

УДК 541.64:536.4

## О ВЛИЯНИИ МИНЕРАЛЬНОЙ ПОДЛОЖКИ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИВИТОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

*Н. И. Лицов, Л. А. Редыко, Л. А. Негиевич,  
А. А. Качан*

Методами термогравиметрического и дифференциального-термического анализов, ИК- и ЭПР-спектроскопии изучены термические превращения поликарбонитрила, привитого к аэросилу. Установлено, что на поверхности минеральной подложки термическая полимеризация по нитрильным группам поликарбонитрила не наблюдается. В области 240–280° имеет место экзотермический процесс образования иминных структур при взаимодействии нитрильных групп полимера с гидроксилами поверхности подложки. Показано, что выше 300° происходит изомеризация кетиминных структур в енаминные, а также окрашивание образцов. Появление окраски связано с образованием системы сопряженных связей C=C в результате дегидрирования полимерной цепи.

Широкое использование поликарбонитрила (ПАН) в промышленности, а также получение на основе этого полимера высокопрочного карбонового волокна [1] и органических полупроводниковых материалов [2] обусловили многочисленные исследования термодеструкции ПАН [3–13].

Было установлено, что на этот процесс большое влияние оказывают добавки некоторых неорганических соединений [12]. В этой связи существенный интерес представляет изучение влияния минеральной подложки на термические превращения привитого к ней ПАН, что и явилось целью настоящей работы. Важность подобного исследования обусловлена еще и тем, что такие системы используются для получения органических полупроводниковых материалов с повышенными прочностными характеристиками [14].

### Экспериментальная часть

Использовали аэросил марки «А-175», спрессованный при давлении 1 т/см<sup>2</sup> в таблетки, которые для удаления органических примесей и сорбированной воды перед опытами прокаливали по 2 часа на воздухе при 600° и в вакууме 1·10<sup>-4</sup> тор при 300°.

Прививку АН к аэросилу осуществляли фотохимическим парофазным методом [15]. Образующийся при этом гомополимер экстрагировали ДМФА. Растворитель из образцов откачивали в течение 1 часа при 140° и давлении 1·10<sup>-4</sup> тор. По ИК-спектроскопическим данным такая обработка не вызывала превращений привитого ПАН. Его количество по отношению к весу аэросила составляло 10%. Для сравнения проводили термализацию гомополимера и его смеси с аэросилом. Гомополимер получали самопроизвольной полимеризацией АН в вакууме при 20°. [η] в ДМФА при 25° была равна 6.

Изучение термических превращений проводили методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциального-термического (ДТА) анализов, ИК- и ЭПР-спектроскопии. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20, спектры ЭПР — на радиоспектрометре РЭ-1301. ТГА и ДТА проводили на воздухе и в атмосфере азота или гелия на дериватографе (Венгрия) при линейной скорости нагревания 5 град/мин. При снятии кривых ТГА и ДТА таблетки с привитым ПАН измельчали, вес образцов составлял 150 мг.

## Результаты и их обсуждение

Из кривых ТГА видно (рис. 1), что при нагревании на воздухе и в отсутствие кислорода до  $280^\circ$  вес образцов почти не меняется. Однако экзотермические максимумы на кривых ДТА (рис. 2) свидетельствуют о химических превращениях, происходящих в полимере в области этих температур. Существенной особенностью термического поведения гомополимера является скачкообразная потеря веса, сопровождающая интенсивное тепловыделение. В случае привитого ПАН этого не наблюдается. Как в инертной среде, так и на воздухе значительное тепловыделение начинается при  $\sim 240^\circ$ , но при нагревании на воздухе экзотермические пики интенсивнее и остree (рис. 2, кривые 3, 4), что связано, очевидно, с влиянием кислорода. По сравнению с кривой ДТА гомополимера (рис. 2, кривая 1) экзотермические

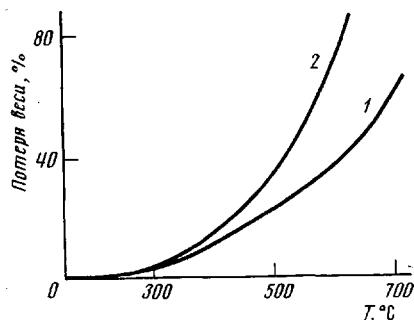


Рис. 1. Кривые ТГА ПАН, привитого к аэросилу в атмосфере азота (1) и воздуха (2)

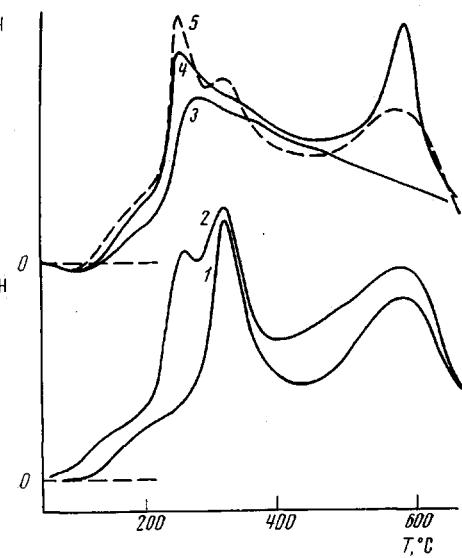


Рис. 2. Кривые ДТА ПАН (1); ПАН и аэросила (2); привитого ПАН (3; 4); привитого ПАН и гомополимера (5) на воздухе (1, 2, 4, 5), в атмосфере азота (3)

максимумы привитого ПАН являются более широкими, асимметричными и достигают своих наибольших значений при меньшей температуре. Так, максимум тепловыделения на воздухе наблюдается при  $260^\circ$ , а в инертной среде — при  $270-280^\circ$ , что соответственно на 50 и  $\sim 40-30^\circ$  меньше, чем для гомополимера [13]. Тот факт, что экзотермические пики привитого ПАН находятся в области более низких температур и при этом не происходит уменьшение веса полимера, свидетельствует о процессе перераспределения связей без образования летучих продуктов, т. е. минеральная подложка оказывает существенное влияние на термические превращения привитого ПАН.

Для выяснения характера этого влияния были проведены ИК-спектроскопические исследования. У исходных образцов (рис. 3, кривая 1) помимо полос, характерных для ПАН [10], имеется поглощение при  $3750$  и  $3470\text{ см}^{-1}$ , обусловленное свободными гидроксилами поверхности аэросила и гидроксилами, возмущенными водородной связью с  $\text{C}=\text{N}$ -группами полимера соответственно. Способность молекул АН образовывать водородную связь с  $\text{OH}$ -группами аэросила показана в [16, 17]. После нагревания до  $220^\circ$  в вакууме со скоростью 5 град/мин в спектре (рис. 3, кривая 2) происходит незначительное уменьшение полос, относящихся к колебаниям нитрильных групп и ассоциированных с ними гидроксилов адсорбента. Одновременно с этим появляется поглощение при  $3390$ ,  $1580$  и  $1530\text{ см}^{-1}$ . Нагревание образцов до  $270^\circ$  (максимум тепловыделения на кривых ДТА)

приводит к полному исчезновению поглощения ассоциированных OH-групп аэросила и уменьшению более чем в два раза полосы CN ( $2250 \text{ cm}^{-1}$ ). Интенсивность поглощения с максимумами  $1580$  и  $3390 \text{ cm}^{-1}$  значительно увеличивается (рис. 3, кривая 3). Появление и дальнейший рост полос при  $1530$  и  $3390 \text{ cm}^{-1}$ , расположенных в области деформационных и валентных колебаний NH соответственно, а также наблюдаемое одновременно с этим уменьшение поглощения групп CN и ассоциированных гидроксилов поверхности свидетельствует об их взаимодействии при повышенных

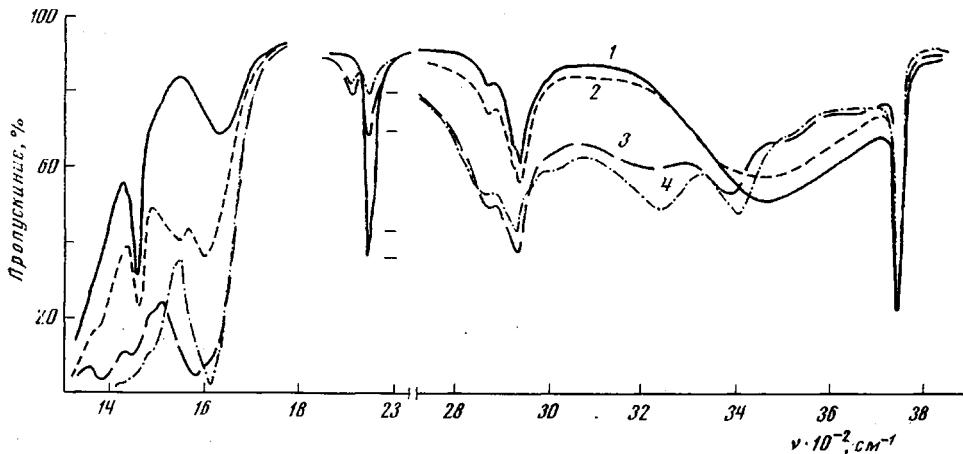
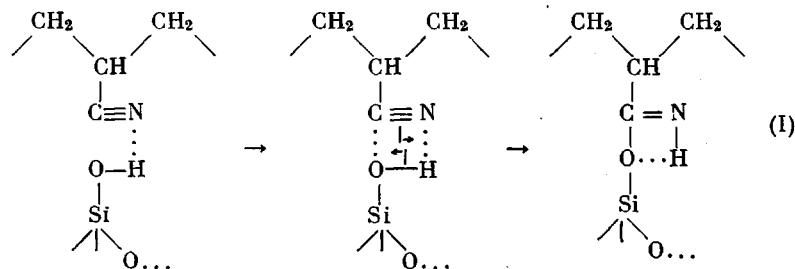
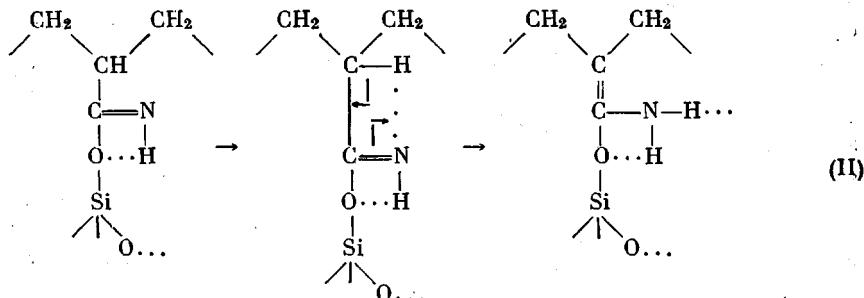


Рис. 3. ИК-спектры исходного ПАН, привитого к аэросилу (1) и после нагревания до  $220$  (2),  $270$  (3) и  $370^\circ$  (4)

температурах с образованием продуктов, содержащих связи NH. Полосу с  $\nu_{\max}=1580 \text{ cm}^{-1}$  следует отнести к валентным колебаниям групп C=N, что хорошо согласуется со значением  $1582 \text{ cm}^{-1}$ , приведенным в [18]. Полученные экспериментальные результаты позволяют считать, что при пиролизе ПАН, привитого к аэросилу, образуются иминные структуры



Последние, как известно, легко гидролизуются до карбонильных соединений. Действительно, опыты показали, что уже непродолжительное прогревание при  $100^\circ$  в парах воды образцов, в ИК-спектрах которых наблюдается интенсивное поглощение C=N, приводит к исчезновению полосы при  $1580 \text{ cm}^{-1}$  и появлению поглощения с  $\nu_{\max}=1690 \text{ cm}^{-1}$ , относящегося к валентным колебаниям групп C=O. Остаточное поглощение при  $2250 \text{ cm}^{-1}$  в результате прогревания до  $270^\circ$  можно объяснить присутствием на поверхности аэросила нитрильных групп, не вступивших во взаимодействие с гидроксилами из-за пространственных затруднений. В ИК-спектрах образцов, нагретых до температуры выше  $300^\circ$  (рис. 3, кривая 4), наблюдается исчезновение полосы колебаний связей C=N при  $1580 \text{ cm}^{-1}$  и появление полос с  $\nu_{\max}=1610$  и  $3240 \text{ cm}^{-1}$ . Эти изменения, по-видимому, можно объяснить электрофильной перегруппировкой, происходящей по схеме



Изомеризация кетиминной структуры в енаминную и обуславливает появление в ИК-спектре полосы  $C=C$  ( $1610\text{ см}^{-1}$ ) и поглощение аминных групп при  $3240\text{ см}^{-1}$ . Низкое значение частоты и значительная полуширина полосы колебаний NH свидетельствуют об их возмущении водородной связью, очевидно, с соседними атомами азота. Поскольку связи  $C=C$  образуются не в основной цепи полимера, а в боковой, то возникновение соответствующего поглощения не сопровождается появлением полос колебаний CH в области  $3000-3100\text{ см}^{-1}$ , характерных для олефинов. Необходимо заметить, что именно отсутствие этого поглощения в ИК-спектрах прогретого гомополимера позволило считать, что при нагревании ПАН связи  $C=C$  не образуются [10]. Поэтому эти авторы как полосу  $1580$ , так и  $1610\text{ см}^{-1}$  отнесли к колебаниям связей  $C=N$ , возникающих в результате циклизации при миграции протона иминной группы к соседней нитрильной. Убедительные аргументы в пользу термической полимеризации нитрильных групп ПАН приведены в [7, 8]. Влияние различных факторов на процесс образования и роста системы сопряженных связей  $C=N$  показано в [19–21]. Выше было показано, что поглощение при  $1610\text{ см}^{-1}$  вызвано колебаниями  $C=C$ . Такое отнесение следует сделать и для термообработанного гомополимера, где образование связей  $C=C$ , по-видимому, протекает наряду с термической полимеризацией групп  $C=N$ , обусловливающей в ИК-спектрах полосу при  $1580\text{ см}^{-1}$ . В случае ПАН, привитого к аэросилу, циклизация не наблюдается, что подтверждается способностью к дальнейшему превращению в енамин. Необходимая для циклизации передача водорода имина, очевидно, затруднена вследствие химического связывания углерода групп  $\text{>}C=\text{NH}$  (схема (I)) с поверхностью аэросила и водородных связей иминных и нитрильных групп с ее гидроксилами. Следует отметить, что изомеризация протекает также при температуре ниже  $300^\circ$  (например, при  $200^\circ$ ). Однако в этом случае накопление аминных групп и связей  $C=C$  идет очень медленно, необходим длительный прогрев при данной температуре, чтобы их можно было обнаружить спектрально. Изомеризация, связанная с перераспределением в молекуле связей, является экзотермическим процессом, о чем свидетельствует высокотемпературный «хвост» на кривых тепловыделения. Наличие нескольких типов экзотермических превращений и обуславливает асимметрию и значительное уширение максимумов ДТА привитого ПАН.

В [10] было показано, что процессу тепловыделения при пиролизе гомополимера соответствует сильное окрашивание и исчезновение в его ИК-спектрах полосы поглощения связей  $C=N$ . Это позволило заключить, что экзотермический максимум и окрашивание — проявление одной и той же реакции, а именно: термической полимеризации нитрильных групп с

Зависимость окраски образцов от степени дегидрирования

| Интенсивность в максимуме полосы при $2940\text{ см}^{-1}$ , % | Цвет образцов       |
|--|---------------------|
| 100  | Бледно-желтый       |
| 50   | Оранжевый           |
| 25   | Оранжево-коричневый |
| 10   | Темно-коричневый    |
| 0  | Черный              |

образованием системы сопряженных связей C=N. В случае привитого ПАН интенсивное тепловыделение не сопровождается появлением глубокой окраски. Образцы, прогретые через область экзотермического пика, приобретают бледно-желтый цвет, что свидетельствует о возникновении лишь незначительного количества сопряженных двойных связей. Последние могут образовываться за счет частичного дегидрирования полимерной цепи. Поскольку в наших условиях термическая полимеризация нитрильных групп практически отсутствует, наблюдаемый экзотермический максимум связан в основном с интенсивным протеканием процесса по схеме (I). При температурах дегидрирования полимерной цепи [10] наблюдается появление окраски. Цвет привитого ПАН, как и в случае гомополимера, изменяется от бледно-желтого к темно-коричневому и далее в черный. У черных образцов обнаружен сигнал ЭПР, представляющий собой синглет с g-фактором, близким к свободному электрону и шириной линии 5 э. Это свидетельствует о наличии системы сопряженных связей, возникающих, по всей видимости, вследствие дегидрирования полимера, которое становится ощущимым при температурах выше 300°. В результате исчезают полосы СН в ИК-спектре.

Из таблицы видно, что с увеличением длины цепи сопряжения имеет место углубление цвета. Тот факт, что окрашивание образцов с привитым ПАН не сопровождается заметным тепловыделением, свидетельствует о том, что экзотермический процесс и окрашивание в данном случае являются проявлением не одной и той же, а разных реакций.

Интересно отметить, что у образцов, не подвергнутых экстрагированию и содержащих наряду с привитым ПАН гомополимер, на кривых ДТА (рис. 2, кривая 5) наблюдается два экзотермических максимума. Положение первого идентично привитому ПАН, а положение второго — гомополимеру, причем интенсивность последнего намного меньше первого. Кривая смеси аэросила и ПАН является характерной, в основном, для гомополимера (рис. 2, кривая 2). Тепловыделение в случае не привитых молекул ПАН обусловлено, по-видимому, процессом интенсивной внутримолекулярной перегруппировки с образованием иминных структур. Активным водородом при этом является атом Н, находящийся у третичного углерода основной цепи полимера и имеющий «кислый» характер. Тот факт, что экзотермический пик ДТА привитого ПАН находится при более низкой температуре, чем у гомополимера, свидетельствует о меньшей энергии активации процесса образования иминных структур благодаря большей подвижности водорода гидроксилов кремнезема.

Из рис. 1 видно, что, начиная с 280°, уменьшается вес привитого ПАН. На воздухе полимер практически полностью разлагается к 650°. Эффективная энергия активации процесса термодеструкции, рассчитанная по [22], равна 18 ккал/моль. Низкое значение энергии обусловлено, очевидно, окислительными процессами. Термодеструкция в инертной среде сопровождается меньшей потерей веса, особенно выше 400°. Эффективная энергия активации этого процесса равна 22 ккал/моль, что намного меньше энергии активации термодеструкции гомополимера в вакууме [6, 23]. Поскольку в области 300° происходит полное термическое превращение нитрильных групп в аминные, то кривая ТГА (рис. 1, кривая 1) практически характеризует термодеструкцию не ПАН, а образующегося аминсодержащего полимера, привитого к аэросилу. Низкое значение эффективной энергии активации такого полимера при его пиролизе в инертной атмосфере обусловлено, по-видимому, большим количеством эфирных связей, образующихся по схеме (I) и являющихся наименее термически устойчивыми.

Авторы выражают благодарность Л. Л. Червяцовой за ценные советы при выполнении работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Watt, Proc. Roy. Soc., A319, 5, 1970.
2. А. В. Топчиеv, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, Докл. АН СССР, 128, 312, 1959.
3. N. Grassie, J. H. Hay, J. Polymer Sci., 56, 189, 1962.
4. R. Conley, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1957, 1963.
5. А. А. Берлин, А. М. Дубинская, Ю. Ш. Мошковский, Высокомолек. соед., 6, 1938, 1964.
6. М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 636.
7. H. N. Friendlander, L. H. Peebles, J. Brandrup, J. R. Kirby, Macromolecules, 1, 79, 1968.
8. V. D. Braun, J. A. A. El Sayed, Angew. Makromolek. Chem., 6, 136, 1969.
9. W. M. Turner, F. C. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., 13, 2073, 1969.
10. N. Grassie, R McGuchan, Europ. Polymer J., 6, 1277, 1970.
11. N. Grassie, R. McGuchan, Europ. Polymer J., 7, 1357, 1971.
12. N. Grassie, R. McGuchan, Europ. Polymer J., 7, 1503, 1971.
13. Р. В. Вирник, С. М. Межиковский, Р. М. Асеева, А. А. Берлин, Ю. А. Ершов, Высокомолек. соед., А13, 1125, 1971.
14. А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Н. В. Михайлов, И. И. Паталах, Л. С. Полак, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цетлин, Авт. свид. 158979, 1962; Бюлл. изобретений, 1963, № 23.
15. З. А. Костылева, А. А. Качан, В. А. Шрубович, Укр. химич. ж., 36, 1055, 1970.
16. В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров, Оптика и спектроскопия, 12, 66, 1962.
17. К. Т. Геодакян, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, Ж. физ. химии, 40, 1584, 1966.
18. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, А. Б. Зезин, Докл. АН СССР, 139, 605, 1961.
19. В. Ф. Гачковский, Ж. структ. химии, 8, 71, 1967.
20. З. А. Силинь, А. Я. Экмане, Г. В. Хутарева, В. Б. Давыдов, Высокомолек. соед., А10, 1786, 1968.
21. Динь Суан Динь, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2033.
22. L. Reich, J. Polymer Sci., B3, 231, 1965.
23. С. Мадорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967