

УДК 678.01:53+678.745

ИК-СПЕКТРЫ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА
С α -МЕТИЛФУРАНОМ

П. П. Ларин, У. Н. Мусаев, Ю. Т. Ташиулатов,
Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов

В данной работе приводятся результаты исследования ИК-спектров сополимера акрилонитрила с α -метилфураном (сильваном), полученного действием радиации на смесь чистых мономеров в присутствии воздуха и в различных растворителях: ацетоне, метаноле и диметилформамиде

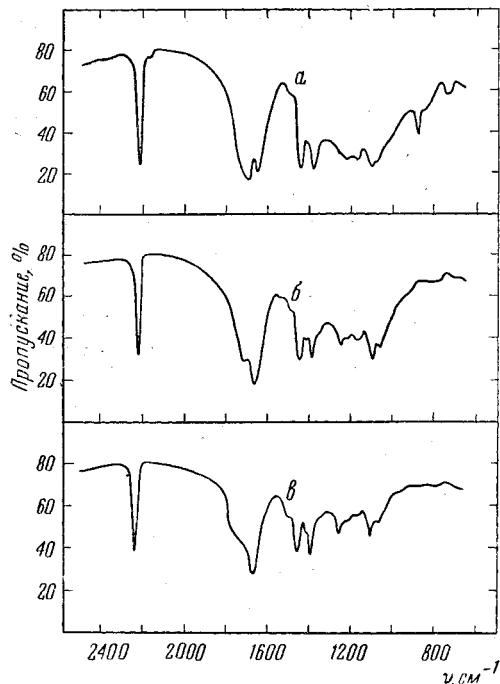


Рис. 1. ИК-спектры фракций сополимера ансиль с различным содержанием азота:
а — растворимая в ацетоне, N = 12,04%; б — в ДМФ, N = 18,02%; в — нерастворимая, N = 19,05%

(ДМФ), при общей дозе облучения 25 Mr и комнатной температуре [1]. Образцы для снятия ИК-спектров приготавливали прессованием с бромистым калием; спектры снимали на двухлучевом инфракрасном спектрографом ИКС-14 с призмой из хлористого натрия в области 2500—650 cm^{-1} . Известно, что при радиационном методе инициирования реакции полимеризации и сополимеризации свойства и структура получаемых полимеров могут отличаться от таковых, полученных обычными ме-

тодами инициирования, так как при радиационном методе может произойти сшивание или деструкция, окисление кислородом воздуха, циклизация и др. процессы. Так, например, в работах по исследованию ИК-спектров полимеризацией акрилонитрила и некоторых сополимеров, полученных радиационной полимеризацией акрилонитрила в различных условиях, были отмечены процессы циклизации полимера и его окисления кислородом воздуха [2—4].

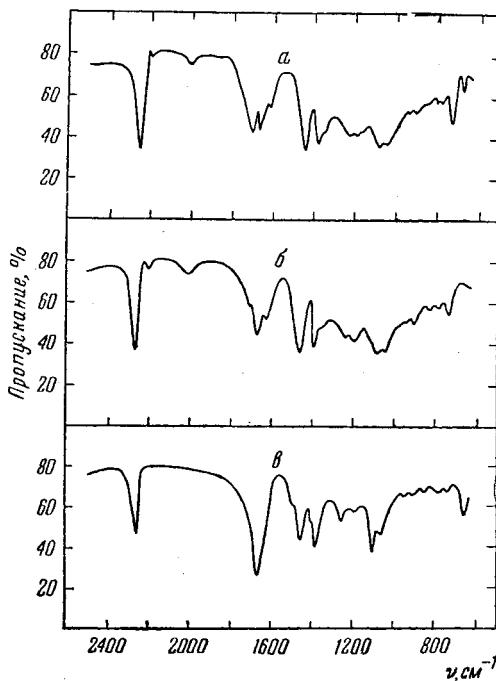


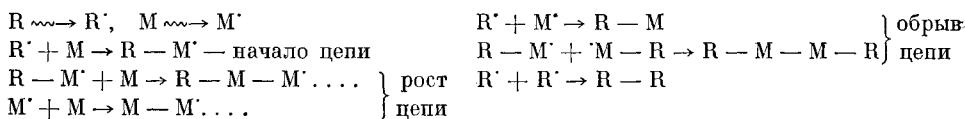
Рис. 2. ИК-спектры сополимеров ансиль:
а — получен в растворе в ацетоне; б — в метаноле;
в — в диметилформамиде

Представляло интерес исследовать методом ИК-спектроскопии возможность протекания таких процессов при синтезе сополимера акрилонитрила и сильвана (ансиль).

На рис. 1 представлены ИК-спектры сополимера ансиль, полученного в отсутствие растворителей. Сополимер был получен при дозе облучения 25 Mr и содержал три фракции: нерастворимую, растворимую в ацетоне и растворимую в ДМФ. Растворимые фракции представляют собой сравнительно низкомолекулярные продукты (молекулярный вес составлял в среднем 3500). Как видно из ИК-спектров (рис. 1), полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ (2242 cm^{-1}) и $\text{C}=\text{O}$ (1713 cm^{-1}) уменьшаются по интенсивности от растворимой в ацетоне фракции к нерастворимой. Уменьшение интенсивностей данных полос поглощения связано, по-видимому, с переходом $\text{C}\equiv\text{N}$ -связи в $\text{C}=\text{N}$ -связь и с различной степенью окисления фракций полимера кислородом воздуха. Наличие полосы поглощения при 1665 cm^{-1} в спектрах вышеуказанных фракций, которую многие авторы [2, 3] относят к валентным колебаниям $\text{C}=\text{N}$, связано, вероятно, с циклизацией участков полиакрилонитрила в сополимере под действием γ -излучения.

ИК-спектры сополимеров ансиль, полученных при дозе облучения 25 Mr в присутствии метанола, ацетона и диметилформамида, показаны на рис. 2.

Присутствие растворителя резко изменяет процесс сополимеризации, и полученные сополимеры сильно отличаются от сополимеров, полученных в массе. Сополимеры, полученные в присутствии растворителей, имеют хорошую растворимость, однако их молекулярный вес резко уменьшается, что объясняется увеличением скорости обрыва цепи при радиационной сополимеризации. Особенность радиационной сополимеризации в присутствии растворителей заключается в том, что она может быть инициирована радикалами, образующимися из молекул растворителей. Если молекулы растворителя способны легче образовывать радикалы, нежели мономер, то полимеризация может быть ускорена подбором подходящих растворителей. Радиационное инициирование реакции полимеризации может происходить по известной схеме:



Приведенные на рис. 2 спектры сополимеров показывают изменение ИК-спектров сополимера ансиль, полученного действием γ -излучения на смесь мономеров в растворе в ацетоне, показывает наличие кетонной и увеличение метильной групп, поглощающих при 1703 и 1385 cm^{-1} соответственно. В случае сополимера, полученного в растворе в метаноле, полоса поглощения 1703 cm^{-1} резко уменьшается по интенсивности, а частота 1385 cm^{-1} довольно сильно сужена. Наличие поглощения в области 1665 cm^{-1} свидетельствует об образовании в сополимерах $C=N$ -связи вследствие изменения $C\equiv N$ групп.

В ИК-спектре сополимера, полученного полимеризацией мономеров под действием радиации в растворе в ДМФ, полоса поглощения при 1703 cm^{-1} отсутствует и наблюдается увеличение поглощения в области 1385 cm^{-1} (CH_3). Резкое увеличение интенсивности поглощения в области 1665 cm^{-1} свидетельствует, по-видимому, о включении ДМФ под действием γ -излучения в состав сополимера. Увеличение интенсивности поглощения в области 1665 cm^{-1} ($C=N$) связано со смещением и наложением колебания карбонила альдегидной группы растворителя, что дает суммарное поглощение $C=N$ и $C=O$ валентных колебаний.

Из вышеприведенных фактов можно предположить, что в процессе радиационной сополимеризации мономеров в присутствии растворителей происходит присоединение молекул растворителя к концам макромолекул сополимера за счет увеличения скорости реакции обрыва цепи, что и подтверждается низким молекулярным весом полученных сополимеров ансиль. Присоединение растворителя к сополимеру под действием γ -излучения связано, вероятно, с частичной циклизацией полиакрилонитрильных участков с образованием сопряженных $C=N$ -связей, чему соответствует полоса поглощения при 1665 cm^{-1} .

Выводы

1. Изучением ИК-спектров подтверждено образование сополимера акрилонитрила с сильваном при облучении их γ -лучами Co^{60} .

2. Высказано предположение, что под действием γ -излучения происходит частичная циклизация полиакрилонитрильных участков с образованием сопряженных $C=N$ -связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. X. У. Усманов, Р. С. Тиллаев, У. Н. Мусаев, Тр. II Всесоюзн. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1962, стр. 484.
2. Собуэ Хироши, Табато Енэхо, Сб.: Химия и технология полимеров, 1963, № 1, 88.
3. Yoshiro Tsuda, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1046, 1961.
4. X. У. Усманов, П. П. Ларин, Ю. Т. Ташпулатов, У. Н. Мусаев, Р. С. Тиллаев, Высокомолек. соед., 4, 907, 1962.

THE IR SPECTRA OF ACRYLONITRILE- α -METHYL FURAN COPOLYMERS

*P. P. Larin, U. N. Musaev, Yu. T. Tashpulatov, R. S. Tillaev,
Kh. U. Usmanov*

Summary

The results of an IR study of copolymers of acrylonitrile with α -methylfuran (sylvan) have been presented. The copolymers were prepared by irradiating various ratios of the monomers both neat and in the dissolved states with Co^{60} γ -rays. The IR spectra confirmed the formation of copolymers. It has been suggested that radiation copolymerization of acrylonitrile and sylvan in solution leads to addition of the solvent to the copolymer. This is apparently associated with cyclization of the polyacryl segments with the formation of conjugated C=N bonds to which may be ascribed the 1665 cm^{-1} band.