

УДК 541.64:542.952

Е.А. КАЗОЯН, Э.Р. САРУХАНЫАН, Ш.А. МАРКАРЯН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СОЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ИНИЦИАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

С помощью спектральных методов (ИК, УФ, ЯМР), элементного анализа и рентгенографии изучены физико-химические свойства полиакрилонитрилов, синтезированных в присутствии нитратов алюминия и меди. Установлено, что полученные анионные полимеры в отличие от полимеров, полученных радикальным механизмом, более аморфны и изотактичны.

В предыдущих работах [1,2] нами была исследована полимеризация акрилонитрила в присутствии солей в растворах диметилсульфоксида (ДМСО) и показано, что инициирование полимеризации происходит анионным механизмом за счет нуклеофильного присоединения аниона соли к акрилонитрилу.

В данной работе приведены физико-химические характеристики полиакрилонитрила (ПАН), полученного в присутствии нитратов алюминия и меди. Известно, что ПАН является термостойким и устойчивым полимером и основой для получения наиболее прочных углеродных и графитовых волокон, а также эффективных жаростойких фильтров. Поэтому изучение физико-химических свойств этого полимера и определение молекулярных характеристик ПАН имеют практическое значение. Кроме того, к различающимся особенностям полимеров относят и разветвленность макромолекул и наличие в них циклических фрагментов, способных приводить к некоторой специфичности свойств ПАН в отношении растворимости, поведения в растворах и возможности конформационных превращений макромолекул [3,4].

Экспериментальная часть. Полиакрилонитрил синтезировали в массе мономера и в растворе диметилсульфоксида (ДМСО) при температуре 60°C в присутствии нитратов алюминия и меди ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($C = 3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л)). Обезгаживание системы осуществляли путем трехкратного замораживания и размораживания реакционной смеси и откачки растворенного в ней воздуха до остаточного давления 10^{-4} мм. рт. ст. Полимеры были выделены осаждением из реакционной смеси в спирте (или в воде). Их фильтровали, несколько раз отмывали водой и сушили вначале на воздухе при 60°C, потом в вакууме до постоянной массы. Из этих сухих порошкообразных полимеров сделали разные образцы для исследования физико-химических свойств.

Молекулярную массу полимеров определяли вискозиметрическим методом. Характеристическую вязкость измеряли в капиллярном вискозиметре Уббеллоде при 25°C. Порошкообразный полимер, интенсивно перемешивая магнитной мешалкой и нагревая до 60°C, растворяли в ДМСО. Растворы и растворители перед измерениями термостатировали при 25°C в течение 1 ч. Молекулярную массу рассчитывали по формуле Марка-Куна-Хаувинка: $[\eta] = 2,33 \cdot 10^{-4} M^{0,75}$ [5]. Средняя молекулярная масса полученных полимеров составляла $M \approx 1,08 \cdot 10^6$, что находится в соответствии с литературными данными для анионных полимеров.

Способ определения катионов Al^{3+} и атомов серы в молекулах полученных полимеров приведен в работе [6].

Для анализа ИК-спектров были приготовлены образцы в виде пленок. Для приготовления последних брали определенное количество полимера и, интенсивно их перемешивая и нагревая до 60°C, растворяли в ДМСО (2%-ный раствор). Раствор заливали в чашку Петри, ставили на ровное место и оставляли на несколько дней. Пленку вначале высушивали при 60°C, потом в вакуум-эксихаторе. Сухими пленками снимали ИК-спектры поглощения, которые регистрировали на спектрофотометре FT - IR NEXUS / Nicolet по программе OMNIC 5.1. Была применена также техника полного внутреннего отражения с использованием кристаллов ZnSe: угол падения 45°, диапазон измерения 4000 – 650 cm^{-1} .

Образцы в виде пленок использовали и в методе УФ-спектроскопии. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре «Specord 50 PC».

Для снятия спектров H^1 ЯМР были приготовлены 5%-ные (по массе) растворы ПАН. В качестве растворителя использовали ДМСО и смесь $NaCNS - D_2O$ (50% по массе). Спектры H^1 ЯМР растворов ПАН записывали на спектрометре Mercury-300 BB на частоте 300 МГц.

Были приготовлены образцы и для рентгенографии. Образцы снимались на рентгеновской камере РКСО с излучением CuK_{α} .

Результаты и их обсуждение. В расчетах элементного анализа из количества израсходованного «К-III» следует, что ионы Al^{3+} целиком остались в растворе. Это означает полное отсутствие ионов Al^{3+} в полимере. Экспериментальные данные показывают, что активными инициаторами полимеризации акрилонитрила являются не ионные пары $Al^{3+}; NO_3^-$, а только анионы. Эти данные, в свою очередь, свидетельствуют, что в реакции роста цепи участвуют анионы NO_3^- .

На основании данных элементного анализа показано отсутствие серы в образцах полимеров, т. е. ДМСО не входит в состав полученного полимера.

На рис. 1 представлены ИК-спектры пропускания разных ПАН, синтезированных радикальными и анионными инициаторами. В спектрах отчетливо проявляются полосы поглощения валентных колебаний CH_2 (2939 cm^{-1}), CH (2871 cm^{-1}) и CN (2242 cm^{-1}), а также деформационных колебаний CH_2 (1455 cm^{-1}) и CH (1361–1356 cm^{-1}). Видны в них и полосы, обусловленные оставшимися в полимерных пленках молекулами ДМСО (1045 cm^{-1} для $S=O$ и 951 cm^{-1} для маятниковых колебаний CH_3 групп). Сравнивая ИК-спектры полимерных пленок со спектрами чистого ДМСО, наблюдаем сдвиг полос поглощения $S=O$ и CH_3 групп на ~13 cm^{-1} в сторону более низких частот. Это может быть обусловлено тем, что макромолекулы ПАН в

ДМСО образуют ассоциаты, которые обратимо разрушаются только при 140°C [4]. В спектрах проявляется и характерная полоса кристалличности 764 см^{-1} , соответствующая комбинированным колебаниям групп $\text{C}-\text{CN}$ и CH_2 , которая имеет слабую интенсивность. Присутствие этой полосы может свидетельствовать о наличии в полимере физической сетки с кристаллическими узлами, что соответствует литературным данным [7].

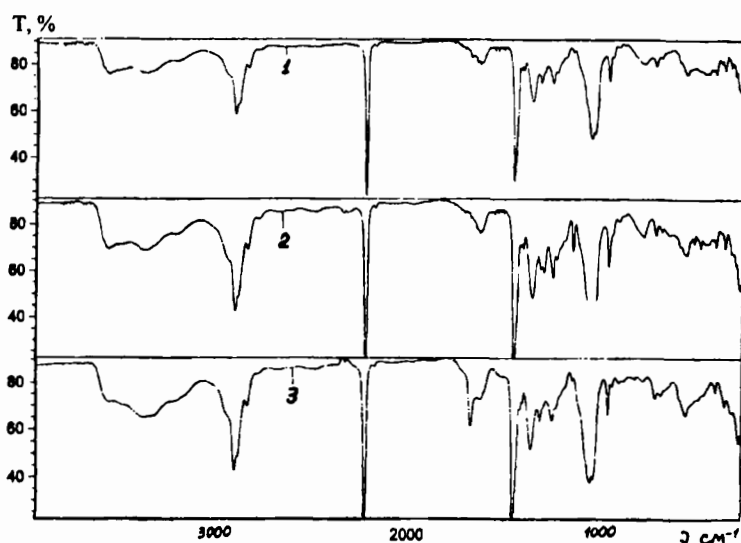


Рис. 1. ИК-спектры пропускания различных образцов ПАН, полученных при радикальной полимеризации (1) и при использовании солей в качестве инициаторов: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3).

УФ-спектральное исследование (рис. 2), в свою очередь, доказало отсутствие циклических фрагментов в полимере, так как поглощение в области $230\text{--}300\text{ нм}$ (что нами не обнаружено) обусловлено циклическими структурами его строения [8,9]. Высказанное предположение о строении полимера подтверждается и тем, что в ИК-спектрах полоса поглощения $-\text{C}\equiv\text{N}$ четко проявляется на частоте 2242 см^{-1} и не регистрируются полосы, соответствующие циклическим структурам [9].

Аморфность полимеров подтверждается рентгенографическими анализами. Методом рентгенографии [10] определяют степень кристалличности образцов ПАН, полученных радикальной и анионной полимеризацией. На рентгенограммах для радикальных и анионных полимеров наблюдаются дифракционные кольца, свидетельствующие о наличии кристаллической фазы. По этим рентгенограммам получены микрофотометрические кривые. Дифракционное кольцо появляется в области радиуса $r=13\text{ мм}$, что соответствует $2\theta=17^{\circ}$, $\theta=8,5^{\circ}$. По микрофотометрическим кривым определяют степень кристалличности исследованных образцов. Для этого выбирается интервал углов $11\text{--}14^{\circ}$, где появляется дифракционный максимум. Очевидно, что кристаллическая фаза пропорциональна интегральной интенсивности под дифракционным пиком, а оставшаяся аморфная часть – дифракционному фону, определяемому в интервале от $9\text{--}16^{\circ}$. Относительная

степень кристалличности определяется по формуле $A = \frac{I_k}{I_a} = 100\%$ [10], где

I_k – интегральная интенсивность кристаллической фазы, I_a – интегральная интенсивность аморфной фазы. Согласно полученным результатам $A_{\text{рад}} = 50\%$, а $A_{\text{ан}} = 41\%$.

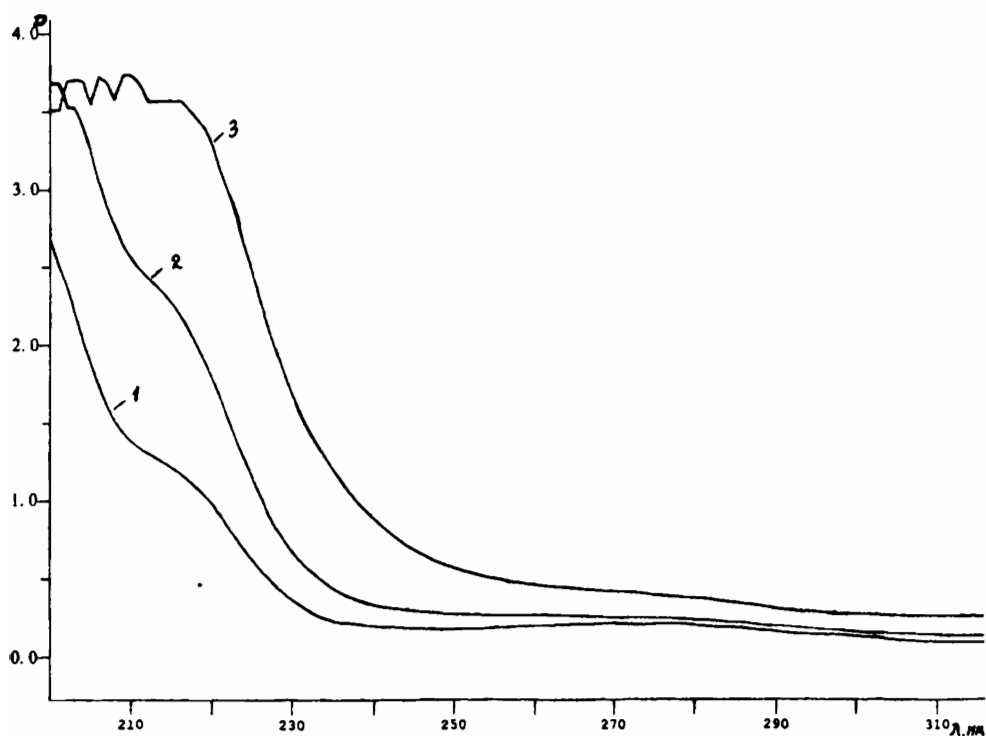


Рис. 2. УФ-спектры различных образцов ПАН, полученных при радикальной полимеризации (1) и при использовании солей в качестве инициаторов: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3).

В качестве иллюстрации на рис. 3 приведен спектр ^1H ЯМР полиакрилонитрила, полученного в анионных системах в растворе $\text{DMSO}-d_6$ при 60°C . При использовании спектров ЯМР дейтерированных полимеров в работе [11] установлено в молекулах полиакрилонитрила существование мезо- и рацемических β -метиленовых протонов. Кроме того, резонансные сигналы метиленовых протонов проявляются в виде двух триплетов: один – за счет синдиотактических метиленовых групп, а другой – изотактических. Тактичность полиакрилонитрила определяется соотношением интенсивностей этих триплетов. Полимеры, которые были получены с радикальными инициаторами, приблизительно на 75%-ов синдиотактичны, а те, что синтезировались по анионному механизму, более изотактичны, но не имеют ярко выраженной стереорегулярности. Спектры ЯМР полученных полимеров также характеризуются двумя мультиплетами: один – за счет метиленовых протонов на $\delta = 2,1$ м.д. и второй – метиновых протонов на $\delta = 3,14$ м.д. Мультиплет метиновых протонов представляет из себя квинтет, а мультиплет метиленовых

протонов проявляется в виде наложения двух триплетов. Следует отметить, что общий вид спектров и тактичность полученных полимеров совпадают с аналогичными данными [11].

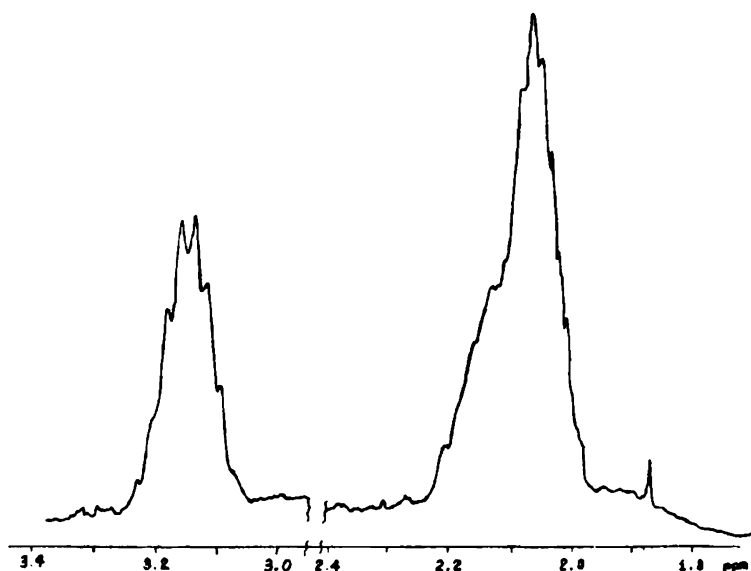


Рис. 3. ЯМР-спектр ПАН, полученный при использовании $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в качестве инициатора в растворе ДМСО.

Авторы выражают признательность А. Мартиросян за оказанную помощь в рентгеноструктурных исследованиях.

Кафедра физической химии

Поступила 04. 04. 2001

ЛИТЕРАТУРА

1. Маркарян Ш.А., Саруханян Э.Р., Казоян Е.А. – ВМС, серия Б, 1995, т. 37, №1, с. 163-165.
2. Маркарян Ш.А., Саруханян Э.Р., Чшмаритян Д.Г., Сеферян Г.М., Казоян Е.А. – Арм. хим. журн., 1992, т.45, №3/4, с.300.
3. Клименко Н.Б., Платонова Н.В., Новоселова А.В., Майбуров С.П., Згонник В.Н. – ВМС, серия А-Б, 1995, т. 37, № 6, с. 969А- 973А.
4. Дубровина Л.В., Бронштейн Л.М., Брагина Т.П., Валецкий П.М. – ВМС, серия А, 1998, т. 40, № 3, с. 472-477.
5. Новоселова А.В., Згонник В.Н., Сазанов Ю.Н., Любимова Г.В., Орлова Г.А., Широков Н.А. – ВМС, серия А, 1992, т. 34, № 3, с. 59.
6. Вайбель С. – Идентификация орг. соединений. М.: Изд-во ИЛ, 1957, с. 39.
7. Похомов П.М., Алексеев В.Г., Ларионова Н.В., Пакшвер Э.А. – ВМС, серия Б, 1997, т. 39, № 4, с. 748 – 750.
8. Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Бондаренко Г.Н., Литманович А.Д., Плате Н.А. – ВМС, серия А, 2000, т. 42, № 6, с. 954-960.
9. Румынская И.Г., Агранова С.А., Новоселова А.В., Романова Е.П., Френкель С.Я. – ВМС, серия Б, 1999, т. 41, № 7, с. 1195-1199.
10. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. – Рентгенография полимеров, Метод. пособие для пром. лаб. Л.: Химия, 1972.
11. Yoshino T., Kenjo H., Kuno K. – J. Polymer Sci. 1967, Part B, v.5, p. 703.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ԵՎ ՊՐՆՁԻ ՆԻՏՐԱՏՆԵՐԻ ՄԱՄՆԱԿՅՈՒԹՅԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱԾ
ՊՈԼԻԱԿՐԻԼԱՆԻՏՐԻԼԻ ՖԻԶԻԿԱԶԻՄԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ամփոփում

Սպեկտրալ մեթոդների (ԻԿ, ՈՒՄ և ՄՄՌ), էլեմենտար անալիզի և ռենտգենոգրաֆիայի օգնությամբ ուսումնասիրվել են ալյումինի և պղնձի նիտրատների առկայությամբ սինթեզված պոլիակրիլանիտրիլի հատկությունները: Հաստատված է, որ ստացված անիոնային պոլիմերները, ի տարբերություն այն պոլիմերների, որ ստացվել են ռադիկալային մեխանիզմով, ավելի ամուրֆ և իզոտակտիկ են:

E.H. GHAZOYAN, E.R. SARUKHANYAN, SH.A. MARKARIAN

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE POLYACRYLONITRILE
SYNTHESISED WITH THE USE OF SALTS AS INITIATORS OF
POLYMERIZATION

Summary

The physicochemical properties of polyacrylonitriles, synthesised in the presence of the nitrates of aluminium and copper with the use of spectral methods (IR, UV, NMR), element analysis and X-ray photography have been investigated. It was shown that these polymers are more amorphous and more isotactic than the polymers prepared by the radical mechanisms.