

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПАН ПОСЛЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

Исследована природа превращений нитрильных групп в процессе проведения реакции Радзишевского. Показано влияния условий функционализации на изменения поверхности и структуры в целом волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила.

Ключевые слова: реакция Радзишевского, функционализация, амидные группы

A ratio of conversion of nitrile groups after carrying out Radziszewski reaction was investigate. Influence of conditions of functionalization on change surface and structure as a whole of fibrous material was researched.

Keywords: reaction Radziszewsky, functionalization, amide groups

Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными научными или практическими задачами.

Одним из путей изменения свойств полимеров является их функционализация [1-5]. Процесс функционализации может быть использован для изменения химической природы поверхности волокнистых материалов. В частности, одним из существенных недостатков волокон на основе сополимеров акрилонитрила является их высокая электризуемость. Проведение функционализации поверхности ПАН-волокон на сторону увеличения ее гидрофильности – путь уменьшения их электризуемости.

Высокая полярность нитрильной группы и ее легкая поляризуемость под действием различных реагентов определяют возможность вступления в многочисленные реакции, в частности, в реакцию Радзишевского [6-7] с превращением нитрильных групп в амидные. Применительно к волокнам на основе акрилонитрила реакция Радзишевского должна осуществляться только в поверхностном слое волокна для обеспечения его гидрофилизации при сохранении объёмных свойств волокна неизменными. По сути процесс по своим целям аналогичен С – отделке ацетатного волокна [8-10].

На ход превращений нитрильных групп в процессе функционализации оказывают существенное влияние условия проведения процесса. Так, например, в процессе щелочного гидролиза полиакрилонитрила характерно образования карбоксильных групп [11-13]. Однако, данные о природе превращений ПАН – волокон при проведении реакции Радзишевского отсутствуют.

Формулирование целей статьи (постановка задачи)

Целью работы является изучение влияния условий функционализации ПАН – волокон на химические превращения на поверхности волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила с использованием метода инфракрасной спектроскопии (ИК).

Объекты и методы исследования

Объектом функционализации служил нитрон Д, полученный по диметилформаидному способу на заводе “Полимир” г. Новополоцк, Республика Беларусь. Состав волокнообразующего сополимера: акрилонитрил – 91 %, метилакрилат – 8 %, АМПС (2 – акриламид – 2 метил – пропансульфоукислота) – 1 %. В эксперименте использовалась пряжа на основе нитрона Д с линейной плотностью – 15 текс.

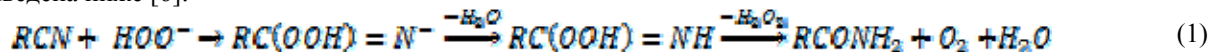
В работе использовали перекись водорода (от 50 г/л до 180 г/л 35 % раствора перекиси водорода) при модуле ванны 1: 20 «на кипу». Реакцию проводили в присутствии буферных систем: аммиачной (для создания pH=10,5) и тетраборатной (для создания pH=8,0).

Структурные особенности исходных и модифицированных образцов волокон на основе ПАН изучали методом инфракрасной спектроскопии на спектрофотометре Tensor-37 с Фурье преобразованием (ф. Bruker, FRG) в спектральной области 600-4000 см⁻¹. Были подготовлены образцы двух типов: образцы в виде плотно спрессованной пряжи, при исследовании которых получали ИК спектры поверхности волокна (метод нарушенного полного поверхностного внутреннего отражения – НПВО) и образцы в виде таблеток с КВг, позволяющие получать ИК спектры волокна в целом. Обработка спектров проводилась с применением компьютерной программы SpecManager ACD Labs – нормировка спектральных кривых, измерение интенсивности и положения полос поглощения для исследуемых образцов.

Результаты и их обсуждение

Интерпретация ИК-спектров волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила затруднена [11-14]. Это, прежде всего, объясняется различиями в составе (тип и количество используемых сомономеров), в способе формования волокна.

При реакции Радзишевского в результате взаимодействия нитрильных групп с перекисью водорода в щелочной среде происходят химические превращения с образованием амидных групп. Схема реакции приведена ниже [6]:



На рис. 1 представлены ИК-спектры (таблетки с КВг) образцов волокнистого материала на основе ПАН при проведении реакции Радзишевского при различных величинах pH среды.

При изучении методом ИКС влияния условий функционализации ПАН – волокон на результат

реакции (1) необходимо учитывать, что на спектрах в областях $3550-3340\text{ см}^{-1}$, $1720-1615\text{ см}^{-1}$ и $1550-1520\text{ см}^{-1}$ после проведения реакции (1) должны появляться полосы, относящиеся к появлению первичных и вторичных амидов, и уменьшаться интенсивность полосы поглощения нитрильной группы (2244 см^{-1}).

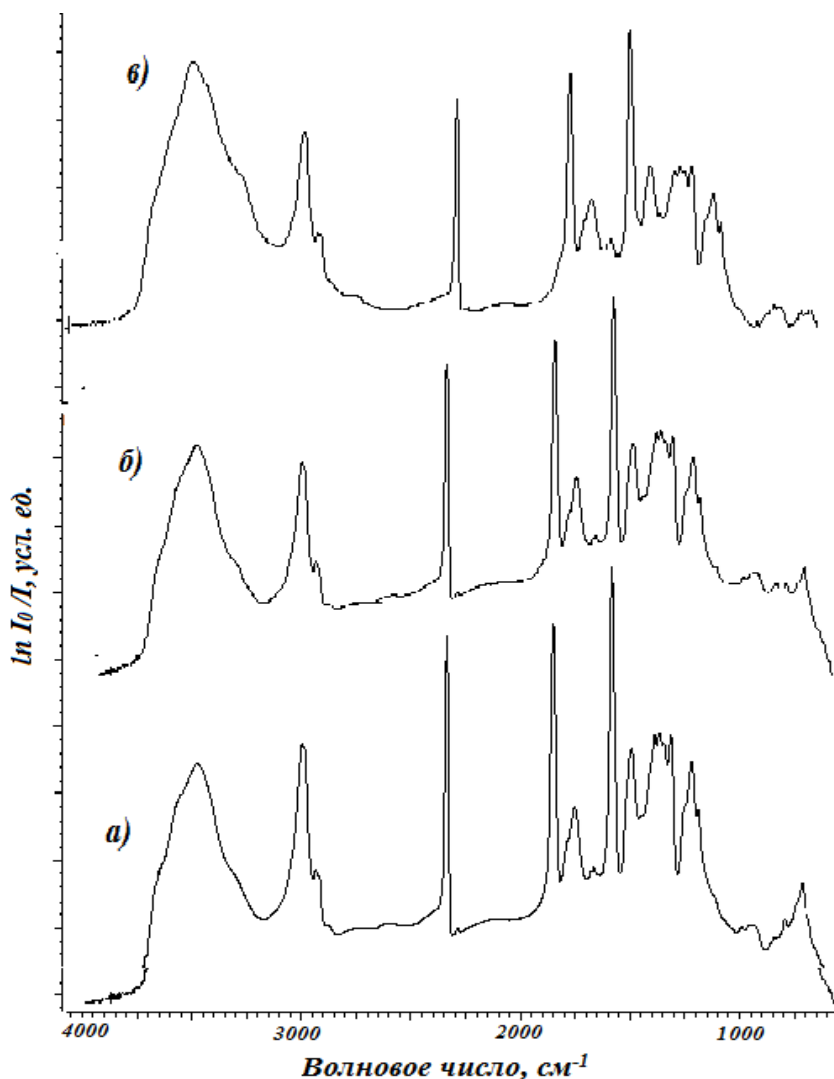


Рис. 1 ИК-спектры волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила: а) – исходный образец; б) – образец после обработки раствором перекиси водорода с концентрацией 50 г/л при pH=8,0; в) – образец после обработки раствором перекиси водорода с концентрацией 50 г/л при pH=10,5

На спектральной кривой исходного образца волокнистого материала на основе полиакрилонитрила (рис. 1 (а)) наблюдается характерная полоса валентных колебаний CN-группы с $\text{max } 2244\text{ см}^{-1}$. В области $3600-3350\text{ см}^{-1}$ отчетливо выражена полоса деформационных колебаний с максимумом при 3436 см^{-1} , отвечающая за присутствие амидных групп. Наличие уже в исходном образце амидных групп объясняется содержанием сополимера (АМПС) в составе волокна. Амидная группа характеризуется, прежде всего, двумя полосами поглощения – валентных колебаний связи C=O (полоса «амид I») и деформационными колебаниями связи N-H (полоса «амид II») [14].

Для образцов волокон на основе ПАН характерно наличие интенсивных полос спектра, которые соответствуют валентным колебаниям нитрильной ($-\text{C}\equiv\text{N}$) группы в области $2240-2260\text{ см}^{-1}$ [14]. При концентрациях перекиси водорода 50 г/л, 100 г/л, 120 г/л при pH=8,0 и 50 г/л, 100 г/л при pH 10,5 интенсивность пика, соответствующего нитрильным группам практически не изменяется. Однако, при повышении концентрации перекиси водорода выше 100-120 г/л характер спектра изменяется (рис. 2).

Анализ спектральных кривых на рис. 2 показывает, что в ходе проведения реакции функционализации поверхности при достаточно высоком содержании перекиси водорода проходят изменения и непосредственно в объеме волокна, о чем свидетельствует проявления новых пиков в области $3600-3300\text{ см}^{-1}$ и $1750-1500\text{ см}^{-1}$. Практический интерес составляет процесс функционализации только поверхности, так как в ходе проведения полимераналогичных превращений в объеме волокон теряются его ценные качества. В связи с этим дальнейшие исследования проводили, соответственно, для образцов, у которых проведение реакции (1) не затрагивало основное количество сополимера акрилонитрила, а именно 50 г/л, 100 г/л, 120 г/л 35 % перекиси водорода для pH=8,0 и 50 г/л, 100 г/л для pH 10,5.

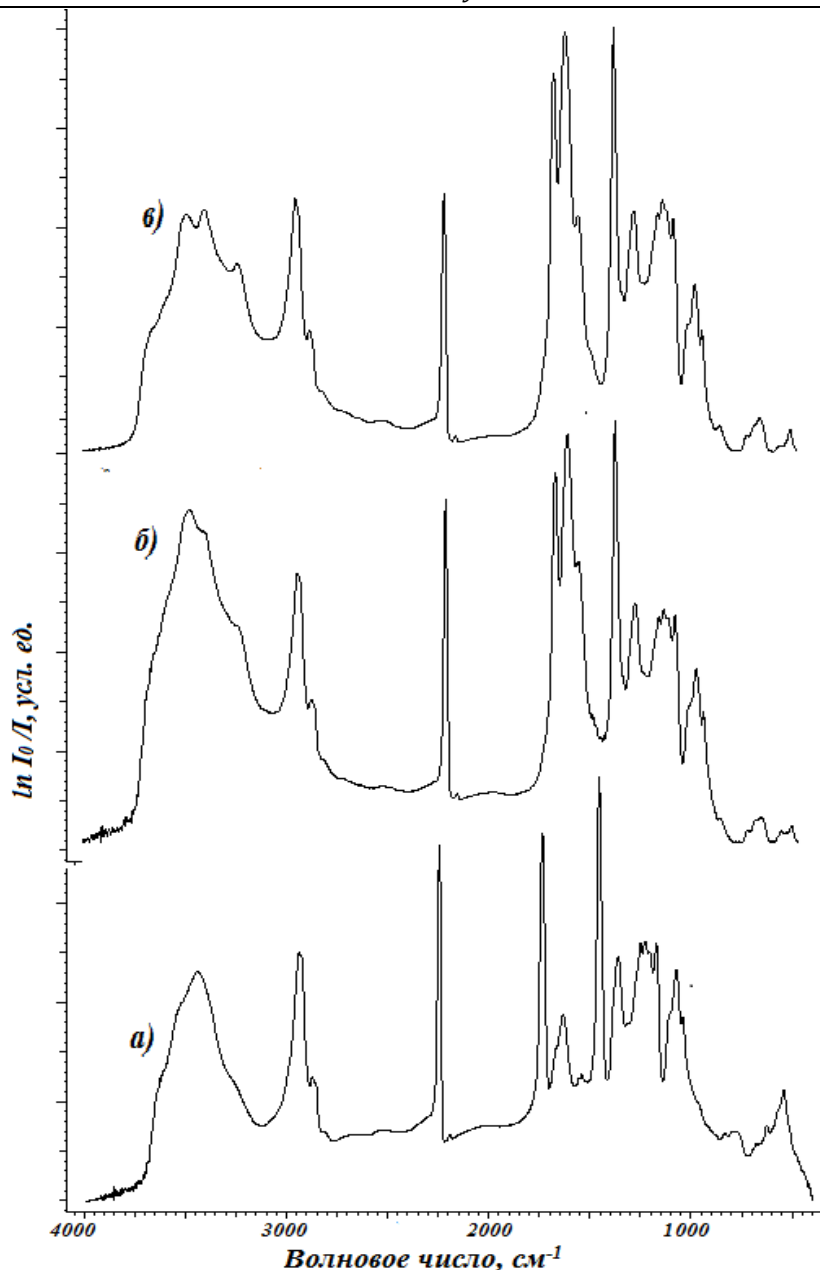


Рис. 2 ИК-спектры (таблетки с KBr) волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила: а) – исходный образец; б) – образец после обработки раствором перекиси водорода с концентрацией 140 г/л при рН=8,0; в) – образец после обработки раствором перекиси водорода с концентрацией 120 г/л при рН=10,5

На рис. 3 представлены ИК-спектры поверхности образцов волокнистого материала на основе ПАН после проведения функционализации при различных рН среды. Для поверхности волокна прописывается характерная интенсивная полоса валентных колебаний нитрильной ($C\equiv N$) группы с \max 2240 cm^{-1} , интенсивность которой после проведения реакции (1) уменьшается.

Анализ спектров поверхности волокна после проведения функционализации показывает, что в областях 3650-3300 cm^{-1} , 1785-1570 cm^{-1} и 1560-1513 cm^{-1} наблюдается ступенчатое поглощение, отвечающие за проявление амидов в продуктах реакции полиакрилонитрила. Так, для образца после обработки перекисью водорода с концентрацией 50 г/л при рН=8,0 (рис. 3 (б)) дублет при 1664 cm^{-1} и 1627 cm^{-1} перекрывается полосой 1627 cm^{-1} , которая свидетельствует о присутствии карбонильной составляющей в структуре амидной группы.

Подобная картина наблюдается для образца после обработки перекисью водорода при рН=10,5 (рис. 3 (в)). Следует подчеркнуть, что, как и в случае образца после обработки перекисью водорода с концентрацией 50 г/л при рН=8, при рН=10,5 также наблюдается ступенчатое поглощение в области 3600-3300 cm^{-1} с \max 3616 cm^{-1} и 3533 cm^{-1} , а также смещение третьего \max до 3400 cm^{-1} , что подтверждает прохождение реакции с образованием амидных групп. В области 1700-1620 cm^{-1} проявляется дублет при 1670 cm^{-1} и 1627 cm^{-1} , отвечающий за полосы поглощения карбонильной группы в структуре амид I и амид II.

Таким образом, в ходе проведения функционализации поверхности волокнистого материала по реакции Радзишевского на поверхности действительно образуются амидные группы, интенсивность полос поглощения которых заметно растет с повышением количества перекиси водорода.

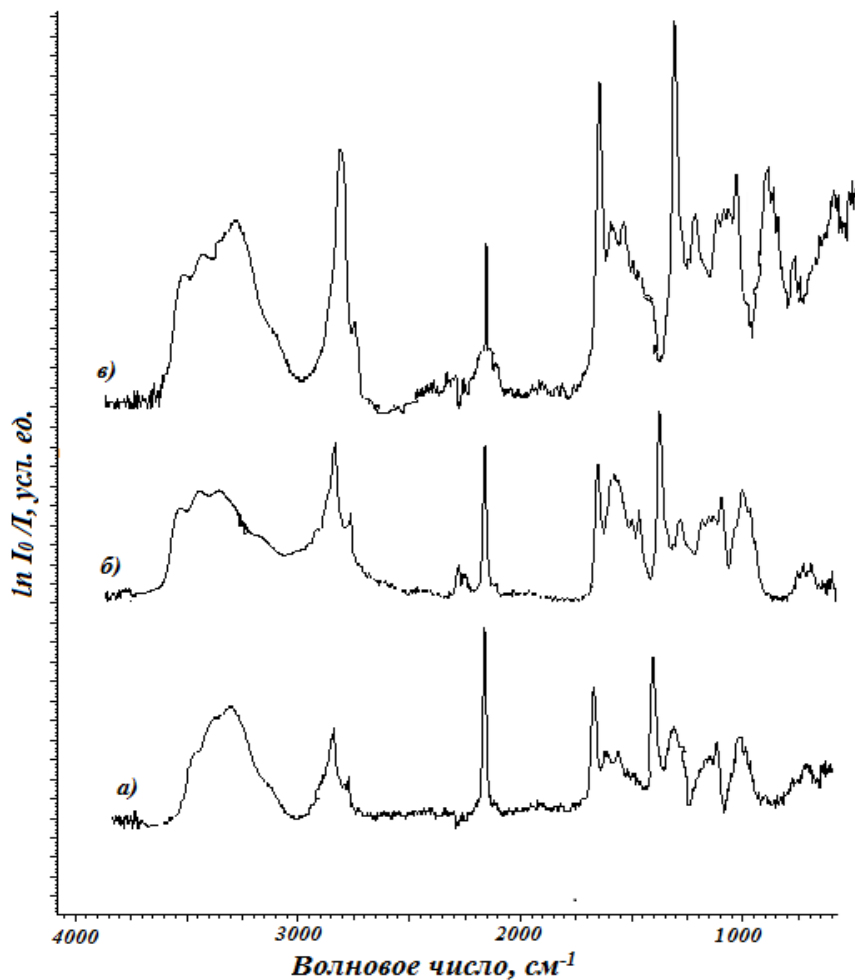


Рис. 3 ИК-спектры поверхности волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила: а) – исходный образец; б) – образец после обработки раствором перекиси водорода с концентрацией 50 г/л при рН=8,0; в) – образец после обработки раствором перекиси водорода с концентрацией 50 г/л при рН=10.5

Для количественной характеристики превращения нитрильных групп при реакции функционализации на поверхности волокон может использоваться соотношение оптических плотностей соответствующих полос поглощения.

Согласно [16], зависимость интенсивности поглощения от концентрации и толщины поглощающего слоя выражается законом Бугера – Ламберта – Бера, который связывает интенсивность поглощения монохроматического излучения веществом, находящимся в непоглощающей среде как с концентрацией, так и с толщиной поглощающего слоя и выражается следующим образом:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kcd}, \quad kcd = \lg(I_0 / I) \quad (2)$$

где I и I_0 – интенсивности пропущенного и падающего на образец излучения; k – коэффициент погашения (коэффициент экстинкции, т.е. поглощающая способность вещества), c – концентрация вещества (г/л), d – толщина слоя образца (см).

Образование амидных групп при проведении реакции Радзишевского идет за счет превращения нитрильных групп. При этом оптическая плотность метиленовых групп, которые проявляются полосой поглощения при 2938 см^{-1} – не изменяется. Исходя из этого, изменения интенсивностей полос поглощения нитрильной группы в результате реакции (1) целесообразно соотносить с интенсивностью метиленовых групп.

В таблице 1 представлены величины оптических плотностей нитрильной и метиленовых групп, полученных при исследовании ИК-спектров функционализированной поверхности волокнистого материала на основе полиакрилонитрила.

Таким образом, в процессе проведения функционализации поверхности ПАН-волокна, при неизменном содержании метиленовых групп, которые не принимают участия в реакции (1), наблюдается существенное уменьшение количества нитрильных групп по отношению к метиленовым, что доказывает непосредственное участие нитрильных групп в ходе реакции Радзишевского с образованием амидных групп на поверхности исследуемых материалов при принятых нами условиях эксперимента.

Таблица 1

Оптические плотности нитрильной и метиленовых групп на поверхности ПАН-волокна

№ обр.	Концентрация перекиси водорода, г/л	Оптическая плотность в усл. ед. $-C\equiv N$ – групп (I _{-C≡N})	Оптическая плотность в усл. ед. $(-CH_2-)$ – групп (I _{-CH₂-})	Соотношение оптических плотностей I _(-C≡N) /I _(-CH₂-)
pH=8,0				
1	0	1,659	1,026	1,617
2	50	0,402	0,359	1,119
3	100	0,315	0,432	0,729
4	120	0,288	0,806	0,357
pH=10,5				
1	0	1,659	1,026	1,617
2	50	0,637	1,105	0,576
3	100	0,108	0,321	0,336

Выводы

- Исследована природа превращений нитрильных групп в процессе проведения реакции Радзишевского с целью функционализации волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила.

- Установлено, что данная реакция при определенных условиях происходит непосредственно на поверхности волокна с образованием амидных групп, что делает возможным проведение функционализации волокна непосредственно для интенсификации крашения катионными красителями в процессе отделочного производства без нарушения ценных свойств волокнистого материала.

Анализ при проведении дальнейших экспериментов изменений свойств поверхности, например, капиллярных, электрических свойств волокон и свойств волокна в целом, например, теплофизических, физико-механических позволит провести оптимизацию необходимого количества перекиси водорода при проведении реакции Радзишевского при функционализации волокон на основе сополимеров акрилонитрила.

Литература

1. Дженкинс А. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров. / А. Дженкинс, А. Ледвис.; пер. с англ. – М.: Мир. – 1977. – С. 501-524
2. Перепелкин К.Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов // Химические волокна. – 2005. – № 2. – С. 37-51.
3. Пакшвер Э. А. Полиакрилонитрильные волокна // Карбоцепные синтетические волокна. – М.: – Химия, 1973. – С.7 – 163.
4. Методы получения текстильных материалов со специальными свойствами / [Козинда З.Ю., Горбачева И.И., Суворова Е.Е., и др]. – М.: Легпромбытиздат, 1988. – 112 с.
5. Кулезнев В.Н. Химическая и физическая модификация полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева; под редакцией В.Н. Кулезнева. – М.: Химия, 1990. – 207 с.
6. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. – М.: Химия, 1972. – 448с.
7. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилсодержащих полимеров // Успехи химии. – 1986. – Т. 60. – № 1. – С. 62-78.
8. Теддер Дж. Промышленная органическая химия / Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А.; пер. с англ. Г.Я. Легина; под ред. О.В.Корсунского. – М.: Мир, 1977. – 704 с.
9. Отделка изделий из ацетатных волокон / [Андросов В.Ф., Аким Э.Л. и др.]. – М.: Легкая индустрия, 1969. – 176 с.
10. Отделка изделий из химических волокон / [Сарибеков Г.С., Осик Ю.И., Андросов В.Ф., Глущенко А.И.]. – К.: Техника, 1982. – 199 с.
11. Романова Е.П., Румынская И.Г. Формирования пространственной сети в процессе ионного гидролиза полиакрилонитрильного волокна // Химические волокна. – 1999. – № 2. – С 47-50.
12. Румынская И.Г., Романова Е.П., Папцова И.И. Природа анионообменных структур в карбоксилсодержащих ионитах на основе полиакрилонитрила // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т68. – № 4. – С. 630-635.
13. Романова Е.П., Румынская И.Г. и др // Высокомолекулярные соединения. – 1989. – Т31. – № 8. – С. 615-617.
14. Беллами Л. Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул; под ред. Ю. А. Пентина. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. – 592 с.
15. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство; под ред. А.А. Мальцева; пер. с англ. Н.Б. Куплетской и Л.М. Эпштейн. – М.: Мир, 1965. – 220 с.
16. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т.; [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1977. – 592 с.
17. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию: Пер. с англ. Ю. А. Пентина. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1961. – 114 с.

Надійшла 17.1.2013 р.

Рецензент: д.т.н. Супрун Н.П.