

УДК 541.64 : 547.458.81

**СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПРОТЕКАНИЯ  
ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА**

***Г. П. Бирюкова, М. В. Шаблыгин, [Н. В. Михайлов],  
К. А. Андрианов***

Пиролитические превращения волокон гидратцеллюлозы (ГЦ) характеризуются протеканием большого числа последовательных сопряженных и параллельных термохимических реакций, разумное регулирование скоростей которых позволяет получать углеродные волокнистые материалы с комплексом необходимых физико-механических и электрофизических свойств. В работе [1] авторы отмечают на примере полиакрилонитрила, что при пиролизе необходимо поддерживать режим нагревания, при котором скорость роста температуры стекловования продукта термического превращения должна опережать скорости химических реакций, определяющих процесс термораспада полимера.

Доля участия каждой химической реакции в термическом превращении полимера определяется соотношением скоростей этих реакций, которое в значительной степени зависит от условий пиролиза.

Результаты исследований, представленные ниже, касаются стадии пиролитического процесса, характеризующейся основными химическими и структурными превращениями одного из технических видов гидратцеллюлозных волокон в условиях аргона, вакуума с непрерывной откачкой летучих продуктов и в среде активированного угля.

На рис. 1 представлены кривые изменения веса волокон ГЦ, выдержаных при данной температуре в течение 20 мин., с повышением температуры пиролиза. Некоторые отклонения в температурных интервалах, соответствующих максимальной скорости изменения веса, и различные значения углеродных остатков обусловлены разными условиями пиролиза.

Следует отметить значительное превышение величин углеродных остатков в условиях аргона по сравнению с двумя другими средами. Однако дальнейшее прогревание от 350 до 900°, как показали экспериментальные данные, приводит к незначительным изменениям веса в условиях вакуума и активированного угля и сопровождается заметными потерями веса образцами в условиях аргона, что, практически, приближает значения выхода углерод-волокнистых материалов в условиях аргона к условиям вакуума и активированного угля. Известно, что ранняя стадия пиролиза волокон ГЦ (стадия основных термохимических превращений) характеризуется химическими реакциями, протекающими главным образом с образованием воды и окислов углерода.

Элементный анализ углеродных остатков волокон ГЦ, пиролизованных при различных температурах, показал, что наиболее заметно с повышением температуры пиролиза изменяется весовое отношение Н : С, которое особенно сильно влияет на состав выделенных летучих продуктов. Очевидно, что это обусловлено тем, что в первом случае

видно, что с увеличением доли воды в летучих продуктах пиролиза должно происходить резкое падение значений весового отношения Н : С в продукте термического превращения, и, наоборот, с уменьшением доли воды в летучих продуктах пиролиза это отношение должно возрастать. На рис. 2, а приведена теоретическая диаграмма — схема характера изменения весового отношения Н : С с ростом количества выделенных летучих продуктов в зависимости от их состава, рассчитанная по вышеуказанной теоретической схеме реакции. При сравнении экспериментальных кривых изменения весового отношения Н : С в продуктах термического превращения волокон ГЦ, пиролизованных в разных условиях (рис. 2, б), с теоретической

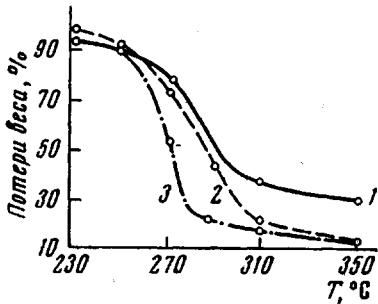


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость потери веса ГЦ от температуры пиролиза в аргоне (1), вакууме (2) и в активированном угле (3)

Рис. 2, а — Гипотетическая диаграмма — схема изменения весового отношения Н : С в остатке после пиролиза целлюлозы в зависимости от количества и состава летучих продуктов при  $\text{CO} : \text{CO}_2 = 3 : 1$  (1),  $\text{CO} : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} \neq 2 : 1 : 1$  (2),  $1 : 1 : 3$  (3);  $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3$  (4);  $\text{CO} : \text{H}_2\text{O} \neq 1 : 4$  (5) и  $5\text{H}_2\text{O}$  (6);

б — зависимость весового отношения Н : С в остатках пиролиза волокон ГЦ от количества выделенных летучих продуктов в аргоне (1), вакууме (2) и в среде активированного угля (3)

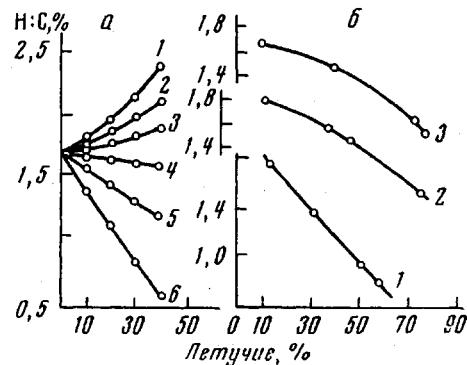


Рис. 2

диаграммой — схемой отчетливо видно, что термохимические реакции, протекающие с образованием воды, имеют наибольшие скорости в условиях аргона. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что летучие продукты термораспада ГЦ не удаляются полностью из сферы реакции в условиях аргона и способствуют протеканию реакций с образованием воды. Доминирующей ролью таких реакций можно, в свою очередь, объяснить некоторое повышение выхода углеродных материалов на стадии термохимических превращений волокон ГЦ в условиях аргона. Кроме того, выход углеродных материалов в некоторой степени определяется количественным соотношением углерода в различных формах. Авторы работы [2] на примере полиакрилонитрильных волокон отмечают, что соотношение первичного и вторичного углерода в пиролизованном волокне зависит от режима нагревания, а также от природы и давления газовой фазы. В условиях вакуума доля углерода, осажденного из газовой фазы и имеющего, по-видимому, в пиролизованном волокне отличную ориентацию от остающегося углерода, незначительна. Аналогичная картина, очевидно, наблюдается и при пиролизе волокон ГЦ в среде активированного угля, способного поглощать летучие продукты. Это обуславливает низкие значения выхода углеродных остатков в этих условиях пиролиза.

Заметно большие значения выхода углеродных материалов на стадии термохимических превращений волокон ГЦ в условиях аргона следует отнести, кроме вышеуказанных причин, за счет протекания реакций смоловобразования и образующегося углерода из газовой фазы при пиролизе в условиях атмосферного давления.

На рис. 3 приведены кривые изменения интенсивности ряда характеристических полос поглощения в ИК-спектрах продуктов термического превращения волокон ГЦ с ростом температуры пиролиза в условиях вакуума при непрерывной откачке летучих продуктов. При пиролизе волокон ГЦ в условиях аргона и активированного угля изменение интенсивности исследованных полос поглощения имеет аналогичный характер. Суммарное уменьшение концентрации гидроксильных групп, определяемое по оптической плотности  $D$  полосы поглощения с частотой  $3420 \text{ см}^{-1}$ , обусловлено протеканием реакций с образованием воды. Анализ данных

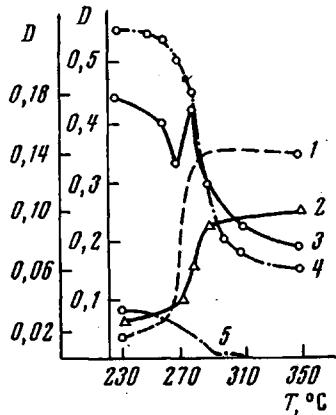


Рис. 3

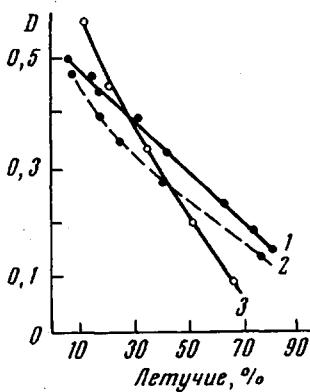


Рис. 4

Рис. 3. Изменение интенсивности полос поглощения с частотами (цифры в скобках), относящимися к валентным колебаниям групп  $\text{C}=\text{O}$  ( $1720 \text{ см}^{-1}$ ) (1),  $\text{C}=\text{C}$  ( $1620 \text{ см}^{-1}$ ) (2);  $\text{C}-\text{H}$  ( $2920 \text{ см}^{-1}$ ) (3);  $\text{O}-\text{H}$  ( $3420 \text{ см}^{-1}$ ) (4), и колебания высокупорядоченных молекулярных группировок целлюлозы ( $1375 \text{ см}^{-1}$ ) (5) в продуктах термического превращения волокон ГЦ от температуры пиролиза. Правая шкала для кривых 1, 2, 4; левая — для кривых 3, 5

Рис. 4. Зависимость интенсивности полосы поглощения OH-группы в продуктах термического превращения гидратцеллюлозных волокон от количества выделенных летучих продуктов при пиролизе в среде активированного угля (1); вакууме (2) и в аргоне (3)

по изменению интенсивности полосы поглощения при  $3420 \text{ см}^{-1}$  для волокон ГЦ, пиролизованных в разных условиях, полностью подтверждает наши выводы о максимальной скорости реакций, протекающих с образованием воды, в условиях аргона. Особенно наглядно это выражено на кривых изменения концентрации OH-групп в продуктах термического превращения волокон ГЦ, количественно определяемой по интенсивности полосы поглощения при  $3420 \text{ см}^{-1}$ , с увеличением количества выделенных летучих продуктов (рис. 4).

Обращает на себя внимание следующая особенность пиролитического превращения ГЦ. Начиная с  $260^\circ$ , постепенно возрастает интенсивность полос поглощения, ответственных за колебания ненасыщенных связей  $\text{C}-\text{C}$  и карбонильных групп и достигает максимальных значений при  $280-300^\circ$ , в зависимости от условий пиролиза. Вместе с тем при этих температурах еще сохраняется некоторая интенсивность ряда характеристик полос поглощения с частотой  $1375$  и  $900 \text{ см}^{-1}$ , ответственных за колебания высокупорядоченных молекулярных группировок целлюлозы. Одновременно данные рентгенографического анализа также показали, что дифракционная картина целлюлозы остается еще заметна в условиях аргона вплоть до  $280$  и в условиях вакуума и активированного угля — до  $290-300^\circ$ . Из этих данных следует, что при потере веса до  $\sim 40\%$ , т. е. когда скорость образования ненасыщенных связей достигает почти максималь-

ных значений, в продуктах термического превращения волокон ГЦ еще сохраняются высокоупорядоченные участки целлюлозы.

На основании вышеприведенных результатов можно сделать следующие предположения. Пиролиз ГЦ начинается в неупорядоченных областях и сопровождается накоплением в них сопряженных ненасыщенных связей. При этом высокоупорядоченные области целлюлозы играют роль жесткой и неплавкой основы, способствующей сохранению порядка в пиролизуемых участках. При достижении максимального содержания двойных сопряженных связей, обусловливающих образование жесткого скелета в неупорядоченных областях, пиролиз затрагивает упорядоченные области целлюлозы. При этом роль неплавкого каркаса берут на себя сетки уже образованных сопряженных ненасыщенных систем. Таким образом, пиролиз ГЦ начинается в неупорядоченных областях, а заканчивается высокоупорядоченными.

Такой характер процесса позволяет продуктам термического превращения сохранять исходную молекулярную ориентацию полимера, дальнейший пиролиз которых приводит к образованию анизотропного углерода.

Далее необходимо отметить своеобразный характер изменения интенсивности полосы поглощения связи С—Н, количественно определяемой по оптической плотности полосы с частотой  $2920 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Постепенное уменьшение интенсивности этой полосы обусловлено уменьшением концентрации связей С—Н в связи с протеканием термохимических реакций. Однако при повышении температуры пиролиза выше  $280^\circ$  наблюдается резкое возрастание интенсивности этой полосы, причем для разных условий пиролиза температурные интервалы этого эффекта отличны. Резкое возрастание интенсивности полосы поглощения может быть связано с увеличением коэффициента поглощения для данной связи, обусловленное изменением расположения ее, в связи с конформационными переходами в пирановых циклах целлюлозы. Возможность таких конформационных переходов при повышении температуры была показана на примере левоглюказана в работе [3]. Поэтому изменение интенсивности этой полосы поглощения может быть обусловлено соответствующими конформационными переходами в пирановых циклах ГЦ под действием тепла. Интересно отметить, что наиболее высокая температура этих конформационных переходов в продукте термического превращения ГЦ наблюдается при пиролизе волокон ГЦ в условиях аргона, что может быть обусловлено максимальной скоростью роста температуры стеклования получаемого полимерного материала в этих условиях. Это хорошо согласуется с данными элементного анализа, показывающими, что в условиях пиролиза наблюдаются максимальные скорости химических реакций, протекающих с образованием воды.

Таким образом, можно сказать, что значительное увеличение выхода углеродного остатка на ранней стадии пиролиза волокон ГЦ в условиях аргона обусловлено главным образом влиянием летучих продуктов распада на последующий ход реакций.

## Выводы

1. Проведено исследование ранней стадии процесса пиролиза волокон гидратцеллюлозы (ГЦ). Показано решающее влияние условий проведения пиролиза на характер химических реакций, определяющих термическое превращение ГЦ и соответственно выход углеродного остатка на ранней стадии процесса.

2. Установлено, что термическое превращение ГЦ начинается в малоупорядоченных областях. С накоплением в них ненасыщенных связей в процессе пиролиза начинают вовлекаться высокоупорядоченные области ГЦ.

3. Своеобразный характер изменения интенсивности поглощения с частотой  $2920 \text{ см}^{-1}$ , ответственной за колебания связи C—H, обусловлен конформационными перестройками в пирановых циклах целлюлозы, происходящими под действием тепла.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна  
Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 X 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, И. А. Литвинов, Высокомолек. соед., 7, 226, 1965; И. А. Литвинов, Диссертация, 1967.
2. В. И. Касаточкин, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 191, 1084, 1970.
3. В. Н. Никитин, Ю. И. Левдик, Ж. структ. химии, 9, 1011, 1968.