

УДК 541.64+547.239.2+66.062.539

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НИТРИЛОВ С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

А. А. ДУРГАРЯН и Р. А. АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 IX 1974

Ранее была исследована сополимеризация нитрилов с эпихлоргидрином (ЭХГ) в основном под действием катализаторов хлорного олова и хлорной сурьмы [1—3].

Настоящая работа посвящена исследованию сополимеризации ацето- (АцН), хлорацето- (ХАцН) и трихлорацето- (ТХАцН) нитрилов с ЭХГ под действием более слабой кислоты Льюиса—хлористого цинка, при 0 и 35°.

Сополимеризация, получение и счистка мономеров проведены по [1]. Полученные сополимеры переосаждены трижды из ацетонового раствора гексаном и высушены в вакууме при 50°/8—15 мм. Содержание азота в сополимерах определено методом Дюма.

Данные зависимости состава сополимера от состава исходной смеси приведены на рисунке. Эти закономерности мало отличаются от аналогичных закономерностей, наблюдаемых при сополимеризации этих нитрилов под действием хлорной сурьмы и хлорного олова. Из сказанного следует, что механизм реакции роста цепи не изменяется, поэтому нами использовано соответствующее уравнение состава сополимера [2]

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

$r_1 = k_{11}/k_{12}$; $c = k'_{21}/k_{21}$; $S = [M_1]/[M_2]$; мономер M_2 —нитрил и графическим методом определены константы сополимеризации (табл.).

Из приведенных в таблице данных следует, что в случаях ХАцН и ТХАцН в зависимости от катализатора (хлористый цинк, хлорное олово) константы сополимеризации мало изменяются. В случае АцН наблюдаются некоторые различия в зависимости от катализатора и температуры.

Необходимо указать на то, что при сополимеризации АцН с ЭХГ скорость реакции очень низкая (в течение 5—12 дней выход не превышает 3—4%), в ходе реакции часть катализатора остается нерастворенной и воспроизводимость полученных данных нехорошая. В присутствии хлористого ацетила в качестве сокатализатора картина мало

изменяется. В случае других нитрилов скорость реакции больше, а при 35° вышеуказанные выходы (3—4%) достигаются в течение 2,5—7 час. в зависимости от состава смеси мономеров. Во всех случаях с увеличением количества нитрила выход уменьшается [1—3].

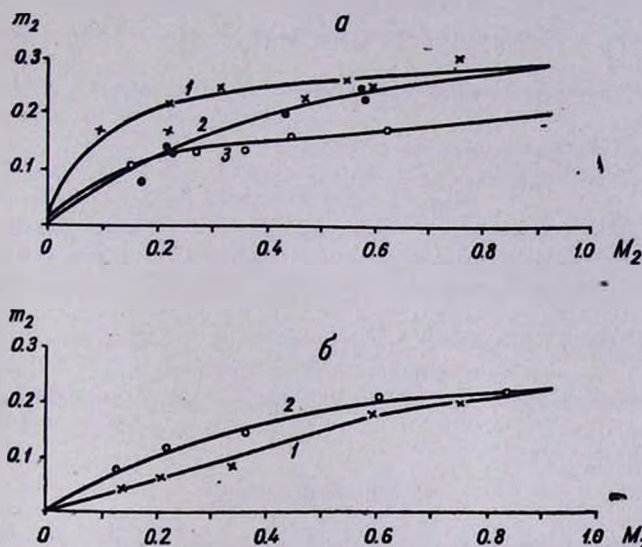


Рис. Зависимость состава сополимера (m_2 — мольные доли нитрила в сополимере) от состава смеси мономеров (M_2 — мольные доли нитрила в смеси мономеров) при сополимеризации ЭХГ с: а) адегонитрилом при 0° без сокатализатора (1) и с сокатализатором (хлористый ацетил) (2) и при 35° (3); б) с ХАуН (1), ТХАуН (2) под действием 1 мол. % хлористого цинка.

Таблица

Константы сополимеризации нитрилов с ЭХГ под действием хлористого цинка (1 мол. % от использованных мономеров в массе)

RCN, R	Темпера- тура, °C	К а т а л и з а т о р			
		ZnCl_2		SnCl_4 [1]	
		c	r_1	c	r_1
CH_3^*	0	1,5	0,11	—	—
CH_3	0	1,2	0,50	2,45	0,15
CH_3	35	3,0	0,18	—	—
CH_3	70	2,3	0,08 [3]	—	—
ClCH_2	0	2,0	1,10	2,0	0,83
ClCH_2	70	0,8	0,21 [2]	1,5	0,84
Cl_3C	0	2,4	0,34	2,3	0,60

* Сокатализатор $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. Г. Алавердян, Арм. хим. ж. 26, 681 (1973).
2. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Высокомол. соедин., А9, 114 (1967).
3. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Р. М. Бегинян, Высокомол. соедин., 8, 1326 (1966).