

УДК 541.64:543.422.4:547.39

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С N-МЕТИЛОЛАКРИЛАМИДОМ

*Клименко И. Б., Платонова Н. В., Грачев В. И.,
Грачева Н. П., Хасбулатова А. Г., Новичкова Л. М.*

В целях установления механизма химических превращений ряда сополимеров акрилонитрила с N-метилолакриламидом, подвергнутых термоокислительной деструкции при 140 и 180°, проведены ИК- и УФ-спектроскопические исследования. Установлено, что в процессе термоокислительной деструкции образуются полисопряженные системы по звеньям с нитрильной группой. Проведено сравнение кинетики образования полисопряженных систем в сополимерах различного состава. Введение в полимерную цепь звеньев с метилоламидной группой влияет на кинетику образования полисопряженных систем и их длину. Наличие второго компонента обуславливает образование пространственной ковалентной сетки при термообработке.

Сополимеры акрилонитрила (АН) с N-метилолакриламидом (МАО) отличаются от ПАН гидрофильностью. Исследование превращений в макромолекулах этих сополимеров в ходе термоокислительной деструкции представляет большой интерес с точки зрения оценки возможности эксплуатации изделий из них при повышенных температурах и их пригодности для дальнейшей переработки в различных температурных режимах. Не исключено, что могут быть найдены способы модификации подобных сополимеров с использованием полисопряженных систем (ПСС), возникающих в структуре при сравнительно «мягких» условиях термообработки (100–150°).

Изучению механизма термоокислительной деструкции нитрильных полимеров, сопровождающейся образованием ПСС, посвящено значительное количество работ, например [1–3]. Нами выявлены спектроскопические признаки ряда ПСС, формирующихся в макромолекулярных цепях при термообработке, как в электронных, так и в ИК-спектрах [4–6].

Цель настоящей работы — установление механизма химических превращений сополимеров АН, подвергнутых термоокислительной деструкции при 140 и 180° (на воздухе) в зависимости от содержания звеньев МАО.

Объектом исследования служили пленки из сополимеров с мольным содержанием МАО от 3 до 90% (таблица). Синтез ПАН и сополимеров описан в работах [7, 8]. Пленки, содержащие до 50 мол.% сомомера, получены из раствора ДМФ, остальные — из воды. Для удаления ДМФ пленки экстрагированы этиловым спиртом и высушены в вакууме при 20° до постоянной массы. Электронные спектры сняты на спектрофотометре «Спектротом-203», инфракрасные — на UR-20.

Для изучения начальных термоокислительных процессов, происходящих в цепях макромолекул сополимеров при температуре 140°, применен метод электронной спектроскопии, который является достаточно чувствительным к появлению в структуре исследуемого вещества групп, содержащих неопределенные связи, и дает возможность следить за формированием ПСС в цепях полимера.

На рис. 1 и 2 приведены электронные спектры ПАН и сополимеров, подвергнутых термоокислительной деструкции при различном времени прогрева. Из приведенных на рис. 1 спектральных кривых следует, что введение в макромолекулу ПАН второго компонента вызывает ускорение процессов образования ПСС. Это подтверждает результаты Грасси [9], согласно которым введение в цепь полимера кислородсодержащих компонентов повышает скорость роста ПСС по звеньям с нитрильными групп-

нами. Кроме того, из рис. 1 видно, что по мере увеличения количества звеньев МАА набор ПСС качественно изменяется. Это достаточно хорошо прослеживается на образцах сополимеров с содержанием второго компонента до 40 мол.%. Общая тенденция изменения спектров проявляется, во-первых, в худшем выявлении максимумов полос поглощения ПСС и, во-вторых, в смещении общего поглощения в более коротковолновую область. Первый факт, возможно, связан с образованием в сополимерах более широкого набора ПСС как типа $-C=C-$, так и $-C=C(CN)-$ [6].

Состав сополимера по результатам химического анализа

Образец, №	Состав, мол.%					
	исходной смеси мономеров		сополимера			
			элементный анализ		по функциональным группам	
M ₁	M ₂	m ₁	m ₂	m ₁	m ₂	
1	97	3	96,8	3,2	97,2	2,8
2	95	5	94,6	5,4	95,3	4,7
3	90	10	89,1	10,9	90,7	9,3
4	85	15	85,7	14,3	86,4	13,6
5	80	20	79,1	20,9	—	—
6	70	30	68,1	31,9	—	—
7	60	40	51,6	48,4	—	—
8	50	50	45,0	55,0	46,8	53,2
9	30	70	22,6	77,4	23,6	76,4
10	10	90	8,1	91,9	8,5	91,5

Вполне вероятно, что это в какой-то степени можно объяснить возникновением сопряженных циклических структур с двумя-тремя кольцами, дающих широкую размытую полосу поглощения в области 300–400 нм [5, 10]. Второй факт обусловлен уменьшением вероятности образования длинных ПСС с участием звеньев с нитрильной группой (по мере увеличения содержания второго компонента). Характер электронных спектров сополимеров, термообработанных при 140°, содержащих более 50 мол.% сомономера (рис. 2), аналогичен кривой 7 (рис. 1). В качестве примера на рис. 2 представлены спектры пленок сополимера АН:МАА состава 50 : 50 мол.%, полученных как из ДМФ, так и из воды. В спектрах термообработанных пленок (рис. 2) поглощение в видимой области ($\lambda > 400$ нм) практически отсутствует, а в УФ — наблюдается резкий рост поглощения. Такой характер спектров свидетельствует о том, что для этих сополимеров свойственно образование сравнительно коротких ПСС, в том числе кислородсодержащих. В спектрах пленок, полученных из ДМФ, общее поглощение больше (ср. кривые 1 и 2 рис. 2).

На рис. 3, а приведены ИК-спектры нетермообработанных образцов ПАН и сополимеров. Сопоставление этих спектров показывает, что по мере увеличения содержания в сополимере второго компонента возрастает интенсивность полос, обусловленных колебаниями его звеньев, в частности: 3300–3400, 3065–3080, 1530, 1405, 1275, 1210, 1050, 840 см^{-1} . Наблюдается рост полосы 1660–1680 см^{-1} , однако вклад в ее интенсивность вносят остатки ДМФ (в спектрах образцов пленок, полученных из раствора в ДМФ). По мере уменьшения содержания звеньев с нитрильной группой понижается интенсивность полос 2230 и 880 см^{-1} .

На рис. 3, б и 4 представлены ИК-спектры пленок ПАН и сополимеров, подвергнутых термообработке при 180°. Из этих спектров следует, что при термоокислительной деструкции сополимеров идут два процесса — возникновение и рост ПСС в звеньях с нитрильной группой и образование пространственной ковалентной сетки, сопровождающееся расходом метилольных групп. Кроме того, по мере прогрева пленок из них уходят остатки растворителя (ДМФ). Образование ПСС в полимерной цепи фиксируется появлением и ростом интенсивности полосы 1600–1610 см^{-1} (согласно [4, 6], эта полоса соответствует колебаниям $-C=C-$). Наличие в сопо-

лимере звеньев с метилоламидной группой ускоряет этот процесс. Например, даже у сополимера АН:ММА составляет 95:5 мол. % в результате прогрева при 180° в течение 15 мин в спектре достаточно хорошо выявляется полоса в области 1600–1610 см⁻¹, в то время как в спектрах ПАН аналогичная полоса проявляется при термообработке образцов не менее 3 ч в тех же условиях. Во всех случаях наблюдается некоторый сдвиг максимума рассматриваемой полосы в область более низких частот (рост длины сопряжения с увеличением времени прогрева пленок). Кроме того, следует отметить уширение этой полосы, что может быть связано с образованием широкого набора ПСС типа —С=C—. В спектре сополимера с

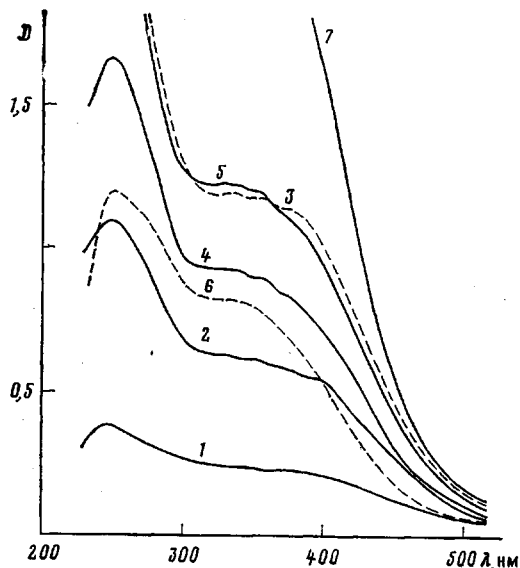


Рис. 1

Рис. 1. Электронные спектры термообработанных при 140° пленок (толщиной 16 мкм) ПАН (1) и сополимеров 2 (2, 3), 4 (4, 5), 7 (6, 7). Время прогрева, ч: 45 (1, 3), 25 (2), 15 (4), 20 (5), 2 (6) и 5 (7). Номера сополимеров соответствуют номерам в таблице

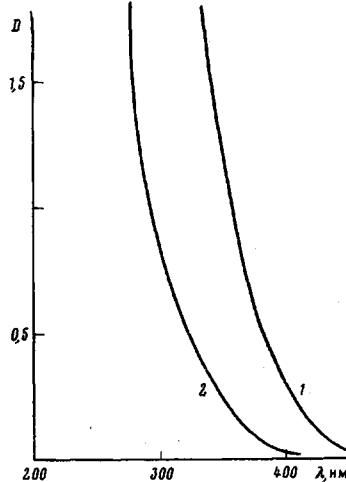


Рис. 2

Рис. 2. Электронные спектры пленок сополимера 8, прогретых при 140° 5 ч (толщина 20 мкм). 1 — пленка получена из раствора в ДМФ, 2 — из водного раствора

содержанием 70 мол. % ММА возникновение ПСС типа —С=C— фиксируется по уширению полосы 1680 см⁻¹ с выявлением плеча на ее низкочастотной ветви. Не исключено, что на левой (высокочастотной) ветви полосы 1600–1610 см⁻¹ проявляются колебания ПСС типа —С=N—. Обнаружить последние структуры в явном виде не удастся из-за большой интенсивности соседней полосы 1680 см⁻¹. Эта же полоса маскирует полосу карбонильных групп в сополимерах, колебания которых в спектре ПАН проявляются в области 1720 см⁻¹. В ИК-спектрах всех образцов по мере увеличения времени термообработки наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний нитрильной группы (2230 см⁻¹). Расход нитрильных групп обнаруживается достаточно четко при следующих временах прогрева образцов: ПАН — более 15 ч, сополимеров АН:ММА (95:5 мол. %) — более 2 ч; начиная с сополимера состава 70:30 мол. % и при большем содержании второго компонента достаточно прогрева менее 1 ч. Уменьшение интенсивности полосы поглощения 2230 см⁻¹ не может быть однозначно объяснено только реакцией циклизации с образованием ПСС типа —С=N—, так как в случае протекания процесса с отщеплением HCN [3, 9, 11–13] могут формироваться ПСС типа —С=C—. Возможным признаком образования нафтиридиновых колец в полимерах при выбранных условиях термообработки является появление полосы 810 см⁻¹ [3, 14], которая в спектрах сополимеров (с содержанием второго компонента до 30 мол. %) выявляется раньше, чем в спек-

трах ПАИ. Если ее отнесение к колебаниям нафтиридиновых колец правомерно, то эти данные могут явиться подтверждением правильности интерпретации электронных спектров. В спектрах остальных сополимеров эта полоса не фиксируется.

По мере возрастания времени термообработки в спектрах всех сополимеров наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1050 см^{-1} , харак-

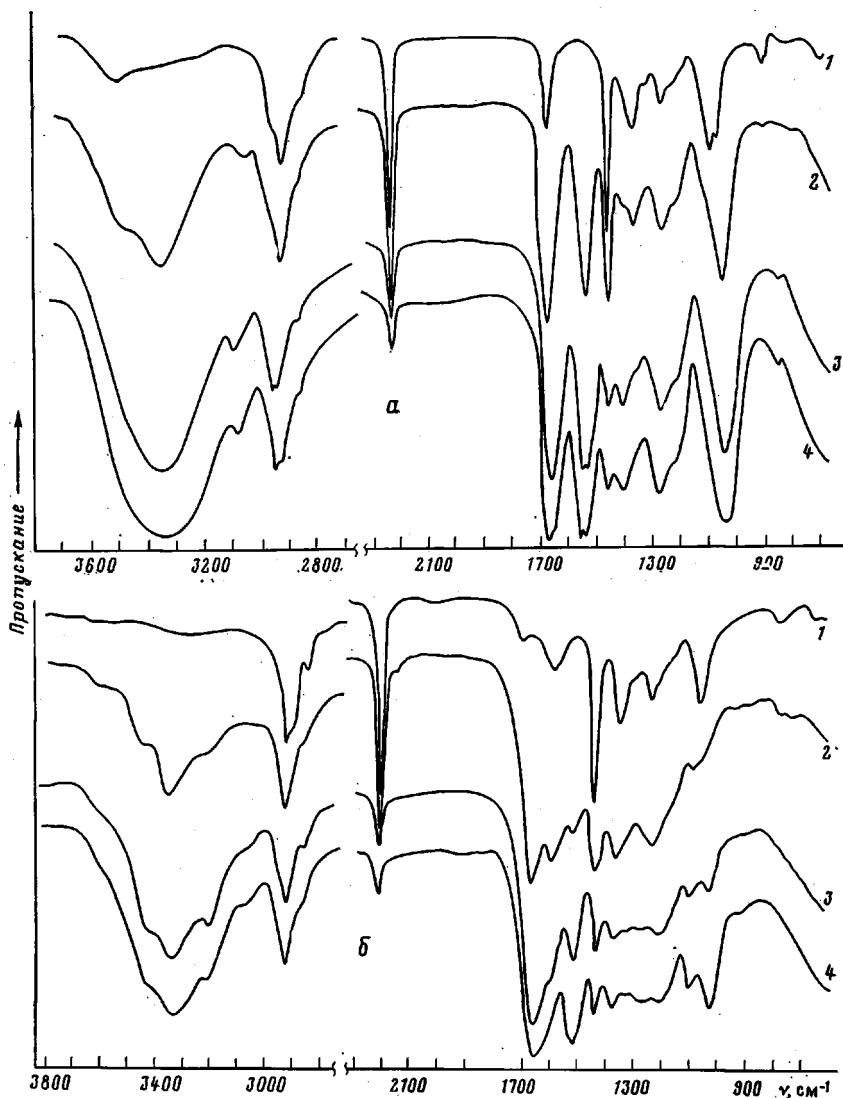


Рис. 3. ИК-спектры нетермообработанных (а) и термообработанных (б) при 180° (10 ч) пленок ПАИ (1) и сополимеров 4 (2), 8 (3) и 9 (4)

терной для колебаний метилольных групп. В спектрах образцов с относительно малым содержанием второго компонента (до 30 мол.%) при термообработке в течение 2–3 ч (180°) метилольные группы уже практически не проявляются.

В спектрах сополимеров АН : МАА (50 : 50) и (30 : 70 мол.%) полоса 1050 см^{-1} выявляется еще и после 20 ч прогрева. Не вызывает сомнения, что уменьшение количества метилольных групп в сополимерах обусловлено протеканием реакции конденсации между ними, приводящей к образованию метиленовых мостиков строения $-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}-$ [15], т. е.



к формированию пространственной сетки. Спектроскопически признак этой связи до сих пор не выявлены. Не исключено, что полоса 1120 см^{-1} ,

появляющаяся во всех спектрах термообработанных сополимеров, служит доказательством наличия метиленовых мостиков. Правильность такого предположения подтверждается: 1) ростом интенсивности этой полосы по мере расхода метилольных групп, 2) ее отсутствием в спектре термообработанного ПАН, 3) наличием полосы поглощения в этой области спектра у *N,N*-метилен-бис-акриламида. С увеличением времени прогрева сополимеров в их спектрах уменьшается интенсивность полосы «амид II»

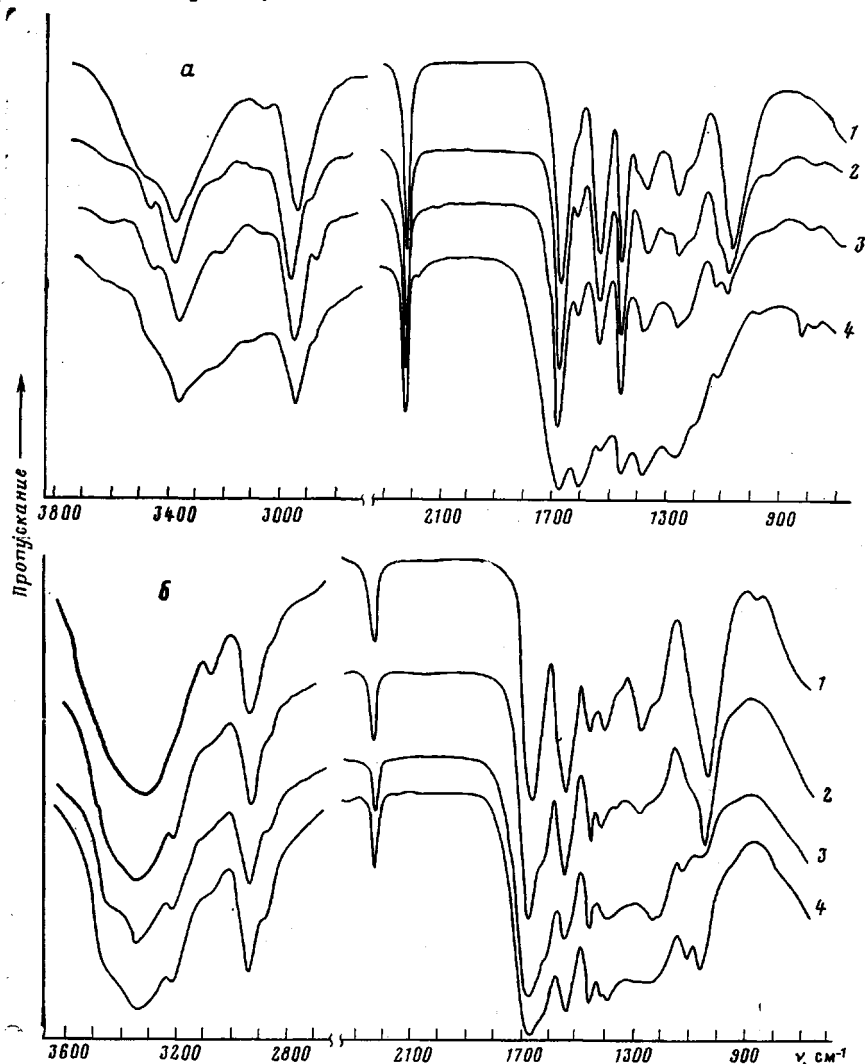


Рис. 4. ИК-спектры пленок сополимеров 4 (а) и 8 (б). а — исходной (1), термообработанных при 180° соответственно 15 мин, 2 и 20 ч (2–4), б — исходной из водного раствора (1), той же, термообработанной при 180° 15 мин и 20 ч (2, 3), полученной из раствора в ДМФ и прогретой при 180° 20 мин (4)

(1540 cm^{-1}), появляются новые полосы в области 3100–3600 cm^{-1} , интенсивность которых растет с увеличением содержания звеньев с метилольной группой.

Для выявления роли остатков растворителя на термодеструкционные процессы проведено сравнение спектров термообработанных пленок сополимеров состава АН : МАА 50 : 50 мол.%, полученных из растворов в ДМФА и в воде (рис. 4, б). Из анализа спектров следует, что процессы термоокислительной деструкции идут значительно быстрее при наличии остатков ДМФ. Так, например, ИК-спектр образца, полученного из раствора в ДМФ, прогретого 20 мин при 180° (рис. 4, б, кривая 4), практически идентичен спектру образца, полученного из раствора в воде, прогре-

того 3 ч (рис. 4, б, кривая 3). Эти данные коррелируют с данными электронных спектров, где большее общее поглощение наблюдается также у образцов, отличных из раствора в ДМФ (рис. 2, кривые 1 и 2).

Таким образом установлено, что в процессе термоокислительной деструкции рассматриваемых сополимеров образование ПСС протекает по звеньям с нитрильной группой, а звенья второго компонента ответственны за образование пространственной сетки. Введение в полимерную цепь звеньев с метилоламидной группой инициирует процесс образования ПСС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1964, с. 144.
2. Simitris J. *Colloid Polymer Sci.*, 1977, v. 255, № 11, p. 1074.
3. Braun D., Disselhoff R. *Angew. Makromolek. Chem.*, 1978, B. 74, № 1191, S. 225.
4. Платонова Н. В., Грачев В. И., Клименко И. Б., Смирнов Л. В., Кривова Т. И., Андреев С. П., Стоцкий А. А. *Высокомолек. соед. А*, 1979, т. 21, № 6, с. 1273.
5. Платонова Н. В., Грачев В. И., Клименко И. Б., Гольцин Б. Э., Смирнов Л. В. *Высокомолек. соед. Б*, 1978, т. 20, № 12, с. 914.
6. Платонова Н. В., Клименко И. Б., Грачев В. И., Смирнов Л. В. *Высокомолек. соед. А*, 1980, т. 22, № 11, с. 2464.
7. Ростовский Е. П., Новичкова Л. М., Роскин Е. С., Грачева Н. Н., Грачев В. И. В кн.: *Новые полимерные материалы и материаловедение в легкой промышленности*. Т. 3. М.: ВЗМИ, 1978, с. 32.
8. Новичкова Л. М., Ковальская А. Г., Барабашева Г. Д., Ростовский Е. Н. *Высокомолек. соед. Б*, 1968, т. 10, № 1, с. 55.
9. Grassie N., Hay J. N. J. *Polymer Sci.*, 1962, v. 56, № 163, p. 189.
10. Takata T., Hiroi I., Taniyama M. J. *Polymer Sci. A*, 1964, v. 2, № 4, p. 1567.
11. Канович М. М., Руденко А. П., Эвентова И. Л. *Вестник МГУ. Сер. хим.*, 1978, т. 19, № 4, с. 479.
12. Makschin W. *Faserforsch. und Textiltechnik*, 1969, B. 20, № 7, S. 321.
13. Tsuchiya Y., Sumi K. J. *Appl. Polymer Sci.*, 1977, v. 21, № 4, p. 975.
14. Bailey J. E., Clarke A. J. *Nature*, 1971, v. 234, № 5331, p. 529.
15. Ростовский Е. Н., Новичкова Л. М. *Ж. прикл. химии*, 1968, т. 41, № 2, с. 346.

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

Поступила в редакцию
4.1.1981

SPECTROSCOPIC STUDY OF THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE WITH N-METHYLOLACRYL AMIDE

Klimentko I. B., Platonova N. V., Grachev V. I., Gracheva N. N., Khasbulatova A. G., Novichkova L. M.

Summary

To determine the mechanism of chemical transformations of some copolymers of acrylonitrile with N-methylolacryl amide under thermooxidative degradation at 140 and 180° IR- and UV-spectroscopy methods have been applied. The formation of polyconjugated systems (PCS) from nitrile units in the course of thermooxidative degradation was established. The kinetics of PCS formation in copolymers of various composition was compared. Introducing of methylol amide units into polymer chain affects the kinetics of PCS formation and their length. The presence of the second component results in the formation of the three-dimensional covalent network under thermal treatment.