

УДК 541.64:539.22

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ  
НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

***И. А. Литвинов, В. А. Каргин***

Полиакрилонитрил (ПАН) относится к числу полимеров, которые в результате структурно-химических преобразований при повышенных температурах приобретают специфический комплекс электрофизических и катализитических свойств [1—3].

Представляется важным и весьма интересным проследить за изменениями, протекающими в термообработанных полимерах на надмолекулярном уровне, поскольку известно, что не только химическое строение вещества, но и его надмолекулярная структура, форма и взаимное расположение макромолекул оказывают существенное влияние на весь комплекс физико-механических свойств полимеров [4].

В данной работе сделана попытка проследить за изменением надмолекулярной структуры ПАН при глубоких превращениях в макромолекулярных цепях полимера, происходящих в широком интервале температур (20—2800°); выяснить условия сохранения морфологии и ориентации исходного ПАН как на надмолекулярном, так и на молекулярном уровнях при термических взаимодействиях, приводящих к образованию полисопряженных структур и карбонизации ПАН.

**Объекты и методика эксперимента**

В качестве объектов исследования применяли волокна и порошок ПАН. ПАН получали радикальной полимеризацией акрилонитрила на окислительно-восстановительной системе в водной среде при 25°. Характеристическая вязкость  $[\eta]$ , измеренная при 25° в диметилформамиде, имела значение 2,6. Волокна получали из раствора ПАН в диметилформамиде по мокрому способу с последующей ориентационной вытяжкой \*.

Структурные исследования проводили методом электронной микроскопии и рентгенографии. Электронно-микроскопическое исследование проводили с помощью электронного микроскопа типа ГЕМ-5г. Образцы ПАН получали в виде тонких сферолиттных пленок при испарении 0,05%-ных растворов ПАН в диметилформамиде при 140°. Для электронографических исследований пленки ПАН получали на поверхности полированного стекла в условиях, аналогичных описанным выше. Высушенную пленку отделяли в воде от стекла и укрепляли на сетках. Исходные и термообработанные волокна ПАН разрезали на кусочки длиной 1—2 мм, раздавливали в ступке в среде спирта и затем дисперсировали на ультразвуковом диспергаторе типа УЭДН-4. Полученную суспензию наносили на сеточки для электронно-микроскопического исследования.

Ориентацию ПАН проводили растяжением пленок на ручном динамометре в глицерине при 120—140°.

Электронограммы снимали на электронографе типа ЭГ-1 при ускоряющем напряжении 75 кв.

Рентгенографическое исследование проводили на универсальной рентгеновской установке типа УРС-60 на  $\text{Cu } K\alpha$ -излучении с регистрацией на фотопленку.

\* Образцы ПАН получены из ВНИИВ.

Термомеханические исследования ПАН проводили на динамометрических весах Каргина и видоизмененном консистометре Хенпльера при действии периодической нагрузки от 1 до 178 кГ/см<sup>2</sup> в течение 10 сек. Скорость подъема температуры составляла 1,5 град/мин в интервале температур 20—540°. Опыты проводили в атмосфере аргона. Образцы для испытания получали прессованием порошкообразного ПАН в таблетки диаметром 8 и высотой 3 мм под давлением 100 атм. За температуру стеклования принимали точку перегиба на кривой.

Термическую обработку ПАН проводили следующим образом: а) при давлениях порядка  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм и температурах 100—1300° в колоннах электронного микроскопа и электронографа на нагревательных столиках, на вакуумной установке в кварцевой трубке; б) в атмосфере аргона при температурах 100—2800° в угольной печи сопротивления; в) на воздухе в интервале температур 100—350°.

Часть образцов предварительно прогревали при 200° в течение 50—200 час. при давлении  $1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. Другую часть образцов нагревали со скоростью 0,05—100 град/мин в интервале температур 100—2800°.

## Результаты и их обсуждение

Известно, что при действии высоких температур в ПАН протекают глубокие структурные превращения на молекулярном уровне, сопровождающиеся циклизацией, дегидрированием с последующим переходом к углеродному материалу. Одна из таких схем приведена в работе [5].

Для выяснения взаимосвязи между превращениями на надмолекулярном и молекулярном уровнях было проведено комплексное исследование

структурных превращений в ПАН, включающее термомеханическое исследование ПАН в интервале температур 20—540°, электронно-микроскопическое, электронографическое и рентгенографическое исследования исходного и карбонизованного до температуры 2800° полимера.

Термомеханическое исследование в области температур 20—540° дало возможность изучить превращения в ПАН, связанные как с переходом ПАН из одного физического состояния в другое, так и с процессами химического изменения макромолекул, приводящими либо к течению, либо

к повышению жесткости полимера [6]. Для этого снимали одновременно две дифференциальные кривые в условиях действия периодической нагрузки: кривую зависимости деформации сжатия от температуры и кривую зависимости деформации восстановления формы от температуры.

Параллельное снятие двух кривых на одном и том же образце позволило отделить обратимую деформацию от пластической.

На рис. 1 приведена термомеханическая кривая для ПАН при периодически действующей нагрузке 88 кГ/см<sup>2</sup>. Эту кривую можно разделить на пять областей.

Первая область — область стеклообразного состояния. При 80° появляется обратимая деформация, обусловленная переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Температура этого перехода хорошо воспроизводится при многократных повторных измерениях как для одного и того же образца, так и различных образцов ПАН в интервале действия периодических нагрузок от 22 до 178 кГ/см<sup>2</sup>. В ходе эксперимента выяснилось, что нагрузки в интервале 1—10 кГ/см<sup>2</sup>, обычно применяемые при термомеханических испытаниях полимеров, не позволяют выявить температуру стеклования ПАН.

Вторая область, лежащая в интервале температур 80—220°, область высокоэластической деформации. Особенностью ПАН являются ма-

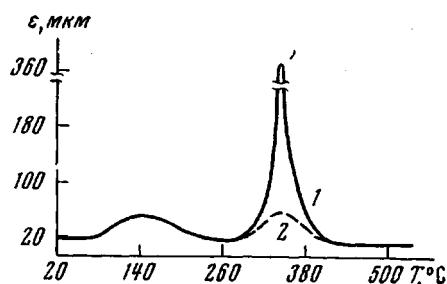


Рис. 1. Термомеханическая кривая ПАН: 1 — деформация сжатия; 2 — восстановления

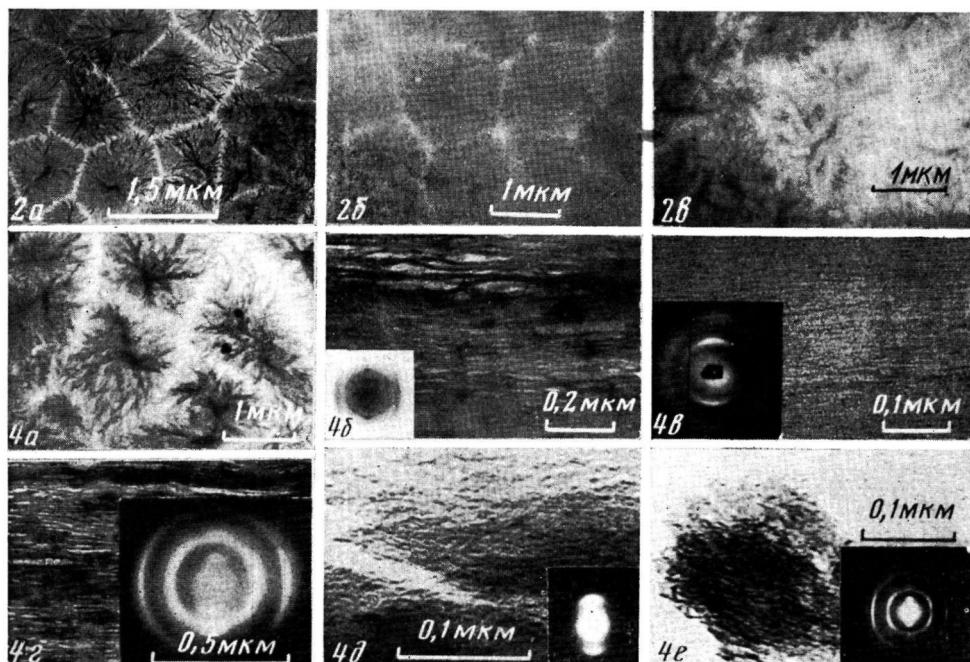


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки сферолитных пленок ПАН до обработки (а) и после термической обработки при  $400^{\circ}$  со скоростями прогрева 1 (б) и  $0,05$  град/мин (в)

Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки сферолитных пленок ПАН, прогретых при  $200^{\circ}$  в течение 150 час. (а); ориентированной пленки ПАН и ее электронограмма (б); фрагмента волокна ПАН и рентгенограмма волокна (в); ориентированной пленки ПАН, прогретой до  $800^{\circ}$ , и микродифрактограмма с пленки, облученной быстрыми электронами и прогретой до  $800^{\circ}$  (г), фрагмента волокна ПАН, прогретого до  $1500$  (д) и  $2800^{\circ}$  (е); б—е направление ориентации горизонтально

лые (~1,5 %) величины высокомодульной деформации. Как известно, величина высокомодульной деформации определяется гибкостью молекул, способностью к конформационным переходам. Чем выше гибкость молекул, тем выше обратимая деформация. В случае ПАН, когда образующие цепь С—С-связи не препятствуют свободному вращению атомов углерода основной цепи, гибкость цепей полностью определяется взаимодействием соседних полярных нитрильных групп. Кроме того, следует учитывать диполь-дипольные взаимодействия между соседними макромолекулами ПАН [7], которые также препятствуют появлению высокомодульной деформации, создавая полярную сетку. Это, по-видимому, и объясняет экспериментальный факт отсутствия в ПАН больших обратимых деформаций.

При подъеме температуры до 160° наблюдается некоторое увеличение высокомодульной деформации, что может быть обусловлено частичным разрывом диполь-дипольных связей между соседними макромолекулами, и, следовательно, увеличением гибкости молекулярных цепей. Нагревание выше этой температуры приводит к уменьшению высокомодульной деформации. Это можно объяснить протеканием химических реакций спшивки и циклизации в цепях поликарилонитрила, которые могут происходить как на воздухе, так и в вакууме [8, 9] и приводить к уменьшению деформируемости полимера.

В области температур 240—280° (третья область на термомеханической кривой) одновременно с деструкцией [9—11] протекают процессы внутри- и межмолекулярного спшивания, которые значительно повышают жесткость полимера. В результате этих реакций полимер вновь переходит в стеклообразное состояние.

Выше температуры 280° начинается четвертая область — вязкотекучего состояния. Если измерить деформацию сжатия и деформацию восстановления формы за одинаковый промежуток времени, то можно разделить деформацию на две составляющие: обратимую и необратимую. Там, где нет течения, обе кривые практически совпадают. В области вязкотекучего состояния наблюдается резкая разница в деформации. Эта разница достигает максимума при 340—350°. Такое различие можно объяснить наложением двух видов деформации: высокомодульной и пластической. Первая обусловлена гибкостью макромолекул, вторая — течением. Размягчение жесткого полимерного материала вызвано, по-видимому, образованием низкомолекулярных продуктов при деструкции [12], которые действуют как пластификаторы и увеличивают подвижность более крупных структурных элементов.

Подъем температуры выше 350° сопровождается падением деформации, и при 420° полимер снова переходит в стеклообразное состояние — пятую область. Такое поведение можно объяснить вторичными химическими реакциями полимеризации и спшивания, превалирующими в этой области температур и повышающими жесткость полимерного материала. Дальнейшее повышение температуры до 540° не приводит к появлению новых температурных переходов.

Кривые деформации сжатия и восстановления на рис. 1 снова совпадают. Следует отметить, что интегральная величина деформации при 540° обычно не превышает 60%, т. е. полимер полностью не течет.

Таким образом, на термомеханических кривых ПАН в интервале температур 20—540° удалось наблюдать пять температурных областей, обусловленных переходом поликарилонитрила и продуктов его деструкции из одного физического состояния в другое. На этих образцах удается наблюдать три физических состояния: стеклообразное, высокомодульное и вязкотекучее.

Роль химических превращений в проявлении переходов ПАН из одного физического состояния в другое подтверждается данными рентгенографии.

Физического исследования. При повышении температуры до 240° исходная молекулярная структура ПАН разрушается.

В зависимости от характера химических превращений, наблюдается либо увеличение подвижности макромолекул, либо уменьшение ее. Так, если имеет место внутри- и межмолекулярная циклизация или протекают процессы дегидрирования, приводящие к появлению полисопряженных связей [9, 10], то пропадает свобода вращения вокруг С—С-связей, и полимер становится жестким. Если идет деструкция ПАН, то молекулярный вес понижается и образуются низкомолекулярные продукты, которые могут действовать как пластификатор и приводить к увеличению подвижности макромолекул и возникновению текучести полимера. Соотношение указанных процессов и определяет наблюдалую кривую зависимости деформации ПАН от температуры.

В том случае, если необходимо сохранить исходную надмолекулярную структуру ПАН при химических превращениях в процессе термической обработки до высоких температур, необходимо эксперимент проводить таким образом, чтобы образующийся в ходе химических превращений полимерный материал всегда находился в области стеклообразного состояния ниже температуры размягчения.

Можно предложить два пути для достижения желаемого результата.

Первый путь заключается в очень медленном подъеме температуры, при котором химические процессы, приводящие к жесткому недеформируемому полимерному материалу, играют доминирующую роль, и полимерный материал все время будет находиться в стеклообразном состоянии. Иными словами скорость, с которой растет температура стеклования полимерного материала, образующегося в результате химических превращений ПАН, должна опережать скорость повышения температуры при термической обработке [13].

На рис. 2 показана сферолитная пленка исходного ПАН (рис. 2, а) и полимера, прогретого до 400–700° с различной скоростью (см. вклейку к стр. 1535).

Если скорость подъема температуры высока, то морфология исходного полимера не сохраняется. При понижении скорости нагревания до 1 град/мин сохраняются границы раздела сферолитов и крупные элементы структуры (рис. 2, б). При скорости нагревания 0,05 град/мин удается сохранить тонкую фибриллярную структуру сферолита (рис. 2, в), т. е. сохранить морфологию исходного полимера.

Второй путь состоит в том, чтобы при низкотемпературной обработке ПАН получить полимерный материал, не деформируемый в процессе последующей термической обработки. Этого можно достичь либо путем сплавления ПАН под действием быстрых электронов, либо путем введения участков сопряжения. Известно, что ПАН образует полисопряженные системы со значительной скоростью при 200°. На рис. 3 даны термомеханические кривые ПАН, предварительно прогретого в азоте при 200° в течение 50 и 200 час. Как видно (кривая 1), в результате образования полисопряженных структур в ПАН вырождается область высокой эластичности и он не дает больших обратимых деформаций до температуры 280°. Выше этой температуры снова появляется высокоэластическая деформация и начинается течение полимера. Увеличение времени термообработки до 200 час. способствует более глубокой циклизации ПАН, и полимер теряет способность к течению (кривая 2). Происходит вырождение области вязкотекущего состояния. Электронно-микроскопические исследования показывают, что и в этом случае морфология исходного поликарилонитрила сохраняется. На рис. 4, а показана надмолекулярная структура ПАН, термообработанного при 200° в течение 150 час. Отчетливо виден фибриллярный характер сферолитов. Электронограмма этого образца показывает аморфное гало. При повышении температуры до 650° сферолитный характер надмолекулярной структуры не изменяется, сохраняются границы разде-

ла и тонкая структура сферолитов. Аналогичный эффект наблюдается и в случае облучения пленок ПАН быстрыми электронами в колонне электронного микроскопа, а затем прогревания до высокой температуры. При облучении сферолитной пленки быстрыми электронами происходит, по-видимому, образование поперечных межмолекулярных связей, фиксирующих надмолекулярную структуру, но при водящих к полной аморфизации полимера на молекулярном уровне. Электронограмма, снятая с такой пленки, дает аморфное гало.

Быстрый нагрев облученных сферолитных пленок ПАН в колонке электронного микроскопа до 800° и на вакуумной установке до 1300° не приводит к разрушению надмолекулярной структуры исходного ПАН.

Подобная картина наблюдается и в том случае, если сферолитная пленка предварительно была прогрета на воздухе несколько часов при 220—350°, а затем нагрета до 500°. Таким образом, любой из вышеуказанных путей позволяет сохранить морфологию исходного ПАН в ходе глубоких структурных превращений, происходящих при высоких температурах в интервале 200—1300°.

Изучение ориентированных пленок и волокон ПАН, обработанных в широком интервале температур, позволяет выяснить взаимосвязь между ориентацией ПАН на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

На рис. 4, б представлена микрофотография ориентированной при 140° пленки ПАН и электронограмма, полученная на электронографе. Оси фибрилл ПАН совпадают с осью ориентации. Диаметр фибрилл колеблется от 100 до 400 Å. Между фибриллами расположены вытянутые пустоты шириной от 80 до 1000 Å. Электронограмма ориентированного ПАН имеет хороший экваториальный и меридиональный порядок.

На рис. 4, в представлена микрофотография фрагмента волокна ПАН после диспергирования на ультразвуковом диспергаторе на частоте 15 кГц в течение 2 час. Фрагмент представляет собой ленту, составленную из фибрилл, наименьший поперечник которых равен 60 Å. Рентгенограмма волокна ПАН имеет четкие рефлексы на экваторе.

Если провести термообработку этих объектов в условиях, аналогичных условиям термообработки неориентированных пленок, то морфология их не изменится. В качестве примера на рис. 4, г показана микрофотография образца ПАН, прогретого до 800°. Морфология исходного полимера полностью сохраняется.

Поведение текстурированного ПАН на молекулярном уровне носит сложный характер: в области температур 240—260° ориентация полимера падает, а затем при дальнейшем нагревании снова восстанавливается [13]. Наблюдаемые явления достаточно просто объясняются, если принять во внимание химические изменения, протекающие в ПАН при карбонизации. Действительно, переход от структуры ПАН к полициклической структуре должен сопровождаться некоторым взаимным перемещением участков макромолекул друг относительно друга, связанным с изменением меж- и внутримолекулярных расстояний и образованием зародышей новой фазы, что приведет к некоторому разупорядочению исходной ориентации макромолекул. При повышении температуры зародыши начинают расти, что приводит к восстановлению исходной ориентации полимера. Элементный состав карбонизированных образцов не меняется до температуры обработки 270°. Выше этой температуры наблюдается некоторое падение содержания

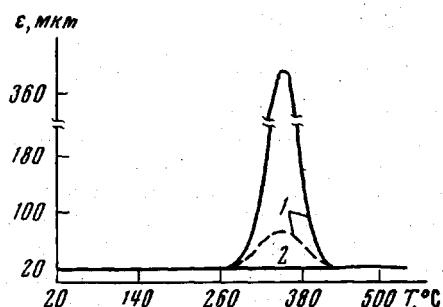


Рис. 3. Влияние времени предварительной термообработки при 200° на термомеханические кривые ПАН:

1 — 50, 2 — 200 час.; сплошные кривые — деформация сжатия, пунктир — восстановления

азота и водорода до 22,53 и 4,49 % при 400° и 18,89 и 1,27 % при 800° соответственно. Одновременно увеличивается содержание углерода. Ориентированный, аморфизованный при облучении быстрыми электронами образец ПАН при прогреве до 800° имеет хороший экваториальный и меридиональный порядок (рис. 4, г). Степень ориентации карбонизованного ПАН растет с повышением температуры термообработки. На рис. 4, д, е приведены микрофотографии и микродифракции фрагментов волокна ПАН, термообработанного до 1500 и 2800°. Хорошо видно, что интерференционные линии на микродифрактограммах сужаются и становятся острее. Волокно сохраняет фибрillярную структуру [14]; фибрillы имеют поперечник 20—50 Å, что несколько меньше, чем в исходном волокне. Уменьшение диаметра фибрill может быть связано как с изменением внутри- и межмолекулярных расстояний при переходе от структуры ПАН к углеродному материалу, так и с некоторым разрушением фибрill при сложных структурно-химических преобразованиях ПАН. Измерение поперечника фибрill по уширению интерференционных линий на рентгенограмме карбонизованного волокна дает значение 35—48 Å. Поскольку микродифракционное исследование карбонизированного ПАН не дает точечной картины, то можно полагать, что при термической обработке получаются неграфитирующиеся формы углерода. Этот вывод подтверждается данными рентгенографического исследования. Найденный период идентичности  $d(002) = 3,43 \pm 0,02$  Å для карбонизированного ПАН выше  $d(002) = 3,35$  Å, характерного для графита.

### Выводы

Исследование влияния термических воздействий на надмолекулярную структуру полиакрилонитрила (ПАН) в широком интервале температур (от 20 до 2800°), приводящих к образованию поликлинических структур и карбонизации полимера вплоть до получения углеродного материала, показало, что в ходе глубоких структурных превращений в ПАН удается сохранить надмолекулярную структуру и ориентацию макромолекулярных цепей исходного для карбонизации полимера.

На основании электронно-микроскопического и рентгенографического исследований показано, что при карбонизации ПАН получаются неграфитирующиеся формы углерода.

Показано, что метод термомеханического исследования может быть успешно применен для изучения полимеров в ходе их карбонизации.

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

Поступила в редакцию  
22 X 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
2. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, А. В. Топчиев, Р. М. Войтенко, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, секция III, стр. 85.
3. Р. М. Власова, А. В. Айрапетянц. Электрохимия, 1, 962, 1965.
4. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
5. В. Н. Касаточкин, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 191, 1084, 1970.
6. И. А. Литвинов, В. А. Каргин, 2-я Украинская межвузовская конференция по применению полимеров в машиностроении, Луганск, 1969.
7. R. D. Andrews, R. M. Kimmel, J. Polymer Sci., B3, 167, 1965.
8. R. T. Conley, J. F. Biegert, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1757, 1963.
9. I. Noh, H. Yui, J. Polymer Sci., B4, 721, 1966.
10. J. Schurz, J. Polymer Sci., 28, 438, 1958.
11. K. Miyamichi, M. Okamoto, O. Ishizuka, M. Katayama, J. Soc. of Fibre Sci. and Techn. Japan, 22, 538, 1966.
12. A. R. Tonaham, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2391, 1966.
13. В. А. Каргин, И. А. Литвинов, Высокомолек. соед., 7, 266, 1965.
14. И. А. Литвинов, Сб. Электронная микроскопия твердых тел и биологических объектов, «Наука», 1969, стр. 156.