

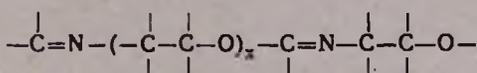
ГЕТЕРОЦЕПНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

IX. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ЭПОКСИДОВ С НИТРИЛАМИ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. КУРОЯН, А. З. АЛОЯН,
 Р. А. АРАКЕЛЯН и Р. М. БЕГИНЯН

Сняты ИК спектры сополимеров ацето- и бензонитрилов с эпихлоргидрином и окисью этилена, полученных под действием изопропилата алюминия и четыреххлористого олова. Из рассмотрения спектров следует, что нитрилы входят в сополимер, образуя $-N=C-R$ группы. Сополимеры имеют концевые группы, OH и, вероятно, $O-C=O$.

Были получены сополимеры эпихлоргидрина (ЭХГ) [1] и окиси этилена (ОЭ) [2] с ацето-(АцН) бензо- (БН) и акрило- (АкН) нитрилами под действием разных катализаторов. На основании исследования продуктов гидролиза сополимеров ЭХГ с АцН и БН, полученных под действием четыреххлористого олова, предложено следующее строение полимерной цепи [1]:



Целью настоящей работы являлось исследование вышеуказанных сополимеров методом ИК спектроскопии. Часть спектров снята на ИКС-14, а часть—на DS-301 (японской марки). Для сравнения сняты спектры следующих соединений: полиЭХГ, полиОЭ, АцН, БН, ЭХГ, N-этилбензамида, N-этилбензимидохлорида и этилового эфира N-этилбензида. Последние три соединения получены следующим образом: из этиламина и хлористого бензоила получен N-этилбензамид, который под действием PCl_5 превращен в N-этилбензимидохлорид. Последний с этилатом натрия дал этиловый эфир N-этилбензида.

ИК спектры полиЭХГ, сополимеров ЭХГ с АцН и БН, полученных под действием изопропилата алюминия в идентичных условиях, приведены на рис. 1, 2, 3 (спектры сняты с пленки, осажденной на пластинку хлористого натрия).

Спектры этих сополимеров, полученных под действием четыреххлористого олова, аналогичны приведенным. Из рисунков 1 и 2 видно, что спектр сополимера АцН с ЭХГ в основном отличается от спектра полиЭХГ поглощениями в области $1600-1640$, $1740-1745$ и 1260 см^{-1} и расширением полосы поглощения в области 3400 см^{-1} .

Спектр же сополимера ЭХГ—БН отличается в основном поглощениями при 1175, 1270, 1585, 1610—1640, 1720—1725 см^{-1} и расширением полосы поглощения при 3400 см^{-1} .

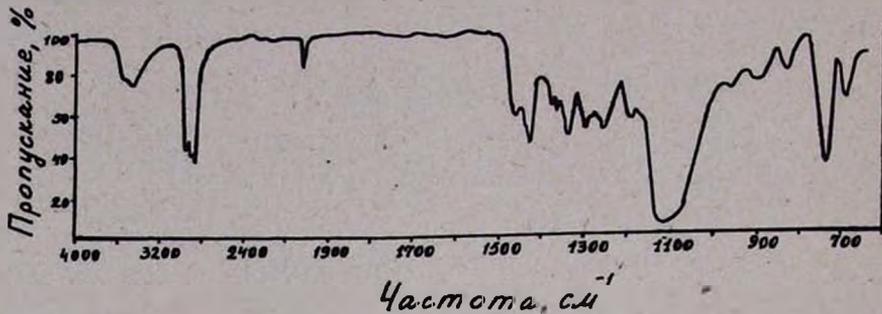


Рис. 1. Спектр гомополимера ЭХГ.

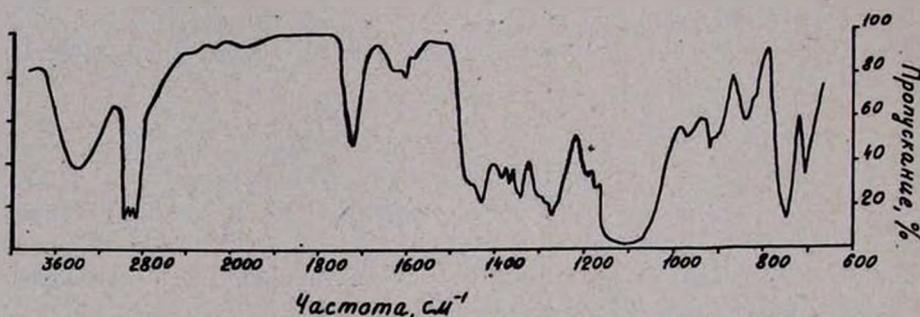


Рис. 2. Спектр сополимера ЭХГ—АцН.

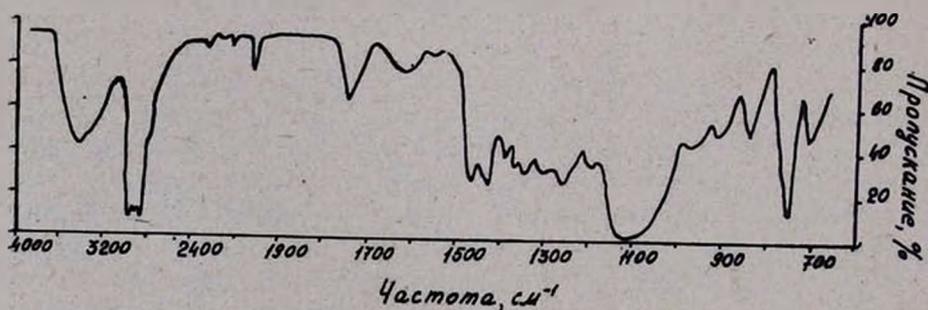


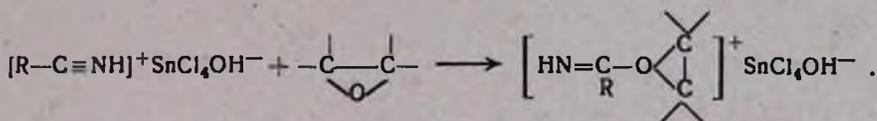
Рис. 3. Спектр сополимера ЭХГ—БН.

Часть этих поглощений (при 1175, 1585, 1605 см^{-1}) представляет поглощения ароматического кольца, а поглощение при 3400 см^{-1} — концевых гидроксильных групп. Для выяснения структуры сополимеров имеют важное значение поглощения: I. 1610—1640 см^{-1} (1600—1640 см^{-1}), II. 1720—1725 см^{-1} (1740 см^{-1}) и 1270 (1260 см^{-1}). (В скобках приведены поглощения сополимеров АцН с ЭХГ). Поглощение 1600—1640 см^{-1} можно отнести или к $\text{C}=\text{N}$ связи (этиловый эфир N-этилбензимида поглощает при 1650 см^{-1}) или к монозамещенному амиду (N-этилбензамид поглощает при 1669 см^{-1}). Отсут-

ствии у сополимеров других поглощений монозамещенных амидов в области 3000—3460, 1515—1570 и 1290 см^{-1} (N-этилбензамид поглощает при 3451, 1522, 1273, 1307 см^{-1}) отвергает вторую возможность [3]. Действительно, аналогично этиловому эфиру N-этилбензимида (поглощения при 1650 и 1249—1278 см^{-1}) сополимеры имеют поглощение в областях 1600—1645 (поглощение C=N связи) и 1260, 1270 см^{-1} (поглощение =C—O связи).

Поглощение сополимера АцН с ЭХГ при 1740—45 и БН при 1720—25 см^{-1} , можно рассматривать как поглощение аналогичное поглощению этилового эфира N-этилбензимида, который в жидком состоянии имеет поглощение при 1720 см^{-1} , или можно отнести к карбонильным группам сложных эфиров уксусной и бензойной кислот.

Однако, интенсивность поглощения при 1720 см^{-1} у эфира N-этилбензимида меньше интенсивности поглощения при 1650 см^{-1} , а у сополимера БН—наоборот. Поэтому вероятно присутствие в конце цепи сложноеэфирных групп. Эфирные группы в конце полимерной цепи могут образоваться вследствие следующих реакций:



Таким образом, в конце цепи возможно образование $\text{HN}=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{O}$ -груп-

пы, которая при обработке полимера гидролизуется и превращается в $\text{O}=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{O}$ - группу. Полуколичественные расчеты с использованием

коэффициента поглощения C=O группы 1800—2000 [4], показали, что она, действительно, может быть одной из концевых групп. Найден среднечисловой молекулярный вес сополимера в интервале 5600—6900, что согласуется с ПЧВ сополимеров $[\eta] \approx 3$ (мл/г).

Спектры сополимеров ОЭ с АцН, БН, АкН, полученных под действием изопропилата алюминия, в которых содержание нитрильных единиц составляет от 1,3 до 3,2 мол. %, а молекулярные веса велики, имеют ПЧВ порядка 200—300 (мл/г) и отличаются от спектра полиОЭ, в основном, поглощением при 1633—1660 см^{-1} (поглощение C=N связи) и малой интенсивностью поглощения ОН групп по сравнению с поглощениями ОН групп в сополимерах ЭХГ, имеющих низкий молекулярный вес.

Сополимер ОЭ с АцН, полученный под действием едкого натра и содержащий 3,7 мол. % ацетонитрила, имеет поглощение C=N связи. Интенсивность поглощения ОН связи при 3353—3468 см^{-1} больше, чем у сополимеров ОЭ с нитрилами, полученных под действием изопропилата алюминия, а молекулярный вес сополимера соответственно меньше (ПЧВ = 9,2 мл/г).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Р. М. Бегиян, *Высокомолекулярное соединение*, 5, 28 (1963); 8, 1326 (1966).
2. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, *Высокомолекулярное соединение*, 8, 1321 (1966).
3. Л. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, ИЛ, Москва, 1963 г., стр. 103, 104, 107.
4. Л. Беллами, там же, стр. 260.