

УДК 541.64:539.2:542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ ПРИВИТОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО ЖИДКОФАЗНОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ К ПОЛИКАПРОАМИДНОМУ ВОЛОКНУ

Богоева-Гацева Г.¹, Пимоненко Н. Ю., Фазлыев Ф. А.,
Габриелян Г. А., Гальбрайх Л. С., Косов А. В.

Исследована стереорегулярность привитого ПАН, входящего в состав привитых сополимеров ПКА – ПАН, синтезированных на волокнах, при жидкофазной прививочной полимеризации, инициированной химически. Показано, что при исследовании методом ЯМР ^{13}C однозначно определить стереорегулярность привитого ПАН не представляется возможным. Методом ИК-спектроскопии показано наличие у привитых сополимеров полос поглощения, характерных для изотактических триад ПАН. Полученные результаты подтверждаются при исследовании методом рентгеноструктурного анализа. Путем полимераналогичного превращения ПАН в поликарболовую кислоту и спектроскопического исследования последней показано, что привитой ПАН имеет стереорегулярную изотактическую структуру.

Химическая модификация путем прививочной полимеризации – один из способов получения полимерных материалов с заданной структурой и свойствами [1]. Ряд работ свидетельствует о возможности получения модифицированных материалов как с заданным распределением привитого полимера в объеме модифицируемых подложек [2, 3], так и с заданным распределением мономерных звеньев в макромолекулах привитого полимера [4–6]. В работе [4] с помощью метода ИК-спектроскопии было показано, что матричный синтез на ориентированных подложках приводит не только к формированию ориентированных структур ПАН, но и к образованию привитых цепей со стереорегулярной изотактической структурой.

Ранее считали [7, 8], что эффекты структурирования привитых полимеров возможны только при газофазных способах проведения прививочной полимеризации, инициированных радиационно-химическими методами, а при проведении реакции из жидкой фазы эти эффекты невозможны из-за дезориентирующего действия находящегося в растворе мономера.

В то же время в работах [3, 9] было доказано структурирование привитого ПАН, приводящее к возникновению сильноориентированного ПАН при жидкофазных процессах прививочной полимеризации, инициированных химически.

В отличие от сополимеров, содержащих привитой ПАН и синтезированных радиационно-химическим способом [4], у сополимеров, описанных в работе [3], привитой ПАН можно обнаружить и исследовать методом рентгеноструктурного анализа без предварительных термических воздействий на сополимеры. Возникновение на рентгенограммах специфических дискретных рефлексов свидетельствует о наличии у ПАН кристаллической структуры, формирующейся в процессе полимеризации. Все это предполагает возможную стереорегулярную изотактическую структуру у привитого ПАН.

Настоящая работа посвящена исследованию стереорегулярности привитого ПАН, синтезированного при жидкофазной прививочной полимеризации АН к поликарбоамидному (ПКА) волокну, инициированной химически.

¹ Технологический факультет, г. Скопье, Югославия.

Для проведения исследований использовали привитые сополимеры ПКА – ПАН, синтезированные прививкой АН к ПКА-волокну из водных растворов (1,40 моль/л) при 343 К. Инициирование осуществляли химически связанными на ПКА-волокне анионами пероксодисерной кислоты [10]. Привитые сополимеры синтезировали прививкой на неориентированные и ориентированные ($\lambda=3,5$) ПКА-волокна для получения привитого ПАН соответственно в неориентированном и ориентированном состояниях. При снятии спектров ЯМР привитых сополимеров применяли метод исследования полимеров в растворе с использованием в качестве растворителя гексафторизопропанола (ГФИП) по методу внешнего лока (C_6D_6). ЯМР-спектры снимали на приборе АМ-400 («Texas Instruments») при 293 К (100 МГц, ^{13}C), используя 10%-ные растворы ПКА, ПКА – ПАН и 5%-ные растворы ПАН, синтезированного отдельно в растворе с использованием инициатора, применяемого при прививочной полимеризации на волокнах.

Рентгеноструктурные исследования проводили на приборах ДРОН-2 и УРС-60 методами дифрактометрии и фотометрии. Межплоскостные расстояния d определяли по уравнению Вульфа – Бергга [11] (погрешность $\pm 3,5\%$).

Исследования методом ИК-спектроскопии проводили на приборе UR-20 методом на просвет и МНПВО, используя в качестве иммерсионных сред вазелин и гексахлорбутадиен.

Полимераналогичные превращения ПАН в полиакриловую кислоту (ПАК) проводили щелочным омылением при 273 К в течение 4 ч в среде 40%-ного NaOH ПКА-волокна, содержащего 70% привитого ПАН и синтезированного прививкой на ориентированное волокно, и последующей обработкой волокна раствором 0,1 н. HCl. Привитой ПАН выделяли из сополимера с помощью ацидолиза в течение 12 ч при 373 К в 95%-ной уксусной кислоте.

При снятии спектров ЯМР определенную трудность представляет выбор общего растворителя для привитого сополимера и отдельно для ПКА и ПАН, обеспечивающего хорошую воспроизводимость и интерпретацию спектров, поскольку в литературе до сих пор не описаны спектры привитых сополимеров ПКА и ПАН. Невозможность применения для растворения исследуемых объектов стандартных дейтерированных растворителей, а также смесей D-растворителей с ГФИП привела к необходимости исследования привитых сополимеров в чистом ГФИП по методу внешнего лока (C_6D_6).

Как известно [12], интерпретировать спектры ЯМР ПАН, а тем более в привитом сополимере, особенно трудно, несмотря на то, что в литературе изучены димерные и тримерные модельные соединения. Трудности, вызванные сложностью спектра β -метиленовых протонов, усугубляются тем, что на вид спектра сильное влияние оказывает выбор растворителя, хотя при регистрации спектра на частоте 100 МГц можно наблюдать гетеростеричность *мета*-диад.

Из таблицы видно, что значения сигналов ЯМР практически не изменяются. Это свидетельствует о невозможности четкого определения гетеростеричности привитого ПАН по значению хим. сдвигов δ . Это связано, вероятно, как с выбором растворителя, аналоги которого способны давать неанализируемые спектры ПАН [13], так и с фактором того, что триплет синдиотактических метиленовых протонов ПАН перекрывается с триплетом изотактических метиленовых протонов из-за очень низкого δ между

Данные спектров ЯМР ^{13}C

Исследованный полимер или сополимер	Значение хим. сдвига δ_C , м. д.								
	функциональные группы ПКА						функциональные группы ПАН		
	$\varepsilon - CH_2 -$	$\delta - CH_2 -$	$\gamma - CH_2 -$	$\beta - CH_2 -$	$\alpha - CH_2 -$	$- C = O$	$\alpha - CH -$	$\beta - CH_2 -$	$- CN$
ПКА	40,46	29,08	25,86	26,66	36,85	178,11	–	–	–
ПКА – ПАН ($\lambda=3,5$, $\phi=46\%$)	40,51	28,87	25,76	26,54	36,83	177,83	28,26	34,52	119,40
ПАН	–	–	–	–	–	–	28,33	34,57	119,52

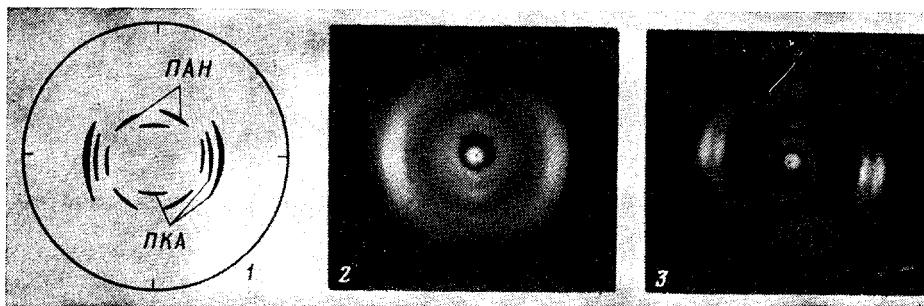


Рис. 1. Рентгенограммы модифицированных волокон: 1 – схема рефлексов; 2 – сополимер ПКА – ПАН, синтезированный прививкой на неориентированное волокно ($\varphi = 25\%$); 3 – сополимер ПКА – ПАН, синтезированный прививкой на ориентированное волокно ($\varphi = 46\%$)

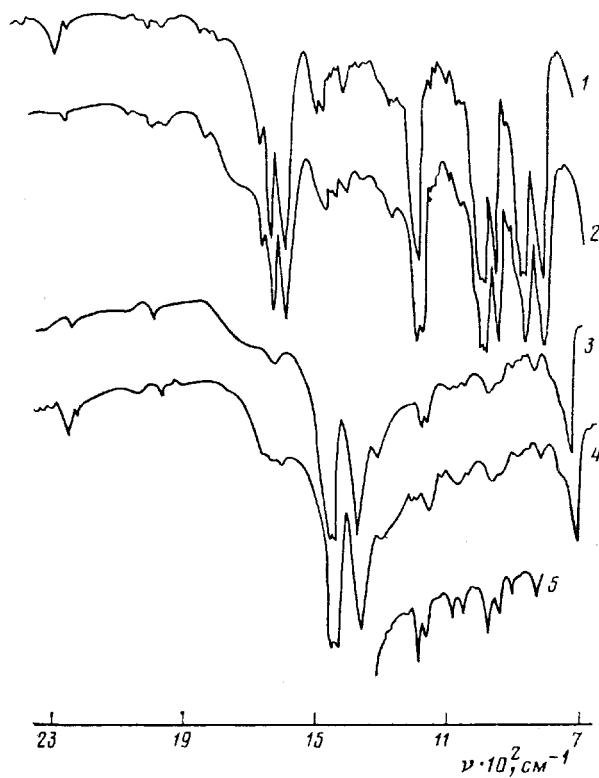


Рис. 2. ИК-спектры привитых сополимеров ПКА – ПАН ($\varphi = 70\%$): 1, 4 – до омыления и превращения ПАН в ПАК; 2, 3 – после омыления; 5 – участок спектра изотактической ПАК [17]. Иммерсионная среда – гексахлорбутадиен (1, 2) и вазелиновое масло (3, 4)

ними [14]. Уменьшение δ между метиленовыми протонами *синдио-* и *изо-*-конфигураций могут вызывать CN-группы ПАН.

Невозможность однозначного ответа на поставленный вопрос привела к необходимости использования в работе других методов анализа.

Анализ результатов рентгеноструктурных исследований (рис. 1) показывает, что ПАН, входящий в состав сополимеров, синтезированных прививкой на неориентированное волокно, дает на рентгенограмме рефлекс в виде кольца $d=5,3 \text{ \AA}$, не имеющего ориентационных максимумов, что характерно для неориентированной мелкокристаллической структуры ПАН, в то время как ПАН, синтезированный на ориентированном волокне, дает на рентгенограмме рефлекс с шестью дискретными ориентационными максимумами и характеризуется $d=4,96 \text{ \AA}$. Эти данные подтверждают предположение о наличии у привитого ПАН стереорегулярной изотактической

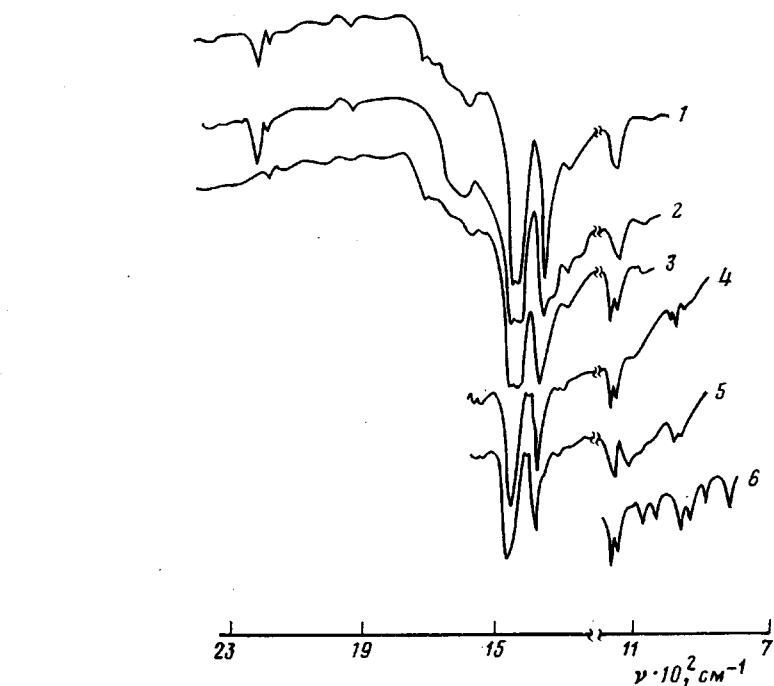


Рис. 3. ИК-спектры выделенных привитых полимеров после ацидолиза привитых сополимеров: 1, 5 – ПКА – ПАН ($\phi=95\%$); 2 – ПКА – ПАН ($\phi=70\%$); 3, 4 – ПКА – ПАК ($\phi=95\%$); 6 – участок спектра изотактической ПАК [17]. Техника съемки: 1, 2, 3, 6 – на просвет; 4, 5 – МНПВО. Участки спектров справа после разрывов даны в масштабе 3 : 1 по поглощению

структуры, поскольку, во-первых, расщепление сплошных кольцевых рефлексов на дискретные на рентгенограммах, как правило, наблюдается при ориентации стереорегулярных изотактических полимеров [15], а во-вторых, $d=4,96 \text{ \AA}$ близко, по данным работы [16], к значению ($d=4,74 \text{ \AA}$), характерному для тетраэдрической ячейки изотактического ПАН.

Как видно из рис. 2, в ИК-спектрах привитых сополимеров независимо от ориентации полимеров наблюдается полоса поглощения при 2240 cm^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям CN-групп ПАН, а в области 2190 cm^{-1} обнаруживается полоса поглощения, характерная, по данным работы [4], для валентных колебаний изотактических триад ПАН.

Необходимость исследования методом ИК-спектроскопии стереорегулярности привитого ПАН после полимераналогичного превращения его в ПАК путем омыления, обусловлена отсутствием в литературе данных об ИК-спектрах изотактического ПАН и наличием таких данных только для ПАК.

Установлено, что в спектрах привитых сополимеров, содержащих ПАК, полностью исчезает полоса поглощения при 2240 cm^{-1} (рис. 3). В то же время в спектрах обнаруживается полоса поглощения с двойным максимумом при 1165 и 1180 cm^{-1} , характерная для полиакрилатов вообще и присутствующая в спектрах изотактических полимеров. Соотношение интенсивностей этих двух максимумов поглощения свидетельствует о наличии у привитой ПАК изотактической структуры. Следует особо отметить тот факт, что все полосы поглощения в спектре ПКА – ПАК имеют строго синглетный характер; это очень характерно для ИК-спектров изотактических полиакрилатов, в то время как в спектрах атактических и синдиотактических полимеров, судя по данным работы [17], характер пикиов исключительно дублетный. Важно и то обстоятельство, что в спектрах омыленных образцов, несмотря на исчезновение полосы поглощения при 2240 cm^{-1} , сохраняется полоса при 2190 cm^{-1} , характерная для изотактических триад.

Существенное отличие ИК спектров МНПВО от ИК-спектров на пропилен (рис. 3) заключается в том, что в этих спектрах лучше обнаруживается двойная полоса при 1165 и 1180 см $^{-1}$, что в свою очередь свидетельствует о высокой степени стереорегулярности в поверхностных слоях ПАК, а следовательно, и ПАН. Формирование поверхностных макромолекул в слое привитого полимера на волокне происходит уже не под влиянием матричного эффекта подложки, а под влиянием сформированных в результате этого влияния макроцепей ПАН, находящихся на поверхности ПКА-волокна. В работе [4] был отмечен эффект ослабления матричного влияния подложки по мере увеличения содержания привитого полимера. По-видимому, в случае жидкостного способа прививки на более поздних этапах, когда формируются поверхностные макроструктуры привитого полимера, роль матрицы могут в достаточной степени осуществлять первоначально образовавшиеся при синтезе ориентированные структуры ПАН посредством образования комплексов типа полимер — мономер, характерных для процессов полимеризации ПАН в растворе [18].

Суммируя сказанное выше, можно отметить следующее. Кристаллизация в процессах полимеризации происходит в особых случаях и для ее реализации требуется наличие ряда необходимых условий [19], обеспечивающих строгую ориентацию каждого мономерного звена перед вхождением в полимерную цепь. Особенности данного способа инициирования и условия проведения реакции прививочной полимеризации, в ходе которой синтезированы исследованные в работе привитые сополимеры, обеспечивают эти условия. Так, ранее установлено, что реакция прививочной полимеризации к ПКА-волокну при использованном способе инициирования происходит за счет долгоживущих радикалов, а инициатор полностью расходуется в начальные периоды реакции за счет ускоренного распада под влиянием мономера [20]. Это, а также отсутствие при синтезе гомополимера [10], обеспечивает невозможность иных, кроме растущих макрорадикалов привитого ПАН, активных центров, а следовательно, невозможность разветвления привитой цепи. Полимеризационный процесс происходит на границе раздела фаз при контроле ПКА за геометрическим направлением роста привитой цепи [3]. Высокая полярность АН обеспечивает при хемосорбции на ПКА строго определенное положение присоединяющегося мономерного звена [18] по отношению к растущему макрорадикалу и однотипное вхождение его в растущую полимерную цепь.

Совокупность отмеченных фактов и представленные экспериментальные данные объясняют причины стереорегулярности привитого ПАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rogovin Z. A. // Lenzinger Rer. 1977. Т. 42. № 1. С. 36.
2. Бабкин И. Ю., Цетлин Б. Л. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1973. Т. 18. № 3. С. 263.
3. Пимоненко Н. Ю., Габриелян Г. А., Дружинина Т. В., Ключков А. А., Фазлыев Ф. А., Гальбройх Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 518.
4. Цетлин Б. Л. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1970. 355 с.
5. Соловьев К. С., Голубев В. Н., Петровский В. В., Федин Э. И., Цетлин Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1675.
6. Цетлин Б. Л., Голубев В. Н. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. № 4. С. 881.
7. Власов А. В., Глазунов П. Я., Михайлов Н. В., Рафиков С. Р., Токарева Л. Г., Цетлин Б. Л., Шаблыгин М. В. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. № 2. С. 382.
8. Соловьев К. С., Голубев В. Н., Петровский П. В., Федин Э. И., Цетлин Б. Л. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1675.
9. Сайдиков Т. С., Шаблыгин М. В., Лившиц Р. М., Роговин З. А. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 2035.
10. Габриелян Г. А., Шалаби С. Э., Афанасьева И. С., Роговин З. А. А. с. 891821 СССР. // Б. И. 1981. № 47. С. 211.
11. Лабораторный практикум по методам структурного анализа текстильных материалов / Под ред. Коблякова А. И. М., 1979. С. 31.
12. Бови Ф. А. ЯМР высокого разрешения макромолекул. М., 1977. С. 105.
13. Matsuzaki K., Uriu T., Ishigura K., Takeuchi M. // J. Polymer Sci. B. 1966. V. 4. № 1. Р. 93.
14. Yamadera R., Marano M. // J. Polymer Sci. A. 1967. V. 1. № 5. Р. 1059.
15. Гейлорд Н., Марк Г. Линейные и стереорегулярные полимеры. М., 1962. С. 565.
16. Джайл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л., 1968. С. 452.
17. Дехант И., Данц Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 270.

18. Chapiro A., Mankowski Z. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 2. P. 457.
19. Тюдзе Р., Кабаи Т. Физическая химия полимеров. М., 1977. С. 214.
20. Исмаилов И. Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: ТГУ, 1979. 19 с.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию
24.VII.1986

**STEREOREGULARITY OF GRAFTED POLYACRYLONITRILE OBTAINED
BY LIQUID-PHASE GRAFT POLYMERIZATION
TO POLYCAPROAMIDE FIBER**

Bogoeva-Gazeva G., Pimonenko N. Yu., Fazlyev F. A.,
Gabrielyan G. A., Gal'braikh L. S., Kosov A. V.

S u m m a r y

Stereoregularity of grafted PAN included into PCA - PAN graft copolymers synthesized on fibers by liquid-phase graft polymerization initiated by chemical way has been studied. ^{13}C NMR method was shown not to permit to determine stereoregularity of grafted PAN by unique way. IR-spectroscopy method showed the presence of absorption bands characteristic for isotactic PAN triads. These results were confirmed by X-ray analysis method. Polymeranalogous transformation of PAN into polyacrylic acid and its spectroscopic study proved the stereoregular isotactic structure of grafted PAN.