

УДК 541.64 : 543.422.6

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Андреева О. А., Буркова Л. А., Платонова Н. В.

Изучены электронные спектры пленок и растворов ПАН в ДМФА, ДМСО, 50%-ном водном NaCNS. На примере низкомолекулярного нитрила показано влияние диполь-дипольного межмолекулярного взаимодействия на полосу $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. Ассоциация двух нитрильных групп приводит к появлению в УФ-спектре водного раствора NaCNS полосы с максимумом 220 нм. Обсуждена возможность образования в ПАН ассоциатов более высоких порядков. Предложено отнесение полосы с максимумом 270 нм к поглощению ассоциатов из трех нитрильных групп.

В УФ-спектрах нитрилов в области 100–180 нм следует ожидать появления интенсивной полосы, соответствующей $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу (полоса $n \rightarrow \pi^*$ -переходов в спектрах нитрилов не обнаружено) [1]. Однако в электронных спектрах ПАН наблюдается также малоинтенсивная полоса около 270 нм. Обычно ее связывают с дефектными структурами. В работе [2], например, наличие поглощения в области 270 нм объяснялось кетениминными структурами ($-\text{C}=\text{C}=\text{N}-$), но более детальное исследование [3] не подтвердило сделанное ранее отнесение. Можно предположить также наличие в ПАН коротких сопряженных фрагментов, образовавшихся на стадии синтеза или получения пленок и поглощающих в области 270 нм. Однако проведенное нами систематическое исследование спектров растворов и пленок ПАН показало наличие закономерностей, противоречащих идее случайных дефектных структур.

Считаем, что при интерпретации электронных спектров ПАН следует учитывать полимерную специфику изучаемого объекта. Большой дипольный момент нитрильных групп обуславливает как конформацию цепи отдельной макромолекулы ПАН, так и надмолекулярную организацию полимера в целом. Наиболее характерной чертой этой организации является сильное диполь-дипольное взаимодействие нитрильных групп, принадлежащих разным макромолекулам и приводящее к объединению их в межмолекулярные комплексы. Ассоциирование нитрильных групп вызывает изменение электронного строения нитрилов, что должно найти отражение в УФ-спектрах полимера.

Объектом исследований служили образцы нефракционированного ПАН с $M = 1,6 \cdot 10^5$ и $7 \cdot 10^4$. ММ определяли вискозиметрически. В качестве моделей использовали натрий роданитный NaCNS и поли- α -хлоракрилонитрил (ПХАН), полученный по методике [4].

Для УФ-спектроскопии приготавливали 1%-ные растворы ПАН и ПХАН в ДМФА, ДМСО и 50%-ном растворе NaCNS в H_2O , а также пленки из 5%-ного раствора ПАН в ДМФА и в ДМСО. Пленки сушили при 60° до постоянного веса, толщина пленок ~ 10 мкм. Электронные спектры получали на спектрофотометре М-40.

Характер межмолекулярного взаимодействия в ПАН чрезвычайно сложен, поэтому изучение электронных спектров полимера естественно начать с низкомолекулярных нитрилов, для которых проще выявить факторы, влияющие на их электронное строение. Для этой цели выбрали роданит натрия, водный раствор которого является растворителем ПАН. Изучали электронные спектры NaCNS при разбавлении его водой, тяжелой водой, ДМФА и ДМСО.

С уменьшением концентрации NaCNS в воде на крыле интенсивной

коротковолновой полосы, соответствующей $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, выявляется плечо около 220 нм (рис. 1, кривые 1–5), интенсивность которого падает при дальнейшем разбавлении. В сильно разбавленном растворе появляется и сначала по мере разбавления растет, а потом уменьшается новая полоса с максимумом 208 нм (рис. 1, кривые 6–9). При разбавлении исходного водного раствора NaCNS ДМФА и ДМСО полоса при ~ 220 нм не обнаруживается.

Таким образом, в спектре низкомолекулярного нитрила полоса с максимумом 270 нм отсутствует, однако наблюдаются две полосы 220 и 208 нм, которые значительно выходят за длинноволновую границу области поглощения свободных нитрилов.

Известно, что при увеличении полярности растворителя увеличивается bathochromный сдвиг полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода [1]. Все используемые нами растворители ДМФА, ДМСО и H_2O являются полярными, причем дипольный момент молекул H_2O в ~ 2 раза меньше, чем ДМФА и ДМСО. Однако сдвиг полосы максимален именно в водном растворе NaCNS, следовательно, его нельзя связывать с диполь-дипольным взаимодействием между молекулами NaCNS и растворителей.

Другим фактором, влияющим на положение полос в электронных спектрах, считается донорно-акцепторная связь. Известно, что вода является весьма сильным донором протона. Взаимодействие между π -электронами нитрильной группы NaCNS и водородом воды может привести к сдвигу полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. Сопоставление спектров, найденных при равной концентрации NaCNS в H_2O и D_2O , донорная способность которой значительно ниже, показало их полную идентичность. Итак, взаимодействие молекул NaCNS с молекулами растворителя не приводит к сдвигу $\pi \rightarrow \pi^*$ полосы, обнаруживаемому выше 200 нм.

Естественно предположить, что появление полосы около 220 нм, выявляющейся при разбавлении NaCNS водой, обусловлено диполь-дипольным взаимодействием молекул роданита натрия между собой. Линейная структура молекул NaCNS способствует образованию устойчивых димерных ассоциатов, не разрушающихся даже при сильном разбавлении водой. При разбавлении водного раствора NaCNS ДМФА или ДМСО полоса 220 нм не появляется, что свидетельствует о разрушении ассоциатов в этих растворителях. В сильно разбавленных водных растворах NaCNS также происходит разрушение ассоциатов, при этом молекулы роданита натрия диссоциируют на ионы Na^+ и CNS^- . Полосу с максимумом 208 нм относим к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу в диссоциированной молекуле.

Таким образом, наши исследования показали, что наибольший bathochromный сдвиг полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода происходит при образовании диполь-дипольных ассоциатов нитрильных групп.

При изучении спектров растворов (рис. 2) и пленок (рис. 3) ПАН обнаружена полоса с максимумом 270 нм, причем в спектрах растворов:

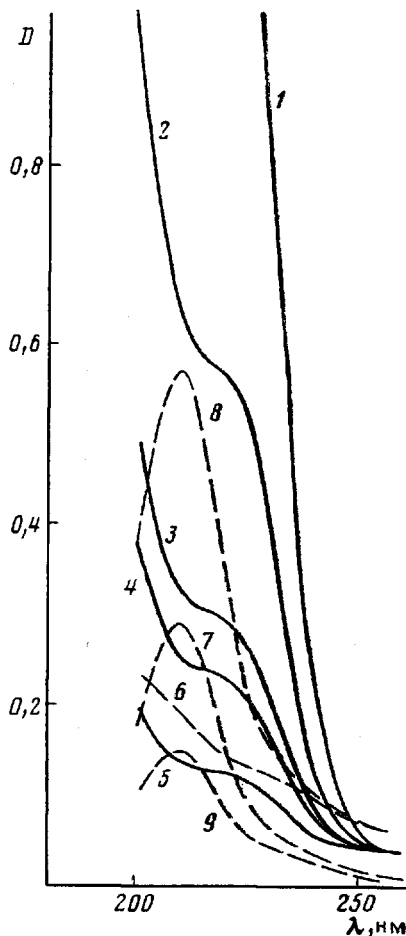


Рис. 1. Спектры водных растворов NaCNS при уменьшении концентрации растворимого вещества с $d = 1,99$ (1–5) или $9,99$ мм (6–9)

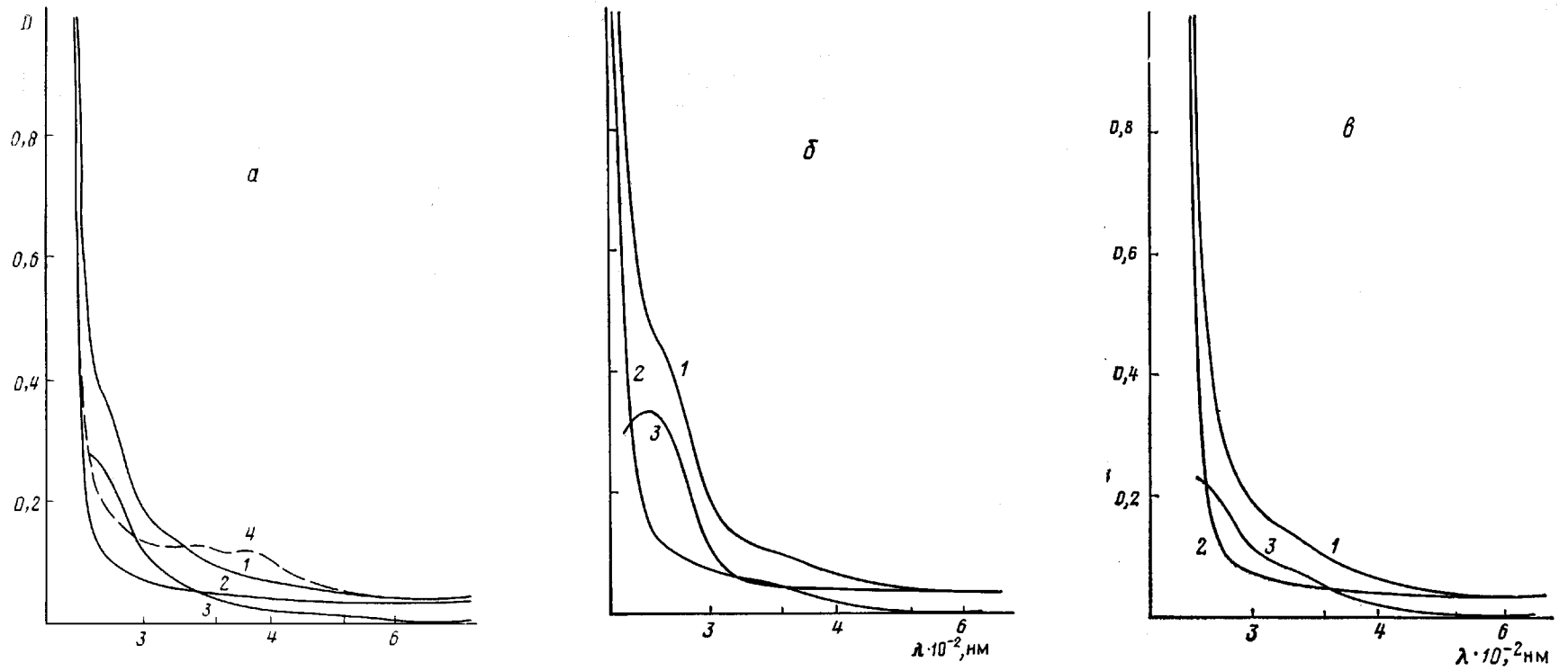


Рис. 2. Спектры в ДМФА (*a*), ДМСО (*b*) и в 50%-ном водном растворе NaCNS (*с*) 1%-ных растворов ПАН (1), спектры чистых растворителей (2), разностные спектры (3), а также спектр 1%-ного раствора ПХАН в ДМФА (4). $d=1,99$ мм

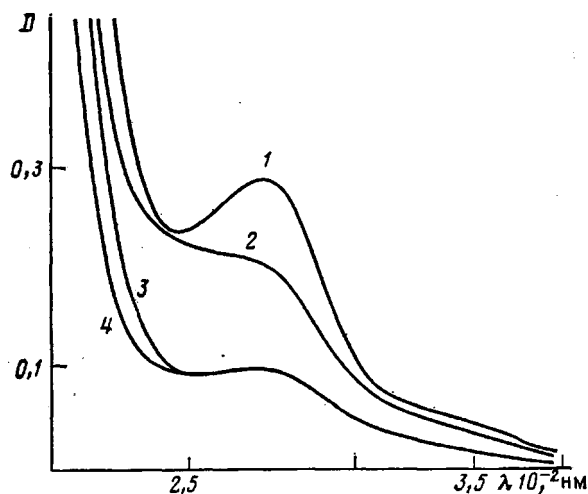


Рис. 3. Спектры пленок ПАН с $M=7 \cdot 10^4$ (1, 2) и $1,6 \cdot 10^5$ (3, 4), полученные из растворов в ДМФА (1, 3) и в ДМСО (2, 4)

она — единственная в области выше 200 нм, а в спектрах пленок полоса 270 нм располагается на крыле более коротковолновой интенсивной полосы. К сожалению, нам не удалось получить положение ее максимума экспериментально (даже в очень тонких пленках толщиной ~ 5 мкм она слишком интенсивна), однако предложенная ниже интерпретация электронных спектров ПАН позволяет не только объяснить природу этой полосы, но и указать положение ее максимума.

На примере низкомолекулярного нитрила было выяснено, что образование диполь-дипольных парных ассоциатов приводит к существенному батохромному сдвигу полосы, соответствующей $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. Такие ассоциаты, несомненно, имеются и в полимере, поэтому полосу, длинноволновое крыло которой наблюдается в спектре пленок ПАН, относим к поглощению диполь-дипольных парных ассоциатов, считая, что как в случае низкомолекулярных нитрилов, максимум ее находится при ~ 220 нм. Некоторый вклад в полосу поглощения полимера в этой области может давать и поглощение растворителей ДМФА или ДМСО, остающихся в пленке после высушивания. Кроме того, сложная надмолекулярная организация полимера может привести к образованию ассоциатов более высоких порядков, и полосу 270 нм предлагаем отнести к поглощению сложного ассоциата, состоящего из трех нитрильных групп, в котором между двумя группами CN одной макромолекулы расположена антипараллельная им группа CN другой макромолекулы. В спектрах растворов ПАН в ДМФА и ДМСО полоса 220 нм отсутствует, как и в спектрах NaCNS в данных растворителях. Это свидетельствует о разрушении парных ассоциатов при растворении полимера в ДМФА и ДМСО. Полоса 270 нм имеется и в спектрах растворов, что указывает на чрезвычайную устойчивость тройных ассоциатов.

Падение интенсивности полос 270 нм в спектрах растворов в ряду ПАН — ДМСО (рис. 2, б), ПАН — ДМФА (рис. 2, а) отражает различный характер взаимодействия ассоциата с сольватной оболочкой. Наиболее интересно поведение этой полосы в растворе NaCNS (рис. 2, в), где наряду с полосой 270 нм обнаруживается еще более длинноволновая полоса 310 нм, которая также находит естественное объяснение в рамках предлагаемой интерпретации. Линейное строение молекулы NaCNS обеспечивает возможность подстраивания молекул растворителя к полимерному ассоциату с образованием еще более сложного комплекса, при этом происходит снижение интенсивности полосы 270 нм и соответствующее возрастание интенсивности полосы 310 нм.

В таблице приведены длины волн $\lambda_{\text{макс}}$, соответствующие максимуму

полос поглощения ассоциатов разной кратности n . Интересным является тот факт, что для этих длин волн выполняется известное соотношение $\lambda^2 \sim n$ [1], полученное на основании классических представлений об осцилляции электронного заряда в молекуле (которая состоит из n связанных осцилляторов) и проверенное для систем с локализованными двойными связями (например, короткие полиены). Ассоциированные диполи также можно рассматривать как систему связанных осцилляторов с перекрывающимися π -орбиталями, и применение к ним соотношения $\lambda^2 \sim n$ правомерно. Учитывая, что эта зависимость справедлива и при $n=1$, можно вычислить длину волны, соответствующую максимуму полосы поглощения свободного нитрила. Полученное таким образом значение указано в таблице.

В спектре 1%-ного раствора ПХАН в ДМФА (рис. 2, а, кривая 4) полоса 270 нм отсутствует, что также свидетельствует в пользу сделанного отнесения. Известно, что замещение α -водорода на хлор в ПАН столь существенно меняет распределение электронной плотности в фрагменте $\text{Cl}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, что интенсивность полосы валентных колебаний группы CN в ИК-спектре ПХАН очень незначительна [4]. Это указывает на уменьшение дипольного момента группы CN , что в свою очередь, должно привести к ослаблению диполь-дипольного взаимодействия.

Исследование спектров пленок ПАН обнаружило зависимость интенсивности полосы 270 нм от ММ полимера и от используемого при изготовлении пленки растворителя. С ростом ММ интенсивность полосы 270 нм падает и перестает зависеть от применяемого растворителя (рис. 3, кривые 3, 4). В спектре пленок ПАН с меньшей ММ (рис. 3, кривые 1, 2) такая зависимость ярко выражена — интенсивность полосы 270 нм значительно выше в ПАН — ДМФА, чем в ПАН — ДМСО.

Перечисленные закономерности становятся понятны, если принять во внимание различия условий формирования пленок. Считаем, что возможность образования ассоциатов в растворе зависит от подвижности макромолекул. В свою очередь подвижность при данной температуре определяется двумя главными факторами: ММ полимера и особенностями его взаимодействия с растворителем. На основании данных ПМР высокого разрешения в растворе можно судить о подвижности молекулярных цепей полимера. Сопоставление спектров ПМР 1%-ных растворов ПАН в ДМФА или в ДМСО, полученных при температуре высушивания пленок (60°), показало сужение полос групп CN и CH_2 в спектрах ПАН — ДМФА по сравнению со спектрами ПАН — ДМСО. Это свидетельствует о большей подвижности молекулярных цепей ПАН в ДМФА. Следовательно, в ДМФА больше вероятность взаимодействия макромолекул и образования ассоциатов. Следствием этого является большая интенсивность обусждаемых полос в спектре пленок ПАН — ДМФА.

С возрастанием ММ подвижность макроцепей понижается, уменьшается вероятность образования сложных ассоциатов и полоса 270 нм становится менее интенсивной (если судить по крылу полосы, соответствующей поглощению двойных ассоциатов, вероятность их появления также понижается в полимере с большей ММ). Кроме того, интенсивность полосы в данном случае не зависит от природы растворителя. Вероятно, низкая подвижность цепей макромолекул в этом случае не способствует об-

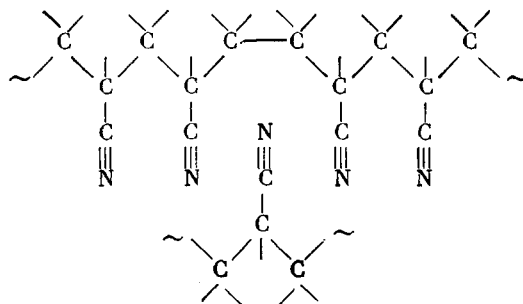
Полосы поглощения в электронном спектре ПАН

Поглощающая группа	n	$\lambda_{\text{макс}}, \text{нм}$	$\frac{\lambda_{n+1}^2}{\lambda_n^2}$	$\frac{n+1}{n}$
Свободная нитрильная группа	1	156 *		
Парный ассоциат	2	220		2,00
Тройной ассоциат	3	270	1,51	1,50
Ассоциат из четырех нитрильных групп	4	310	1,32	1,33

* Вычисленное значение.

разованию новых тройных ассоциатов в процессе формирования пленки.

Сильное отталкивание нитрильных групп одной макромолекулы способствует закручиванию цепи в нерегулярную спираль с торчащими наружу группами CN, которые способны образовывать межмолекулярные ассоциаты из двух антипараллельных CN-диполей. Образование такого ассоциата приводит к уменьшению отталкивания между соседними CN-группами одной макромолекулы. При достаточной подвижности соседней к ассоциату группы CN возникают благоприятные условия для создания тройного ассоциата. Эти условия имеются либо на концах цепей макромолекулы, либо в местах дефектов строения. В первом случае подстраивание третьей нитрильной группы обеспечивается подвижностью концов макромолекул, во втором — благоприятным строением, например строением «голова к голове»



Вероятнее всего, ассоциаты, связанные с дефектами цепи, образуются на стадии синтеза и в дальнейшем не разрушаются. Дополнительно тройные ассоциаты могут возникнуть на стадии приготовления пленки, и их количество зависит от подвижности цепей в растворе.

В недавно опубликованной работе [5] приведены результаты квантово-механического расчета электронной структуры молекулы ПАН без учета межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия и проведено сопоставление с экспериментальными данными по ионизации ПАН рентгеновскими лучами. На основании полученного совпадения экспериментальных кривых с рассчитанными значениями энергии уровней ПАН авторы работы [5] делают вывод о том, что межмолекулярное взаимодействие несущественно влияет на электронную структуру молекулы. По нашему мнению, хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими значениями максимумов энергии свидетельствует лишь о том, что большая часть нитрильных групп ПАН не участвует в межмолекулярном взаимодействии. При этом было отмечено, что все экспериментальные пики, в том числе и пик, соответствующий наивысшему занятому уровню, гораздо шире, чем рассчитанные при заданной ширине линии 0,7 эВ. Это указывает на то, что некоторая часть нитрильных групп имеет меньшее, чем у остальных значение энергии ионизации. Сдвиг наивысшего занятого уровня энергии может быть вызван диполь-дипольным взаимодействием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л.: 1973. 248 с.
2. Talat-Erben M., Bywater E. G. // *Ricerca scient.* 1956. V. 25. P. 11.
3. Beevers R. B. // *J. Phys. Chem.* 1962. V. 66. № 7. P. 1271.
4. Платонова Н. В., Грачев В. И., Клименко И. Б., Смирнов Л. В., Кривова Т. И., Андреев С. Н., Стоцкий А. А. // *Высокомолек. соед. А.* 1979. Т. 21. № 6. С. 1278.
5. Salaneck W. R., Wu C. R., Brédas J. L., Ritsko J. J. // *Chem. Phys. Letters.* 1986. V. 127. № 1. P. 88.

Ленинградский институт текстильной и легкой промышленности

Поступила в редакцию
30.VI.1987