

3. Е. П. Козьмина, Г. Л. Слонимский, В. Б. Толстогузов, Э. С. Бондарева, Сб. трудов Московского ин-та народного хоз-ва им. Г. В. Плеханова, 1969, № 58, 118.
  4. Н. Нигай, Нихон кагаку дзасси, 74, 64, 1953.
  5. Sh. Miyake, Kōrē kagaku džasasi, 62, 1409, 1959.
  6. W. H. Cook, D. B. Smith, Canad. J. Biochem. and Physiol., 32, 227, 1954.
  7. Г. Л. Слонимский, В. Ф. Алексеев, В. Я. Гринберг, Д. Б. Изюмов, В. Б. Толстогузов, Высокомолек. соед., A11, 460, 1969.
  8. Н. Fujita, K. Ninomiya, T. Nomata, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 20, 1953.
- 

УДК 541.64:678.745

## О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПРИ ПИРОЛИЗЕ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

*В. Ф. Гацковский*

Среди многочисленных работ, посвященных пиролизу поликарilonитрила (ПАН) в атмосфере воздуха, нет единого мнения о природе превращений, которые претерпевают при этом явлении поликарilonитрильные цепи. Применение разнообразных химических и физических методов дало возможность различным авторам высказать целый ряд представлений, в результате которых в основном выдвинуты четыре различные точки зрения. Появление окраски у ПАН или так называемое «тепловое повреждение» его, по одним представлениям, объясняется образованием нитрильными группами длинных углерод-азотных цепей с непрерывным сопряжением. Реакция при этом может идти как вдоль цепи, так и между цепями, вызывая поперечные связи, которые переводят полимер в нерастворимое состояние [1]. По другим представлениям появление окраски вызывается образованием при пиролизе конденсированных пиридиновых и нафтиридиновых колец [2]. Третья точка зрения интерпретирует появление окраски у ПАН образованием полисопряжения в основной цепи полимера [3]. Появляющаяся при пиролизе нерастворимость ПАН даже в таких хороших растворителях как диметилформамид и диметилсульфоксид привела ряд авторов, наряду с другими полученными ими данными, к представлениям о поперечном спшивании цепей этого полимера через азометиновые группы [4, 5]. Появление окраски при нагревании при этой интерпретации объясняется образованием азометинхромофора и C=C-связей, о которых судят по выделению водорода.

Таким образом, вопрос о природе превращений ПАН при пиролизе остается до настоящего времени вопросом дискуссионным.

С целью получения дополнительных сведений о превращениях поликарilonитрильных цепей при пиролизе эти превращения были исследованы методом люминесцентной спектроскопии путем измерения спектров флуоресценции поликарilonитрила в видимой области спектра. Таким образом, изучали изменение спектров «универсальной» флуоресценции поликарilonитрила на основе ранее проведенных работ [6]. Пиролиз проводили при различных температурах в интервале температур 90—260°.

Проведенное исследование позволило установить самые первые стадии превращений, которые претерпевают поликарilonитрильные цепи при пиролизе в вышеуказанном интервале температур. В данном сообщении кратко изложены полученные результаты.

Изменение спектров флуоресценции ПАН при пиролизе показало, что самой первой стадией превращений является спшивание цепей между собой в пространственную сетчатую структуру. Особенно ясно этот процесс выявляется во время пиролиза при небольших еще температурах

(90—120°). При повышении температуры сшивание цепей протекает более энергично, достигая предела насыщения, а при температурах, близких к 200° и выше, этот процесс проходит очень быстро (в течение первых нескольких минут) и за ним следуют уже другие превращения. При 120°

сшивание цепей заканчивается только после 6 час. нагревания и постепенно возникает вторая стадия превращений: начинают образовываться полисопряженные связи с ограниченной системой непрерывного сопряжения ( $n_c = 5$ ). Одновременно с этим явлением происходит дополнительное сшивание, но уже по другому механизму. Так, если первоначальное сшивание полиакрилонитрильных цепей шло по механизму, предложенному Шурцем [5], то это новое сшивание, протекающее одновременно с образованием ограниченной длины полисопряжения, надо считать, по-видимому, происходящим по механизму «растущей сетки» Грасси [1].

Описанные процессы превращений отчетливо выявляются последовательностью изменения спектров флуоресценции (рисунок). Первая стадия (I) — возрастание интенсивности исходного спектра ПАН в максимуме 477 мкм, что указывает на сшивание цепей [6]. При второй стадии превращений (II) спектр флуоресценции сшитых цепей ПАН постепенно исчезает и растет новый максимум (540 мкм) с оформлением уже другого спектра, а именно, спектра 4.

Возросшая интенсивность этого спектра свидетельствует о новом дополнительном сшивании полимера уже по другому механизму, а постепенное смещение максимума от 477 к 540 мкм указывает на все увеличивающееся образование полисопряжений с  $n_c = 5$ .

#### Изменение спектра флуоресценции полиакрилонитрила при пиролизе:

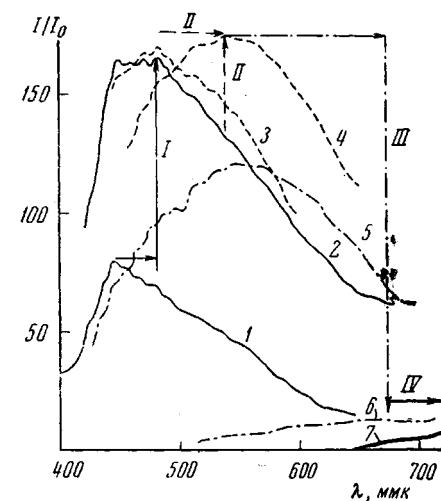
1 — спектр исходного полиакрилонитрила ( $M_n = 160\,000$ ); 2—4 — то же после прогрева при 120° в течение 6, 15 и 60 час.; 5—7 — после прогрева при 200° в течение 15, 35 мин. и 2—3 час. соответственно

Далее при более высокой температуре (200°) и по истечении 10 мин. пиролиза наступает третья стадия структурных превращений ПАН (III), характеризующаяся увеличением полисопряжения до  $n_c = 6$  (спектр 6). Эти превращения заканчиваются через 30—40 мин. от начала пиролиза при 200°.

Из данных химического анализа ПАН, претерпевшего пиролиз при 220° в течение 50 мин., известно что после такой обработки содержание азота в ПАН еще не изменяется, т. е. еще не имеет места выделение цианистого водорода и амиака [5]. Таким образом, можно считать, что после пиролиза ПАН при 200° в течение 30—40 мин. происходят только описанные выше превращения этого полимера без его разложения.

После этих трех стадий превращений ПАН при более длительном нагревании при 200° и выше наступают уже превращения с глубокими все более прогрессирующими деструктивными процессами (IV). Об этом говорят работы по химическому анализу продуктов пиролиза. Спектр универсальной флуоресценции при этом смещается в близкую ИК-область длин волн.

В заключение интересно подчеркнуть, что два из основных и существенно различных механизма превращений полиакрилонитрила при пиролизе, один из которых был предложен Грасси, а другой — Шурцем, как



показывают результаты данной работы, оказываются не конкурирующими теориями, а существующими на отдельных этапах стадиями превращений более сложно протекающего процесса при пиролизе этого полимера.

### Выводы

1. Измерены спектры люминесценции полиакрилонитрила в видимой области спектра в процессе его превращений при пиролизе в атмосфере воздуха.

2. Показано, что превращения полиакрилонитрила при пиролизе начинаются со сшивания его цепей. На втором этапе превращений, который протекает при температуре не ниже  $120^{\circ}$ , происходит образование цепей непрерывного сопряжения с одновременным дополнительным сшиванием по новому механизму. При более высоких температурах пиролиза ( $\sim 200^{\circ}$  и выше) увеличивается длина непрерывного сопряжения и развиваются глубокие деструктивные процессы.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VIII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. N. Grassie, J. N. Hay, *J. Polymer Sci.*, **56**, 189, 1962.
2. R. Houtz, *Text. Res. J.*, **20**, 786, 1950.
3. W. Fester, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, p. 99.
4. I. Schurz, *Verschiedene Vorträge*, 1954.
5. W. Skoda, I. Schurz, H. Baumer, *Zeitschr. phys. Chem.*, **210**, 35, 1959.
6. В. Ф. Гачковский, *Ж. структ. химии*, **8**, 69, 1967; **9**, 1018, 1968; *Ж. физ. химии*, **42**, 3011, 1968.

УДК 678.544:66.063.72

## МЕЖСТРУКТУРНАЯ ПЛАСТИФИКАЦИЯ ВТОРИЧНОГО АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*О. Г. Тараканов, З. Д. Тульгук, Р. А. Милинская*

В настоящее время хорошо известно, что надмолекулярная структура полимеров оказывает значительное влияние на их физико-механические свойства.

В ряде работ показано, что введение в полимер небольших количеств несовместимых с ним веществ приводит к изменению структурной упорядоченности и подвижности на надмолекулярном уровне, что, в свою очередь, вызывает изменение механических и термомеханических свойств полимерного материала [1—9].

В большинстве случаев в результате межструктурной пластификации наряду с другими эффективно улучшаются усталостные свойства, причем это обнаружено как для жесткоцепных [1—7], так и для гибкоцепных полимеров [8, 9].

Имеется ряд работ, посвященных изучению межструктурной пластификации триацетата целлюлозы (ТАЦ) [2—6]. Несмотря на то, что вторичный ацетат целлюлозы по химической природе довольно близок ТАЦ, однако в сравнении с ним он нерегулярен [10], поэтому для этих полимеров имеют, по-видимому, место различия в эффективности межструктурной пластификации.

В связи с этим представляло интерес изучить влияние низкомолекулярных межструктурных пластификаторов на физико-механические свойства вторичного ацетата целлюлозы и оценить возможность улучшения его усталостных свойств за счет добавок межструктурных пластификаторов.