

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА С ЭПИХЛОРИДРИНОМ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, Э. А. БАДОЯН и Р. К. ЛУЛУКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 VII 1974

Исследована сополимеризация акрилонитрила (АкН) с эпихлоргидрином (ЭХГ) и тетрагидрофураном (ТГФ) под действием хлорного олова и хлорной сурьмы. Найдено, что сокатализаторы (хлористый ацетил, уксусный ангидрид, вода) почти не влияют на состав сополимера при сополимеризации АкН с ЭХГ под действием хлорного олова при 0°. Найдено, что АкН при сополимеризации реагирует в основном за счет нитрильной группы. Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при 0 и 35° и определены константы (C_1 и r_1) сополимеризации уравнения состава сополимера, учитывающего реакции замещения концевых нитрильных единиц активного центра другим мономером.

Рис. 1, табл. 4, библиографические ссылки 6.

Известно, что АкН под действием хлористого цинка сополимеризуется с ЭХГ [1], а метакрилонитрил—с ЭХГ и фенилглицидилэтиловым эфиром [2]. С целью получения более подробных данных о сополимеризации АкН нами исследована его сополимеризация с ЭХГ и ТГФ под действием хлорного олова и хлорной сурьмы при 0 и 35°. Исследованы также некоторые свойства полученных сополимеров.

Экспериментальная часть

Очистки и сушка ЭХГ проведены по [4], чистота проверена с помощью ГЖХ (хроматограф ЛХМ-7а, неподвижная фаза ПЭГ 5%, SE-301 5%, газ-носитель (He) 60 м/сек). Очистка ТГФ описана в [3]. Для полной сушки он был перегнан над сплавом натрия с калием. Очистка АкН проведена по [1]. $SbCl_5$ и $SnCl_4$ прокипячены с фосфорным ангидридом и перегнаны в вакууме. Сополимеризация и очистка полученных сополимеров проведены по [1]. Сополимеры трижды переосаждены из ацетонового или бензольного раствора гексаном, высушены в вакуумном шкафу (5 мм) при 50°.

Полученные результаты и их обсуждение

Исследованы зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации АкН с ЭХГ и ТГФ под действием хлорной

сурьмы и хлорного олова в массе при 0 и 35° (рис.) а также влияние сокатализаторов на состав сополимера при сополимеризации АкрН с ЭХГ в присутствии хлорного олова при 0° (табл. 1). Из данных табл. 1 следует, что в пределах ошибки опыта характер сокатализатора (уксусного ангидрида, хлористого ацетила, воды) почти не влияет на состав сополимера. Изучено также влияние концентрации катализатора (SnCl_4) на скорость сополимеризации (табл. 2). Полученные данные показывают, что с увеличением концентрации катализатора процент превращения увеличивается.

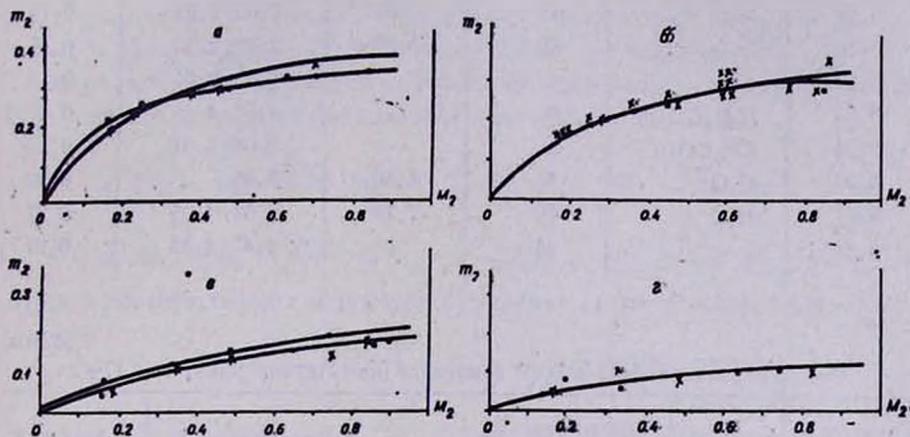


Рис. Зависимость состава сополимера (m_2 — мольн. доля АкрН в сополимере) от состава смеси мономеров (M_2 — мольн. доля АкрН в смеси мономеров) при сополимеризации АкрН с ЭХГ под действием хлорной сурьмы (а) и хлорного олова (б), а также с ТГФ под действием хлорной сурьмы (в) и хлорного олова (г) в массе при 0° (о) и 35° (х). Количество кт. 1 мл. % от кат. мономера, в случае ТГФ взято также 0,5 мл. % ЭХГ и качество сокатализатора.

Характеристические вязкости сополимеров ТГФ, определенные по [6], довольно высоки и не зависят от состава сополимера (табл. 3).

В ИК спектре* сополимера ТГФ с АкрН имеются поглощения $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$ связей при $1632-1645$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ связи при 1115 см^{-1} . Поглощение $\text{C}\equiv\text{N}$ связи в области $2200-2300 \text{ см}^{-1}$ полностью отсутствует. Сополимер ЭХГ с АкрН имеет поглощения $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ связей при $1610-1630$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ связи при $1100-1115 \text{ см}^{-1}$. Имеется также поглощение малой интенсивности в области $2230-2235 \text{ см}^{-1}$, которое можно было бы отнести к $\text{C}\equiv\text{N}$ связи, остающейся при частичной реакции нитрила за счет винильной группы. Однако ввиду того, что приблизительно такую же интенсивность поглощения при $1230-1235 \text{ см}^{-1}$ имеют как полиэпихлоргидрин, так и сополимер ЭХГ с ацетонитрилом, можно считать, что оно не имеет отношения к $\text{C}\equiv\text{N}$ связи. Определены двойные связи в сополимере АкрН с ТГФ бромированием в четыреххлористом углеводе [5], в ол-

* Спектры сняты на спектрофотометре ИКС-14, пленка осаждена на поверхности таблетки бромистого калия.

Таблица 1

Сополимеризация АкН с ЭХГ в массе в присутствии 1 мол. % SnCl_4
и 0,5 мол. % сокатализатора при 0°

Мольная доля нитрила в исходной смеси	Сокатализатор	Продолжительность реакции, час	% превращения	Содержание N в сополимере, %	Мольная доля нитрила в сополимере
0,18	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	49	—	2,69; 2,65	0,17
0,17	CH_3COCl	49	—	3,42; 3,43	0,21
0,18	H_2O	47	7,60	2,02; 2,28	0,15
0,18	H_2O	69	5,90	2,69; 2,48	0,17
0,18	—	42,5	—	2,50; 2,61	0,17
0,59	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$	96	—	4,53; 4,46	0,27
0,59	CH_3COCl	96	—	5,08; 5,31	0,30
0,59	H_2O	47	4,80	5,26	0,30
0,61	H_2O	68	7,18	4,58; 4,55	0,27
0,58	—	96	—	4,47; 4,83	0,27

Таблица 2

Сополимеризация АкН с ЭХГ в массе в присутствии SnCl_4 при $17 \pm 2^\circ$

Мольная доля АкН в исходной смеси	Катализатор, мол. %	Продолжительность реакции, час	% превращения	Содержание N в сополимере, %	Мольная доля АкН в сополимере
0,18	2	140	39,4	2,81; 2,37	0,17
0,19	3	141	47,7	1,93	0,13
0,21	3	211	74,5	—	—
0,19	5	0,30	34,4	2,2	0,14
0,58	2	141	30,5	3,13	0,19
0,58	3	140	40,7	3,73	0,22
0,59	5	140	—	4,58	0,27

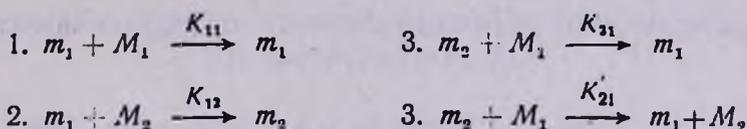
Таблица 3

Характеристические вязкости сополимеров акрилонитрила с ТГФ

Мольная доля акрилонитрила в исходной смеси	Катализатор, 1 мол. %	Температура реакции, °С	% превращения	Мольная доля нитрила в сополимере	$[\eta]$ в 1,2-дихлорэтане при 25°С, дл/г
0,34	SnCl_4	35	7,68	0,06	0,11
0,17	SbCl_5	35	12,20	0,08	0,38
0,19	SbCl_5	6	30,70	0,06	0,36

ном из образцов по количеству двойных связей % N составил 2,2 и 2,3, в другом образце—0,42 и 0,47, методом Дюма % N 2,3 и 0,75, соответственно.

Полученные данные совместно с данными ИКС подтверждают, что после сополимеризации акрилонитрила с ЭХГ и ТГФ двойные связи остаются неизменными. Как известно, при сополимеризации нитрилов с ЭХГ и ТГФ, кроме обычной реакции роста цепи, протекает замещение нитрильных концевых единиц активного центра молекулами ЭХГ и ТГФ [1]. При обычных температурах реакции роста цепи ТГФ обратимы. Полученные нами данные (рис.) показывают, что влияние обратимости реакции роста цепи на состав сополимера выражено очень слабо (нет сильной зависимости состава сополимера от температуры). Поэтому с некоторой приближенностью можно не учитывать обратимости цепи ТГФ и считать, что рост цепи протекает согласно схеме



которой соответствует следующее уравнение состава сополимера [2]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + C_1 + (1 + C_1)r_1S$$

$$\text{где } C_1 = \frac{K'_{21}}{K_{21}}; \quad r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \quad S = \frac{[M_1]}{[M_2]}.$$

С использованием экспериментальных данных при малых глубинах превращений графическим методом определены константы C_1 и r_1 (табл. 4).

Таблица 4

Константы сополимеризации АкН (M_2) с ЭХГ и ТГФ под действием вием SnCl_4 и SbCl_5 в массе

Мономеры		Катализатор	Температура реакции, °C	Константы сополимеризации		Литература
M_2	M_1			C_1	r_1	
АкН	ЭХГ	SbCl_5	0	0,5	0,40	
"	"	SbCl_5	35	1,0	0,15	
"	"	SnCl_4	0	0,9	0,43	
"	"	SnCl_4	35	1,4	0,26	
"	ТГФ	SbCl_4	0 и 35	6,5	0,59	
"	"	SbCl_5	0	3,0	0,55	
"	"	SbCl_5	35	2,5	0,55	
Пропионитрил	ЭХГ	SnCl_4	0	2,1	0,29	[4]
"	"	SnCl_4	35	1,9	0,23	[4]
"	"	SbCl_5	35	1,4	0,04	[4]

Из приведенных данных следует, что во всех случаях АСН не присоединяется к собственному активному центру, и по отношению к активным центрам ЭХГ и ТГФ он активнее соответствующих мономеров. Реакция замещения имеет место во всех случаях, причем при сополимеризации с ТГФ она протекает интенсивнее, чем с ЭХГ. Сравнение результатов сополимеризации ЭХГ с АСН и его гидрированным аналогом (пропионитрилом) показывает, что эти два соединения мало отличаются своей активностью. Однако, согласно полученным данным, разности энергий активации реакции замещения нитрильной концевой единицы активного центра молекулами ЭХГ [4] и реакции присоединения ЭХГ к этому активному центру в случае АСН и пропионитрила имеют противоположные знаки (в первом случае положительный, во втором отрицательный), абсолютные же значения этих разностей малы.

ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՑՈՒՐԱՆԻ ԵՎ ԷՊԻՔԼՈՐՀԻԴՐԻՆԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Է. Ա. ԲԱԴՅԱՆ և Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մոնոմերների ելային խառնուրդի բաղադրությունից համապոլիմերի բաղադրության կախումը ակրիլոնիտրիլը 0 և 35° անագի տետրաքլորիդի և անտիմոնի պենտաքլորիդի ազդեցությամբ տետրահիդրոֆուրանի և էպիքլորհիդրինի հետ համապոլիմերացնելիս: Որոշված են համապոլիմերացման հաստատունները և գտնված է, որ ակրիլոնիտրիլը իր ակտիվությամբ քիչ է տարբերվում պրոպիլոնիտրիլից:

Համապոլիմերների իՎ սպեկտրներում կա կլանում 1632—1645 սմ մարզում, որը համապատասխանում է $C=C$ և $C=N$ կապերին. լրիվ բացակայում է $C\equiv N$ կապին համապատասխանող կլանումը:

Ուսումնասիրված է նաև որոշ սոկատալիզատորների ազդեցությունն ակրիլոնիտրիլ-էպիքլորհիդրին համապոլիմերների բաղադրության վրա: Գտնված է, որ դրանք զրեթե չեն ազդում համապոլիմերների բաղադրության վրա:

COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRIL WITH EPYCHLORHYDRIN AND TETRAHYDROFURAN

A. H. DURGARJAN, R. H. ARAKELIAN, E. A. BADOYAN and R. K. LULUKIAN

The cationic copolymerization of acrylonitril with the epychlorhydrin and tetrahydrofuran under the action of antimony pentachloride and tin tetrachlorid has been studied and the constants of the corresponding equations are determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомоле. соед. А9, 114 (1967).
2. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. Л. Абагян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 401 (1972).
3. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян; Арм. хим. ж., 25, 328 (1972).
4. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, А. Нерсисян, Р. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 527 (1975).
5. Аналитическая химия полимеров, т. 1 ИЛ, М., 1963, стр. 9.
6. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 301.