ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXI, № 2, 1968

УДК 677.862.25

# ГЕТЕРОЦЕПНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ*

## VI. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕКОТОРЫХ НЕВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ СО СТИРОЛОМ И ХЛОРОПРЕНОМ

А. А. ДУРГАРЯН и А. С. ГРИГОРЯН

Исследована сополимеризация эпихлоргидрина со стиролом в присутствии изопропилата алюминия и четыреххлористого олова. В случае первого катализатора активным мономером является стирол, а в случае последнего—эпихлоргидрин. Окись этилена со стиролом под действием изопропилата алюминия дает полиокись этилена, а с хлоропреном под действием хлористого алюминия — сополимер. Найдено, что окись этилена активнее хлоропрена. Стирол с ацето- и бензонитрилами под действием разных катализаторов образует полистирол. Рассчитаны константы сополимеризации.

Исследована сополимеризация эпоксидов с нитрилами и найдено, что нитрилы в большинстве случаев менее активны, чем эпихлоргидрин и окись этилена [1, 2, 3]. Интересно было выяснить поведение этих мономеров при сополимеризации с виниловыми и диеновыми мономерами.

В данной статье приведены результаты исследования сополимеризации эпихлоргидрина (ЭХГ), окиси этилена (ОЭ), ацето- (АцН) и бензонитрилов (БН) со стиролом и ОЭ с хлоропреном (ХП). Данные по сополимеризации стирола с ОЭ, ЭХГ, АцН и БН приведены в таблицах 1, 2, 3 соответственно.

*Таблица 1*

Сополимеризация стирола с ОЭ при комнатной температуре (20°) в присутствии изопропилата алюминия (2 мол. %)

| Мол. доля стирола в исх. смеси | Продолжительность реакции, часы | % превращения | Анализ полимера, % | |
|---|---|---|---|---|
| | | | C | H |
| 0,34 | 48 | 14,5 | 55,13 | 9,28 |
| 0,50 | 20 | 0,8 | 53,70 | 9,30 |
| 0,50** | 9,5 | 6,0 | 53,80 | 9,00 |
| 0,60 | 48 | — | 54,73 | 9,30 |
| 0,80 | 48 | 8,8 | 53,69 | 9,00 |
| 0,75 | 120 | 3,8 | 54,37 | 8,80 |
| 0,90 | 120 | 1,00 | 53,80 | 8,80 |

* Предыдущее сообщение см. [3].

** Температура реакции 70°С.

*Таблица 2*

Сополимеризация стирола с ЭХГ в присутствии изопропилата алюминия (1 мол. %), при 70°С

| Мол. доля ЭХГ в исх. смеси | Продолжительность реакции, часы | % превращения | Содержание хлора в сополимере, % | Мол. доля ЭХГ в сополимере |
|---|---|---|---|---|
| 0,20 | 20,5 | 4,72 | 1,72; 1,75 | 0,05* |
| 0,28 | 11 | 1,7 | 2,25; 2,27 | 0,07 |
| 0,35 | 20 | 3,1 | 1,80; 2,00 | 0,06 |
| 0,50 | 27 | 11,2 | 2,37 | 0,07 |
| 0,50 | — | 7,0 | 2,27; 2,17 | 0,07 |
| 0,65 | 14 | 1,6 | 5,92; 5,95 | 0,17 |
| 0,80 | 34 | 1,9 | 6,57; 6,64 | 0,20 |
| 0,95 | 24 | 0,5 | 15,74 | 0,44 |

* $[\eta]$ (*мл/г*) = 145 в бензоле при 30°.

Из приведенных данных следует, что стирол сополимеризуется с ЭХГ под действием изопропилата алюминия при 70°, а с остальными мономерами практически не сополимеризуется. Интересен тот факт, что под действием изопропилата алюминия нитрилы сополимеризуются с ОЭ [2]; ОЭ намного активнее стирола и получается чистый гомополимер ОЭ, а в случае сополимеризации нитрилов со стиролом последний более активен и получается почти чистый полистирол. Имея ввиду нуклеофильность нитрилов кажется мало вероятной их инертность в отношении карбкатиона; поэтому, вероятно, происходит присоединение нитрила к концу цепи с карбкатионом стирола; однако при реакции со стиролом протекает не присоединение стирола к концу цепи, а замещение нитрила стиролом [5] вследствие чего получается полистирол.

Вышеприведенные данные указывают на то, что как и в случае радикальной сополимеризации, построить ряд активностей мономеров невозможно.

Получение сополимера, а не смеси полимеров при сополимеризации стирола с ЭХГ доказывается тем, что в качестве осадителя использован метанол, в котором растворяется полиЭХГ; кроме того, поставлены холостые опыты для проверки получения полимера в отсутствии катализатора (радикальная полимеризация). В холостых опытах полимер не образовался. Определено $[\eta]$ одного сополимера при 30° в бензоле—145. Если использовать константы зависимости $[\eta]$ от молекулярного веса полистирола [6], то получается $M_s = 4{,}3 \cdot 10^5$, что исключает возможность вхождения ЭХГ в полимер в качестве концевых групп.

*Таблица 3*

Сополимеризация стирола с АцН и БН

| Мол. доля нитрила в исх. смеси | Катализатор, мол. % | Температура реакции, °С | % превращения | Содержание азота в полимере, % |
|---|---|---|---|---|
| | Ацетонитрил | | | |
| 0,50 | $Al(OC_3H_7$-изо) | 70 | 66,5 | 0,40 |
| 0,50 | $SnCl_4$ | 20 | 53,7 | 0,48 |
| 0,80 | $AlCl_3$ | 20 | 19,0 | 0,20 |
| | Бензонитрил | | | |
| 0,50 | $AlCl_3$ | 70 | 5,8 | 0,48 |
| 0,50 | $AlCl_3$ | 20 | 38,4 | 0,45 |
| 0,80 | $AlCl_3$ | 20 | 11,8 | 0,20 |
| 0,50 | $SnCl_4$ | 20 | 33,4 | 0,41 |
| 0,80 | $SnCl_4$ | 20 | 8,1 | 0,35 |

Согласно данным таблицы 2 с использованием уравнения Майо и Льюиса [1] методом пересечения прямых определены константы сополимеризации $r_1 = 8{,}9 \pm 0{,}6$, $r_2 = -0{,}1 \pm 0{,}1$. Получение $r_2$ со знаком минус можно рассматривать как довод в пользу того, что эти данные не описываются уравнением Майо и Льюиса, т. е. механизм сополимеризации отклоняется от схемы, согласно которой выведено вышеуказанное уравнение. Поскольку рассмотрение свойств ониевых соединений привело к выводу, что при катионной сополимеризации всегда возможны реакции замещения, то более правильным является использование уравнения, учитывающего протекание этих реакций [5]. Нами использовано самое простое из этих уравнений, не учитывающее влияние предыдущих групп и выведенное принятием следующей схемы:

$$1.\ m_1 + M_1 \xrightarrow{K_{11}} m_1 \qquad 4.\ m_2 + M_2 \xrightarrow{K_{22}} m_2$$

$$2.\ m_1 + M_2 \xrightarrow{K_{12}} m_2 \qquad 5.\ m_2 + M_1 \xrightarrow{K_{21}} m_1$$

$$3.\ m_1 + M_2 \xrightarrow{K'_{12}} m_2 + M_1 \qquad 6.\ m_2 + M_2 \xrightarrow{K'_{21}} m_1 + M_2$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \gamma S \frac{r_1 S + 1}{r_2 + S} \qquad \text{где} \quad \gamma = \frac{1 + \frac{K'_{21}}{K_{21}}}{1 + \frac{K'_{12}}{K_{22}}}$$

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \qquad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}; \qquad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

Использованием трех данных вышеуказанной зависимости состава сополимера от состава исходной смеси определены константы $\gamma = 3{,}6$, $r_1 = 2{,}5$, $r_2 = 0{,}115$. Эти значения констант показывают, что при сополимеризации ЭХГ со стиролом в присутствии изопропилата алюминия стирол ($M_1$) более активен, чем ЭХГ, что отношение скорости реакции замещения единицы ЭХГ в конце растущей цепи молекулой стирола к скорости присоединения стирола к концу этой же цепи больше отношения скоростей аналогичных реакций ЭХГ со стирольными концевыми группами активных центров. Если стирол в конце цепи не замещается ЭХГ, т. е. $K'_{12} = 0$, тогда скорость реакции замещения единицы ЭХГ в конце растущей цепи стиролом в 2,6 раза больше скорости присоединения стирола к концу этой цепи.

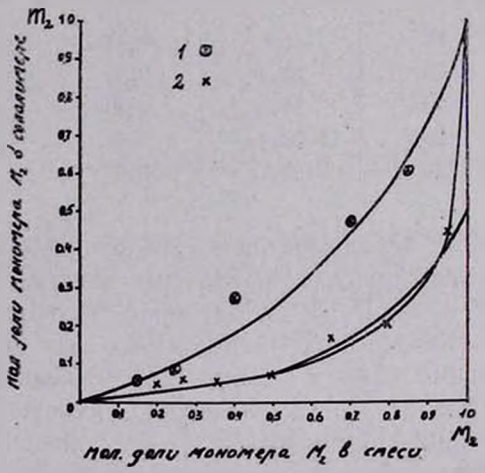


Рис. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации: 1. хлоропрена с ОЭ ($AlCl_3$), 2. стирола с ЭХГ ($Al(OC_3H_7\text{-изо})_3$). Кривая а) рассчитана с использованием уравнения Майо и Льюиса, кривая b)—с использованием уравнения приведенного в статье.

В связи с вышесказанным интересен тот факт, что при сополимеризации этой пары мономеров в присутствии четыреххлористого олова происходит резкое изменение активностей мономеров и ЭХГ становится намного активнее стирола. Так, при сополимеризации смесей мономеров, содержащих 25 и 75 мол. % ЭХГ, в сополимерах его содержание оказалось соответственно равным 72 и 97 мол. %.

Нами сополимеризована также ОЭ ($M_1$) с хлоропреном в присутствии хлористого алюминия (см. рис.). Эти данные удовлетворительно описываются уравнением Майо и Льюиса [4] при $r = 3{,}0$, $r_2 = 0{,}3$. Это указывает на то, что ОЭ почти в три раза активнее хлоропрена в данных условиях, независимо от природы концевой группы растущей цепи. Получение сополимера, а не смеси полимеров доказывается тем, что полимер осажден метанолом, в котором растворяется поли-ОЭ. Полученный полимер промывали водой; в воде не было полимера, а элементарный состав полимера после промывки не изменился. Возможность протекания отдельной полимеризации хлоропрена проверялась холостым опытом.

На рисунке экспериментальные данные сопоставлены с теоретически рассчитанными кривыми.

## Экспериментальная часть

Получение и очистка ЭХГ и нитрилов и использованные катализаторы описаны в работах [1, 2]. Стирол промыт 10%-ным едким натром, дистиллированной водой, высушен хлористым кальцием, перегнан в токе азота в вакууме, высушен сульфатом кальция и еще раз перегнан в колбу с отверстием для отбора стирола шприцом. Хлоропрен высушен хлористым кальцием и перегнан несколько раз в токе азота из колбы с дефлегматором.

Сополимеризация хлоропрена с ОЭ проведена при 20°С. Реагенты помещены в ампулы шприцом в токе азота. Кроме катализатора прибавлен 0,01 мол. % гидрохинона. Сополимер растворен в дихлорэтане, после удаления катализатора осаждением осажден метанолом и затем переосажден трижды. Он образует очень вязкие растворы.

Сополимеризация со стиролом проведена аналогичным образом без прибавления гидрохинона. В качестве растворителя использован бензол, а как осадитель—метанол или петролейный эфир (в случае окиси этилена). Катализаторы удалены осаждением [1, 2]. Во всех случаях поставлены холостые опыты.

Ереванский государственный
университет

Поступило 25 VII 1966

## ՀԵՏԵՐՈՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

### VI. ՄԻ ՔԱՆԻ ՈՉ ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ ՍՏԻՐՈԼԻ ԵՎ ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ և Ա. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

*Հետազոտված է ալլումինիումի իզոպրոպիլատի ազդեցության տակ ստիրոլի ($M_1$) և էպիքլորհիդրինի համատեղ պոլիմերացումը 70°-ում։ Որոշված են համատեղ պոլիմերացման հաստատունները $\gamma=3,6$, $r_1=2,5$, $r_2=0,115$ և մածուցիկության սահմանային թիվը $[\eta]\frac{մլ}{գ}=145$։ Նույն մոնոմերներն անագի տետրաքլորիդով համատեղ պոլիմերելիս էպիքլորհիդրինը ստիրոլից ակտիվ է։ Էթիլենի օքսիդը ստիրոլի հետ 20 և 70°-ում ալլումինիումի իզոպրոպիլատի ազդեցության տակ տալիս է պոլիէթիլենգլիկոլ։ Ստիրոլը ացետա-և բենզոնիտրիլների հետ ալլումինիումի իզոպրոպիլատի, անագի քլորիդի և ալլումինիումի քլորիդի ազդեցության տակ տալիս է համարյա մաքուր պոլիստիրոլ։ Ալլումինիումի քլորիդի ազդեցության տակ ստացված է էթիլենի օքսիդի հետ քլորապրենի ($M_1$) համատեղ պոլիմերը, որոշված են համատեղ պոլիմերացման հաստատունները $r_1=3,0$ և $r_2=0,3$։*

## ЛИТЕРАТУРА

1. *А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян,* Высокомол. соед., 5, 28 (1963); Изв. АН АрмССР ХН, 18, 139 (1965).
2. *А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян,* Высокомол. соед., 8, 1321 (1966).
3. *А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян,* Высокомол. соед., 9А, 91 (1967).
4. *F. R. Majo, F. M. Lewis,* J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
5. *А. А. Дургарян,* Высокомол. соед., 9А, 2330 (1967).
6. *С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова,* „Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений", АН СССР, Москва, 1963 г., стр. 323.