

## НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ К КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

### З. Менчик

Полиакрилонитрил принадлежит к полимерам, которые при нормальных условиях проявляют частично кристаллическое строение. Однако дифракционные пятна, наблюдаемые при рентгенографическом анализе, настолько размыты, что возможность детального изучения кристаллической структуры сильно затрудняется.

Согласно данным [1, 2], полиакрилонитрил кристаллизуется в гексагональной системе с параметрами:

$$a = c = 6,17 \text{ \AA}, \quad b = 5,1 \text{ \AA}.$$

В источниках [1, 2] и [3, 4] не содержится подробных данных.

Пойнт [5] полагает, что кристаллическая решетка полиакрилонитрила характеризуется орторомбической элементарной ячейкой, в которой между группами CN в плоскости (010) лежат водородные связи. Эти плоскости создают лицевую часть листьевидных образований. Ни размеры ячейки, ни более подробные данные о ней в работе [5] не приводятся.

Плотность полимера, установленная опытным путем в работе [3], равна 1,17—1,22 г/см<sup>3</sup>. Плотность, определенная нами для неориентированного полимера (пленки), равняется 1,16 г/см<sup>3</sup>, а для порошкообразного полимера 1,18 г/см<sup>3</sup>.

### Экспериментальная часть

Рентгенографическое изучение проводилось при помощи дифракционного рентгеновского аппарата типа «Микромета», при использовании излучения медного и кобальтового антикатода, фильтрованного никелем и железом. Для съемок применяли: во-первых, плоскую кассету 13×18 см при расстоянии между фотопленкой и препаратом 5—12 см; во-вторых, приспособленную цилиндрическую камеру Хирана 114 мм, а также вакуумную камеру с расстоянием между фотопленкой и препаратом 50 см. Это расстояние измерялось с точностью до 0,1 мм. Запись велась фотографически.

После проявления рентгенограммы промерили с помощью фотометра Цейса, оснащенного измерительным устройством, которое позволяло производить линейные измерения с точностью до 0,1 мм. Однако точность определения межплоскостных расстояний у данного полимера снижается главным образом из-за диффузного характера дифракционных пятен.

В качестве образцов использовали пленки, отлитые из раствора полимера в диметилформамиде. Ориентацию пленок проводили в нагретом состоянии. Удобно ориентировать полимер, содержащий некоторое количество растворителя; такой полимер более эластичен.

### Результаты исследований

На рентгенограммах ориентированного полимера имеются интенсивные точки на экваторе и менее ясные диффузные пятна на первой и второй слоевой линиях. С определенным приближением можно рассчитать период

идентичности вдоль оси волокна, который оказался равным 5,0 Å. Расчет рентгенограммы, полученной при съемке под углом к оси волокна, подтвердил это значение (ось волокна ориентированной полоски полимера была отклонена на  $\pm 17^\circ$  от перпендикуляра к первичному лучу для медного и на  $\pm 21^\circ$  для кобальтового излучения). Из положения меридиональных дифракционных пятен было найдено расстояние  $d_{002} = 2,50$  Å, соответствующее расстоянию между плоскостями, занятymi группами CN. Эти плоскости (002) перпендикулярны к оси волокна (C).

Таблица дифракционных пятен поликарбонитрила

Интенсивность	$d$ , Å	$h k 0^1$	Интенсивность	$d$ , Å	$h k 0^1$
о. о. сильная	5,19	210	о. о. слабая	2,25	800
о. о. слабая	3,67	410	о. слабая	1,93	330, 910
о. сильная	3,04	020	о. о. слабая	1,71	10.1.0, 630
средняя	2,91	220	о. о. слабая	1,59	730, 11.1.0
о. слабая	2,67	610			
слабая	2,55	420			
Средняя	2,50	002			

<sup>1</sup> Согласно приведенной модели,  $a=18,1$  Å,  $b=6,12$  Å,  $c=5,00$  Å (ось волокна).

В таблице приведены расстояния, рассчитанные по выявленным экваториальным рефлексам. Здесь же дана визуальная оценка относительной интенсивности дифракционных пятен. Некоторые пятна остаются незаметными при съемке в нормальных условиях. Для выявления этих слабых дифракционных пятен необходимо было применить вакуумную технику с устранением (фильтрацией) мягкого излучения, вызванного флуоресценцией, и использовать хорошо ориентированные полимеры.

Два весьма интенсивных рефлекса на экваторе с отношением брэгговых расстояний  $(1:2,92)^{0,5}$  дают возможность предположить, что поликарбонитрил кристаллизуется в гексагональной системе; некоторые другие экваториальные рефлексы также как будто отвечают гексагональной системе с параметрами

$$a = c = 6,0 \text{ Å}, \quad b = 5 \text{ Å}.$$

Эти обстоятельства, по всей вероятности, и привели к ошибочным данным, приведенным в цитированных работах [1, 2]. Однако кристаллизация в гексагональной системе исключается по следующим причинам: 1) Плотность, вычисленная на основании параметров гексагональной системы ( $a=c=6$  Å,  $b = 5,0$  Å), получается равной  $1,13 \text{ г/см}^3$ , что противоречит экспериментальным значениям ( $\sim 1,18 \text{ г/см}^3$ ). Этот аргумент противоречит и данным [1, 2]. 2) Симметрия цепи с двумя мономерными единицами противоречит гексагональной системе. 3) У хорошо закристаллизованных полимеров были найдены экваториальные интерференционные пятна, противоречащие гексагональной структуре (3,67 Å, 2,91 Å, 2,67 Å, 2,25 Å).

На основании этих данных исключается существование элементарной гексагональной ячейки. Из-за размытой и бедной дифракционной картины (в основном на первой и второй слоевой линиях), по всей вероятности, удастся описать подробно структуру полимера лишь тогда, когда будет приготовлен поликарбонитрил с высокой регулярностью в положениях групп CN. В настоящее время, на основе изучения обычного полимера, для которого характерна весьма неупорядоченная структура, вряд ли возможно точно описать кристаллическую структуру поликарбонитрила.

На основании наблюдаемых дифракционных пятен  $hk0$  можно предположить, что полиакрилонитрил имеет орторомбическую элементарную ячейку с параметрами

$$a = 18,1 \text{ \AA}, \quad b = 6,12 \text{ \AA}, \quad c = 5,00 \text{ \AA},$$

включающую четыре полимерные цепи (в каждой из которых имеется по две мономерные группы). При помощи этой модели можно провести индцирование всех наблюдаемых дифракционных пятен  $hk0$ . Плотность чисто кристаллического полимера, вычисленная из этих данных, равняется 1,27 г./мл., что согласуется с предполагаемым значением плотности.

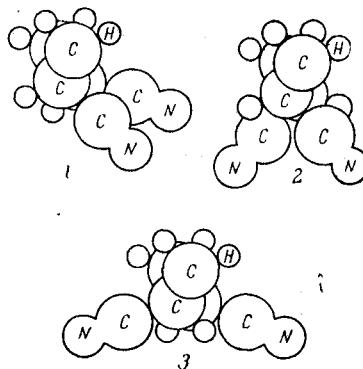
### Вид полимерной цепи

Сокращение периода идентичности в направлении оси волокна от 5,10 Å (наблюдаемого у цепей парафинов с зигзагообразным строением) до 5,0 Å можно легко объяснить неплоскостным расположением цепи, которое наблюдается, например, у гуттаперчи [6], полихлоропрена [6] и у поливинилхлорида [7].

При этом остается неразрешенным вопрос, размещаются ли группы CN в положении *цис-цис*, или в одном из возможных *цис-транс*-положений (см. рисунок). (Плоскостная модель *цис-цис* исключается из-за пространственных причин).

Схематическая форма полимерной цепи полиакрилонитрила в проекции вдоль оси C:

1 — положение групп — CN *цис-цис*; 2 и 3 — положение групп — CN *цис-транс*



Частичная нерегулярность кристаллической структуры, которая проявляется как в расширении дифракционных пятен по сравнению с таковыми у хорошо закристаллизованных полимеров, так и в весьма бедном спектре пятен (в основном во внеэкваториальной области), по всей вероятности, связана с тем, что при полимеризации не происходит присоединения мономерных звеньев исключительно в *цис-цис* или *цис-транс*-положение. С этой точки зрения полиакрилонитрил уподобляется поливинилхлориду, у которого также наблюдается частично неупорядоченная структура.

### Выводы

1. Согласно литературным данным, полиакрилонитрилу приписывается гексагональная структура элементарной ячейки. В данной работе было установлено, что гексагональная элементарная ячейка исключается на основании нескольких доказательств. Из-за неясной дифракционной картины (все экваториальные рефлексы, за исключением двух, очень слабы и на других слоевых линиях находятся размытые дифракционные пятна) нельзя описать элементарную дифракционную ячейку вполне определенно.

2. Обнаруженная частично упорядоченная структура, по всей вероятности, связана с беспорядочным расположением групп CN по отношению к полимерной цепи.

3. Предложена орторомбическая элементарная ячейка, соответствующая наблюдаемым дифракционным пятнам и плотности полимера.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Stuart, *Ordnungszustände und Umwandlungerscheinungen in festen hochpolymeren Stoffen*, Springer, Berlin, 1955, стр. 167.
2. Landolt-Bornstein, том IV/3, 6-е изд., стр. 1050, Springer.
3. A. Rein, *Angew. Chem.*, **61**, 241, 1949.
4. A. Priebisch, *Ber. Farbenfabriken, Bayer*, 1950.
5. J. J. Point, *Efficiency textile*, **6**, 3, 1951.
6. C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc., London*, **180**, 140, 1942.
7. Z. Mencik. Неопубликованная работа.

## COMMENTS ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF POLYACRYLONITRILE

*Z. Mencik*

## Summary

The crystal structure of polyacrylonitrile previously held to be hexagonal has been examined by X-ray diffraction. The hexagonal structure is unacceptable on several grounds. Owing to a poorly defined diffraction pattern (weak reflections and virtual absence of clear reflections other than equatorial) the structure can hardly be interpreted at present with certainty. The defective structure is believed to be due to irregularities in the position of the CN substituents with respect to the C—C backbone of the polymer. An orthorhombic elementary cell is tentatively proposed, which satisfies the observed reflections and the polymer density.