

03;12

## Проводимость растворов полиакрилонитрила в диметилсульфоксиде

© В.И. Веттегрень,<sup>1</sup> В.Б. Кулик,<sup>1</sup> А.В. Савицкий,<sup>1</sup> И.П. Щербаков,<sup>1</sup>  
О.И. Фетисов,<sup>1</sup> В.В. Усов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

<sup>2</sup> Всероссийский институт синтетического волокна,  
Тверь, Россия

(Поступило в Редакцию 18 мая 2009 г.)

Проведены исследования проводимости растворов полиакрилонитрила (*PAN*) в диметилсульфоксиде (*DMSO*). Методом рамановской спектроскопии установлено что под влиянием *PAN* димеры *DMSO* диссоциируют на свободные молекулы, что ведет к увеличению проводимости растворов. Одновременно молекулы *PAN* тормозят вращение молекул *DMSO*, что уменьшает проводимость. Существует „критическая“ концентрация *PAN* ( $\approx 5.4\%$ ), при которой вращение молекул *DMSO* затормаживается в наибольшей степени, и проводимость уменьшается на порядок.

Чтобы электролит мог работать в широком диапазоне температур, растворитель должен иметь высокую диэлектрическую постоянную, низкую вязкость, обеспечивающую свободное движение ионов, низкую температуру плавления и высокую температуру кипения. Такими свойствами обладает *DMSO*. Однако при комнатной температуре его молекулы, как правило, образуют парные ассоциаты [1–4], что резко снижает проводимость. Недавно было обнаружено, что при введении *PAN* в *DMSO* ассоциаты диссоциируют и в растворе появляются свободные молекулы [1,2]. В результате увеличивается полярность и текучесть раствора.

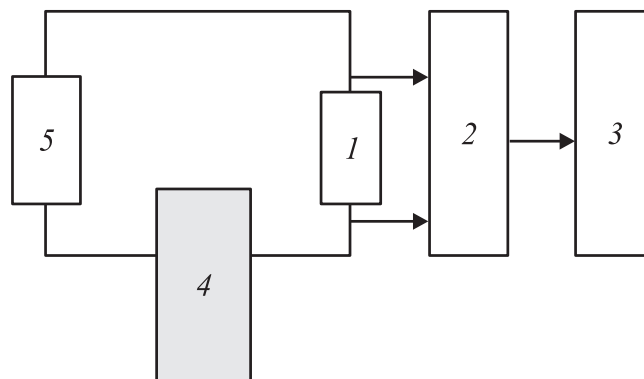
В настоящей работе проведены исследования концентрационных зависимостей проводимости растворов *PAN* в *DMSO*. Для выяснения их природы методом рамановской спектроскопии измерена концентрация неассоциированных молекул *DMSO* и интенсивность их вращательного движения.

### Методика эксперимента

Исследовались растворы *PAN* с молекулярной массой  $6.1 \cdot 10^5$  в *DMSO*. Для измерения временных зависимостей тока построена установка, блок-схема которой изображена на рис. 1. Электроды размером  $7 \times 1$  мм из золота, напыленного на текстолит, опускались в раствор. Расстояние между электродами составляло 2 мм. Они соединялись с одной стороны с генератором прямоугольных импульсов, а с другой — с шунтирующим сопротивлением  $R_{sh} = 100 \text{ k}\Omega$ . Длительность импульсов генератора составляла  $28 \mu\text{s}$ , а их амплитуда варьировалась от 1 до 20 В. Напряжение на шунтирующем сопротивлении регистрировалось analog-to-digital converter-ASK = 3106 фирмы „АКТАКОМ“ и записывалось на компьютере. Поскольку величина  $R_{sh}$  значительно меньше сопротивления растворов ( $2\text{--}3 \text{ M}\Omega$ ,

в зависимости от концентрации *PAN*), то, измеряя падение напряжения  $U$  на нем, можно определить проводимость исследуемых растворов. Измерения напряжения проводились с частотой выборки  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  (т.е. со временем оцифровки 10 ns на точку). Входное сопротивление АСК =  $3106\text{--}1 \text{ M}\Omega$  также значительно больше сопротивления  $R_{sh}$ , поэтому вычисленные значения проводимости практически совпадали с истинной проводимостью раствора.

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



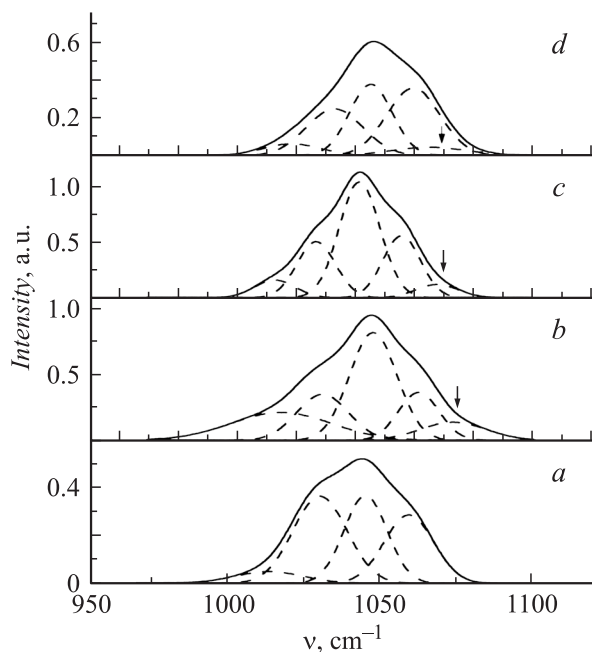
**Рис. 1.** Блок-схема измерительной установки: 1 — шунтирующее сопротивление, 2 — АЦП, 3 — компьютер, 4 — раствор *PAN* в *DMSO*, 5 — генератор прямоугольных импульсов.

## Результаты, полученные с использованием рамановской спектроскопии

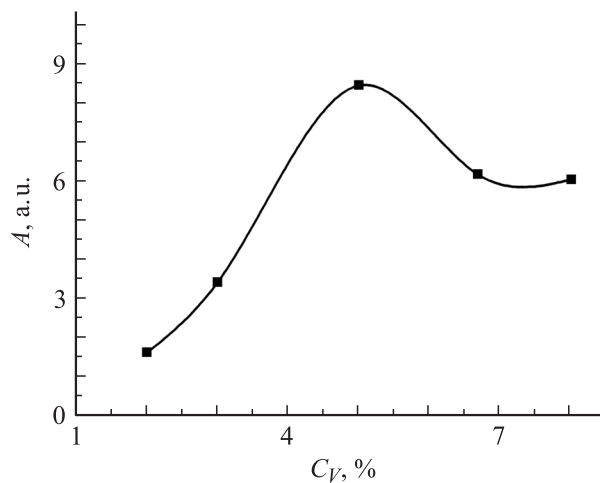
Для анализа строения *DMSO* выбрана область спектра от  $1000$  до  $1100\text{ см}^{-1}$ , в которой расположены полосы  $1030$ ,  $1044$ ,  $1060$  и  $1072\text{ см}^{-1}$  (рис. 2), приписанные валентным колебаниям связи  $\text{S}=\text{O}$  [1–5]. Полоса  $1030\text{ см}^{-1}$  приписана линейным димерам, в которых две молекулы *DMSO* расположены друг за другом. Полосы  $1044$  и  $1060\text{ см}^{-1}$  приписаны синфазным и антифазным колебаниям  $\text{S}=\text{O}$  связи соответственно в циклических димерах, образованных молекулами *DMSO*, уложенными параллельно друг другу. В этой же области наблюдается слабый максимум при  $\approx 1014\text{ см}^{-1}$ , приписанный колебаниям  $\text{C}-\text{H}$  связей в группировке  $\text{CH}_3$ .

В спектрах отсутствует полоса  $1072\text{ см}^{-1}$ , которая приписана свободным молекулам *DMSO* [1–5]. Это означает, что концентрация таких молекул пренебрежимо мала. Однако при добавлении *PAN* в *DMSO* она появляется (рис. 2). Одновременно уменьшается интенсивность полосы  $1030\text{ см}^{-1}$ , приписанной линейным димерам. Повидимому, свободные молекулы *DMSO* образуются в основном при диссоциации линейных димеров. Такой же результат был получен ранее авторами работы [1]: они установили, что уже при концентрации *PAN*  $\approx 1\%$  в растворе появляются свободные молекулы *DMSO*.

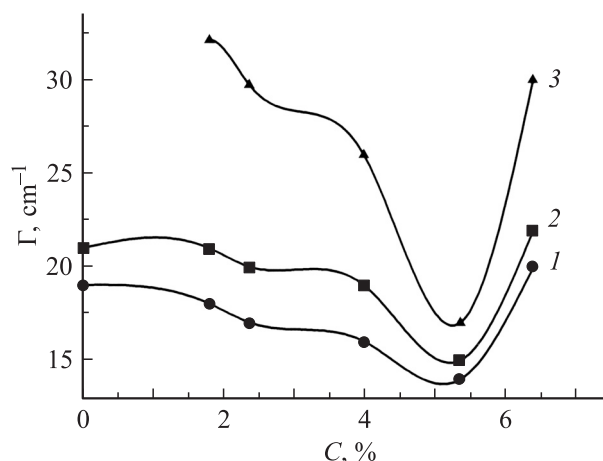
Зависимость интенсивности полосы  $1072\text{ см}^{-1}$  от концентрации *PAN* показана на рис. 3. Видно, что до концентрации *PAN*  $\approx 4\%$  содержание свободных молекул *DMSO* растет, а при больших значениях концентрация практически не изменяется.



**Рис. 2.** Рамановские спектры *DMSO* с различным содержанием *PAN*, %: 0 (a), 4 (b), 5.4 (c), 6.5 (d). Стрелкой отмечена полоса  $1070\text{ см}^{-1}$ , приписанная свободным молекулам *DMSO*.



**Рис. 3.** Зависимость интегральной интенсивности  $A$  полосы  $1070\text{ см}^{-1}$  от концентрации *PAN* в *DMSO*.



**Рис. 4.** Концентрационные зависимости ширины полос в рамановском спектре раствора *PAN* в *DMSO*,  $\text{см}^{-1}$ : 1 —  $1030$  — линейные димеры, 2 —  $1060$  — циклические димеры; 3 —  $1072$  — свободные молекулы *DMSO*.

Известно [6,7], что ширина полос  $\Gamma$  (на половине максимальной интенсивности) в рамановских спектрах обратно пропорциональна среднему времени  $\tau$  „седловой жизни“ молекул в жидкости между поворотом их осей. На рис. 4 показана концентрационная зависимость ширины полос  $1030$  и  $1060\text{ см}^{-1}$  (линейный и циклический димеры) и  $1072\text{ см}^{-1}$  (свободные молекулы *DMSO*) от концентрации *PAN*. Видно, что при увеличении содержания *PAN* ширина полос уменьшается, достигает минимального значения при „критической“ концентрации —  $C_{cr} \approx 5.4\%$  и вновь растет. Это означает, что при критической концентрации *PAN* время „седловой“ жизни молекул *DMSO* максимально.

Таким образом, помимо частичной диссоциации димеров взаимодействие с молекулами *PAN* вызывает торможение вращения молекул *DMSO*.

## Влияние концентрации PAN на временные зависимости тока

Временные зависимости силы тока в *DMSO* и растворах PAN в нем можно разделить на две группы. В первую можно отнести *DMSO* и раствор, содержащий 5.4% PAN. Их проводимость мала и не зависит от времени. Сила тока в *DMSO* составляет  $2\ \mu\text{A}$  (проводимость —  $0.5\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ), а в растворе —  $4\ \mu\text{A}$  (проводимость —  $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ) (рис. 5).

Вторую группу образуют растворы, концентрация PAN в которых отлична от 5.4 vol.%. Их проводимость на порядок больше, чем для первой, и зависит от времени. После включения напряжения сила тока в таких растворах скачкообразно увеличивается на величину  $\Delta I_0$ , составляющую несколько десятков  $\mu\text{A}$  (на два порядка больше, чем в *DMSO*), а затем монотонно растет со временем (рис. 7). После выключения напряжения сила тока скачкообразно уменьшается приблизительно на такую же величину  $\Delta I_0$ , и затем монотонно уменьшается до нуля.

Известно, что ток в растворах переносится ионами металлов, которые выходят в раствор под влиянием полярных молекул жидкости. Выше уже упоминалось, что молекулы *DMSO* образуют парные ассоциаты, полярность которых существенно меньше, чем неассоциированных молекул. Концентрация неассоциированных молекул в *DMSO* мала, поэтому мала и проводимость этого растворителя.

При растворении PAN часть ассоциатов из молекул *DMSO* распадается, и появляются свободные молекулы, обладающие большим отрицательным дипольным моментом на связи S=O —  $3.05D$  [8]. Часть из них подходит к поверхности электродов и создает электрическое поле, под влиянием которого ионы металла переходят в раствор. При включении напряжения эти ионы через раствор переходят от одного электрода к другому, что и регистрируется как ток. Появление свободных молекул

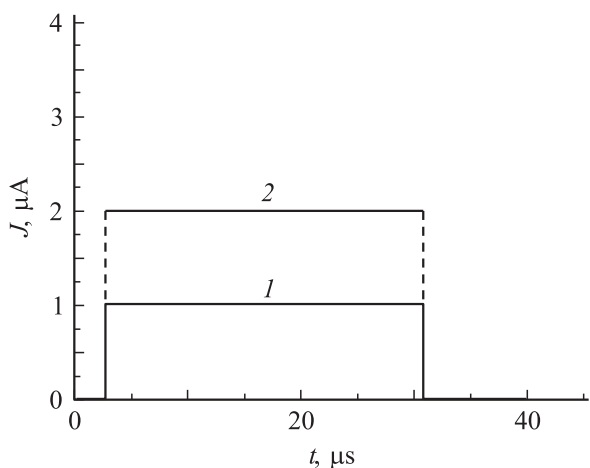


Рис. 5. Временная зависимость силы тока, проходящего через *DMSO* (1) и раствор, содержащий 5.4% PAN (2).

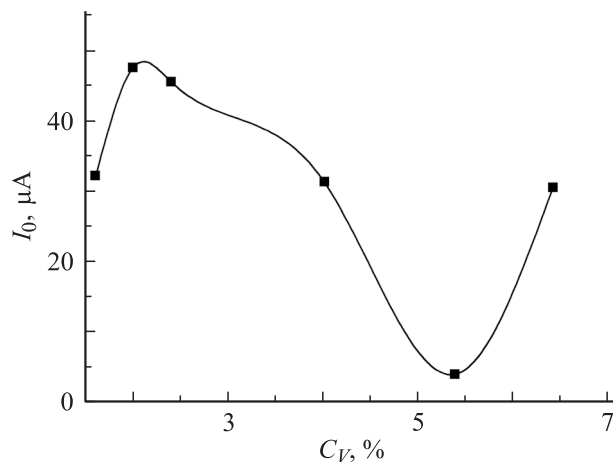


Рис. 6. Зависимость скачка силы тока  $I_0$  при включении напряжения от концентрации PAN в растворе.

*DMSO* увеличивает силу тока растворов на порядок (см. рис. 7).

Исключением является раствор, концентрация PAN в котором равна „критическому значению“ —  $C_{cr} \approx 5.4\%$ . Это показывает, что для увеличения проводимости недостаточно одного наличия свободных молекул *DMSO*. Нужно еще, чтобы они повернулись отрицательно заряженной группировкой S=O перпендикулярно поверхности электрода. Как было показано выше, при „критической“ концентрации PAN вращение молекул *DMSO* заторможено и такой поворот крайне затруднен. По видимому, по этой причине проводимость раствора, концентрация PAN в котором равна 5.4%, на порядок меньше, чем в других растворах.

Обратимся теперь к более детальному рассмотрению временных зависимостей тока.

Как уже отмечалось, при включении напряжения величина тока скачкообразно увеличивается на величину  $\Delta I_0$ , а при выключении также скачкообразно уменьшается на такую же величину  $\Delta I_0$ . Скачок при включении напряжения вызван тем, что около электродов до включения напряжения уже образовались двойные электрические слои, в которых величина положительного заряда ионов металла, вышедших в раствор, уравновешена отрицательным зарядом свободных молекул *DMSO*. Величина скачка тока  $\Delta I_0$  (а, следовательно, и проводимости растворов) немонотонно зависит от концентрации PAN (рис. 6): при увеличении концентрации до 3% она растет, затем уменьшается, достигает минимума при  $C_{cr}$  и вновь растет, хотя, как было показано выше, концентрация свободных молекул *DMSO* монотонно растет при увеличении концентрации PAN (рис. 3). Немонотонность зависимости скачка тока  $\Delta I_0$  от концентрации вызвана ростом торможения вращательного движения молекул *DMSO* при увеличении содержания молекул PAN. По этой причине молекулы *DMSO* „не могут повернуться“ группировками S=O перпендикулярно поверхности электродов и вызвать выход ионов в раствор. В результате концентрация ионов металла около электродов

уменьшается, что и влечет за собой уменьшение силы тока растворов, измеренной непосредственно после включения напряжения.

Внешнее напряжение вызывает не только движение уже существующих ионов от положительного к отрицательному электроду, но и молекул *DMSO* в обратном направлении. Поле, созданное этими новыми молекулами, складывается с напряжением, приложенным к электродам, и способствует выходу новых ионов металла в раствор. Поэтому, по мере прихода и поворота новых молекул *DMSO* сила тока со временем растет. Однако с течением времени число свободных молекул *DMSO* исчерпывается и скорость нарастания силы тока уменьшается.

В рамках таких представлений зависимость силы тока  $I$  от времени  $t$  должна описываться уравнением:

$$I = I_{\infty}(1 - \exp(-k_+t)), \quad (1)$$

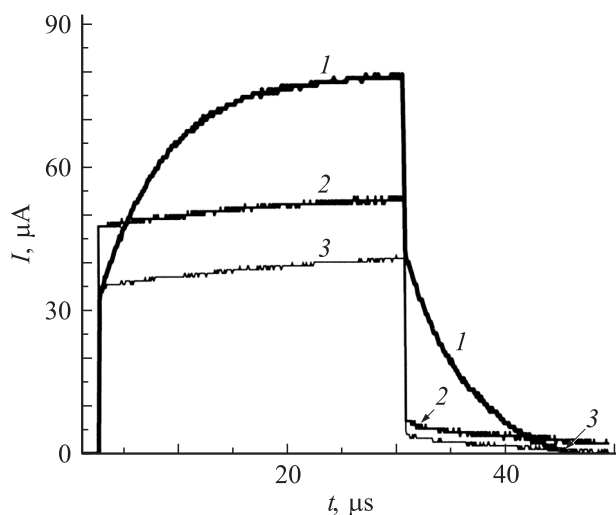
где  $I_{\infty}$  — величина тока, пропорциональная числу свободных молекул *DMSO*, а  $k_+$  — константа скорости увеличения силы тока. Оказалось, что она действительно хорошо описывается этим уравнением (рис. 7).

После снятия напряжения число ионов, проходящих через раствор, уменьшается и зависимость силы тока от времени должна описываться уравнением:

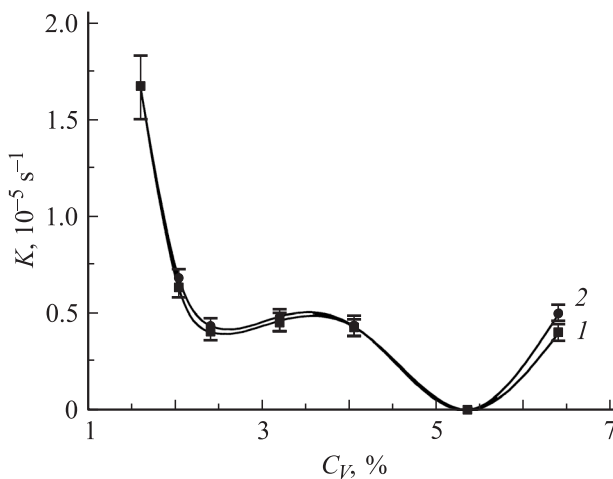
$$I = I_0 \exp(-k_-t), \quad (2)$$

где  $I_0$  — силы тока при  $t \rightarrow 0$ , а  $k_-$  — константа скорости изменения тока после выключения напряжения. Из данных рис. 7 следует, что экспериментальные зависимости силы тока от времени хорошо описываются уравнением (2).

Зависимости констант  $k_+$  и  $k_-$  от концентрации *PAN* показаны на рис. 8. Видно, что значения  $k_+$  и  $k_-$  практически совпадают. Это естественно, так как концентрация



**Рис. 7.** Временная зависимость силы тока, проходящего через растворы с различной концентрацией *PAN*,%: 1.6 (1), 2 (2), 6.5 (3).



**Рис. 8.** Концентрационные зависимости констант скорости изменения тока при включении (1) и выключении (2) напряжения.

ионов металла в растворе задана концентрацией подвижных (способных легко поворачиваться) молекул *DMSO*. Обе зависимости имеют минимум при концентрации  $\approx 5.4\%$ , где их значения обращаются в нуль. Этот результат согласуется с представлением о том, что при указанной „критической“ концентрации *PAN* вращение молекул *DMSO* максимально заторможено.

## 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

$$\frac{L}{d} \approx \frac{0.9}{\sqrt{C}} - 1. \quad (3)$$

Согласно данным рентгеновского рассеяния [8–10], площадь поперечного сечения молекулы *PAN*  $\approx 0.3 \text{ nm}^2$ , откуда  $d \approx 0.55 \text{ nm}$ . Из уравнения (3) следует, что при концентрации *PAN* — 5.4%  $L \approx 1.6 \text{ nm}$ . Размер молекулы *DMSO* в направлении ее оси  $\approx 0.54 \text{ nm}$ , а линейного димера  $\approx 1 \text{ nm}$  [11]. Тогда на расстоянии  $L \approx 1.6 \text{ nm}$  между молекулами *PAN* может уместиться перпендикулярно их оси  $\approx 2$  молекулы циклических димеров или  $\approx 1$  молекула линейных. Эти приближенные оценки показывают, что из-за стерических препятствий повороты и перемещение молекул *DMSO* заторможены. Они „неспособны“ повернуться группировками  $\text{S=O}$  перпендикулярно поверхности металлических электродов и вызвать выход ионов металла в раствор. В результате проводимость уменьшается на порядок, а константы  $k_+$  и  $k_-$  — до нуля.

Однако при дальнейшем увеличении концентрации укладка молекул *PAN* параллельно друг другу нарушается. Образуются микрополости, в которых молекулы *DMSO* приобретают возможность к свободному

вращению. По этой причине проводимость раствора увеличивается.

Таким образом, в работе обнаружено, что растворение PAN в DMSO приводит к частичной диссоциации его димеров на свободные молекулы. В результате проводимость растворов увеличивается на порядок. Одновременно молекулы PAN затормаживают вращение молекул DMSO, что ведет к уменьшению проводимости. Существует „критическая“ концентрация PAN, при которой движение молекул DMSO максимально заторможено и проводимость раствора уменьшается на порядок.

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

## Список литературы

- [1] Wang Z.-X., Huang B.-Y., Huang H., Xue R.-J., Chen L.-Q., Wang F.-S. // J. Raman spectrosc. 1996. Vol. 27. P. 901–906.
- [2] Wang Z.-X., Huang B.-Y., Huang H., Xue R.-J., Chen L.-Q., Wang F.-S. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 1510–1515.
- [3] Перелыгин С., Краузе А.С., Итиков И.Г. // Журнал прикл. спектр. 1990. Т. 52. № 3. С. 414–419.
- [4] Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В., Краузе А.С. // Журн. структ. химии. 2007. Т. 48. № 3. С. 609–612.
- [5] Rintoul L., Shurvell H.F. // J. Raman spectrosc. 1990. Vol. 21. P. 501–508.
- [6] Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. Л.: ЛГУ, 1987. 216 с.
- [7] Перелыгин И.С. // Журн. структ. химии. 1997. Т. 38. № 2. С. 270–281.
- [8] Краузе А.С., Хатмуллина М.Т., Рабчук Л.В. // Журн. физ. химии (А). 2007. Т. 81. № 8. С. 1437–1441.
- [9] Hu X.-P., Johnson D.J., Tomka J.G. // J. Text. Inst. 1995. Vol. 86. N 2. P. 322–329.
- [10] Hu X.-P. // J. Appl. Polym. Sci. 1996. Vol. P. 1925–1932.
- [11] Сливко С.А., Саруханов М.А., Куликова Н.Н. // Журн. структ. химии. 1993. Т. 34. № 3. С. 31–35.