

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

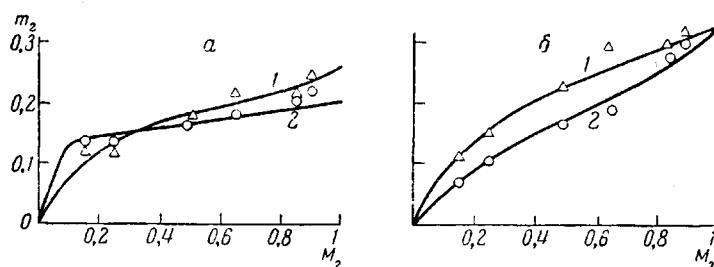
УДК 541.64

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА КАТАЛИЗАТОРАМИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

При исследовании сополимеризации эпихлоргидрина с ацетонитрилом и бензонитрилом под действием смесей катализаторов — изопропилата алюминия с  $\text{AlCl}_3$  или с  $\text{ZnCl}_2$  найдено, что составы сополимеров мало зависят от состава исходной смеси, а в некотором интервале почти остаются постоянными, особенно в случае ацетонитрила (см. рисунок, *а* и *б*). Так как при сополимеризации этих же мономеров под действием  $\text{SnCl}_4$  происходит более сильное изменение состава сополимера в зависимости от состава исходной смеси [1], приведенные выше особенности являются результатом влияния использованных катализаторов.

Таким образом, указанные выше катализаторы способствуют избирательному присоединению мономеров к растущей полимерной цепи, т. е. они регулируют присоединение мономеров к концу полимерной растущей цепи.

Так как полученные нами данные не подчиняются обычному уравнению состава сополимеров, то, принимая, что на скорость присоединения мономеров к кон-



Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси:  
*а* — система эпихлоргидрин — ацетонитрил ( $M_2$ ); *б* — системы  
 эпихлоргидрина — бензонитрил ( $M_2$ )

$M_2$  — молярная доля  $M_2$  в смеси мономеров;  $m_2$  — молярная доля  $M_2$  в сополимере; *1* —  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-\text{iso})_3 + \text{AlCl}_3$ ; *2* —  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-\text{iso})_3 + \text{ZnCl}_2$

пу растущей цепи влияют также предыдущие звенья (это влияние зависит от катализатора) и что нитрилы ( $M_2$ ) не присоединяются к собственным ионам, мы вывели следующее уравнение зависимости состава сополимера от состава исходной смеси:

$$\frac{m_1}{m_2} = n + \frac{r'_1 M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r'_1 M_1 + M_2}.$$

Используя это уравнение, мы по экспериментальным данным рассчитали константы  $n$ ,  $r_1$  и  $r'_1$ . Найденные нами константы приведены в таблице. На рисунке, *а* и *б* теоретически рассчитанные кривые сопоставлены с опытными точками.

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси исследована при малой степени превращения. Составы сополимеров определены по анализу на хлор и азот.

Экспериментально найденные численные величины  $n$ ,  $r'_1$  и  $r_1$

Мономер	Катализатор (эквивомолярная смесь)	$r'_1$	$r_1$	$n$	$r'_1$	$r_1$
Ацетонитрил	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso})_3 + \text{ZnCl}_2$	$\frac{k_{21111}}{k_{21112}}$	$\frac{k_{11111}}{k_{11112}}$	4	5	0,3
То же	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso})_3 + \text{AlCl}_3$	$\frac{k_{21111}}{k_{21112}}$	$\frac{k_{11111}}{k_{11112}}$	3	5	1,0
Бензонитрол	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso})_3 + \text{ZnCl}_2$	$\frac{k_{21111}}{k_{2112}}$	$\frac{k_{11111}}{k_{1112}}$	2	2,5	0,9
То же	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso})_3 + \text{AlCl}_3$	$\frac{k_{21111}}{k_{2112}}$	$\frac{k_{11111}}{k_{1112}}$	2	10	1,8

Индексы у констант обозначают структуру концевых групп растущей цепи (первые цифры) и реагирующего с ним мономера (крайняя цифра).

*A. A. Durgaryan, R. M. Beginyan*

Поступило в редакцию  
8 X 1962

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дургариан, Р. М. Бегинян, Высокомолек. соед., 5, 28, 1963.

## CONTROL OF THE COPOLYMER COMPOSITION BY THE COPOLYMERIZATION CATALYSTS

*A. A. Durgaryan, R. M. Beginyan*

### Summary

It has been found that the catalysts  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso})_3 + \text{ZnCl}_2$  and  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-iso})_3 + \text{AlCl}_3$  control the copolymer composition in the copolymerization of aceto and with epichlorhydrin. A new type of controlling effect of catalysts during polymerization reactions has thus been found.