

## ЛИТЕРАТУРА

1. O. Wichterle, D. Lim, Nature, 165, 73, 1960.
2. O. Ng. Chiong, B. J. Tighe, Brit. Polymer J., 8, 118, 1976.
3. P. Spacec, M. Kubin, J. Polymer Sci., C 16, 705, 1967.
4. S. Rosenbaum, H. I. Mahon, O. Cotton, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2041, 1967.
5. А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 31.
6. Англ. Пат. 1439132, 1976.
7. I. F. Borc, L. E. Cileman, J. Polymer Sci., 25, 19, 1957.
8. А. И. Кокорин, Ю. Э. Кирш, К. И. Замараев, В. А. Кабанов, Докл. АН ССР, 208, 1391, 1973.

УДК 541.64:539.3

### СВЯЗЬ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ С ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА ПРИ ПИРОЛИЗЕ

*Толкес А. М., Керч Г. М., Карлсоне Г. А., Ирген Л. А.*

Пиролиз ПАН-волокна сопровождается либо его усадкой, если нагревание волокна проводить в свободном состоянии [1], либо ростом внутренних напряжений, если нагревать волокно в фиксированном состоянии [2, 3]. Эти явления обусловлены реакциями термического превращения

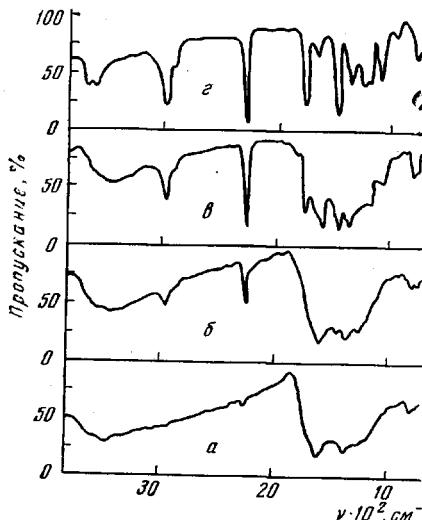


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры исходного (а) и термообработанного при 230° в течение 60 (б), 180 (в) и 390 мин (г) ПАН-волокна

Рис. 2. Характерные области изменения внутренних напряжений при термообработке ПАН-волокна (230°)

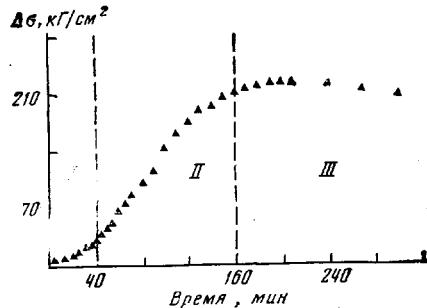


Рис. 2

ПАН. Установлено, что при температурах до 300° доминирующими являются реакции циклизации нитрильных групп с образованием участков цепи с сопряженными двойными углерод-азотными связями, реакции между звеньями соседних молекулярных цепей с образованием валентных связей между ними, частичное дегидрирование, приводящее к образованию в некоторых участках основной цепи полимера сопряженных углерод-углеродных связей [4]. Кроме того, в атмосфере воздуха происходит окисление ПАН с образованием кислородсодержащих функциональных групп [5, 6].

В настоящей работе предпринята попытка определить, какие реакции являются ответственными за возникновение внутренних напряжений в разных временных интервалах термообработки волокна в изотермическом режиме в воздушной среде.

В опытах использовали ПАН-волокно (66,66 текс) на основе сополимера акрилонитрила (95,5 %) с метилметакрилатом. Методика термоокислительной обработки образцов волокна и регистрации кинетики роста внутренних напряжений методом изометрического нагревания при этом принципиально не отличалась от применяемой в работе [7]. Спектральные исследования проводили на спектрометре UR-20, образцы для исследования готовили в виде таблеток совместным прессованием с бромистым калием. ИК-спектры образцов волокна представлены на рис. 1, типичные кривые роста внутренних напряжений в изометрически прогреваемых полиакрилонитрильных нитях приведены на рис. 2 и 3. По оси ординат отложен прирост усадочных напряжений  $\Delta\sigma$ ,  $\Delta\sigma = \sigma_t - \sigma_0$ , где  $\sigma_0$  и  $\sigma_t$  – соответственно

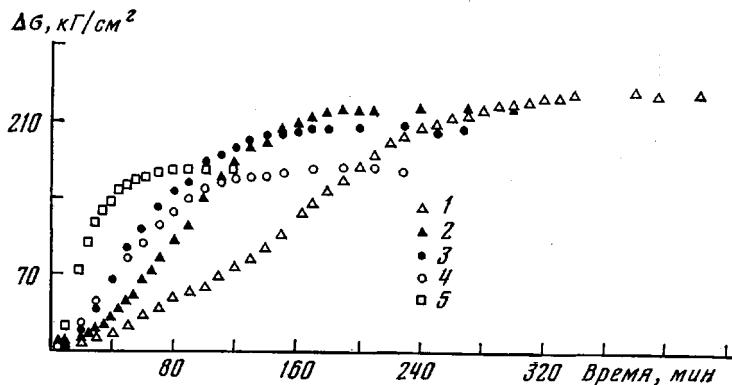


Рис. 3. Изменение внутренних напряжений ПАН-волокна при термообработке

$T, ^\circ\text{C}$ : 1 – 220, 2 – 230, 3, 4 – 250, 5 – 265;  $\sigma_0, \text{kG/cm}^2$ : 1, 2, 3, 5 – 17, 4 – 52

начальное и текущее напряжение.  $\sigma_0$  создавали натяжением волокна при закреплении нити в зажимах прибора. Как видно из рис. 2, кинетическая кривая четко разделяется на три области, которые отличаются как по скорости роста, так по величине достигаемых напряжений. Медленный рост напряжений в первой области сменяется автоускоренным подъемом во второй, в третьей области напряжение достигает предельного значения. Кинетика возникающих напряжений и результаты спектральных исследований сопоставлены в таблице. Для ряда образцов волокон, термообработанных при  $230^\circ$ , провели элементный анализ для определения содержания химически связанного кислорода.

Продолжительность обработки, мин	исх.	40	180	390
Содержание кислорода, %	2,93	4,59	15,18	22,85

Ряд авторов считают, что усадка волокна при пиролизе обусловлена только реакцией циклизации нитрильных групп [8, 9]. Как видно из рис. 2, начальная стадия широлиза характеризуется медленным ростом и малой величиной внутренних напряжений, которые достигают всего ( $0,12$ – $0,15$ )  $\sigma_\infty$ . Рост напряжений сопровождается увеличением интенсивности полосы  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям сопряженных двойных углерод-углеродных связей, и снижением интенсивности полосы поглощения  $\text{CH}_2$ -групп  $2940 \text{ cm}^{-1}$ , интенсивность полосы поглощения нитрильных групп  $2240 \text{ cm}^{-1}$  при этом остается неизменной. Следовательно, возникновение напряжений в начальной стадии пиролиза не связано с превращением нитрильных групп, а обусловлено заменой некоторой доли одинарных связей в цепи макромолекулы на двойные в результате дегидрирования, т. е. напряжение возникает за счет разницы длин одинарных и двойных связей ( $l_{\text{c}-\text{c}}=1,33 \text{ \AA}$ ,  $l_{\text{c}=\text{c}}=1,54 \text{ \AA}$  [10]). Образование участков

**Характер изменения внутренних напряжений и ИК-спектров во время пиролиза ПАН-волокна (230°)**

Интервал термообработки, мин.	Область изменения внутренних напряжений	Характер изменения внутренних напряжений	Характер изменения ИК-спектров	Преобладающие реакции
<40	I	Медленный рост внутренних напряжений, низкие значения напряжений к концу интервала $\Delta\sigma = (0,12-0,15) \sigma_\infty$	Рост интенсивности $\nu_{C=C} 1620 \text{ см}^{-1}$ , понижение интенсивности $\nu_{CH_2} 2940 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность $\nu_{C=N} 2240 \text{ см}^{-1}$ не меняется	Дегидрирование с образованием двойных сопряженных углерод-углеродных связей вдоль цепи макромолекулы
40-160	II	Интенсивный рост внутренних напряжений	Понижение интенсивности $\nu_{C=N} 2240 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{CH_2} 2940 \text{ см}^{-1}$ в 2-2,5 раза	Циклизация нитрильных групп (в том числе межмолекулярная) с образованием спицок
>160	III	Внутренние напряжения достигают предельного значения $\sigma_\infty$ и не изменяются	Понижение интенсивности $\nu_{C=N} 2240 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{CH_2} 2940 \text{ см}^{-1}$ до исчезновения	Циклизация нитрильных групп (в основном внутримолекулярная)

сопряженных двойных связей в основной цепи с сохранением нитрильных групп при окислении ПАН-пленок отмечено также в работе [11].

Уменьшение интенсивности нитрильной полосы поглощения  $2240 \text{ см}^{-1}$  начинается при более продолжительном пиролизе, по истечении некоторого периода индукции и связано с расходом нитрильных групп в реакциях циклизации. Известно, что эти реакции проходят как внутримолекулярно (вдоль одной макромолекулы), так и межмолекулярно [12]. Межмолекулярная циклизация приводит к образованию пространственно-сплошной сетки полимера и, следовательно, к росту напряжений в волокне, причем напряжение прямо пропорционально количеству образовавшихся узлов сетки [7]. Таким образом, достигаемое предельное напряжение в третьей области кинетической кривой (рис. 2) может служить мерой доли нитрильных групп, циклизующихся по межмолекульному механизму. Эта доля определяется соотношением скоростей реакций внутри- и межмолекулярной циклизации. В работе [13] сделан вывод о том, что это соотношение является постоянным для данного вида волокна и не зависит от температуры. Однако из рис. 3 видно, что чем выше начальное напряжение или температура, тем ниже достигаемое предельное напряжение  $\sigma_\infty$ , т. е. соотношение скоростей обоих видов реакций циклизации зависит как от температуры, так и от начального напряжения нити. В ряде работ приведены доказательства того, что наряду с реакциями циклизации имеет место межмолекулярное спицование цепей путем образования азометиновых мостиков [14], а также при выделении некоторых летучих продуктов ( $HCN$ ,  $NH_3$ ) [1]. Такие реакции связаны с расходом нитрильных групп и могут быть источником внутренних напряжений. Понижение интенсивности нитрильной полосы поглощения продолжается и после достижения предельных значений внутренних напряжений, нитрильные группы расходуются в реакциях, не вносящих ощутимый вклад в рост напряжений, например при внутримолекулярной циклизации.

Характерной чертой кинетики роста напряжений является автоускорение — все кривые (рис. 2 и 3) имеют S-образный вид. Вероятно, что

автоускорение процесса роста напряжений обусловлено накоплением продуктов, способных инициировать циклизацию нитрильных групп. В работе [15] показано, что сильным инициатором циклизации является  $\beta$ -кетонитрил, продукт окисления ПАН. Как видно из данных элементного анализа и рис. 2, к началу автоускоренного роста напряжений содержание химически связанных кислорода в волокне достигает 4,6 %. Полученные результаты, таким образом, не противоречат концепции об ускоряющем влиянии окисления на циклизацию нитрильных групп [13, 15]. Содержание кислорода в волокне увеличивается и после достижения предельного значения напряжения, что связано с окислением образовавшихся циклических структур [16].

Институт механики полимеров АН ЛатвССР

Поступила в редакцию  
11 X 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Watt, W. Jonson, Appl. Polymer Symp., 1969, № 9, 215.
2. J. F. Rudd, R. D. Andrews, J. Appl. Phys., 29, 1421, 1958.
3. Л. С. Герасимова, Р. А. Полатовская, А. Б. Пакшвер, В. А. Пангаев, Механика полимеров, 1968, 943.
4. В. Н. Касаточкин, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 191, 1084, 1970.
5. J. E. Bayley, A. I. Clarke, Nature, 234, 529, 1971.
6. A. E. Standage, R. D. Matkowsky, Europ. Polymer J., 7, 775, 1971.
7. A. M. Tolks, G. M. Kerch, A. C. Fialkov, N. B. Poljakova, B. A. Mikhaylova, Механика полимеров, 1974, 628.
8. E. Fitzer, D. I. Müller, Makromolek. Chem., 144, 117, 1971.
9. N. Grassie, R. Mc. Guchan, Europ. Polymer J., 7, 1357, 1971.
10. К. Райд, Курс физической органической химии, «Мир», 1972. стр. 253.
11. R. T. Conley, I. F. Bleron, J. Appl. Polymer Sci., 7, 1757, 1963.
12. N. Grassie, J. N. Hay, J. Polymer Sci., 56, 189, 1962.
13. O. P. Bahl, L. M. Manocha, Angew. Makromolek. Chemie, 48, 145, 1975.
14. W. Scoda, J. Schurz, H. Bayzer, Z. Phys. Chem., 35, 210, 1959.
15. I. Brandrup, I. R. Kirby, L. H. Peebles, Macromolecules, 1, 59, 1968.
16. I. W. Jonson, W. Porter, P. G. Rose, G. Scott, Brit. Polymer J., 4, 527, 1972.

УДК 541.64:542.952

#### ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ МОНОМЕРАМИ

*Смирнов А. И., Дерябина Г. И., Калабина А. В.,  
Владимирова Т. Л.*

Исследование сополимеризации простых виниловых эфиров, имеющих у кратной связи электронодонорные заместители типа алкокси- и арокси-групп, с такими электроноакцепторными мономерами, как малеиновый ангирид (МА), трихлорэтилен (ТХЭ) и акрилонитрил (АН) представляет интерес для изучения участия донорно-акцепторных комплексов и природы полярного эффекта в реакциях радикальной полимеризации. Известно, что донорно-акцепторные взаимодействия МА с винил-*n*-бутиловым эфиrom (ВБЭ), хлорэтиливиниловым эфиrom, стиролом приводят к образованию донорно-акцепторных комплексов, оказывают существенное влияние на процесс сополимеризации и значительно усиливают полярный эффект в реакции [1, 2]. Однако механизм этого влияния окончательно не выяснен и остается дискуссионным. Для более полного понимания взаимосвязи процесса комплексообразования и полимеризации необходимо изучение особенностей сополимеризации виниловых эфиров при наличии и отсутствии донорно-акцепторного взаимодействия со вторым мономером.