

УДК 541.64:539.199

КИНЕТИКА СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПРИ ПЕРЕХОДЕ В КОМПАКТНОЕ СОСТОЯНИЕ

© 1997 г. И. Г. Румынская*, С. А. Агранова**, Е. П. Романова*, С. Я. Френкель**

*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна
191186 Санкт-Петербург, Большая Морская, 18

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

Поступила в редакцию 06.11.96 г.

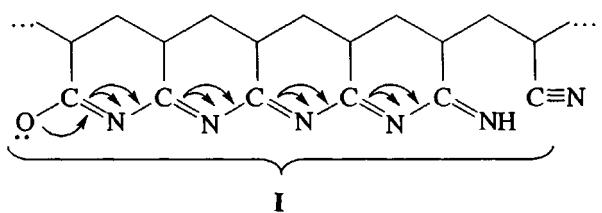
Принята в печать 20.12.96 г.

Методами оптической спектроскопии проведена идентификации промежуточных и конечных циклических структур, образующихся в ходе реакции щелочного гидролиза макромолекул ПАН в разбавленных растворах. Возможность применения указанных методик обусловлена тем, что под действием щелочи кинетика элементарных реакций внутри компактизованного полимерного клубка замедляется. Варьирование электрохимических параметров растворов позволило спектроскопически разделить полосы поглощения промежуточных структур. Приведена схема превращения гетероциклов.

ВВЕДЕНИЕ

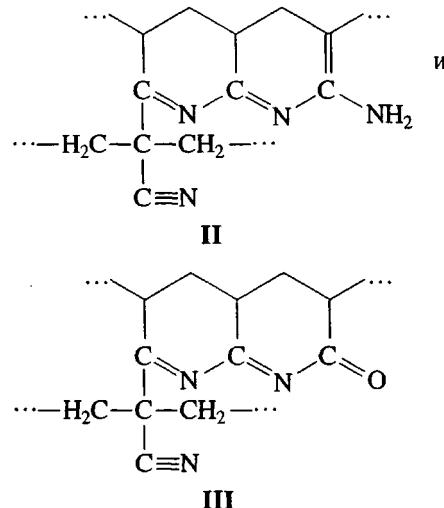
Известно, что щелочной гидролиз ПАН последовательно проходит через ряд стадий. Кинетические особенности этой реакции в разбавленных растворах ПАН связаны со структурным переходом статистический клубок–глобула [1–3]. При этом на начальных этапах гидролиза конкурируют два возможных механизма образования последовательностей гетероциклов.

Основной механизм циклизации [4] приводит к образованию ионных структур



которые со временем протонируются, преобразуясь в структуры, предположительное строение которых обсуждалось в работе [2]. Циклизация по этому механизму может проходить не только вдоль цепи, но и по типу “растущей сетки”.

Другой механизм связан с образованием на начальной стадии реакции при участии α -водорода первичных сшивок с примыкающими к ним циклическими последовательностями, содержащими не более двух циклов. Согласно данным работ [5, 6], они могут иметь следующее строение:



Образование таких первичных сшивок является решающим фактором в процессе компактации полимерного клубка.

Оба механизма уже на относительно ранней стадии приводят к образованию “гидродинамических глобул”, т.е. компактизованных (но отнюдь не обязательно сплошных) макромолекул, средняя локальная степень сшивости которых не зависит от степени полимеризации. Иными словами, их эффективный удельный объем в широком (видимо, ограниченном только снизу) диапазоне ММ не зависит от ММ, т.е. выполняется гидродинамический критерий глобулярности $d[\eta]/dM = 0$ [7], где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, M – молекулярная масса. Разумеется, при этом форма сшитых клубков также не зависит от ММ. Очень низкие значения $[\eta]$ (0.2 дL/g [2]) свидетельствуют о

том, что уже на ранних стадиях реакции степень компактизации сопоставима с плотностью молекул глобулярных белков (которые тоже не сплошные) и далее уже не возрастает.

Данное обстоятельство интересно само по себе при обсуждении проблемы моделирования ранних стадий молекулярной эволюции, хотя спекуляции на эту тему явно преждевременны. Немедленный интерес представляет анализ кинетики соответствующей реакции в цепях – как с позиций, обозначенных в монографии Платэ [8], так и с общих позиций химической физики и молекулярной кибернетики [9] (что открывает более отчетливый путь к упомянутому моделированию). Обсуждаемая реакция в определенной мере самоуправляема. Каждая следующая ступень зависит от предыдущей, причем с течением времени “свобода выбора”, т.е. количество возможных бифуркаций, перебрасывающих систему на различные профили реакции, убывает, пока реакция не замирает. Это напоминает осложненную марковскую цепь, но более современной представляется трактовка кинетики реакции в терминах существенного, хотя и постепенного, увеличения фрактальной плотности макромолекул d между 2 и 3, причем в конечном состоянии d стремится к трем, не достигая, однако, этого значения.

Впрочем, это дело будущего, а пока желательно разобраться в возможных путях реакции.

Итак, модифицированный под действием щелочи клубок представляет собой сшитую компактизованную макромолекулу. Она состоит из входящих в нее с различным статистическим весом структур, отражающих разные степени завершенности процесса. Последнее значительно затрудняет идентификацию промежуточных и конечных структур, а также их взаимных превращений, традиционно использующимися для таких исследований методами (в частности оптической спектроскопии), так как приводит к образованию в спектрах поглощения сложных интегральных контуров, маскирующих отдельные полосы. В то же время некоторые стадии реакции можно выделить, резко изменяя pH среды [10]. При этом появляется возможность спектроскопического разделения полос поглощения промежуточных структур. В настоящем исследовании предпринята попытка выявить в спектрах полосы поглощения, интенсивность и само существование которых зависит от pH среды, и сопоставить соответствующие структуры модифицированного ПАН.

Методика синтеза ПАН, приготовления и обработки его растворов, а также использованные в настоящей работе методы эксперимента и приборы описаны ранее [2, 4, 11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1а, после добавления щелочи в раствор ПАН в ДМСО в первые моменты реак-

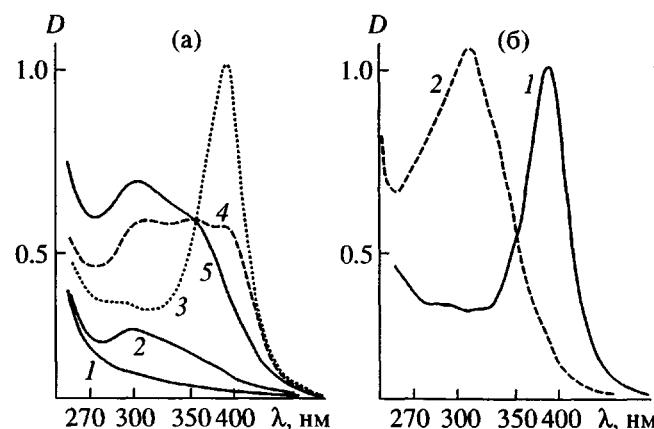


Рис. 1. УФ-спектры 0.1%-ного раствора ПАН в ДМСО. а – исходный раствор (1), растворы через 2 (2), 4 (3), 40 мин (4) и 6 ч (5) после добавления щелочи в соотношении NaOH : акрилонитрил = 1 : 20, pH 9; б – раствор после 4 мин гидролиза при pH 9 (1) и этот же раствор после доведения pH до 6.5 (2).

ции возникает слабое поглощение в коротковолновой области (300–340 нм) УФ-спектра раствора. Затем появляется и растет длинноволновая полоса при 400 нм, интенсивность которой, достигнув максимума через 20 мин после начала реакции, начинает убывать. При этом в области 300–400 нм наблюдаются новые полосы. К настоящему времени можно считать доказанным, что полоса 400 нм обусловлена поглощением структур типа I [4]. Тогда появившиеся в первые моменты реакции полосы 300 и 340 нм могут быть объяснены поглощением коротких последовательностей циклов II и III.

Для подтверждения этого был проделан следующий опыт. На ранних стадиях реакции, когда в УФ-спектре раствора присутствуют только полосы 300 нм, 340 нм и начинает появляться полоса 400 нм, т.е. гидролиз еще не дошел до образования карбоксилационных групп, щелочь в растворе была нейтрализована HCl, а полимер высажен в ацетон, промыт водой и высушен под вакуумом до постоянной массы.

На рис. 2 представлены ИК- и УФ-спектры этого образца. В УФ-спектре его раствора в ДМСО присутствует только одна из обсуждаемых полос – 300 нм, что свидетельствует о чувствительности структуры, поглощающей при 340 нм, к изменению pH среды в кислую сторону в процессе приготовления образца. В ИК-спектре в области 1500–1800 cm^{-1} наблюдается несколько полос. Полоса при 1580 cm^{-1} обусловлена наличием сопряженных связей C=N [11]; полоса 1650 cm^{-1} соответствует колебаниям связей C=O в составе амидных групп и полоса 1695 cm^{-1} , положение которой характерно для колебаний связей C=O в гетероциклических кетонах, содержащих азот, в

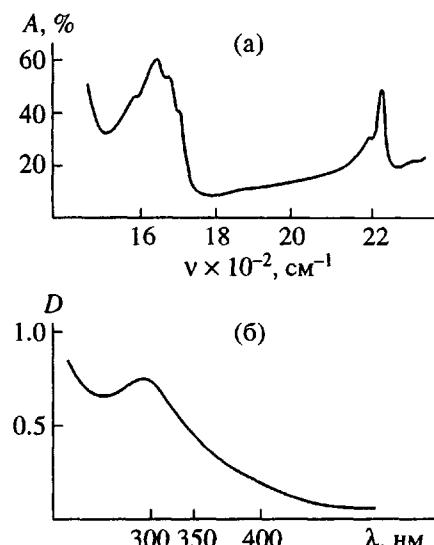
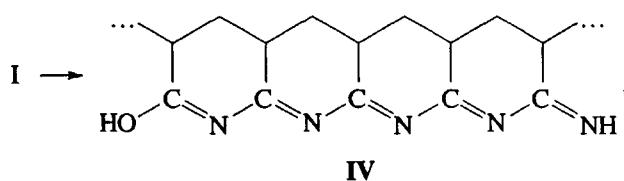


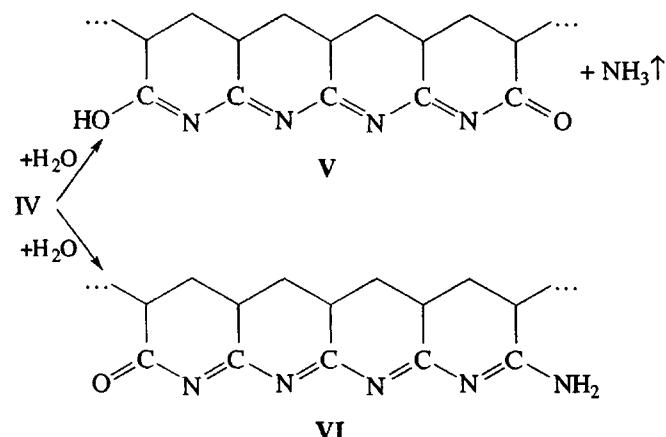
Рис. 2. Спектры поглощения образца ПАН, обработанного по методике, описанной в тексте: а – ИК-спектр порошка в вазелиновом масле; б – УФ-спектр раствора в ДМСО.

нашей системе можно приписать колебанию связей C=O в составе структур типа III. Таким образом, можно утверждать, что по крайней мере один из видов циклических структур, образующихся на начальной стадии, имеет в своем составе группу C=O, и именно этим структурам (типа III) соответствует полоса 300 нм в УФ-спектре.

Изменения, происходящие в спектрах спустя 2 мин после начала реакции (рис. 1а), позволяют предположить, что все структуры, поглощающие в области 300–400 нм, образованы из структур типа I. При pH 9 превращения происходят весьма медленно через стадию образования протонированных структур IV [2, 4]

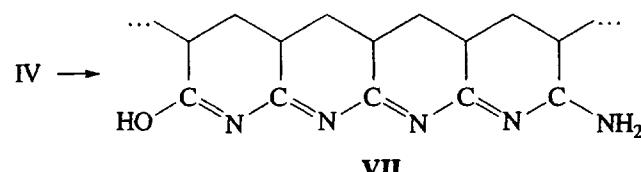


которые неустойчивы и в свою очередь способны к дальнейшим превращениям. Переход I → IV резко ускоряется при подкислении среды. Если в момент, когда в растворе присутствует максимальная концентрация структур I (через 4 мин после начала реакции), изменить pH до 6.5, происходит практически мгновенное протонирование структуры I. В спектре при этом (рис. 1б) полоса 400 нм исчезает и появляется интенсивная полоса 312 нм, которую можно отнести, по-видимому, к поглощению структур типа IV. При pH 6.5 они достаточно устойчивы, хотя со временем возможно их взаимодействие с водой, приводящее к образованию структур



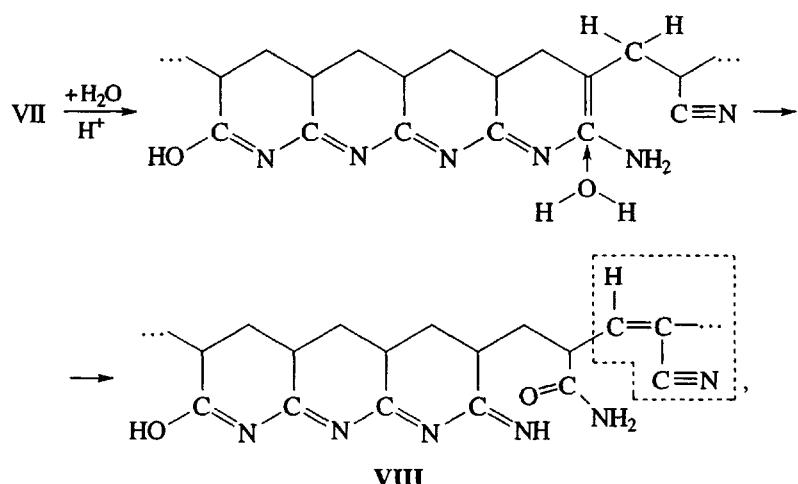
Поскольку электронное строение указанных структур мало чем отличается от электронного строения структуры IV, их УФ-спектры практически одинаковы. Если теперь pH рассматриваемого раствора снова довести до исходного значения (pH 9), то в спектре (рис. 1б, кривая 2) опять появляется интенсивная полоса 400 нм, что свидетельствует об обратном переходе структуры IV в структуру I. Оставшееся при этом в области 310 нм незначительное поглощение, может быть обусловлено успевшими образоваться из структуры IV формами V и VI, которые уже не реагируют на дощелачивание раствора.

Следует отметить, что в щелочной среде, как утверждалось еще в работах [12, 13], структуры типа IV способны к тautомерным превращениям с участием α-водорода



Поглощение этих структур можно выявить, изменяя pH раствора от 6.5, при котором циклические структуры находятся в форме IV, в щелочную сторону до pH 7.5–8. При этом в спектре (рис. 3) появляется полоса в области 345 нм, по-видимому, обусловленная поглощением структуры VII, поскольку появление на конце сопряженной последовательности C=N связи C=C, согласно работе [12], сдвигает полосу на 30–40 нм в длинноволновую сторону. Как можно заключить из спектра, в растворе при pH 7.5–8 существует равновесие между формами IV и VII. Дальнейшее увеличение pH среды приводит к образованию формы I.

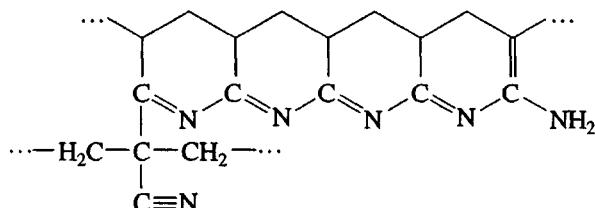
Нужно сказать, что именно с возникновением в ходе щелочного гидролиза ПАН структур типа VII авторы работ [12, 14] связывают устойчивое к действию кислот окрашивание растворов гидролизованного ПАН. Изучив воздействие слабых и сильных кислот на эти растворы, мы пришли к выводу, что указанные структуры на самом деле не устойчивы к действию кислоты [10]. На наш взгляд, вероятными могут быть следующие превращения:



приводящие к возникновению более коротких, чем IV, структур VIII и появлению участков, содержащих связь $C=C$, сопряженную с группой CN. В пользу такого предположения свидетельствует появление сателлита $\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$ у полосы ν_{CN} в ИК-спектре образца, описанного выше (рис. 2а), который соответствует [11] поглощению связи CN, сопряженной со связью $C=C$.

На рис. 3 показаны изменения в спектрах, иллюстрирующие превращения структур типа VII при подкислении среды. Видно, что при pH 5 со временем происходит уменьшение интенсивности полосы 345 нм и одновременное появление поглощения в области 285–290 нм. Такой сдвиг в коротковолновую сторону может свидетельствовать об уменьшении эффективной длины сопряжения на один цикл. Изменение pH раствора в щелочную сторону приводит к таутомерному превращению структуры VIII в структуру, подобную VII, но короче на один цикл. Спектральным проявлением этого процесса является исчезновение полосы 285 нм и появление полосы 335 нм.

Говоря о структурах типа VII, нельзя не упомянуть о том, что при реализации основного механизма циклообразования в случае прохождения его по типу "растущей сетки" возможно образование циклических последовательностей типа IX, участвующих в спивке, т.е. возникновение структур



Возможно, что структуры IX, которые, по-видимому, достаточно устойчивы к действию кислоты и щелочи, как раз и обуславливают наличие остаточной окраски в растворах ПАН. Полоса

поглощения таких структур должна быть несколько смешена в длинноволновую сторону по сравнению с полосой поглощения структуры VII, поскольку закрепление структуры с одного конца "уплощает" систему сопряженных связей CN. Следует отметить также, что образование таких фрагментов происходит после завершения процесса компактизации клубка при достаточно большой концентрации щелочи и избытке воды в растворе (рис. 4). При изменении pH раствора до 6, когда становится невозможным существование формы I, в спектре в длинноволновой области остается полоса 350–360 нм, на которую не оказывает влияния дальнейшее уменьшение pH среды вплоть до pH 2. По всей видимости, эта полоса обусловлена поглощением структур типа IX.

Таким образом, мы рассмотрели практически все возможные циклические структуры, образующиеся в процессе щелочного гидролиза разбавленных

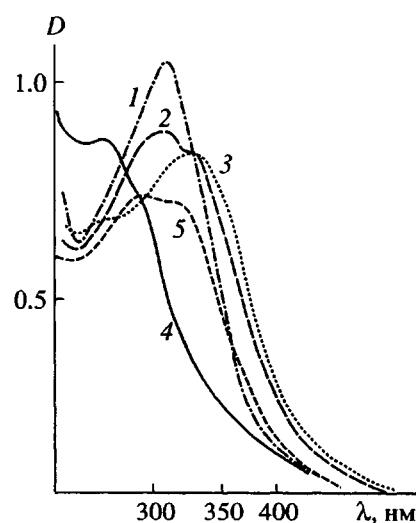


Рис. 3. УФ-спектры модифицированного щелочью ПАН в растворе в ДМСО при последовательном изменении pH раствора: 6 (1), 7.5–8 (2), 5 (3) и 8 (5); кривая 4 – раствор 3, выдержаный 48 ч.

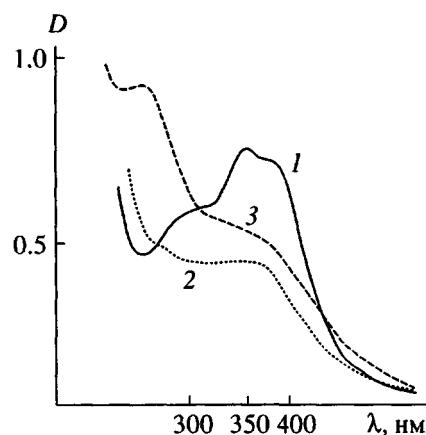
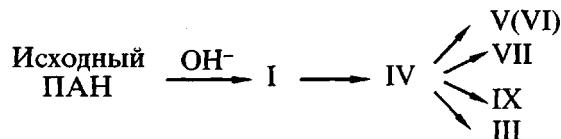


Рис. 4. УФ-спектры раствора ПАН в ДМСО после добавления NaOH и H₂O в соотношениях 1 : 5 (NaOH : акрилонитрил) и 10 : 1 (H₂O : акрилонитрил), pH 9 (1), 6 (2) и 2 (3).

растворов ПАН, как промежуточные, так и конечные. Эти структуры и соответствующие им полосы поглощения приведены ниже.

Структура I IX VII IV V VI III
 λ , нм 400–410 350–360 340–345 312 310 300

Как следует из изложенного выше, структуры I и IV являются промежуточными. Используя применяемые в статье обозначения, можно представить схему превращения циклов в процессе щелочного гидролиза макромолекул ПАН в растворе следующим образом:



Необходимо отметить также то, что описанные выше жесткие зациклизованные участки в компактном клубке разделены более гибкими фрагментами полимерной цепи.

Последние могут иметь в своем составе амидные, карбоксилационные и CN-группы, непрореагировавшие в ходе реакции и способные к дальнейшим модификациям под действием щелочи.

Поэтому представляет интерес, в соответствии с предварительными замечаниями, провести по возможности детальный мониторинг кинетики их превращений.

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 Polymérica. 1989. B. 40. № 10. S. 639.
3. Румынская И.Г., Романова Е.П., Агранова С.А., Полоцкая Г.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 195.
4. Румынская И.Г., Агранова С.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 122.
5. Rumynskaya I.G., Agranova S.A., Romanova E.P. // 10th Eur. Symp. on Polym. Spectroscopy. St. Petersburg, 1992. P. A23.
6. Marshall H.P., Borgardt F.G., Noble P., Bhacca N.S. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 2. P. 499.
7. Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 5. С. 731.
8. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
9. Френкель С.Я., Цыгельный И.М., Колупаев Б.С. Молекулярная кибернетика. Львов: Сvit, 1990.
10. Румынская И.Г., Романова Е.П., Папцова И.И. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 4. С. 630.
11. Романова Е.П., Румынская И.Г., Сыркина М.Л., Фирсов Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 45.
12. Batty N.S., Guthrie J. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. № 1. S. 71.
13. Kirby J.R., Brandrup J., Peebles L.H. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 1. 1. P. 53.
14. Takata T., Hiroi I., Taniyama M. // J. Polym. Sci. A. 1964. № 2. P. 1567.

Kinetics of Structural Transformations in Poly(acrylonitrile) Macromolecules During Transition to the Compact State

I. G. Rumynskaya*, S. A. Agranova**, E. P. Romanova*, and S. Ya. Frenkel**

* St. Petersburg State University of Technology and Design,
Bol'shaya Morskaya 18, St. Petersburg, 191186 Russia

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

Intermediate and final cyclic structures, formed during the reaction of alkaline hydrolysis of poly(acrylonitrile) macromolecules in dilute solutions, were identified by methods of optical spectroscopy. The possibility to use these techniques is based on retardation of the kinetics of elementary reactions within a compacted polymer coil under the action of alkali. Variation of the electrochemical parameters of solutions allowed the absorption bands of intermediate structures in the spectra to be resolved. A scheme of structural transformations in heterocycles is given.