

УДК 541.64:542.938

АВТОИНГИБИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 2000 г. И. Г. Румынская*, С. А. Агранова**, Е. П. Романова*, С. Я. Френкель**

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

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

Поступила в редакцию 27.10.1999 г.

Принята в печать 07.02.2000 г.

Обнаружена ярко выраженная немонотонная зависимость скорости гидролиза полиакрилонитрила от концентрации щелочи в растворе. Механизм наблюдаемого ингибиования реакции связан с конкуренцией процессов последовательного омыления нитрильных групп полимера и образования сравнительно стабильных сшивок.

При изучении взаимодействия макромолекул ПАН со щелочью в разбавленных растворах на-ми была обнаружена ярко выраженная немонотонная зависимость скорости наблюдаемой реакции от концентрации щелочи в растворе. В частности, в работе [1] показано, что первоначальное добавление щелочи в отношении к числу звеньев акрилонитрила меньшем, чем 0.01, резко замедляет процесс гидролиза при повторной щелочной обработке раствора. Аналогичные результаты были получены при обработке щелочью образцов пленок, порошков и волокон ПАН. С другой стороны, известно, что при получении ионообменных волокон на основе ПАН [2] возникают сложности, связанные с невозможностью модификации ПАН-волокон низкоконцентрированными щелочными растворами. Использование концентрированных растворов ведет к значительному ухудшению физико-механических и эксплуатационных свойств изготавляемых сорбентов.

Полученные к настоящему времени данные [3, 4] о строении промежуточных и конечных химических структур, возникающих в ходе многостадийной реакции гидролиза, и о структуре компактизированной под действием щелочи макромолекулы в целом позволяют детально разобраться в механизме ингибиования указанного процесса.

Объектом исследования служил ПАН, полученный по методике [5]. В качестве растворителя использовали ДМСО. Концентрация растворов 0.1% была выбрана в соответствии с критерием

Дебая. Вязкость растворов измеряли в вискозиметре типа Уббелоде при 25°C. Набор образцов ПАН, обработанных разным количеством щелочи, получали следующим образом. К растворам ПАН в ДМСО добавляли водный раствор щелочи, выдерживали 2 ч, затем полимер осаждали в серный эфир и сушили до постоянной массы в вакууме при комнатной температуре. УФ-спектры растворов регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40". Щелочь в соотношении к количеству звеньев АН от 0.005 до 1 добавляли в спектроскопическую кювету, быстро перемешивали и записывали кинетику изменения спектров.

Известно, что вызванные действием щелочи химические превращения затрагивают электронную структуру звеньев полимера. При этом наблюдалася в УФ-спектрах группа полос обусловлена поглощением гетероциклических последовательностей с различной эффективной длиной сопряжения [1, 3]. Из рис. 1 видно, что добавление щелочи в соотношении NaOH : АН = 1 : 10 (моль/осново-моль) в раствор ПАН, предварительно обработанный значительно менее концентрированным раствором щелочи, и в исходный раствор приводит к существенно различным результатам. При добавлении в исходный раствор полимера щелочи в соотношении 1 : 10 в спектре в первые минуты реакции появляется незначительное поглощение в области 300 нм и затем – чрезвычайно интенсивная полоса 370 нм, которая соответствует поглощению гетероциклического аниона с делокализованным

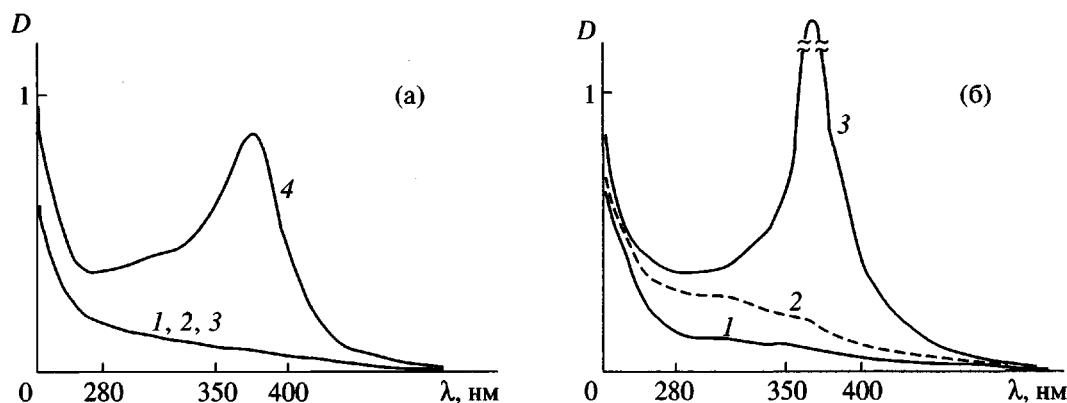


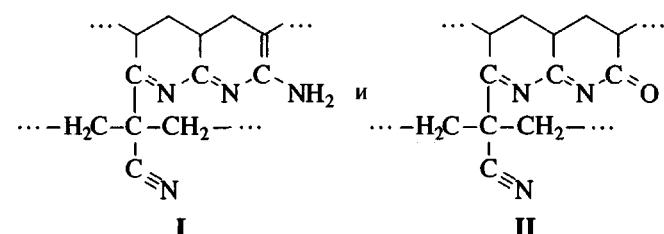
Рис. 1. УФ-спектры 0.1%-ных растворов ПАН в ДМСО после добавления щелочи в предварительно обработанный щелочью в соотношении 1 : 100 (а) и в исходный (б) растворы: а: 1 – исходный раствор; 2–4 – после последовательных добавлений щелочи в соотношении 1 : 100 (2), 1 : 10 (3) и 1 : 1 (4); б: 1 – исходный раствор; 2, 3 – через 2 (2) и 3 мин (3) после добавления щелочи в соотношении 1 : 10.

отрицательным зарядом [3, 4]. Если в раствор полимера предварительно была добавлена щелочь в соотношении $\text{NaOH} : \text{AH} = 1 : 100$, то добавление ее более концентрированного раствора не вызывает видимых изменений в спектре (рис. 1а, кривые 1–3). Появление заметного поглощения в диапазоне 300–400 нм регистрируется только при доведении соотношения $\text{NaOH} : \text{AH}$ в этом растворе до 1 : 1.

Сравнительное исследование характеристической вязкости обработанных щелочью образцов ПАН при различном соотношении $\text{NaOH} : \text{AH}$ показало, что полимерный статистический клубок несколько уплотняется (компактизуется) даже при малых значениях этого соотношения. Результаты исследований представлены в таблице.

Величины $[\eta]$, полученные для образцов ПАН, переосажденных после обработки щелочью, и измеренные в присутствии щелочи в растворе (без переосаждения) имеют одинаковое значение. Следовательно, взаимодействие щелочи с ПАН способствует возникновению новой структуры макромолекул, которая сохраняется при переосаждении. Структура компактизованного клубка, существующего в растворе при соотношении $\text{NaOH} : \text{AH} > 0.01$, была подробно обсуждена нами в работах [1, 3]. Было также установлено, что на начальных стадиях гидролиза имеет место конкуренция между двумя возможными механизмами образования гетероциклических последовательностей. Первый механизм (основной) преобладает в условиях достаточно большого количества щелочи в растворе и приводит к возникновению изученных ранее циклических ионных структур [3, 4]. Второй связан с образованием при участии α -водоро-

да разветвлений с примыкающими к ним короткими циклическими последовательностями [3]:



Зависимость характеристической вязкости растворов ПАН от мольного соотношения $\text{NaOH} : \text{AH}$ в процессе модификации

$M_w \times 10^{-5}$	$[\eta]_{\text{иск}}$, дл/г	$\text{NaOH} : \text{AH}$, моль/осново-моль	$[\eta]_{\text{NaOH}}$, дл/г
0.9	2.81	0	
		0.01	2.60
		0.10	1.0
		1.0	0.2
4.0	4.48	0	
		0.01	4.30
		0.10	0.60
		1.0	0.10
3.0	5.20	0	
		0.01	4.61
		0.10	0.72
		1.0	0.12

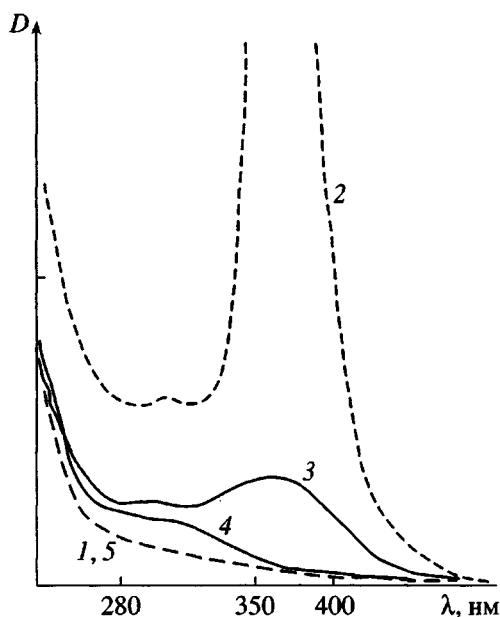
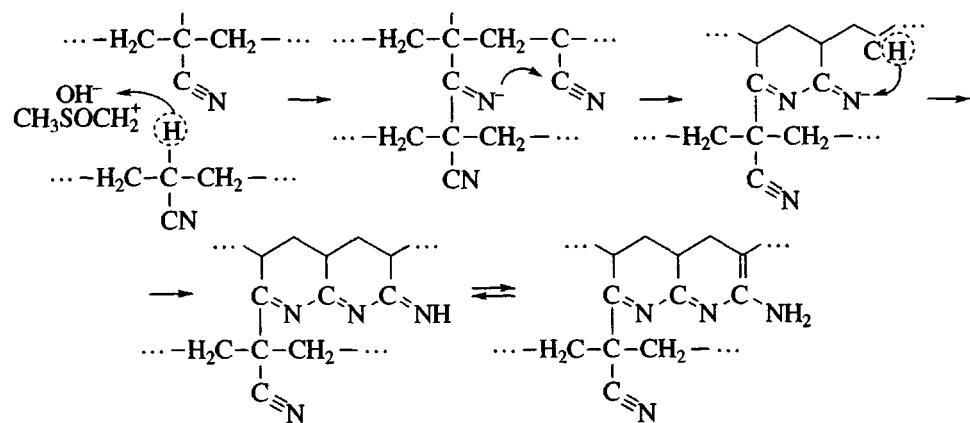


Рис. 2. УФ-спектры 0.1%-ных растворов ПАН до (1) и после добавления щелочи в соотношении 1 : 5 (2), 1 : 10 (3), 1 : 20 (4) и 1 : 100 (5).

Поглощение коротких незаряженных циклов регистрируется уже в первые минуты реакции, когда в спектре еще нет полос поглощения ионных структур (рис. 1б, кривая 2). Это свидетельствует о сравнительно более легком инициировании циклообразования по второму механизму. Позже слабо интенсивные полосы в коротковолновой области маскируются интенсивным поглощением ионных форм, возникающих по основному механизму. Как видно из рис. 2, при последова-

тельном уменьшении соотношения $\text{NaOH} : \text{АН}$ можно практически полностью убрать поглощение в длинноволновой области спектра, т.е. сильно затруднить реализацию первого механизма циклизации. При этом также уменьшается концентрация коротких циклических последовательностей. Экстраполируя полученные результаты к соотношению $\text{NaOH} : \text{АН} = 1 : 100$, можно предположить, что в состав нескольких уплотненного клубка в данном случае входят короткие циклические последовательности, примыкающие к разветвляющим узлам. Однако малая концентрация узлов и подобие химического строения "линейным" участкам макромолекул затрудняют их обнаружение. В связи с этим представляется естественным обсудить экспериментальные факты, которые можно было бы истолковать как проявление процесса разветвления в клубках на ранних стадиях реакции.

Образование разветвления при третичном атоме углерода было отмечено в структуре термообработанного ПАН [6, 7]. В случае щелочного гидролиза данный процесс, по-видимому, наиболее вероятен на начальных стадиях реакции, проводимой в ДМСО. Это связано с возрастанием подвижности α -водорода в присутствии ионов гидроксила и, возможно, небольшого количества метилсульфинилкарбанионов, являющихся продуктами взаимодействия ДМСО со щелочью при больших концентрациях последней [8]. Переход α -водорода к этим ионам и взаимодействие третичного атома углерода с углеродом группы CN приводит к взаимодействию между участками цепи макромолекул и инициирует образование циклов по ионному механизму:

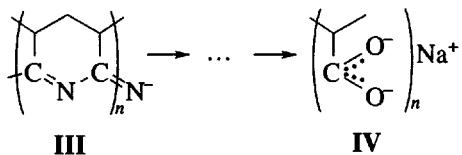


Обычно длина цепи циклизации зависит от многих факторов: локальной полярности среды, скорости ее перестройки, стерических факторов и так далее. Однако, если в растворе присутствует

очень малое количество щелочи, по-видимому, главным из них оказывается способность ДМСО значительно сдвигать равновесие в сторону енаминной формы [8]. В результате цепь циклизации,

возникающая в таких условиях, должна чрезвычайно быстро обрываться, ограничиваясь одним-двумя циклами. Образующееся при этом разветвление ("сшивка") является причиной компактизации макромолекул. Как следует из работ [5, 9, 10], в тех случаях, когда α -водорода нет в составе полимера (например, в полиметакрилонитриле) или нет условий, обеспечивающих его отрыв от третичного атома углерода (щелочной гидролиз ПАН в растворе роданида натрия или при взаимодействии с амилатом натрия в ДМСО), нет и компактизации клубка, даже при наличии условий для развития основного механизма циклизации.

Обсуждаемый механизм сшивания качественно согласуется с кинетическими закономерностями щелочной модификации ПАН-волокон. Как видно из рис. 3, обработка щелочными растворами низких концентраций или мягким щелочным агентом – карбонатом натрия (концентрация раствора 5 г/л) вообще не позволяет получить волокна с заметным содержанием карбоксилат-ионных групп. Это означает окончание реакции на одной из предшествующих стадий. Если бы на этой стадии образовывались циклические полисопряженные структуры III, обычные для последовательных превращений групп CN по основному механизму, то последующее увеличение концентрации щелочного агента в растворе привело бы к завершению реакции, т.е. появлению карбоксилат-ионных групп IV



Однако этого не происходит. Как видно из рис. 3 (кривые 2 и 4), волокна, предварительно обработанные слабо щелочными растворами, устойчивы по отношению к дальнейшей модификации щелочью. Увеличивая концентрацию щелочи при повторной обработке, можно довести процесс до полного разрушения волокнистой структуры, но содержание карбоксилат-ионных групп все равно будет на ~2 порядка ниже, чем при однократной модификации относительно концентрированными растворами. Следует отметить, что в ИК-спектрах гидролизованных ПАН-волокон уже на ранних стадиях процесса (когда еще не наблюдается появление сильного поглощения $\nu_{C=O}$ амидных групп) регистрируется поглощение ν_{NH} [11]. По-видимому, рассмотренные факты могут свидетельствовать о протекании в указанных условиях реакции щелочного гидролиза по второму механизму со сшиванием, вероятность которого возрастает в условиях ориентированного состоя-

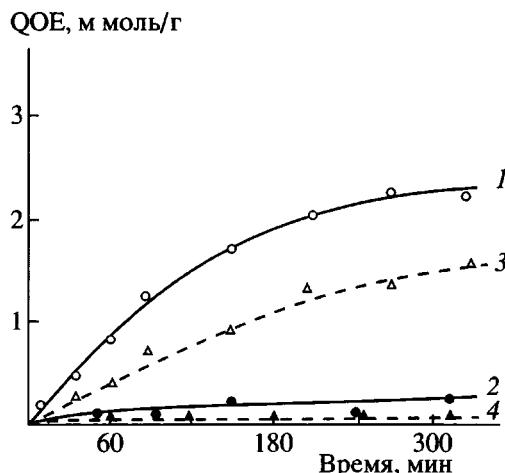


Рис. 3. Зависимость общей обменной емкости (ООЕ) для ПАН-волокон, модифицированных при 98°C растворами гидроксида (1, 2) и карбоната (3, 4) натрия с концентрацией 4 (1), 0.5 (2), 40 (3) и 5 г/л (4).

ния макромолекул в волокне. В этом случае на поверхности волокна образуется уплотненный слой, препятствующий как дальнейшей модификации поверхности, так и диффузии щелочного раствора внутрь.

Исходя из изложенного, "сшитый" в условиях малого количества щелочи в растворе клубок должен представлять собой практически немодифицированную полимерную цепь, отдельные участки которой соединены сшивками с примыкающими к ним одним или двумя циклами типа I или II. Следует отметить, что данные структуры довольно устойчивы в кислой и щелочной средах и не подвержены дальнейшим преобразованиям. Понятно, что рассматриваемая реакция "сшивания" идет в указанных условиях в основном по поверхности клубка, на которой в результате образуется пространственная сетка, затрудняющая диффузию новых порций щелочи к непрореагировавшим группам CN. Это создает эффект ингибирования реакции щелочного гидролиза щелочными растворами низких концентраций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Romanova E.P., Rumynskaya I.G., Agranova S.A., Frenkel S.Ya. // Acta Polymerica. 1989. B. 40. № 10. S. 639.
2. Папцова И.И., Емец Л.В., Иванова Г.В., Вольф Л.А. А.с. 735066 СССР. 1979.
3. Румынская И.Г., Агранова С.А., Романова Е.П., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1382.

4. Румынская И.Г., Романова Е.П., Папцова И.И. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 4. С. 630.
5. Румынская И.Г., Агранова С.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 122.
6. Кубасова М.А., Шишикина М.В., Зализная Р.Ф., Гейдерих М.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 6. С. 1324.
7. Кубасова М.А., Динь Суан Динь, Гейдерих М.А., Шишикина М.В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 162.
8. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991.
9. Rumynskaya I.G., Romanova E.P., Agranova S.A., Frenkel S.Ya. // Acta Polymerica. 1991. В. 42. № 6. С. 250.
10. Романова Е.П., Румынская И.Г., Агранова С.А., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 615.
11. Романова Е.П., Городецкая Н.А., Папцова И.И. // Хим. волокна. 1981. № 6. С. 43.

Autoinhibition of the Alkaline Hydrolysis of Poly(acrylonitrile)

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

*State University of Technology and Design,

Bol'shaya Morskaya ul. 18, St. Petersburg, 191186 Russia

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,

Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—It was demonstrated that the rate of hydrolysis of poly(acrylonitrile) shows a pronounced nonmonotonic dependence on the concentration of alkali in solution. A mechanism operative for the inhibition of the reaction under study is related to the occurrence of competitive sequential reactions, namely, saponification of the nitrile groups of the polymer and formation of rather stable crosslinks.