

УДК 678.5

О СТРОЕНИИ ПОЛИБЕНЗОНИТРИЛА

*О. П. Комарова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов,
В. А. Каргин*

В работах [1—3] было показано, что при нагревании комплекса бензонитрила (БН) с $TiCl_4$ происходит полимеризация БН. На основании анализа ИК-спектров и ряда косвенных данных был сделан вывод о том, что полимеризация происходит путем раскрытия связей $C \equiv N$ и образования макромолекул $(-\text{C}=\text{N}-)_n$, в основном линейного строения. Цель настоя-



щей работы — исследования строения полибензонитрила (ПБН) методом химической деструкции.

Вследствие высокой химической стойкости полимеров с сопряженными связями, деструкция их представляет большие трудности. Попытки осуществить деструкцию ПБН, используя методы, применяемые для деструкции других полимеров с сопряженными связями и гетероатомами азота, например, обработку гидразингидратом [4] или сплавление со щелочами [5], оказались безуспешными. Устойчивым к действию этих реагентов оказался также трифенилтриазин (ТФТ) — ближайший химический аналог ПБН. В дальнейших опытах мы остановились на кислотном гидролизе, поскольку известно, что ТФТ количественно гидролизуется до бензойной кислоты под действием концентрированной HCl , еще легче гидролиз происходит под действием системы H_2SO_4 (30%) — $AlCl_3$ [6, 7]. Эти же системы были выбраны и для гидролиза ПБН, только во второй из них в большинстве опытов $AlCl_3$ был заменен хлористым цинком. Гидролиз проводили в вакуумированных толстостенных стеклянных ампулах и использовали образцы ПБН, полученные по методикам, описанным в [3], и переосажденные из концентрированной H_2SO_4 . После опыта ампулы вскрывали, отделяли осадок неразложившегося полимера, кислый водный раствор экстрагировали эфиром и исследовали низкомолекулярные вещества, растворенные в водной и эфирной вытяжках.

Результаты некоторых типичных опытов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, после гидролиза имеет место потеря веса полимеров, не превышающая, однако, 35 %. Во всех случаях в водной вытяжке обнаруживается ион NH_4^+ , а единственным продуктом в эфирной вытяжке является бензойная кислота, идентифицированная по ИК-спектру и хроматографией на бумаге. Это указывает на то, что убыль в весе полимера после обработки гидролизующими агентами обусловлена гидролизом групп $-\text{C}=\text{N}-$. Однако одновременно меняется ИК-спектр остающегося поли-



мера. Если в спектре исходного полимера ((ПБН-1), рисунок, кривая 1) наряду с полосами сопряженной связи $C \equiv N$ (1590 см^{-1}) и монозамещенных бензольных ядер (750 и 690 см^{-1}) присутствуют полосы 1515 и 1375 см^{-1} , соответствующие колебаниям триазиновых ядер в ТФТ, то в результате даже относительно мягкого гидролиза (табл. 1, опыт 2) пики

1515 и 1375 см^{-1} полностью исчезают. Спектр полученного продукта (кривая 2) практически идентичен спектру нерастворимой фракции ПБН (кривая 3), образование которой при высоких температурах и больших глубинах конверсии отмечалось в работе [3], хотя в данном случае полимер полностью растворим в H_2SO_4 . При больших временах гидролиза и в особенности при высоких концентрациях ZnCl_2 или при использовании AlCl_3

Таблица 1
Гидролиз ПБН

Опыт, №	Катализатор	Соотношение ПБН : катализатор	Температура, °C	Время, часы	Потеря веса, %
1	HCl	0,015 г : 1 мл	170	35	Нет
2	То же	То же	190	60	7,5
3	"	"	250	40	12,7
4	"	"	245	120	13
5	$\text{H}_2\text{SO}_4(30\%) + \text{AlCl}_3$	0,015 г ПБН : 1 мл H_2SO_4 , ПБН : $\text{AlCl}_3 = 1$	190	180	25
6	$\text{H}_2\text{SO}_4(30\%) + \text{ZnCl}_2$	0,015 г ПБН : 1 мл H_2SO_4 , ПБН : $\text{ZnCl}_2 = 1$	190	100	11
7	То же	То же	240		12
8	"	0,05 г ПБН : 1 мл H_2SO_4 , ПБН : $\text{ZnCl}_2 = 0,1$	240	130	14,5
9	"	0,03 г ПБН : 1 мл H_2SO_4 , ПБН : $\text{ZnCl}_2 = 1$	240	160	30
10	"	То же	240	160	29
11	"	"	240	200	35 *

* Вместе с растворимыми в 30%ной H_2SO_4 олигомерами.

(табл. 1, опыты 5, 8, 11) в спектре наблюдается также заметное уменьшение интенсивностей полос 750 и 690 см^{-1} (кривая 4). Для интерпретации полученных результатов предстояло выяснить, не является ли потеря в весе образцов ПБН результатом лишь гидролиза ТФТ (промежуточного продукта при полимеризации БН), который мог являться примесью в образцах ПБН, соосаждавшейся с полимером при его выделении из реакционной массы. Содержание ТФТ в использованных для гидролиза образцах ПБН было определено методом ИК-спектроскопии.

За меру количества ТФТ была принята величина $a = (D_{1515} + D_{1375}) / D_{1590}$, где D — оптическая плотность соответствующей полосы. Предварительно на смесях нерастворимой фракции ПБН и ТФТ была получена градуировочная зависимость a от содержания ТФТ. Оказалось, что во всех исследуемых образцах содержание ТФТ составляет 3—6 вес. %, т. е. ниже, чем потеря полимером веса при гидролизе.

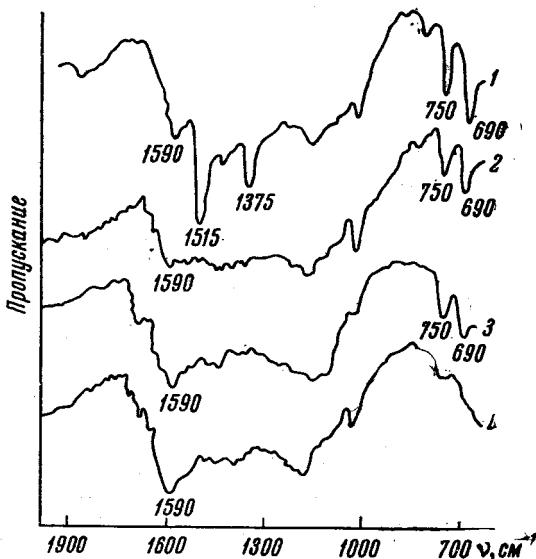
Таблица 2
Повторный гидролиз ПБН
(катализатор: $\text{H}_2\text{SO}_4(30\%) - \text{ZnCl}_4$)

Опыт, №	Полимер, подвергавшийся гидролизу	Температура, °C	Время, часы	Потеря веса, %
1	После опыта 3, табл. 1	240	130	18
2	После опыта 6, табл. 1	240	130	21
3	После опыта 1, табл. 2	240	60	Нет
4	После опыта 2, табл. 2	245	190	7

Образцы ПБН, остающиеся после гидролиза в условиях, указанных в табл. 1, т. е. не содержащие пиков ТФТ в ИК-спектрах, были обработаны гидролизующими агентами во второй, а потом и в третий раз (табл. 2).

При этом также наблюдается потеря веса полимера, в водной вытяжке обнаруживается ион NH_4^+ , а в органической — следы бензойной кислоты

в смеси с другими ароматическими веществами, что указывает на протекание дальнейшего гидролиза ПБН, хотя и с меньшей скоростью. Однако гидролиз провести до конца не удалось. Причина этого может состоять в параллельно идущем структурировании полимера при длительной обработке системой $H_2SO_4 + MeX_n$, в особенности при использовании $AlCl_3$ или



ИК-спектры полибензонитрила исходного (1) и после гидролиза (2—4), см. текст

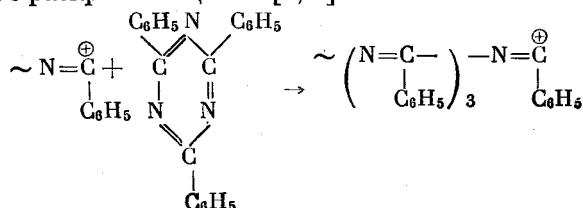
высоких концентраций $ZnCl_2$, поскольку оказалось, что в ИК-спектрах этих образцов уменьшаются интенсивности пиков монозамещенных бензольных ядер (750 и 690 см^{-1}). Параллельно с таким изменением ИК-спектров начинает возрастать характеристическая вязкость продуктов.

Наконец, оказалось, что ТФТ не удается отделить от ПБН ни длительной возгонкой в вакууме 20 час. при 330° , ни переосаждением из раствора в H_2SO_4 эфиром. В аналогичных условиях легко отделяется ТФТ, окклюдирующий в ПБН соосаждением с образцами ПБН, обработанными HCl и не имеющими в ИК-спектре полос 1515 и 1375 см^{-1} (табл. 1, опыт 2). Это указывает на то, что ТФТ химически связан с ПБН.

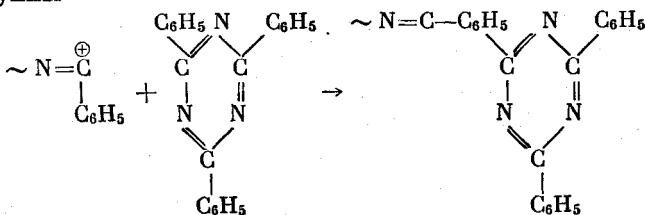
На основании полученных данных можно сделать следующие заключения о строении молекул ПБН. Наиболее вероятными структурными единицами являются звенья $-\overset{|}{C}=\overset{|}{N}-$, хотя неполный гидролиз и не позво-



ляет исключить присутствие некоторого количества других типов звеньев, содержащих, например, связи $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-$. Наличие 3—6% химически связанного ТФТ в образцах растворимого ПБН и его отсутствие в нерастворимой фракции ПБН можно объяснить следующим образом. Рост цепи ПБН происходит путем атаки растущим ионом карбония молекулы ТФТ по атому азота с раскрытием цикла [1, 2]:



Наряду с такой реакцией возможно алкилирование одного из бензольных ядер ТФТ, что приводит к обрыву цепи с присоединением ТФТ в виде концевой группы



Концевая ТФТ группа сохраняет способность полимеризоваться с раскрытием цикла, что будет приводить к образованию разветвленного нерастворимого продукта. Вероятность такой реакции возрастает при высоких глубинах конверсии и высоких температурах. Этим можно объяснить образование нерастворимой фракции ПБН, в ИК-спектре которой отсутствуют полосы валентных колебаний ТФТ.

Выводы.

1. Исследовалось строение полибензонитрила методом химической деструкции и ИК-спектроскопии. Низкомолекулярными продуктами кислотного гидролиза полибензонитрила являются аммонийные соли и бензойная кислота, что указывает на то, что химическое звено имеет в основном строение $\text{---N}=\text{C}$.



2. В растворимых образцах полибензонитрила обнаружено наличие 3–6% химически связанных трифенилтриазина, по-видимому, в виде концевых групп в макромолекулах полибензонитрила, которые могут раскрываться с образованием нерастворимого полимера.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
5 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Зубов, И. П. Терехина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 147.
2. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. П. Ковалева, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., C2, 1009, 1964.
3. В. П. Зубов, Н. Я. Речанская, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 795, 1966.
4. Ю. В. Коршак, Диссертация, М., 1964.
5. L. Bircumshaw, F. Taylor, J. Chem. Soc., 1954, 931.
6. E. Smolin, L. Rapoport, *s-Triazenes and Derivatives, The Chemistry of Heterocyclic Compounds. A series of monographs*. Interscience Publishers Inc., New York. Interscience Publishers Ltd, London, 1959.
7. Пат. США 1743029; Chem. Zbl, 1930, 740.

TO THE STRUCTURE OF POLYBENZONITRILE

O. P. Komarova, V. P. Zubov, V. A. Kabanov, V. A. Kargin

Summary

Structure of polybenzonitrile have been studied by means of chemical degradation and IR-spectroscopy. Low molecular products of acid hydrolysis of polybenzonitrile are ammonium salts and benzoic acid indicating that the main type of chemical unit is $\text{---N}=\text{C}$. In soluble fractions of the polymer there are discovered 3–6% of chemi-



cally bound triphenyltriazene apparently, as terminal groups which can be opened to give insoluble polymer.