

03;07;12

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

© В.И. Веттегрень,¹ Н.Н. Мачалаба,² В.Б. Жаров,² В.Б. Кулик,¹ А.В. Савицкий¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

194021 Санкт-Петербург, Россия

² Всероссийский научно-исследовательский институт синтетического волокна,

170032 Тверь, Россия

e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 16 ноября 2010 г.)

Методом рамановской спектроскопии проведены исследования механизма затвердевания раствора полиакрилонитрила (PAN) в диметилсульфоксиде (DMSO) при введении в него этиленгликоля. В отсутствие этиленгликоля молекулы DMSO образуют диполь-дипольные связи с молекулами PAN. При добавлении этиленгликоля они вступают с ним в водородные связи, и в рамановском спектре появляется полоса 1000 см^{-1} , приписанная валентным колебаниям S=O-связей, включенным в такие связи. После удаления DMSO молекулы этиленгликоля образуют водородные связи с двумя соседними молекулами PAN, что ведет к появлению полосы 2264 см^{-1} , приписанной валентным колебаниям связей C≡N, включенным в эти связи. Образуется высоковязкая система — гель, состоящая из молекул PAN, связанных между собой молекулами этиленгликоля.

Введение

Эффективным способом получения высокопрочных полимерных волокон из гибкоцепных полимеров в настоящее время является гель-формование. Сначала струя из разбавленного полимерного раствора опускается в сосуд с раствором осадителя. Под его влиянием она переходит в высоковязкое состояние — гель. Затем она растягивается и из нее удаляют осадитель. В результате получают твердые волокна, которые вытягивают при температуре, близкой к температуре плавления нанокристаллов в полимере [1]. Таким способом удалось получить волокна полимеров с рекордными значениями прочности [2].

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

Однако такой способ получения геля обладает существенным недостатком: молекулы воды при нагревании чрезвычайно быстро выходят из поверхностного слоя формируемого волокна, что приводит к образованию пор и микротещин [3]. В результате прочность волокна резко (почти на порядок) уменьшается. Помимо воды в последнее время в качестве осадителя начали использовать этиленгликоль, молекулы которого обладают

существенно меньшей подвижностью, чем у воды. Таким способом удается получить волокна, концентрация пор в которых существенно меньше, чем при использовании воды.

В работе [4] методом рамановской спектроскопии был исследован молекулярный механизм образования геля из раствора PAN в DMSO при добавлении в него воды. В данной работе описаны результаты исследования этим же методом молекулярного механизма осаждения под влиянием этиленгликоля.

1. Методика эксперимента

Объектами исследования являлись образцы трех типов. Первый представлял собой 5.4 vol.% раствор PAN с молекулярной массой $6.1 \cdot 10^5$ в DMSO. Второй — такой же раствор, содержащий ≈ 20 vol.% этиленгликоля. При добавлении этиленгликоля в нем образовывались частицы геля, плавающие в растворе DMSO. Третий образец представлял собой гель, образовавшийся из раствора после удаления DMSO.

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 раствора PAN в DMSO и геля, по крайней мере, в 5 раз превышала спектральную ширину щели (2 см^{-1}). Поэтому корректировка спектров с целью учета аппаратной функции не проводилась.

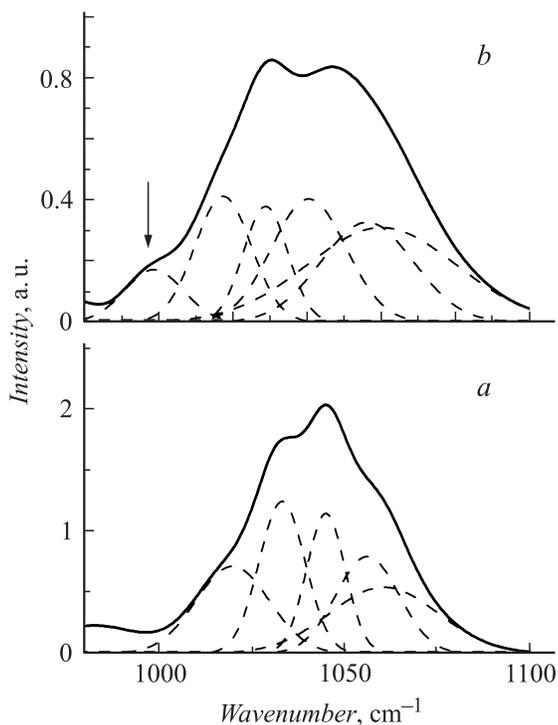


Рис. 1. Рамановские спектры растворов PAN в DMSO: *a* — до добавления этиленгликоля, *b* — после добавления 20 vol.% этиленгликоля.

2. Результаты исследования взаимодействия молекул растворителя DMSO друг с другом и с этиленгликолем

Для анализа была выбрана область спектра от 1000 до 1100 cm^{-1} (рис. 1), в которой расположены полосы, приписанные валентным колебаниям связи S=O [3–11]. В этом диапазоне спектра наблюдается полоса, которая состоит из пяти перекрывающихся максимумов, имеющих гауссову форму [9–11] с частотами 1020, 1030, 1045, 1055 и 1070 cm^{-1} .

Максимум 1070 cm^{-1} приписан колебаниям связи S=O в не взаимодействующих друг с другом молекулах DMSO, а 1030 cm^{-1} — связям в линейных димерах из них, в которых две молекулы DMSO расположены друг за другом. Максимумы 1045 и 1055 cm^{-1} приписаны синфазным и антифазным колебаниям S=O-связи в циклических димерах, образованных молекулами DMSO, уложенными параллельно друг другу. Максимум 1020 cm^{-1} приписан CH_3 -маятниковым колебаниям молекул DMSO.

В спектре раствора PAN в DMSO интенсивность полосы 1070 cm^{-1} в ~ 1.4 раза больше, а полосы 1030 cm^{-1} — в ~ 1.7 меньше, чем в спектре DMSO. Это показывает, что при растворении PAN часть линейных димеров диссоциируют на отдельные не связанные друг с другом, молекулы DMSO.

Кроме того, в спектре геля появляется дополнительная полоса 1000 cm^{-1} (на рис. 1 показана стрелкой). Известно [10,11], что при образовании водородных связей с водой между молекулами воды DMSO частота валентных колебаний S=O смещается от 1070 до 1005 cm^{-1} . По аналогии полосу 1000 cm^{-1} можно приписать молекулам DMSO, образующим водородные связи с молекулами этиленгликоля.

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

3. Результаты исследования взаимодействия молекул PAN с DMSO и этиленгликолем

Для исследования взаимодействия молекул PAN с DMSO и этиленгликолем выбрана область рамановского спектра 2220–2280 cm^{-1} (рис. 2), в которой располагаются взаимно перекрывающиеся полосы, приписанные валентным колебаниям связей $\text{C}\equiv\text{N}$ [12].

Исследования механизма уширения полос в ИК и рамановских спектрах полимеров [13,14] показали, что они имеют симметричную дисперсионную форму. Проведя разложение, нашли, что в спектре раствора PAN в DMSO в этой области располагаются полосы с частотами максимумов 2229, 2244, 2249 cm^{-1} .

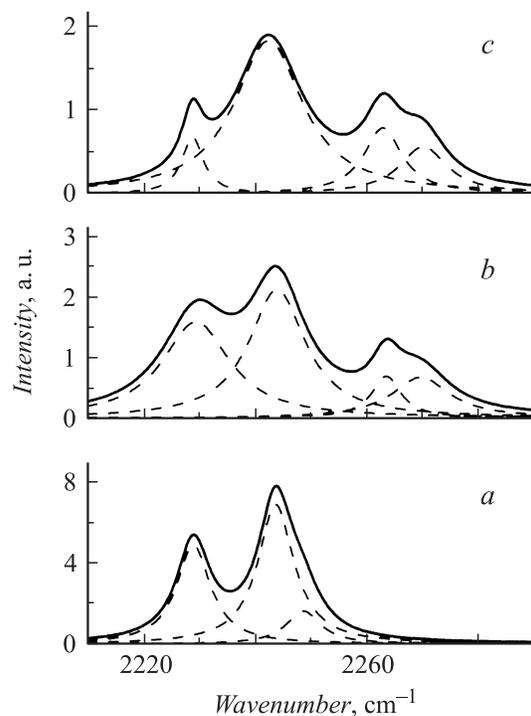


Рис. 2. Полоса валентных колебаний связей $\text{C}\equiv\text{N}$ в рамановских спектрах растворов PAN в DMSO: *a* — до добавления этиленгликоля, *b* — после добавления 20 vol.% этиленгликоля и *c* — геля.

Частота (ν), интенсивность (A) и ширина (Γ) полосы валентных колебаний $C\equiv N$ в исследованных образцах

Образец	A , a.u.	Γ , cm^{-1}	ν , cm^{-1}
Раствор PAN в DMSO	0.35	7.4	2229
	0.53	7.8	2244
	0.12	7.6	2249
Раствор PAN в DMSO + 13% этиленгликоля	0.35	14.7	2229.5
	0.43	12.3	2244
	0.08	6.5	2264
	0.14	12.9	2270
Гель	0.08	4.8	2229
	0.62	15	2242.5
	0.16	8.5	2263
	0.14	10.4	2270

Наиболее интенсивная полоса (2244 cm^{-1}) приписана валентным колебаниям связей $C\equiv N$ в неассоциированных молекулах PAN [12]. При диполь-дипольном взаимодействии связей $C\equiv N$ в соседних молекулах PAN их длина растет, а частота уменьшается. Поэтому полоса 2229 cm^{-1} приписана [15,16] валентным колебаниям связей $C\equiv N$, участвующих в образовании диполь-дипольных димеров из молекул PAN. Существование такой полосы в спектре означает, что в растворе существуют области, в которые растворитель DMSO не способен проникнуть.

Так как относительное смещение частоты мало, в первом приближении можно считать, что молярный коэффициент рассеяния при образовании ассоциатов не изменяется. Тогда, сравнив интегральные интенсивности полос 2229 и 2244 cm^{-1} (см. таблицу), можно заключить, что только 35% группировок $C\equiv N$ взаимодействуют друг с другом.

Поскольку все эксперименты проводились в атмосфере, в раствор проникла вода, молекулы которой образовали водородные связи с группировками $C\equiv N$ молекул PAN. Это привело к появлению полосы 2249 cm^{-1} , которая приписана валентным колебаниям $C\equiv N$, связанным водородной связью $H-O$ с молекулой воды. Концентрация группировок $C\equiv N$, участвующих в образовании таких связей, составляет $\sim 12\%$ от числа всех таких группировок (см. таблицу).

При введении в раствор 20% этиленгликоля часть его молекул устанавливает водородные связи с группировками и с неассоциированным группировками $C\equiv N$. В результате интенсивность полосы 2244 cm^{-1} уменьшается (см. таблицу). Другая часть молекул этиленгликоля разрывает водородные связи группировок $C\equiv N$ с молекулами воды и сама устанавливает с ними водородные связи. В результате образуются гетеродимеры и гетеротримеры: $-R-C\equiv N \dots H-O-(CH_2)_2-OH$ и $R-C\equiv N \dots H-O-(CH_2)_2-O-H \dots N\equiv C-R$. При этом длина связи $C\equiv N$ уменьшается, а частота ее валентных колебаний растет [17]. Это ведет к появлению полос 2263 и 2270 cm^{-1} , приписанных [17] валентным коле-

баниям связей $C\equiv N$ в гетеродимерах и гетеротримерах, и исчезновению полосы 2249 cm^{-1} .

Интересно, что интенсивность полосы 2229 cm^{-1} остается неизменной. Это показывает, что молекулы этиленгликоля, как и DMSO, не проникают в области полимера, где между группировками $C\equiv N$ соседних молекул PAN образовались ассоциаты из прочных диполь-дипольных связей. Однако ширина этой полосы (на половине максимальной интенсивности) увеличивается \sim в 1.5, а 2244 cm^{-1} — в два раза (см. таблицу). Согласно флуктуационной концепции водородной связи [12], ширина полос в рамановском спектре отражает статистическое распределение длин химических связей, взаимодействующих друг с другом. Отсюда следует, что хотя молекулы этиленгликоля не образуют водородных связей с частью группировок $C\equiv N$, но оказывают возмущающее влияние, приводя к появлению статистического разброса их длин.

В спектре геля интенсивность полосы 2229 cm^{-1} уменьшается в 4 раза, а ее ширина — в ~ 3 раза. Это показывает, что при высокой концентрации этиленгликоля под его влиянием часть ассоциатов из группировок $C\equiv N$ между соседними молекулами PAN разрушается. При этом ширина полосы, а значит и статистического распределения длин связей $C\equiv N$, в оставшихся группировках уменьшается. По-видимому, эти связи располагаются в областях полимера, в которые не способны проникнуть молекулы осадителя.

Одновременно интенсивность полос 2244 и 2263 cm^{-1} увеличивается в 1.4 и 2 раза соответственно. Это показывает, что часть группировок $C\equiv N$, принимавших участие в образовании ассоциатов, становится свободными. Другая часть из них вступает в водородную связь с молекулами этиленгликоля, образуя гетеротримеры.

4. 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 ранетгеновского рассеяния [17,18], площадь поперечного сечения молекулы PAN $\sim 0.31\text{ nm}^2$, 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 $\sim 0.39\text{ nm}$ [9,19]. 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.

Продольный размер молекулы этиленгликоля составляет ~ 0.3 nm [20], что почти в 2 раза меньше продольного размера молекулы DMSO. Это обстоятельство способствует диффузии молекул этиленгликоля в пространство между молекулами PAN и образованию водородных связей. Из таблицы видно, что смещение частоты валентных колебаний группировок $C\equiv N$ при образовании водородных связей $H-O$ молекул этиленгликоля больше, чем молекул воды. Это означает, что прочность таких связей с $H-O$ молекул этиленгликоля выше, чем молекул воды, что и является причиной замещения водородных связей с водой на такие же связи с этиленгликолем.

При полном удалении растворителя образуется сетка, в которой этиленгликоль образует гетеротримеры, связывающие молекулы PAN между собой. В результате образуется высоковязкая система — гель.

Список литературы

- [1] Журков С.Н., Левин Б.Я., Савицкий А.В. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. № 1. С. 132–135.
- [2] Савицкий А.В., Горшкова И.А., Демичева В.П., Фролова И.Л., Шмикк Г.Н. // Высокомолекул. соед. Сер. (А). 1984. Т. 26. Вып. 9. С. 1801–1808.
- [3] Savitskii A.V., Gorshrjva I.A., Frolova I.L., Smikk G.N. // Polymer Bulletin. 1984. N 12. P. 195–202.
- [4] Rintoul L., Shurvell H.F. // J. Raman Spectrosc. 1990. Vol. 21. P. 501–508.
- [5] Перельгин С., Краузе А.С., Итиков И.Г. // Журн. прикл. спектр. 1990. Т. 52. № 3. С. 414–419.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Хатмуллина М.Т., Рабчук Д.В., Краузе А.С. // Журн. структ. химии. 2007. Т. 48. № 3. С. 609–612.
- [9] Xu X.-P. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. Vol. 62. P. 1925–1932.
- [10] Перельгин И.С. // Журн. структ. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 270–281.
- [11] Sastry M.I.S., Singh Surjit // J. Raman Spectr. 2005. Vol. 15. N 2. P. 80–85.
- [12] Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. // Mol. Phys. 2003. Vol. 101. N 3. P. 459–468.
- [13] Huang Y.S., Koenig J.L. // Appl. Spectrosc. 1971. Vol. 25. N 6. P. 620–622.
- [14] Веттегерен В.И., Кособукин В.А. // Опт. и спектр. 1971. Т. 31. № 4. С. 589–595.
- [15] Padhye M.R., Karandikar A.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. Vol. 30. P. 667–673.
- [16] Madhuri A. et al. // J. Polymer Sci. Pt B: Polymer Phys. 2005. Vol. 43. P. 2061–2073.
- [17] Губанов А.И., Кособукин В.А. // Механика полимеров. 1975. № 1. С. 33–46.
- [18] Giseld H.O., Salvador O. // Adv. Polymer Sci. 1979. Vol. 32. P. 123–152.
- [19] Hu X.-P., Johnson D.J., Tomka J.G. // J. Text. Inst. 1995. Vol. 86. N 2. P. 322–329.
- [20] Kazerouni M.R., Hedberg L., Hedberk K. // J. Am. Chem. Soc. 1997. Vol. 119. P. 8324–8331.