

УДК 541.64.543.422.4

КОНФОРМАЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК-СПЕКТРАХ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОДВЕРГНУТОГО РАЗЛИЧНЫМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

© 1993 г. Н. В. Платонова, И. Б. Клименко, С. П. Майбуров, Б. М. Тараканов

Санкт-Петербургский институт текстильной и легкой промышленности им. М.С. Кирова
191065 Санкт-Петербург, ул. Герцена, 18

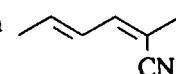
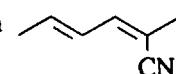
Поступила в редакцию 02.12.91 г.

Обоснована конформационная чувствительность полос поглощения в области 900 - 1120 см⁻¹ спектров ПАН, подвергнутого лазерному воздействию, термоудару и γ-облучению. Подробно рассмотрено поведение полосы поглощения в области 960 - 970 см⁻¹ и показано существенное различие ее положения и интенсивности при указанных воздействиях и последующей термообработке образцов. Изменение контура полос поглощения в области 900 - 1120 см⁻¹ в спектрах ПАН, подвергнутого энергетическим воздействиям, сопровождается сдвигом максимума полосы поглощения 1360 см⁻¹ в сторону более коротких длин волн, что свидетельствует о появлении в структуре полимера относительно более плоских фрагментов цепей.

Можно считать установленным, что в ИК-спектрах ПАН, подвергнутого воздействиям различного вида (тепловое, лазерное, ионизационное и т.д.), наряду с изменениями в других спектральных диапазонах фиксируются изменения контура полос поглощения в области 900 - 1120 см⁻¹[1 - 5].

Отнесение полос поглощения в этом интервале необходимо для разработки подходов к описанию механизмов преобразований ПАН при различных воздействиях. По литературным данным в спектрах исходных образцов ПАН в этой области фиксируются следующие полосы поглощения: 1115 см⁻¹ (пл) $\nu_s(\text{CC}) - \delta(\text{CH})$ [6]; в диапазоне 1075 - 1045 см⁻¹ $\nu_s(\text{CC})$, $\gamma_s(\text{CH}_2) - \delta(\text{C-C-CN})$ [6, 7], $2 \times \delta(\text{C-CN})$, $\nu_s(\text{O})$, $\nu(\text{C-CN}) + \gamma_s(\text{C-CN})$ [8]; 1020 см⁻¹ (пл) $\gamma_s(\text{CH}) + \nu_s(\text{CC})$ [6]. Так как эти полосы связаны с колебаниями углеродного скелета макромолекул, они могут быть чувствительны к конформационным изменениям цепи полимера. Ранее [9] было высказано предположение о том, что полоса поглощения 1075 см⁻¹ в спектрах ПАН связана с колебаниями конформеров, реализуемых в кристаллической (относительно упорядоченной) части полимера.

В спектре исходного ПАН фиксируется очень слабое поглощение при 960 см⁻¹, которое, по литературным данным, не имеет ясного отнесения. Ряд авторов отмечает рост интенсивности поглощения при 960 см⁻¹ в спектрах термообработанных образцов ПАН [3, 4] и сопоставляет это поглощение с внеплоскостными деформационными колебаниями CH-групп во фрагментах типа



тических структур [10, 11]. Было обнаружено [1] появление полосы поглощения 960 см⁻¹ в спектрах образцов ПАН, подвергнутых облучению CO₂-лазером или термоудару, интенсивность которой уменьшается при последующей термообработке. Высказано предположение, что эта полоса является конформационно-чувствительной. Авторы работы [2] выявили поглощение в данной области в спектрах ПАН, подвергнутого γ-облучению, и связывали его появление (как и в спектрах образцов ПАН, облученных лазером) с колебаниями концевых метильных групп, образовавшихся в результате фрагментации цепей макромолекул полимера. Несостоятельность, на наш взгляд, такого рода представлений обсуждена в работе [5].

Анализ спектров других полимеров винилового ряда [6, 12, 13] показывает, что в диапазоне 900 - 1120 см⁻¹ проявляются колебания скелета макромолекул, деформационных колебаний метиленовых и метиновых групп, в виде полос поглощения, которые могут быть чувствительны к конформационным изменениям цепи. Например, в спектре сополимера ПЭ - ПП появление полосы 970 см⁻¹ связывается [14] с определенными локальными конформациями участков макроцепей полимера. Действительно, в этом диапазоне могут проявляться полосы поглощения, обусловленные колебаниями метильных групп, однако концевые метильные группы полимерных цепей поглощают в интервале 880 - 900 см⁻¹ [6]; эти группы в виде заместителей выявляются при 980 - 1000 см⁻¹ в ПП [15], при 995 см⁻¹ - в полиметакрилонитриле [16]; поглощению при 990 см⁻¹ соответствует группа -O-CH₃ [17]. Таким образом, поглощение метильных групп не фик-

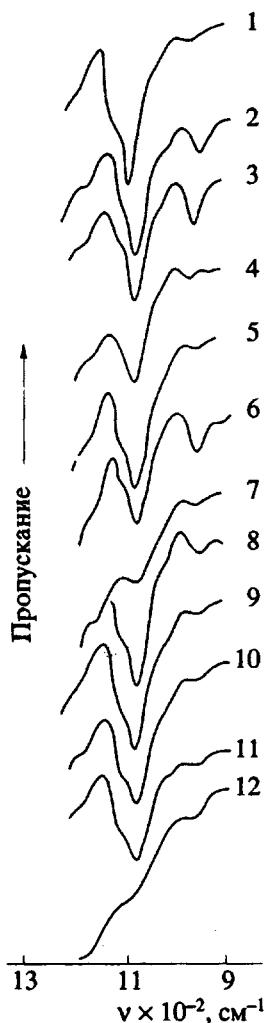


Рис. 1. ИК-спектры порошка (1 - 8) и волокна (9 - 12) ПАН. 1 – исходный порошок; 2, 3 – облученные CO_2 -лазером дозами 20 (2) и 30 (3) $\text{Дж}/\text{см}^2$; 4 – образец 3, термообработанный при 180°C в течение 3 ч.; 5 – термообработанный при 180°C в течение 3 ч.; 6 – образец 5, облученный CO_2 -лазером дозой 30 $\text{Дж}/\text{см}^2$; 7 – образец 6, термообработанный при 180°C в течение 2.5 ч.; 8 – подвергнутый термоудару (1000°C ; 0.5 + 0.3 с); 9 – исходное волокно; 10, 11 – γ -облученное дозами 4×10^5 (10) и 8×10^5 Гр (11); 12 – образец 10, термообработанный при 180°C в течение 6 ч.

сируется в области $960 - 970 \text{ см}^{-1}$ для достаточно большого набора полимеров винилового ряда. Кроме того, в работе [18] полосы поглощения концевых метильных групп для низкомолекулярных конформеров на основе акрилонитрила выявлены при 2985 и 1390 см^{-1} ; интенсивность этих полос поглощения практически не зависит от вида конформера, а интенсивность полосы поглощения 960 см^{-1} определяется тактичностью изомера.

Цель настоящей работы – выявление конформационно-чувствительных полос в спектрах ПАН, подвергнутого различным энергетическим воздействиям.

Объектами исследования служили образцы ПАН (в виде порошка); элементный состав: С – 67.33%, Н – 5.91%, N – 26.41%; нити из гомополимера, полученные из раствора в ДМФА (прочность 14.6 текс, разрывное удлинение 12.1%). Образцы подвергались воздействию непрерывным CO_2 -лазером (условия эксперимента приведены ранее в работе [1]); γ -облучению от источника ^{60}Co в двух режимах [5]. Термообработку образцов проводили при $180 \pm 2^\circ\text{C}$. В ряде случаев энергетическую обработку осуществляли последовательно в различных сочетаниях.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 методом таблетирования образцов с КВг.

На рис. 1 представлены спектры ряда исследованных образцов в области $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$. Этот диапазон частот приводится в связи с тем, что в первую очередь в работе рассматриваются конформационно-чувствительные полосы в данной области спектра. ИК-спектры в более широком диапазоне для большинства обсуждаемых образцов и химические преобразования полимеров при различных видах воздействия приведены и обсуждены ранее в работах [1, 5, 19].

В табл. 1 и 2 представлены результаты обработки ИК-спектров образцов. Полоса поглощения 2940 см^{-1} принята в качестве полосы внутреннего стандарта. Приведенные значения отношений оптических плотностей D_i / D_{2940} следует рассматривать только с точки зрения тенденции изменения структуры полимеров.

Из данных рис. 1 следует, что под воздействием лазерного излучения, как исходного, так и термообработанного порошка ПАН, а также в спектре образца, подвергнутого термоудару, отчетливо проявляется полоса поглощения 960 см^{-1} , которая практически исчезает при дальнейшей термообработке (в выбранном режиме).

В спектрах γ -облученного гомоволокна ПАН проявляется очень слабая, размытая полоса поглощения с максимумом в пределах $965 - 970 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой несколько увеличивается при последующей термообработке. Поглощение в данной области в спектрах ПАН, подвергнутого γ -облучению, настолько слабое, что если бы в работе [2] авторы не пытались сделать обобщающих выводов о преобразовании структуры ПАН на основании поглощения в указанной области, то вряд ли корректно было бы подробно останавливаться на анализе этого участка спектра.

Как следует из данных рис. 1 и табл. 1 и 2, ни контур полос поглощения к указанной области, ни интенсивность поглощения, ни ее изменение в спектрах в процессе последующей термообработки образцов не дают оснований сопоставлять это

КОНФОРМАЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛОСЫ

поглощение с колебаниями тождественных структур в спектрах образцов, обработанных лазером и ионизирующим облучением, как предполагается авторами работы [2].

В спектрах полимера, подвергнутого как лазерному, так и ионизационному воздействию, фиксируется сдвиг максимума полосы поглощения 1360 см^{-1} в сторону более коротких длин волн (табл. 1 и 2), свидетельствующий [20] о появлении в структуре ПАН относительно уплощенных фрагментов цепи.

Однако, по-видимому, если при лазерной обработке полимера в первую очередь идет формирование таких фрагментов путем химических преобразований (через образование ненасыщенных группировок) [1, 19], то, вероятно, при γ -облучении ПАН более существенную роль в этом процессе могут играть обрывы цепей, сопровождающиеся образованием карбонилсодержащих концевых групп [5]. Появление сравнительно узкой полосы поглощения 960 см^{-1} в спектре ПАН, подвергнутого лазерному облучению, может быть связано с образованием фрагмента цепей, аналогичных исследованным в работе [18] или фрагментов с одиночной связью $C=C$ подобных *транс*-изомерам сегментов цепи полибутадиенов, дающих узкую полосу поглощения при $967 - 970 \text{ см}^{-1}$ [6]. Одновременно с ростом поглощения при 960 см^{-1} в спектрах образцов ПАН, облученных CO_2 -лазером, отмечено увели-

чение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний нитрильных групп (табл. 1), т.е. идет активная перестройка исходного диполь-дипольного взаимодействия нитрильных групп [21], а следовательно, геометрии фрагментов цепи макромолекул.

Кроме того, зафиксировано, что наибольшее увеличение интенсивности полосы поглощения 960 см^{-1} в спектрах облученных лазером образцов ПАН сопровождается сдвигом максимума полосы поглощения 1075 к полосе 1085 см^{-1} . Этот факт, по-видимому, подтверждает конформационную чувствительность полосы 1075 см^{-1} и наличие связи между изменением структуры фрагментов цепи полимера и характером поглощения в области $900 - 1120 \text{ см}^{-1}$.

С этой точки зрения правы авторы работы [2], отметив некоторое изменение контура полосы поглощения в области $1070 - 960 \text{ см}^{-1}$ в спектрах облученного лазером ПАН. Однако интерпретация этого факта, основанная на том, что полоса 1070 см^{-1} связана только с колебаниями углеродного скелета, а наблюдаемые изменения в рассматриваемой области обусловлены только разрывами цепи, несостоятельна. Полоса поглощения 1075 см^{-1} связана с колебаниями не только скелета макромолекул [6 - 8]; кроме того, в спектрах ПАН проявляется также плечо 1020 см^{-1} , о котором в работе [2] не упоминается.

Таблица 1. Спектральные характеристики порошка ПАН, подвергнутого лазерному и тепловому воздействию

Вид воздействия	Условия обработки		D_{2880}/D_{2940}	D_{2240}/D_{2940}	D_{1070}/D_{2940}	D_{960}/D_{2940}	Положение максимума полосы поглощения в области $1360 - 1390 \text{ см}^{-1}$
	доза, Дж / см ²	время термообработки, ч					
Исходный	—	—	0.37	1.83	0.63	0.065	1360
Лазер	12	—	0.36	1.82	0.66	0.097	1360; 1365 пл
	20	—	0.37	2.09	0.69*	0.145	1360 пл; 1370
	25.5	—	0.41	2.03	0.72*	0.245	1365 пл; 1370
	30	—	0.38	2.12	0.60*	0.288	1370 пл; 1380
Лазер + термообработка	30	0.25	0.38	2.08	0.58	0.168	1360 пл; 1370; 1380 пл
	30	0.5	0.46	1.89	0.58	0.062	1360 пл; 1375; 1380 пл
	30	1.0	0.44	1.71	0.57	0.072	1380
	30	3.5	0.54**	1.44	0.58	0.070	1380
Термообработка	—	3.0	0.35	2.05	0.54	0.034	1360, 1370 пл
Термообработка + лазер	10.25	3.0	0.39	2.01	0.68	0.059	1360 пл; 1370
	13.00	3.0	0.43	1.87	0.65	0.093	1360 пл; 1375; 1380 пл
	30	3.0	0.46	1.65	0.53	0.215	1380

Примечание. Здесь и в табл. 2 отнесение полос: $2880 \text{ см}^{-1} - \nu_s(\text{CH}_2)$, $2240 \text{ см}^{-1} - \nu(\text{CN})$, 1070 и 970 см^{-1} – в тексте.

* Положение максимума соответствует $1075 - 1080 \text{ см}^{-1}$.

** В образце прошли глубокие химические преобразования, возможен вклад колебаний других структур.

Таблица 2. Спектральные характеристики гомоволокна ПАН, подвергнутого γ -облучению и термообработке

Вид воздействия	Условия обработки		D_{2880}	D_{2240}	D_{1070}	D_{970}	Положение максимума полос поглощения в области 1360 - 1390 см^{-1}
	режим*	доза $D \times 10^{-5}$, Гр	D_{2880} D_{2940}	D_{2240} D_{2940}	D_{1070} D_{2940}	D_{970} D_{2940}	
Исходное γ -облучение			0.33	1.96	0.82	0.04	1360
	I; 1	1	0.32	1.88	0.78	0.04	1360 пл; 1370
	I; 2	2	0.34	1.78	0.70	0.05	1360 пл; 1370
	I; 4	4	0.37	1.56	0.65	0.06	1360 пл; 1375
	II; 0.5	0.5	0.32	1.68	0.65	0.06	1360
	II; 1	1	0.33	1.91	0.77	0.05	1360 пл; 1370
	II; 4	4	0.35	1.77	0.66	0.06	1360; 1370 пл
	II; 8	8	0.32	1.75	0.60	0.08	1370
	I; 1	1**	0.32	1.65	0.65	0.08	1370
γ -Облучение + термообработка при 180°C	I; 1	1***	0.47	1.39	0.69	0.14	1375
	II; 1	1**	0.40	1.74	0.83	0.10	1380
	II; 1	1***	0.45	1.45	0.80	0.19	1380

* Режимы облучения от источника ^{60}Co волокон в герметизированной ампуле: I – без откачки воздуха; II – с откачкой воздуха до давления не более 0.133 Па [5].

** Время термообработки 1 ч; *** 4 ч.

Исходя из отнесения этих полос поглощения, экспериментально зафиксированные различия контура полос поглощения и изменения их интенсивности при лазерной обработке полимера, вероятно, связаны между собой и могут быть обусловлены изменениями набора конформеров фрагментов цепи ПАН. Так, интенсивность полосы 1070 см^{-1} уменьшается в спектре сополимера акрилонитрил – MMA при увеличении доли второго сомономера и даже исчезает при введении в цепь ~30% моль MMA [22]. Следовательно, реализация конформеров, ответственных за эту полосу поглощения в спектрах сополимера акрилонитрил – MMA (70 : 30), практически не осуществляется. Последний факт еще раз подтверждает конформационную чувствительность полос поглощения в рассматриваемой области спектра.

Казалось, что различия в поглощении в области 960 см^{-1} в спектрах γ -облученного ПАН по сравнению со спектрами образцов, обработанных лазером, связаны с реализацией различных наборов конформеров. Однако такое предположение следует рассматривать по меньшей мере как предварительное. Не исключено, что некоторое увеличение интенсивности этого поглощения (рис. 1) при дальнейшей термообработке γ -облученных образцов ПАН свидетельствует о протекании химических реакций, в частности об обра-

зовании одиночных иенасыщенных концевых структур [23].

Таким образом, полосы поглощения в области $900 - 1120 \text{ см}^{-1}$ как в спектре исходного ПАН, так и в спектрах полимера, подвергнутого различным воздействиям, являются конформационно-чувствительными. Для роста интенсивности слабой (в спектре исходного ПАН) полосы поглощения $960 - 970 \text{ см}^{-1}$ необходимо достаточно высокое энергетическое воздействие (при нагревании образцов ПАН при 180°C до 6 - 8 ч рост интенсивности поглощения в этой области не наблюдается). Остается открытым вопрос, может ли полоса 960 см^{-1} появиться вследствие конформационных переходов без химической модификации соседних звеньев или самих конформеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Платонова Н.В., Клименко И.Б., Тараканов Б.М., Бояркин К.Е., Сыркина М.Л., Виноградов Б.А., Майбуров С.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 143.
- Андреева О.А., Буркова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 3. С. 172.
- Фурер В.Л., Маклаков Л.И., Коваленко В.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1974. Т. 20. № 5. С. 857.
- Sivy G.T., Gordon III B., Coleman M.M. // Carbon. 1983. V. 21. N. 6. P. 573.

КОНФОРМАЦИОННО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛОСЫ

5. Платонова Н.В., Клименко И.Б., Майбуров С.П. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3.
6. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Мир, 1976.
7. Tadokoro H., Muranashi S., Yamadera R., Kamei T. // J. Polym. Sci. A. 1961. V. 1. N. 10. P. 3029.
8. Liang C.J., Krimm S. // J. Polym. Sci. 1958. V. 31. N. 123. P. 513.
9. Клименко И.Б., Савицкая А.Н., Андросов В.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 7. С. 547.
10. Burlant W.J., Parsons J.L. // J. Polym. Sci. 1956. V. 22. N. 101. P. 249.
11. Monahan A.R. // J. Polym. Sci. A-1. 1966. V. 4. N. 10. P. 2391.
12. Садовская Г.К., Словохотова Н.А., Васильев Л.А., Каргин В.А. Радиационная химия полимеров. М.: Химия, 1966.
13. Brice T.J., Lazerte J.D., Hals L.J., Pearson W. H. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. N. 11. P. 2698.
14. Natta G., Valvassori A., Ciampelli F., Mazzanti G. // J. Polym. Sci. 1965. V. 3. N. 1. P. 1.
15. Miyazawa T. // Vibrational Analysis of the Infrared Spectra of Stereoregular Polypropylene. The Stereochemistry of Macromolecules. V. 3. New York. 1968.
16. Платонова Н.В., Грачев В.И., Клименко И.Б., Гольцин Б.Э., Смирнов Л.В. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 12. С. 914.
17. Nagai H. // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. N. 5. P. 1697.
18. Clark H.G. // Makromol. Chem. 1963. B. 63. S. 69.
19. Платонова Н.В., Клименко И.Б., Виноградов Б.А., Майбуров С.П., Бояркин К.Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 567.
20. Клименко И.Б., Платонова Н.В., Майбуров С.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1835.
21. Андреева О.А., Буркова Л.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. № 4. С. 663.
22. Schmolke R., Herma H., Gröbe V. // Faserforsch. und Textiltechn. 1965. B. 16. N. 12. S. 589.
23. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.

Conformation-Sensitive Absorption Bands in the IR Spectra of Polyacrylonitrile Subjected to Laser Treatment, Thermal Shock, and γ -Irradiation

N. V. Platonova, I. B. Klimenko, S. P. Maiburov, and B. M. Tarakanov

St. Petersburg Institute of Textile Industry, Ul. Gertseva, 18, St. Petersburg, 191065 Russia

Abstract – The effect of laser treatment, thermal shock, and γ -irradiation on the structure of polyacrylonitrile (PAN) is studied by IR spectroscopy. It is demonstrated that the IR absorption bands observed in the range from 900 to 1120 cm^{-1} are conformation-sensitive. A detailed analysis is made of the behavior of the absorption band at 960 - 970 cm^{-1} . It is found that the above treatments, as well as subsequent heat treatment, strongly affect the position and intensity of the band. The observed spectral changes in the range from 900 to 1120 cm^{-1} involve a shift of the band at 1360 cm^{-1} to shorter wavelengths, which indicates the appearance of more planar fragments in the polymer chains.