

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА
С ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ МЕТОДАМИ
ДТА/ТГ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

Յ. Լ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Ս. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ

Երևանский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
E-mail: shmarkar@ysu.an
Поступило 20 XII 2019

Методами ДТА/ТГ и ИК-спектроскопии исследованы межмолекулярные взаимодействия полиакрилонитрила с диметилсульфоксидом. Выбраны разные образцы полиакрилонитрила в виде как порошка, так и пленки. Из данных ТГ следует, что возможной причиной различия термостойкостей исследованных образцов, видимо, является присутствие растворителя. По всей вероятности, молекулы диметилсульфоксида остаются между цепями полиакрилонитрила, образуя короткие мостики в результате диполь-дипольных взаимодействий между $-C\equiv N$ и $>S=O$ группами. Это обстоятельство проявляется также в ИК-спектрах появлением характерных поглощений $S=O$ групп и сдвигами полос $-C\equiv N$ и $S=O$ групп в сторону низких частот.

Рис. 3, библиографических ссылок 37.

Известно, что полиакрилонитрил (ПАН) широко применяется в производстве текстильных волокон [1-5] и в промышленности пластических масс [6-11]. Наличие в молекулах ПАН нитрильной полярной группы ($-C\equiv N$) обуславливает взаимодействие с такими полярными растворителями, какими являются N,N-диметилформамид (ДМФ) и диметилсульфоксид (ДМСО) [12]. Влияние растворителей во время процесса обработки ПАН выражается не только в структуре, но и в физических свойствах продуктов [13-32]. Поэтому исследование взаимодействия ПАН с растворителями имеет как фундаментальное, так и практическое значение.

Особый интерес представляет исследование взаимодействия ПАН с сульфоксидными растворами. В частности, это отражается на регулировании процессов гелеобразования и кристаллизации ПАН [16, 26-32]. В

данной работе методами ДТА/ТГ и ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие между молекулами ПАН и ДМСО.

Экспериментальная часть

Материалы. Использованы: ДМСО (Aldrich Chemical Co. 99.5%) без дальнейшей очистки, акрилонитрил (АН) – (Aldrich Chemical Co, >99%), этанол (Aldrich Chemical Co, 99.7%) и бидистиллированная вода.

Полимеризация АН. Полимеризация АН была проведена в водном растворе методом радикальной полимеризации с использованием персульфата аммония в качестве инициатора (0.95% от объема АН) с исходом реакции 96-97%. В целях блокировки полимеризации по нитрильным группам использована серная кислота (1% от количества АН). Полимеризацию проводили в процессе перемешивания реагентов при 20-30°C. Полученный полимер выделяли осаждением из реакционной смеси этанолом. Полимер отфильтровали, несколько раз промывали водой и сушили на воздухе при 60°C, затем в вакууме до постоянной массы.

Приготовление образцов ПАН. Для термогравиметрического и ИК-спектроскопического анализов были приготовлены три вида образцов ПАН.

ПАН-1 – белый порошок, полученный радикальной полимеризацией вышеупомянутым методом без дальнейшей обработки.

ПАН-2 – белый порошок, полученный осаждением из диметилсульфоксидного раствора ПАН. Для приготовления этого образца ПАН растворяли в ДМСО при температуре 60°C, после чего полимер осаждали этанолом, осадок 3 раза промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 60°C, затем в вакууме до постоянной массы.

ПАН-3 – полимерная пленка, для приготовления которой определенное количество полимера, интенсивно перемешивая и нагревая до 60°C, растворяли в ДМСО. Раствор залили в чашку Петри, поставили на ровное место и оставили на несколько дней. Пленку высушили при 60°C на воздухе, а потом в вакуум-эксикаторе.

Методы исследования. Дериватографическое исследование проводили на установке “Derivatograph MOM Q-1500” (Венгрия), подключенной к персональному компьютеру, что позволило произвести одновременную запись всех параметров процесса и обработку полученных данных. Данный метод анализа позволил одновременно следить как за физико-химическими превращениями, происходящими в образце с поглощением или выделением тепла (ДТА), так и фиксировать изменение массы образца (ТГ) и скорость изменения последней (ДТГ) при повышении температуры с постоянной скоростью. Эксперименты проводили в условиях линейного нагрева исследуемых образцов со скоростью

нагрева $10^\circ/\text{мин}$ в потоке азота (чистота 99.97%, скорость потока 120 мл/мин). Дифференциальные, термогравиметрические (ДТГ) и ДТА точки регистрировали через каждую секунду. Определенное количество образцов (100 мг) поместили в тигель объемом 1 мл и нагревали до 300°C с заданной линейной скоростью. В качестве контрольного материала использовали порошок Al_2O_3 . Чтобы остановить реакцию и получить промежуточные и конечные продукты для дальнейших исследований, нагреватель автоматически отключался при заданной температуре, а образец охлаждался потоком инертного газа.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре “FT-IR NEXUS/Nicolet” с применением техники полного внутреннего отражения (ATR, attenuated total reflection) с использованием кристаллов ZnSe: диапазон измерения – $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} , число накопления – 32.

Результаты и их обсуждение

ДТА/ТГ исследование. Дериватографическим методом были измерены изменения массы образцов ПАН, полученных различными способами (ПАН-1, ПАН-2, ПАН-3) до 300°C . Дериватографические кривые приведены на рис. 1.

Известно, что ПАН является термостойким и устойчивым полимером и служит основой для получения наиболее прочных углеродных и графитовых волокон, а также эффективных жаростойких фильтров. Начальной стадией термических превращений ПАН, приводящих в конечном итоге к образованию высокомодульных и термостойких волокон, является область температур до 300°C , где протекает реакция внутримолекулярной циклизации [32]. Как показал термогравиметрический анализ, термограмма образца полимера ПАН-1 характеризуется узким экзотермическим максимумом при 267°C , который совпадает с литературными данными [32]. Потеря массы образца ПАН-1 начинается с 200°C , а скорость потери массы достигает максимума при 267°C . В отличие от ПАН-1, ПАН-2 и ПАН-3, полученные осаждением в виде порошка и высушиванием в виде пленки из диметилсульфоксидного раствора ПАН, характеризуются меньшей термостойкостью.

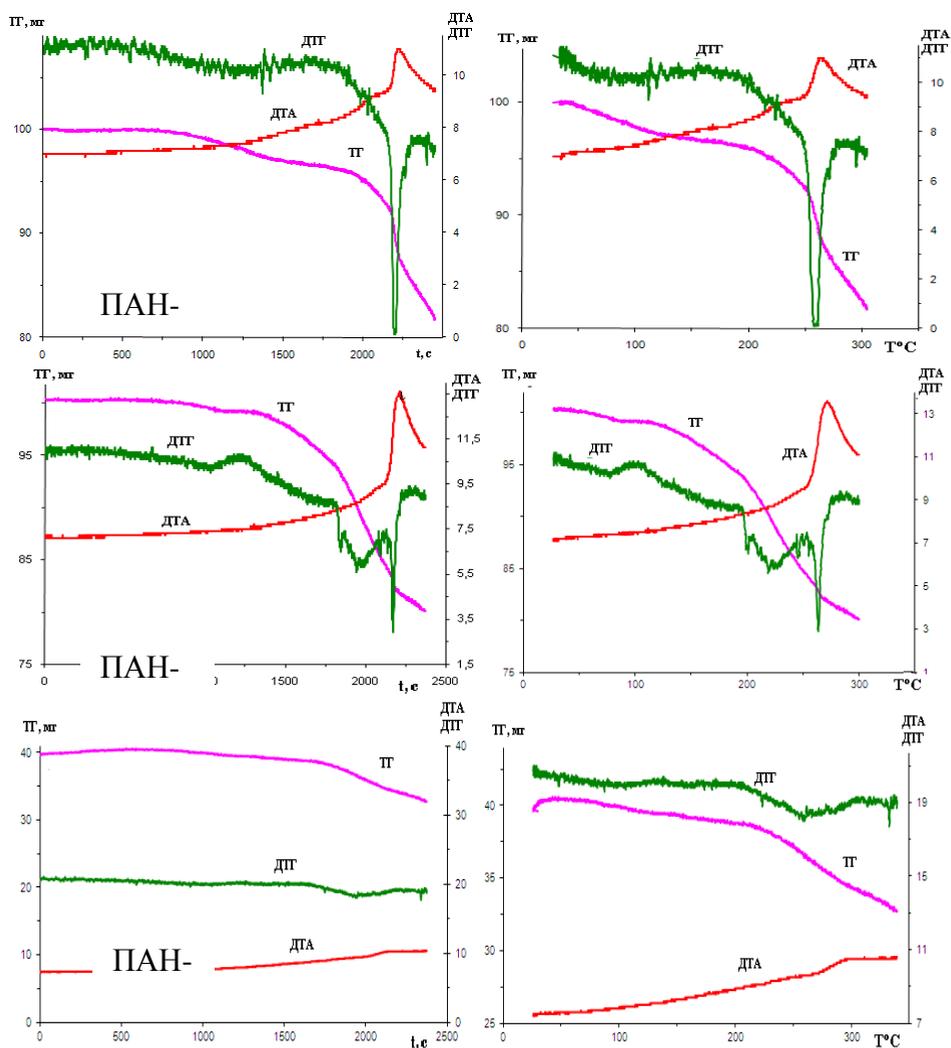


Рис. 1. ДТА/ТГ/ДТГ кривые образцов ПАН (ПАН-1; ПАН-2; ПАН-3).

Как видно из рис.1, потеря массы образца ПАН-2 начинается с 110°C и протекает в двух стадиях, причем во второй стадии реакция протекает с выделением тепла. Скорость потери массы достигает максимума при 274°C.

На рис. 1 представлены также кривые ТГ и ДТГ разложения ПАН-3 в аналогичных условиях. Как видно, разложение образца ПАН-3 до 150°C практически не происходит, значительная потеря массы проявляется начиная с 210°C.

Сравнение ТГ кривых разных образцов ПАН (рис. 2) приводит к выводу, что причиной этих различий может быть присутствие остатков растворителя (ДМСО) в образцах ПАН-2 и ПАН-3.

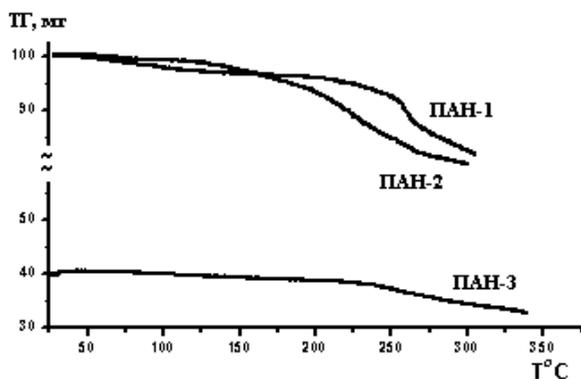


Рис. 2. Кривые ТГ для образцов ПАИ.

По всей вероятности, молекулы ДМСО остаются между цепями ПАИ, образуя короткие мостики в результате диполь-дипольных взаимодействий между $-C\equiv N$ и $>S=O$ группами [21]. Более того, в образце ПАИ-2 остатки ДМСО сохраняются даже при многократном промывании и высушивании раствора. Следует отметить, что потеря массы ПАИ-2 наблюдается при $110^{\circ}C$, что совпадает с литературными данными [33]. Термогравиметрический анализ пленки (образец ПАИ-3) показал, что до $150^{\circ}C$ изменения массы не происходит. Это свидетельствует о том, что в образце ПАИ-3, по сравнению с ПАИ-2, макромолекулы ПАИ с молекулами ДМСО образуют прочные ассоциаты, которые обратимо разрушаются только при более высоких температурах. То есть молекулы ДМСО в пленкообразном полимере, образуя короткие мостики, прочно связывают макромолекулы ПАИ, в результате чего образуется сетчатая структура (рис. 3) [21].

ИК-спектроскопическое исследование. Предполагаемое выше взаимодействие подтверждается данными ИК-спектроскопии.

В спектрах ПАИ-1 отчетливо проявляются полосы поглощения валентных колебаний CH_2 (2924 см^{-1}), CH (2854 см^{-1}) и CN (2244 см^{-1}), а также деформационных колебаний CH_2 (1450 см^{-1}) и CH (1384 см^{-1}).

В спектрах образцов, полученных осаждением полимера из растворов ДМСО, помимо поглощений, характерных для ПАИ, видны и полосы, обусловленные оставшимися в полимерных образцах молекулами ДМСО, в частности, 1050 см^{-1} для $S=O$ группы. Из сравнения ИК-спектров полимерных пленок со спектром чистого ДМСО следует, что имеет место сдвиг полосы поглощения $S=O$ группы на $\sim 8\text{ см}^{-1}$ в сторону низких частот. Одновременно также наблюдается и небольшой сдвиг полосы для CN группы на $\sim 2\text{ см}^{-1}$ в сторону низких частот. Интересно отметить, что аналогичное поведение наблюдается и в ИК-спектрах диметилсульфоксидных растворов ацетонитрила (AcN) и AN [34-37].

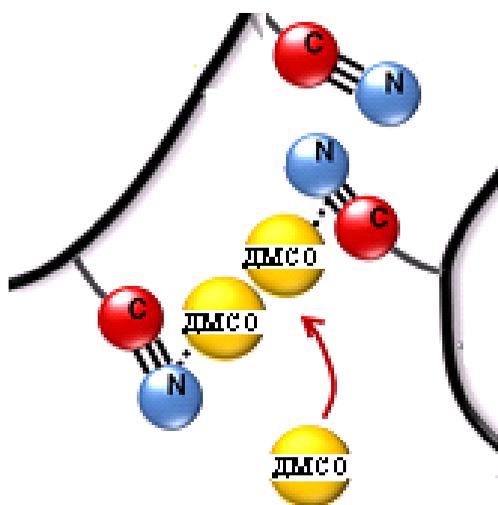


Рис. 3. Формирование мостиков молекулами ДМСО между нитрильными группами ПАН.

Таким образом, на основании данных, полученных методами ДТА/ТГ и ИК-спектроскопии, следует, что макромолекулы ПАН с ДМСО образуют ассоциаты, которые не разрушаются при обычной термической обработке.

**ՊՈԼԻԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԵՎ ԴԻՄԵԹԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴԻ ՄԻՋԵՎ
ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԹԵՐՄՈԳՐԱՎԻՄԵՏՐԻԱԿԱՆ ԵՎ ԻԿ-ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱԿԱՆ
ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ**

Զ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ

Թերմոգրավիմետրիական և ԻԿ-սպեկտրոսկոպիական մեթոդներով ուսումնասիրվել են պոլիակրիլոնիտրիլի միջմոլեկուլային փոխազդեցությունները դիմեթիլսուլֆօքսիդի հետ: Պատրաստվել են պոլիակրիլոնիտրիլի տարբեր նմուշներ ինչպես փոշու, այնպես էլ թաղանթի տեսքով: Հիմնվելով թերմոգրավիմետրիական արդյունքների վրա, ենթադրվում է, որ դիմեթիլսուլֆօքսիդի մոլեկուլները, մնալով պոլիակրիլոնիտրիլի շղթաների արանքում, առաջացնում են կամրջակներ՝ պայմանավորված $-C\equiv N$ և $>S=O$ խմբերի միջև դիպոլ-դիպոլային փոխազդեցություններով: Այս հանգամանքն արտահայտվում է նաև ԻԿ-սպեկտրներում՝ CN և $S=O$ խմբերի կլանման շերտերի տեղաշարժով դեպի ցածր հաճախությունների մարզ:

**THE STUDY OF INTERMOLECULAR INTERACTION BETWEEN
POLYACRYLONITRILE AND DIMETHYLSULFOXIDE USING
DTA/TG AND IR-SPECTROSCOPY METHODS**

Z. L. GRIGORYAN and S. A. MARKARIAN

Yerevan State University
1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia
E-mail: shmarkar@ysu.an

The interaction between polyacrylonitrile and dimethylsulfoxide was studied with the use of DTA/TG and IR spectroscopy methods. Various PAN model samples were used in the form of powder and film. The TG data of these samples confirm that the difference between their thermostability is due to the presence of solvent molecules. The remaining in the samples DMSO molecules form short bridges between PAN chains by dipole-dipole interaction between $-C\equiv N$ and $>S=O$ groups. Also the IR-spectra of these samples show low frequencies shift for bands of $-C\equiv N$ and $>S=O$ groups.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hussain D., Loyal F., Greiner A., Wendorff J.H. // Polymer, 2010, 51, p. 3989.
- [2] Zander N.E., Strawhecker K.E., Orlicki J.A., Rawlet A.M., Beebe T.P. // J. Phys. Chem. B, 2011, v. 115, p. 12441.
- [3] Osbeck S., Bradley R.H., Liu C., Idriss H., Ward S. // Carbon, 2011, v. 49, p. 4322.
- [4] Shen W., Zhang S., He Y., Li J., Fan W. J. // Mater. Chem., 2011, v. 21, p. 14036.
- [5] Rahaman M.S.A., Ismail A.F., Mustafa A. // Polym. Degrad. Stab., 2007, v. 92, p. 1421.
- [6] Wan L.-S., Xu Z.-K., Huang X.-J., Che A.-F., Wang Z.-G.J. // Membr. Sci., 2006, v. 277, p. 157.
- [7] Tsai H.-A., Ye Y.-L., Lee K.-R., Huang S.-H., Suen M.-C., Lai J.-Y. J. // Membr. Sci., 2011, v. 368, p. 254.

- [8] Wang Z. G., Wan L. S., Xu Z. K. J. // *Membr. Sci.*, 2007, v. 304, p. 8.
- [9] Dong H.C., Tang W., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*, 2007, v. 40, №9, p. 2974.
- [10] Wang C., Chien H.S., Hsu C.H., Wang Y.C., Wang C.T., Lu H.A. // *Macromolecules*, 2007, v. 40, №22, p. 7973.
- [11] Serkov A.T., Budnitskii G.A., Radishevskii M.B., Medvedev V.A., Zlatoustova L.A. // *Fibre Chem.*, 2003, v. 35, №2, p.117.
- [12] Iovleva M.M., Smirnova V.N., Budnitskii G.A. // *Fibre Chem.*, 2001, v. 33, №4, p. 262.
- [13] Chae D. W., Kim M. H., Kim B.C. // *KoreaAust Rheol. J.*, 2010, v. 22, №3, p. 229.
- [14] Cho Y.H., Dan K.S., Kim B.C. // *KoreaAust Rheol. J.*, 2008, v. 20, №2, p. 73.
- [15] Lee K., Song I. K., Kim B.C. // *KoreaAust Rheol. J.*, 2008, v. 20, №4, p. 213.
- [16] Malkin A., Ilyin S., Roumyantseva T., Kulichikhin V. // *Macromolecules*, 2013, v. 46, №1, p. 257.
- [17] Park S.H., Song I.K., Kim B.C. // *Polym-Korea*, 2009, v. 33, №4, p. 384.
- [18] Choi J.H., Ko S.W., Kim B.C., Blackwell J., Lyoo W.S. // *Macromolecules*, 2001, v. 34, №9, p. 2964.
- [19] Lyoo W.S., Yeum J.H., Kwon O.W., Shin D.S., Han S.S., Kim B.C. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, v. 102, №4, p. 3934.
- [20] Song S.I., Kim B.C. // *Polymer*, 2004, v. 45, №7, p. 2381.
- [21] Eom Y., Kim B. C. // *Polymer*, 2014, v. 55, p. 2570.
- [22] Wu Q.-Y., Chen X.-N., Wan L.-S., Xu Z.-K. // *J. Phys., Chem. B*, 2012, v. 116, p. 8321.
- [23] Vettegren 'a V.V.I., Kulika V.B., Savitskiia A.V., Shcherbakova I.P., Fetisovb O.I., Usov V.V. // *Technical Physics*, 2010, v. 55, №2, p. 195.
- [24] Vettegrena V.I., Kulika V.B., Savitskiia A.V., Fetisovb O.I., Usov V.V. // *Technical Physics*, 2010, v. 55, №5, p. 743.
- [25] Tan L., Liu Sh., Pan D. // *J. Phys. Chem., B*, 2009, v. 113, p. 603.
- [26] Tana L., Liua S.H., Pana D. // *A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2009, v. 340, p. 168.
- [27] Tan L., Pan D., Pan N. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, v. 110, p. 3439.
- [28] Yi K., Li Q.F., Zhang L., Li N., Zhou Y., Ryu S.K., Jin R.G. // *J. Eng. Fibers and Fabrics*, 2013, v. 8, p. 107.
- [29] Tan L., Chen H., Pan D., Pan N. // *Eur. Polym. J.*, 2009, v. 45, p. 1617.
- [30] Kuzmin N.I., Makarov A.V., Podolskaya T.I., Rogova E.A. // *Fibre Chem.*, 2011, v. 43, №1, p. 104.
- [31] Du W., Chen H., Xu H., Pan D., Pan N. // *J. Polym. Sci., B Polym. Phys.*, 2009, v. 47, p. 1437.
- [32] Новоселова А.В., Згонник В.Н., Сазанов Ю.Н., Любимова Г.В., Орлова Г.А., Широков Н.А. // *Высокомолек. соед. А*, 1992, т. 34, №3, с. 59.
- [33] Дубровина Л.В., Бронштейн Л.М., Брагина Т.П., Валецкий П.М. // *Высокомолек. соединения, А*, 1998, т. 40, №3, с. 472.
- [34] Ghazoyan H.H., Grigoryan Z.L., Gabrielyan L.S., Markarian S.A. // *J. Mol. Liq.*, 2019, v. 284, p. 147.
- [35] Fawcett W.R., Kloss A.A. // *J. Phys. Chem.*, 1996, v. 100, p. 2019.
- [36] Fawcett W.R., Kloss A.A. // *J. Chem. Soc., Faraday trans.*, 1996, v. 92, p. 3333.
- [37] Markarian S.A., Gabrielyan L.S., Bonora S., Fagnano C. // *Spectrochim. Acta A*, 2003, v. 59, p. 575.