

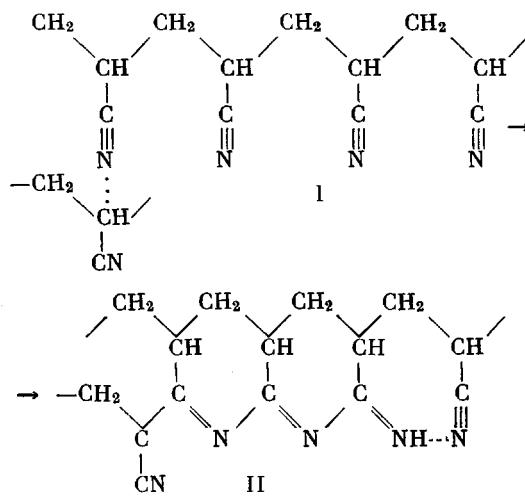
УДК 541.64:543.422.23

**ВЛИЯНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ
НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
ПРОДУКТОВ ТЕРМОПРЕВРАЩЕНИЯ**

*М. А. Гейдерих, Динъ Суан Динъ, Б. Э. Давыдов,
Г. П. Карпачева*

Термическое превращение полиакрилонитрила (ПАН) является предметом многочисленных исследований [1–6].

В процессе термического превращения ПАН имеют место два типа реакций. Одни из них включают в себя внутри- и межмолекулярные превращения с участием боковых нитрильных групп полимера и приводят к образованию линейных или спиральных структур с сопряженными $-C=N$ связями [1–3].



Вторая группа реакций происходит при температурах выше 220° и представляет собственно деструктивные процессы, сопровождающиеся выделением низкомолекулярных веществ как за счет деструкции основной цепи, так и отрыва боковых нитрильных групп в участках полимера, не вошедших в систему сопряжения [4, 7–9].

Однако до последнего времени указанные превращения рассматривались вне связи со стереорегулярностью макромолекул. Как правило, использовали ПАН, в котором содержание изотактических диад не превышало 50% [10]. Между тем недавно было показано [11, 12], что специфические свойства ПАН, например, способность к образованию системы сопряженных связей при термическом воздействии, зависят от содержания в полимере изотактической структуры. Преобладание изотактической конфигурации в ПАН приводит как к более высокой скорости образования участков с сопряженными связями, так и к образованию блоков с большей эффективностью сопряжения [11]. Продукты термического

превращения ПАН с повышенным содержанием изотактических структур характеризуются также большей величиной сигнала ЭПР и электропроводности [13]. В связи с этим представляло интерес исследовать особенности протекания термической деструкции ПАН в зависимости от содержания изотактической структуры в полимере.

Экспериментальная часть

В работе использовали образцы ПАН с различным содержанием изотактической структуры, полученные эмульсионной «редокс»-полимеризацией акрилонитрила (ПАН-Р) или полимеризацией в канальных комплексах мочевины (ПАН-К). Методики получения и характеристики полимеров описаны ранее [11]. Молекулярный вес обоих полимеров одинаков и равен 180 000. Стереорегулярность ПАН определяли методом ЯМР высокого разрешения при 120°, в дейтерированном диметилформамиде со степенью обмена водорода на дейтерий 95%. Спектры ЯМР снимали на спектрометре «Varian HA-100», с использованием бензола в качестве внутреннего стандарта, с пересчетом химических сдвигов τ по тетраметилсилану.

Содержание изо- и синдиотактических диад рассчитывали по площадям пиков при $\tau = 7,746$ и $7,788$, которые соответствуют сигналам метиленовых протонов в изо- и синдиотактической структурах ПАН [10]. Соотношение изо- и синдиотактических диад в ПАН-Р равно 1 : 1, а в ПАН-К равно 3 : 1, что хорошо согласуется с приведенной в работе [14] характеристикой стереорегулярности ПАН, полученного в аналогичных условиях. Кинетику термической деструкции ПАН и продуктов его термического превращения изучали в вакууме по потере веса с использованием квадцевых пружинных весов в интервале температур 240—280°. Регулировку температуры в реакторе осуществляли с точностью $\pm 0,25^\circ$. Предварительную термообработку полимеров проводили в атмосфере очищенного азота при 180—200°. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 в области 700—3700 cm^{-1} . Образцы полимеров прессовали в виде таблеток с КBr. Спектры люминесценции снимали на флуориметре фирмы «Жобен и Иван» (Франция) при длине волны возбуждающего света 365 нм.

Для получения комплексов с бромом использовали образцы ПАН-К и ПАН-Р, подвергнутые предварительной термообработке при 200° от 30 мин. до 50 час. Образцы ПАН выдерживали в темноте при комнатной температуре в парах Br₂ до насыщения. Избыточный бром удаляли вакуумированием при 80°. О кинетике насыщения бромом судили по повышению веса образца.

Обсуждение результатов

Кинетические кривые деструкции ПАН-Р и ПАН-К свидетельствуют прежде всего о том, что процесс характеризуется наличием периода индукции (рис. 1). Однако если у ПАН-Р при 242° период индукции равен 27 мин., то для ПАН-К — всего 7 мин. Наличие индукционного периода и S-образный характер кинетических кривых свидетельствуют об автокатализическом характере процесса термической деструкции полимера. Изучение ИК-спектров [8] образцов ПАН, отобранных на различных стадиях индукционного периода, свидетельствует об образовании в этот период системы сопряженных $-\text{C}=\text{N}-$ -связей. Для характеристики системы сопряжения полезно использовать понятие об «эффективности сопряжения», которое определяет, какому количеству идеально сопряженных связей эквивалентен тот или иной участок сопряжения.

Для оценки эффективности сопряжения в полимерах в последнее время с успехом используются спектры люминесценции [15—18]. Спектры люминесценции образцов ПАН-К и ПАН-Р, прогретых при 242° в течение времени, равного периоду индукции, для соответствующих полимеров оказались практически одинаковыми и характеризовались наличием полосы с максимумом при 570—580 нм (рис. 2). Таким образом, как у ПАН-Р, так и у ПАН-К к концу индукционного периода длина эффективного сопряжения оказывается практически одинаковой, несмотря на то, что для образования соответствующего участка сопряжения в ПАН-К достаточно 7 мин., в то время как в ПАН-Р подобные блоки сопряжения образуются лишь за 26—27 мин.

Как было показано ранее [11], скорость образования системы сопряженных связей значительно выше в полимере, обогащенному изотактической структурой. Поэтому различие в продолжительности периодов индук-

ции в ПАН-Р и ПАН-К обусловлено, на наш взгляд, разным временем, необходимым для образования участков сопряжения, ответственных за полосу с $\lambda_{\max} = 570 \text{ нм}$. Иначе говоря, протеканию собственно термической деструкции ПАН с выделением летучих предшествует образование в цепи полимера участков, характеризующихся некоторой «критической» длиной эффективного сопряжения, одинаковой для обоих полимеров.

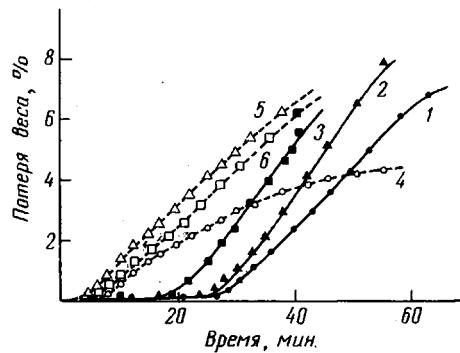


Рис. 1

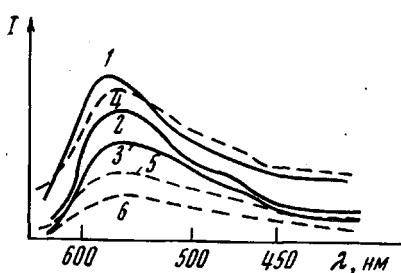


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые деструкции при 242° образцов ПАН-Р (1—3) и ПАН-К (4—6):
1, 4 — исходные; 2, 6 — предварительно нагретые при 200° в течение 10; 3 — 30 мин.; 5 — при 180° в течение 30 мин.

Рис. 2. Спектры люминесценции образцов ПАН-Р (1—3) и ПАН-К (4—6) в конце индукционного периода деструкции при 242° :
1, 4 — исходные; 3 — прогретые при 200° в течение 300, 6 — 10 мин, 2 — при 180° 60 мин.; 5 — при 150° 30 мин.

В связи с этим следует ожидать, что предварительное создание в полимерах участков сопряжения, ответственных за максимум в спектре люминесценции в области 570 — 580 нм , должно привести к исчезновению периода индукции, а наличие более коротких участков сопряжения должно вызывать уменьшение индукционного периода. Действительно, результаты, приведенные в табл. 1, полностью подтверждают высказанные предположения.

Как видно из этих результатов, имеется четкая антибатная зависимость между продолжительностью индукционного периода и величиной

Таблица 1

Результаты исследования деструкции при 242° предварительно термообработанных образцов ПАН

Образец	Условия предварительной термообработки		Период индукции при 242° , мин.	λ_{\max} в спектрах люминесценции, нм	
	температура, $^\circ\text{C}$	время, мин.		до нагревания	в конце периода индукции
ПАН-Р	—	—	27	440	570
	200	10	25	500	—
	180	60	25	500	565
	200	30	17	530	—
	180	300	12	535	570
	242	26	1	570	570
ПАН-К	—	—	7	445	570
	150	30	5	500	570
	150	45	5	510	—
	200	10	4	530	570
	150	300	4	540	—
	242	7	1	558	580

эффективного сопряжения в полимере, подвергаемом термическому разложению. Так, например, в ПАН-Р, при наличии участков сопряжения, соответствующих максимуму в спектре люминесценции 500 нм, период индукции уменьшается на 2 мин. по сравнению с исходным и достигает 25 мин., независимо от того, образовалась ли указанная система сопряжения при 180° в течение 1 часа или при 200° в течение 10 мин. При наличии системы сопряжения, ответственной за полосу в спектре люминесценции с $\lambda_{\text{макс}}$ при 530 нм, период индукции уменьшается на 10 мин., при $\lambda_{\text{макс}} = 535$ нм — на 15 мин.

Аналогичная тенденция имеет место для ПАН-К.

Полученные данные позволяют считать, что «критическая» длина эффективного со-

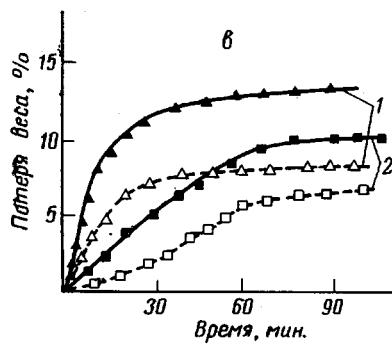
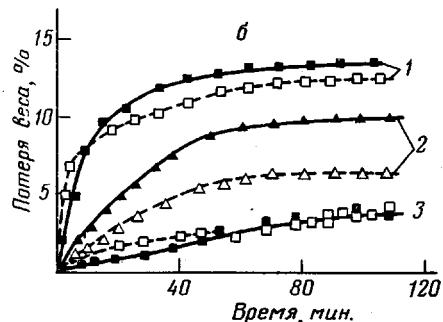
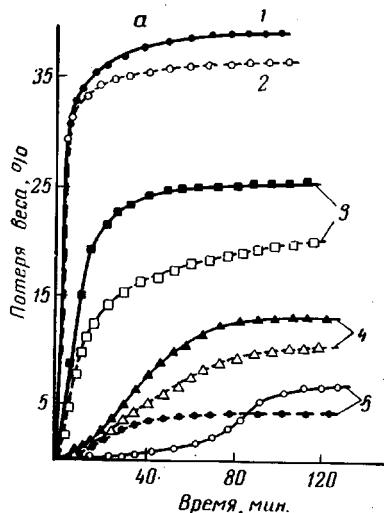


Рис. 3. Кинетические кривые термодеструкции исходных образцов ПАН-К, ПАН-Р (а), предварительно прогретых при 200° в течение 10 (б) и 30 час. (в) (ПАН-К — пунктир, ПАН-Р — сплошные линии)

T° C: а: 1 — 278; 2 — 281; 3 — 261; 4 — 250; 5 — 241; б: 1 — 266; 2 — 255; 3 — 244;
в: 1 — 266; 2 — 251

пряжения в ПАН имеет вполне определенное значение и практически не зависит ни от микротактичности полимера, ни от предыстории исследуемого образца.

Можно предположить, что указанное явление характерно не только для ПАН, но и имеет место при термическом превращении ряда других полимеров.

Рассмотрим кинетику процесса деструкции полимера после завершения индукционного периода. Как видно из рис. 3, после окончания индукционного периода происходит быстрая деструкция полимера. Кинетические кривые деструкции характеризуются наличием предела, свидетельствующего о завершении реакций, связанных с выделением летучих. Как для ПАН-Р, так и для ПАН-К с повышением температуры пиролиза величина предельных потерь в весе возрастает, однако для ПАН-К это значение всегда ниже, чем для ПАН-Р.

Таким образом, с точки зрения количества летучих ПАН с повышенной стереорегулярностью макромолекулярных цепей характеризуется большей термостойкостью, хотя при этом следует иметь в виду, что наличие изотактической структуры способствует сокращению периода индукции термического разложения полимера.

По максимальному наклону кинетических кривых были определены максимальные скорости суммарных реакций v_{\max} , приводящих к потерям в весе, и из зависимости v_{\max} от температуры вычислены энергии активации суммарных процессов деструкции $E_{\text{аф}}$ (табл. 2).

Видно, что $E_{\text{аф}}$ для ПАН-Р равна 59,8, а для ПАН-К — 42,5 ккал/моль. Это заставляет прийти к заключению, что наличие изотактической структуры обуславливает, с одной стороны, повышение общей термической стойкости (судя по значениям предела разложения), а с другой,— уменьшение эффективной энергии активации процессов, связанных с выделением летучих продуктов.

Из приведенных выше результатов следует, что в интервале температур 242—280° термическая деструкция ПАН не начинается до тех пор, пока в полимере не образуется структура типа II, которая в исследованном интервале температур не подвергается деструкции, вследствие самостабилизации, обычной для полисопряженных систем [19]. Следовательно, потери веса обусловлены процессом деструкции той части полимера (структурой I), которая на первой стадии превращения не подверглась циклизации. Повышенная термостабильность ПАН-К обусловлена относительно большим содержанием циклических сопряженных структур типа II, поскольку скорость образования последних, как это указывалось выше, в ПАН-К — полимере, обогащенном изотактическими сегментами, значительно выше, чем в ПАН-Р.

Таблица 2

Результаты кинетических исследований деструкции ПАН

ПАН-Р		ПАН-К	
$10^3/T, ^\circ\text{K}^{-1}$	v_{\max}	$10^3/T, ^\circ\text{K}^{-1}$	v_{\max}
1,94	0,08	1,94	0,14
1,91	0,24	1,91	0,15
1,87	0,75	1,87	0,79
1,81	6,00	1,74	9,50

$$E_{\text{аф}} = 59,8 \text{ ккал/моль} \quad E_{\text{аф}} = 42,5 \text{ ккал/моль}$$

Таблица 3

Зависимость $E_{\text{аф}}$ от условий предварительной термообработки ПАН

Образец	Время обработки при 200°, часы	Число параметрических центров $n \cdot 10^{16}, \text{pm}^2/\text{г}$	Интервал разложения, °C	$E_{\text{аф}}, \text{ккал/моль}$
ПАН-К	10	24	240—280	$34,1 \pm 3,3$
	15	37	240—280	$33,3 \pm 9,6$
	30	36	260—310	$6,7 \pm 3,4$
ПАН-Р	10	7,0	240—280	$43,4 \pm 1,1$
	15	7,0	240—280	$34,7 \pm 9,6$
	30	7,0	240—310	$15,5 \pm 4,6$

Были исследованы также процессы термической деструкции образцов ПАН-К и ПАН-Р, подвергнутых предварительному нагреванию при 200° по вышеуказанной методике. Результаты кинетических исследований процесса деструкции этих образцов приведены в табл. 3 и на рис. 3. Как следует из этих данных, во всех случаях кинетические кривые характеризуются отсутствием индукционного периода, что свидетельствует о наличии в исследованных образцах участков сопряжения, длина которых равна «критической» или превышает ее. Кинетические кривые характеризуются, как и в случае исходных образцов, наличием пределов разложения, величина которых возрастает с повышением температуры деструкции. Поскольку в изотактической структуре ПАН условия для образования системы сопряженных связей более благоприятны, то при одинаковой продолжительности предварительной термообработки содержание и длина

участков сопряжения в образцах на основе ПАН-К больше, чем в образцах, полученных из ПАН-Р. (Это подтверждается, в частности, и большей величиной сигнала в спектре ЭПР.)

Поэтому содержание структуры типа I в ПАН-Р выше, чем в ПАН-К, в связи с чем и процессы деструкции должны протекать в случае ПАН-Р в большей степени. Действительно, как видно из рисунков, в интервале температур 240–280°, кинетические кривые разложения ПАН-К характеризуются меньшей предельной величиной потерь в весе. Однако при переходе к более высоким температурам (310°), предельные значения потерь

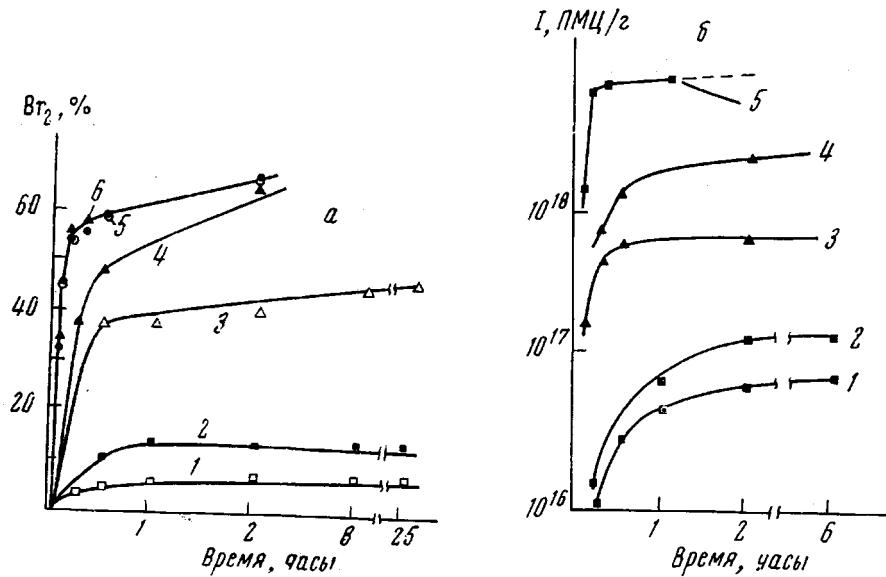


Рис. 4. Кинетические кривые насыщения бромом (а) и образования комплекса с переносом заряда по данным ЭПР (б) для образцов ПАН-Р (1, 3, 5) и ПАН-К (2, 4, 6).

Условия термообработки: а — 1, 2 — 30 мин., 200°; 3, 4 — 20 час., 200°; 5, 6 — 50 час., 200°; б: 1, 2 — 10 час., 200°; 3, 5 — 50 час., 200°; 4 — 20 час., 200°.

в весе в обоих полимерах сближаются. Из кинетических данных были вычислены E_{af} суммарного процесса, сопровождающегося потерями в весе (табл. 3). Величины E_{af} с увеличением времени предварительной обработки от 10 до 30 час. уменьшаются от 43,4 до 15,5 ккал/моль для ПАН-Р, и от 34,1 до 6,7 ккал/моль для ПАН-К.

Как известно [20, 23], одним из типичных свойств полисопряженных систем в ПАН является образование донорно-акцепторных комплексов, в частности комплексов с полным переносом заряда, регистрируемых методом ЭПР. Интересно было выяснить, в какой мере микроструктура исходного полимера отражается на способности к образованию указанных комплексов.

Были получены донорно-акцепторные комплексы с бромом на основе ПАН-Р и ПАН-К, подвергнутых предварительной термообработке при 200° в течение 0,5; 10; 20 и 50 час.

Результаты, представленные на рис. 4, а, показывают, что скорость насыщения бромом возрастает с увеличением времени предварительной термообработки. Иначе говоря, у полимера, содержащего большее количество участков сопряжения, наблюдалась большая скорость насыщения бромом, а также повышение предельного содержания последнего. Причем, процесс насыщения бромом в ПАН-К происходит с большей скоростью, чем в ПАН-Р.

На этом же рисунке представлены кинетические кривые изменения концентрации парамагнитных центров (ПМЦ). Из приведенных данных

следует, что в начальный период имеет место резкое увеличение концентрации ПМЦ, а затем кинетические кривые характеризуются насыщением.

Указанное увеличение концентрации ПМЦ для некоторых образцов полимера достигает нескольких порядков. Полученные результаты согласуются с данными, полученными при исследовании других полисопряженных систем [20, 21].

Однако наиболее важным является то обстоятельство, что образование комплексов с переносом заряда (КПЗ) продуктами термического превращения ПАН-Р и ПАН-К происходит по-разному.

Как видно из данных рис. 5, при одинаковом общем содержании брома концентрация ПМЦ для продуктов термического превращения ПАН-К на два порядка превышает таковую для соответствующего образца ПАН-Р. Иначе говоря, доля брома, участвующего в образовании ПМЦ в полимере, полученным термическим превращением ПАН, содержащего повышенное количество изотактической структуры, значительно выше, чем у полимера, в котором изотактические и синдиотактические последовательности находятся в равном соотношении. Этот факт является, на наш взгляд, весьма интересным и убедительно свидетельствует о влиянии микротактичности исходного ПАН на способность продуктов его термического превращения к образованию комплексов с полным переносом заряда.

Несмотря на разницу в концентрации ПМЦ для ПАН-К и ПАН-Р, в обоих полимерах общее содержание брома значительно превышает количество брома, участвующего в образовании КПЗ с полным переносом заряда. Основная масса брома, по-видимому, образует комплекс с частичным переносом заряда. Ранее нами было показано [22, 23], что при энергетическом воздействии, например, при освещении, возрастает относительное содержание комплексов с полным переносом заряда. Представляло интерес выяснить, в какой мере микротактичность полимеров склоняется на этом свойстве КПЗ.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы ПАН-Р и ПАН-К, имеющие одинаковую длину сопряженных участков, как об этом можно судить по спектрам люминесценции ($\lambda_{\max} = 570 \text{ нм}$).

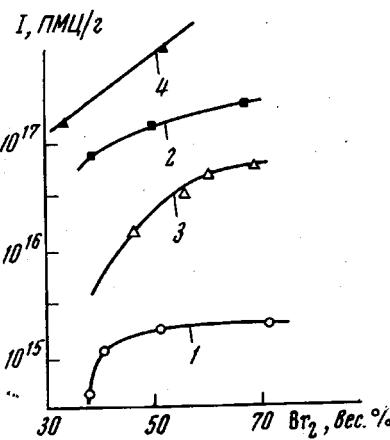


Рис. 5. Изменение концентрации ПМЦ в зависимости от поглощенного количества брома для образцов ПАН-Р (1, 3) и ПАН-К (2, 4), подвергнутого термообработке в течение 20 (1, 2) и 50 час. (3, 4) при 200°

Изменение сигнала ЭПР в образцах ПАН, содержащих 29% Br₂

Образец	Число ПМЦ $n \cdot 10^{17}$ после освещения в течение					
	0 мин.	3 мин.	6 мин.	9 мин.	12 мин.	180 мин.
ПАН-Р прогрет 6 час. при 200°, $\lambda_{\max} = 570 \text{ нм}$	1,8	7,1	28	89	89	90
ПАН-К прогрет 3 часа при 200°, $\lambda_{\max} = 570 \text{ нм}$	6,9	9,7	28	73	74	74

Рассмотрение данных табл. 4 позволяет сделать заключение о том, что для всех изученных комплексов характерным является увеличение интенсивности сигнала ЭПР при освещении. В случае ПАН-Р число возникших при освещении парамагнитных центров больше, чем при освещении образца ПАН-К, характеризующегося той же величиной эффективного сопряжения ($\lambda_{\max} = 570 \text{ нм}$) и одинаковым общим содержанием брома.

Таким образом, стереорегулярность исходного полимера в значительной степени влияет как на способность к образованию КПЗ, так и на свойства этих комплексов.

Авторы выражают глубокую благодарность Т. Г. Самедовой за снятие спектров люминесценции, И. С. Ауньченко за снятие спектров ЯМР.

Выводы

1. Изучена термическая деструкция полиакрилонитрила (ПАН) с различным содержанием изотактических диад. Показано, что увеличение содержания изотактической структуры способствует уменьшению периода индукции процесса разложения ПАН.

2. Установлено, что завершение периода индукции обусловлено появлением участков с некоторой «критической» длиной эффективного сопряжения, а продолжительность периода индукции определяется временем, необходимым для образования указанных участков.

3. На основе данных ЭПР показано, что стереорегулярность исходного ПАН определяет способность продуктов его термического превращения к образованию комплексов с переносом заряда и свойства этих комплексов.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
8 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Grassie, J. N. Hay, J. C. McNeill, J. Chem. Soc., 1956, 3929; J. Polymer Sci., 31, 205, 1958; N. Grassie, J. C. McNeill, J. Polymer Sci., 29, 211, 1959.
2. W. J. Burlant, J. L. Parsons, J. Polymer Sci., 22, 249, 1956.
3. W. Skoda, J. Schurz, H. Baumer, Химия и технол. полимеров, 1960, № 9, 43.
4. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 636.
5. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968.
6. А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
7. С. Мадорский, Термическая деструкция полимеров, под ред. С. Р. Рафикова, «Мир», 1967.
8. М. А. Гейдерих, Диссертация, 1965.
9. Б. Э. Давыдов, Диссертация, 1966.
10. K. Matsuzaki, T. Uguu, M. Okada, H. Shiroki, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1475, 1968.
11. Динь Суан Динь, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2033.
12. Н. А. Кубасова, Динь Суан Динь, М. В. Шишкина, М. А. Гейдерих, Высокомолек. соед., А13, 162, 1971.
13. Peter Hedvig, Sandor Kulcsar, Laszlo Kiss, Europ. Polymer J., 4, 601, 1968.
14. Масоо Мигано, Makromolek. Chem., 112, 281, 1968.
15. Э. А. Силинь, А. Я. Экмане, Г. В. Хутарева, Б. Э. Давыдов, Высокомолек. соед., А10, 1786, 1968.
16. Т. Г. Самедова, И. Ф. Гавриленко, Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, И. И. Стефановская, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 682.
17. Т. Г. Самедова, Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, Ж. прикл. спектроскопии, 13, 431, 1970.
18. В. Ф. Гачковский, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А10, 528, 1968.
19. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, «Наука», 1964, стр. 153.
20. Г. П. Карпачева, Ж. физ. химии, 39, 3015, 1965.

21. Г. П. Карпачева, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 190.
 22. Г. П. Карпачева, Электрохимия, 4, 214, 1968.
 23. Г. А. Орешкина, Г. П. Карпачева, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Электрохимия, 4, 217, 1968.
-

**INFLUENCE OF THE STEREOREGULARITY OF MACROMOLECULES
ON THE THERMAL DEGRADATION OF POLYACRYLONITRILE
AND THE PARAMAGNETIC PROPERTIES OF THE THERMAL
TRANSFORMATION PRODUCTS**

*M. A. Geiderikh, Din' Suan Din', B. E. Davyдов,
G. P. Karpacheva*

S u m m a r y

Heat-treatment of polyacrylonitrile (PAN) leads to formation of sections of conjugated C=N bonds arising due to the interaction of nitrile groups, and also brings about the degradation of the polymer backbone with evolution of volatile products. The thermal degradation process of PAN is characterized by the presence of an induction period, whose length is determined by the time necessary for formation of section with certain «critical» length of effective conjugation. The investigation of the thermal degradation of PAN with different isotactic diads content has shown that increase of isotacticity conduces to decrease of the induction period and of the activation energy of the process. It is shown on the basis of the ESR data that the stereoregularity of starting PAN determines the ability of its thermal transformation products to form charge transfer complexes and also the properties of these complexes.