

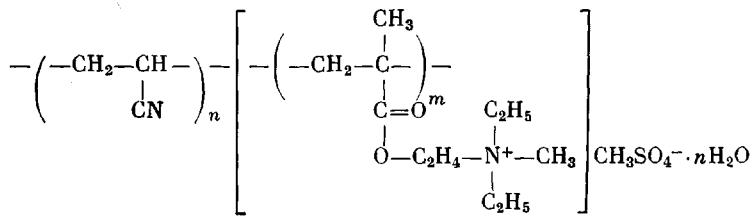
УДК 541.64:543.943

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С ЧЕТВЕРТИЧНЫМ
СОЕДИНЕНИЕМ ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Платонова Н. В., Клименко И. Б., Грачев В. И.,
Киселев Г. А.

Методом ИК-спектроскопии исследованы процессы, протекающие при термоокислительной деструкции сополимеров акрилонитрила с четвертичным соединением диэтиламиноэтилметакрилата, полученных с использованием водного и безводного растворов второго сомономера. Установлено, что наличие гидрофильных звеньев четвертичного аминоалкилакрилата существенно ускоряет процессы образования полисопряженных структур в цепях макромолекул. Предложены схемы реакций превращения функциональных групп полимера.

Цель исследования — изучение химических преобразований в цепях макромолекул в процессе термообработки волокнообразующего сополимера акрилонитрила (АН) с четвертичным соединением диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭАЭМ) — диэтилметилэтилметакрилатаммонийметилсульфатом:



Синтез сополимера и изучение его свойств выполнены в рамках поиска путей сокращения периода термической стабилизации ПАН-волокон технического назначения. Объектами исследования служили образцы сополимера, полученного методом окислительно-восстановительной полимеризации с использованием водного раствора второго сомономера (СП-1) или с использованием того же мономера, приготовленного в среде безводного АН (СП-2). Образцы характеризовались следующим составом элементов: СП-1 (уд. вязкость 1,53) — азот 25,20, углерод 66,52, водород 6,10, сера 0,40; СП-2 (уд. вязкость 1,80) — азот 25,28, углерод 67,39, водород 5,20, сера 0,36. Для оценки стабильности связей четвертичного аминоалкилакрилата образец СП-1 был подвергнут переосаждению из концентрированного ДМФА раствора в кипящую воду в течение 1 ч (СП-1П). ИК-спектры, полученных таким образом пленок СП-1П и образцов СП-1 и СП-2 в виде порошков снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках с КBr.

На рис. 1 представлены ИК-спектры СП-1, СП-1П, СП-2.

В табл. 1 дано отнесение основных полос поглощения ИК-спектров исходных образцов СП.

В ИК-спектре СП-1 (рис. 1, спектр 1) помимо полос, соответствующих колебаниям звеньев с нитрильной группой, присутствуют полосы, определено свидетельствующие о наличии звеньев второго сомономера: 750; 1020; 1070; 1240; 1260; 1740 см⁻¹. Полоса поглощения 1640 см⁻¹ отнесена

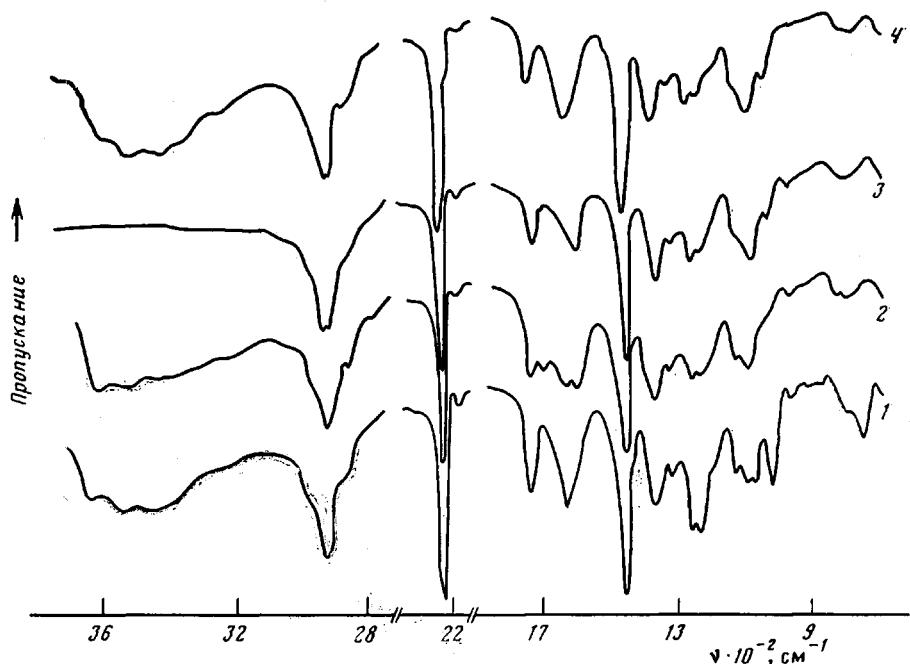


Рис. 1. ИК-спектры исходных образцов сополимеров СП-1 (1), СП-1П (2), СП-2 (3) и СП-2 после хранения в течение 30 сут (4)

к колебаниям координационно связанной воды, доказательства этому обсуждаются ниже.

Спектр СП-1П (рис. 1, спектр 2) отличается от исходного следующим: полоса 750 cm^{-1} отсутствует, интенсивности полос поглощения 1020, 1240 и 1260 резко уменьшаются; появляются новые полосы 1600 и 1700 cm^{-1} . Сравнением этих спектров установлено, что при выдерживании образца СП-1 в кипящей воде происходит разрушение сложноэфирной связи ами-

Таблица 1

Отнесение полос поглощения ИК-спектров образцов сополимеров

Волновое число ν , см^{-1} в сополимерах			Отнесение
СП-1	СП-1П	СП-2	
750 с	—	750 пл	$\nu S-O$
800	800	805	$\gamma_s CH_2$, $\nu C-CN$
1020 с	1020 пл	1020	$\nu_s C-O-C$
1070 с	—	1070 пл	$\nu_{as} C-O-C$
1085	1085	1085	$\nu_{as} C-O-C$
1130	1130	1130	$\nu_{as} C-O-C$
1240 с	1240 сп	1240	$\nu_{as} C-O-C$; $\gamma_t CH_2$; $\nu_+ (O) + \gamma_{\nu} CN$
1260 с	1260 сп	1260	$\nu_w CH$; $\nu_{as} C-O-C$
1320	1320	1320	
1365	1365	1365	$\gamma_w CH_2$
1460	1460	1460	δCH_2
—	1600	1605	$\nu C=C$
1640	1640	1640 пл	δOH (вода)
—	1700	—	$\nu C=O$ (карбоновые кислоты)
1740	1740	1740	$\nu C=O$ (сложные эфиры)
2190	2190	2190	
2250	2250	2250	νCN
2880 пл	2880 пл	2880 пл	$\nu_s CH_2$
2950	2950	2950	$\nu_{as} CH_2$
2990 пл	2990 пл	2990 пл	
3250	3250	—	νOH (связанный); νNH
3370	3370	—	νOH (вода)
3460	~3460	—	νOH (кислота) νOH (связанный)
3650 пл	~3650 пл	—	νOH (оксимы)

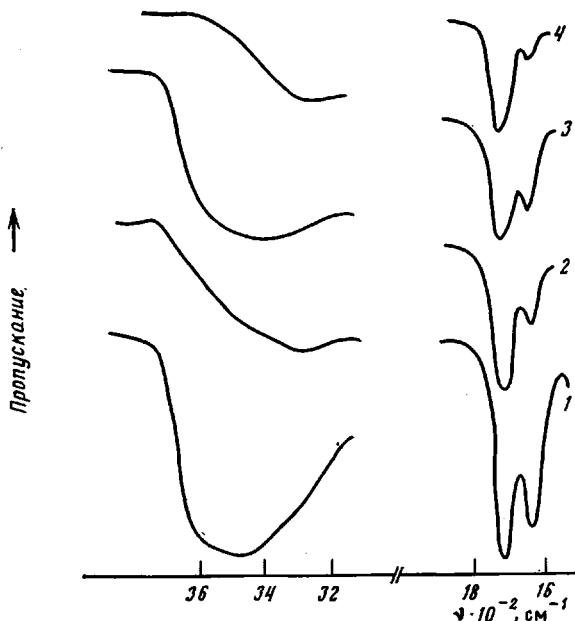
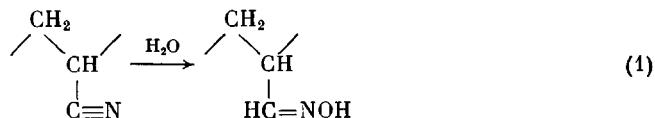


Рис. 2. ИК-спектры гомополимера четвертичного ДЭАЭМ. 1 – исходный образец; 2 – образец, термообработанный в течение 1 ч при 180°; 3 – после хранения на воздухе в течение 3 ч; 4 – после повторной термообработки в течение 3 ч при 180°

ноалкилакрилата, появление карбоксильных групп, а также подтверждаемое данными элементного состава исчезновение метилсульфат-иона. Указанные изменения сопровождаются образованием в сополимере полисопряженных связей (ПСС) (табл. 1).

В спектрах СП-1 и СП-1П (рис. 1) наблюдается интенсивное поглощение в области 3200–3700 см⁻¹, при этом поглощение 3500 см⁻¹ обусловлено наличием связанной воды, полоса 3650 см⁻¹ может быть отнесена к колебаниям гидроксилов в оксимах [1]. О правильности отнесения полос 1640 и 3500 см⁻¹ к колебаниям связанной воды свидетельствуют данные рис. 2, на котором приведены спектры образца гомополимера четвертичного ДЭАЭМ, зажатого между пластинаами КВр. Из данных рис. 2 следует, что интенсивность указанных полос чувствительна к температуре и изменяется при выдерживании образца на воздухе. Обращает на себя внимание отсутствие собственного поглощения в спектрах рис. 2 в области выше 3500 см⁻¹. Это, по нашему мнению, является дополнительным доказательством правильности отнесения поглощения с максимумом 3650 см⁻¹ в спектрах сополимеров к колебаниям групп, образовавшихся при модификации нитрильных звеньев, в частности к колебаниям гидроксилов в оксимах. Реакция может протекать по схеме



Схема, вероятно, включает несколько стадий. Спектроскопически фиксируемые оксимные группы могут появиться, например, в результате действия на нитрильные звенья гидроксиламина [2], который в присутствии воды образуется из аммиака, выделяющегося при разложении нитрильных групп полимера [3, 4]. Образование оксимной группировки возможно также вследствие реакции нитрильных групп с продуктом термического разложения четвертичного аминоалкилакрилата – третичным аминоспиртом по Гофману [5].

ИК-спектр СП-2 (рис. 1, спектр 3) содержит в основном все полосы, характерные для СП-1, свидетельствующие о наличии в полимере звеньев

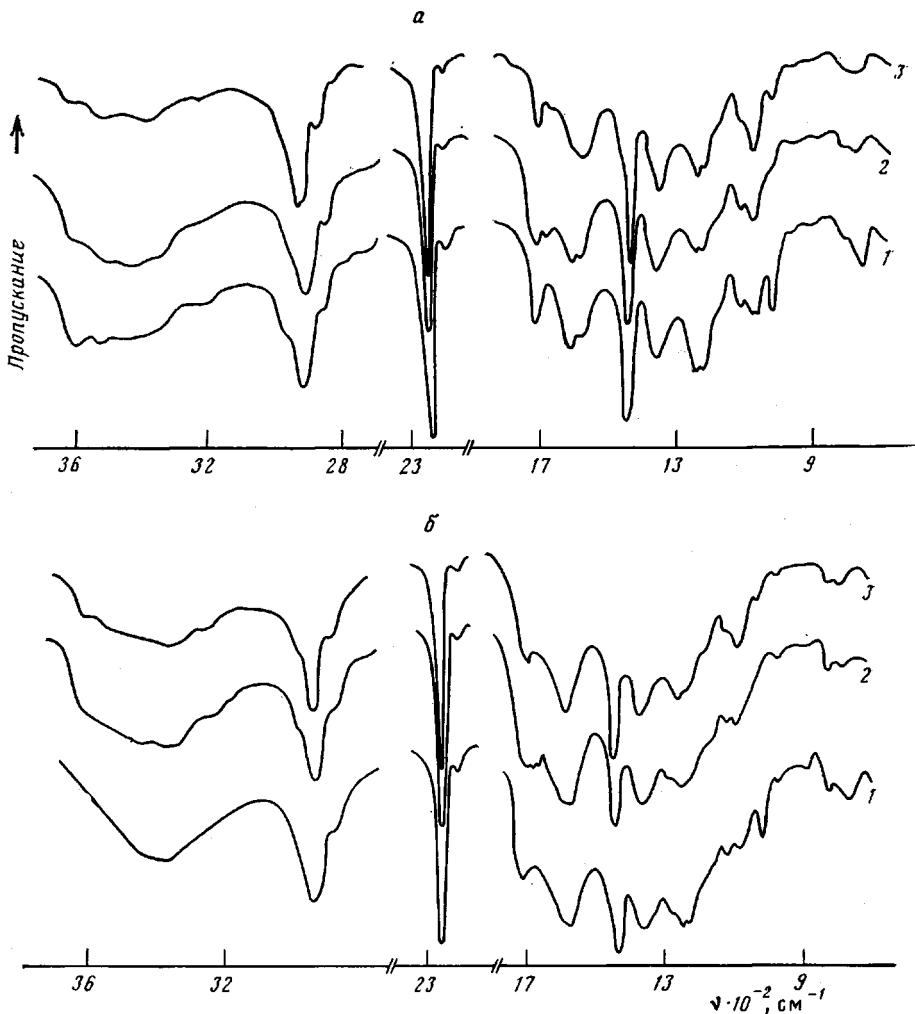


Рис. 3. ИК-спектры сополимеров СП-1 (1), СП-1Р (2) и СП-2 (3), термообработанных в течение 1 (а) и 3 ч (б) при 180°

второго компонента. Естественно, что интенсивность полос поглощения, связанных с наличием второго компонента в спектре СП-2, меньше, чем в спектре СП-1 из-за различия в составе. Полное отсутствие поглощения в области 3500 cm^{-1} в спектре СП-2 свидетельствует о том, что связанной воды в данном образце нет. Поэтому поглощение в области $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ обусловлено главным образом колебаниями ПСС, сформировавшихся в полимере в процессе его получения. По-видимому, какое-то количество ПСС имеется в СП-1, в спектре которого заметно плечо на низкочастотном крыле полосы поглощения воды ($\delta_{\text{ОН}}$). В спектре образца СП-2 (рис. 1, спектр 4), выдержанного на воздухе в течение 30 сут, фиксируются как полосы поглощения связанной воды (3500 и 1640 cm^{-1}), так и оксимов (3650 cm^{-1}). Следовательно, благодаря гидрофильным свойствам звеньев четвертичного ДЭАЭМ сополимер даже при комнатной температуре сорбирует воду, которая обеспечивает частичную модификацию нитрильных групп. Известно [6], что от полярности функциональных групп полимера зависит интенсивность взаимодействия его макромолекул с водой. Оценку степени гидрофильности производят различными методами [7]. Один из них — метод групповых вкладов [8] — предполагает суммирование индивидуальных для каждой группы полимера значений мольного содержания воды (табл. 2).

В работе [9] на основании изучения изотерм плавления гидратированного полимера, имеющего в своем составе группы с четвертичным

Таблица 2

Групповые вклады некоторых функциональных групп в гидрофильность полимеров при различной влажности [8]

Функциональная группа	Групповые вклады, моль H_2O /моль группы, при относительной влажности		Функциональная группа	Групповые вклады, моль H_2O /моль группы, при относительной влажности	
	50%	70%		50%	70%
-O-	0,010	0,020	-OH	0,500	0,75
-CN	0,020	0,065	-CO-NH-	0,500	0,750
-COO-	0,050	0,075	-NH ₂	0,500	0,750
=C=O	0,055	0,110	-+NH ₃	-	2,800
-COOH	0,300	0,600	-COO-	2,100	4,200

атомом азота, показано, что число молекул воды, приходящихся на одно звено, составляет 3–7, что согласуется с данными, приведенными выше [8]. Из этого следует, что именно наличием в химической структуре исследуемого сополимера фрагментов с четвертичным атомом азота определяется его высокая гидрофильность. Фиксация методом ИК-спектроскопии связанный воды и в образцах СП-2, выдержаных на воздухе в течение 30 сут (рис. 1, спектр 4), обосновывается гидрофильной природой сомономера. Таким образом, существенным отличием исходных образцов СП-2 от СП-1 является меньшее количество как связанный воды, так и ПСС (особенно по сравнению с СП-1П).

На рис. 3, а представлены ИК-спектры образцов, термообработанных при 180° на воздухе в течение 1 ч. В спектрах всех образцов отчетливо выявлены полосы оксимных групп 3650 cm^{-1} . В спектре СП-2 (рис. 3, а) фиксируется появление плеча 1700 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ в карбоновых кислотах, которые могут появиться в структуре в результате гидролиза сложноэфирных групп). В спектрах СП-1П интенсивность полосы 1700 cm^{-1} не увеличивается после дальнейшей термообработки. Можно предполагать, что для этого образца процесс частичного гидролиза сложноэфирных групп практически завершился на стадии переосаждения. В области 1600–1650 cm^{-1} в спектрах СП-1 и СП-1П (рис. 3, а) наблюдается поглощение при 1595 и 1630 cm^{-1} , в спектре СП-2 — одна широкая полоса 1600 cm^{-1} с плечом на высокочастотной ветви. Эти полосы относятся к колебаниям различных ПСС, причем их набор и длина зависят от способа получения образца.

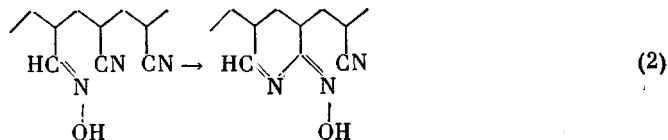
Во всех спектрах рис. 3, а проявляется плечо 1180 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$ в аминах), интенсивность которого растет с увеличением продолжительности прогревания. О наличии аминов свидетельствует и поглощение в области 3200–3500 cm^{-1} . Возможен некоторый вклад аминов в поглощение в области 1640 cm^{-1} .

Начиная с 2 ч прогревания в спектрах всех образцов фиксируется расход нитрильных групп по полосе 2240 cm^{-1} и появление поглощения 815 cm^{-1} , интенсивность которого растет при дальнейшей термообработке. Полоса 815 cm^{-1} обусловлена колебаниями групп CH= в пафтиридиновых циклах [10].

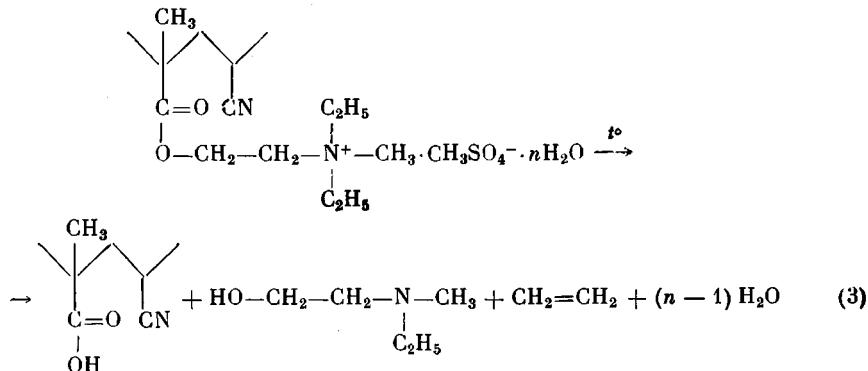
На рис. 3, б представлены ИК-спектры образцов сополимера, прогретого в течение 3 ч при 180°. Из сопоставления спектров рис. 3, б и предыдущих следует, что поглощение в области 3200–3700 cm^{-1} в образце СП-2 (с меньшим содержанием второго компонента) остается меньше по интенсивности, чем в спектрах СП-1 и СП-1П. Поглощение в области 1580–1640 cm^{-1} проявляется в виде одной широкой полосы с максимумом 1600 cm^{-1} . При этом наибольшая интенсивность наблюдается в спектре СП-1, наименьшая — в спектре СП-2. Анализируя ход термодеструкционных процессов в макромолекулах исследуемого сополимера в сравнении с ходом такого рода процессов в структурах ПАН [11] и сополимеров акрилонитрила с метакрилатом [12] (при одинаковых условиях прогрева-

ния), можно прийти к заключению о значительно более быстром формировании ПСС (в том числе циклов) в данных образцах. Причем в ряду исследованных образцов скорость образования ПСС (оцененная по росту интенсивности их ИК-поглощения) оказывается больше в СП-1, содержащем большее связанной воды, чем другие образцы.

Полагаем, что присутствие связанной воды обуславливает формирование реакционноспособных оксимных группировок (реакция 1), по которым в дальнейшем может осуществляться циклизация [13]



Высвобождение связанной воды при термообработке сополимера происходит по реакции (3), соответствующей правилу Гофмана [5].



Замечено, что интенсивность полосы поглощения оксимных групп по мере увеличения продолжительности нагревания одного и того же образца то увеличивается, то уменьшается, затем вновь увеличивается. Из этого следует предположение, что одним из условий быстрого протекания процесса циклизации может являться наличие оптимального количества активных групп $\text{C}=\text{NOH}$, а расход оксимных групп может происходить по реакции (4), приводящей к образованию нитронов [14], которые, как и ПСС, по основной цепи способны [15] стабилизировать структуры, образующиеся по реакции (2).



Рост интенсивности полосы поглощения в области 1240 см^{-1} в спектрах термообработанных сополимеров (рис. 3, б) может быть связан именно с образованием нитронов [14].

Таким образом, с точки зрения оценки скорости образования ПСС в нитрильных полимерах важны как предыстория образцов, так и изменения в их структуре в начальные времена прогревания.

Незначительное количество ПСС, сформировавшихся в образцах на стадии получения, способствует дальнейшему их развитию в процессе термообработки. Наличие в структуре исследуемого сополимера связанной воды обогащает полимер кислородом, создавая благоприятные условия для процессов ускоренного формирования ПСС в цепях, в том числе и для осуществления циклизации через оксимные группировки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. 209.
2. Мехтиев С. Д. Нитрилы. Баку, 1966. С. 467.
3. Makschin M. // Faserforsch. und Textilber. 1969. В. 20, № 7. S. 321.
4. Канович М. М., Руденко А. П. // Хим. волокна. 1982. № 3. С. 19.
5. Райд К. Курс органической химии. М., 1972. С. 210.
6. Заиков Г. Е., Йорданский А. Л., Маркин В. С. Диффузия электролитов в полимерах. М., 1984. С. 237.
7. Чалых Т. И., Григорьева Л. А., Чуйкова Л. Ф. Кожев.-обувная пром-сть. 1979. № 9. С. 50; № 11. С. 39.
8. Van-Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 414.
9. Ohno H. // Makromolek. Chem. 1983. В. 184. № 5. S. 1017.
10. Braun D., Disselhoff R. // Angew. Makromolek. Chemie. 1978. В. 74. № 1191. S. 225.
11. Платонова Н. В., Клименко И. Б., Гречев В. И., Смирнов Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2464.
12. Романова Е. П. Автореф. дис. ... канд. техн наук. Л.: ЛИТЛП им. С. М. Кирова, 1985. С. 21.
13. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. М., 1959. С. 251.
14. Hamer J., Macaluso A. // Chem. Rev. 1964. V. 64. № 4. P. 473.
15. Андреева О. А., Толпаров Ю. Н., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 111.

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

Поступила в редакцию
8.XII 1986

THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE WITH QUATERNARY DIETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE COMPOUND

Platonova N. V., Klimenko I. B., [Grachev V. I.], Kiselev G. A.

Summary

Thermooxidative degradation of copolymers of acrylonitrile with quaternary diethylaminoethyl methacrylate compound obtained from aqueous and non-aqueous solutions of the second comonomer has been studied by IR-spectroscopy method. Presence of hydrophilic units of quaternary aminoalkyl acrylate essentially accelerates the formation of polyconjugated structures in macromolecular chains. The schemes of transformation of functional groups of the polymer are proposed.