

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIIІ

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1966

УДК 66.095.26+678.13+678.55+678.745

## О РЕГУЛИРОВАНИИ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА С АЦЕТОНИТРИЛОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕКОТОРЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ\*

*A. A. Дургарян, Р. М. Бегинян*

В настоящей статье исследована сополимеризация эпихлоргидрина (ЭХГ) с ацетонитрилом (АН) под действием хлористого цинка, изопропилата и изобутилата алюминия [1, 2].

### Экспериментальная часть

ЭХГ высущен безводным сульфатом кальция и перегнан; содержание воды 0,0061% (определенено по методу Фишера [3]). Чистый бензол перегнан над сплавом натрия с калием; содержание воды 0,0034%. АН перегнан несколько раз над фосфорным ангидридом; содержание воды 0,0087%. Изопропилат и изобутилат алюминия получены по [4] и перегнаны дважды в вакууме. Катализатор  $\text{FeCl}_3$  — ЭХГ получен по [5], но вместо окиси пропилена использован ЭХГ.

Сополимеризация ЭХГ с АН в массе проведена при  $70 \pm 0,2^\circ$  в ампулах по уже описанной методике [1, 2]. В случае катализатора  $\text{FeCl}_3$  — ЭХГ полимер был трижды перекристаллизован из ацетонового раствора и получен чистый полимер ЭХГ.

Сополимеризация ЭХГ с АН под действием изобутилата алюминия в растворе в бензole. Бензол, ЭХГ и АН перегоняли в колбы, имеющие отверстия с краном для взятия этих веществ при помощи шприца. В сухую колбу было помещено взвешенное количество изобутилата алюминия, затем прибавлены АН, ЭХГ, а также бензол при помощи медицинского шприца, и колба вновь взвешена. Колба со смесью была оставлена в эксикаторе на день, после чего раствор был профильтрован через сухой стеклянный фильтр в сухую ампулу под давлением азота. Ампулу запаивали после охлаждения сухим льдом. Обработку полимера см. [1, 2].

### Полученные данные и обсуждение результатов

Были исследованы зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации ЭХГ с АН (рисунок, *a* и *б*). Полимеры фракционировали методом дробного осаждения (растворитель — ацетон, осадитель — гексан (табл. 1)).

Из рисунка, *a* следует, что состав сополимера практически не зависит от состава исходной смеси мономеров в интервале концентраций 0,14—0,80 мол. доли АН, но зависит от состава катализатора. Очевидно, в случае сополимеризации под действием смеси катализаторов хлористый цинк — изопропилат алюминия они функционируют в основном независимо друг от друга. Это заключение подтверждают также данные табл. 1 (см. [7]).

Таким образом, и в случае сополимеризации указанной пары мономеров под действием  $\text{ZnCl}_2$  и изопропилата алюминия зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров не подчиняется уравнению состава сополимера Майо и Льюиса. Сополимеры однородны и

\* 4-е сообщение из серии «Гетероцепная сополимеризация».

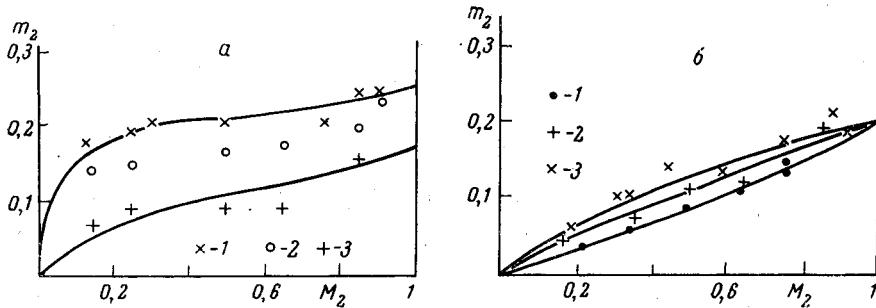
Таблица 1

## Фракционирование сополимеров, полученных из эквимолярной смеси ЭХГ и АН

Фракция, №	Вес фракции, г	Содержание азота в сополимере, %	Фракция, №	Вес фракции, г	Содержание азота в сополимере, %
ZnCl <sub>2</sub> , 5 мол. %, выход 32,4%			Al(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -изо) <sub>3</sub> , 5 мол. %, выход 37,5%		
1	1,75	2,98—2,79	0	0,82	2,08—1,94
2	0,80	3,29—3,09	1	1,95	1,28—1,23
3	0,57	2,61—2,82	2	0,83	1,55—1,52
4	0,63	2,84—2,82	3	1,00	0,93—0,82
5	0,95	2,82	4	2,90	0,78—0,77
6	0,25	2,90—3,10	Al(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -изо) <sub>3</sub> —ZnCl <sub>2</sub> (1 : 1), 5 мол. %, выход 20%		
(*)	0,87	2,22	1	1,45	4,00—4,26
			2	0,72	3,38—3,22
			3	1,82	1,19—1,13

\* Остаток после удаления растворителя.

почти постоянны по составу в случае применения ZnCl<sub>2</sub>, но менее постоянны по составу при применении изобутилата алюминия (табл. 1); следовательно, полученные данные являются результатом только сополимеризации. Так как хлористый цинк и изопропилат алюминия гетерогенны, то для выяснения влияния гетерогенности катализаторов исследована



Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров при сополимеризации ЭХГ с АН:

а — под действием различных катализаторов (5 мол. %) в массе при 70°: 1 — ZnCl<sub>2</sub>,

2 — Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-изо)<sub>3</sub>, 3 — Al(OC<sub>4</sub>H<sub>7</sub>-изо)<sub>3</sub>.

б — под действием Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-изо)<sub>3</sub> (2 мол. %) в массе и в бензольном растворе при 70°:

1 — Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-изо)<sub>3</sub> в массе, 2 — Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-изо)<sub>3</sub> в бензole, в присутствии осадка,

3 — Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-изо)<sub>3</sub>, в бензole (22 мл бензола, 20 г смеси мономеров).

M<sub>2</sub> — молярная доля АН в исходной смеси мономеров, m<sub>2</sub> — молярная доля АН в сополимере

сополимеризация под действием изобутилата алюминия (соединение, подобное изопропилату алюминия, но лучше растворяющееся) в массе и в растворе в бензole (рисунок, б).

При работе с реагентами, полученными по прописи [1, 2], в течение процесса нагревания образовывался осадок, но когда реагенты были высушены по методу, описанному в настоящей статье, осадок не образовался; проверка показала, что осадок практически не катализирует реакцию сополимеризации. При проведении сополимеризации в присутствии некоторого количества осадка и без него различие в зависимостях состава сополимера от состава исходной смеси мономеров выражено весьма слабо. Эти различия находятся в пределах ошибок метода определения состава сополимера по анализу на содержание азота. Из этих данных следует, что

полученные закономерности, по всей вероятности, не являются следствием гетерогенности катализаторов.

Мы объяснили полученные данные при сополимеризации ЭХГ с АН под действием смеси катализаторов  $ZnCl_2$  — изопропилат алюминия влиянием предыдущих групп на реакционноспособность концевой растущей группы, которое зависит от природы использованного катализатора. В этом случае имеет место суммарный эффект влияния двух катализаторов. Используя на основе этого предположения уравнение (1) работы [2], определены константы методом пересечения прямых и уточнены подбором кривых методом проб и ошибок [6] (табл. 2). В случае высоких степеней превращения рассчитаны средние составы полимеризующихся смесей и эти данные использованы для расчета констант сополимеризации. В случае очень высоких степеней превращения использовано уравнение в интегральной форме [8].

Таблица 2

Константы сополимеризации

Катализатор	Уравнение (1) [2]			Уравнение (2) [2]			
	n	$r_1'$	$r_1$	n	$r_1$	$r_a$	$r_b$
$Al(Oc_3H_7-изо)_3$ , в массе	5	20	2,5	5	2,9	20	0,5
$Al(Oc_4H_9-изо)_3$ , в массе	4	5,0	6,1	4	4,0	3,0	2,0
$Al(Oc_4H_9-изо)_3$ , в бензole с осадком	4	5,0	4,0	4	3,9	2,0	1,0
$Al(Oc_4H_9-изо)_3$ , в бензоле	4	5,2	2,5	4	2,9	1,0	0,5
$ZnCl_2$ , в массе	3	2,0	0,2	3	0,1	2,0	0,1

Нами рассмотрены некоторые механизмы реакции сополимеризации, когда вблизи противоиона имеется другой центр, влияющий на реакцию роста цепи [9]. Когда переход второго центра из одного состояния в другое происходит мономолекулярно, тогда состав сополимеров зависит не только от состава исходной смеси мономеров, но и от абсолютных концентраций мономеров (см. схему I в [9]). Так как данные о сополимеризации ЭХГ с АН под действием изобутилата алюминия в массе и в бензоле мало различаются, то в данном случае указанный механизм не имеет места. На основе предположения о том, что переход второго центра из одного состояния в другое происходит бимолекулярно под действием молекул  $M_2$  ( $M_2$  — нитрил), получается следующее уравнение [9]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = n + r_1 S + r_a S \frac{r_b S + 1}{r_a S + 1},$$

где

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}, \quad r_a = \frac{k_{11}}{k_1}, \quad r_b = \frac{k_{11}}{k_2}, \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

Используя это уравнение, методом подбора кривых определены константы сополимеризации, которые приведены в табл. 2.

Таким образом, имеется альтернативное объяснение, которое удовлетворительно описывает до сих пор полученные данные. Данные о сополимеризации, полученные при проведении реакции в присутствии изобутилата алюминия в массе и в растворе, указывают на то, что реакции роста цепи необратимы и относительно обоих мономеров имеют одинаковый порядок, так как нет зависимости состава сополимера от абсолютных концентраций мономеров [9].

### Выводы

1. Доказано, что при сополимеризации эпихлоргидрина с ацетонитрилом под действием эквимолярной смеси хлористого цинка и изопропилата алюминия компоненты этой смеси в основном действуют в отдельности.

2. Найдено, что в случае сополимеризации под действием хлористого цинка, изопропилата алюминия и изобутилата алюминия имеет место регулирование состава сополимера. Установлено, что полученные данные не являются следствием гетерогенности катализатора или мономолекулярной обратимости роста цепи с мономерным нитрилом.

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.
3. И. М. Колтгоф, Р. Белгер, В. А. Стенгер, Д. Ж. Матсуяма, Объемный анализ, Гос. науч.-тех. изд. хим. лит., 1961, стр. 501.
4. Органические реакции, сб. 2, Изд. иностр. лит., 1950, стр. 217.
5. Л. А. Бакало, Б. А. Кренцель, В. Д. Опенгеймер, А. В. Топчиев, Докл. АН СССР, 142, 347, 1962.
6. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. chem. Soc., 66, 1594, 1944.
7. R. M. Miller, C. C. Price, J. Polymer Sci., 34, 163, 1959.
8. А. А. Дургариан, Р. А. Аракелян, Высокомолек. соед., 8, 1321, 1966.
9. А. А. Дургариан, Высокомолек. соед., 8, 226, 1966.

---

#### REGULATION OF COPOLYMER COMPOSITION AT COPOLYMERIZATION OF EPICHLOROHYDRINE WITH ACETONITRILE WITH SOME CATALYSTS

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

#### Summary

It was studied the copolymer composition at epichlorohydrine and acetonitrile copolymerization with catalysts: zink chloride, aluminium isopolylate and isobutylate in mass and in the last case also in benzene solution. The copolymer composition was found to be practically independant on the monomers ratio. In equimolar mixture zink chloride and aluminium isopropylate acted independently. It was given the explanation of the facts.