

АНАЛИЗ ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА (ПАН) ПРИ ПОМОЩИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ ФУРЬЕ

Аналитические решения
Markets and Applications Programs



Agilent Technologies

Authorized Partner Laboratory

Авторы

Катерина Логинова,
Иван Михеев, Дмитрий Волков
и Михаил Проскурнин,

Московский государственный
университет имени М.В.
Ломоносова / партнерская
лаборатория Agilent

Предложены условия простого и чувствительного определения акрилонитрила и метилакрилата в их сополимерах, включающих также итаконат как сомономер, для модульного компактного ИК-спектрометра с преобразованием Фурье Cary 630. Сущность методики заключается в получении плёнки сополимера с последующей регистрацией и исследованием оптических спектров поглощения в средней ИК-области. Метод измерения — ИК-спектрофотометрический (пропускание) на основе основного закона светопоглощения с использованием внутренней нормировки по основному сомономеру — акрилонитрилу. Для расчета содержаний сомономеров использован способ внешнего стандарта (калибровка по одной точке). Весь процесс оптимизации методики проведен на Cary 630, который показал высокое качество получаемой спектральной информации как в случае качественного, так и количественного анализа. Значение погрешности результатов измерений не превышает 5 % (отн.) для метилакрилата и 0.5 % (отн.) для акрилонитрила, что показано при анализе образцов с известным содержанием компонентов.

Введение

Продукты полимеризации акриловой кислоты, а также ее нитрила (акрилонитрила, **НАК**) — полиакрилат и полиакрилонитрил (**ПАН**), соответственно, — являются важными современными промышленно изготавливаемыми полимерами [1]. Их широко применяют для решения различных задач. Помимо традиционных областей, например, в текстильной промышленности, в настоящее время они востребованы в производстве синтетических волокон [2-4], высокопрочных углеродных [5, 6] и композитных материалов [7-10]. Их используют при изготовлении биосовместимых наночастиц для направленной доставки лекарственных средств [11-13]. Также они находят применение в новых биотопливных ячейках [14] и ионообменных



мембранных материалах [15]. По стойкости к факторам окружающей среды, а также к химическим и биологическим агентам, они занимают первое место среди всех природных и химических волокон, вырабатываемых в промышленном масштабе [16].

Гомополимеры полиакрилата и ПАН химически прочны, но нефункциональны, малоэластичны, трудно поддаются окраске, формованию волокон и т. п. [17]. В результате их используют в производстве только когда химическая стойкость и прочность материала являются его обязательными и важнейшими характеристиками. В большинство же технологических смесей входят специально подобранные сомономеры различной природы (метилакрилат, метакриловая, итаконовая кислоты, акриламид, винилацетат и др.), которые изменяют физические свойства ПАН, функциональный состав его поверхности, улучшают диффузию красителей в объем, растворимость в технологических растворах и др. Это, в свою очередь, оказывает серьезное влияние на морфологию волокон, ионообменных смол и наночастиц при их производстве. Особенно важную роль выбор сомономеров, чаще всего, итаконовой кислоты (**ИтК**) и метилакрилата (**МА**), и их соотношений играет при решении актуальной задачи — в производстве углеродных волокон с заданными свойствами из ПАН-волокна (*прекурсора*). В частности, итаконовая кислота облегчает окисление волокна, экзотермичность и выход прекурсора по углероду [18]. Метилакрилат же выступает в качестве пластифицирующего сомономера, облегчающего процесс формования из прядильного раствора ПАН-волокна. Отклонение от состава технологической смеси (даже на доли процентов) приводит к серьезному изменению параметров формования прекурсора и условий его переработки в углеродное волокно, что влечет за собой риск брака, увеличение затрат на производство, увеличение себестоимости и т. д.

В силу этого для контроля процесса и продуктов полимеризации на всех стадиях необходимы надежные методы количественного анализа состава технологических растворов и волокон. ИК-спектроскопия является основным методом идентификации (качественного анализа) полимеров, при этом как для определения основного компонента, НАК, так и практически любых функциональных сомономеров [19-21]. Однако для *количественного* анализа в исследованиях полимеров используют другие методы. Наиболее часто для определения состава подобных полимеров применяется ЯМР-спектроскопия, как правило на ядрах ^1H и ^{13}C , в последнее время — твердотельная [22-26]. Однако это метод является весьма дорогостоящим и длительным, требует высокой квалификации исполнителя, а также мало пригоден для экспресс-анализов большого числа образцов. С другой стороны, при контроле производства сополимеров используют функциональный органический анализ при помощи титриметрических методов анализа [27, 28]. Они дают достаточно высокую точность суммарного определения кислотных, ионообменивающих и других групп, но не всегда обеспечивают селективность определения и чувствительность определения сомономеров-примесей.

Таким образом, для обеспечения контроля качества состава сополимеров на основе ПАН необходимы методы, которые, с одной стороны, являются чувствительными и селективными, а, с другой стороны, обеспечивают достаточно простой, дешевый и экспрессный анализ. Мы полагаем, что благодаря своим характеристикам, ИК-спектроскопия является таким методом, при этом возможности в рассматриваемой области не ограничиваются только

качественным и полуколичественным анализом благодаря впечатляющему прогрессу в области инструментального обеспечения метода.

За последние 5–7 лет приборный парк ИК-спектроскопии претерпел принципиальные изменения: существенно расширился спектральный диапазон, появляются новые варианты измерения (НПВО и др.) для специальных задач, существенно увеличиваются чувствительность и спектральное разрешение приборов, в том числе относящихся к среднему классу и применяемых для решения типичных массовых задач. Появляются портативные и ручные приборы, обеспечивающие полевой анализ и мобильность измерений. В частности, серьезным шагом в сторону массового ИК-спектроскопического анализа можно считать разработку Cary 630 Agilent — модульного прибора, сочетающего высокую чувствительность и другие характеристики настольных приборов среднего класса с компактностью и широкими возможностями разнообразных режимов измерений за счет выбора модуля-приставки (НПВО, диффузное отражение, и т.п., всего 9 приставок на сегодняшний момент). Очевидно, что приборы такого типа могут быть использованы для прецизионного, селективного и чувствительного определения основных сомономеров в ПАН-волокнах,

В этом практическом руководстве представлены некоторые результаты разработки методики ИК-спектроскопического определения состава сополимеров ПАН при помощи модульного ИК-спектрометра Cary 630 без привлечения какого-либо дополнительного оборудования, при этом методика обеспечивает воспроизводимое, прецизионное и чувствительное определение компонентов полимера. В качестве технологической системы выбран один из наиболее востребованных продуктов, ПАН-волокно (прекурсор углеродного волокна) и три его основных компонента — акрилонитрил, метилакрилат и итаконовая кислота.

Экспериментальная часть

Оборудование

Использован инфракрасный спектрометр на основе преобразования Фурье Agilent Cary 630 FTIR (Agilent Technologies, США), который представляет собой спектрометр среднего ИК-диапазона ($650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) (Рис. 1). Краткая спецификация представлена в табл. 1.

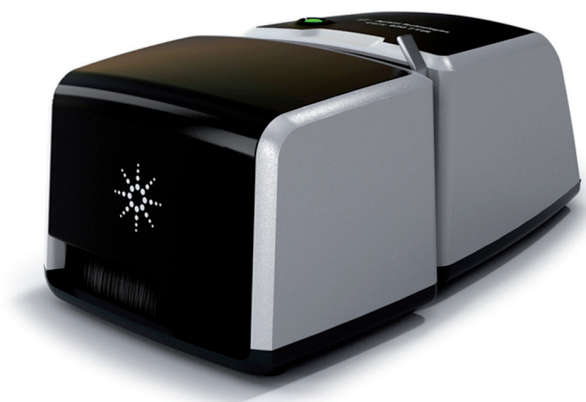


Рисунок 1. ИК-фурье спектрометр Cary 630 с установленной приставкой *Transmission Compartment* (приставка для анализа на пропускание).

Характеристика	Значение
Интерферометр	25-миллиметровый самоустраивающийся интерферометр Майкельсона, 45°, механическая гибкая связь
Габариты	16 x 31 x 13 см (Ш x Г x В)
Масса	3,8 кг
Приставки для образцов	DialPath (с оптическим путем от 50 до 250 мкм), НВО с алмазной призмой, для измерения пропускания
Программное обеспечение	ПО «Аджилент» MicroLab, модули автоматизации экспертизы монтажа и функционирования, а также Resolutions Pro для развернутого анализа данных
Спектральный диапазон	ZnSe, от 5100 до 600 см ⁻¹
Разрешение	Менее 2 см ⁻¹
Правильность волнового числа	0,05 см ⁻¹ при измерениях по стандарту NIST 1921
Воспроизводимость волнового числа	0,005 см ⁻¹ при измерениях по стандарту NIST 1921

Таблица 1. Спецификация Agilent Cary 630, использованная в работе.

Использовали прибор в конфигурации с окнами, изготовленными из селенида цинка (ZnSe). Центральным элементом спектроскопической системы Cary 630 является самоустраивающийся интерферометр Майкельсона (табл. 1). Спектрометр управляется программным обеспечением MicroLab PC, которое обеспечивает удобный и интуитивно понятный интерфейс сбора и первичной обработки данных. Для последующего анализа полученных данных использовали программное обеспечение Resolutions Pro (версия 5.2.0 (CD 846)), также поставляемое с прибором. В работе использована базовая приставка **Transmission Compartment** (классическая приставка для анализа на пропускание): она обеспечивает классический интерфейс ИК-анализа пробы и позволяет измерять твердые тела,

жидкости или газы. Приставка оборудована держателем, совместимым со стандартными держателями кювет и пластин.

Сбор спектра пробы при помощи приставки на пропускание

Помещали образец пленки в держатель, проверяя, чтобы проба была правильно размещена в держателе и выровнена в ИК-луче. Для установки требуемого расстояния от дна отделения пробы использовали позиционирующий штифт на дне держателя. Регистрировали спектр пропускания пробы в MicroLab PC (рис. 2) и передавали его для обработки в ПО Resolutions Pro.

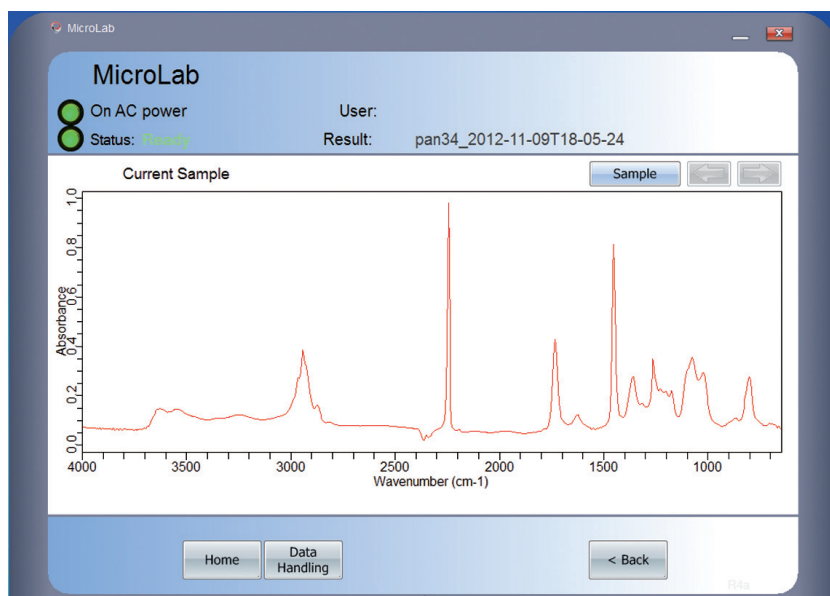


Рисунок 2. Спектр поглощения пленки ПАН-волокна при измерении спектра в программном обеспечении MicroLab PC.

Обработку полученных данных вели при помощи специализированного программного обеспечения Resolution Pro, поставляемого с Cary 630 (3). Все ИК-спектры обрабатывали следующим образом. Спектры пропускания преобразовывали (с помощью программной функции конвертации спектра) в спектры поглощения, представленные в единицах оптической плотности. Далее, проводили программными средствами удаление пика CO_2 в области $2400\text{--}2300\text{ см}^{-1}$. Затем однократно

сглаживали спектр по 21 точке и корректировали базовую линию. Для статистической обработки данных использовали программное обеспечение OriginPro 8.1 SR3 (версия № 8.1.34.90). Коэффициенты корреляции, границы доверительных интервалов, стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение, предел обнаружения и минимально определяемую концентрацию вычисляли согласно правилам представления результатов химического анализа по рекомендациям IUPAC 1998 [29].

Вспомогательное оборудование

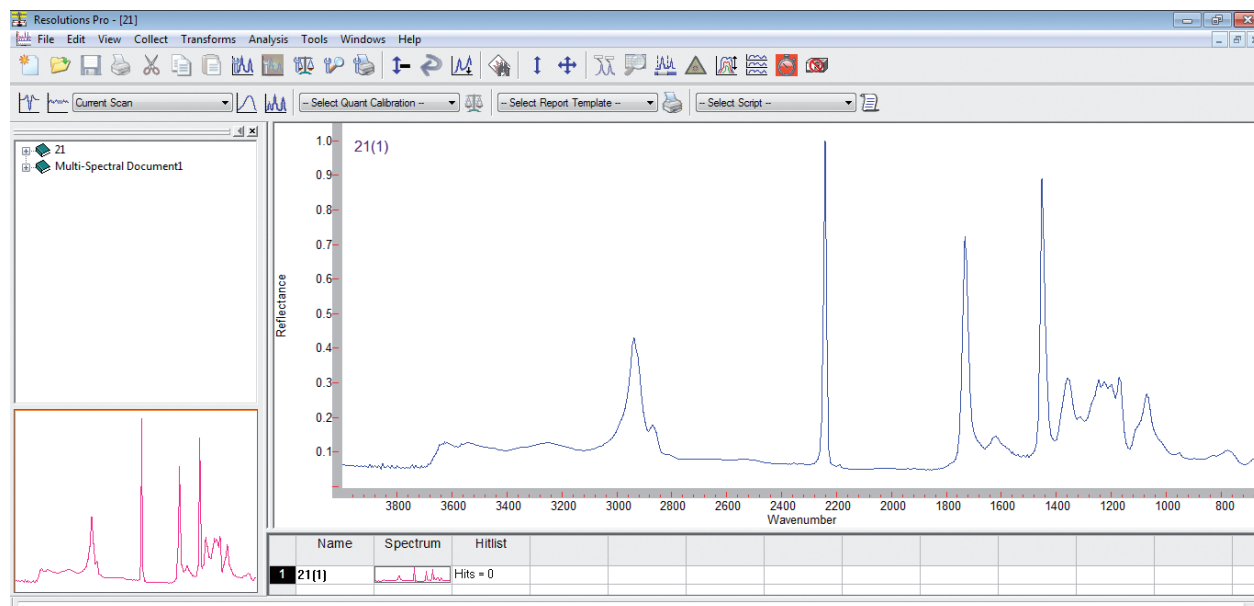


Рисунок 3. Спектр поглощения пленки ПАН-волокна после обработки спектра (сглаживания) в программном обеспечении Resolution Pro.

Микрообъемы отбирали механическими автоматическими дозаторами Eppendorf Pro (20 ± 0.1) – (200 ± 0.1) мкл, (100 ± 1) – (1000 ± 1) мкл, (500 ± 1) – (5000 ± 1) мкл. Взвешивание проводили на аналитических весах Kern 770 (предел взвешивания 120 г, цена деления 0.1 мг, точность 1 мг). Растворы, пленки и порошки высушивали в сушильном шкафу SNOL 60/300 с цифровым управлением и контролем температуры. Перемешивание без нагрева осуществляли при помощи магнитных мешалок IKA Topolino, MS-3000 (Biosan, Латвия; 0–3000 об/мин); с нагревом — при помощи мешалки MSH-300 (Biosan, Латвия; 250–1250 об/мин, 30–330°C) с магнитными перемешивающими элементами, инкапсулированными в тефлоновую оболочку.

Посуда и расходные материалы

Растворы готовили в стеклянных мерных колбах разного объема (25, 50, 100, 250, 500, 1000 мл). Прочая стеклянная посуда (конические колбы, воронки, пробирки и т.п.) изготовлена из стандартного химически стойкого лабораторного стекла. Рабочие растворы, объемом до 2.0 мл готовили в полипропиленовых микроцентрифужных пробирках типа Eppendorf, объемом 2.0 мл (ООО «Компания АпексЛаб»). Для приготовления растворов использовали механические дозаторы со сменными универсальными полипропиленовыми наконечниками, объемом 200, 1000 и 5000 мкл (Axygen, США; Biohit Group, Финляндия).

Реагенты и образцы

Использованы сомомеры ПАН-волокна НАК, МА, ИтК, а также две пленки стандартных образцов (стандартов предприятия) с известным содержанием ИтК и соотношением МА/НАК (ПАН-стандарт 1: ИтК 1.11 %, МА/НАК 1:1).

МА/НАК 0.0378 и ПАН-стандарт 2: ИтК 1.10 %, МА/НАК 0.0368). В работе использован ДМСО квалификации х.ч. (Реахим, Россия). Кроме того, использованы 5 тестовых образцов ПАН-волокна, содержание компонентов в которых (табл. 2 ниже) известно по загрузке реактора. Образцы представляли собой тонкие пленки небольшого размера (0.5–1) × (0.5–1) см. В работе анализировали 7 рабочих образцов ПАН-волокна с неизвестным содержанием ПАН, для которых возможен расчет концентраций компонентов.

Методика получения пленок ПАН-волокна

Навеску 0.030 г тестового образца ПАН-волокна помещали в коническую колбу, добавляли 1.0 мл ДМСО и переносили в сушильный шкаф, нагретый до 80°C. Смесь выдерживали до полного растворения волокна (около 2 ч), периодически перемешивая вручную. Получившиеся пленки наносили на оптические пластины из CaF₂ (по 0.5 мл раствора на пластину) и высушивали при 100°C в сушильном шкафу досуха.

Результаты и их обсуждение

За основу разработки методики оценки состава сомономеров ПАН-волокна при помощи Cary 630 принята часто используемая в отрасли методика ИК-спектроскопического определения акрилонитрила и метилакрилата в ПАН-сополимерах, разработанная для настольных приборов среднего класса [30].

Она находит применение для полуколичественного контроля технологических смесей на производстве ПАН-волокна ведущими мировыми производителями. Схема методики с разбиением на основные стадии представлена на Рис. 4. На первой стадии проводится определение массовой доли итаконовой кислоты в полимере при помощи спектрофотометрического определения суммарного содержания карбоксильных групп по реакции образования окрашенных ионных ассоциатов с катионным красителем метиленовым голубым [31] (не входило в эту работу). Далее, при определении состава сополимера в ПАН-волокне пробу волокна растворяют в ДМСО. Из полученной полимерной плёнки вырезают ровный и гладкий кусок размером приблизительно по размеру держателя, закрепляют образец плёнки в держателе приставки на пропускание и записывают на ИК-спектрометре спектр анализируемой пробы в области (1400–2300 см⁻¹) по отношению к спектру сравнения — воздуху. Для расчетов используют подход внешнего стандарта (в рассматриваемом случае два стандарта ПАН-1 и ПАН-2), для которых с максимальной точностью известно соотношение компонентов в образце (из независимых данных) или напрямую связанная с ним величина. Также, вследствие того, что толщина исследуемых пленок неизвестна, то для оценки состава необходимо нормировать все получающиеся спектры на какой-либо реперный пик. В качестве такого может быть использован пик основного компонента ПАН-волокна — акрилонитрила.

В целом эта методика имеет хороший аналитический потенциал, однако ряд имеющихся недостатков и погрешностей в этой методике потребовал ряд действий по ее оптимизации под более прецизионный количественный анализ.

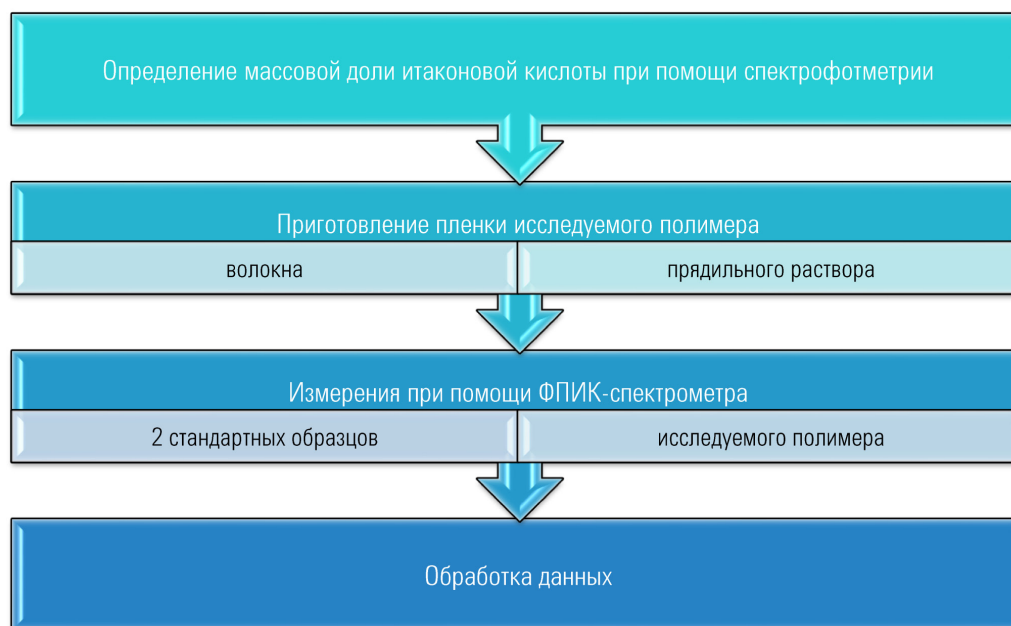


Рисунок 4. Принципиальная схема методики определения НАК и МА при помощи ИК-фурье-спектроскопии.

Отнесение полос в спектрах ПАН-волокна (качественный анализ)

Для оценки возможности определения компонентов ПАН-волокна при помощи Cary 630 провели отнесение пиков в образцах чистых мономеров и ПАН-волокна на используемом приборе. Спектры пленки для ПАН-стандарта представлены на Рис. 5. Следует отметить, что во всех случаях Cary 630 обеспечивает очень хорошее качество спектров.

Как ожидалось, основным пиком во всем спектре является пик валентных колебаний нитрильной группы акрилонитрила (2242 ± 1) см^{-1} , который является самым интенсивным, также заметны широкие полосы СН-связей (свыше 3000 см^{-1}). Рабочими полосами, которые могут быть использованы для определения метилакрилата, являются валентные колебания карбонильной группы при 1730 см^{-1} и ряд полос, соответствующих С–О–С колебаниям сложных эфиров ($1300\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$). Определение итаконовой кислоты можно проводить по полосе 1690 см^{-1} (колебания карбонила в непредельных карбоновых кислотах), по колебаниям ОН– группы ($1440\text{--}1390 \text{ см}^{-1}$), –С–О– группы (1320 см^{-1}) и –R–ОН группы (750 см^{-1}). Все пики, обнаруженные при анализе и отнесении пиков

индивидуальных сомономеров, присутствуют на спектрах стандартных пленок ПАН. Все полосы, отнесенные как наиболее интенсивные и характеристические для каждого из трех компонентов, присутствуют на спектрах. Однако анализ производных спектров данных образцов показывает, что ни одного симметричного пика, за исключением пика нитрила (2242 см^{-1}), на спектрах нет, т.е. все пики несвободны от мешающего влияния других компонентов или пиков того же компонента. Это, в свою очередь, накладывает требование более тщательного подбора условий анализа при помощи ИК-спектрометра и к обработке данных.

С другой стороны, достаточно высокое разрешение, незашумленность спектров, хорошая воспроизводимость измерения всех пиков и в особенности пика нитрила (2242 см^{-1}), который необходимо использовать как репер при нормировке спектров, показывает, что возможности Cary 630 не уступают возможностям большинства настольных ИК-спектрометров среднего класса. На этом приборе мы добились очень хороших результатов качественного анализа ПАН-волокна, что позволило нам приступить к оптимизации имеющейся методики для увеличения прецизионности количественного определения с ее помощью.

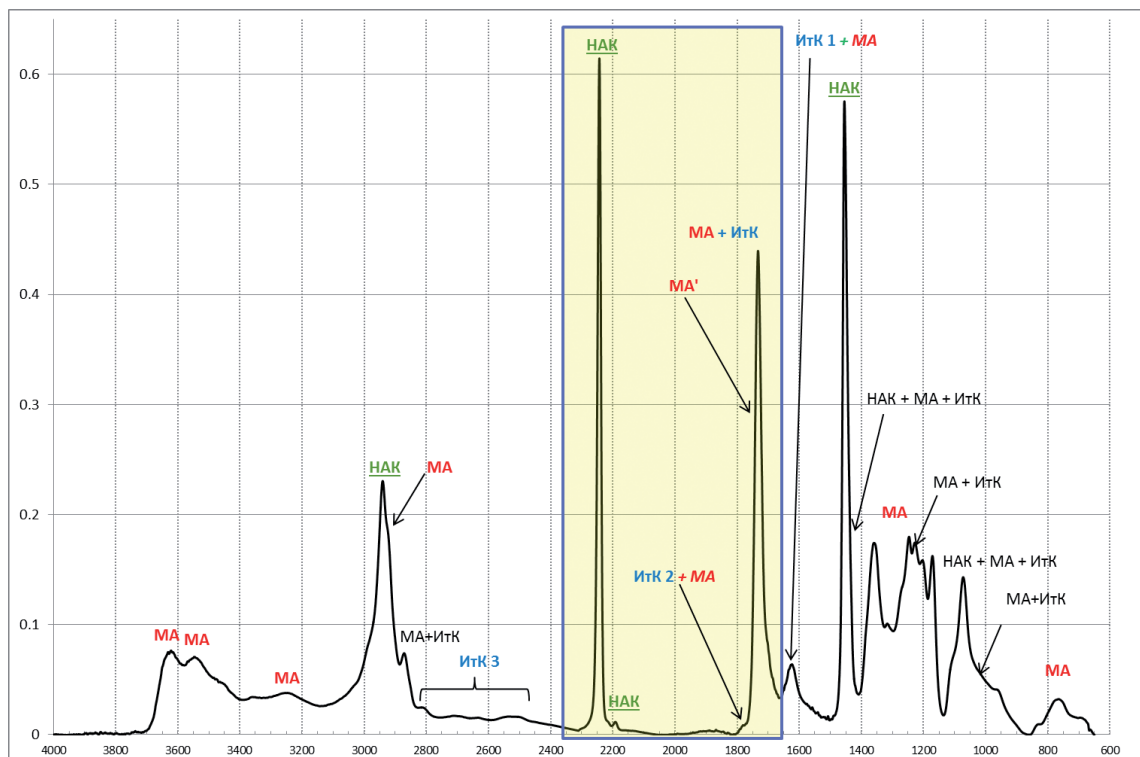


Рисунок 5. ИК-спектр поглощения стандартного образца ПАН (ПАН-стандарт 1) на Cary 630 (приставка на пропускание). Полосы, отнесенные к индивидуальным соединениям, помечены соответствующими аббревиатурами. Область, используемая в дальнейшем в методике количественного определения, выделена рамкой.

Оптимизация методики количественного определения компонентов ПАН-волокна

Наиболее важным моментом, без которого невозможно проведение измерений, является получение пленки при растворении ПАН-волокна в растворителе (ДМСО в предлагаемом варианте) и последующем испарении растворителя. В применяющейся методике предполагается, что эта часть пробоподготовки не сказывается на спектрах поглощения. Однако, предоставленные нам тестовые образцы с известным содержанием акрилонитрила,

метилакрилата и итаконовой кислоты позволили сравнить измерения одних и тех же образцов непосредственно из готовых пленок и при получении новых перерастворением в ДМСО. Для интересующей нас области нормированные на реперный пик 2242 см^{-1} спектры одних и тех же образцов без растворения (исходных пленок) и пленок, полученных при перерастворении, представлены на Рис. 6. На нем представлены соотношения $\frac{A_{\text{мет}}}{A_{\text{исх}}}$, где $A_{\text{мет}}$ — нормированная оптическая плотность пленки, полученной при перерастворении, а $A_{\text{исх}}$ — нормированная оптическая плотность исходной пленки.

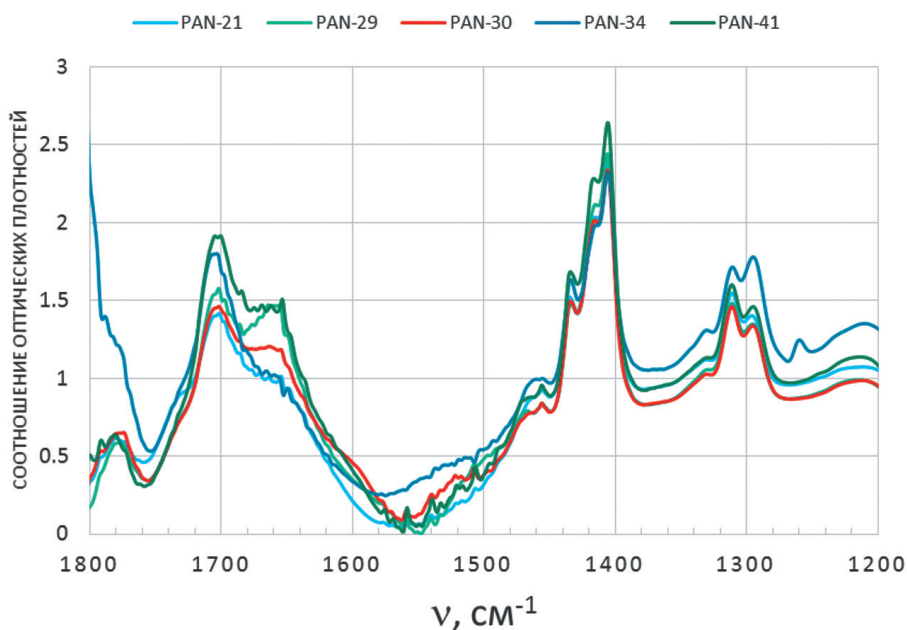


Рисунок 6. Соотношение оптических плотностей в спектрах тестовых образцов ПАН, полученных без перерастворения волокна и с его перерастворением в ДМСО.

Видно, что для всех пяти образцов наблюдается отклонение от ожидаемой величины 1 (которая отвечает ситуации, когда оптическая плотность при перерастворении не меняется, и нормированные спектры до и после пробоподготовки имеют одинаковую оптическую плотность). При этом появляются пики (соотношение больше 1) в районе 1700, 1660, 1400 и 1300 см^{-1} и провал в области 1550–1750 см^{-1} . Это соответствует росту числа карбонильных групп в непредельных кислотах, карбоксилат-иону, O–H группам, т.е. к изменению состава полимера (за счет диссоциации итаконовой кислоты и гидролиза нитрила и метилового эфира акриловой кислоты). При этом рост всех пиков (принадлежащих разным группам) примерно в 2 раза показывает, что это результаты одного процесса. Одновременно с этим наблюдается падение интенсивности основного рабочего пика 1740 см^{-1} (карбонил в метилакрилате) также в 2 раза, что позволяет говорить,

что основным процессом гидролиза является именно превращение метилакрилата в акриловую кислоту. Таким образом, процедура растворения пленок ПАН-волокна существенно сказывается на составе функциональных групп полимера, по которым ведется количественный анализ, и такая пробоподготовка является достаточно деструктивной. В результате, хотя она не сказывается на результатах полуколичественной оценки, ее следует по возможности исключить в случае количественного определения состава полимеров. В результате, в описанных ниже экспериментах мы максимально сократили время контакта с растворителем (или вообще отказались от этой стадии).

С точки же зрения проведения работы, стоит отметить следующее. Подобный достаточно тонкий анализ изменений спектров требует высококачественных спектров. Наши эксперименты показали, что Cary 630 позволяет с высокой

точно, как идентифицировать характеристические пики (подвергающиеся измерению), так и с достаточной чувствительностью определять малые изменения химического состава образца, что может быть использовано для разработки методик непосредственно при помощи Cary 630 — без необходимости привлекать настольные приборы.

Хорошая прецизионность оценки количественных измерений и достоверные результаты качественного анализа позволили сделать еще один важный шаг в области оптимизации методики. Выполнение полной обработки спектров, полученных при измерениях (корректировка базовой линии, сглаживание данных) позволило нам показать, что ярко выраженный пик при 1732 см^{-1} включает вклад как поглощения групп метилакрилата, так и групп итаконовой кислоты. Это приводит к завышенным результатам оценки содержания метилакрилата. Разложение спектра полосы 1732 см^{-1} на составляющие (деконволюция с использованием лоренц-гауссовских функций) и использование величин волновых чисел, больших, чем максимум полосы (т.е. при $1740\text{--}1745\text{ см}^{-1}$), ведет к снижению спектральной интерференции кислотных групп итаконовой кислоты (полоса 1695 см^{-1}) и улучшению аналитических характеристик.

Таким образом, как и выше в случае измерения процесса прободготовки, и в случае оптимизации условий измерений ПАН-волокна, Cary 630 показывает высокое качество спектральной информации. В целом это позволяет провести весь процесс разработки методик — от выбора характеристических полос до оптимизации условий прободготовки и выбора оптимальных параметров измерений — на этом приборе. Возвращаясь же к методике, можно говорить, что модификация существующей методики и корректировка режима измерений для Cary 630 приводят к более воспроизводимым и правильным результатам, что позволяет определять содержания сомономеров ПАН с большей точностью.

Определение состава в образцах сополимеров

В оптимизированных условиях прободготовки и измерения мы провели определение концентраций метилакрилата и акрилонитрила в тестовых образцах с известным по загрузке реактора составом (табл. 2), что позволило окончательно подобрать условия измерения в отсутствие какой-либо прободготовки, т.е. при минимальном влиянии химических источников погрешностей.

	Компонент	PAN-21	PAN-29	PAN-30	PAN-34	PAN-41
Загрузка реактора	ИтК	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	МА	5.7	3.5	2.8	2.8	2.0
	НАК	93	95.2	95.9	95.9	96.7
Найдено	МА	5.5 ± 0.2	3.7 ± 0.2	3.0 ± 0.1	2.8 ± 0.1	2.1 ± 0.1
	НАК	93.3 ± 0.4	95.0 ± 0.3	95.5 ± 0.4	95.4 ± 0.5	96.3 ± 0.5

Таблица 2. Определение МА и НАК в тестовых образцах ПАН-прекурсора с известным содержанием компонентов (в массовых процентах) без прободготовки при помощи предложенной методики ($n = 7$, $P = 0.95$).

Видно, что учет соотношения взаимного поглощения пиков метилакрилата (выбор рабочего волнового числа 1740 см^{-1}) приводит к хорошему согласию результатов с данными загрузки для всех пяти образцов. Оценка случайной погрешности измерений показывает, что

погрешность определения метилакрилата составляет 5–7%, а акрилонитрила — около 1%.

Далее проведено определение рабочих образцов ПАН с неизвестным содержанием компонентов, результаты сведены в табл. 3.

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7
ИтК	0.94	0.99	1.08	1.12	0.97	0.95	1.07
МА, найдено	7.7 ± 0.4	5.5 ± 0.3	5.6 ± 0.5	5.4 ± 0.4	6.2 ± 0.4	5.6 ± 0.3	5.4 ± 0.3
МА, оценка	5.7	5.4	5.6	5.5	5.0	5.3	5.3
НАК, найдено	91.3 ± 0.4	93.5 ± 0.4	93.3 ± 0.4	93.1 ± 0.4	92.6 ± 0.5	93.4 ± 0.4	93.5 ± 0.4
НАК, оценка	93.3	93.6	93.4	93.4	93.5	93.7	93.7

Таблица 3. Результаты определения компонентов в образцах ПАН с неаттестованным содержанием компонентов. Даны числа с учетом реальной погрешности измерений ($n = 13$, $P = 0.95$).

Видно, что для большинства образцов получено хорошее согласие с расчетными результатами, хотя для образцов №1 и №5 получены значимо отличающиеся результаты, что может быть вызвано погрешностями оценки содержания. Здесь хотелось бы отметить, что получена хорошая воспроизводимость измерений всех образцов. Также стоит выделить такую черту работы с Cary 630 как простоту управления самим прибором и программным обеспечением, что дало возможность быстро обучать и привлекать для работы с методикой ранее не обученный персонал.

В целом, предложены условия определения основных сомономеров ПАН-волокна — акрилонитрила и метилакрилата на основе метода внешнего стандарта. Оценено, что при соблюдении всех регламентированных условий и при проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение относительной погрешности результатов измерений не превышает 5% (отн.) для МА и 0.5% (отн.) для НАК, что показано при анализе тестовых образцов. Эти величины согласуются с требованиями к методикам количественного определения ПАН-волокна и превосходят существующие аналоги [1, 16, 17].

Заключение

В целом методика определения состава основных сомономеров ПАН-волокна адаптирована для модульного ИК-спектрометра Cary 630, при этом в результате мы получили достаточно высокую прецизионность и воспроизводимость измерений. Несмотря на простоту и компактность, Cary 630 показал себя полноценным прибором среднего класса: достигнуты великолепные воспроизводимость и достоверность качественного состава полимера. При помощи только Cary 630 получена важная информация о частичном разрушении образцов в ДМСО, что позволило изменить процесс пробоподготовки. Высокое качество спектров и экспрессность получаемой спектральной информации дали нам возможность в полном объеме реализовать обработку данных и подобрать наилучшие условия количественных измерений. Достоверность получаемой информации привела к тому, что при помощи всего одного внешнего стандарта достигнуты прецизионные измерения состава образцов ПАН-волокна.

Модификация существующей методики и корректировка режима измерений приводят к более воспроизводимым и правильным результатам, что позволяет определять содержания сомономеров с достаточно большей точностью. Эти результаты могут использоваться в обеспечении качества синтеза современных высокомолекулярных соединений, в частности углеродного волокна, за счет определения состава ПАН-сополимера. Результаты работы могут также быть использованы для определения состава сополимеров ПАН и схожих полимеров и в других практических задачах. Использование Cary 630 дает возможность быстро адаптировать методики, быстро подбирать условия без потери надежности измерений и быстро обучать персонал лабораторий работе с прибором.

Список литературы

1. А. Зазулина, Т. В. Дружинина, А. А. Конкин, "Основы технологии химических волокон", М.: Химия, **1985**.
2. M. Ghasemi, S. Shahgaldi, M. Ismail, Z. Yaakob, W. R. W. Daud, "New generation of carbon nanocomposite proton exchange membranes in microbial fuel cell systems", *Chemical Engineering Journal*, 184, 82-89, **2012**. DOI: 10.1016/j.cej.2012.01.001.
3. M. J. Laudenslager, R. H. Scheffler, W. M. Sigmund, "Electrospun materials for energy harvesting, conversion, and storage: A review", *Pure and Applied Chemistry*, 82(11), 2137-2156, **2010**. DOI: 10.1351/pac-con-09-11-49.
4. C. J. Su, A. J. Gao, S. Luo, L. H. Xu, "Evolution of the skin-core structure of PAN-based carbon fibers with high temperature treatment", *New Carbon Materials*, 27(4), 288-293, **2012**.
5. N. M. Thoppey, J. R. Bochinski, L. I. Clarke, R. E. Gorga, "Edge electrospinning for high throughput production of quality nanofibers", *Nanotechnology*, 22(34), **2011**. DOI: 10.1088/0957-4484/22/34/345301.
6. J. Miao, M. Miyauchi, T. J. Simmons, J. S. Dordick, R. J. Linhardt, "Electrospinning of Nanomaterials and Applications in Electronic Components and Devices", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(9), 5507-5519, **2010**. DOI: 10.1166/jnn.2010.3073.
7. J. Yan, Z.-Y. Chu, H.-F. Cheng, D.-J. Zhang, "Microwave Absorbing Property of Pre-oxidized PAN Fibers Carbonized in BCl₃", *Journal of Inorganic Materials*, 27(8), 813-816, **2012**. DOI: 10.3724/sp.j.1077.2012.11586.
8. S. Mei, C. Xiao, X. Hu, W. Shu, "Hydrolysis modification of PVC/PAN/SiO₂ composite hollow fiber membrane", *Desalination*, 280(1-3), 378-383, **2011**. DOI: 10.1016/j.desal.2011.07.026.
9. X.-H. Ma, Z.-L. Xu, F. Wu, H.-T. Xu, "PFSA-TiO₂(or Al₂O₃)-PVA/PVA/PAN difunctional hollow fiber composite membranes prepared by dip-coating method", *Iranian Polymer Journal*, 21(1), 31-41, **2012**. DOI: 10.1007/s13726-011-0007-9.
10. X.-H. Ma, Z.-L. Xu, Y. Liu, D. Sun, "Preparation and characterization of PFSA-PVA-SiO₂/PVA/PAN difunctional hollow fiber composite membranes", *Journal of Membrane Science*, 360(1-2), 315-322, **2010**. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.05.031.
11. A. L. Kansoh, E. A. M. Youssef, M. A. Abd-El-Ghaffar, "Studies on the antifungal activities of the novel synthesized chelating co-polymer emulsion lattices and their silver complexes", *Biotechnologie Agronomie Societe Et Environnement*, 12(3), 231-238, **2008**.
12. K. G. Subramanian, V. Vijayakumar, "Synthesis and evaluation of chitosan-graft-poly (2-hydroxyethyl methacrylate-co-itaconic acid) as a drug carrier for controlled release of tramadol hydrochloride", *Saudi Pharmaceutical Journal*, 20(3), 263-271, **2012**. DOI: 10.1016/j.jsps.2011.09.004.
13. S. H. Khalid, M. I. Qadir, A. Massud, M. Ali, M. H. Rasool, "Effect of degree of cross-linking on swelling and drug release behaviour of poly(methyl methacrylate-co-itaconic acid) P(MMA/IA) hydrogels for site specific drug delivery", *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 19(6), 413-418, **2009**.
14. Z.-G. Wang, L.-S. Wan, Z.-K. Xu, "Surface engineerings of polyacrylonitrile-based asymmetric membranes towards biomedical applications: An overview", *Journal of Membrane Science*, 304(1-2), 8-23, **2007**. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.05.012>.
15. T. Xu, "Ion exchange membranes: State of their development and perspective", *Journal of Membrane Science*, 263(1-2), 1-29, **2005**. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.002>.
16. С. П. Папков, "Теоретические основы производства химических волокон", М: Химия, **1990**.
17. G. Odian, "Principles of Polymerization", 4th ed., Hoboken: Wiley, **2004**.
18. С. Симамура, "Углеродные волокна: перевод с японского", М: Мир, **1987**.
19. C. Q. Zhang, Q. B. Yang, N. Q. Zhan, L. Sun, H. G. Wang, Y. Song, Y. X. Li, "Silver nanoparticles grown on the surface of PAN nanofiber: Preparation, characterization and catalytic performance", *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 362(1-3), 58-64, **2010**. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2010.03.038.
20. W. X. Bao, Z. L. Xu, H. Yang, "Electrokinetic and permeation characterization of hydrolyzed polyacrylonitrile (PAN) hollow fiber ultrafiltration membrane", *Science in China Series B-Chemistry*, 52(5), 683-689, **2009**. DOI: 10.1007/s11426-009-0064-5.

21. E. Vargun, M. Sankir, A. Usanmaz, Y. Kanbur, U. Abaci, H. Y. Guney, "Preparation and characterization of acrylonitrile-ethyl methacrylate copolymers and the effect of LiClO₄ salt on electrical properties of copolymer films", *Journal of Applied Polymer Science*, 124(1), 840-846, **2012**. DOI: 10.1002/app.35112.
22. Z. Zhang, W. Jiang, Y. J. Wang, Y. C. Wu, X. Hou, "Synthesis of monodispersed polyacrylonitrile microspheres by dispersion polymerization", *Journal of Applied Polymer Science*, 125(5), 4142-4148, **2012**. DOI: 10.1002/app.36407.
23. K. Y. Sui, H. C. Liang, X. Zhao, Y. Y. Ma, Y. Zhang, Y. Z. Xia, "Synthesis of Amphiphilic Poly(ethylene oxide-co-glycidol)-graft-polyacrylonitrile Brush Copolymers and their Self-assembly in Aqueous Media", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213(16), 1717-1724, **2012**. DOI: 10.1002/macp.201200136.
24. S. C. Martin, J. J. Liggat, C. E. Snape, "In situ NMR investigation into the thermal degradation and stabilisation of PAN", *Polymer Degradation and Stability*, 74(3), 407-412, **2001**. DOI: 10.1016/s0141-3910(01)00173-2.
25. J. Grobelny, M. Sokol, E. Turska, "INVESTIGATION OF STRUCTURAL-CHANGES IN POLYACRYLONITRILE (PAN) ON SWELLING - H-1 BROAD-LINE NMR-STUDY", *European Polymer Journal*, 24(12), 1195-1201, **1988**. DOI: 10.1016/0014-3057(88)90111-5.
26. K. Frigge, A. Buchtemann, H. P. Fink, "NMR AND IR SPECTROSCOPIC INVESTIGATIONS OF THERMOOXIDATIVELY TREATED PAN FIBERS", *Acta Polymerica*, 42(7), 322-326, **1991**. DOI: 10.1002/actp.1991.010420708.
27. E. C. Buruiana, M. Nechifor, T. Buruiana, "Spectroscopic and thermal studies on acrylic acid copolymers in interaction with uranyl cations", *Polimery*, 54(5), 354-360, **2009**.
28. M. Pulat, H. Eksi, "Determination of swelling behavior and morphological properties of poly(acrylamide-co-itaconic acid) and poly(acrylic acid-co-itaconic acid) copolymeric hydrogels", *Journal of Applied Polymer Science*, 102(6), 5994-5999, **2006**. DOI: 10.1002/app.25182.
29. "IUPAC - Stability constant Database", Royal Society of Chemistry. SCQuery, Version 1.38, **1994**.
30. Г. С. Малышева, К. М.В., "Методика выполнения измерений состава сополимера в полимере и ПАН-волокне. Временная методика для внутреннего пользования", Саратов: ООО "СНВ", **2011**.
31. C. G. Hartford, "Rapid Spectrophotometric Method for the Determination of Itaconic, Citric, Aconitic, and Fumaric Acids", *Analytical Chemistry*, 34(3), 426-428, **1962**. DOI: 10.1021/ac60183a037.

Контакты: Agilent MAPs:
maps_agilent@agilent.com

Дополнительная информация:
<http://www.your-analytical-solution.com>

This information is subject to change without notice.

© Agilent Technologies, Inc. 2014
 Published in USA, March 24, 2014
 5991-3646RURU

