

УДК 541(49+64):546.33

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧЬЮ

© 1999 г. И. Г. Румынская\*, С. А. Агранова\*\*, А. В. Новоселова\*\*,  
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 07.07.98 г.  
Принята в печать 13.10.98 г.

Методами оптической спектроскопии изучено строение модифицированных щелочью макромолекул ПАН. Исследована конечная стадия этой реакции, когда образовавшаяся структура стабильна по отношению к добавлению новых порций реагента. В качестве модельного полимера использован мультиблок-сополимер акрилонитрила, содержащий до 60% зациклизованных групп CN. Показано, что циклические структуры в составе компактизованных макромолекул ПАН ассоциированы в довольно прочные комплексы. Предложена структурная модель такого комплекса.

Как было установлено ранее [1–3], образующиеся в ходе щелочного гидролиза компактизованные макромолекулы ПАН содержат наряду с циклическими структурами более гибкие фрагменты полимерной цепи. В составе этих фрагментов кроме амидных и карбоксилат-ионных групп имеются также непрореагировавшие в ходе реакции группы CN, которые могут участвовать в дальнейшей модификации клубка под действием щелочи.

С точки зрения кинетики макромолекулярных реакций представляет интерес изучение дальнейшего взаимодействия компактизованного клубка со щелочью. Одним из необходимых этапов такого исследования является получение и исследование структуры клубка, которая уже больше не изменяется при добавлении новых порций щелочи.

Для вовлечения в реакцию всех групп CN, способных реагировать со щелочью, в разбавленный раствор ПАН в ДМСО добавляли NaOH, раствор выдерживали в течение 6 ч в соответствии с работой [1], затем раствор нейтрализовывали соляной кислотой, после чего операцию повторяли. Одновременно регистрировали УФ-спектры растворов. Прекращение изменения УФ-спектров указывало на то, что новые группы CN перестают вступать в реакцию циклизации.

На рис. 1 представлены спектры образца, обработанного таким образом. При переходе от pH 2 (кривая 3) к pH 10 (кривая 2) и обратно спектральная картина полностью обратима, что может свидетельствовать не только об окончании реакции циклообразования под действием щелочи за счет вовлечения новых групп CN, но и о наличии в составе полимерного клубка циклических структур, которые обратимым образом изменяются в зависимости от pH среды. Изучение структуры такого клубка в разбавленном растворе вследствие его многокомпонентности представляет весьма сложную проблему, равно как и выделение полимера из раствора. Поэтому представлялось естественным обратиться к поиску и изучению модельных полимеров.

В качестве наиболее подходящей модели был выбран полимер ПАН, полученный по методике [4] и представляющий собой так называемый мультиблок-сополимер акрилонитрила, состоящий из зациклизованных участков и участков, содержащих немодифицированные группы CN. Полимер получали полимеризацией акрилонитрила под влиянием металлалкоксидных соединений при низких температурах ( $-30\ldots -60^{\circ}\text{C}$ ). Последующий процесс циклизации по группам CN осуществляли при комнатной температуре в присутствии дополнительного количества инициатора.

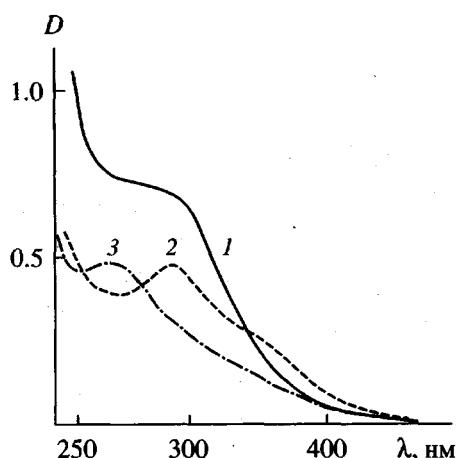


Рис. 1. УФ-спектры 0.1%-ного раствора ПАН в ДМСО после многократных добавлений кислоты и щелочи pH 6 (1), 10 (2) и 2 (3).

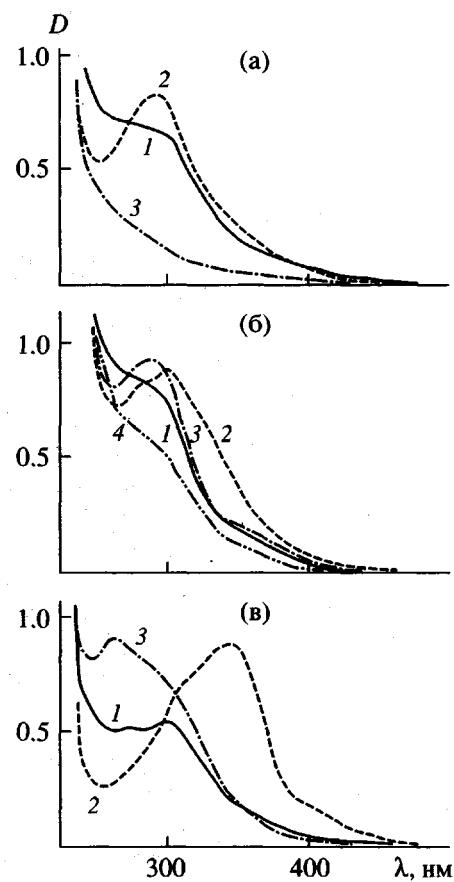


Рис. 2. УФ-спектры 0.1%-ных растворов циклического ПАН при варьировании pH в различных средах. а – 10%-ный раствор NaCNS в воде, pH 5 (1), 10 (2) и 2 (3); б – 51%-ный раствор NaCNS в воде, pH 5 (1), 10 (2, 3) и 2 (4) (2 – сразу и 3 – через 30 мин после добавления щелочи); в – ДМСО, pH 6–8 (1), 10 (2) и 2 (3).

Для прекращения этой реакции использовали кислоту. Полимер выделяли осаждением в воду.

Сопоставляя результаты исследования описанного выше компактизованного клубка, остающегося неизменным при добавлении новых порций щелочи, и данных работы [4], где около 60% групп CN изученного полимера принимает участие в образовании циклических последовательностей, было обнаружено их подобие. Из оставшихся 40% какая-то часть в соответствии с известной реакцией взаимодействия нитрилов с металлокомплексами [5] превращается в группы C=O, а остальные группы CN остаются без изменений. Авторами работы [4] было также отмечено чрезвычайно низкое значение характеристической вязкости растворов  $[\eta]$ , которое объяснялось компактизацией макромолекул, возможно, связанной с образованием солеподобных комплексов, детальное строение которых не обсуждалось.

С целью выяснения структуры комплексов нами были изучены ИК- и УФ-спектры этого полимера в различных растворителях: в ДМСО и в 51%- и 10%-ных растворах роданистого натрия в воде при варьировании pH этих растворов путем добавления HCl и NaOH.

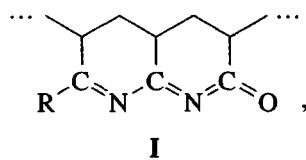
Из рис. 2 видно, что существенные изменения УФ-спектров происходят при  $\text{pH} < 4$  и  $\text{pH} > 9$ . В диапазоне pH 4–9 спектральная картина во всех указанных растворителях остается неизменной и практически идентичной. При  $\text{pH} > 9$  во всех растворителях происходит резкое уменьшение коротковолнового поглощения и появление длинноволнового, интенсивность которого увеличивается при переходе от 10% NaCNS к 51% NaCNS и ДМСО.

Как было показано в работах [3, 6], в 51%-ном растворе NaCNS и в ДМСО, которые являются хорошими растворителями для полинитрилов, при добавлении в раствор щелочи гидролиз проходит через стадии образования циклических последовательностей. Причем в 51%-ном растворе NaCNS из-за блокирования  $\alpha$ -водорода циклы неустойчивы и, образовавшись, разрушаются. В ДМСО реакция проходит через различные стадии превращения циклических структур, часть которых в дальнейшем стабилизируется.

10%-ный раствор NaCNS является плохим растворителем для полимера, группы CN которого находятся в этом случае в ассоцииированном состоянии. При достаточно большой концентрации щелочи взаимодействие ее с группами CN происходит без образования циклов по механизму, характерному для низкомолекулярных нитрилов.

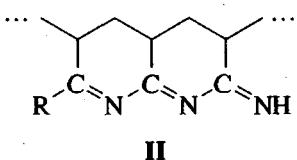
Поглощение в области 200–400 нм в растворах ПАН при добавлении щелочи обусловлено наличием циклических последовательностей с различной эффективной длиной сопряжения [1]. Увеличение цепи сопряжения приводит к сдвигу полос поглощения в длинноволновую часть спектра. Исходя из этого, поглощение в области ~280 нм (рис. 2) при pH от 4 до 9 может быть обусловлено циклическими последовательностями, содержащими подряд не более двух циклов [7]. Следует отметить, что наблюдаемая полоса является сложной и состоит как минимум из двух перекрывающихся полос с максимумами 270 и 295 нм. Полоса с максимумом 295 нм присутствует в спектре при всех значениях pH > 4, в то время как полоса 270 нм полностью исчезает при pH > 9. При pH < 4 интенсивность обеих полос сильно уменьшается, и одновременно появляется поглощение в области 260–270 нм.

Согласно работам [4, 8], в составе исследуемого образца содержатся как циклические фрагменты типа

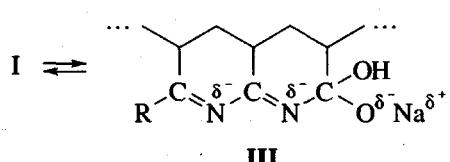


так и зарегистрированные по ИК-спектрам поглощения иминогруппы.

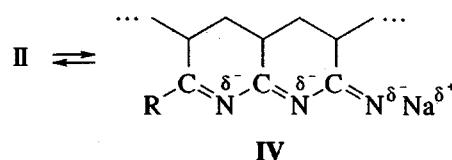
Результаты наших исследований [1–3] показывают, что иминогруппы входят в состав циклических структур следующего строения:



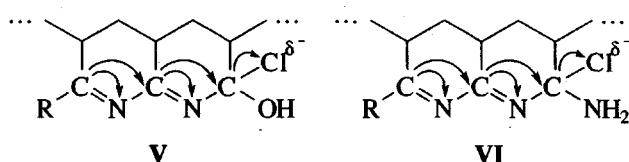
Как следует из работ [3, 9], при  $\text{pH} > 4.6$  структуры I находятся в равновесии со структурами



Структуры типа II в интервале pH от 4 до 9 существуют в нейтральной форме, и только при pH > 9 наблюдается их превращение в форму



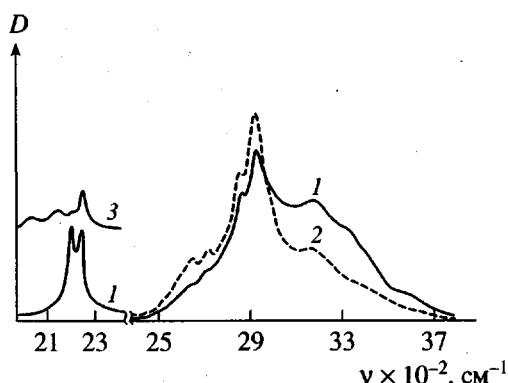
При pH < 4 формы I и II существуют в виде



Из сказанного следует, что полоса 270 нм соответствует поглощению, связанному со структурами II, а полоса 295 нм – со структурами I. Наблюдаемые при варьировании pH раствора изменения в спектре объясняются перезарядкой данных структур и переходом их в формы III, IV, V, VI так, как это было доказано в работе [3] для структур, образующихся в гидролизованном ПАН. Тогда поглощение в области 260–270 нм при pH ~ 3 соответствует структурам V и VI, электронное строение которых не сильно отличается; поглощение в области 300 нм обусловлено формой IV.

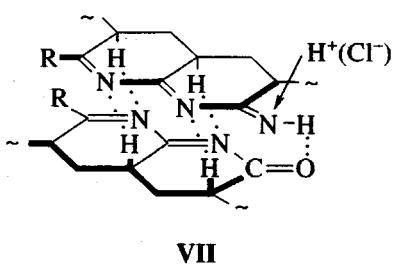
Как уже упоминалось, во всех растворителях может также происходить гидролиз незациклизованных звеньев, т.е. свободных групп CN. В этом случае в спектре в области 300–400 нм должны наблюдаться изменения, подобные тем, которые были зарегистрированы в спектрах растворов ПАН при добавлении щелочи [3]. Ярче всего это проявляется в ДМСО. Полоса с максимумом 340 нм соответствует поглощению структур типа IV, но с большей эффективной длиной сопряжения ( $n = 3$ ). Кинетические изменения, происходящие в этой области спектра в растворах в ДМСО и 51%-ном растворе NaCNS, полностью соответствуют изученной ранее реакции щелочного гидролиза ПАН в этих растворителях.

В процессе обрыва реакции циклизации и выделения полимера в реакционную смесь добавляли кислоту и воду [4]. При этом в составе макромолекул существуют одновременно два вида циклических структур I и II, которые разделены по цепи "гибкими" фрагментами. Эти структуры



**Рис. 3.** ИК-спектры циклического ПАН: 1 — тонкий слой на тефлоновой подложке; 2 — слой, обработанный HCl; 3 — слой, обработанный уксусной кислотой.

могут вступать в донорно-акцепторное взаимодействие, образуя довольно прочный комплекс, строение которого может быть следующим:



VII

Наличие в макромолекуле гибких участков позволяет образовавшимся комплексам ассоциироваться в более сложные структуры. Благодаря такому самоупорядочению происходит компактизация макромолекулы, и растворы полимера характеризуются чрезвычайно низким значением  $[\eta]$  [4] и высокой степенью микроанизотропии, увеличивающейся во времени [10].

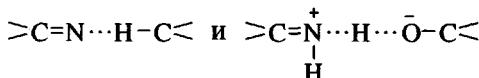
Следует отметить, что образование комплекса не слишком сильно изменяет электронную структуру циклических участков. Поэтому длина волн полос поглощения структур I и II и комплекса между ними должна мало отличаться, а контур полосы комплекса должен представлять собой сумму контуров образующих его структур.

Увеличение pH раствора выше 9 и уменьшение ниже 4 разрушает водородную связь  $=\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}-$  в комплексе, при этом меняется величина зарядов на атомах азота, входящих в систему сопряжения циклов. Электронная структура циклических фрагментов существенно изменяется, однако остаются водородные связи между атомами азота в гетероциклах и атомами водорода в  $\alpha$ -положении.

Возможно, что энергия водородной связи уменьшается.

Подтверждение высказанных предположений о строении комплекса было получено из анализа ИК-спектров полимера. Известно [4], что в ИК-спектре данного образца в области 2100–2300 см<sup>-1</sup> регистрируются две полосы: 2240 см<sup>-1</sup>, соответствующая колебаниям групп CN, и 2190 см<sup>-1</sup>, точного отнесения которой в литературе не существует, но ее появление однозначно связывают с циклизацией ПАН.

На рис. 3 представлены ИК-спектры полимера, высаженного в виде тонкого слоя на тефлоновую подложку (кривая 1); слоя, обработанного 0.1 N раствором HCl и высущенного при 40°C под вакуумом (кривая 2); слоя, обработанного 0.1 N раствором уксусной кислоты (кривая 3). Видно, что в обработанных кислотой образцах интенсивность полосы 2190 см<sup>-1</sup> убывает практически до нуля и появляется ряд полос в области 2200–1800 см<sup>-1</sup>. Такое поведение полосы 2190 см<sup>-1</sup> можно объяснить, если предположить, что она является полосой структурных фрагментов комплекса, участвующих в водородной связи



На структуры, близкие к солевой форме, указывает и наличие в спектре (рис. 3, кривая 1) набора малоинтенсивных полос 2560, 2660, 2710–2720 см<sup>-1</sup>. Эти полосы характерны для колебаний  $\nu(-\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{H})$  и  $\nu(\text{NH}^+)$  в солях третичных аминов, в том числе и в ионных парах, связанных H-связью типа  $-\text{NH}^+\cdots\text{O}^-$  [11]. Сильной водородной связью объясняется и широкая интенсивная полоса в области 3100–3600 см<sup>-1</sup>.

Полное разделение зарядов и перестройка электронной структуры происходит при обработке полимера кислотой. Изменения в области 2200 см<sup>-1</sup> удалось про наблюдать, регистрируя спектр образца в виде суспензии в 0.1 N растворе уксусной кислоты. В этих условиях исчезновение полосы 2190 см<sup>-1</sup> свидетельствует об исчезновении комплекса. При этом появившиеся в области 2200–1800 см<sup>-1</sup> полосы принадлежат ониевому иону  $-\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3^+$  [12]. Описанная группа малоинтенсивных полос 2500–2750 см<sup>-1</sup> отчетливо разделяется и становится значительно интенсивнее в спектрах образца, обработанного 0.1 N раствором HCl.

Таким образом, из проведенных исследований данного модельного полимера следует, что циклические структуры, входящие в состав его компактизованных макромолекул, ассоциированы в довольно прочный комплекс, существующий в широком диапазоне рН. Каждая из структур, образующих комплекс состоит, по-видимому, не более чем из двух циклов. В концентрированных растворах комплексы в свою очередь способны к ассоциации, образуя лестничные структуры, подобные возникающим при стэкинге нуклеотидных оснований [13]. В УФ-спектре это проявляется в возрастании со временем интенсивности полосы поглощения комплекса [10].

Возвращаясь к поставленной в начале статьи задаче, можно утверждать, что стабильные, не изменяющиеся при дальнейшем добавлении в раствор щелочи, макромолекулы модифицированного ПАН имеют в своем составе кроме амидных и карбоксилат-ионных групп также ассоциированные в комплексы циклические структуры. Именно образование таких комплексов наряду со сшивками [2, 3] является причиной, по которой невозможно со 100%-ной конверсией провести гидролиз ПАН до карбоксилат-ионных групп.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Romanova E.P., Rumynskaya I.G., Agranova S.A., Frenkel S.Ya.* // *Acta Polymerica*. 1989. V. 40. № 10. S. 639.
- Rumynskaya I.G., Agranova S.A., Romanova E.P.* // *X Eur. Symp. on Polym. Spectroscopy*. St. Petersburg, 1992. P. A23.
- Rумынская И.Г., Агранова С.А., Романова Е.П., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1382.
- Новоселова А.В., Згонник В.Н., Спирина Т.Н., Любимова Г.В., Орлова Г.А., Шулагина Н.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 5. С. 510.
- Кочетков К.А., Талалаева Т.В.* // Синтетические методы в области металлоорганических соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. Вып. 1. Ч. 1-5. С. 140.
- Романова Е.П., Румынская И.Г., Агранова С.А., Френкель С.Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 615.
- Balard H., Heybeck I.* // *Bull. Soc. Chim. France*. 1977. № 11/12. P. 1147.
- Клименко И.Б., Платонова Н.В., Новоселова А.В., Майбуров С.П., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 969.
- Румынская И.Г., Романова Е.П., Папкова И.И.* // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 4. С. 630.
- Силинская И.Г., Спирина Т.Н., Новоселова А.В., Каллистов О.В., Сидорович А.В., Сазанов Ю.Н., Згонник В.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1617.
- Molecular Interactions / Ed. by Ratajczak H., Orville-Thomas W. New York; Brisbane; Toronto: Wiley, 1981.
- Gordon A., Ford R. The Chemist. Companion. New York: Wiley, 1972. P. 210.
- Cantor C.R., Schimmel P.R. Biophysical Chemistry. San Francisco: W.H. Freeman and Co, 1980. V. 1/2.

#### Complex Formation in Alkali-Modified Polyacrylonitrile Macromolecules

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

\*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

**Abstract**—The structure of PAN macromolecules modified with alkali was investigated by the optical spectroscopy methods. The final stage of this reaction was studied when the formed structure was stable with respect to the addition of new portions of the reagent. A multiblock copolymer of acrylonitrile containing up to 60% of cyclized CN groups was employed as a model polymer. It was shown that the cyclic structures incorporated into the compactized PAN macromolecules are associated into rather strong complexes. The structural model of such complex was proposed.