

03;07;12

Молекулярный механизм образования геля при добавлении воды в раствор полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде

© В.И. Веттегрень,¹ В.Б. Кулик,¹ А.В. Савицкий,¹ О.И. Фетисов,² В.В. Усов²¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Всероссийский институт синтетического волокна,
170032 Тверь, Россия
e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 15 сентября 2009 г.)

Методом рамановской спектроскопии проведены исследования механизма затвердевания раствора полиакрилонитрила (PAN) в диметилсульфоксиде (DMSO) при введении в него воды. Установлено, что в отсутствие воды молекулы DMSO образуют диполь-дипольные связи с молекулами PAN. При добавлении воды они вступают с ней в водородные связи и в рамановском спектре появляются полосы 1005 и 1015 cm^{-1} , приписанные валентным колебаниям S=O связей, включенным в такие связи. Одновременно молекулы воды образуют водородные связи с молекулами PAN: $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}\dots\text{H}-\text{O}-\text{H}\dots\text{N}\equiv\text{C}-\text{R}$, где R — углеродный скелет молекулы PAN. При этом в рамановском спектре появляется полоса 2250 cm^{-1} , приписанная валентным колебаниям связей $\text{C}\equiv\text{N}$, связанным водородной связью с молекулой воды. При малой концентрации воды и значительной — DMSO значения длины водородных связей варьируют в широких пределах, и полоса 2250 cm^{-1} имеет большую ширину. При увеличении концентрации воды молекулы DMSO выходят из PAN. Вариация длины водородных связей в нем уменьшается (уменьшается ширина полосы 2250 cm^{-1}). Образуется высоковязкая система — гель, состоящая из молекул PAN, связанных с молекулами воды „одинаково прочными“ водородными связями.

Введение

Весьма эффективным способом получения высокопрочных полимерных волокон из гибкоцепных полимеров в настоящее время является гель-формирование. Оно включает четыре стадии. Первая заключается в переводе струи из разбавленного полимерного раствора в высоковязкое состояние — гель. Это достигается путем добавления в раствор осадителя. В состоянии геля струя из полимера не теряет формы и может быть ориентирована при растяжении. Затем осадитель удаляется из волокна, и они переходят в твердое состояние. Наконец, твердые волокна вытягиваются при температуре, близкой к температуре плавления нанокристаллов в полимере [1]. Таким способом, удалось получить волокна полимеров с рекордными значениями прочности [2].

Одним из перспективных гибкоцепных полимеров, волокна которых получают гель-формированием, является PAN (химическая формула мономерного звена — $\text{CH}_2-\text{HCC}\equiv\text{N}$). Для приготовления растворов этого полимера часто используют DMSO (химическая формула — $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$). Чтобы получить гель, в струю раствора добавляют осадитель, которым часто является вода. Под ее влиянием из струи удаляется растворитель. Затем путем нагревания удаляют воду, и полученные таким образом твердые волокна подвергают ориентационному вытягиванию при высоких температурах.

Молекулярный механизм образования геля методами ИК- и рамановской спектроскопии до настоящего времени не исследован. В настоящей работе для этой цели использован метод рамановской спектроскопии.

Методика эксперимента

Объектами исследования являлись три типа образцов. Первый представлял собой 5.4 vol.% раствор PAN с молекулярной массой $6.1 \cdot 10^5$ в DMSO. Чтобы исследовать строение раствора в начале процесса образования геля, в него добавляли ≈ 13 vol.% воды. При такой концентрации за время ≈ 10 min на поверхности струи возникает помутнение, свидетельствующее о начале образования геля. Третий образец представлял собой гель, образовавшийся из раствора после выдерживания его в воде.

Рамановский спектр возбуждали аргоновым лазером ЛГ-106М4 СТ (линия 514.5 nm, мощность в линии — 0.1 W) и записывали на дифракционном спектрометре Ramalog-5. Использовалась схема рассеяния 90° . Ширина полос, выбранных для анализа строения DMSO, составляла $\approx 10-30$ cm^{-1} и по крайней мере в 5 раз превышала спектральную ширину щели (2 cm^{-1}). Поэтому корректировка спектров с целью учета аппаратной функции не проводилась.

Результаты исследования строения молекул растворителя

Для анализа строения молекул DMSO выбрана область спектра от 1000 до 1100 cm^{-1} , в которой расположены полосы, приписанные валентным колебаниям связи S = O [3–11].

Наблюдаемая в этом диапазоне спектра полоса состоит из шести перекрывающихся максимумов, имеющих

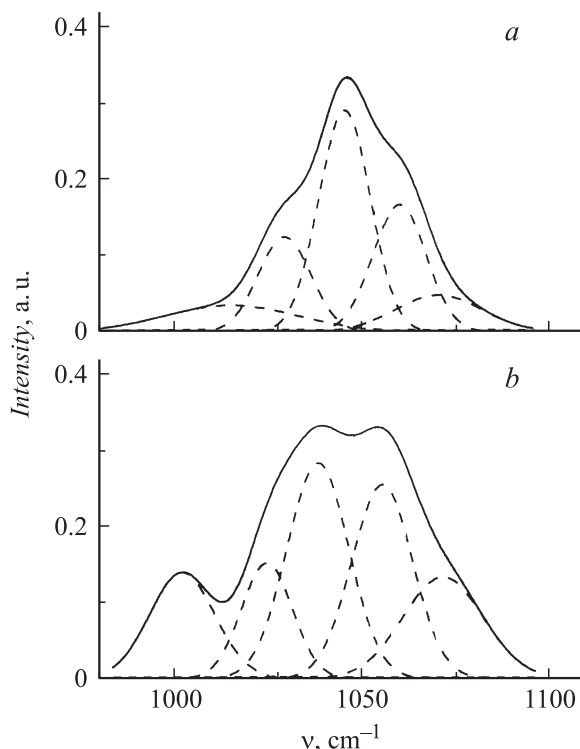


Рис. 1. Рамановские спектры растворов PAN в DMSO: *a* — до добавления воды, *b* — после добавления 13 vol.% воды.

гауссову форму [9–11], с частотой 1015, 1030, 1044, 1060 и 1070 cm^{-1} .

Максимум 1070 cm^{-1} приписан невзаимодействующим друг с другом молекулам DMSO, а 1030 cm^{-1} — линейным димерам из них, в которых две молекулы расположены друг за другом. Максимумы 1044 и 1060 cm^{-1} приписаны синфазным и антифазным колебаниям связи S = O в циклических димерах, образованных молекулами DMSO, уложенными параллельно друг другу. Димеры образуются из-за притяжения отрицательно заряженных атомов кислорода в группировках S = O одной молекулы и положительно заряженных атомов водорода в группировке CH_3 другой молекулы.

В спектре раствора, в который добавлено ≈ 13 vol.% воды, интенсивность полосы 1070 cm^{-1} в ≈ 1.7 раза больше, а 1030 cm^{-1} в ≈ 1.3 меньше, чем в спектре раствора без воды. Он показывает, что при введении PAN линейные димеры диссоциируют на отдельные, не связанные друг с другом молекулы DMSO (рис. 1).

Максимумы 1001 и 1015 cm^{-1} приписаны молекулам DMSO, образующим водородные связи с водой [10,11]. Существование полосы 1015 cm^{-1} в спектре раствора показывает, что часть молекул DMSO образовала водородные связи с молекулами воды, которая, по-видимому, проникла в раствор из окружающей атмосферы. В спектре геля эта полоса исчезает и вместо нее появляется более интенсивная полоса 1005 cm^{-1} . Так как смещение частоты S = O валентных колебаний тем больше, чем прочнее водородная связь, можно

заклЮчить, что водородная связь между водой и DMSO в геле прочнее, чем в растворе. Отметим также, что ширина (на половине интенсивности в максимуме) полосы 1005 cm^{-1} (22 cm^{-1}) в два раза меньше, чем полосы 1015 cm^{-1} (42 cm^{-1}). Согласно флуктуационной концепции водородной связи [12], ширина полосы в рамановском спектре отражает статическое распределение длин водородных связей. Поэтому уменьшение ширины полосы 1005 cm^{-1} , по сравнению с 1015 cm^{-1} , показывает, что вариация длин водородных связей в геле резко уменьшается.

В спектре геля интенсивность полос, приписанных валентным колебаниям S = O связей, настолько мала, что достоверно измерить ее не удалось. Это означает, что в геле молекулы DMSO практически полностью заместились на молекулы воды.

Таким образом, при добавлении воды в раствор молекулы DMSO вступают с ней в водородную связь. Одновременно линейные димеры из молекул DMSO диссоциируют.

Результаты исследования строения молекул PAN

Для анализа строения молекул PAN выбрана область рамановского спектра 2210–2280 cm^{-1} . В спектре раствора PAN в DMSO наблюдаются две полосы — 2230 и 2244 cm^{-1} , приписанные валентным колебаниям связей C = N [13,14]. В дальнейшем нас будет интересовать смещение и изменение формы полосы 2244 cm^{-1} в рамановских спектрах геля.

Из рис. 2 следует, что в спектрах раствора эта полоса симметрична, а после добавления в него ≈ 13 vol.% воды и геля имеет асимметрию со стороны высоких частот. Исследования механизма уширения полос в ИК- и рамановских спектрах полимеров [15,16] показали, что они имеют симметричную дисперсионную форму. Поэтому появление асимметрии показывает, что с высокочастотной стороны от полосы 2244 cm^{-1} появляется новая полоса. Проведя разложение, авторы нашли частоту ее максимума — ≈ 2250 cm^{-1} .

Известно [13], что молекулы воды вступают в водородную связь с группировками C \equiv N. В результате образуются гетеродимеры и тримеры, имеющие следующее строение: R–C \equiv N...H–O–H и R–C \equiv N...H–O–H...R–C \equiv N. При этом длина C \equiv N связи уменьшается, а частота ее валентных колебаний растет от 2244 до 2250 cm^{-1} [13].

Ширина полосы 2250 cm^{-1} в спектрах раствора, содержащего ≈ 13 vol.% воды ≈ 22 , а геля — ≈ 10 cm^{-1} . Согласно [12], большую ширину этой полосы в рамановском спектре раствора, содержащего ≈ 13 vol.% воды, можно объяснить широким распределением длин водородных связей между атомами водорода воды и азота PAN. Уменьшение ширины этой полосы в 4 раза в спектрах геля показывает, что вариация длин водородных связей в нем резко уменьшается.

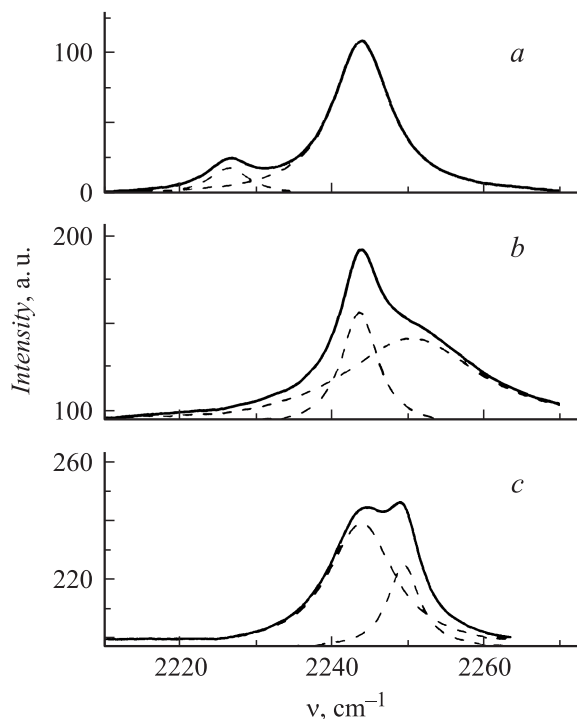


Рис. 2. Полоса валентных колебаний $C \equiv N$ связей в рамановских спектрах растворов PAN в DMSO до добавления воды (а), после добавления 13 vol.% воды (b) и геля (c). Пунктиром показаны полосы 2230, 2244 и 2250 cm^{-1} .

Обсуждение результатов

Среднее расстояние L между поверхностями цепных молекул PAN в предположении, что они могут быть представлены как параллельные друг другу цилиндры, диаметр d которых равен диаметру молекулы, равно

$$\frac{L}{d} \approx \frac{0.9}{\sqrt{C}} - 1,$$

где C — концентрация PAN.

Согласно данным рентгеновского рассеяния [9,17], площадь поперечного сечения молекулы PAN $\approx 0.31 \text{ nm}^2$, откуда $d \approx 0.55 \text{ nm}$. При концентрации PAN — 5.4 vol.% $L \approx 1.6 \text{ nm}$.

Размер молекулы DMSO в направлении ее оси $\approx 0.54 \text{ nm}$, а поперек $\approx 0.39 \text{ nm}$ [3–7]. Учтем, что одна из неассоциированных молекул DMSO связана с группировкой $C \equiv N$ молекулы PAN. Тогда на расстоянии $L \approx 1.6 \text{ nm}$ между молекулами PAN может уместиться еще одна молекула циклических димеров или две линейных.

Молекула воды имеет вид, близкий к сфере, диаметр которой $\approx 0.276 \text{ nm}$ [18] и в ≈ 2 раза меньше, чем продольный размер молекулы DMSO. Это обстоятельство способствует диффузии молекул воды в пространство между молекулами PAN. Одновременно появляется „свободный объем“, что открывает возможность для разброса длин водородных связей. Кроме того,

существует конкуренция между процессами образования водородных связей между молекулами воды и PAN. Это обстоятельство также способствует разбросу длин таких связей, который проявляется в большой ширине полосы 2250 cm^{-1} в рамановских спектрах раствора, содержащего 13 vol.% воды.

При практически полном удалении растворителя молекулы воды образуют одинаково прочные водородные связи с молекулами PAN, которые препятствуют их перемещению относительно друг друга. В результате образуется высоковязкая система — гель.

Таким образом, гель образуется в результате замены молекул DMSO на молекулы воды, образующие водородные связи с группировками $C \equiv N$ молекул PAN.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям, Федеральной целевой программы „Национальная технологическая база“ на 2007–2011 г.

Список литературы

- [1] Журков С.Н., Левин Б.Я., Савицкий А.В. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. № 1. С. 132–135.
- [2] Savitskii A.V., Gorshryva I.A., Frolova I.L., Smikk G.N. // Polymer Bulletin. 1984. N 12. P. 195–202.
- [3] Rintout L., Shurvell H.F. // J. Raman Spectr. 1990. Vol. 21. P. 501–508.
- [4] Перельгин С., Краузе А.С., Итиков И.Г. // Журн. прикл. спект. 1990. Т. 52. № 3. С. 414–419.
- [5] Wang Z.-X., Huang B.-Y., Huang H., Xue R.-J., Chen L.-Q., Wang F.-S. // J. Raman Spectrosc. 1996. Vol. 27. P. 901–906.
- [6] Wang Z.-X., Huang B.-Y., Huang H., Xue R.-J., Chen L.-Q., Wang F.-S. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 1510–1515.
- [7] Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В., Краузе А.С. // Журн. структ. химии. 2007. Т. 48. № 3. С. 609–612.
- [8] Hu X.-P. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. Vol. 62. P. 1925–1932.
- [9] Перельгин И.С. // Журн. структ. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 270–281.
- [10] Sastry M.I.S., Singh Surjit // J. Raman Spectr. 2005. Vol. 15. N 2. P. 80–85.
- [11] Sastry M.I.S., Singh Surjit // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 1985. Vol. 95. N 5–6. P. 499–508.
- [12] Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Mol. Phys. 2003. Vol. 101. N 3. P. 459–468.
- [13] Gisela H.O., Salvador O. // Adv. Polymer Sci. 1979. Vol. 32. P. 123–152.
- [14] Huang Y.S., Koenig J.L. // Appl. Spectrosc. 1971. Vol. 25. N 6. P. 620–622.
- [15] Веттегрен В.И., Кособукин В.А. // Опт. и спектр. 1971. Т. 31. № 4. С. 589–595.
- [16] Губанов А.И., Кособукин В.А. // Механика полимеров. 1975. № 1. С. 33–46.
- [17] Hu X.-P., Johnson D.J., Tomka J.G. // J. Text. Inst. 1995. Vol. 86. N 2. P. 322–329.
- [18] Зацепина Г.Н. Физические свойства и структурные воды. М.: Изд-во МГУ, 1987. 172 с.