

СОВМЕСТНАЯ ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА С ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДОМ

III. УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ДИАЛЛИЛЦИАНАМИДА

А. Г. САЯДЯН, Дж. А. СИМОНЯН и Э. Б. САФАРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 25 IX 1969

Синтез диаллилцианамида можно осуществлять в гетерогенной среде путем барботирования хлористого аллила через водный раствор цианамида натрия при температуре кипения смеси. При этом исключается необходимость применения вспомогательных материалов (этилового спирта, бензола, сульфата натрия), намного упрощается процесс и значительно увеличивается выход целевого продукта.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 5.

Ранее нами была показана возможность синтеза линейно-циклического сополимера из пары мономеров винилацетат — диаллилцианамид (ДАЦ) с некоторыми ценными физико-механическими свойствами [1, 2].

ДАЦ нами синтезировался известным методом [3], имеющим следующие недостатки: необходимость применения довольно больших количеств этилового спирта (10 л на кг ДАЦ) для создания гомогенной среды реакции и промывки осадка, бензола (4 л на кг ДАЦ) для экстракции целевого продукта из реакционной массы и сульфата натрия для обезвоживания экстракта; применение большого числа (12) операций и сравнительно небольшой выход целевого продукта (52% по цианамиду кальция и 58% по бромистому аллилу). Согласно одному патентному указанию, выход ДАЦ при указанном методе можно довести до 78%, если в реакционную среду добавить небольшое количество хлористой меди [4].

Есть основание предполагать, что в ближайшем будущем ДАЦ приобретет практическую ценность для синтеза сополимеров, обладающих высокими физико-механическими свойствами. В этой связи усовершенствование метода его получения представляет практический интерес. Решение этого вопроса мы видели в проведении процесса в гетерогенной среде. Это позволило бы исключить применение вспомогательных материалов (этилового спирта, бензола), что, в свою очередь, привело бы к устранению ряда трудоемких и дорогостоящих операций. При этом можно было ожидать также увеличение выхода целевого продукта.

Приготовление водного раствора цианамида натрия. Для выяснения влияния концентрации цианамида натрия на скорость реакции и выход ДАЦ были приготовлены водные растворы цианамида натрия различной концентрации. При этом выяснилась также степень извлечения

цианамид натрия из реакционной массы. В двухтубусную колбу загружалось определенное количество воды, 400 г технического цианамид кальция, содержащего 54% последнего, при перемешивании медленно добавлялось 450 г 50%-ного водного раствора едкого натра. После 3-часового перемешивания при комнатной температуре реакционная масса подвергалась фильтрованию в вакууме. Осадок содержал около 45% влаги и значительную часть цианамид натрия. Полученный фильтрат и осадок взвешивались и в них известным методом [5] определялось содержание цианамид натрия. В указанный метод нами были внесены небольшие коррективы, позволяющие применять его для определения цианамид натрия в водном растворе и осадке.

Результаты этих опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Количество веществ			Содержание Na_2CN_2 , вес. %		Процент извлечения Na_2CN_2
вода, мл	фильтрат, г	осадок, г	в фильтрате	в осадке	
1000	925	845	17,0	6,5	73,4
1250	1187	838	14,1	5,9	76,2
1500	1448	830	12,0	5,1	79,0
2000	1944	822	9,2	4,7	81,0

Как и следовало ожидать, процент извлечения цианамид натрия из реакционной массы возрастает с уменьшением его концентрации в растворе. При полученных концентрациях потери цианамид натрия с осадком составляют примерно 20—25%. Несколькими контрольными опытами было показано, что эти потери можно снизить до 7—10%, если осадок промыть водой и полученный слабый раствор использовать для приготовления свежего раствора цианамид натрия. В одном из опытов через каждые 0,5 часа брались пробы реакционной массы, отфильтровывались, в фильтрате определялось содержание цианамид натрия. Результаты этого опыта показывают, что реакция образования цианамид натрия в основном завершается в течение первого часа. За остальные 2 часа прирост концентрации составляет менее 1%. В виду этого в последующих опытах время приготовления растворов цианамид натрия было сокращено до 1,5 часа.

Синтез диаллилцианамид. Синтез ДАЦ проводился на установке, изображенной на рисунке. Реакционный сосуд 2 представлял собой стеклянный цилиндр (95×230 мм), помещенный в водяную баню 3, температура которой регулировалась циркуляцией воды из термостата. В реактор загружалось постоянное количество (1200 мл) водного раствора цианамид натрия и при интенсивном перемешивании из мерного сосуда 1 через барботер подавался хлористый аллил, скорость подачи которого регулировалась краном а. Во всех опытах хлористый аллил брался на 10% больше теоретически необходимого количества.

Все опыты проводились при температуре кипения реакционной среды (40°). Пары хлористого аллила конденсировались в конденсаторе 4 и обратном холодильнике 5 и через барботер возвращались в реактор. По окончании подачи хлористого аллила процесс продолжался еще 0,5 часа, после чего производилась отгонка не вступившего в реакцию хлористого аллила; при этом закрывался кран б, открывался кран в и температура повышалась до 50° . Отогнанный хлористый аллил собирался в сосуде б и после отделения водного слоя определялось его количество. По окончании отгонки из реакционной массы после часового отстоя в делительной воронке отделялся маслянистый слой, который подвергался вакуум-разгонке. Полученный диаллилцианамид идентифицировался по показателю преломления ($n_D^{20}=1,4648$), удельному весу ($d^{20}=0,9148$) и температуре кипения ($110^\circ/18$ мм), а в некоторых опытах также по элементарному анализу на содержание азота.

Был поставлен ряд экспериментов с целью выяснения концентрации цианмида натрия и скорости подачи хлористого аллила на степень его превращения и выход целевого продукта.

В таблице 2 приведены результаты опытов, в которых при прочих равных условиях изменялась концентрация цианмида натрия в водном растворе, при скорости подачи хлористого аллила, равной 150 мл/мин.

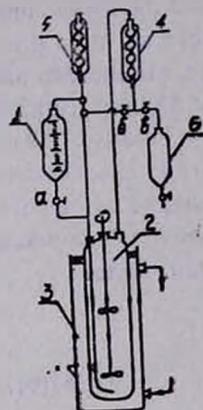


Рис.

Таблица 2
Влияние концентрации цианмида натрия на конверсию хлористого аллила и выход ДАЦ

Концентр. цианмида натрия, вес. %	Количество цианмида натрия, г	Пропущено хлористого аллила, г	Получено обратно хлористого аллила, г	Процент конверсии	Получено ДАЦ, г	Выход, %	
						по хлористому аллилу	по цианмиду натрия
18,8	263,8	482	80,5	81,2	228,7	66,8	61,0
15,6	215,2	393	99,4	74,7	175,5	70,2	59,0
12,4	178,5	326	90,6	72,2	147,3	73,4	58,3
10,2	134,6	246	80,0	67,5	108,2	76,5	56,7

Из приведенных данных видно, что уменьшение концентрации цианмида натрия в растворе приводит к уменьшению процента конверсии и выхода ДАЦ по цианмиду натрия, в то время как выход по хлористому аллилу при этом возрастает. Судя по этим данным, оптимальная концентрация цианмида натрия в растворе составляет 12—15%. Исходя из этого, последующие опыты проводились с раствором, содержащим цианамид натрия в указанных пределах.

Влияние скорости подачи хлористого аллила на степень его превращения и выход ДАЦ изучалось на растворе, содержащем 13,5% цианамид натрия, при скорости подачи хлористого аллила в пределах 90—180 мл/час. Результаты этих опытов показывают, что процент конверсии хлористого аллила уменьшается с увеличением скорости его подачи. Наряду с этим, как и следовало ожидать, выход ДАЦ по цианамиду натрия уменьшается, а по хлористому аллилу увеличивается. При этих условиях оптимальной скоростью подачи надо считать 120 мл/час или в пересчете на литр раствора—100 мл/час-л. В этом случае степень превращения хлористого аллила будет превышать 80%, а выход ДАЦ по хлористому аллилу и цианамиду натрия составит 72 и 63% [6].

Таким образом, разработанный способ получения диаллилцианамиды выгодно отличается от известного тем, что полностью исключает применение этилового спирта, бензола и сульфата натрия, вдвое сокращает необходимое число операций и значительно увеличивает выход диаллилцианамиды.

ՎԻՆԻԼԱՅՆՏԱՏԻ ԵՎ ԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՀԱՄԱՏԵՂ ՑԻԿԼԻԿ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄ

III. ԴԻԱԼԻԼՑԻԱՆԱՄԻԴԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻ ԿԱՏԱՐԵԼԱԳՈՐԾՈՒՄԸ

Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ, Զ. Ա. ՍԻՄՈՆՅԱՆ Ե Է. Բ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Պարզված է, որ դիալիլցիանամիդի սինթեզը կարելի է իրականացնել տարասեռ միջավայրում: Եղանակի էությունը կայանում է նրանում, որ նատրիումի ցիանամիդի ջրային լուծույթի մեջ, նրա եռման ջերմաստիճանում անց է կացվում ալիլըրոբիդ: Այսպիսով բավականաչափ պարզեցվում է սինթեզի պրոցեսը, մեծանում է նպատակային պրոդուկտի ելքը և ամրողչովին վերանում օժանդակ նյութերի (էթիլալկոհոլ, բենզոլ, նատրիումի սուլֆատ) օգտագործման անհրաժեշտությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Саядян, Д. А. Симомян, Арм. хим. ж., 21, 1041 (1968).
2. А. Г. Саядян, Д. А. Симомян, Арм. хим. ж., 22, 528 (1969).
3. «Синтезы органических препаратов». ИЛ, Москва, 1949, стр. 180.
4. Пат. США 2.858.338 [С. А. 53, 6092а, 1959].
5. ГОСТ-1780—56, группа Л15.
6. А. Г. Саядян, Д. А. Симомян, Э. Б. Сафарян, Авт. свид. № 278681, 1970 г.