

СПЕКТР СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА С ВИНИЛПИРИДИНОМ
В ИНФРАКРАСНОМ ПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ

И. Б. Клименко

Сополимер акрилонитрила с винилпиридином представляет определенный интерес для текстильной промышленности, так как является волокнообразующим материалом.

Настоящая работа проводилась с целью выявления особенностей спектра сополимера по сравнению со спектрами поликарбонитрила (ПАН) и поливинилпиридина (ПВП) и изучения строения сополимера.

Сополимер, синтезированный в лаборатории нитрона ЛТИ им. С. М. Кирова методом радикальной сополимеризации под влиянием окислительно-восстановительного инициатора из насыщенного водного раствора в статических условиях, исследовали в виде пленок, полученных из раствора в диметилформамиде (ДМФ) отливкой в стеклянные кюветы с последующим высушиванием при температуре около 60°. Затем после прогрева для удаления остатков ДМФ указанные пленки растягивали на специальном приспособлении при температуре около 90°. Таким способом можно было получить пленки, растянутые до пятикратной первоначальной длины.

Спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре Н-800 фирмы Хильгер с селеновым поляризатором, призма NaCl. Получены спектры растянутых пленок сополимеров, различающихся по количеству звеньев, содержащих группу CN (первый тип звеньев) и содержащих пиридиновое кольцо (второй тип звеньев), а именно 75% (I), 88% (II), 93,5% (III) звеньев первого типа и 25% (I), 12% (II), 6,5% (III) второго типа соответственно, а также спектр растянутой пленки ПАН, изготовленной таким же способом, как и пленки сополимеров.

На рисунке приведен спектр растянутой пленки сополимера I в поляризованном свете в области 700—3800 см⁻¹. Пленка растянута до четырехкратной первоначальной длины. Толщина 25 μ.

Частота, поляризация и отнесение полос поглощения приведены в таблице.

Спектр ПАН в поляризованном инфракрасном свете подробно исследован в работе [1]. Что касается спектра ПВП, то здесь следует ожидать некоторого сходства со спектрами пиридина, его монозамещенных [2—5] и полистирола [6].

Из рисунка и таблицы следует, что в спектре сополимера проявляются полосы, обусловленные колебаниями участков цепей, состоящих из звеньев как первого, так и второго типов.

Поляризация полос, обусловленных колебаниями звеньев первого типа, такая же, как у чистого ПАН (см. [1]). Следовательно, присутствие пиридиновых колец в рассматриваемом сополимере не влияет существенным образом на ориентацию участков цепей, состоящих из звеньев первого типа.

Из полос, связанных с пиридиновым кольцом, наиболее интенсивные 1570 и 1590 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям C = C и C = N, 990 см⁻¹, соответствующая колебанию пиридинового кольца, обнаруживают отчетливый перпендикулярный дихроизм; перпендикулярный дихроизм имеет место и для остальных полос, вызванных колебаниями.

Частоты, поляризация и отнесение полос поглощения сополимера
акрилонитрила с винилпиридином

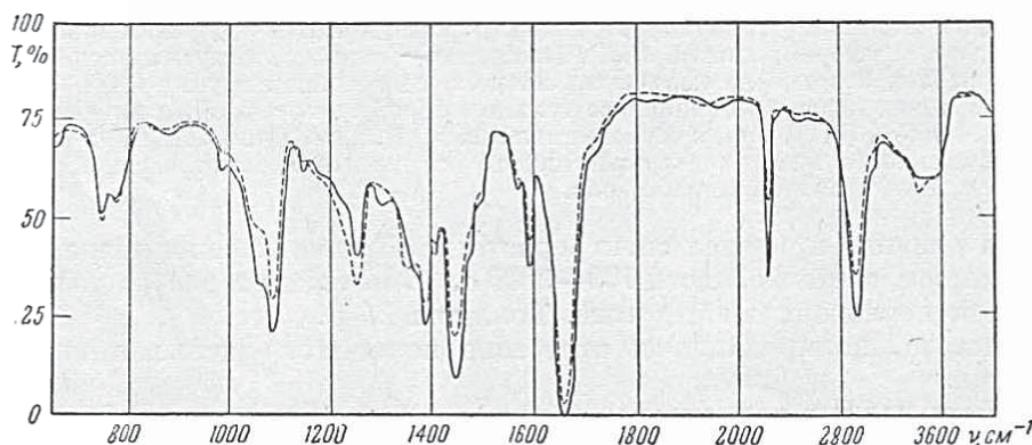
Частота, см^{-1}	Поляризация *	Отнесение **	Частота, см^{-1}	Поляризация *	Отнесение **
755	π	ν_4	1475	σ	ν_{19A}
780	—	$\gamma_r (\text{CH}_2)$, $\nu (\text{C} - \text{CN})$	1480	σ	
~ 880	σ ?	$2 \times \delta (\text{CN})$, ν_{10A} , ν_{10B}	{ 1570	σ	{ ν_{8A} , $\nu_1 + \nu_{6A}$
990	σ	ν_1	{ 1590	σ	ν_{8B}
{ 1065	σ	{ $2 \times \delta (\text{C} - \text{CN})$	1655	σ	$\nu (\text{C} = \text{O})$ в ДМФ
1080	σ	{ $\nu_+ (0)$	1720	σ	$\nu (\text{C} = \text{O})$ в сополимере
1145	σ	ν_{15}	1930	π	$\nu_{9A} + \nu_{11}$
1220	π	$\gamma_t (\text{CH}_2)$	1960	σ	$2 \times \nu_1$
1245	π	$\gamma_w (\text{CH})$	2240	σ	$\nu (\text{CN})$
~ 1300	σ	$\delta (\text{CH})$, $2 \times \nu_{6B}$, $\nu_{6A} + \nu_{11}$	2470	σ	
1345	π	$\gamma_t (\text{CH}_2)$	2920	σ	$\nu_a (\text{CH}_2)$
1380	σ	$\delta_s (\text{CH}_3)$	3040	σ	ν_{20A} , ν_{13} , ν_{7B}
1407	σ		3420	π	
1440	σ	$\delta (\text{CH}_2)$	3520	π	

* σ — полосы, имеющие большее поглощение при ориентации светового вектора перпендикулярно направлению вытяжки, π — полосы, имеющие большее поглощение при ориентации светового вектора параллельно направлению вытяжки.

** Обозначения см. работы [1,6].

в плоскости пиридинового кольца. Наоборот, полоса 755 см^{-1} , соответствующая внеплоскостным деформационным колебаниям групп СН пиридинового кольца, является π -полосой.

Эти факты свидетельствуют о том, что в ориентированной пленке плоскости пиридиновых колец располагаются преимущественно перпенди-



Спектр сополимера акрилонитрила с винилпиридином в поляризованном инфракрасном свете.

Сплошная линия соответствует световому вектору, перпендикулярному направлению вытяжки, пунктирная — световому вектору, параллельному направлению вытяжки.

кулярно направлению вытяжки. Небольшой перпендикулярный дихроизм слабой полосы $\sim 880 \text{ см}^{-1}$ не противоречит этому выводу, так как на полосу, вызванную внеплоскостными колебаниями групп СН пиридинового кольца, накладывается полоса обертона деформационного колебания групп CN, обладающая согласно нашим исследованиям спектра растянутой пленки ПАН (см. также [1]) перпендикулярным дихроизмом.

Судя по интенсивности, полоса $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$ вызвана как деформационными колебаниями групп СН полимерной цепи, так и обертонами колебаний пиридинового кольца.

Следует отметить, что параллельный дихроизм полосы 755 см^{-1} не является дополнительным доказательством правильности отнесения этой

полосы в работе [3] по сравнению, например, с работой [2], так как согласуется с обоими отнесениями.

Полосы 1655 и 1720 см^{-1} отнесены соответственно к валентным колебаниям С = О в ДМФ и сополимере (см. [7]).

Спектры растянутых пленок сополимеров II и III отличаются от спектра, приведенного на рисунке, отсутствием некоторых слабых полос. Так, в спектрах обоих сополимеров не выявляются полосы 990, 1145 и 1475 см^{-1} , а в спектре сополимера III, кроме того, не выявляется полоса 3040 см^{-1} . Отсутствие этих полос связано с меньшим содержанием звеньев второго типа в сополимере.

Выводы

1. В спектре сополимера акрилонитрила с винилпиридином проявляются полосы, обусловленные колебаниями участков цепей, содержащих звенья как с группой CN, так и с пиридиновым кольцом.

2. Полосы, обусловленные наличием участков цепей, содержащих звенья с группой CN, имеют ту же поляризацию, что и чистый ПАН; следовательно, на их ориентацию не оказывает существенного влияния присутствие звеньев с пиридиновым кольцом.

3. Характер поляризации полос, обусловленных наличием пиридиновых колец, говорит о том, что при ориентации плоскости этих колец устанавливаются преимущественно перпендикулярно направлению вытяжки.

4. Отчетливый дихроизм полосы 1655 см^{-1} , отнесенной к валентным колебаниям С = О в ДМФ, свидетельствует о наличии ассоциаций между ДМФ и молекулами сополимера.

Ленинградский текстильный
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
27 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Liang, S. Krimm, J. Polymer Sci., **31**, 513, 1958.
2. L. Corrsin, B. J. Fax, R. C. Lord, J. Chem. Phys., **21**, 1170, 1953.
3. J. K. Wilmhurst, H. J. Bernstein, Canad. J. Chem., **35**, 1833, 1957.
4. G. Costa, P. Blasina, Z. phys. Chem., Frankfurt, **4**, 24, 1955.
5. D. A. Long, F. S. Murgin, J. L. Hales, W. Kunaston, Trans. Faraday Soc., **53**, 1171, 1957.
6. C. Liang, S. Krimm, J. Polymer Sci., **27**, 241, 1958.
7. C. Gentilhomme, A. Pignet, J. Rosset, Ch. Eugrand, Bull. Soc. chim. France, 1960, 901.

THE SPECTRUM OF ACRYLONITRILE-VINYLPYRIDINE COPOLYMER IN POLARIZED INFRARED LIGHT

I. B. Klimenko

Summary

Absorption bands have been assigned and their polarization in infrared polarized light in the region 700—3800 cm^{-1} has been determined for acrylonitrile-vinylpyridine copolymer. Based on the results obtained it has been concluded that the pyridine rings are situated mainly in the oriented film of the copolymer.