

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1966

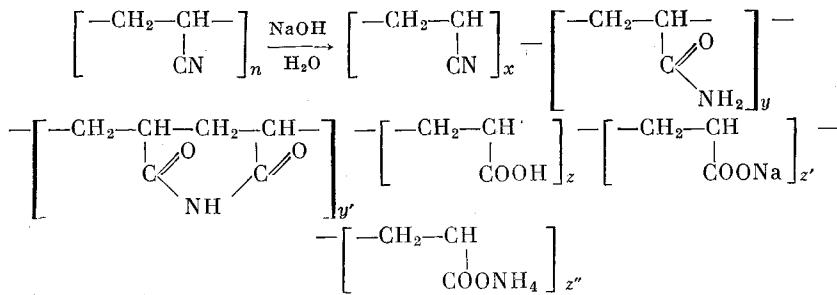
№ 10

УДК 678.01 : 53+678.745

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРАНОАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ

Ю. В. Глазковский, П. В. Михайлов

В работах [1—5] описаны общие закономерности процесса щелочного омыления поликарбонитрила (ПАН), которые указывают на сложный химический состав образующихся продуктов. При этом схема полимераналогичного превращения ПАН представлялась следующим образом:



Целью настоящей работы явилось определение методом ИК- и УФ-спектроскопии наличия указанных структур в продуктах щелочного омыления ПАН.

Экспериментальная часть

Омыление полимера проводили в щелочной среде при соотношении NaOH : полимер, равном 0,35, и концентрации щелочи $c = 4\%$ при 98—101°. Образцы для съемки ИК-спектров готовили прессованием с бромистым калием*. Спектры регистрировали спектрофотометром UR-10 с призмами NaCl , LiF . Изучали область 700 — 4000 см^{-1} , в которой лежат все основные частоты для ПАН. УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-4 по точкам в диапазоне 200—400 мк. Образцы для съемки УФ-спектров готовили в виде пленок, полученных после 30 мин. омыления, так как при более коротких временах омыления приготовить пленки не удавалось. ИК-спектр пленки исходного ПАН, приведенный на рис. 1, идентичен спектру, описанному ранее в работах [6, 7].

В таблице дана интерпретация основных полос поглощения в спектре ПАН, записанном нами.

Для сравнения на рис. 1 приведены спектры омыления образцов ПАН. При изучении ИК-спектров продуктов омыления полимера можно заметить, что при омылении ПАН NaOH с течением времени спектр ПАН претерпевает значительные изменения в изучаемой области. Уже после 5 мин. течения процесса наблюдается в ряде областей появление новых полос поглощения. Появляются полосы при 845 и 855 см^{-1} , расплывается полоса при $1080 \text{ см}^{-1} \nu (\text{C}-\text{C})$ и максимум ее смещения в сторону низких частот. Наблюдается уменьшение интенсивности полосы $1245 \text{ см}^{-1} \delta (\text{CH}_2)$. Появление плеча при 1416 см^{-1} указывает на образование полосы, интенсивность которой увеличивается с ростом времени омыления, а к 25 мин.

* Образцы готовил Н. М. Бакарджиев, за что мы выражаем ему нашу признательность.

омыления формируется в четкую полосу достаточной интенсивности. Этую полосу нужно отнести к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в группе $-\text{COOH}$.

Действительно, по данным, приведенным в работе [8], при анализе состава поликарбамида и его производных полоса карбонильного $\text{C}=\text{O}$

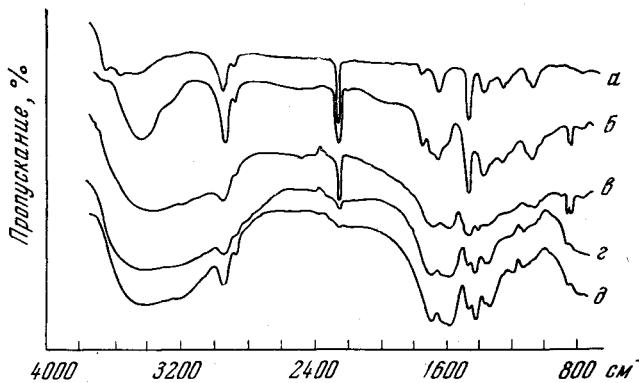


Рис. 1. ИК-спектры поглощения продуктов омыления ПАН щелочью:

a — исходный, *б* — 5, *в* — 20, *г* — 25, *д* — 240 мин. омыления

поглощения $-\text{COOH}$ -групп наблюдалась при 1408 и 1416 см^{-1} . С целью подтверждения интерпретации описываемой полосы 1416 см^{-1} нами записан в качестве модельного соединения спектр поликарболовой кислоты (рис. 2). Как видно из рис. 2, в спектре кислоты четко проявлена полоса с максимумом поглощения при 1416 см^{-1} , отнесенная к валентным колеба-

Характеристические частоты поглощения в спектре ПАН (исходный)

Частота, см^{-1}	Отнесение
1080	Валентные колебания $\text{C}-\text{C}$ -связи
1180	Крутильные и веерные колебания в CH_2 -группе
1245	Деформационные колебания CH_2 -групп
1258	Крутильные и веерные колебания в группах CH_2
1365	Колебания (CH_3), перпендикулярные плоскости молекулы
1460	Несжимочные деформационные колебания CH_2 -групп
1710	Колебания концевых групп $\text{C}-\text{OH}=\text{O}$ для полимеров, полученных с инициаторами перманганат калия + щавелевая кислота
1725	
1745	
2242	Симметричные валентные колебания $\text{C} \equiv \text{N}$ -групп
2870	Симметричные валентные колебания $-\text{CH}_2$ -групп
2938	Асимметричные валентные колебания $-\text{CH}_2$ -групп

ниям $\text{C}=\text{O}$. Значительно изменяется интенсивность полосы при 1460 см^{-1} (CH_2), причем некоторый вклад в уменьшение вносит полоса карбоксильной группы. Сильные изменения наблюдаются в области 1500 — 1700 см^{-1} , в которой возникают плечи полос при 1570 и 1680 см^{-1} (5 мин. омыления); при 30 мин. процесса — это полосы средней интенсивности. Первую из них, по данным работы [8], мы отнесли к $\text{C}=\text{O}$ валентным асимметричным колебаниям групп $-\text{COO}^-$. В работе [9] при исследовании спектров стеарата натрия установлено наличие полосы при 1570 см^{-1} , которая была отнесена к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в группе COONa . Ввиду того, что поглощение групп $-\text{COONa}$ имеет место на нескольких частотах в области 1500 — 1620 см^{-1} и эти частоты довольно близко расположены, из-за перекрывания полос

образуется одна широкая полоса. В области $1500-1700 \text{ см}^{-1}$ после 5 мин. омыления при 1680 см^{-1} наблюдается выступ, который формируется в виде полосы, а на образцах ПАН, омыленных в течение 25 мин., он проявляется в виде интенсивной полосы.

Данные работы [8] и запись спектра полиакриламида (рис. 2) дают основания утверждать, что обнаруженная полоса поглощения может быть отнесена к C=O валентным колебаниям амидных групп. Нитрильная группа ($\text{C}\equiv\text{N}$), поглащающая на частоте 2242 см^{-1} , резко уменьшает свою интенсивность с увеличением времени омыления, а к 30 мин. становится полосой слабой интенсивности. Это подтверждает высокую активность C≡N-групп к омылению. Наблюдаются изменения характера поглощения в области от 3200 до 3600 см^{-1} . В этой области (после 5 мин. омыления) появляется широкая полоса с максимумом поглощения при 3430 см^{-1} , которую по аналогии с полиамидами [10] следует отнести за счет свободных NH валентных колебаний в группе $-\text{CONH}_2$. Это подтверждают данные работы [11], в которой изучалось омыление серной кислотой полимочевин из N,N'-ди-(β -цианэтил)гексаметилендиамина и гексаметилендиизоцианата. В результате омыления авторы наблюдали изменение характера поглощения амидной группы ($3200-3500 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, в омыленном ПАН найдено поглощение амидных групп при 1680 и 3430 см^{-1} . Однако на рис. 1 можно заметить, что с увеличением времени омыления характер полосы поглощения при 3430 см^{-1} меняется (имеется сдвиг частоты колебаний NH амидной группы в сторону более низких частот, полоса сильно расширяется), что согласуется с найденными частотами колебаний группы NH, возмущенных водородной связью [12] с образованием двойников. Подобное поведение полосы отвечает характерным признакам образования водородной связи. По-видимому, водородная связь начинает образовываться через водород группы NH по следующей схеме:

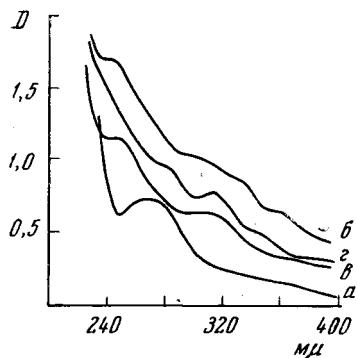


Рис. 3. УФ-спектры продуктов омыления ПАН:
а — исходный, б — 45, в — 60, г — 240 мин. омыления

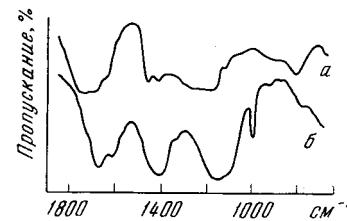


Рис. 2. ИК-спектры поглощения полиакриловой кислоты и полиакриламида:

а — полиакриловая кислота,
б — полиакриламид

—CH₂—CH—
|
O=C—N< H
H>N—C=O
|
CH₂—CH—

Значительное расширение полосы указывает на то, что в омыленном ПАН имеет место межмолекулярная водородная связь, причем с ростом времени омыления количество водородных связей увеличивается. На рис. 3 приведены УФ-спектры исходного и омыленных при разном времени образцов ПАН. Как видно из рис. 3, спектр исходной пленки имеет довольно четкий максимум поглощения при 270 мкм . При обработке ПАН щелочью спектр полимера становится сложнее. При 45, 60 мин. омыления наблюдаются выступы в областях $230-250$, $280-300$, $340-360 \text{ мкм}$. При большем времени омыления в названных областях выступы исчезают. В работе [13] на ряде модельных соединений методом ИК- и УФ-спектроскопии выяснили причину возникновения окраски в полиакрилонитриле при термообработке и действии на него щелочей. Область поглощения при $233-$

245 м μ относится авторами к структурам глутаримидного типа [1], а область поглощения при 286—300 м μ — к структурам нафтиридинового типа [2]. Полоса поглощения при 336 м μ относится к трехчленным циклическим структурам с сопряженными двойными связями [3].

Для наших условий омыления не было четко выраженных полос поглощения в описываемых областях. Наблюдалось лишь наличие выступов на соответствующих длинах волн для продуктов омыления, полученных до 60 мин., после чего выступы исчезали. По-видимому, параллельно процессу образования циклических структур протекает процесс их разрушения. По данным работы [14], продукт структуры [2] имел низкую растворимость в диметилформамиде, объясняемую образованием циклических структур. Кроме того, в работе [13] было показано, что образование циклических структур в щелочной среде ускоряется при наличии в макромолекуле амидных групп.

Поскольку по данным УФ-спектроэлектропиесии нами обнаружены области поглощения, соответствующие структурам указанных выше трех типов, можно предполагать, что эти структуры присутствуют в продуктах омыления ПАН и вызывают в первые 45—60 мин. их окрашивание от слабо-желтого до темно-красного цвета, которое затем исчезает.

Выходы

1. Проведено исследование продуктов щелочного омыления ПАН при индексе омыления 0,35 методом ИК- и УФ-спектроскопии. В изучаемых продуктах выявлены карбоксильные, амидные и карбонильные группы в виде COONa.

2. Высказано предположение об образовании в продуктах омыления межмолекулярных водородных связей через кислород NH₂-группу.

3. На основании данных УФ-спектроскопии высказано предположение об образовании циклических структур, объясняющих окраску продуктов омыления.

Научно-исследовательский институт
синтетических волокон

Поступила в редакцию
23 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Садов, П. В. Михайлов, Т. К. Грибина, Текстильная пром-сть, 1965, № 8, 42.
2. Е. А. Васильева, Г. И. Кудрявцев, А. А. Стрепихеев, Отчет ВНИИВа, 1954, стр. 75—78.
3. Е. А. Васильева-Соколова, Диссертация, 1956.
4. Г. И. Кудрявцев, М. А. Жаркова, Отчет ВНИИВа, 1952, стр. 7, 10.
5. Ф. И. Садов, П. В. Михайлов, Ю. В. Глазковский, Изв. ВУЗов, Технология текстильной пром-сти, 1965, № 4, 91.
6. J. Schugz, J. Polymer Sci., 28, 438, 1958.
7. Э. А. Арипов, М. А. Саружанов, С. З. Зайпудинов, К. С. Ахмедов, Узб. хим. ж., 1965, № 2, 52.
8. М. И. Савицкая, Ю. Д. Холодова, Высокомолек. соед., 6, 493, 1964.
9. Е. Ф. Кросс, Применение инфракрасной спектроскопии, Изд. иностр. лит., 1962.
10. Н. В. Михайлов, Д. Н. Шигорин, С. П. Макарьева, Докл. АН СССР, 87, 1009, 1952.
11. О. Я. Федотова, М. И. Штильман, Высокомолек. соед., 7, 312, 1965.
12. Д. Н. Шигорин, Н. В. Михайлов, С. П. Макарьева, Докл. АН СССР, 97, 711, 1954.
13. T. Tokata, Kolumshi. Kogaku, 19, 653, 1962.
14. T. Tokata, J. Hiroi, M. Tanijama, J. Polymer Sci., A2, 1573, 1964.

STUDY OF STRUCTURE OF PRODUCTS OF POLYMER-ANALOGOUS REACTION OF POLYACRYLONITRILE BY MEANS OF SPECTROSKOPY

Yu. V. Glazkovskii, P. V. Mikhailov

Summary

Structure study of products of polymer-analogous reaction was carried out by means of IR-and UV-spectroscopy. Polyacrylonitrile saponification was conducted in alkaline medium at NaOH polymer ratio = 0,35 and NaOH = 4% at 98—101° C. Basing on IR-spectra data it was shown the formation of carbonyl, amide and carboxyl groups in form of COONa. It was proposed the participation of NH amide groups in formation of hydrogen bonds. UV-spectroscopy data showed the formation of cyclic structures in products of PAN saponification.