

УДК 541.64:542.954

**ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРИЛЬНЫХ И КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП**

*Наволокина Р. А., Зильберман Е. Н., Данов С. М.,
Френкель Р. Ш., Соин Ю. С., Овчинников Ю. В.,
Захарова Е. С.*

Исследованы полимераналогичные превращения акрилонитрил-стирольного сополимера под действием карбоновых кислот при 160—220°. Показано, что в цепи модифицированного сополимера входят звенья N-ацилакриламида и акриловой кислоты. Определен состав полученных сополимеров. Предложена схема взаимодействия нитрилсодержащего полимера с карбоновой кислотой. Определены температуры стеклования модифицированных сополимеров. Осуществлена модификация полиакриловой кислоты ацетонитрилом и получен полимер, содержащий карбоксильные и N-ациламидные группировки.

При взаимодействии нитрила с карбоновой кислотой образуется вторичный амид (N-ациламид), который частично превращается в новые нитрил и кислоту [1]. Исходные, промежуточные и конечные продукты образуют равновесную смесь



Было показано [1, 2], что промежуточными продуктами реакций (1) и (2) являются незамещенные у азота амиды и ангидриды кислот, которые в небольших количествах могут быть обнаружены в реакционных смесях.

Для химической модификации полимеров реакции (1) и (2) ранее не были использованы. В настоящей работе изучено взаимодействие низкомолекулярных карбоновых кислот с полимером, содержащим нитрильные группы, и карбоксилсодержащего полимера с низкомолекулярным нитрилом. В качестве нитрилсодержащего полимера не представлялось возможным использовать ПАН или сополимеры, в состав которых входят блоки, состоящие только из звеньев нитрила, поскольку под действием карбоновых кислот в таких полимерах происходит полимеризация по группам $-\text{C}\equiv\text{N}$, что исключает возможность образования CONHO- -групп и протекания перенитрилирования. Поэтому при проведении исследований использовали промышленный сополимер стирола и акрилонитрила (СН), в котором звенья первого мономера находятся в избытке и для которого производение констант сополимеризации мало, т. е. сополимер с практически изолированными нитрильными группами. В качестве полимера, содержащего карбоксильные группы, использовали полиакриловую кислоту (ПАК).

Исходный СН имел $[\eta] = 0.8 \text{ дL/g}$ (в диоксане при 20°) и содержал 61 мол. % (N 6,43%) звеньев стирола. ПАК получали радикальной полимеризацией акриловой кислоты в толуоле, $[\eta] = 0.19 \text{ дL/g}$ (диоксан, 30°). В работе использованы хроматографически чистые карбоновые кислоты и ацетонитрил, константы которых соответствовали приведенным в литературе.

Модификацию полимеров низкомолекулярными веществами проводили в стеклянных запаянных ампулах при 160—220° и пятикратном мольном избытке низкомо-

лекулярного вещества. Перемешивание реакционной смеси осуществляли колебательным движением ампул. В опытах по взаимодействию СН с кислотами С₂—С₈ получали гомогенные реакционные смеси, в остальных опытах — гетерогенные.

Для удаления низкомолекулярных веществ продукты взаимодействия сополимера СН с уксусной кислотой обрабатывали водой, в случае использования высших кислот — диэтиловым эфиром. Затем полимер растворяли в диоксане, высаждали в воду и сушили в вакууме при ~50° до постоянного веса. Полимерный продукт взаимодействия ПАК с ацетонитрилом отделяли от жидкой фазы, после чего с целью освобождения от оставшихся низкомолекулярных веществ растворяли в диоксане и высаждали в гексан или изопропиловый спирт; выделившийся полимер сушили под вакуумом при ~50° до постоянного веса, после чего он еще содержал 3–4% влаги (по Фишеру) и ~12% диоксана. (Для определения диоксана к полимеру добавляли 0,1 н. щелочь, обрабатывали метиленхлоридом и экстракт подвергали газохроматографическому анализу.)

Содержание азота в полимерах определяли методом Кельдаля. Зная состав исходного СН, вес полимера после реакции и содержание азота в нем, рассчитывали состав модифицированного СН. Результаты параллельных опытов имели хорошую воспроизводимость (±2 отн.%). Состав модифицированной ПАК определяли потенциометрическим титрованием водных растворов. Прямым титрованием находили содержание карбоксильных групп, затем добавляли избыток NaOH и через 20 мин. обратным титрованием находили содержание ациклических N-ациламидных групп [3]; для определения циклических N-ациламидных (имидных) групп обратное титрование проводили через 20 час. после подщелачивания. ИК-спектры полимеров снимали в таблетках из КВг (концентрации 1–3%) на спектрофотометре UR-20.

Температуру растворения сополимеров определяли на полуавтоматическом приборе по резкому изменению прозрачности 8%-ной суспензии сополимера в пластикаторе при скорости подъема температуры 2 град/мин. Температуру стеклования определяли по деформации таблетки толщиной 2 мм при периодически прикладываемой нагрузке. Скорость подъема температуры составляла 2 град/мин. Таблетки прессовали из порошка при 160° и давлении 20 кГ/см².

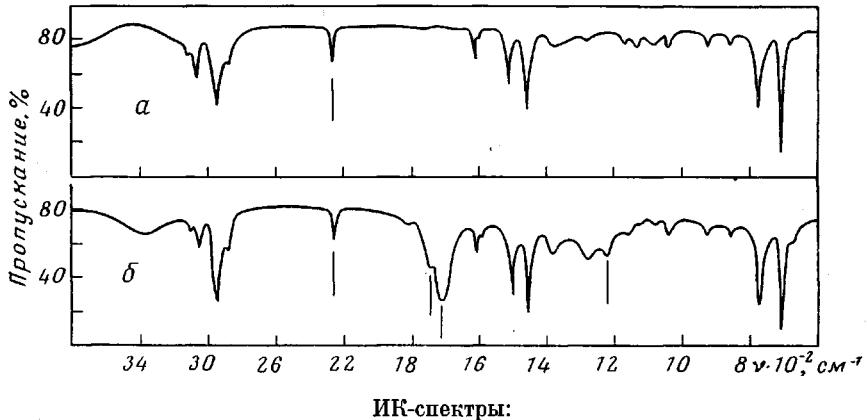
Хроматографический анализ низкомолекулярных веществ осуществляли на газожидкостном хроматографе «Цвет-101» с пламенно-ионизационным детектором и стеклянной колонкой (длина 1 м, диаметр 3 мм), заполненной хроматоном-N-AW с нанесенной на него в количестве 15% жидкой фазой — реонплекс-400. Расход воздуха 20 л/час, водорода и азота по 2 л/час. Температура испарителя 230, термостата — 50–170° (в зависимости от природы низкомолекулярного вещества).

Взаимодействие СН с карбоновыми кислотами. Вначале изучали полимераналогичные превращения СН под действием уксусной кислоты. Из табл. 1 видно, что с увеличением времени взаимодействия и повышением температуры реакции в интервале 160–220° наблюдается увеличение веса полимера и понижение содержания азота. При 160–200° получены растворимые в ацетоне сополимеры с η_{отн} (0,5%-ный раствор в диоксане)

Таблица 1
Состав сополимеров, полученных модификацией
стирол-акрилонитрильного сополимера (61:39 мол.-%)
уксусной кислотой

Условия реакции		Полученный продукт		Состав сополимера, мол. %		
T, °C	время, часы	увеличение веса, %	азот, %	—CH ₂ CH— CN	—CH ₂ CH— CONHCOCH ₃	—CH ₂ CH— COOH
160	6	1,6	6,10	35	3	1
180	2	1,0	5,98	35	2	2
	3	3,3	5,96	33	4	2
	4,5	4,7	5,57	30	5	4
	6	5,7	5,34	27	7	5
	9	8,1	4,85	23	9	7
	12	8,8	4,33	19	10	10
	3	8,1	4,10	22	10	7
200	6	9,9	4,12	16	12	11
	3	10,0	4,06	15	12	12
220	6	11,3	3,05	9	12	18

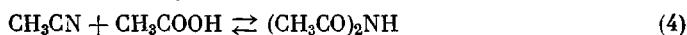
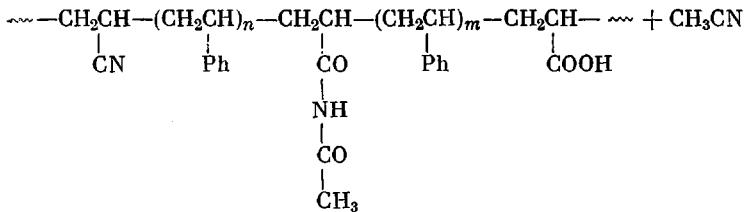
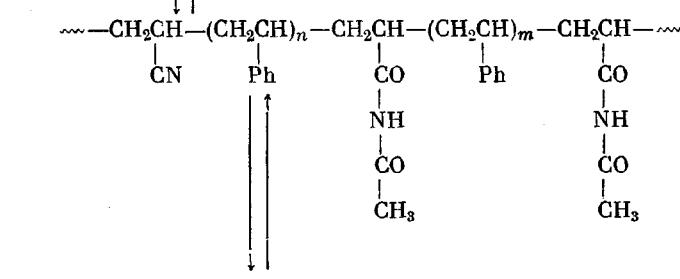
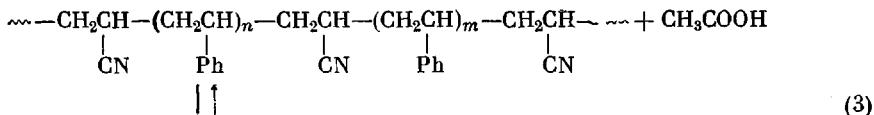
1,42–1,46 ($\eta_{\text{отн}}$ исходного СН 1,43); при 220° получали структурированные полимеры. В ИК-спектрах модифицированных сополимеров наряду с полосой 2260 cm^{-1} , характерной для нитрильных групп, наблюдается появление полос поглощения в области 1750, 1720 и 1230 cm^{-1} , которые можно отнести к поглощениям вторичноамидной [4] и карбоксильной групп (рисунок). Хроматографическим анализом низкомолекулярных продуктов реакций кроме уксусной кислоты были обнаружены ацетонитрил, диаце-



ИК-спектры:

а — исходный СН, б — СН, модифицированный уксусной кислотой при 200° в течение 3 час.

тамид, а также ацетамида. На основании полученных и литературных [1, 2] данных можно предположить следующую схему превращения СН:



Таким образом, в результате химической модификации СН уксусной кислотой в состав полимера вводятся звенья N-ацетилакриламида и акриловой кислоты и образуются перечисленные низкомолекулярные вещества. Исходя из данных анализа, был рассчитан состав модифицированных образцов СН. Из табл. 1 видно, что в соответствии с приведенной схемой с увеличением длительности реакции содержание акрилонитильных звеньев понижается, а количество звеньев N-ацетилакриламида и акриловой

кислоты возрастает, причем в начале процесса среди продуктов превращения нитрильных звеньев преобладают звенья с вторичноамидной группой, но затем их содержание становится близким к содержанию звеньев акриловой кислоты, а в 6-часовом опыте при 220° получен полимер, в котором содержание звеньев с карбоксильной группой превышает содержание звеньев с вторичноамидной группой.

Таблица 2

Полимераналогичные превращения стирол-акрилонитрильного сополимера (61:39 мол.%) под действием карбоновых кислот (180°, 6 час.)

Кислота	Сополимер		Состав сополимера, мол. %			T_c , °C
	увеличение веса, %	$\frac{\text{зв}}{\Sigma}$	$-\text{CH}_2\text{CH}-$ CN	$-\text{CH}_2\text{CH}-$ CONHCOR *	$-\text{CH}_2\text{CH}-$ COOH	
CH ₃ COOH	5,7	5,34	27	7	5	92 **
C ₂ H ₅ COOH	8,8	5,24	25	9	5	—
C ₃ H ₇ COOH	8,2	5,45	29	7	3	89
Изо-C ₃ H ₇ COOH	9,1	5,15	26	8	5	82
C ₄ H ₉ COOH	10,6	5,31	28	8	3	—
C ₅ H ₁₁ COOH	6,8	5,74	32	5	2	86
C ₇ H ₁₅ COOH	11,7	5,37	30	6	3	—
C ₈ H ₁₇ COOH	13,2	5,15	28	7	4	57
C ₁₅ H ₃₁ COOH	18,3	5,49	33	5	0	—
C ₁₇ H ₃₅ COOH	15,8	5,63	34	4	1	—

* R = CH₃—C₁₂H₂₅.

** Температура стеклования исходного СН 99°.

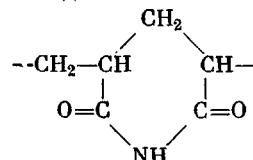
Представляло интерес модифицировать СН карбоновыми кислотами с более высокой молекулярной массой (табл. 2). В результате проведенных экспериментов установлено, что с ростом длины алкильного остатка в карбоновой кислоте (в сравнимых условиях) наблюдается некоторое понижение содержания в модифицированном СН вторичноамидных и карбоксильных групп, что, очевидно, обусловлено влиянием как полярных, так и стерических факторов. Вследствие увеличения длины боковых цепочек в звеньях N-ацилакриламида полученных сополимеров и ослабления межмолекулярного взаимодействия в этих полимерах можно было ожидать, что в рассматриваемом ряду будет возрастать сегментальная подвижность макромолекул. И действительно, как видно из табл. 2, при переходе к полимерам, модифицированным более высокомолекулярными карбоновыми кислотами, температура стеклования T_c понижается. Следует отметить, что в отличие от исходного СН сополимеры, модифицированные кислотами C₂—C₁₂, растворяются в диоктилфенилfosфате при 40—48° (СН, модифицированный кислотой C₁₈, не растворяется), что позволяет использовать модифицированный СН в качестве компонента пластмассовых композиций, в состав которых входит указанный пластификатор.

Взаимодействие ПАК с ацетонитрилом. В результате модификации ПАК ацетонитрилом при 180° в течение 0,5—1,5 час. в полимере появляются азотсодержащие звенья и наблюдается понижение содержания звеньев акриловой кислоты.

Время, мин.	30	60	90
Азот, %	2,29	3,51	3,93
Звенья акриловой кислоты, %	65,3	53,7	48,2

Полученные водорастворимые сополимеры имели $\eta_{\text{отн}}$ (0,5%-ный раствор в диоксане) 1,18—1,25 ($\eta_{\text{отн}}$ исходной ПАК 1,20). При нагревании в

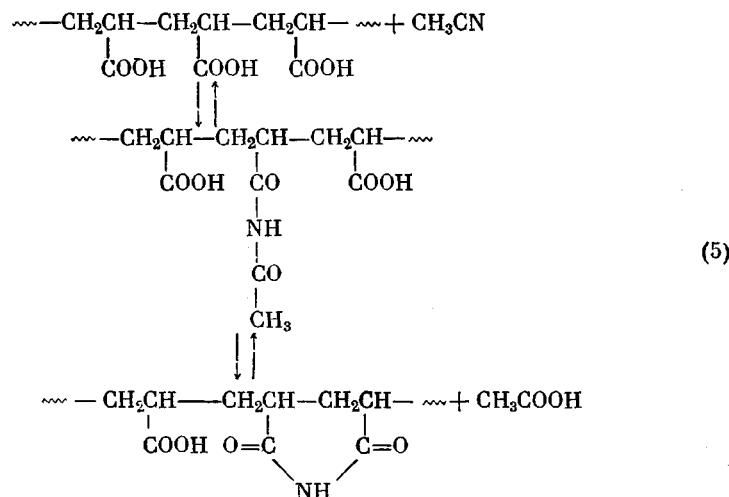
аналогичных условиях одной ПАК изменения вязкости не наблюдалось, т. е. деструкция при модифицировании не происходит. В низкомолекулярных продуктах реакции кроме ацетонитрила хроматографически и ацидиметрически обнаружены также уксусная кислота (в получасовом опыте 1,9 вес. %), ацетамид и диацетамид (1,6 вес. %), появление которых можно объяснить протеканием реакций перенитрилирования между ПАК и ацетонитрилом. В ИК-спектрах модифицированных образцов наблюдается уширение полосы 1750 см^{-1} , характеризующей колебания $\nu_{\text{C=O}}$ в карбоксильной и вторичноамидной группах, и отсутствие поглощения в области 2260 см^{-1} , характерной для колебаний $\nu_{\text{C=N}}$. В выделенных образцах по методике [3] находили не более 0,4–0,6 % ациклического N-ациламидного азота; гидролизом полимеров в более жестких условиях (см. экспериментальную часть), чем по методике [3], найдено, что в указанных полимерах содержится 2,24, 3,41 и 3,85 % вторичноамидного азота. Очевидно, образующиеся N-ациламидные группы и соседние карбоксильные группы в условиях реакции, согласно данным [5, 6], реагируют с получением сравнительно трудногидролизуемых шестичленных имидных колец, т. е. основное содержание азота в модифицированной ПАК приходится на имидные звенья. Пересчет содержания N-ациламидного азота на звенья



указывает на то, что их содержание в полимере

достигает 20,0 (30 мин.), 30,5 (60 мин.) и 34,3 (90 мин.).

На основании полученных данных можно предложить следующую схему модификации ПАК ацетонитрилом:



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

Поступила в редакцию
3 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Зильберман, Е. Н. Мизинов, С. М. Данов, Р. В. Ефремов, О. П. Драчкова, Ж. органич. химии, 10, 197, 1974.
2. Е. Н. Мизинов, Ф. Финчук, Е. Н. Зильберман, С. М. Данов, Р. В. Ефремов, Р. Ш. Френкель, Кинетика и катализ, 16, 353, 1975.
3. А. Е. Кулакова, Е. Н. Зильберман, Ж. общ. химии, 30, 596, 1960.
4. T. Uno, K. Machida, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 545, 551, 1961.
5. F. Salmon-Legagneur, Bull. Soc. chim. France, 1952, 580.
6. Г. М. Четыркина, Т. А. Соколова, М. М. Котон, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 213.