

УДК 678.01:53+678.745

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ИЗ РАСТВОРОВ*В. А. Каргин, И. А. Литвинов*

Полиакрилонитрил относится к числу труднокристаллизующихся полимеров. Этот факт связан с большой жесткостью цепей полимера, обусловленной сильными внутри- и межмолекулярными взаимодействиями [1], что приводит к замедленной кинетике кристаллизации. Однако совсем недавно для полиакрилонитрила удалось получить сферолиты [2] и пластинчатые кристаллы, дающие микродифракцию, характерную для кристаллического полимера [3].

Исследования полиакрилонитрила методом рентгеноструктурного анализа указывают на высокую степень кристалличности ориентированных образцов [4, 5].

В настоящей работе для изучения процессов структурообразования полиакрилонитрила были использованы его растворы в диметилформамиде. В качестве растворителя применяли высушенный, дважды перегнанный в вакууме диметилформамид, не содержащий диметиламина, который может вызывать деструкцию полимера [6, 7].

Образцы полиакрилонитрила были получены эмульсионной полимеризацией акрилонитрила в водных растворах на окислительно-восстановительных катализаторах.

Полученный полимер дважды переосаждали из его растворов в диметилформамиде метиловым спиртом. Высушенный полиакрилонитрил растворяли при 40—50° и растворы использовали сразу после приготовления, так как при длительном стоянии и нагревании происходит деструкция с изменением окраски растворов [8, 9].

Препарирование образцов проводили в термостате в широком интервале температур от 10 до 140° и затем исследовали в электронном микроскопе JEM-5g.

На рис. 1 представлена микрофотография структуры полиакрилонитрила, полученной при 10—20°. Видна глобулярная структура полимера, которая при повышении температуры переходит в фибриллярную (рис. 2) с последующим упорядочением фибрилл. При 60—70° начинают образовываться пучки фибрилл (рис. 3), которые являются центрами роста сферолитов.

Процесс кристаллизации протекает медленно и только при температуре выше 90° кристаллизуется большая часть полимера. Сферолиты имеют ярко выраженный фибриллярный характер (рис. 4). При этом наблюдаются основные кинетические закономерности роста сферолитов, известные для кристаллических полимеров. В зависимости от условий опыта можно получить либо мелкие, либо крупные сферолиты, либо те и другие вместе (рис. 5). Большие, порядка 5—7 μ , и хорошо образованные сферолиты наблюдаются при 130—140°. На рис. 6 видны крупные сферолиты с четкими границами раздела. Разрушение таких структур протекает в первую очередь по границам раздела, которые являются местами наиболь-

шего скопления дефектов либо с образованием трещин (рис. 7), либо путем перестройки пачек цепей (рис. 8) и аналогично разрушению кристаллических полимеров.

Параллельно было проведено рентгеноструктурное исследование пленок полиакрилонитрила, полученных в тех же условиях. Исследование проводили на рентгеновском аппарате УРС-60 с фильтрованным Ni-фильтром излучением CuK α . На рис. 9, а, б представлены рентгенограммы пленок полимера. Пленка полиакрилонитрила, полученная при 20°, дает картину типичного аморфного полимера (рис. 9, а). С повышением температуры растет степень молекулярной упорядоченности полимера, что приводит к появлению дополнительных слабых колец, интенсивность которых увеличивается по мере увеличения порядка в полимере. Пленки, полученные при 140°, дают кристаллическую картину (рис. 9, б).

Сопоставляя данные электронномикроскопических и рентгеноструктурных исследований, можно сделать вывод о том, что при повышении температуры раствора происходит разворачивание глобулярной структуры полиакрилонитрила в фибриллярную структуру, ее упорядочение и кристаллизация полимера.

Изучение разбавленных растворов от 0,1 до 0,0001% в интервале температур 100—140° показывает, что сначала образуются фибриллы, которые затем дают пучки фибрилл, являющиеся центрами роста сферолитов. Было исследовано влияние молекулярного веса на величину образующихся сферолитов. В результате исследования нашли, что при изменении молекулярного веса полиакрилонитрила от 200 000 до 60 000 размеры сферолитов существенно не меняются (рис. 10, 11).

Выводы

1. Изучены процессы структурообразования полиакрилонитрила из его растворов в диметилформамиде в интервале температур от 10 до 140°.
2. Методами электронномикроскопического и рентгеноструктурного анализа показано, что при повышении температуры происходит кристаллизация полимера.
3. Изучены условия образования сферолитов и влияние молекулярного веса на размеры сферолитов.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. C. R. Bohn, J. R. Schaeffer, W. O. Statton, J. Polymer Sci., 55, 531, 1961.
2. V. F. Holland, J. Polymer Sci., 43, 572, 1960.
3. V. F. Holland, S. B. Mitchell, W. L. Hunter, J. Polymer Sci., 62, 145, 1962.
4. З. Менчик, Высокомолек. соед., 2, 1635, 1960.
5. R. Stefani, M. Chevretton, M. Carnier, Ch. Eyraud, Compt. rend., 251, 2174, 1960.
6. F. Hamada, G. Takahashi, Chem. High Polymers, 18, 715, 1961.
7. Н. М. Бедер, А. Б. Пакшвер, Хим. волокна, 1961, № 3, 21.
8. F. Hamada, G. Takahashi, Chem. High Polymers, 18, 721, 1961.
9. J. Ferrier, Ch. Eyraud, Bull. Soc. chim. France, 1960, № 2, 242.

THE PROCESS OF STRUCTURATION OF POLYACRYLONITRILE FROM SOLUTIONS

V. A. Kargin, I. A. Litvinov

Summary

Electron microscopic studies have shown that at elevated temperatures the structuration of polyacrylonitrile precipitated from its solutions in dimethylformamide leads to crystallization of the polymer with the formation of spherulites. The conditions of spherulite formation and the effect of the molecular weight on the size of the spherulites have been investigated. The results of the investigation have been confirmed by X-ray data

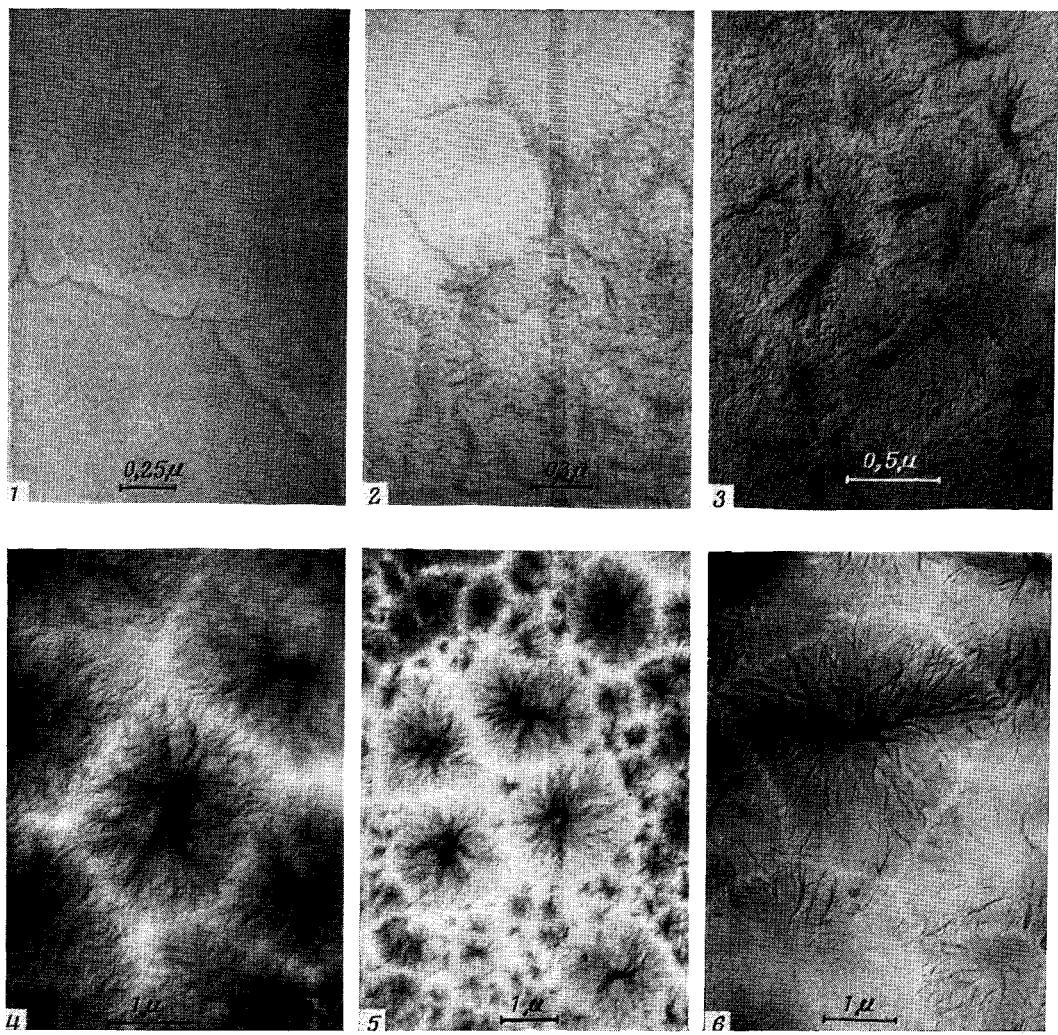


Рис. 1—11. Микрофотографии структур, полученных из 0,05—0,1%-ных растворов полиакрилонитрила в диметилформамиде:

1 — 20°; 2 — 30°; 3 — 70°; 4 — 90°; 5—8, 10, 11 — 140°; 9, а — 20°; 9, б — 140°; 1—4 оттенены сплавом Pt—Pd

