

УДК 541.64:543.422.4

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СТРУКТУР В ЦЕПЯХ ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**Платонова Н. В., Клименко И. Б., Виноградов Б. А.,
Майбуров С. П., Бояркин К. Е.**

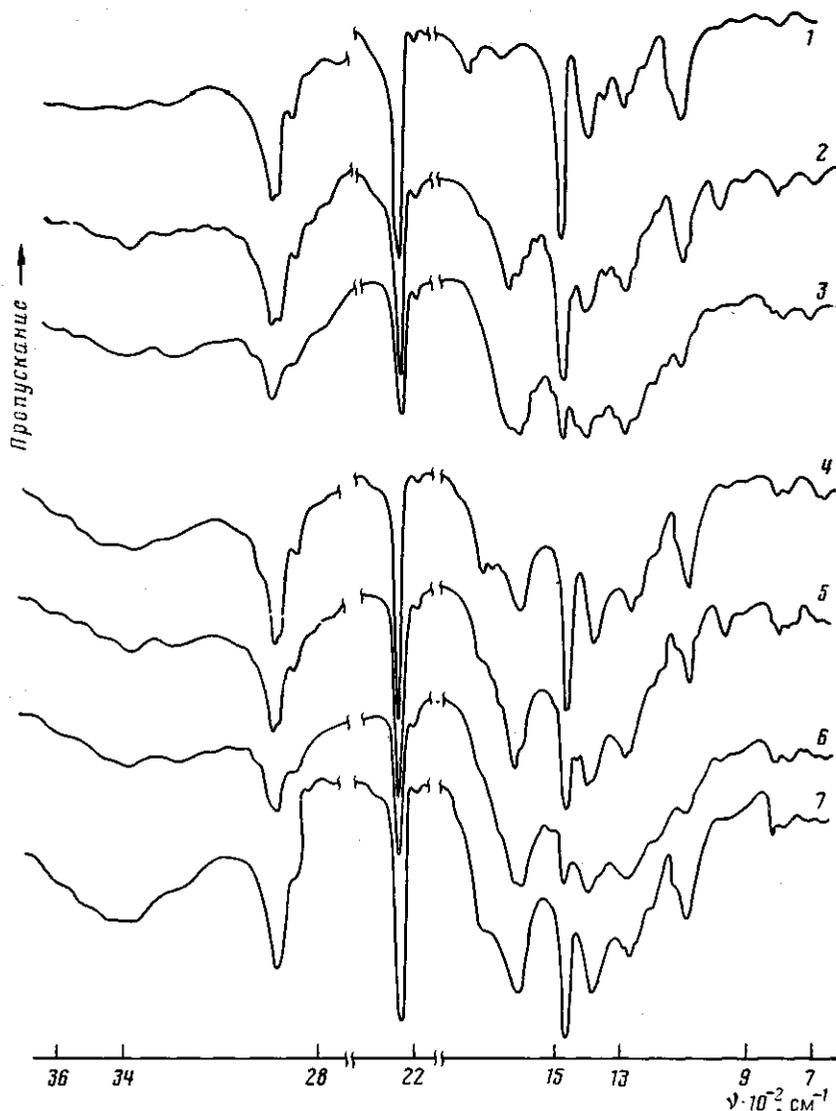
Систематизированы результаты спектроскопических исследований ПАН, а также ряда модельных нитрильных полимеров, подвергнутых температурному и лазерному воздействию. Установлены спектроскопические признаки полисопряженных структур — сопряжения по цепи за счет раскрытия нитрильных групп и образования нафтиридиновых колец, формирующихся в макромолекулах ПАН при термоокислительной деструкции.

Изучение процессов, происходящих в макромолекулах нитрильных полимеров при термоокислительной деструкции имеет большое значение для установления оптимальных условий модификации таких полимеров, в частности получения на их основе волокон. Особенно важно при этом проследить за последовательностью или одновременностью образования тех или иных полисопряженных структур (ПСС). Наиболее информативным является метод ИК-спектроскопии, однако целый ряд трудностей не позволяет окончательно разрешить этот вопрос, несмотря на то, что работа в данном направлении проводится ~30 лет. Дело в том, что даже при работе с гомополимером ПАН в одинаковых температурно-временных режимах различные авторы исследуют полимеры, различающиеся по способу получения, ММР, наличию или отсутствию остатков растворителя (особенно, если исследуются пленки) и т. д. Для сополимеров количество контролируемых или неконтролируемых параметров возрастает. Поэтому наиболее перспективным является установление спектроскопических признаков различных ПСС. При наличии таких признаков в каждом конкретном случае можно всегда сделать выводы о процессах, происходящих в макромолекулах полимеров.

Общепризнанным является предположение об образовании в процессах термоокислительной деструкции в цепях полимера следующих типов ПСС: сопряжение по цепи с образованием полиеннитрилов (1) или сопряжение по цепи с образованием полиенов (2); циклизация по нитрильным группам (3); образование нафтиридиновых колец (4).

Приступая к работе над ПАН, авторы имели опыт исследования термоокислительной деструкции ПВС, ПВХ, поливинилбутиралей различного состава. Однако в этих полимерах при термообработке формируются главным образом структуры типа (2) и полиенкарбонилы. Поэтому в качестве модельных веществ потребовалось исследовать полиметакрилонитрил [1] и поли- α -хлоракрилонитрил [2], в макромолекулах которых при термообработке образуются ПСС типов (3) и (1) соответственно. Кроме того, рассмотрены спектры полимеров, подвергнутых лазерному воздействию.

В настоящей работе систематизируются данные спектроскопических исследований термоокислительной деструкции следующих образцов: ПАН технический (ПАН₁), полученный полимеризацией в воде в присутствии инициаторов $KMnO_4$: $N_2C_2O_4=1:4$, $\eta=1,96$, элементный состав: Н — 6,24%, С — 66,97%, N — 25,90%. Этот полимер очищен трехкратным переосаждением в воду 3%-ного раствора в ДМФА. Состав переосажденного полиакрилонитрила (ПАН₂): Н — 6,01%, С — 66,72%, N —



ИК-спектры образцов ПАН₁: исходного (1), облученного лазером дозой 30 Дж/см² (2), термообработанного 3,5 ч при 180° после лазерного облучения (3), термообработанного 3 ч при 180° (4), с последующим облучением лазером дозой 30 Дж/см² (5), повторно термообработанного 2,5 ч при 180° (6) и прогретого при той же температуре без облучения 5,5 ч (7)

25,79%. Полимеры исследовали в виде порошков и пленок, полученных из 5%-ных растворов в ДМФА. Отмывка от следов растворителя осуществлялась обработкой пленок ацетоном с последующей их выдержкой под вакуумом. Термообработку образцов производили при 180±2°. Условия облучения непрерывным СО₂-лазером (λ=10,6 мкм, ν=943 см⁻¹) описаны в работе [3]. ИК-спектры получены на спектрофотометре UR-20 по методике КВг.

Оказалось, что спектроскопическое изучение образцов, подвергнутых лазерному воздействию, позволило составить достаточно полную картину различных ПСС, формирующихся в цепях нитрильных полимеров.

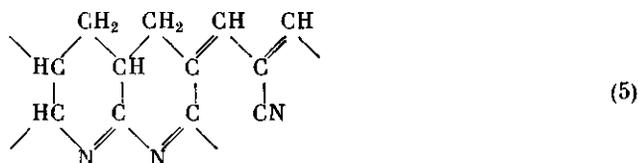
На рисунке представлены ИК-спектры исходного порошка ПАН₁ (кривая 1) и образцов, подвергнутых различным воздействиям. Анализ спектров показал, что поглощение в области 800–815 см⁻¹ [3, 4] проявляется в виде сложной полосы, контур которой зависит от способа воздействия на образец. При термообработке полимера более интенсивным является максимум 815 см⁻¹ (поглощение при 805 см⁻¹ наблюдается иногда в виде плеча), в результате лазерного воздействия лучше проявляется максимум 805 см⁻¹, а 815 см⁻¹ — в виде плеча. Полосу 815 см⁻¹ относят [4] к де-

конформационным колебаниям метиновых групп в структурах $\text{CH}=\text{}$. Появление этой полосы всегда сопровождается наличием поглощения в области $1580\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ (плечо или максимум).

Как видно из приведенных данных, появление максимума 805 см^{-1} сопровождается появлением плеча 1160 см^{-1} , плеча 1650 см^{-1} и уменьшением интенсивности поглощения 1085 см^{-1} . Поглощение при 1650 см^{-1} на основании сравнительного изучения термоокислительной деструкции полиметакрилонитрила [1] и ПАН [5] было отнесено к колебаниям сопряженных групп —C=N— . Поглощение 1160 см^{-1} может быть отнесено к колебаниям метиновых групп в структурах Δ^2 -тетрагидропиридинов [6], поэтому полосу 805 см^{-1} , проявляющуюся в спектре только при наличии плеч 1650 и 1160 см^{-1} , можно отнести к колебаниям метиновых групп в структурах с сопряжением по группам —C=N— или к скелетным колебаниям в таких циклах. Уменьшение интенсивности сложной полосы поглощения 1085 см^{-1} ($2 \times 8(\text{C-CN})$; $\nu_+(0)$; $\nu(\text{C-CN}) + \gamma_w(\text{C-CN})$) [7] может быть обусловлено как химическими, так и конформационными процессами, происходящими в макромолекулах полимера.

Дополнительным доказательством правильности отнесения полос 805 и 815 см^{-1} является отнесение полос 794 и 806 см^{-1} , наблюдаемых в спектре изотопно меченого ПАН, подвергнутого термоокислительной деструкции, к кольцам дигидропиридинового и пиридинового типов соответственно [8].

Учитывая нестабильный характер циклических структур при наличии сопряжения только по нитрильным группам [9], такие структуры могут быть фиксированы в полимере только при их стабилизации, например, образовавшимися рядом полиеновыми звеньями



Присутствие в макромолекулах исследованных термообработанных и облученных образцов ПАН такого рода стабилизированных фрагментов подтверждается проявлением в ИК-спектрах полосы 1615 см^{-1} , связанной с поглощением относительно коротких ПСС с сопряжением по цепи.

В спектре ПАН, облученного лазером (кривая 2) намечаются, а в спектре образца, облученного после 3 ч прогрева (кривая 5) формируются полосы поглощения с максимумами 1280 и 1385 см^{-1} , которые в работе [10] связывают с колебаниями колец, аналогичных нафтиридиновым. Таким образом, спектроскопическим проявлением нафтиридиновых колец в структуре ПАН являются также эти полосы. Однако они проявляются только при достаточно глубокой перестройке исходной структуры полимеров, что сопровождается уменьшением поглощения при 1365 см^{-1} ($\gamma_w(\text{CH}_2)$) и 1260 см^{-1} ($\gamma_w(\text{CH})$) [7]. Это осуществляется при лазерной обработке или сравнительно длительном прогревании. Спектроскопические признаки ПСС, формирующихся в структуре ПАН, сведены в табл. 1.

Таблица 1

Спектроскопические признаки ряда ПСС в структуре ПАН, подвергнутого температурному или лазерному воздействию

Структура ПСС	Спектральные области, см^{-1}		
	1580—1650	800—815	1150—1400
—C=C—	1600—1620 [5]	—	—
—C=N—	1630—1650 [1, 5]	805 *, [8]	1160 [6]
Нафтиридиновые кольца	1580—1600 *, [11]	815 [8, 4]	1280, 1385 [10]

* Данные настоящей работы.

Спектроскопические признаки различных ПСС и время их появления в ИК-спектрах, термообработанных при 180° образцов ПАН

Полимер (вид)	Время термо- обработки образца, ч	Спектральные области проявления (см ⁻¹) полисопряженных структур							
		—C=C—		—C=N—		нафтиридиновые циклы			
		1600—1620	1630—1650	805	1160	1580—1600	815	1370—1380	1280
ПАН ₂ (порошок)	3	1625 сл	— *	805—815 сл Плато Плечо†	Плечо	— *	Плато сл	1370	
	7	1600 ср	— *			1600			
	20	— *	1650 (плечо)			Плечо			
ПАН ₁ (порошок)	Исходный	1625 сл	— *	800—815 Плато	Плечо	1600	Плато	1370	Плечо
	0,75	1625†	1650 (плечо)						
	3,5	1600 ср	— *						
ПАН ₁ (пленка из ДМФА)	5,5	1610 с	1650 (плечо)			— *	815	1380	Плечо†
	0,25	1600 сл	1650 (плечо)	800—815 Плато		1600 сл 1600 ср	Плато	1370 1370	Плечо Плечо
	1	1600 ср	— *						
3	Симметричная полоса — *	— *	805 (плечо)						
ПАН ₁ (пленка отмыта от ДМФА)	12,5	1600 о.с Симметричная полоса	1650 (плечо)				815 ср	1380	Плечо†
	6	1625 сл	— *	800—815	1160 (плечо) Плечо Плечо Плечо	1580 1580 (плечо) — *	Плато 815 815	1370 1370 1375 1380	Плечо Плечо Плечо
	13	1615 ср	— *						
19	1606 ср	— *							
	26	1615 с	— *	805 (плечо)					Плечо

Примечание. Стрелкой указано возрастание интенсивности полосы поглощения. — * имеется поглощение в соответствующей области, однако максимум полосы поглощения лежит при другой частоте. сл — слабая, ср — средняя, с — сильная, о.с — очень сильная интенсивность поглощения.

В табл. 2 представлены спектральные характеристики и времена появления некоторых полос, связанных с колебаниями ПСС, образующихся в процессе термоокислительной деструкции образцов ПАН различного элементного состава и вида образца. Видно, что даже в отсутствие остатков растворителя ДМФА индукционный период образования ПСС, фиксируемый по ИК-спектрам, может варьироваться в пределах от нуля (в исходном образце ПАН, уже имеются ПСС) до 6 ч. Для всех приведенных образцов сначала фиксируется максимум 1625 см^{-1} , что свидетельствует об образовании на ранних стадиях прогревания участков с сопряжением по цепи. Однако эта полоса сравнительно широкая, что связано как с неоднородностью таких фрагментов, так и проявлением на крыльях этой полосы поглощения других ПСС.

По мере дальнейшей термообработки максимум полосы сдвигается в сторону больших длин волн, что указывает на увеличение длины таких фрагментов и образование нафтиридиновых колец. В том образце, у которого в исходной структуре содержались ПСС, процесс развития этих систем идет значительно быстрее, т. е. первоначальные структуры являются зародышами для ускоренного формирования ПСС. Наблюдаемый в спектрах ряда образцов при достаточно длительной термообработке небольшой сдвиг максимума полосы в сторону коротких длин волн (при наличии к этому времени хорошо выявленных спектроскопических признаков ПСС типа (3)) свидетельствует о правильности предположения о стабилизации таких структур короткими фрагментами ПСС по цепи, т. е. формирования структуры типа (5).

При наличии остатков растворителя процесс образования всех видов ПСС идет значительно быстрее, при этом максимум полосы поглощения лежит при 1600 см^{-1} и при увеличении времени прогревания образца мало меняет свое положение (табл. 2). В результате отмывки растворителя ДМФА из свежеприготовленной пленки ПАН ацетоном термостабильность образца увеличивается и оказывается больше, чем у порошка ПАН, что, по-видимому, связано не только с различием вида образца (порошок — пленка), но и с вымыванием наиболее низкомолекулярных фракций.

Из рассмотренных спектроскопических признаков ПСС следует отметить, что при образовании нафтиридиновых колец на крыле полосы 1360 см^{-1} ($\gamma_w(\text{CH}_2)$) сначала либо проявляется плечо, либо происходит образование второго максимума при $1370\text{--}1375\text{ см}^{-1}$, затем формируется и фиксируется полоса 1380 см^{-1} с большей интенсивностью, чем полоса 1360 см^{-1} . Полосы 1160 и 1280 см^{-1} проявляются в спектрах ПАН только при накоплении достаточно большого количества соответствующих ПСС. В результате лазерного облучения ПАН, наряду с формированием фрагментов ПСС по цепи, в значительно большей степени, чем в условиях только термообработки, образуются на первых стадиях преобразования и структуры с сопряжением по нитрильным группам типа (3) и (5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Платонова Н. В., Грачев В. И., Клименко И. Б., Гольцин Б. Э., Смирнов Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 914.
2. Платонова Н. В., Грачев В. И., Клименко И. Б., Смирнов Л. В., Кривоша Т. И., Андреев С. П., Стоцкий А. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 6. С. 1278.
3. Клименко И. Б., Платонова Н. В., Грачев В. И., Виноградов Б. А., Арбузов В. Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 982.
4. Braun D., Disselhoff R. // Angew. Makromolek. Chemie, 1978. В. 74. № 1191. Р. 225.
5. Платонова Н. В., Клименко И. Б., Грачев В. И., Смирнов Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2464.
6. Физические методы в химии гетероциклических соединений/Под ред. Катрицкого А. Р. М.; Л., 1966. 658 с.
7. Liang C., Krimm S. // J. Polymer Sci. 1958. V. 31. № 123. P. 513.
8. Rafalko J. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 7. P. 1211.
9. Андреева О. А., Толпаров Ю. Н., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 111.
10. Leroy S., Boizian C., Perrean J., Reynand C., Lelczen C., Lecaijon G., Le Gressus C. // J. Molec. Struct. 1975. V. 128. № 4. P. 269.
11. Simitris J. // Colloid and Polymer Sci. 1977. V. 255. № 11. P. 1074.

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

Поступила в редакцию
26.VIII.1987

**IR-SPECTROSCOPIC ATTRIBUTES OF POLYCONJUGATED STRUCTURES
IN THERMALLY TREATED POLYACRYLONITRILE CHAINS**

**Platonova N. V., Klimenko I. B., Vinogradov B. A.,
Maiburov S. P., Boyarkin K. Ye.**

S u m m a r y

Results of spectroscopic studies of PAN and some model nitrile polymers subjected to the temperature and laser action are systematized. The spectroscopic attributes of polyconjugated structures – conjugations along the chain as a result of opening of nitrile groups and formation of naphthyridine rings proceeding in PAN macromolecules in the course of thermooxidative degradation have been found.