

丙烯腈-醋酸乙烯酯共聚物的 红外光谱研究*

沈德言 朱丽兰

(中国科学院化学研究所)

摘 要

用本体聚合合成了一系列不同组分比的丙烯腈-醋酸乙烯酯共聚物[以下简称 $P(\text{AN} + \text{VAc})$]样品。通过 $P(\text{AN} + \text{VAc})$ 与 PAN 和 PVAc 混合物红外光谱进行比较,发现共聚物红外光谱中的一些谱带发生明显变化,并对此进行了解释。

通过羰基伸缩振动谱带(1740 cm^{-1})和腈基伸缩振动谱带(2240 cm^{-1})吸光度比,可定量 $P(\text{AN} + \text{VAc})$ 的组分比。在比较大的组分变化范围内,测量误差小于3%。同时,通过测量腈基谱带波数的位移来计算共聚物 $P(\text{AN} + \text{VAc})$ 的序列分布,测量误差小于3%。

为改进聚丙烯腈纤维(腈纶)的各种性能,常使丙烯腈单体与其他少量极性单体共聚。丙烯腈共聚物中不同单体的组分比及其序列分布对产品的性能有显著影响,为此有必要准确地测量这些数据。众所周知,核磁共振法是研究共聚物序列分布的有效手段。但丙烯腈共聚物在常用溶剂中不溶解,需使用特殊的氘代溶剂,计算方法也比较复杂。而红外光谱法可直接使用丙烯腈共聚物的薄膜,甚至纤维来进行测量,计算方法也简便,故更具有实用价值。

我们合成了一系列不同组分比的丙烯腈-醋酸乙烯酯的共聚物 [$P(\text{AN} + \text{VAc})$],并与相近组分比的两种均聚物的混合物的红外光谱进行了比较。发现在共聚物红外光谱中的一些谱带发生了明显变化,并对其进行了解释。在此基础上,我们建立了用红外光谱测量 $P(\text{AN} + \text{VAc})$ 样品的组分比和序列分布的方法。

实 验 部 分

一、共聚物的合成

将丙烯腈和醋酸乙烯酯单体分别进行减压蒸馏,除去阻聚剂。精确称量两种单体,按一定配比装入封管,加入万分之五的过氧化苯甲酰作引发剂,真空封管,在 60°C 恒定温度下进行本体聚合,转化率低于5%。反应产物过滤后,用无水乙醇抽提,以除掉共聚物中

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理学术交流会上宣读,本刊于 1978 年 8 月 8 日收到。

未反应的单体,然后在真空烘箱中(60°C)干燥。

用杜马法测量共聚物含氮量,进而计算共聚物中丙烯腈的克分子百分浓度。

二、共聚物薄膜的制备

把各种组分比的共聚物溶解在二甲基甲酰胺中,然后浇涂在玻璃板上,在低压下用红外灯加热,以除掉溶剂。薄膜厚度约为 4—8 微米(视醋酸乙烯酯含量而定)。薄膜制成后,用无水乙醇抽提,以除去残存的二甲基甲酰胺。二甲基甲酰胺是否除净,可根据其红外光谱中是否还存在 1680 厘米^{-1} 谱带(二甲基甲酰胺的羰基吸收)进行判断。然后,把薄膜放在真空烘箱中(60°C)干燥一天。

为了对照,把聚丙烯腈和聚醋酸乙烯酯按一定配比混合,用上述相同方法制备混合物的薄膜。

三、红外光谱测量

共聚物和混合物薄膜的红外光谱均用 PE-180 型红外分光光度计测绘。在序列分布测量中,为了准确测量腈基谱带位置,使用仪器条件为:分辨率在 2250 厘米^{-1} 为 1.5 厘米^{-1} ,扫描速度约为每分钟 1 厘米^{-1} ,横坐标扩展为 $\times 50$ 。每个样品均反复测量三次以上,波数的重复测量误差小于 0.1 厘米^{-1} 。

共聚物的组分定量使用 UR-10 型红外分光光度计测量。扫描区域为 $1650\text{—}1850\text{ 厘米}^{-1}$ (使用 NaCl 稜镜)和 $2150\text{—}2300\text{ 厘米}^{-1}$ (使用 LiF 稜镜),仪器的分辨率在 1800 厘米^{-1} 为 6 厘米^{-1} ,在 2250 厘米^{-1} 为 2 厘米^{-1} ,扫描速度为每分钟 32 厘米^{-1} 。

结 果 和 讨 论

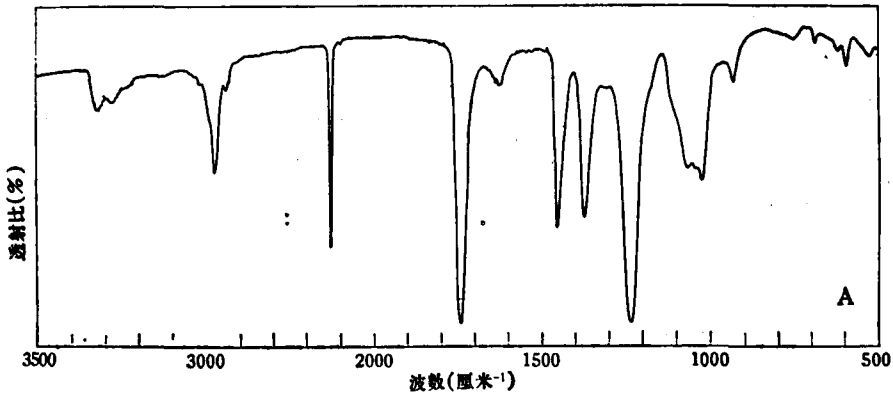
一、丙烯腈-醋酸乙烯酯共聚物的红外光谱特征

关于聚丙烯腈^[1-3]和聚醋酸乙烯酯^[4-6]红外光谱的解释已有很多报导,但是有关丙烯腈-醋酸乙烯酯共聚物的红外光谱研究工作甚少。Клименко 等^[7]曾在均聚物红外光谱解释基础上,对这个共聚物的红外谱带进行了较为详细的讨论。但他们的样品中还残存有显著数量的二甲基甲酰胺,光谱质量不好,而且也没有注意到,在共聚物中,由于不同种类单体的相互作用而引起的若干谱带变化。

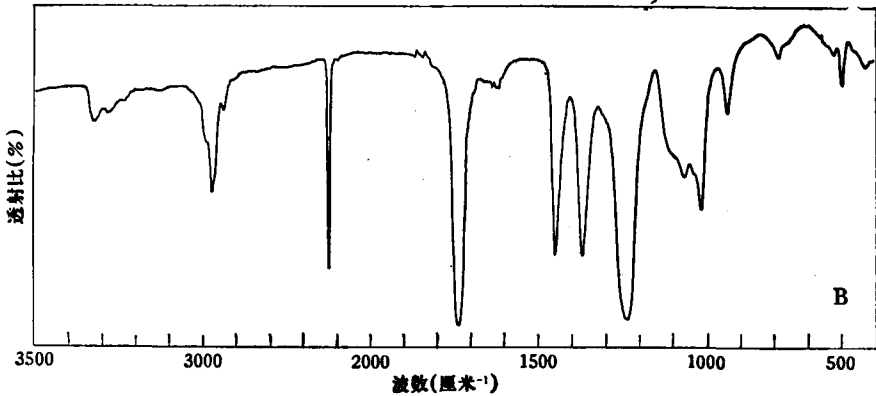
我们仔细地比较了相近组分比的丙烯腈-醋酸乙烯酯共聚物和两者均聚物的混合物的红外光谱,发现两者有许多不同(见图 1 的 A 和 B)。

现讨论如下:首先,共聚物光谱中丙烯腈组分的腈基伸缩振动谱带位置与聚丙烯腈的腈基谱带(2241.6 厘米^{-1})相比,向低频方向位移,其位移程度随共聚物中醋酸乙烯酯含量增加而增大。已知聚丙烯腈分子的腈基之间存在着两种次结合力:一是范德华力,而更为重要的一种是偶极-偶极结合力。Wolfram 等^[8]在研究丙烯腈-苯乙烯以及丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯共聚物的红外光谱时发现,随着丙烯腈共聚物中第二组分的增加,其腈基谱带逐渐向低频位移。我们在 $\text{P}(\text{AN} + \text{VAc})$ 中所发现的腈基谱带位移和他们的结果相同。这可以解释为由于第二种单体存在,使分子链的堆砌受到影响,也就减弱了腈基间的偶极吸引,使得 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键的电子云密度降低,导致腈基谱带向低频方向位移。

另一方面,共聚物光谱中醋酸乙烯酯组分的 1740 厘米^{-1} 谱带($\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动)的宽



A. P(AN + VAc)的红外光谱(克分子比约为 88:12)



B. 聚丙烯腈和聚醋酸乙烯酯混合物的红外光谱(克分子比约为 88:12)

图 1

度变窄, 1240 厘米⁻¹谱带($\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{O} \end{array}$ 伸缩振动)不仅宽度变窄, 而且还向低频位移 5 厘米⁻¹左

右。最明显的光谱变化是发生在 1000—1100 厘米⁻¹区域, 其 1020 厘米⁻¹谱带($\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{O} \end{array}$ 伸缩振动)的强度与均聚物相比显著减弱, 同时在 1040 厘米⁻¹的谱带相对增强。因此可以根据这个区域的谱带形状来区分共聚物和混合物。这些光谱变化显然是由于醋酸乙烯酯的酯基和近邻的丙烯腈的腈基相互作用的结果。一方面使得醋酸乙烯酯分子的构象变得比较规整, 导致谱带宽度变窄; 另一方面也会影响其分子中电荷的分布, 引起谱带位移。

二、共聚物组分的定量

从图 1 可看出, 丙烯腈的 2240 厘米⁻¹谱带和醋酸乙烯酯的 1740 厘米⁻¹谱带是很孤立的, 不受另一组分谱带的干扰, 故选择这两条谱带作为分析谱带来定量共聚物的组分是理想的。

我们使用峰高法测量这两条谱带的吸光度 A_{2240} 和 A_{1740} 。分别从 2200—2280 厘米⁻¹

和 $1650-1850 \text{ 厘米}^{-1}$ 引这两条谱带的切线作为基线, 测量 A_{2240} 和 A_{1740} , 并计算两者的比值 A_{1740}/A_{2240} 。

共聚物中丙烯腈的克分子百分浓度用杜马法测量氮的含量计算得到。以共聚物的醋酸乙烯酯对丙烯腈的克分子组分比 c_V/c_A 为横坐标, 以 A_{1740}/A_{2240} 为纵坐标作图, 如图 2 所示。所得到的各点在比较大的浓度范围内尚能满足线性关系, 可得到一条通过原点的直线, 同时计算出这直线的斜率为 13.9。根据比尔定律:

$$A_{1740} = a_V b_V c_V \quad (1)$$

$$A_{2240} = a_A b_A c_A$$

式中 a 为谱带的吸收率, c 为克分子浓度, b 为薄膜厚度。所以两谱带吸光度之比等于:

$$R = A_{1740}/A_{2240} = \frac{a_V}{a_A} \times \frac{c_V}{c_A} = k \frac{c_V}{c_A} \quad (2)$$

因此, 这两条分析谱带的吸收率之比 k 即等于上述直线的斜率。又由于

$$c_A + c_V = 1 \quad (3)$$

可得

$$c_V = \frac{R}{k + R}$$

$$c_A = \frac{k}{k + R} \quad (4)$$

故对于未知组分比的共聚物样品, 只要测出两分析谱带的吸光度之比 R , 即可根据 k 值来计算共聚物中两组分的克分子百分浓度。

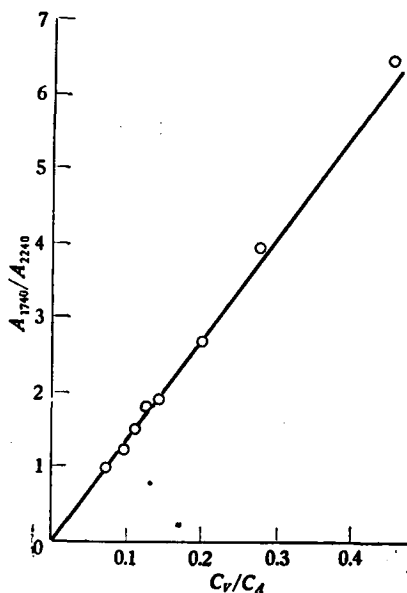


图 2 在 P(AN+VAc) 共聚物中, 1740 和 2240 厘米^{-1} 谱带的吸光度比 A_{1740}/A_{2240} 与 VAc 和 AN 的克分子浓度比 c_V/c_A 的关系

三、共聚物序列分布的测量

大井等^[9]在二甲基甲酰胺溶液中测量丙烯腈-苯乙烯共聚物的腈基伸缩振动谱带, 发

现随着共聚物中 AN-AN 键接存在的几率 p_{AA} 减少,其波数位置线性地向低频位移。

我们使用 P(AN + VAc) 共聚物薄膜直接进行测量,也发现有类似关系。在共聚物中各种键接存在的几率可根据 Alfrey^[10] 的方法由单体的克分子投料比 F 和竞聚率 γ_A 和 γ_V 求出,即

$$\begin{aligned} p_{AA} &= \frac{\gamma_A F}{\gamma_A F + 1}, & p_{AV} &= \frac{1}{\gamma_A F + 1}; \\ p_{VV} &= \frac{\gamma_V}{F + \gamma_V}, & p_{VA} &= \frac{F}{F + \gamma_V} \end{aligned}$$

(5)

关于 P(AN + VAc) 共聚物竞聚率 γ_A 和 γ_V , Young^[11] 曾有较全面总结,根据我们的制备条件,采用 Mayo 等^[12]和 Witnauer 等^[13]的数据,即 $\gamma_A = 4.05$ $\gamma_V = 0.061$ 。兹将各种组分比的 P(AN + VAc) 共聚物 AN 单体的投料浓度,由含氮量计算的组分浓度,测量的腈基谱带位置以及由式(5)计算的 p_{AA} 数值,均列于表 1 中。

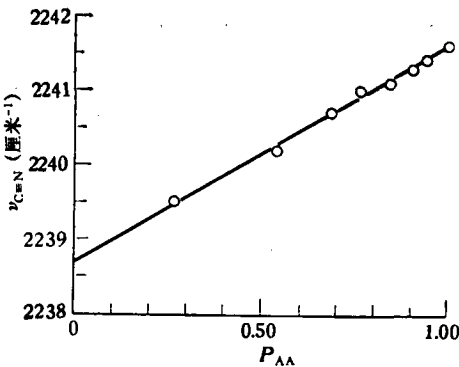


图 3 在 P(AN + VAc) 共聚物中,腈基伸缩振动谱带的频率 $\nu_{C\equiv N}$ 与 AN-AN 键接存在的几率 p_{AA} 的关系

对于各种组分比的共聚物,以 p_{AA} 为横坐标, $\nu_{C\equiv N}$ 为纵坐标作图,所得各点的线性关系很好。通过各点作直线,并外推至 $p_{AA} = 0$,如图 3 所示。由图 3 可知,当 p_{AA} 的值为 1 时(即聚丙烯腈均聚物), $\nu_{C\equiv N} = 2241.6$ 厘米⁻¹;当 p_{AA} 的值为 0 时(丙烯腈含量极少的共聚物或交替共聚物) $\nu_{C\equiv N} = 2238.7$ 厘米⁻¹。因此,任何组分比共聚物的 p_{AA} 值均可通

表 1

克分子%AN		$\nu_{C\equiv N}$ (厘米 ⁻¹)	p_{AA} (计算)	p_{AA} (测量)
投料浓度	共聚物			
100	100	2241.6	1.00	1.00
80.3	91.5	2241.4	0.94	0.93
70.0	89.7	2241.3	0.91	0.89
58.0	87.8	2241.1	0.85	0.83
44.9	83.1	2241.0	0.77	0.79
35.0	78.1	2240.7	0.69	0.69
22.4	68.5	2240.2	0.54	0.52
8.4	50.1	2239.5	0.27	0.28

过测量其腈基谱带波数位置,由下式得到:

$$p_{AA} = \frac{\nu_{C\equiv N} - 2238.7}{2241.6 - 2238.7} = \frac{\nu_{C\equiv N} - 2238.7}{2.9} \quad (6)$$

表 1 的最后一列是对各种组分比的共聚物由测量 $\nu_{C\equiv N}$ 根据式(6)所得到的 p_{AA} 数值,可看到大部分数值与前面由竞聚率计算得到的值是比较接近的,测量误差均在 3% 以内。

致谢: 承蒙石宝琴同志帮助测量共聚物的含氮量,仅致谢意。

参 考 文 献

- [1] Elliott, A., Ambrose, E. J., et al., *J. Chem. Phys.*, **16**, 877 (1948).
- [2] Stokr, J., Schneider, B., *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 1946 (1963).
- [3] Fujii, K., *J. Polym. Sci.*, Part B **5**, 551 (1967).
- [4] Tadokoro, H., et al., *ibid.*, Part A **1**, 3029 (1963).
- [5] Yamadera, R., *J. Chem. Phys.*, **41**, 1233 (1964).
- [6] 山寺礼三, 高分子化学, **21**, 362 (1964).
- [7] Клименко, И. Б., Смирнов, Л. В., *Высокомолекулярное Соединение*, **5**, 1520 (1963).
- [8] Wolfram, L. E., et al., *Appl. Polym. Symp.*, **25**, 27 (1974).
- [9] 大井尚文、宫崎慧一郎、森口宏一、岛田博雄, 高分子化学, **29**, 388(1972).
- [10] Alfrey, T., Goldfinger, G., *J. Chem. Phys.*, **12**, 205 (1944).
- [11] Young, L. J., *J. Polym. Sci.*, **54**, 411 (1961).
- [12] Mago, F. R., Walling, C., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1523 (1948).
- [13] Witnauer, L. P., Watkins, N., Port, W. S., *J. Polym. Sci.* **20**, 213 (1956).

THE IR STUDY ON COPOLYMER OF ACRYLONITRILE AND VINYL ACETATE

Shen De-yan and Zhu Li-lan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A series of copolymers of acrylonitrile and vinyl acetate with different composition has been synthesized. Their IR spectra have been compared with those of corresponding mixtures of polyacrylonitrile and polyvinyl acetate. Quite distinct differences are found between the IR spectra of copolymers and corresponding mixtures. Such kind of difference is explained in view of the interaction between the adjacent units within a copolymer molecule.

Based on the previous observation, the sequence distribution of acrylonitrile units in acrylonitrile-vinyl acetate copolymers has been measured with the shift of nitrile stretching vibration band. The composition relation of copolymers has been measured with the absorbance ratio of carbonyl stretching vibration band and nitrile stretching vibration band. The error of these measurements in a quite wide range of copolymer composition is estimated to be less than 3%.