

ГЕТЕРОЦЕПНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

IX. ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СОКАТАЛИЗАТОРОВ НА СКОРОСТЬ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА С АЦЕТОНИТРИЛОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗОБУТИЛАТА АЛЮМИНИЯ

А. А. ДУРГАРЯН и Р. М. БЕГИНЯН

Исследовано влияние CO_2 , H_2O , *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OSnCH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, CH_3COSi на кинетику сополимеризации эпихлоргидрина с ацетонитрилом и на полимеризацию эпихлоргидрина под действием изобутилата алюминия.

Найдево, что все вышеприведенные соединения, кроме *изо*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, в количестве от 0,5 до 1 моля на моль катализатора уменьшают индукционный период, в основном увеличивая начальную скорость реакции. Изобутиловый спирт при концентрации больше 0,6 моля на моль катализатора увеличивает индукционный период и скорость сополимеризации. Катализатор, гидролизованный водой (0,5 моля на моль катализатора), весьма мало активен. Обсуждается механизм влияния этих веществ на скорость реакции.

Алкоголяты алюминия являются катализаторами монокомпонентных систем стереоспецифической полимеризации.

Как таковые они привлекли внимание многих исследователей. Исследована полимеризация многих мономеров под действием этих катализаторов. Исследована также кинетика полимеризации окиси этилена [1], окиси пропилена [2], фенилглицидилового эфира [3] под действием алкоголятов алюминия и влияние воды на кинетику полимеризации [1]. До сих пор считается, что полимеризация под действием алкоголятов алюминия протекает по координационно-анионному механизму, но вопрос о механизме реакции еще не решен окончательно [4].

В связи с тем, что изопропилат и изобутилат алюминия (ИБА) по их влиянию на общую закономерность зависимости состава сополимера от состава исходной смеси очень близки к катализаторам SnCl_4 , ZnCl_2 , AlCl_3 при сополимеризации эпоксидов с нитрилами [5, 6], возникает вопрос о механизме сополимеризации под действием алкоголятов алюминия. С целью выяснения этого вопроса нами исследовано влияние некоторых сокатализаторов катионной полимеризации на кинетику сополимеризации под действием ИБА. Исследовано влияние газообразного CO_2 на скорость сополимеризации и на состав сополимера в бензоле (во всех случаях скорость сополимеризации без указания мономеров и катализаторов относится к сополимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ) с ацетонитрилом (АЦН) в присутствии изобутилата алюминия). Эти данные приведены в таблице 1. Они показывают, что в атмосфере CO_2 выход сополимера больше, чем в атмосфере N_2 и что практически CO_2 не влияет на состав сополимера. Данные таблицы 2 показывают, что хемосорби-

рованный CO_2 также увеличивает процент превращения в растворе бензола. С целью получения более подробных данных исследовано влияние хемосорбированной CO_2 на скорость сополимеризации в массе дилатометрическим методом. Полученные данные приведены на рисунках 1 и 2.

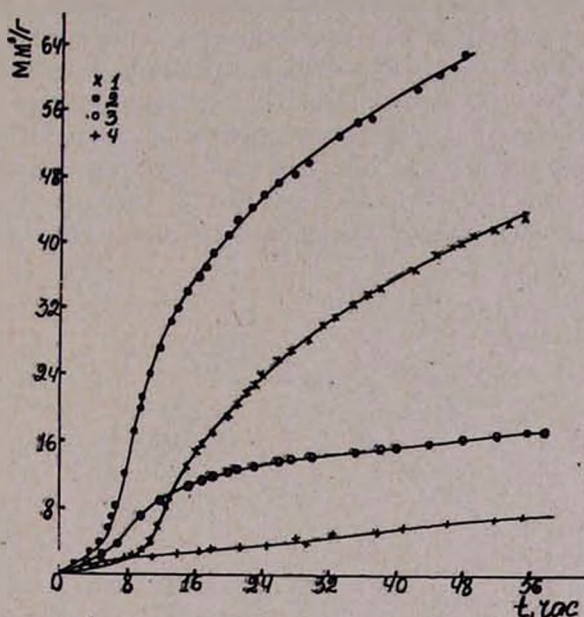


Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации эквимолярной смеси ЭХГ и АЦН под действием 1,5 мол. % ИБА (катализатор оставлен в эксикаторе 10 дней после перегонки) [при 70° в массе и влияния сокатализаторов: 1 — без сокатализатора; 2 — CO_2 ; 3 — гидролизированный (0,5 моля воды на моль ИБА); 4 — гидролизированный катализатор (3) + CO_2 .

Данные рисунков 1 и 2 показывают, что, а) во всех случаях реакция имеет индукционный период; б) углекислый газ уменьшает индукционный период и увеличивает скорость полимеризации; в) чем больше оставляется ИБА в эксикаторе с серной кислотой, тем меньше индукционный период реакции; г) гидролизированный водой и высушенный катализатор мало активен; д) обработка гидролизованного катализатора углекислым газом дезактивирует катализатор. Прибавление воды к смеси мономеров, наоборот, активирует его в начальный период реакции [7]. Углекислый газ уменьшает индукционный период также при гомополимеризации ЭХГ (рис. 3). В одной серии опытов исследовано влияние *n*-пропилхлорметилового эфира, хлористого ацетила, уксусного ангидрида на кинетику сополимеризации ЭХГ с АЦН (рис. 4). В этом случае мономеры и сокатализаторы перегнаны за день до опыта. Как показывают данные рисунка 4, все приведенные сокатализаторы уменьшают индукционный период, мало изменяют скорость реакции, кроме уксусно-

го ангидрида, в случае которого начальная скорость больше, но через 10 часов скорость сильно замедляется. По сокращению индукционного периода сокатализаторы располагаются так: $\text{CH}_3\text{COCl} > \text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl} > (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Опыты, имевшие целью выяснение влияния предварительного нагревания сокатализатора с катализатором в присутствии и отсутствии нитрила на кинетику сополимеризации, проведены следующим образом. В одном случае чистый катализатор, в другом — смесь катализатора, сокатализатора и нитрила, в третьем — смесь катализатора и сокатализатора в дилатометрах, закрытых притертыми пробками, выдерживали в термостате при 70°C в течение 4 часов. Далее эксперимент проводился описанным образом (рис. 5). В данном случае *n*-пропилхлорметиловый эфир более активен как сокатализатор, чем хлористый бензил.

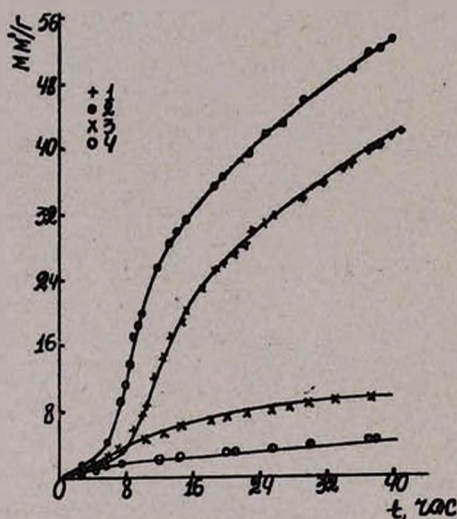


Рис. 2. Кинетические кривые сополимеризации эквимольной смеси ЭХГ и АЦН. Использованы катализаторы рисунка 1, но оставлены в колбах с притертыми пробками в эксикаторе еще 4 дня.

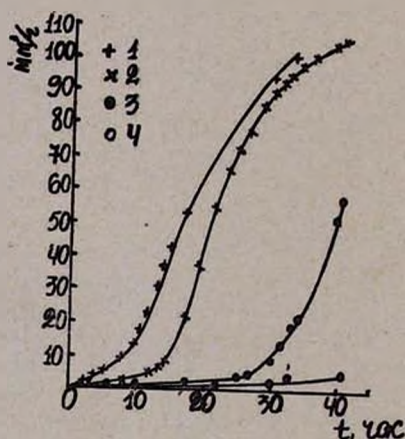


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ЭХГ под действием 1,5 мол-% ИБА (свежеперегнанный) при 70° . в массе в, присутствии сокатализаторов: 1 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl}$ (в молях ИБА : $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl} = 1:0,5$); 2 — CO_2 ; 3 — без сокатализатора; 4 — $\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (в молях ИБА : $\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{OH} = 1:0,5$).

Пропилхлорметиловый эфир сильно сокращает индукционный период и увеличивает скорость реакции; хлористый бензил почти не изменяет индукционный период, но немного увеличивает скорость реакции. Присутствие нитрила при предварительном нагревании очень мало влияет на кинетику сополимеризации. Сопоставление данных рисунков 4 и 5 показывает, что предварительное нагревание увеличивает скорость реакции. Данные рисунка 3 показывают, что пропилхлорметиловый эфир сильно уменьшает индукционный период и в случае гомополимеризации

ЭХГ. Исследовано также влияние разных количеств изобутилового спирта на кинетику сополимеризации. Изобутиловый спирт в количестве 0,5 моля на моль катализатора немного уменьшает индукционный период и увеличивает скорость сополимеризации, при эквимольном соотношении увеличивает и индукционный период, и скорость сополимеризации [7]. Предварительное нагревание катализатора вместе с сокатализатором увеличивает начальную скорость сополимеризации, мало изменяя индукционный период, а присутствие АЦН мало влияет на скорость реакции, немного изменяя индукционный период (рис. 6). Изобутиловый спирт сильно увеличивает индукционный период гомополимеризации ЭХГ (рис. 3).

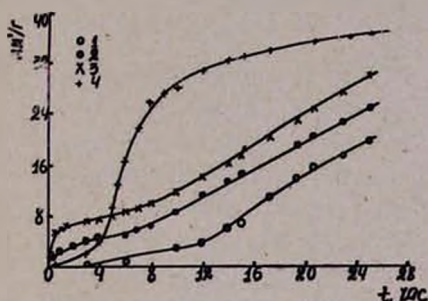


Рис. 4. Кинетические кривые сополимеризации эквимольной смеси ЭХГ и АЦН под действием 1,5 мол. % ИБА, при 70° в массе в присутствии сокатализаторов (эквимольное соотношение ИБА и сокатализатора): 1 — чистый; 2 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl}$; 3 — CH_3COCl ; 4 — $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Мономеры и сокатализаторы перегнаны на день раньше опыта и оставлены в эксикаторе в колбах с притертыми пробками.

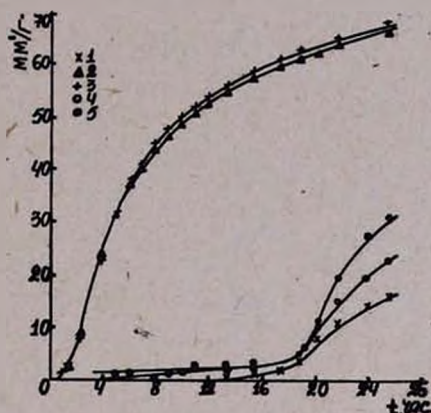
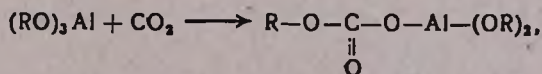
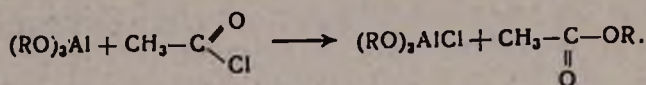


Рис. 5. Влияние сокатализаторов и АЦН на кинетику сополимеризации эквимольной смеси ЭХГ и АЦН (эквимольное соотношение катализатора, сокатализатора и АЦН). Смесь катализатора, сокатализатора и АЦН оставлена на ночь в дилатометрах, закрытых притертыми пробками, потом нагрета 4 часа при 70°, после чего охлаждена и прибавлена мономерная смесь: 1 — без сокатализатора; 2 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl}$, CH_3CN ; 3 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl}$; 4 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, CH_3CN ; 5 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$.

Приведенные соединения могут повлиять на кинетику сополимеризации, в основном, следующим образом. а) Эти соединения (кроме изобутилового спирта) реагируют с ИБА, превращая его в новые координационно-ненасыщенные соединения, которые могут функционировать, как активные катализаторы. Так, например, согласно Тищенко [8], алкоголяты алюминия реагируют с CO_2 следующим образом:



хлористый ацетил реагирует так [9]:



б) Возможно, что приведенные соединения, реагируя с ИБА, способствуют превращению координационно-насыщенного соединения алюминия в циклических мерах (ди-, три- и др.) [10, 11] в координационно свободный алкоголь (разрушение стабильного димера и других мер),

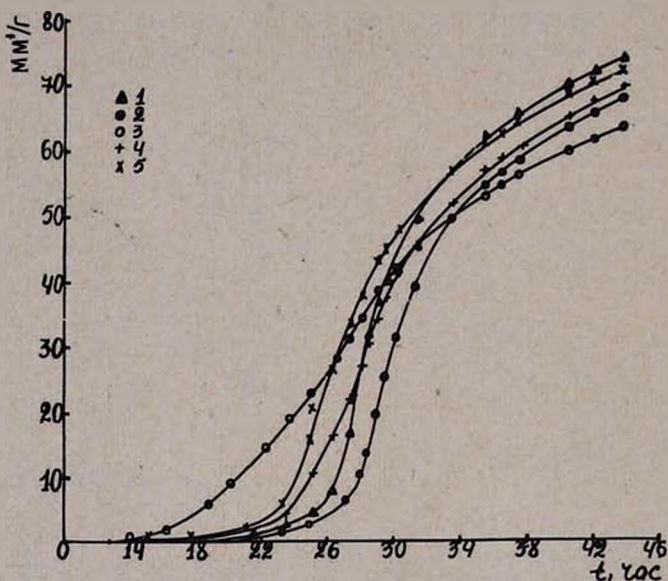


Рис. 6. Влияние изобутилового спирта, АЦН и их предварительного нагревания с ИБА на кинетику сополимеризации эквимольной смеси ЭХГ и АЦН под действием 1,5 мол. % ИБА при 70° в массе (эквимольное соотношение ИБА, *изо*-C₄H₉ОН и АЦН): 1 — *изо*-C₄H₉ОН, CH₃CN; 2 — *изо*-C₄H₉ОН; 3 — без сокатализатора; 4 — *изо*-C₄H₉ОН, 5 — *изо*-C₄H₉ОН, CH₃CN. В случае 1, 2 и 3 смесь ИБА, *изо*-C₄H₉ОН и АЦН нагрета 6 часов при 70°, а в случае 4 и 5 оставлена 6 часов при комнатной температуре до прибавления мономеров.

который в момент образования и является активным катализатором. в) Возможно, что использованные нами соединения функционируют в качестве сокатализаторов катионной полимеризации, подобно тому, как функционируют с катализаторами Фриделя-Крафтса.

Изобутиловый спирт не реагирует с ИБА, следовательно, предположения а) и б) для него исключаются. Вода в качестве гидролизующего агента сильно уменьшает скорость сополимеризации (а), а в смеси мономеров увеличивает ее (в). Следовательно, катализ реакции сополимеризации стабильными координационно-ненасыщенными продуктами, образующимися при реакции ИБА с сокатализаторами, минимум в двух случаях: изобутиловый спирт и вода [7], не имеет места. Катализ полу-

ченными продуктами не может быть общим и основным для всех исследованных веществ. Нам кажется более вероятным одновременное протекание процесса в двух направлениях б), в) и а), в) и их совместное влияние на скорость сополимеризации. Так, например, влияние CO_2 можно объяснить тем, что он ускоряет процесс разрушением стабильного п-мера или образованием нового соединения. Вода дезактивирует катализатор посредством гидролиза, но активирует его как сокатализатор (в), возможно, также путем разрушения стабильных п-меров (б). Изобутиловый спирт действует в основном только как сокатализатор (в). Уксусный ангидрид, хлористый ацетил, *n*-пропилхлорметиловый эфир, хлористый бензил могут активировать катализатор приведенными тремя способами, но по известным нам данным нет возможности решить вопрос о том, какой из этих способов более сильно влияет и в каком направлении на скорость и индукционный период реакции.

Экспериментальная часть

Очистка мономеров, бензола и приготовление ИБА см. [5]. Использован катализатор после двухкратной перегонки. Изобутиловый спирт марки «чда» высушен ИБА и перегнан. Уксусный ангидрид марки «чда» использован без перегонки, хлористый ацетил и *n*-пропилхлорметиловый эфир перегнаны. Хлористый бензил марки «ч» перегнан в вакууме и использована средняя фракция. Опыты в ампулах и дилатометрах проведены уже описанным нами способом [5], с той разницей, что используются свежеперегнанные реагенты.

Катализатор помещался в ампулы и к нему прибавлялась смесь мономеров, сокатализатора и растворителя (если опыт проводился в растворе и в присутствии сокатализатора), после чего ампулы заполнялись азотом. Приведенные в таблице 1 опыты проведены по описанию [5],

Таблица 1

Влияние газообразного CO_2 на процент превращения и на состав сополимера при сополимеризации ЭХГ с АЦН под действием изобутилата алюминия (в бензоле при 70° в ампулах)

Концентрация мономеров в бензоле, моль/л		Молярная доля АЦН в исходной мономерной смеси	Кол-во ИБА в молях на 100 мол. мономеров	Время протекания реакции, часы	Содержание азота в сополимере, %	Профиль, тронан под давлением	Процент превращения
ЭХГ	АЦН						
1,45	4,23	0,745	2,0	108	2,27—2,27	CO_2	42,9
1,36	4,20	0,755	2,0	132	2,08—2,18	N_2	26,0
0,86	5,48	0,864	2,0	108	3,07—3,08	CO_2	27,0
0,89	5,34	0,857	2,0	102	3,72—3,87	CO_2	26,0
0,91	5,25	0,851	2,0	144	3,66—3,92	N_2	21,2
2,91	1,28	0,305	2,0	96	1,64—1,63	N_2	23,7
2,98	1,37	0,315	2,61	54	—	CO_2	48,0
2,98	1,37	0,315	2,61	54	—	N_2	23,7

но растворы в некоторых опытах профильтрованы под давлением CO_2 (из сухого льда), высушенного силикагелем. Изменение объема в дилатометрах измерялось катетометром.

Приготовление катализатора с хемосорбированным CO_2 . Углекислый газ пропускался через измельченный катализатор, защищенный от влаги трубкой, заполненной силикагелем.

Гидролиз ИБА. В колбу помещался бензольный раствор ИБА и к нему прибавлялся ацетоновый раствор воды (на один моль ИБА брались 0,5 моля воды). Раствор оставлялся в эксикаторе в течение дня, после чего растворители удалялись в вакууме.

Таблица 2

Влияние хемосорбированного изобутилатом алюминия CO_2 на процент превращения при сополимеризации ЭХГ с АЦН (в бензоле, при 70° , в ампулах, катализатор: 2 моля на 100 молей мономеров)

Концентрация мономеров в бензоле, моль/л		Молярная доля АЦН в исходной мономерной смеси	Количество хемосорбированного CO_2 в молях на моль катализатора	Время протекания реакции, часы	Процент превращения
ЭХГ	АЦН				
2,58	2,58	0,5	—	30	—
2,58	2,58	0,5	0,32	30	19,2
2,58	2,58	0,5	0,48	30	21,5
2,58	2,58	0,5	0,32	48	22,4
2,58	2,58	0,5	0,48	48	42,7
2,56	2,57	0,501	—	18	0
2,56	2,57	0,501	0,28	18	1,42
2,56	2,57	0,501	—	30	1,06
2,56	2,57	0,501	0,28	30	6,73
2,56	2,57	0,501	—	66	9,46
2,56	2,57	0,501	0,28	66	13,07

Приготовление гидролизованного ИБА с хемосорбированным CO_2 . Углекислый газ пропускался через измельченный, заранее частично гидролизованный катализатор, защищенный от влаги трубкой, заполненной силикагелем. Опыты, соответствующие кривым каждого рисунка, проведены одновременно.

Ереванский государственный университет

Поступило 25 III 1967

ՀԵՏԵՐՈՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՀԱՄԱՏՆՆԵՐ ԳՈՒԼԻՄԵՐՈՒՄ

Ճ. ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՄԱՏՆՆԵՐ ԿԱՏԱԽԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱՆՈՒՄԻՆՈՒՄԻ ԻՉՈՐՈՒՑԻՄԱՆՈՎ ԷՊԻՔՈՐԶԻՐԻՆԻ ԵՎ ԱՑԵՏՈՆԻՏՐԻԼԻ
ՀԱՄԱՏՆՆԵՐ ԳՈՒԼԻՄԵՐՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԴԱՐՅԱՆ և Բ. Մ. ԲԵԴԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է ածխաթթվական գազի, ջրի, իզոբուտիլ սպիրտի, ն-պրոպիլբրոմիդի, բենզիլի բրոմիդի, ացետիլի բրոմիդի և քացախաթթվի անհիդրիդի ազդեցությունը էպիբրոհիդրինի և ացետոնիտրիլի էկվիմոլային խառնուրդի համատեղ պոլիմերման կինետիկայի վրա, ալյումինիումի իզոբուտիլատի ազդեցությամբ, 70°-ում, հիմնականում մասսայում: Ուսումնասիրվել է ածխաթթվական գազի, իզոբուտիլսպիրտի և ն-պրոպիլբրոմիդի ազդեցությունը էպիբրոհիդրինի պոլիմերիզացիայի կինետիկայի վրա:

Ածխաթթվական գազը, ջուրը, ն-պրոպիլբրոմիդի, ացետիլի բրոմիդը, քացախաթթվի անհիդրիդը փոքրացնում են ռեակցիայի ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը: Իզոբուտիլ սպիրտը, երբ կատալիզատորի և իզոբուտիլ սպիրտի մոլային հարաբերությունը հավասար է 1:0,5 մի քիչ փոքրացնում է ռեակցիայի ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը և մեծացնում արագությունը, իսկ 1:1 մոլային հարաբերության ժամանակ մեծացնում է ռեակցիայի ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը և արագությունը: Հիդրոլիզված կատալիզատորի (կատալիզատորի մեկ մոլին 0,5 մոլ ջուր) ակտիվությունը ցածր է: Ալյումինիումի իզոբուտիլատի հետ իզոբուտիլ սպիրտի նախնական տաքացումն ավելացնում է համատեղ պոլիմերացման արագությունը: Խեմոսորբված ածխաթթվական գազը, ն-պրոպիլբրոմիդի, ացետիլի բրոմիդի կրճատում են էպիբրոհիդրինի պոլիմերացման ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը և ավելացնում արագությունը: Իզոբուտիլ սպիրտը (1:1) խիստ ավելացնում է ռեակցիայի ինդուկցիոն ժամանակամիջոցը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Y. Ishii, Y. Yamashita, S. Sumi, Kobunshi Kagaku, 20, 403 (1963).
2. M. Hayashi, Y. Yamashita, Y. Ishii, C. A., 61, 3201 (1964); Kogyo Kagaku Zasshi, 66, 1489 (1963).
3. М. Ф. Сорокин, А. С. Михайлова, Высокомол. соед., 6, 677 (1964).
4. Дж. Фурукова, Т. Саегуса. «Полимеризация альдегидов и оксидов». Изд. Мир, Москва, 1965, стр. 254.
5. А. А. Дугарян, Р. М. Бегинян, Высокомол. соед., 8, 1926 (1966).
6. А. А. Дугарян, Р. М. Аракелян, Высокомол. соед., 8, 1321 (1966).
7. А. А. Дугарян, Р. М. Бегинян, Высокомол. соед. (в печати).
8. В. Тищенко, ЖРФХО, 31, 784 (1900).
9. R. K. Mehrotra, J. Indian. Chem. Soc., 39, 237 (1962), [C. A., 56, 1534 (1962)].
10. J. J. Chinar, Jr. D. Whittaker, V. P. Fernandez, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2318 (1963).
11. R. C. Mehrotra, J. Indian Chem. Soc., 30, 585 (1953).