

3. Колегов В. И., Храмушина М. И., Кронман Р. В., Лысова М. А., Харитонова Н. Е., Этлис В. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1253.
4. Колегов В. И., Харитонова Н. Е., Вишневская И. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 11. С. 842.

Поступила в редакцию
15.05.89

УДК 541.64:539.2:543.42

© 1990 г. Е. В. Королик, Н. В. Иванова, Р. Г. Жбанков,
Р. Э. Тээяэр, В. Г. Заиков, Т. В. Дружинина,
Л. С. Гальбрайх

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ
СТРУКТУРЫ ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ВОЛОКОН,
СОДЕРЖАЩИХ ПРИВИТОЙ
ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТ

Методами ИК-спектроскопии и ЯМР ^{13}C исследованы структура и строение привитых сополимеров поликапроамида и полидиметиламиноэтилметакрилата. Показано, что привитые цепи полидиметиламиноэтилметакрилата присоединены к макромолекуле поликапроамида через атом азота амидной группы полимера.

Химическое модифицирование путем прививочной полимеризации различных мономеров — эффективный способ направленного изменения свойств полимерных материалов и, в частности, волокон [1]. Наиболее широко используют способы, основанные на прививочной полимеризации по радикально-цепному механизму на твердом полимере путем передачи цепи на полимер. В этом случае процесс инициирования прививочной полимеризации включает зарождение кинетических цепей по реакции радикала инициатора с полимером. При этом место локализации кинетических цепей зависит от радикальных реакций в цепях полимера.

Исходя из общих представлений о механизме термоокислительного разложения полiamидов [2], в ряде работ по жидкофазной прививочной полимеризации к поликапроамиду (ПКА) [3] высказано предположение об образовании макрорадикала на углеродном атоме CH_2 -группы, находящейся в α -положении к азоту амидной группы. Однако прямых доказательств такого механизма не приведено. Поэтому в настоящей работе с помощью методов ИК-спектроскопии и ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе изучен вопрос о месте присоединения цепей привитого поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ПДМ) к макромолекулам ПКА в модифицированных волокнах.

Привитые сополимеры ПКА с ПДМ получали гетерофазной прививочной полимеризацией из раствора диметиламиноэтилметакрилата (ДМ). Для инициирования прививочной полимеризации использовали окислительно-восстановительную систему (ОВС) $\text{Cu}^{2+} - \text{Na}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}_2$, при этом соединение меди Cu^{2+} фиксировали на ПКА-волокне. Содержание меди на волокне составляло 0,002% от массы ПКА. Пероксид водорода вводили в реакционный раствор в количестве $4,26 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Прививочную полимеризацию ДМ к ПКА-волокну проводили в следующих условиях: $[\text{ДМ}] = 1,59$ моль/л; $[\text{Na}_2\text{S}] = 1,60 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $T = 333$ К; модуль 20; $\tau = 90$ мин. Содержание привитого ПДМ определяли гравиметрически и по содержанию аминного азота в сополимере.

ИК-спектры исследуемых соединений записывали на спектрометре UR-20 в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ при 300 и 18 К. Методика получения низкотемпературного спектра подробно описана в работе [4]. Образцы исходного и привитого волокна готовили методом напыления исследуемых объектов через металлическое сито.

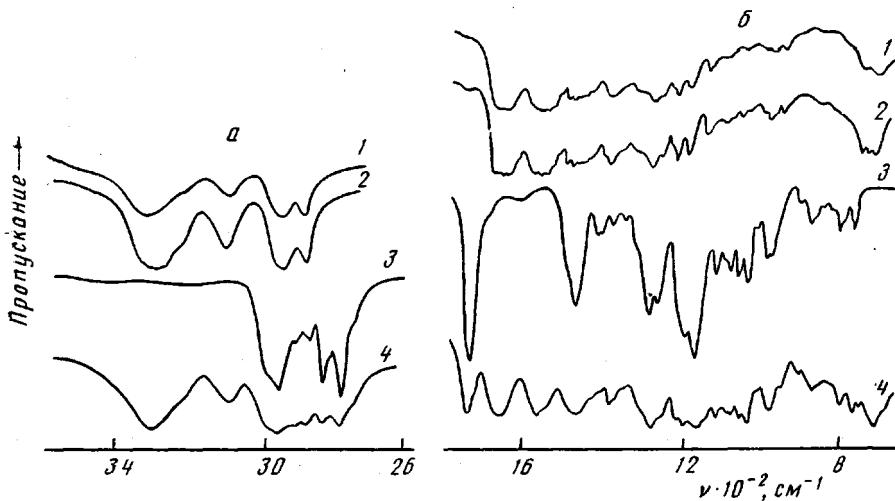


Рис. 1. ИК-спектры исходного ПКА при 300 (1) и 18 К (2), ПДМ (3) и привитого сополимера (4) при 18 К в области 2700–3700 см⁻¹ (а) и в области 650–180 см⁻¹ (б)

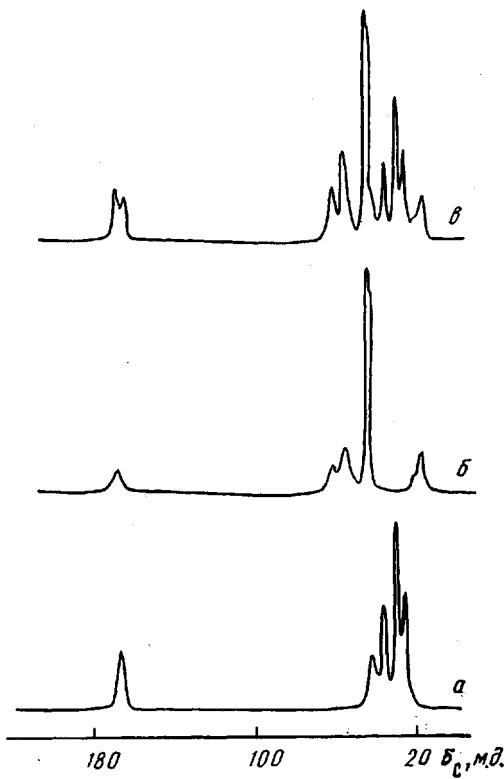


Рис. 2. Спектры ЯМР ¹³C исходного ПКА (а), ПДМ (б) и привитого сополимера (в)

на подложку КВг. Напыленный слой должен быть достаточно тонким, чтобы удовлетворять условиям записи спектров [5]. Для записи спектров ПДМ были приготовлены пленки из раствора в этиловом спирте толщиной 7 мкм. В работе также получены спектры ЯМР ¹³C высокого разрешения исходного ПКА-волокна, ПДМ и продуктов прививочной полимеризации ПКА и ПДМ разного состава. Измерения были проведены на модифицированном спектрометре СХР-200 «Брукер» на частоте 50,3 МГц и поле 4,7 Тл сверхпроводящего магнита с использованием кросс-поляризации от протонов и вращением под «магическим» углом.

Использовали специальную усовершенствованную систему вращения образца под «магическим» углом ($54,7^\circ$) на двух воздушных подшипниках. Скорость вращения составляет 4,5 кГц. Хим. сдвиги приведены в миллионных долях относительно тетраметилсилана.

Для решения вопроса о месте присоединения привитых цепей ПДМ был проведен детальный анализ и сопоставление спектральных характеристик двух гомополимеров — исходного (немодифицированного) ПКА волокна и ПДМ, а также привитого сополимера.

На рис. 1 приведены ИК-спектры исходного ПКА волокна (спектры 1 и 2) при 300 и 18 К, гомополимера ПДМ (спектр 3) и привитого сополимера (спектр 4) в области частот 400–3600 cm^{-1} при 18 К. Из рисунков видно, что в интервалах волновых чисел 800–1500 и 2700–3000 cm^{-1} полосы поглощения исходного ПКА и гомополимера ПДМ сильно перекрываются. Именно здесь проявляются полосы поглощения, обусловленные деформационными и валентными колебаниями групп СН. Поэтому анализ изменения в составе метиленовых групп основной цепи ПКА в реакции прививочной полимеризации по изменению колебаний этих групп не представляется возможным. В работе для выяснения вопроса об образовании макрорадикала на углеродном атоме CH_2 -группы, находящейся в α -положении к азоту амидной группы, был применен метод ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердой фазе. В отличие от всех известных физических методов он позволяет избирательно анализировать сигналы от отдельных углеродных атомов как исходного ПКА-волокна, так и ПДМ. Отсутствие новых линий, их смещения или изменения относительных интенсивностей свидетельствует о неизменном окружении атомов углерода исходного ПКА-волокна при реакции прививочной полимеризации.

Исходя из полученных результатов по спектрам ЯМР ^{13}C высокого разрешения (рис. 2) можно предположить, что привитой ПДМ локализован не на углеродном атоме CH_2 -группы, находящейся в α -положении к амидной группе ПКА, а у азота амидной группы. Известно [6], что ИК-спектры ПА имеют характерные полосы поглощения, обусловленные наличием в их структуре амидных групп. Это так называемые полосы Амид I, II, III, V, а также полосы валентных колебаний групп NH. В нашем случае они могут быть использованы в качестве аналитических, поскольку в ИК-спектре гомополимера ПДМ отсутствуют полосы поглощения, перекрывающиеся с полосами поглощения амидных групп (рис. 1).

На рис. 1 (спектры 1 и 2) приведены ИК-спектры ПКА-волокна в областях 3600–2700 (а) и 1900–650 cm^{-1} (б) при 300 и 18 К. При комнатной температуре в ИК-спектре в области 3600–3000 cm^{-1} присутствуют три полосы поглощения с максимумами при 3300, 3210 и 3085 cm^{-1} . Согласно работам [6, 7], полоса при 3300 cm^{-1} обусловлена валентными колебаниями групп NH, связанных водородными связями. Понижение температуры до 18 К, как и следовало ожидать [4, 8], приводит к улучшению разрешения указанной полосы поглощения. Из сравнения спектров 1 и 2 на рис. 1, а видно, что полоса при 3300 cm^{-1} сложная и состоит из четырех компонентов — 3330, 3310, 3290 и 3265 cm^{-1} . Проявление сложной структуры этой полосы поглощения свидетельствует о присутствии в исследуемом ПКА-волокне NH-групп, участвующих в образовании энергетически неравноценных водородных связей.

В работе [6] на основании исследования большого числа соединений, содержащих амидные группы, было высказано предположение, что полоса поглощения при 3085 cm^{-1} может быть отнесена к первому обертонову колебанию Амид II. Полоса Амид II обусловлена деформационными колебаниями NH в плоскости амидной группы. Известно [4], что деформационные колебания групп, участвующих в образовании водородной связи, чувствительны к понижению температуры и при этом происходит сдвиг их максимума в высокочастотную область. В ИК-спектре ПКА

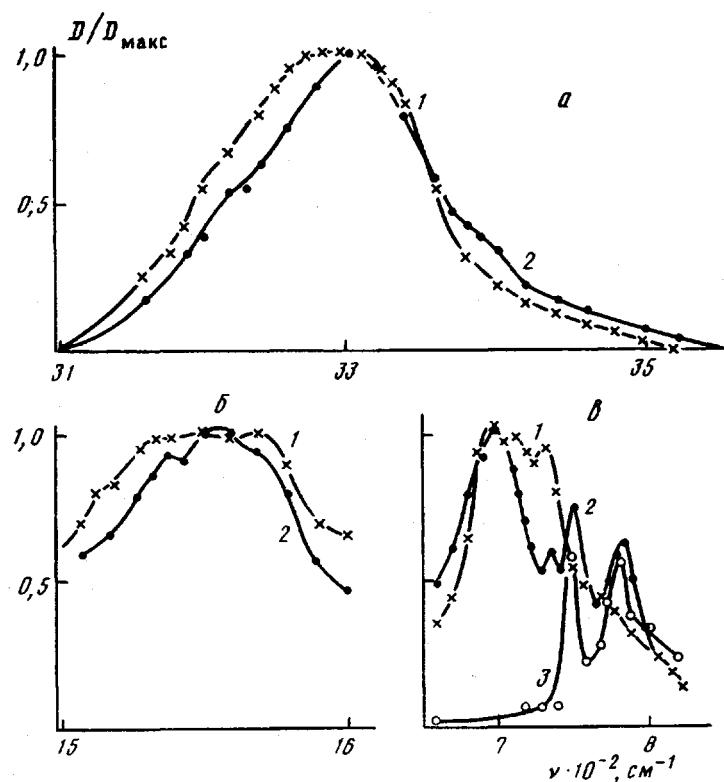


Рис. 3. ИК-спектры исходного ПКА (1), привитого сополимера (2) и гомополимера ПДМ (3). а – область 3100–3600, б – 1500–1600, в – 650–800 см^{-1}

волокна при 18 К полоса поглощения с максимумом при 3085 см^{-1} смещается на 10 см^{-1} в сторону высоких частот. Это подтверждает вывод о том, что полоса поглощения при 3085 см^{-1} в ИК-спектре ПКА обусловлена обертоном колебания Амид II.

Сравнение спектров ПКА-волокна, приведенных на рис. 1, б, (спектры 1 и 2) показывает, что переход от комнатной температуры к гелиевым приводит к улучшению разрешения и в области волновых чисел $1750–1450$ и $800–650 \text{ см}^{-1}$, где проявляются полосы поглощения Амид I, II и V. Полоса поглощения Амид I с максимумом при 1650 см^{-1} , обусловленная в основном валентными колебаниями групп CO, включенных в водородную связь [6], в спектре ПКА-волокна при 18 К состоит из пяти компонентов – 1660 , 1645 , 1632 , 1625 и 1610 см^{-1} . Наличие этих полос поглощения свидетельствует об участии кислорода групп CO в образовании энергетически неравноценных водородных связей.

Полоса поглощения Амид II также имеет сложную структуру: 1570 , 1560 , 1535 , 1515 и 1505 см^{-1} . Согласно [6], в полосу Амид II вносят вклад колебания различных групп: NH-деформационные колебания (50%), CN-валентные колебания (40%) и C=O-валентные колебания (10%).

В ИК-спектре привитого сополимера наряду с появлением новых полос поглощения, характерных для ПДМ, наблюдаются изменения в областях частот валентных колебаний групп NH ($3100–3500 \text{ см}^{-1}$). При сравнении ИК-спектров исходного ПКА и привитого сополимера, содержащего 48,3% ПДМ (рис. 3, а), обнаружено уменьшение интегральной интенсивности полосы ν_{NH} . Причем наиболее заметные изменения происходят в области $3150–3300 \text{ см}^{-1}$, где проявляются колебания групп NH, участвующих в образовании сильных межмолекулярных водородных связей.

В ИК-спектре привитого сополимера в области деформационных колебаний групп NH ($1500-1600 \text{ см}^{-1}$) также происходит уменьшение интегральной интенсивности полосы Амид II (рис. 3, б).

Полученные результаты дают основание предположить, что прививочная полимеризация ДМ к ПКА-волокну осуществляется путем передачи цепи на азот амидной группы ПКА.

Наиболее заметные изменения при понижении температуры до 18 К происходят в области $650-800 \text{ см}^{-1}$ — области проявления полосы поглощения Амид V — неплоских деформационных колебаний NH (рис. 1, б, спектры 1 и 2). При 300 К в ИК-спектре ПКА-волокна полоса поглощения Амид V состоит из двух компонент — 730 и 690 см^{-1} . Из литературных данных [6, 7] известно, что полоса поглощения при 730 см^{-1} обусловлена маятниковыми колебаниями метиленовых групп, а широкая размытая полоса с максимумом при 690 см^{-1} — неплоскими деформационными колебаниями NH-групп. В низкотемпературном спектре исследованного в настоящей работе ПКА полоса при 690 см^{-1} расщепляется на две компоненты одинаковой интенсивности — 713 и 698 см^{-1} (рис. 3, в, спектр 1). По-видимому, это расщепление можно объяснить присутствием в структуре исследуемого ПКА-волокна двух конформаций молекул, характерных для α - и γ -кристаллических структур, так как в случае α - и γ -модификаций ПКА положение максимума этой полосы поглощения различно — соответственно при 690 и 712 см^{-1} [6].

В ИК-спектре привитого сополимера (рис. 3, в, спектр 2) происходит заметное уменьшение интегральной интенсивности полос при 698 и 713 см^{-1} , обусловленных неплоскими деформационными колебаниями групп NH. Это подтверждает вывод о том, что привитой ПДМ связан с макромолекулами ПКА через азот амидной группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дружинина Т. В. // Хим. волокна. 1987. № 1. С. 7.
2. Левантовская И. И., Нейман М. Б. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 10. С. 1885.
3. Muchin B. A., Andricenko Yu. D., Druzinina T. V., Gabrieljan G. A., Rogovin Z. A. // Faserforsch. und Textiltechn. 1976. B. 27. № 6. S. 277.
4. Королик Е. В., Иванова Н. В., Сивчик В. В., Жбанков Р. Г. // Журн. прикл. спектроскопии. 1981. Т. 34. № 5. С. 855.
5. Жбанков Р. Г. ИК-спектры и структура углеводор. Минск, 1972. 454 с.
6. Дехант И., Данц Р., Киммер Р. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
7. Caupon C. C. // Spectrochem. Acta 1960. B. 16. № 2. S. 302.
8. Kachur V. G., Zhbankov R. G., Ivanova N. V., Korolik E. V. // J. Molec. Struct. 1984. V. 117. № 2. P. 303.

Институт физики
им. Б. И. Степанова АН БССР
Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
16.05.89