

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1979

УДК 541.64:543.422

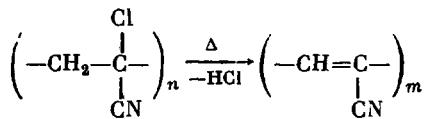
СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ  
ПОЛИ- $\alpha$ -ХЛОРАКРИЛОНИТРИЛА

*Платонова Н. В., Грачев В. И., Клименко И. Б.,  
Смирнов Л. В., Кривова Т. И., Андреев С. П.,  
Стойский А. А.*

Показано, что в процессе термодеструкции поли- $\alpha$ -хлоракрилонитрила образуются системы сопряженных полиенитрильных звеньев, которые определяют цветность полимера. При термодеструкции растворов поли- $\alpha$ -хлоракрилонитрила в ДМФ образуются в основном короткие сопряженные участки, так как длинные полиенитрильные звенья неустойчивы в растворах в ДМФ. Выполнено отнесение полос поглощения в электронном и ИК-спектре поли- $\alpha$ -хлоракрилонитрила.

Несмотря на большое число работ по изучению пиролиза полиакрилонитрила (ПАН), кинетика начальной стадии реакции и последовательность химических процессов, протекающих при термообработке этого полимера, окончательно не выяснены. Из предложенных схем химических реакций, ответственных за образование хромофорных группировок в макромолекулах полимера, основными можно считать две: а) циклизация по нитрильным группам [1, 2], б) дегидрирование с образованием полиенитрильных звеньев [3, 4]. Основная сложность в исследовании пиролиза ПАН заключается в том, что нет достаточно убедительной методики определения в нем групп C=N и C=C. Очевидно, необходимо изучить каждый из двух указанных процессов в отдельности, исключив возможность их совместного протекания.

Образование полиенитрильных звеньев можно проследить, изучая термодеструкцию поли- $\alpha$ -хлоракрилонитрила (ПХАН), в котором реакция дегидрохлорирования идет очень легко



$\alpha$ -Хлоракрилонитрил синтезировали путем дегидрохлорирования  $\alpha,\beta$ -дихлорпропионитрила ацетатом натрия [5].  $\alpha,\beta$ -Дихлорпропионитрил в свою очередь получен хлорированием акрилонитрила в присутствии пиридина [6]. Хроматографическое исследование  $\alpha$ -хлоракрилонитрила приведено на хроматографе «Хром-4». Чистота продукта 99,7%.

Полимеризацию  $\alpha$ -хлоракрилонитрила осуществляли по методике [7]. Однако после окончания полимеризации, несмотря на добавление 0,1 н. HCl и NaCl, полимер не выделялся. Поэтому раствор HCl добавляли до pH-1, а в качестве коагулянта использовали 0,5%-ный водный раствор полиакриламида. Выделенный полимер промывали дистиллированной водой и высушивали при 50° в вакууме, затем переосаждали из ацетонового раствора 0,1 н. HCl. Переосажденный полимер промывали дистиллированной водой до полного удаления ионов и высушивали до постоянного веса. Найдено, %: C 41,93, H 2,58, N 15,08. Вычислено, %: C 41,18, H 2,30, N 16,00. Характеристическая вязкость полимера составляла 0,56 дL/g.

Пленки ПХАН получали поливом из 2,5%-ного раствора в ацетоне или в ДМФ. Первые высушивали при комнатной температуре в течение суток (с искусственным замедлением испарения). Вторые сушили при 70° в течение 6–7 час., однако за время сушки пленка становится оптически непрозрачной в видимой и УФ-областях

спектра. Цвет таких образцов может меняться от красно-коричневого к синему и темно-лиловому. Поэтому электронные спектры дегидрохлорированного ПХАН изучали в виде растворов пленок ПХАН в ДМФ. Электронные спектры сняты на спектрофотометрах СФ-4, СФ-8, инфракрасные — на УВ-20.

На рис. 1 представлены электронные спектры 1%-ных растворов ПХАН в ДМФ — исходного и термообработанного при 140°. Спектр исходного раствора содержит полосы поглощения при 276, 334, 394 и 454 нм, поэтому можно предположить, что уже в процессе получения полимера образовались хромофорные полиеннитрильные звенья. Цвет этого раствора красно-коричневый. Термообработка раствора при 140°, как видно из рис. 1, при-

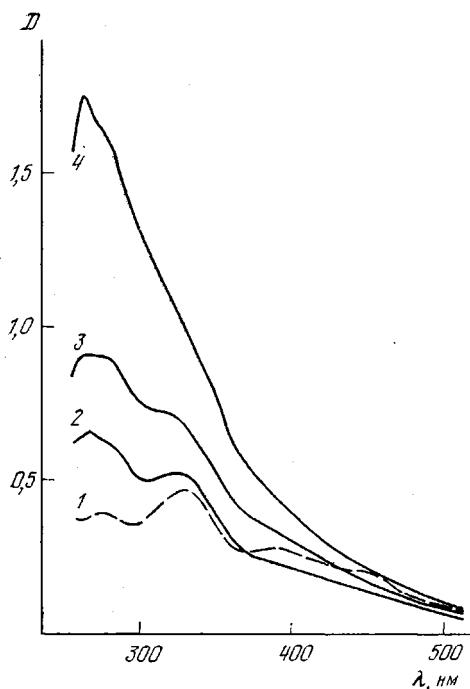


Рис. 1

Рис. 1. Электронные спектры 1%-ных растворов ПХАН в ДМФ: 1 — исходный раствор; 2, 3, 4 — растворы, прогретые при 140° 1,6 и 15 час. соответственно. Толщина слоя 1 мм

Рис. 2. Электронные спектры растворенных в ДМФ пленок ПХАН: 1 — раствор пленки, не подвергнутой дополнительной термообработке, 2 — раствор пленки, термообработанной 30 мин. при 120°. Толщина слоя 0,5 мм

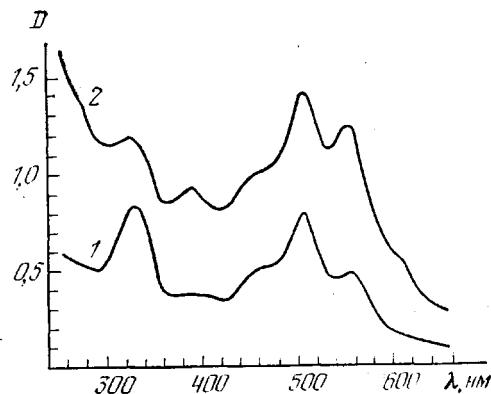


Рис. 2

водит к возрастанию интенсивности полос 276 и 334 нм, что свидетельствует об увеличении содержания коротких сопряженных звеньев.

На рис. 2 представлены электронные спектры исходной и термообработанной пленок ПХАН, растворенных в ДМФ (спектры сняты непосредственно после растворения пленок). Сравнение спектров рис. 1 и 2 показывает, что термообработка пленки (т. е. полимера с малым остаточным количеством ДМФ) приводит к значительному росту длины сопряженных звеньев в цепи макромолекулы. Цвет раствора темно-лиловый. Присутствие ДМФ препятствует образованию длинных хромофорных группировок. При длительном стоянии растворов в ДМФ, полученных растворением пленок, содержание длинных участков уменьшается, растет содержание коротких полисопряженных участков, как видно из рис. 3, на котором увеличение интенсивности полос поглощения 334, 394 и 454 нм идет за счет снижения интенсивности полос 510, 560 нм. Таким образом, длинные сопряженные участки в дегидрохлорированном ПХАН неустойчивы в растворе в ДМФ и со временем распадаются на более короткие.

В табл. 1 приведены значения  $\lambda_{\max}$  некоторых низкомолекулярных соединений с нитрильными группами. Как видно из таблицы, замещение  $\beta$ -водорода в акрилонитриле на CN-группу дает батохромный сдвиг на 17 нм, а замена на группу  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  — на 38 нм; увеличение длины цепочки на группу  $\text{CN}-\text{CH}=\text{CH}-$  сдвигает батохромно полосу погло-

щения на 57–67 нм. Если считать, что сопряженным участкам полимерной цепи, содержащей  $(n+1)$  группу  $\text{CN}-\text{CH}=\text{CH}-$ , соответствует полоса поглощения, максимум которой батохромно смещен на 64 нм по сравнению с максимумом полосы для участка цепи, содержащего  $n$  таких звеньев, и, предполагая, что структуры  $-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-$  и  $-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-$  спектро-



спектроскопически идентичны, спектры дегидрохлорированного ПХАН можно интерпретировать так, как это представлено в табл. 2.

Безусловно, отнесение полос поглощения в спектре полимера на основании прямой экстраполяции величин смещения максимумов в длинно-

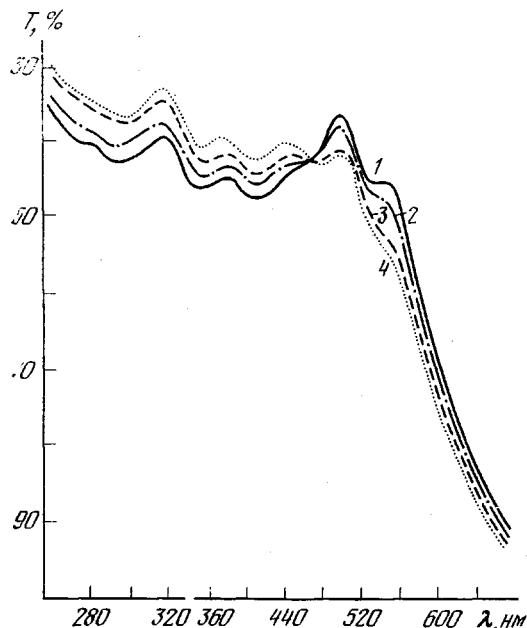


Рис. 3. Изменение во времени электронного спектра раствора в ДМФ пленки ПХАН, термообработанной 1 час при 120°: 1 – свежеприготовленный раствор, 2, 3, 4 – растворы после 3, 15 и 60 часов стояния при комнатной температуре соответственно

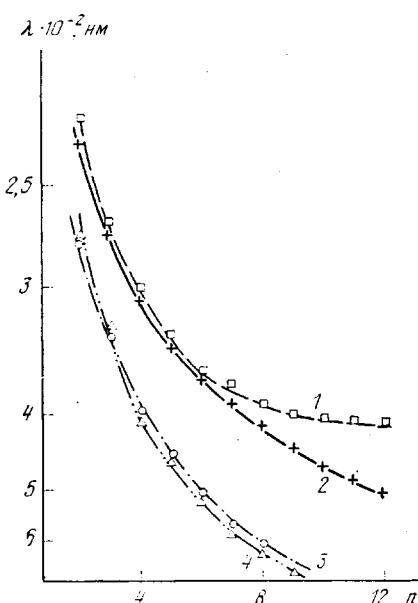


Рис. 4. Зависимость положения максимума главной полосы поглощения в спектрах полиенов от числа  $n$  сопряженных связей:

1 – у диметилполиенов для переходов  $0 \rightarrow 1$ ; 2 – в дегидратированном ПВС для переходов  $0 \rightarrow 1$ ; 3 – в дегидрохлорированном ПХАН из раствора в ДМФ, 4 – в дегидрохлорированном ПХАН из раствора в ацетоне

волновую область невозможно, так как известно, что с удлинением цепи сопряжения в полиенах их максимумы сближаются, размываются, приближаясь к теоретически найденной «красной границе» спектра полиенов. Полосы поглощения в спектре дегидрохлорированного ПХАН имеют более размытую форму, нежели полосы изученных ранее полиенов в термообработанном ПВС и ПВХ [14, 15], где можно было выявить колебательную структуру полос поглощения. На рис. 4 показана зависимость положения максимума главной полосы поглощения в спектрах полиенов от числа сопряженных связей  $n$ . Кривые 3 и 4 рис. 4 построены по экспериментальным данным спектров термообработанного ПХАН в ДМФ и в ацетоне. Плавный ход этих кривых, сравнимый с кривыми для диметилполиенов и дегидратированного ПВС, дает основание считать возможным представление в табл. 2 отнесение полос поглощения сопряженных полиенитрильных звеньев. Более точное и надежное отнесение полос требует синтеза модельных низкомолекулярных соединений и их спектроскопического исследования.

Таблица 1

**Положение  $\lambda_{\max}$  в УФ-спектрах низкомолекулярных непредельных нитрилов**

Соединение	$\lambda$ , нм	Растворитель	Литература
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	203	Этанол	[8]
$\text{CN}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	220	»	[9]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	242	Метанол	[10]
$\text{CN}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$	260 270	Этанол	[11]

Таблица 2

**Отнесение полос поглощения в электронном спектре дегидрохлорированного ПХАН**

$n$	$\lambda_{\max}$ (в термообработанном ПХАН), нм		$n$	$\lambda_{\max}$ (в термообработанном ПХАН), нм	
	из раствора в ДМФ	из раствора в ацетоне		из раствора в ДМФ	из раствора в ацетоне
2	276	274	6	508	520
3	334	326	7	560	580
4	394	410	8	618	630
5	454	454	9	—	690

Таблица 3

**Отнесение полос в ИК-спектре пленок ПХАН, полученных из раствора в ДМФ**

$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Отнесение	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Отнесение
505	$\text{C}-\text{Cl}$	1390	$\delta(\text{CH}_3)$ (в ДМФ)
623	$\text{C}-\text{Cl}$	1435	$\delta(\text{CH}_2)$
662	$\text{C}-\text{Cl}$	1495	$\nu(\text{N}-\text{C})$ (в ДМФ)
775	$\nu(\text{C}-\text{CN})$ ; $t(\text{CH}_2)$ ; $r(\text{CH}_2)$	1665	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (в ДМФ)
1070	$\nu_s(\text{C}-\text{C})$ ; $r(\text{CH}_2)$ ; $\delta(\text{C}-\text{C}-\text{CN})$	2200	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1100	$\nu(\text{N}-\text{C}')$ (в ДМФ)	2240	
1165	$\nu(\text{C}-\text{CN})+\gamma_w(\text{C}-\text{CN})+\gamma_w(\text{CN})$	2865	
1197 (плечо)	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	2940	$\nu_s(\text{CH}_2)$
1260		2985	$\nu_a(\text{CH}_2)$
			$\nu_a(\text{CH}_3)$

На рис. 5 представлены ИК-спектры пленок ПХАН из раствора в ДМФ — исходной и термообработанной пленки при  $140^\circ$ . Отнесение полос в ИК-спектре ПХАН приведено в табл. 3. Как следует из рис. 5, по мере термообработки пленки полимера происходит уменьшение интенсивности полос поглощения ДМФ ( $1665$ ,  $1495$ ,  $1390$  и  $1100 \text{ см}^{-1}$ ), вместо максимумов  $2200$  и  $2240 \text{ см}^{-1}$  появляется интенсивная полоса  $2220 \text{ см}^{-1}$ , что обусловлено отщеплением хлора [14]. Наличие в спектре пленки ПХАН, прогретой 60 мин. при  $140^\circ$ , полосы  $1595 \text{ см}^{-1}$  связано с образованием сопряженных связей  $\text{C}=\text{C}$ . Об этом же свидетельствует появление и рост полос  $960$  и  $770 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{CH}}$  внеплоскостные в триенах и полиенах [15]). Появление полосы  $565 \text{ см}^{-1}$  ( $\delta_{\text{C}-\text{C}-\text{CN}}$ ) и увеличение интенсивности пика  $770 \text{ см}^{-1}$ , возможно, обусловлено тем же эффектом, что и увеличение интенсивности полосы валентных колебаний  $\nu_{\text{CH}}$  при отщеплении хлора [16]. Некоторое уменьшение интенсивности полосы  $505 \text{ см}^{-1}$  и исчезновение максимума  $662 \text{ см}^{-1}$  подтверждает протекание реакций отщепления хлора. Увеличение

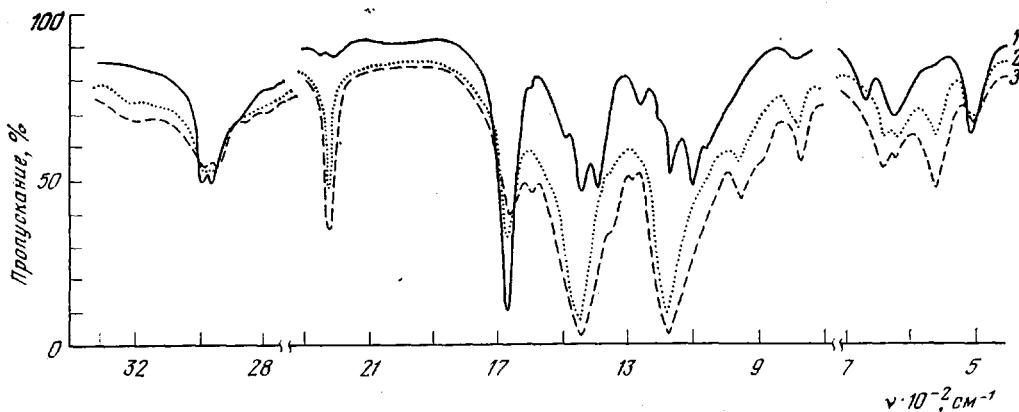


Рис. 5. ИК-спектры пленок ПХАН, полученных из раствора в ДМФ: 1 – исходная, 2, 3 – пленки, термообработанные на воздухе при 140° 25 и 60 мин. соответственно

интенсивности полосы  $623 \text{ см}^{-1}$ , возможно, связано с изменением конфигурации цепей полимера, что должно привести к перераспределению интенсивности полос поглощения, связанных с колебаниями С–Сl [17]. По мере термообработки полимера появляется интенсивная полоса  $1450 \text{ см}^{-1}$  (колебания групп  $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$ , которые образуются в процессе де-

гидрохлорирования полимера [15]). Полоса  $1180$ – $1165 \text{ см}^{-1}$  обусловлена колебаниями образовавшихся при термообработке полимера групп  $\begin{array}{c} \text{—C—O—C—} \\ | \quad | \\ =\text{C} \end{array}$  [15, 18].

Ленинградский институт  
текстильной и легкой промышленности  
имени С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
23 V 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Грасси, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7–8, 158.
2. N. Grassie, R. Mc. Juchen, Europ. Polymer J., 6, 1277, 1970; 7, 1091, 1971.
3. W. Fester, J. Polymer Sci., C 16, 755, 1967.
4. R. T. Conley, J. F. Bieron, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1757, 1963.
5. H. O. Пастушак, А. В. Домбровский, Л. И. Рогозик, Ж. общ. химии, 34, 7, 1964.
6. H. Brintzinger, K. Pfannstiel, H. Koddebusch, Angew. Chemie, 60, 311, 1948.
7. Г. А. Чухаджян, Л. Е. Калайджян, В. А. Петросян, Высокомолек. соед., A12, 174, 1970.
8. R. Hellmann, J. M. Bonnier, G. de Gaudemaris, Compt. rend., 244, 1787, 1957.
9. R. Webb, J. Frank, D. Schneider, J. Amer. Chem. Soc., 77, 3491, 1955.
10. P. Arthur, J. K. Miegel, W. Mochel, B. C. Bratt, J. Werntz, J. Organ. Chem., 23, 803, 1958.
11. K. Nakagawa, U. Onone, Tetrahedron Letters, 1965, 1433.
12. Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, Н. П. Куликова, Ж. прикл. спектроскопии, 8, 308, 1968.
13. Л. В. Смирнов, В. И. Грачев, Высокомолек. соед., A14, 335, 1972.
14. N. Grassie, E. M. Grant, J. Polymer Sci., C 16, 591, 1967.
15. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
16. И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, стр. 277.
17. В. И. Грачев, Кандидатская диссертация, Ленинград, ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1973.
18. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

**THE SPECTROSCOPIC STUDY OF THE THERMAL DEGRADATION  
OF POLY- $\alpha$ -CHLOROACRYLONITRILE|**

*Platnova N. V., Grachev V. I., Klimenko I. B., Smirnov L. V.,  
Krivova T. I., Andreev S. P., Stotsky A. A.*

**S u m m a r y**

It is shown that in the process of the thermal degradation of poly- $\alpha$ -chloroacrylonitrile the systems of conjugated polyenenitrile units are formed which define the coloration of polymer. Under the thermal degradation of poly- $\alpha$ -chloroacrylonitrile solutions, short conjugated fragments are basically formed, since polyenenitrile units are unstable in dimethylformamide solutions. The reference of absorption bands in the electron and IR spectra of poly- $\alpha$ -chloroacrylonitrile is made.

---