

УДК 541.64:537.226

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЕ. ЭФФЕКТ РАСТВОРИТЕЛЯ И ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ

© 1993 г. Л. Е. Романовская, А. В. Новоселова, В. Н. Згонник, Т. И. Борисова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 23.09.92 г.

Исследована релаксация дипольной поляризации пленочных образцов полиакрилонитрила, полученных анионной и радикальной полимеризацией, при частотах от 1 до 100 кГц и температурах от 20 до 300°C. Наблюдаются две области диэлектрического поглощения (вблизи 100 и 210 - 250°C), параметры которых зависят от тепловой обработки и присутствия растворителя. Первый процесс связан с сегментальным движением макромолекул, в которых отсутствует внутримолекулярное полисопряжение и нитрильные группы не входят в комплексы с растворителем. Второй пик диэлектрических потерь наблюдается при температурах, соответствующих быстрому протеканию реакции сопряжения нитрильных групп. Он может быть обусловлен либо подвижностью сегментов цепей, содержащих значительное количество внутримолекулярных циклов, либо его появление способствует связать с уменьшением ионной проводимости в результате образования трехмерной молекулярной структуры. Оба процесса диэлектрического поглощения исчезают полностью после прогревания образцов до 230 - 250°C, что можно объяснить внутримолекулярной циклизацией (вблизи 100°C) и образованием трехмерной сетки.

Механизм связи релаксационных переходов, определяемых диэлектрическим [1 - 8], динамическим механическим [9 - 11], ЯМР [12] и другими методами [13, 14], со структурой и молекулярным движением в ПАН до настоящего времени нельзя считать до конца выясненным. Трудности в интерпретации экспериментальных данных являются следствием сложной фазовой структуры полимера, во-первых, и способностью к образованию внутримолекулярных сопряженных структур под воздействием повышенных температур, во-вторых. Представления о фазовой структуре ПАН отличаются большим разнообразием. Высказывались предположения об однофазной – паракристаллической структуре [7], двухфазной аморфно-кристаллической [11], либо трехфазной структуре. Последнюю предполагали состоящей из аморфных, паракристаллических и кристаллических областей [10] или двух аморфных, отличающихся типом межмолекулярных взаимодействий, и кристаллической фазы [13].

Сопоставление информации о релаксационных процессах в ПАН позволяет считать доказанным существование трех переходов: при 60 - 70°C ( $\beta$ -пик), вблизи 100°C и при 140 - 160°C. Существование всех трех переходов в едином эксперименте наиболее четко было показано при исследовании динамических механических потерь [8 - 10]. Диэлектрические и ЯМР-исследования подтверждают протекание этих переходов. Высокотемпературный переход приписывают подвижности в местах дефектов кристаллической фазы [10] или кооперативному движению в аморфных облас-

тях [6]. Среднетемпературный (вблизи 100°C) обычно рассматривают как  $\alpha$ -переход, сопровождающий появление сегментального движения в паракристаллической фазе [6] или в аморфных областях. Все эти переходы в разной степени подвержены влиянию термообработки. С этим, по-видимому, следует связать большой разброс температурно-частотных координат релаксационных пиков, наблюдавшихся разными авторами, причем в наибольшей степени это относится к переходу вблизи 100°C, т.е. к  $\alpha$ -переходу.

Синтез и приготовление образцов ПАН, как правило, включают применение в качестве растворителя ДМФА. Удаление последнего затруднено из-за склонности к комплексообразованию с макромолекулами. В связи с этим, а также учитывая высокую полярность ДМФА, можно полагать, что остаточные количества ДМФА в ПАН способны оказывать влияние на релаксационные, в частности диэлектрические свойства полимера. Задача настоящей работы – изучение диэлектрического поглощения в образцах ПАН в связи с влиянием ДМФА и тепловой обработки.

Объекты исследования представляли собой образцы ПАН, полученные методами анионной и радикальной полимеризацией (ПАН-I и ПАН-II соответственно). Для диэлектрических измерений готовили пленки толщиной 30 - 40 мкм путем отлива из раствора в ДМФА на хромированных латунных подложках. Пленки подвергали вакуумной сушке до 60°C в течение 4 ч. Измерения ди-

электрических потерь проводили при частотах от 1 до 100 кГц в интервале температур от 20 до 300°C.

Рисунок 1 иллюстрирует влияние кратковременной (~30 мин) тепловой обработки ПАН при 170 - 220°C на релаксационный процесс вблизи температуры стеклования. Видно, что прогревание образцов ПАН-II и ПАН-I при указанных температурах влечет за собой рост значений  $\text{tg } \delta_{\max}$ . Ранее при изучении релаксационных явлений в полимидах было показано, что температуры такого порядка необходимы для удаления остаточных количеств ДМФА, образующего комплекс с макромолекулой [15]. В то же время внутримолекулярная циклизация и образование сопряженных связей с участием нитрильных групп в ПАН при таких температурах проходят

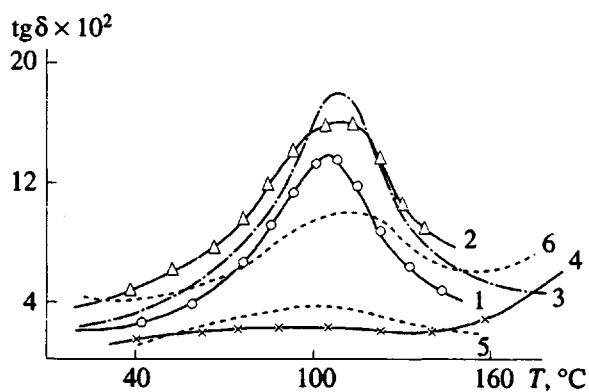


Рис. 1. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  ПАН-II (1 - 4) и ПАН-I (5, 6), предварительно прогретых в течение 30 мин до 170 (1), 180 (2, 6), 220 (3), 250 (4) и 60°C (5). Частота 10 кГц.

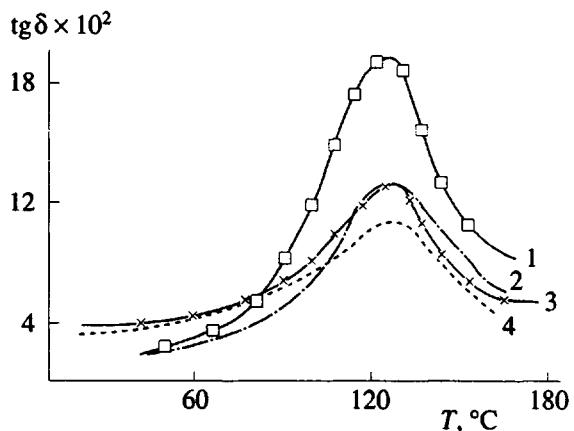


Рис. 2. Температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  ПАН-II (1 - 3) и ПАН-I (2, 4) при частоте 100 кГц для образцов, предварительно прогретых до 170 (1) и 180°C (2), кипятившихся в течение 2 ч в воде, и тех же образцов после выдержки в парах ДМФА в течение 7 сут при комнатной температуре (3, 4).

еще в слабой степени. Поэтому данные рис. 1 можно интерпретировать как результат разрушения комплексов с ДМФА и удаления последнего. Следует заключить, что в процессе диэлектрической релаксации вблизи 100°C участвуют только нитрильные группы, не образующие сопряженных связей и не входящие в комплексы с ДМФА.

После прогревания пик  $\text{tg } \delta_{\max}$  смещается на 5 - 10°C в сторону высоких температур, что также подтверждает удаление растворителя, который оказывал пластифицирующее действие в области  $\alpha$ -перехода. Наиболее четко это видно для ПАН-I (рис. 1, кривые 5 и 6).

Энергия активации поляризации для образцов ПАН составляет  $100 \pm 12$  кДж/моль. Температурно-частотные координаты и энергия активации рассматриваемого процесса согласуются с соответствующими данными, приводимыми в цитированной литературе.

Для проверки предложенной трактовки роли растворителя в изменении характеристик диэлектрической релаксации в области  $\alpha$ -перехода образцы, прогретые до 180 - 220°C, были выдержаны в парах ДМФА. Результаты представлены на рис. 2. Как следовало ожидать, в случае и ПАН-II, и ПАН-I насыщение образца парами ДМФА приводит к значительному снижению величин  $\text{tg } \delta_{\max}$ , наступающему вследствие образования комплексов нитрильных групп с молекулами ДМФА и, следовательно, уменьшения числа полярных групп, участвующих в процессе дипольной поляризации. Эффект легко воспроизводим при последующих циклах удаления растворителя при прогревании или отмыкке при кипячении в воде и затем введения его вновь путем выдерживания в парах.

Можно предположить, что по крайней мере одна из причин расхождения характеристик релаксационных процессов вблизи температуры стеклования, возникающие при сопоставлении результатов работ разных авторов, связана с неконтролируемым влиянием остаточных количеств растворителя.

Если тепловая обработка происходит при температурах, которые существенно инициируют образование сопряженных структур в макромолекуле, то результатом является практически полное подавление релаксационного процесса в данной температурно-частотной области (рис. 1, кривая 6). Появление протяженных участков сопряжения связей увеличивает кинетическую жесткость макроцепей, повышая времена релаксации дипольной поляризации, связанной с сегментальным движением макромолекул. Стеклование циклизованного ПАН должно сместиться в сторону значительно более высоких температур или не проявиться вообще из-за формирования в процессе термических превращений трехмерных структур или деструкции.

Кривые диэлектрического поглощения всех изученных здесь образцов (рис. 1 и 2) асимметричны, имея более пологую низкотемпературную ветвь. Динамические механические измерения, проводимые при гораздо более низких частотах, обнаруживают вблизи 60 - 70°C частично перекрывающийся  $\beta$ -переход [10 - 12]. Это дает основание рассматривать указанную асимметрию кривых как следствие перекрывания  $\beta$ -процесса более интенсивным  $\alpha$ -пиком. Что касается области динамических механических или диэлектрических потерь при 140 - 160°C в данной работе, как видно из представленного материала, наблюдать не удалось.

Образцы, имевшиеся в нашем распоряжении, по сравнению с описанными в литературе, имели сравнительно низкую составляющую ионной проводимости, что позволило провести измерения диэлектрических потерь вплоть до 270 - 300°C. При высоких температурах выявлена еще одна область диэлектрических потерь, которая для ПАН-I располагается при 215 - 220°C (рис. 3). Эта диэлектрическая абсорбция наблюдается только для образцов, которые прогревали до температур не выше 200°C. Нагревание до 270°C в ходе измерений полностью исключает соответствующий пик  $\text{tg } \delta$  (кривые 5, 6). В области поглощения наблюдали зависимость величин  $\text{tg } \delta$  от времени: выдержка ПАН вблизи 230°C в течение 10 мин приводила к понижению  $\text{tg } \delta$  до значений, соответствующих прогреву до 270°C образцу (показано стрелками на рис. 3). Образец при этом меняет свою окраску и теряет растворимость. Это указывает на то, что при данных температурах протекает реакция внутримолекулярной циклизации.

Сдвиг области  $\text{tg } \delta_{\max}$  по температуре при изменении частоты незаметен. Формально это может иметь место в двух случаях. Во-первых, можно предположить, что диэлектрическое поглощение при 220 - 250°C отражает релаксационный процесс с очень высокой энергией активации (более 420 - 630 кДж/моль). Он может быть связан с сегментальной подвижностью циклизованного ПАН, имеющего значительно более высокую кинетическую жесткость макроцепей, следовательно, и более высокие времена релаксации, чем исходный линейный полимер. Естественно, что этот процесс исчезает в результате тепловой обработки, вызывающей образование достаточно плотной трехмерной молекулярной структуры.

Второе объяснение основано на том, что в данном интервале температур (210 - 220°C для ПАН-II и 250°C для ПАН-I) из-за высоких скоростей образования полисопряженных участков и сеточной структуры наступает снижение ионной составляющей электропроводности и обусловленных ею диэлектрических потерь. В этом случае на кривых  $\text{tg } \delta = \phi(T)$  также появляется область максимума, не зависящая по своему положению от частоты. Ее

смещения можно добиться изменением скорости нагревания.

Следует отметить, что температуры, при которых начинается интенсивное образование внутримолекулярных циклов, совпадают или следуют непосредственно за теми, при которых происходит освобождение нитрильных групп из комплексов с ДМФА. Температуры, когда скорость термических превращений в ПАН-II и ПАН-I становится достаточно высокой, зависят от стереоструктуры и конформационных особенностей макроцепей. Наиболее благоприятными для реакции между нитрильными группами являются изотактические последовательности [16], которыми в большей степени обладают макроцепи ПАН-II [17]. Это вытекает из результатов и диэлектрических измерений, указывающих на более низкие температуры структурной трансформации в ПАН-II, чем в ПАН-I.

Таким образом, в дополнение к имеющимся в литературе представлениям о природе релаксационных процессов в ПАН совокупность приведенных данных позволяет утверждать, что в области стеклования в дипольной поляризации всех типов в ПАН принимают участие только те нитрильные группы, которые не связаны комплексообразующим растворителем и не входящие в сопряженные циклы. Этот вывод может быть распространен и на динамические механические процессы, так как параметры последних (температурно-частотные координаты областей механических потерь, а следовательно, времена релаксации и энергия активации) совпадают с диэлектрическими, что свидетельствует об общности механизмов рассматриваемых релаксационных явлений.

Присутствие остаточных количеств растворителя, образующего комплексы с макромолекулой, как и тепловая обработка, следствием которой является внутримолекулярная циклизация и образование сеточных структур, оказывает су-

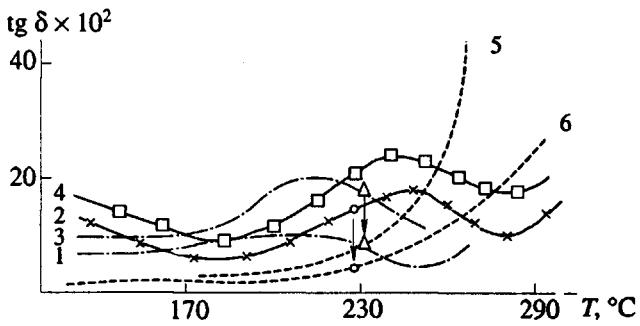


Рис. 3. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  образцов ПАН-II (1, 3, 5) и ПАН-I (2, 4, 6) при 100 (1, 2, 6) и 10 кГц (3, 4, 5) прогретых до 60 (1 - 4) и 270°C (5, 6). Стрелками отмечены точки, смещающиеся при выдерживании образцов при данной температуре в течение 10 мин.

щественное влияние на оба наблюдавшихся в данной работе процесса релаксации дипольной поляризации в ПАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishida J., Amano O., Takajanagi M.* // *Kolloid-Z.* 1960. B. 172. N. 2. S. 129.
2. *Gupta A.K., Chand N., Singh R., Mansing A.* // *Eur. Polym. J.* 1979. V. 15. N. 2. P. 129.
3. *Gupta A.K., Chand N.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1980. V. 18. N. 5. P. 1125.
4. *Gupta A.K., Singhal R.P., Agarwal V.K.* // *Polymer.* 1981. V. 22. N. 3. P. 285.
5. *Saito S., Nakajima T.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1953. V. 2. N. 1. P. 93.
6. *Imai Y., Minami S., Yoshihara T., Joh Y., Sato H.* // *J. Polym. Sci. B.* 1970. V. 8. N. 4. P. 281.
7. *Hajakawa R., Nishi T., Arisawa K.* // *J. Polym. Sci. A-2.* 1967. V. 5. N. 1. P. 165.
8. *Okajima S., Ikeda M., Takeuchi A.* // *J. Polym. Sci. A-1.* 1968. V. 6. N. 7. P. 1925.
9. *Minami S.* // *Appl. Polym. Symp.* 1974. V. 25. P. 145.
10. *Kenyon A.S., Rayford Mc.C.J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1979. V. 23. N. 3. P. 717.
11. *Thompson V.* // *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1979. V. 20. P. 952.
12. *Grobelny J., Tekely P., Turska E.* // *Polymer.* 1981. V. 22. N. 12. P. 1649.
13. *Andrews R.D., Mijachi K., Doshi R.S.* // *J. Macromolec. Sci. B.* 1974. V. 9. N. 2. P. 281.
14. *Платонова Н.В., Клименко И.Б., Тараканов Б.М., Бояркин К.Е., Сыркина М.Л., Виноградов Б.А., Майбуров С.Р.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 143.
15. *Адррова Н.А., Артюхов А.И., Борисова Т.И., Никонорова Н.А., Шевелев В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 449.
16. *Кубасова Н.А., Дин Д.С., Гейдерих М.А., Шишкина М.И.* // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 162.
17. *Хачатуров А.С., Абраменко Е.Л., Новоселова А.В., Федорова Л.А., Ерусалимский Б.Л.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 2. С. 891.

## The Effect of Solvent and Heat Treatment on Dielectric Relaxation in Poly(acrylonitrile)

L. E. Romanovskaya, A. V. Novoselova, V. N. Zgonnik, and T. I. Borisova

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

**Abstract** – The relaxation of dipole polarization in films of poly(acrylonitrile) prepared by anionic and radical polymerization is studied at frequencies from 1 to 100 kHz and at temperatures from 20 to 300°C. Two ranges of dielectric absorption are observed (near 100 and 210 - 250°C), whose parameters depend on the heat treatment and the presence of solvent. The first range is associated with the segmental motion of macromolecules without intramolecular conjugation and whose nitrile groups do not complex with the solvent. The second peak of dielectric loss is observed at temperatures corresponding to fast conjugation reactions of the nitrile groups. This peak may be due either to the mobility of the chain segments containing a large amount of intramolecular rings or to a decrease in ionic conductivity because of the formation of a three-dimensional molecular structure. Both of the processes of dielectric absorption completely disappear after heating the samples to 230 - 250°C, which may be attributed to intramolecular cyclization (near 100°C) and the formation of a three-dimensional network.