

О ВЛИЯНИИ ПАРАМЕТРА ГИБКОСТИ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТИЛВИНИЛПИРИДИНА

О.И. Романко
Е.А. Елисеева

olrom49@yandex.ru
el.yakusheva@yandex.ru

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

Аннотация

Термическим анализом исследовано влияние температуры (20...300 °С) на поведение сополимеров акрилонитрила и метилвинилпиридина, установлены температурные интервалы проявления их сегментальной подвижности и определены температуры стеклования сополимеров. На основании данных дифференциального термического анализа рассчитаны значения энергии активации процессов стеклования для сополимеров указанного ряда, определена зависимость температуры стеклования от состава сополимеров. Методом инкрементов вычислены параметры гибкости сополимеров акрилонитрила и 2-метил-5-винилпиридина и проанализировано влияние параметров гибкости на проявление релаксационных процессов. Полученные данные могут быть использованы для уточнения технологических параметров при создании хемосорбционных фильтр-материалов из сополимеров указанного ряда

Ключевые слова

Хемосорбция, полимеры, температура стеклования, термический анализ, энергия активации, гибкость полимеров, акрилонитрил, метилвинилпиридин

Поступила 21.06.2018

Принята 23.01.2019

© Автор(ы), 2020

Введение. Актуальная проблема современности — защита среды обитания от токсичных отходов, результатом решения которой может быть разработка малоотходных технологических процессов для получения и использования в конструкциях высокоэффективных материалов для улавливания вредных веществ, например, волокнистыми ионообменными фильтрами [1]. Эти материалы содержат в структуре активные (ионогенные) группы (от греч. *geneticos* — рождать) — высокомолекулярные полиэлектролиты, способные обменивать подвижные ионы при контакте с растворами электролитов. Цепи такого полимера сплетены в плотный клубок, структура которого имеет неупорядоченную основу, напоминая по своей природе губку с более или менее равномерно расположенными отверстиями. Вследствие высоких эксплуатационных свойств (высокая

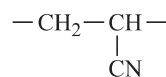
сорбционная емкость, стойкость к окружающей среде и т. п.) ионообменные материалы в широком ассортименте нашли широкое применение во многих областях науки и промышленности. Они необходимы при очистке вентиляционных отходящих газовых выбросов промышленности от растворимых компонентов [2], аэрозолей кислот и солей тяжелых металлов [3], для очистки сточных и денатурированных вод от ионов хрома, меди и других тяжелых металлов [4]. Степень очистки воды от большинства элементов составляет 97...99 %.

Наиболее отработана в промышленном масштабе технология получения волокнистых ионообменных материалов на основе полиакрилонитрила (материалов «ВИОН»), имеющих широкую сырьевую базу (продукция и отходы действующих производств и переработки волокна «нитрон») [5]. Для придания гибкости волокнам акрилонитрила (АН) [1] обычно в состав сополимера вводят основные компоненты, причем число основных мономерных звеньев в сополимере должно быть достаточно большим для повышения ионообменной емкости. Активные группы для обмена ионами имеет, например, 2-метил-5-винилпиридин (МВП) [6], сополимеры которого с АН используются как основные аниониты.

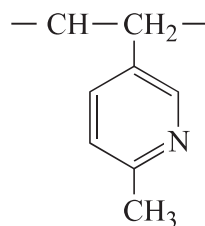
Цель работы — расчет параметров гибкости указанных сополимеров при исследовании методом термического анализа молекулярной и сегментальной подвижности сополимеров в целях выяснения влияния величины сегмента на структурные преобразования в процессе сложной технологической схемы получения фильтр-материалов.

Материалы и методы. Сополимеры АН и МВП в различном соотношении получены во Всероссийском научно-исследовательском институте полимерных волокон (ВНИИПВ) по методике, изложенной в работе [7], где методом потенциометрического титрования и элементного анализа определен элементный состав сополимеров. Структурные формулы мономерных звеньев сополимеров приведены ниже:

Акрилонитрил



2-метил-5-винилпиридин



Термические исследования проведены на дериватографе Q-1500 (фирма MOM) и приборе ДТА 500S (фирма Heraeus). Навески волокон составляли 200 и 25 мг соответственно, скорости нагрева варьировались в пределах 2...20 °С/мин. Исследования выполнены в воздушной и инертной атмосферах.

Результаты исследований и их обсуждение. Проявление молекулярной подвижности в сложной системе со структурными элементами различной природы ПАН и его сополимера с МВП исследовали методами термического анализа — дифференциальным термическим (ДТА) и термогравиметрическим (ТГА). Наличие в макромолекуле сополимера статистически распределенных звеньев разной природы АН и МВП может вносить характерные особенности в зависимости от параметра гибкости макромолекул, расчет которых по методу инкрементов [8] приведен далее.

На ДТА-кривых сополимеров АН и МВП различного состава определены четкие характерные ступенчатые перегибы в диапазоне значений температуры 60...120 °С. Отмечено, что эти сополимеры очень чувствительны к наличию воды в образцах, поскольку содержат гетероциклы с атомом азота в макромолекулярной цепи, способного образовывать водородные связи. Согласовав первоначальные результаты ДТА-кривых с данными ТГА, уточнив динамику выделения влаги, применили методику предварительной сушки образцов в ячейках приборов, для чего систему охлаждали до комнатной температуры и повторно проводили исследование.

При изменении скорости нагрева в процессе исследований наблюдались сдвиг температуры перегибов ДТА-кривых и расширение температурного интервала в область более высоких значений температуры. Это характерно для проявления перехода полимеров из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Экстраполяцией полученных значений температуры стеклования сополимера (T_g) при различных значениях скорости нагрева к «нулевой» скорости определены значения температуры стеклования сополимеров АН и МВП для равновесного состояния, которые приведены в таблице.

Значения параметров гибкости S , температуры стеклования T_g и энергии активации E_a процесса стеклования сополимеров АН и МВП

Полимер	S , нм	T_g , °С	E_a , кДж/моль
АН (100 %)	11	65	75–80
АН : МВП (95 : 5)	10	65	80–90
АН : МВП (85 : 15)	9	60	75–80
АН : МВП (70 : 30)	6	55	80–95
АН : МВП (60 : 40)	5	48	85–90
МВП (100 %)	9	90	110–120

Расчет значения параметра гибкости цепи S (число повторяющихся звеньев в сегменте макромолекулы) сополимеров АН и МВП выполнен методом инкрементов [9] по уравнению

$$S = \frac{\sum_i \Delta E_i^s}{\sum_i \Delta E_i^*}, \quad (1)$$

где $\sum_i \Delta E_i^s$ — сумма эффективной энергии когезии сегментов; $\sum_i \Delta E_i^*$ — сумма эффективных мольных энергий когезии. Проведем расчет:

$$\sum_i \Delta E_i^s (\text{АН}) = 2\Delta E_{C-}^s + \Delta E_{Cl}^s + 3\Delta E_H^s + \Delta E_{Ni}^s, \quad 221,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\sum_i \Delta E_i^* (\text{АН}) = 3\Delta E_C^* + 3\Delta E_H^* + \Delta E_N^* + \Delta E_d^*, \quad 19,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\sum_i \Delta E_i^s (\text{АН : МВП} = 95 : 5) =$$

$$= 0,95 \left(2\Delta E_{C-}^s + \Delta E_{Cl}^s + 3\Delta E_H^s + \Delta E_{Ni}^s \right) +$$

$$+ 0,05 \left(2\Delta E_{C-}^s + 5\Delta E_{Cl}^s + 9\Delta E_H^s + \Delta E_N^s + \Delta E_{Ar}^s + \Delta E_d^s \right), \quad 209,1 \text{ кДж/моль};$$

$$\sum_i \Delta E_i^* (\text{АН : МВП} = 95 : 5) =$$

$$= 0,95 \left(3\Delta E_C^* + 4\Delta E_H^* + \Delta E_N^* + \Delta E_d^* \right) +$$

$$+ 0,05 \left(8\Delta E_C^* + 9\Delta E_H^* + \Delta E_N^* + \Delta E_{Ar}^* + \Delta E_d^* \right), \quad 20,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\sum_i \Delta E_i^s (\text{АН : МВП} = 85 : 15) =$$

$$= 0,85 \left(2\Delta E_{C-}^s + \Delta E_{Cl}^s + 3\Delta E_H^s + \Delta E_{Ni}^s \right) +$$

$$+ 0,15 \left(2\Delta E_{C-}^s + 5\Delta E_{Cl}^s + 9\Delta E_H^s + \Delta E_N^s + \Delta E_{Ar}^s + \Delta E_d^s \right), \quad 188,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\sum_i \Delta E_i^* (\text{АН : МВП} = 85 : 15) =$$

$$= 0,85 \left(3\Delta E_C^* + 4\Delta E_H^* + \Delta E_N^* + \Delta E_d^* \right) +$$

$$+ 0,15 \left(8\Delta E_C^* + 9\Delta E_H^* + \Delta E_N^* + \Delta E_{Ar}^* + \Delta E_d^* \right), \quad 21,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\sum_i \Delta E_i^s (\text{АН : МВП} = 70 : 30) =$$

$$\begin{aligned}
 &= 0,70 \left(2\Delta E_{C-}^s + \Delta E_{Cl}^s + 3\Delta E_H^s + \Delta E_{Ni}^s \right) + \\
 &+ 0,30 \left(2\Delta E_{C-}^s + 5\Delta E_{Cl}^s + 9\Delta E_H^s + \Delta E_N^s + \Delta E_{Ar}^s + \Delta E_d^s \right), 155,4 \text{ кДж/моль;} \\
 &\quad \sum_i \Delta E_i^* (\text{АН : МВП} = 70 : 30) = \\
 &= 0,70 \left(3\Delta E_C^* + 4\Delta E_H^* + \Delta E_N^* + \Delta E_d^* \right) + \\
 &+ 0,30 \left(8\Delta E_C^* + 9\Delta E_H^* + \Delta E_N^* + \Delta E_{Ar}^* + \Delta E_d^* \right), 24,1 \text{ кДж/моль;} \\
 &\quad \sum_i \Delta E_i^s (\text{АН : МВП} = 60 : 40) = \\
 &= 0,60 \left(2\Delta E_{C-}^s + 5\Delta E_{Cl}^s + 9\Delta E_H^s + \Delta E_N^s + \Delta E_{Ar}^s + \Delta E_d^s \right) + \\
 &+ 0,40 \left(2\Delta E_{C-}^s + 5\Delta E_{Cl}^s + 9\Delta E_H^s + \Delta E_N^s + \Delta E_{Ar}^s + \Delta E_d^s \right), 133,4 \text{ кДж/моль;} \\
 &\quad \sum_i \Delta E_i^* (\text{АН : МВП} = 60 : 40) = \\
 &= 0,60 \left(3\Delta E_C^* + 4\Delta E_H^* + \Delta E_N^* + \Delta E_d^* \right) + \\
 &+ 0,40 \left(8\Delta E_C^* + 9\Delta E_H^* + \Delta E_N^* + \Delta E_{Ar}^* + \Delta E_d^* \right), 25,8 \text{ кДж/моль;} \\
 &\quad \sum_i \Delta E_i^s (\text{МВП}) = \\
 &2 \Delta E_{C-}^s + 5\Delta E_{Cl}^s + 9\Delta E_H^s + \Delta E_N^s + \Delta E_{Ar}^s + \Delta E_d^s, 19,55 \text{ кДж/моль} \\
 &\quad \sum_i \Delta E_i^* (\text{МВП}) = \\
 &8\Delta E_C^* + 9\Delta E_H^* + \Delta E_N^* + \Delta E_{Ar}^* + \Delta E_d^*, 2,09 \text{ кДж/моль.}
 \end{aligned}$$

Небольшие рассчитанные значения сегментов сополимеров позволяют характеризовать сополимеры АН и МВП как гибкоцепные.

Применение различных скоростей нагрева позволило рассчитать энергии активации процесса стеклования по классической работе [10], когда при экспериментах ДТА с различными значениями скорости нагрева данные обрабатываются аналогично данным ТГА-метода расчета [11]. Приняв постоянную скорость нагрева образцов $dT/dt = a$, упростив классическое уравнение Аррениуса, установили зависимость между скоростями нагрева и энергией активации процесса стеклования в виде уравнения

$$d \log a / (d(1/T)) = -E_a / (2,303R), \quad (2)$$

где a — скорость нагрева; T — температура; E_a — энергия активации; R — газовая постоянная.

Значения параметра гибкости, температуры стеклования и энергии активации процесса стеклования сополимеров АН с МВП приведены в таблице.

Введение в состав сополимера небольших количеств МВП монотонно снижает значение параметра гибкости, а также температуру стеклования сополимера. Статистически распределенные звенья МВП могут вызвать не только нарушение регулярности строения цепи макромолекул, но и снизить их межмолекулярное сцепление. Более объемные звенья МВП, ослабляя межмолекулярное взаимодействие звеньев АН цепи, действуют как «внутренние» пластификаторы [12]. Увеличение числа звеньев МВП более 40 % (для увеличения хемосорбционной емкости) может создать возможность повышения донорно-акцепторного взаимодействия гетероциклов в цепи макромолекулы сополимера, что синхронно приводит к повышению температуры стеклования сополимеров до температуры, свойственной МВП, и одновременно немного «ожесточает» параметр гибкости. Наличие метильной группы CH_3 - в звене МВП также может препятствовать свободному вращению вокруг $\text{C}-\text{C}$ связи основной цепи, что также меняет температуру T_g , уменьшая свободный объем полимера. Поскольку энергия активации зависит от природы сополимеров, результаты расчетов можно объяснить тем, что более высокие значения энергии перегруппировки сегментов имеют макромолекулы, сегменты которых содержат объемные боковые группы, содержащие атомы азота. Такая геометрия цепи не обеспечивает достаточного свободного объема, в котором различные звенья и сегменты цепи могут вращаться вокруг ковалентных связей.

Кинетика процесса стеклования гибкоцепных сополимеров АН и МВП, значения параметров их гибкости и закономерности изменения температурного интервала стеклования хемосорбционных полимеров могут быть применены при отработке технологических регламентов в производстве ионообменных материалов и создании на их основе фильтр-материалов.

Заключение. Методом термического анализа определены температурные интервалы проявления молекулярной и сегментальной подвижности сополимеров АН. Рассчитаны значения параметров гибкости сополимеров АН и МВП по методу инкрементов. Определены температуры стеклования и энергии активации этого процесса для сополимеров АН и

МВП. Полученные данные могут использоваться при создании и уточнении технологических регламентов производства хемосорбционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зверев М.П., Абдулхакова З.З. Волокнистые хемосорбенты. М., Народный учитель, 2001.
- [2] Гаранина О.А., Бардаш Н.А., Романкевич О.В. Реакционная модификация волокнистых материалов. Киев, КНУДТ, 2013.
- [3] Абдулхакова З.З., Зверев О.М. Определение сорбционных свойств ионообменных волокон. *Вестник МГПУ. Сер. Естественные науки*, 2013, № 1 (11), с. 31–39.
- [4] Кардаш М.М., Федорченко Н.Б., Федорченко А.А. Проблемы очистки сточных вод и методы их решения. *Химические волокна*, 2003, № 1, с. 66–69.
- [5] Зверев О.М., Абдулхакова З.З. Система ВИОН для очистки сточных вод. *Экология и промышленность России*, 2008, № 6, с. 12–13.
- [6] Зверев М.П. Волокнистые хемосорбенты — материалы для защиты окружающей среды. *Химические волокна*, 2002, № 6, с. 67–75.
- [7] Романко О.И., Захарова Н.Н., Андреева И.Н. и др. Влияние соотношения акрилонитрила и метилметакрилатсульфоната на температуру стеклования сополимера. *Химические волокна*, 1982, № 3, с. 17–19.
- [8] Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., Химия, 1983.
- [9] Притыкин Л.М., Аскадский А.А., Гальперин Е.Г. и др. О возможности оценки термодинамической гибкости макромолекул по энергии когезии их сегментов. *Высокомолекулярные соединения*, 1985, т. А (27), № 1, с. 24–29.
- [10] Otto K. Ein Beitrag zur Kinetik der Glasumwandlung von PETF. *Faserforschung und Textiltechnik*, 1974, vol. 25, no. 8, pp. 347–352.
- [11] Романко О.И. Расчет основных кинетических параметров процесса релаксации полимеров. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2004, № 2, с. 121–126.
- [12] Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., Химия, 1982.

Романко Ольга Ильинична — канд. хим. наук, доцент, работала в МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Елисеева Елена Анатольевна — канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Романко О.И., Елисева Е.А. О влиянии параметра гибкости на термодинамические свойства сополимеров акрилонитрила и метилвинилпиридина. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2020, № 1 (88), с. 71–79.

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-1-71-79>

**ON THE EFFECT OF THE FLEXIBILITY PARAMETER
ON THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ACRYLONITRILE
AND METHYLVINYLPYRIDINE COPOLYMERS**

O.I. Romanko

olrom49@yandex.ru

E.A. Eliseeva

el.yakusheva@yandex.ru

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

Abstract

We used thermal analysis to investigate the effects of temperature (20–300 °C) on the behaviour of acrylonitrile and methylvinylpyridine copolymers and determine the temperature ranges in which segmental mobility develops in them, as well as their glass transition temperatures. Data obtained via differential thermal analysis allowed us to compute activation energies for vitrification processes in copolymers of the series specified and to plot vitrification temperature as a function of copolymer composition. We used the method of increments to compute flexibility parameters for acrylonitrile and 2-methyl-5-vinylpyridine and analyse the effects of flexibility parameters on the manifestation of relaxation processes. The data obtained may be used to amend manufacturing parameters when developing chemisorptive filter materials based on the specified copolymer series

Keywords

Chemisorption, polymers, vitrification temperature, thermal analysis, activation energy, polymer flexibility, acrylonitrile, methylvinylpyridine

Received 21.06.2018

Accepted 23.01.2019

© Author(s), 2020

REFERENCES

- [1] Zverev M.P., Abdulkhakova Z.Z. Voloknistye khemosorbenty [Fibrous chemisorbents]. Moscow, Narodnyy uchitel' Publ., 2001.
- [2] Garanina O.A., Bardash N.A., Romankevich O.V. Reaktsionnaya modifikatsiya voloknistykh materialov [Reaction modification of fibrous materials]. Kiev, KNUDT Publ., 2013.
- [3] Abdulkhakova Z.Z., Zverev O.M. Determination of sorption properties of ion-exchange fibers. *Vestnik MGPU. Seriya Estestvennyye nauki* [Vestnik Moscow City Teachers Training University. Natural Sciences], 2013, no. 1 (11), pp. 31–39 (in Russ.).

- [4] Kardash M.M., Fedorchenko N.B., Fedorchenko A.A. Waste water purification problems and methods to solve them. *Khimicheskie volokna*, 2003, no. 1, pp. 66–69 (in Russ.).
- [5] Zverev O.M., Abdulkhakova Z.Z. VION system for waste water purification. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2008, no. 6, pp. 12–13 (in Russ.).
- [6] Zverev M.P. Fibrous chemosorbents — materials for environment protection. *Khimicheskie volokna*, 2002, no. 6, pp. 67–75 (in Russ.).
- [7] Romanko O.I., Zakharova N.N., Andreeva I.N., et al. Effect of acrylonitrile and metal-sulfonate ratio on the glass transition temperature of the copolymer. *Khimicheskie volokna*, 1982, no. 3, pp. 17–19 (in Russ.).
- [8] Askadskiy A.A., Matveev Yu.I. *Khimicheskoe stroenie i fizicheskie svoystva polimerov* [Chemical structure and physical properties of polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1983.
- [9] Pritykin L.M., Askadskiy A.A., Gal'perin E.G., et al. On the possibility of estimating macromolecules thermodynamic flexibility by cohesion energy of their segments. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 1985, vol. A (27), no. 1, pp. 24–29 (in Russ.).
- [10] Otto K. Ein Beitrag zur Kinetik der Glasumwandlung von PETF. *Faserforschung und Textiltechnik*, 1974, vol. 25, no. 8, pp. 347–352.
- [11] Romanko O.I. Computation of main kinetic parameters of polymer relaxation. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2004, no. 2, pp. 121–126 (in Russ.).
- [12] Kozlov P.V., Papkov S.P. *Fiziko-khimicheskie osnovy plastifikatsii polimerov* [Physical and chemical basis of polymers plasticization]. Moscow, Khimiya Publ., 1982.

Romanko O.I. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, worked at the Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University.

Eliseeva E.A. — Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Professor, Department of Chemistry, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Romanko O.I., Eliseeva E.A. On the effect of the flexibility parameter on thermodynamic properties of acrylonitrile and methylvinylpyridine copolymers. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2020, no. 1 (88), pp. 71–79 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-1-71-79>