

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

1964

№ 11

УДК 678.01:541.11+678.745.32

ТЕПЛОВАЯ ОБРАБОТКА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРЕ
В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

A. A. Берлин, А. М. Дубинская, Ю. Ш. Мошковский

Как известно, при длительном нагревании полиакрилонитрила при $\sim 200^\circ$ наблюдается появление желтой окраски, переходящей затем в коричневую и черную [1, 2]. При этом полимер теряет растворимость уже на первых стадиях тепловой обработки и превращается в теплостойкий материал, выдерживающий нагревание при 350 — 400° . Было показано [3], что подвергнутый специальной тепловой обработке полиакрилонитрил обладает полупроводниковыми свойствами.

Нам представлялось интересным проверить возможность проведения тепловой обработки полиакрилонитрила в разбавленном растворе. В этом случае можно было ожидать, что взаимодействие между цепями полимера будет ничтожно, вследствие чего исключается спивание цепей полимера и становится возможным получение растворимого продукта.

Экспериментальная часть

Нагреванию были подвергнуты растворы полиакрилонитрила (ПАН) в диметилформамиде (ДМФ) с концентрацией до 1%, так как оказалось, что при увеличении концентрации до 2—3% происходит выпадение полимера в осадок уже на первых стадиях прогрева.

ДМФ подвергали очистке от примесей аммиака и диметиламина [4], сушке над хлористым кальцием и двукратной перегонке в вакууме. Использовали промышленный полиакрилонитрил с молекулярным весом 178 000 (рассчитано по формуле $[\eta] = 2,43 \cdot 10^{-4} M^{0.75}$ [5] по данным вязкости).

1%-ные растворы ПАН в ДМФ подвергали нагреванию в токе воздуха и кислорода. В обоих случаях окраска полимера постепенно менялась от желтой до коричневой и почти черной (через 30—40 час.).

Инфракрасные спектры. На рис. 1 представлены ИК-спектры ПАН, прогретого при кипячении 1%-ного раствора в ДМФ в присутствии воздуха. Спектры сняты на инфракрасном спектрометре ДС-301*. Образцы полимера для снятия ИК-спектров готовили методом прессованных таблеток с бромистым калием. Полимер из раствора высаживали бензолом. На рисунке приведены для сравнения ИК-спектры исходного ПАН (кривая 1) и ПАН, подвергнутого растворению в ДМФ (кривая 5).

Электронные спектры поглощения. Исследуемые растворы готовили путем разбавления подвергнутых кипячению 1%-ных растворов ПАН в ДМФ. Спектры сняты на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-5. Результаты приведены на рис. 2 и 3.

Спектры ЭПР. По мере прогрева ПАН в растворе появляется и растет узкий сигнал парамагнитного поглощения без сверхтонкой структуры. Ширина линии 5 эрстед. Спектры ЭПР можно наблюдать и в растворе в ДМФ, и после выделения полимера из раствора. На рис. 4 приведены полученные результаты. Спектры сняты на радиоспектрометре ИХФ-2.

Вязкость. Исследовали вязкость растворов ПАН в ДМФ, подвергавшихся кипячению на воздухе в течение различного времени. Результаты представлены на рис. 5. На рис. 6 приведена зависимость числа разрушенных связей от времени тепловой обработки полимера.

* Выносим благодарность Г. И. Дистлеру за представление спектрометра ДС-301.

Некоторые свойства полиакрилонитрила после тепловой обработки в растворе в ДМФ. Как уже отмечалось, в результате тепловой обработки ПАН в разбавленном растворе в ДМФ получается полимер, полностью растворимый в ДМФ. В обычных органических растворителях продукт, так же как и ПАН, нерастворим.

На рис. 7 приведены кривые термораспада на воздухе для двух образцов термически обработанного ПАН.

На рис. 8 приведены термомеханические кривые сжатия для полимера, полученного кипячением 1%-ного раствора ПАН в токе воздухе в течение 45 час. Образцы для испытания прессовали при давлении $4500 \text{ кг}/\text{см}^2$ без нагрева.

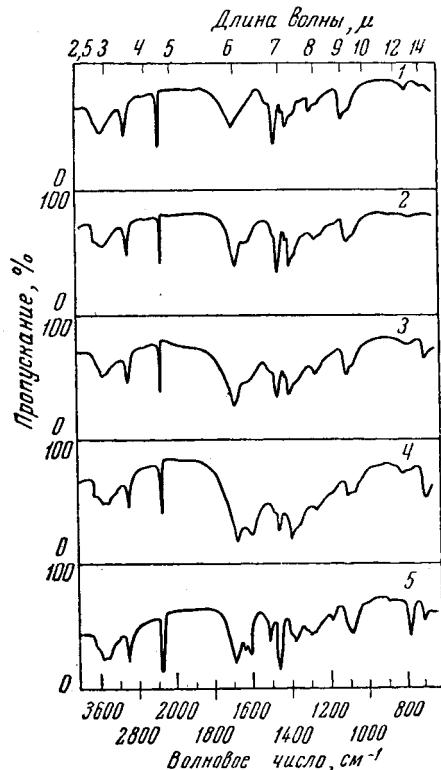


Рис. 1

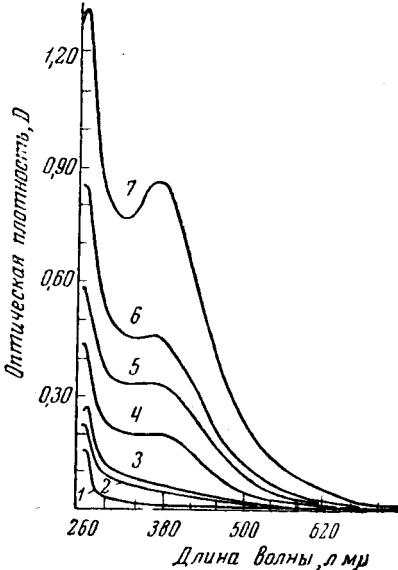


Рис. 2

Рис. 1. Инфракрасные спектры:

1 — исходный ПАН; ПАН после кипячения (часы): 2 — 8; 3 — 45; 4 — 90; 5 — ПАН после растворения в ДМФ и отгонки растворителя

Рис. 2. Электронные спектры поглощения ПАН, подвергнутого тепловой обработке путем кипячения 1%-ного раствора в ДМФ в токе воздуха.

Концентрация растворов 0,03%. Толщина слоя 1 см. 1 — исходный ПАН; ПАН после кипячения (часы): 2 — 2; 3 — 4; 4 — 8; 5 — 16; 6 — 29; 7 — 45

Обсуждение результатов

При сравнении ИК-спектров исходного ПАН (кривая 1) и ПАН, подвергнутого прогреву в растворе в ДМФ (кривые 2, 3, 4), заметно уменьшение интенсивности полосы 1450 см^{-1} , связанный с деформационными колебаниями метиленовой группы. Очевидно, при прогреве ПАН на воздухе идет окислительное дегидрирование с образованием сопряженной системы. В пользу этого предположения свидетельствует полоса поглощения в области $1620-1595 \text{ см}^{-1}$, вызванная валентными колебаниями $\text{C}=\text{C}$ -связи, которая закономерно сдвигается в сторону меньших частот колебаний при увеличении времени прогрева, и появление после прогревания ПАН полос поглощения 685 и 805 см^{-1} , обусловленных деформационными колебаниями атомов водорода при $\text{C}=\text{C}$ -связи.

Весьма неожиданным явилось поведение полосы поглощения нитрильной группы 2250 см^{-1} , которая практически не менялась при нагревании раствора даже в течение 90 час. (кривая 4).

В ряде работ по тепловой обработке ПАН в твердом состоянии предложен механизм образования циклов или сопряженных систем с раскрытием тройной связи нитрильной группы [1, 2, 8]. Очевидно, в нашем случае, если и происходит изменение нитрильной группы, то лишь в незначительной степени, которую не позволяет установить чувствительность метода.

При изучении электронных спектров поглощения ПАН, термически обработанного в растворе (рис. 2), можно обнаружить максимум поглоще-

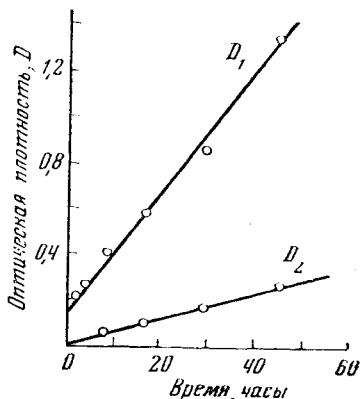


Рис. 3. Изменение оптических плотностей в максимумах поглощения ($D_1 = 37500 \text{ см}^{-1}$, $D_2 = 26500 \text{ см}^{-1}$) в зависимости от времени кипячения 1%-ного раствора ПАН в ДМФ в токе воздуха

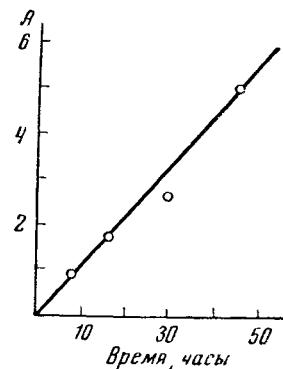


Рис. 4. Изменение концентрации парамагнитных частиц при кипячении 1%-ного раствора ПАН в ДМФ в токе воздуха.

По оси ординат — концентрация парамагнитных частиц $\text{с} \cdot 10^{-17} (\text{A})$

ния при 37500 см^{-1} , который резко возрастает по мере увеличения длительности тепловой обработки. Кроме того, тепловая обработка приводит к увеличению поглощения во всей длинноволновой части спектра и появлению второго максимума при 26500 см^{-1} . Максимум при 37500 см^{-1} наблюдался при термической обработке ПАН в твердом состоянии (спектр растворимой части обработанного полимера) [7, 9] и при фотолизе раствора ПАН [10]. Появление этого максимума объясняется появлением сопряженных систем (линейных или циклических). Необходимо отметить, что во всех случаях не наблюдалось какого-либо батохромного смещения максимума в процессе обработки ПАН. Поэтому по мере прогревания ПАН вряд ли происходит существенное увеличение длины сопряженных участков. Очевидно, по мере протекания процесса растет не длина, а число сопряженных участков в полимерной молекуле. Появление максимума при 26500 см^{-1} , возможно, обусловлено $n \rightarrow \pi^*$ -переходом в сопряженных участках полимера. В исходном ПАН этот максимум отсутствует и появляется только на определенной стадии прогрева.

На рис. 3 приведены кривые изменения оптических плотностей в максимумах поглощения в зависимости от времени прогрева. Из сравнения рис. 3 с рис. 4, на котором приведена зависимость концентрации парамагнитных частиц от времени прогрева, следует, что возрастание сигнала ЭПР и поглощения в УФ-области происходит по одному и тому же закону. Вероятно, в основе этих двух физических явлений лежит образование сопряженных участков в полимерной молекуле.

Из рис. 5 и 6 видно, что при термической обработке ПАН в разбавленном растворе ДМФ наблюдается деструкция. При построении зависимости числа разрушенных связей от времени прогрева (рис. 6) принято, что соотношение между характеристической вязкостью и молекулярным весом для модифицированного ПАН такое же, как для исходного. Кривая числа разрушенных связей имеет совсем иной характер, чем кривые, представленные на рис. 3 и 4, что указывает на отсутствие связи между поглощением полимера в УФ-области и явлением электронного парамагнитного поглощения, с одной стороны, и деструкцией полимера, с другой. Из полученных данных можно сделать следующие выводы. При тепловой обработке ПАН в растворе в ДМФ идет окислительное дегидрирование полимера с образованием сопряженных систем. Циклизации полимера не наблюдается. Определенную активирующую роль в про-

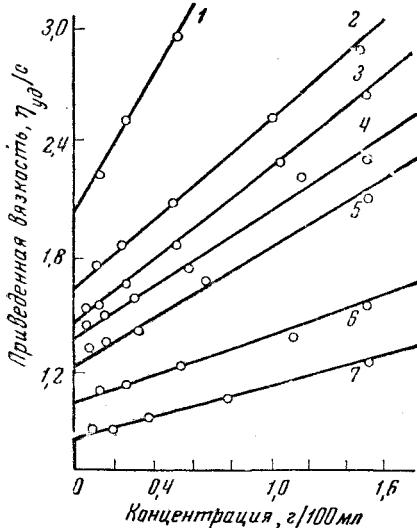


Рис. 5

Рис. 5. Вязкость 1%-ного раствора ПАН в ДМФ, подвергнутого кипячению в токе воздуха:

1 — исходный раствор ПАН; ПАН после кипячения (часы): 2 — 2; 3 — 4; 4 — 8; 5 — 16; 6 — 29; 7 — 45

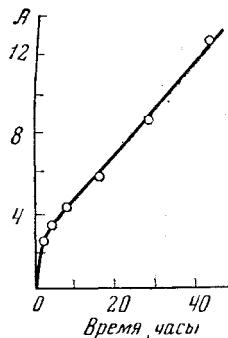


Рис. 6

Рис. 6. Число разрушенных связей в ПАН, подвергнутом тепловой обработке путем кипячения 1%-ного раствора в ДМФ в токе воздуха.

По оси ординат — число разрушенных связей, $x \cdot 10^6$ моль/л (A)

цессе окислительного дегидрирования играет ДМФ. Нагревание растворов ПАН в сульфолане не приводит к изменению полимера.

На рис. 1 представлен ИК-спектр ПАН, растворенного в ДМФ без нагревания и выделенного из раствора отгонкой ДМФ (кривая 5). Как видно из рисунка, этот спектр значительно отличается от спектра исходного ПАН (кривая 1). Объяснить изменение спектра присутствием в образце ДМФ не представляется возможным.

Если растворенный в ДМФ ПАН высадить и промыть бензолом, то ИК-спектр высаженного полимера не отличается от ИК-спектра исходного ПАН. Эти данные указывают на вероятность образования комплекса ПАН с ДМФ, приписать которому определенную структуру в настоящее время трудно.

При исследовании спектров флюоресценции также было установлено, что спектр ПАН, выделенного из раствора отгонкой растворителя, резко отличается от спектра исходного ПАН [6].

Итак, при растворении ПАН в ДМФ происходит образование комплекса полимера с растворителем, благодаря чему активируется α -водород и облегчается процесс окислительного дегидрирования.

В литературе имеется указание на влияние аминов и аммиака на окрас-

ку ПАН [11]. ДМФ, несмотря на очистку, может содержать диметиламин, образующийся по мере нагревания раствора в присутствии следов воды. Тем не менее, нам представляется маловероятным, чтобы диметиламин играл большую роль в наблюдаемых процессах по следующим соображениям: 1) при наличии в системе диметиламина наблюдается циклизация ПАН, которой мы не обнаружили; 2) концентрация диметиламина в системе ничтожно мала по сравнению с ДМФ, поскольку при нагревании летучий амин выходит из системы; 3) при добавлении в раствор динитрофторбензола, связывающего диметиламин, наблюдаются те же процессы.

Растворимая модификация термически обработанного ПАН, так же как и нерастворимая, отличается высокой теплостойкостью. Как видно из

рис. 7, образцы выдерживают нагрев без существенного разложения до 350—400°.

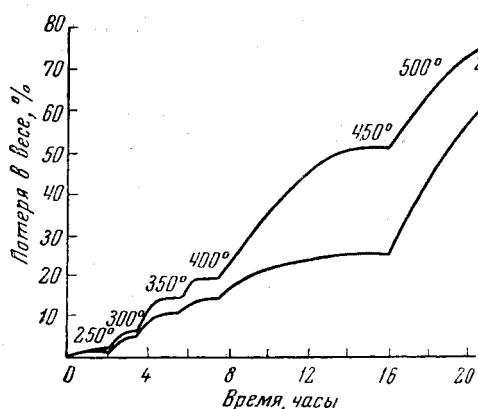


Рис. 7

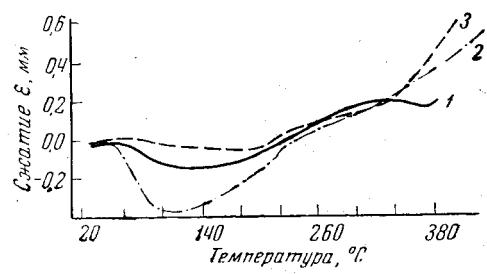


Рис. 8

Рис. 7. Кривые термораспада:

1 — ПАН после кипячения 1%-ного раствора в ДМФ в течение 40 час. в токе кислорода;
2 — то же, в токе воздуха

Рис. 8. Термомеханические кривые различных образцов ПАН:

1 — исходный ПАН (прессование при комнатной температуре) под давлением 100 кг/см²;
2 — ПАН после кипячения 1%-ного раствора в ДМФ в токе воздуха в течение 45 час. Прессование при комнатной температуре; 3 — тот же образец. Дополнительное прессование под давлением 100 кг/см² при 150°

Из термомеханических кривых (рис. 8) видно, что для растворимой модификации термически обработанного ПАН наблюдается примерно такая же температура стеклования, как у исходного ПАН. Если прессовать исследуемый полимер при 150°, то происходит спшивание полимерных цепей, вследствие чего на термомеханической кривой исчезает переход, соответствующий стеклованию полимера. Образцы 2 и 3, так же как исходный ПАН, не обнаруживают текучести. При $t > 200^\circ$ идут процессы спшивания и медленного разложения.

Авторы выражают благодарность О. Г. Сельской за снятие термомеханических кривых.

Выводы

При тепловой обработке полиакрилонитрила в растворе в диметилформамиде получаются окрашенные (от желтых до темно-коричневых) полимеры, полностью растворимые в диметилформамиде. В результате такой обработки полиакрилонитрил претерпевает деструкцию макромолекул и окислительное дегидрирование с образованием сопряженных участков в молекулах полимера. Продукты тепловой обработки полиакрилонитрила в растворе в диметилформамиде отличаются высокой теплостойкостью — выдерживают нагревание до 350—400°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Хилл, Волокна из синтетических полимеров, Изд. ин. лит., 1957, стр. 439.
2. R. C. Houtz, Text. Res. J., **20**, 786, 1950.
3. А. В. Топчиев, М. А. Гайдерих, Б. А. Давыдов и др., Докл. АН СССР, **128**, 312, 1959.
4. J. Hooben, T. Weyl, Methoden der organischen Chemie, B 4/2, 831, 1959.
5. R. L. Clealand, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., **17**, 473, 1955.
6. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, **4**, 424, 1963.
7. J. Schurz, J. Polymer Sci., **28**, 117, 438, 1958.
8. N. Grassie, J. N. Hay, J. Polymer Sci., **56**, 189, 1962.
9. Шкода, Шурц, Байгер, Химия и технол. полимеров, 1960, № 9, 43.
10. H. H. G. Jellinek, I. J. Bastein, Canad. J. Chem., **39**, 2056, 1961.
11. E. M. La Combe, J. Polymer Sci., **24**, 152, 1957.

THERMAL TREATMENT OF POLYACRYLONITRILE IN DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTION

A. A. Berlin, A. M. Dubinskaya, Yu. Sh. Moshkovskii

Summary

On heating dilute solutions of polyacrylonitrile in dimethylformamide solutions in a current of air or oxygen colored (from yellow to dark brown) polymers are formed, completely soluble in dimethylformamide. It has been shown that in the process, degradation and oxidative dehydrogenation of polyacrylonitrile takes place with the formation of a conjugated double bond system. No ring formation in the polymer molecules has been revealed. The thermal treatment products of polyacrylonitrile in dimethylformamide solution withstand heating without appreciable degradation up to 350—400°.