

УДК 541(64+14):539.2

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ<sup>1</sup>

© 1999 г. В. В. Козлов, Ю. М. Королев, Г. П. Карпачева

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук  
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 29.10.98 г.

Принята в печать 19.11.98 г.

Исследованы структурные превращения в ПАН и композите ПАН–C<sub>60</sub> под воздействием ИК-излучения методом рентгенографического количественного фазового анализа. Установлено, что промежуточная, графитоподобная, полинафтеноная фазы и две фазы неизвестного строения образуются в ПАН при 200°C из-за циклизации нитрильных групп; C<sub>60</sub> ингибирует циклизацию и существует до 450°C.

Открытие фуллерена [1, 2], объясняющее происхождение искривленных углеродных плоскостей, сферических и кольцоподобных образований в продуктах пиролиза органических соединений [3–6], стимулировало интерес к исследованию структурных свойств этих материалов.

В работе изучены фазовые переходы, происходящие под воздействием некогерентного ИК-излучения, в новом композите на основе ПАН и фуллера C<sub>60</sub>. Селективное воздействие ИК-излучения на колебательную энергию связи C–H макромолекулы ускоряет химические превращения ПАН по сравнению с термическим процессом [7].

Композит ПАН–C<sub>60</sub> может быть использован как предшественник для получения в процессе ИК-пиролиза нитрида углерода, имеющего фуллереноподобную структуру [8], так как ПАН, циклизуясь при нагревании, теряет водород и азот. При этом количество потерянного азота зависит от условий пиролиза [9]. Сочетание высокой электропроводности пиролизованного ПАН [10] и большой электрической емкости фуллера [11] является перспективным для использования композита в качестве отрицательного электрода в литиевых источниках тока. Кроме того, эти композиты могут служить в качестве электродных материалов в биосенсорах [12], так как в терми-

чески обработанном ПАН присутствующий кислород [13] может присоединять ферменты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали композитные пленки на основе ПАН с  $M = (10-12) \times 10^4$ , синтезированного по методике [14], и фуллера C<sub>60</sub><sup>2</sup>, содержание которого составляло 10 мас.%. Для приготовления композита фуллерен C<sub>60</sub> высокой чистоты, полученный по методу, описанному в работах [15, 16], добавляли к раствору ПАН ( $c_{\text{ПАН}} = 4$  мас. %) в ДМФА. Раствор и фуллерен перемешивали в течение 20 мин с помощью ультразвукового зонда. Затем смесь помещали в кювету, изготовленную из нержавеющей стали марки 2Х17Н2, и подвергали ИК-пиролизу в атмосфере аргона на установке, описанной в работе [9]. Интенсивность ИК-излучения контролировали по температуре отжига. Для сравнительного рентгеноструктурного исследования в тех же условиях были подготовлены образцы ПАН (ИКПАН).

Фазовые переходы изучали методом рентгенографического количественного фазового анализа, используя рентгеновский дифрактометр ДРОН-1.5 (CuK<sub>α</sub>-излучение) с модернизированной коллимацией [17] и ЭВМ ПР-14М. Образцы помещали в металлическую кювету с рабочим

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09749).

<sup>2</sup> Фуллерен C<sub>60</sub> был получен А.П. Моравским в Институте проблем химической физики РАН.

Таблица 1. Рентгенографические характеристики ИКПАН при  $T < 200^\circ\text{C}$

Образец, №	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Фазовый состав ПАН		
			$\Phi_k, \%$	$\Phi_a, \%$	$L_k, \text{\AA}$
1	20	—	50	50	95
2	140	120	50	50	110
3	175	35	57	43	135

объемом  $17 \times 17 \times 1.5 \text{ мм}^3$ . В случае малого количества образца ( $\leq 25 \text{ мг}$ ) использовали кювету с объемом  $17 \times 17 \times 0.3 \text{ мм}^3$ .

Количественное соотношение аморфной и кристаллической фаз в структуре ПАН определяли методом Херманса–Вейдингера [18] при  $T < 200^\circ\text{C}$ . При  $T > 200^\circ\text{C}$  система представляет смесь углеродсодержащих аморфных фаз. Суперпозиция их дифракционных эффектов приводит к одному широкому максимуму в диапазоне  $2\text{--}15^\circ\theta$ . Деконволюцию такого сложного дифракционного эффекта осуществляли с помощью итерационного метода с использованием аппроксимации экспериментальных профилей рефлексов с помощью колоколообразных функций. Получаемые значения межплоскостных расстояний и интенсивностей рефлексов использовали для идентификации фаз и определения их количественного содержания по методике [17]. Степень графитизации  $C_g$  рассчитывали по методу [19].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На полученной дифрактограмме ПАН присутствуют два рефлекса кристаллической фазы  $d_1 = 5.30 \text{ \AA}$ ,  $d_2 = 3.06 \text{ \AA}$  и два широких максимума аморфной фазы  $d_3 = 3.43 \text{ \AA}$ ,  $d_4 = 2.45 \text{ \AA}$ . Эти параметры соответствуют гексагональной упаковке макромолекул, описанной в работе [20]. Соотно-

шение кристаллической и аморфной фаз в полимере составляет 1:1. При этом значение областей когерентного рассеяния кристаллитов полимера  $L_k = 95 \text{ \AA}$ .

При повышении температуры до  $140^\circ\text{C}$  под воздействием ИК-излучения количественное соотношение кристаллической  $\Phi_k$  и аморфной  $\Phi_a$  составляющих ПАН не изменяется (табл. 1), и  $L_k$  увеличивается от 95 до  $110 \text{ \AA}$ . При  $175^\circ\text{C}$   $\Phi_k$  и  $L_k$  возрастают соответственно до 57% и  $135 \text{ \AA}$ , что совпадает с данными работы [21].

Однако при  $200^\circ\text{C}$  происходят значительные изменения в структуре полимера. Подвижность водородного атома у третичного углерода облегчает миграцию его к нитрильной группе с образованием метилениминной группы, которая образует водородную связь с нитрильной группой. Возникающая водородная связь способствует образованию цикла, сопровождающемуся миграцией атома водорода вдоль образующейся системы сопряженных связей  $\text{C}=\text{N}$  [9]. При этом, как показано в работе [21], аморфная зона является энергетически более предпочтительной для циклизации нитрильных групп, чем кристаллическая область.

При увеличении длительности облучения при  $200^\circ\text{C}$  развивается реакция дегидрирования основной цепи с образованием сопряженных связей  $\text{C}=\text{C}$ . При этом уменьшаются и исчезают кристаллическая и аморфная фазы структуры ПАН и одновременно образуются другие аморфные углеродные фазы [6] (табл. 2).

1. Промежуточная фаза  $\Pi$ , соответствующая широкому гало с полушириной  $\sim 15^\circ\theta$  и  $d_{\max} \approx 3 \text{ \AA}$ . Она характеризуется слабым рассеянием рентгеновских лучей. Таким образом, эта фаза является смесью молекул с различной химической структурой и их фрагментов. В данном случае система обладает наибольшей степенью аморфности [17].

Таблица 2. Рентгенографические характеристики ИКПАН при  $T \geq 200^\circ\text{C}$

Образец, №	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Фазовый состав ИКПАН, %					Характеристики Г		
			Π	Г	Н	$Y_1$	$Y_2$	$d_{002}^r, \text{\AA}$	$L_c, \text{\AA}$	$C_g$
4	200	30	11	41	41	7	—	3.71	21	0.58
5	200	100	14	42	35	9	—	3.71	22	0.60
6*	200	100	21	33	39	7	—	3.71	21	0.58
7	600	1/60	—	63	14	11	12	3.43	27	3.38
8	700	1/60	—	66	13	11	10	3.45	25	2.63

\* Образец помещали на ситалловую подложку.

**Таблица 3.** Рентгенографические характеристики композита ПАН-С<sub>60</sub> под воздействием ИК-излучения при  $T \leq 200^\circ\text{C}$

Образец, №	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Фазовый состав, %		$L_k^{\text{ПАН}}, \text{\AA}$	С <sub>60</sub>	
			$\Phi_k^{\text{ПАН}}$	$\Phi_a^{\text{ПАН}}$		$l_a, \text{\AA}$	$l_c, \text{\AA}$
9	50	10	44	56	90	145	145
10	100	10	47	53	95	145	150
11	125	10	54	46	105	165	145
12	150	10	62	38	100	175	135
13	175	10	69	31	105	180	135
14	200	10	Деструкция ПАН		135	135	
15	200	40	То же		160	160	

2. Графитоподобная фаза Г диагностируется по  $d_{002}^G = 3.35\text{--}3.80 \text{\AA}$ . Ее содержание увеличивается с ростом  $C_g$ . Она аморфна из-за нерегулярного смещения графитовых сеток относительно друг друга в плоскости  $ab$  и малого размера областей когерентного рассеяния кристаллитов ( $L_c$ ).

3. Полинафтеновая фаза Н [6] представляет клатратную структуру ( $d \approx 4.7 \text{\AA}$ ), состоящую из нафтеновых циклов, разделенных метиленовыми группами.

4. Фазы неизвестного строения ( $Y_1 - d \approx 6 \text{\AA}$ ,  $Y_2 - d \approx 8 \text{\AA}$ ), соответствующие углеродным соединениям.

Из анализа изменения рентгенографических характеристик композита ПАН-С<sub>60</sub> (табл. 3, 4) в процессе ИК-пиролиза следует, что исходная структура ПАН в композите существует до 200°C (рис. 1a). При этом постепенно растет содержание кристаллической фазы ПАН  $\Phi_k^{\text{ПАН}}$  и размеров его кристаллитов  $L_k^{\text{ПАН}}$  до 69% и 105 Å, соответственно, и уменьшается содержание аморфной фазы ПАН  $\Phi_a^{\text{ПАН}}$  до 31% (табл. 3, образец 13).

При 200°C в ИКПАН и композите наблюдается разница в фазовых переходах. Так, П, Г, Н и Y<sub>1</sub> образуются в ИКПАН при 200°C после ИК-излучения в течение 30 мин. В то же время кристаллическая и аморфная фазы структуры исходного ПАН в композите ПАН-С<sub>60</sub> только уменьшаются при 200°C в течение 40 мин. Таким образом, новые аморфные углеродные фазы не генерируются. Только после ИК-облучения в течение 100 мин на дифрактограмме обнаруживаются рефлексы фаз пиролиза, наблюдавшихся в работе [6]. Вероятно, циклизация ингибитируется в композите, так как фуллерен может присоединять водород [22].

Количественное содержание Г в ИКПАН зависит от материала кюветы, в которой происходит облучение. Кювета, изготовленная из нержавеющей стали марки 2Х17Н2, способствует карбонизации ИКПАН и образованию упорядоченной структуры более активно (табл. 2, образец 5), чем ситалловая подложка (табл. 2, образец 6). Содер-

**Таблица 4.** Рентгенографические характеристики композита ПАН-С<sub>60</sub> под воздействием ИК-излучения при  $T \geq 200^\circ\text{C}$

Образец, №	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	Фазовый состав, %				Г			С <sub>60</sub>	
			П	Г	Н	Y <sub>1</sub>	$d_{002}^G, \text{\AA}$	$L_c, \text{\AA}$	$C_g$	$l_a, \text{\AA}$	$l_c, \text{\AA}$
16	200	100	17	33	44	6	3.62	22	0.81	230	310
17	250	10	12	45	37	6	3.62	23	0.83	300	310
18	300	10	13	55	27	5	3.60	23	0.92	350	285
19	350	10	—	73	20	7	3.45	27	2.70	350	285
20	400	10	—	73	20	7	3.45	29	2.90	340	350
21	450	10	—	72	14	9	3.44	30	3.33	200	205
22	500	10	—	85	15	—	3.43	31	3.90	Сублимация	
23	600	1/60	—	100	—	—	3.41	29	4.85	С <sub>60</sub> и образование неизвестной кристаллической фазы	
24	600	30	—	100	—	—	3.40	29	6.25		
25	700	1/60	—	100	—	—	3.44	27	3.00		
26	800	1/60	—	100	—	—	3.44	27	3.00		

жение Г в ИКПАН для первой и последней составляет 42 и 33% соответственно. По-видимому, Ni, который присутствует в стали, катализирует процессы дегидрирования.

При повышении температуры содержание Н в композите уменьшается с увеличением содержания Г (рис. 1б). Фазы Н композита ПАН- $C_{60}$  и ИКПАН (табл. 2, образец 8) наблюдаются соответственно до 500 и 700°C. Кроме этого, образцы композита, прогретые до 500°C, не содержат  $Y_1$ . При 600°C продукты пиролиза ПАН в композите состоят только из Г, тогда как в ИКПАН даже при 700°C присутствуют Г, Н,  $Y_1$  и  $Y_2$ . По-видимому, фуллерен, подобно пластификатору, увеличивает подвижность структурных фрагментов, облегчая фазовые переходы.

По мере того, как  $L_c$  и  $C_r$  графитоподобной фазы в ИКПАН и композите увеличиваются при 600°C, значение  $d_{002}^r$  (табл. 2, образец 7; табл. 4, образец 24) уменьшается. Однако при 700°C  $C_r$ ,  $L_c$  уменьшаются, а  $d_{002}^r$  увеличивается для ИКПАН (табл. 2, образец 8) и композита (табл. 4, образец 25). При этом величина  $C_r$  для композита при 600°C (табл. 4, образец 24) превышает более чем в 2 раза ее значения при 700°C (табл. 4, образец 25).

По данным элементного анализа [9], содержание азота в ИКПАН резко уменьшается от 15 до 7 мас.% при увеличении температуры ИК-отжига от 600 до 700°C. Из-за увеличения дефектов в кристаллитах ИКПАН разупорядоченность возрастает, так как область когерентного рассеяния уменьшается. Эти данные согласуются с результатами исследования ИКПАН методом спектроскопии потерь энергии электронов [13]. При увеличении температуры отжига от 600 до 700°C энергия основного плазмона  $\hbar\omega_p$  уменьшается от 24.0 до 23.0 эВ из-за понижения плотности валентных электронов.

В композите ПАН- $C_{60}$  присутствие фуллерена доказывается регистрацией характерных рефлексов ( $d_{002} = 8.350 \text{ \AA}$ ,  $d_{110} = 5.070 \text{ \AA}$ ,  $d_{220} = 4.300 \text{ \AA}$ ) и наблюдается до 450°C. Как показано в табл. 3 и 4, размеры кристаллитов фуллерена вдоль осей  $a$  ( $l_a$ ) и  $c$  ( $l_c$ ) возрастают под действием ИК-излучения. Величины  $l_a$  и  $l_c$  возрастают от 145 до 340 и 350 Å соответственно при повышении температуры от 50 до 400°C. При 450°C значения  $l_a$  и  $l_c$  уменьшаются до 200 и 205 Å. Фуллереновые рефлексы исчезают при 500 °C, и отчетливые узкие рефлексы ( $d_1^H = 2.860 \text{ \AA}$ ,  $d_2^H = 2.550 \text{ \AA}$ ,  $d_3^H = 2.240 \text{ \AA}$ ), характерные для монокристалла неизвестного строе-

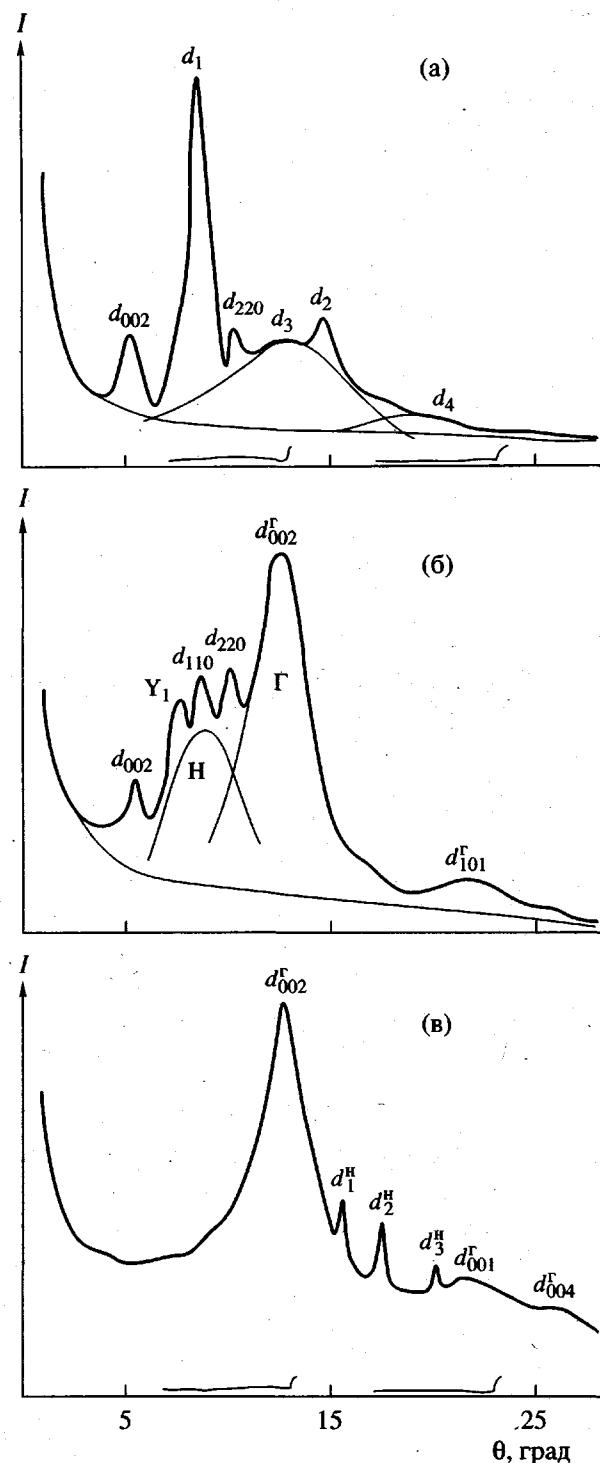


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные спектры композита ПАН- $C_{60}$  при 125 (а), 350 (б) и 600°C (в).

ния (рис. 1в), образуются на дифракционных спектрах композита, нагреваемого до 500, 600, 700 и 800°C. По-видимому, увеличивающаяся подвижность фуллеренов при 500°C приводит к их пере-

кристаллизации в новые кристаллические формы, которые требуют дальнейшего исследования.

Таким образом, на основании проведенного сравнительного исследования рентгеновских фазовых переходов под воздействием некогерентного ИК-излучения, в ПАН и композите ПАН–C<sub>60</sub> установлено следующее:

соотношение кристаллической и аморфной фаз ПАН равно 1:1, которое не изменяется до 140°C. При этом,  $L_k$  увеличивается от 95 до 110 Å. При 175°C возрастают содержание кристаллической фазы до 57% и  $L_k$  до 135 Å. При 200°C происходят фазовые переходы в ИКПАН из-за циклизации нитрильных групп и образуются П, Г, Н, Y<sub>1</sub> и Y<sub>2</sub>;

при 200°C в ИКПАН и композите П, Г, Н и Y<sub>1</sub> образуются в течение 30 и 100 мин соответственно. Вероятно, C<sub>60</sub> присоединяет водород и ингибирует циклизацию в композите;

Н и Y<sub>1</sub> существуют в композите соответственно до 500 и 450°C. При 600°C он содержит только Г, тогда как в ИКПАН при 700°C присутствуют Г, Н, Y<sub>1</sub> и Y<sub>2</sub>. По-видимому, C<sub>60</sub> подобно пластификатору увеличивает подвижность структурных фрагментов, облегчая фазовые переходы;

C<sub>60</sub> в композите существует до 450°C. При росте температуры от 50 до 400°C значения  $l_a$  и  $l_c$  увеличиваются от 145 до 340 и 350 Å и при 450°C уменьшаются до 200 и 205 Å соответственно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. 1985. V. 318. № 162. P. 765.
2. Kroto H.W. // Science. 1988. V. 242. № 1139. P. 345.
3. Oberlin A. // Chem. Phys. Carbon. 1990. V. 22. № 1. P. 103.
4. Lawrence J. Dunne, Anthony D. Clark, Martin F. Chaplin, Harsha Katbamna. The Fullerenes. Oxford: Pergamon Press, 1993.
5. Зайденберг А.З., Ковалевский В.В., Рожкова Н.Н., Туполев А.Г. // Физ. химия. 1996. Т. 70. № 1. С. 107.
6. Овчинников А.А., Спектор В.Н., Кыскин В.И., Королев Ю.М. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 314. № 3. С. 656.
7. Зализная Н.Ф., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Давыдов Б.Э., Козлов Ю.Г., Щекин И.А., Хрекин А.В. // А.с. 1721634 СССР // Б.И. 1992. № 11.
8. Sjöström H., Stafström S., Boman M., Sungren J.-E. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. P. 1336.
9. Земцов Л.М., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 919.
10. Берлин А.А., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э., Каргин В.А., Карпачева Г.П., Кренцель Б.А., Хутарева Г.В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972.
11. Zhou F., Jehoulet C., Bard A. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 11004.
12. Roulston S.A., Chaplin M.F., Dunne L.J., Clark A. D. // Biosensors and Bioelectronics. 1991. V. 6. № 325. P. 123.
13. Шульга Ю.М., Рубцов В.И., Ефимов О.Н., Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Козлов // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 989.
14. Роскин Е.С. // Текстильная пром-сть. 1956. № 11. С. 16.
15. Hiura H., Ebbesen T.W., Tanigaki H. // Adv. Mater. 1995. V. 7. № 3. P. 275.
16. Bashkin I.O., Rashchupkin V.I., Gurov A.F., Moravsky A.P., Rybchenko O.G., Kobelev N.P., Soifer Ya.M., Pomyatovsky E.G. // J. Phys., Condensed Matter. 1994. V. 6. № 749. P. 94.
17. Королев Ю.М. // Химия твердого топлива. 1995. № 5. С. 99.
18. Hermas P.H., Weidinger A. // Makromol. Chem. 1961. B. 44–46. S. 24.
19. Луковников А.Ф., Королев Ю.М., Головин Г.С., Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Родз В.В. // Химия твердого топлива. 1996. № 5. С. 3.
20. Bashir Z. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 6. P. 1115.
21. Nandini C., Sudhapada B., Palit S., Mrinal M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 12. P. 1705.
22. Taylor R., Walton D. // Nature. 1993. V. 363. № 6431. P. 685.

#### IR-Radiation Induced Structural Transformations in the Composite Based on Poly(acrylonitrile) and Fullerene C<sub>60</sub>

V. V. Kozlov, Yu. M. Korolev, and G. P. Karpacheva

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

**Abstract**—Structural transformations induced by IR radiation in poly(acrylonitrile) (PAN) and a PAN–C<sub>60</sub> composite are studied by X-ray powder diffraction. It is established that the intermediate, graphite-like, and polynaphthalene phases, and two phases of unknown structure are formed in PAN at 200°C owing to the cyclization of nitrile groups. Fullerene C<sub>60</sub> inhibits cyclization and exists up to 450°C.