ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXIII, № 4, 1980

УДК 678—13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАЛОНОНИТРИЛА С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 1978

Получен сополимер малононитрила с эпихлоргидрином и тетрагидрофураном под действием хлорного олова и хлорной сурьмы в массе. Исследована зависимость состава сополимера от состава исходной смеси и определены константы сополимеризации (r_1 и C). Найдено, что сополимеры малононитрила и эпихлоргидрина подвергаются поликонденсации с формальдегидом, образуя сшитые полимеры.

Табл. 5, библ. ссылок 13.

Динитрил малоновой кислоты (МН) между двумя циановыми группами содержит очень реакционноспособную метиленовую группу, поэтому под действием кислот легко подвергается различным реакциям поликонденсации [1—3] и конденсации путем переноса водорода под действием Cu_2Cl_2 и триэтиламина [4], тримеризуется под действием различных катализаторов [5, 6]. Так как МН до сих пор не был использован в качестве мономера при сополимеризации, то интересно было исследовать его сополимеризацию с различными мономерами. Нами исследована сополимеризация МН с эпихлоргидрином (ЭХГ) и тетрагидрофураном (ТГФ) под действием хлорного олова и хлорной сурьмы (табл. 1). В отличие от других нитрилов, в случае МН ацетон нельзя использовать в качестве растворителя для полученных сополимеров ввиду очень быстрой конденсации МН с ацетоном в присутствии незначительных количеств катализатора. Как и другие нитрилы, МН сополимеризуется с ЭХГ и ТГФ с образованием в первом случае сополимеров с низкими молекулярными массами, а во втором—более высокими (табл. 2).

Характеристические вязкости сополимеров с более высоким содержанием МН не определены, т. к. они плохо растворяются в указанных растворителях. До 52% превращения полученные полимеры растворимы.

ИК спектроскопические исследования показали, что во всех случаях сополимеры с ЭХГ содержат C≡N связь (2203—2210 $см^{-1}$) и концевые ОН-группы (3200—3500 $см^{-1}$).

Таблица 1

Сополимеризация МН с ЭХГ и ТГФ в массе при 22—24°

Сомономер		Катализатор (3 мол. %)	Продолжительность реакции, *сутки*	% превращения	% N в сополимере	Мольная доля сомономера в сополимере
наименование	мольная доля в исходной смеси					
ЭХГ	0,83	$SbCl_5$	12,6	52	5,02	0,84
ЭХГ	0,84	$SnCl_4$	10,7	49	7,5 (а)	0,78
ТГФ	0,82	$SbCl_5$	7,9	20	5,16	0,87
ТГФ	0,81	$SnCl_4$	7,0	24	3,39	0,91

Таблица 2

Характеристические вязкости сополимеров малононитрила с ЭХГ и ТГФ, полученных в массе при +30°

Сомономер			Катализатор	% превращения	Растворитель, в котором определена вязкость	$[\eta]$ при 25°, *дл/г*
наименование	мольная доля в исходной смеси	мольная доля в сополимере				
ТГФ	0,67	0,87	$SnCl_4$	9,0	бензол	0,13
ТГФ	0,94	0,90	$SnCl_4$	10,7	»	0,17
ТГФ	0,94	0,86	$SbCl_5$	4,0	»	0,42
ЭХГ	0,83	0,87	$SnCl_4$	14,1	диоксан—спирт 1:5	0,03
ЭХГ	0,87	0,93	$SnCl_4$	23,0	бензол	0,02
ЭХГ	0,84	0,89	$SbCl_5$	12,7	диоксан—спирт 1:5	0,02

Сополимеры ТГФ с МН имеют поглощение C=N связи при 1640—1660 $см^{-1}$, однако сополимеры с ЭХГ имеют поглощение и при 1600—1566 $см^{-1}$, которое можно было бы отнести к поглощению сопряженных двойных связей, образовавшихся вследствие конденсации молекул МН [4, 5]. Однако это не так. Методом ПМР не смогли установить наличие протонов, соответствующих протонам продукта конденсации МН.

Исследована также зависимость состава сополимера от состава исходной смеси (табл. 3, 4).

Из данных таблиц следует, что зависимости составов сополимеров МН от составов исходной смеси аналогичны соответствующим зависимостям для мононитрилов. Используя уравнение состава сополимера [8], определили константы сополимеризации (табл. 5).

В случае сополимеризации ТГФ с МН при 30° нами не учтена обратимость реакции роста цепи МН с ТГФ, т. к. при значениях констант $r_2 = \rho_{211} = 0$ и $r_1 = 0{,}05$, $C = 5$; $\rho_{111} = 0{,}2$; $\rho_{112} = 8$ или 0 это влияние слабо выражено [7]. Сопоставление определенных нами констант с константами сополимеризации нитрилов хлор- и трехлоруксусных кислот (табл. 5) показывает, что в основном наблюдается следующая закономерность: чем полярнее заместитель, тем больше константы r_1 и мень-

Таблица 3

Сополимеризация ЭХГ и МН (M_2) в массе при 30° в присутствии 1 мол. % катализаторов — хлорного олова и хлорной сурьмы

Мольная доля МН в исходной смеси	Продолжительность реакции, *час*	% превращения	% N в сополимере	Мольная доля МН в сополимере
		Хлорное олово		
0,13	1,75	23,00	2,00; 2,83	0,07
0,18	1,30	14,10	4,29; 4,22	0,13
0,25	3,25	11,20	4,99; 4,96	0,15
0,30	7,40	28,40	9,53; 9,42	0,28
0,40	7,17	10,00	9,54; 9,43	0,29
0,53	7,50	17,30	13,45; 13,48	0,38*
0,52	7,20	7,00	13,55; 13,77	0,39
0,67	19,60	—	16,09;	0,45
		Хлорная сурьма		
0,12	0,40	15	2,22; 2,23	0,07
0,16	0,75	12,7	3,57; 3,27	0,11
0,26	7,4	8,4	3,02; 3,10	0,10
0,4	6,5	1,0	7,64; 7,82	0,23
0,51	7,8	3,8	8,48; 7,93	0,25
0,66	3	—	7,73; 7,28	0,23
0,71	8	2,5	11,72; 11,86	0,34

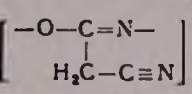
* По содержанию хлора 0,36 (% Cl 27,46)

Таблица 4

Сополимеризация ТГФ с МН в массе при 30° под действием хлорной сурьмы и хлорного олова (1 мол. %). ЭХГ 0,5 мол. %

Мольные доли МН в исходной смеси	Продолжительность реакции, *час*	% превращения	% N в сополимере	Мольная доля МН в сополимере
		Хлорная сурьма		
0,65	7,3	—	5,41; 5,47	0,15
0,53	7,5	—	6,57; 6,61	0,17
0,34	3,0	10,3	5,98; 5,45	0,15
0,19	0,20	2,9	5,22; 5,25	0,14
0,14	0,17	30,6	6,09; 6,37	0,16
0,07	0,17	4,0	3,05; 3,55	0,08
		Хлорное олово		
0,71	7,4	0,7	3,69	0,10
0,50	7,3	2,0	4,35	0,11
0,33	7,2	9,0	5,12; 5,12; 5,14	0,14
0,17	0,6	17,0	3,68; 4,34	0,11
0,13	0,7	15,0	2,08; 1,86	0,05
0,06	1,0	10,7	5,37	0,09

ьше константы С (значения полярной константы цианогруппы 0,56, хлора 0,37 [12]). Таким образом, МН при сополимеризации ведет себя в основном аналогично мононитрилам. Поскольку сополимеры МН содержат ак активные метиленовые группы



но они подвергаются поликонденсации с альдегидами с образованием трехмерных поликонденсатов.

Таблица 5

Константы сополимеризации

Мономеры		Катализатор	T, °C	C	r_1
M_1	M_2				
ЭХГ	МН	$SbCl_5$	30	0	1,00
ЭХГ	МН	$SnCl_4$	30	0,5	1,10
ТГФ	МН	$SbCl_5$	30	4,0	0,06
ТГФ	МН	$SnCl_4$	30	6,2	0,02
ЭХГ [8]	ХАцН	$SnCl_4$	35	1,6	0,60
ЭХГ [8]	ТХАцН	$SnCl_4$	35	1,3	1,00
ТГФ [7]	ХАцН	$SbCl_5$, $SnCl_4$	35	3,0	0,63

Экспериментальная часть

Чистота использованных соединений контролировалась ГЖХ (хроматограф марки ЛХМ-7, неподвижная фаза-ПЭГ 5%, SE-301 5%, газноситель—гелий). Очистка ТГФ проведена по [9], ЭХГ—по [10]. Синтез МН проведен по методике [13]. Для сополимеризации использовался трижды перегнанный МН, высушенный в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Сополимеризация проведена по [11]. При сополимеризации ТГФ в качестве сокатализатора использовано 0,5 мол. % ЭХГ. Содержимое ампулы обработано спиртовым раствором едкого кали. После отделения от осадка сополимер осажден из спиртового раствора водой. Сополимеры переосаждались дважды из спиртово-диоксанового раствора водой. Высушены при 50° (15 *мм рт. ст*). Катализатор удалялся осаждением сополимера из спиртового раствора соляной кислотой (1 : 1), а затем сополимер промывался водой.

Конденсация сополимера с формалином. При нагревании 0,15 *г* сополимера ЭХГ с МН (содержание N в сополимере 4,50%) и 0,0215 *г* 30% формалина на водяной бане в течение 7,5 час. полученный полимер становится нерастворимым.

ՄԱԼՈՆՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ ԷՊԻՔԼՈՐՀԻԴՐԻՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՒՐԱՆԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Հ. Ա. ԲԱԴՈՅԱՆ և Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Ստացված են մալոնոնիտրիլի համապոլիմերներ էպիքլորհիդրինի և տետրահիդրոֆուրանի հետ անագի տետրաքլորիդի և անտիմոնի պենտաքլորիդի ազդեցության տակ, զանգվածում 22—30°-ում։ Հետազոտված է համապոլիմերների բաղադրության կախումը ելային խառնուրդի բաղադրությունից և որոշված են համապոլիմերման հաստատունները (r_1 և C)։ Ցույց է տրված, որ մալոնոնիտրիլի և էպիքլորհիդրինի համապոլիմերները ֆորմալինի հետ առաջացնում են կարված պոլիմերներ։

COPOLYMERIZATION OF MALONONITRILE WITH EPICHLOROHYDRIN AND TETRAHYDROFURAN

A. A. DURGARIAN, E. A. BADOYAN and R. A. ARAKELIAN

The cationic mass copolymerization of malononitrile has been carried out with epichlorohydrin and tetrahydrofuran under the action of antimonic chloride and stannic chloride at 22—30°C and the corresponding copolymers have been obtained.

The dependence of the copolymer composition on that of the initial mixture has been established and the copolymerization constants r_1 and C determined.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е. Н. Зильберман, П. С. Пырялова, Э. Г. Помаренцова,* ВМС, 7, 2150 (1965).
2. *З. П. Зубов, И. П. Перехина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин,* Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 174.
3. *В. П. Зубов, Е. Г. Захарченко, В. А. Кабанов, В. А. Каргин,* Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 186.
4. *N. Kawabasa, K. Ch. Chung, S. Xanashita,* Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1491 (1972).
5. *K. Takahashi, A. Miyake, G. Heffa,* Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 3484 (1971).
6. *Е. Н. Зильберман,* Реакции нитрилов. Изд. «Химия», 1972, стр. 382.
7. *А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян,* ВМС, 15А 454 (1973).
8. *А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. Г. Алавердян,* Арм. хим. ж., 26, 681 (1973).
9. *А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян,* Арм. хим. ж., 25, 328 (1972).
10. *А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, А. Нерсесян, Р. К. Лулукян,* Арм. хим. ж., 28, 527 (1975).
11. *А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян,* ВМС, А9, 114 (1967).
12. *К. Д. Риче, У. Ф. Сэджер* в книге «Современные проблемы физической органической химии», Изд. «Мир», М., 1967, стр. 507.
13. Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., сб. 3 (1952), стр. 342.