

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СУКЦИНО-, АДИПО- И АЗЕЛАИНОНИТРИЛОВ С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 1978

Исследована сополимеризация эпихлоргидрина с динитрилами янтарной, адипиновой и азелаиновой кислот под действием хлорной сурьмы и хлорного олова в массе при 0 и 35° и получены соответствующие сополимеры. Определены константы сополимеризации r_1 и S этих мономеров. Найдено, что динитрилы (кроме адипонитрила) по их активности мало отличаются от монопнитрилов. В случае адипонитрила значение константы S выше, чем у монопнитрилов.

Рис. 2, табл. 3, библи. ссылок 11.

Исследованы полимеризация [1—6] и сополимеризация [2] динитрилов. Однако из полученных данных следует, что им сопутствуют побочные реакции, поэтому невозможно определить их относительные реакционные опособности. Между тем исследование сополимеризации этих динитрилов с другими мономерами не только позволяет определить их относительные реакционноспособности, но и получить новые полимеры, содержащие функциональные группы. Исследована сополимеризация динитрилов янтарной (ЯН), адипиновой (АДП) и азелаиновой (АЗ) кислот с эпихлоргидрином (ЭХГ) под действием хлорной сурьмы и хлорного олова при 0, 25 и 35° (табл. 1).

Таблица 1

Сополимеризация ЯН, АДП и АЗ с ЭХГ при 25°

Нитрил	Мольные доли нитрила в исходной смеси	Катализатор	Продолжительность реакции, сутки	% превращения	% N в сополимере	Мольные доли нитрила в сополимере
ЯН	0,20	хлорная сурьма	12	33,0	2,02	0,06
АДП	0,20	" "	12	27,0	2,00	0,07
АЗ	0,18	" "	12	34,8	—	—
ЯН	0,18	хлорное олово	10	45,0	1,70	0,05
АДП	0,20	" "	10	24,2	1,04	0,04
АЗ	0,18	" "	10	47,0	3,24	0,12

Скорость реакции с адипонитрилом меньше, чем с другими нитрилами (табл. 1). ИК спектроскопическое исследование полученных сополимеров показало, что при данных условиях динитрилы реагируют в основном за счет одной нитрильной группы с образованием $C=N$ связи, полоса поглощения которой находится в области 1640 см^{-1} .

В сополимерах обнаружены также поглощения $=C-O$ при $1250-1260\text{ см}^{-1}$ (поглощение сополимеров моонитрилов с эпоксидами [7]), $C\equiv N$ при 2249 см^{-1} . В спектрах отсутствует поглощение сопряженных двойных $C=N-C=N$ связей.

Исследована зависимость состава сополимера от концентрации исходных компонентов (рис. 1).

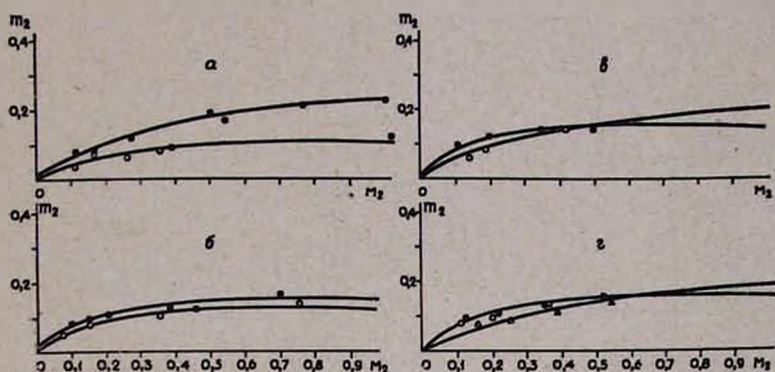


Рис. 1. Зависимость состава сополимера (m_2) от состава исходной смеси M_2 (мольные доли) при сополимеризации нитрилов (M_2) с ЭХГ в массе под действием 2 мол. % катализатора. ● — $SbCl_5$, ○ — $SnCl_4$, адипонитрил 0° (а), 35° (б) азеланнонитрил 0° (в), 35° (г) ЯН при 0° под действием хлорной сурьмы Δ (з).

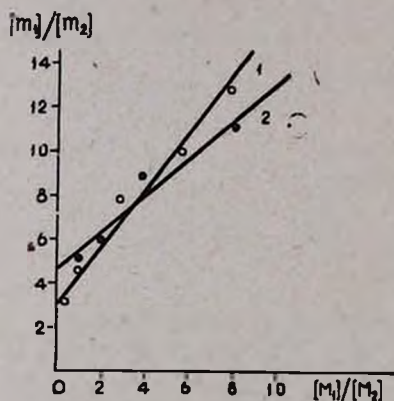
Так как при сополимеризации моонитрилы и динитрилы реагируют с эпоксидами в основном за счет одной нитрильной группы, то можно принять, что механизмы реакции роста цепи при сополимеризации динитрилов и моонитрилов аналогичны [8].

Используя выведенное в [8] уравнение и данные сополимеризации при малых процентах превращения, графическим методом определены константы сополимеризации (табл. 2, рис. 2). Нами определены два ряда констант C и r_1 , принимая M_2 равной концентрации нитрила или нитрильных групп. Такой подход правомочен в том случае, если нитрильные группы участвуют в качестве отдельных кинетических единиц и их активности равны. Очевидно, концентрация нитрильных ($C\equiv N$) групп в 2 раза больше концентрации нитрилов. Следовательно, константа C мало зависит от того, рассчитана ли она по концентрации $C\equiv N$ групп или по концентрации нитрилов. Зависимость величины константы r_1 от способа расчета проявляется резко. При расчете константы C и r_1 по концентрации $C\equiv N$ групп они больше, чем при расчете по концентрации нитрилов.

Константы сополимеризации нитрилов с ЭХГ в массе

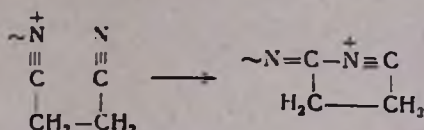
Нитрил	Катализатор	Температура, °С	C		r	
			по концентрации нитрила	по концентрации $C \equiv N$ групп	по концентрации нитрила	по концентрации $C \equiv N$ групп
АДП	$SbCl_5$	35	4,7	4,8	0,10	0,19
"	"	0	2,1	2,2	0,44	0,81
"	$SnCl_4$	35	6,9	7,3	0,07	0,11
"	"	0	6,8	7,4	0,24	0,42
АЗ	$SbCl_5$	35	3,8	4,0	0,17	0,34
"	"	0	3,6	3,8	0,15	0,27
"	$SnCl_4$	35	3,8	4,2	0,23	0,31
"	"	0	2,4	2,7	0,64	1,17
ЯН	"	0	3,0	3,4	0,34	0,75
ПН* [9]	$SnCl_4$	35	1,5	—	0,23	—
" [9]	"	0	2,1	—	0,29	—
"	$SbCl_5$	35	1,7	—	0,04	—
КН** [9]	"	35	1,6	—	0,18	—
" [9]	$SnCl_4$	35	1,8	—	0,06	—

* ПН — проионитрил, ** КН — капроинитрил

Рис. 2. Зависимость отношений концентраций мономерных единиц в сополимере от отношений концентраций мономеров в исходной смеси $[M_1]/[M_2]$ при сополимеризации ЭХГ с АдН при 0° (●) и с АзН при 35° (○) в массе под действием хлорной сурьмы.

Нам кажется, что целесообразно рассчитывать константы по концентрации нитрильных групп, т. к. они, вероятно, функционируют независимо друг от друга. Из данных табл. 2 следует, что значения константы C у динитрилов больше, чем у мононитрилов, а константы r_1 очень близки. В случае АДП наблюдается самое большое различие констант C , по-видимому, потому, что циангруппа, находясь вблизи нитрильного активного центра, препятствует присоединению эпоксида с этим активным центром. Вопреки нашим ожиданиям, ЯН ничем не отличается от

других нитрилов. В данном случае отличие следовало бы ожидать по-
тому, что возможна реакция циклизации по уравнению



Так как предэкспоненциальный множитель сильно благоприятствует этой реакции, то только большое значение энергии активации могло бы препятствовать протеканию этой реакции в массе. Определены также характеристические вязкости некоторых сополимеров (табл. 3). Из данных таблицы следует, что молекулярные веса низкие и не зависят от состава сополимера.

Таблица 3

Характеристические вязкости сополимеров АДП и АЗ с ЭХГ,
полученные при 0°

Нитрил	Мольные доли нитрилов в смеси мономеров	Катализатор	% превращения	Мольные доли нитрила в сополимере	$[\eta]$ при 25° в ацетоне, дл/г
АДП	0,17	SbCl ₅	9,41	0,09	0,016
"	0,15	SnCl ₄	6,14	0,07	0,013
"	0,35	"	9,04	0,08	0,035
АЗ	0,11	SbCl ₅	7,34	0,10	0,016
"	0,36	"	3,27	0,15	0,011
"	0,15	SnCl ₄	0,81	0,06	0,010

Экспериментальная часть

Рассматриваемые динитрилы получены по методике [11].

Динитрил янтарной кислоты перекристаллизован из изоамилового спирта, затем из смеси бензола с изоамиловым спиртом. Высушен в вакуум-эксикаторе на водяной бане над фосфорным ангидридом. Т. пл. 52—53°. По лит. данным, 53—54° [12].

Динитрил адипиновой кислоты очищен экстракцией изоамиловым спиртом [10], высушен над безводным сульфатом кальция и подвергнут фракционной перегонке. Т. кип. 102°/1 мм, n_D^{20} 1,4399. По лит. данным, 1,4390 [10].

Динитрил азелаиновой кислоты высушен над сульфатом кальция и фракционирован. Т. кип. 138°/2 мм, n_D^{20} 1,4442. Очистка ЭХГ и катализаторов проведена по [8, 9]. Чистота полученных динитрилов контролировалась методом ГЖХ, неподвижная фаза ПЭГ 5%, SE-301 5%, газ-носитель—гелий.

Сополимеризация проведена описанным способом [8, 9]. Во время обработки содержимого ампул сперва в качестве растворителя использован бензол. После удаления катализатора, растворителя и ЭХГ в вакууме остаток растворялся в ацетоне и переосаждался смесью метанол-вода, в случае АДП (1:2,5) и АЗ (2:1,5). Сополимеры ЯН очищены следующим образом: к содержимому ампулы добавлен раствор КОН в спирте, сополимеры осаждены водой, переосаждены 2—3 раза водой из ацетонового раствора, высушены в вакууме до постоянного веса. Содержание нитрила в сополимере определялось по содержанию азота.

ՍՈՒԿՑԻՆԱ-, ԱԴԻՊԱ- ԵՎ ԱԶԵԼԱԻՆՈՆԻՏՐՈՒՆԵՐԻ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐԻՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԷՊԻԿԼՈՐՀԻԴՐՈՆԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԴՈՒՐԳԱՐԻԱՆ, Է. Ա. ԲԱԴՅԱՆ և Ռ. Ա. ԱՐԱԷԼԻԱՆ

Ուսումնասիրված է էպիքլորհիդրինի սոպոլիմերումը՝ սաթա-, ադիպո- և ազելաինոթթուների դինիտրիլների հետ անտիմոնի պենտաքլորիդի և անագի տետրաքլորիդի ազդեցությամբ զանգվածում 0 և 35°-ում, Ուրշված են ստացված մոնոմերների համապոլիմերման r_1 և C հաստատունները: Գտնված է, որ դինիտրիլները, բացառությամբ ադիպոնիտրիլի, իրենց ակտիվությամբ քիչ են տարբերվում մոնոնիտրիլներից: Ադիպոնիտրիլի դեպքում, համեմատած մոնոնիտրիլի հետ, հաստատունի արժեքը բարձր է:

COPOLYMERIZATION OF EPICHLOROHYDRIN WITH THE NITRILES OF ADIPIC, AZELAIC AND SUCCINIC ACIDS

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

The cationic copolymerization of epichlorohydrin with the nitriles of adipic, azelaic, and succinic acids under the action of antimonie chloride and stannic chloride at 0° and 35° has been investigated and the corresponding copolymers obtained. The copolymerization constants r , and c of the obtained monomers have been determined and it was found that the dinitriles, except adiponitrile, differ but little in their activity from the mononitriles.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Н. Зильберман, К. Л. Геллер, М. Е. Сергеева, ВМС, Б10, 44 (1968).
2. R. Liepins, D. Campbell, C. Walker, J. Polym. Sci., 61A-1, 3059 (1968).
3. R. Liepins, Makromol. Chem., 119, 36 (1968).
4. J. H. Osugi, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 92, 601 (1971); РЖХ, 5с, 214 (1972).

5. K. Hara, Rev. Phys. Chem. Japan, 40, 73 (1970); РЖХ, 7с, 233 (1972).
6. D. Wohrle, Angew. Chem., 83, 940 (1971).
7. А. А. Дургарян, Р. А. Куроян, А. З. Алоян, Р. А. Аракелян, Р. М. Бегинян, Арм. хим. ж., 21, 925 (1968).
8. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. Г. Алавердяк, Арм. хим. ж., 26, 681 (1973).
9. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, А. Г. Нерсисян, Р. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 28, 527 (1975).
10. A. Wegerich, W. Arnech, A. Wittmer, E. Himmelhan, C. A., 73, 1493 (1970).
11. Синт. орг. преп., ИЛ, сб. 4, 1953, стр. 364.
12. Реакции и методы исследований орг. соедин., кн. 2, Госхимиздат, 1952, стр. 106.