

УДК 541.64:536.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ
ПИРОЛИЗАТОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА
И ПОЛИШИФФОВА ОСНОВАНИЯ

Н. А. Василенко, И. А. Литвинов, А. Н. Праведников

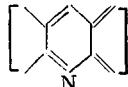
Полимеры, обладающие развитой системой сопряженных π-связей,— полиены, полиины, полиазины и полиазометины, а также пиролизаты перечисленных соединений и, в первую очередь, пиролизаты поликарбонитрила (ПАН) — находят в настоящее время разнообразное применение, в частности как катализаторы в окислительно-восстановительном катализе [1—4].

При проведении каталитического окисления пропилена при 350—450° в токе воздуха с использованием пиролизованного ПАН как катализатора наблюдали выгорание последнего на 60% за 24 часа *. Изучению термоокислительной стойкости и выяснению рабочего диапазона температур в окислительной атмосфере для пиролизатов ПАН и полишиффова основания (ПШО) и посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

Образцы ПАН получены на опытной установке ВНИИВ. Найдено, %: С 67,27; Н 5,77; Н 26,20. Вычислено, %: С 67,92; Н 5,66; Н 26,42. Удельная поверхность ПАН (по адсорбции азота) составляет 18 м²/г.

Волокно ПАН, предварительно прогретое при давлении 0,1 мм/200—210° в течение 100 час., далее прогревали на воздухе при непрерывном повышении температуры по следующему режиму: от 100 до 200° со скоростью нагрева 0,8 град/мин; от 200 до 230° — 0,2 град/мин с последующим выдерживанием образца при 230° в течение 2 час. и далее прогревали при давлении 10⁻² мм от 230 до 350°, повышая температуру со скоростью 0,12 град/мин и выдерживая образец при 350° в течение 12 час. Удельная поверхность пиролизованного образца (волокно ПАНТ), определенная по адсорбции азота, составляет 7 м²/г. Найдено, %: С 59,33; Н 3,07; Н 23,44; О

(по разности) 14,16. Вычислено для элементарного звена , %: С 70,59;

Н 1,97; Н 27,44. В ИК-спектре волокна ПАНТ (сuspension в вазелиновом масле) имеется интенсивная полоса поглощения в области 1600 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям связи С≡N, включенной в цепь полисопряжения. Полоса поглощения нитрильной группы при 2250 см⁻¹ отсутствует.

Прогревом при давлении 10⁻¹—10⁻² мм порошка ПАН получены пиролизаты ПАНТ-1 и ПАНТ-2 при непрерывном повышении температуры от комнатной до 420—450° в течение 10 час. и последующем выдерживании при этой температуре в течение 4 час.; ПАНТ-2 продолжали нагревать далее, повышая температуру до 600—640° в течение 5 час.

Пиролизаты ПАНТ-3 и ПАНТ-4 получены по методу, описанному в работе [1], прогревом порошков ПАН, спрессованных в таблетки под давлением 1500 и 730 кГ/см² для ПАНТ-3 и ПАНТ-4 соответственно, в следующем температурном режиме: на воздухе при 200° в течение 48 час., далее — при 215 и 230° в течение 24 час. при каж-

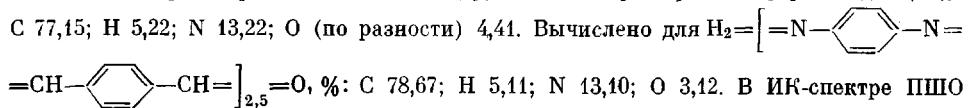
* Результаты получены А. П. Садовским и А. И. Гельбштейном.

дой температуре, после чего пиролиз продолжали в атмосфере азота при 250 и 275°, выдерживая полимер при каждой температуре в течение 24 час. и при 325° — 72 часа. Пиролизаты ПАНТ-1 — ПАНТ-4 измельчали в ступке и разделяли на ситах, отбирая фракцию с величиной частиц 0,5—0,25 мкм. Полученные пиролизаты имели величины удельной поверхности, приведенные ниже.

Пиролизат	ПАНТ-1	ПАНТ-2	ПАНТ-3	ПАНТ-4
Удельная поверхность, м ² /г	2,0	0,1	0,5	10
Метод определения по адсорбции азота криптона азота				

ИК-спектры порошков ПАНТ аналогичны таковым волокон ПАНТ. Все образцы пиролизованного ПАН имели сигнал ЭПР в форме синглета с концентрацией свободных спинов 10^{19} спин/г.

ПШО — порошок ярко-желтого цвета с удельной поверхностью 4,1 м²/г (по адсорбции азота) — получен поликонденсацией *n*-фенилендиамина с терефталевым альдегидом в растворе бензола по методу, описанному в работе [5]. Найдено, %:



В ИК-спектре ПШО (сuspension в вазелиновом масле) присутствует полоса поглощения иминогруппы при 1616 см⁻¹, концевых групп полимера (альдегидной) при 1695 см⁻¹ и аминогруппы в области 3400 см⁻¹ [6]. Сигнал ЭПР ПШО практически отсутствует.

Пиролиз ПШО проводили при давлении 10⁻² мм при непрерывном удалении продуктов пиролиза в следующем температурном режиме: постепенный подъем температуры до 290° в течение 40 мин., до 320° в течение 90 мин., до 400° в течение 40 мин. с последующим выдерживанием полимера при этой температуре в течение 90 мин.; дальнейший подъем температуры до 420° производили за 15 мин. и выдерживали полимер при этой температуре 60 мин. Пиролизованный полимер (ПШОТ) — порошок коричневого цвета с удельной поверхностью 19 м²/г (по адсорбции азота). Найдено, %: C 81,02; H 5,30; N 13,66; O (следы). Вычислено для элементарного

звена $\left[=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\right]$, %: C 81,53; H 4,89; N 13,58. В ИК-спектре ПШОТ (сuspension в вазелиновом масле) сохраняется полоса поглощения иминогруппы при 1620 см⁻¹, но исчезают полосы поглощения концевых групп полимера в области 1700 и 3400 см⁻¹ в результате взаимодействия между собой олигомерных макромолекул ПШО. На увеличение системы сопряжения в полимере при пиролизе ПШО указывает появление синглетного сигнала ЭПР ПШОТ при давлении 10⁻³ мм (предварительное вакуумирование при 100° в течение 10 час.) с расстоянием между точками максимальной крутизны 9,4 э, g-фактором, близким к g-фактору дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) и концентрации свободных спинов $4,9 \cdot 10^{18}$ спин/г; на воздухе синглет сужается до 7,5 э, а концентрация спинов существенно не меняется, составляя $7,7 \cdot 10^{18}$ спин/г.

Кинетику термодеструкции образцов полимеров изучали в токе сухого воздуха (скорость подачи газа 10 л/час) в изотермическом режиме и температурном интервале 170—350° (с точностью регулирования температуры $\pm 0,5^\circ$) в течение 400 мин. на торзионных весах чувствительностью 2 мг/мм при величине навески полимеров волокно ПАНТ и ПШОТ 40 мг, а ПАНТ-3 и ПАНТ-4 — 80 мг и на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) как в изотермическом режиме при 215, 245, 260 и 275° (с точностью регулирования температуры $\pm 1^\circ$) в течение 400 мин., так и в условиях динамического термогравиметрического анализа в интервале температур 20—600° со скоростью повышения температуры 6 град/мин и величиной навески полимера 20 мг.

ИК-спектры полимеров сняты на двухлучевом спектрофотометре UR-10; спектры ЭПР — на спектрометре ЭПР типа РЭ-1301. Измерение удельной поверхности полимеров проводили по низкотемпературной адсорбции азота или криптона, расчет производили по методике, предложенной в работе [7].

Обсуждение результатов

Известно, что система сопряженных π-связей весьма реакционноспособна, и полимеры с развитой системой сопряжения способны изменять свои свойства уже при хранении на воздухе. Так, частичный или полный переход от парамагнитного состояния к диамагнитному наблюдается для полиенов [8], частично гидрированного полифенилацетилена [9] и ряда полинитрилвиниленов [10]. Установлено также, что полупроводниковые свойства полимеров с системой сопряженных π-связей зависят не только от химической структуры, но и методов получения полимеров и их дальней-

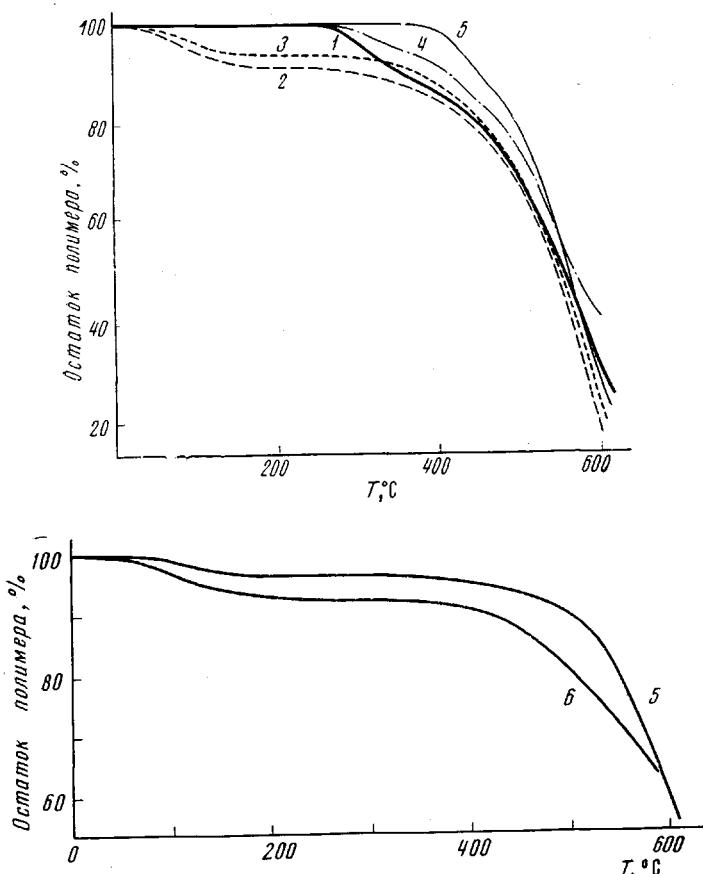


Рис. 1. Термогравиметрические кривые деструкции ПАН (1), волокна ПАНТ (2), ПАНТ-1 (3), ПШО (4), ПШОТ (5), ПАНТ-2 (кривая 5 на нижнем рисунке); ПАНТ-4 (6) в токе воздуха; повышение температуры со скоростью 6 град/мин

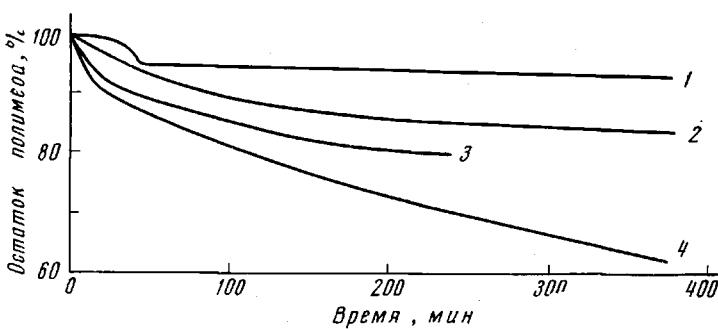


Рис. 2. Изотермические термогравиметрические кривые деструкции ПАНТ-1 (1), ПШОТ (2), ПАНТ-2 (3) и волокна ПАНТ (4) в токе воздуха при 260°

шей термообработки [11]. При исследовании термоокислительной стойкости пиролизованного волокна ПАН [12] было установлено, что пиролизаты начинают деструктировать при температуре, много меньшей температуры предварительного пиролиза.

Нами была исследована термодеструкция в токе воздуха пяти образцов ПАН, пиролизованных в различных условиях, и пиролизата ПШО. По данным анализов элементного состава, ИК- и ЭПР-спектроскопии невозможно судить о различиях в химической структуре пиролизатов ПАНТ. Согласно обычной характеристике термостойкости полимеров — по темпе-

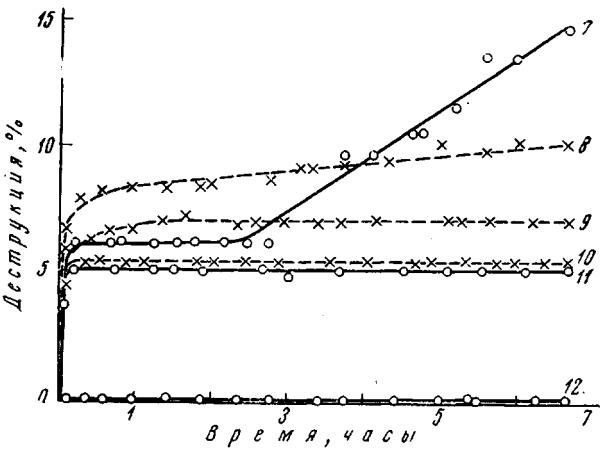
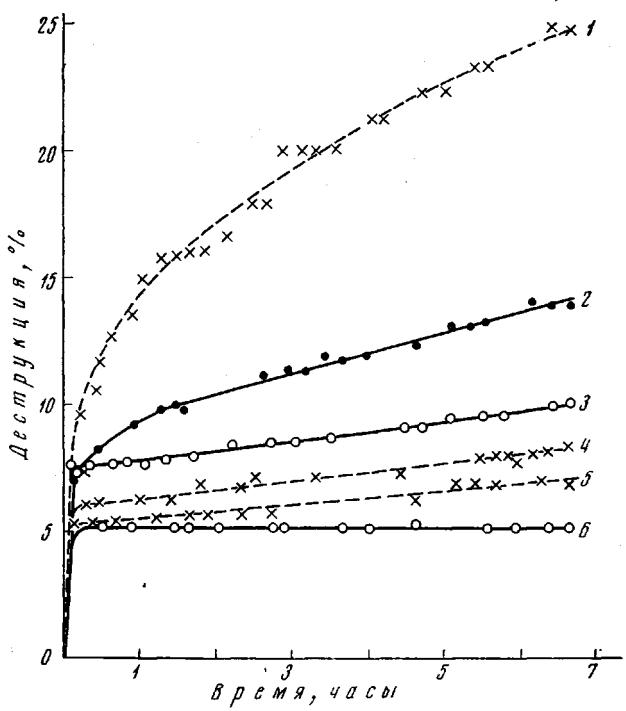


Рис. 3. Изотермические термогравиметрические кривые деструкции в токе воздуха волокна ПАНТ-4, ПАНТ-4, ПШОТ, ПАНТ-3 при 344 (1), 349 (2), 277 (3), 262 (4), 218 (5), 176 (6), 360 (7), 350 (8), 285 (9), 182 (10), 272 (11) и 173° (12)

ратуре начала интенсивной потери веса вещества в условиях динамического термогравиметрического анализа — серия исследованных полимеров термостойка до $\sim 400^\circ$ (рис. 1).

Но, как известно, для характеристики соединений, эксплуатируемых при повышенной температуре длительное время, указанного критерия недостаточно. При исследовании термоокислительной деструкции пиролизатов в изотермических условиях в течение длительного времени (рис. 2, 3) обнаружено, что все рассмотренные пиролизаты нестабильны уже выше $\sim 200^\circ$ и претерпевают деструкцию, скорость которой различна для полимеров, пиролизованных в различных условиях.

При нагревании ПАН на разных стадиях процесса пиролиза возможно образование высокомолекулярных соединений различной химической структуры [13]. Естественно предположить, что полимеры, прогретые до высоких температур, содержат некоторую долю продуктов пиролиза, образующихся при более низких температурах. Различная степень структурно-химической неоднородности пиролизатов, полученных в разных режимах термообработки, отражается и на различном поведении полимеров в условиях термоокислительной деструкции. Это хорошо иллюстрируется данными, приведенными ниже: предельная температура, при которой исследованные пиролизаты ПАНТ и ПШОТ не теряют веса в токе воздуха за 40 мин., колеблется в пределах 50° и намного ниже температур предварительной термообработки исходных полимеров.

Пиролизат	волокно	ПАНТ	ПАНТ-1	ПАНТ-2	ПАНТ-3	ПАНТ-4	ПШОТ
T, °C		170	210	230	200	190	230

Авторы выражают благодарность А. П. Садовскому за предоставление образцов ПАНТ.

Выводы

1. Получены пиролизаты полиакрилонитрила и поли-(*n*-ксилилиден-*n*-фенилендиамина) и исследована их термоокислительная стойкость.
2. Найдена предельная температура, при которой не наблюдается потери веса полученных полимеров в условиях термоокислительной деструкции, и показано, что эта температура намного ниже температуры предварительной термообработки исходных полимеров.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Manassen, J. Wallach, J. Amer. Chem. Soc., 87, 2671, 1965.
2. J. Manassen, Sh. Khalif, J. Amer. Chem. Soc., 88, 1943, 1966.
3. М. А. Воронина, Диссертация, 1970.
4. Л. М. Ломова, Диссертация, 1970.
5. Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьева, Высокомолек. соед., 5, 321, 1963.
6. G. F. D'Alilio, J. V. Crivello, R. K. Schoenig, T. F. Niemeyer, J. Macromol. Sci., A1, 1161, 1967.
7. М. И. Теккия, Ж. физ. химии, 29, 1610, 1955.
8. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Г. И. Каляев, Е. Л. Франкевич, Докл. АН СССР, 144, 1042, 1962.
9. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 568.
10. Э. Н. Селезнева, Л. С. Полак, М. В. Шишкина, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1086.
11. Г. В. Белова, Диссертация, 1969.
12. K. Miayamichi, M. Katayama, J. Soc. Fibre Sci Tech. Japan, 23, 36, 1967.
13. В. И. Касаточкин, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 191, 1084, 1970.

INVESTIGATION OF THERMAL-OXIDATIVE STABILITY OF POLYACRYLONITRILE AND POLY(SCHIFF'S BASE) PYROLYSATES

N. A. Vasilenko, I. A. Litvinov, A. N. Pravednikov

Summary

A pyrolysate of poly(Schiff's base) and five polyacrylonitrile pyrolysates have been prepared by heating the starting polymers at the temperatures of the order of 400° under different heat treatment conditions. The thermal-oxidative stability of the polymers obtained has been studied by dynamic and isothermal thermogravimetric analysis. It has been shown that the limiting temperature at which pyrolysates do not lose weight lies in the range of 200° and is much lower than the temperature of preliminary heat treatment of starting polymers.