

А. А. Дургарян и Р. М. Бегинян

Гетероцепная сополимеризация

II. Регулирующее влияние катализаторов сополимеризации на состав сополимера

Одним из основных вопросов каталитической сополимеризации является зависимость активности мономеров от природы катализатора и среды.

Закономерности каталитической сополимеризации виниловых мономеров (особенно стиролов) исследованы. В частности показано, что активность мономеров зависит в некоторых случаях от природы катализатора сополимеризации и среды [1]. Эти данные обобщены Тобольским и Будро [2] и объяснены различной степенью приближенности ионной пары растущей цепи к свободно-ионному состоянию. По О'Дрисколю [3], в случае мономеров с резко различными полярностями, истинная сополимеризация по анионному механизму не имеет места, и зависимость состава сополимера от состава исходной смеси подчиняется уравнению:

$$dM_1/dM_2 = k_1 \cdot k_{11}/k_2 \cdot k_{22} (M_1/M_2)^2$$

До сих пор исследованы в основном закономерности сополимеризации соединений, содержащих в реакционной группе только углеродные атомы, и у которых активность обуславливается структурой мономеров и влиянием заместителей.

Интересно было исследовать закономерности сополимеризации соединений, содержащих в реакционной группе гетероатомы. Ранее нами показано, что ацето- и бензонитрилы сополимеризуются с эпихлоргидрином [4]. Имея в виду вышеизложенное, мы исследовали зависимость активности этих мономеров от природы катализатора и среды. Целью настоящей работы является также подбор наиболее активного катализатора упомянутой сополимеризации.

Описание опытов и полученные результаты. Получение нитрилов, эпихлоргидрина и хлорного олова и их очистка описаны ранее [4]. В настоящей работе использованы хлористый алюминий марки „очищенный“ и безводный хлористый цинк марки „чистый“ без дальнейшей очистки. Этилат и изопропилат алюминия получены известным методом [5]. Очистка растворителей: гептан промывали серной кислотой, раствором соды, а затем водой; сушили хлористым кальцием и перегоняли над пятиокисью фосфора; четыреххлористый углерод очищали согласно прописи [6]. Нитробензол марки „чистый“ после сушки перегнан в вакууме над фосфорным ангидридом. Сополимеризацию проводили в ампулах. В ампулы сперва вносили катализатор, а затем, после охлаждения сухим льдом, прибавляли смесь мономеров. Обработку реакционной смеси производили ранее описанным способом [4]. В случае использования в качестве катализаторов алкоголятов алюминия для разложения последних прибавляли 6 молей воды на моль алкоголята.

Данные о зависимости скорости сополимеризации (% превращения), состава и предельного числа вязкости сополимеров от катализаторов при эквимольных соотношениях исходных мономеров приве-

дены в таблицах 1 и 2. Реакции проведены при 70°C, продолжительность реакции 13 часов, количество катализатора, рассчитанное на взятое количество мономеров, 5 мол. %. Как видно из таблицы 1,

Таблица 1

Влияние катализатора на сополимеризацию эпихлоргидрина
и ацетонитрила

Катализатор	Молярное соотноше- ние компо- нентов	Выход со- полимера в %	Анализ сополи- мера в %		Предель- ное число вязкости в мл/г
			Cl	N	
Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃		67,5	35,9	2,40	—
Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃ , AlCl ₃	1:1	62,8	—	2,22	—
Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃ , AlCl ₃	2:1	62,9	36,90	—	2,9
Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃ , AlCl ₃	1:2	62,5	—	2,94	—
AlCl ₃		61,7	36,75	2,28	—
SnCl ₄		60,0	34,67	3,70	—
SnCl ₄ , Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃	2:1	55,4	—	3,38	—
AlCl ₃ , Al (OC ₂ H ₅) ₃	1:1	51,1	—	3,35	3,4
AlCl ₃ , Al (OC ₂ H ₅) ₃	1:2	44,7	37,14	—	—
ZnCl ₂ , Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃	1:2	42,7	36,45	—	3,0
AlCl ₃ , Al (OC ₂ H ₅) ₃	2:1	38,8	—	2,75	2,3
SnCl ₄ , Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃	1:2	32,2	34,67	—	—
SnCl ₄ , Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃	1:1	30,6	33,9	4,11	—
ZnCl ₂		22,3	35,7	2,77	2,8
ZnCl ₂ , Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃	1:1	21,3	36,61	—	—
ZnCl ₂ , Al (O изо-C ₃ H ₇) ₃	2:1	17,4	—	3,80	—
ZnCl ₂ , Al (OC ₂ H ₅) ₃	1:2	16,5	—	—	—
ZnCl ₂ , Al (OC ₂ H ₅) ₃	1:1	11,7	—	2,61	—
ZnCl ₂ , Al (OC ₂ H ₅) ₃	2:1	9,5	35,5	—	—
Al (OC ₂ H ₅) ₃		2,1	—	3,14	—

самым активным катализатором сополимеризации ацетонитрила с эпихлоргидрином является изопропилат алюминия, а самым пассивным — этилат алюминия. Конечно, эти данные применимы только к данным конкретным условиям (время и количество катализатора). Следует отметить, что если в случае полимеризации окиси этилена пара Al (O изо-C₃H₇)₃, ZnCl₂ является очень активным катализатором [7], в нашем случае имеет место обратное явление. Состав сополимера (см. табл. 1, 2) зависит от катализатора.

В случае сополимеризации ацетонитрила с эпихлоргидрином содержание ацетонитрила в сополимере изменяется от 8 до 24 мол. %. Молекулярные веса полученных сополимеров низкие (предельные числа вязкости определены при 30° в спиртовом растворе). Нами исследовано также влияние гелтана, четыреххлористого углерода и нитробензола на скорость сополимеризации и на состав и молекулярный

вес сополимера. В гептане мономеры не растворимы. Следовательно, реакция близка к полимеризации в массе, а разница между CCl_4 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ мала в смысле их влияния на сополимеризацию эпихлоргидрина с нитрилами при данных концентрациях.

Таблица 2
Влияние катализаторов на сополимеризацию эпихлоргидрина и бензонитрила

Катализаторы	Молярные соотношения катализаторов	Выход сополимера в %	Анализ сополимера в %		Предельное число вязкости в мл/г
			Cl	N	
$\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{AlCl}_3$	1:2	48,3	35,89	—	—
$\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{AlCl}_3$	1:1	43,9	35,62	1,82	—
$\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3$		35,1	21,85	—	2,2
$\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{ZnCl}_2$	1:2	9,7	29,35	3,00	3,0
$\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{ZnCl}_2$	2:1	9,2	30,10	—	6,0

С целью получения более подробных данных о влиянии природы катализаторов на состав сополимера исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси под действием эквимольных смесей катализаторов. В качестве последних использованы изопропилат алюминия с хлористым цинком и с хлористым алюминием. Данные приведены на рисунках 1 и 2.

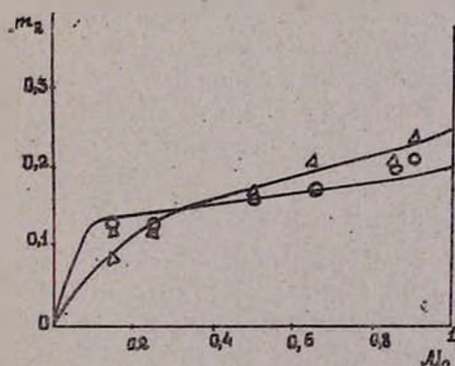


Рис. 1. Зависимость состава сополимера эпихлоргидрина и ацетонитрила (M_2) от состава исходной смеси.

Δ — $\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{AlCl}_3$
 $\circ$ — $\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{ZnCl}_2$

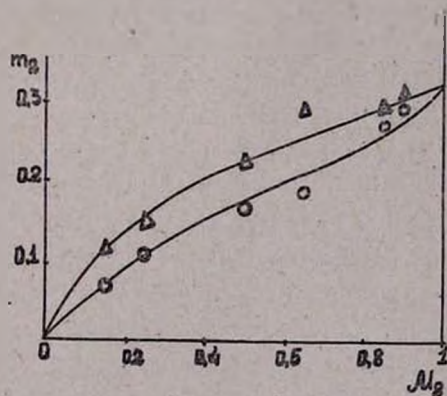


Рис. 2. Зависимость состава сополимера эпихлоргидрина и бензонитрила (M_2) от состава исходной смеси.

$\circ$ — $\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{ZnCl}_2$
 Δ — $\text{Al}(\text{O-изо-C}_3\text{H}_7)_3, \text{AlCH}_3$

Обсуждение результатов

Как видно из рисунков 1 и 2, состав сополимера мало изменяется в зависимости от состава исходной смеси, и эта зависимость не подчиняется обычному уравнению состава сополимера. Так как в

Таблица 3

Влияние среды на сополимеризацию эквимольных смесей
эпихлоргидрина и нитрилов при 70° (катализатор SnCl_4 в количестве
2 мол. %, продолжительность 13 часов)

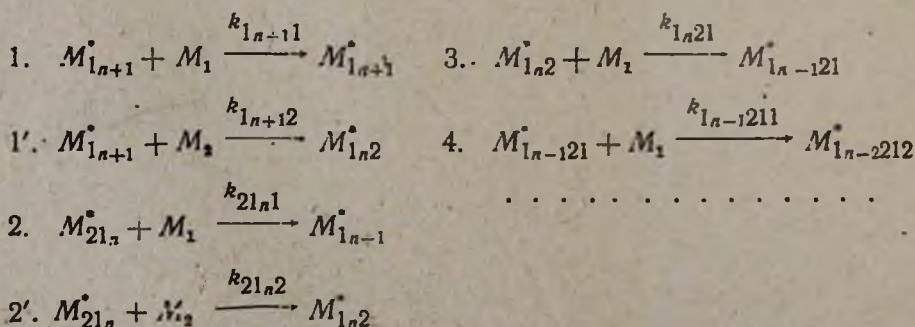
Растворитель	Выход	Анализ Cl в %	Предельное число вяз- кости в мПа·с
Ацетонитрил и эпихлоргидрин*			
гептан	61,7	36,98	3,9
четырехлористый углерод	47,1	35,35	3,0
нитробензол	51,1	35,65	3,3
Бензонитрил и эпихлоргидрин**			
гептан	32,7	32,46	—
четырехлористый углерод	26,6	27,50	3,1
нитробензол	25,0	26,67	—

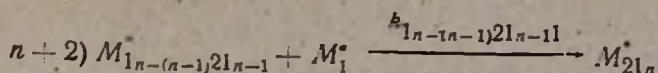
* Использовано 7 мл растворителя на 0,05 моля ацетонитрила.

** 12 мл растворителя на 0,062 моля бензонитрила.

случае катализатора SnCl_4 зависимость подчиняется обычному уравнению состава сополимера [8], следовательно такое изменение происходит благодаря влиянию катализаторов. Эти данные показывают, что в указанных случаях имеет место регулирование состава сополимера катализаторами. Идеально регулирующий катализатор мог бы удерживать состав сополимера постоянным, т. е. независимо от состава исходной смеси, мономеры чередовались бы определенным образом.

Для количественной характеристики наблюдаемого явления, согласно полученным данным, предположено, что молекулы нитрилов (M_2) не присоединяются к собственным ионам, а также в некоторых случаях к концу цепи с единицей эпихлоргидрина (M_1^*), которой предшествует единица нитрила, т. е. непосредственно ($M_2M_1^*$) или через некоторое число остатков эпихлоргидрина ($M_2M_{1n}^*$). Согласно вышесказанному, для вывода общего уравнения состава сополимера приняты следующие реакции роста цепи: (противоион, который оказывает влияние на активность концевой группы, не приведен):





где n — количество звеньев мономера M_1 в конце растущей цепи, а индекс у M^* — строение концевой группы.

Если имеет место стационарное состояние до обрыва роста молекулярной цепи и происходит неоднократное превращение вышеприведенных ионов, тогда скорости всех реакций присоединения мономера M_1 после реакции (2) будут равны, следовательно, скорость расхода мономера M_1 будет равна:

$$I - dM_1/dt = K_{1n+1} [M_{1n+1}^*] [M_1] + K_{21n1} [M_{21n}^*] [M_1] + nK_{1n21} [M_{1n2}^*] [M_1]$$

а скорость расхода мономера M_2

$$II - dM_2/dt = K_{1n+12} [M_{1n+1}^*] [M_2] + K_{21n2} [M_{21n}^*] [M_2]$$

Используя следующие соотношения стационарного состояния реакции

$$K_{21n1} [M_{21n}^*] [M_1] = K_{1n+12} [M_{1n+1}^*] [M_2]$$

и уравнения (I) и (II), получим

$$K_{1n+12} [M_{1n+1}^*] [M_2] + K_{21n2} [M_{21n}^*] [M_2] = K_{1n21} [M_{1n2}^*] [M_2]$$

$$III - dM_1/dM_2 = n + r_1' [M_1]/[M_2] \cdot \{r_1 [M_1] + [M_2]\} / \{r_1' [M_1] + [M_2]\}$$

где

$$r_1 = K_{1n+11}/K_{1n+12} \quad K_1 = K_{21n1}/K_{21n2}$$

В случае, когда $n = 1$, выведенное нами уравнение совпадает с известным уравнением [9].

Для решения приведенного уравнения значения n подбирались согласно экспериментальным данным; для данного значения, пользуясь уравнением (III) (в видоизмененном виде и для малых процентов превращений)

$$m_1/m_2 - (n + 1) + (m_1/m_2 - n) M_2/M_1 r_1' = M_1/M_2 \cdot r_1$$

определены r_1 и r_1' графическим способом — методом пересечения прямых. Данные приведены в таблице 4.

Таблица 4

Экспериментально найденные значения n , r_1 и r_1'

Мономер, сополимеризованный с эпинхлоргидрином	Катализатор сополимеризации	n	r_1'	r_1
ацетонитрил	Al (О изо- C_3H_7) ₃ , ZnCl ₂	4	5	0,3
•	Al (О изо- C_3H_7) ₃ , AlCl ₃	3	5	1,0
бензонитрил	Al (О изо- C_3H_7) ₃ , ZnCl ₂	2	2,5	0,9
•	Al (О изо- C_3H_7) ₃ , AlCl ₃	2	10,0	1,8

Зависимость m_2 от M_2 , рассчитанная по значениям n , r_1 и r_1' , приведена на рисунках 1 и 2 и сопоставлена с экспериментальными данными (точки и треугольники). Совпадения удовлетворительны.

При очень высоких молярных долях нитрилов можно ожидать отклонения теоретических кривых от экспериментальных данных, ибо очень вероятно, что все остальные константы скоростей присоединения нитрилов к концу цепи, по всей вероятности, малы, но не равны нулю, как принято нами.

В ы в о д ы

Исследовано влияние катализаторов и растворителей на состав и молекулярные веса сополимеров эпихлоргидрина с ацето- и бензонитрилами и на скорость сополимеризации эквивалентных смесей этих мономеров.

При сополимеризации эпихлоргидрина с ацето- и бензонитрилами под действием смесей катализаторов изопропилата алюминия с хлористым цинком и хлористым алюминием зависимость состава сополимера от состава исходной смеси не подчиняется обычному уравнению сополимеризации и происходит регулирование состава сополимера этими катализаторами.

Выведено уравнение состава сополимера, которое удовлетворяет полученным экспериментальным данным.

Ереванский государственный университет

Проблемная лаборатория кинетики

полимеризационных процессов

Поступило 28 XI 1963

Ս. Հ. Դուրգարյան և Ռ. Մ. Բեգինյան

ՀԵՏԵՐՈՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

II. Հոմատեղ պոլիմերացման կատալիզատորների կարգավորիչ ազդեցությունը համատեղ պոլիմերի բաղադրության վրա

Ա մ փ ո փ ո ս մ

Ուսումնասիրված է ալլումինիումի իզոպրոպիլատի, էթիլատի ու քլորիդի, ցինկի քլորիդի, անագի տետրաքլորիդի և նրանց խառնուրդների կատալիտիկ ազդեցությունը էպիքլորհիդրինի, ացետառնիտրիլի ու բենզառնիտրիլի համատեղ պոլիմերների բաղադրության վրա և ալդ մոնոմերների էկվիմոլալին խառնուրդների համատեղ պոլիմերացման արագության վրա:

Դրանված է, որ համատեղ պոլիմերացման ռեակցիաներն ամենից ավելի արագ տեղի են ունենում ալլումինիումի իզոպրոպիլատի և ամենից դանդաղ՝ ալլումինիումի էթիլատի ազդեցության տակ: Դրանված է, որ էպիքլորհիդրինն ացետա- և բենզառնիտրիլների հետ համատեղ պոլիմերացնելիս ալլումինիումի իզոպրոպիլատի էկվիմոլալին խառնուրդի ազդեցության տակ ցինկի քլորիդի ու ալլումինիումի քլորիդի հետ համատեղ պոլիմերների բաղադրությունը կախված ելալին խառնուրդի բաղադրությունից, քիչ է փոխվում համեմատած նույն ռեակցիան անագի քլորիդի ազդեցության տակ կատարվածի հետ: Արտածված է բանաձև, որը բավարար ձևով նկարագրում է մեր ստացած տվյալները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *C. G. Overberger, V. G. Kamath, J. Am. Chem. Soc. 81, 2910 (1959); C. G. Overberger, R. J. Ehrig, D. Tanner, J. Am. Chem. Soc. 76, 772 (1954); R. E. Florin, J. Am. Chem. Soc. 73, 4468 (1952); Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Гантмахер, С. С. Меоведов, ДАН СССР 139, 899 (1961); Л. С. Бреслер, Б. А. Долгоплоск, М. Ф. Кочеткова, Е. Н. Кропачева, там же 144, 347 (1962).*
2. *A. V. Tobolsky, R. J. Boudreau, J. Polymer. Sci. 51, 53 (1961).*
3. *K. F. O'Driscoll, J. Polymer. Sci. 57, 721 (1962).*
4. *А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Высокомолекуляр. соед. 5, 28 (1963).*
5. *Органические реакции 2. ИЛ, Москва, 1950, 217.*
6. *Препаративная органическая химия. ГНТИ, Москва, 1959, 161.*
7. *M. Osgan, Ch. C. Price, J. Polymer. Sci. 34, 153 (1959).*
8. *F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944).*
9. *G. E. Ham, J. Polymer. Sci. 54, 1 (1961).*