

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

1977

№ 12

УДК 541.64:542.938

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Зилиберман Е. Н., Старков А. А., Померанцева Э. Г.

Изучены кинетические закономерности превращений полиакрилонитрила (ПАН) при 180–210° в присутствии избытка воды. Показано, что реакция начинается с полимеризации по нитрильным группам, а образующиеся участки ($-C=N-$)_n гидролизуются с получением амидных и карбоксильных групп. Индукционный период сокращается в присутствии малых количеств оснований или кислот. Гидролиз ПАН без щелочи отличается невысокой предельной степенью конверсии амидных групп в карбоксильные.

В различных отраслях промышленности широкое применение нашли водорастворимые полимеры акрилового ряда, среди которых важное место занимают продукты гидролиза ПАН. Гидролиз этого полимера обычно проводят в присутствии минеральных кислот или щелочей в соотношениях, близких к эквимольным. В промышленности широкое распространение нашел лишь щелочной гидролиз ПАН. Очевидно, что несомненный интерес представляет гидролиз ПАН, осуществляемый под давлением при высоких температурах (180–220°) в отсутствие указанных добавок. Имеются указания [1, 2], что в таких условиях ПАН действительно гидролизуется. Однако закономерности и механизм реакции в литературе не описаны.

В нашей лаборатории ранее изучали гидролиз ПАН при низкой температуре (до 100°) под действием серной кислоты [3] и гидроокиси натрия [4]. В данной работе исследовали закономерности гидролиза в отсутствие указанных реагентов.

В работе использовали промышленный ПАН с $[\eta]=1,15 \text{ дл/г}$ в ДМФ. Полиакриловая кислота имела кинематическую вязкость в 0,5%-ном водном растворе, равную 2,4 сст. Капронитрил, адипонитрил, ацетат аммония имели константы, совпадающие с литературными.

Гидролиз ПАН проводили при 10-кратном избытке воды (вес.) в стеклянных ампулах емкостью 2,5–15 мл, помещенных в автоклавы из спецстали, в течение 10–1020 мин. при перемешивании в силиконовой бане. О степени гидролиза судили по количеству выделившегося аммиака, которое определяли формольным титрованием. Во избежание потерь аммиака охлажденные ампулы вскрывали в титрованных растворах 0,05 н. соляной кислоты. Для выделения полимеров из реакционных смесей проводили параллельные опыты. В случае гетерогенных продуктов реакции полимер-отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 60°. Из гомогенных смесей полимеры осаждали ацетоном, высушивали при 60° под вакуумом и измельчали. Превращения низкомолекулярных модельных соединений изучали так же, как гидролиз полимеров.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с КBr.

Предварительные опыты показали, что низкомолекулярные нитрилы (капронитрил, адипонитрил) при избытке воды в жестких условиях (210°, 4 часа) совершенно инертны — образования аммиака не наблюдалось.

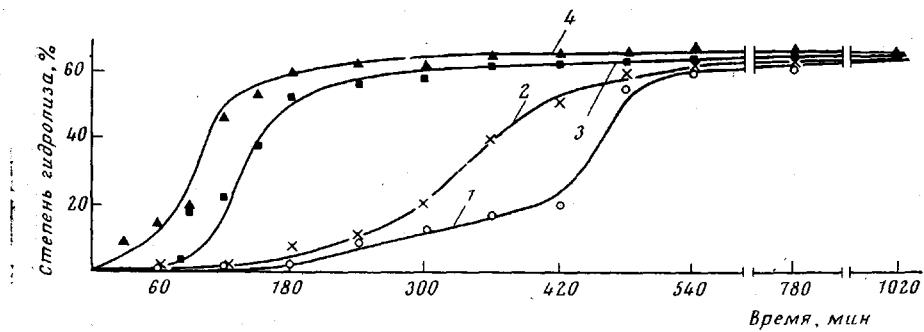


Рис. 1. Изменение состава продуктов гидролиза ПАН при 180 (1); 190 (2); 200 (3) и 210° (4)

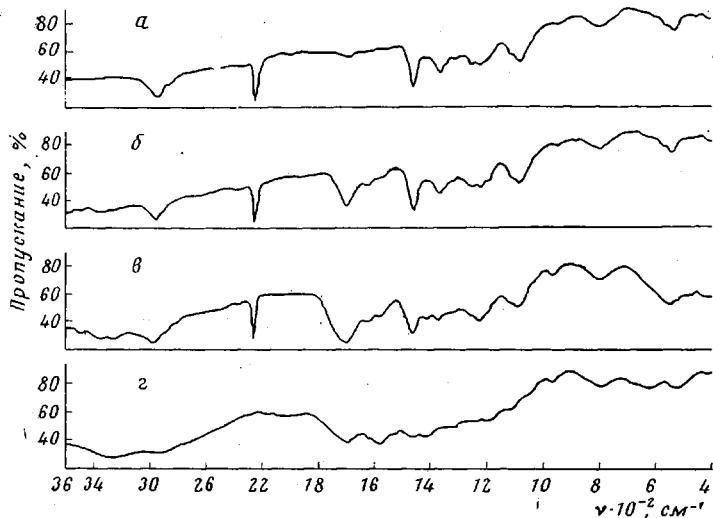


Рис. 2. ИК-спектры ПАН (a) и продуктов его гидролиза при 200° в течение 60 (б), 120 (в) и 240 мин. (г)

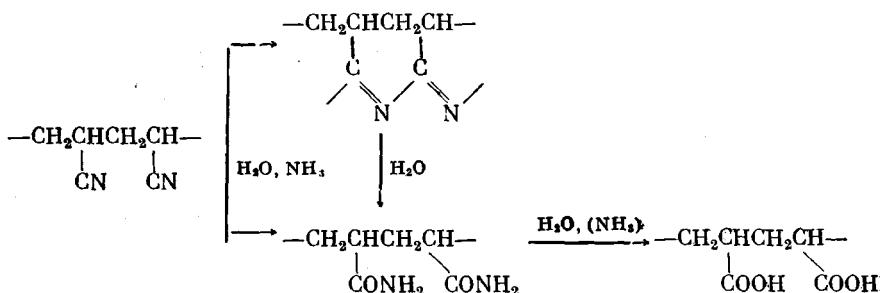
ПАН же в данных условиях подвергался интенсивному гидролизу. Это позволило предположить, что гидролиз CN-групп ПАН протекает иначе, чем в низкомолекулярных соединениях, и обусловлен специфическим взаимным расположением CN-групп.

Ход кривых зависимости степени гидролиза ПАН (количества выделившегося аммиака) от продолжительности реакции при 180–210° действительно весьма своеобразен. Из рис. 1 видно, что реакцию можно разделить на три периода. Первый период, в течение которого выделяется ~10% (от теории) аммиака, характеризуется тем, что гидролиз идет очень медленно. Реакционная масса остается гетерогенной в течение всего первого периода. Цвет продукта меняется от белого до темно-красного в конце периода. В ИК-спектрах (рис. 2) продуктов, выделенных из реакционных смесей после гидролиза в течение 30 и 60 мин. (при 200°), еще сохраняется интенсивная полоса поглощения 2253 см^{-1} нитрильных групп. Окрашивание полимера указывает на то, что полоса 1630 см^{-1} хотя бы частично обусловлена наличием сопряженных $-\text{C}=\text{N}-$ групп. Одновременно увеличивается интенсивность полосы 1700 см^{-1} , которая, как и полоса 1630 см^{-1} (частично), указывает на появление амидных групп в полимере.

Второй период гидролиза ПАН отличается значительным увеличением скорости выделения аммиака. Гетерогенная реакционная масса постепенно

пенно становится гомогенной. Полная гомогенизация наступает в конце второго периода при содержании гидролизованных групп $\sim 50\%$. Цвет продуктов гидролиза изменяется от желто-коричневого до соломенно-желтого при гомогенизации. Изменение цвета, а также уменьшение интенсивности полосы 1630 см^{-1} в продуктах при 120 и 180 мин. гидролиза (200°) указывает на разрушение хромофорных лестничных участков ($-\text{C}=\text{N}-$). Усиление полосы 1580 см^{-1} , по-видимому, связано с образующимися $-\text{COO}^-$ -группировками. В спектре продукта при 180 мин. гидролиза нитрильная полоса 2253 см^{-1} уже не обнаруживается.

Из рассмотренных данных вытекает схема гидролиза ПАН (см. ниже), согласно которой первоначально происходит полимеризация по нитрильным группам, затем участки ($-\text{C}=\text{N}-$)_n гидролизуются с образованием амидных групп, а амидные группы в свою очередь — до карбоксильных (точнее, карбоксилатных $-\text{COONH}_4$) групп. Выделяющийся при этом аммиак катализирует все перечисленные реакции и одновременно также прямую гидратацию нитрильных групп до амидных, т. е. аммиак вызывает гидролиз нитрильных групп по обычной схеме, свойственной низкомолекулярным соединениям [5]. Таким образом, ввиду накопления в системе аммиака, кривые, изображенные на рис. 1, являются S-образными.



Третий период гидролиза ПАН (рис. 1) характеризуется тем, что выделение аммиака резко замедляется и вскоре практически прекращается. Цвет раствора меняется очень незначительно в сторону обесцвечивания. В ИК-спектрах продукта при 240 мин. гидролиза по сравнению с ИК-спектром продукта при 180 мин. гидролиза изменения интенсивности и соотношения полос поглощения не наблюдается. Следует отметить, что гидролиз останавливается при определенном предельном составе полимера, который при этом содержит 35—40 мол. % звеньев акриламида и 60—65 мол. % гидролизованных звеньев (в выделенных полимерах находили $\sim 30\%$ звеньев акриловой кислоты и $\sim 35\%$ звеньев акрилата аммония). Значения предельной степени конверсии (ПК) амидных групп в карбоксильные значительно уступают ПК при гидролизе в присутствии эквивалентных количеств щелочи и при прочих равных условиях [6]. Наличие ПК при щелочном гидролизе поликариламида и ПАН объясняется, как известно, электростатическим отталкиванием между макронаионами (образующимися в результате электролитической диссоциации звеньев карбоксилатов щелочных металлов) и гидроксильными анионами. Однако при гидролизе ПАН в условиях наших опытов получаются звенья акрилата аммония, которые диссоциируют на ионы в значительно меньшей степени, чем звенья акрилатов щелочных металлов. Поэтому электростатическое отталкивание в изучаемых нами системах играет меньшую роль, чем при гидролизе в присутствии больших количеств щелочей. Меньшие же значения ПК в нашей системе, по-видимому, определяются в основном другими факторами, и в частности, обратимым характером реакции. Для доказательства обратимости процесса проводили следующие опыты.

При 200° и соотношении ПАН : вода = 1 : 10 (вес.), как уже указывалось, ПК равна 60%. Введение в исходную смесь аммиака (мольное отношение к ПАН 4 : 1) уменьшает ПК до 54%. Далее гидролиз ПАН проводили без добавок в течение 180 мин., гомогенную реакционную смесь, содержащую 50% гидролизованных звеньев, обрабатывали ацетоном, высаженный полимер высушивали и растворяли в таком же количестве воды, из которого он был выделен. Поскольку при осаждении и сушке полимера часть аммиака была потеряна, вновь приготовленный раствор уже содержал ~40% аммиака от находившегося в реакционной смеси в момент

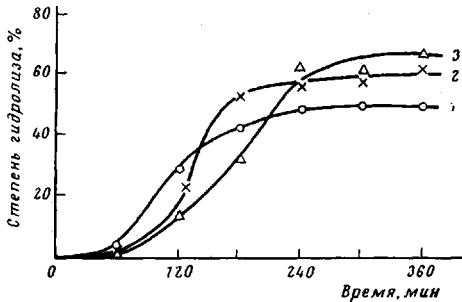


Рис. 3

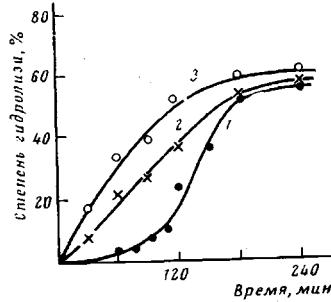


Рис. 4

Рис. 3. Изменение состава продуктов гидролиза ПАН при 200° и соотношениях полимера и воды 1 : 1 (1), 1 : 10 (2) и 1 : 40 (3)

Рис. 4. Влияние добавок щелочи и кислоты на гидролиз ПАН при 200° :
1 — без добавок; 2 — 9 мол.% серной кислоты; 3 — 5 мол.% гидроокиси натрия

прекращения гидролиза. Нагреванием полученного раствора при 200° получали полимер с ПК амидных групп в карбоксильные 71%. При нагревании (200° , 180 мин.) полиакриловой кислоты (10%-ный раствор в воде) с аммиаком в мольном соотношении 1:0,6 получили полимер, содержащий 20% звеньев акриламида, т. е. имело место частичное амидирование полимера, так же как и при взаимодействии полиметакриловой кислоты с диэтиламином [7]. Наконец, при нагревании (210° , 120 мин.) 11%-ного водного раствора ацетата аммония количество аммонийного азота уменьшилось на 20%, а газохроматографическим анализом реакционной смеси было доказано образование ацетамида. Таким образом, обратимый характер гидролиза ПАН на стадии превращения амидных групп в карбоксильные подтверждается уменьшением ПК при гидролизе в присутствии аммиака, увеличением ПК при частичном удалении аммиака из реакционной смеси, образованием амидных групп при взаимодействии с аммиаком как полиакриловой, так и уксусной кислот.

В отличие от химического состава конечных продуктов гидролиза, который не зависит от температуры реакции, вязкость растворов этих полимеров понижалась по мере повышения температуры реакции. Вязкость 1%-ных водных растворов, полученных при 180, 190, 200 и 210° , составляла 6,9; 6,4; 5,0 и 4,1 сст соответственно. Следовательно, в условиях наших опытов наряду с рассмотренными протекают также деструкционные процессы. С целью сравнения полученных водорастворимых полимеров с продуктом щелочного гидролиза, осуществляемого при $95\text{--}100^\circ$, вязкость 1%-ных водных растворов полимеров определяли в присутствии эквимолярных количеств гидроокиси натрия. Для полимеров, синтезированных при 95° в присутствии щелочи и при 200° в ее отсутствие, получены значения вязкости 9 и 5 сст соответственно. Отсюда следует, что деструкция, имеющая место при высоких температурах, не очень значительна.

Было исследовано влияние соотношений исходных реагентов на ход процесса. Гидролиз ПАН проводили при 200° и соотношениях полимера и

воды 1 : 1, 1 : 10, 1 : 40. Как видно из рис. 3, начальный период для всех соотношений практически одинаков, т. е. внутримолекулярная полимеризация по нитрильным группам мало зависит от присутствия воды. Непосредственно после завершения этого периода гидролиз наиболее интенсивно протекает при соотношении ПАН : вода = 1 : 1 и наименее интенсивно при соотношении 1 : 40. По-видимому, чем меньше содержание воды, тем больше концентрация аммиака в ней и больше каталитический эффект, вызываемый аммиаком при гидролизе. Однако вскоре гидролиз при соотношении 1 : 1 резко замедляется и прекращается при степени гидролиза ~50%.

В связи с тем, что при повышении температуры гидролиза ПАН несколько усиливается деструкция полимера, представляло интерес выяснить возможность использования в процессе гидролиза промотирующих добавок, которые позволили бы снизить температуру гидролиза. Как известно, отдельные реакции, рассмотренные выше, ускоряются под действием оснований и кислот. На рис. 4 приведены кривые изменения состава продуктов гидролиза ПАН в зависимости от времени с добавкой 5 мол.% (по отношению к полимеру) гидроокиси натрия, 9% серной кислоты. Как видно из рис. 4, в присутствии каталитического количества NaOH резко сокращаются индукционный период и процесс в целом. Добавка серной кислоты уменьшает индукционный период, но практически мало влияет на продолжительность всего процесса. Малый эффект серной кислоты обусловлен тем, что она связывается образующимся аммиаком.

Дзержинский филиал
Горьковского политехнического института
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
11 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kleiner, Пат. ФРГ 1207086, 1965; РЖХим, 1967, 15C287II.
2. С. П. Дорофеев, П. А. Окунев, М. А. Козлов, В. П. Бубнова, Химия и химич. технол., 18, 1138, 1975.
3. Е. Н. Зильберман, Н. Б. Воронцова, Н. Б. Новикова, Э. Г. Померанцева, Р. Я. Старoverova, Высокомолек. соед., А15, 1648, 1973.
4. Е. Н. Зильберман, А. А. Старков, Д. Е. Злотник, А. П. Арбатский, Э. Г. Померанцева, Г. Н. Лузянина, Ж. прикл. химии, 47, 2610, 1974.
5. Е. Н. Зильберман, Реакции нитрилов, «Химия», 1972.
6. Е. Н. Зильберман, А. А. Старков, Н. М. Гладышева, Высокомолек. соед., Б18, 453, 1976.
7. Е. В. Кузнецов, Л. А. Бударина, Труды Казанского химико-технол. ин-та, 1967, вып. 36, 385.