

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Riffle S., Yilgor I., Tran C. // Amer. Chem. Soc. Symp. 1983. № 221. Р. 21.
2. Bazant V. Organosilicon Compounds. V. 2. № 2. Praha. 1965.
3. Kobmehl G., Neumann W., Schäfer H. // Makromolek. Chem. 1986. В. 187. № 6. С. 1381.
4. Рафиков С. Р., Будтова В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 205.
5. Кречков П. А., Борк В. А., Бондаревская Е. А., Мышилева Л. В., Славильо С. В., Шемяченко В. Т. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. М., 1962. С. 188.

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений Поступила в редакцию 05.04.89

УДК 541(14+64)

© 1990 г. О. А. Андреева, Л. А. Буркова

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО И ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЙ С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ

Методом ИК-спектроскопии исследованы превращения в ПАН, подвергнутом лазерному и ионизирующему воздействиям. В обоих случаях идет интенсивная фрагментация полимерных цепей. Дальнейшие превращения возникших при этом радикалов протекают путем образования концевых метильных групп, полииминовых последовательностей или амидов при взаимодействии нитрильных групп с водой. При облучении ПАН γ -квантами в присутствии воды возможен также гидролиз нитрильных групп до кислотных и амидных групп.

Ионизирующее и лазерное излучение имеют совершенно различную физическую природу воздействия на полимеры, что должно на первый взгляд, приводить к разным преобразованиям в полимере под действием этих излучений. Действительно, основным результатом взаимодействия ионизирующего излучения с веществом является разрыв химических связей и образование радикалов. При этом нагревания облучаемого образца, особенно при малых мощностях дозы излучения, практически не происходит. Напротив, взаимодействие инфракрасного лазерного излучения с полимером приводит к чрезвычайно быстрому разогреву до весьма высоких температур и, вследствие этого, к термическому разложению поверхностного слоя образца. Тем не менее колебательные спектры ПАН, подвергнутого лазерному и γ -облучению, имеют много общих черт.

Основная причина этого — фрагментация полимерных цепей под действием излучений. Действительно, кратковременное лазерное воздействие приводит к столь быстрому разогреву образца, что ни конформационные перестройки, ни химические реакции в полимере не успевают произойти за время облучения, и интенсивные тепловые движения макроцепей вызывают их многочисленные разрывы с образованием радикалов. При радиолизе ПАН также не происходят конформационные перестройки макроцепей, а образуются радикалы, вероятно, более разнообразные, чем при лазерном воздействии. Последующие химические превращения в том и в другом случае протекают без изменения температуры и связаны с образовавшимися в процессе облучения радикалами. Вследствие этого совместное рассмотрение результатов ионизирующего и лазерного воздействия на ПАН может оказаться плодотворным.

Исследовали порошок ПАН, полученный водно-суспензионной полимеризацией, концентрация мономера 10%, инициаторы $K_2S_2O_8 : Na_2S_2O_5 = 1 : 4$. Образцы для ИК-спектроскопии готовили с использованием КВг. Спектры снимали на спектрофотометре IR-75.

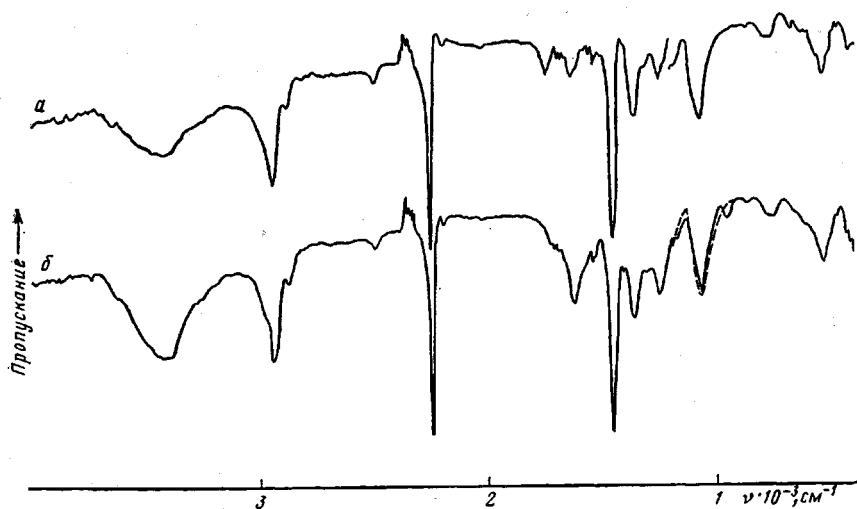


Рис. 1. ИК-спектры пропускания порошков ПАН исходного (а) и после облучения лазером (б). Штриховая линия – полоса 1070 см^{-1} в спектре исходного образца

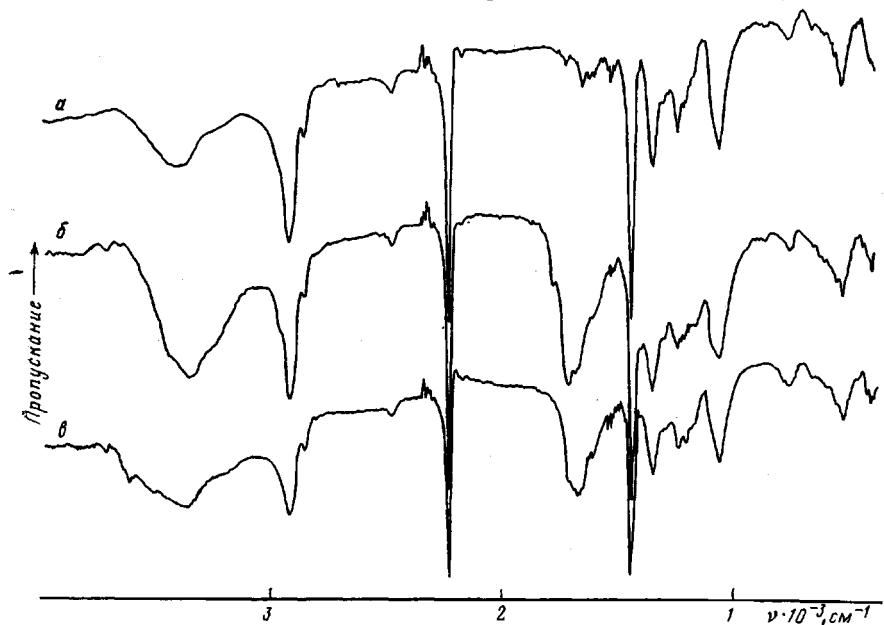


Рис. 2. ИК-спектры пропускания порошков ПАН исходного (а), γ -облученного дозой 50 Мрад (б) и гидролизованного (в)

Образцы облучали непрерывным CO_2 -лазером ($\lambda = 10,6 \text{ мкм}$) при комнатной температуре, плотность энергии излучения 25 Дж/см^2 , время воздействия 1 с. При такой плотности потока лазерного излучения по оценочным формулам работы [1] температура поверхности достигает $\sim 2000 \text{ К}$. Визуально наблюдали неравномерность потемнения порошка ПАН в зависимости от глубины проникновения излучения. Исследовали приповерхностный потемневший слой порошка.

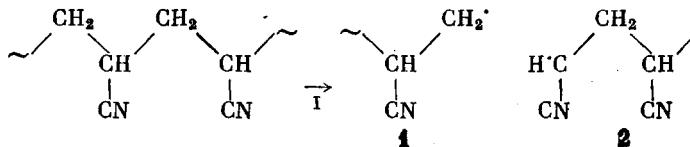
Образцы облучали γ -квантами $^{60}\text{СO}$ на воздухе при 300 К . Поглощенная доза составляла 50 Мрад.

Гидролиз ПАН проводили раствором гидроксида Na с концентрацией 0,1 моль/л при 90° в течение 5 мин. Затем образцы отмывали дистиллированной водой на фильтре Шотта, переводили в протонированную форму раствором соляной кислоты (1 моль/л) и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, высушивали при комнатной температуре до постоянного веса. Перевод в Na-форму осуществляли выдерживанием образцов в течение 1 ч при комнатной температуре в растворе гидроксида Na (0,1 моль/л).

В ИК-спектре образцов, облученных лазером, наблюдаются следующие изменения (рис. 1): формируются полосы с максимумами 1580, 1620, 1680 см^{-1} , несколько возрастает поглощение в области 1530 см^{-1} и снижается в области 1070 см^{-1} . Кроме того, полоса 1070 см^{-1} становится уже с низкочастотной стороны, и появляется полоса 960 см^{-1} .

На рис. 2 представлены спектры образцов ПАН, подвергнутых γ -излучению. Следует отметить, что, как и в случае лазерного воздействия, при радиолизе ПАН заметно возрастает поглощение в области 960 см^{-1} , хотя и не оформленное в полосу. Кроме того, несколько возрастает поглощение в области 1530 см^{-1} . Однако основные спектральные изменения в этом случае наблюдаются в области 1600–1800 см^{-1} . Здесь появляется группа весьма интенсивных полос с максимумами 1620, 1680, 1725 и 1780 см^{-1} .

Как уже упоминалось выше, при лазерном и ионизирующем воздействии интенсивно протекает фрагментация полимерных цепей. Очевидным проявлением этого факта в ИК-спектрах образцов, облученных лазером, следует считать уменьшение интегральной интенсивности полосы 1070 см^{-1} , относящейся к скелетным колебаниям цепи [2]. В спектрах γ -облученных образцов явного уменьшения полосы 1070 см^{-1} не наблюдается из-за роста поглощения около 1100 см^{-1} , которое будет обсуждено ниже. Уменьшение полосы 1070 см^{-1} сопровождается увеличением поглощения в области 960 см^{-1} , что, на наш взгляд, обусловлено взаимосвязанными процессами. Действительно, фрагментация полимерных цепей протекает по следующей схеме:



Радикал $-\text{CH}_2\cdot$ легко превращается в концевую метильную группу, имеющую поглощение в области 960 см^{-1} (δ, CH_3). Это отнесение подтверждается тем, что рост полосы 960 см^{-1} сопровождается синхронным увеличением поглощения в области 2980 см^{-1} (ν_{as}, CH_3).

Предложенное нами отнесение полосы 960 см^{-1} свидетельствует о том, что ее природа не связана со спецификой лазерного воздействия, как утверждается в работе [3]. В отличие от спектров γ -облученных образцов, где полоса 960 см^{-1} выявляется как плечо на низкочастотном крыле полосы 1070 см^{-1} , в спектрах образцов, подвергнутых лазерному воздействию, эти полосы не перекрываются из-за сужения полосы 1070 см^{-1} с низкочастотной стороны. На наш взгляд, причиной сужения полосы скелетных колебаний цепи является разрушение переварженных или возбужденных связей. Как отмечалось в работах [4, 5], в областях напряжений выше вероятность термофлуктуационного разрыва химических связей.

Сильный разогрев приповерхностного слоя полимера при лазерном воздействии, казалось бы, должен приводить к образованию циклических последовательностей, характерных для термообработки. Тем не менее в спектрах образцов, облученных лазером, отмечается лишь небольшое увеличение поглощения в области 1530 и 1580 см^{-1} , отнесенное ранее [6] к полииминовым последовательностям и к нафтиридиновым циклам соответственно. Кроме того, следует отметить, что в спектрах γ -облученных образцов наблюдается столь же незначительное увеличение поглощения в указанной области, хотя разогрева полимера практически не происходит. Мы считаем, что причина малоинтенсивного циклообразования в облученных образцах заключается в конформационных препятствиях этому процессу. Некоторое количество циклов может образоваться лишь в местах разрыва цепи, где эти препятствия не столь существенны.

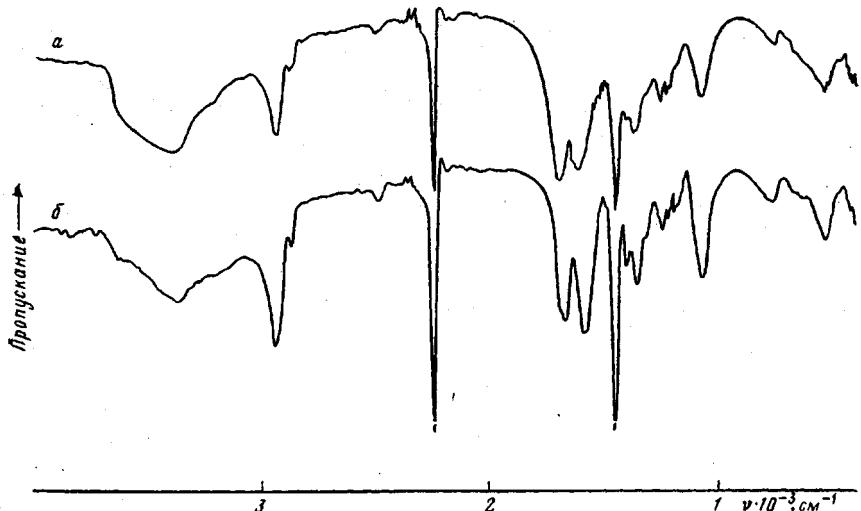
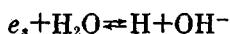


Рис. 3. ИК-спектры пропускания порошков ПАН радиолизованного (а) и гидролизованного (б) после обработки в растворе NaOH

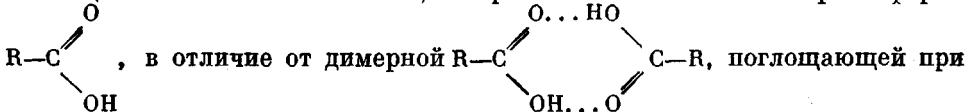
Интерпретация колебательных спектров облученного ПАН в области 1600–1800 см⁻¹ представляет значительные трудности из-за многообразия поглощающих здесь кислородсодержащих структур. Однако обращает на себя внимание сходство спектров радиолизованного и гидролизованного ПАН в этой области (рис. 2, б, в). Некоторые аргументы в пользу того, что это сходство не случайно, можно привести сразу же. Известно, что катализатором при гидролизе нитрильных групп являются ионы гидроксила [7]. Некоторое же количество ионов OH⁻ может образоваться при радиолизе воды, содержащейся в порошке ПАН. Согласно современным представлениям, наиболее вероятным механизмом образования ионов гидроксила является взаимодействие сольватированного электрона с водой [8]



Протекание гидролиза нитрильных групп при воздействии ионизирующего излучения можно доказать и химическими методами. Действительно, при гидролизе ПАН нитрильные группы превращаются в амидные и кислотные, соотношение между которыми при избытке воды определяется длительностью реакции. Кислотные группы можно идентифицировать в карбоксилатной форме после обработки их гидроксидом натрия. Выдерживали образцы гидролизованного и радиолизованного ПАН в растворе NaOH в течение 1 ч при комнатной температуре. В результате обнаружили одинаковые изменения в спектрах обоих образцов (рис. 3), что и подтверждает высказанное предположение о гидролизе нитрильных групп при γ -облучении ПАН на воздухе.

Кроме того, сопоставление спектров гидролизованного ПАН до и после выдержки его в растворе гидроксида натрия позволило идентифицировать кислотные и амидные группы. В гидролизованном ПАН имеются полосы 1620, 1680 и 1725 см⁻¹ (рис. 2, в). После обработки полоса 1725 см⁻¹ исчезает, появляются полосы 1400, 1580 см⁻¹, а полоса 1680 см⁻¹ остается неизменной (рис. 3, б). Таким образом, устанавливается следующее отношение: полосы, появившиеся после обработки раствором NaOH, соответствуют карбоксилату Na, следовательно, исчезнувшая полоса 1725 см⁻¹ принадлежит кислотной группе, а оставшаяся неизменной полоса 1680 см⁻¹ — амидной (Амид I). Амидная группа, кроме того, имеет поглощение в области 1620 см⁻¹ (Амид II), которое также обнаруживается в спектре гидролизованного ПАН и маскируется полосой 1580 см⁻¹ в спектре образца, выдержанного в растворе NaOH.

Сделанное отнесение справедливо также для γ -облученного ПАН. Небольшие различия в спектрах облученного и гидролизованного полимера объясняются разным соотношением кислотных и амидных групп в этих образцах. Кроме того, в спектре радиолизованного полимера имеется еще поглощение в области 1780 см^{-1} , которое мы относим к мономерной форме

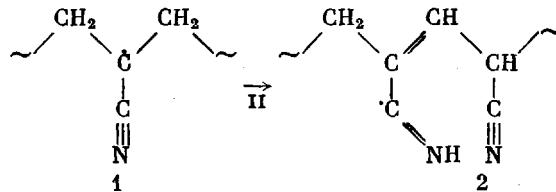


1725 см^{-1} . Вероятно, при радиолизе ПАН возможно образование уединенных кислотных групп, не способных к димеризации.

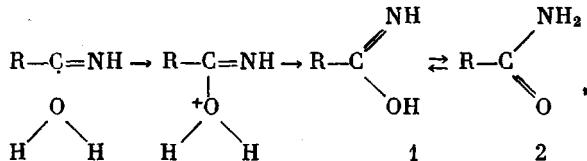
Наличие в радиолизованном ПАН кислотных групп позволяет объяснить отмеченный выше рост поглощения в области 1100 см^{-1} , маскирующий уменьшение полосы 1070 см^{-1} . Полосу 1100 см^{-1} относим к валентным колебаниям С—О в кислотных группах. Отнесение подтверждается уменьшением указанной полосы при переводе кислотной группы в Na-форму (рис. 2, б, 3, а). Вследствие уменьшения полосы 1100 см^{-1} в спектре образца, подвергнутого кипячению в NaOH, становится заметным и уменьшение полосы 1070 см^{-1} (рис. 3, а).

Таким образом, установили, что при воздействии ионизирующего излучения на ПАН, происходит разрыв углеводородной цепи и гидролиз нитрильных групп, обусловленный диссоциацией воды. Однако общеизвестно, что при радиолизе наиболее вероятным процессом является отрыв α - или β -водорода.

При отрыве α -водорода образуются структуры [6]



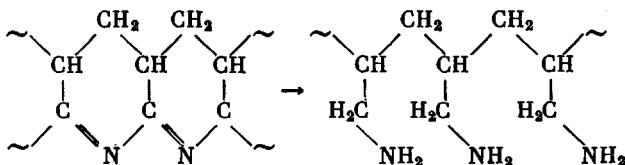
Согласно работе [9], в структурах II.2 при наличии воды могут идти реакции



также приводящие к возникновению амидов. Других проявлений образования α - и β -радикалов, судя по спектрам облученного ПАН, не обнаружили.

Гидролиз нитрильных групп с образованием амидов по описанной выше схеме может происходить и при лазерном воздействии. Действительно, при разрыве углеродной цепи образуются структуры I.2, часть которых, как упоминалось выше, служит центрами циклообразования, другая — легко превращается в радикалы типа II.2, взаимодействие которых с водой приводит к образованию амидов. В соответствии с этим в спектрах образцов, облученных лазером, наблюдаем малоинтенсивную полосу 1680 см^{-1} , отнесенную к поглощению амидных групп (Амид I). Вторая амидная полоса в области 1620 см^{-1} должна быть менее интенсивной, чем первая. Наблюдаемое в спектре соотношение интенсивностей полос Амид I и Амид II (рис. 1, б) свидетельствует о том, что в этой области поглощают еще какие-то структуры. Известно [10], что при термическом разрушении длинных полииминовых последовательностей образуются вторичные ами-

ды, также поглощающие в этой области



Стабилизация циклических последовательностей происходит при дегидрогенизации углеродной цепи в присутствии кислорода. При кратковременном лазерном воздействии реакции с кислородом не успевают произойти, и поэтому идет интенсивное разрушение полииминовых последовательностей с образованием групп NH_2 и CH_2 .

При лазерном воздействии в спектрах ПАН не наблюдается увеличение поглощения в области 1725 см^{-1} . Это связано с тем, что для превращения амидных групп в кислотные необходимы ионы гидроксила, не возникающие в этом случае.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быковский Ю. А., Украинцев В. А., Чистяков А. А. // Химия высоких энергий. 1984. Т. 18. № 3. С. 274.
2. Грибов Л. А., Демухамедова С. Д., Зубкова О. Б. // Журнал прикладной спектроскопии. 1983. Т. 38. № 4. С. 605.
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. Нечитайло В. С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 40. № 5. С. 1194.
5. Чмель А. Е., Колдырев А. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2391.
6. Андреева О. А., Буркова Л. А., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 622.
7. Мехтиев С. Д. Нитрилы. Баку, 1966. 467 с.
8. Бродский А. М., Царевский А. В. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 10. С. 1693.
9. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов. М., 1972. 448 с.
10. Андреева О. А., Буркова Л. А., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1950.

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

Поступила в редакцию
14.04.89

УДК 541.64:539.199

© 1990 г. А. И. Слуцкер, Ю. И. Поликарпов, Ю. Н. Федоров,
В. И. Померанцев, А. Г. Позамонтир, М. П. Мясникова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРА КИНЕТИЧЕСКОЙ ЕДИНИЦЫ, ОТВЕТСТВЕННОЙ ЗА СТРУКТУРНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЛАСТИ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРА

В области стеклования полимерной матрицы исследовано влияние концентрации поверхностью активного и неактивного наполнителя на динамические механические и теплофизические свойства композиционных материалов. Для композиций с активным наполнителем определена толщина межфазного слоя полимера, связанного с частицей наполнителя. Размеры кинетических единиц, ответственных за структурную и механическую релаксации, близки между собой и соизмеримы с размером сегмента Куна.

Существующие в литературе данные не позволяют однозначно ответить на вопрос о величине кинетической единицы, ответственной за структурные (тепловые) и механические релаксационные процессы в области стеклования полимера. Так, в работе [1] утверждается, что изменение теплосодержания в области размягчения связано с кооперативным дви-