

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 8

УДК 541.64:542.954

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ТИОАМИДНЫЕ ГРУППЫ

*С. Э. Шалаби, Г. А. Габриелян, Н. Ф. Коннова,
А. А. Конкин, М. А. Чубарова, З. С. Смуткина,
В. И. Касаточкин*

Исследован процесс термической и щелочной циклизации модифицированного полиакрилонитрила (ПАН), содержащего тиоамидные группы. Наличие тиоамидных групп инициирует реакцию термической циклизации ПАН и понижает температуру начала его циклизации до 130–150°; энергия активации этой реакции составляет 20 ккал/моль. Введение тиоамидных групп в макромолекулу ПАН способствует также протеканию реакции щелочной циклизации ПАН в мягких условиях, при которых не модифицированный ПАН циклизации не подвергается. В результате обработки гидроокисью аммония ПАН-волокон, содержащих тиоамидные группы, были получены циклизованные волокна, обладающие высокими теплостойкостью и модулем эластичности при повышенных температурах.

Исследование процесса циклизации полиакрилонитрила (ПАН) посвящено большое число работ [1–6]. Эти исследования дают возможность целенаправленно подходить к проблеме повышения термо- и теплостойкости ПАН, улучшению его эксплуатационных характеристик и направленной модификации волокон из ПАН.

В настоящее время можно считать установленным, что при обработке ПАН при повышенных температурах, а также при действии щелочей образуются частично гидрированные нафтиридиновые циклы [1–3]. Возникновение таких структур в макромолекуле ПАН может быть инициировано нуклеофильными реагентами или функциональными группами, введенными в макромолекулу ПАН [4]. В связи с этим представляет интерес исследовать влияние тиоамидных групп в макромолекулах ПАН на реакцию термической и щелочной циклизации ПАН.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служило волокно ПАН, содержащее 5,3 мол.% тиоамидных групп (ПАН-Т).

Термическую циклизацию ПАН-Т проводили в среде аргона при 130–170°. Щелочную обработку осуществляли в запаянных ампулах при 20–90° в течение различного времени. В качестве щелочного агента применяли 3–11,5%-ные водные растворы гидроокиси аммония.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Образцы готовили методом прессования таблеток исследуемого вещества с КBr. Оценку интенсивности полос проводили на основании закона Ламберта – Бера. Термографическое исследование проводили на дериватографе в атмосфере аргона со скоростью подъема температуры 10 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Термическая циклизация ПАН-Т. Результаты предварительных исследований показали, что при нагревании образцов ПАН-Т наблюдается выделение сероводорода в результате разложения тиоамидных групп.

Скорость разложения тиоамидных групп оценивали по количеству выделяемого H_2S . Количество оставшейся серы в прогретых образцах определяли методом сжигания [7] (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что тиоамидные группы не стойки к действию повышенных температур. Реакция разложения ПАН-Т интенсивно протекает в течение первых 10 мин., а затем замедляется и достигает максимальной степени разложения при $110-125^\circ$ уже через 90 мин. Несколько меньше время обработки (30 мин.) требуется для достижения максимальной степени разложения при повышении температуры прогревания до 150° , при этом наблюдается полное разложение тиоамидных групп, что подтверждается отсутствием серы в образцах, прогретых в течение 30–20 мин. при 150° .

Удаление сероводорода в процессе прогревания ПАН-Т свидетельствует об определенных изменениях в химическом составе полимера. Доказательством этого являются ИК-спектры образцов, прогретых при 150° (рис. 1). Из рис. 1, а видно, что основные изменения заключаются в постепенном уменьшении поглощения при 2250 и $3200-3500\text{ см}^{-1}$ и увеличении поглощения при 1590 см^{-1} . Из сравнения спектров, полученных при различной продолжительности термообработки ПАН-Т, следует, что чем больше время прогревания (т. е. по мере изменения окраски полимера от желтой до красной), тем больше снижается интенсивность полос при 2250 и $3200-3500\text{ см}^{-1}$. Учитывая результаты работ [2] по термообработке ПАН при высоких температурах, полосу 1590 см^{-1} следует отнести к валентным колебаниям сопряженных связей $\text{C}=\text{N}-$. Наличие этих связей в полимере указывает на протекание реакции циклизации, а изменение их интенсивности с увеличением продолжительности термообработки и повышением температуры свидетельствует о возрастании длины участков сопряжения. Это же подтверждает значительное уменьшение интенсивности полосы поглощения нитрильных групп (2250 см^{-1}), валентных связей $-\text{NH}_2$ ($3200-3500\text{ см}^{-1}$) и увеличение интенсивности валентных колебаний связей $\text{C}-\text{N}-$ (1260 см^{-1}); паряду с этим изменение окраски, происходящее при увеличении продолжительности термообработки, служит дополнительным подтверждением наличия сопряженных двойных связей.

При 170° реакция циклизации ПАН-Т протекает более интенсивно (рис. 1, б).

Таблица 1

Зависимость количества выделяемого сероводорода от температуры и продолжительности термообработки ПАН-5,3Т *

T, °C	Количество H_2S (в пересчете на количество серы, %) при продолжительности нагревания, мин.				
	10	20	30	90	180
110	2,25	- 2,40	3,10	4,90	—
125	2,76	2,85	3,00	4,27	4,30
150	2,65	3,06	4,27	4,30	4,20

* Цифра перед буквой Т обозначает количество тиоамидных групп в модифицированном образце, мол.-% ($S = 4,30\%$).

На циклизацию и образование сопряженных циклических структур при термообработке ПАН-Т указывают результаты ДТА. Показательным для ПАН-Т (рис. 2, а) является то, что температура начала экзотермического

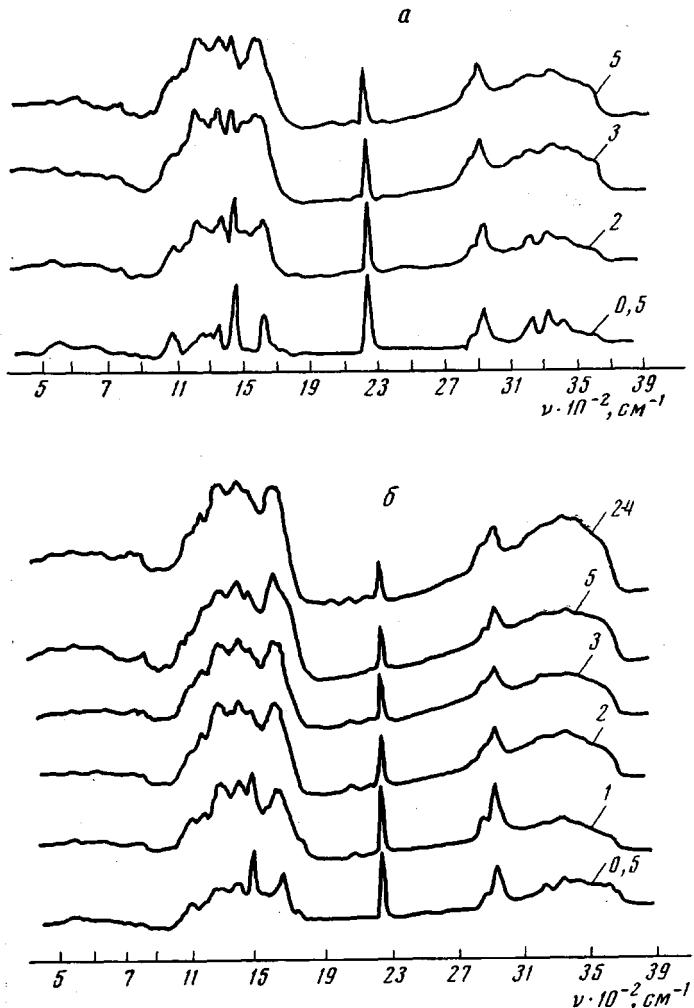


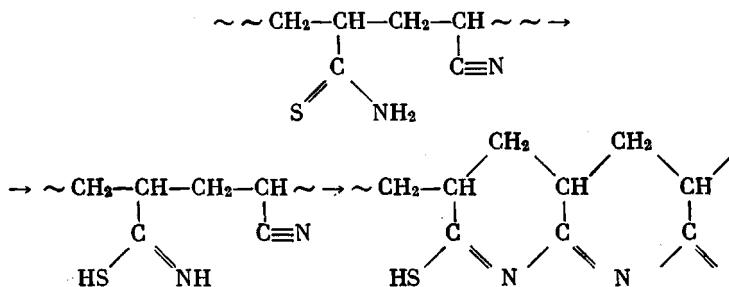
Рис. 1. Изменение ИК-спектров в процессе нагревания ПАН-5, ЭТ при 150° (а) и 170° (б). Цифры у спектров – продолжительность нагревания, часы

эффекта, характеризующего реакции циклизации ПАН [2], значительно понижается. Сравнение кривых ДТА образцов ПАН-Т, нагретых при 150° (рис. 2, б), показало, что с увеличением продолжительности предварительного нагревания при этой температуре наблюдается закономерное уменьшение величины экзотермического эффекта при 230°. Кроме того, понижается скорость потери веса, соответствующая первому максимуму разложения. Для образцов, нагретых при 150° в течение 3 и 5 час., этот максимум вообще отсутствует.

Как было отмечено выше (табл. 1), при нагревании полимера введением непосредственно в зону обогрева при данной температуре наблюдается полное удаление серы в виде сероводорода. В случае термообработки ПАН-Т с постепенным повышением температуры в прогретом образце часть серы остается.

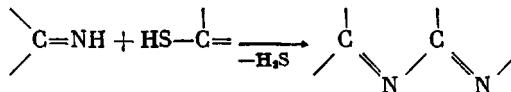
Удаление сероводорода и в том и в другом случае и образование одновременно с этим сопряженных связей $\text{C}=\text{N}$ свидетельствуют о непосредственном участии тиоамидных групп в реакции циклизации. Хотя в ИК-спектрах образцов, подвергнутых термообработке при постоянном повышении температуры (рис. 3), наблюдается появление тех же полос, что и при прогревании препаратов сразу при высокой температуре (рис. 1), тем не менее наличие серы в образцах после медленного нагревания указывает на различие в процессе инициирования реакции циклизации. Необходимо подчеркнуть, что введение даже небольшого количества тиоамидных групп в ПАН ускоряет циклизацию, которая в отличие от обычного ПАН интенсивно протекает уже при $130-150^\circ$ без деструкции основной цепи ПАН.

Можно предположить следующую схему реакции циклизации ПАН с участием тиоамидных групп:

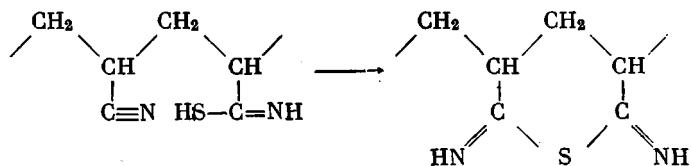


Дальнейшее развитие циклизации в случае внесения образца непосредственно в зону повышенной температуры происходит по механизму, предложенному Грасси [4-6], в основном, внутримолекулярно и, вероятно, частично межмолекулярно.

Отщепление сероводорода при нагревании, по-видимому, происходит в результате взаимодействия групп SH с иминогруппами по следующей схеме:



В случае нагревания образцов с постепенным повышением температуры, очевидно, образующиеся в результате тautомерии тиоамидных групп сульфидрильные группы вступают в реакцию с нитрильными группами внутримолекулярно по схеме



Образующаяся в результате этой реакции иминогруппа инициирует далее реакцию циклизации по указанной выше схеме, при этом сера остается в циклизованных образцах.

Кинетику циклизации ПАН-Т при различных температурах оценивали по значению оптической плотности полосы поглощения нитрильной группы 2250 cm^{-1} (рис. 4). Независимо от температуры нагревания с увеличением продолжительности обработки наблюдается понижение оптической плотности полосы поглощения нитрильных групп, а следовательно, и их количества в прогретых образцах. Повышение температуры термообработки приво-

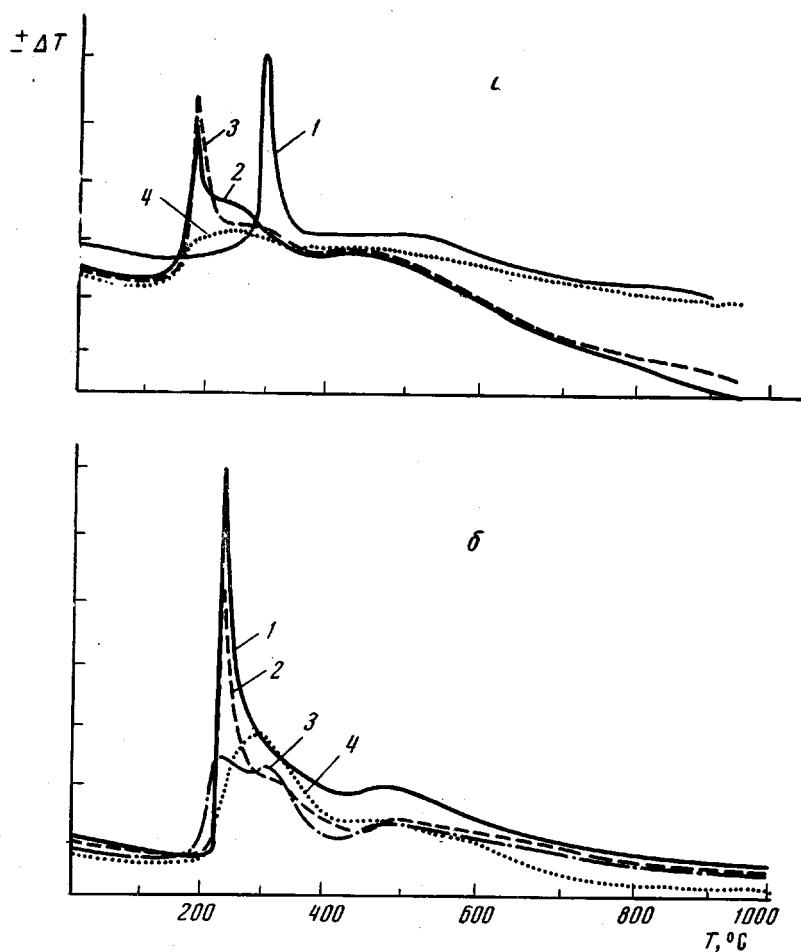


Рис. 2. Кривая ДТА:

а: ПАН-волокно (1) и ПАН-Т, с содержанием тиоамидных групп 5,3 (2), 12,3 (3) и 25,0% (4); б: ПАН-5,3Т, прогретые при 150° в течение 0,5 (1), 1 (2), 2 (3) и 5 час. (4)

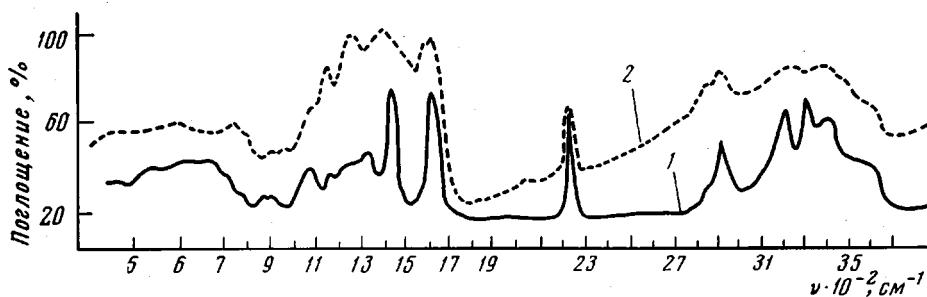


Рис. 3. ИК-спектры ПАН-12,5Т (1), подвергнутого термообработке при постепенном повышении температуры до 230° со скоростью 8 град/мин (2)

дит к увеличению скорости реакции циклизации, что подтверждается также значениями констант скорости химических реакций.

$10^3/T$	2,26	2,31	2,36	2,48
$k \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$	5,8	4,0	1,6	0,8

Надо отметить, что оптическая плотность полосы нитрильных групп резко уменьшается после нагревания при 170° в течение 2 час. и при дальнейшем увеличении продолжительности термообработки изменяется незначительно. Следовательно, в прогретых образцах остается определенное количество нитрильных групп ($50\text{--}54\%$), не вступающих в реакцию циклизации. Энергия активации термической циклизации ПАН-5,3Т оказалась равной 20 ккал/моль.

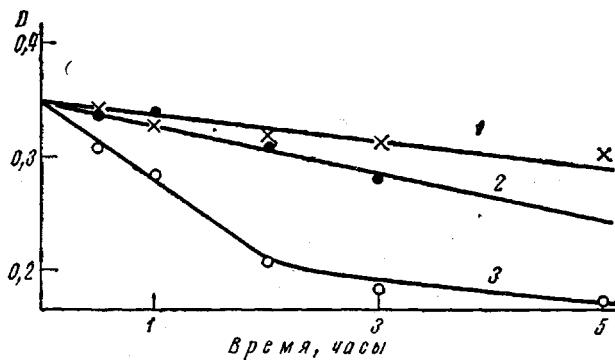


Рис. 4. Зависимость оптической плотности D нитрильных групп для образцов ПАН-5,3Т от продолжительности термообработки при 130 (1), 150 (2) и 170° (3).

Щелочная циклизация ПАН-Т. Как известно, в щелочной среде ПАН циклизуется с образованием нафтиридиновых циклов [3]. Поскольку водные растворы гидроокиси аммония имеют значения $\text{pH } 9$, то следовало ожидать, что обработка как ПАН, так и ПАН-Т водными растворами NH_4OH должна привести к образованию гидрированных нафтиридиновых циклов. Однако ИК-спектры чистого и обработанного гидроокисью аммония ПАН были совершенно идентичными. Это указывает на то, что в процессе обработки ПАН гидроокисью аммония нитрильные группы не претерпевают превращений.

Совершенно иная картина наблюдается у ПАН-Т после обработки растворами NH_4OH . Уже в первые 5–20 мин. обработки наблюдается изменение цвета волокна до желтого, а затем до темно-оранжевого; обработанные образцы полностью теряют растворимость в ДМФА. ИК-спектры (рис. 5) показывают, что в процессе обработки NH_4OH происходит значительное изменение функционального состава. Как видно из сравнения спектров, интенсивность полосы поглощения при 2250 см^{-1} , относящейся к нитрильным группам, значительно понижается и тем больше, чем больше время обработки. Наряду с этим появляются новые полосы поглощения в области 1590 – 1600 и 1680 – 1690 см^{-1} . Поглощение при 1680 – 1690 см^{-1} характерно для валентных колебаний несопряженных связей $\text{>}=\text{N}-$. Что касается полосы поглощения при 1590 – 1600 см^{-1} , то, исходя из факта появления окраски в волокнах в процессе обработки и литературных данных по изучению щелочной обработки ПАН [3], можно утверждать, что они обусловлены валентными колебаниями сопряженных связей $\text{>} \text{C}=\text{N}-$. Появление этих связей возможно только при образовании циклов нафтиридинового типа. Заметное изменение в ИК-спектре обработанного волокна происходит также в области 3200 – 3400 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям амидных групп. С увеличением продолжительности обработки интенсив-

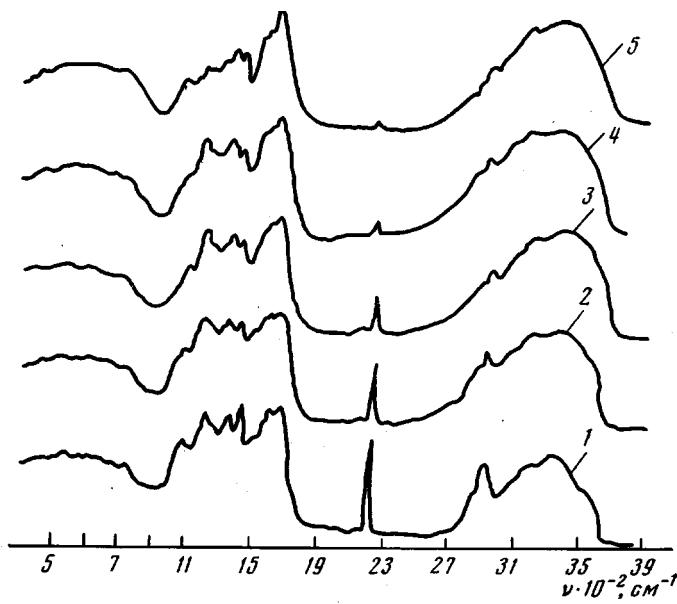


Рис. 5. ИК-спектры волокна ПАН-Т, обработанного раствором NH_4OH в течение 5 (1), 20 (2), 30 (3), 60 (4) и 90 мин. (5)

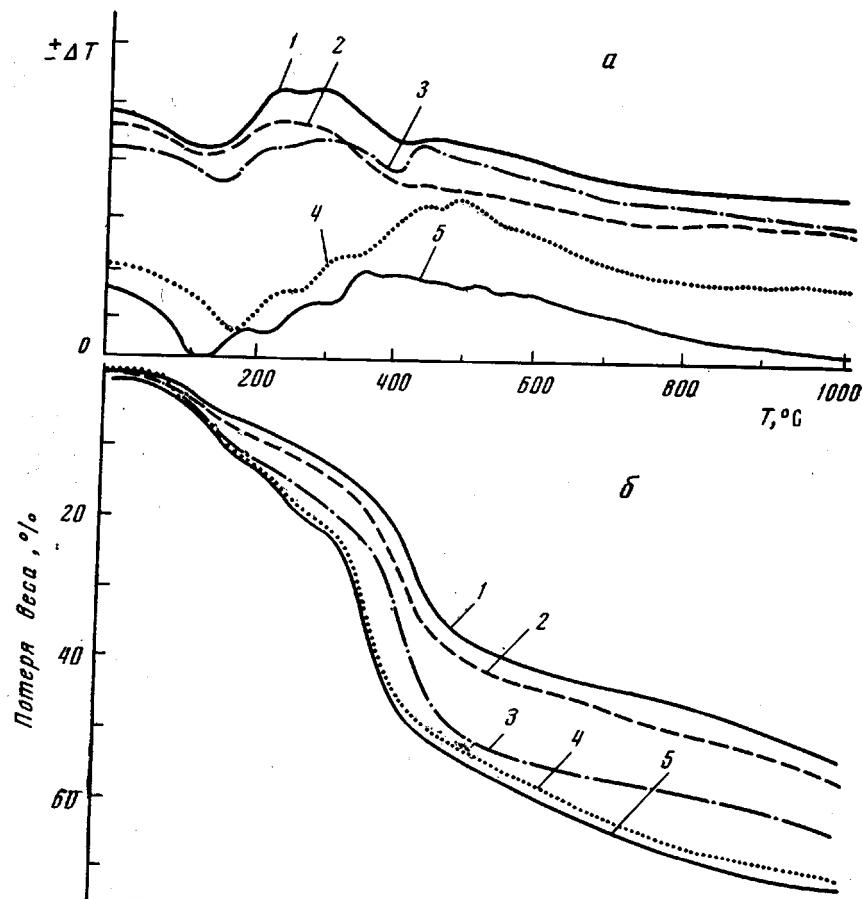


Рис. 6. Кривые ДТА (а) и ТГА (б) ПАН-Т, обработанного щелочью в течение 5 (1), 20 (2), 30 (3), 60 (4) и 90 мин. (5)

ность полос в этой области понижается, что указывает на уменьшение количества амидных групп.

Для дополнительного подтверждения протекания циклизации ПАН-Т в результате щелочной обработки нами было изучено изменение химической структуры обработанных волокон ПАН-Т методом ДТА и ТГА.

Введение даже небольшого числа (5,3 мол. %) тиоамидных групп в макромолекулу ПАН смещает максимумы разложения полимера в сторону меньших температур, а также приводит к уменьшению температуры экзотермического эффекта. Для волокон, обработанных NH_3OH в течение 5–30 мин., характерно уменьшение величины экзоэффекта в интервале 220–280°. При дальнейшем увеличении продолжительности обработки до 60–90 мин. экзоэффект в указанной выше области температур исчезает. Одновременно с этим наблюдается смещение максимума основного разложения от 425 до 370°, а также закономерное увеличение общей потери в весе от 52 до 72 % (рис. 6).

Уменьшение экзотермического эффекта вплоть до исчезновения и его корреляция с концентрацией нитрильных групп, а также смещение максимума основного разложения в область более низких температур с увеличением продолжительности обработки явно свидетельствует о том, что обработка ПАН-Т-волокна гидроокисью аммония сопровождается циклизацией с образованием углерод-азотных сопряженных связей. При этом нитрильные группы непосредственно участвуют в образовании этих структур.

Об изменении химической структуры волокон из ПАН-Т после обработки щелочи можно также судить по изменению физико-механических свойств обработанных волокон. Результаты предварительных исследований показали, что эти свойства сильно зависят от условий проведения щелочной обработки. При увеличении концентрации NH_3OH от 3,5 до 11,5 % содержание азота и серы в волокне не изменяется; это свидетельствует о том, что в принятых условиях обработки омыления волокна не происходит. Одновременно с этим резко повышаются теплостойкость и плотность волокна, причем эти показатели тем выше, чем больше продолжительность обработки (табл. 2). Очевидно увеличение теплостойкости и плотности волокна ПАН-Т после щелочной обработки является следствием образования при высоких температурах нафтиридиновых циклов.

Действительно, теплостойкость волокна ПАН-Т, обработанного при 20°, существенно не отличается от теплостойкости необработанного волокна (табл. 2). Однако уже небольшое повышение температуры приводит к резкому увеличению теплостойкости волокна. Обработка волокна при такой умеренной температуре как 50° в течение 1 часа приводит к повышению его теплостойкости почти в шесть раз (табл. 2). Теплостойкость волокна повышается еще в большей степени при обработке при 90° в течение 20–60 мин. и в среднем составляет 70–80 % от исходного, что превосходит теплостойкость волокна ПАН в восемь–девять раз. Увеличение температуры испытания от 140 до 200° не оказывает существенного влияния на величину изменения прочности волокна. Это указывает на высокую устойчивость полученного модифицированного волокна в широком диапазоне повышенных температур вследствие образования углерод-азотных сопряженных участков.

На значение плотности обработанных волокон температура и продолжительность обработки влияют в большей степени, чем концентрация NH_3OH . При низкой температуре обработки (20°) независимо от продолжительности реакции плотность волокна практически не меняется. Повышение температуры до 50° приводит к увеличению плотности волокна, причем она монотонно возрастает с увеличением продолжительности обработки (табл. 2). Максимальные значения плотности достигаются после обработки волокна при 90°.

Обработка водным раствором гидроокиси аммония оказывает влияние на начальный модуль волокон ПАН-Т. При обработке волокна 11,5 %-ным рас-

Таблица 2
Физико-химические свойства обработанных NH_4OH волокон ПАН-5.3Т *

Волокно	T_g , °C	Продолжительность обработки, мин.	Содержание, %		Степень сохранения прочности (%) при T , °C		Модуль упругости ($\text{кН}/\text{мм}^2$) при T , °C			Плотность волокна, $\text{г}/\text{см}^3$
			S	N	140	200	20	140	200	
ПАН-5,3Т, необработанное	—	—	3,12	25,2	54	9	512	445	137	1,156
ПАН-5, 3Т, обработанное	20	20	3,10	25,2	—	9	—	—	—	1,155
		60	3,00	25,1	—	9	—	—	—	1,159
		90	3,12	25,2	—	14	—	—	—	1,154
	50	5	3,15	25,2	—	11	—	—	—	1,150
		20	3,10	25,2	—	20	—	—	—	1,165
		60	3,24	25,00	—	57	—	—	—	1,164
	90	5	2,15	—	74	60	—	—	—	—
		20	2,05	—	76	74	625	500	486	1,221
		30	—	—	87	70	—	—	—	—
		60	0,45	—	76	80	468	—	329	1,308
ПАН*	—	90	Волокно разрушается							
		—	—	26,12	64	9	840	700	30	1,146
		50	90	—	26,10	64	9	860	—	32

* Щелочную обработку проводили в запаянных ампулах; концентрация NH_3OH 11.5%.

тврором NH_4OH в течение 20 мин. при 20° его модуль увеличивается от 512 до 625 кГ/мм^2 . При дальнейшем увеличении продолжительности обработки наблюдается уменьшение модуля эластичности как при 20° , так и при повышенных температурах, что, по-видимому, объясняется значительной дезориентацией волокна в процессе обработки.

Действительно, обработка волокна более 1 часа приводит к его разрушению. Однако надо отметить, что при высоких температурах значения модуля обработанного волокна значительно выше, чем у необработанного.

На основании изменения физико-механических свойств и физико-химического анализа обработанных ПАН-Т-волокон можно заключить, что щелочная обработка приводит к глубоким изменениям структуры и функционального состава, связанным, по-видимому, с протеканием одновременно внутримолекулярных реакций циклизации нитрильных групп и образования межмолекулярных связей вследствие передачи цепи на нитрильные группы соседней макромолекулы при росте циклических участков.

Необходимо отметить, что свойства волокна ПАН без тиоамидных групп, обработанного в тех же условиях, что и волокно ПАН-Т, практически не изменяются. Это позволяет сделать вывод, что нитрильные группы ПАН в указанных условиях не взаимодействуют с NH_2OH и не способны инициировать реакцию циклизации.

Отсюда следует, что именно наличие тиоамидных групп в макромолекуле волокон ПАН-Т способствует протеканию реакций, указанных выше.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
27 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Grassie, N. Hay, J. Polymer Sci., 56, 189, 1962.
 2. М. А. Гейдерих, Диссертация, 1965.
 3. Т. Такама, J. Polymer Sci., A2, 1567, 1964.
 4. N. Grassie, J. Neill, J. Polymer Sci., 39, 211, 1959.
 5. N. Grassie, J. Neill, J. Chem. Soc., 1966, 3929.
 6. Химические реакции полимеров, под ред. З. А. Роговина, «Мир», т. 2, 1967, стр. 65.
 7. К. Новиков, Н. Бисаргин, М. Пыганова, Ж. аналитич. химии, 16, 348, 1961.