

А. Е. Акопян, М. Б. Ордян, С. П. Экмеджян и Г. М. Беляева

Нитрование поливинилового спирта

В литературе указано лишь несколько работ по нитрованию поливинилового спирта. В качестве нитрующих реагентов испробованы как концентрированная азотная кислота, так и ее смеси с серной или уксусной кислотами, уксусным ангидридом или уксусным ангидридом в среде четыреххлористого углерода [1, 2]. Лишь одна азотная кислота и ее смеси с серной или уксусной кислотами считаются менее подходящими реагентами, так как они не позволяют вести процесс до полного нитрования поливинилового спирта.

Результаты наших опытов показали, что заключение относительно смеси серной и азотной кислот справедливо лишь при больших содержаниях серной кислоты. Смеси же с содержанием 1—10% серной кислоты являются более подходящими реагентами, чем только азотная кислота или указанные выше другие смеси.

При использовании дымящей азотной кислоты [3] рекомендуются следующие условия процесса: опыт начинается при -5° и после добавки поливинилового спирта к дымящей азотной кислоте температура повышается до 10° , процесс ведется в течение двух часов. Проверка этих условий показала, что полное нитрование поливинилового спирта заканчивается при -5° через час и нет надобности в нагреве и ведении реакции в течение двух часов, что приводит к снижению выхода продукта реакции.

В другой работе [4] рекомендуется проводить нитрование поливинилового спирта дымящей азотной кислотой при $10-20^{\circ}$, хотя известно, что с понижением температуры нитрующая способность азотной кислоты ослабляется в меньшей степени, чем эффективность ее окислительного действия.

Это подтверждается также результатами наших опытов: при добавлении поливинилового спирта к дымящей азотной кислоте при 10° и выше часть поливинилового спирта, не успевшая вступить в реакцию, стораует, т. е. имеет место его окисление азотной кислотой.

Представляло определенный интерес изучение нитрования поливинилового спирта с целью выявления оптимальных условий процесса, обеспечивающих его безопасное проведение и получение продукта реакции с высоким выходом. В этих условиях использовались два образца поливинилового спирта со степенью полимеризации 925 и 1275, поведение которых в процессе нитрования было одинаково.

Экспериментальная часть

Опыты по нитрованию поливинилового спирта проводились в атмосфере азота в полулитровой колбе, снабженной газоприводящей и отводящей трубками и механической мешалкой. После окончания нитрования реакционная смесь вливалась в ледяную воду для осаждения поливинилнитрата, осадок отфильтровывался, тщательно промывался водой до отсутствия следов азотной кислоты и сушился при комнатной температуре. Температура размягчения 45—55°.

Первая серия опытов проводилась с целью определения выхода продукта реакции в зависимости от соотношения нитрующего агента (азотная кислота) и исходного полимера. Полученные результаты показывают (табл. 1, оп. 1—4), что с увеличением соотношения азотной кислоты и поливинилового спирта выход поливинилнитрата увеличивается и достигает максимума, когда это соотношение составляет 1:25÷1:30. Во второй серии опытов изучалось влияние температуры на выход продукта реакции.

Таблица 1

№ оп	Соотношение поливинилового спирта и азотной кислоты в весовых частях	Продолжительность подачи поливинилового спирта в минутах	Температура нитрования в °С	Продолжительность нитрования в минутах	Выход в % от теоретического количества
1	1:17,5	15	—5	60	64,8
2	1:20	15	—5	60	80,2
3	1:25	15	—5	60	89,5
4	1:30	15	—5	60	89,5
5	1:30	15	—5	60	89,5
6	1:30	15	0	60	89,5
7	1:30	15	+5	60	77,1
8	1:30	15	+10	60	62,3
9	1:30	15	+15	60	50
10	1:30	5	—5	60	89,5
11	1:30	10	—5	60	89,5
12	1:30	15	—5	60	89,5
13	1:30	20	—5	60	89,5
14	1:30	25	—5	60	89,5
15	1:30	15	—5	30	55,1
16	1:30	15	—5	45	72,4
17	1:30	15	—5	60	89,5
18	1:30	15	—5	75	89,5
19	1:30	15	—5	90	89,5
20	1:30	15	—5	105	89,5
21	1:30	15	—5	120	89,5

Из полученных результатов видно (табл. 1, оп. 5—9), что выход поливинилнитрата снижается с повышением температуры, так как при этом имеет место сгорание части поливинилового спирта. Поэтому с точки зрения повышения выхода продукта и безопасности процесса целесообразно нитрование поливинилового спирта проводить в температурном интервале —5, 0° при постепенном добавлении порошко-

образного поливинилового спирта к дымящей азотной кислоте и при непрерывном перемешивании реакционной смеси.

При достаточно интенсивном перемешивании реакционной смеси (180 об/мин) продолжительность подачи порошкообразного поливинилового спирта какого-либо влияния на выход поливинилнитрата не имеет (табл. 1, оп. 10—14).

В указанных выше условиях продолжительность нитрования порошкообразного поливинилового спирта составляет около 60 минут, а дальнейшее перемешивание реакционной смеси не приводит к уменьшению выхода продукта реакции (табл. 1, оп. 15—21), если температура не превышает 0°.

Как видно из приведенных данных, при применении только дымящей азотной кислоты (табл. 2, оп. 1—2) содержание азота в получаемом поливинилнитрате не превышает 13,8% (по теории 15,72%). Аналогичные результаты отмечены также в других работах [5]. Пониженное содержание азота в получаемом продукте, по-видимому, может быть объяснено течением побочных окислительных процессов.

Далее проводились опыты с целью изучения влияния зависимости: глубины нитрования поливинилового спирта от содержания серной кислоты в нитрующей смеси.

Нитрование проводилось в течение 1 часа при —5° и соотношении поливинилового спирта и нитрующего агента 1:30.

Результаты этих опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Состав нитрующей смеси в %		Выход в % от теоретического количества	Содержание азота в поливинилнитрате в %
HNO ₃	H ₂ SO ₄		
100	—	89,5	13,83
100	—	89,6	13,80
99,4	0,6	90,4	14,36
99	1	92,2	16,3
90	10	92,2	16,1

Таблица 3:

Соотношение реакционной смеси и воды	Выход в % от теоретического количества
1:0,5	91,2
1:0,75	92,5
1:1	91,2
1:2	91,8

Как видно из полученных данных, в случае применения в качестве нитрующего реагента дымящей азотной кислоты, содержащей 1—10% серной кислоты, выход продукта реакции несколько увеличивается, а содержание азота в нем доходит до 16—16,3%, что указывает на отсутствие побочных окислительных процессов. Незначительное же завышение содержания азота в получаемом продукте, по-видимому, может быть объяснено тем, что происходит нитрование не только гидроксильных, но также концевых и других групп, имеющих в цепи макромолекул поливинилового спирта.

В вышеуказанных условиях проводились также опыты по определению влияния соотношения реакционной смеси и воды при осаждении

дении поливинилнитрата из реакционной смеси. Результаты приведены в таблице 3.

Данные показывают, что изменение соотношения реакционной смеси и воды в пределах от 1:0,5 до 1:2 не оказывает какого-либо влияния на выход продукта реакции.

В ы в о д ы

1. Изучен процесс нитрования поливинилового спирта. Установлено, что наличие серной кислоты и нитрующей смеси (1—10%), подавляя течение окислительных процессов, позволяет увеличить выход продукта реакции.

2. Установлены оптимальные условия нитрования поливинилового спирта: а) соотношение поливинилового спирта и нитрующей смеси—1:25; б) продолжительность нитрования—60 минут; в) температура ведения процесса от -5 до 10° ; г) соотношение реакционной смеси и воды для осаждения поливинилнитрата—1:0,5.

Лаборатория полимеризационных процессов
Армивинхимпроекта

Поступило 9 III 1963

Հ. Ե. Հակոբյան, Մ. Բ. Օրդյան, Ս. Պ. Էփմեկջյան և Գ. Մ. Բելյաևա

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԻ ՆԻՏՐՈՒՄԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է պոլիվինիլսպիրտի նիտրումը, ցույց է տրված, որ աղ պրոցեսը կարելի է տանել ինչպես միայն ծխացող ազոտական թթվի, այնպես էլ ազոտական և ծծմբական թթուների խառնուրդի օգնությամբ:

Ցույց է տրված, որ միայն ծխացող ազոտական թթու օգտագործելու դեպքում ստացված պոլիվինիլնիտրատում ազոտի պարունակությունը կազմում է $13,8\%$, իսկ ազոտական և ծծմբական թթուների խառնուրդ օգտագործելիս՝ $16,3\%$:

Նիտրման պրոցեսի համար օպտիմալ պայմաններ են հանդիսանում ջերմաստիճանը— $5,10^{\circ}\text{C}$, պոլիվինիլսպիրտի և նիտրող խառնուրդի հարաբերությունը—1:25, պրոցեսի տևողությունը—60 րոպե: Աղ պայմաններում ստացվող պրոդուկտի ելքը հասնում է $92-93\%$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. N. Noma, Sh. Oya, K. Nakamura, Chem. High. polymers 4, 112 (1947) [С. А. 45, 2851 (1951)].
2. Французский патент 924.114, см. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные. АН СССР, Москва—Ленинград, 1960.
3. P. Auberteln, P. Lafond, Mém. poudres 35, 133 (1953) [С. А. 50, 4509 (1956)].
4. Патент США 2,118,487 (1937) [С. А. 32, 5413 (1938)].
5. S. A. V. Deans, R. V. V. Nicholls, Can. J. Research. 27 B, 704 (1949) [С. А. 44, 2277 (1950)].