

02;07;12

Торможение вращательного движения молекул диметилсульфоксида при растворении полиакрилонитрила

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

(Поступило в Редакцию 17 марта 2009 г.)

Методами рамановской и фотолюминесцентной (PL) спектроскопии проведены исследования изменения интенсивности вращательного движения молекул диметилсульфоксида (DMSO) при добавлении в него полиакрилонитрида (PAN). Установлено, что существует „критическая“ концентрация PAN, при которой вращение молекул DMSO затормаживается. Среднее расстояние между молекулами PAN при такой концентрации близко к длине молекул DMSO, и возникающие стерические препятствия затормаживают вращение молекул DMSO.

PACS: 36.20.-r, 33.20.Fb, 32.50.+d

Введение

Известно, что разбавленные растворы полиакрилонитрила PAN, химическая формула мономерного звена — $(-\text{CH}_2-\text{HCCN}-)$ в диметилсульфоксиде DMSO, $(2(\text{CH}_3)\text{SO})$ используются для получения текстильных волокон [1]. В таких растворах молекулы PAN имеют вид статических клубков. По мере увеличения концентрации клубки приближаются, и начинают проникать друг в друга. Существует „критическая“ концентрация C_{cr} , когда возникает устойчивая сетка „зацеплений“ между молекулами, обеспечивающая устойчивость струи и раствора, выходящего из фильеры.

Обычно полагают, что растворитель представляет собой бесструктурную среду, ближний порядок в которой не зависит от концентрации полимера. Это верно, если среднее расстояние между участками молекул полимера существенно больше линейных размеров молекул растворителя или ассоциатов из его молекул. Однако, как показали оценки (см. ниже), при концентрации $C \approx C_{\text{cr}}$ расстояния между участками молекул PAN близки к линейному размеру молекул DMSO. На таких расстояниях молекулы PAN должны препятствовать поворотам осей молекул и перемещению их относительно друг друга, т.е. изменять текучесть раствора. Это обстоятельство стимулировало детальное изучение теплового движения молекул DMSO в растворе, концентрация PAN в котором близка к критической.

В настоящей работе для этой цели использованы методы рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии.

Методика эксперимента

Исследовались растворы PAN с молекулярной массой $6.1 \cdot 10^5$ в DMSO. Критическая концентрация PAN, опре-

деленная по устойчивости струи, выходящей из фильеры, составляла $\approx 6.7 \text{ wt}\%$.

Рамановский спектр возбуждали аргоновым лазером LG-106M4 CT, линия 514.5 nm, мощность в линии — 0.1 W и записывали на дифракционном спектрометре Ramalog-5 в режиме счета фотонов. Использовалась схема рассеяния 90° . Ширина полос, выбранных для анализа строения DMSO, составляла $\approx 15-30 \text{ cm}^{-1}$ и, по крайней мере, в 7 раз превышала спектральную ширину щели (2 cm^{-1}). Поэтому корректировка спектров с целью учета аппаратной функции не проводилась.

Спектры фотолюминесценции регистрировали под углом 45° к направлению луча импульсного лазера LGI-21, линия 3.67 eV которого попадала в область полосы поглощения связей S=O. Длительность импульса $\approx 10^{-8} \text{ s}$, плотность энергии в импульсе $\approx 10^{-4} \text{ J/cm}^2$. Возникающее излучение фокусировали кварцевой линзой на щель зеркального монохроматора SPM-2 и регистрировали с помощью photomultiplier FEU-136, сигнал от которого после усиления направлялся в analog-to-digital convertor—ADC—PK 4225 и записывался на компьютере. Спектральная ширина щели — 0.02 eV и на два порядка меньше ширины полосы 0.2–0.3 eV. Поэтому коррекция на спектральную ширину щели не производилась.

Результаты, полученные с использованием рамановской спектроскопии

Для анализа строения DMSO выбрана область спектра от 1000 до 1100 cm^{-1} , в которой расположены полосы, приписанные валентным колебаниям связи S=O [2–6]. В этой же области наблюдается слабый максимум при $\approx 1014 \text{ cm}^{-1}$, приписанный колебаниям связей C—H в группировке CH_3 .

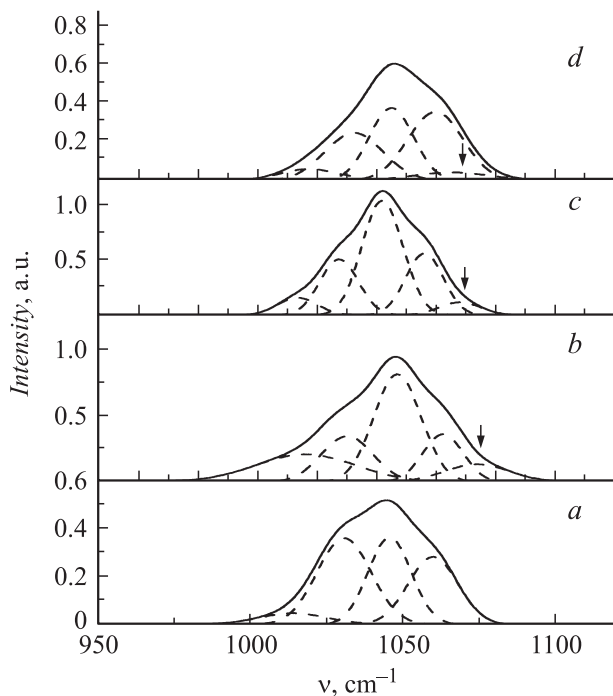


Рис. 1. Рамановские спектры DMSO с различным содержанием PAN, wt%: *a* — 0; *b* — 5; *c* — 6.7; *d* — 8. Стрелкой отмечена полоса 1070 cm^{-1} .

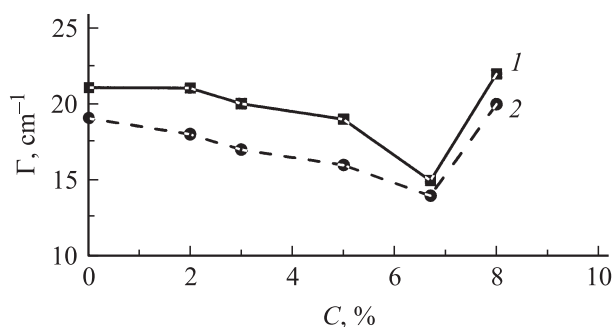


Рис. 2. Концентрационная зависимость ширины полос 1030 cm^{-1} (1) и 1060 cm^{-1} (2) в рамановском спектре раствора PAN в DMSO.

Остановимся вначале на рассмотрении рамановского спектра DMSO (рис. 1). Наблюдаемая в этом спектре полоса состоит из трех перекрывающихся максимумов с частотой $1030, 1044, 1060\text{ cm}^{-1}$. В перечисленных выше работах максимум 1030 cm^{-1} приписан колебаниям связи S=O в линейных димерах, в которых две молекулы расположены друг за другом. Максимумы 1044 и 1060 cm^{-1} приписаны синфазным и антифазным колебаниям S=O связи соответственно в циклических димерах, образованных уложенными параллельно друг другу молекулами DMSO.

Циклические и линейные димеры образуются из-за притяжения между отрицательно заряженными атомами кислорода в группировках S=O одной молекулы и положительно заряженными атомами водорода в группировке CH_3 другой молекулы.

В полученных нами спектрах DMSO отсутствует полоса 1072 cm^{-1} , которая была приписана неассоциированным молекулам [2–6]. Это показывает, что концентрация неассоциированных молекул в DMSO пренебрежимо мала.

Однако при добавлении в DMSO PAN она появляется (рис. 1). Одновременно уменьшается интенсивность полосы 1030 cm^{-1} , приписанной линейным димерам (рис. 2). Такой же результат был получен ранее авторами работы [2]: они установили, что уже при концентрации PAN ≈ 0.01 моля интенсивность полосы 1030 cm^{-1} уменьшается и одновременно появляется полоса 1070 cm^{-1} . Это означает, что при добавлении PAN некоторые из линейных димеров диссоциируют на отдельные молекулы DMSO. Положительно заряженные группировки CH неассоциированных молекул DMSO вступают в связь с отрицательно заряженными группировками C≡N, принадлежащими молекулами PAN.

На рис. 2 показана концентрационная зависимость ширины (на половине максимальной интенсивности) полос 1030 и 1060 cm^{-1} . Видно, что около „критической“ концентрации PAN $\approx 6.7\%$ ширина полос 1030 и 1060 cm^{-1} уменьшается, что приводит к уменьшению ширины суммарной полосы (см. рис. 1). Однако при дальнейшем увеличении концентрации до 8% она вновь растет.

Известно [7,8], что ширина полос в рамановских спектрах обратно пропорциональна среднему времени „оседлой жизни“ молекул в жидкости между поворотом их осей или „перескоками“ из одного положения в другое. Поэтому уменьшение ширины полос 1030 и 1060 cm^{-1} при концентрации PAN, равной 6.7%, вызвано ростом времени „оседлой жизни“ линейных и циклических димеров из молекул DMSO.

Таким образом, помимо частичной диссоциации димеров взаимодействие с молекулами PAN вызывает изменение среднего времени „оседлой жизни“ молекул DMSO.

Результаты, полученные с использованием фотолюминесцентной спектроскопии

В спектре фотолюминесценции (PL) DMSO наблюдается полоса (рис. 3), которая может быть приписана переходу $\pi^* \rightarrow n$ в группе S=O [9]. Она состоит из двух наложенных друг на друга полос с максимумами 2.6 и 3 eV. Принимая во внимание результаты исследования DMSO методом рамановской спектроскопии, эти полосы могут быть приписаны линейным и циклическим димерам. Согласно результатам квантовомеханических расчетов [5], в линейных димерах связь S=O при взаимодействии с CH соседней молекулы растягивается больше, чем в циклических. Поэтому полосу 2.6 eV можно приписать линейным, а 3 eV — циклическим димерам.

На рис. 3 видно, что при добавлении PAN в DMSO в спектре PL появляется полоса в области 3.3 eV, которую, опираясь на результаты исследования таких же раство-

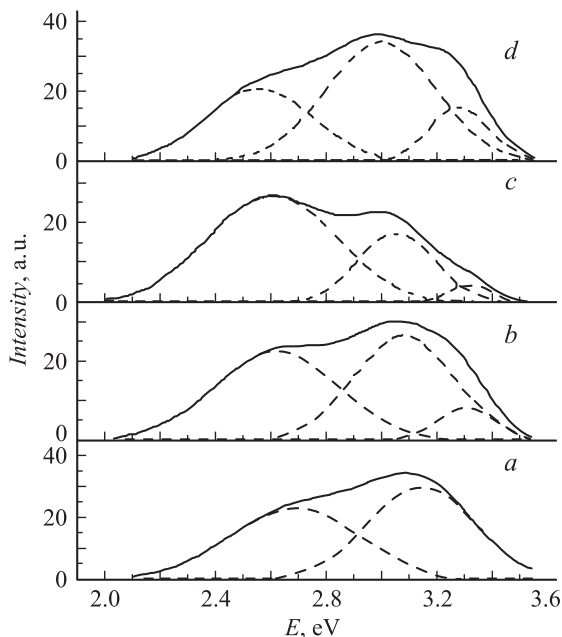


Рис. 3. Спектры PL DMSO с различным содержанием PAN, wt%: *a* — 0; *b* — 5; *c* — 6.7; *d* — 8.

ров при помощи рамановской спектроскопии, можно приписать неассоциированным молекулам DMSO.

Важно, что при критической концентрации PAN в спектре PL в ≈ 2 раза увеличивается интенсивность полосы 2.6 eV. Энергия лазера — 3.67 eV, который использовался для возбуждения PL, попадает в край полосы поглощения DMSO, соответствующей переходу в циклическом димере DMSO. При обратном переходе в спектре PL возникает полоса 3 eV. Энергия от циклического димера передается к линейному, что и приводит к появлению максимума при 2.6 eV. Вероятность такого процесса возрастает, когда время „оседлой жизни“ линейных и циклических димеров увеличивается. Следовательно, увеличение интенсивности этой полосы можно трактовать как дополнительное доказательство увеличения времени „оседлой жизни“ молекул DMSO при „критической“ концентрации PAN.

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

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

Согласно данным рентгеновского рассеяния [10,11], площадь поперечного сечения молекулы PAN $\approx 0.31 \text{ nm}^2$, откуда $d \approx 0.55 \text{ nm}$. При концентрации PAN — 6.7% $L \approx 1.6 \text{ nm}$. Размер молекулы DMSO в направлении оси $\approx 0.54 \text{ nm}$, а поперек — от $\approx 0.39 \text{ nm}$ [5,6]. Учтем, что одна из неассоциированных

молекул DMSO связана с группировкой $\text{C}\equiv\text{N}$ PAN. Тогда на расстоянии $L \approx 1.6 \text{ nm}$ между молекулами PAN может уместиться параллельно их оси ≈ 1 молекула циклических димеров или ≈ 2 линейных.

Эти грубые оценки показывают, что из-за взаимодействия между группировками $\text{C}-\text{H}$ молекул DMSO и $\text{C}\equiv\text{N}$ молекул PAN, а также стерических препятствий димеры могут укладываться только параллельно оси молекул PAN. Такое расположение димеров препятствует их переворотам и перемещению, что вызывает уменьшение ширины полос в рамановском спектре и увеличение интенсивности полосы 2.6 eV в PL спектре. По-видимому, такая укладка обуславливает наибольшее „сцепление“ молекул DMSO и PAN и получение неразрывной струи раствора при получении волокон.

Однако при дальнейшем увеличении концентрации PAN из-за ограниченности объема параллельная укладка димеров из молекул DMSO становится невозможной. Образуются области, в которых параллельная укладка молекул PAN нарушается и они удаляются друг от друга. Димеры в таких областях приобретают возможность изменять направление своих осей и перемещаться в другие места. По этой причине при увеличении концентрации PAN до 8% интенсивность вращательного движения (увеличивается ширина полос в рамановских спектрах и уменьшается интенсивность полосы 2.6 eV в спектрах PL).

Таким образом, в работе обнаружено, что существует „критическая“ концентрация PAN, при которой вращательное движение димеров из молекул DMSO максимально заторможено.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям, Федеральная целевая программа „Национальная технологическая база“ на 2007–2011 гг.

Список литературы

- [1] *Перепелкин К.Е.* Химические волокна: развитие производства, методы получения, свойства, перспективы. СПб.: РИО СПГУТД, 2008. 315 с.
- [2] *Wang Z.-X., Hyang B.-Y., Huang H., Xue R.-J., Chen L.-Q., Wang F.-S.* // J. Raman spectrosc. 1996. Vol. 27. P. 901–906.
- [3] *Wang Z.-X., Hyang B.-Y., Huang H., Xue R.-J., Chen L.-Q., Wang F.-S.* // J. Electrochem. 1996. Vol. 143. P. 1510–1515.
- [4] *Перельгин С., Краузе А.С., Итиков И.Г.* // Журн. прикл. спектр. 1990. Т. 52. № 3. С. 414–419.
- [5] *Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В., Краузе А.С.* // Журн. структ. химии. 2007. Т. 48. № 3. С. 609–612.
- [6] *Rintoul L., Shurvell H.F.* // J. Raman spectrosc. 1990. Vol. 21. P. 501–508.
- [7] *Бахшиев Н.Г.* Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: ЛГУ, 1987. 216 с.
- [8] *Перельгин И.С.* // Журн. структ. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 270–281.
- [9] *Turro N.J.* Molecular Photochemistry. NY: W.A. Benjamin Inc., 1965. 328 p.
- [10] *Hu X.-P., Johnson D.J., Tomka J.G.* // J. Text. Inst. 1995. Vol. 86. N 2. P. 322–329.
- [11] *Hu X.-P.* // J. Appl. Polym. Sci. 1996. Vol. 62. P. 1925–1932.