

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗАЛЬДЕГИДА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

А. А. ДУРГАРЯН, Р. А. АРАКЕЛЯН, Э. А. БАДОЯН и Ж. В. КАРАПЕТЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 20 IV 1983

Исследована анионная сополимеризация бензальдегида с акрилонитрилом под действием литий- и натрийнафталинов в диметилформамиде (ДМФА), толуоле и тетрагидрофуране под действием алкоголятов лития и натрия в массе и ДМФА. Получены соответствующие сополимеры и определены эффективные константы сополимеризации.

Рис. 1, табл. 5, библиографические ссылки 12.

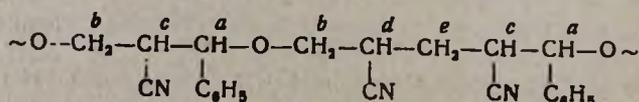
Катионная сополимеризация ароматических альдегидов с виниловыми мономерами довольно подробно исследована в [1—3], их анионная сополимеризация с невиниловыми мономерами (дикетены, изоцианаты) — в [4, 5].

В литературе отсутствуют данные о возможности анионной сополимеризации ароматических альдегидов с виниловыми мономерами. Лишь в одном французском патенте [6] описано получение блоксополимеров при взаимодействии ароматических альдегидов с живыми полимерами виниловых и диеновых мономеров. Однако возможность получения таких блоксополимеров исключается, т. к. ароматические моноальдегиды не полимеризуются [7, 8].

В данной работе исследована сополимеризация бензальдегида (БА) с акрилонитрилом (АКН) под действием алкоголятов щелочных металлов, а также их комплексов с нафталином (табл. 1—4).

Предварительно исследована сополимеризация эквимольярных смесей БА с АКН под действием различных катализаторов в разных условиях (табл. 1). Из данных таблицы следует, что при проведении сополимеризации в ДМФА состав сополимера в зависимости от природы катализатора изменяется мало, а в толуоле с литиевым катализатором количество БА в сополимере уменьшается по сравнению с натриевым катализатором.

Из ИК спектральных данных полученных сополимеров вытекает, что АКН реагирует в основном за счет винильной группы (в спектре интенсивная полоса поглощения $C\equiv N$ группы при 2210 и 2240 cm^{-1}), а бензальдегид — за счет альдегидной группы (поглощение $C=O$ связи при 1100 cm^{-1}). Сказанное подтверждается и ПМР спектрами сополимера (рис.), т. м. д.: 2,2—3,3 (аромат. протоны), 4—4,15 и 4,95—5,65 (протоны *a*) и 5,65—8 (протоны *b, c, d, e* акрилонитрильных фрагментов). Несмотря на то, что сдвиги протонов акрилонитрильных фрагментов четко не разделяются, можно полагать, что $\tau = 5,65—6,0$ м. д. с центром сдвига 5,85 м. д. — часть сдвига протонов (*e*), а $\tau > 7,5$ м. д. — протонов (*e*).



Сополимеризация эквимольных смесей БА и АкН под действием различных катализаторов (1 мол. %) в разных условиях

Количество растворителя на 0,1 моля реакционной смеси, мл	Растворитель	Катализатор	Температура, °С	Продолжительность реакции, ч	% превращения	% N в сополимере	Мол доли БА в сополимере
20	ДМФА	LiOC ₂ H ₅	-30	8,5	9,4	9,40	0,48
20	"	LiOC(CH ₃) ₃	-30	8,3	1,3	8,53	0,52
20	"	NaO(CH ₂) ₃ CH ₃	-30	8,3	8,3	9,25	0,47
20	"	NaOC(CH ₃) ₃	0	116	20,6	11,10	0,41**
20	"	LiH	-33±2*	162	14,5	10,40	0,44**
40	"	NaCN	-30	7	2,1	10,86 11,30	0,44
—	—	Li нафт	-2	116	2	14,60	0,31
—	—	Na нафт	-2	116	2	10,80	0,42
10	толуол	"	-70	20	6,4	8,20	0,54
10	"	Li нафт	-70	21	0,6	14,00	0,31
10	ТТФ	"	-70	19	17	—	—
10	"	Na нафт	-70	20	0,4	—	—

* После 22 ч реакционная смесь оставлена при -2°.

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

*** $[\eta] = 0,024$ дл/г в ацетоне при 25°.

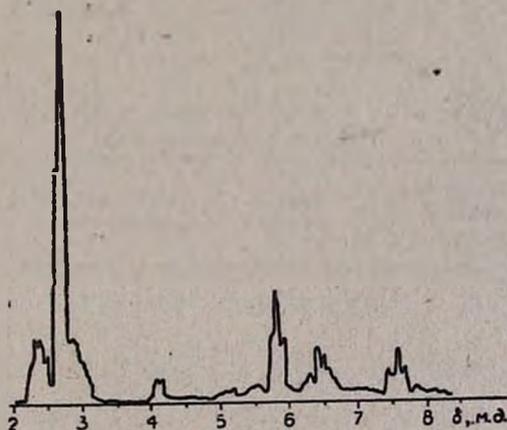


Рис. ПМР спектр сополимера БА с АкН, полученный при $-33 \pm 2^\circ$, в ДМФА под действием комплекса лития с нафталином (содержание БА в сополимере 45 мол. %).

Исследована также зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации БА с АкН под действием этилата лития и трет. бутилата натрия в массе и ДМФА при 0° (табл. 2,3), а также литий- и натрийнафталиновых комплексов при $-33 \pm 2^\circ$ в ДМФА (табл. 4).

Составы сополимеров определены по содержанию азота в сополимерах.

Таблица 2

Сополимеризация БА с Акрил в массе при 0°
под действием этилата лития (2 мол. %)

Мол. доли БА в ис- ходной смеси	Продолжи- тельность реакции, ч	% пре- вращения	% N в со- полимере	Мол. доли БА в со- полимере
0,17	4,3	14,0	12,80	0,35
0,30	3,3	1,0	12,57	0,36
0,50*	96	—	11,67	0,39
0,52	69	9,6	10,84	0,42
0,74	69	2,0	9,30	0,49

* Взят 1 мол. % катализатора.

Таблица 3

Сополимеризация БА с Акрил под действием трет. бутилата натрия
(1 мол. %) в ДМФА (на 0,1 моля смеси мономеров 20 мл ДМФА) при 0°

Мол. доли БА в ис- ходной смеси	Продолжи- тельность реакции, ч	% превра- щения	% N в со- полимере	Мол. доли БА в со- полимере
0,20	21	19,5	14,83	0,29
0,37	21	24,5	10,40	0,44
0,48	116	20,5	11,10	0,41
0,59	50	—	8,83	0,51
0,72	2	0,6	8,86	0,50

Таблица 4

Сополимеризация БА с Акрил в ДМФА при $-33 \pm 2^\circ$ под действием
1 мол. % катализаторов

Мол. доли БА в ис- ходной смеси	Продолжи- тельность реакции, ч	% превра- щения	% N в со- полимере	Мол. доли БА в со- полимере
--	--------------------------------------	--------------------	-----------------------	-----------------------------------

Н а т р и й н а ф т а л и н

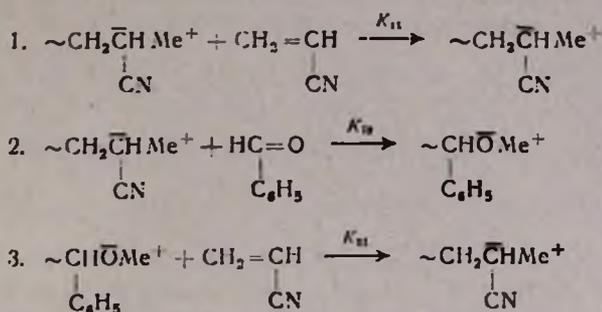
0,1	3,2	44,0	22,2; 21,8	0,1
0,17	5	44,8	21,2	0,11*
0,23	5,3	5,1	12,5	0,36
0,32	6	24,3	9,8	0,46
0,47	4,4	1,1	8,9	0,51
0,7	6,6	11,6	8,6	0,52
0,81	18	3,7	8,3	0,53

Л и т и й н а ф т а л и н

0,1	15	2,5	15,8	0,27
0,16	6,5	2,4	14,7	0,30
0,22	5	6,1	9,3	0,49
0,34	23	8,1	8,4	0,52**
0,62	24	3,1	8,4	0,52
0,85	19	1,1	7,2	0,55

* $[\eta] = 0,036$ дл/г, в ацетоне при 20°.** $[\eta] = 0,033$ дл/г, в ацетоне при 25°.

На основе полученных данных принимается следующая схема роста цепи при сополимеризации БА с АкН:



Согласно этой схеме, реакциям роста цепи соответствует уравнение Майо и Льюиса, когда $r_2 = 0$

$$d[M_1]/d[M_2] = 1 + r_1 S, \quad \text{где } r_1 = K_{11}/K_{13}; \quad S = [M_1]/[M_2]$$

По данным зависимости состава сополимера от состава исходной смеси по вышеприведенному уравнению графическим методом определены значения констант r_1 (табл. 5), из которых следует, что БА активнее АкН при реакции с акрилонитрильным активным центром и не присоединяется к собственному активному центру.

Таблица 5
Значение эффективных констант сополимеризации

Катализатор	Растворитель	Температура реакции, °С	r_1
LiOC ₂ H ₅	—	0	0,30
NaOC(CH ₃) ₃	ДМФА	0	0,22
Na ⁺ (C ₁₀ H ₈)	.	-33 ± 2	0,23
Li ⁺ (C ₁₀ H ₈)	.	-33 ± 2	0,13

Определены характеристические вязкости некоторых сополимеров, изменяющиеся в пределах 0,024 (цианид натрия)—0,036 (натрийнафталин).

Из-за низкой молекулярной массы полученных сополимеров константы можно считать эффективными.

Экспериментальная часть

Очистка БА проведена по [2], АкН — по [9], получение алкоголятов и нафталиновых комплексов лития и натрия проведено по [10, 11], соответственно. Сополимеризация проведена по прописи [2]. Полученные сополимеры трижды переосаждены из ацетонового раствора 47% этанолом. Катализаторы разложены путем добавления эквивалентного количеству катализатора 0,1 N раствора соляной кислоты. Все сополимеры высушены до постоянного веса при 50°/1,5 КПа. Характеристическая

вязкость определена на вискозиметре Уббелоде [12]. ИК спектры сняты в виде пленки на кристалле КВг на спектрофотометре UR-20, ПМР спектры—на спектрометре «Hitachi—Perkin—Elmer R-20 В» с рабочей частотой 60 МГц в дейтерохлороформе, температура 34°, внутренний стандарт ГМДС.

ԲՆՆՁԱԿԵԶԻԿԻ ՀԱՄԱՊՈՂԻՄԵՐԱՑՈՒՄՆ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Հ. Ա. ԲԱԴՈՅԱՆ Լ Ժ. Վ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրված է բենզալդեհիդի համապոլիմերացման ալրիոնիտրիլի հետ անիոնային մեխանիզմով տարբեր լուծիչներում: Գտնված է, որ ալրիոնիտրիլի ալտիվ կենտրոնի հետ ուսակցվելիս բենզալդեհիդն ավելի ալտիվ է, քան ալրիոնիտրիլը:

Որոշված են համապոլիմերացման էֆեկտիվ հաստատունները:

COPOLYMERIZATION OF BENZALDEHYDE WITH ACRYLONITRILE

A. A. DURGARIAN, R. A. ARAKELIAN, E. A. BADOYAN
and Zh. V. KARAPETIAN

The copolymerization of benzaldehyde with acrylonitrile by anionic mechanism in various solvents has been studied.

Benzaldehyde has been found to be more active than acrylonitrile on reacting with acrylonitrile active centers. The copolymer effective constants have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Дургарян, А. О. Агумян, А. С. Григорян, ВМС, 10В, 483 (1968).
2. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Ж. Н. Терлемезян, Арм. хим. ж., 31, 381 (1978).
3. Ch. Aso, S. Tagami, T. Kuntake, Kobunshi Kagaku, 23, 63 (1966).
4. G. Natta, G. Mezzanti, G. F. Pregaglia, M. Binaghi, J. Am. Chem. Soc., 82, 5511 (1960).
5. Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирип, Г. И. Дрягилева, ДАН СССР, 171, 1105 (1960).
6. N. V. d'Pont de Nemourss, 1357, 937 (1962).
7. Ch. Aso, S. Tagami, T. Kuntake, J. Polymer. Sci., A-1, 7, 497 (1969).
8. R. Raff, J. L. Cook, B. V. Ettlmg, J. Polymer. Sci., A, 3511 (1965).
9. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. А. Бадоян, Р. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 29, 226 (1976).
10. И. Талалаева, Г. В. Цорева, А. П. Симонов, К. А. Кошечков, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 638.
11. У. Свенсон, Т. Кемпбелл, Препаративные методы химии полимеров, М., ИЛ, вып. 2, 1963, стр. 242.
12. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 301.