

УДК 541.64:539.2:532.78

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ИЗ РАСТВОРА В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ, И ВОЛОКОН, СФОРМОВАННЫХ ИЗ ГЕЛЕЙ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ<sup>1</sup>

© 1996 г. Ю. А. Зубов, Д. К. Поляков, В. И. Селихова, Э. А. Пакшвер, В. С. Щирец

Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 30.11.95 г.

При неизотермической кристаллизации ПАН из раствора в пропиленкарбонате образуется ротационно-кристаллическая ромбическая структура с увеличенными значениями параметров элементарной ячейки по сравнению с их значениями в сухих образцах вследствие проникновения пропиленкарбоната в решетку полимера. Получены волокна ПАН из растворов в пропиленкарбонате с максимальной кратностью вытяжки  $\lambda = 40$ . В таких волокнах экваториальные рефлексы 400 и 220 ротационно-кристаллической ромбической структуры исчезали и наблюдались только экваториальные рефлексы 010 и 300 ротационно-кристаллической гексагональной структуры с ухудшенной ориентацией кристаллитов по сравнению с волокном, сформованным из раствора в ДМФА с  $\lambda = 20$ , что свидетельствует о пластифицирующем влиянии пропиленкарбоната на структуру волокон.

Как отмечалось в работе [1], несмотря на большое количество исследований, посвященных структуре ПАН, многие ее особенности остаются неясными. Наиболее полно эти особенности рассмотрены и обобщены в работе [2]. Из анализа литературы следует, что в основном сухие образцы ПАН характеризуются гексагональной структурой, а образцы, содержащие растворитель или пластификатор, – ромбической.

Для более ясного последующего изложения результатов данной работы необходимо указать, что мы понимаем под тем или иным типом кристаллической структуры ПАН. Ту структуру ПАН, которую в литературе называют гексагональной, по нашему мнению, следует относить к ротационно-кристаллической гексагональной структуре (РКГС). Она характеризуется тем, что оси макромолекул в кристаллите расположены параллельно друг другу, а боковые группы занимают различные азимутальные положения относительно основной цепи. Поэтому молекулу полимера можно рассматривать как цилиндр с равномерно распределенной внутри него электронной плотностью [3]. В отличие от трехмерной гексагональной структуры в РКГС существует только двумерный порядок в плоскости, перпендикулярной оси макромолекул. На текстуррентгенограммах образцов с РКГС наблюдаются лишь экваториальные рефлексы. При та-

ком рассмотрении следует отнести структуру сухих образцов ПАН к РКГС. Поэтому в работе [1] мы называли структуру сухих образцов псевдо-гексагональной, чтобы отличить ее от гексагональной кристаллической структуры.

Ротационно-кристаллическая ромбическая структура (РКРС) при наличии в образце пластификатора отличается от гексагональной тем, что молекулы растворителя или пластификатора, проникая в кристаллическую решетку полимера, изменяют ее параметры и могут приводить к образованию кристаллосольватов.

И наконец, кристаллическая ромбическая структура (РС) характеризуется порядком вдоль цепи, обусловливая наличие рефлексов на рентгенограммах и не на нулевой слоевой линии. Мы согласны с автором работы [2], что элементарную ячейку кристаллитов ПАН, нагляднее представить в ромбических осях. Тогда для РКГС  $a/b = \sqrt{3}$  и  $\angle\gamma = 120^\circ$ . Для РКРС это отношение также близко к  $\sqrt{3}$ , но может незначительно отклоняться от точного значения  $\sqrt{3}$  в ту или иную сторону.

Если в гексагональных осях двум экваториальным рефлексам соответствуют индексы Миллера 100 и 110 ( $a = 5.88 \text{ \AA}$ ), то в ромбических осях индексы тех же рефлексов будут 010 и 300 ( $a = 10.18 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.88 \text{ \AA}$ ). При описании кристаллической структуры ПАН в ромбических осях молекулы также рассматриваются как цилиндры с равно-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-4685).

мерно распределенной электронной плотностью внутри них.

Цель настоящей работы – изучение структуры ПАН, закристаллизованного из раствора в пропиленкарбонате, и ПАН-волокон, сформованных из геля в пропиленкарбонате. Для сопоставления была также исследована структура исходного порошка ПАН и волокон, сформованных из раствора ПАН в ДМФА.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный порошок ПАН с  $[\eta] = 2$  дл/г получали радикальной полимеризацией в водной суспензии при  $25^\circ\text{C}$ . Полимер растворяли в пропиленкарбонате при  $140^\circ\text{C}$ . Концентрация полимера в растворителе 32 мас. %. Затем раствор охлаждали со скоростью  $\sim 1$  град/мин до комнатной температуры. Выпавший в виде отдельной фазы полимер отжимали от избытка растворителя и в сыром виде исследовали рентгенографически.

ПАН-волокна формировали из растворов полимера в ДМФА и пропиленкарбонате. Условия формования ПАН-волокна из раствора полимера в ДМФА указаны в работе [1]. Значение  $[\eta]$  полимера, используемого для приготовления волокна из раствора в пропиленкарбонате составляло 5.13 дл/г (ДМФА,  $25^\circ\text{C}$ ). Методика приготовления волокна из раствора в пропиленкарбонате следующая. Реакторный порошок ПАН замешивали при комнатной температуре в пропиленкарбонате. Затем полученную суспензию нагревали при перемешивании в колбе до  $142^\circ\text{C}$ . Время растворения порошка ПАН 40 мин. Затем раствор выливали в пробирку и охлаждали до комнатной температуры. Из пробирки столбик геля через  $\sim 5$  суток переносили в цилиндр с поршнем прибора "Instron", нагревали в нем до  $125^\circ\text{C}$  и выдавливали при постоянной скорости через фильтр с

отверстием диаметром 0.6 и длиной 15 мм. Гель проходил на воздухе расстояние 150 мм, термотропно затвердевая при этом.

Приемку геля осуществляли на охлаждаемый до  $20^\circ\text{C}$  металлический цилиндр. Далее гель вытягивали на горячей поверхности при  $163^\circ\text{C}$ . Максимальная кратность вытяжки геля равна 40. Рас-tяжение геля при комнатной температуре было невозможно. Прочность полученного волокна достигала  $\sim 7.1$  МПа, а прочность волокон, сформованных из раствора ПАН в ДМФА с кратностью вытяжки  $\lambda = 20-23$  составляла 12 МПа. Понижение прочности волокон ПАН, сформованных из гелей в пропиленкарбонате, как будет показано дальше, связано с пластификацией полимера.

Рентгенографические измерения проводили так же, как в работах [4, 5].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана дифрактограмма исходного порошка ПАН с  $[\eta] = 2$  дл/г. На дифрактограмме видны максимумы, которым соответствуют межплоскостные расстояния  $d_{010} = 5.24 \text{ \AA}$  и  $d_{300} = 3.01 \text{ \AA}$ ,  $d_{010}/d_{300} = \sqrt{3}$ . Напомним, что структуру РКГС мы описываем в ромбических осях. Вычисленные величины параметров элементарной ячейки РКГС из этих значений  $d$  таковы:  $a = 9.03 \text{ \AA}$  и  $b = 5.24 \text{ \AA}$  (в гексагональных осях  $a = 6.05 \text{ \AA}$ ). На дифрактограмме наблюдался также широкий дифракционный максимум при  $2\theta = 25.76^\circ$ , который в литературе обычно относится к дифракции на аморфной части полимера. Его происхождение мы рассмотрим подробно, когда будем анализировать структуру волокон ПАН. Здесь же остановимся на изучении порошков ПАН, полученных неизотермической кристаллизацией из раствора в пропиленкарбонате.

На дифрактограммах этих образцов наблюдалось расщепление дифракционного максимума при  $2\theta \approx 17^\circ$  на два (рис. 1, кривая 2). При получении образца ПАН из раствора в ДМФА такого расщепления максимума не наблюдалось ни при каких условиях съемки. Согласно данным работы [6], это расщепление соответствует переходу структуры к РКГС с параметрами элементарной ячейки  $a = 21.18 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.60 \text{ \AA}$ . В таком случае указанным двум максимумам соответствуют индексы Миллера 400 и 220. Вычислив межплоскостные расстояния  $d_{400} = 5.32 \pm 0.02 \text{ \AA}$  и  $d_{220} = 5.13 \pm 0.006 \text{ \AA}$ , легко определить параметры ромбической элементарной ячейки исследуемого образца:  $a = 21.28 \text{ \AA}$  и  $b = 11.71 \text{ \AA}$ .

Параметры, вычисленные нами, близки к значениям, полученным в работе [6]. Таким образом, даже при неизометрической кристаллизации ПАН из раствора в пропиленкарбонате образует-

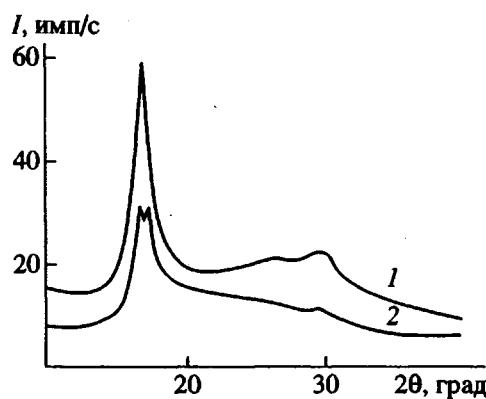


Рис. 1. Дифрактограммы исходного реакторного порошка ПАН (1) и этого же порошка после неизотермической кристаллизации в пропиленкарбонате (2).

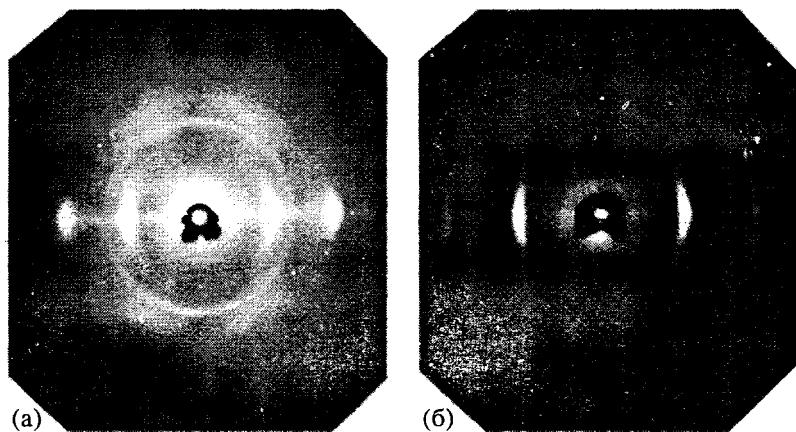


Рис. 2. Плоскокассетные фоторентгенограммы высокоориентированных волокон ПАН, сформованных из раствора в ДМФА и вытянутых до кратности растяжения  $\lambda = 20$  (а), из раствора в пропиленкарбонате с  $\lambda = 40$  (б). Кольцо на рис. 2а относится к примеси.

ся РКРС полиакрилонитрила с параметрами, отличающимися от соответствующих параметров исходного порошка ПАН. При этом параметры элементарной ячейки  $a$  и  $b$  сильно увеличены по сравнению с их значениями в сухих образцах ПАН. Рост параметров происходит вследствие проникновения растворителя в решетку полимера. Элементарная ячейка со столы высокими параметрами была также описана в работах [2, 6].

Далее более подробно рассмотрим некоторые структурные особенности ориентированных ПАН-волокон, сформованных из растворов полимера в ДМФА и пропиленкарбонате. Как отмечали в работе [1], высокоориентированные волокна, сформованные из раствора полимера в ДМФА, наряду с РКРС содержали РС-ромбическую кристаллическую структуру. О наличии РС в кристаллической структуре полимера свидетельствовали слабые по интенсивности и очень широкие в радиальном направлении рефлексы на первой – 201 ( $d_{201} = 3.56 \text{ \AA}$ ) и второй – 202 ( $d_{202} = 2.26 \text{ \AA}$ ) слоевых линиях. Эти рефлексы хорошо видны на фоторентгенограмме рис. 2а. Период идентичности с вдоль оси ориентации волокон, вычисленный из значений  $d_{110} = 5.24 \text{ \AA}$  и  $d_{020} = 3.02 \text{ \AA}$  для РС [1, 7] и с указанными выше значениями  $d_{201}$  и  $d_{202}$ , оказался равным  $4.83 \text{ \AA}$  с  $d_{201}$  и  $5.004 \text{ \AA}$  с  $d_{202}$ . Последнее близко к значению, приведенному в работе [7].

Расхождение величин периода идентичности, вычисленных из разных слоевых линий, можно объяснить на основании работ [8, 9]. В этих работах на примере ПА-6 показано, что когда продольные размеры кристаллитов очень малы (в ПАН-волокнах они составляют всего  $12\text{--}15 \text{ \AA}$  [1]), вследствие суперпозиции интерференционной функции и форм-фактора рефлексы могут смещаться из своих брэгговских положений, поэтому периоды идентичности, вычисленные из

разных слоевых линий, различаются по своим значениям.

Другое качественное объяснение этого явления дано в работах [10, 11]. Авторы этих работ, также для ПА-6, предположили, что смещение рефлексов на слоевых линиях из брэгговских положений, обусловлено некоторой изогнутостью молекулы. При таком предположении на больших расстояниях вдоль оси макромолекулы (т.е. при малых углах дифракции), когда проявляется ее изогнутость, период идентичности должен иметь заниженное значение. На малых же участках макромолекулы, которым соответствуют слоевые линии с большим номером (например, 14-я слоевая линия для ПА-6), изгиб макромолекулы практически не должен проявляться. Поэтому период идентичности, вычисленный из этих слоевых линий, соответствует истинному периоду идентичности.

Очевидно, аналогичная ситуация имеет место и в случае высокоориентированных сухих ПАН-волокон. Из двух рассмотренных здесь причин смещения рефлексов в зависимости от номера слоевой линии более строгим является объяснение, данное в работах [8, 9], так как любое ис-

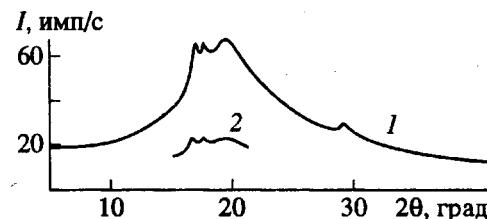


Рис. 3. Дифрактограмма геля ПАН в пропиленкарбонате: 1 – со щелью счетчика 5' и шагом 3'; время накопления  $\tau = 5 \text{ с}$ ; 2 – со щелью 2' и шагом 1, 2',  $\tau = 10 \text{ с}$ .

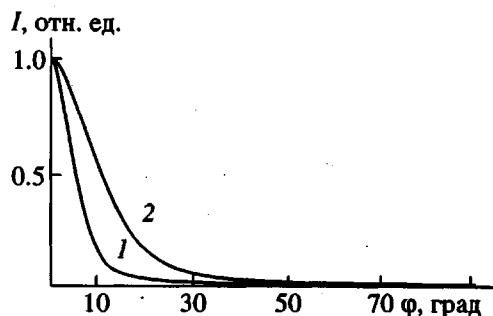


Рис. 4. Кривые азимутального распределения интенсивности рефлекса 010 для ПАН-волокон, сформированных из растворов в ДМФА с  $\lambda = 20$  (1) и в пропиленкарбонате с  $\lambda = 40$  (2).

кривление молекул требует появления *ганди*-конформеров. Однако в работе [12] показано, что конформация молекул в кристаллитах ПАН является плоским зигзагом. Такое же заключение следует и из величин периода идентичности ПАН вдоль оси волокна, приведенной выше в настоящей работе.

Наличие рефлексов 201 и 202 на рентгенограммах указывает на то, что существует определенная корреляция между продольным смещением молекул в направлении оси растяжения несмотря на цилиндрическую форму молекул. Эта корреляция, по-видимому, связана с наличием нитрильных групп и обуславливает возникновение очень несовершенной РС.

Рассмотрим вопрос о происхождении аморфного гало при  $2\theta = 26-27^\circ$ . Как показано в работе [1], интенсивность аморфного гало на экваторе рентгенограммы ориентированного волокна резко падает по сравнению с его интенсивностью в изотропных реакторных порошках. При этом на первой и второй слоевых линиях появляются рефлексы 201 и 202. Рефлекс 201 расположен примерно при том же угле  $2\theta = 26-27^\circ$ . На этом основании можно предположить, что дифракционный максимум при  $2\theta = 26-27^\circ$  соответствует дифракции не на аморфном гало, а на очень малых в продольном направлении кристаллитах ( $12-15 \text{ \AA}$ ) [1], располагающихся при растяжении вдоль оси ориентации молекулярных цепей.

Как и в случае неизотермической кристаллизации ПАН из раствора в пропиленкарбонате, в геле полимера, используемом для формирования волокна, наблюдали появление РКРС. Об этом свидетельствуют дифрактограммы на рис. 3, полученные с разной шириной аналитической щели счетчика. Хорошо видны дифракционные максимумы 400 и 220. При уменьшении щели от  $5'$  до  $2'$  разделение дифракционных максимумов и аморфного гало ( $2\theta = 18.8 \text{ \AA}$ ) более надежно.

Как уже отмечалось выше, полученный из пропиленкарбоната гель был растянут в 40 раз. Характерная особенность этого волокна – отсутствие рефлексов 201 и 202 на слоевых линиях (рис. 2б) в отличие от волокон, сформованных из ДМФА. На рентгенограммах этих волокон присутствуют только экваториальные рефлексы, что можно объяснить следующим. Молекулы пропиленкарбоната, проникая в решетку полимера, экранируют нитрильные группы ПАН, приводя к тому, что его макромолекулы принимают форму более гладких цилиндров без какой-либо корреляции в их расположении вдоль оси ориентации.

О проникновении молекул пропиленкарбоната в полимер свидетельствует также эффект пластификации последнего. Известно, что при большой кратности вытяжки  $\lambda$  молекулы пропиленкарбоната вытесняются из полимера [2]. Так, при растяжении геля в 15 раз на дифрактограммах еще сохранялись рефлексы 040 и 220 РКРС и 201 РС. Однако при растяжении образца в 40 раз рефлексы РКРС и РС исчезали и наблюдались только рефлексы РКГС. Отметим, что такая  $\lambda$  существенно превышала  $\lambda$ , достигнутую в работе [13] при формировании волокон из геля в пропиленкарбонате. Измерение ориентации кристаллитов по азимутальному распределению интенсивности рефлекса 010 показало, что его полуширина  $\Delta\phi$  в волокне, сформованном из раствора в ДМФА и растянутом в 20 раз, существенно меньше, чем в волокне, сформованном из геля в пропиленкарбонате и растянутом в 40 раз (рис. 4). Определенные из кривых рис. 4 значения  $\Delta\phi$  для исследованных волокон составляли соответственно  $11.1 \pm 0.2^\circ$  и  $20.8 \pm 0.3^\circ$ .

Факт ухудшения ориентации явно свидетельствует о пластифицирующем влиянии пропиленкарбоната на структуру полимера. При этом макромолекулы ПАН должны приобретать форму более гладких цилиндров, благодаря чему отсутствуют какие-либо закономерности в смещении макромолекул вдоль оси волокна и на текстур-рентгенограммах исчезают квадрантные рефлексы РС (рис. 2б). Хотя контроль за содержанием пропиленкарбоната в ПАН не проводили, все указанные факты однозначно указывают на наличие пропиленкарбоната в волокнах и его пластифицирующее влияние на структуру волокон ПАН. Результаты данного исследования подтверждают также ранее сделанное заключение [1] о существовании нескольких структурных модификаций в ПАН-волокнах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубов Ю.А., Пакшвер Э.А., Селихова В.И., Поляков Д.К., Кукушкин Н.А., Щирец В.С., Поликар-

- лов В.В. // Высокомолек. соед.* 1994. Т. 36. № 12. С. 2015.
2. *Bashir Z. // J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1994. V. 32. № 6. P. 1115.
  3. *Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы.* М.: Наука, 1971.
  4. *Зубов Ю.А., Селихова В.И., Щирец В.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А.* 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
  5. *Зубов Ю.А., Чвалун С.Н., Озерин А.Н., Щирец В.С., Селихова В.И., Озерина Л.А., Чичагов А.В., Аулов В.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А.* 1984. Т. 26. № 8. С. 1766.
  6. *Klement J.J., Geil P.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1968. V. 6. № 7. P. 1381.
  7. *Stefani R., Chevreton M., Garnier M., Eyrand C. // C. r. Acad. Sci.* 1960. V. 251. № 20. P. 86.
  8. *Wallner L.G. // Monatsh Chem.* 1948. V. 79. P. 86.
  9. *Kaji K., Sakurada J. // J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed.* 1974. V. 12. № 7. P. 1491.
  10. *Куксенко В.С., Овчинников В.А., Слуцкер А.И. // Высокомолек. соед. А.* 1969. Т. 11. № 6. С. 1953.
  11. *Дадобаев Г., Исмонкулов К., Слуцкер А.И. // Высокомолек. соед. А.* 1983. Т. 25. № 1. С. 37.
  12. *Li X.D., Ruland W. // Macromolecules.* 1993. V. 26. № 12. P. 3030.
  13. *Atureliya S.K., Bashir Z. // Polymer.* 1993. V. 34. № 24. P. 5116.

## Features of the Crystal Structure of PAN Obtained from Propylene Carbonate Solutions and PAN Fibers Formed from Propylene Carbonate Gels

**Yu. A. Zubov, D. K. Polyakov, V. I. Selikhova, E. A. Pakshver, and V. S. Shirets**

*State Research Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry",  
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia*

**Abstract**—Nonisothermal crystallization of PAN from propylene carbonate solutions leads to a rotational-orthorhombic crystal structure with the unit cell parameters increased as compared to the values in dry samples, which results from propylene carbonate penetration into the polymer lattice. The PAN fibers obtained from propylene carbonate solutions had a maximum drawing ratio  $\lambda = 40$ . The X-ray diffraction patterns of these fibers showed no equatorial reflections of the 400 and 220 types, belonging to the rotational-orthorhombic crystal structure, and displayed only the 010 and 300 reflections due to the rotational-hexagonal crystal structure. In the PAN fibers formed from propylene carbonate, the crystallites were less oriented than in the fibers with  $\lambda = 20$  obtained from a DMF solution, which indicated that propylene carbonate produced a plasticizing effect on the fiber structure.