

УДК 541.64.543.422.4

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

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

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

Поступила в редакцию 23.06.92 г.

На основании анализа ИК-спектров γ -облученных пленок и волокон ПАН показано, что в результате облучения происходят разрывы цепей макромолекул с образованием карбонилсодержащих функциональных групп, состав которых зависит от условий облучения образцов. Спектроскопически наличие концевых метильных групп фиксируется только в присутствии остатков основного растворителя. Прослеживаются определенные конформационные изменения структуры полимера на основе анализа интенсивности и положения полос поглощения в области 1350 - 1380 cm^{-1} и полосы 970 cm^{-1} .

Изменения структуры и свойств нитрильных полимеров, в частности ПАН, под действием γ -излучения рассматриваются в целом ряде работ [1, 2]. Предложенные в них схемы химических преобразований полимера существенным образом отличаются друг от друга. Это, по-видимому, обусловлено в первую очередь сложностью протекающих процессов, в связи с чем предложенные механизмы преобразований ПАН под действием γ -облучения следует рассматривать только как возможные подходы к изучаемым проблемам, не исключающим иную интерпретацию представленных экспериментальных данных.

В настоящей работе предложен один из возможных подходов к выяснению структурных изменений в пленках ПАН и волокнах из гомополимера под действием γ -облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили пленки ПАН, полученные из 5%-ного раствора в ДМФА, высущенные при 80°C. Элементный состав ПАН: С 67.33%; Н 5.91%; N 26.41%, $[\eta] = 1.58 \text{ дL/g}$. Исследовали также образцы нитей из волокон ПАН, полученных из растворов этого полимера в ДМФА. Характеристики нити: прочность 14.6 текс, разрывное удлинение 12.1%. Для облучения волокна помещали в герметизированные ампулы без откачки (режим I) и с откачкой воздуха до остаточного давления $<0.133 \text{ Па}$ (режим II). Пленки облучали на воздухе. Источник излучения ^{60}Co . Дозы облучения варьировали в пределах от 0.5×10^5 до $8 \times 10^5 \text{ Гр}$.

ИК-спектры получали на спектрофотометре UR-20 (для волокон использовали методику приготовления таблеток с KBr).

На рис. 1 и 2 представлены ИК-спектры пленок и волокон, подвергнутых γ -облучению, а в табл. 1 и 2 приведены результаты обработки спектров. В таблицах даны также отношения оптических плотностей ряда полос поглощения к оптической плотности полосы 2940 cm^{-1} ($v_{as} (\text{CH}_2)$), принятой в качестве внутреннего стандарта. Естественно, что характер изменения соответствующих отношений оптических плотностей следует рассматривать только с точки зрения тенденции изменения количества анализируемых функциональных групп.

Как следует из табл. 1, при дозе 10^5 Гр в спектре пленки растет интенсивность полосы поглощения 2240 cm^{-1} , что вызвано частичным разрывом диполь-дипольных ассоциатов нитрильных групп [6].

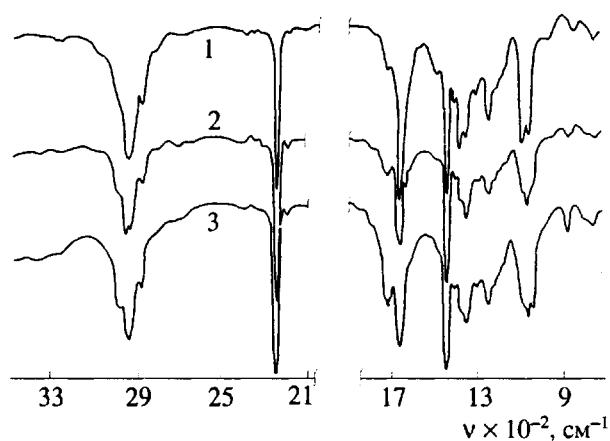


Рис. 1. ИК-спектры исходной пленки ПАН (1) и пленок, γ -облученных дозами 10^5 (2) и $3 \times 10^5 \text{ Gr}$ (3).

В спектре этой пленки вместо одной полосы с максимумом 1360 см^{-1} наблюдается дублет 1355 и 1365 см^{-1} . Эти полосы отнесены [3] к колебаниям $\gamma_w(\text{CH}_2) + \gamma_a(\text{CC})$ и $\delta(\text{CH})$ соответственно, т.е. обе полосы могут быть чувствительны к конформационному состоянию фрагментов цепи. Считаем, что появление дублета является следствием нарушения при облучении первоначальной системы диполь-дипольного взаимодействия нитрильных групп, соответствующего определенной степени скрученности цепей макромолекул образца до облучения, что приводит к изменению геометрии ряда сегментов основной цепи.

При дозе облучения $3 \times 10^5 \text{ Гр}$ интенсивность полосы поглощения 2240 см^{-1} уменьшается, по-видимому, расходуются нитрильные группы, при этом в структуре полимера могут создаваться условия для образования "уплощенных" сегментов цепей, что подтверждается сдвигом максимума полосы поглощения 1360 см^{-1} в сторону более коротких длин волн [7]. В ИК-спектрах обеих пленок возникают полосы поглощения, связанные с колебаниями карбонилсодержащих групп ($1700 - 1800 \text{ см}^{-1}$), аминов ($3200 - 3560 \text{ см}^{-1}$) [4]; интенсивность полос поглощения растворителя ($1685, 1100 \text{ см}^{-1}$) по мере роста дозы облучения уменьшается.

В результате облучения пленок с остатками растворителя в спектрах (рис. 1) фиксируются новые полосы: $880, 1060, 2975 \text{ см}^{-1}$, рост интенсивности которых с увеличением дозы облучения наглядно виден по изменению спектров. Не исключено, что полоса поглощения 880 см^{-1} может быть связана с колебаниями $\gamma(\text{NH}^+)$ [8], т.е. при ионизирующем облучении в спектрах пленок появляются группы с зарядом на атоме азота. Остается открытый вопрос: связана ли эта полоса с колебаниями модифицированных молекул растворителя, или с колебаниями таких групп, образовавшихся в полимере под совокупным влиянием растворителя и γ -облучения? Слабые полосы ~ 2320 и 2360 см^{-1} , наблюдавшиеся в спектрах исходной пленки и пленки, облученной

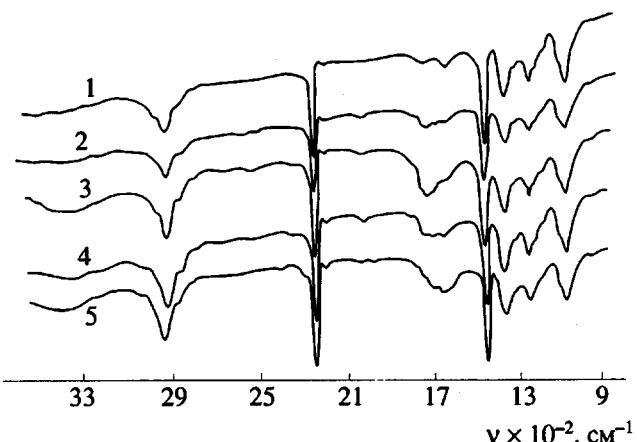


Рис. 2. ИК-спектры исходного ПАН-волокна (1) и волокон, γ -облученных в режимах I (2, 3) и II (4, 5) дозами 10^5 (2), 4×10^5 (3, 4) и $8 \times 10^5 \text{ Гр}$ (5).

дозой 10^5 Гр (при большей дозе облучения они проявляются хуже), также могут быть связаны с наличием ионизированных групп в структуре молекул [4, 9].

Полоса поглощения при 1060 см^{-1} , возможно, обусловлена колебаниями эфирных групп, образующихся в результате сшивок [4].

Новая полоса 2975 см^{-1} может быть связана с валентными колебаниями метильных групп. О деформационных колебаниях новых групп CH_3 при 1380 см^{-1} говорить затруднительно, так как в этой области поглощают такие же группы растворителя, их количество убывает с увеличением дозы облучения. Образование новых метильных групп в пленке ПАН может идти по местам обрывов цепей [2].

Отметим, что γ -облучение пленок не приводит к заметному образованию в макромолекулах ПАН полисопряженных структур.

Таким образом, спектроскопически отмечены следующие изменения, протекающие в γ -облученном ПАН при наличии остатков основного растворителя: образование ионизированных структур с зарядом на атоме азота; формирование

Таблица 1. Величины отношений оптических плотностей (D_i/D_{2940}) ряда полос поглощения ИК-спектра γ -облученных пленок ПАН

Доза облучения, Гр	Полоса D_i и ее синтез [3 - 5]											
	D_{2975}	D_{2880}	D_{2240}	D_{1720}	D_{1685}	D_{1460}	D_{1360}	D_{1250}	D_{1080}	D_{1060}	D_{970}	D_{880}
$v_a(\text{CH}_3)$	$v_s(\text{CH}_2)$	$v_s(\text{CH}_3)$	$v(\text{UV})$	$v(\text{C=O})$ (карбоксил кислоты)	Амид I в ДМФА	$\delta(\text{CH}_2)$	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	$\gamma_w(\text{CH}_2) +$ $+ \gamma_w(\text{CH}_2) -$ $- v_a(\text{CC})$	$2\delta(\text{C-CN})$ $v + (\text{O})$ $v(\text{C-CN})$ $v_a(\text{CH}_2)$	$v_a(\text{COC})$	см. текст	$\gamma(\text{NH}^+)$
0	0.29	0.39	2.40	0.18	1.40	2.55	0.65	0.56	0.67	-	0.09	-
1×10^5	0.46	0.36	3.08	0.30	1.12	2.22	0.76*	0.54	0.70	0.42	0.07	0.07
3×10^5	0.56	0.39	1.65	0.52	1.02	2.22	0.70*	0.52	0.67	0.54	-	0.11

* Для максимума при 1365 см^{-1} .

Таблица 2. Величины отношений оптических плотностей (D_i / D_{2940}) ряда полос поглощения ИК-спектров γ -облученных ПАН - волокон

Режим облучения	Доза облучения $D \times 10^{-5}$, Гр	Полоса D_i и ее отнесение [3 - 5]							
		D_{2880}	D_{2240}	D_{1740}	D_{1460}	D_{1360}	D_{1260}	D_{1080}	D_{970}
		$v_s(\text{CH}_2)$ $v_s(\text{CH}_3)$	$v(\text{CN})$	$v(\text{C=O})$ в сложных эфирах	$\delta(\text{CH}_2)$	$\gamma_w(\text{CH}_2)$	$\gamma_w(\text{CH}_2) + \gamma_w(\text{CH}_2) - v_a(\text{CC})$	$2\delta(\text{C-CN})$ $v^+(\text{O})$ $v(\text{C-CN})$ $\gamma_c(\text{CH}_2)$	см. текст
-	0	0.33	1.96	0.21	2.06	0.95	0.77	0.82	0.04
I	1	0.32	1.88	0.36	1.98	0.90**	0.64	0.78	0.14
I	2	0.34	1.77	0.62	1.77	0.95	0.73	0.70	0.05
I	4	0.37	1.56	0.55	1.68	0.86	0.65	0.65	0.06
II	0.5	0.32	1.68	0.18	1.67	0.81	0.63	0.65	0.06
II	1	0.33	1.91	0.24*	1.63	0.91	0.69	0.77	0.05
II	4	0.35	1.77	0.26*	1.75	0.97	0.64	0.66	0.06
II	8	0.32	1.75	-	1.73	0.78	0.57	0.60	0.08

* Плато.

** Для максимума при 1870 см^{-1} .

набора карбонилсодержащих групп; фиксация шивок и разрывов цепей.

Из рис. 2 следует, что в спектрах волокон, облученных на воздухе, появляется ряд полос поглощения, обусловленных колебаниями карбонилсодержащих групп. Для второго режима облучения характерен другой набор полос поглощения таких групп, и их интенсивность меньше, чем в предыдущем случае. Можно предполагать, что образование карбонилсодержащих групп возможно по двум вариантам: путем разрыва цепей макромолекул под действием ионизирующего излучения с последующим окислением по местам разрывов; модификацией нитрильных групп. При разрыве цепей полимера теоретически не исключено образование некоторого количества концевых метильных групп, колебания которых дают вклад в полосы поглощения 2975 , 2880 , 1460 , 1380 см^{-1} [4], и, как считают авторы работы [2], 960 см^{-1} . При этом отношение оптических плотностей перечисленных полос к оптической плотности полосы 2940 см^{-1} должно увеличиваться. Кроме того, если имеет место достаточное количество разрывов цепи, то может уменьшаться знаменатель этих отношений, и тем более численные значения отношений. D_i / D_{2940} будут расти. Для спектров волокон подсчет величин D_{2975}/D_{2940} некорректен, так как поглощение при 2975 см^{-1} в спектрах проявляется в виде плеча (рис. 2) в отличие от спектров пленок (рис. 1). В области 3000 - 3070 см^{-1} обнаруживается новая полоса поглощения также в форме плеча. Для полос поглощения 2880 и 1460 см^{-1} рост указанных отношений оптических плотностей не обнаружен. Более того, в спектрах всех образцов наблю-

дается уменьшение интенсивности полосы поглощения 1460 см^{-1} (табл. 2). Такое изменение интенсивности данной полосы можно объяснить, если предположить, что и для полимерной цепи ПАН справедлива закономерность, обнаруженная в спектрах алканов [11], – эффективный молярный коэффициент погашения для ножничных колебаний метиленовых групп уменьшается по мере сокращения числа этих групп, в то время как для валентных колебаний групп CH_2 он практически постоянен. Если такое предположение справедливо, то уменьшение интенсивности полосы 1460 см^{-1} , с одной стороны, свидетельствует о разрывах цепей под действием γ -облучения, с другой стороны, этот факт следует рассматривать в сочетании с постоянством интенсивности полосы 2880 см^{-1} , отсутствием полосы поглощения $1380 \text{ см}^{-1} \delta(\text{CH}_3)$.

Таким образом, исходя из основных спектроскопических признаков проявления колебаний метильных групп, можно сделать вполне определенный вывод о том, что при используемых дозах облучения волокон в их спектрах не обнаружено формирование концевых метильных групп по местам разрывов цепей. В работе [2], наоборот, на основании роста интенсивности полос поглощения 2980 и 960 см^{-1} делается заключение о фрагментации цепей ПАН с образованием концевых метильных групп. Этот, ошибочный на наш взгляд, вывод обусловлен некорректностью использования в данном случае полосы поглощения 2980 см^{-1} и неправильностью отнесения слабой полосы поглощения 960 см^{-1} . Прямыми подтверждением такого утверждения являются результаты работы [12], в которой спектроскопически исследованы

синдиотактические и изотактические димеры акрилонитрила. Из спектров, приведенных в этой работе, следует, что концевые метильные группы проявляются при 2985 и 1390 см^{-1} , интенсивности которых в спектрах обоих изомеров близки. В то же время интенсивность полосы 960 см^{-1} зависит от конформации изомера; такого же рода зависимость наблюдается в спектральной области $1000 - 1200\text{ см}^{-1}$. Анализ спектров γ -облученных пленок ПАН (рис. 1, табл. 1) показал, что появление полосы 2975 см^{-1} (особенно четко при дозе 3×10^5 Гр) не сопровождается ростом поглощения в области $960 - 970\text{ см}^{-1}$. Следовательно, отнесение [2] поглощения при 960 см^{-1} к колебаниям метильных групп несостоительно.

Из табл. 2 следует, что интенсивность полосы 970 см^{-1} в спектрах γ -облученных волокон несколько возрастает при дозе облучения 10^5 Гр на воздухе. Если в соответствии с проведенным возможно полным анализом изменений всего спектра γ -облученных волокон и пленок ПАН отнести поглощение в области $960 - 970\text{ см}^{-1}$ к колебаниям определенных конформаций сегментов цепей, то характер изменения интенсивностей этой полосы в спектрах γ -облученных волокон определяется соотношением различных конформеров, формирование которых зависит от условий облучения. О наличии конформационных изменений сегментов макромолекул волокон [7] свидетельствуют коротковолновые сдвиги полосы поглощения 1360 см^{-1} (табл. 2).

В спектрах волокон при любых режимах облучения наблюдается уменьшение интенсивности полосы 2240 см^{-1} , особенно заметное при дозе облучения 4×10^5 Гр на воздухе. Этот факт в сочетании с уменьшением интенсивности полосы 1460 см^{-1} , вероятно характеризующим наличие разрывов цепей, и проявлением колебаний набора карбонилсодержащих групп, зависящих от условий облучения волокон, свидетельствует об образовании концевых карбонилсодержащих групп и протекании процессов модификации нитрильных групп. Влияние кислорода в процессе облучения волокон ПАН в первую очередь сказывается на наборе и интенсивности полос поглощения, обусловленных колебаниями карбонилсодержащих групп (рис. 2).

В процессе облучения волокон, даже в отсутствие основного ДМФА, возникают структуры с положительным зарядом на атоме азота (рис. 2) – полоса 2020 см^{-1} , плечо в области $1800 - 1820\text{ см}^{-1}$ [4]. Это может служить признаком одного из путей модификации нитрильных групп. Можно полагать, что другим путем модификации нитрильных групп является их превращение в карбонилсодержащие структуры [2]. Однако только на основании спектральных данных не представляется возможным говорить о механизме подобных превращений. В работе [2] проводится в определенной степени аналогия про-

цессов действия γ -облучения на ПАН и щелочного гидролиза полимера, однако к такого рода выводам авторов о механизме протекания процессов следует, по нашему мнению, отнестись с достаточной осторожностью – проведенный для доказательства этого утверждения эксперимент (обработка раствором NaOH порошков частично гидролизованного и “радиолизованного” ПАН), естественно, привел к получению сходной структуры сопоставляемых образцов полимера, вследствие последующего гидролиза обоих образцов в щелочном растворе.

Таким образом, результат воздействия γ -облучения на ПАН зависит от вида образца (пленка или волокно), остатков основного растворителя, дозы и присутствия кислорода воздуха в процессе облучения. С точки зрения дальнейших модификаций полимера определенный интерес может представлять облучение ПАН на воздухе дозой 10^5 Гр, приводящее в первую очередь к конформационным изменениям структуры макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simitris J. // Atomkernenergie Kertechnik. 1979. V. 33. N. 1. S. 52.
2. Андреева О.А., Буркова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 3. С. 172.
3. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Мир, 1976.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
5. Liang C.Y., Krimm S. // J. Polym. Sci. 1958. V. 31. N. 123. P. 51.
6. Андреева О.А., Буркова Л.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. № 4. С. 663.
7. Платонова Н.В., Клименко И.Б., Майбуров С.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1835.
8. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Ратайчак Г., Орвилл-Томас У. М.: Мир, 1984.
9. Платонова Н.В., Клименко И.Б., Майбуров С.П. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 698.
10. Sivy G.T., Gordon III B., Coleman M.M. // Carbon. 1983. V. 21. N. 6. P. 573.
11. Применение спектроскопии в химии / Под ред. Весма В. М.: Издатинлит., 1959. С. 279.
12. Clark H.G. // Makromolek. Chem. 1963. В. 63. N. 1. S. 69.

An IR Spectroscopic Study of the Effect of Ionizing Irradiation on the Structure of Polyacrylonitrile

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

St. Petersburg Textile and Light Institute, Ul. Gertsena 18, St. Petersburg, 191065 Russia

Abstract – Based on an IR spectroscopic analysis, it is shown that the treatment of polyacrylonitrile films and fibers by γ -irradiation leads to the cleavage of polymer chains, forming carbonyl-containing functional groups. The composition of these groups is found to depend on the treatment conditions. The presence of terminal methyl groups in the treated polymer is detected in its IR spectra only in the presence of residual basic solvent. The behavior of the absorption bands in the range $1350 - 1380 \text{ cm}^{-1}$ and at 970 cm^{-1} points to the occurrence of conformational changes in the polymer.