

УДК 541.64:532.77

ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ПОЛИМЕТАКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ

© 1993 г. И. Г. Румынская, С. А. Агранова, С. Я. Френкель

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 01.05.92 г.

Спектроскопически и вискозиметрически изучен процесс циклизации по группам CN полиакрилонитрила и полиметакрилонитрила в растворе. В качестве агента, инициирующего циклизацию, использован амилат натрия. Сопоставление изменения электронной структуры при добавлении в раствор полимеров щелочи и амилата натрия позволило высказать предположение о существовании двух типов ионных структур. Отсутствие конформационного перехода статистический клубок – глобула в случае использования амилата натрия вызвано невозможностью образования в отсутствие ионов OH⁻ первичных сшивок, способствующих переходу макромолекул в компактное состояние.

В опубликованных ранее работах [1 - 5] нами была предпринята попытка спектроскопического и вискозиметрического изучения превращения макромолекул ПАН и полиметакрилонитрила (ПМАН) в растворах при добавлении щелочи. Оказалось, что скорость реакции на разных стадиях, их последовательность, структуры продуктов реакции и макроструктура полимерных клубков в целом зависят от соотношения в реакционной смеси компонентов – полимера, щелочи, воды и растворителя. Процесс циклообразования и рост цепи сопряжения по группам CN при щелочном гидролизе ПАН и ПМАН идет, как известно [6], по ионному механизму. Исходя из результатов работ [1 - 5], можно отметить следующие функции воды: она растворяет и транспортирует щелочь к месту реакции, определяет поведение и время жизни различных заряженных и незаряженных структур, образуя соответствующие сольватокомплексы, сольвatiрует глобулу в целом, создавая локальный избыток “плохого” растворителя в окрестности модифицированной макромолекулы. В частности, было установлено [2, 3], что присутствие в растворе воды, свободной от щелочи, стабилизирует ионные структуры за счет сольватации отрицательного заряда. Если же воды достаточно только для растворения щелочи, то наблюдается дальнейшее превращение длинных ионных структур в более короткие. При этом предпочтительность сольватации водой длинных заряженных структур по сравнению с короткими связана с высокой скоростью начальных этапов реакции, характерной для полимераналогичных превращений, происходящих по ионному механизму. По мере замедления реакции образования длинных структур успевает сформироваться сольватное окружение, которое

и связывает наиболее длинную и долгоживущую заряженную структуру.

В связи со сказанным представляет определенный интерес исследовать процесс циклизации по группам CN в случае, когда воды в растворе нет или она присутствует в следовых количествах. С этой целью в качестве агента, инициирующего циклизацию по группам CN, целесообразно использовать алкоголяты щелочных металлов. Известно [7], что эти соединения вследствие нуклеофильной активности атома кислорода оказывают инициирующее действие на макромолекулярную циклизацию в поливинилцианидах. Полярность связи Mt–O приводит к тому, что алкоголяты способны к электролитической диссоциации в полярных растворителях [8, 9]. Причем степень диссоциации уменьшается в ряду CH₃ONa < C₂H₅ONa < ... < C₅H₁₁ONa. В настоящей работе в качестве инициатора циклизации был выбран амилат натрия. Учитывая опыт исследования щелочного гидролиза ПАН и ПМАН, мы поставили своей задачей изучить методами электронной абсорбционной спектроскопии химические превращения в растворах указанных полимеров при добавлении амилата натрия и сопоставить ход этих превращений с изменением во времени характеристической вязкости растворов [η].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПАН получали полимеризацией акрилонитрила в водной среде с концентрацией мономера в растворе 7%. Инициирующая система KMnO₄–H₂C₂O₄ (1 : 4). Молекулярная масса ПАН равна 10⁵. ПМАН синтезировали при 60°C с азо-бисизобутиронитрилом в качестве инициатора по методике [10]. Полимер осаждали метанолом и

переосаждали из раствора в ацетоне. Молекулярная масса очищенного продукта 4×10^5 .

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40". Растворы ПАН и ПМАН в ДМСО с концентрациями от 0.01 до 0.1% готовили при комнатной температуре. ДМСО тщательно очищали и перегоняли. Для приготовления растворов использовали только свежеперегнанный растворитель.

Амилат натрия синтезировали по способу, описанному в работе [8], с последующим удалением избытка амилового спирта и заменой его на ДМСО. Раствор амилата натрия в ДМСО в соотношении от 0.1 до 10 молекул амилата натрия на одну группу CN полимера добавляли непосредственно в спектроскопическую кювету, раствор быстро перемешивали, и спектры регистрировали в течение такого промежутка времени, чтобы картина перестала меняться во времени.

Измерения характеристической вязкости растворов проводили на вискозиметре типа Уббелоде при 25°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что спектральная картина сильно зависит от количества молекул амилата натрия, приходящихся на одно звено акрилонитрила или метакрилонитрила. На рис. 1 представлены изменения электронных спектров поглощения 0.1- и 0.01%-ных растворов ПАН в ДМСО при добавлении амилата натрия. Видно, что в случае недостатка амилата натрия в растворе в спектре практически мгновенно появляется полоса в области 300 нм, положение и интенсивность которой в дальнейшем не меняются. В случае избытка амилата натрия, т.е. при молярном соотно-

Таблица 1. Изменение характеристической вязкости ПАН в ДМСО при добавлении в раствор амилата натрия ($[\eta]_{\text{исх}} = 2.44 \text{ дL/g}$)

Время, ч	Значения $[\eta]$ (дл/г) при молярном соотношении амилат натрия : акрилонитрил	
	1 : 100 ($c = 1.03\%$)*	1 : 50 ($c = 0.50\%$)*
0.3	2.15	2.08
1.5	2.15	—
24	—	1.90 (1.86)**
48	2.02	1.90 (1.88)***
72	—	1.82

* Концентрация раствора ПАН в ДМСО, в который добавляется $C_5H_{11}ONa$.

** Для молярного соотношения $C_5H_{11}ONa$: акрилонитрил = 1 : 7.

*** Для раствора ПМАН в ДМСО при молярном соотношении $C_5H_{11}ONa$: метакрилонитрил = 1 : 5.

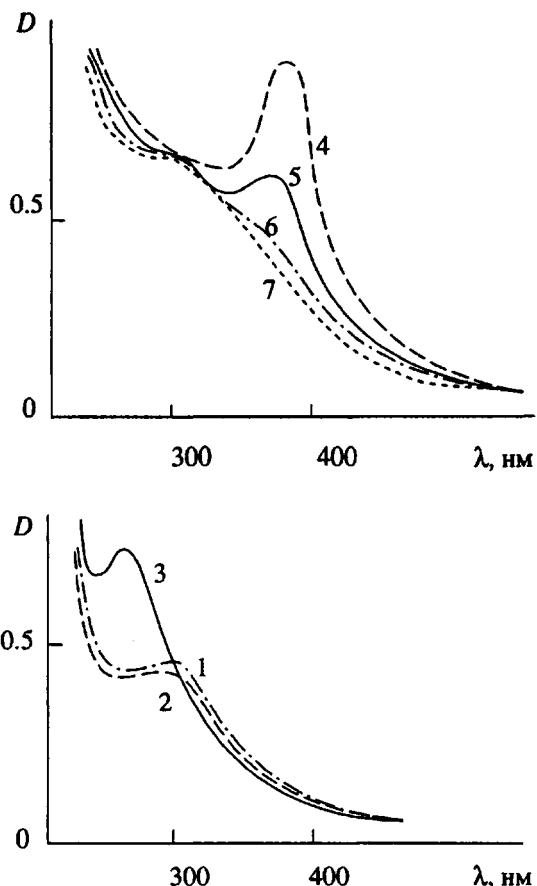


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 0.1 (1 - 3) и 0.01% (4 - 7) растворов ПАН в ДМСО при добавлении амилата натрия в молярном соотношении $C_5H_{11}ONa$: акрилонитрил = 1 : 7 (1 - 3) и 10 : 1 (4 - 7) через 10 мин (1, 4), 6 сут (2, 7), 1 (5) и 5 ч (6); 3 – сразу после добавления в раствор HCl.

шении $C_5H_{11}ONa$: акрилонитрил = 10 : 1, в спектре одновременно с полосой 300 нм появляется другая, сначала более интенсивная, полоса в области 370 нм. Затем с течением времени интенсивность этой полосы уменьшается (рис. 1, кривые 4 - 7).

Изменение спектров растворов ПМАН в ДМСО при добавлении в раствор амилата натрия представлено на рис. 2. В этом случае также видны качественные различия в спектральной картине в зависимости от концентрации основания в растворе полимера.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что ни в растворе ПАН, ни в растворе ПМАН не наблюдается резкого или даже сколько-нибудь заметного падения характеристической вязкости со временем при добавлении амилата натрия.

Выше уже отмечено, что полинитрилы циклизуются в присутствии алкоголятов щелочных металлов [7]. Поэтому естественно предположить, что наблюдающиеся в спектре полосы соответствуют, как и в случае взаимодействия ПАН и

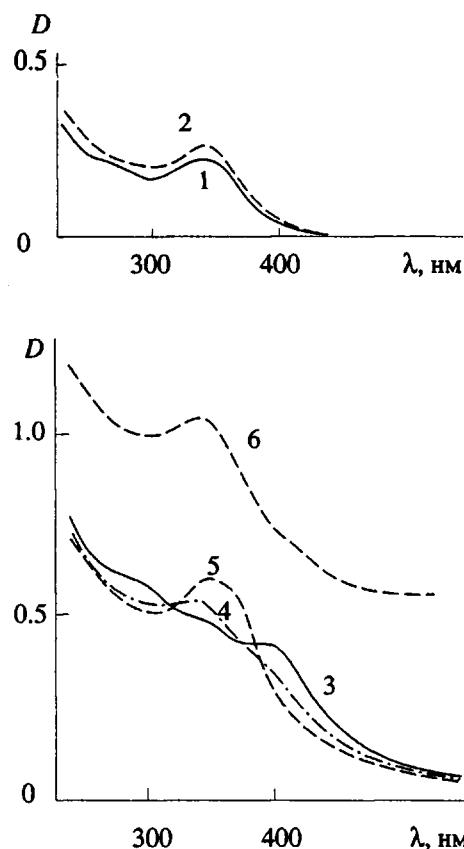
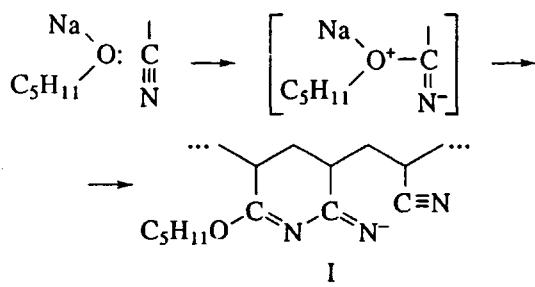


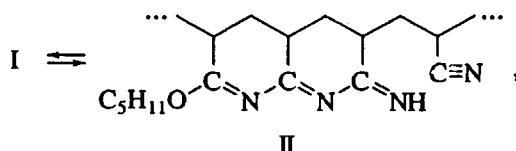
Рис. 2. Электронные спектры поглощения 0.1%-ных растворов ПМАН в ДМСО при добавлении амилата натрия в молярном соотношении $C_5H_{11}ONa$: метакрилонитрил = 1 : 5 (1, 2) и 1 : 1 (3 - 6) через 10 мин (1, 3), 15 сут (2), 80 мин (4), 5 ч (5) и 6 сут (6).

ПМАН с растворами $NaOH$ [2, 3], поглощению последовательностей циклических структур. Атом углерода нитрильной группы атакуется не-поделенной парой электронов атома кислорода амилата натрия, и инициирование циклизации вдоль цепи происходит по схеме



Образующаяся структура I не проявляет способности к кето-иминной таутомерии. Поэтому ведущий цепь анион является сильным основанием и легко протонируется, присоединяя протоны, которые могут присутствовать в растворе вследствие разнообразных причин (например, из-за диссоциации ДМСО в присутствии амилата натрия).

рия и т.д.). Равновесие аниона с протонированной формой сильно сдвинуто в сторону последней



поглощению которой и соответствует полоса 300 нм. Интересно, что, когда молярное соотношение амилата и звеньев акрилонитрила в растворе становится 10 : 1, удается наблюдать сдвиг указанного равновесия в сторону ионной формы (рис. 1, кривые 4 - 7). Причем с увеличением концентрации амилата натрия в растворе интенсивность полосы ~370 нм возрастает. Такой сдвиг равновесия можно объяснить, по-видимому, увеличением основности среды в случае избытка амилата в растворе. Однако структура I достаточно нестабильна, и со временем, как уже отмечено, превращается в структуру II (рис. 1, кривые 4 - 7). Этот процесс можно значительно ускорить, если добавить в раствор воду (рис. 3), которая в данном случае будет, с одной стороны, отдавать протон структуре I, а с другой – разрушать амилат натрия, согласно реакции, описанной в работе [8].

Положение полосы ~300 нм свидетельствует о том, что структура II содержит не более двух циклов [11]. По-видимому, эффективная константа роста цепи циклизации мала, и конкуренция с передачей цепи (например, на растворитель) приводит к образованию полимера с низкой степенью полимеризации по группам CN. Следует отметить, что структура II может существовать толь-

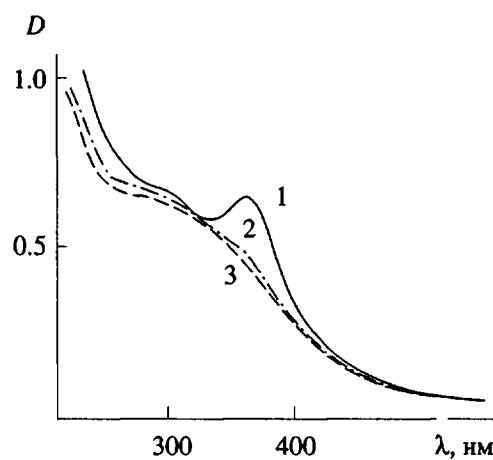
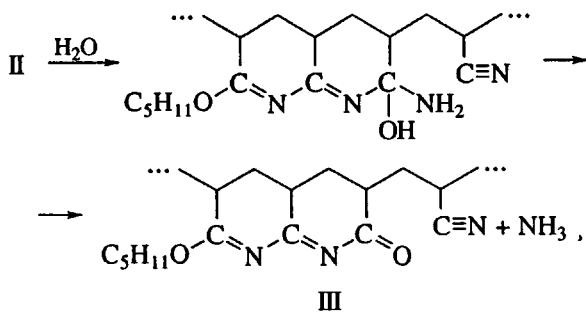


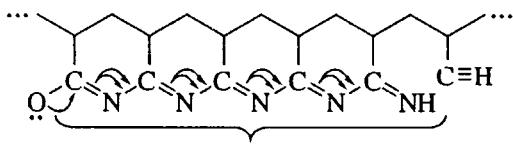
Рис. 3. Электронные спектры поглощения 0.01%-ного раствора ПАН в ДМСО при добавлении амилата натрия в молярном соотношении $C_5H_{11}ONa$: акрилонитрил = 10 : 1 через 1 ч (1) и при последующем добавлении в тот же раствор воды в количестве 30 (2) и 60 мл (3).

ко в безводной среде. Если в растворе появляется вода, то происходят дальнейшие превращения

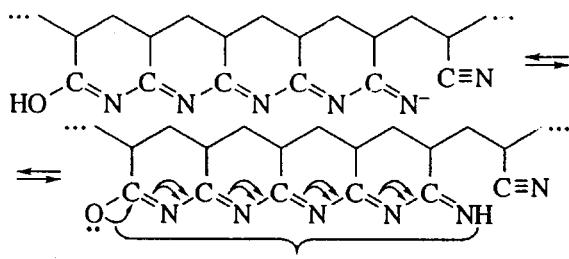


При этом образуются структуры, содержащие группы $C=O$, наличие которых подтверждается химическим анализом [12] и появлением соответствующей полосы в ИК-спектре раствора. В ходе реакции было зарегистрировано также выделение аммиака. С точки зрения электронного строения структура типа III мало отличается от структуры II, поэтому добавление воды в спектроскопическую кювету не приводит к сколько-нибудь заметному изменению электронного спектра раствора.

Интересно сравнить ионные структуры, которые образуются при добавлении в раствор ПАН в ДМСО $NaOH$ и амилата натрия. Самым существенным отличием в их поведении является отношение к воде. В случае использования $NaOH$ вода сольватирует ионную форму, и это выражается в стабилизации в спектре [2] длинноволнового поглощения. Добавление воды в раствор, содержащий амилат натрия, наоборот, сдвигает равновесие в сторону протонированной формы. По-видимому, это можно объяснить, если предположить, что в случае $NaOH$ в процессе роста цепи циклизации растущий анион с локализованным отрицательным зарядом на азоте [2] атакуется с противоположного конца ионом гидроксила, что приводит к образованию ионной структуры типа



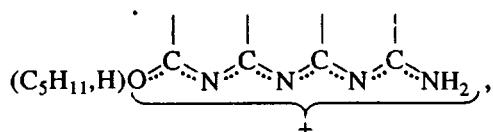
Следовательно, в растворе наблюдается равновесие между анионами



сильно сдвинутое в щелочной среде в сторону структуры с делокализованным по цепи отрицательным зарядом, поглощению которой соответ-

ствует полоса ~ 400 нм [2]. Эта структура является довольно устойчивой, хотя со временем в соответствии с кинетическими закономерностями реакции щелочного гидролиза она протонируется и преобразуется в структуры, описанные в работе [2]. Добавление в раствор воды резко уменьшает скорость гидролиза полимера за счет сольватации водой OH^- , что и наблюдается по УФ-спектру поглощения раствора (см. рис. 1 в работе [2]).

Подкисление раствора в случае использования в качестве инициатора циклизации как $NaOH$, так и амилата натрия, приводит к образованию структур типа



поглощающих в области ~ 270 нм (рис. 1, кривые 1 - 3). В случае использования концентрированных кислот начинается кислый гидролиз указанных структур.

Примечательно, что при применении в качестве основания амилата натрия экспериментальные данные свидетельствуют об отсутствии конформационного перехода статистический клубок-глобула. Можно предположить, что это вызвано невозможностью образования в отсутствие ионов OH^- первичных сшивок, описанных нами в работе [5] и способствующих переходу макромолекулы в компактное состояние.

Изучение взаимодействия амилата натрия с растворами ПМАН в ДМСО показывает, что образующиеся структуры в этом случае практически аналогичны наблюдающимся в растворах ПАН. Как видно из рис. 2, при соотношении $C_5H_{11}ONa : \text{метакрилонитрил} = 1 : 1$ в спектре, как и в спектре раствора ПАН, наблюдается мгновенное появление полосы в области 350 нм, которая с течением времени не меняется. Это свидетельствует о том, что прерывание процесса образования циклических последовательностей не связано с наличием или отсутствием α -водорода в полимере. Если количество амилата в среде велико (рис. 2, кривая 3), то в спектре появляется полоса ~ 400 нм (соответствует поглощению аниона типа I), поведение которой полностью аналогично поведению подобной полосы в спектрах растворов ПАН.

Вопросы, касающиеся химических и морфологических превращений в исследованных системах, безусловно, заслуживают дальнейшего изучения. Прикладная значимость таких исследований очевидна – от ионообменных модификаций ПАН до получения глобулярных дисперсий для хроматографии.

В заключение авторы выражают признательность Н.В. Шубину (ИВС РАН) за полезную дискуссию при обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романова Е.П., Румынская И.Г., Агранова С.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 615.
2. Romanova E.P., Rumynskaya I.G., Agranova S.A., Frenkel S.Ya. // Acta Polymerica. 1989. В. 40. N. 10. S. 639.
3. Rumynskaya I.G., Romanova E.P., Agranova S.A., Frenkel S.Ya. // Acta Polymerica. 1991. В. 42. N. 6. S. 250.
4. Румынская И.Г., Романова Е.П., Агранова С.А., Половцкая Г.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 195.
5. Rumynskaya I.G., Agranova S.A., Romanova E.P. Structural Transitions in Poly (acryl-) and (methacrylo) nitrile Solutions under the Influence of Bases: Spectroscopic data. 10th Europ. Symp. on Polym. Spectroscopy. S.-Petersburg, 1992. P. A23.
6. Grassi H., Scottt Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.
7. Погорелко В.З., Баженова Н.Н. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. № 2. С. 363.
8. Турова Н.Я., Новоселова А.В. // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 3. С. 385.
9. Брэдли Д. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 4. С. 638.
10. Grassi N., McNeil I.C. // J. Polym. Sci. 1959. V. 39. P. 211.
11. Романова Е.П., Румынская И.Г., Сыркина М.С., Фирсов Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 45.
12. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1967. С. 155.

Peculiarities of Polyacrylonitrile and Polymethacrylonitrile Transformations in Solutions under the Influence of Organic Bases

I. G. Rumynskaya, S. A. Agranova, and S. Ya. Frenkel

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi Pr. 31, 199004 St. Petersburg

Abstract – Spectroscopic and viscometric techniques were employed to study cyclization involving AA groups of polyacrylonitrile and polymethacrylonitrile in solution. Sodium amylate was used as an agent to initiate the cyclization. Comparison of the changes in the electronic structure occurring on addition of an alkali or sodium amyrate to a solution of the polymers allowed us to suggest that there existed two types of ionic structures. The absence of the coil – globule conformational transition when sodium amyrate was used to initiate cyclization results from the fact that, in the absence of AA ions, it is not possible for primary cross-links to form and promote the transition of macromolecules to a compact state.