

УДК 541.64:539.3

© 1990 Н. В. Платонова, И. Б. Клименко, Б. М. Тараканов,  
 К. Е. Бояркин, М. Л. Сыркина, Б. А. Виноградов,  
 С. П. Майбуров

**ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ  
 ПОЛИАКРИЛОНИТИЛА В РЕЗУЛЬТАТЕ КРАТКОВРЕМЕННОГО  
 ИНТЕНСИВНОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

Методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и ДТА исследованы изменения молекулярной и надмолекулярной структуры ПАН, подвернутого кратковременному интенсивному энергетическому воздействию — лазерному облучению или термоудару. При взаимодействиях обоих видов в полимере образуются конформеры с полосами поглощения  $965 \text{ см}^{-1}$ , а также различные наборы полисопряженных структур. Протекание химических реакций при таком воздействии не затрагивает упорядоченных областей полимера. Выявлено три области температурной зависимости межплоскостных расстояний. При кратковременном воздействии межцепочные взаимодействия увеличиваются вследствие уплотнения структуры, что приводит к смещению высокотемпературного перехода в область более высоких температур. Следствием этого является увеличение термостойкости кристаллитов в образцах (наибольшая в случае лазерного облучения). По ДТА обнаружен дополнительный максимум, что обусловлено разделением по температуре процессов циклизации в аморфных и кристаллических областях полимера.

Известно [1–4], что при термообработке происходят существенные изменения молекулярной и надмолекулярной структур ПАН. Знание механизмов перестройки структуры ПАН позволяет целенаправленно изменять свойства исходного полимера, что существенно, например, для оптимизации процессов модификации пирильных полимеров физическими методами.

В настоящей работе исследованы особенности изменения структуры ПАН на молекулярном и надмолекулярном уровнях, подвернутого кратковременному интенсивному энергетическому воздействию (КИЭВ) и форме лазерного облучения или термоудара. При этом предполагается, что термоудар по воздействию на процессы, происходящие в ПАН, в какой-то степени эквивалентен тепловой составляющей лазерного излучения.

Объектом исследования служил гомополимер ПАН, полученный водносuspензионным способом полимеризации в присутствии инициаторов  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4-\text{KMnO}_4$ . Элементный состав ПАН, %: C — 67,33; H — 5,91; N — 26,41;  $[\eta]=1,58 \text{ г/мл}$ .

Поропок ПАН подвергали облучению непрерывным  $\text{CO}_2$ -лазером  $\lambda=10,6 \text{ мкм}$  ( $v=943 \text{ см}^{-1}$ ), дозы облучения от 10 до 30 Дж/см<sup>2</sup> (плотность мощности 25 Вт/см<sup>2</sup>, длительность воздействия от 0,4 до 1,2 с) [5], а также термоудару в следующих условиях: 750°, 1 с+1 с; 1000°, 0,5 с+0,3 с. Полимер на металлической подложке помещали в высокотемпературную печь в виде кварцевой трубы с навитой на нее спиралью. Практически применен двойной термоудар, так как увеличение длительности однократного воздействия приводит к спеканию полимера, а при малом однократном времени воздействия изменение структуры образца используемыми методами фиксируется слабо. Образцы полимера, подвернутые лазерному облучению, дополнительно термообрабатывали в кинетическом и ступенчатом режиме в зависимости от метода исследования (от 150 до 300°). ИК-спектры образцов ПАН снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках с КBr.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2, снабженном высокотемпературной приставкой УВД-2000. Применено  $\text{Cu K}_{\alpha}$ -излучение, фильтрованное Ni. Межплоскостные расстояния определены по местоположению основного дифракционного максимума при  $2\theta \approx 17^\circ$ .

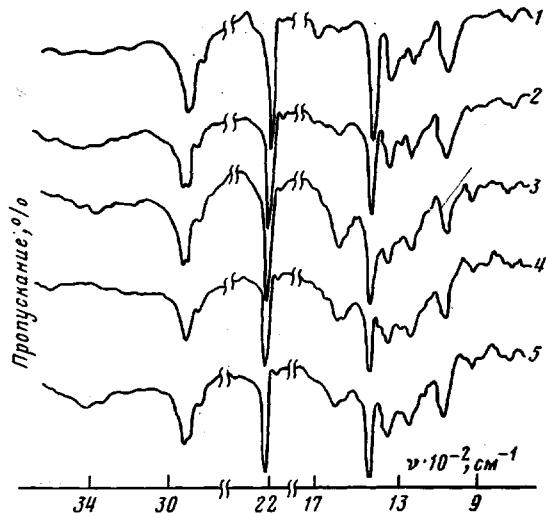


Рис. 1. ИК-спектры образцов ПАН исходного (1), подвергнутого лазерному облучению дозами 20 (2) и 30 Дж/см<sup>2</sup> (3), а также термоудару при 750°, 1 с+1 с (4) при 1000°, 0,5 с+0,3 с (5)

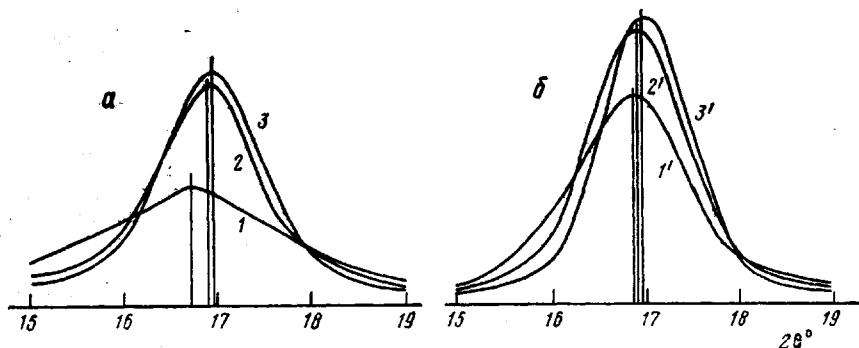


Рис. 2. Распределение интенсивности в основном дифракционном максимуме для исходного образца ПАН (1, 1'), для образцов, подвергнутых термоудару (2, 2') и лазерному облучению дозой 25,5 Дж/см<sup>2</sup> (3, 3') до (а) и после отжига при 150° в течение 3 ч (б)

Дериватографические исследования (ДТА и ТГА) выполняли на дериватографе «Паулик – Паулик – Эрдеи» в динамическом режиме при скорости нагревания 2,5 К/мин в интервале температур 20–500° в воздушной среде.

На рис. 1 представлены ИК-спектры исходного ПАН и образцов, подвергнутых энергетическому воздействию. Спектроскопические проявления особенностей влияния лазерного воздействия на ПАН (в частности набор полисопряженных структур (ПСС)) обсуждались ранее в работах [5, 6]. Сопоставление спектров рис. 1 показывает, что полной аналогии между набором ПСС, образующихся при лазерном воздействии и термоударе, нет.

В свою очередь каждому режиму термоудара соответствует различный набор ПСС.

В спектре 4 выявлен максимум 1615 см<sup>-1</sup>, плечи 1585, 1280 см<sup>-1</sup>, фиксируется уширение полосы в области 1370–1380 см<sup>-1</sup> (колебания фрагментов нафтиридиновых колец) [6]. В спектре 5 проявляется максимум 1625 см<sup>-1</sup> (C=C в более коротких цепях сопряжения) и плечо 1585 см<sup>-1</sup>. Для использованных режимов воздействия основным отличием является проявление в спектрах образцов, подвергнутых лазерному облучению, полос поглощения, связанных с колебаниями фрагментов колец, образовавшихся при сопряжении по раскрывшимся нитрильным группам (спектр 3, полосы поглощения 1650, 1160, 805 см<sup>-1</sup> [6]). Наи-

большие изменения обнаружены в спектре образца, подвергнутого облучению дозой 30 Дж/см<sup>2</sup>.

В спектрах 2–5 (рис. 1) проявляется новая полоса 965 см<sup>-1</sup>, отнесенная ранее [5] к колебаниям конформеров сегментов макромолекул ПАН, образовавшихся в результате действия тепловой составляющей КИЭВ лазера, и в условиях термоудара с последующим замораживанием образовавшихся структур. Предполагаем, что образование этих конформеров осуществляется по фрагментам цепей полимера, не затронутым химическими реакциями в них, и обусловлено нарушением первоначального распределения диполь-дипольных нитрильных пар в условиях импульсного нагревания и резкого замораживания (закалки) сформировавшихся структур. По-видимому, интенсивность этой полосы можно принять за косвенный показатель глубины энергетического воздействия, приводящего к изменению физической структуры полимера. С этой точки зрения наиболее жестким режимом (из всех условий эксперимента) является облучение лазером дозой 30 Дж/см<sup>2</sup>. Можно полагать, что для возникновения конформеров решающим является передача макромолекулам полимера импульса энергии, что имеет место как при лазерном облучении, так и при термоударе.

Таким образом, аналогия термоудара и лазерного воздействия связана с их общим интенсивным характером, а различия — с механизмом передачи и путями релаксации энергии, приводящими к активации разных реакций и образованию в цепях полимера различного набора ПСС.

В работе [5] показано, что интенсивность полосы 965 см<sup>-1</sup> уменьшается в спектрах облученных образцов ПАН, подвергнутых последующей термообработке при 180°. Это может быть обусловлено разрушением конформеров, ответственных за эту полосу, как за счет тепловой энергии, сообщаемой образцу, так и вследствие химических реакций в макромолекулах ПАН.

Некоторая аналогия воздействия лазерного излучения и термоудара прослеживается также на «рентгеновском» уровне.

На рис. 2, а приведены распределения интенсивности в основном экваториальном максимуме с углом 20~17° в исходных образцах после лазерного облучения и термоудара. В результате воздействий обоих видов наблюдается увеличение интегральной интенсивности дифракционного максимума и уменьшение его интегральной ширины, что свидетельствует об упорядочении структуры полимера. Кроме того, имеет место смещение максимума в сторону больших углов 2θ. Сдвиг максимальен для образцов, облученных лазером дозой 25,5 Дж/см<sup>2</sup>, 2θ=16,99° (у исходных образцов 2θ=16,74°). Величина интегральных интенсивностей рефлексов в дифрактограммах образцов после лазерного облучения и термоудара примерно одинакова.

Для сравнения структурных изменений в образцах ПАН, подвергнутых КИЭВ, был проведен отжиг как исходных образцов ПАН, так и образцов после воздействия лазерного облучения и термоудара. Температуру отжига (до 150°) выбирали так, чтобы она не превышала температуру активации химических превращений в кристаллитах ПАН.

Результаты изменения структуры образцов ПАН после отжига представлены на рис. 2, б. Как следует из этих данных, даже длительный отжиг не позволяет получить в исходном полимере структуру, подобную сформированной в результате термоудара и лазерного облучения, т. е. отжиг не дает такую же плотность кристаллитов, оцениваемую по межплоскостным расстояниям, и такую же степень кристалличности, оцениваемую по интегральной интенсивности основного дифракционного максимума, как в образцах после КИЭВ.

Отжиг образцов после лазерного воздействия и термоудара дает дополнительное упорядочение структуры, о чем свидетельствует увеличение интегральной интенсивности и уменьшение интегральной ширины основного рефлекса (рис. 2, б), но при этом угловое положение рефлекса практически не меняется, следовательно не изменяются межплоскостные расстояния.

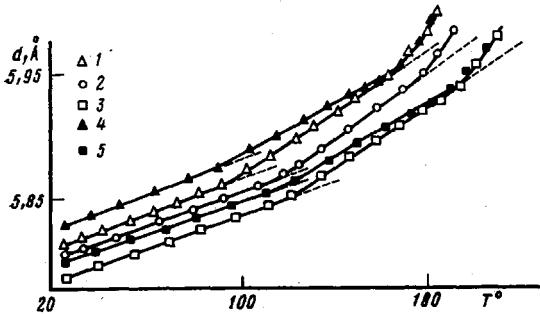


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость межплоскостных расстояний при первом нагревании отожженных образцов исходного ПАН (1), после термоудара (2), после лазерного облучения дозой 25,5 Дж/см<sup>2</sup> (3), а также при повторном нагревании исходного образца (4) и ПАН, облученного лазером (5)

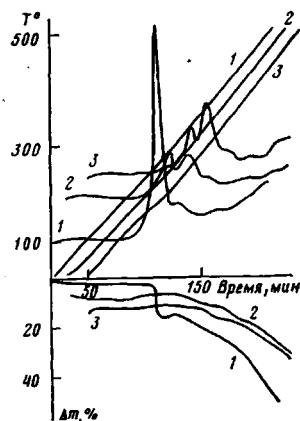


Рис. 4

Рис. 4. Дериватограммы образцов ПАН исходного (1), подвергнутого лазерному облучению дозой 20 Дж/см<sup>2</sup> (2) термоудару при 1000° (3)

Из температурной зависимости межплоскостных расстояний  $d(T)$  образцов ПАН (исходного и после КИЭВ) можно оценить аналогичную зависимость и для межцепных расстояний. На рис. 3 представлены зависимости  $d(T)$  для отожженных при 150° исходных и подвергнутых КИЭВ образцов ПАН. Общей особенностью этой зависимости является наличие трех областей изменения  $d$  от  $T$ . Рост  $d$  с увеличением  $T$  представляет собой результат проявления теплового расширения решетки ПАН в поперечном направлении и связан с ангармонизмом колебаний в кристаллитах [7]. При этом перегибы на зависимостях  $d(T)$  указывают на размораживание определенных типов молекулярного движения в кристаллитах [8, 9].

Видно, что высокотемпературный переход в изученных образцах ПАН наблюдается при различных температурах (для исходного ПАН при  $T \sim 150^\circ$ , для облученных лазером при  $T \sim 185^\circ$ , а для образцов после термоудара при  $T \sim 175^\circ$ ). Данный переход играет важную роль в поведении ПАН, так как размораживание изгибных колебаний молекулярных цепей в кристаллитах создает условия для прохождения химических превращений не только в аморфных областях (эти процессы в аморфных областях идут при более низких температурах в силу более рыхлой упаковки цепей), но и в кристаллитах. Доказательство прохождения химических превращений в кристаллитах ПАН выше температуры перехода — необратимое уменьшение интегральной интенсивности и увеличение интегральной ширины основного дифракционного максимума. Кроме того, следствием химических превращений является уменьшение коэффициента термического расширения решетки на втором участке зависимости  $d(T)$  (рис. 3), о чем можно судить по уменьшению скорости изменения  $d(T)$  и увеличению межплоскостных расстояний, измеренных при комнатной температуре. Уменьшение коэффициента термического расширения решетки в поперечном направлении связано, по-видимому, с увеличением жесткости молекулярных цепей за счет образования локальных участков с ПСС.

Таким образом, рентгеноструктурные исследования ПАН после лазерного облучения и термоудара показывают, что при воздействии КИЭВ экспериментально не наблюдается протекание химических реакций в упорядоченных областях полимера. Следовательно, КИЭВ вызывает увеличение плотности кристаллитов, не достигаемое при обычном отжиге. В тоже время КИЭВ, стимулируя прохождение химических превращений

в аморфных областях полимера, не вызывает реакций в кристаллитах ПАН. Усиление межцепочных взаимодействий из-за более плотной укладки цепей в процессе КИЭВ приводит к смещению высокотемпературного перехода в область более высоких температур. Следствием этого является увеличение термостойкости кристаллитов в образцах, подвергнутых КИЭВ, причем наибольшая термостойкость фиксируется в случае лазерного облучения.

На рис. 4 представлены дериватограммы порошков ПАН исходного, подвергнутого облучению и термоудару. По кривым ДТА определяли температуру начала экзотермических процессов  $T_n$ , максимальные температуры экзоэффектов  $T_1$  и  $T_2$ , величины потери массы при этих температурах  $\Delta G$ ; рассчитывали величины тепловых эффектов  $\Delta Q_1$  и  $\Delta Q_2$  и эффективной энергии активации  $E_1$  и  $E_2$  процессов, протекающих при нагревании [10]. Термодинамические и кинетические характеристики, полученные при обработке дериватограмм, представлены в таблице.

Известно [1, 11–13], что при  $T > 150^\circ$  осуществляются реакции циклизации по нитрильным группам и последующего образования нафтиридиновых колец. Из дериватограммы исходного ПАН следует, что термические превращения начинаются при  $195^\circ$  и сопровождаются значительным тепловым эффектом (максимальная температура экзоэффекта  $265^\circ$ , потеря в весе 14%). Рассмотрение дериватограмм образцов ПАН, подвергнутых КИЭВ, и характеристик, приведенных в таблице, позволяет выявить следующее: по мере роста дозы облучения снижается  $T_n$  химических преобразований в цепях ПАН; перед основным максимумом появляется дополнительный; максимальная температура экзоэффекта основного максимума возрастает по мере увеличения дозы лазерного облучения; тепловые эффекты и энергия активации для обоих максимумов уменьшаются с ростом дозы облучения; величина  $\Delta G$  уменьшается с увеличением дозы лазерного облучения; для образцов, подвергнутых термоудару, все указанные характеристики оказываются, как правило, промежуточными между двумя максимальными из использованных доз лазерного облучения, исключая величину теплового эффекта для первого максимума и энергию активации, рассчитанную по основному максимуму, которые оказываются минимальными.

Снижение  $T_n$  хорошо согласуется с представлениями об образовании после КИЭВ в аморфной части полимера (рис. 1 и 2, б) ПСС, в том числе и циклических, которые для дальнейшего развития таких структур служат зародышами (рис. 1, полосы поглощения при  $1580$ – $1650$ ,  $805$  и  $815 \text{ см}^{-1}$ ).

Можно предположить, что появление дополнительного максимума  $T_1$  на рис. 4 обусловлено разделением по шкале температур процессов формирования ПСС в аморфных и кристаллических областях полимера, причем этот максимум связан с протеканием реакций циклизации по фрагментам аморфной фазы, в которой предварительно под действием КИЭВ сформировались зародыши ПСС.

Увеличение максимальной температуры экзоэффекта основного температурного максимума на рис. 4 связано с тем, что в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа под влиянием КИЭВ происходит упорядочение кристаллитов, увеличение их термостойкости, что при-

#### Влияние КИЭВ на термодинамические и кинетические характеристики ПАН

Условия КИЭВ	$T_n$ °	$T_1$ °	$T_2$ °	$\Delta Q$		$\Delta G$ , %	$E_1$	$E_2$
				Дж/г	Дж/г			
Исходный образец	195	—	265	—	2745	14	—	155
Лазерное облучение								
12 Дж/см <sup>2</sup>	185	250	280	795	1575	6	340	150
20 Дж/см <sup>2</sup>	185	267	292	770	1440	5	280	138
25,5 Дж/см <sup>2</sup>	170	250	300	635	830	3,5	140	120
Термоудар (1000°; 0,5 с + 0,3 с)	175	260	300	560	1180	6	195	80

водит к повышению  $T_2$ . Не исключено, что в этот максимум вносят вклад процессы, происходящие в аморфной части полимера, предварительно не затронутые химическими преобразованиями.

Уменьшение величины тепловых эффектов и энергии активации процессов с ростом дозы лазерного облучения (таблица), по-видимому, согласуется с высказанными выше обоснованиями. КИЭВ вызывает образование зародышей ПСС в аморфной фазе полимера и увеличение плотности в кристаллической фазе (более совершенную укладку цепей макромолекул). Оба этих фактора должны приводить к понижению энергии активации.

Уменьшение потери в весе с ростом дозы лазерного облучения (таблица) может быть связано с тем, что в условиях не взрывного характера экзотермических реакций в ПАН, подвергнутого КИЭВ, возможно с большей вероятностью одновременное протекание окислительных процессов.

Как указывалось выше, величины параметров, приведенные в таблице для образцов, подвергнутых термоудару, имеют в основном промежуточное значение по сравнению с параметрами для двух максимальных доз лазерного облучения (исключение — минимальные значения  $\Delta Q_1$  и  $E_2$ ). В сочетании с данными ИК-спектроскопии, устанавливающими существование различного набора ПСС (рис. 1), в образцах ПАН после лазерного облучения и термоудара, эти факты свидетельствуют о неполной эквивалентности влияния лазерного облучения и термоудара на изменение структуры полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М., 1974.
2. Simitris J. // Colloid Polymer Sci. 1977. V. 255. № 1. P. 1074.
3. Leroy S., Botzian C., Perrean J., Reynand C., Lelczen C., Le Gressus C. // J. Molec. Struct. 1975. V. 128. № 4. P. 269.
4. Платонова Н. В., Клименко И. Б., Грачев В. И., Смирнов Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 11. С. 2464.
5. Клименко И. Б., Платонова Н. В., Грачев В. И., Виноградов Б. А., Арбузов В. Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 982.
6. Платонова Н. В., Клименко И. Б., Виноградов Б. А., Майбуров С. П., Бояркин К. Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 567.
7. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М., 1982. С. 106.
8. Тараканов Б. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 134.
9. Тараканов Б. М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 196.
10. Tang B. K., Neil W. K. // J. Polymer Sci. C. 1964. № 6. Р. 65.
11. Zivcovic Z., Dobovisek B. // Thermochim. Acta. 1970. V. 32. № 1/2. Р. 205.
12. Conley R. T., Bieron Y. F. // J. Appl. Polymer Sci. 1963. V. 7. № 5. Р. 1757.
13. Зильберман Е. Н. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 1. С. 62.
14. Андреева О. А., Буркова Л. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. № 4.

Ленинградский институт текстильной  
и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
01.08.88

N. V. Platonova, I. B. Klimenko, B. M. Tarakanov, K. Ye. Boyarkin,  
M. L. Syrkina, B. A. Vinogradov, S. P. Maiburov

#### FEATURES OF THE CHANGE OF POLYACRYLONITRILE STRUCTURE AS A RESULT OF SHORT INTENSIVE ENERGETIC ACTION

##### Summary

Changes of molecular and supermolecular structure of PAN subjected to short intensive energetic action — laser irradiation or thermal impact have been studied by IR-spectroscopy, X-ray analysis and DTA methods. Both types of action result in the formation of conformers having the  $965 \text{ cm}^{-1}$  absorption bands and various types of polyconjugated structures. The chemical reactions proceeding under such action do not concern the ordered regions of a polymer. For interplane distances three regions of the temperature dependence are determined. Under the short-time action the interchain interactions are increased as a result of increase of the structure density leading to displacement of the high-temperature transition into the higher temperatures region. As a result the thermal stability of crystallites in samples is enhanced being the highest for the case of laser irradiation. DTA shows an additional maximum related with temperature separation of cyclization in amorphous and crystalline regions of a polymer.