

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

## СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 1

1963

### ГЕТЕРОЦЕПНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

#### 1. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭПИХЛОРГИДРИНА С АЦЕТО- И БЕНЗОНИТРИЛОМ

*A. A. Дургарян, Р. М. Бегинян*

Соединения, в которых углерод соединен с атомами других элементов кратными связями, а также соединения с напряженными циклами, содержащие в цепи гетероатомы, обычно легко полимеризуются по ионному механизму и трудно — по радикальному. Под действием ионных катализаторов полимеризуются также многие этиленовые и диеновые соединения. Это дает основание предполагать, что первая группа соединений будет сополимеризоваться друг с другом, а также с соединениями второй группы по ионному механизму в основном легче, чем по радикальному.

Исследование сополимеризации таких соединений даст возможность получить полимеры, содержащие в цепи гетероатомы, изучить влияние заместителей на реакционную способность соединений с гетероатомами, сродство карбаниона и иона карбония к гетероатомам и заряженных гетероатомов к углероду. Из литературных данных известно, что 1,2-эпоксиды сополимеризуются с ненасыщенными углеводородами [1] и их фтор- и хлорпроизводными [2] под действием радикальных инициаторов, в основном при высоких температурах (135—366°). Исследована также сополимеризация 1,2-эпоксидов с ангидридами двухосновных кислот в присутствии аминов [3]. Нитрилы [4] тримеризуются в триазины [5] и аминопиримидины [6], реагируют с сопряженными диенами, образуя замещенные амиды [8]. Динитрилы, взаимодействуя с несопряженными диенами, образуют полиамиды [9]. Стирол в уксусной кислоте и нитробензоле теломеризуется с нитрилами в присутствии серной кислоты [10].  $\beta\beta'$ -Дициандиэтиловый эфир гликоля с формальдегидом в присутствии серной кислоты образует полиамид [11].

Целью настоящей работы явилось изучение сополимеризации эпокси- соединений с нитрилами в присутствии четыреххлористого олова.

В качестве эпокси соединения выбран эпихлоргидрин ввиду того, что его молекула содержит атом хлора, присутствие которого облегчает анализ продуктов сополимеризации. В качестве нитрилов использованы ацето- и бензонитрилы.

Полученные результаты показывают, что нитрилы сополимеризуются с эпихлоргидрином, причем образуются очень вязкие или твердые продукты.

Образование сополимеров подтверждается следующими данными. 1) Методом фракционного осаждения (растворитель — ацетон, осадитель — гептан) не удается отделить чистый гомополимер эпихлоргидрина от ацето- или бензонитрила. Состав фракций изменяется закономерно (см. табл. 1 и 2). 2) В приведенных нами условиях нитрилы в отдельности не полимеризуются. 3) Зависимость состава сополимеров от состава исходных смесей подчиняется уравнению состава сополимеров [12].

Установлены относительные активности эпихлоргидрина ( $M_1$ ) и ацето- и бензонитрилов ( $M_2$ ) при их совместной полимеризации. Относительные

активности вычислены по формуле Майо и Льюиса [12]. Найдено, что для эпихлоргидрина и ацетонитрила  $r_1 = 4,2 \pm 0,4$ ,  $r_2 = 0 \pm 0,02$ , а для эпихлоргидрина и бензонитрила  $r_1 = 2,8 \pm 0,2$ ,  $r_2 = 0 \pm 0,02$ . По этим значениям  $r_1$  и  $r_2$  построены кривые состава, которые сопоставлены с экспериментальными данными (см. рисунок).

Полученные результаты показывают, что бензонитрил более активен, чем ацетонитрил и оба нитрила менее активны, чем эпихлоргидрин. Большая активность бензонитрила по сравнению с ацетонитрилом может быть обусловлена стабилизацией промежуточного иона и переходного комплекса в случае бензонитрила в результате сопряжения с фенильной группой.

О структуре сополимеров можно судить на основании следующих данных: а) при гидролизе сополимера количественно получается кислота, соответствующая использованному нитрилу; б) при гидролизе сополимера получаются соединения, содержащие аминогруппы.

Кислоты, образующиеся при гидролизе, определяли титрованием их калиевых солей соляной кислотой, растворенных в смеси бутанол-гликоль [13]. Результаты титрования хорошо согласуются с результатами



Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров:

1 — ацетонитрил и эпихлоргидрин; 2 — бензонитрил и эпихлоргидрин

Таблица 1

Фракционный состав сополимера, полученного из 33 мол. % ацетонитрила и 67 мол. % эпихлоргидрина

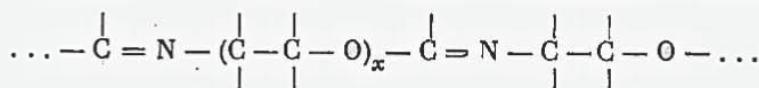
Фракция	Вес фракции, г	Содержание хлора, %	Фракция	Вес фракции, г	Содержание хлора, %
1	0,2000	27,73	5	0,7411	32,20
2	0,4028	28,15	6	2,146	35,60
3	0,2206	—	7	7,866	36,80 *
4	0,6430	29,91			

\* Содержит 1,81% азота.

элементарного анализа. Так, для одного из образцов сополимера титрованием кислоты найдено, что содержание ацетонитрила в сополимере

составляет 11,9 мол. %, вычислено по данным анализа на хлор 12,0 мол. %. Соответственно для бензонитрила в одном из образцов найдено 11,7 мол. %, вычислено 12,3 мол. %.

Согласно этим данным можно предполагать, что при сополимеризации атом азота нитрильной группы соединяется с атомом углерода эпоксидной группы, а атом углерода нитрильной группы — с атомом кислорода эпоксидной группы. При этом основная цепь сополимера должна иметь следующее строение:



Факт получения сополимера, а не теломера подтверждается данными фракционирования продуктов, свидетельствующими о том, что более богатые азотом фракции (первые фракции) имеют несколько больший молекулярный вес, по сравнению с фракциями, содержащими меньше азота. Обогащенные азотом фракции представляют собой твердые продукты, фракции с малым содержанием азота — вязкие жидкости. Характеристическая вязкость сополимера, содержащего 24 мол. % ацетонитрила, равна 0,028, а сополимера, содержащего 39 мол. % ацетонитрила, — 0,026. Характеристические вязкости определены при 30° в абсолютном спирте.

### Экспериментальная часть

Получение и очистка исходных веществ. Ацетонитрил и бензонитрил готовили из соответствующих амидов действием фосфорного ангидрида. Полученные нитрилы после промывки раствором поташа высушивали и перегоняли несколько раз в присутствии фосфорного ангидрида.

Эпихлоргидрин получен из  $\alpha$ ,  $\gamma$ -дихлоргидрина глицерина [14], после перегонки высушен безводным сульфатом натрия и перегнан с дефлегматором. Для работы собрана фракция, кипящая при 111—112°/680 мм.

Четыреххлористое олово высушено кипячением в течение часа с фосфорным ангидридом и перегнано в вакууме в маленькие ампулы для дозировки [15].

Сополимеризация нитрилов с эпихлоргидрином. Блочную сополимеризацию нитрилов с эпихлоргидрином проводили в стеклянных ампулах при  $70 \pm 0,2^\circ$ . В качестве катализатора применяли четыреххлористое олово в количестве 5 мол. % из расчета на использованные мономеры. По окончании полимеризации содержимое ампулы растворяли в абсолютном спирте и к раствору прибавляли спиртовый раствор NaOH из расчета приблизительно 4 моля NaOH на моль  $\text{SnCl}_4$ . При этом осаждаются гидроокись олова и хлористый натрий. После отделения осадка от раствора центрифугированием или фильтрованием, растворитель и непрореагировавшие мономеры удаляли в вакууме, вначале водоструйного насоса, затем форвакуумного масляного насоса. В последнем случае колбу с реакционной смесью нагревали на кипящей водяной бане. Остаток растворяли в ацетоне и после фильтрования осаждали сополимер петролейным эфиром или гептаном.

Омыление сополимеров и определение полученных кислот в продуктах гидролиза. Омыление проводили нагреванием 0,7 г сополимера с 15 мл 1,22 н. спиртовым раствором KOH в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 20 час. Содержимое колбы растворяли в смеси гликоля и бутанола. Далее по фенолфталеину оттитровывали свободное KOH, а потом по метиловому оранжевому — аминосоединения и калиевую соль карбоновой кислоты [13]. В отдельном опыте после омыления сополимера бензонитрила и эпихлоргидрина соответствующей обработкой отделена бензойная кислота.

Гидролиз сополимера ацетонитрила и эпихлоргидрина соляной кислотой. 7 г сополимера и 50 мл соляной кислоты нагревали с обратным холодильником в течение 13 час. После охлаждения содержимое колбы отфильтровывали и фильтрат перегоняли в вакууме водоструйного насоса. Остаток растворяли в воде, водный раствор экстрагировали метилацетатом и высушивали в вакууме. С сухим остатком проделаны качественные реакции на аминогруппы и на аммиак. При подщелачивании пробы аммиак не выделяется. Пробы дают положительную изонитрильную и нитрозаминную реакцию [16].

В заключение выражаем благодарность О. А. Чалтыкину за постоянный интерес и оказанную нам помощь в работе и В. С. Кишоян за выполнение элементарного анализа состава полимеров.

### Выводы

1. Впервые исследовано взаимодействие 1,2-эпоксидов с нитрилами на примере эпихлоргидрина и ацето- и бензонитрилов.

2. Доказано, что эпихлоргидрин сополимеризуется с ацето- и бензонитрилами. При сополимеризации бенzonитрил активнее ацетонитрила. Оба нитрила менее активны, чем эпихлоргидрин, и не присоединяются к собственным ионам.

3. Из данных, полученных при гидролизе и омылении сополимеров, сделан вывод о том, что в основном при сополимеризации новые углерод-углеродные связи не образуются.

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. D. Coffman, пат. США 2516960, 1950; Chem. Abstrs., 45, 1814, 1951; G. W. Stanton, Ch. E. Lowry, пат. США 2556048, 1951; Chem. Abstrs., 45, 7819, 1951; F. M. Seeger, A. N. Sachonen пат. США 2486441, 1949; Chem. Abstrs., 44, 1692, 1950.
  2. M. Hauptschein, J. M. Lesser, J. Amer. Chem. Soc., 78, 676, 1956.
  3. R. F. Fischer, J. Polymer Sci., 44, 155, 1960.
  4. Е. Н. Зильберман, Успехи химии, 29, 709, 1960.
  5. T. H. Cairns, A. W. Larcher, B. C. McKusick, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5633, 1952; Ch. Grundman, G. Weisse, S. Seide, Liebigs Ann. Chem. 577, 77, 1952.
  6. T. H. Cairns, I. C. Sauer, W. K. Wilkinson, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3989, 1952.
  7. G. I. Ian, P. I. Hawkins, Nature, 168, 387, 1951; G. I. Ian, W. I. H. Mc Culloch, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3014, 1955.
  8. H. Wieland, Ber., 63, 404, 1930; F. R. Benson, I. I. Ritter, J. Amer. Chem. Soc., 71, 4128, 1949.
  9. E. G. Magat, L. F. Salisburg, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1035, 1951.
  10. D. D. Coffman, E. L. Jenner, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2685, 1954.
  11. N. Jiamazaki, S. Kambara, Kobunshi Kagaku, 14, 430, 1957; Chem. Abstrs., 52, 5028, 1958.
  12. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
  13. Ш. Р. Палит, М. Н. Дас, Г. Р. Сомайджулу, Неводное титрование, Госхимиздат, М., 1958 г., стр. 80.
  14. Синтезы органических препаратов, сб. 1, Изд. ин. лит., 1949, стр. 527.
  15. C. G. Overberger, L. H. Arnold, I. I. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5541, 1951.
  16. С. Вайбель, Идентификация органических соединений, Изд. ин. лит., 1957 г., стр. 192.
- 

## HETEROCHAIN COPOLYMERIZATION I. COPOLYMERIZATION OF EPICHLOROHYDRIN WITH ACETO AND BENZONITRILES

A. A. Durgaryan, R. M. Beginyan

### Summary

An investigation has been started into the copolymerization of compounds with carbon atom multiple-bonded with a heteroatom, of compounds with strained rings, containing a heteroatom in the chain, and also of the copolymerization of these compounds with vinyl and diene monomers, with the objective of preparing heterochain polymers and of elucidating the regularities of these reactions. It has been shown that epichlorohydrin copolymerizes with aceto and benzonitriles. The monomer reactivity ratios have been obtained for the pairs: epichlorohydrin ( $M_1$ ) — acetonitrile ( $M_2$ )  $r_1 = 4.2 \pm 0.4$ ,  $r_2 = 0.2 \pm 0.02$  and epichlorohydrin — benzonitrile ( $M_2$ )  $r_1 = 2.8 \pm 0.2$ ,  $r_2 = 0 \pm 0.02$ .

---