных константах всего процесса.

3. С точки зрения указанного предположения рассмотрены ранее полученные экспериментальные результаты по сополимеризации фумаровых ПЭ с различными мономерами. Гипотеза дает хорошее качественное объяснение наблюдающимся особенностям процесса сополимеризации ПЭ с мономерами.

Институт химии
Уральского научного центра
АН СССР

Поступила в редакцию
25 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 602, 1964.
2. В. А. Кабанов, Успехи химии, 36, 217, 1967.
3. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, J. Polymer Sci., C2, 767, 1964.
4. А. А. Берлин, Н. Н. Творогов, Г. В. Королев, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 195.
5. С. С. Спасский, А. И. Тарасов, А. В. Токарев, Ж. физ. химии, 33, 249, 1959.
6. А. В. Токарев, С. С. Спасский, Ж. физ. химии, 33, 554, 1959.

7. С. С. Спасский, А. В. Токарев, М. А. Михайлова, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Ж. общ. химии, 30, 250, 1960.
8. С. С. Спасский, М. А. Михайлова, А. И. Тарасов, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Ж. физ. химии, 33, 1449, 1959.
9. С. С. Спасский, А. И. Тарасов, Ж. общ. химии, 30, 257, 1960.
10. С. С. Спасский, М. Е. Матькова, А. В. Токарев, Высокомолек. соед., 2, 1297, 1960.
11. С. С. Спасский, М. Е. Матькова, Ж. общ. химии, 29, 3438, 1959.
12. М. А. Булатов, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 2, 658, 1960.
13. М. Е. Матькова, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 2, 879, 1960.
14. С. С. Спасский, Т. В. Молчанова, Высокомолек. соед., 2, 1320, 1960.
15. С. С. Спасский, Т. В. Молчанова, Высокомолек. соед., 2, 1481, 1960.
16. И. А. Алексеева, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 2, 1645, 1960.
17. М. Е. Матькова, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 3, 93, 1961.
18. М. А. Булатов, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 3, 208, 1961.
19. И. А. Алексеева, Г. А. Семернева, С. С. Спасский, Высокомолек. соед., 5, 1297, 1963.
20. С. С. Спасский, А. В. Токарев, М. А. Михайлова, А. И. Тарасов, Т. В. Молчанова, М. Е. Матькова, Труды Института химии УФАН СССР, 1959, вып. 3, 21.
21. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
22. G. M. Burnett, J. M. Pearson, J. D. B. Smith, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2024, 1966.
23. Д. Хэм, Сополимеризация, изд-во «Химия», 1971, стр. 597.
24. B. Hayes, W. Read, L. Vaygan, Chem. Ind., 1957, 1162.
25. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 311, 410; Успехи химии, 27, 481, 1958.

ROLE OF «LABILE AGGREGATES» IN THE COPOLYMERIZATION REACTIONS OF UNSATURATED POLYESTERS WITH MONOMERS

M. A. Bulatov, S. S. Spasskii

Summary

The experimentally observed high activity of fumaric polyesters during their copolymerization with monomers is attributed to the existence in the system of «labile aggregates» of polyester favoring its homopolymerization. The existence and breaking of labile aggregates depends on the dissolving action of monomer. The experimentally determined apparent copolymerization constants are indicative of polyester consumption both in copolymerization with monomer and in its homopolymerization. The high homopolymerization rates of polyester in the aggregates are explained by the decrease of the kinetic chain termination constant in the aggregate.