

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ЦИАНУКСУСНОЙ
 КИСЛОТЫ И γ,γ -ДИЦИАНПИМЕЛОНИТРИЛА С ЭПИХЛОР-
 ГИДРИНОМ И ТЕТРАГИДРОФУРАНОМ

А. А. ДՄՐԳԱՐՅԱՆ, Р. А. АРАКЕЛЯՆ и Э. А. БАДОЯՆ

Ереванский государственный университет

Поступило 4 XI 1978

Исследована сополимеризация этилового эфира циануксусной кислоты с эпихлоргидрином под действием хлорного олова, хлорной сурьмы и с тетрагидрофураном под действием эфирата фтористого бора и хлорной сурьмы, а также γ,γ -дицианпимелонитрила с эпихлоргидрином под действием хлорного олова. Определены константы сополимеризации S и r_1 . По своей активности этиловый эфир циануксусной кислоты мало отличается от интервалов моно- и дикарбоновых кислот. γ,γ -Дицианпимелонитрил, если учесть наличие в молекуле четырех нитрильных групп, менее активен.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 11.

До сих пор были исследованы полимеризация [1—3] и сополимеризация [4—5] нитрилов моно- и дикарбоновых кислот и установлены некоторые их закономерности. В литературе отсутствуют данные по сополимеризации полинитрилов и нитрилов, содержащих сложнэфирные группы.

Нами исследована сополимеризация этилового эфира циануксусной кислоты с ЭХГ и ТГФ под действием хлорного олова и хлорной сурьмы, а также γ,γ -дицианпимелонитрила с ЭХГ под действием хлорного олова. Из данных спектроскопического исследования и химического анализа следует, что, действительно, протекает реакция сополимеризации.

Ввиду того, что в условиях сополимеризации циануксусный эфир и γ,γ -дицианпимелонитрил не полимеризуются, получение смеси гомополимеров исключается. Получение истинного сополимера подтверждается также зависимостью его состава от состава исходной смеси (рис. 1, 2). Согласно ИК спектрам сополимеров циануксусного эфира, он реагирует в основном за счет нитрильной группы, в спектрах отсутствует поглощение $C\equiv N$ группы в области $2200\text{—}2300\text{ см}^{-1}$ и имеется поглощение $C=N$ связи при $1600\text{—}1670\text{ см}^{-1}$ и сложнэфирной $C=O$ при $1750\text{—}1770\text{ см}^{-1}$. γ,γ -Дицианпимелонитрил сополимеризуется, вероятно, за счет одной из нитрильных групп (поглощение $C=N$ связи при $1640\text{—}1660\text{ см}^{-1}$ и $C\equiv N$ связи при 2250 см^{-1}). По данным характеристических

вязкостей сополимеров (табл. 1), молекулярные массы сополимеров с ЭХГ низкие, а с ТГФ относительно высокие.

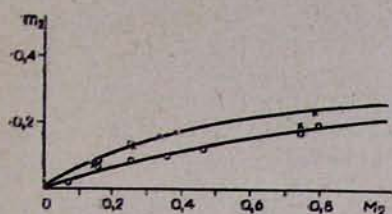


Рис. 1. Зависимость мольной доли мономера M_2 в сополимере (m_2) от его мольной доли в смеси мономеров (M_2), при сополимеризации с ЭХГ (M_1) в массе под действием 2 мол. % катализатора: 1 — циануксусный эфир, кат. $SbCl_5$ при 0° , 2 — циануксусный эфир, кат. $SnCl_4$ при 0° , 3 — γ,γ -дицианпимелонитрил, кат. $SnCl_4$ при 35° .

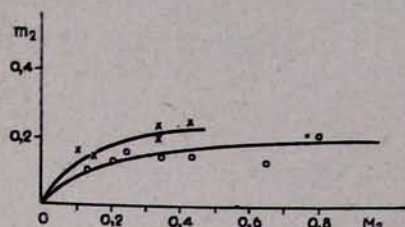


Рис. 2. Зависимость мольной доли циануксусного эфира в сополимере (m_2) от его мольной доли в смеси мономеров (M_2) при сополимеризации с ТГФ (M_1) в массе, под действием 2 мол. % катализатора: 1 — ЭФБ, 2 — $SbCl_5$.

Характеристические вязкости сополимеров

Таблица 1

Мономеры			Катализатор	Температура реакции, $^\circ C$	Продолжительность реакции, час	% превращения	% N в сополимере	Мольная доля нитрила в сополимере	$[\eta]$ при 25° в бензоле, dl/g
M_2	мольная доля M_2	M_1							
ЦУЭ*	0,24	ЭХГ	$SnCl_4$	0	36	69,0	1,41 1,47	0,08	0,034
"	0,13	ТГФ	$SbCl_5$	0	1,5	1,3	1,75	0,1	0,42
"	0,15	"	ЭФБ	0	—	—	2,5	0,15	0,38
"	0,33	"	"	0	—	—	3,25	0,20	0,79
ДЦПН**	0,06	ЭХГ	$SnCl_4$	35	31	14,5	1,85 2,23	0,021	0,015

* ЦУЭ — циануксусный эфир.

** ДЦПН — γ,γ -дицианпимелонитрил.

Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси (рис 1, 2) показывает, что эти закономерности аналогичны закономерностям сополимеризации моно- и динитрилов. Следовательно, можно заключить, что механизм сополимеризации исследованных мономеров аналогичен механизму сополимеризации моно- и динитрилов [11]. С использованием выведенного уравнения [11] графически определены константы сополимеризации (табл. 2).

Из сравнения констант сополимеризации следует, что, как и в случае моонитрилов, циануксусный эфир и γ,γ -дицианпимелонитрил более ак-

тивны, чем ЭХГ и ТГФ в реакциях с активным центром последних, но не присоединяются к собственному активному центру ($r_2=0$). Кроме реакции роста цепи, протекает реакция замещения—значения констант сополимеризации зависят от катализатора.

Таблица 2

Константы сополимеризации					
Мономер M_1	Мономер M_2	Катализатор	Температура °C	C	r_1
ТГФ	ЦУЭ*	ЭФБ	0	1,8	0,14
.	.	$SbCl_5$	0	2,6	0,22
ЭХГ	.	.	0	1,8	0,52
.	.	$SnCl_4$	0	2,8	0,72
.	ДЦПН**	.	35	1,5	0,60

* ЦУЭ — циануксусный эфир.

** ДЦПН — γ,γ -дицианпимелонитрил.

Экспериментальная часть

γ,γ -Дицианпимелонитрил синтезирован по [7], перекристаллизован из ацетона, высушен над фосфорным ангидридом в вакуум-эксикаторе, т. пл. 87—88°.

Этиловый эфир циануксусной кислоты высушен над сульфатом кальция, подвергнут фракционной перегонке. Использована свежеперегнанная фракция (т. кип. 84°/3 мм), проверена на чистоту ГЖХ (хроматограф ЛХМ-7а, неподвижная фаза ПЕГ 5%, SE-30 15%, газ-носитель—гелий). Для полной сушки ТГФ перегнан над сплавом натрия с калием [9]. $SbCl_5$ и $SnCl_4$ прокипячены с фосфорным ангидридом и перегнаны в вакууме. Сополимеризация и очистка полученных сополимеров проведены по [10]. Сополимеры этилового эфира циануксусной кислоты с ЭХГ и ТГФ получены под действием $SbCl_5$ и $SnCl_4$, растворены в бензоле, катализаторы удалены добавлением эквивалентного количества спиртового раствора едкого кали относительно катализатора. Летучие соединения из фильтрата удалены в вакууме, остатки растворены в ацетоне или спирте и осаждены водным спиртом (2,5:1). Сополимеры растворены в бензоле и осаждены петролейным эфиром.

Сополимеры этилового эфира циануксусной кислоты с ТГФ под воздействием эфирата трехфтористого бора растворены в этаноле, после добавления эквимольного количества аммиака для разложения катализатора осаждены водным спиртом (2,5:1). Сополимеры γ,γ -дицианпимелонитрила с ЭХГ растворены в ацетоне и осаждены водным спиртом (1:1). Все полученные сополимеры высушены при 50°/7 мм до постоянного веса. Количество нитрила в сополимере определено по содержанию азота.

ՑԻԱՆՔԱՑԱԽԱԹՔՎԻ ԷԹԻԼԷՍԹԵՐԻ ԵՎ γ,γ -ԴԻՑԻԱՆՊԻՄԵԼՈՆԻՏՐԻԼԻ
ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ԷՊԻԿԼՈՐՈՀԻՐԻՆԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱՀԻՐՈՖՈՒՐԱՆԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ԳՈՒՐԳԱՐՅԱՆ, Ռ. Հ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ Ե Է. Ա. ԲԱԴՈՅԱՆ

Հետազոտված է ցիանքացախաթթվի էթիլէսթերի համապոլիմերումը էպի-
քլորհիդրինի հետ՝ անագի տետրաքլորիդի և անտիմոնի պենտաքլորիդի ազ-
դեցության տակ, ինչպես նաև γ,γ -դիցիանպիմելոնիտրիլի համապոլիմերումը
էպիքլորհիդրինի հետ անագի տետրաքլորիդի ներկայությամբ: Որոշված են
ստացված համապոլիմերման հաստատունները՝ r_1 և C_1 : Ցույց է տրված, որ
լստ իր ակտիվության ցիանքացախաթթվի էթիլէսթերը քիչ է տարբերվում
մոնո- և դիկարբոնային թթուների նիտրիլներից, մինչև դեռ γ,γ -դիցիանպի-
մելոնիտրիլի ակտիվությունն ավելի փոքր է, եթե հաշվի առնվի շորս ցիան
խմբերի առկայությունը մոլեկուլում:

COPOLYMERIZATION OF ETHYL CYANOACETATE AND
 γ,γ -DICYANOPIMELONITRILE WITH EPICHLOROHYDRIN
AND TETRAHYDROFURAN

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

The cationic mass copolymerization of ethyl cyanoacetate with epi-
chlorohydrin under the action of SnCl_4 and SbCl_5 and that of γ,γ -di-
cyanopimelonitrile with epichlorohydrin under the action of SnCl_4 has
been investigated. The copolymerization constants r and c of the cor-
responding copolymers have been determined. Ethyl cyanoacetate was
shown to differ but little in its activity from the nitriles of mono and
dicarboxylic acids, while γ,γ -dicyanopimelonitrile was less active on
account of the four cyano groups present in the molecule.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, ДАН СССР, 139, 605 (1961)
2. R. Liepins, D. Campbell, C. Walker, J. Polymer. Sci., 6A, 1 (1963).
3. Е. И. Зильберман, Реакции нитрилов, Изд. «Химия», М., 1972.
4. А. А. Дургарян, Р. М. Бегинян, ВМС, 53, 28 (1963).
5. А. А. Дургарян, Э. А. Бадоян, Р. А. Аракелян, Арм. хим. ж., 33, 324 (1980).
6. А. А. Дургарян, Э. А. Бадоян, Р. А. Аракелян, Арм. хим. ж., 33, 430 (1980).
7. J. A. Adamcik, Miklasiewicz, J. Org. Chem., 28, 336 (1963).
8. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, А. Г. Нерсисян, Р. К. Лулукян, Арм. хим. ж., 23, 527 (1975).
9. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Арм. хим. ж., 25, 328 (1972).
10. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, ВМС, А 9, 114 (1967).
11. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. Г. Алавердян, Арм. хим. ж., 26, 687 (1973).