

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

## СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 8

УДК 66.095.26+678.13+678.55+678.745

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКИСИ ЭТИЛЕНА С АЦЕТО-, БЕНЗО- И АКРИЛОНИТРИЛАМИ\*

A. A. Дургарян, P. A. Аракелян

В настоящей работе исследована сополимеризация окиси этилена (ОЭ) с ацето-(АцН), бензо-(БН) и акрилонитрилами (АкН) под действием различных катализаторов [1, 2].

#### Описание опытов

ОЭ [3] очищена и высушена KOH и Ba<sub>2</sub>O; АкН высущен хлористым кальцием и подвергнут фракционной перегонке. Получение и очистка изопропилата алюминия, АцН, БН, SnCl<sub>4</sub>, гептана, CCl<sub>4</sub> и литробензола проведены уже описанным методом [1, 2]. n-Пропилмагнийбромид получен обычным способом в эфире и использован его эфирный раствор.

Сополимеризация была проведена в ампулах. На 0,1 моля мономера взято 15 мл растворителя. При сополимеризации ОЭ с нитрилами под действием SnCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, изопропилата алюминия (количество катализаторов — 2 мол.%) и едкого натра (0,5 мол.%) (кроме АкН) продукт сополимеризации растворялся в хлороформе. Сополимер был переосажден минимум три раза петролейным эфиром, гексаном или гептаном. Удаление катализаторов см. [1, 2]. В случае сополимеризации ОЭ с АкН по анионному механизму (количество катализатора — 1 мол.%) сополимер осаждали из раствора в диметилформамиде (ДМФА) сначала очень разбавленной соляной кислотой, а потом два раза переосаждали из раствора в ДМФА смесью бензола с петролейным эфиром. При сополимеризации в присутствии перекиси бензоила (от 0,3 до 1 мол.% в зависимости от состава исходной смеси) из раствора в ДМФА сополимер переосаждали смесью бензол — петролейный эфир. Содержание нитрила в сополимерах определено по содержанию азота.

#### Результаты опытов и их обсуждение

Данные, полученные при сополимеризации эквимолярных смесей мономеров, приведены в табл. 1. Эти данные показывают, что в исследованных нами случаях растворители и температура мало влияют на относительную активность мономеров.

Предельные числа вязкостей некоторых полученных сополимеров приведены в табл. 2. Эти данные показывают, что молекулярные веса сополимеров сильно изменяются в зависимости от используемых катализаторов. Полученные сополимеры являются или вязко-текучими жидкостями, или твердыми продуктами с высокими молекулярными весами.

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации АкН с ОЭ в присутствии перекиси бензоила (рисунок) описывается обычным уравнением состава сополимера [4] с  $r_1 = 12$ ,  $r_2 = 0$ . АкН более активен при радикальной сополимеризации, чем ОЭ.

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации ОЭ с АцН и АкН в присутствии SnCl<sub>4</sub> и изопропилата алю-

\* 3-е сообщение из серии «Гетероцепная сополимеризация».

Таблица 1

## Сополимеризация эквимолярных смесей ОЭ с нитрилами при 70°

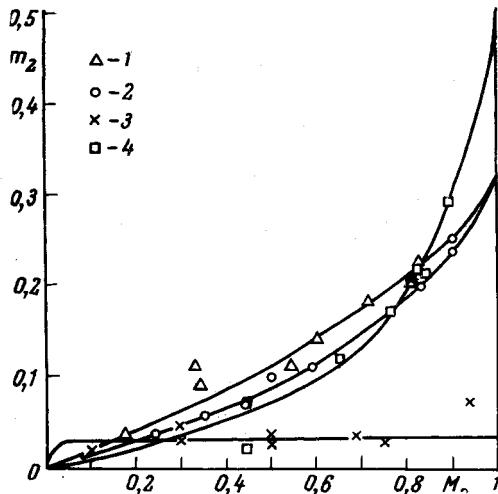
Катализатор	Содержание нитрила мол. %		Катализатор	Содержание нитрила мол. %	
	в исход- ной сме- си *	в сополи- мере		в исход- ной сме- си *	в сополи- мере
Акрилонитрил					
$\text{SnCl}_4^{(a)}$	50	12	$\text{SnCl}_4^{(a)}$	50	10,6
$\text{SnCl}_4^{(a)}$	57	12**	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-\text{изо})_3$	56	2,2
$\text{SnCl}_4^{(б)}$	59	10	$\text{NaOH}$	57	3,6
$\text{SnCl}_4^{(в)}$	50	9,6	$\text{NaOH}$	50	2,9
$\text{AlCl}_3$	50	6,9	Бензонитрил		
$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-\text{изо})_3$	50	3,9	$\text{SnCl}_4^{(a)}$	64	10
$\text{NaOH}^{****}$	50	82	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7-\text{изо})_3$	54	2,3
$\text{Ba}(\text{OH})_2^{****}$	50	76	$\text{NaOH}$	50	5,8
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	50	76**	$\text{NaOH}$	50	3,8
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}^{****}$	50	70			
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$	41	92			

\* В случае глубоких превращений приведено среднее содержание нитрилов в исходной смеси. \*\* Температура реакции — 65°. \*\*\* Температура реакции 90°. \*\*\*\* В случае этих катализаторов результаты плохо воспроизводимы; приведены средние значения из нескольких опытов. Индексы (а), (б) и (в) обозначают соответственно растворитель:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ .

миния (рисунок) не описывается формулой Майо и Льюиса [4], как и в случае сополимеризации с эпихлоргидрином [2], но отклонение от общих закономерностей невелико.

Для описания зависимости состава сополимера от состава исходной смеси использовано уравнение (1), выведенное на основе предположения, что на реакционную способность концевой группы растущей цепи влияют предыдущие группы [5] и что один из мономеров не присоединяется к концу цепи с собственным ионом [2]:

$$\frac{d[\text{M}_1]}{d[\text{M}_2]} = \frac{r_1[\text{M}_1] + [\text{M}_2]}{n + r_1' \frac{[\text{M}_1]}{[\text{M}_2]}} \quad (1)$$



Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси:

1 — ОЭ и АкН ( $\text{M}_2$ ) в  $\text{CCl}_4$ , катализатор  $\text{SnCl}_4$ , 2 — ОЭ и АкН ( $\text{M}_2$ ) в  $\text{CCl}_4$ , катализатор  $\text{SnCl}_4$ , 3 — ОЭ и АкН ( $\text{M}_2$ ), в массе, катализатор изопропилат алюминия, 4 — АкН и ОЭ ( $\text{M}_2$ ), в массе, инициатор перекись бензоила.  $\text{M}_2$  — молярная доля мономера  $\text{M}_2$  в исходной смеси,  $m_2$  — молярная доля мономера  $\text{M}_2$  в сополимере

Используя приведенное выше уравнение, определили значения констант  $r_1$  и  $r_1'$  методом пересечения прямых, а значения  $n$  подобраны нами согласно экспериментальным данным (табл. 3). В случае сополимеризации ОЭ с АкН в присутствии  $\text{SnCl}_4$  из-за высоких выходов сополимера использовали уравнение состава сополимера в интегральном виде. Для интегрирования в уравнение (1) введена подстановка  $S = [\text{M}_1]/[\text{M}_2]$

$$\int d[\text{M}_2]/[\text{M}_2] = \frac{1}{r_1'(r_1 - 1)} \int \frac{r_1'S + 1}{S^2 + S \frac{(n+1)r_1' - 1}{r_1'(r_1 - 1)} + \frac{n}{r_1'(r_1 - 1)}} dS.$$

Таблица 2

## Предельные числа вязкости сополимеров ОЭ с нитрилами при 30°

Нитрил	Содержание нитрила, мол. %		Катализатор сополимеризации	Растворитель при сополимеризации	[η], мл/2	Растворитель для определения вязкости
	в исходной смеси	в сополимере				
АкН	50	85,0	NaOH	—	5,5	ДМФА
АкН	50	3,5	Al(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -uзо) <sub>3</sub>	—	360	Вода
АкН	50	3,5	Ba(OH) <sub>2</sub>	—	4,3	ДМФА
АкН	48	10,0	SnCl <sub>4</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	2,5	Этиловый спирт
АкН	38	9,0	SnCl <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	3,3	То же
АкН	50	6,9	AlCl <sub>3</sub>	—	163	Хлороформ
АпН	42	2,0	Al(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -uзо) <sub>3</sub>	—	111	Вода
АпН	50	2,3	Al(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -uзо) <sub>3</sub>	—	222	То же
АпН	50	3,6	NaOH	—	9,2	» »

Таблица 3

## Значения констант сополимеризации ОЭ с нитрилами

Нитрил	Катализатор сополимеризации	Обозначения		Значения		
		r' <sub>1</sub>	r <sub>1</sub>	n	r' <sub>1</sub>	r <sub>1</sub>
АкН (M <sub>2</sub> )	SnCl <sub>4</sub>	$\frac{k_{21_{21}}}{k_{21_{22}}}$	$\frac{k_{1_31}}{k_{1_32}}$	2	20	5,1
АкН (M <sub>2</sub> )	Al(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -uзо) <sub>3</sub>	$\frac{k_{21_{28}1}}{k_{21_{28}2}}$	$\frac{k_{1_{30}1}}{k_{1_{30}2}}$	29	10	0,2
АкН (M <sub>1</sub> )	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	$\frac{k_{211}}{k_{212}}$	$\frac{k_{1_{22}}}{k_{1_{22}}}$	1	12	12
Н (M <sub>2</sub> )	SnCl <sub>4</sub>	$\frac{k_{21_{21}}}{k_{21_{22}}}$	$\frac{k_{1_31}}{k_{1_32}}$	2	12,5	7,8

При  $t = 0$   $[M_2] = [M_2^0]$ ,  $[S] = [S_0]$  и при условии, что

$$\left[ \frac{(n+1)r'_1 - 1}{r'_1(r_1 - 1)} \right]^2 > \frac{4n}{r'_1(r_1 - 1)},$$

в результате интегрирования уравнения получаем

$$\begin{aligned} \lg \frac{[M_2]}{[M_2^0]} &= \frac{1}{2(r_1 - 1)} \cdot \lg \frac{r'_1(r_1 - 1)S^2 + [(n+1)r'_1 - 1]S + n}{r'_1(r_1 - 1)S_0^2 + [(n+1)r'_1 - 1]S_0 + n} + \\ &+ \frac{(n+1)r'_1 - 2r_1 + 1}{2(r_1 - 1)\sqrt{[(n+1)r'_1 - 1]^2 - 4nr'_1(r_1 - 1)}} \cdot \lg \frac{2r'_1(r_1 - 1)SS_0}{2r'_1(r_1 - 1)SS_0} + \\ &+ [(n+1)r'_1 - 1](S + S_0) + 2n + \sqrt{[(n+1)r'_1 - 1]^2 - 4nr'_1(r_1 - 1)}(S_0 - S) \\ &+ [(n+1)r'_1 - 1](S + S_0) + 2n - \sqrt{[(n+1)r'_1 - 1]^2 - 4nr'_1(r_1 - 1)}(S_0 - S) \end{aligned} \quad (2)$$

Используя средний состав исходной смеси при сополимеризации и дифференциальное уравнение (1), мы определили, что  $x = 2$ ,  $r'_1 = 20$  и  $r_1 = 4,5$ . Затем уточнили значение  $r_1$  методом подстановки в уравнение (2), приняв, что  $n$  и  $r'_1$  определены правильно. Таким образом найдено  $n = 2$ ,  $r'_1 = 20$  и  $r_1 = 5,1$ . В остальных случаях было использовано дифференциальное уравнение состава сополимера и согласно найденным нами кон-

stantam (табл. 3) построены кривые и сопоставлены с экспериментальными данными. Совпадение нам кажется удовлетворительным (рисунок).

При сополимеризации ОЭ с АкН в присутствии изопропилата алюминия (рисунок) при изменении состава исходной смеси в большом интервале содержание нитрила в сополимере остается небольшим. Ввиду очень высокого молекулярного веса полимера содержание звеньев нитрила не может быть обусловлено только концевыми группами. Так как содержание нитрила в сополимере определено по содержанию азота в сополимере, а оно изменяется от 0,58 до 1,47% и в нижнем пределе приближается к экспериментальной ошибке, желательно иметь подтверждение этих данных более точными методами, чего мы пока не имеем.

То, что АкН входит в сополимер, показывают также ИК-спектры полученных сополимеров, которые содержали полосу поглощения при  $1635 - 1640 \text{ см}^{-1}$ . Такой полосы поглощения не имеет полиэтиленгликоль и, по всей вероятности, это поглощение —  $\text{C}=\text{N}$ -связь, сопряженной с  $\text{C}=\text{C}$ -связью. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси тоже описывается формулой (1) (рисунок, кривая 3). Эти данные показывают, что, вероятно, кроме влияния предыдущих групп на реакционноспособность концевой группы, имеют место и другие реакции, приводящие к аналогичным закономерностям. Нужно отметить, что уравнение (1) получается и в том случае, когда присоединение мономеров регулирует катализатор, независимо от влияния предыдущих групп на реакционноспособность концевой группы.

Сравнение данных о сополимеризации ОЭ с АкН, катализированной изопропилатом алюминия, с данными о сополимеризации этих мономеров в присутствии других катализаторов (табл. 1) с большой определенностью указывает на то, что изопропилат алюминия не является катализатором анионной сополимеризации, как полагают некоторые исследователи [8].

Из данных табл. 1, 3 и рисунка следует, что ОЭ намного активнее нитрилов при их сополимеризации по катионному механизму; она активнее, чем АцН и БН и при анионной сополимеризации. АкН более активен, чем ОЭ при радикальной и анионной сополимеризации. Так как активности АкН, АцН и БН почти равны при сополимеризации по катионному механизму и, по данным спектроскопических исследований, сополимер АкН не содержит  $\text{C}\equiv\text{N}$ -связи и в нем присутствуют двойные связи (поглощение при  $1635 - 1640 \text{ см}^{-1}$ ), то мы имеем полное основание утверждать, что при катионной сополимеризации АкН реагирует в основном за счет нитрильной группы. Из сказанного следует, что теоретические расчеты Ионенцева и сотр. [6], относительно катионной реакционноспособности АкН являются или частным случаем (для катиона АкН), или не совсем правильны.

В случае сополимеризации нитрилов с ОЭ по анионному механизму АцН и БН сильно отличаются по своей активности от АкН. Это и понятно, так как АцН и БН реагируют за счет нитрильной группы, а АкН в основном за счет винильной группы. Нам кажется, что так как АцН и БН могут сополимеризоваться за счет нитрильной группы под действием анионных катализаторов, то нет оснований отрицать существование такой реакции в случае АкН. Частично этим и можно объяснить тот факт, что при анионной полимеризации АкН в спектрах полимера всегда наблюдается поглощение, характерное для  $\text{C}=\text{N}$ -группы [7].

## Выводы

1. При сополимеризации по катионному механизму окись этилена значительно активнее нитрилов; окись этилена активнее, чем ацетонитрил и бензонитрил и при анионной сополимеризации. Акрилонитрил активнее окиси этилена при сополимеризации по анионному и радикальному механизмам.

2. Акрилонитрил сополимеризуется с окисью этилена по катионному механизму в основном за счет нитрильной группы.

3. Найдено, что из исследованных катализаторов изопропилат алюминия отличается от остальных тем, что при полимеризации в его присутствии состав сополимера почти не зависит от состава исходной смеси мономеров.

4. Интегрировано дифференциальное уравнение, учитывающее влияние предыдущих групп в случае, когда  $M_2$  не присоединяется к собственному иону.

Ереванский государственный университет

Поступила в редакцию  
20 II 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Дургариан, Р. М. Бегинян, Высокомолек. соед., 5, 28, 1963.
2. А. А. Дургариан, Р. М. Бегинян, Высокомолек. соед., 6, 362, 1964. Изв. АН АрмССР, серия химич., 18, 139, 1965.
3. R. Chittarajah, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4098, 1953.
4. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1949.
5. A. E. Ham, J. Polymer Sci., 54, 1, 1961.
6. T. Yonezawa, T. Higashimura, K. Katagiri, K. Hayashi, S. Okamura, K. Fukui, J. Polymer Sci., 26, 311, 1957.
7. Y. Tsuda, J. Polymer Sci., 58, 294, 1962.
8. М. Лидерщик, С. Стары, И. Мизива, Высокомолек. соед., 5, 1748, 1963.

---

#### COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE OXIDE WITH ACETO-, BENZO AND ACRYLONITRILE

*A. A. Durgaryan, R. A. Arakelyan*

#### Summary

It was studied copolymerization of ethylene oxide with aceto-, benzo and acrylonitrile on cationic, anionic and in the last case also on radical mechanism and the copolymerization constants were measured. It was concluded that on cationic mechanism acrylonitrile was polymerized mainly on nitrile groups like acetonitrile and benzonitrile. At ionic copolymerization of the mentioned monomers the dependence of copolymer composition on the composition of the monomers mixture was not described by the usual Mayo — Lewis equation. The data are satisfactorily depicted by the equation taking into account the effect of the penultimate groups on the activity of the growing chain ends if it depended on the nature of the used catalyst.