

УДК 541.64:543.422.4

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ВОЛОКОН, СОДЕРЖАЩИХ ПРИВИТОЙ ПОЛИГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТ

© 1994 г. Е. В. Королик\*, Д. К. Буслов\*, Р. Г. Жбанков\*, Н. Ю. Мосина\*\*,  
Л. А. Назарьина\*\*, Т. В. Дружинина\*\*, Л. С. Гальбрайх\*\*

\*Институт физики им. Б.И. Степанова Академии наук Беларуси  
220602 Минск, пр. Ф. Скорины, 68

\*\*Московская государственная текстильная академия им. А.Н. Косыгина  
117918 Москва, М. Калужская ул., 1  
Поступила в редакцию 29.07.93 г.

Получены и исследованы ИК-спектры поликаапропамидного волокна, полиглицидилметакрилата и поликаапропамидного волокна, содержащего привитой полиглицидилметакрилат; вычислены их спектры деконволюции. Математически синтезирован модельный спектр привитого сополимера. Выявлены и систематизированы области спектра, чувствительные к месту локализации цепей привитого полиглицидилметакрилата: 3500 - 3100  $\text{cm}^{-1}$  (валентные колебания групп NH); 1700 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  (полосы поглощения Амид I и Амид II); 1030 - 900  $\text{cm}^{-1}$  (Амид IV); 720 - 640  $\text{cm}^{-1}$  (Амид V). Установлено, что привитой полиглицидилметакрилат связан с макромолекулами поликаапропамида через азот амидной группы.

Для получения хемосорбционных волокон широко используют метод радикальной прививочной полимеризации [1, 2]. В этой связи принципиально важно установление механизма прививочной полимеризации такого мономера, как глицидилметакрилат, представляющего существенный интерес для получения волокнистых сорбентов. Это необходимо также для разработки принципов регулирования процессов получения сорбционно-активных волокнистых материалов на основе изучения гетерофазных реакций на ориентированной матрице.

В настоящей работе проведено ИК-спектроскопическое исследование физической струк-

туры поликаапропамидного волокна (ПКА), полиглицидилметакрилата (ПГМА) и привитого сополимера (ПКА + ПГМА) с целью определения механизма прививочной полимеризации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Привитые сополимеры ПКА и ПГМА получали гетерофазной прививочной полимеризацией из водной эмульсии глицидилметакрилата (ГМА). Для инициирования прививочной полимеризации использовали окислительно-восстановительную систему, содержащую комплексное соединение меди  $\text{Cu}^{2+}$  и пероксид водорода

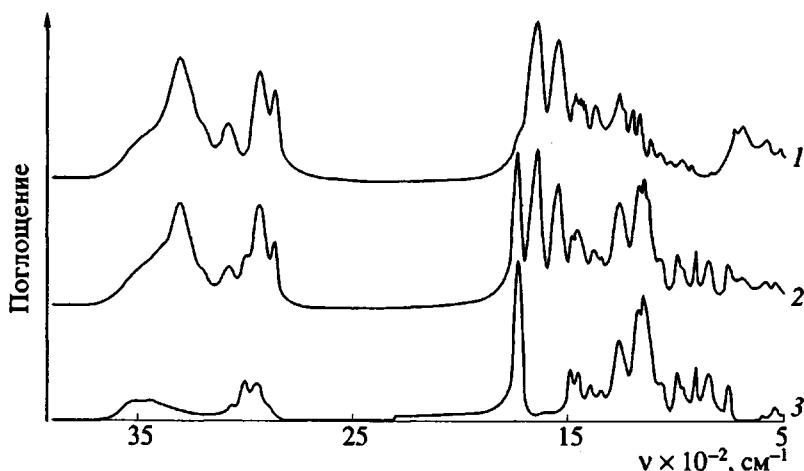


Рис. 1. ИК-спектры ПКА (1), привитого сополимера (2) и ПГМА (3) в области 3900 - 500  $\text{cm}^{-1}$ .

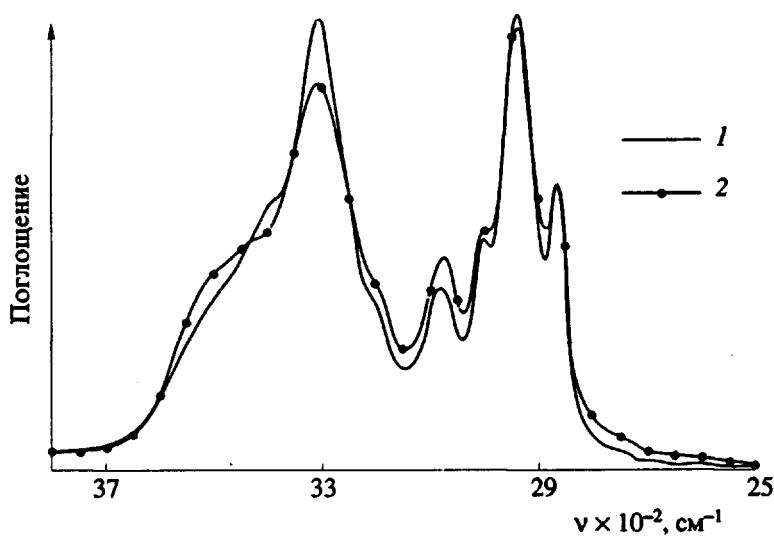


Рис. 2. ИК-спектр привитого сополимера (1) и соответствующий ему модельный спектр (2) в области  $3800 - 2500 \text{ см}^{-1}$ .

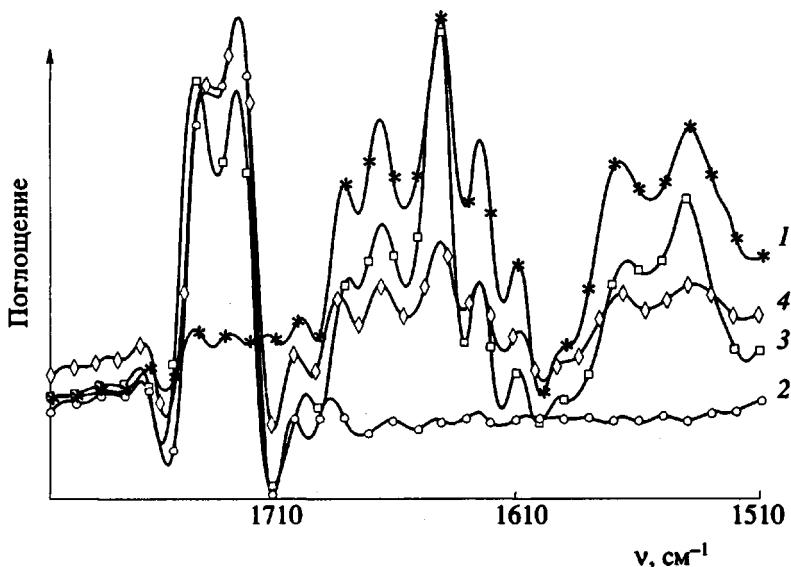


Рис. 3. Спектры деконволюции ПКА (1), ПГМА (2), привитого сополимера (3) и соответствующего ему модельного спектра (4) в области  $1790 - 1510 \text{ см}^{-1}$ .

$\text{Cu}_k\text{-H}_2\text{O}_2$ , при этом комплексное соединение меди фиксировали на ПКА-воклнке. Содержание меди на волокне составляло 0.0025% от массы ПКА, содержание пероксида водорода в реакционной среде  $8.8 \times 10^{-3}$  моль/л. Прививочную полимеризацию ГМА к ПКА-воклнку проводили в следующих условиях: концентрация ГМА 0.35 моль/л, эмульгатора (проксанол) 0.2%, модуль 25,  $T = 333 \text{ K}$ , продолжительность 50 мин. Содержание привитого ПГМА определяли гравиметрически и по содержанию  $\alpha$ -оксидных групп в сополимере.

Образцы для ИК-спектроскопического анализа готовили по известным методикам запрессовки

в КВг [3]. Для получения ИК-спектров использовали автоматизированную систему на основе инфракрасного спектрофотометра IR-810 "Jasco" и ПЭВМ типа IBM-PC/AT. Система позволяет проводить многократную регистрацию заданных участков ИК-спектра, передачу данных на ЭВМ, в которой с помощью специальных программ реализуются все основные элементы математической обработки спектральной информации. Экспериментальные колебательные спектры, особенно полимерных систем, весьма сложны из-за значительного перекрывания соседних полос. Поэтому все полученные ИК-спектры с целью

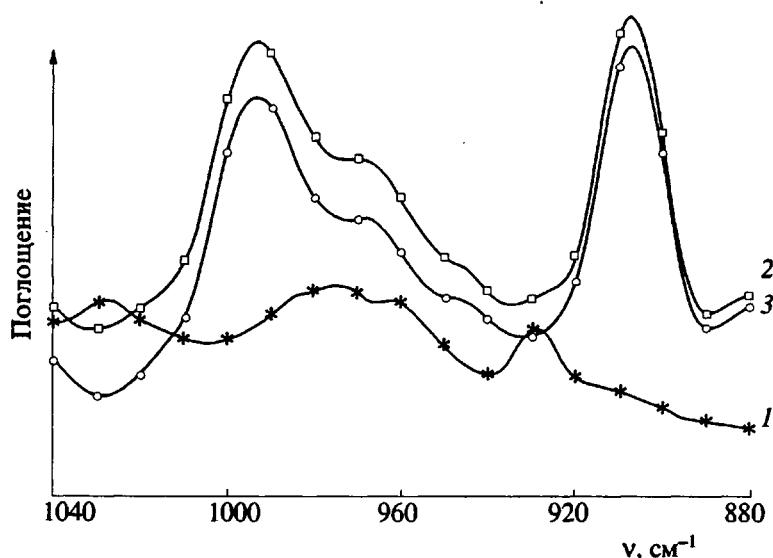


Рис. 4. ИК-спектры ПКА (1), ПГМА (2) и привитого сополимера (3) в области 1040 - 880 см<sup>-1</sup>.

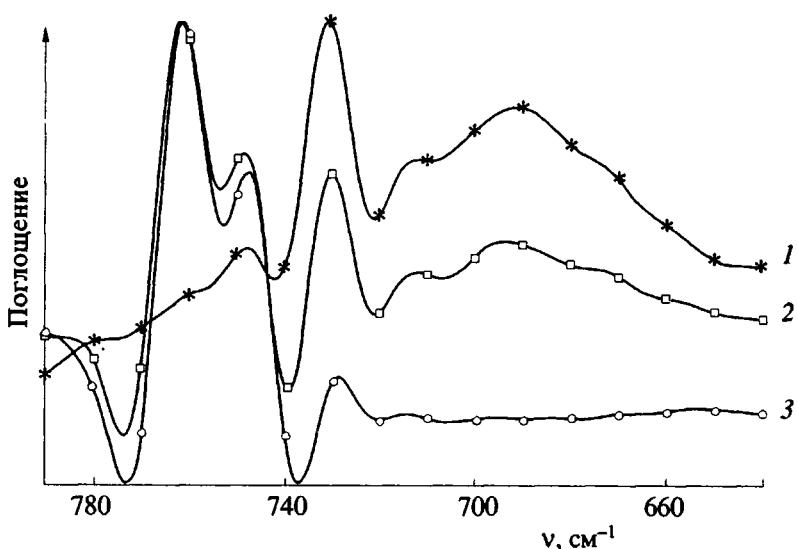


Рис. 5. Спектры деконволюции ПКА (1), привитого сополимера (2) и ПГМА (3) в области 790 - 640 см<sup>-1</sup>.

выявления тонкой структуры сложных полос подвергали математической обработке методом деконволюции [4].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ИК-спектры ПКА-воловка, гомополимера ПГМА и привитого сополимера в области частот 3900 - 500 см<sup>-1</sup>. Как и следовало ожидать, в ИК-спектре привитого сополимера проявляются полосы поглощения, характерные как для ПКА, так и для ПГМА. Следует отметить, что в ИК-спектре ПГМА наблюдается полоса поглощения в области частот

3600 - 3200 см<sup>-1</sup>, обусловленная валентными колебаниями гидроксильных групп. Это свидетельствует о наличии в структуре ПГМА некоторого количества разомкнутых  $\alpha$ -оксидных циклов. Присутствие в спектре конечного продукта полос поглощения 1734 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$ ), 1263, 907 и 847 см<sup>-1</sup> (полосы поглощения  $\alpha$ -оксидного цикла [5]), а также увеличение поглощения в областях 3600 - 3450 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{OH}$ ) и 1200 - 1050 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C-C}$ ,  $\nu_{C-O}$ ) свидетельствуют о присутствии ПГМА в ПКА-воловках. Анализ ИК-спектров ПКА (кривая 1), ПГМА (кривая 3) и привитого сополимера (кривая 2) показал, что в интервалах волновых чисел 3000 - 2800 см<sup>-1</sup> и 1400 - 1300 см<sup>-1</sup> полосы

поглощения исходного ПКА и гомополимера ПГМА сильно перекрываются. Именно здесь находятся полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями метиленовых и метильных групп. Поэтому анализ изменений в составе метиленовых групп основной цепи ПКА в реакции прививочной сополимеризации по спектрам в указанных интервалах частот затруднен.

Для исследования образования макрорадикала на углеродном атоме группы  $\text{CH}_2$ , находящейся в  $\alpha$ -положении к азоту амидной группы, был синтезирован с помощью ЭВМ модельный спектр привитого сополимера (ПКА + ПГМА) на основе ИК-спектров ПКА и ПГМА (рис. 2). Как видно из этого рисунка, модельный спектр и спектр привитого сополимера в области валентных колебаний групп  $\text{CH}$  ( $3000 - 2800 \text{ см}^{-1}$ ) практически не отличаются. Вследствие этого для анализа ИК-спектров ПКА, ПГМА и их сополимера в указанной области волновых чисел был применен метод деконволюции. Положения полос поглощения в спектрах деконволюции исследуемых и модельных соединений в области частот валентных колебаний групп  $\text{CH}$  приведены в таблице. Оказалось, что число и положения компонент полос  $\nu_{\text{CH}}$  в спектрах деконволюции привитого сополимера и модельной системы совпадают. Это свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия групп  $\text{CH}$  в реакции прививочной полимеризации.

В ИК-спектре привитого сополимера наряду с появлением новых полос поглощения, характерных для ПГМА, наблюдаются изменения спектра в области частот валентных колебаний групп  $\text{NH}$  ( $3500 - 3100 \text{ см}^{-1}$ ) и характеристических колебаний амидных групп. При сравнении ИК-спектров исходного ПКА (рис. 1, кривая 1) и привитого сополимера (рис. 1, кривая 2), видно уменьшение интенсивности полосы  $\nu_{\text{NH}}$ . Как следует из рис. 2, ИК-спектр сополимера в рассматриваемой области частот имеет некоторые отличия от модельного, что предполагает химическое взаимодействие исходных компонентов в процессе реакции сополимеризации с участием групп  $\text{NH}$ . В этой связи было необходимо исследовать спектральный интервал  $1700 - 500 \text{ см}^{-1}$ , где расположены частоты характеристических колебаний амидных групп [6].

На рис. 3 приведены спектры деконволюции исходного ПКА-волокна, ПГМА, привитого сополимера и соответствующий ему модельный спектр в области волновых чисел  $1800 - 1500 \text{ см}^{-1}$ . В спектре деконволюции ПГМА в указанном спектральном интервале наблюдаются лишь две полосы при  $1736$  и  $1724 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания групп  $\text{C=O}$ ). В спектре ПКА-волокна в анализируемой области проявляется серия полос Амид I и Амид II. Полоса Амид I состоит из шести ком-

понент ( $1697, 1680, 1666, 1641, 1624$  и  $1699 \text{ см}^{-1}$ ), обусловленных валентными колебаниями  $\text{C=O}$  амидных групп. В спектре привитого сополимера по сравнению с исходным ПКА-волокном интенсивность большинства этих полос уменьшается. Полоса Амид II (деформационные колебания групп  $\text{NH}$ ) состоит из трех компонент:  $1567, 1539$  и  $1512 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, кривая 1). В спектре привитого сополимера число и положения максимумов компонент полосы поглощения Амид II сохраняются, однако их интенсивность уменьшается. Спектры деконволюции привитого сополимера и соответствующего ему модельного спектра существенно различны – наблюдается изменение относительных интенсивностей компонент  $1736$  и  $1724 \text{ см}^{-1}, 1641$  и  $1624 \text{ см}^{-1}, 1666 \text{ см}^{-1}, 1567$  и  $1539 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, кривые 3 и 4).

ИК-спектры ПКА, ПГМА и привитого сополимера в области  $1040 - 880 \text{ см}^{-1}$  приведены на рис. 4. В ИК-спектре ПКА (кривая 1) наблюдаются полосы  $1028, 974, 962$  и  $929 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные деформационными колебаниями фрагмента  $\text{OCNH}$  (полоса Амид IV). В спектре ПГМА (кривая 2) в этом интервале присутствуют полосы  $993, 968, 942$  и  $907 \text{ см}^{-1}$ . В спектре привитого сополимера (кривая 3) в области поглощения Амид IV также наблюдаются полосы  $993, 970, 942$  и  $907 \text{ см}^{-1}$ . Однако по сравнению со спектром исходного ПКА происходит резкое уменьшение интенсивности полос  $1028$  и  $929 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об изменении окружения групп  $\text{NH}$ .

Наиболее заметные изменения при взаимодействии ПГМА с ПКА-волокном наблюдаются в области частот неплоскостных деформационных колебаний  $\text{NH}$  (полоса Амид V) –  $800 - 650 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1 и 5). В ИК-спектре ПКА присутствуют две интенсивные полосы при  $730$  и  $693 \text{ см}^{-1}$ . Из литературных данных [7] известно, что полоса  $730 \text{ см}^{-1}$  обусловлена маятниковыми колебаниями метиленовых групп, а широкая размытая полоса поглощения с максимумом  $693 \text{ см}^{-1}$  – неплоскостными деформационными колебаниями  $\text{NH}$ -групп. В спектре деконволюции ПКА в указанной выше области (рис. 5, кривая 1) полоса в области

Положения полос поглощения в спектрах деконволюции исследуемых и модельного соединений в области частот  $3000 - 2800 \text{ см}^{-1}$

Полосы поглощения ( $\nu, \text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектре			
ПКА	ПГМА	привитой сополимер	модель
3010	3004	3004	3005
2933	2934	2934	2933
2903	2891	2902	2902
2858	2855	2860	2858
2824	–	2825	2825

720 - 650  $\text{cm}^{-1}$  состоит из двух компонент – 712 и 692  $\text{cm}^{-1}$ . Известно, что полоса Амид V наиболее конформационно чувствительна [7]. Нужно допустить, что присутствие в спектре деконволюции ПКА двух компонент полосы Амид V обусловлено двумя конформациями молекул, характерными для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -кристаллических структур [7].

В спектре деконволюции привитого сополимера (рис. 5, кривая 2) происходит заметное уменьшение относительных интенсивностей полос при 712 и 694  $\text{cm}^{-1}$ , связанных, как указано выше, с неплоскостными деформационными колебаниями групп NH. Следует отметить, что в спектре ПГМА отсутствует поглощение в области 720 - 600  $\text{cm}^{-1}$  (кривая 3).

Все изложенное выше дает основание к выводу, что привитой ПГМА связан с макромолекулами поликапроамида через азот амидной группы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрийский А.С., Дружинина Т.В., Гембичкий П.А., Лишевская М.О., Гальбраих Л.С. // Хим. волокна. 1991. № 1. С. 29.
2. Бышан Н.В., Казакевич Ю.Е., Емец Л.В., Вольф Л.А., Андреева О.А., Платонова Н.В. // Журн. прикл. химии. 1987. № 11. С. 2546.
3. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1964.
4. Kauppinen J.K., Moffatt D.J., Mantsch H.H., Cameron D.G. // Appl. Spectr. 1981. V. 35. № 3. P. 271.
5. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
6. Чиргадзе Ю.Н. // Биофизика. 1962. № 7. С. 523.
7. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.

## An IR Spectroscopic Study of the Structure of Polycaproamide Fibers with Grafted Poly(glycidyl Methacrylate)

E. V. Korolik\*, D. K. Buslov\*, R. G. Zhbankov\*, N. Yu. Mosina\*\*, L. A. Nazar'ina\*\*, T. V. Druzhinina\*\*, and L. S. Gal'braikh\*\*

\*Stepanov Institute of Physics, Academy of Sciences of Belarus', pr. F. Skoriny 68, Minsk, 220602 Belarus'

\*\*Moscow State Textile Academy, Kaluzhskaya ul. 1, Moscow, 117918 Russia

**Abstract** – IR spectra of polycaproamide fiber, poly(glycidyl methacrylate), and polycaproamide fiber with grafted poly(glycidyl methacrylate) were registered and analyzed. The corresponding deconvolution spectra were computed. A model spectrum of the graft copolymer was simulated. The spectral regions that are sensitive to localization of the chains of grafted poly(glycidyl methacrylate) were identified: 3500 - 3100  $\text{cm}^{-1}$  (stretching vibrations of NH groups); 1700 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  (Amide I and Amide II absorption bands); 1030 - 900  $\text{cm}^{-1}$  (Amide IV); 720 - 640  $\text{cm}^{-1}$  (Amide V). It was found that poly(glycidyl methacrylate) is grafted to the macromolecules of polycaproamide via an amide nitrogen.