

УДК 541.64:543.422.25.539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА МЕТОДАМИ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОГРАФИИ¹

© 1996 г. С. С. Берестова, В. С. Щирец, В. И. Селихова, Д. К. Поляков,
Г. Р. Полякова, Ю. А. Зубов, В. В. Поликарпов

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

Поступила в редакцию 21.12.95 г.

Сделана попытка установить корреляцию между тактичностью молекулярной цепи полиакрилонитрила, полученного на разного типа инициирующих системах, и размерами кристаллитов. Методами рентгенографии и ЯМР-спектроскопии показано, что поперечные размеры кристаллитов определяются прежде всего температурой полимеризации (и соответственно кристаллизации), а продольные размеры в направлении молекулярной цепи – микротактичностью полимера.

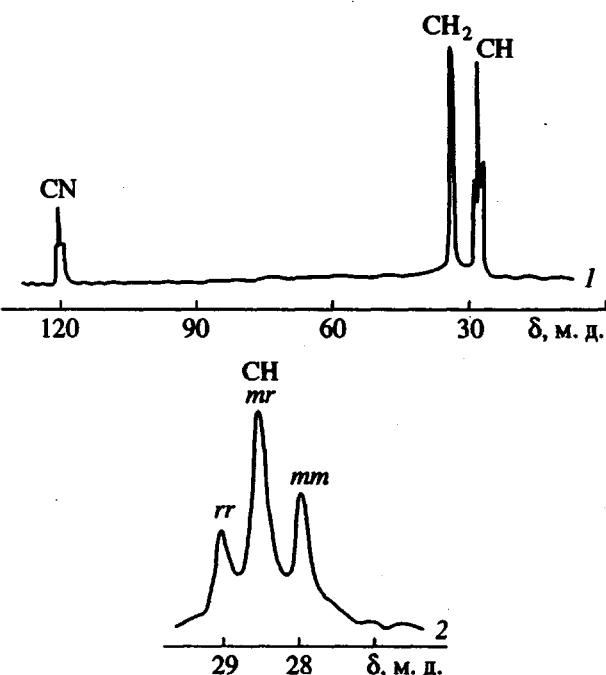
В работе [1] было показано, что структура ПАН-волокна неоднородна на уровне строения кристаллических и аморфных областей полимера. Эта неоднородность в конечном итоге может быть обусловлена тактичностью цепи полимера.

В настоящем исследовании предпринята попытка установить корреляцию между микротактичностью ПАН и размерами кристаллитов.

В качестве объектов исследования были выбраны порошки ПАН, полученные разными способами инициирования полимеризации: радиационным (таблица, образцы 1–3), с помощью окислительно-восстановительных систем (образец 4) и анионным способом (образец 5). Температура полимеризации, $[\eta]$ и $M_{[\eta]}$ образцов приведены в таблице ($[\eta]$ измерена при 25°C в ДМФА).

Микротактичность образцов определяли с помощью ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР ^{13}C измеряли на спектрометре “Tesla-597” в импульсном режиме при рабочей частоте 20.98 МГц. В качестве опорного сигнала для стабилизации магнитного поля использовали сигнал внешнего D_2O . Растворителем служил ДМФА. Химические сдвиги ^{13}C рассчитывали от тетраметилсилана. Спектры ПАН с удовлетворительным разрешением могут быть измерены в ДМФА при температурах выше 90°C. Значения хим. сдвигов δ и содержание стереотриад α , рассчитанные по сигналу метинового (CH) углерода, приведены в таблице. Отнесение сигналов в конфигурационном мультиплете CH принято в соответствии с литературными данными [2]. Вследствие недостаточно вы-

сокого отношения сигнал/шум сигнал группы CH для определения стереорегулярности не использовался. В силу этой же причины расчет α проводился по амплитудной интенсивности сигналов ЯМР, хотя расчет по интегральной интенсивности дал близкие результаты. Температура ЯМР измерений составляла 96°C. В качестве иллюстра-



Спектры ЯМР ^{13}C образца 4 ПАН в области сигналов метинового, метиленового и нитрильного углерода (1), а также развернутый в большем масштабе спектр в области метинового углерода (2).

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

Молекулярные и структурные характеристики ПАН

Образец, №	Температура полимеризации, °C	[η], дл/г	$M[\eta] \times 10^{-5}$	δ_{CH} , м. д. (± 0.03)			δ_{CH_2} , м. д. (± 0.03)	δ_{CN} , м. д. (± 0.03)	α , % (± 2)			l_{010} , Å (± 2)	l_{201} , Å (± 2)
				<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>			<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>		
1	13	4.6	5.5	28.00	28.57	29.07	34.35	120.30	30	50	20	33	16
2	40–90	6.8	9.8	28.00	28.53	29.24	34.99	120.23	30	16	24	53	17
3	70	4.9	6.1	28.03	28.57	29.07	34.31	120.62	32	44	24	53	17
4	50	5.1	6.3	27.96	28.53	29.07	34.28	120.41	30	48	22	51	15
5	-50	3.5	3.8	28.03	28.57	29.07	34.49	120.34	28	47	25	31	13

Примечание. *mm*, *mr* и *rr* – изотактические, гетеротактические и синдиотактические триады соответственно; δ_{CH} , δ_{CH_2} , δ_{CN} – хим. сдвиги ^{13}C метинового, метиленового и нитрильного углерода соответственно; α – содержание стереоотриад; l_{010} и l_{201} – поперечный и продольный размеры кристаллита в ромбической структуре ПАН с параметрами $a = 9.03$ и $b = 5.24$ Å.

ции особенностей спектров ЯМР на рисунке представлены спектры ^{13}C образца 4 и метинового углерода для того же образца ПАН.

Рентгенографическое определение размеров кристаллитов проводили на дифрактометрах ДРОН-1 и ДРОН-3 с применением автоматизированных систем сбора и обработки информации с использованием ЭВМ ДЗ-28 и “Электроника-60” соответственно [3, 4].

Данные таблицы свидетельствуют о том, что, несмотря на разные способы инициирования полимеризации, микротактичность всех исследованных образцов ПАН является очень близкой.

Возникает вопрос: какие особенности структуры ПАН соответствуют неизменной микротактичности полимера. Из данных таблицы видно, что поперечный размер кристаллита определяется прежде всего температурой полимеризации. Так, образцы 1 и 5, полученные при наиболее низкой температуре, характеризуются самыми малыми поперечными размерами кристаллитов l_{010} . В образцах, синтезированных при более высокой температуре (образцы 2–4), наблюдается существенно больший размер l_{010} . Это значит, что процесс полимеризации сопровождается про-

цессом кристаллизации, температура которой и определяет величину поперечного размера кристаллита l_{010} . Продольные размеры кристаллитов l_{201} очень малы (12–16 Å) и практически одинаковы для всех исследованных образцов. Кроме того, l_{201} , согласно данным работы [1], не изменяется при отжиге образцов. Следовательно, продольный размер кристаллита является тем структурным параметром, который (как и микротактичность) не зависит от способов инициирования полимеризации, а его очень малый размер обусловлен микротактичностью полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубов Ю.А., Пакшвер Э.А., Селихова В.И., Поляков Д.К., Кукушкин Н.А., Щирец В.С., Поликарпов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 12. С. 2015.
2. Minagawa M., Yamada H., Yamaguchi K., Yoshii F. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 2. P. 503.
3. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Щирец В.С., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
4. 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.

NMR and X-Ray Diffraction Study of the Crystalline Structure of Polyacrylonitrile

S. S. Berestova, V. S. Shchirets, V. I. Selikhova, D. K. Polyakov, G. R. Polyakova,
Yu. A. Zubov, and V. V. Polikarpov

State Scientific Center of Russian Federation “Karpov Research Institute of Physical Chemistry”,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—An attempt was made to establish the correlation between the tacticity of the molecular chain of polyacrylonitrile (PAN) obtained with different types of initiating systems and the crystallite dimensions. X-ray and NMR spectroscopic studies showed that the lateral dimensions of the crystallites are controlled mainly by the temperature of polymerization (and crystallization, respectively), whereas the longitudinal dimensions along the molecular chain, by the polymer microtacticity.