

УДК 541.64 : 547 (39 + 313.4)

**ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА
И СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА С ИЗОБУТИЛЕНОМ
В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

***E. Н. Зильберман, Н. Б. Воронцова, Н. Б. Новикова,
Э. Г. Померанцева, Р. Я. Староверова***

Реакция низкомолекулярных нитрилов с серной кислотой широко используется для гидратации нитрилов до амидов и для их гидролиза до карбоновых кислот. В данной работе изучали превращения поликарбонитрила (ПАН) и сополимера акрилонитрила с изобутиленом в присутствии серной кислоты.

В литературе имеются данные о гидратации нитрильных групп N-диантилированной полимочевины (продукта взаимодействия дицианэтилированного гексаметилендиамина с гексаметилендиизоцианатом) серной кислотой [1]. В работе [2] изучали реакцию ПАН с 75–95 %-ной серной кислотой. На основании элементного анализа и данных, полученных при изучении превращений модельного соединения (глутаронитрила), было показано, что из ПАН под действием серной кислоты образуется сополимер, содержащий наряду с амидными также имидные группы.

Экспериментальная часть

В работе использован промышленный ПАН с $[\eta]$ в диметилформамиде 2,10 д.л./г. Сополимер акрилонитрила и изобутилена (72 : 28) получали методом суспензионной полимеризации. Для полимеризации брали 400 г акрилонитрила, 100 г изобутилена, 2 л воды. В качестве инициатора использовали перекись лаурона (5 г), в качестве защитного коллоида — поливиниловый спирт (1 г). Сополимеризация продолжалась 40 час. Сополимер отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали горячей водой и сушили в вакууме при 50°. Получено 224 г сополимера с содержанием 71,8% акрилонитрила и 28,2% изобутилена; $[\eta]$ в диметилформамиде 2,0 д.л./г.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с КBr 1—2%-ной концентрации. В случае нерастворимых и трудно растворимых образцов проводили предварительную обработку их жидким азотом с одновременным размельчением в вибромельнице. Термомеханические кривые снимали на весах Каргина (напряжение 158 г/мм², скорость нагрева 0,8 град./мин). Таблетки прессовали при 125° (рис. 1) и 150° (рис. 2 и 3) под давлением 150 кГ/см² в течение 15 мин.

Взаимодействие полимеров с серной кислотой. а. Навеску полимера (1 г) и 20 мл 70—94%-ной серной кислоты перемешивали в течение 5 час. Из полученной реакционной смеси полимер осаждали ацетоном. Хлопьевидный белый осадок отфильтровывали или отделяли путем декантации раствора. Полимеры 2, 3, 5 и 6 (табл. 1) на воздухе слипались. Образовавшиеся агрегаты разрезали, промывали водой до отсутствия ионов SO₄²⁻ в промывной жидкости и сушили на воздухе. Полученные полимеры имели желтую окраску. Полимеры 1 и 4 были получены в виде белых порошков.

б. Навеску полимера (1 г) и 20 мл 60%-ной серной кислоты перемешивали при 95° в колбе, снабженной обратным холодильником. Реакционную смесь после охлаждения выливали в 1 л воды, охлажденной до 10°. Выпавший полимер извлекали путем декантации водного раствора или отфильтровывали, измельчали, промывали водой и сушили на воздухе. Продукты 7 и 10 (табл. 2) — белые порошки; полимеры 8, 9, 11 и 12 были окрашены. Во всех опытах выходы модифицированных полимеров были близки к теоретическим. Состав сополимеров, содержащих два типа функциональных групп, рассчитывали по содержанию в них азота (табл. 1).

Результаты и их обсуждение

Данные по гидратации ПАН и сополимера акрилонитрила с изобутиленом при комнатной температуре приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1 и рис. 1, в ИК-спектре продукта, полученного из ПАН в присутствии 70%-ной серной кислоты (опыт 1), сохраняется сильная нитрильная

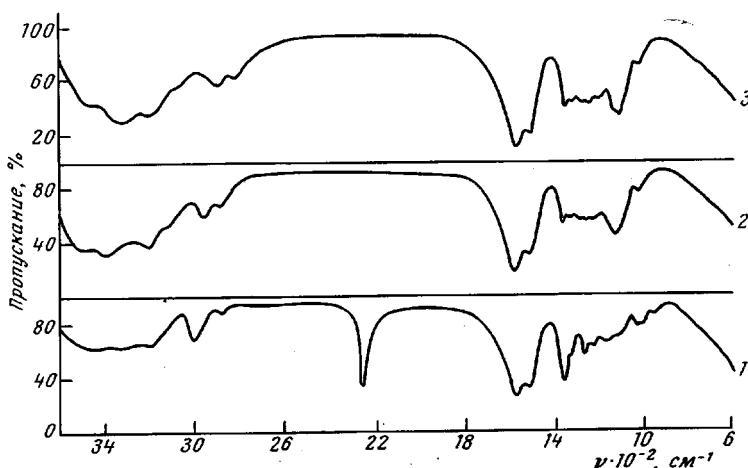


Рис. 1. ИК-спектры сополимеров, полученных обработкой ПАН 70- (1), 80- (2) и 90%-ной серной кислотой на холода (3)

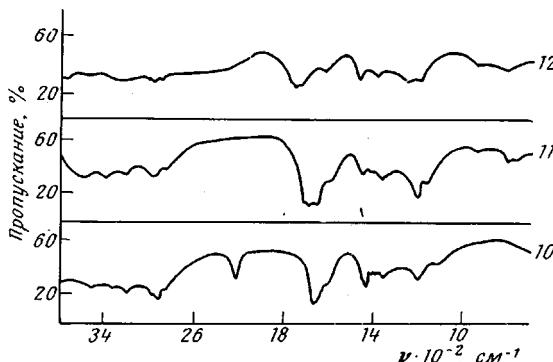
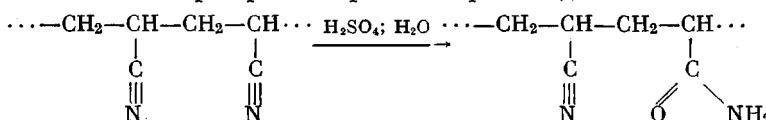


Рис. 2. ИК-спектры сополимеров, полученных обработкой сополимера акрилонитрила и изобутилена 60%-ной серной кислотой при нагревании в течение 1 (10), 3 (11) и 13 (12) час. при 95°. Цифры у кривых — номера опытов в табл. 2

полоса 2250 cm^{-1} и появляются сильные амидные полосы 1660 и 1610–1600 cm^{-1} . Следовательно, в этих условиях из полиакрилонитрила образуется двойной сополимер акрилонитрила и акриламида



Поскольку этот сополимер содержит значительное количество нитрильных групп (45%), его отношение к кислотам и щелочам такое же, как и ПАН. В кислотах он нерастворим, в 20%-ном растворе KOH окрашивается в красный цвет. Последнее указывает на то, что нитрильные звенья в сополимере существуют в виде блоков, что способствует присоединению нитрильных групп друг к другу и образованию лестничных участков с по-

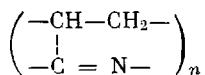
Таблица 1

Взаимодействие полиакрилонитрила и сополимера акрилонитрила и изобутилена с серной кислотой при комнатной температуре

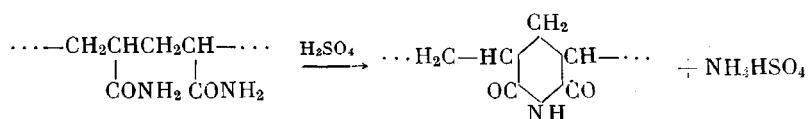
Опыт, №	Полимер	Конц. H ₂ SO ₄ , %	азот, %	Продукт реакции		
				основные изменения в ИК-спектрах **	% к исходным нитрильным	
					нитрильные	амидные
1	ПАН	70	22,7	2250(с) 1660(с) 1605(ср)	45	55
2		80	13,6	1660(с) 1610(ср) 1220(с)	—	28
3		90	13,4	1660(с) 1600(ср) 1220(с)	—	74
4	Сополимер акрилонитрила с изобутиленом	70 *	16,7	2248(с) 1660(с) 1600(ср)	40	60
5		80	15,4	2248(сл) 1664(с) 1597(ср)	5	95
6		90	13,8	1664(с) 1600(ср) 1220(с)	—	20

* Опыт продолжался 3 часа. ** с — сильный,ср — средний, сл — слабый.

лисопряженными цепями



В ИК-спектрах продуктов, полученных обработкой ПАН 80- и 90%-ной серной кислотой (опыты 2 и 3), нитрильные полосы полностью отсутствуют, полосы 1660 и 1605 cm^{-1} , характерные для амидной группы, интенсивны. Кроме того, в спектрах появились полосы поглощения в области 1220 cm^{-1} , обусловленные имидными группами [3]. Последние образуются в результате деаммонирования двух соседних амидных групп



Полимеры, полученные из ПАН и 80–90%-ной серной кислоты, содержащие 25–30% звеньев с амидными и 70–75% звеньев с имидными группами, набухают в 20%-ной серной кислоте; в 10%-ной щелочи образуют прозрачные гели. Резкое увеличение степени гидратации ПАН при переходе к 80–90%-ной серной кислоте можно объяснить тем, что катализируемая кислотами реакция гидратации нитрильной группы начинается с взаимодействия этой группы с кислотой [4]. Ввиду того, что нитрилы являются слабыми основаниями, при увеличении содержания воды в смеси выше определенного предела (изменении характера взаимодействия воды с H₂SO₄) равновесие системы нитрил — кислота смещается в сторону исходных продуктов.

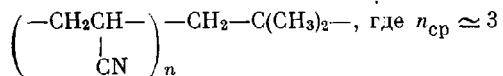
Из приведенных данных видно, что при гидратации ПАН в присутствии серной кислоты образуются либо сополимеры акрилонитрила с акрил-

Таблица 2

Взаимодействие полиакрилонитрила и сополимера акрилонитрила с изобутиленом с 60%-ной серной кислотой при 95°

Опыт, №	Полимер	Продолжительность взаимодействия, часы	Продукт реакции	
			азот, %	основные изменения в ИК-спектрах
7	ПАН	1	9,6	1700(с), 1650(ср), 1230(с)
8		3	5,1	1740—1700(с), 1650(ср), 1230(с), 1170(с)
9		13	1,7	1710—1700(с), 1230(с), 1170(с)
10	Сополимер акрилонитрила с изобутиленом	1	12,5	2248(с), 1715(сл), 1664(с), 1600(ср), 1206(ср)
11		3	6,5	1730—1710(с), 1695(с), 1654(с), 1590(ср), 1206(с)
12		13	2,3	1755(с), 1715(с), 1230(с), 1170(с)

амидом, либо сополимеры акриламида с имидом. Получить же гомополимер акриламида не удается ввиду неустойчивости амидных групп в 1,3-положениях в среде серной кислоты. Мы предположили, что получение полимера, в котором большая часть функциональных групп является амидной, может быть осуществлено в сополимерах акрилонитрила, в которых содержание соседних акрилонитрильных звеньев минимальное. Для этой цели методом сuspensionной полимеризации был синтезирован сополимер акрилонитрила с изобутиленом (72 : 28). Поскольку в условиях синтеза сополимера гомополимеризация изобутилена не идет, то можно принять, что константа его сополимеризации практически равна нулю, т. е. радикал $-\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{C}^{\cdot}$ может присоединяться только к молекуле акрилонитрила, и сополимер имеет состав



Из табл. 1 видно, что при взаимодействии сополимера с 70%-ной серной кислотой (опыт 4), как и в случае ПАН, протекает только реакция гидратации и образуется сополимер, содержащий как нитрильные, так и амидные группы. В присутствии же 80%-ной серной кислоты в сополимере, как и в гомополимере, прошла почти количественная гидратация нитрильных групп в амидные, но, как и ожидалось, в данном случае амидные группы в заметной степени еще не превращаются в имидные группы. Полученный сополимер состоял из звеньев акриламида, изобутилена и небольшого количества звеньев акрилонитрила. Лишь при обработке сополимера 90- и 94%-ной серной кислотой (опыт 6) в ИК-спектре модифицированного продукта появились полосы 1220 см^{-1} , характерные для имидных групп. Однако превращение в имидные группы в данном случае составляет всего 20% по сравнению с 74% для гомополимера.

Гидратация сополимера акрилонитрила и изобутилена проводилась на ми по методике, описанной в [1], т. е. под действием смеси 85%-ной муравьиной и 94%-ной серной кислот (3 : 1). В ИК-спектре модифицированного сополимера, содержавшего 13,3% азота, обнаружены небольшая нитрильная полоса 2254 см^{-1} и сильное поглощение в области 1654 и 1610 см^{-1} (амидная группа). Спектр не содержал имидной полосы 1220 см^{-1} , но наблюдалось сильное поглощение в области 1124 см^{-1} и умеренное при 1720 и 1757 см^{-1} , что указывает на наличие в составе сополимера звеньев с карбоксильными группами.

Взаимодействие ПАН и сополимера с 60%-ной серной кислотой при нагревании (табл. 2) приводит к гидролизу нитрильных групп, т. е. к образованию карбоксильных групп. Из спектра продукта гидролиза сополимера

(рис. 2) в течение 1 часа видно, что первоначально (опыт 10) нитрильные группы превращаются в амидные ($1654, 1590 \text{ см}^{-1}$) группы, которые при продолжении гидролиза переходят в карбоксильные. Обращает на себя внимание, что и в данном случае гомополимер (опыты 7–9) значительно более реакционноспособен, чем сополимер (опыты 10, 11). Содержание азота в нем убывает быстрее, чем в сополимере. Кроме того, в ИК-спектрах продуктов, полученных обработкой гомополимера серной кислотой в течение 1 и 3 час., обнаруживаются лишь полосы средней интенсивности, характерные для амидных групп. Ускоренный гидролиз нитрильных, а

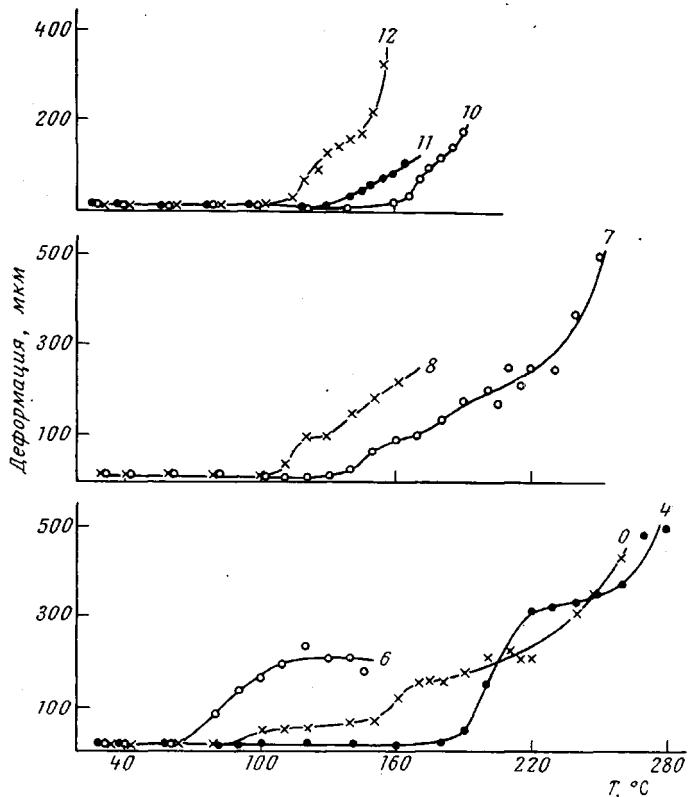
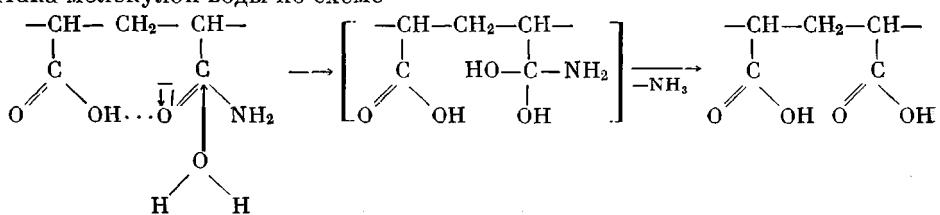


Рис. 3. Термомеханические кривые сополимеров акрилонитрила и изобутилена, обработанных серной кислотой на холду и при нагревании (цифры на кривых указывают условия обработки, приведенные в табл. 1 и 2; кривая 0 характеризует исходный сополимер акрилонитрила и изобутилена)

также амидных групп в гомополимере можно объяснить катализитическим действием соседних карбоксильных групп («эффект соседа»), часто отсутствующих в сополимере с изобутиленом. При этом за счет внутримолекулярной водородной связи между карбоксильным атомом водорода и амидным атомом кислорода или нитрильным атомом азота происходит дополнительная поляризация групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ и облегчается нуклеофильная атака молекулой воды по схеме



Продукты горячего гидролиза ПАН и сополимера акрилонитрила с изобутиленом, ввиду наличия в них карбоксильных групп, по растворимости сильно отличались от продуктов превращения на холодау. Сополимеры полностью (опыты 7—9 и 12) или частично (опыты 10, 11) растворялись в водных растворах щелочи; они полностью растворялись (опыты 7, 8, 10—12) или сильно набухали (опыт 9) в диметилформамиде. Сополимеры 10—12 имели значения удельной вязкости в 0,4 %-ном растворе диметилформамида в пределах 0,6—0,8.

На рис. 3 приведены термомеханические кривые некоторых полученных полимеров, из которых видно, что в ряде случаев модифицированные полимеры являются более теплостойкими, чем исходные продукты. Наиболее высокие температуры стеклования имеют сополимеры, полученные обработкой сополимера акрилонитрила и изобутилена 70 %-ной серной кислотой на холодау или 60 %-ной серной кислотой при кратковременном нагревании. Эти полимеры (опыты 4, 10) содержат главным образом как акрилонитрильные, так и акриламидные звенья. Им по теплостойкости уступают продукты, полученные в более жестких условиях, в состав которых преимущественно входят звенья акриловой кислоты и ее амида (опыты 7, 8, 11). Еще более низкие значения температур стеклования имеет сополимер, состоящий из амидных и имидных звеньев (опыт 6), и сополимер, в котором преобладают звенья акриловой кислоты (опыт 12). Надо полагать, что относительно высокая теплостойкость сополимеров акрилонитрила и акриламида и в меньшей степени акриламида и акриловой кислоты объясняется тем, что в этих сополимерах макромолекулы связаны одна с другой большим числом водородных связей. Низкую теплостойкость сополимера, содержащего амидные и имидные группы (опыт 6), можно объяснить тем, что громоздкие имидные кольца стерически препятствуют образованию межмолекулярных водородных связей между амидными группами. Из сравнения ИК-спектров двух сополимеров (кривые 1, 3, рис. 1), сильно отличающихся по теплостойкости (кривые 4, 6, рис. 3), видно, что в области валентных колебаний гидроксильных групп (3000 — 3600 см^{-1}) они отличаются между собой. Так, у более теплостойкого полимера наблюдается дополнительная полоса 3400 — 3450 см^{-1} , которая может быть связана с межмолекулярными водородными связями.

Таблетки, приготовленные нами из большинства полученных модифицированных полимеров, при нагревании выше 160 — 170° , увеличивались в объеме. Невысокая термическая стабильность сополимеров, очевидно, обусловлена тем, что при нагревании амидные и карбоксильные группы реагируют с выделением воды и амиака.

Выводы

1. Изучена гидратация полиакрилонитрила и сополимера акрилонитрила и изобутилена 70—94 %-ной серной кислотой на холодау и гидролиз тех же полимеров 60 %-ной серной кислотой при нагревании. Получены сополимеры, содержащие в боковых цепях нитрильные и амидные, амидные и имидные, амидные и карбоксильные и другие функциональные группы.

2. Показано, что введение в полимер акрилонитрила звеньев изобутилена и появление в сополимере коротких полиакрилонитрильных блоков приводит к значительному подавлению реакции имидизации амидных групп и замедлению реакции гидролиза нитрильных и амидных групп.

Горьковский политехнический институт
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
15 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, Высокомолек. соед., 7, 312, 1965.
2. Е. А. Васильева-Соколова, Г. И. Кудрявцев, А. А. Стрепихеев, Ж. прикл. химии, 31, 785, 1958.
3. W. Gänzler, P. Huch, W. Metzger, G. Schröder, Angew. Makromolek. Chem., 11, 91, 1970.
4. Е. Н. Зильберман, Успехи химии, 31, 1309, 1962.