УДК 593.194

ВЛИЯНИЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА НА РЕАКЦИЮ ЦИКЛИЗАЦИИ В ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЕ

Мастерихина Анастасия Сергеевна

студент

Научный руководитель: **Козлов Владимир Валентинович**

д.т.н., профессор

НИТУ «МИСиС»

Аннотация: В данной работе проведено исследование влияние диметилформамида на процесс циклизации в полиакрилонитриле при нагреве в инертной атмосфере азота. Установлено, что добавление растворителя ускоряет реакции в полимере и способствует образованию термостабильного соединения.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, диметилформамид, циклизация, углерод, нанотехнологии.

INFLUENCE OF DIMETHYLFORMAMIDE ON THE POLYACRYLONITRILE CYCLIZATION

Masterikhina Anastasia Sergeevna

Scientific supervisor: **Kozlov Vladimir Valentinovich**

Abstract: In this work, the effect of dimethylformamide on the polyacrylonitrile cyclization in an inert nitrogen atmosphere was studied. It was found that the addition of the solvent accelerates the reactions in the polymer and promotes the formation of a thermostable compound.

Key words: polyacrylonitrile, dimethylformamide, cyclization, carbon, nanotechnology.

Полиакрилонитрил (ПАН) является источником для синтеза углеродных наноматериалов, применяемых в электронике. ПАН используется для получения графена, углеродных нанотрубок, фуллеренов и металл-углеродных нанокомпозитов (нанокомпозит Ag/ПАН) [1]. На основе ПАН изготавливаются сенсоры для детектирования оксида азота NO₂ в атмосфере [2]. Стоит отметить роль полиакрилонитрила как органического

полупроводника, используемого в различных областях электроники [3]. Исследованию влияния растворителя диметилформамида (ДМФА) на модификацию структуры ПАН при нагреве посвящен ряд научных работ [4-8]. Важность изучения этого вопроса объясняется тем, что растворение – одна из важных стадий получения наноматериалов методом «снизу – вверх» (англ. «bottom-up»), который в настоящее время является одним из перспективных, так как использует свойство самоорганизации частиц [9, с. 8].

1. Методическая часть

В работе использовали сополимер акрилонитрила (С=93 мас.%), метилакрилата (С=5,7 мас.%) и 2-акриламид-2-метилпропансульфоната натрия (С=1,3 мас.%) с ММ = 80000 а.е.м. (ПАН), полученные в ОАО «Полимер» (г. Новополоцк, Витебская обл.), и ДМФА «Х. Ч.» (ГОСТ 20289-74), полученный в ООО «ТК СПЕКТР-ХИМ». Пленка ПАН-ДМФА была получена приготовлением раствора ПАН в ДМФА (С = 0,2 масс%, Т = 60 °С, t = 8 ч, воздух) и дальнейшей сушкой раствора/пленки в термошкафу (Т = 60 °С, t = 18 ч, воздух). Кинетические и термохимические зависимости были исследованы методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в интервале температур 40 ÷ 350 °С на установках Discovery TG TM (TA Instruments, США) и Q20 (TA Instruments, США) соответственно, со скоростью нагрева 10 °С/мин при потоке N₂, равном 50 мл/мин. Масса образцов составляла от 2 до 4 мг.

2. Результаты работы

При проведении ТГА были получены зависимости изменения массы образцов ПАН и ПАН-ДМФА от температуры нагрева и построены кривые производных массы по температуре для двух образцов (рис. 1). Пик первой производной массы по температуре dm/dT , также известный как точка перегиба, указывает точку наибольшей скорости убыли массы.

В интервале 80 ÷ 200 °С для ПАН температурный пик на кривой производной отсутствует. Для ПАН-ДМФА на кривой производной присутствует пик при 156 °С. Данный температурный пик связан с испарением растворителя ДМФА ($T_{\text{кипения}}(\text{ДМФА}) = 153^\circ\text{C}$) и удалением его из пленки.

В интервале температур 200 ÷ 350 °С температурные пики производных присутствуют как для ПАН, так и для пленки ПАН-ДМФА при 287 и 299 °С соответственно. Данные температурные пики связаны с полимеризацией нитрильных групп, то есть с процессом циклизации. Когда ПАН подвергается

нагреву в инертной среде (в нашем случае, атмосфере азота), осуществляется последовательное взаимодействие $C\equiv N$ -групп между собой с образованием циклической структуры (рис. 2). Температура начала убыли массы при циклизации для ПАН-ДМФА возрастает до $280,3^\circ\text{C}$ по сравнению с образцом ПАН ($271,6^\circ\text{C}$).

При оценке убыли массы (Δm) при нагреве для ПАН и пленки ПАН-ДМФА после удаления из нее растворителя, т. е. в интервале $244 \div 350^\circ\text{C}$, заметили, что Δm для ПАН и ПАН-ДМФА составили 14,7 и 9,3%, соответственно, следовательно, убыль массы полимера ПАН-ДМФА в 1,6 раз меньше. Можно сделать вывод, что после удаления ДМФА образовалась термостабильная структура.

**Рис. 1. Зависимости $m=f(T)$ и dm/dT
для образцов ПАН и ПАН-ДМФА ($C=0,2$ масс%)**

Рис. 2. Структура ПАН после циклизации

Было высказано предположение, что образование термостабильной структуры связано с циклизацией, протекающей параллельно удалению растворителя [4, с. 39]. Данное предположение подтверждается при анализе кривых зависимостей теплового потока от температуры, полученных методом ДСК (рис. 3). Известно, что удаление растворителя – процесс эндотермический, при котором поглощается теплота фазового перехода. Однако эндотермический пик на кривой ДСК в диапазоне $100 \div 200$ °С для ПАН-ДМФА отсутствует. По-видимому, эндотермический эффект испарения ДМФА был скомпенсирован экзотермическим эффектом реакции циклизации.

Эффект ускорения протекания реакции циклизации в присутствии ДМФА объясняется тем, что в молекулах ПАН присутствуют полярные нитрильные группы. При добавлении полярного растворителя ДМФА в системе ПАН-ДМФА межмолекулярные диполь-дипольные взаимодействия между молекулами полимера заменяются взаимодействиями нитрильных групп с диполями растворителя [5, с. 182]. Растворитель выполняет роль «пластифицирующего» соединения, обеспечивая повышенную подвижность молекул полимера [8, с. 208]. Вследствие чего для протекания реакции циклизации необходима меньшая энергия.

**Рис. 3 Зависимости $Q=f(T)$
для образцов ПАН и ПАН-ДМФА ($C=0,2$ масс%)**

Реакция циклизации экзотермическая, так как образование сопряженных цепочек сопровождается выделением тепла, что отражено в виде экзотермических пиков на кривых ДСК как для порошка ПАН, так и для пленки ПАН-ДМФА. Температуры пика процесса циклизации для ПАН и ПАН-ДМФА равны и составляют приблизительно 295 °С. Тепловые эффекты реакции составили для ПАН и для ПАН-ДМФА составили соответственно -439,5 и -289 Дж/г. Температура начала процесса циклизации для образца ПАН, соответствующая температуре начала подъема кривой, оказалась равной 200 °С, а для ПАН-ДМФА – 236 °С.

Сдвиг температуры начала и меньший экзотермический эффект связан с образованием структуры «ядро-оболочка»: растворитель ДМФА, ускоряя реакцию циклизации, испаряется из поверхностного слоя пленки ПАН-ДМФА. Образуется внешняя пористая оболочка термостабильного ПАН, которая понижает теплопроводность образца [10]. Так как часть образца ПАН-ДМФА уже подверглась циклизации на начальном этапе и является термостабильной, в циклизации в интервале температур выше 200°С участвует лишь часть образца ПАН-ДМФА, так называемое «ядро».

Таким образом, в работе проведено исследование влияние диметилформамида на процесс циклизации в полиакрилонитриле при нагреве в инертной атмосфере азота с помощью методов ТГА и ДСК, и установлено, что:

1. ДМФА ускорил превращения в ПАН, снизив температуру циклизации, в результате чего образовалась термостабильная структура ПАН, снижающая Δm полимера при нагреве до 350°С в 1,6 раза.

2. Тепловые эффекты реакции составили -439,5 и -289 Дж/г для ПАН и ПАН-ДМФА соответственно. Температуры начала процесса циклизации для ПАН и ПАН-ДМФА составили 200 и 236 °С, соответственно. Сдвиг температуры начала циклизации и меньший экзотермический эффект связаны с образованием структуры «ядро-оболочка».

Список литературы

1. Нгуен Х.В. Разработка основ технологии синтеза нанокompозита Ag/полиакрилонитрил при ИК-нагреве: дис. ... канд. техн. наук: 05.27.06: защищена 29.10.2015: утв. 29.10.2015 / Нгуен Хонг Виет. – М., 2015. – 129 с. – Библиогр.: с. 6 – 7.

2. Стасенко М.Р., Семенистая Т.В. Разработка полупроводникового сенсора для мониторинга газовых сред на основе медьсодержащего полиакрилонитрила. / М.Р. Стасенко, Т.В. Семенистая // Известия ЮФУ. Технические науки – 2013. – № 9. – с. 240 – 245.

3. Семенистая Т.В., Петров В.В. Металлосодержащий полиакрилонитрил: состав, структура, свойства: монография. – Таганрог: Изд-во ЮФУ, 2015. – 169 с. – Библиогр.: с. 6 – 8.

4. Anna, Biedunkiewicz & Figiel, Pawel & Krawczyk, Marta. (2011). Pyrolysis and Oxidation of PAN in Dry Air. Thermoanalytical Methods.// Materials Science. – 2011. – №17 – p. 38-42. DOI: 10.5755/j01.ms.17.1.246.

5. Avilés, M.A., Ginés, J.M., del Rio, J.C. et al. Thermal Analysis of Acrylonitrile Polymerization and Cyclization in the Presence of N,N-Dimethylformamide.// Journal of Thermal Analysis and Calorimetry – 2002. – №67. – p. 177–188. DOI: 10.1023/A:1013706501882

6. Беркович А.К. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения пан и углеродных волокон. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы» / А.К. Беркович, В.Г. Сергеев, В.А. Медведев, А.П. Малахо и др. – М.: МГУ, 2010.

7. Сидорина А. И. Исследование процессов получения и термохимических превращений полиакрилонитрильных нановолокон: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. – М, 2014.

8. Писаренко А. Г., Поспелова К. А., Яковлев А. Г. Курс коллоидной химии. – 2 изд. – М: 1964. – 248 с.

9. Терехов С.В. Нанотехнологии / С.В. Терехов, В.Н. Варюхин, В.М. Юрченко. – Донецк: ДонНУ, 2018. – 261 с.

10. Su C., Gao A.J., Luo S., Xu L.H. The effect of heat treatment on the electrical conductivity of highly conducting graphene films. / Carbon – 2013. – Vol. 51. – p. 436. DOI: 10.1016/j.carbon.2012.08.034

© А.С. Мастерихина, 2021