

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФУМАРОНИТРИЛА С  
ЭПИХЛОРГИДРИНОМ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 1978

Исследована катионная сополимеризация фумаронитрила с эпихлоргидрином и тетрагидрофураном в массе и хлороформе. Найдено, что фумаронитрил реагирует в основном за счет нитрильной группы. Определены соответствующие константы сополимеризации. Показано, что полученный сополимер способен к дальнейшим превращениям за счет двойных связей фумаронитрила.

Табл. 5, библиограф. ссылок 13.

Фумаронитрил (ФН) является активным мономером при радикальной сополимеризации с виниловыми мономерами, не присоединяющимся при этом к собственному радикалу [1, 2]. Исследование катионной сополимеризации акрилонитрила [3—5] и метакрилонитрила [6] с 1,2- и 1,4-окисями показало, что они реагируют за счет нитрильных групп с сохранением двойных связей. Катионная сополимеризация ненасыщенных динитрилов не изучена.

Нами исследована сополимеризация ФН с эпихлоргидрином (ЭХГ) под действием хлорного олова, хлорной сурьмы, хлористого алюминия и эфирата фтористого бора (табл. 1), а также с ТГФ под действием хлорной сурьмы.

Согласно данным ИК спектроскопии сополимеров, фумаронитрил реагирует в основном только за счет одной нитрильной группы. В спектрах имеются поглощения нитрильной группы ( $2210\text{ см}^{-1}$ ), сопряженных связей  $\text{C}=\text{N}$  и  $\text{C}=\text{C}$  ( $1600\text{—}1650\text{ см}^{-1}$ ), валентных колебаний олефиновых водородов ( $3000\text{—}3020\text{ см}^{-1}$ ) и характеристическая полоса для  $\text{C}\equiv\text{N}$  ( $980\text{ см}^{-1}$ ). На реакцию фумаронитрила за счет нитрильной группы указывает также тот факт, что в гидролизате сополимера количественно определена фумаровая кислота [7]. Учитывая, что фумаронитрил в условиях сополимеризации не полимеризуется, получение смеси полимеров исключается, что подтверждают константы сополимеризации этих мономеров (табл. 5). Из данных характеристических вязкостей полученных сополимеров (табл. 2, 4) следует, что они имеют низкие молекулярные массы и между составом сополимера и их характе-

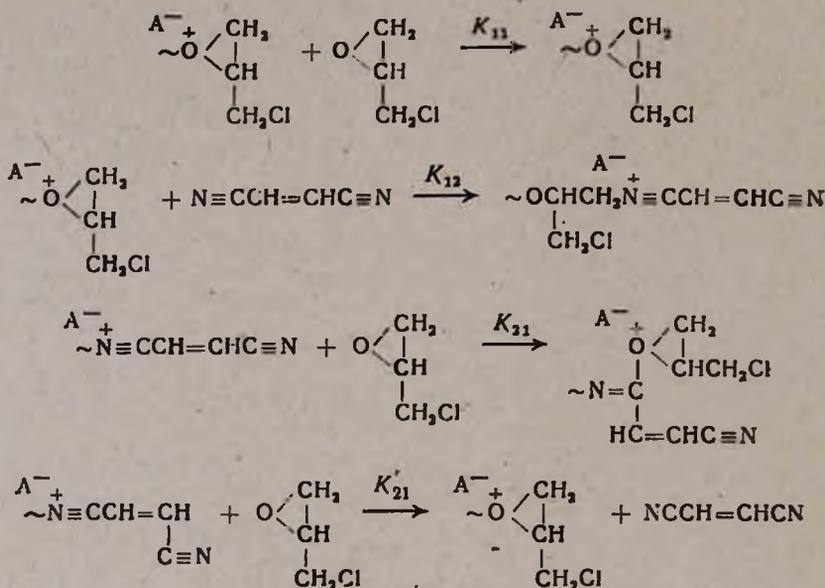
ристической вязкостью нет зависимости. С целью определения относительных активностей мономеров исследованы зависимости состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации ФН с ЭХГ в массе (табл. 3), хлороформе (табл. 4) и ФН с ТГФ (табл. 2). Для описания зависимости состава сополимера от состава исходной смеси в случае сополимеризации с ЭХГ использовано следующее уравнение состава сополимера:

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

где

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

выведенное на основе следующих реакций роста цепи.



Определены константы сополимеризации  $r_1$  и  $C$ .

Таблица 1  
Сополимеризация ФН с ЭХГ (мольное соотношение мономеров 1:4)  
при 50° в массе под действием 2 мол. % катализатора

Катализатор	Продолжительность реакции, часы	% превращения	% N в сополимере	Мольная доля ФН в сополимере
SbCl <sub>5</sub>	18	48,0	2,16	0,07
BF <sub>3</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	17,5	41,0	2,84	0,09
SnCl <sub>4</sub>	6	33,0		
AlCl <sub>3</sub>	17	70,4	0,74 0,86	0,03

Таблица 2

Сополимеризация ФН с ТГФ при 42° в хлороформе  
(5 мл хлороформа на 0,1 моля смеси мономеров)  
в присутствии 1 мол. % хлорной сурьмы,  
продолжительность реакции 5,5 час.

Мольная доля ФН в смеси мономеров	% превращения	% N в сополимере	Мольная доля ФН в сополимере
0,22	4,6	0,69	0,02*
0,40	7,2	1,93	0,05
0,50	3,1	2,01	0,05
0,70	3,1	1,76	0,05

\*  $[\eta]$  (при 25° в ацетоне) = 0,04 дл/г.

Таблица 3

Сополимеризация ФН с ЭХГ в массе при 50° в присутствии  
2 мол. % катализатора

Мольные доли ФН в смеси мономеров		Продолжительность реакции, часы	% превращения	% N в сополимере	Мольная доля ФН в сополимере
$[M_1]$	$[M_2]$				

## х л о р н а я с у р ь м а

0,10	0,11	4,0	28,0	1,24	0,05
0,13	0,14	4,6	34,0	1,99 1,88	0,07
0,20	0,21	4,6	18,2	2,00 2,07	0,07
0,32	0,32	10,6	15,0	2,86	0,10
0,42	0,43	10,7	10,9	4,96	0,16
0,47	0,47	6,2	1,0	6,84 6,78	0,22
0,52	0,52	6,2	3,0	5,70 6,48	0,21

## х л о р н о е о л о в о

0,11		4,3	38,3	3,79 2,80	0,11*
0,13		4,6	31,4	3,41	0,12*
0,21		4,7	21,8	3,72	0,13*
0,49		6,1	1,6	5,44 5,70	0,18
0,48		6,2	—	5,70 5,37	0,18

\*  $[\eta]$  (при 25° в ацетоне) = 0,05 дл/г.

Таблица 4

Сополимеризация ФН с ЭХГ в хлороформе (5 мл хлороформа на 0,1 моля смеси мономеров) при 30° в присутствии 2 мол. % катализатора

Мольная доля ФН в смеси мономеров		Продолжительность реакции, часы	% превращения	% N в сополимере	Мольная доля ФН в сополимере
$[M_2]$	$[\bar{M}_2]$				
х л о р н а я с у р ь м а					
0,12	0,13	5	38,6	1,88 2,11	0,077
0,23	0,25	10	23,2	4,17 3,80	0,14
0,31	0,32	10	12,5	4,00 4,25	0,13*
0,46	0,46	10	7,8	6,13 6,35	0,2
0,65	0,65	10	10,6	9,09 9,14	0,28
0,84	0,84	10	6,3	9,46 9,64	0,3
х л о р н о е о л о в о					
0,10	0,11	5	28,2	1,67 1,92	0,06**
0,18	0,19	10	31,6	3,30 3,43	0,11
0,21	0,29	5	13,6	3,47 3,29	0,11
0,37	0,38	10	11,5	5,40 5,77	0,18

\*  $[\eta]$  (при 25° в ацетоне) = 0,03 дЛ/г.

\*\*  $[\eta]$  (при 25° в ацетоне) = 0,02 дЛ/г.

Таблица 5

Константы сополимеризации фумаронитрила и акрилонитрила с ЭХГ (мономер  $M_1$ )

Мономер $M_2$	Катализатор	Растворитель	Температура, °C	$r_1$	C	Литература
Фумаронитрил	SbCl <sub>5</sub>	—	50	1,70	0,6	
"	"	хлороформ	30	1,16	0,5	
"	SnCl <sub>4</sub>	—	50	0,24	2,6	
"	"	хлороформ	30	1,10	0,5	
АкН	SbCl <sub>5</sub>	—	30	0,40	0,5	4
"	"	—	35	0,15	1,0	4
"	SnCl <sub>4</sub>	—	0	0,43	0,9	4
"	"	—	35	0,26	1,4	4
Метакрилонитрил	SnCl <sub>4</sub>	—	70	0,25	2,2	6

Сравнение констант сополимеризации фумаронитрила и акрилонитрила показывает (табл. 5), что замена водорода акрилонитрила нитрильной группой, как и ожидалось, увеличивает константу  $r_1$  и мало влияет или уменьшает константу  $C$ , т. е. электроотрицательная нитрильная группа уменьшает относительную активность нитрила (значение константы  $r_1$  увеличивается) и, вероятно, увеличивает относительную скорость реакции присоединения эпоксида к нитрильному активному центру (константа  $C$  уменьшается). Исключением является случай сополимеризации ФН под действием  $\text{SnCl}_4$  при  $50^\circ$ . В случае сополимеризации ФН с ТГФ при  $42^\circ$ , кроме реакций предыдущей схемы, протекает обратная реакция роста цепи ТГФ [8]. Имея в виду малое содержание нитрила в сополимере, мы определили эффективные константы сополимеризации по вышеприведенному уравнению ( $r_1 \approx 0,17$ ,  $C \approx 16$ ).

Радикальной полимеризацией стирола или винилацетата в присутствии сополимеров фумаронитрила с ЭХГ образуются тройные сополимеры.

### Экспериментальная часть

Фумаронитрил получен взаимодействием амида фумаровой кислоты с пятиокисью фосфора [9], переосажден из горячего бензольного раствора гексаном и высушен над пятиокисью фосфора в вакууме, т. пл.  $95-96^\circ$ . Очистка и сушка ЭХГ, ТГФ и стирола проведены по методикам [10, 11, 13]. Винилацетат использован свежеперегнанный. Чистота проверена с помощью ГЖХ, неподвижная фаза ПЭГ 5%, SE 301 5%, газ-носитель—гелий. Хлориды сурьмы и олова прокипячены с фосфорным ангидридом и перегнаны в вакууме. Сополимеризация и удаление катализаторов проведены по [13], после чего сополимеры растворены в ацетоне или смеси его с диоксаном и осаждены водным опиртом 1:1.

*Сополимеризация стирола с сополимером ФН-ЭХГ* ( $N=3,3\%$ ,  $[\eta]=0,05$  дл/г) проведена в атмосфере азота в весовом соотношении: ФН-ЭХГ 0,680 г, стирола 0,650 г, перекиси бензоила 0,018 г. В качестве растворителя использован бензол (2 мл), смесь выдержана при  $70^\circ$  в течение 22 час. Содержимое ампулы осаждено метанолом, затем переосаждено из ацетонового раствора водой. В полученном тройном сополимере содержание азота—0,84%,  $[\eta]$  (в ацетоне при  $25^\circ$ )—0,07 дл/г.

*Сополимеризация ВА с сополимером ФН-ЭХГ* ( $N=3,3\%$ ,  $[\eta]=0,05$  дл/г) проведена в атмосфере азота в весовом соотношении: 0,64 г сополимера и 0,75 г ВА в 1,74 г бензола в присутствии 0,021 г динитрила азобисизомаэляной кислоты при  $70^\circ$ . Полученный сополимер осажден метанолом, затем переосажден из ацетонового раствора водой. Вес сополимера 0,92 г, процент превращения 66%, %N 0,85,  $[\eta]=0,10$  дл/г. Характеристические вязкости полученных сополимеров определены вискозиметрически [12]. Все сополимеры переосаждены дважды и высушены над хлористым кальцием при  $50^\circ/7$  мм до постоянного веса. Азот во всех сополимерах определен по методу Дюма.

ՖՈՒՄԱՐՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԷՊԻՔԼՈՐԶԻԴՐԻՆԻ  
ԵՎ ՏԵՏՐԱՀԻԴՐՈՖՈՒՐԱՆԻ ՀԵՏ

Ա. Ն. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Է. Ա. ԲԱԴՈՅԱՆ և Ռ. Ն. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Հետազոտված է ֆումարոնիտրիլի համապոլիմերումը էպիքլորհիդրինի և տետրահիդրոֆուրանի հետ մասսայում և քլորոֆորմում կատիոնային մեխանիզմով:

Գտնված է, որ ֆումարոնիտրիլը ռեակցիվում է հիմնականում նիտրիլային խմբի հաշվին և համապոլիմերման մեխանիզմը նման է մոնոնիտրիլների համապոլիմերման մեխանիզմին: Որոշված են համապոլիմերման  $C$  և  $r_1$  հաստատունները, Վինիլային մոնոմերները ռադիկալային մեխանիզմով ֆումարոնիտրիլ-էպիքլորհիդրին համապոլիմերների հետ պոլիմերելիս ստացվում են եռակի համապոլիմերներ:

COPOLYMERIZATION OF FUMARONITRILE WITH  
EPICHLOROHYDRIN AND TETRAHYDROFURAN

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

The cationic copolymerization of fumaronitrile with epichlorohydrin and tetrahydrofuran in mass and in chloroform has been studied and the copolymerization constants ( $r_1$  and  $C$ ) have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Хэм, Сополимеризация, Изд. Химия, М., 1971, стр. 519.
2. R. Lierins, D. Cambell, C. Walker, J. Pol. Sci., A-1, 6, 3059 (1968).
3. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, ВМС, А9, 114 (1967).
4. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. А. Бадоян, Р. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 29, 266 (1976).
5. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, ВМС, 8, 1321 (1966).
6. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. А. Абагян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 25, 401 (1972).
7. К. Клайм, Аналитическая химия полимеров, т. 1, ИЛ, М., 1963.
8. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, ВМС, А15, 454 (1973).
9. Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., сб. 4, 1953, стр. 364.
10. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, А. Нерсисян, Р. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 527 (1975).
11. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Арм. хим. ж., 25, 328 (1972).
12. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения мол. весов и полидисперсности в. м. с., Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 301.
13. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, Арм. хим. ж., 21, 648 (1968).