

УДК 541.64 : 543.422.4

© 1991 г. И. Б. Клименко, Н. В. Платонова, С. П. Майбуров

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
В ПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ РЯДА
ТЕРМООБРАБОТАННЫХ НИТРИЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

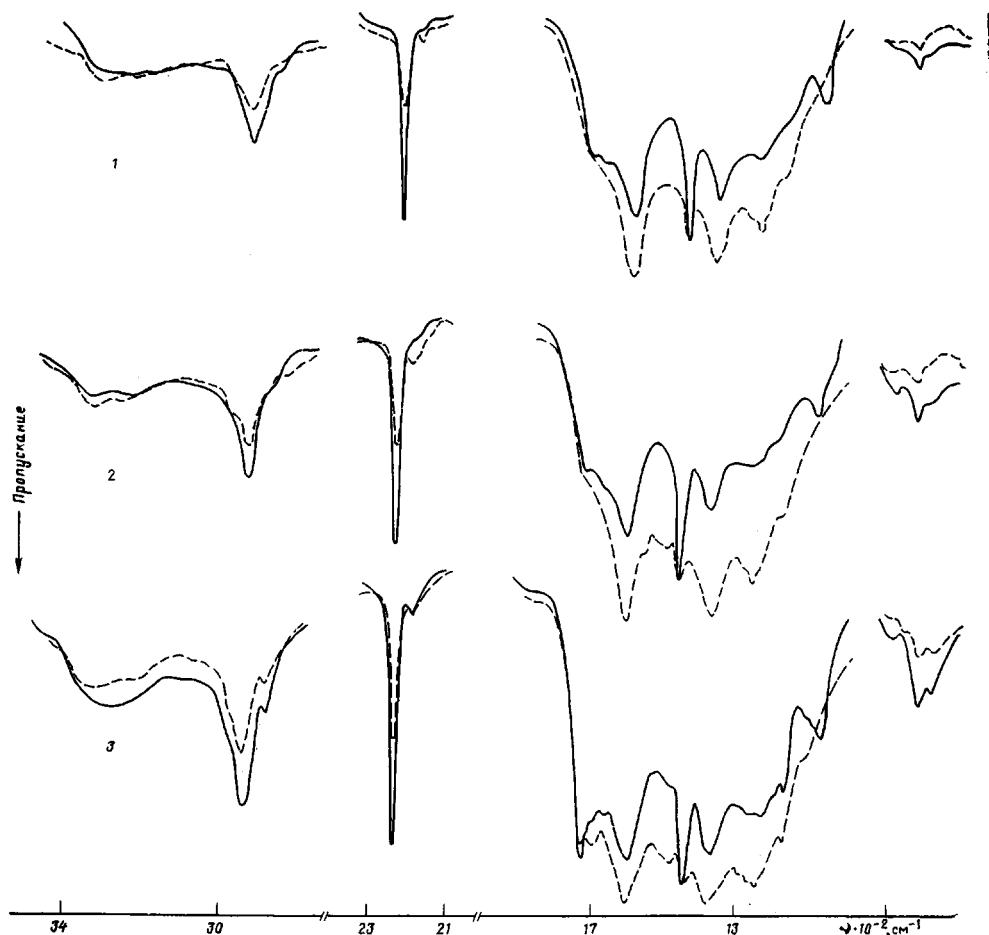
Рассчитаны дихроичные отношения рядов полос поглощения спектров термообработанных различное время ориентированных пленок ПАН и ряда сополимеров акрилонитрила. Оценена ориентация полисопряженных структур, сформировавшихся в цепях полимеров в результате термического воздействия. Большая скорость образования полисопряженных структур в изученных сополимерах по сравнению с ПАН обусловлена не только химической инициацией их формирования из-за влияния функциональных групп других компонентов, но и проявлением качественно новых физических условий для уплощения фрагментов цепей с нитрильными звенями.

Процессы, протекающие в цепях макромолекул при термообработке ориентированных пленок нитрильных полимеров, в достаточной степени моделируют подобные процессы в волокнах. Характер изменения ориентации различных функциональных групп, в том числе образовавшихся при термообработке образцов, существенно влияет на структуру, а следовательно, и на свойства волокон. Имеется достаточно обширная литература по изучению ориентации пленок и волокон ПАН методом ИК-спектроскопии [1–4]. Работ, связанных с исследованием ориентации нитрильных полимеров, подвергнутых термоокислительной деструкции, крайне мало, и они ограничиваются в основном приведением спектров в ИК-поляризованном свете [5, 6].

Цель настоящей работы — сравнительная оценка ориентации функциональных групп ПАН и сополимеров (СП) на основе акрилонитрила (СПАН), подвергнутых термоокислительной деструкции, в том числе возникающих при этом полисопряженных структур (ПСС).

Объектами исследования служили ПАН и СПАН с четвертичным соединением диэтиламиноэтилметакрилата (АН-ДЭАЭМ) состава (мол.%) 98:2 (СП-1) и промыпленный СПАН с метакрилатом и итаконовой кислотой состава (мол.%) 92,3:6,2:1,5 (СП-2). ПАН получен полимеризацией в воде с концентрацией мономера 7 вес.%. Инициатор $\text{KMnO}_4 - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (1:4), η_{ud} ПАН = 1,96 дL/g; элементный состав, %: N 6,24; C 66,97; H 25,79. Способ получения СП-1 описан в работе [7]. Полимеры исследовали в виде пленок, полученных из 5%-ного раствора в ДМФА порошков для ПАН и СП-1 и волокна для СП-2 с последующей сушкой при 60°. Предварительную ориентацию проводили в рамке контактным способом при 160–175°. Термообработку закрепленных пленок осуществляли при 180°. ИК-спектры в поляризованном свете получали на спектрофотометре UR-20, снабженном селеновым поляризатором, обеспечивающим степень поляризации $\geq 98\%$.

В качестве примера на рисунке приведены ИК-спектры в поляризованном свете термообработанных пленок ПАН и СПАН. Видно, что характер ориентации участков цепей на основе звеньев с нитрильной группой в ПАН аналогичен известному по литературным данным [5, 6]. В ПАН и СПАН характер поляризации образовавшихся ПСС аналогичен. Для основных полос поглощения образцов, термообработанных различное время, подсчитаны дихроичные отношения по формуле $R = D_{\perp}/D_{\parallel}$, где D_{\perp} и D_{\parallel} — оптические плотности в максимумах полос поглощения для светового вектора



ИК-спектры в поляризованном свете ориентированных пленок, термообработанных при 180° : 1 – ПАН; степень растяжения $\gamma=7$; время прогрева $\tau=20$ ч. 2 – СП-1; $\gamma=5$; $\tau=8$ ч. 3 – СП-2; $\gamma=6$; $\tau=11$ ч. Сплошные линии соответствуют световому вектору, перпендикулярному направлению растяжения образцов; штриховые – световому вектору, параллельному направлению растяжения пленок

тора, перпендикулярного и параллельного направлению растяжения пленки.

В табл. 1–3 приведены дихроичные отношения ряда полос поглощения спектров образцов ПАН и СПАН, подвергнутых термообработке в течение различного времени. Из данных таблиц следует, что дихроичные отношения полос поглощения 2950 , 2240 и 1460 cm^{-1} при малых временах прогрева заметно увеличиваются по сравнению с этими величинами, рассчитанными по спектру исходного образца. Это может быть связано с нарушением при тепловом воздействии диполь-дипольного взаимодействия между нитрильными группами и определенной доориентацией фрагментов цепей в механическом поле закрепленной пленки. Уменьшение дихроичных отношений данных полос при дальнейшей термообработке связано с преобразованиями, происходящими в цепях макромолекул полимеров как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях.

Подсчет дихроичных отношений в области поглощения ПСС в пленках ПАН (табл. 1) проведен по фиксированному в спектре максимуму, который смещается по мере увеличения времени термообработки от 1610 (1 ч прогрева) до 1600 cm^{-1} (начиная с 4 ч прогрева). Полоса поглощения в этой области достаточно широкая, что соответствует колебаниям сформировавшихся различных ПСС [8]. Поэтому наблюдаемый π -дихроизм полосы в этой области спектра является некоторой интегральной характеристикой ориентации образовавшихся структур.

Таблица 1

Дихроичные отношения ряда полос поглощения ИК-спектра в поляризованном свете ориентированной пленки ПАН, растянутой в 7 раз и подвергнутой термообработке при 180° различное время

Время термо-обработки, ч	Полосы поглощения (см^{-1}) и их отнесение						
	$v_a(\text{CH}_2)$	2240 $v(\text{CN})$	1460 $\delta(\text{CH}_2)$	1370 (см. текст)	$v_w(\text{CH})$	1615—1590 ПСС	815 (см. текст)
0	1,68	3,00	2,20		0,66		
0,16	2,30	3,72	2,48		0,70		
0,5	2,25	3,83	2,10		0,70	0,88	
1	2,08	3,60	1,98		0,66	0,75	
3	1,79	3,26	1,61	0,81	0,68	0,71	
4	1,78	3,14	1,52	0,81	0,65	0,70	
12	1,99	3,36	1,32	0,64	0,55	0,62	1,00
20	1,69	3,15	1,14	0,63	0,58	0,60	1,54

Таблица 2

Дихроичные отношения ряда полос поглощения ИК-спектра в поляризованном свете ориентированной пленки СП-1, растянутой в 5 раз и подвергнутой термообработке при 180° различное время

Время термо-обработки, ч	Полосы поглощения (см^{-1}) и их отнесение						
	$v_a(\text{CH}_2)$	2240 $v(\text{CN})$	1460 $\delta(\text{CH}_2)$	1370 (см. текст)	$v_w(\text{CH})$	1615—1590 ПСС	815 (см. текст)
0	1,56	3,30	2,10		0,58	0,82	
0,5	1,83	3,50	2,25		0,75	0,84	
1	1,86	3,35	2,19		0,70	0,72	
2	1,76	3,17	1,74		0,63	0,72	
3	1,62	3,72	1,75	0,65	0,57	0,58	
4	1,78	3,36	1,45	0,59	0,49	0,53	1,80
5	1,64	3,00	1,19	0,46	0,47	0,46	1,90
8	1,70	3,08	1,00	0,38	0,42	0,39	2,25

Таблица 3

Дихроичные отношения ряда полос поглощения ИК-спектра в поляризованном свете ориентированной пленки СП-2, растянутой в 6 раз и подвергнутой термообработке при 180° различное время

Время термо-обработки, ч	Полосы поглощения (см^{-1}) и их отнесение						
	$v_a(\text{CH}_2)$	2240 $v(\text{CN})$	1460 $\delta(\text{CH}_2)$	1370 (см. текст)	1615—1590 ПСС (см. текст)	815 (см. текст)	
0	1,49	2,59	1,73				
0,25	1,69	2,58	1,85		1,16		
0,5	1,71	2,72	1,87		1,06		
1	1,69	2,58	1,67		0,96		
2	1,64	2,52	1,55		0,82		
4	1,67	2,67	1,44	0,76	0,71		
9	1,69	2,66	1,01	0,65	0,64	1,87	
11	1,60	2,66	1,00	0,54	0,61	2,45	

В спектре исходного СП-1 (табл. 2) проявляется π -дихроичная полоса 1615 см^{-1} , которая по ранее высказанным предположениям [7] отнесена к колебаниям ПСС, образовавшимся в процессе получения образца. Анализ контура полос поглощения в области валентных колебаний ПСС в спектрах исследуемых образцов показывает существенное различие в наборе ПСС формирующихся в цепях макромолекул полимеров в начальные времена термообработки. Однако, при достаточно длительных временах прогрева (для каждого полимера разное) эти различия в значительной степени нивелируются — в спектрах проявляется широкая полоса с максимумом поглощения 1600 см^{-1} (рисунок).

Для оценки изменений дихроичных отношений в спектрах ПАН в области $1360—1380 \text{ см}^{-1}$ следует учесть, что по спектру исходной пленки

подсчитать дихроичное отношение соответствующей полосы из-за поглощения $\delta(\text{CH}_3)$ остатков растворителя при 1390 см^{-1} нельзя. По мере прогрева пленки до 15 мин следы ДМФА в этой области не фиксируются; в параллельной компоненте спектра максимум полосы поглощения наблюдается при 1360 см^{-1} , в перпендикулярной он проявляется при 1370 см^{-1} . Начиная с 2 и до 10 ч прогрева в этой области спектра в обеих компонентах фиксируется полоса поглощения с максимумом 1370 см^{-1} , причем в параллельной компоненте — это широкая полоса с плечом при 1360 см^{-1} , а с 4 ч термообработки — с плечом и при 1380 см^{-1} . При дальнейшем прогреве в параллельной компоненте максимум смещается до 1380 см^{-1} .

В табл. 1 приведены дихроичные отношения, рассчитанные по максимумам соответствующих полос поглощения, при этом для 3 и 4 ч термообработки, как было указано, положения максимумов в обеих компонентах совпадают, а для спектров образцов после 12 и 20 ч прогрева несколько различаются.

Ранее нами было установлено [8], что полоса 1380 см^{-1} в спектре термообработанного ПАН, является одним из признаков образования нафтиридиновых колец. Однако в отличие от данных работ [8, 9] эта полоса, по-видимому, не связана с колебаниями самого кольца. Дело в том, что в соответствии с работой [10] ряд полимеров с плоской структурой цепи (например, синдиотактический ПВХ, орторомбический полиоксиметилен) имеет поглощение $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -групп при больших волновых числах, чем поглощение для тех же колебаний полимеров спиральной конформации макромолекул (поливинилиденхлорид, тригональный полиоксиметилен). Поэтому можно предполагать, что в процессе термообработки пленки в закрепленном состоянии при образовании ПСС и особенно нафтиридиновых колец происходит раскручивание спирали и в результате этого уплощение фрагментов цепи, примыкающих к ПСС. Наблюданное смещение максимума поглощения $\gamma_w(\text{CH}_2)$ в параллельной компоненте по мере термообработки образца свидетельствует о постепенном уплощении структуры фрагментов цепей, не затронутых химическими преобразованиями. Если бы за эту полосу было ответственно колебание нафтиридиновых колец, как предполагается в работе [9], то соответствующая полоса поглощения появилась бы сразу по мере формирования таких структур и в дальнейшем наблюдался бы только рост интенсивности без смещения положения максимума. Полоса поглощения $\gamma_w(\text{CH}_2)$ уплощенных фрагментов обладает π -дихроизмом и проявляется только в параллельной компоненте.

Что касается отнесения плеча при 1390 см^{-1} , проявляющегося после 4 ч прогрева, то оно пока неоднозначно: с одной стороны, это могут быть колебания $\gamma_w(\text{CH}_2)$ в уплощенных фрагментах, соседних с ПСС, могут быть $\delta(\text{CH})$ в плоских кольцевых структурах, а с другой стороны — это могут быть колебания $\delta(\text{CH}_3)$ концевых групп, образовавшихся при обрыве цепей.

Положение полос поглощения в области $1360-1390 \text{ см}^{-1}$ и их дихроизм в спектре СП-1 не противоречат предположениям относительно их отнесения, сделанного для ПАН. Однако в случае СП-1 спектр в поляризованном свете усложнен из-за поглощения собственных метильных групп второго компонента. Если в параллельной компоненте спектра проявляется практически та же тенденция смещения частоты максимума полосы поглощения от 1360 до 1380 см^{-1} по мере прогрева образца, то в перпендикулярной компоненте, как только уходит значительное количество ДМФА, проявляется полоса поглощения 1380 см^{-1} (через 15 мин термообработки), что обусловлено колебаниями собственных CH_3 -групп сополимера, имеющих σ -поляризацию. Следует отметить, что максимум 1380 см^{-1} в π -компоненте спектра СП-1 фиксируется после 3 ч обработки, а в спектре ПАН — после 12 ч. Это может быть связано с более активным процессом уплощения фрагментов цепей СП-1 при более интенсивном формировании ПСС в их структуре.

Если справедлив предложенный ранее механизм преобразования

звеньев с четвертичной солью ДЭАЭМ [7] полимера, то по мере термообработки количество собственных метильных групп в образце должно уменьшаться и вклад этих метильных групп в поглощение при 1380 cm^{-1} спектра СП-1, прогретого 8 ч, должен быть значительно меньше. Справедливость этого подтверждает уменьшение дихроичного отношения от 0,59 (для спектра СП-1, термообработанного 4 ч) до 0,38 (прогрев в течение 8 ч). При сохранении прежнего количества метильных групп второго компонента с учетом их σ -поляризации в этой области вряд ли имело бы место такое уменьшение дихроичного отношения π -поляризованной полосы 1380 cm^{-1} . В связи со сказанным выше в табл. 1 и 2 приводятся дихроичные отношения для полос в области 1360 – 1380 cm^{-1} спектров ПАН и СП-1, начиная с 3 ч прогрева.

В спектрах ориентированных пленок ПАН дихроичные отношения для полос поглощения в области 1230 – 1280 cm^{-1} рассчитаны по максимуму 1260 cm^{-1} (табл. 1). Однако в спектрах термообработанных образцов ПАН контур полос поглощения в этой области существенно меняется: в частности, если в спектре исходной пленки фиксируется максимум поглощения при 1260 cm^{-1} и плечо при 1240 cm^{-1} только в параллельной компоненте, то в спектрах термообработанных пленок максимум 1260 cm^{-1} сохраняется, плечо 1240 cm^{-1} в параллельной компоненте проявляется хуже, а в перпендикулярной, начиная с 1 ч прогрева, интенсивность поглощения в области 1240 cm^{-1} растет. Следовательно, происходит образование новых структур с иной поляризацией. Такими структурами, поглощающими в этой области спектра, могут быть нитроны [11]. Кроме того, в параллельной компоненте спектра ПАН после 1 ч термообработки образца фиксируется постепенное образование нового плеча в области 1280 cm^{-1} , которое ранее [8] отнесено к спектроскопическим признакам нафтиридиновых колец. ИК-спектр исходного ориентированного СП-1 в этой области по сравнению с ПАН усложнен тем, что в поглощение при 1260 и 1240 cm^{-1} вносят вклад колебания эфирных групп второго компонента. С увеличением времени термообработки пленок СП-1 эти группы частично разрушаются [7], и в дальнейшем изменения спектров данного сополимера рассматриваемой области аналогичны изменениям спектра пленок ПАН.

По мере накопления в термообработанных образцах нафтиридиновых структур в их спектрах формируется полоса поглощения 815 cm^{-1} , отнесенная в соответствии с работой [12] к внеплоскостным колебаниям групп $\text{CH}=$ в нафтиридиновых кольцах и обладающая σ -поляризацией. Такой характер поляризации, вероятно, свидетельствует о преимущественной ориентации плоскостей нафтиридиновых колец перпендикулярно плоскости пленки.

В спектре исходного СП-2 выявляется сильная полоса поглощения 1730 cm^{-1} , имеющая σ -поляризацию, связанная с колебаниями C=O -групп сомономеров АН; плечо 1590 cm^{-1} – колебания ионизированных карбоксильных групп; по сравнению со спектром ПАН усложнен набор полос в области 1200 – 1300 cm^{-1} за счет вклада колебаний эфирных групп.

По мере термообработки растет интенсивность полосы поглощения 1590 cm^{-1} . Однако в этой области (особенно при малых временах прогрева) проявляются колебания различных функциональных групп, в частности ионизированных карбоксильных групп, набора ПСС. Заметную π -поляризацию эта полоса приобретает после 2 ч термообработки, когда в ее интенсивность решающий вклад начинают вносить колебания нафтиридиновых колец (к этому моменту в параллельной компоненте спектра появляется плечо 1380 cm^{-1}). Поэтому в табл. 3 полоса поглощения в этой области обладает различной поляризацией в зависимости от времени прогрева. Характер изменения поглощения в области 1360 – 1380 cm^{-1} в основном аналогичен спектру ПАН.

Дихроичные отношения в области 1240 – 1280 cm^{-1} в табл. 3 не приведены, так как контур полос поглощения в этой области значительно усложнен по сравнению со спектром ПАН и даже СП-1. Как и у ранее рассмотренных образцов, в спектрах СП-2 фиксируется плечо 1280 cm^{-1} с 2 ч прогрева в параллельной компоненте.

Учитывая, что в СП, особенно в СП-1, скорость образования ПСС значительно больше, чем в ПАН, и сопоставляя значения дихроичных отношений полос поглощения 2940, 2240, 1460, 1615–1590 см⁻¹, а также принимая во внимание сделанное в настоящей работе отнесение полосы 1380 см⁻¹, можно утверждать, что отмеченная выше большая скорость образования ПСС в исследованных СПАН по сравнению с ПАН при одинаковых условиях термообработки обусловлена как химическим фактором (инициацией формирования ПСС за счет влияния функциональных групп сомономеров), так и физическим фактором (более благоприятными конформационными условиями для уплощения фрагментов цепей с нитрильными группами). Второй фактор особенно заметно проявляется для СП-1, в котором ПСС оказываются лучше ориентированными, чем в ПАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang C., Krimm S. // J. Polymer Sci. 1958. V. 31. № 123. P. 513.
2. Bohn C. R., Schaeffgen J. R., Statton W. O. // J. Polymer Sci. 1961. V. 55. № 162. P. 531.
3. Клименко И. Б. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1964.
4. Kobayashi Y., Okajima S., Kosuda H. // J. Appl. Polymer Sci. 1967. V. 11. № 12. P. 2525.
5. Фурер В. Л., Маклаков Л. И., Коваленко В. И. // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 20. № 5. С. 857.
6. Ruscher C., Schmolke R. // Faserforsch. und Textiltechn. 1963. B. 14. № 8. S. 340.
7. Платонова Н. В., Клименко И. Б., Грачев В. И., Киселев Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1056.
8. Платонова Н. В., Клименко И. Б., Виноградов Б. А., Майбуров С. П., Бояркин К. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 567.
9. Leroy S., Boizian C., Perrean J., Renand C., Lelczen C., Lecaillon G., Le Gressus C. // J. Molec. Struct. 1975. V. 128. № 4. P. 269.
10. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 471 с.
11. Hamer J., Macaluso A. // Chem. Rev. 1964. V. 64. № 4. P. 473.
12. Braun D., Disselhoff R. // Angew. Makromolek. Chemie. 1978. B. 74. № 1191. S. 225.

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

Поступила в редакцию 03.07.90

I. B. Klimenko, N. V. Platonov, S. P. Maiburov

IR-SPECTROSCOPIC STUDY IN POLARIZED LIGHT OF SOME NITRILE POLYMERS THERMALLY TREATED

Summary

Dichroic ratios of some absorption bands of spectra of PAN and some copolymers of acrylonitrile oriented films subjected to thermal treatment during various times are calculated. Orientation of polyconjugated structures formed in polymer chains as a result of thermal action is evaluated. The high rate of formation of polyconjugated structures in copolymers under study comparing with PAN is related not only with chemical initiation of their formation because of the effect of functional groups of other components, but also with the manifestation of qualitatively new physical conditions for flattening of chain fragments containing nitrile units.