

Е. П. Романова, И. Г. Румынская, С. А. Агранова,  
С. Я. Френкель

## МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Исследованы превращения растворов ПАН в ДМСО, ДМФА и роданиде натрия (51%-ный водный раствор) при добавлении щелочи. Использованы методы электронной спектроскопии и зависимость от времени характеристической вязкости. Установлено, что наблюдаемые различия в поведении органических и неорганических растворов ПАН при добавлении щелочи обусловлены существованием конформационно необратимого перехода клубок — глобула в случае органических растворителей и отсутствием этого перехода в роданидных растворах. Обсуждено влияние образующихся ионных ассоциатов на ход химических превращений.

Известно, что на качество полиакрилонитрильных волокон существенно влияет стабильность прядильных растворов, которая в свою очередь зависит от наличия примесей кислотно-основного характера. Например, присутствие щелочных добавок обуславливает, с одной стороны, склонность растворов к гелеобразованию, что снижает физико-механические свойства волокон, с другой — приводит к появлению желтоватой окраски волокон и тем самым сказывается на их коммерческих качествах. Следует отметить, что до сих пор не выявлены физико-химические причины такого поведения растворов. В промышленности химических волокон используются прядильные растворы ПАН как в органических (ДМФА, ДМСО), так и в неорганических растворителях (роданид натрия).

В настоящей работе ставилась задача сопоставления превращений растворов ПАН в ДМСО, ДМФА и роданиде натрия (51%-ный водный раствор) при добавлении щелочи. С этой целью изучали изменения электронных спектров разбавленных растворов ПАН в указанных растворителях, а также зависимость от времени характеристической вязкости  $[\eta]$ .

Объектом исследования служил ПАН, полученный полимеризацией акрилонитрила в водной среде с концентрацией мономера в растворе 7%. Инициирующая система  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (1:3). ММ полимера, оцененная вискозиметрически, составляет  $10^6$ . Вязкость растворов измеряли в вискозиметре типа Уббелоде. Все измерения проводили при  $25^\circ$ .

УФ-спектры растворов ПАН регистрировали на спектрофотометре «Specord M-40». Концентрация растворов была выбрана в соответствии с критерием Дебая — 0,1%. В этом случае раствор полимера можно считать разбавленным. Щелочь добавляли в кювету, быстро перемешивали и записывали кинетику изменения спектров. Соотношение добавленной щелочи и числа звеньев акрилонитрила составляло 0,1.

На рис. 1 и 2 представлены изменения электронных спектров 0,1%-ного раствора ПАН при добавлении щелочи в органических и неорганических растворителях. Видно, что при этом в спектрах наблюдаются следующие группы полос: в растворе в ДМСО — 33 000, 28 500, 26 000  $\text{cm}^{-1}$ ; в растворе в ДМФА — 33 000, 24 500  $\text{cm}^{-1}$ ; в растворе в  $\text{NaCNS}$  — 33 000, 30 000, 27 000  $\text{cm}^{-1}$ . Принято считать, что на начальной стадии химических превращений ПАН при щелочном гидролизе образуются сопряженные гетероциклические структуры [1], а в конечном продукте этой реакции имеются структуры, содержащие карбоксилат-ионные группы [2, 3]. Детально ход превращений от первичных циклических структур до карбоксилат-ионных до сих пор не исследован. Воздерживаясь от конкретизации, по-видимому, следует приписать наблюдающиеся в спектрах полосы поглощения к сопряженным циклическим последовательностям

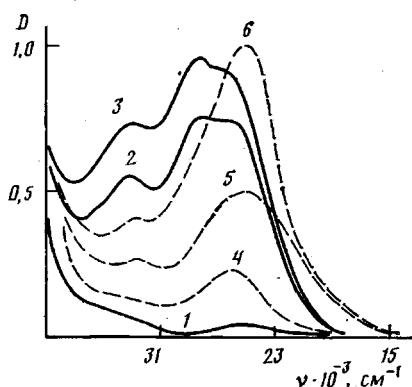


Рис. 1

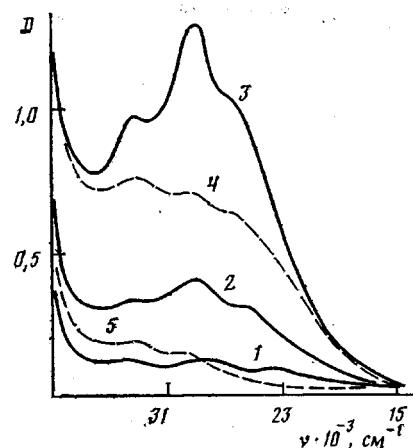


Рис. 2

Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов ПАН в ДМСО (1–3) и ДМФА (4–6) после добавления щелочи через 2 мин (1), 2 ч (2, 5), 2 сут (3, 6) и 10 мин (4)

Рис. 2. Электронные спектры поглощения раствора ПАН в роданиде натрия после добавления щелочи через 20 мин (1), 1 (2), 18 (3), 30 (4) и 48 ч (5)

различной эффективной длины. При этом нужно отметить, что спектральная картина существенно зависит как от типа растворителя, так и от количества присутствующей в растворе воды и поэтому является исключительно сложной для интерпретации задачей, выходящей за рамки настоящей работы.

Поскольку полимераналогичные превращения в условиях проводимого эксперимента происходят по ионному механизму, ясно, что на ранних стадиях реакции должны образовываться циклические структуры с зарядом на конце. Такие структуры являются чрезвычайно активными в отношении образования ионных ассоциатов. Причем ассоциация облегчается в неорганических растворах, поскольку вода и диссоциированная соль присутствуют в избытке. Вероятно, начальное распределение сопряженных структур по эффективным длинам лимитировано возможностью образования таких ионных ассоциатов. В органических растворителях, где присутствуют относительно небольшие количества воды, вносимые со щелочью, процесс ассоциации должен конкурировать с реакцией роста цепи сопряженных структур (циклов).

Исходя из сказанного выше, можно предположить, что в растворах ПАН в ДМФА наблюдаются структуры с наибольшей эффективной длиной сопряжения, поглощению которых соответствует самая длинноволновая полоса в спектре (рис. 1). Известно, что ДМФА способен сам образовывать прочные диполь-дипольные ассоциаты с нитрильными группами ПАН [4], препятствующие возникновению устойчивых ионных ассоциатов. Поэтому в данном растворителе предпочтительнее продолжение реакции удлинения цепи сопряженных структур по сравнению с реакцией образования новых (или более коротких) последовательностей циклов.

Спектральная картина поведения растворов ПАН в ДМСО и NaCNS во многом сходна. Все перечисленные полосы появляются практически одновременно, и в дальнейшем наметившаяся группа полос только возрастает по интенсивности. По-видимому, в этих случаях образование более длинных циклических последовательностей как раз лимитируется сильным процессом ассоциации ионных структур. В случае ДМСО последнее связано, очевидно, со способностью данного растворителя диссоциировать в присутствии малых количеств воды [5].

По мере увеличения продолжительности реакции наметившееся внача-

ле распределение циклических структур по длинам сохраняется во всех трех растворителях, возрастает только количество таких структур.

Известно, что при добавлении щелочи в органические растворы ПАН наблюдается переход типа статистический клубок — глобула [6], являющийся переходом второго рода. Поэтому нужно иметь в виду, что ход химических превращений в органических растворителях связан со скоростью образования глобул. Доведение реакции до конца, т. е. образование карбоксилат-ионов, затруднено. Об этом свидетельствуют представленные на рис. 1 спектры, характерные для конца реакции в данных условиях. Концом реакции мы считали появление картины, не меняющейся в течение длительного (несколько суток) времени.

Интересно, что на конечной стадии описываемого процесса наблюдается резкое различие в поведении органических и неорганических растворов ПАН. В случае роданида Na после монотонного увеличения интенсивности полос всего спектра наблюдается ее уменьшение вплоть до практически полного исчезновения поглощения (рис. 2), что свидетельствует о дальнейшем гидролизе сопряженных структур до карбоксильных, не поглощающих в данной области спектра. Следует отметить, что получение окончательной спектральной картины можно значительно ускорить, если нагревать раствор при 70°. Нагревание органических растворов даже в более жестких условиях не приводит к исчезновению спектра поглощения, что нельзя объяснить ничем иным, кроме произошедшей глобуляции. Известно, что образование глобул является конформационно-необратимым процессом [6], в то время как даже самые прочные из перечисленных ассоциатов (ионные) разрушаются при нагревании. Изучение изменений характеристической вязкости растворов ПАН в роданиде натрия при добавлении щелочи показало, что при этом не наблюдается резкого падения  $[\eta]$ , в случае ДМФА и ДМСО [6]. Приведенный факт, по-видимому, может однозначно свидетельствовать о внутримолекулярном протекании реакции щелочного гидролиза ПАН в роданиде натрия, не сопровождающемся переходом статистического клубка в глобулу.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Batty N. S., Guthrie J. T. // Makromolek. Chem. 1981. V. 182. № 1. P. 71.
2. Мамедов М. Ф., Серебряков Б. Р., Буният-заде А. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 24. № 1. С. 107.
3. Batty N. S., Guthrie J. T. // Polymer. 1978. V. 19. № 10. P. 1145.
4. Siesler H. W. // Colloid. and Polymer Sci. 1977. V. 255. № 4. P. 321.
5. Васильцов А. М., Трофимов Б. А., Амосова С. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 8. С. 1785.
6. Агранова С. А., Малис М. Я., Баранов В. Г. // Хим. физика. 1982. № 9. С. 1244.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
05.12.88