

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

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВЛИЯНИЯ ДЕМЕТИЛФОРМАМИДА НА ПРОЦЕССЫ
ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

При термообработке ПАН в присутствии ДМФА протекают реакции, обусловленные основным характером растворителя. Результатом этого является формирование в структуре полимера амидных, кислотных и ионизованных структур с положительно заряженным атомом азота. В конечном счете это приводит к инициации дальнейших процессов термоокислительной деструкции полимера, в том числе формированию полисопряженных структур.

Можно считать установленным [1–5], что наличие следовых количеств ДМФА в пленках ПАН инициирует процессы термоокислительной деструкции, в частности образования полисопряженных структур (ПСС) при термообработке образцов. Однако механизм этой инициации остается неясным. При рассмотрении данного вопроса обычно не учитывалась основная природа растворителя и возможность осуществления реакций, до некоторой степени подобных тем, которые идут в ПАН в присутствии щелочи и других реагентов основного характера. Исходя из этого, можно предполагать, что при термообработке пленок ПАН, полученных из раствора в ДМФА, в начальный момент протекают сложные кооперативные процессы, состоящие в первую очередь из реакций, обусловленных действием растворителя основного характера, а также реакций, приводящих к формированию в структуре полимера набора различных ПСС. При этом функциональные группы, образовавшиеся под влиянием растворителя, в дальнейшем инициируют превращения в цепях макромолекул ПАН, в чем и заключается суть инициации формирования ПСС в ПАН в присутствии ДМФА. Набор ПСС, образовавшихся в полимере в таких условиях, может отличаться от набора ПСС в структуре полимера, термообработанного без следов растворителя.

Объектами исследования служили пленки ПАН, полученные из 5%-ных растворов ДМФА. Формование пленок осуществляли в термостате при 80°. Ряд образцов получали из предварительно прогретых при 140° 1%-ных растворов. Отмыкание пленок от растворителя проводили обработкой ацетоном с последующей их выдержкой под вакуумом. При получении пленок с HCl кислоту добавляли в прогретый раствор из расчета на 1 мл раствора ПАН 0,01 мл концентрированной HCl перед формированием пленки. Термообработку пленок осуществляли при 180°. Условия облучения пленок CO₂-лазером ($\lambda=10,6$ мкм) описаны в работе [6]. Доза облучения 20 Дж/см². Элементный состав ПАН: H 6,24%; C 66,97%; N 25,90%. Полимер синтезировали полимеризацией в воде в присутствии инициаторов KMnO₄ – H₂C₂O₄ (1 : 4); $\eta=1,96$. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

На рис. 1 и 2 представлены ИК-спектры пленок ПАН, полученных из раствора ДМФА, свежесформованных, и пленок, из которых отмыт растворитель исходных и термообработанных при 180° разное время. Различия в спектрах, приведенных на рис. 1 и 2, безусловно, определяются влиянием остатков растворителя на последующие процессы, происходящие в полимере при термообработке. Эти различия сводятся к следующему. В спектре исходной свежесформованной пленки отчетливо проявляются не только интенсивные полосы растворителя 1670, 1390, 1100 см⁻¹, но и более слабые 1500, 1410 см⁻¹.

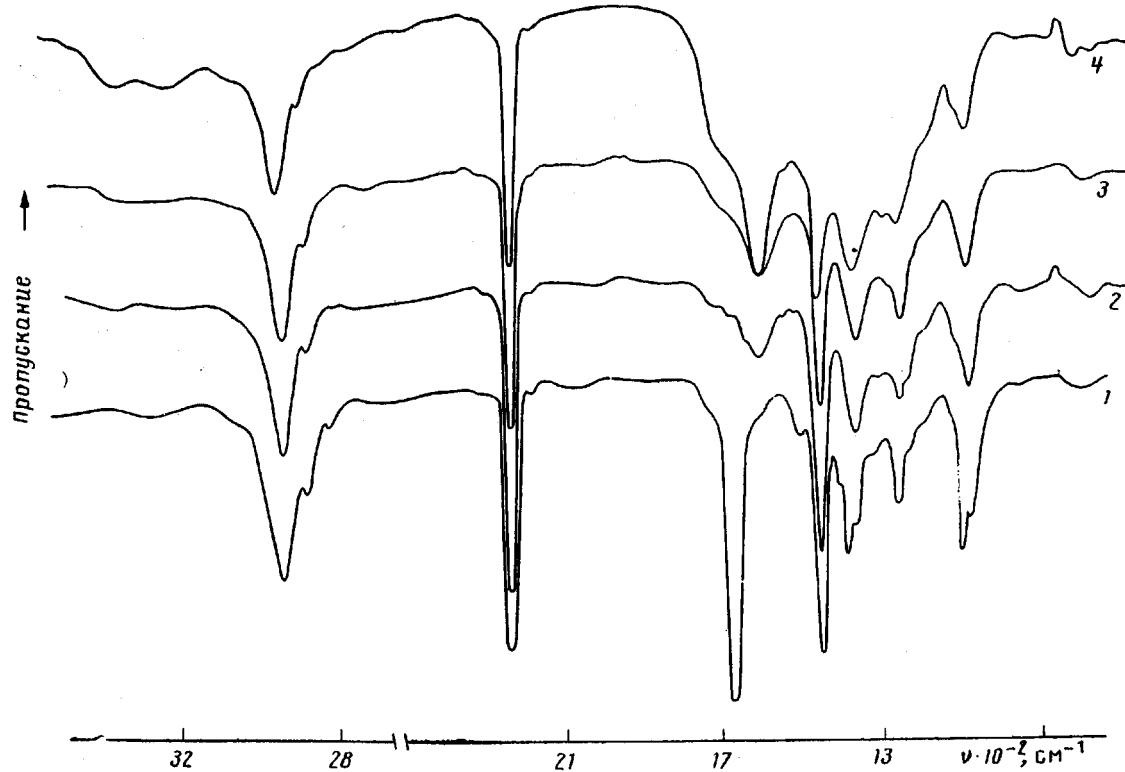


Рис. 1. ИК-спектры свежеформованной исходной пленки ПАН (1) и образцов, термообработанных при 180° в течение 0,5 (2), 1 (3) и 6 ч (4)

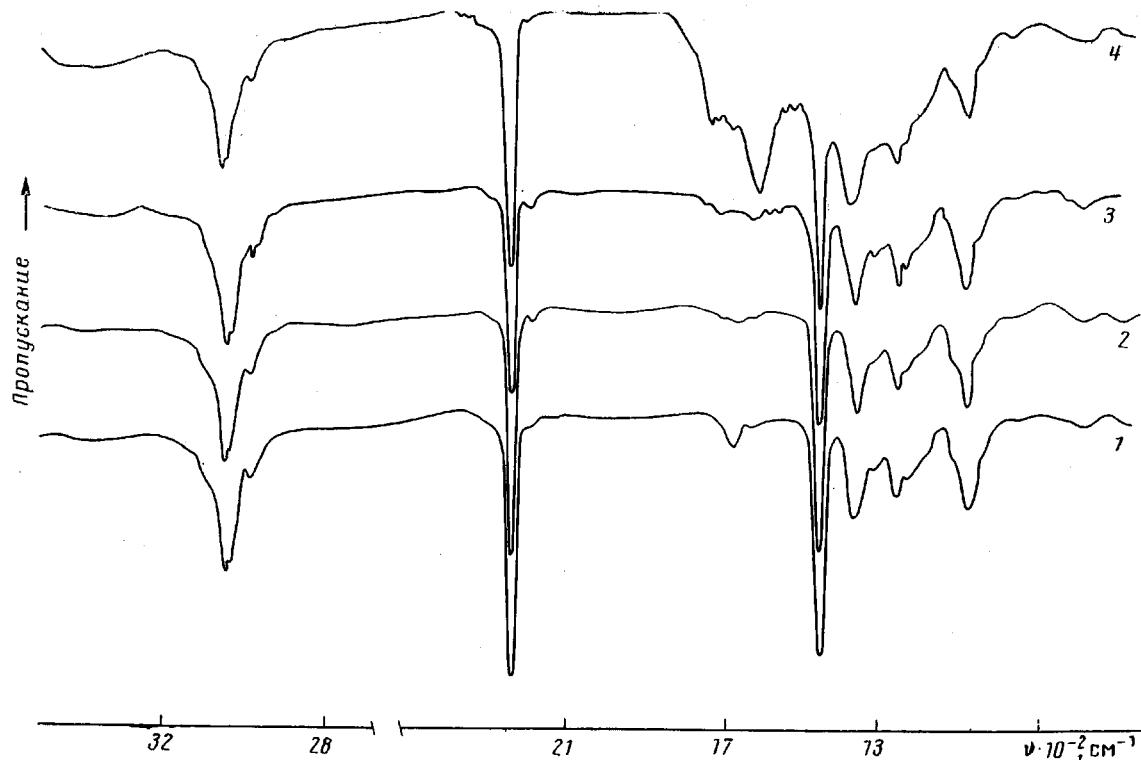


Рис. 2. ИК-спектры исходной пленки, отмытой от ДМФА (1) и образцов, термообработанных при 180° в течение 1 (2), 6 (3) и 26 ч (4)

В спектре пленки, отмытой от растворителя, даже самая сильная его полоса 1670 см^{-1} имеет малую интенсивность. По мере нагревания пленки, отмытой от ДМФА, через 1 ч прогревания в спектре не обнаруживаются остатки растворителя. Затем до 6 ч термообработки имеют место лишь незначительные изменения в области 1800 – 1550 см^{-1} (рис. 2). Через 8 ч прогревания в этой области спектра формируется широкая полоса с максимумом 1620 см^{-1} и слабые полосы различных карбонилсодержащих структур (область 1730 – 1660 см^{-1}) через 16 ч прогревания максимум широкой полосы сдвигается к 1615 см^{-1} . Формируются полосы 1730 , 1690 , 1660 , 1530 см^{-1} . Однако даже через это время термообработки в спектрах, кроме полосы 1615 см^{-1} , не проявляются другие, установленные ранее [7] спектроскопические признаки ПСС, только лишь намечается поглощение в виде плеча в области 800 – 820 см^{-1} . При дальнейшем прогревании максимум 1615 сдвигается к 1605 см^{-1} , интенсивность этой полосы растет, проявляются полосы поглощения 1730 , 1710 , 1690 , 1680 , 1660 , 1560 , 1540 , 1530 см^{-1} , выявились и растет интенсивность полосы 815 см^{-1} . Начиная с 3 ч прогревания в спектрах возникают слабые полосы поглощения 3250 и 3350 см^{-1} , интенсивность которых незначительно увеличивается.

В спектрах свежесформованной пленки остатки растворителя практически не проявляются также через 1 ч прогревания. Однако к этому времени в спектре уже фиксируется широкая полоса с максимумом 1595 см^{-1} , плечо 1720 , 1690 , 1660 , 1560 , 1540 см^{-1} , слабые полосы поглощения $\sim 2320\text{ см}^{-1}$ и ~ 2710 – 2740 см^{-1} ; а за 2 ч термообработки выявляются спектроскопические признаки ПСС [7]: 1375 , 1280 , 815 , 805 см^{-1} , интенсивность полос поглощения 3250 , 3360 см^{-1} выше, чем в предыдущем случае.

По мере увеличения продолжительности прогревания интенсивность полос поглощения в областях 1800 – 1500 и 3400 – 3000 см^{-1} растет, формируется поглощение при 1380 , 1280 , 815 см^{-1} .

Особенностью процессов, протекающих в свежесформованных пленках из ДМФА при термообработке, является то, что влияние остатков растворителя проявляется непосредственно практически до 1 ч прогревания при 180° , так как после этого времени спектроскопически наличие растворителя не устанавливается. Однако структуры, образовавшиеся в цепях макромолекул полимера за это время, могут существенно сказываться на механизмах и развитии процессов термоокислительной деструкции ПАН. Среди выявленных полос поглощения в спектрах термообработанных свежесформованных пленок можно отметить появление ряда полос поглощения, например 1660 , 1560 , 1540 , 1530 , 2320 см^{-1} и в области 2710 – 2740 см^{-1} , интерпретация которых в рамках общепринятых предположений по меньшей мере затруднена.

Учитывая основной характер растворителя, следует проанализировать возможность протекания реакций между функциональными группами полимера и ДМФА.

В литературе, например в работах [8, 9], высказывалось предположение о том, что при взаимодействии ПАН со щелочными реагентами идет многостадийный процесс через образование ионизованных структур с отрицательным зарядом на азоте. Наличие активного электрофильного центра у углерода нитрильной группы позволяет осуществляться реакция с реагентами основного характера [10], в том числе аминами [11]. Однако не установлено, какие при этом образуются структуры.

Нами предпринята попытка спектроскопически установить протекание реакций модификаций нитрильных групп под действием основного ДМФА. На рис. 3 представлены ИК-спектры пленок, полученных с добавлением в прогретый раствор перед их формированием HCl.

Полагаем, что если в процессе взаимодействия растворителя с полимером при термообработке образуются ионизованные структуры, то возможно образование солевых форм с HCl. Выявление в ИК-спектрах соответ-

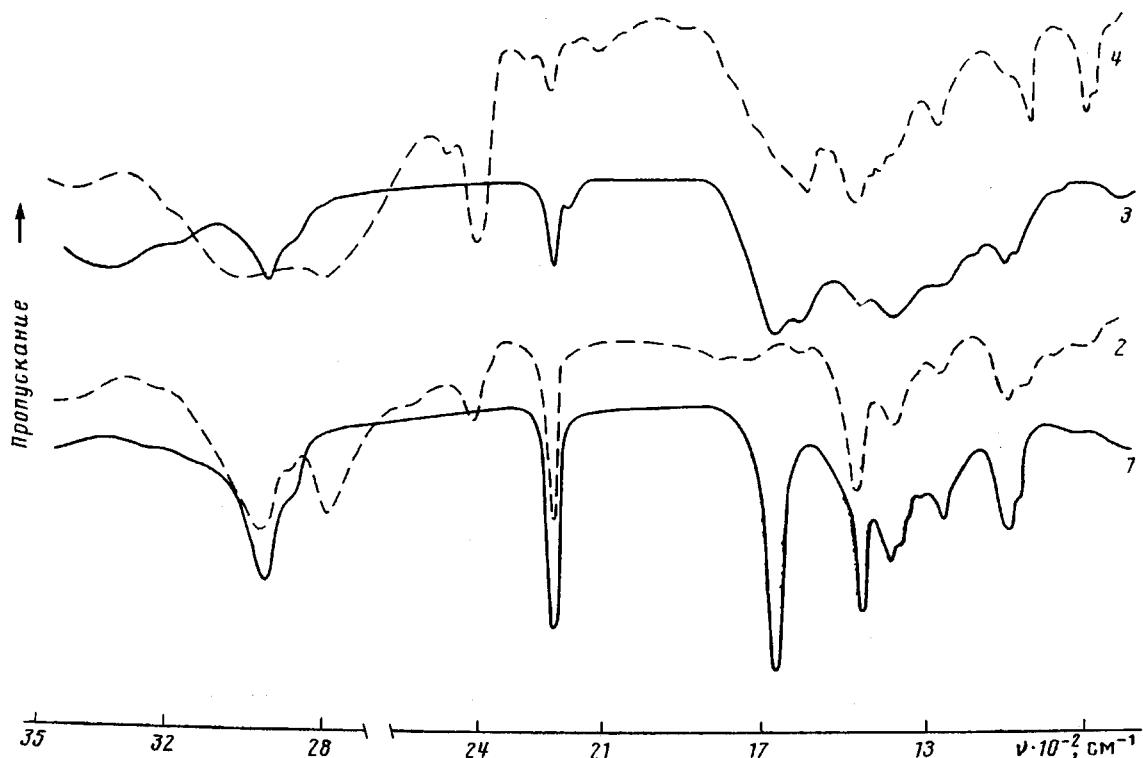


Рис. 3. ИК-спектры пленок ПАН, полученных из прогретого при 140° раствора в ДМФА в течение 1 (1, 2) или 75 ч (3, 4) без добавки (1, 3) или с добавкой HCl (2, 4)

ствующих «солевых» полос может подтвердить справедливость такого предположения.

ИК-спектр пленки ПАН, полученный из прогретого в течение 1 ч раствора ПАН в ДМФА, практически идентичен спектру исходной пленки, полученной из непрогретого раствора. Наряду с обычными полосами поглощения полимера спектр содержит полосы поглощения ДМФА 1670, 1390, 1100 см⁻¹.

В спектре пленки, полученной из термообработанного раствора ПАН с добавлением концентрированной HCl, полосы поглощения ДМФА не проявляются, фиксируются новые полосы 2780, 2500 и 2430 см⁻¹, а также слабые 1730, 1605 см⁻¹. Появление в спектре новых полос 2780, 2500, 2430 см⁻¹ и одновременное исчезновение полос поглощения растворителя может быть связано с образованием солевых структур между полярными молекулами ДМФА и HCl. Так как в спектрах образцов, полученных с добавлением HCl, отсутствует полоса поглощения 1670 см⁻¹ ($\nu(C=O)$ растворителя), можно утверждать, что при образовании комплекса ДМФА и HCl протон оказывается связанным с кислородом и новые полосы поглощения 2430, 2500, 2700 см⁻¹ обусловлены колебаниями $\nu(OH^+)$ [12, 13].

Полоса 1730 см⁻¹ в спектре 2 (рис. 3) обусловлена наличием карбонил-содержащих групп в структуре полимера. Слабая полоса поглощения 1605 см⁻¹ может быть связана с поглощением новых структур образовавшихся при прогревании раствора. Выявились эти обе полосы благодаря уходу интенсивной полосы растворителя $\nu(C=O)$ при добавлении в раствор HCl. Указанные изменения еще более отчетливо проявляются в спектрах образцов пленок с HCl, полученных из раствора, прогретого в течение 5 ч. При предварительном прогревании раствора ПАН в течение 75 ч в спектре пленки (рис. 3), полученной из такого раствора, появляются полосы поглощения в области 1800–1590 и 815 см⁻¹. В спектре пленки, полученной с добавлением HCl, обнаруживается целый ряд новых полос, предполагаемое отнесение которых представлено в табл. 1.

Как следует из данных этой таблицы, наличие полос Амид I и полос, соответствующих валентным колебаниям групп NH в амидах, свидетельствует о формировании амидов под действием основного растворителя (одна из стадий процесса, подобного щелочному гидролизу). Дополнительным подтверждением формирования амидов является проявление в спектрах (рис. 3) полос поглощения, связанных с колебаниями структур $-NH_3^+$ (табл. 1). Проявление полос карбоксильных групп однозначно свидетельствует о протекании в этих условиях реакций, подобных щелочному гидролизу (до последней стадии). Проявление в спектре (рис. 3, кривая 4) полос солей иминов позволяет сделать заключение о формировании ионизованных структур типа $=N^+ -$ [14]. Возникновение в спектре (рис. 3) полос, обусловленных колебаниями $\gamma(NH^+)$ (табл. 1), может быть связано с протонизацией азотсодержащих циклических структур. Так как полосы поглощения «солей иминов» и $\gamma(NH^+)$ проявляются только в спектрах образцов, подвергнутых достаточно длительной термообработке, и обнаруживаются при добавлении HCl, можно утверждать, что соответствующие структуры сформировались в цепях макромолекул ПАН при нагревании полимера в растворе.

Установлено [6], что при облучении пленки ПАН из ДМФА CO₂-лазером происходит закрепление части молекул растворителя в пленке. При этом наличие растворителя спектроскопически фиксируется даже после термообработки облученной пленки в течение 4,5 ч при 180°. Это позволяет проследить влияние молекул ДМФА на процессы ПАН более длительное время, чем в свежесформованной пленке.

В табл. 2 приведены новые полосы поглощения, проявляющиеся в спектрах термообработанных пленок ПАН, подвергнутых предварительно лазерному облучению. Видно, что происходящие кооперативные процессы в пленках ПАН нужно рассматривать с учетом последовательных и одно-

Таблица 1

Отнесение полос поглощения ИК-спектров пленки ПАН, полученной из прогретого в течение 75 ч при 140° раствора ДМФА с добавлением HCl

Волновое число, см ⁻¹	Отнесение	Литература
870, 885	$\gamma(\text{NH}^+)$ в комплексах переноса заряда (протона)	[12]
1025, 1030	$\nu(\text{C}-\text{N})$	[14]
1405	$\nu_s \left(-\text{C} \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}^- \right)$	[14]
1430	$\delta(\text{OH})$ в кислотах	[14]
1475	$\delta(\text{CH}_3)$ в гидрохлоридах аминов	[15]
1595	$\nu_{as} \left(-\text{C} \begin{array}{c} \text{O}^- \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{O}^- \right)$, $\delta_{as}(\text{NH}_3^+)$	[14]
1660 пл	Амид I	[14]
1680	$\nu(\text{C}=\text{N}^+)$	[14]
1730 пл	$\nu(\text{C}=\text{O})$	[14]
1790 пл		
1910 пл, 2080,	Полосы «соляй иминов»	[14]
2115		
2240	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	[14]
2280–2320	$-\text{C}=\text{N}^+\text{H}$	[12, 13, 16]
2430, 2500,	$\nu(\text{OH}^+)$ в N,N-ДМФА·HCl	[13, 16]
2780		
3000	$\nu(\text{NH}_3^+)$	[14]
3180	$\nu(\text{NH}_3^+)$ в хлористоводородных солях	[15]
3350–3450	$\nu(\text{NH})$ в первичных амидах и в группах >C=NH	[14]

временных превращений под влиянием как растворителя, так и температуры. Разделение отнесения полос поглощения (табл. 2) после 1 ч термообработки в некоторой степени условно, но отражает в целом всю совокупность процессов изменения структуры полимера. Эти результаты позволяют по-новому рассматривать процессы термоокислительной деструкции ПАН при наличии остатков растворителя.

По-видимому, спектры пленок ПАН, полученных из растворов ДМФА, следует интерпретировать с учетом высказанных выше соображений, особенно при анализе спектров пленок, термообработанных сравнительно незначительное время (до ~ 3 ч).

Следовательно, отнесение полос поглощения, выявленных в спектрах свежесформованной и термообработанных пленок ПАН, следует проводить в соответствии с данными, представленными в табл. 1 и 2. Появление полос поглощения в областях 3400–3000; 2710–2740; 2320, 1720, 1690, 1660, 1595, 1560, 1540 см⁻¹ после 1 ч термообработки пленки связано в первую очередь с формированием в структуре полимера новых функциональных групп под влиянием основного ДМФА. При дальнейшем нагревании пленок проявляются полосы, обусловленные колебаниями ПСС (табл. 2), интенсивность которых возрастает. В спектрах термообработанных пленок, отмытых от растворителя, практически проявляются только полосы, связанные с колебаниями ПСС, начиная с 6 ч термообработки.

Таким образом, при взаимодействии полимера с остатками растворителя основного характера при нагревании образуются новые структуры (табл. 2), в том числе ионизированные, которые инициируют процесс последующей термоокислительной деструкции, в частности образование ПСС. В связи с этим набор спектроскопически фиксируемых функциональных групп в структуре ПАН, термообработанного в присутствии остатков основного растворителя, оказывается значительно разнообразнее, чем в об-

Таблица 2

Новые полосы поглощения, проявляющиеся в спектрах термообработанных пленок ПАН, подвергнутых предварительному лазерному облучению

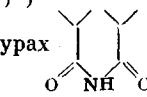
Волновые числа (см^{-1}), наблюдаемые в ИК-спектрах образцов после термообработки при 180° в течение определенного времени (мин)							Отнесение	Литера-тура
15	30	45	60	120	180	270		
3350	3350	3350	3470	3650	3650	3650	$\nu(\text{OH})$ в оксимах $\nu(\text{NH}_2)$	[14]
3250	3250	3250	3350	3470	3470	3470	$\nu(\text{NH})$ связанных в структурах $\text{C}=\text{NH}$	[14, 17]
3200	3200	3200	3200	3200	3200	3200	$\nu(\text{NH}_2^+)$, $\nu(\text{NH}^+)$	[18]
2680	2680	2660	2660	2660	2660	2560	$\nu(\text{NH}_3^+)$ соли третичных аминов $-\text{NH}^+\dots\text{O}^-$ $-\text{NH}^+\text{A}^-$	[12, 14]
		2540	(2560–2510)	2560	2560	2560	$\nu(-\text{C}=\text{N}^+\text{H})$	
2320	2320	2320	2340	2370	2370	2370		
					2340	2340		
1720	1720	1720	1720	1720	1720	1770 пл	Амид I в циклических лактамах	[14]
1630	1625	1620	1620	1620 пл	1615	1770 пл (1640–1600) }	$\nu(\text{C}=\text{O})$ в карбоновых кислотах $\delta(\text{NH})$ в первичных аминах и амидах	[14] [7, 19]
					1605		$\delta(\text{NH})$ в $\text{C}=\text{NH}$ $\text{O}^- \text{H}$	*
							$\nu(\text{C}=\text{C})$	

Таблица 2 (окончание)

Волновые числа (см^{-1}), наблюдаемые в ИК-спектрах образцов после термообработки при 180° в течение определенного времени (мин)							Литера- тура
15	30	45	60	120	180	270	
1590	1590	1585	1585	1585	1585	1585	$-\nu_{as}\left(\text{C}\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}\right)^*$; нафтиридиновые кольца
1540	1540	1540	1550	1550	1550	1550	Амид II вторичных амидов } $^*\left\{\begin{array}{l} \nu(\text{C}=\text{N}-) \\ \nu(\text{C}=\text{N}) \end{array}\right.$ в нитронах [20]
1510 пл	1510 пл	1515	1535	1535	1535	1535	[21]
		1515 пл	1515	1515	1515	1515	[14, 22]
		1495	1495	1495	1495	1495	Вторичные имиды в структурах
Набор полос в области $1510\text{--}1625\text{ см}^{-1}$							
	1280 пл	1280	1280				
	1160 пл	1160 пл	1160				
	815	815	815				
	805	805	805				
	985 пл	985 пл	985				
$\text{C}=\text{N}=\text{O}^+\text{H}$							[19]

* При сложном характере поглощения в рассматриваемой области эти структуры образуются преимущественно на ранних стадиях прогревания.

Примечание. А⁻ — анион.



разцах ПАН без растворителя. Следует отметить, что в процессе термоокислительной деструкции ПАН в присутствии ДМФА нами выявлены в основном ионизованные структуры с положительно заряженным азотом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гачковский В. Ф. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 12. С. 3011.
2. Conley R. T., Bieron J. F. // J. Appl. Polymer Sci. 1963. V. 7. № 5. P. 1757.
3. Кубасова Н. А., Шишкина М. В., Замунаев Н. Ф., Гейдрих М. А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 6. С. 1324.
4. Берлин А. А., Дубинская А. М., Мошковский Ю. Ш. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 11. С. 1938.
5. Платонова Н. В., Клименко И. Б., Грачев В. И., Смирнов Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2464.
6. Клименко И. Б., Платонова Н. В., Грачев В. И., Виноградов Б. А., Арбузов В. Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 982.
7. Платонова Н. В., Клименко И. Б., Виноградов Б. А., Майбуров С. П., Бояркин К. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 567.
8. Зильберман Е. Н. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 1. С. 62.
9. Мехтиев С. Д. Нитрилы. Баку, 1966. С. 467.
10. Пальм В. А. Введение в теоретическую органическую химию. М., 1974. 445 с.
11. La-Kombe E. // J. Polymer Sci. 1957. V. 42. № 2. P. 152.
12. Межмолекулярные взаимодействия/Под ред. Ратайчика Г., Орвилла-Томаса У. М., 1984. 600 с.
13. Cook D. // Canad. J. Chem. 1964. V. 42. № 12. P. 2721.
14. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М., 1965. 209 с.
15. Веллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971. 318 с.
16. Belin C., Potier J. // J. Chem. Phys. 1976. V. 73. № 1. P. 117.
17. Sivy G. T., Gordon III B., Coleman M. M. // Carbon. 1983. V. 21. № 6. P. 573.
18. Rafalko J. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 7. P. 1211.
19. Применение спектроскопии в химии/Под ред. Веста В. М., 1959. 659 с.
20. Balard H., Meybeck J. // Bull. Soc. Chim. France. 1977. № 11/12. P. 1147.
21. Hamer J., Macaluso A. // Chem. Rev. 1964. V. 64. № 4. P. 473.
22. Крупин С. В., Барабанов В. П., Казарин Л. А. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 7. С. 1669.
23. Рагимов А. В., Мустафаева Ш. И., Мамедов Б. А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 413.

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

Поступила в редакцию
20.02.91