

УДК 541(64+15):539.2

## РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

© 1996 г. Б. М. Тараканов, И. Б. Клименко, Н. В. Платонова

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна  
191186 Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

Поступила в редакцию 09.02.95 г.

Изучено влияние предварительного  $\gamma$ -облучения ПАН-волокон на структуру и закономерности ее трансформации при последующей термообработке. Показано, что радиационная модификация дает возможность изменять исходную структуру ПАН в направлении, обеспечивающем ускорение процессов окислительной стабилизации и уменьшение величины экзотермического эффекта, связанного с циклизацией. Обнаружено снижение температуры  $\alpha_c$ -перехода с увеличением поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения, что приводит к снижению температуры начала химических превращений в цепи полимера.

Свойства углеродных материалов, получаемых из ПАН, во многом определяются структурой исходного сырья [1]. Это связано с влиянием молекулярной и надмолекулярной организации на процесс окислительной стабилизации, играющей важную роль в формировании структуры углеродных материалов.

Цель настоящей работы – исследование радиационного и термического воздействия на структуру исходных ПАН-волокон, что существенно для разработки способов их модификации с целью получения углеродных материалов с заданными физико-механическими свойствами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали нити из гомополимера, сформованные из раствора ПАН в ДМФА линейной плотностью 14.3 текс (количество филаментов 150), охарактеризованные ранее [2].

Облучение проводили на воздухе с помощью источника  $^{60}\text{Co}$ . ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20; образцы готовили прессованием с KBr. Рентгенодифрактометрические измерения осуществляли на установках ДРОН-2 с температурной приставкой УВД-2000 и КРМ-1. Использовали  $\text{Cu}K\alpha$ -излучение, фильтрованное никелем. Для термического анализа применяли дериватограф "Паулик-Паулик-Эрдеи". При рентгеновских исследованиях ПАН-волокон использовали ступенчатый нагрев, т.е. поднимали температуру до необходимого уровня, выдерживали до достижения стабильной структуры при данной температуре и лишь затем проводили рентгенодифрактометрические измерения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [2] установлено, что при  $\gamma$ -облучении ПАН-волокон дозами 0.1–0.4 МГр происходят следующие изменения структуры: фрагментация цепей, образование карбоксилсодержащих функциональных групп, конформационные перестройки (частичное уплощение сегментов цепи, фиксируемое по сдвигу полосы  $1360 \text{ cm}^{-1}$  в область больших волновых чисел [3] и образование конформеров, ответственных за поглощение в области  $960$ – $970 \text{ cm}^{-1}$  [4]). С точки зрения дальнейшей модификации полимера определенный интерес может представлять облучение дозой 0.1 МГр, приводящее в первую очередь к конформационным изменениям структуры полимера.

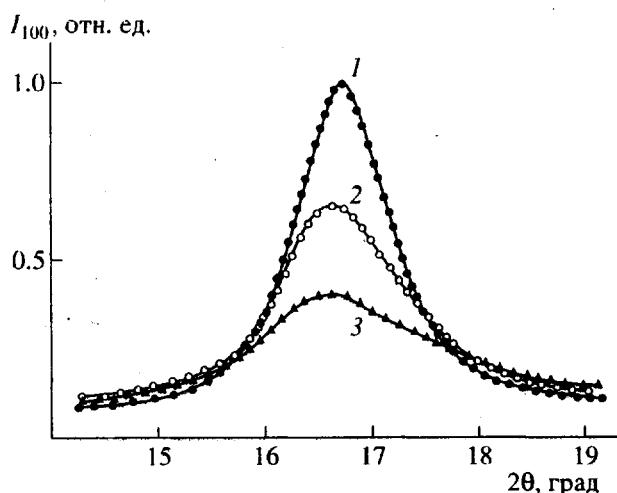
Изучение структуры облученных образцов ПАН методом рентгеновского анализа показало, что при  $\gamma$ -облучении происходит увеличение дефектности кристаллитов и их разориентация относительно оси текстуры. Об этом можно судить по уменьшению интегральной интенсивности  $I$  основного рефлекса (условно обозначенного индексом 100)<sup>1</sup> и увеличению интегральной ширины в радиальном и азимутальном направлениях (соответственно  $\beta_{100}$  и  $\beta_{100}^\varphi$ ) (табл. 1). С увеличением поглощенной дозы  $I_{100}$  уменьшается, а  $\beta_{100}$  и  $\beta_{100}^\varphi$  – растут. Обращает на себя внимание асимметрия основного рефлекса, проявляющаяся в облученных ПАН-волокнах: рефлекс имеет большее размытие в сторону больших углов  $2\theta$ , хотя максимум рефлекса смещается в сторону меньших углов  $2\theta$  (рис. 1).

<sup>1</sup> Отжиг ПАН-волокон в специальных условиях позволил выявить дублетную структуру рефлекса при  $2\theta \sim 17^\circ$  [5].

**Таблица 1.** Структурные параметры облученных ПАН-волокон

$D$ , МГр	$d_{100} \times 10^{10}$ , м	$\beta_{100}$ , угл. град	$1/2\beta_{100}^\phi$ , угл. град	$I_{100}$ , отн. ед.
0	5.25	1.1	10.6	1.00
0.05	5.25	1.1	10.8	1.00
0.10	5.26	1.1	11.0	0.99
0.20	5.26	1.1	11.2	0.97
0.40	5.26	1.2	11.4	0.95
0.80	5.27	1.3	11.6	0.77
1.20	5.28	1.4	11.8	0.63
2.00	5.30	1.5	12.5	0.35

Смещение максимума рефлекса свидетельствует об увеличении межцепочных расстояний, т.е. о разрывлении структуры кристаллитов в процессе  $\gamma$ -облучения. Наличие же асимметричного размытия рефлекса в сторону больших углов дифракции может быть связано, по-видимому, с формированием участков с более плотной упаковкой цепей, что возможно только при "уплотнении" структуры цепи за счет локального раскручивания спирали. Как показано в работе [5], обратимое раскручивание спирали в ПАН обнаруживается при нагревании выше  $T \sim 433$  К, которая является температурой перехода, названного  $\alpha_c$ -переходом. Появление "уплотненных" фрагментов при облучении ПАН связано, вероятно, с необратимым изменением структуры цепи, так как уплотнение структуры фиксируется уже после облучения (рис. 1), что согласуется и с результатами исследований методом ИК-спектроскопии.



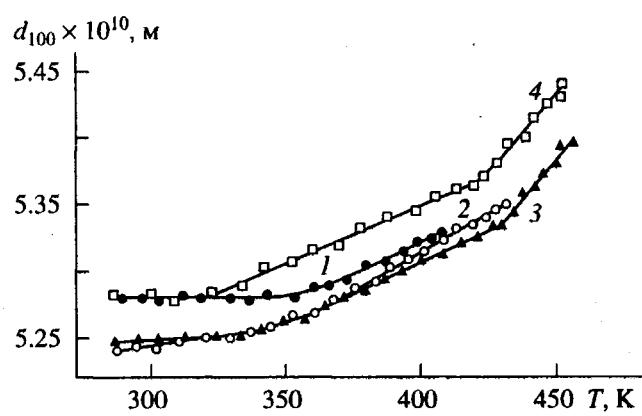
**Рис. 1.** Влияние облучения на распределение интенсивности в основном экваториальном рефлексе.  $D = 0$  (1), 0.8 (2), 2.0 МГр (3).

Об изменении структуры ПАН-нитей при облучении свидетельствует и поведение кристаллитов при нагревании образцов, о чем можно судить по изменению межплоскостных расстояний с температурой. На рис. 2 представлены зависимости  $d_{100}(T)$  для образцов ПАН, облученных дозой 0.4 МГр, при первом, втором, третьем и четвертом циклах нагревания. Хорошо видно, что при первом цикле нагревания до 409 К происходит отжиг дефектов структуры, накопленных кристаллитами в процессе облучения; охлаждение до комнатной температуры приводит к уплотнению структуры кристаллитов. Кроме того, уменьшается интегральная ширина основного дифракционного рефлекса (рис. 3).

Можно видеть, что в диапазоне 353–365 К сохраняется переход, описанный в работе [5]. Именно в области этого перехода происходят необратимые изменения  $\beta_{100}$  в облученных образцах ПАН и фиксируется увеличение коэффициента термического расширения решетки в направлении  $[100]$ .

Таким образом, характер изменения молекуллярной и кристаллической структуры ПАН при  $\gamma$ -облучении таков, что не препятствует термическому разупорядочению кристаллической решетки, наблюдаемому в области 350–370 К, т.е. переходу в мезоморфное состояние [5].

Второй цикл нагревания до  $T \sim 430$  К приводит к необратимым изменениям в структуре ПАН, хорошо проявляющимся при последующих циклах: увеличивается межплоскостное расстояние  $d_{100}$ , фиксируемое при комнатной температуре, а также уменьшается угол наклона зависимости  $d_{100}(T)$  на втором участке, т.е. при  $T > 360$  К. Это может свидетельствовать об "ожестчении" цепи в



**Рис. 2.** Зависимость  $d_{100}(T)$  для ПАН-волокон, облученных дозой 0.4 МГр. 1, 2, 3, 4 – первый, второй, третий и четвертый циклы нагревания соответственно.

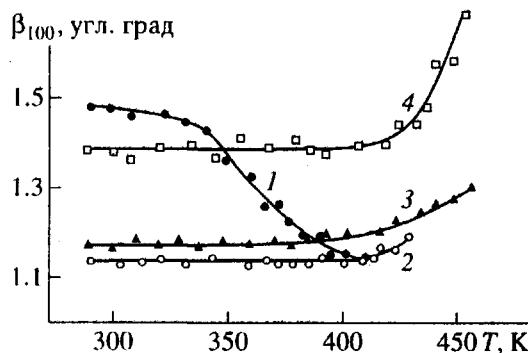


Рис. 3. Изменение интегральной ширины основного рефлекса с температурой. 1, 2, 3, 4 – первый, второй, третий и четвертый циклы нагревания соответственно.  $D = 0.4$  МГр.

облученных образцах при нагревании до  $T < T_{\alpha_c}$ , т.е. до зоны высокотемпературного перехода, чего не наблюдалось в необлученных ПАН-волокнах [5].

На структурные превращения в цепи облученного ПАН в области температур, предшествующих высокотемпературному переходу, указывает рост интегральной ширины и уменьшение интегральной интенсивности рефлекса 100 при втором цикле нагревания при  $\sim 410$  К.

Третий цикл нагревания облученных волокон до  $T \sim 460$  К приводит к появлению еще одного излома зависимости  $d_{100}(T)$  в области  $T \sim 430$  К, свидетельствующего о сохранении высокотемпературного  $\alpha_c$ -перехода [5].

При четвертом цикле нагревания можно обнаружить сокращение протяженности первого участка зависимости  $d_{100}(T)$  и дальнейшее уменьшение угла наклона графика на втором участке (рис. 2).

Анализ термического поведения  $\gamma$ -облученных образцов ПАН при использованных дозах (больших и меньших 0.4 МГр) показал те же закономерности изменения  $d_{100}(T)$ ,  $\beta_{100}(T)$ ,  $I_{100}(T)$ , что и при 0.4 МГр.

Наиболее существенным результатом влияния облучения на структурные перестройки при последующем нагревании явилось обнаружение смещения области высокотемпературного  $\alpha_c$ -перехода к более низким температурам. Зависимость  $T_{\alpha_c}$  от поглощенной дозы представлена на

рис. 4. Снижение  $T_{\alpha_c}$  приводит в свою очередь к снижению температуры начала циклизации [5]. Этот факт является положительным с точки зрения задач, решаемых при модификации ПАН-волокон, используемых в качестве сырья для углеродных материалов. Кроме снижения температуры начала циклизации связанных с фрагментацией и конформационными преобразованиями цепей

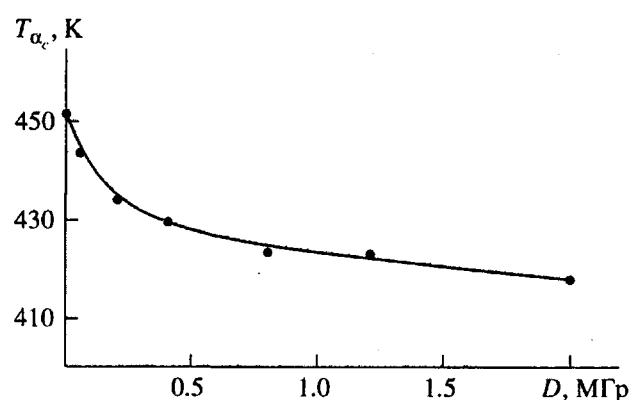


Рис. 4. Зависимость температуры  $\alpha_c$ -перехода от величины поглощенной дозы.

полимера, можно ожидать, что благоприятную роль в ускорении химических преобразований в ПАН, в "растягивании" во времени энерговыделения смогут сыграть те "предструктуры", которые формируются в ПАН-волокнах при облучении. Говоря о "предструктурах", мы имеем в виду образование уплощенных фрагментов цепи и возможные химические преобразования, фиксируемые рентгенографически и спектроскопически.

Для подтверждения наших предположений о ходе термических превращений в  $\gamma$ -облученных ПАН-волокнах обратимся к результатам ДТА и ТГА (табл. 2). Хорошо видно, что  $\gamma$ -облучение приводит к ряду существенных изменений показателей термических свойств, характеризующих трансформацию структуры при пиролизе:  $T_n$  – температуры начала энерговыделения за счет циклизации;  $T_{m_1}$  – температуры, соответствующие максимуму экзотермического пика, связанного с циклизацией;  $T_{m_2}$  – температуры, соответствующие максимуму второго экзотермического пика;  $\Delta G_{m_1}$  – потери массы при  $T_{m_1}$ ;  $Q_1$  и  $Q_2$  – величины тепловых эффектов, соответствующих первому и второму экзо-пикам на кривых ДТА.

Таблица 2. Термические свойства ПАН-волокон после  $\gamma$ -облучения на воздухе

$D$ , МГр	$T_n$ , К	$\Delta G_m$ , %	$T_{m_1}$ , К	$T_{m_2}$ , К	$Q_1$ , Дж/г	$Q_2$ , Дж/г
–	448	16.5	532	558	1495	69
0.05	443	14	523	553	1270	115
0.10	438	8	508	548	765	210
0.20	416	5	504	548	654	252
0.40	413	2	502	543	423	357
0.80	408	–	488	541	401	425
2.00	–	–	463	540	215	650

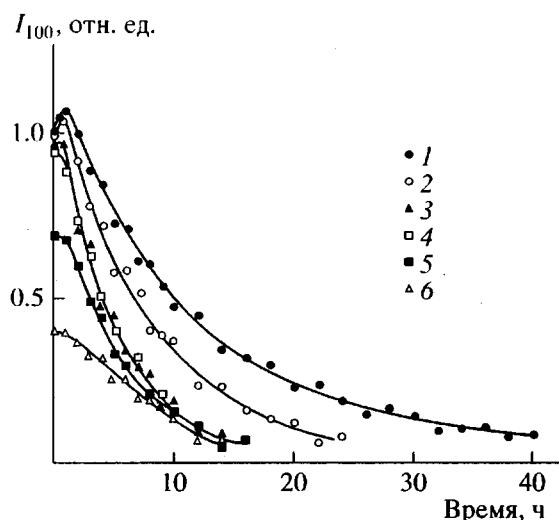


Рис. 5. Зависимость интегральной интенсивности основного экваториального рефлекса от продолжительности отжига при 453 К.  $D = 0$  (1); 0.1 (2); 0.2 (3); 0.4 (4); 0.8 (5); 2.0 МГр (6).

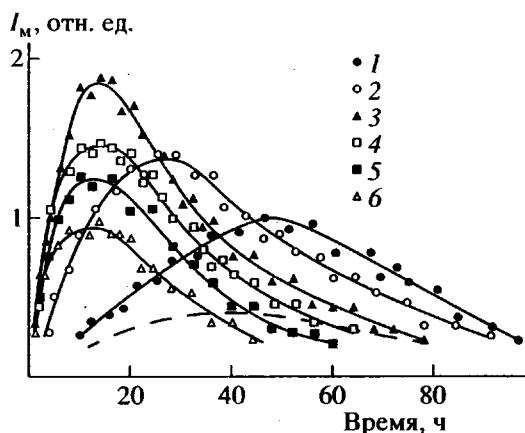


Рис. 6. Зависимость интенсивности малоуглового рефлекса от продолжительности отжига при 453 К.  $D = 0$  (1); 0.1 (2); 0.2 (3); 0.4 (4); 0.8 (5); 2.0 МГр (6). Штриховая кривая – отжиг необлученных волокон в вакууме ( $10^{-3}$  мм рт. ст.).

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, что с увеличением поглощенной дозы происходит смещение  $T_h$ ,  $T_{m_1}$ ,  $T_{m_2}$  в сторону низких температур, резко уменьшается потеря массы при  $T_{m_1}$  и величина теплового эффекта, связанного с первым экзо-пиком.

Можно предполагать, что второй экзо-пик (более высокотемпературный) связан с активацией процесса молекулярного сшивания с участием кислорода. Этот вывод подтверждается данными термомеханического анализа, которые свидетельствуют о появлении сшивок в облученных образцах при нагревании, препятствующих увеличению деформации с ростом температуры.

именно в области второго экзо-пика. То, что второй экзо-пик связан с протеканием реакций с участием кислорода воздуха, следует из экспериментов по термическому анализу ПАН-волокон, проведенному в инертной среде, в которых наблюдался только один экзо-пик, обусловленный циклизацией.

Из данных табл. 2, следует также, что величина теплового эффекта в области второго экзо-пика растет с поглощенной дозой. Это указывает на интенсивное формирование сшивых структур с участием кислорода.

Обратимся теперь к результатам структурных изменений, проходящих при пиролизе  $\gamma$ -облученных ПАН-волокон. Облучение приводит к снижению  $T_{\alpha_c}$ , т.е. снижению температуры перехода, когда становится возможным раскручивание молекулярной спирали, что облегчает прохождение процесса циклизации по группам CN [5]. Таким образом, снижение  $T_{\alpha_c}$  вызывает снижение температуры активации химических превращений в цепи полимера, что подтверждается данными термического анализа.

Об ускорении процессов химических преобразований в  $\gamma$ -облученных ПАН-волокнах можно судить по результатам большеугловой и малоугловой рентгеновской дифракции. На рис. 5 представлены зависимости интегральной интенсивности рефлекса 100 от продолжительности отжига при 453 К. Видно, что при дозах менее 0.4 МГр на начальных этапах отжига происходит некоторое увеличение  $I_{100}$ , что свидетельствует об упорядочении структуры полимера. Затем с увеличением продолжительности отжига все большую роль начинают играть процессы разупорядочения исходной структуры, связанные с прохождением химических превращений, что отражается в уменьшении  $I_{100}$ . Обращает на себя внимание повышение скорости трансформации структуры ПАН-волокон с увеличением поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения, хотя при  $D > 0.8$  МГр можно обнаружить снижение скорости изменения исходной структуры.

Важную роль в процессе окислительной стабилизации ПАН-волокон играет кислород воздуха [1]. Именно с присоединением кислорода в значительной степени связано увеличение плотности ПАН-волокон в процессе окисления, что при определенной начальной гетерофазности структуры волокон хорошо фиксируется по появлению малоуглового рефлекса [6, 7].

При этом темп роста интенсивности малоуглового рефлекса может служить критерием скорости окислительных процессов при пиролизе. На рис. 6 приведены зависимости интенсивности малоуглового рефлекса  $I_m$  от продолжительности отжига для исходных и модифицированных  $\gamma$ -излучением ПАН-волокон. Видно, что уже при дозе

Таблица 3. Величина отношений оптических плотностей  $D_i/D_{2940}$  характеристических полос поглощения в ИК-спектре ПАН-волокон

Образец ПАН-волокна	Время прогрева- ния при 453 К, ч	Полоса $D_i$ и ее отнесение [8–10]												
		$D_{3260}$	$D_{2240}$	$D_{1800-1780}$	$D_{1720}$	$D_{1705}$	$D_{1690}$	$D_{1640-1630}$	$D_{1610-1600}$	$D_{1580}$	$D_{1460}$	$D_{1380-1360}$	$D_{815}$	
		$\nu_{\text{NH}}$ (связан- ных)	$\nu_{\text{CN}}$	$\nu_{\text{C=O}}$ ангид- риды	$\nu_{\text{C=O}}$ карбоновых кислот (связанных)	$\nu_{\text{C=O}}$ карбоновых кислот (свобо- дных)	$\nu_{\text{C=O}}$ ненасы- щенных структур	ПСС [10]	ПСС [10]	колебания нафтири- диновых кольц	$\delta_{\text{CH}_2}$	$\delta_{\text{CH}}; \gamma_{\text{w CH}_2} +$ $\nu_{\text{C-C}}$	$\delta_{\text{CH}}$ нафтири- диновых кольц	
Исходный	–	0.15	1.96		Плечо		0.24	0.30*			2.09	0.95 (1360)		
	1	0.16	1.70	0.49	0.15	0.12	0.18	0.14	0.16		1.95	0.85 (1370)		
	2	0.16	1.72	Плечо	0.38		0.54		0.86		2.09	1.44 (1370)	0.11	
	4	0.20	1.72	Плечо	0.54		0.71		1.07		2.08	1.34 (1375)	0.13	
	6	0.26	1.81		0.74	0.74			1.44		1.97	1.61 (1380)	0.15	
	–	0.23	1.88	0.10 (1820)			0.32	0.33		0.18	1.98	0.90 (1360)		
Серия А том 38 № 5 1996	Облученный дозой 0.1 МГр	0.23	1.65	0.16	0.60		Плечо	0.70		0.62	1.94	1.15 (1370)	0.12	
	1	0.23	1.46	0.20	1.02			0.54		1.69		2.14	1.80 (1375)	0.15
	2	0.45	1.39	0.37	1.16			1.24		2.11		2.17	2.01 (1375)	0.19
	4	0.51	1.38	Плечо	1.45			1.38		3.01		2.30	2.35 (1380)	0.25
	6	0.65	1.56	0.18	0.50			0.46	0.39			1.64	0.86 (1360)	
	–	0.37	1.41	0.21		Плечо		Плечо		1.33		1.97	1.47 (1380)	0.10
Облученный дозой 0.4 МГр	2	0.66	1.13	0.22		0.91		Плечо		1.89		1.89	1.35 (1380)	0.19
	4	0.75	1.10	Плечо		1.55		Плечо		2.61		2.28	2.51 (1380)	0.27
	6	0.80	1.06	Плечо		1.60		1.66		2.61		2.12	2.35 (1380)	0.29

Примечание. В скобках указан максимум поглощения ( $\text{cm}^{-1}$ ).\* Вклад колебаний  $\delta_{\text{OH}}$  адсорбированной воды.

0.1 МГр происходит значительное увеличение темпа роста  $I_m$ , отражающее ускорение окислительных процессов в  $\gamma$ -облученных образцах ПАН. То, что появление малоуглового рефлекса в основном связано с присоединением кислорода, подтверждается экспериментами с отжигом ПАН-волокон в бескислородной среде. В этом случае интенсивность малоуглового рефлекса при всех временах отжига значительно меньше интенсивности рефлекса для образцов, отжигаемых на воздухе (рис. 6, кривая 7).

При дозах до 0.2 МГр время достижения максимального значения  $I_m^{\max}$  уменьшается в ~3.4 раза, а величина  $I_m^{\max}$  увеличивается почти в 2 раза.

Облучение дозами  $D > 0.2$  МГр не приводит к дальнейшему ускорению окисления, а  $I_m^{\max}$  начинает уменьшаться с увеличением поглощенной дозы, что связано, по-видимому, с гомогенизацией структуры волокон за счет разупорядочения кристаллитов и уменьшения их плотности в процессе облучения (табл. 1). При этом не только аморфные прослойки, но и кристаллиты становятся доступными для кислорода, что обеспечивает более равномерное протекание процесса окисления в различных элементах структуры.

Результаты ДТА и РСА могут быть в значительной степени проиллюстрированы данными ИК-спектроскопии  $\gamma$ -облученных ПАН-волокон, подвергнутых термообработке. В табл. 3 приведены результаты обработки ИК-спектров таких волокон. После предварительного  $\gamma$ -облучения дозой 0.1 МГр при термообработке в течение 6 ч образуется значительно больше полисопряженных (ПСС) и карбонилсодержащих структур (КСС), и набор их различен (табл. 3). Например, в структуре  $\gamma$ -облученного образца при термообработке образуется значительно больше нафтиридиновых колец (полосы поглощения 1600–1580, 1380, 1280, плечо, 815 см<sup>-1</sup> [10]). Этому безусловно способствовало изменение конформационной структуры макроцепей при облучении полимера, т.е. появление большего количества уплощенных фрагментов цепей.

В спектре предварительно облученного и прогретого в течение 6 ч образца лучше выявляется набор структур, поглащающих в области 1600–1700 см<sup>-1</sup>. Этими структурами могут быть связи одиночные  $-C=N-$ , сопряженные  $(-C=N-)_m$ , со-пряженные  $-C=N-C=C-$ ,  $-C=O$ , амины, КСС [8, 10]. Большее количество аминогрупп в структуре предварительно облученного и прогретого образца подтверждается значительно большей интенсивностью полосы 3260 см<sup>-1</sup>.

При прогревании облученных образцов ПАН-волокон образуется большее количество нитронов, чем при прогревании необлученных волокон

(оценка по вкладу поглощения нитронов в интенсивность полос 1230–1250 см<sup>-1</sup>) [11].

Сравнение спектров термообработанных волокон, облученных различными дозами на воздухе показывает, что образование ПСС в образцах, облученных дозой 0.4 МГр, при их последующем прогревании происходит несколько медленнее, чем в случае облучения дозой 0.1 МГр (оценка по интенсивности полос поглощения 1600, 1380, 1280, 815 см<sup>-1</sup>). Это может быть связано с тем, что "химические дефекты", образовавшиеся в структуре волокон при облучении дозой 0.4 МГр (главным образом КСС), при накоплении их в количестве, большем некоторого оптимального для инициирования реакций циклизации, лимитируют процесс образования ПСС. С другой стороны, окислительные процессы при термообработке этих образцов протекают значительно активнее, что видно по увеличению скорости образования КСС.

По изменению интенсивности полосы поглощения нитрильных групп при 2240 см<sup>-1</sup> можно сделать вывод о том, что их расход по мере термообработки предварительно облученных образцов выше, чем при прогревании исходного волокна. Это подтверждает более интенсивное протекание процессов модификации указанных групп после предварительного  $\gamma$ -облучения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974.
- Платонова Н.В., Клименко И.Б., Майбуров С.П. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 226.
- Платонова Н.В., Клименко И.Б., Майбуров С.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1735.
- Платонова Н.В., Клименко И.Б., Майбуров С.П., Тараканов Б.М. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 2. С. 65.
- Тараканов Б.М., Андреева О.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2405.
- Hinrichsen G. // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. P. 3305.
- Добровольская И.П., Варшавский В.Я., Утевский Л.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 12. С. 909.
- Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Мир, 1965.
- Liang C., Krimm S. // J. Polym. Sci. 1958. V. 31. № 123. P. 51.
- Платонова Н.В., Клименко И.Б., Виноградов Б.А., Майбуров С.П., Бояркин К.Е. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 567.
- Hamer J., Macaluso A. // Chem. Rev. 1964. V. 64. № 4. P. 473.

**Radiation-Thermal Modification of the Structure of Polyacrylonitrile****B. M. Tarakanov, I. B. Klimenko, and N. V. Platonova***State University of Technology and Design  
ul. Bol'shaya Morskaya 18, St. Petersburg, 191186 Russia*

**Abstract**—The effect of  $\gamma$ -irradiation on the structure of PAN fibers and the laws of its transformation during the subsequent thermal treatment was studied. It is shown that irradiation modifies the initial structure of PAN so as to increase the rate of oxidative stabilization and decrease the exothermal effect due to cyclization. The temperature of  $\alpha_c$ -transition in PAN decreases with the absorbed dose of  $\gamma$ -radiation, which results in a lower temperature of the onset of chemical transformations in the polymer chain.