



получение смеси гомополимеров или блок-сополимеров; в) данные таблицы 2 показывают, что молекулярные веса сополимеров достаточно высоки и нитрилы не могут входить в сополимер в качестве только концевых групп.

Структура сополимеров определена по их ИК спектрам. Они имеют четкое поглощение в области 1640—1650 (рис. 1), (C=N-связь) при

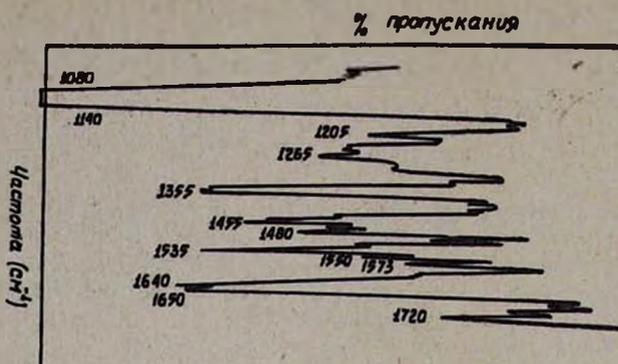
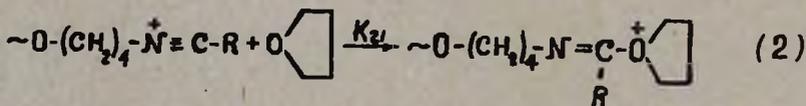
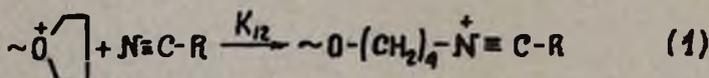
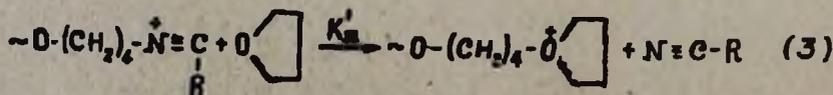


Рис. 1. ИК спектр сополимера БН с ТГФ, полученного в присутствии  $SbCl_5$ .

1265 (БН) (вероятно =C—O-связь [2]) и сильное поглощение C—O—C связи в области 1080—1140  $см^{-1}$ . Омылением сополимера БН с ТГФ получена бензойная кислота. Реакции роста цепи нитрилов можно выразить следующими уравнениями:

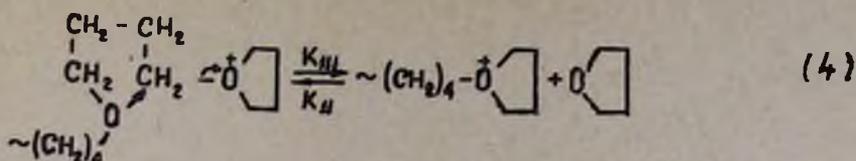


Из наблюдаемых зависимостей состава сополимера от состава исходной смеси следует, что реакция замещения концевой нитрильной единицы молекулами ТГФ (это доказывается исследованием на модельных соединениях)\* и в этом случае протекает аналогично сополимеризации нитрилов с  $\alpha$ -окисями.



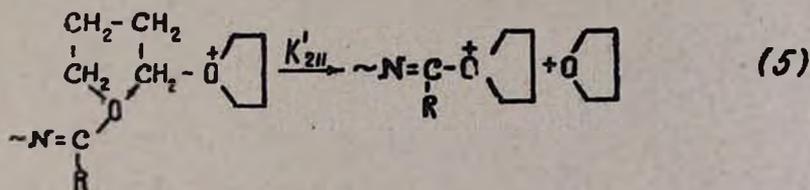
\* Эти данные будут опубликованы позже.

Как известно, реакция полимеризации ТГФ обратима [3]. Однако реакция, вероятно, протекает не с отщеплением ТГФ и образованием карбкатиона с последующей циклизацией (реакция, требующая более высокой энергии активации), а с замещением ТГФ концевой группы атомом кислорода по реакции

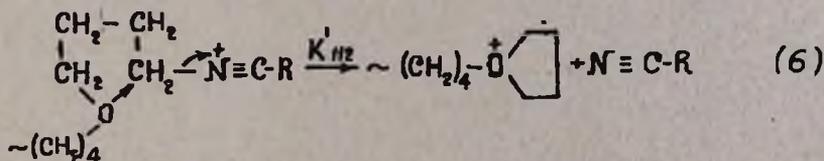


Это подтверждается тем, что закономерности сополимеризации ТГФ и 3,3-бис-(хлорметил)-оксациклобутана (БХМО) лучше описываются при допущении необратимости реакции роста цепи ТГФ с активным центром БХМО и обратимости реакции БХМО с ТГФ активным центром, чем при допущении обратимости всех реакций роста цепи ТГФ [4], а также необратимости реакции роста цепи ТГФ с активным центром окиси пропилена [5].

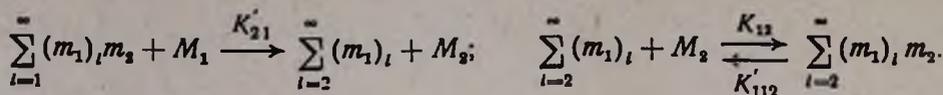
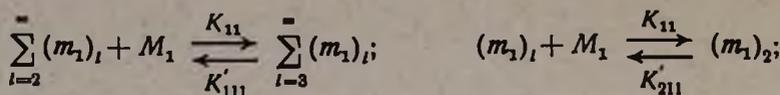
Из реакции (4) следует, что скорость обратной реакции ТГФ будет зависеть не только от предыдущей единицы растущей цепи, но и от третьей единицы. Конечно, константы скоростей реакций (4) и (5) не будут равными.



Из механизма обратной реакции следует, что имеется возможность следующей реакции



Имея ввиду сказанное, принимаем следующую схему роста цепи при сополимеризации нитрилов с ТГФ:



$\sum_{i=1}^{\infty} (m_1)_i$  — все активные центры, содержащие в конце цепи единицы мономера  $M_1$ ,  $(m_1)_1$  активный центр, содержащий в конце цепи единицы мономера  $M_1$  и в качестве предыдущей единицы мономера  $M_2$ .  $(m_1)_2$  — активный центр со структурой  $\sim m_2 m_1 m_1$ .

Отношение расхода мономера  $M_1$  к  $M_2$  будет [6].

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} =$$

$$= \frac{K_{11} \sum_{i=1}^{\infty} [(m_1)_i] [M_1] + (K_{21} + K'_{21}) \sum_{i=1}^{\infty} [(m_1)_i m_2] [M_2] - K'_{211} [(m_1)_2] - K'_{111} \sum_{i=3}^{\infty} [(m_1)_i]}{K_{21} \sum_{i=1}^{\infty} [(m_1)_i m_2] [M_1]} \quad (I)$$

обозначив  $\alpha = [(m_1)_3] / [(m_1)_2] = [(m_1)_4] / [(m_1)_3] \dots$  можно написать

$$\sum_{i=1}^{\infty} [(m_1)_i] = [(m_1)_1] / (1 - \alpha) \quad (II)$$

$$\sum_{i=3}^{\infty} [(m_1)_i] = [(m_1)_3] / (1 - \alpha) \quad (III)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} [(m_1)_i m_2] = [(m_1)_1 m_2] + [(m_1)_2 m_2] / (1 - \alpha) \quad (IV)$$

Используя нижеприведенные уравнения стационарности активных центров совместно с уравнениями I, II, III и IV

$$K_{12} [(m_1)_1] [M_2] = [(m_1)_1 m_2] (K_{21} [M_1] + K'_{21} [M_1]) \quad (V)$$

$$K_{11} [(m_1)_2] [M_2] = [(m_1)_2 m_2] (K_{21} [M_1] + K'_{21} [M_1] + K'_{112}) \quad (VI)$$

$$K_{11} [(m_1)_1] [M_1] + K'_{21} [(m_1)_1 m_2] [M_1] + K'_{211} [(m_1)_2] + K'_{112} [(m_1)_2 m_2] = [(m_1)_2] (K_{11} [M_1] + K_{12} [M_2] + K'_{211}) \quad (VII)$$

получаем следующее уравнение состава сополимера

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + \frac{S}{1-\alpha} \times$$

$$\times \frac{r_1 S (1+C) + C}{(1-\alpha) \left[ \left( r_1 S + \frac{\rho_{211}}{[M_2]} - \frac{\rho_{111} \alpha}{[M_2]} \right) \left( S + CS + \frac{\rho_{112}}{[M_2]} \right) + S + CS \right] + r_1 S (S + CS) + CS, \quad (\text{VIII})$$

где

$$r_1 = K_{11}/K_{12}, \quad C_1 = \frac{K'_{21}}{K_{21}}; \quad \rho_{111} = K'_{111}/K_{12},$$

$$\rho_{211} = K'_{211}/K_{12}; \quad \rho_{112} = K'_{112}/K_{21}; \quad S = [M_1]/[M_2]$$

Используя уравнение стационарности активных центров  $(m_1)_s$

$$K_{11} [(m_1)_s] [M_1] + K'_{111} [(m_1)_s] + K'_{21} [(m_1)_s m_2] [M_1] + K'_{112} [(m_1)_s m_2] =$$

$$= [(m_1)_s] (K_{11} [M_1] + K_{12} [M_2] + K'_{111})$$

и уравнения V и VI, получим

$$\alpha = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{\rho_{111}} \left( r_1 [M_1] + [M_2] - \frac{\rho_{112}}{(1+c)S + \rho_{112}/[M_2]} - \right. \right.$$

$$\left. - \left[ \left[ 1 + \frac{1}{\rho_{111}} \left( r_1 [M_1] + [M_2] - \frac{\rho_{112}}{(1+c)S + \rho_{112}/[M_2]} \right) \right]^2 - \right. \right.$$

$$\left. \left. - \frac{4}{\rho_{111}} \left( \frac{C[M_1]}{(1+c)S + \rho_{112}/[M_2]} + r_1 [M_1] \right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (\text{IX})$$

Уравнение состава сополимера, если скорости всех обратных реакций роста цепи равны нулю, будет [6]

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 + C + (1+C)r_1 S \quad (\text{X})$$

Используя экспериментальные данные зависимости состава сополимера от состава исходной смеси и уравнение X, можно приблизительно определить значение констант  $1+C$  и  $(1+C)r_1$ . Используя литературные данные  $\Delta S^\circ = -20,8$  кал/моль·град и  $\Delta H = 5,5$  ккал/моль по уравнению  $\lg \frac{K_{11}}{K'_{111}} = 0,439 \left( \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \right)$ , определили значение  $\frac{K_{11}}{K'_{111}}$ , а из него и  $\rho_{111}$ , так как  $\rho_{111} = \frac{r_1 K'_{111}}{K_{11}}$ . Значения констант

уточнили методом подбора кривой; полученные значения приведены в таблице 3. На рисунках 2 и 3 построены графики зависимости состава сополимера от состава исходной смеси, сопоставленные с экспериментальными точками, с использованием констант таблицы 3 и урав-

нений VIII и IX. В исследованных случаях изменение значения  $r_{111}$  от 0 до  $r_{111}$  почти не влияет на состав сополимера, следовательно и невозможно определить его значение из приведенных данных. Расчеты показали, что в исследованных случаях влияние обратимости реакции роста ТГФ на состав сополимера незначительно и почти компенсируется обратимостью роста цепи нитрила (реакция 5).

Таблица 3  
Константы сополимеризации в уравнениях VIII и IX, рассчитанные при сополимеризации ТГФ с нитрилами

№№ пп	Нитрил	Катализатор	Темпе- ратура реакции	$r_1$	$C$	$r_{111}$	$r_{112}$
1	БН	$SbCl_5$	20	0,55	2,5	1,5	10
2	БН	$SnCl_4$	15	0,06	15,0	0,14	0,3
3	ХАцН	$SbCl_5, SnCl_4$	15	0,63	3,0	1,4	5
4	АцН	$SbCl_5, SnCl_4$	15	0,54	6,5	1,2	3

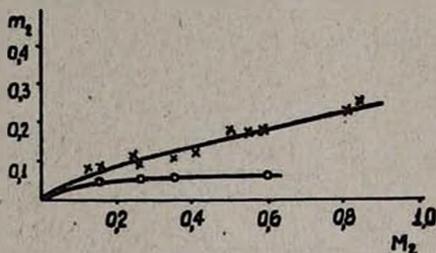


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации ТГФ с БН при 20°:  
x —  $SbCl_5$ ; ○ —  $SnCl_4$ .

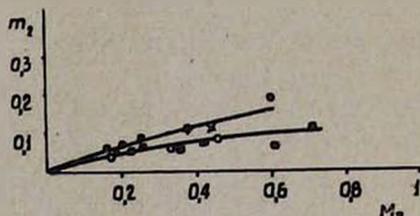


Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации ТГФ с ХАцН:  
● —  $SbCl_5$ ; x —  $SnCl_4$ ; и с АцН:  
■ —  $SbCl_5$ ; ○ —  $SnCl_4$ .

Аналогично сополимеризации нитрилов с  $\alpha$ -окисями и при сополимеризации с ТГФ очень большое влияние на состав сополимера имеет реакция замещения нитрильных концевых единиц ТГФ-ом. По сути дела обратная реакция роста цепи ТГФ тоже является реакцией замещения, но протекает внутримолекулярно и имеет первый порядок. Эта реакция, вероятно, имеет очень важное значение и при сополимеризации других мономеров, содержащих тетроатом.

### Экспериментальная часть

ТГФ марки «ч.д.а.» высушен над КОН и кипячением с натрием с последующей перегонкой.  $SbCl_5$  и  $SnCl_4$  прокипячены с  $P_2O_5$  и перегнаны в вакууме. Получение и очистка нитрилов описаны в [8]. Опыты проведены в ампулах, в атмосфере азота. Мономеры прибавлены в ампулы шприцем. Продолжительность реакции от 0,5 до 24 часов, в зависимости от мономера и состава смеси.

*Очистка сополимера с БН.* Реакционная смесь растворена в бензоле, катализатор осажден метанольным раствором КОН, отфильтрован и в вакууме удалены растворитель и мономеры. Остаток растворен в ацетоне и осажден петролейным эфиром. При содержании нитрила в смеси мономеров в количестве большем, чем 50 мол.%, сополимер осаждался из ацетонового раствора смесью эфира с петролейным эфиром.

*Сополимеры АцН и ХАцН,* полученные в присутствии  $SbCl_5$ , очищены, как и БН, и переосаждены трижды из ацетонового раствора петролейным эфиром. Их сополимеры, полученные в присутствии  $SnCl_4$ , после удаления катализатора и мономеров, растворены в ацетоне и осажжены петролейным эфиром, затем из ацетонового раствора—водой. Сухой сополимер переосажден из ацетонового раствора петролейным эфиром. Полимеры высушены при 50—60°/15 мм.

Количество нитрила в сополимере определялось по содержанию азота (метод Дюма).

*Омыление сополимера ТГФ с БН.* 0,4 г сополимера (содержащего 18 мол.% БН) нагревалось с раствором 0,12 г КОН в 0,5 мл воды и 9 мл метанола с обратным холодильником в течение 31 часа. Реакционная смесь отфильтрована, фильтр (0,08 г) растворен в воде и раствор подкислен соляной кислотой; получен осадок бензойной кислоты с т. пл. 122°.

*Фракционирование сополимера АцН с ТГФ.* 0,52 г сополимера, содержащего 1,09% азота, растворено в 40 мл бензола, подвергнуто дробному осаждению петролейным эфиром при 20°.

## ՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՅՈՒՐԱՆԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ և Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է բենզա-, ացետա- և քլորացետանիտրիլների համատեղ պոլիմերումը տետրաֆորոֆտորանի հետ անազի տետրաքլորիդի և անտիմոնի պենտաքլորիդի կատալիտիկ ազդեցությամբ, էպիքլորհիդրինի ներկայությամբ 15 և 20°-ում:

Հիմնվելով ստացված համատեղ պոլիմերների բնութագրական մածուցիկությունների, ացետանիտրիլի համապոլիմերի ֆրակցիոնացման տվյալների և մոնոմերների քիմիական հատկությունների վրա ապացուցվում է, որ ստացված են իսկական համապոլիմերներ: Համապոլիմերների իկ սպեկտրներից հետևում է, որ նիտրիլային միավորը համապոլիմերում ունի հետևյալ ստրուկտուրան —O—C≡N: Քննարկված է համապոլիմերման ռեակցիայի մեխանիզմը, արտածված է բանաձև, որը քանակապես մկարագրում է ելային խառնուրդի բաղադրությունից համապոլիմերի բաղադրության կանխման տվյալները:

## COPOLYMERIZATION OF NITRILES WITH TETRAHYDROFURAN

A. H. DURGARIAN and R. H. ARAKELIAN

State University of Yerevan

The copolymerization of benzo-, aceto-, and chloroacetonitriles with tetrahydrofuran in the presence of antimony pentachloride and tin tetrachloride catalysts has been studied.

The mechanism of copolymerization is discussed and an adequate equation is proposed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, *Высокомол. соед.*, 9А, 114 (1967).
2. А. А. Дургарян, Р. А. Куроян, А. З. Алоян, Р. А. Аракелян, Р. М. Бегинян, *Арм. хим. ж.*, 21, 925 (1968).
3. Дж. Фурукава, Т. Сасгуса, «Полимеризация альдегидов и окисей», «Мир», М., 1965, стр. 329.
4. Y. Yamashita, H. Kasahara, K. Suyama, M. Okada, *Makromol. Chem.*, 117, 242 (1968).
5. А. И. Кузаев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. А. Миронцева, С. Т. Энтелис, *Высокомол. соед.*, 11А, 443 (1969).
6. А. А. Дургарян, *Высокомол. соед.*, 9А, 2335 (1967).
7. Б. А. Розенберг, О. М. Чехута, Б. Людвиг, А. Г. Гантмахер, С. С. Медведев, *Высокомол. соед.*, 6, 2030 (1964).
8. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, *Высокомол. соед.*, 5, 28 (1963).