

УДК 663.534

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА С ЛИГНИНОМ

Ю.Н. Сазанов¹, Е.В. Ипатова², С.М. Крутов², Е.М. Куликова¹

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
г. Санкт-Петербург

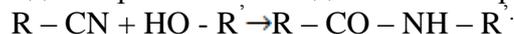
²Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет
им. С.М. Кирова

Предложена теоретическая модель и гипотетическая структура взаимодействия полиакрилонитрила и гидролизного лигнина в среде диметилсульфоксида на основе реакции Риттера. Проведенные физико-химические методы анализа подтвердили возможность протекания реакции по данному типу.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, гидролизный лигнин.

В ранних работах авторов [1–3] установлено образование композитного соединения при взаимодействии растворов полиакрилонитрила (ПАН) в диметилсульфоксиде (ДМСО) и бинарной смеси ДМСО – вода с микронизированным гидролизным лигнином (ГЛГ). Исходя из структуры ПАН и ГЛГ наиболее вероятными реакционноспособными группами, определяющими взаимодействие этих соединений, являются нитрильные группы полиакрилонитрила и гидроксильные группы гидролизного лигнина.

Известно [4], что при взаимодействии нитрилов со спиртами происходит образование амидов по схеме реакции Риттера



Для полиакрилонитрила количество нитрильных групп определяется степенью полимеризации, для ГЛГ гидроксильные группы могут находиться в качестве заместителей как в фенилоксидном кольце арилпропановой структурной единицы (АПСЕ), так и в пропановой цепочке. Активность гидроксильных групп связана со структурными особенностями ГЛГ, доступностью этих групп, а так же зависит от условий проведения реакции Риттера и определяется реакционной средой. Ранее [5] показано, что использование бинарной смеси растворителей способствует повышению растворимости ГЛГ за счет активации гидроксильных ОН-групп, количество которых может достигать величин порядка 50 на 100 АПСЕ.

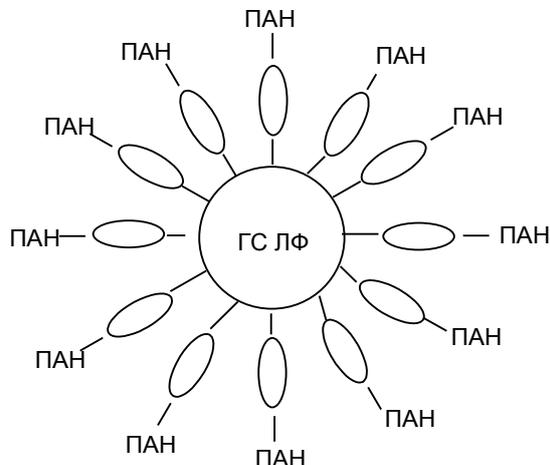
В структуре ПАН так же имеют место определённые стерические затруднения, связанные с молекулярно-массовым распределением, величина, которого может достигать 5-6 для образцов ПАН, синтезированных по радикальному методу полимеризации. Кроме того опреде-

протекания этой реакции. При этом следует учитывать размеры макромолекул обоих компонентов и их составных элементов для определения эффективных расстояний взаимодействия при сближении действующих функций. Основываясь на исследовании Веттегрена с сотрудниками [8], для макромолекул ПАН среднее расстояние между поверхностями цепей, представленных в виде параллельных цилиндров, равно около 1.5–2 нм при концентрации ПАН в ДМСО около 6%.

Если опираться на спиральную модель Розенбаума, то взаимодействие между нитрильной группой ПАН и гидроксильной группой АПСЕ может проходить под углом 120° к оси макромолекулы ПАН. В идеальном варианте это взаимодействие будет проходить либо по фенольной группе, либо по алифатическому гидроксилу пропановой цепи АПСЕ.

Но так как каждая АПСЕ индивидуальна и может содержать различное количество гидроксиллов различной активности, то макромолекула ПАН может «обрасти» неравномерной оболочкой из различных АПСЕ. В этой реакционной смеси, вероятно, не все нитрильные группы прореагируют. В результате получится некое хаотическое нагромождение АПСЕ вокруг стержня ПАН, если он в свою очередь не скрутится в клубок.

Вероятно, при обработке такого образования бинарной смесью при соответствующих условиях на периферии шитого ядра образуются АПСЕ, которые могут являться акцепторами макромолекул ПАН. Схему такого образования можно представить в следующем виде:



Гипотетическая структура взаимодействия лигниновых структур и полиакрилонитрила, где ГС ЛФ – гипотетическая структура лигниновых фрагментов, ПАН – полиакрилонитрил

Эту форму организации сополимера можно отнести к типу симметричных дендримеров, однако образование подобной структуры подразумевает наличие организующего инициатора, который позволил бы

равномерно распределить псевдозаместители у центрального ядра по симметричной схеме. Такое ориентирование гипотетически возможно при соединении АПСЕ с центральным ядром через пропановые звенья таким образом, чтобы гидроксильные группы фенильной части АПСЕ находились в *n*-положении к центральному ядру. Иное расположение гидроксильных групп приведет к хаотичному сцеплению АПСЕ между собой или с другими периферийными фрагментами центрального ядра ГЛГ. В результате образуется ещё более запутанный структурный клубок статистического пространственного сополимера.

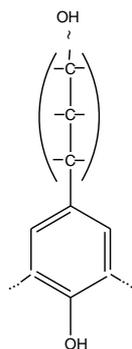
Возможно, приведенная схема не является единственно возможным описанием структуры композита ПАН – ГЛГ. Скорее всего, для данного случая классическая симметрия мало применима, так как согласно гипотезе А.П. Карманова [10] образование макромолекул лигнина, а следовательно, и его измененного аналога (ГЛГ) происходит в соответствии с закономерностями детерминированного хаоса.

Такое положение приводит к необходимости нейтрализации поляризационного действия ПАН, что возможно при использовании полярных растворителей, в качестве которых можно применять апротонные растворители, такие, как диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, а так же их бинарные смеси с водой. (Растворимость ПАН в апротонных растворителях является результатом нейтрализации сильного полярного взаимодействия между соседними нитрильными группами в цепи полимера. Таким образом разрушается внутримолекулярная дипольная «сшивка» поэтому ГЛГ проникает внутрь ПАН.)

Практика использования этих соединений уже опробована на образцах ГЛГ. По аналогии с этой практикой можно частично нейтрализовать внутримолекулярную ассоциацию нитрильных групп в ПАН путем введения в реакционную смесь ГЛГ – ПАН определенного количества ДМСО в смеси с водой, которая (т.е. бинарный растворитель) может разрывать водородные связи между нитрильными группами ПАН. Такое воздействие будет создавать благоприятные условия для прохождения реакции Риттера между нитрильными группами ПАН и гидроксилами АПСЕ. Кроме того, как показано ранее, бинарная смесь оказывает разрыхляющее воздействие на законденсированную структуру ГЛГ, в результате чего происходит пополнение реакционной смеси ПАН – ГЛГ мономерными и олигомерными продуктами гидролиза ГЛГ.

Простейшую структуру АПСЕ можно представить следующим

образом:



Исходя из расчётных формул упаковки макромолекул по А.А. Аскадскому [11], для приведённой структуры размеры по длине составляют 1.28 нм, из которых 0.59 нм приходится на феноксильный фрагмент, 0.69 нм на пропановую цепочку с гидроксильной группой. Диаметр АПСЕ по феноксильному фрагменту составляет 0.396 нм, по пропановой части 0.216 нм. При сопоставлении с размерами звена ПАН, диаметр которого равен 0.55 нм [8], а расстояние между поверхностями цепных молекул ПАН равно 1.6 нм, для реализации реакции взаимодействия между АПСЕ и ПАН не наблюдается пространственных затруднений.

В дополнение к вышеизложенным возможным представлениям о взаимодействии полиакрилонитрила и структурных фрагментов лигнина свидетельствуют и данные ИК-спектроскопических исследований исходных соединений и композитного материала, которые показали наличие полос поглощения в области 1620 см^{-1} , 1550 см^{-1} , характерных для амидных связей.

Кроме того, дополнительным подтверждением предлагаемой схемы взаимодействия ПАН и ГЛГ является обнаружение ацетамидов в продуктах пиролиза исследованного комплекса, методом ХМСС.

Таким образом, проведенные исследования показали, что взаимодействие между двумя высокомолекулярными соединениями полиакрилонитрила и гидролизного лигнина в основном базируется на протекании реакции Риттера с образованием привитого сополимера на базе структурных фрагментов гидролизного лигнина, содержащих гидроксильные группы.

Список литературы

1. Сазанов Ю.Н., Федорова Г.Н., Куликова Е.М., Костычева Д.М., Новосёлова А.В., Грибанов А.В. // Журн. прикл. хим. 2007. Т. 80, вып.4. С. 632–636.
2. Сазанов Ю.Н., Куликова Е.М., Федорова Г.Н., Попова Е.Н., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Мокеев М.В., Сумерский И.В., Новоселова А.В., Грибанов А.В. // Журн. прикл. хим. 2009. Т. 82, вып. 9. С.1493–1499.
3. Спирина Т.Н., Сапрыкина Н.Н., Андреева О.А., Куликова Е.М., Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Юдин В.Е. // Журн. прикл. хим. 2012. Т. 85, вып. 5. С.794–798.
4. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов М.: 1972, 252 с.
5. Сазанов Ю.Н., Крутов С.М., Грибанов А.В., Спирина Т.Н., Куликова Е.М., Фёдорова Г.Н., Попова Е.Н., Сумерский И.В., Елоховский В.Ю., Юдин В.Е. //Журн. прикл. хим. 2011. Т. 84, вып. 7. С. 1167–1174.
6. Зарубин М.Я., Крутов С.М. Основы органической химии лигнинов. СПб. 2010. 272 с.
7. Henrici-Olive G., Olive S. // Adv. Polymer Sci. 1979. V. 32, P. 125–152.

8. Веттегрень В.И., Кулик В.Б., Савицкий А.В., Фетисов О.И., Усов В.В. // Журн. Техн. физ. 2010. Т. 80, вып. 5. С. 151–153.
9. Rosenbaum S. // J. Appl. Polymer Sci. 1965. V. 9. P. 2071–2080.
10. Карманов А.П. Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург. 2004. 269 с.
11. Аскадский А.А. // Успехи химии. 1977. Т. 46, вып. 6. С. 1122–1155.

INTERACTION BETWEEN POLYACRYLONITRILE ANB HYDROLYSIS LIGNIN

Ju.N. Sazanov¹, E.M. Kulikova¹, S.M. Krutov², E.V. Ipatova²

¹ Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg

² Saint-Petersburg State Forest Technical University S.M. Kirov, St. Petersburg

The paper proposes theoretical model and hypothetical structure of interaction between polyacrylonitrile and hydrolysis lignin in dimethylsulfoxide solvent based on Ritter reaction model. Possibility of this reaction type was confirmed by physical and chemical analysis methods.

Keywords: *polyacrylonitrile, hydrolysis lignin.*

Об авторах:

САЗАНОВ Юрий Николаевич – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, e-mail: sazanov@hq.macro.ru

ИПАТОВА Елена Владимировна – аспирант, Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, e-mail: e-ipatova@rambler.ru

КРУТОВ Степан Минович – кандидат химических наук, профессор Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, e-mail: ftaorgchem@yandex.ru

КУЛИКОВА Евгения Михайловна – младший научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, e-mail: sazanov@hq.macro.ru