

УДК 541.64:543.422.2

## ГИДРОЛИЗ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР $^{13}\text{C}$ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

© 1999 г. А. К. Попов\*, А. И. Зорина\*\*, Ю. А. Лейкин\*

\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125820 Москва, Миусская пл., 9

\*\*Всесоюзный научно-исследовательский институт химической технологии  
115409 Москва, Каширское ш., 33

Поступила в редакцию 22.04.99 г.  
Принята в печать 26.04.99 г.

Щелочной гидролиз макропористого сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом исследован с помощью спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения в твердом теле. Показано, что гидролиз в выбранном режиме не проходит до конца. Вместе с тем установлено, что исходный сополимер уже частично гидролизуется в процессе синтеза; увеличение доли звеньев дивинилбензола в сополимере существенно не влияет на степень гидролиза.

### ВВЕДЕНИЕ

Иониты широко применяют в процессах очистки воды [1–4]. Особый интерес представляют макропористые карбоксилсодержащие ионообменные смолы, отличающиеся высокой емкостью и устойчивостью в агрессивной среде [5, 6]. Существующие технологии получения карбоксильных катионитов, основывающиеся на сополимеризации промышленно доступного мономера – акрилонитрила с дивинилбензолом [7, 8] и последующими полимераналогичными превращениями при щелочном гидролизе [9], не совершенны. Реакция полимераналогичных превращений осложнена различной степенью устойчивости нитрилов и промежуточных продуктов (амидов) к щелочному гидролизу. По некоторым данным гидролиз нитильных групп до амидных может частично осуществляться на предварительной стадии обработки сополимера водяным паром. Серьезную проблему представляют методы контроля степени гидролиза акрилонитрила на различных стадиях получения целевого продукта. В настоящей работе для исследования ионитов предпринята попытка применения импульсной методики ЯМР-спектроскопии в твердых телах с помощью вращения образца под “магическим” углом [10, 11].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила серия макропористых сополимеров акрилонитрила и дивинилбензола с различным количеством сшивающего агента (таблица, образцы СП-1–СП-5) и полученные из этих сополимеров соответствующие карбоксилсодержащие производные (образцы СМ-1–СМ-5). Синтез осуществляли по стандартной методике [5, 6]. По окончании процесса полученный катионит отмывали от щелочи дистиллированной водой до pH 6–7, затем переводили 1 N соляной кислотой в Н-форму, последовательно промывали дистиллированной водой и ацетоном. Все образцы представляли собой высушенные до постоянной массы при 80°C сферические гранулы.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре “MSL-300 Bruker” с рабочей частотой 75.47 МГц при комнатной температуре. Химические сдвиги  $\delta_{\text{C}}$  измеряли в миллионных долях (м. д.) относительно тетраметилсилана, использованного в качестве внешнего эталона.

Все спектры получали с использованием методики вращения образца под “магическим” углом (MAS) с кросс-поляризацией и подавлением дипольных взаимодействий  $^{13}\text{C}-^{1}\text{H}$ . Скорость вращения составляла 2300 с<sup>-1</sup>.

Разложение линий на составляющие гауссовой формы производили по программе “LINESIM” на

спектрометре "MSL-300 Bruker" по итерационной процедуре. Интегральные интенсивности линий измеряли как площади соответствующих линий поглощения.

Отнесения линий производили в соответствии с корреляционными таблицами и в результате со-поставления интенсивности линий исходных сополимеров и полученных из них продуктов. Полученные результаты представлены на рис. 1, 2 и в таблице.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры всех исследованных объектов оказались однотипными, изменилась лишь относительная интенсивность линий. На рис. 1 представлены характерные спектры одного из образцов сополимера и полученного из него ионита.

Сигналы групп CN (область 120 м. д.) не детектируются, что довольно характерно в экспериментах MAS с кросс-поляризацией для фрагментов, не содержащих протоны. Линии атомов углерода ароматических колец не превышали уровня шумов вследствие возможного их уширения.

Довольно неожиданным оказалось присутствие слабой по интенсивности линии в области 175–180 м. д. во всех образцах исходных сополимеров серии СП. Это указывает на частичную трансформацию нитрильной группы сополимера в амидный, гидроксамовый или карбоксильный фрагмент (диапазоны хим. сдвигов этих группировок взаимно перекрываются) до проведения операции гидролиза. Мы полагаем, что сигнал в диапазоне 170–180 м. д. соответствует сигналу группы COOH.

Группа сигналов в области 30–50 м. д. отвечает поглощению алифатических атомов углерода. Высокочастотный сигнал с хим. сдвигом 29–30 м. д. отнесен нами к поглощению атомов углерода, расположенных в  $\alpha$ -положении к нитрильной группе, а низкочастотный (40 м. д.) – в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе.

Таким образом, изменение соотношения интенсивностей низко- и высокочастотного сигналов указывает на гидролиз нитрильного фрагмента. Этот эффект хорошо виден на рис. 2. Вместе с тем сохранение высокочастотной компоненты в виде "плеча" во всех образцах серии СМ свидетельствует о неполном гидролизе. Примечательно, что, согласно данным ЯМР, степень гидролитического расщепления нитрильной группы сополимера не зависит сколько-нибудь заметно от количества введенного дивинилбензола.

Параметры спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  MAS полупродуктов и ионитов

Образец	Содержание ДВБ, мас. %	СОЕ*, мг-экв/т	Номер линии ЯМР-спектра	Хим. сдвиг, м. д.	Содержание групп COOH**, %
СП-1	9	–	1	180	60
			2	40, плечо	
			3	29	
СМ-1	9	8.499	1	176	90
			2	41	
			3	30	
СМ-2	10	7.538	1	177	70
			2	40	
			3	30, плечо	
СП-3	11.25	–	1	181	60
			2	40, плечо	
			3	30	
СМ-3	11.25	7.531	1	175	90
			2	41	
			3	30, плечо	
СП-4	15	–	1	178	40
			2	38, плечо	
			3	29	
СМ-4	15	6.498	1	175	70
			2	41	
			3	30, плечо	
СП-5	20	–	1	184	70
			2	164	
			3	40	
			4	29	
СМ-5	20	5.158	1	175	80
			2	41	
			3	30	

\* Статическую обменную емкость определяли по стандартной методике [12].

\*\* Оценивали по относительной интенсивности соответствующих линий ЯМР в области 180 (линия 1) и 20–50 м. д. (линии 2 и 3).

Нам не удалось обнаружить индивидуальных сигналов, относящихся к поглощению атомов углерода в  $\beta$ -положении к функциональным группам, а также линии алифатических атомов дивинилбензола. Вероятно, соответствующие сигналы расположены между сигналами  $\alpha$ -атомов.

Действительно, как показали эксперименты по разложению полосы поглощения алифатических атомов углерода на компоненты (рис. 2), наряду с линиями, характеризующимися хим. сдвигом 41 и 30 м. д., удалось выявить еще одну компоненту со сдвигом 34 м. д.

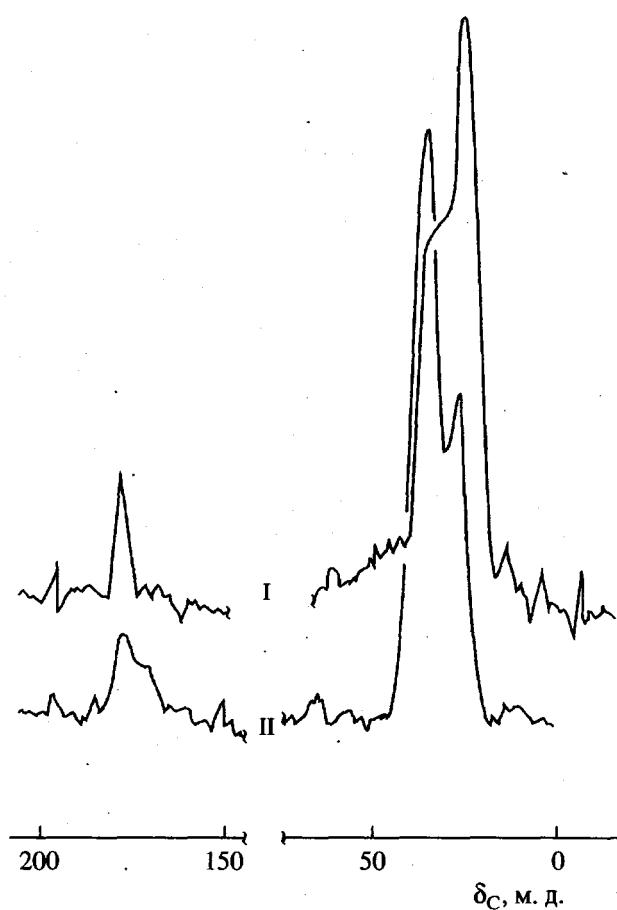


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  MAS образцов СП-1 (I) и СМ-1 (II).

На рис. 2 в области поглощения  $\alpha$ -атомов углерода хорошо видно последовательное превращение нитрильной группы в карбоксильную. Относительная интенсивность полосы поглощения 1 ( $\alpha$ -атомы углерода при нитрильной группировке) монотонно понижается, а линии 3 ( $\alpha$ -атомы углерода при карбоксильной группировке) – повышается.

Согласно оценке данных по разложению спектров, доля групп COOH в исходном образце СП-4 составляет 40%, через 10 мин гидролиза она повышается до 65%, а в конечном образце (СМ-4) – до 90%.

Примечательно, что обе методики оценки степени гидролиза (сопоставление интенсивностей сигналов групп CH и оценки интенсивности групп COOH) привели к хорошему соответствуию.

Таким образом, методом ЯМР удалось выявить и количественно оценить степень гидролиза в твердых образцах исходного и подвергнутого гидролизу сopolимеров. Показано, что гидролиз в

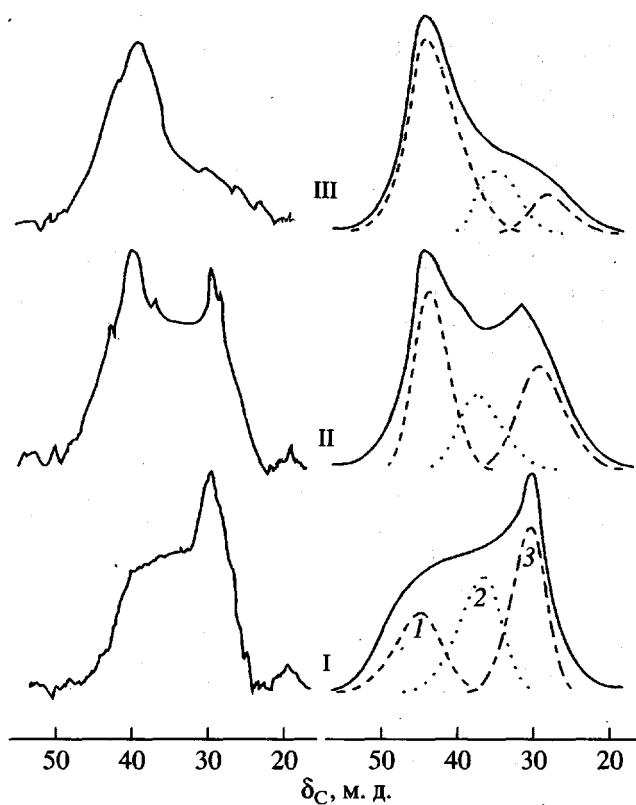


Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  MAS  $\text{CH}_x$ -фрагментов образцов СП-4. I – исходный, II, III – после 10 мин и 28 ч гидролиза соответственно. Слева приведены оригинальные спектры, справа – синтезированные на ЭВМ по программе “LINESIM”. 1 –  $>\text{CHCOOH}$ , 2 –  $*\text{CH}_2-$ , 3 –  $>\text{CHC}\equiv\text{N}$ .

предусмотренном стандартной технологией режиме не проходит до конца, а исходный сополимер уже частично гидролизуется в процессе синтеза. Увеличение доли дивинилбензола существенно не влияет на степень гидролиза в исследуемых условиях.

Запись спектров ЯМР и итерационное разложение линий на компоненты выполнены В.И. Приваловым, за что авторы выражают ему искреннюю благодарность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurita Handbook of Water Treatment / Ed. by Iwata, Osamu Kobayashi, Norimasa Misaka, Yasunao Mori, Takumi Okazaki, Minoru Sanda, Kozo Suzuki, Takashi Tanaka, Chikafusa Watanabe. Tokyo: Kurita Water Industries Ltd, 1985.
2. The NALCO Water Handbook / Ed. by Frank N. Kemmer. New York: McGraw-Hill Book Co., 1988.
3. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978.

4. Прохорова А.М., Алексеева Т.В. // Теплоэнергетика. 1972. № 5. С. 4.
5. Технологический регламент на получение партий карбоксильного кationита "Россион-21". М.: Всесоюз. науч.-исслед. ин-т хим. технологии, 1994.
6. Технологический регламент на производство сорбента КМ-2п. М.: Всесоюз. науч.-исслед. ин-т хим. технологии, 1979.
7. Kolarz B.N., Trochimzuk A., Woiaczynska M. // Angew. Makromol. Chem. 1991. V. 193. P. 21.
8. Dragan S., Grorius G. // Angew. Makromol. Chem. 1992. V. 200. P. 27.
9. Ласкорин Б.Н. Иониты и ионный обмен. Л.: Наука, 1975. С. 5.
10. Бови Ф.А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977.
11. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990. С. 573.
12. Сборник аналитических методик. М.: Всесоюз. науч.-исслед. ин-т хим. технологии, 1991.

## Hydrolysis of an Acrylonitrile-Divinylbenzene Copolymer According to High-Resolution Solid-State $^{13}\text{C}$ NMR Spectroscopy Data

A. K. Popov\*, A. I. Zorina\*\*, and Yu. A. Leikin\*

\*Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125820 Russia

\*\*All-Russia Research Institute of Chemical Technology,  
Kashirskoe sh. 33, Moscow, 115409 Russia

**Abstract**—Alkaline hydrolysis of a macroporous copolymer of acrylonitrile and divinylbenzene was studied by high-resolution solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR. It is shown that the hydrolysis in the regime considered is incomplete. At the same time, it is established that partial hydrolysis of the initial copolymer occurs already in the course of synthesis. Increase in the fraction of divinylbenzene units in the copolymer has no significant effect on the degree of hydrolysis.