

УДК 541.64:547.391

РОЛЬ КИСЛОТНЫХ ГРУПП В ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 1995 г. О. А. Андреева, Л. А. Буркова

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна
191065 Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

Поступила в редакцию 12.07.94 г.

В работе проведено сравнение процессов термических превращений в гомополимере акрилонитрила и сополимерах, содержащих акриловую кислоту методом ИК-спектроскопии. Наличие кислотных групп приводит к протеканию конкурирующей с циклизацией реакции гидролиза нитрильных групп, в результате чего скорость циклизации в сополимерах уменьшается по сравнению с гомополимером. При температурах выше температуры стеклования кислотные группы объединяются в кластеры, уплотняющиеся по мере повышения температуры.

В ранних работах Грасси [1, 2], посвященных влиянию кислотных групп на процессы термических превращений в нитрильных полимерах, наряду с инициирующей ролью кислотных групп в экзотермической реакции было замечено замедление окрашивания ПАН при термообработке. По мнению авторов [2], это замедление связано с тем, что при введении кислотных групп в полимер быстрый собственный радикальный механизм инициации циклизации заменяется более медленным ионным. В последующих работах этому факту не было уделено достаточного внимания, а степень преобразований в полимере чаще всего определяли по изменениям в ИК-спектрах, при этом любые полосы в области от 1500 до 1650 cm^{-1} приписывали поглощению циклических последовательностей разной длины и степени сопряжения. К настоящему моменту в литературе доминирующим стало положение о том, что введение кислотных групп в любые нитрильные полимеры (в том числе и в ПАН) приводит к ускорению циклизации нитрильных групп [3], следовательно, и к ускорению окрашивания.

Таким образом, анализ литературных данных обнаружил некоторое противоречие между первоначально наблюдаемым экспериментальным фактом и укоренившейся впоследствии точкой зрения на роль кислотных групп в термических превращениях ПАН.

В настоящей работе исследовали термические превращения в гомополимере ПАН и его сополимерах (СП_1 и СП_2) с различным содержанием кислотных групп: в СП_1 соотношение звеньев акрилонитрила и акриловой кислоты 95 : 5, в СП_2 88 : 12.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеры получали водно-сuspензионной полимеризацией, в качестве инициаторов использовали $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Спектры записывали на спектрофотометре "Specord IR-75" со стандартной температурной приставкой. Подъем температуры осуществляли со скоростью 2 град/мин. Образцы для исследований готовили в виде таблеток с КВг. Остаточное количество влаги в образце варировали продолжительностью откачки и определяли по полосе валентных колебаний групп OH ($\nu(\text{OH}) = 3600 \text{ cm}^{-1}$). Исследовали образцы, содержание влаги в которых различалось в 1.5 раза. В дальнейшем будем называть их образцами с большим и малым содержанием воды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены спектры гомополимера ПАН и его сополимеров. Видно, что спектр сополимеров не является простой суперпозицией спектров ПАН и акриловой кислоты. Кроме полос ПАН [4] и полос кислотных групп 1720, 1780 cm^{-1} $\nu(\text{C=O})$ и 3200, 3500 cm^{-1} $\nu(\text{OH})$ димера и мономера соответственно и в спектрах сополимеров имеется также ряд полос, отнесение которых неясно: широкая полоса в области 2500 - 2800 cm^{-1} , полосы 1660, 1620, 1580, 1530 и 865 cm^{-1} . Можно предположить, что наличие этих полос связано со структурами, образовавшимися в результате взаимного влияния нитрильных и кислотных групп друг на друга. Следует отметить также, что некоторое количество кислотных групп, обнаруживаемое по полосе 1720 cm^{-1} , имеется и в ПАН.

При термообработке происходит изменение оптической плотности всех перечисленных полос, обсуждаемое ниже. Кроме того, после 120°C

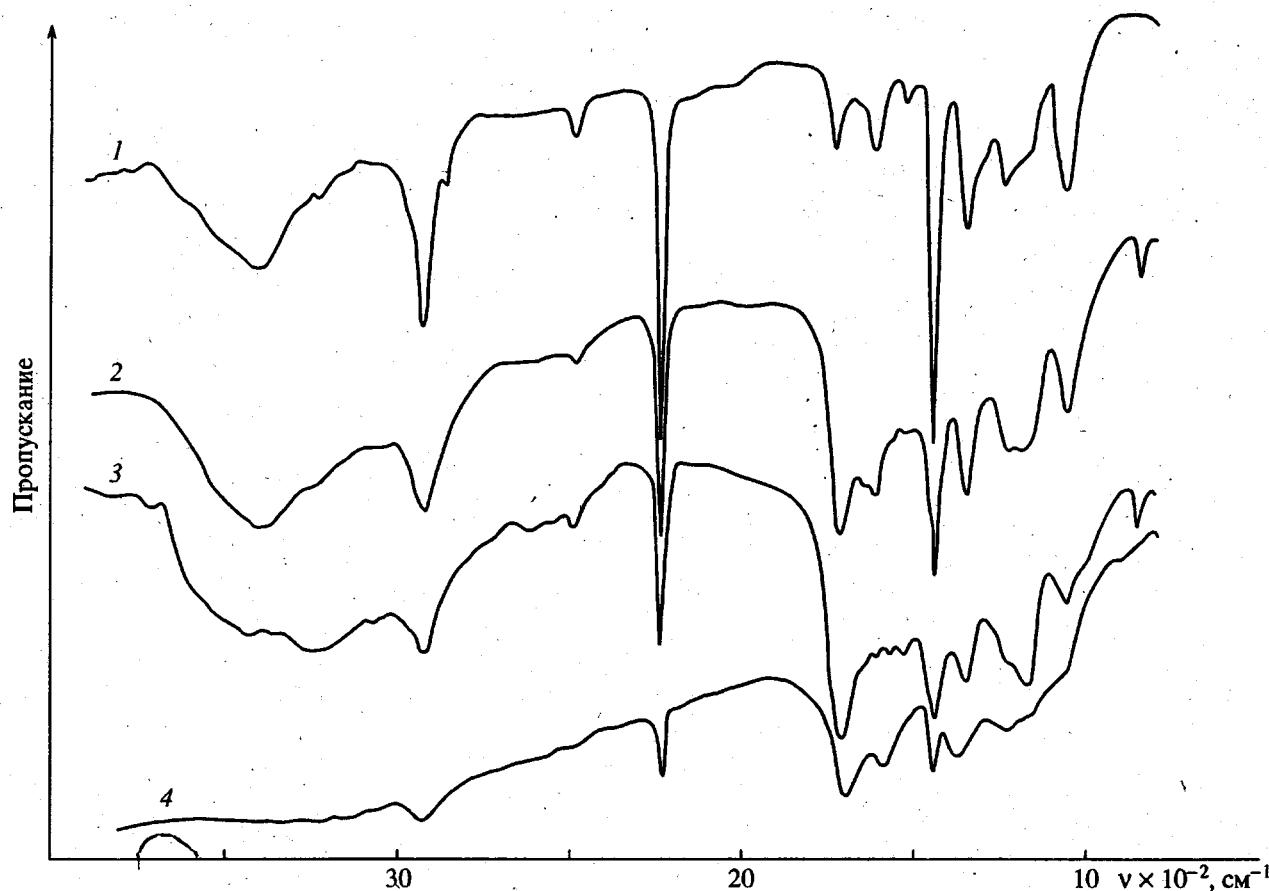


Рис. 1. ИК-спектры ПАН (1), СП₁ (2), СП₂ (3) и СП₁, прогретого до 200°C (4).

в спектре сополимера появляется и растет полоса около 1680 см⁻¹, а после 180°C – полоса 1590 см⁻¹ и происходит сдвиг полосы 1720 к 1700 см⁻¹. Таким образом, в спектре образцов сополимера, прогретых выше 180°C, в области 1400 - 1800 см⁻¹ наблюдаются две полосы – 1590 и 1700 см⁻¹ (рис. 1, кривая 4), в то время как в ПАН только одна около 1590 см⁻¹ [5].

На рисунке 2 представлено температурное поведение нитрильной полосы 2240 см⁻¹ в ПАН (кривая 1), в СП₁ с малым (кривая 2) и большим содержанием воды (кривая 3), а также в СП₂ с большим содержанием воды (кривая 4). В интервале 20 - 100°C оптическая плотность полосы валентных колебаний нитрильных групп в ПАН меняется незначительно. В сополимере скорость убывания этой полосы существенно больше и зависит как от количества кислотных групп, так и от содержания воды в образце. При этом отчетливо проявляется тенденция к возрастанию скорости раскрытия нитрильной связи с увеличением количества звеньев акриловой кислоты и содержания воды в образцах. После 100°C скорость уменьшения оптической плотности полосы ν(CN) во всех случаях возрастает и становится практически одинаковой в ПАН и СП. После 180°C на-

блюдается резкое увеличение скорости раскрытия тройной связи нитрильных групп, причем максимальной она оказывается в ПАН, а минимальной в сополимере с наибольшим содержанием кислотных групп. Все описанные выше особенности поведения оптической плотности полосы 2240 см⁻¹ наглядно иллюстрируются таблицей, в которой приведены угловые коэффициенты зависимости $D(T)$ в трех температурных интервалах, полученные методом наименьших квадратов.

На рисунке 3 представлено температурное поведение полос валентных колебаний связанных – 1720 см⁻¹ и свободных – 1780 см⁻¹ кислотных групп в СП₁. При малом количестве воды в сополимере полосы кислотных групп не меняются до 60°C, а затем начинается их антибатное изменение: оптическая плотность полосы свободных групп растет (кривая 1), а связанных падает (кривая 2) вплоть до 120°C. В интервале 120 - 180°C полоса свободных кислотных групп не меняется, а связанных растет. После 180°C начинается уменьшение полосы 1780 см⁻¹, полоса 1720 сдвигается к 1700 см⁻¹. При большом количестве воды в образце в спектре наблюдается рост полосы свободных кислотных групп (кривая 3) с первых минут прогревания вплоть до 60°C, полоса связанных

ных кислотных групп в этом температурном интервале остается неизменной (кривая 4). Характер дальнейших изменений обсуждаемых полос аналогичен описанному ранее.

В СП₂ с большим содержанием кислотных групп и воды до 60°C увеличивается оптическая плотность полосы связанных, а не свободных кислотных групп, как это было в СП₁ (рис. 4, кривые 1, 2). В интервале 60 - 120°C, как и в предыдущем случае (рис. 3), наблюдается антибатное изменение соотношения свободных и связанных кислотных групп в пользу свободных. После 120°C оптическая плотность полосы 1780 cm⁻¹ продолжает расти. Оптическая плотность полосы 1720 cm⁻¹ вплоть до 180°C не меняется, а затем начинает падать. После 180°C происходит сдвиг полосы 1720 к 1700 cm⁻¹.

Как уже было отмечено выше, в спектре СП имеются полосы, не принадлежащие ни звеньям акрилонитрила, ни звеньям акриловой кислоты. На рис. 5 представлена кинетика изменения интенсивности этих полос в СП₁ с большим содержанием воды в образце. Видно, что оптическая плотность полос 2500, 1660, 1620 cm⁻¹ (кривые 1 - 3) увеличивается вплоть до 60°C, а затем падает. Поведение полосы 1660 cm⁻¹ (кривая 2) после 100°C маскируется вновь появившейся и растущей полосой около 1680 cm⁻¹, отмеченной на рисунке штриховой линией. Оптическая плотность полосы 1580 cm⁻¹ растет до 100°C, а затем падает (кривая 4). В СП₂ характер поведения перечисленных полос аналогичен описанному выше. Таким образом очевидно, что эти полосы принадлежат нестабильным структурам.

После 180°C как в ПАН, так и в сополимере начинает расти полоса 1590 cm⁻¹, отнесенная ранее [5] к поглощению нафтиридиновых циклов. Скорость роста этой полосы в ПАН наибольшая, а в сополимерах она тем больше, чем меньше звеньев акриловой кислоты в его составе. Угловые коэффициенты зависимости $D(T)$ в ПАН, СП₁ и СП₂ соответственно равны 0.042, 0.028 и 0.021°C⁻¹.

Наблюдаемая в эксперименте зависимость скорости раскрытия связи CN от количества кислотных групп в сополимере в интервале 20 - 100°C (рис. 1) свидетельствует о том, что протекающие в этом температурном интервале реакции нитрильных групп инициируются кислотными группами. В литературе описано две реакции нитрилов, катализатором которых является подвижный протон кислотных групп. Первая – инициация циклизации нитрильных групп по схеме [1]

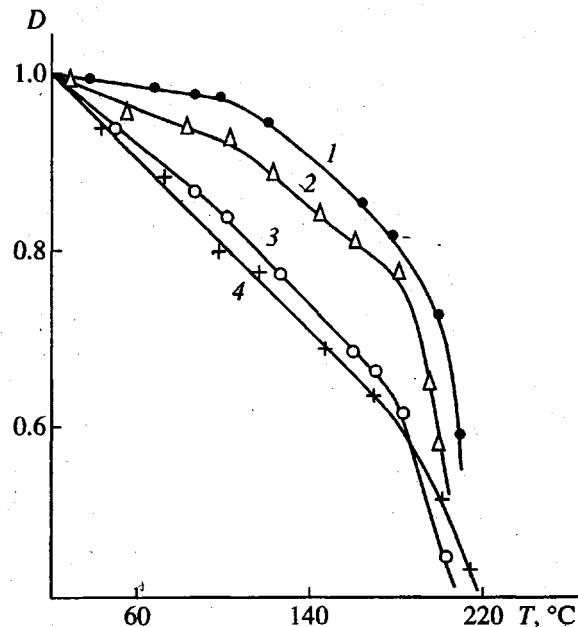
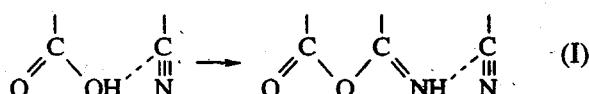


Рис. 2. Кинетика оптической плотности полос валентных колебаний CN групп, нормированных на единицу, в ПАН (1), в СП₁ с малым (2) и большим содержанием воды (3), а также в СП₂ с большим содержанием воды (4).

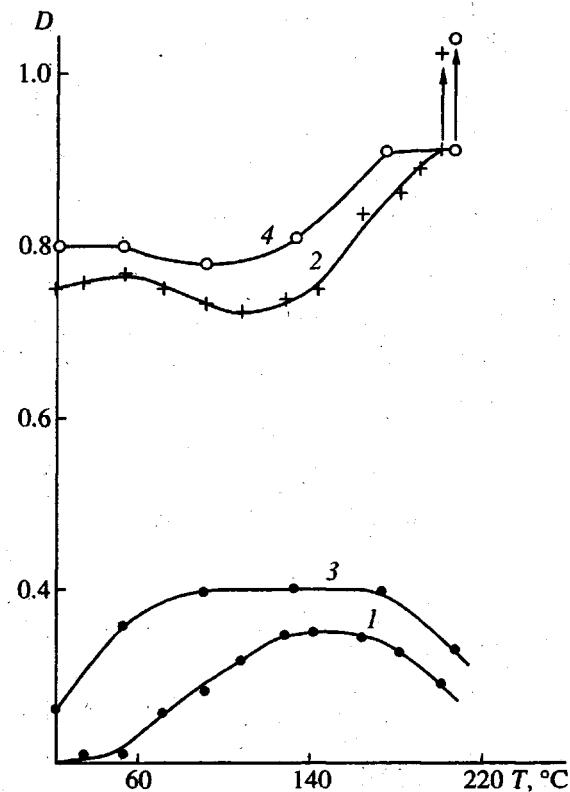


Рис. 3. Кинетика оптической плотности полос свободных (1, 3) и связанных (2, 4) кислотных групп в СП₁ с малым (1, 2) и большим содержанием воды (3, 4). Стрелками показан сдвиг полосы 1720 к 1700 cm⁻¹.

Угловые коэффициенты зависимости оптической плотности нитрильной полосы от температуры для ПАН и сополимеров

T, °C	$K \times 10^3, ^\circ\text{C}^{-1}$			
	ПАН	СП ₁	СП ₁ + H ₂ O	СП ₂ + H ₂ O
20 - 100	0.3	1.3	2.0	2.5
100 - 180	2.3	2.1	2.3	2.5
180 - 220	16.0	11.0	7.5	5.5

Вторая реакция – это кислотный гидролиз [6]



При взаимодействии с водой образуются амидные и кислотные группы

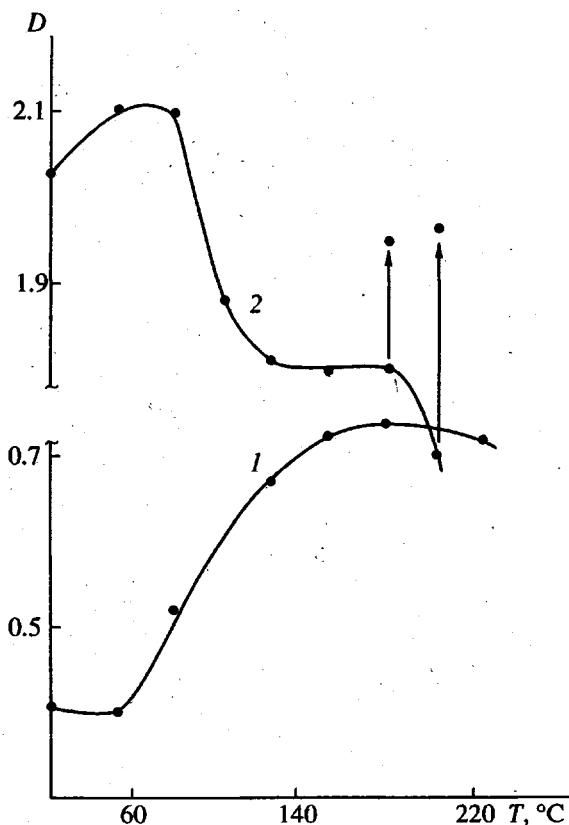
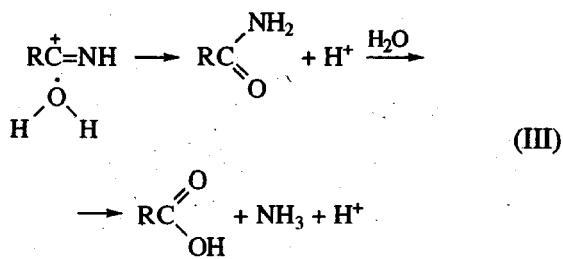


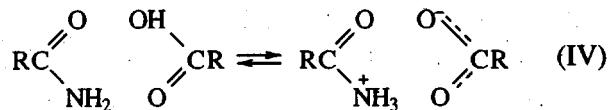
Рис. 4. Кинетика оптической плотности полос свободных (1) и связанных кислотных групп в СП₂ (2). Стрелками показан сдвиг полосы 1720 к 1700 см⁻¹.

Выбор между этими двумя реакциями может основываться на очевидной роли воды в реакциях гидролиза. Из анализа представленных схем следует также, что при иницииации циклизации по схеме (I) число кислотных групп должно уменьшаться, а в случае гидролиза (схемы (II) и (III)) – расти. Кроме того, при протекании реакций по схеме (I) в спектре должны формироваться полосы сложных эфиров (1735 – ν(C=O) при 1735, две ν(C–O–C) при 1300 - 1050 см⁻¹).

Возвращаясь к экспериментальным данным, отметим, что скорость раскрытия связи CN возрастает с увеличением содержания воды в образце (рис. 2, кривые 2 и 3), а полосы сложных эфиров не появляются. Следовательно, убыль нитрильных групп происходит в результате гидролиза.

Кинетика изменения интенсивности полос валентных колебаний кислотных групп подтверждает этот вывод. При малом содержании воды в СП₁ гидролиз на начальных стадиях практически не происходит. При большом количестве воды в образцах с первых же минут прогревания идет гидролиз нитрильных групп, причем в СП₁ в основном образуются свободные, а в СП₂ – связанные кислотные группы. Гидролиз прекращается около 60°C. Уменьшение полос связанных и увеличение числа свободных кислотных групп, наблюдаемое в интервале 60 - 120°C, особенно отчетливое в спектре СП₂ (рис. 4), отражает процесс распада димеров на мономеры по мере усиления теплового движения макроцепей.

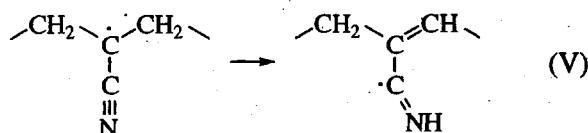
В интервале 20 - 60°C несколько возрастает оптическая плотность полос, не принадлежащих ни мономерным звеньям ПАН, ни кислотным группам (рис. 5), причем скорость роста этих полос также зависит от количества воды в образце. Отсюда можно заключить, что эти структуры возникают в результате гидролиза нитрильных групп. Вероятно, расположенные рядом амидные и кислотные группы способны объединяться в ионные пары



Известно, что такие структуры имеют следующие полосы поглощения [7]: 2500 - 2800 см⁻¹ – ν_{a,s}(NH₃⁺), 1660 см⁻¹ – ν(C=O), 1620, 1530 см⁻¹ – δ_{a,s}(NH₃⁺), 865 см⁻¹ – ν_s(C–C–N), а также полосу 1580 см⁻¹ – ν_s(COO⁻). Очевидно, что некоторое количество ионных пар может образоваться в СП как в процессе синтеза полимера, так и при его хранении. Этим объясняется наличие перечисленных полос в спектрах исходных образцов сополимеров. Подобно димерам, ионные пары раз-

рушаются при нагревании выше 60°C на свободные амидные и кислотные группы. В спектре появляется и растет полоса с максимумом 1680 cm^{-1} ($\nu(\text{C=O})$ Амид I). Рост полосы вновь образующихся кислотных групп, вероятно, несколько смещенных в сторону меньших частот из-за наличия водородной связи с амидными группами, маскируется интенсивными полосами первоначальных кислотных групп.

В интервале 100 - 180°C скорости уменьшения оптической плотности полосы групп CN становятся одинаковыми в ПАН и сополимере, что свидетельствует о включении собственного механизма раскрытия тройной связи. Как указывалось в работе [5], таким механизмом является отрыв α -водорода и передача радикала на нитрильную группу.



Интересно отметить, что в этом же температурном интервале вновь начинается гидролиз нитрильных групп (в СП₁ до связанных, а в СП₂ до свободных кислотных групп), прекратившийся на первом этапе прогревания около 60°C вследствие расходования воды, первоначально содержащейся в образце. Причины, приводящие к появлению воды в образце вновь, будут обсуждены ниже. Здесь же отметим, что при ее наличии структуры (V) легко гидролизуются по схеме (III) до амидных и кислотных групп и таким образом исключаются из последующей циклизации.

После 180°C наблюдается резкое увеличение скорости раскрытия тройной связи нитрильной группы и бурный рост полосы поглощения нафтиридиновых циклов (1590 cm^{-1}). В работе [8] было показано, что, несмотря на образование структур (V), являющихся инициаторами циклизации, уже вблизи 100°C, циклизация начинается только после 180°C. Связано это с тем, что для протекания циклизации цепь должна принять развернутую конформацию, что становится возможным только после 180°C. После того, как сняты конформационные препятствия, процесс циклизации протекает настолько быстро, что убыль нитрильных групп определяется только им. Как уже отмечалось ранее, с увеличением числа кислотных групп в сополимере скорость циклизации падает. Это связано с тем, что в результате гидролиза в сополимере уменьшается как число центров инициации циклизации, так и общее число расположенных рядом и удобных для циклизации нитрильных групп.

В заключение остановимся на причинах, которые, по нашему мнению, приводят к возобновлению гидролиза после 120°C, когда первоначально

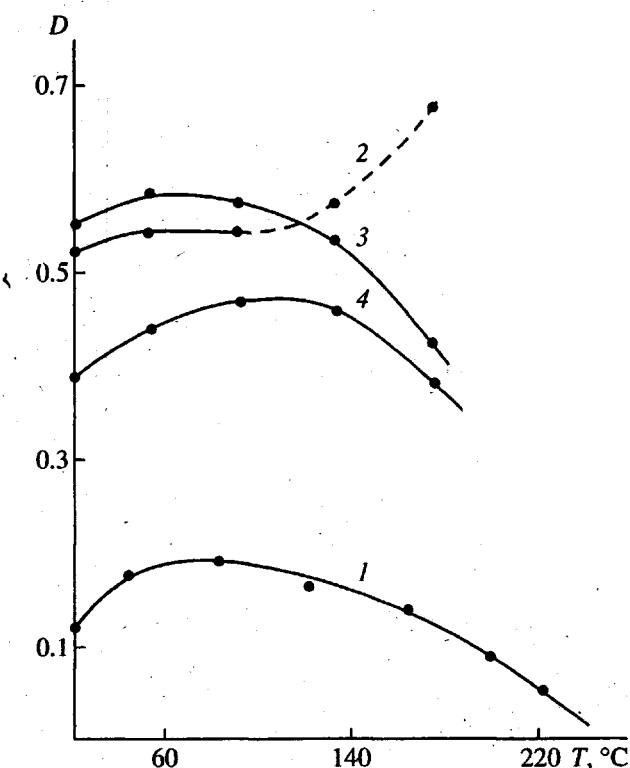


Рис. 5. Кинетика оптической плотности полос 2500 (1), 1660 (2), 1620 (3) и 1580 cm^{-1} (4) в СП₁ с большим содержанием воды в образце. Штриховой линией отмечено появление и рост полосы с максимумом 1680 cm^{-1} .

содержащаяся в образце вода либо уже израсходована, либо испарилась. Появление воды в полимере при столь высоких температурах может объясняться единственным образом: возникновением в результате термических преобразований полимера гидрофильных областей, способных активно поглощать воду. В нашем случае гидрофильные области образуются вследствие объединения термодинамически несовместимых с остальной молекулой кислотных групп в кластеры. Это объединение становится возможным только при температурах выше температуры стеклования благодаря размораживанию сегментальной подвижности макроцепей.

Косвенным подтверждением объединения кислотных групп в кластеры после температуры стеклования можно считать рост полосы 1720 cm^{-1} в спектре СП₁ после 120°C. Невозможно предположить, что при столь высоких температурах димеры кислотных групп, ранее разрушавшиеся, могут вновь начать образовываться. Кластеры же, напротив, согласно последним данным, приведенным в работе [9], не только оказываются термически стабильными, но даже способны уплотняться при определенных температурах. Таким образом, полосу поглощения около 1720 cm^{-1} в спектрах сополимера после температуры стек-

лования следует относить к поглощению кислотных групп, объединенных в кластеры, которые, вероятно, имеют рыхлую структуру: каждая кислотная группа взаимодействует только с соседней. Интересно отметить, что в спектре СП₂ в этом температурном интервале растет полоса свободных, а не связанных, как в СП₁, кислотных групп. По-видимому, при большом количестве кислотных групп в СП объединение их в кластеры не столь выгодно, как при малом, так как большая часть кислотных групп уже не контактирует с нитрильными.

Как уже отмечалось ранее, в спектрах СП после 180°C наблюдается сдвиг полосы 1720 к 1700 см⁻¹. Опираясь на результаты работы [9], можно предположить, что при данной температуре происходит уплотнение кластеров, сопровождающееся сдвигом полосы валентных колебаний кислотных групп в сторону низких частот.

В соответствии с результатами работ Грасси [1, 2] получено, что введение кислотных групп в ПАН инициирует раскрытие тройной связи нитрильных групп. Однако это не приводит к ускорению процесса циклизации, как утверждалось в последующих работах. По нашим данным, в сополимере, как и в ПАН, циклизация начинается по-

сле 180°C, и ее скорость тем меньше, чем больше кислотных групп содержится в сополимере. Снижение скорости циклизации обусловлено протеканием конкурирующей реакции гидролиза нитрильных групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grassie N., McGuchan R. // Eur. Polym. J. V. 6. № 9. P. 1277.
2. Grassie N., McGuchan R. // Eur. Polym. J. V. 8. № 2. P. 257.
3. Зильберман Е.Н. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 1. С. 62.
4. Грибов Л.А., Демухамедова С.Д., Зубкова О.Б. // Журн. прикл. спектроскопии. 1983. Т. 38. № 4. С. 605.
5. Андреева О.А., Буркова Л.А., Фирсов Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 622.
6. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
8. Тараканов Б.М., Андреева О.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2105.
9. Ogawa I., Yamana H., Miyagawa K. // J. Appl. Polym. Sci. 1993. V. 50. № 1. P. 35.

Thermal Conversions of Copolymers of Acrylonitrile with Acrylic Acid: Role of Carboxy Groups

O. A. Andreeva and L. A. Burkova

*State University of Technology and Design
ul. Bol'shaya Morskaya 18, St. Petersburg, 191065 Russia*

Abstract – Thermal conversions occurring in polyacrylonitrile and copolymers containing acrylic acid were compared using IR spectroscopy. The presence of carboxy groups induces the hydrolysis of nitrile groups, which occurs concurrently with cyclization, so that the rate of cyclization in the copolymers is smaller than in homopolymer. Above the glass transition temperature, the carboxy groups associate in clusters, which become more compact as the temperature increases.