

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.6+547.339.2+547.422

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ α -ЭПОКСИДОВ
 С НИТРИЛАМИ КАТИОННЫМ И АНИОННЫМ
 МЕХАНИЗМАМИ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, Э. Л. АБАГЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 IX 1971

Исследована сополимеризация фенилглицидилового эфира с ацето- и метакрилонитрилами под действием четыреххлористого олова, пятихлористой сурьмы, едкого кали, едкого натра и этилата натрия, а также эпихлоргидрина с метакрилонитрилом под действием четыреххлористого олова и окиси этилена, с ацето- и бензонитрилами под действием едкого кали.

Найдено, что при катионной сополимеризации относительно эпоксидного активно-го центра нитрилы более активны, чем эпоксиды и не присоединяются к собственным активным центрам. При анионной сополимеризации ацето- и бензонитрилы менее активны, чем эпоксиды, а метакрилонитрил более активен, чем эпоксид. Метакрилонитрил при катионной сополимеризации реагирует за счет нитрильной группы, а при анионной сополимеризации—за счет винильной группы.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 8.

Нами была исследована сополимеризация эпихлоргидрина (ЭХГ) и окиси этилена (ОЭ) с нитрилами, в основном, катионным механизмом [1,2]. В настоящей работе исследована анионная сополимеризация ацето- (АцН) и метакрилонитрила (МАкН) с фенилглицидиловым эфиром (ФГЭ), а также ОЭ с ацето- и бензонитрилом (БН) и катионная сополимеризация МАкН с ЭХГ.

Полученные данные и их обсуждение

Исследована сополимеризация эквимольных смесей ФГЭ с АцН и МАкН под действием анионных и катионных катализаторов. Эти данные приведены в таблице 1. АцН под действием анионных катализаторов почти не сополимеризуется с ФГЭ и количество его в сополимере меньше, чем при катионной сополимеризации. В случае МАкН, наоборот, количество его в сополимере при анионной сополимеризации больше, чем при катионной, как имело место в случае сополимеризации акрилонитрила (АкН) с ОЭ [1]. То, что ароматические и насыщенные алифатические нитрилы при сополимеризации с эпоксидами анионным механиз-

мом менее активны, чем эпоксины, показывает зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации ОЭ с АцН и БН (рис. 1).

Таблица 1

Сополимеризация ФГЭ с АцН при 95 и МАкН при 70° в присутствии различных катализаторов (2 мол. %)

Содержание нитрила в смеси мономеров, м. д.	Катализатор	Продолжительность реакции, часы	% превращения	Содержание азота в сополимере, %	Содержание нитрила в сополимере, м. д.
А ц е т о н и т р и л					
0,50	LiOC ₂ H ₅ *	16,0	17,3 ^a ; 2,5 ^b	0,44 ^a ; 0,53 ^b	—
0,50	LiOC ₂ H ₅	6,0	45,0 ^a ; 1,0 ^b	0,43 ^a ; 0,56 ^b	—
0,70	LiOC ₂ H ₅	5,6	27,0 ^a ; 6,2 ^b	0,42 ^a ; 0,36 ^b	—
0,85	LiOC ₂ H ₅	5,6	7,6 ^a ; 1,6 ^b	0,78 ^a ; 0,75	—
0,50	NaOH	22,8	32,0 ^a ; 5,0 ^b	0,40 ^a ; 0,63 ^b	—
0,50	KOH**	22,8	29,0 ^a ; 1,0 ^b	0,27 ^a ; 0,76	—
0,50	KOH*	22,8	29,0 ^a ; 1,0 ^b	0,37 ^a ; 0,80 ^b	—
0,50	SnCl ₄	6,0	1,6	1,83	0,15
0,50	SbCl ₅	6,0	31,1	1,98	0,17
М е т а к р и л о н и т р и л					
0,50	LiOC ₂ H ₅	5,7	2,2 ^a ; 0,50 ^c	17,76 ^a ; 14,5 ^c	0,92 ^a ; 0,84 ^c
0,50	KOH	20,0	16,6 ^a ; 0,40 ^c	9,16 ^a ; 7,31 ^c	0,64 ^a ; 0,56 ^c
0,50	SbCl ₅	7,7	3,58	1,82	0,18
0,50	SnCl ₄	7,7	2,40	2,01	0,20

* и ** — обозначают, соответственно, растворители эфир и тетрагидрофуран (на 1 моль смеси мономеров взято 100 мл растворителя); а, b, с — соответственно фракции полимера, растворимые в холодном и горячем бензоле и в ацетоне.

Эта зависимость подчиняется уравнению Майо и Льюиса, с использованием которого определены соответствующие константы. Константы (табл. 2) показывают, что нитрилы не присоединяются к собственным ионам ($r_2=0$), а по отношению к активному центру окиси этилена мало активны. Таким образом, все имеющиеся данные показывают, что насыщенные алифатические и ароматические нитрилы при анионной сополимеризации мало активны в отличие от нитрилов α,β -ненасыщенных кислот.

Нами исследована также сополимеризация ФГЭ с АцН и МАкН и ЭХГ с МАкН под действием хлорного олова и хлорной сурьмы (рис. 2 и 3). Эти данные, как и в случае других нитрилов, показывают, что они описываются не уравнением Майо и Льюиса [3], а уравнением, выведен-

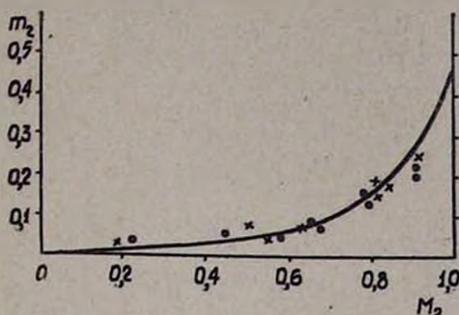


Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров при сополимеризации ОЭ (M_1) с АцН (●) и БН (x) под действием КОН (0,7 мол. %) в массе при 70°.

Таблица 2

Константы сополимеризации

Мономеры		Катализатор	Температура реакции, °С	C	r
M_1	M_2				
ФГЭ	АцН	SnCl_4	70	2,3	0,44
ФГЭ	АцН	SnCl_4	0	1,1	0,23
ФГЭ	АцН	SbCl_5	70	2,3	0,41
ФГЭ	МАкН	SnCl_4	70	2,0	0,70
ЭХГ	МАкН	SnCl_4	70	2,2	0,25
ОЭ	АуН	КОН	70	0	18,00
ОЭ	БН	КОН	70	0	20,00

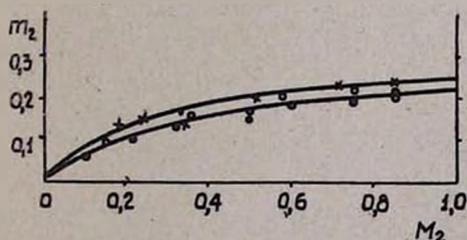


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров при сополимеризации ФГЭ с АцН (M_2) в массе: (x) хлорное олово (2 мол. %) при 0°, (●) хлорное олово при 70°, (○) хлорная сурьма (2 мол. %) при 70°.

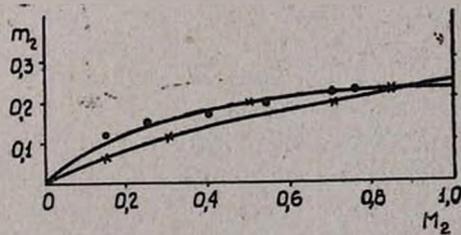
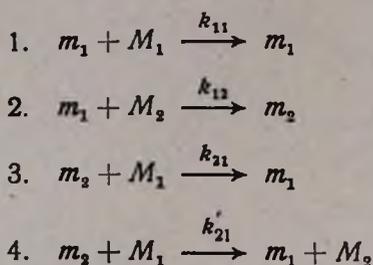


Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава смеси мономеров при сополимеризации МАкН (M_2) с ФГЭ (x) и с ЭХГ (●) под действием хлорного олова (2 мол. %) в массе, при 70°.

ным для случая, когда кроме обычных реакций роста цепи имеется замещение нитрильных концевых единиц растущей цепи молекулами эпоксида [4], т. е. реакции роста цепи протекают согласно нижеприведенной схеме



В этом случае зависимость состава сополимера от состава исходной смеси выражается следующим уравнением:

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 + C + (1 + C)r_1S,$$

где

$$S = \frac{[M_1]}{[M_2]}, \quad C = \frac{k_{21}'}{k_{21}}; \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$$

k_{21}' — константа реакции замещения.

Используя вышеприведенные уравнения, графическим способом определили константы сополимеризации; эти данные приведены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 следует, что при сополимеризации ФГЭ с АцН почти нет зависимости констант сополимеризации от использованных катализаторов и температуры. Во всех случаях нитрилы более активны, чем эпоксиды относительно эпоксидного активного центра, и к собственным активным центрам не присоединяются. Скорость реакции замещения нитрильных концевых единиц активного центра в 2 раза больше скорости реакции присоединения эпоксида к этим активным центрам.

Активности АцН и МАцН при катионной сополимеризации почти равны, а при анионной сильно различаются; такие же данные нами получены при сополимеризации акрилонитрила. Это различие связано с тем, что акрилонитрил и МАцН при анионной сополимеризации реагируют за счет винильной группы, а при катионной, как и остальные нитрилы, за счет нитрильной группы.

Сказанное выше доказывается также ИК спектроскопическими данными. Сополимеры, полученные в присутствии катионных катализаторов (хлорное олово, хлорная сурьма), имеют поглощения $C=N$ связи при $1618-1645 \text{ см}^{-1}$ и не имеют поглощения $C\equiv N$ связи (см. также [5]), но сополимер ФГЭ с МАцН, полученный под действием едкого кали, не имеет поглощения $C=N$ связи ($1617-1645 \text{ см}^{-1}$), а имеет поглощение $C\equiv N$ связи при 2232 см^{-1} .

Экспериментальная часть

Получение и очистка ОЭ. АцН и БН см. [1,2].

МАжН получен из амида действием фосфорного ангидрида [6]. ФГЭ получен по описанию [7], высушен сульфатом кальция и перегнан в вакууме несколько раз. Эфир промыт 50%-ной серной кислотой, раствором бикарбоната натрия, водой и высушен сперва хлористым кальцием, а потом сульфатом кальция и перегнан перед опытом. ТГФ марки «ч.д.а.» после встряхивания с хорошо измельченным КОН оставлен над КОН, профильтрован, дважды прокипячен с натрием, перегнан с елочным дефлегматором.

Сополимеризация производилась в атмосфере азота в ампулах. Сополимеры ОЭ с нитрилами осаждены из 1,2-дихлорэтанового раствора петролеинным эфиром.

Сополимеры ФГЭ с АцН, полученные под действием катализаторов этилата лития [8], едкого кали и едкого натра, растворены в бензоле и осаждены метанолом. Нерастворенная в холодном бензоле часть сополимера растворена в горячем бензоле и осаждена метанолом. Сополимеры ФГЭ с АцН и МАжН, а также ЭХГ и МАжН, полученные под действием хлорного олова и хлорной сурьмы, после удаления катализаторов растворены в бензоле и осаждены смесью эфир—петролеинный эфир. Сополимеры ФГЭ с МАжН, полученные в присутствии катализаторов этилата лития и едкого кали, растворены в бензоле и осаждены метанолом. Не растворенная в бензоле часть растворена в ацетоне и осаждена метанолом.

ԿԱՏԻՈՆԱՅԻՆ ԵՎ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ՄԵԽԱՆԻԶՄՆԵՐՈՎ ՆԻՏՐԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ
 α -ԷՊՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԿԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Է. Լ. ԱՔԱՂՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է ֆենիլզլիցիդային եթեր—ացետա-, մետակրիլանիտրիլ և էպիքլորհիդրին-մետակրիլանիտրիլ զույգերի համապոլիմերումը առանցի տետրաքլորիդի և անտիմոնի պենտաքլորիդի ազդեցությամբ:

Նշված զույգերի ելային խառնուրդի բաղադրութունից համապոլիմերի բաղադրության կախումները չեն նկարագրվում Մայո և Լյուիսի բանաձևով, նկարագրվում են

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + C + (1 + C)r_1S$$

բանաձևով

Որոշվել են այս բանաձևի հաստատունները:

Ուսումնասիրվել է նաև էթիլենի օքսիդի համապոլիմերացումը ացետաբենզանիտրիլների հետ կալիումի հիդրօքսիդի ազդեցությամբ, 70°-ում: Այս դեպքում ստացվում են ելային խառնուրդի բաղադրությունից համապոլիմերի բաղադրության սովորական կախումներ և որոշվել են Մայոի և Լյուիսի բանաձևի հաստատունները:

Ցույց է տրված, որ մետակրիլանիտրիլը կատիոնային մեխանիզմով համապոլիմերելիս ռեակցիվում է նիտրիլային խմբի հաշվին, իսկ անիոնային մեխանիզմի դեպքում՝ վինիլային խմբի հաշվին:

COPOLYMERIZATION OF α -EPOXIDES WITH NITRILES BY CATIONIC AND ANIONIC MECHANISMS

A. A. DURGARIAN, R. H. ARAKELIAN, E. L. ABAGHIAN and M. T. DANGHIAN

The copolymerization of various monomers catalysed by cations and anions has been studied.

The copolymerization constants and the relative activity of the monomers have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. A. Дургарян, Г. А. Аракелян, Высокомол. соед. 8, 134 (1964).
2. A. A. Дургарян, Г. А. Аракелян, Высокомол. соед. 84, 114 (1167).
3. T. R. Mayo, F. U. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1594 (1944).
4. A. A. Дургарян, Высокомол. соед., 89, 2335 (1967).
5. A. A. Дургарян, Г. А. Куроян, А. Э. Аюян, Г. А. Аракелян, Р. М. Бегинян, Арм. хим. ж., 21, 925 (1968).
6. D. T. Mowry, R. R. Morner, J. Am. Chem. Soc., 69, 1831 (1947).
7. G. N. Zyl, G. D. Zuideme, J. F. Zack, P. B. Kromann, J. Am. Chem. Soc., 75, 5004 (1953).
8. Jones Thomas, Soc., 123, 3289, (J. Chem. Soc.); Bd 1, E II, 308.