

УДК 541.64:543.422.4

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГЕЛЕЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 1997 г. П. М. Пахомов\*, В. Г. Алексеев\*, Н. В. Ларионова\*, Э. А. Пакшвер\*\*

\* Тверской государственный университет  
170002 Тверь, Садовый пер., 35

\*\* Научно-исследовательский институт синтетического волокна  
170032 Тверь, Московское шоссе

Поступила в редакцию 08.08.96 г.  
Принята в печать 27.11.96 г.

Измерены ИК-спектры ПАН в блоке, растворе и гель-состоянии. Установлено, что переход системы ПАН-ДМАА в гель-состояние при осаждении водой обусловлен "физическим сшиванием". Доказательством кристаллической природы узлов сетки геля является наличие ИК-полосы поглощения при  $780 \text{ см}^{-1}$ , характерной для кристаллической фазы ПАН.

В последние несколько лет в области гель-технологии наметился сдвиг научного интереса от ПЭ и ПП к таким полярным гибкоцепочным полимерам, как ПАН [1] и ПВС [2]. На этих полимерах уже удалось достичь хороших механических показателей [3]. Кроме того, ПАН и ПВС по сравнению с ПЭ имеют повышенную термостойкость, устойчивость к ползучести и лучшие адгезионные свойства. Особый интерес среди гибкоцепочных полимеров представляет ПАН, так как он является основой для получения наиболее прочных углеродных и графитовых волокон, а также эффективных жаростойких фильтров [4].

Изучение природы и строения геля ПАН позволит управлять конечными свойствами готовых материалов (волокон, пленок), получаемых по методу гель-технологии [5]. Совсем недавно нами для изучения тонкого молекулярного строения гелей использован метод ИК-спектроскопии [6], с помощью которого были получены интересные данные о природе и внутреннем строении узлов гель-сетки ПЭ.

В настоящей работе анализируется возможность использования метода ИК-спектроскопии для изучения природы и молекулярного строения гелей ПАН.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали ПАН с  $\bar{M}_n = 6.5 \times 10^5$ . В качестве растворителей ПАН применяли ДМАА, ДМФА, ДМСО и пропиленкарбонат.

Растворы ПАН готовили в небольшой круглодонной колбе, снабженной спиральной мешалкой и помещенной в терmostат с силиконовым маслом. В колбу засыпали предварительно просеян-

ный полимер и заливали охлажденный растворитель. Суспензию порошка ПАН в растворителе при интенсивном перемешивании медленно нагревали от 20 до  $140^\circ\text{C}$ . Путем охлаждения раствора гели получали только для системы ПАН-пропиленкарбонат. С остальными растворителями (ДМАА, ДМФА, ДМСО) гели получали методом осаждения. Осадителем служила вода. ИК-спектры ПАН в блоке, растворе и гель-состоянии записывали на спектрофотометре "Specord IR-75" с использованием германиевых кювет. Аналитической полосой в ИК-спектре поглощения ПАН являлась полоса  $780 \text{ см}^{-1}$ , которая характеризует степень кристалличности полимера [7].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ИК-спектры пропускания ПАН (образец в виде таблетки с бромидом калия (спектр 1), германиевой пластины толщиной 1 мм (спектр 2) и капиллярного слоя воды между двумя германиевыми пластинами (спектр 3)). В спектре ПАН отчетливо проявляется полоса кристалличности  $780 \text{ см}^{-1}$ . В отличие от ПЭ, где имеется интенсивная полоса кристалличности, характеризующаяся маятниковыми колебаниями групп  $\text{CH}_2$  (дублет  $720/731 \text{ см}^{-1}$ ) [6], в ПАН полоса кристалличности, соответствующая комбинированным колебаниям групп  $\text{C}-\text{CN}$  и  $\text{CH}_2$  [8], имеет слабую интенсивность. Одна из причин этого — меньшая склонность ПАН к кристаллизации. Используемый нами осадитель (вода) из-за сильного поглощения на частотах ниже  $800 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, спектр 3) может существенно мешать анализу полосы кристалличности. В то же время выбор германиевых кювет для изучения гелей и растворов ПАН вполне допустим (рис. 1, спектр 2).

Рассмотрение ИК-спектров пропускания выбранных нами растворителей в области 600–1000 см<sup>-1</sup> показывает, что наиболее подходящим из них является ДМАА (рис. 2, спектр 1). Для наших целей могут быть использованы также ДМФА и ДМСО, поскольку в области полосы 780 см<sup>-1</sup> эти растворители не имеют полос поглощения (рис. 2, спектры 2 и 3). Пропиленкарбонат из-за присутствия в ИК-спектре полосы поглощения на частоте 750 см<sup>-1</sup> (рис. 2, спектр 4), которая расположена рядом с полосой кристалличности ПАН, не пригоден для спектроскопических исследований структуры гелей ПАН.

В отличие от геля ПЭ, который образуется при охлаждении раствора [6], гель ПАН можно получить таким образом только из раствора в пропиленкарбонате. В случае других растворителей (ДМАА, ДМФА, ДМСО) гель ПАН легко получается методом осаждения. Одним из осадителей является вода, что и было использовано в настоящей работе.

Еще одна отличительная особенность гелей ПАН – это их более высокая упругость по сравнению с гелями ПЭ, вследствие чего из таких гелей сложно получить тонкие пленки, необходимые для записи ИК-спектра. Причина жесткости гелей ПАН, очевидно, заключается в более высоком уровне межмолекулярных взаимодействий в данном полимере по сравнению с ПЭ.

На рис. 3 (спектр 3) представлен ИК-спектр пропускания геля ПАН, полученного из 10%-ного раствора в ДМАА путем осаждения водой. В ИК-спектре на фоне полосы 740 см<sup>-1</sup>, принадлежащей ДМАА, отчетливо проявляются в виде плеча две полосы на частотах 780 и 810 см<sup>-1</sup>. Поскольку мы имеем дело с трехкомпонентной системой (ПАН–ДМА–вода), эти полосы поглощения могут быть связаны с наличием ДМАА, воды или их ассоциатов, а не с кристаллической фазой ПАН. Изучение ИК-спектров ДМАА и системы ДМАА–вода (рис. 3, спектры 1 и 2) показало, однако, что полоса при 780 см<sup>-1</sup> связана исключительно с ПАН. В то же время полоса поглощения 810 см<sup>-1</sup>, по-видимому, связана с образованием ассоциатов в системе ДМАА–вода. С увеличением концентрации раствора интенсивность полосы поглощения 780 см<sup>-1</sup> возрасла. Интересно отметить также, что полоса поглощения при 730 см<sup>-1</sup>, характеризующая ДМАА, сдвигается в геле ПАН на ~10 см<sup>-1</sup> в сторону более высоких частот. Это также может быть обусловлено изменением межмолекулярного взаимодействия в ДМАА при переходе от чистого растворителя к гелю.

При подсушивании геля ПАН полоса кристалличности 780 см<sup>-1</sup> проявляется все более отчетливо (рис. 3, спектр 4). Это является убедительным доказательством того, что данная полоса характеризует кристаллическую фазу в геле ПАН. При-

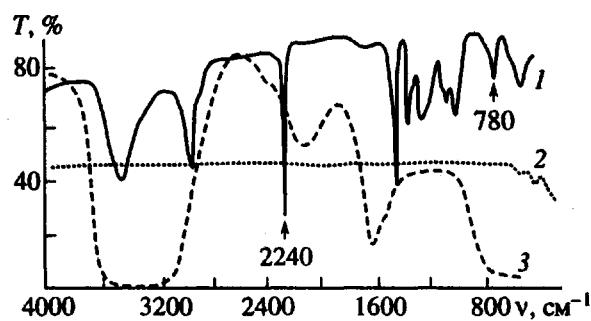


Рис. 1. ИК-спектры пропускания ПАН (1), германия (2) и воды (3).

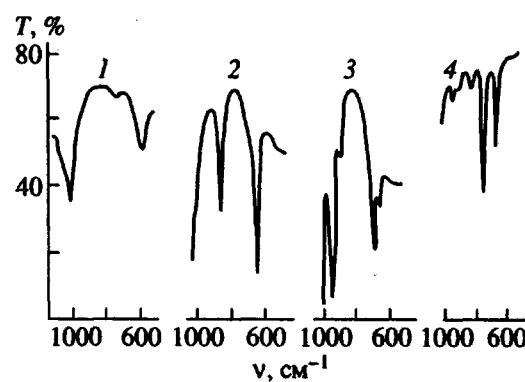


Рис. 2. ИК-спектры пропускания ДМАА (1), ДМФА (2), ДМСО (3) и пропиленкарбоната (4).

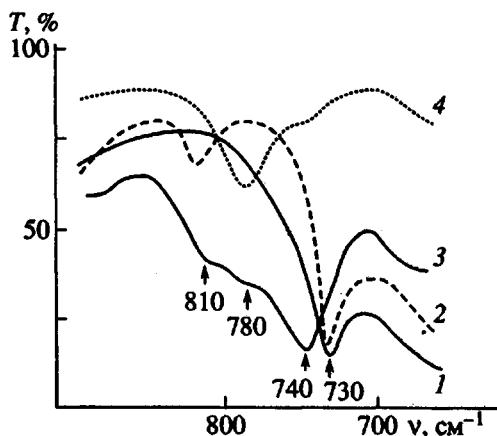


Рис. 3. ИК-спектры пропускания ДМАА (1), ДМАА–вода (2), гель ПАН–ДМАА–вода (3) и высущенный гель ПАН–ДМАА–вода (4).

существие в ИК-спектре геля ПАН полосы поглощения, соответствующей кристаллической фазе полимера, может свидетельствовать о наличии в нем физической сетки с кристаллическими узлами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beckman J., Zenke D. // Coll. Polym. Sci. 1995. V. 271. № 5. P. 436.
2. Govaert L.E., Peijs T. // Polymer. 1995. V. 36. № 18. P. 3589.
3. Kwon Y.D., Kavesh S., Prevorsek D.C. Pat. 4440771 USA. 1984.
4. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974.
5. Пахомов П.М. Высокопрочные полимерные волокна. Тверь: Изд-во Тверского гос. ун-та, 1993.
6. Пахомов П.М., Ларионова Н.В., Алексеев В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 5. С. 892.
7. Witenhafer D.E., Koenig J.L. // J. Macromol. Sci. B. 1968. V. 2. № 1. P. 147.
8. Yamadera R., Tadokoro H., Marahashi S. // J. Chem. Phys. 1964. V. 19. P. 1233.

## IR Spectroscopic Study of Polyacrylonitrile Gels

P. M. Pakhomov\*, V. G. Alekseev\*, N. V. Larionova\*, and E. A. Pakshver\*\*

\* Tver' State University, Sadovy per. 35, Tver', 170002 Russia

\*\* Research Institute of Synthetic Fibers, Moskovskoe sh., Tver', 170032 Russia

**Abstract**—The IR spectra of PAN in bulk, solution, and gel state were recorded. It was found that upon precipitation the PAN-DMAA system transforms into the gel state due to “physical cross-linking”. The crystal nature of the junctions of the gel network is evidenced by the presence of the IR absorption band at  $780\text{ cm}^{-1}$ , which is characteristic of the crystalline phase of PAN.