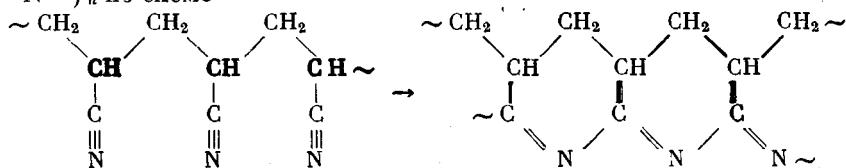


УДК 541.64:678.745

**ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ  
НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ СОПРЯЖЕННЫХ  
СВЯЗЕЙ В ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЕ**

***Н. А. Кубасова, Динь Суан Динь, М. А. Гейдерих,  
М. В. Шишкина***

В настоящее время известно [1—4], что в полимерах, содержащих нитрильные группы, при нагревании или под действием химических агентов в результате взаимодействия нитрильных групп, протекающего по типу внутримолекулярной циклизации, возникает система сопряженных связей  $(-\text{C}=\text{N}-)_n$  по схеме



Рассмотрение молекулярных моделей показывает, что из возможных конфигураций цепи только изотактическая структура полиакрилонитрила (ПАН) создает благоприятные условия для принципиальной возможности взаимодействия неограниченного числа нитрильных групп. В синдиотактической конфигурации цепи такое взаимодействие возможно лишь в трех соседних звеньях, а дальнейшее распространение сопряжения вдоль цепи связано со значительными искажениями валентных углов у атомов С и N. В этом случае превращение может быть затруднено из-за достаточно высоких потенциальных барьеров вращения, что должно отразиться на скорости образования сопряженных участков.

Как в изо-, так и в синдиотактической конфигурации сближение групп  $-\text{C}\equiv\text{N}$  возможно вследствие поворотной изомерии, обусловленной легкостью вращения вокруг связи С—С, а рост цепочек сопряжения будет определяться подвижностью сегментов цепи и способностью образовывать копланарные сопряженные участки.

Таким образом, скорость образования системы сопряженных связей  $-\text{C}=\text{N}$  в значительной степени будет определяться как стереорегулярностью макромолекулы ПАН, так и возможностью конформационных превращений.

Влияние конформационных превращений на скорость образования системы сопряженных связей было изучено нами в предыдущей работе [5], где было показано, что в разбавленном растворе, т. е. в условиях, облегчающих конформационные превращения, происходит образование более длинных участков сопряжения, чем при нагревании ПАН в твердом состоянии [6].

В этой работе приведены результаты изучения влияния стереорегулярности макромолекул на процесс термического превращения ПАН, для чего были исследованы образцы ПАН с различным содержанием изо- и синдиотактической структур.

## Экспериментальная часть

ПАН, использованный в настоящей работе, получен двумя способами: окисительно-восстановительным инициированием по методу [7] (ПАН-Р) и радиационной полимеризацией акрилонитрила в канальных комплексах мочевины по методике [8] (ПАН-К). По данным ЯМР, приведенным в работе [9], соотношение изо(*i*)- и синдиотактических (*s*) диад в ПАН-Р одинаково (*i*:*s* = 1:1), а ПАН-К, по данным той же работы, обогащен изотактической структурой (соотношение изо- и синдиотактических диад *i*:*s* = 3:1). Мономер — акрилонитрил, очищенный по методике [10], имел т. кип. 77,8°,  $n_{D}^{20}$  1,3888;  $d_{4}^{20}$  0,8060. Чистота мономера была подтверждена хроматографически с использованием в качестве неподвижной фазы полистиленгликольдипата. Полученные полимеры переосаждали метанолом из раствора в свежеперегнанном диметилформамиде (ДМФ) и высушивали в вакууме при 60° до постоянного веса. Оба полимера имели элементарный состав, близкий к вычисленному: ПАН-Р, %: С 67,75; Н 5,66; N 26,61; ПАН-К, %: С 67,85; Н 5,85; N 26,30. Вычислено, %: С 67,90; Н 5,66; N 26,40. Молекулярный вес рассчитывали из данных по характеристической вязкости в ДМФ по формуле  $[\eta]_{30} = 1,7 \cdot 10^{-3} M^{0.66}$ , для обоих полимеров он составлял ~82 000.

0,5%-ные растворы ПАН-Р и ПАН-К в свежеперегнанном ДМФ, помещенные в запаянные, предварительно вакуумированные ампулы, терmostатировали при 150° в течение 1, 2, 3, 6, 10, 15 и 20 час.

Электронные спектры термообработанных растворов ПАН снимали на спектрофотометре EPS-2 в области 270—600  $\text{мкм}$ . Для записи ИК-спектров полимер осаждали из раствора метанолом и сушили до постоянного веса в вакууме при 60°. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 в области 700—3700  $\text{см}^{-1}$ . Образцы полимеров прессовали в виде таблеток с бромистым калием.

## Обсуждение результатов

Анализ ИК-спектров поглощения позволяет сделать заключение о том, что термическое превращение ПАН в растворе протекает в вакууме в основном так же, как и в инертной атмосфере [5]. При нагревании растворов в обоих полимерах происходит образование сопряженных участков, о чем свидетельствует появление в ИК-спектрах полосы валентных колебаний связей  $-\text{C}=\text{N}$  (1620—1630  $\text{см}^{-1}$ ), интенсивность которой растет с увеличением времени нагревания (рис. 1).

Высказанное нами в [5] предположение о том, что при термической обработке растворов ПАН в отсутствие кислорода при 150° не происходит образования сопряженных  $-\text{C}=\text{C}-$ -связей в основной цепи ПАН, вновь подтверждается отсутствием резкой интенсивной полосы 800  $\text{см}^{-1}$ , характерной для ароматической структуры. Об этом же свидетельствует и отсутствие сателлита полосы  $-\text{C}\equiv\text{N}$  (2200  $\text{см}^{-1}$ ), наблюдаемого при сопряжении группы  $-\text{C}\equiv\text{N}$  с системой  $-\text{C}=\text{C}-$ -связей [11].

По мере прогревания образцов нарастает общий фон поглощения, характерный для полимеров с сопряженными связями [11—13].

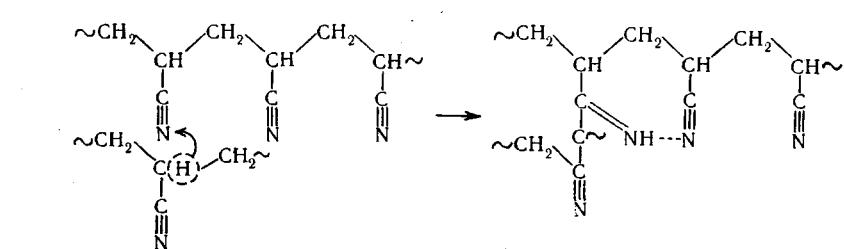
Полоса 1620—1630  $\text{см}^{-1}$ , появление которой связано с образованием в полимере сопряженных связей  $(-\text{C}=\text{N}-)_n$ , в спектрах ПАН-К значительно интенсивнее, чем в спектрах ПАН-Р (рис. 1). Последнее обстоятельство свидетельствует о том, что скорость образования сопряженных связей в ПАН-К больше, чем в ПАН-Р.

Дополнительную информацию о процессе образования сопряженных связей в исследуемых образцах ПАН дают электронные спектры поглощения (рис. 2). Образование сопряженных связей в ПАН, как видно из рисунка, подтверждается появлением полосы поглощения с максимумом в области 350  $\text{мкм}$ , интенсивность которого в спектрах обоих полимеров возрастает с увеличением времени термической обработки. Это поглощение соответствует образованию участков сопряжения, содержащих не более 5—6 двойных связей [14, 15]. Однаковое положение максимума в спектрах ПАН-Р и ПАН-К свидетельствует о том, что при нагревании через 2—3 часа (рис. 2) в обоих полимерах возникают участки сопряжения, включающие 5—6 звеньев цепи, а нарастание интенсивности полосы поглощения соответствует накоплению полиеновых цепочек преимущественно одной и той же длины.

Полученные данные, однако, позволяют говорить о существенном различии в процессах образования сопряженных связей в обоих изученных полимерах. Это различие отчетливо видно при сравнении коэффициентов поглощения  $K^*$  при одинаковых временах прогрева полимеров (рис. 2 и 3). Кинетика изменения коэффициента поглощения  $K$  в спектрах обоих полимеров (рис. 3) позволяет еще раз сделать вывод о том, что скорость образования сопряженных участков в ПАН-К значительно превышает таковую для ПАН-Р. Следует иметь в виду, что существенной разницей между исследуемыми исходными полимерами является различное содержание изотактической структуры. Поэтому большая скорость образования участков сопряжения в ПАН-К свидетельствует о том, что обогащение изотактической структурой создает наиболее благоприятные условия для взаимодействия нитрильных групп соседних звеньев полимерной цепи. Это подтверждается также изменением спектра поглощения ПАН-К при длительном прогревании (рис. 2, кривая 7). Значительно большая интенсивность и протяженность длинноволнового крыла полосы поглощения в УФ-спектре ПАН-К означает, что по мере углубления термического превращения в ПАН-К возрастает содержание более длинных, и следовательно, более жестких участков сопряжения по сравнению с ПАН-Р.

Этим, по-видимому, можно объяснить тот факт, что после 20 час. прогревания при  $150^\circ$  наблюдается ухудшение растворимости и выпадение ПАН-К из раствора, в то время как ПАН-Р сохраняет растворимость даже при прогревании в течение 90 час. [5].

Инициирующей стадией образования сопряженных участков в ПАН, как уже указывалось [4, 5, 11], является образование метилениминных групп в ПАН за счет взаимодействия подвижного водорода при третичном атоме углерода с нитрильной группой, причем это взаимодействие может протекать как внутри-, так и межмолекулярно



\*  $K = D / c \cdot b$ , где  $D$  — оптическая плотность;  $c$  — концентрация ПАН в ДМФ,  $\text{моль}/\text{л}$ ;  $b$  — толщина слоя, см.

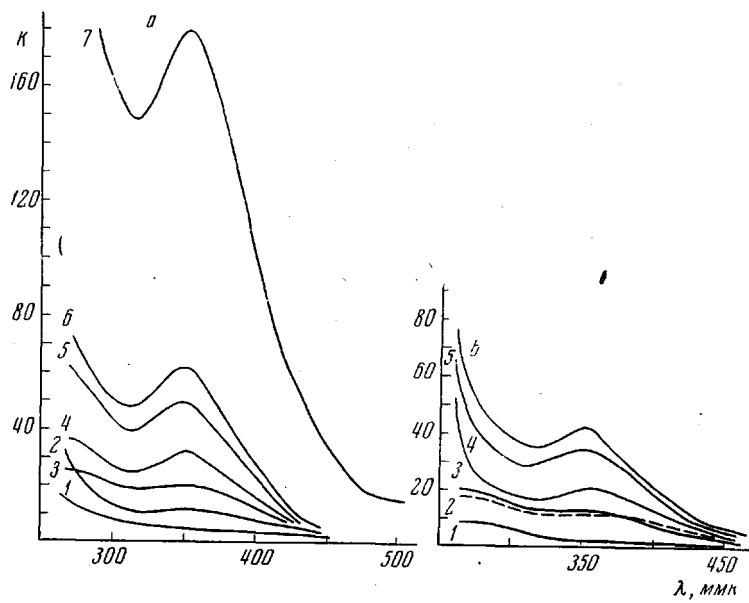


Рис. 2. УФ-спектры поглощения на различных стадиях термообработки:

*a* — ПАН-К: 1 — исходный, 2 — 4, 3 — 2, 4 — 3, 5 — 6, 6 — 10, 7 — 15 час.;  
*b* — ПАН-Р: 1 — исходный, 2 — 3, 3 — 6, 4 — 10, 5 — 15, 6 — 20 час.

Сравнение ИК-спектров ПАН-Р и ПАН-К (рис. 1, кривые 3 и 4) показывает, что при одинаковом времени прогревания образцов интенсивность полос валентных колебаний связей  $=\text{N}-\text{H}$  ( $3230-3620 \text{ см}^{-1}$ ) в спектре ПАН-К значительно больше, чем в ПАН-Р. Учитывая это, следует считать, что отмеченная выше большая скорость образования сопряженных связей в полимере ПАН-К, обогащенном изотактической структурой, может определяться не только большой скоростью роста цепи связей  $-\text{C}=\text{N}$ , но и более интенсивно проходящей инициирующей стадией. Однако причина последнего явления еще не вполне ясна.

Характер полос  $=\text{N}-\text{H}$  в спектрах ПАН-К и ПАН-Р свидетельствует о присутствии групп  $=\text{N}-\text{H}$ , связанных водородной связью с нитрильными группами. Сложный контур и диффузность полос  $=\text{N}-\text{H}$  можно объяснить также возможным образованием водородных мостиков с кислородом карбонильной группы ДМФ, удалить который при сушке полимера полностью не удается (в спектрах присутствует полоса  $1690 \text{ см}^{-1}$ ).

Как было показано при исследовании процесса термопревращения ПАН в твердом состоянии [11], в ИК-спектрах прогретых образцов наряду с полосой  $1620 \text{ см}^{-1}$  наблюдается появление полосы  $1580 \text{ см}^{-1}$ . Присутствие последней мы связываем с валентными колебаниями связей  $-\text{C}=\text{N}-$  метилениминных групп, об-

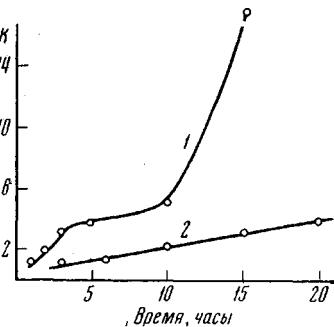
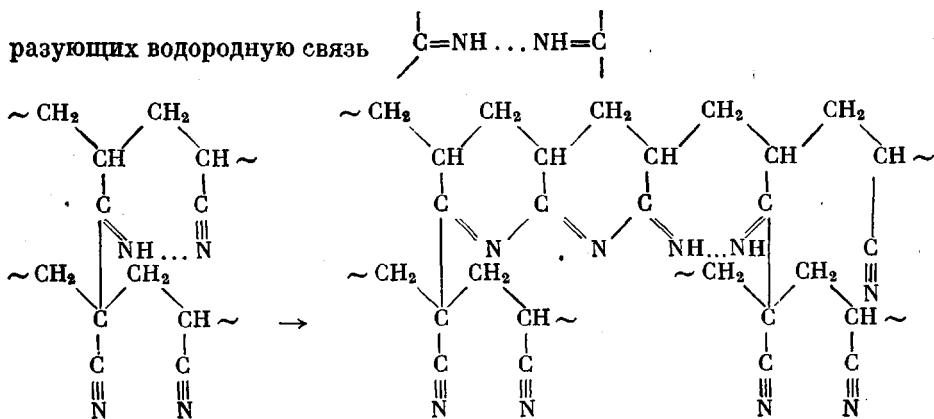


Рис. 3. Изменение коэффициента поглощения при  $\lambda = 350 \text{ мкм}$  для ПАН-К (1) и ПАН-Р (2) в зависимости от времени прогревания



Прогревание ПАН в твердом состоянии в условиях тесного контакта макромолекул создает возможность интенсивного образования метилениминных групп, протекающего, по-видимому, в значительной степени межмолекулярно, чем и объясняется быстрая потеря растворимости полимера. В этом случае полоса  $1580 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах ПАН очень интенсивна и сравнима с полосой  $1620 \text{ см}^{-1}$  [11]. При нагревании ПАН в растворе в условиях более слабого взаимодействия между цепями полимера образование межмолекулярных метилениминных мостиков затруднено и возникновение их происходит в основном внутримолекулярно. При этом в ИК-спектрах образцов ПАН-Р, термообработанных в растворе, в области  $1600 \text{ см}^{-1}$  лишь намечается слабое плечо  $1580-1590 \text{ см}^{-1}$ , а в спектрах ПАН-К наблюдается четко выраженная полоса. Интенсивность указанной полосы при одинаковом времени нагревания в спектрах ПАН-К значительно больше, чем в спектрах ПАН-Р.

Последнее обстоятельство наряду с большей интенсивностью полос  $=\text{N}-\text{H}$  валентных колебаний в спектрах ПАН-К, очевидно, можно связать с большей вероятностью образования метилениминных групп в ПАН-К по сравнению с ПАН-Р, что в свою очередь может быть обусловлено повышенным содержанием изотактической структуры.

### Выводы

1. Показано, что при термической обработке в растворе скорость образования системы сопряженных связей в полиакрилонитриле (ПАН) в значительной степени зависит от содержания в полимере изотактической структуры. Большая скорость образования участков сопряжения в ПАН, синтезированном радиационной полимеризацией в канальных комплексах мочевины (ПАН-К), свидетельствует о том, что изотактическая структура создает наиболее благоприятные условия для взаимодействия нитрильных групп соседних звеньев полимерной цепи ПАН.

2. Изучение электронных спектров ПАН показало, что большее содержание изотактической структуры создает условия для роста более длинных цепочек сопряжения в ПАН-К по сравнению с ПАН, полученным окислительно-восстановительным инициированием, что вызывает появление заметного поглощения в области  $400-500 \text{ мкм}$ .

3. Данные ИК-спектров поглощения свидетельствуют о том, что большая скорость образования полиеновой системы в ПАН-К может быть обусловлена также более высоким содержанием метилениминных групп, инициирующих эту реакцию.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Грасси, Дж. Н. Хей, Химия и технол. полимеров, 1961, № 3, 154.
2. Т. Таката, Ё. Нигои, М. Таниуама, J. Polymer Sci., A2, 4567, 1964.
3. Э. А. Силинь, В. П. Моторыкина, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Электрохимия, 2, 117, 1966.
4. F. Hamada, G. Takahashi, Chem. High Polymers Japan, 18, 721, 1961.
5. Н. А. Кубасова, М. В. Шишкина, Н. Ф. Зализная, М. А. Гейдерих, Высокомолек. соед., A10, 1324, 1968.
6. И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Докл. АН СССР, 154, 197, 1964.
7. Е. С. Роккин, Текстильная пром-сть, 1956, № 11, 16.
8. D. M. White, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5871, 1960.
9. R. Matsuzaki, T. Uguri, M. Okada, H. Shiroki, J. Polymer Sci., A1, 1475, 1968.
10. Л. П. Межарова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 3, 90, 1961.
11. Н. А. Кубасова, М. М. Кусаков, М. В. Шишкина, Прикл. спектроскопия, 2, 105, 1969.
12. Ю. Ш. Мошковский, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 1669, 1961.
13. Б. И. Лиогонький, Ю. Ш. Мошковский, В. П. Парини, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 1241, 1962.
14. Л. В. Смирнов, К. П. Попов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969, стр. 461.
15. Ч. Н. Р. Рао, Электронные спектры в химии, изд-во «Мир», 1964.

---

### THE INFLUENCE OF THE STEREOREGULARITY OF POLYACRYLONITRILE ON ITS FORMATION OF A CONJUGATED BOND SYSTEM

*N. A. Ku'bасова, Din Suan Din, M. A. Heiderich,  
M. V. Shishkina*

#### Summary

There was studied the process of the thermal transformations of polyacrylonitrile (PAN) with different *iso*- and syndiotactic content in its structure; in (PAN-R) the ratio of isotactic and syndiotactic content i : s = 1 : 1; in (PAN-K) i : s = 3 : 1. It was shown on the basis of the infra-red and ultraviolet spectra of PAN, which was heated in D.M.F. at 150° C that the rate of formation of a conjugated system of —C=N—bonds is greater for polymers containing a higher content of isotactic structure (PAN-K). The stereoregularity not only influences the process of forming a polyene system in PAN but, in the case of PAN-K, it is obvious from infra-red spectra that it also facilitates the initiation stage. A higher content of isotactic structure creates conditions for the growth of longer conjugated chains in PAN-K in comparison to PAN-R.

---