

УДК 678.01:54

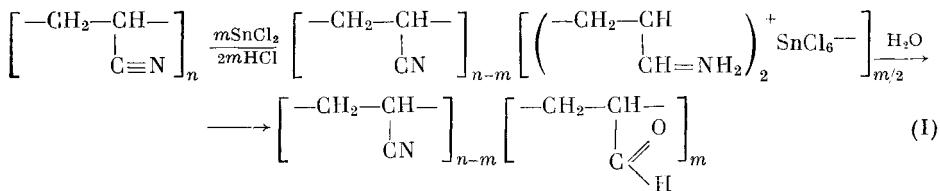
**НОВЫЙ МЕТОД ВВЕДЕНИЯ АЛЬДЕГИДНЫХ ГРУПП
В МАКРОМОЛЕКУЛУ ПОЛИМЕРА,
СОДЕРЖАЩЕГО НИТРИЛЬНЫЕ ГРУППЫ**

***Н. Ф. Коннова, Г. А. Габриелян, А. А. Конкин,
З. А. Роговин***

Введение альдегидных групп в макромолекулу полимера представляет интерес для последующей модификации этих соединений. Наличие реакционноспособной альдегидной группы дает возможность осуществить ряд дальнейших превращений и получить модифицированные полимеры, содержащие различные типы функциональных групп. Полимеры, содержащие альдегидные группы, могут быть получены путем синтеза сополимеров различных винильных мономеров с акролеином и метакролеином [1].

Эта же задача может быть решена полимераналогичными превращениями функциональных групп полимеров (хлорангидридов и Li-производных полимеров) [2]. Как известно, превращение нитрильных групп в альдегидные в низкомолекулярных нитрилах может быть осуществлено различными методами, из которых значительный интерес представляет реакция Стефена [3]. Нами исследовалась возможность введения альдегидных групп по реакции Стефена в три типа полимеров, содержащих нитрильные группы. В качестве исходных объектов были использованы полиакрилонитрил, цианэтиловый эфир целлюлозы и цианэтиловый эфир поливинилового спирта. Полученные результаты излагаются в данной статье.

Введение альдегидных групп в макромолекулу полиакрилонитрила (ПАН). Для введения альдегидных групп полиакрилонитрильное волокно обрабатывали раствором безводного SnCl_2 в абсолютном эфире, насыщенном сухим хлористым водородом при 20°. Реакция протекает по следующей схеме:



О степени превращения нитрильных групп в альдегидные судили на основании анализа альдегидных групп (определенная медное число) и по уменьшению количества азота в полученных продуктах.

Наличие альдегидных групп подтверждается ИК-спектрами. Были сняты спектры исходного ПАН и образца, содержащего до 20% альдегидных групп. В спектре модифицированного ПАН появляется новая полоса поглощения в области 1720 cm^{-1} , что характерно для альдегидной группы.

При проведении реакции в этих условиях удалось ввести в макромолекулу ПАН только 3% альдегидных групп. Увеличение продолжительности реакции до 10 суток не привело к увеличению степени превращения нитрильных групп. Так как использование диэтилового эфира, применяемого в качестве растворителя, ограничивает возможность значительного повышения температуры реакции, то дальнейшие исследования проводили в среде диоксана.

Исследовалось влияние продолжительности реакции на степень превращения нитрильных групп при различных температурах. Из данных,

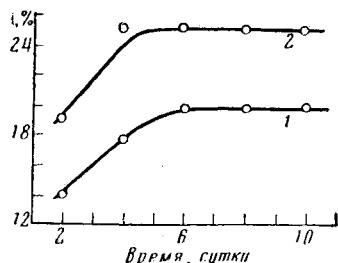


Рис. 1

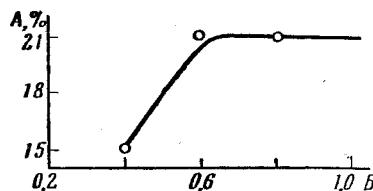


Рис. 2

Рис. 1. Влияние продолжительности реакции на степень превращения (A) нитрильных групп в альдегидные

Условия реакции: модуль 1 : 30, количество SnCl_2 — 0,8 моля; 1 — 60° , 2 — 80°

Рис. 2. Влияние молярного соотношения SnCl_2 : элементарное звено ПАН (Б) на степень превращения (A) нитрильных групп в альдегидные

Условия реакции: температура 80° , модуль 1 : 30, продолжительность реакции 4 суток

приведенных на рис. 1, видно, что при проведении реакции при 60° максимальная степень превращения нитрильных групп в альдегидные в выбранных нами условиях реакции достигает 19% (от теоретически возможного) за 6 суток. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции не приводит к повышению степени превращения. Повышение температуры реакции до 80° мало сказывается на степени превращения нитрильных групп в альдегидные.

Хотя максимальная степень превращения в этих условиях достигается за более короткое время, однако она не превышает 25% (от теоретической), что соответствует введению 13% альдегидных групп от веса полимера. Повышение температуры до 100° значительно увеличивает скорость реакции. Уже по истечении 5 суток до 40% общего количества нитрильных групп превращается в альдегидные группы. Однако в этих условиях резко понижается прочность волокна, а при дальнейшем увеличении продолжительности реакции волокно разрушается. Поэтому дальнейшие исследования проводили при 80° .

Как видно из приведенной схемы реакции, промежуточным продуктом является комплекс, содержащий хлористое олово. Было интересно выяснить, как влияют количества SnCl_2 , взятого в реакцию, на степень превращения нитрильных групп в альдегидные. Для выяснения этого вопроса количество SnCl_2 изменяли в пределах от 0,4 до 0,8 моля на элементарное звено ПАН. Из рис. 2 видно, что увеличение содержания SnCl_2 в реакционной смеси от 0,4 моля на элементарное звено макромолекулы ПАН до 0,6 моля повышает степень превращения нитрильных групп в альдегидные. Дальнейшее увеличение количества SnCl_2 (до 0,8 моля) не сказывается на результатах реакции.

Следовательно, изменения условия реакции (температуру, время, количество SnCl_2), можно в значительной степени изменять степень превращения нитрильных групп в альдегидные. Максимальная степень превраще-

щения достигает 40 %. Этот полимер можно считать сополимером акрилонитрила и акролеина.

Модифицированный ПАН нерастворим в обычных для ПАН растворителях (диметилформамиде, растворах $ZnCl_2$ и $KCNS$). Вероятно, это связано с тем, что образуется небольшое число межмолекулярных связей с участием альдегидных групп.

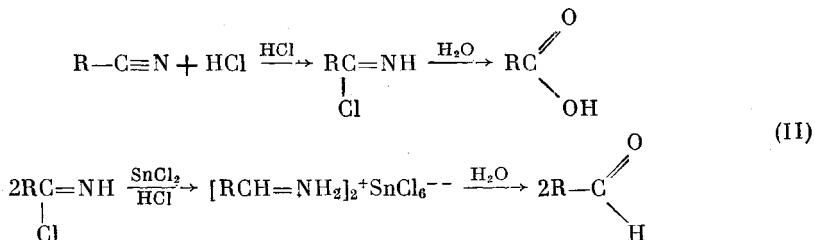
Введение альдегидных групп в макромолекулу цианэтилового эфира целлюлозы (ЦЭЭЦ). Исходным продуктом служил ЦЭЭЦ с $\gamma = 270$ [4]. Для превращения нитрильных групп в альдегидные исходный полимер обрабатывали безводным $SnCl_2$, растворенным в эфире или диоксане и насыщенным сухим хлористым водородом. Исследовалось влияние продолжительности реакции, природы растворителя и температуры на степень превращения нитрильных групп в альдегидные. В случае использования ЦЭЭЦ нельзя провести эту реакцию при повышенной температуре, так как в присутствии хлористого водорода происходит интенсивный гидролиз ацетальных связей в макромолекуле целлюлозы. Поэтому эту реакцию для ЦЭЭЦ проводили при 20° в течение 1–12 суток. Естественно, что при таких температурах скорость превращения нитрильных групп в альдегидные была значительно ниже, чем при осуществлении аналогичной реакции для ПАН.

Содержание альдегидных групп в продуктах реакции определяли оксимированием и по йодному числу. Результаты обоих анализов хорошо совпадали.

Характерной особенностью проведения реакции Стефена на ЦЭЭЦ является образование наряду с альдегидными группами большего или меньшего количества карбоксильных групп.

Образование этих групп, по-видимому, объясняется различием в скорости реакции нитрильной группы с хлористым водородом с образованием имидохлорида и скорости восстановления имидохлорида $SnCl_2$ до альдимина.

Ниже приводится одна из возможных схем образования карбоксильных групп:



Содержание карбоксильных групп определяли по обменной реакции с уксусной кислотой кальцием. Полученные результаты приведены в табл. 1.

При проведении реакции в среде диоксана лишь незначительная часть нитрильных групп превращается в альдегидные и она не превышает 3,48 %, причем увеличение продолжительности реакции не приводит к повышению количества вводимых альдегидных групп. Количество карбоксильных групп в ряде случаев превышает количество альдегидных групп.

Изменение характера растворителя (применение смеси ацетон — диоксан) при проведении реакции в тех же условиях не привело к увеличению степени превращения нитрильных групп.

Попытка проведения этой реакции при 50° привела к полной деструкции целлюлозы. Следовательно, для синтеза производных целлюлозы, содержащих альдегидные группы, использование реакции Стефена не является перспективным.

Введение альдегидных групп в макромолекулу цианэтилового эфира поливинилового спирта

(ЦЭПВС). Так как целлюлоза в условиях реакции Стефена подвергается интенсивному гидролизу, то в качестве исходного продукта для осуществления указанных превращений был взят ЦЭПВС [5]. Реакцию проводили в тех же условиях, что и для ЦЭЭЦ.

Таблица 1

Влияние продолжительности реакции на степень превращения нитрильных групп в цианэтиловом эфире целлюлозы

Продолжительность реакции, сутки	Содержание, %			Степень превращения CN-групп, %		
	азота	СНО-группы	COOH-группы	в СНО-группы	в COOH-группы	суммарная
0	11,80	--	--	--	--	--
1	8,74	0,37	0,76	1,57	2,66	4,24
3	8,45	0,60	0,57	2,40	2,00	4,40
5	8,45	0,87	1,03	3,48	3,62	7,10
7	6,95	0,76	1,28	3,04	4,48	7,52
10	7,03	0,43	--	1,72	--	--
12	6,50	0,63	2,51	2,52	7,34	9,86

Условия реакции: SnCl_2 — 2,4 моля на элементарное звено ЦЭЭЦ, температура 20°, модуль 1 : 30; реакцию проводили в среде диоксана.

Исследовалось влияние продолжительности реакции и температуры на степень превращения нитрильных групп. Реакцию проводили в течение 1—14 суток при 0° и при 60°.

Проведение реакции при 0° позволяет получить продукт со степенью превращения нитрильных групп 23,5% (из них в альдегидные — 9%, в карбоксильные — 14,5%). Увеличение продолжительности реакции выше 7 суток не приводит к повышению степени превращения нитрильных групп. Повышение температуры реакции до 60° заметно увеличивает количество прореагировавших нитрильных групп (табл. 2).

Таблица 2

Влияние продолжительности реакции на степень превращения нитрильных групп в цианэтиловом эфире поливинилового спирта

Продолжительность реакции, сутки	Содержание, %			Степень превращения CN-групп, %		
	азота	СНО-группы	COOH-группы	в СНО-группы	в COOH-группы	суммарная
0	10,15	--	--	--	--	--
4	7,88	3,67	4,40	14,10	12,50	26,60
6	7,60	4,98	6,35	19,10	17,90	37,00
8	6,95	6,70	8,50	25,80	24,00	49,80
11	5,20	6,92	7,70	26,20	21,80	48,00
12	4,65	8,90	7,88	34,20	22,30	56,50
14	4,50	8,80	8,10	33,80	23,00	56,80

Условия реакции: SnCl_2 — 0,8 моля на элементарное звено ЦЭПВС, температура 60°, модуль 1 : 30, реакцию проводили в смеси ацетон — диоксан.

Как видно из приведенных данных, при повышении температуры реакции до 60° значительно увеличивается степень превращения нитрильных групп в альдегидные. Максимальная степень превращения нитрильных групп (34,2% от теоретической) достигается за 12 суток. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции не ведет к дополнительному превращению нитрильных групп в макромолекуле ЦЭПВС.

С увеличением продолжительности реакции закономерно увеличивается и количество карбоксильных групп, максимальное содержание которых в продуктах реакции составляет 8,1 %.

Следовательно, при проведении реакции Стефена на ЦЭПВС при повышенных температурах (60°) удается достигнуть достаточно высокой степени превращения нитрильных групп (57 %) от теоретической и ввести в макромолекулу ЦЭПВС до 9 % альдегидных групп и 8 % карбоксильных групп.

Методика эксперимента

Безводное хлористое олово [6], взятое из расчета 0,8 моля на одну нитрильную группу, в абсолютном диоксане насыщали сухим хлористым водородом при 20° до полного растворения SnCl_2 . Полученным восстановителем обрабатывали полимер в ампуле при температурах от 0 до 100° . По окончании реакции продукт промывали водой до нейтральной реакции и кипятили в течение 30—40 минут. Полученный продукт высушивали при 40 — 50° и анализировали.

Выводы

1. Получен сополимер акрилонитрила и акролеина превращением нитрильных групп в альдегидные в макромолекуле полиакрилонитрила. Максимальная степень превращения нитрильных групп в альдегидные достигает 40 % от теоретически возможной.
2. На основе цианэтиловых эфиров целлюлозы и поливинилового спирта получены простые смешанные эфиры, содержащие альдегидные группы. Степень превращения нитрильных групп в альдегидные в макромолекуле цианэтилового эфира поливинилового спирта достигает 34 %, а в цианэтиловом эфире целлюлозы 3,5 %. Невозможность проведения реакции Стефена для цианэтилового эфира целлюлозы при повышенных температурах обуславливает низкую степень превращения нитрильных групп в этом эфире.
3. Показано, что при проведении реакции с цианэтиловыми эфирами целлюлозы и поливинилового спирта происходит одновременное образование альдегидных и карбоксильных групп.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
15 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Schulz, H. Cherdron, W. Kern, Makromolek. Chem., **28**, 197, 1958.
А. Р. Кольк, А. А. Конкин, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1963, № 4, 12.
2. В. Керн, Р. Шульц, Д. Браун, Успехи химии, **30**, 247, 1962.
3. H. Stephen, J. Chem. Soc., **127**, 1874, 1925.
4. J. H. Mac - Gregor, J. Soc. Dyers and Colourists, **67**, 66, 1951.
5. У. Сёрэнсон, Т. Кемпбелл, Препартивные методы химии полимеров, Изд. иностр. лит., 1964, стр. 219.
6. Дж. Уильям, Синтезы органических препаратов, Сб. 3, Изд. иностр. лит., 1952, стр. 331.

NEW METHOD OF INTRODUCING OF ALDEHYDE GROUPS IN POLYMER MOLECULES CONTAINING NITRILE GROUPS

N. F. Konnova, G. A. Gabrielyan, A. A. Konkin, Z. A. Rogovin

Summary

It was studied the possibility of introducing of aldehyde groups in polyacrylonitrile, cyanethyl ether of cellulose and polyvinylalkohol macromolecules by means of nitrile groups transformation at Stephen's reaction.