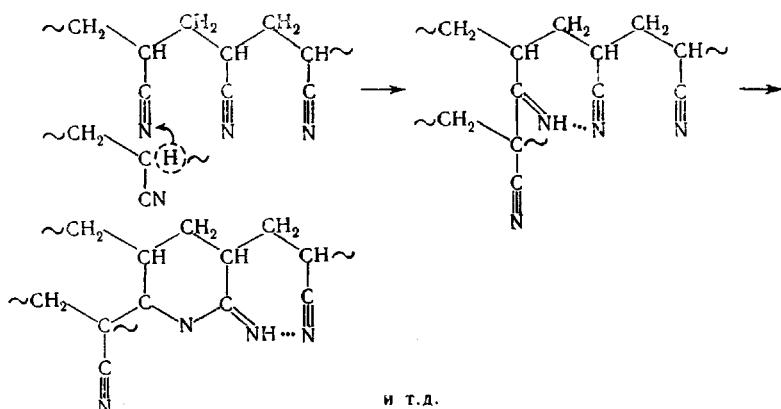


УДК 678.746:678.01:53

**ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА  
В РАСТВОРЕ**

***Н. А. Кубасова, М. В. Шишикина, Н. Ф. Зализная,  
М. А. Гейдерих***

Как известно из [1, 2] и было показано в [3], термическое воздействие на полиакрилонитрил (ПАН) приводит к образованию в полимере системы сопряженных связей. Инициирующей стадией этого процесса при тепловой обработке ПАН в твердом состоянии является возникновение этилениминных мостиковых связей при межмолекулярном взаимодействии полимерных цепей по схеме:



Представлялось интересным сравнить процесс образования сопряженных связей в ПАН при нагревании образцов в твердом состоянии и в растворе, где межмолекулярное взаимодействие (инициирующая стадия) затруднено. В то же время большая подвижность макромолекул в растворе, возможно, создает благоприятные условия для образования более длинных цепочек сопряжения, чем в твердом состоянии.

**Экспериментальная часть**

В работе использовали ПАН с мол. весом 23 000 и 160 000, полученный при окисительно-восстановительном инициировании. 1%-ный раствор ПАН в диметилформамиде (ДМФ) подвергали кипятиению (153°) в атмосфере азота, очищенного от воды и кислорода. Периодически производили отбор проб для исследования, причем в течение всего времени нагревания (до 90 час.) ПАН сохранял растворимость в ДМФ.

Изменения в структуре ПАН в процессе нагревания фиксировали по изменениям в электронных и ИК-спектрах поглощения. Электронные спектры ПАН записывали на спектрофотометре ЭПС-2 в области 270—600 мк. Исследуемые образцы готовили разбавлением прогретых растворов ПАН в ДМФ.

Для получения ИК-спектров поглощения прогретые образцы полимера осаждали из раствора бензолом, сушили в вакууме при 40–60° и прессовали с бромистым калием. Вязкость растворов ПАН в ДМФ, подвергнутых нагреванию в течение определенного времени, измеряли в вискозиметре Оствальда при 30°.

### Результаты и их обсуждение

В ИК-спектрах ПАН, прогретого в растворе в ДМФ, появляется полоса 1620  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которой увеличивается с увеличением времени прогрева (рис. 1). Присутствие этой полосы можно объяснить валентными колебаниями  $-\text{C}=\text{N}-$  сопряженных связей, возникающих при циклизации нитрильных групп полимера.

Некоторые из полученных фактов позволяют считать, что в ПАН, прогретом в растворе, отсутствуют сопряженные  $-\text{C}=\text{C}-$ -связи, полосы поглощения которых также наблюдаются около 1600  $\text{см}^{-1}$ , так как в случае сопряжения нитрильных групп с цепочкой  $-\text{C}=\text{C}-$ -связей полоса валентного колебания нитрила смещается на 2210–2220  $\text{см}^{-1}$ , что наблюдается в спектре полидицианацетилена. Этот сдвиг максимума  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  позволяет истолковать появление сателлита полосы 2243  $\text{см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ ) на 2195–2200  $\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах ПАН, прогретого в твердом состоянии, наличием сопряжения нитрильных групп с возникающей цепочкой  $-\text{C}=\text{C}-$ -связей. В спектрах ПАН, прогретого в растворе, сателлит нитрильной полосы на  $\sim 2200 \text{ см}^{-1}$  отсутствует, что свидетельствует об отсутствии в основной цепи  $-\text{C}=\text{C}-$  связей.

Другим фактом, подтверждающим отсутствие сопряженных  $-\text{C}=\text{C}-$ -связей, является наблюдаемая во всех спектрах ПАН, прогретых в растворе, слабая диффузная полоса 780  $\text{см}^{-1}$ , не изменяющаяся при продолжительном нагревании раствора. В случае же возникновения нафтиридиновых структур, в условиях, когда возможно дегидрирование в основной цепи ПАН (при высокотемпературной обработке полимера или при кипячении в растворе в присутствии окислителя [4]), в ИК-спектрах наблюдается интенсивная резкая полоса вблизи 800  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая наличию ароматических групп [4].

Интересно отметить, что при прогревании ПАН в растворе интенсивность полосы 2243  $\text{см}^{-1}$  нитрила заметно не изменяется. Присутствие в полимере связей  $-\text{C}=\text{N}-$ , установленное по полосе 1620  $\text{см}^{-1}$ , указывает на то, что содержание нигрильных групп в полимере тем не менее уменьшается.

По-видимому, чувствительность метода недостаточна для фиксирования небольшого изменения интенсивности полосы 2243  $\text{см}^{-1}$ , тогда как появление новой полосы 1620  $\text{см}^{-1}$  наблюдается достаточно отчетливо (рис. 1). Однако интенсивность последней значительно ниже интенсивности этой же полосы в ИК-спектрах ПАН, прогретого в твердом состоянии.

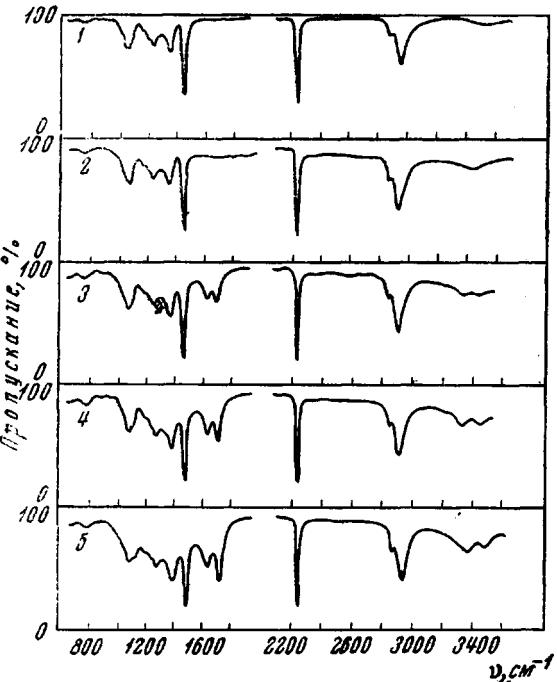


Рис. 1. ИК-спектры поглощения

Исходный ПАН (1); ПАН после прогревания в растворе в ДМФ в течение 5 (2); 25 (3); 50 (4) и 90 час. (5)

Как указывалось выше, сопряженные  $-C=N-$  связи в ПАН могут образоваться лишь вследствие возникновения метилениминных  $\text{C}=\text{NH}$ -групп и миграции иминного атома водорода вдоль цепи полимера. В таком случае в ИК-спектрах следует ожидать появления полосы поглощения  $=\text{N}-\text{H}$ -групп. Действительно, в спектрах ПАН, прогретого в растворе, в области валентных колебаний  $=\text{N}-\text{H}$ -связей наблюдаются две полосы  $3480$  и  $3370 \text{ см}^{-1}$ .

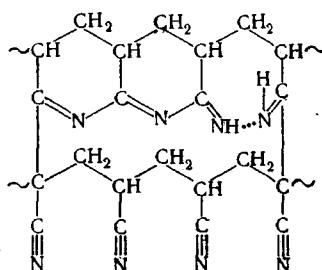
В случае обработки ПАН в твердом состоянии этим же колебаниям соответствуют полосы  $3370$  и  $3320 \text{ см}^{-1}$ . Такое смещение полос  $=\text{N}-\text{H}$ -групп в ИК-спектрах ПАН, прогретого в растворе и в твердом состоянии,

дает возможность предположить, что характер образования  $=\text{N}-\text{H}$ -групп в обоих случаях различен. Действительно, при прогревании твердых образцов ПАН образование метилениминных мостиков должно идти преимущественно межмолекулярно (чем и объясняется в данном случае быстрая потеря растворимости ПАН). Полосы  $3370$  и  $3320 \text{ см}^{-1}$  при этом обусловлены колебаниями  $=\text{N}-\text{H}$ -групп, связанных водородной связью с нитрильными группами. При термообработке разбавленных растворов ПАН, очевидно, метилениминные связи возникают внутримолекулярно (полимер сохраняет растворимость), а образование водородных связей не всегда возможно вследствие большей подвижности полимерной цепи (в полимере присутствуют не связанные  $=\text{N}-\text{H}$ -группы, чем и объясняется появление полосы поглощения  $3480 \text{ см}^{-1}$ ). В случае обработки ПАН в растворе интенсивность полос  $=\text{N}-\text{H}$ -колебаний меньше интенсивности соответствующих полос в случае твердых образцов

Рис. 2. Электронные спектры поглощения ПАН после прогревания в растворе в ДМФ в течение:  
1—5; 2—15; 3—30; 4—40 и  
5—50 час.

ПАН. Отсюда следует, что содержание  $=\text{N}-\text{H}$ -групп, инициирующих образование сопряженных  $-C=N-$  связей при прогревании ПАН в растворе, относительно меньше, чем при прогревании в твердом состоянии.

Доказательством возникновения именно внутримолекулярных сшивок является отсутствие в ИК-спектрах ПАН, прогретого в растворе в ДМФ, полосы  $1580 \text{ см}^{-1}$ , наблюдавшейся в ИК-спектрах ПАН, термообработанного в твердом состоянии. Полоса  $1580 \text{ см}^{-1}$  в последнем случае была отнесена нами к колебанию  $-C=N-$  сопряженных связей, закрепленных межмолекулярными сшивками, так как эта цепь более ограничена в своих колебаниях.



Некоторые дополнительные сведения об образовании сопряженных систем в ПАН, прогретом в растворе в ДМФ, дало изучение электронных спектров в ближней УФ- и видимой областях.

Исходный ПАН имеет очень слабое поглощение в изучаемой области. По мере увеличения времени термообработки, как видно из рис. 2, возрастает общая интенсивность поглощения, что указывает на накопление участков сопряженных связей в полимере. При этом характерно, что особенно сильно увеличивается интенсивность максимума в области 400  $\text{мкм}$ , который наблюдается в спектрах всех изученных образцов ПАН. Как и в случае термообработки пленок ПАН [3], в полимере происходит накопление участков сопряженных связей преимущественно одной длины. Однако в данном случае образуются, по-видимому, несколько более длинные блоки сопряжения, о чем свидетельствует полоса поглощения при 400  $\text{мкм}$  в отличие от полосы поглощения при 270  $\text{мкм}$  для твердого ПАН. Образование более длинных участков сопряжения, вероятно, можно связать с большей подвижностью макромолекул в растворе и вследствие этого с возможностью образования более длинных компланарных сопряженных структур.

Наряду с ИК- и электронными спектрами поглощения о процессе термического превращения ПАН в растворе позволяют судить также и результаты по измерению вязкости растворов ПАН (рис. 3). Нам кажется, что изменение вязкости растворов ПАН следует объяснить прежде всего изменением конформации молекул полимера вследствие изменения химической структуры в процессе термообработки. Понижение вязкости, наблюдающееся в начальной стадии нагревания, может произойти, например, из-за свертывания в клубок молекул ПАН вследствие внутримолекулярных сшивок (с образованием метилениминных групп). Это явление, обусловленное в данном случае изменением химического строения полимера, аналогично изменению вязкости при изменении формы макромолекул в растворе при замене «хорошего» растворителя «плохим» [5].

Увеличение вязкости при последующем прогревании можно объяснить частичным распрямлением молекул полимера вследствие образования жестких компланарных участков сопряженных связей.

Из сравнения рис. 2 и 3 видно, что возрастание вязкости и интенсивное увеличение оптической плотности полосы 400  $\text{мкм}$  происходит приблизительно одновременно. Можно предполагать, что оба эти явления обусловлены одной и той же причиной, а именно накоплением участков сопряженных связей в ПАН.

## Выводы

- На основании изучения ИК- и электронных спектров поглощения, а также измерения вязкости термообработанных растворов полиакрилонитрила (ПАН) показано, что в процессе термообработки в полимере происходит накопление участков сопряженных  $(-\text{C}=\text{N}-)_n$  связей преимущественно одной длины.

- Тепловая обработка ПАН в растворе приводит, по-видимому, к образованию более протяженных блоков сопряжения, чем в случае нагревания твердого полимера, что можно связать с большей подвижностью цепи макромолекулы в растворе.

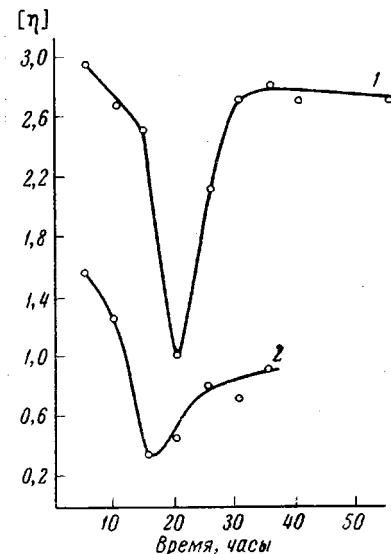


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  от времени нагревания растворов ПАН в ДМФ. Мол. вес 160 000 (1) и 23 000 (2)

3. Термическое превращение ПАН в растворе позволяет получить полностью растворимый полимер с системой сопряженных связей.

4. Особенности ИК-спектров поглощения ПАН, деструктированного в растворе, позволили уточнить отнесение ряда полос в спектрах ПАН.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию  
4 VII 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N. Grassie, J. N. Hay, J. Polymer Sci., **56**, 189, 1962.
2. T. Takata, J. Higoi, M. Taniyama, J. Polymer Sci., **A2**, 1567, 1964.
3. И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов,  
Докл. АН СССР, **154**, 197, 1964.
4. А. А. Берлин, А. М. Дубинская, Ю. Ш. Мошковский, Высокомолек. соед.,  
**6**, 1938, 1964.
5. E. C. H. Bawn, Trans. Faraday Soc., **47**, 97, 1951.

---

#### THERMAL TRANSFORMATIONS OF POLYACRYLONITRILE IN SOLUTION

*N. A. Ku'bassova, M. V. Shishkina, N. F. Zaliznaya, M. A. Geiderikh*

#### Summary

Thermal treatment of polyacrylonitrile in solution in dimethylformamide brings to completely soluble products with  $-(C=N)_n-$  conjugated regions of approximately uniform length that is proved by appearance of band at 400 m $\mu$  in electronic spectra which intensity increases with time of the treatment. Electronic spectra indicate longer conjugation segments than at PAN treatment in solid state probably due to higher degree of motion in solution. Some features of infrared spectra of PAN heated in solution enable to clarify assignment of some bands in PAN spectrum.

---