

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Б. М. Тараканов, О. А. Андреева

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЕ

Методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и ДСК изучены температурные переходы и структурные превращения в ПАН, связанные с активацией молекулярного движения в аморфных и кристаллических областях полимера. В температурной области ~340–370 К имеются два перехода. Первый обусловлен размораживанием сегментальной подвижности в аморфных областях полимера и является причиной процесса докристаллизации и отрыва  $\alpha$ -водорода. При ~370 К обнаружена активация торсионных колебаний в кристаллах, в результате чего в них происходят структурные перестройки. Также выявлен и изучен высокотемпературный переход в области 440–450 К, связанный с активацией изгибных колебаний. Следствием этого является протекание двух процессов – рекристаллизации и циклизации. Циклизация выше 450 К захватывает не только аморфные области полимера, но и кристаллиты.

Для ПАН, как и для других частично кристаллических полимеров, характерна гетерогенная структура с ограниченной молекулярной подвижностью. Проявление подвижности может наблюдаться в широком температурном интервале и представлять собой набор последовательных переходов в аморфных и кристаллических областях полимера. Размораживание определенных типов молекулярного движения должно способствовать как изменению полимера на молекулярном уровне, так и надмолекулярным перестройкам. Сопоставление конформационно-структурных изменений полимера при нагревании с реорганизацией надмолекулярной структуры при одновременном проведении калориметрических измерений может дать полезную информацию о характере температурных переходов и температурном поведении ПАН в целом.

В настоящей работе методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа в больших углах и ДСК изучены закономерности трансформации структуры ПАН в разных стадиях термообработки.

Исследовали волокно с кратностью вытяжки ~9 и пленки ПАН, а также дейтерозамещенного в  $\alpha$ -положении полиакрилонитрила (ПАН- $\alpha$ D). Полимеры получали водно-сус펜зионной полимеризацией, концентрация мономера 10%, инициаторы  $K_2S_2O_8 : Na_2S_2O_5 = 1 : 4$ . Дейтерозамещение проводили на уровне мономера [1]. Степень замещения, определенная методом ЯМР высокого разрешения, >95%. Пленки приготавливали из 5%-ного раствора ПАН в ДМФА. Толщина пленок для ИК-спектроптических исследований ~10 мкм, для рентгеновского анализа ~50 мкм. Изучали также пленки ПАН, ориентированные при 380 К до степени вытяжки ~7.

Спектры записывали на спектрофотометре «Specord IR-75» со стандартной температурной приставкой в непрерывном режиме нагревания в вакууме при остаточном давлении  $10^{-2}$  мм рт. ст. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 с высокотемпературной приставкой УВД-2000. Съемку выполняли на воздухе и в вакууме. Использовали  $Cu K\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni. Профиль экваториальных рефлексов при  $2\theta \sim 17^\circ$  и  $29,5^\circ$  записывали по точкам. Межплоскостные расстояния определяли по известному уравнению Вульфа – Брэгга [2]. Теплофизические исследования проводили методом ДСК на приборе «Du Pont 9900».

На рис. 1 приведены температурные зависимости межплоскостных расстояний  $d$ , определенные по положению наиболее интенсивного максимума при  $2\theta \sim 17^\circ$ , для волокон ПАН, исходных и предварительно термообработанных при различных режимах нагревания на воздухе. Видно, что с ростом температуры происходит увеличение  $d$ , что отражает тепловое расширение кристаллитов в поперечном направлении. На гра-

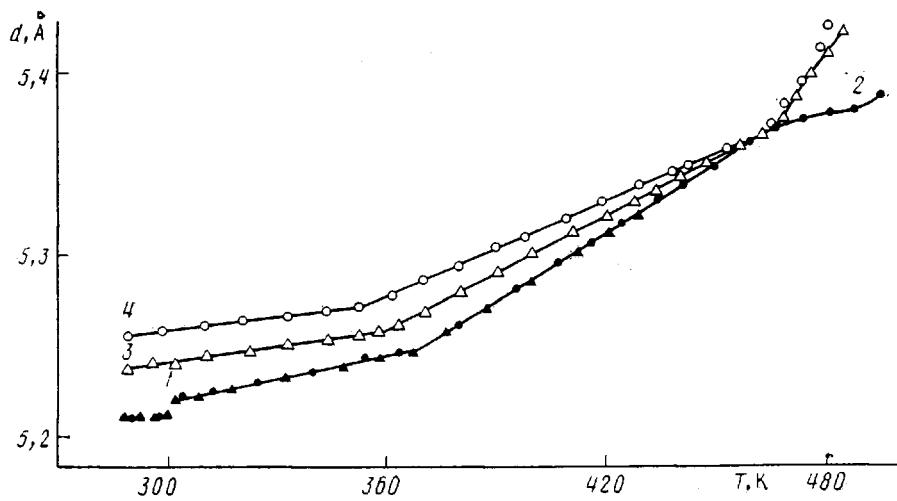


Рис. 1. Температурные зависимости межплоскостных расстояний  $d$ , определяемых по угловому положению основного дифракционного максимума при нагревании исходного волокна до 430 К (1) при втором (2), третьем (3) и четвертом циклах нагревания (4)

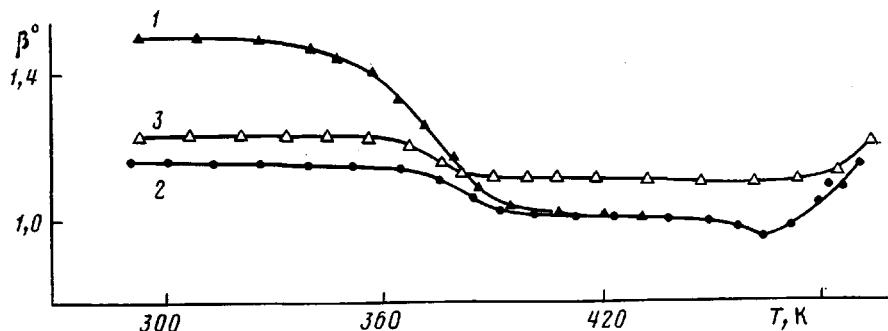


Рис. 2. Температурные зависимости интегральной ширины основного рефлекса в радиальном направлении при нагревании исходного волокна (1), при повторном (2) и третьем циклах нагревания до 490 К (3)

фике  $d(T)$  можно выделить три области с различным характером изменения  $d$ , которые также зависят от режима предварительного отжига образцов.

При нагревании исходных волокон, а также образцов, отожженных  $<450$  К, можно обнаружить дискретное увеличение  $d$  при  $\sim 300$  К. В области  $370$  К происходит резкое возрастание скорости роста межплоскостного расстояния. В отличие от волокон в пленках ПАН характер изменений  $d(T)$  более плавный, переход осуществляется в широком диапазоне температур  $\sim 20$  К. Не обнаружен и скачок  $d$  при 300 К. Изменения  $d(T)$  при нагревании полностью обратимы, если нагревание происходит до температур  $<450$  К. При этом значение  $d$ , полученное при комнатной температуре после предварительного отжига, лишь незначительно меньше первоначального значения.

О существенных преобразованиях структуры образцов, происходящих при термообработке, свидетельствуют также изменения интегральной ширины дифракционных максимумов  $\beta$  с температурой при первом и последующих нагреваниях волокон ПАН на воздухе (рис. 2). В пленках характер зависимости  $\beta(T)$  сохраняется, но уменьшение  $\beta$  при первичном нагревании не столь значительно, как для волокон ПАН.

Как видно из рис. 2, уменьшение  $\beta$  при отжиге исходных образцов начинается при  $\sim 320$  К, но максимальные изменения происходят в области  $350$ – $370$  К. Одновременно растет интегральная интенсивность экваториальных рефлексов. Необратимый характер изменения  $\beta(T)$  при первичном нагревании связан с упорядочением структуры кристаллитов и

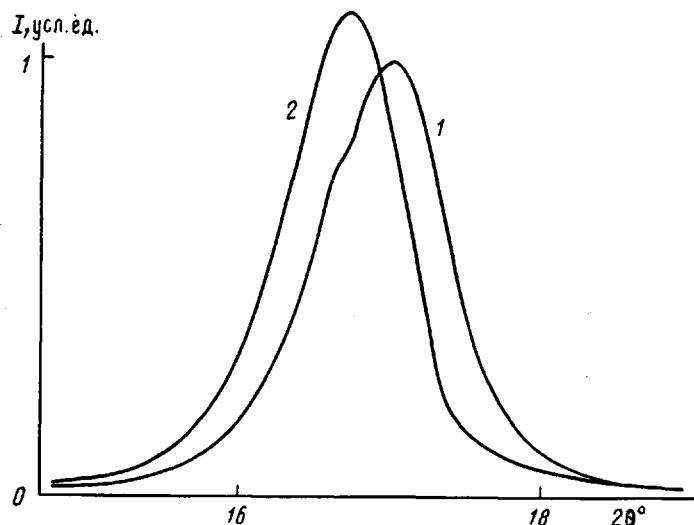


Рис. 3. Распределение интенсивности  $I$  в основном дифракционном максимуме при  $303$  (1) и  $400$  К (2)

ростом их размеров. Отсутствие второго порядка дифракции, а также слабая интенсивность рефлекса при  $2\theta \sim 29,5^\circ$  не позволяет корректно разделить влияние размеров областей когерентного рассеяния и микроискажений на интегральную ширину рефлексов. При последующих подъемах температуры изменения  $\beta(T)$  практически полностью обратимы, если температура не превышает  $450$  К, причем область основных изменений интегральной ширины рефлекса сдвигается к  $370$ – $390$  К.

Дополнительную информацию о структуре кристаллитов ПАН можно получить при отжиге исходных образцов волокон в вакууме. Прогревание волокон при  $420$  К в течение  $4$  ч приводит к существенному изменению распределения интенсивности в основном рефлексе (рис. 3). Форма дифракционного максимума при  $2\theta \sim 17^\circ$  свидетельствует о появлении двух близко расположенных рефлексов. Дублетная структура основного рефлекса наблюдалась в пленках ПАН после термоэлектрической обработки [3].

Наличие дублета свидетельствует о том, что упаковка макрочепей в отожженных кристаллатах отличается от гексагональной, а состояние системы не является газокристаллическим [4] или ротационно-кристаллическим [5]. При последующем нагревании отожженных в вакууме образцов дублетный характер основного рефлекса сохраняется до  $370$  К. Исчезновение дублета при  $\sim 370$  К сопровождается одновременным увеличением интенсивности в максимуме рефлекса и уменьшением его интегральной ширины (рис. 3). При охлаждении образцов ниже  $370$  К восстанавливается исходная дублетная форма профиля рефлекса. Наблюдаемые закономерности свидетельствуют о переходе при  $\geq 370$  К к гексагональной упаковке цепей в кристаллатах ПАН.

До сих пор речь шла о структурных изменениях в кристаллатах ПАН при повышении температуры до  $450$  К, когда сохраняется обратимый ход  $d$ ,  $\beta$  и интегральной интенсивности рефлексов в предварительно отожженных образцах. Но уже длительное пребывание образцов при  $\sim 450$  К (в течение  $2$ – $3$  ч) и выше приводит к необратимым изменениям структуры кристаллитов. Межцепные расстояния, измеренные при комнатной температуре, в образцах, прогретых  $> 450$  К, значительно больше, чем в исходных, что может объясняться увеличением дефектности кристаллитов. При повторных циклах нагревания уменьшается скорость роста  $d(T)$  и снижается температура перехода к гексагональной структуре (рис. 1). Следует отметить также, что если при первичном нагревании выше  $450$  К прекращается изменение межцепных расстояний, то при последующих циклах нагревания при  $450$  К резко увеличивается скорость роста  $d(T)$ .

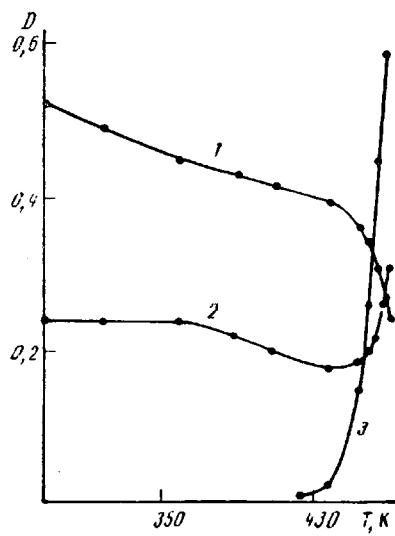


Рис. 4

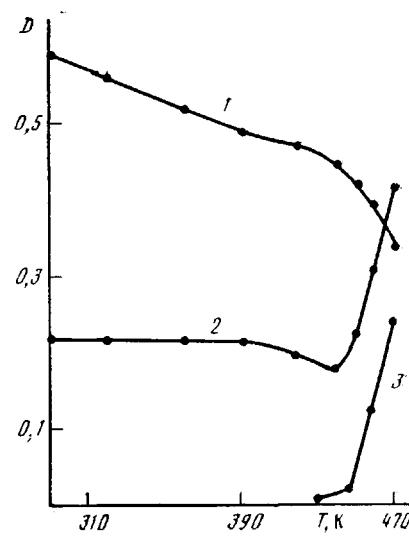


Рис. 5

Рис. 4. Температурные изменения оптической плотности полос поглощения в спектрах ПАН валентных колебаний CN-групп ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ )  $2242 \text{ cm}^{-1}$  (1); валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп ( $\nu_{\alpha\text{CH}_2}$ )  $2940 \text{ cm}^{-1}$  (2); валентных колебаний сопряженных  $\text{C}=\text{N}$ -групп ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ )  $1530 \text{ cm}^{-1}$  (3)

Рис. 5. Температурные изменения оптической плотности полос поглощения в спектрах ПАН- $\alpha\text{D}$ .  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  (1),  $\nu_{\alpha\text{CH}_2}$  (2),  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  (3)

Интенсивность и форма основного рефлекса при нагревании ПАН выше  $450 \text{ K}$  зависят от предыстории образца. Так, при первичном подъеме температуры при  $\sim 450 \text{ K}$  обычно происходит некоторое увеличение интенсивности и уменьшение интегральной ширины рефлекса, а при последующих циклах нагревания сначала уменьшается интенсивность, а затем при  $\geq 490 \text{ K}$  увеличивается интегральная ширина рефлекса. Таким образом, можно утверждать, что при  $> 450 \text{ K}$  происходят необратимые изменения структуры кристаллитов.

Сопоставим наблюдаемые закономерности трансформации надмолекулярной структуры ПАН с изменениями, происходящими на молекулярном уровне. Так как реакции с участием кислорода усложняют картину структурных превращений в ПАН и маскируют спектральные изменения, связанные с конформационными перестройками [6], ИК-спектроскопические исследования проводили в вакууме.

Из рис. 4 (кривая 1) видно, что температурная зависимость оптической плотности полосы поглощения валентных колебаний CN-групп ( $D_{\nu\text{CN}}$ ) имеет три участка, характеризуемых различными скоростями превращений. Как указывалось в работе [7], уменьшение интенсивности полосы поглощения  $\nu\text{CN}$  на первом участке при  $< 360 \text{ K}$  в основном связано с удалением растворителя (разрушаются дипольные пары полимер — растворитель), возможно также частичное разрушение диполь-дипольных ассоциатов нитрильных групп соседних макромолекул. В области  $360 \text{ K}$  происходит изменение угла наклона зависимости  $D_{\nu\text{CN}}(T)$ . Далее при увеличении температуры уменьшение оптической плотности полосы валентных колебаний CN-групп отражает два процесса: разрушение диполь-дипольных пар нитрильных групп [7] и раскрытие тройной связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  в результате отрыва  $\alpha$ -водорода [8]. Как следует из рассмотрения кривой 3 рис. 4, образование сопряженных  $\text{C}=\text{N}$ -последовательностей (полоса  $1530 \text{ cm}^{-1}$ ) начинается с  $440 \text{ K}$ , а до этого момента скорость циклизации нитрильных групп невелика. Третий участок на кривой  $D_{\nu\text{CN}}(T)$  ( $> 440 \text{ K}$ ) характеризуется резким возрастанием скорости превращений нитрильных групп, что соответствует началу циклизации CN-групп.

Поведение полосы валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп (рис. 4, кривая 2), как указывалось в работе [6], при термообработке образцов в вакууме в значительной степени отражает конформационные изменения моле-

кулярной цепи. Кривая  $D_{v_{\text{асн}}}(T)$  также имеет несколько характерных точек. Так, до 360 К оптическая плотность полосы практически не меняется, а далее идет уменьшение  $D_{v_{\text{асн}}}$  до ~440 К. В работе [8] была предложена схема инициации циклообразования, объясняющая наблюдаемое снижение  $D_{v_{\text{асн}}}$ : отрыв  $\alpha$ -водорода с образованием нестабильного кетенимина и переход к стабильной структуре происходит с уменьшением содержания  $\text{CH}_2$ -групп в цепи. Однако, как следует из сопоставления криевых 2 и 3 на рис. 4, это условие необходимо, но не достаточно для активации процесса циклизации нитрильных групп. Выше 440 К происходит возрастание оптической плотности полосы валентных колебаний  $\text{CH}_2$ -групп, что связано с температурным «раскручиванием» углеродной спиралей [6], вследствие чего происходит нормализация валентных углов элементарной ячейки и увеличение экстинкции полосы  $v_{\text{асн}}$ . При этом начинает расти полоса валентных колебаний сопряженных C-N-последовательностей (рис. 4, кривая 3). Таким образом, при >440 К существуют необходимые и достаточные условия для протекания процесса циклизации CN-групп.

Анализ ИК-спектроскопических данных обнаружил существование в ПАН двух температурных переходов, связанных с размораживанием молекулярного движения, вследствие чего становятся возможными химические превращения полимера. При ~360 К становится заметен отрыв  $\alpha$ -водорода и создаются предструктуры, способные к циклизации. Активный процесс циклизации нитрильных групп начинается лишь при ~440 К, когда происходит раскручивание молекулярной спирали и в результате этого сближение нитрильных групп.

Сделанные выводы подтверждаются данными спектроскопических исследований ПАН- $\alpha$ Д (рис. 5). Замена водорода на более тяжелый дейтерий приводит к сдвигу температуры первого перехода к более высоким температурам (~390 К). Действительно, отрыв тяжелого дейтерия в результате теплового движения должен осуществляться при более высоких температурах, чем отрыв легкого водорода.

Существенного изменения температуры второго перехода не происходит. Следует отметить, однако, что в ПАН- $\alpha$ Д скорость циклизации нитрильных групп значительно меньше, чем в ПАН. Это также подтверждает предположение о том, что для протекания циклизации необходимо соблюдение двух условий: отрыв  $\alpha$ -водорода с последующим образованием активного радикала и раскручивание углеродной цепи, обеспечивающее передачу радикала вдоль цепи сопряжения. Изменение скорости хотя бы одного процесса влечет за собой изменение скорости циклизации нитрильных групп.

Сопоставим данные рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии с калориметрическими данными. Из рис. 6 (кривая 1) видно, что при первичном нагревании образцов до 420 К, начиная с 320 К, наблюдается поглощение тепла, а затем на его фоне выделение тепла в виде двух экзотермических максимумов в областях ~340 и ~370 К. Поглощение энергии обусловлено, как следует из ИК-спектроскопических данных, постепенным разрушением диполь-дипольных ассоциатов полимер — растворитель и полимер — полимер, а также с ослаблением межмолекулярного взаимодействия. Эти процессы способствуют увеличению подвижности в первую очередь в аморфных областях полимера и размораживанию нового вида молекулярного движения — сегментальной подвижности [9]. В результате этого становится возможным процесс докристаллизации путем подстройки молекул из аморфных областей полимера к кристаллитам, о чем свидетельствуют данные как рентгеноструктурного анализа, так и калориметрии. Об увеличении объема кристаллитов говорит необратимое уменьшение  $\beta$  и увеличение интегральной интенсивности дифракционных максимумов начиная с ~340 К, а также первый экзотермический пик при ~340 К на кривой ДСК.

Еще одним проявлением расстекловывания полимера можно считать отрыв  $\alpha$ -водорода, который становится заметен выше 360 К.

Дальнейшее увеличение температуры приводит к размораживанию

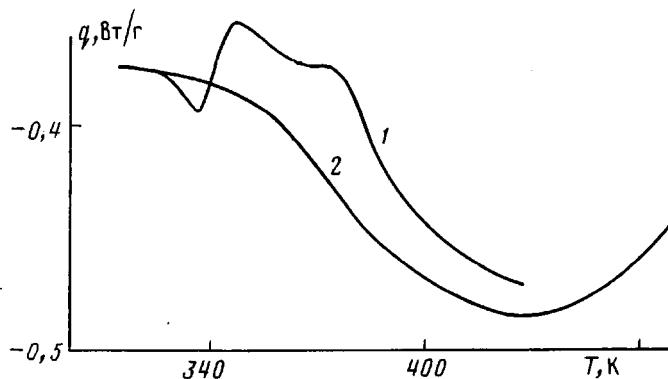


Рис. 6. Термограммы ПАН при первичном (1) и повторном нагревании до 420 К (2)

нового типа подвижности и в кристаллитах, что является причиной их упорядочения (продолжается необратимое уменьшение  $\beta$ ). Этот процесс также вызывает экзотермический эффект, но при более высокой температуре:  $\sim 370$  К. При этой же температуре резко увеличивается скорость роста  $d(T)$  (рис. 1), что также подтверждает связь второго экзотермического пика кривой ДСК с переходом в кристаллических областях. Кроме того, при  $\sim 370$  К исчезает дублетный характер основного дифракционного максимума, выявленный при отжиге полимера в вакууме. На этом основании можно заключить, что в кристаллатах происходит активация торсионных колебаний молекулярной цепи [10, 11], с которыми связано появление динамических дефектов в цепи ПАН. В результате этого разрушается более или менее упорядоченная укладка соседних макромолекул, о которой можно было судить по наличию дублета на дифракционных кривых, и осуществляется переход макромолекул к усредненной цилиндрической симметрии. При этом упаковка цепей в кристаллатах становится гексагональной.

При повторном нагревании полимера в области 340–370 К размораживание подвижности в аморфных областях и кристаллатах не сопровождается докристаллизацией полимера, так как предварительный низкотемпературный отжиг обеспечил переход к более равновесной структуре. На рис. 6 (кривая 2) виден плавный переход, по существу образуемый слиянием двух близко расположенных переходов в аморфной и кристаллической областях полимера.

Обнаруженный высокотемпературный переход в ПАН, как следует из анализа результатов экспериментов, связан с дальнейшей активацией молекулярной подвижности цепи полимера, которая стимулирует два процесса. Первый – рекристаллизация, приводящая к кардинальной перестройке исходной надмолекулярной структуры (росту размеров кристаллитов, увеличению их плотности). Отражением этого является первоначальное уменьшение интегральной ширины рентгеновских рефлексов, аномальный ход зависимости  $d(T)$  при первичном нагревании выше 450 К, свидетельствующий об уплотнении структуры кристаллитов. Перестройке кристаллитов препятствует конкурирующий процесс, также связанный с увеличением подвижности цепи ПАН – циклизация СН-групп, которая, по данным ИК-спектроскопии, начинается при  $\sim 440$  К. О циклизации нитрильных групп в кристаллатах при нагревании выше 450 К свидетельствует увеличение жесткости цепи ПАН, отражением чего служит уменьшение коэффициента термического расширения решетки в поперечном направлении, а также увеличение межцепочных расстояний при комнатной температуре в образцах, предварительно нагретых  $>450$  К. Действительно, преобразованные участки цепи ПАН являются локальными дефектами и должны приводить к ухудшению укладки молекул в кристаллатах и соответственно увеличению  $d$ .

Таким образом, при нагревании  $>450$  К процесс циклизации нитрильных групп захватывает и кристалллы, причем в этом случае циклизация

ция, по всей видимости, носит внутримолекулярный характер. Образование межмолекулярных связок должно было бы привести к изменению характера высокотемпературного перехода в кристаллитах при последующих циклах нагревания (например, можно было бы ожидать значительного изменения температуры перехода или сглаживания перехода), чего в действительности не наблюдается (рис. 1).

Считаем своим долгом выразить благодарность сотруднику НПО «Пластполимер» Л. Л. Сульженко за помошь в проведении калориметрических измерений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leich L. C. // Canad. J. Chem. 1957. V. 35. № 4. P. 345.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. 604 с.
3. Stupp S. I., Curr S. H. // Colloid and Polymer Sci. 1978. V. 257. № 9. P. 913.
4. Китайгородский А. И. // Докл. АН СССР. 1959. Т. 124. № 4. С. 861.
5. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М., 1971. 424 с.
6. Андреева О. А., Буркова Л. А., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1950.
7. Андреева О. А., Буркова Л. А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. № 4. С. 663.
8. Андреева О. А., Буркова Л. А., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 662.
9. Бойер Р. Ф. // Переходы и релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бойер Р. Ф. М., 1968. С. 11.
10. Дадбаев Г., Случкер А. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1616.
11. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М., 1982. 280 с.

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

Поступила в редакцию  
07.09.89

B. M. Tarakanov, O. A. Andreeva

#### TEMPERATURE TRANSITIONS AND STRUCTURAL CHANGES IN POLYACRYLONITRILE

#### S u m m a r y

Temperature transitions and structural transformations in PAN related with activation of the molecular motion in amorphous and crystalline regions of the polymer have been studied by X-ray analysis, IR-spectroscopy and DSC methods. In the 340–370 K temperature range two transitions are observed. The first one is related with defrosting of the segmental mobility in amorphous regions of a polymer and results in the after-crystallization and  $\alpha$ -hydrogen shift. At  $\sim$ 370 K the activation of torsion vibrations in crystallites is observed resulting in structural rearrangements. The high-temperature transition in the 440–450 K region related with activation of bend vibrations is also discovered and studied. That is a reason of two processes – recrystallization and cyclization. Above 450 K the cyclization proceeds not only in amorphous, but also in crystalline regions of the polymer.