

УДК 548.75+539.23+578.742+548.0:535

## ПРОЯВЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ИК-СПЕКТРЕ ТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНА

**В.А. Рыжов**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

Получены и проанализированы ИК-спектры полиакрилонитрила (ПАН) и ацетонитрила (АЦ) при температурах от комнатной до 160 К в терагерцовом диапазоне, где проявляются либрационные колебания мономерных звеньев. Показано, что особенности контура либрационной полосы поглощения спектра ПАН свидетельствуют о наличии кристаллоподобных областей, твердотельный фазовый переход в которых предшествует и инициирует  $\gamma$ -релаксацию в аморфных областях этого полимера.

*Ключевые слова:* ПАН, фазовые переходы,  $\gamma$ -релаксация, ИК-спектры.

Атактический полиакрилонитрил (ПАН)  $(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CN}))_n$  – это универсальный полимер, используемый для производства разнообразной продукции, включая мембранные фильтры и волокна для текстильной промышленности. Волокна ПАН являются важным предшественником углеродных волокон. Существует огромное количество литературы по исследованию структуры и свойств ПАН, однако уже более 50 лет этот полимер является весьма интригующим полимером, фазовая структура и тепловые переходы которого остаются сложной проблемой для интерпретации. Аномальные свойства ПАН таковы, что полимер может переходить в упорядоченное состояние с образованием кристаллоподобных областей, ведущих себя как микрокристаллиты частично кристаллических полимеров типа ПЭ, ПП или ПТФЭ [1]. Для характеристики ПАН используются различные терминологии, чтобы передать отсутствие строгой трехмерной упорядоченности, с одной стороны, и неполную разупорядоченность – с другой [2]. В настоящее время наиболее оптимальным служит описание морфологических особенностей ПАН как структуры с 2-D упорядоченностью в упаковке стержнеобразных макромолекул с небольшими областями трехмерной кристалличности и значительным беспорядком вдоль цепи из-за её гетеротактической конфигурации [3].

Диэлектрические измерения обнаруживают три релаксационных перехода в аморфной фазе атактического полиакрилонитрила:  $\alpha$ -релаксацию в области 150 °С, обусловленную сегментальной

подвижностью цепей и ослаблением ван-дер-ваальсовых взаимодействий;  $\beta$ -релаксацию при  $\sim 100$  °С, обусловленную локальной подвижностью участков цепей и ослаблением диполь-дипольных взаимодействий между полярными нитрильными группами цепей, и  $\gamma$ -релаксацию в области температур от  $-30$  до  $-80$  °С, обусловленную малоугловыми крутильными колебаниями (либрацией) мономерных звеньев ПАН и ослаблением взаимодействий между диполями соседних по цепи  $C\equiv N$  групп [4; 5]. Интересно, что  $\gamma$ -релаксацию обнаруживают не только в аморфной фазе, с ней связывают и молекулярное движение в планарных зигзагообразных последовательностях кристаллоподобных областей ПАН. В таком случае, основываясь на взаимосвязи между кристаллической и аморфной фазами, можно ожидать, что предшественником и инициатором  $\gamma$ -релаксации аморфной фазы является фазовый переход в кристаллической фазе [6].

Целью настоящей работы являлось получение информации о проявлении кристаллической структуры в атактическом полиакрилонитриле, методом низкочастотной ИК-спектроскопии. Данные о фазовом переходе в ПАН были получены на основании изучения контура полосы либрационного поглощения при температурах, близких к твердотельному ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) переходу в акрилонитриле.

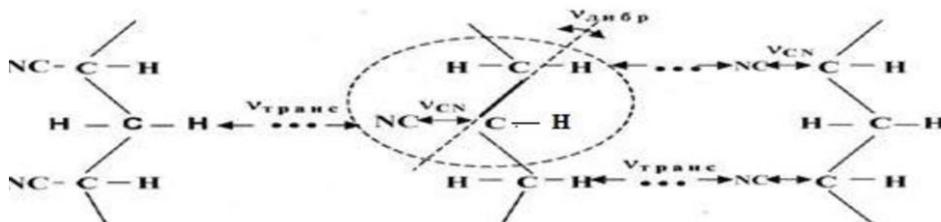
### Экспериментальная часть

Длинноволновые ИК-спектры регистрировали на однолучевых вакуумных спектрометрах с дифракционными решетками: от  $10$  до  $50$   $\text{см}^{-1}$  – на приборе, разработанном в ЛГУ и модернизированном с помощью приёмника ОАП-7 и новой системы фильтрации, а от  $50$  до  $150$   $\text{см}^{-1}$  – на спектрометре «Hitachi» FIS-21. Разрешение при отношении сигнала к шуму порядка  $100$  составляло  $1-2$   $\text{см}^{-1}$ . Точность определения частоты максимума полосы –  $0.5-1$   $\text{см}^{-1}$ . Коэффициент поглощения  $k(\nu) = \ln(J_0/J)/t-t_0$ , где  $J_0$  и  $J$  – пропускание образцов толщиной  $t_0$  и  $t$  ( $t \gg t_0$ ), измерялся с погрешностью  $5-10$  %. Для измерения спектров в температурном интервале от  $160$  до  $295$  К использовалась кювета – криостат с окнами из кристаллического кварца. Регулировка температуры в ней осуществлялась изменением скорости потока холодного азота в теплообменнике, собранном на корпусе кюветы. Теплоизоляция достигалась размещением кюветы в вакууме. Температура на образце измерялась термопарой медь-константан, её стабильность была не ниже  $2$  °С. В интервале от  $50$  до  $150$   $\text{см}^{-1}$  для каждой температуры проводилось не менее трех параллельных измерений. Объектами исследования служили атактический полиакрилонитрил фирмы Aldrich ( $M_{\text{ср}} = 150000$ ) и ацетонитрил, близкий по строению к мономеру ПАН: температура твердотельного перехода ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) в акрилонитриле  $\sim 165$  К, в

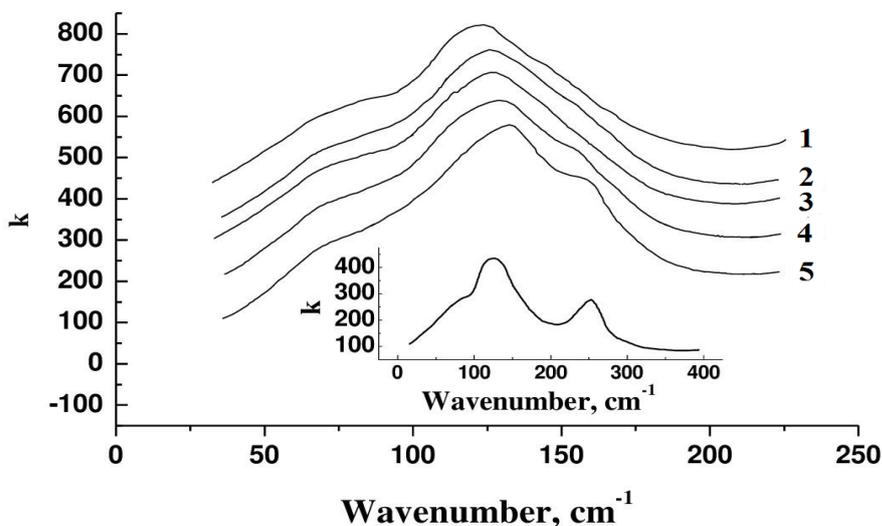
ацетонитриле  $\sim 185$  К; усредненный момент инерции молекулы акрилонитрила  $\sim 9.5 \cdot 10^{-39}$  г·см<sup>2</sup>; молекулы ацетонитрила  $\sim 9 \cdot 10^{-39}$  г·см<sup>2</sup>. Дипольные моменты ацетонитрила и акрилонитрила равны 4.1 и 3.9 Д соответственно.

### Результаты и их обсуждение

На рис.1 показано, как в спектре ПАН изменяется с температурой контур полосы поглощения при  $\sim 127$  см<sup>-1</sup>, которую относят [7] к проявлению колебательного либрационного движения в цепи группы СН<sub>2</sub>-СН-CN, т.е. моновзвена ПАН, на межмолекулярных связях (схема).



Полный (от 10 до 400 см<sup>-1</sup>) ДИК-спектр ПАН при 295 К представлен на врезке рис. 1. В нем кроме либрационного поглощения присутствует полоса при  $\sim 250$  см<sup>-1</sup>, отнесенная к внутримолекулярному колебанию моновзвена ПАН, а именно к деформации С-С-CN группы [8].



Р и с. 1. Либрационная полоса в ДИК спектре ПАН при  $T = 295$  (1), 273 (2), 245 (3), 215 (4) и 165 К (5). Для наглядности спектры 1–4 смещены по ординате относительно спектра 5. На врезке – спектр ПАН в области 10–400 см<sup>-1</sup> при комнатной температуре

Расположенная в области проявления решеточных колебаний мономера ПАН акрилонитрила (АК), аномально широкая либрационная полоса при  $\sim 127 \text{ см}^{-1}$ , согласно [9], состоит из нескольких перекрывающихся полос, полуширина которых определяется временем жизни псевдорешеточного состояния, равным времени диэлектрической релаксации. Вот почему эту самую низкочастотную полосу в спектрах полимеров называют также полосой «жидкой решетки» («liquid-lattice band»). Подобная полоса поглощения есть не только в спектрах полимеров, но и в спектрах жидкостей, стекол и других разупорядоченных телах [10; 11]. Спектральные характеристики этого поглощения определяются такими молекулярными параметрами, как эффективный дипольный момент мономерного звена и его момент инерции, т.е. зависят от нехимических взаимодействий звена с окружением (энергии когезии) и строения звена (его геометрии). Примечательна близость высоты барьера для либрации моновена к величине потенциального барьера смещения молекулярных единиц относительно соседей в конденсированной среде [12]. В полимерах [13] этот барьер соответствует энергии активации низкотемпературной  $\gamma$ -релаксации, что позволяет отнести её к либрационному движению звена. Отнесение  $\gamma$ -релаксации к либрационному движению молекул в низкомолекулярных жидкостях обсуждается также в работе [14].

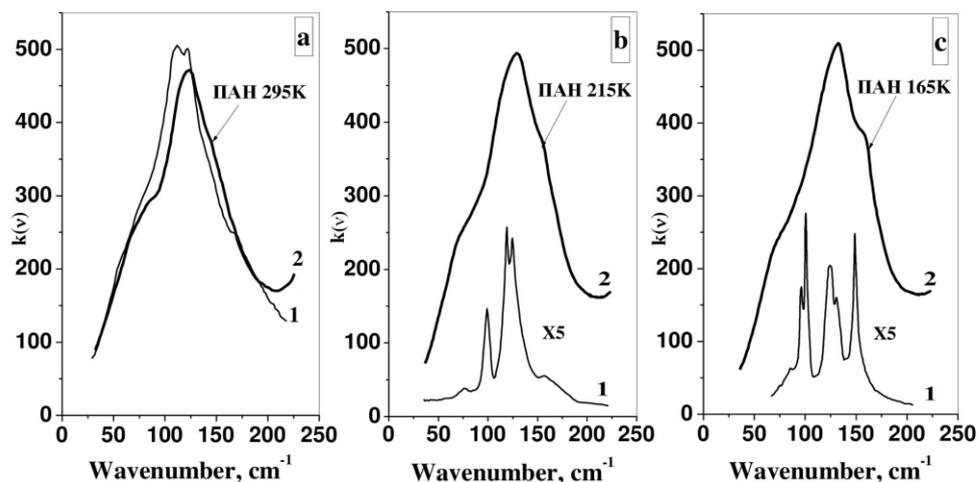


Рис. 2. ДИК-спектры ацетонитрила (1) в жидком (а), и кристаллическом состоянии при  $T = 220 \text{ K}$  (b) и  $T = 170 \text{ K}$  (c) и ПАН (2) при 295, 215 и 165 K

Из рис. 1 видно, что с понижением температуры либрационная полоса поглощения растет по интенсивности, сужается и смещается к высоким частотам. Последнее связано, очевидно, с уменьшением амплитуды и ангармоничности либрационных колебаний из-за усиления межцепных взаимодействий. Особый интерес представляет появление добавочного пика (shoulder) в области  $150 \text{ см}^{-1}$  при  $T = 165 \text{ K}$ . В спектре

ПАН при  $T = 295 \text{ K}$  подобное плечо есть в области  $85 \text{ см}^{-1}$ , которое мы относим к проявлению кристаллической структуры этого полимера. Такие особенности контура либрационной полосы типичны для ДИК-спектров частично кристаллических полимеров: ПЭ [15], ПТФЭ [16], ПП [17]. На рис. 2 представлены ДИК-спектры ацетонитрила (АЦ), близкого по своей химической структуре ( $\text{CH}_3(\text{CN})$ ) к структуре мономерного звена ПАН, в жидком и двух кристаллических состояниях – моноклинном и орторомбическом при  $T = 215 \text{ K}$  и  $T = 165 \text{ K}$  соответственно. Из рис. 2а видно, что либрационная полоса поглощения в спектре жидкого АЦ занимает тот же частотный диапазон, как и либрационная полоса в спектре ПАН. Спектр кристаллической решетки АЦ, как видно из рис. 2б, лежит в том же диапазоне и имеет два основных максимума поглощения на тех же частотах, что и низкочастотное плечо либрационной полосы при  $\sim 85 \text{ см}^{-1}$  и её максимум при  $130 \text{ см}^{-1}$  в спектре ПАН. После твердофазного перехода в АЦ при  $190 \text{ K}$  [18] в его решеточном спектре (рис. 2с) появляется новая полоса при  $150 \text{ см}^{-1}$ ; новое высокочастотное плечо при  $\sim 150 \text{ см}^{-1}$  появляется и в спектре ПАН, зарегистрированном вблизи температуры твердофазного перехода в АК. Для кристаллической решетки АК после перехода в орторомбическую фазу характерны именно такие ограниченные крутильные колебания вокруг оси  $\text{C}-\text{C} \equiv \text{N}$  [19].

Полученные данные показывают, что низкочастотные ИК-спектры в терагерцовом диапазоне несут информацию о существовании кристаллоподобных областей в атактическом ПАН. Изменение контура либрационной полосы, отвечающей крутильным колебаниям мономерных звеньев макромолекул ПАН, с температурой хорошо согласуется с изменением спектра кристаллической решетки АЦ, близкой к мономеру ПАН структуры. Появление при твердофазном переходе в АЦ новой полосы поглощения, отвечающей крутильным колебаниям, позволяет предположить, что подобный фазовый переход в кристаллоподобных областях ПАН предшествует и запускает  $\gamma$ -релаксацию – процесс второго порядка – в аморфной фазе этого полимера.

Существование определенных взаимосвязей между релаксационными переходами и переходами первого порядка в кристаллизующихся полимерах вполне доказанный факт. Тому есть множество примеров в литературе, из которых наиболее известным является то, что имеется постоянное соотношение между температурой стеклования и температурой кристаллизации. Основанием таких ассоциаций является наличие определенной взаимосвязи кристаллической фазы и аморфной, которая проявляет себя в том, что структурные изменения в кристаллических областях полимера сопровождаются изменениями в упаковке макромолекул в его аморфных областях [20]. Настоящее исследование иллюстрирует эту

взаимосвязь на примере атактического ПАН, фазовый переход в кристаллоподобных областях которого, как показывает анализ контура либрационной полосы в терагерцовом ИК-диапазоне, предшествует и, по-видимому, инициирует  $\gamma$ -релаксацию – крутильные колебания мономерных звеньев цепи в аморфных областях этого частично кристаллического полимера.

### Список литературы

1. Ehrenstain G.W., Theriault R.P. Polymer materials: Structure, properties, application. Hanser Verlag; 2001. P. 67–78.
2. Bashir Z. // J. Macromol. Sci. Phys. 2004. V. 40, №. 1. P. 41–67.
3. Kalashnik A.T., Smirnova T.N., Chernova J.P., Kozlov V.V. // Polymer Sci, Ser. A. 2010. V. 52, № 1. P. 1233–1238.
4. Cohen N., Greenbaum A., Feldman Y. and Marom G. // eXPRESS Polym. Lett. 2007. V.1, № 10. P. 704–709.
5. Sawai D., Kanamoto T., Yamazaki H., and Hisatani K. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 2839–2846.
6. Wolanov Y., Feldman A. Y., Harel H., and Marom G. // eXPRESS Polym. Lett. 2009. V. 3, № 7. P. 452–457.
7. Liang C.L., Krimm S. // J. Polym. Sci. 1958. V. 31. P. 513–517.
8. Tadokoro H., Murahashi S., Yamadera R., Kamei T. // J. Polym. Sci. 1963. V. 1. P. 3029–3042.
9. Chantry G.W., Gebbie H.A. // Nature. 1965. V. 208. P. 378–380.
10. Chantry G.W. / Button K.L. (ed.) Infrared and millimeter wave. 1983. V. 1.
11. Chantry G.W., Fleming J. W. // Infrared Phys. 1972. V.12. P. 101–104.
12. Glaston S., Laidler K., Eyring G. The Theory of Rate Processes. New York, 1941. 584 p.
13. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // Adv.Polym.Sci. 1994. V.114. P. 43–121.
14. Reid C.J., Evans M.W. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 2576–2584.
15. Frank W.F., Leute U. / Button K.L. (ed.) Infrared and millimeter wave. 1983. V. 8. Chapter 2. P. 51–69.
16. Jonson K.W., Rabolt J.F. // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 4536–4538.
17. Structural studies of macromolecules by spectroscopic methods. / ed. Ivin K.L.A. London: Wiley-Intersci. Publ.. 1980.
18. Li D., Huang Y. // J. Raman Spectroscopy. 2011. V. 42. P. 1396–1400.
19. Ban B., Chahaty C. // Canadian J. Chemistry. 1973. V. 51. P. 3889–3892.
20. Murthy N. S., Wang Z-G., Hsiao B. S. // Macromolecules. 1999. V. 32, № 17. P. 5594–5599.

## MANIFESTATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE ATACTIC POLYACRYLONITRILE IN THE IR- SPECTRUM OF THE TERAHERTZ RANGE

**V.A. Ryzhov**

Ioffe Physicotechnical Institute, RAS, St. Petersburg

Obtained and analyzed IR spectra of polyacrylonitrile (PAN) and acetonitrile (AC) at temperatures ranging from room temperature to 160K in the terahertz range where the oscillations occur libration monomer units. It is shown that characteristics the contour libration PAN band absorption spectrum indicate the presence of crystal domains solid phase transition in which precedes and initiates  $\gamma$ - relaxation in the amorphous regions of the polymer.

**Keywords:** PAN, phase transitions,  $\gamma$ -relaxation, IR spectra.

*Об авторе:*

РЫЖОВ Валерий Александрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Физико-технический институт, e-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.ru