

ВЛИЯНИЕ СОКАТАЛИЗАТОРОВ НА СОСТАВ СОПОЛИМЕРА
 ЭПИХЛОРИДРИНА С АЦЕТОНИТРИЛОМ, ПОЛУЧЕННОГО
 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗОБУТИЛАТА АЛЮМИНИЯ

А. А. ДУРГАРЯН и Р. М. БЕГИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 14 V 1969

Исследование влияния сокатализаторов (воды, *n*-пропилхлорметилового эфира, изобутилового спирта, уксусного ангидрида, хлористого ацетила) на состав сополимера эпихлоргидрина с ацетонитрилом, полученного под действием изобутилата алюминия, показало, что оно находится почти в пределах ошибок опыта.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 3.

Влияние посторонних веществ, присутствующих в малых количествах, в том числе и сокатализаторов, на состав сополимеров почти не исследовано. Согласно данным канадских исследователей [1], пропандиол-1,2, пропандиол-1,3 и бутандиол-1,4 очень мало влияют на состав сополимера тетрагидрофурана с окисью пропилена, полученного под действием эфирата фтористого бора. Присутствующие в реакционной смеси сокатализаторы могут влиять на состав сополимера путем образования нового противоиона при катионной сополимеризации.

Нами исследовано влияние воды, *n*-пропилхлорметилового эфира, изобутилового спирта, уксусного ангидрида и хлористого ацетила на состав сополимера эпихлоргидрина и ацетонитрила, полученного под действием изобутилата алюминия.

Эти исследования были интересны и тем, что некоторые из указанных веществ (хлористый ацетил, вода, уксусный ангидрид, пропилхлорметиловый эфир) могут реагировать с изобутилатами алюминия с образованием новых алюминиевых соединений [2], которые могли бы иметь каталитическую активность.

Реакции проведены при 70° под действием 1,5 мол. % изобутилата алюминия и 0,75 мол. % сокатализатора, из расчета на сумму мономеров. Полученные данные приведены в таблице. Количество нитрила в сополимере определено микроанализом азота по методу Дюма и ацидиметрическим титрованием в неводной среде [3] продукта омыления сополимера.

Согласно уравнению реакции омыления сополимера едким кали, получается равное количество амина и ацетата калия:



Таблица

Влияние сокатализаторов на состав сополимера, полученного при сополимеризации ЭХГ с АЦН под действием изобутилата алюминия при 70°

Сокатализатор	Глубина полимеризации, %	% N в сополимере (метод Дюма)	Мол. % АЦН в сополимере	
			по % N	по данным ацидиметрического титрования
—	—	—	8	—
H ₂ O	22,5	1,07—1,16	7	—
n-C ₃ H ₇ -OCH ₂ Cl	33,0	0,9—0,9	5	4,0
изо-C ₄ H ₉ OH	22,0	1,44—1,41	8	6,0
(CH ₃ CO) ₂ O	31,5	1,42—1,35	8	4,0
(CH ₃ CO) ₂ O	36,5	—	—	3,5
CH ₃ COSCl	20,7	1,19--1,17	7	6,0
CH ₃ COSCl	40,3	—	—	6,0

Типичная кривая титрования дана на рисунке. Как следует из рисунка, до pH 7 происходит нейтрализация свободной щелочи, а до pH 4 титруются соль уксусной кислоты и свободный амин.

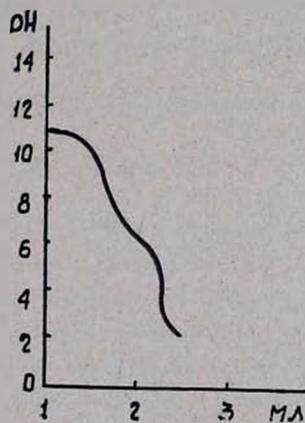


Рис.

С целью проверки, действительно ли получается равное количество амина и соли уксусной кислоты, спиртовой раствор после омыления разделен на две части. Часть (а) оттитрована обычным образом, а часть (б) подкислена серной кислотой; выделенная уксусная кислота перегнана с водяным паром и количество ее определено титрованием [3]. В общем количестве гидролизата определено 0,00049 г экв. уксусной кислоты и 0,0009 г экв. смеси, состоящей из уксуснокислого калия и амина.

Следовательно, получается почти равное количество амина и соли уксусной кислоты.

Как видно из таблицы, количество нитрила, определенного титрованием, немного ниже количества, определенного анализом азота, что, возможно, связано с расходом амина на реакцию образования четвертичных солей вследствие реакции амина с хлорметильной группой элихлоргидрина. Кроме того, в данном случае сокатализаторы очень мало влияют на состав сополимера. Это влияние так мало, что использованные нами методы не дают возможность четко проявить это влияние.

Нам не удалось обнаружить различия в ИК спектрах (в области $700-1800 \text{ см}^{-1}$) сополимеров, полученных с различными сокатализаторами (т. е. изменение концевых групп под влиянием различных катализаторов).

Экспериментальная часть

Реакции проведены ранее описанным методом [2]. Для анализа навеску сополимера около 0,3 г нагревали в колбе с обратным холодильником, закрытым трубкой с натронной известью, в присутствии 1 м метанольного раствора едкого кали в течение 13 часов. Раствор доведен до 100 мл бутанол-гликолевой смесью и проба огтитрована 0,1 н гликоль-бутанольным раствором хлористого водорода потенциометрическим методом.

ՀԱՐԱԿԻՑ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԻԶՈՐՈՒՏԻԱՏԻ ԱԶԴՄԱՄԲ ՍՍԱՅՎԱԾ ԱՅԵՏՈՆԻՏՐԻԼԻ
ԵՎ ԷՊԻՔԼՈՐԶԻԴՐԻՆԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԴԱՐՅԱՆ Լ Ռ. Մ. ԲԵԳԻՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտված է ջրի, ն-պրոպիլբրոմիդի, իզոբուտիլակրոնի, քայլանհիդրիդի, ացետիլ բրոմիդի ազդեցությունը զանգվածում 70° -ում ալյումինիումի իզոբուտիլատի ազդամբ ստացված էպիբրոհիդրինի և ացետոնիտրիլի համատեղ պոլիմերի բաղադրության վրա:

Համատեղ պոլիմերների բաղադրությունը հաշվել ենք ազոտի քանակական որոշման (Դյումալի մեթոդով) և համատեղ պոլիմերի օձառացման արգասիքները անշուր միջավայրում թթվով տիտրելով ստացված տվյալների հիման վրա:

Ստացված տվյալներից հետևում է, որ համատեղ պոլիմերի բաղադրության վրա հարակից կատալիզատորների ազդեցությունը շատ փոքր է և համարյա գտնվում է փորձի սխալների սահմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. P. Blandhard, J. Singh, M. D. Baijal *Cancl.*, J. Chem., 44, (22) 2672 (1966).
2. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Арм. хим. ж., 21, 648 (1968).
3. Шанги Р. Палит, Мехр Натх Дас, Г. Р. Сомаяджулу, Неводное титрование, Гос. науч. тех. изд. хим. лит. Москва, 1958, стр. 79.