ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXV 1983 № 4

УДК 541(127+64)

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Варшавский В. Я.

Изучена кинетика реакций дегидрирования и деазотирования, протекающих при пиролизе нитей из полиакрилонитрила. Предложен механизм высокотемпературного пиролиза, включающий образование полисопряженных участков макромолекул и их автокаталитическое влияние на процесс.

Исследования низкотемпературного пиролиза ряда полимеров показали, что с глубиной превращения наблюдается уменьшение индукционного периода при повторной термообработке и падение значений эффективной энергии активации процесса. Этот результат был обнаружен, в частности, для полиакрилонитрила [1, 2] и гидратцеллюлозных волокон [3], причем за изменяющиеся характеристики авторы принимали интенсивность спектров люминесценции [1], потерю в весе [2] и параметры тонкой структуры волокна [3].

В работе [3] обнаруженный эффект объясняли переходом процесса из объемного в поверхностный, однако этот вывод обосновывали лишь соответствием величин энергии активации. В работе [2] предложен автокаталитический механизм начальной стадии пиролиза ПАН; при этом определяющая роль отведена влиянию участка полимерной цепи с уже сформировавшейся полисопряженной структурой (ПСС) на соседние звенья макромолекулы, в которых процесс превращения еще не начался. Детально механизм, объясняющий каталитическое влияние ПСС, в работе не рассмотрен; по мнению авторов, внутримолекулярный эффект подтверждается отсутствием каталитического влияния добавки термообработанного ПАН к исходному на кинетику пиролиза последнего.

В данной работе исследовалась кинетика химических превращений при высокотемпературном пиролизе полиакрилонитрильных волокон и на основании полученных результатов предложен обобщенный механизм процесса превращения ПАН в графитоподобную структуру.

Расчет кинетических параметров проводили, используя метод Фримена – Кэрролла [4], по изменению содержания в образце волокна водорода и азота. Это позволило исключить влияние на кинетические характеристики побочных процессов диффузии и десорбции, обычно сопровождающих термогравиметрические исследования и затрудняющих изучение процесса в широком интервале скоростей нагрева.

В качестве исходного объекта использовали полиакрилонитрильную нить, предварительно обработанную на воздухе при температуре до 570 К. Для обеспечения линейной политермичности процесса образец готовили, непрерывно пропуская нить через печь с постоянной скоростью подъема температуры в зоне разогрева нити. Скорость нагрева измеряли в холостом опыте с помощью термопары с неизолированным спаем, которую перемещали внутри печи со скоростью, равной скорости движения нити. Термообработку нити проводили под натяжением в среде аргона. После установления стационарного режима термообработки нить на выходе из печи обрезали и участок нити, находившийся в печи, за 5–10 с выводили из нее в направлении, противоположном движению нити. В качестве образца использовали часть нити, находившуюся в зоне разогрева печи; при термообработке вдоль нити с постоянной скоростью изменялись температура и продолжительность нагрева, что и обеспечивало линейную политермичность процесса. В участках образца с известной температурой обработки методом химического полумикроанализа определяли содержание водорода и азота.

На рис. 1 приведены политермы дегидрирования и деазотирования, полученные при скоростях нагрева 30, 500 и 2000 град/мин. По данным рис. 1 строили зависимости в координатах $-\Delta \lg (\Delta\alpha/\Delta t)/\Delta \lg \alpha_p - \Delta(1/T)/\Delta \lg \alpha_p$, соответствующих уравнению Фримена – Кэрролла $(-E/R)[\Delta(1/T)]/\Delta \lg \alpha_p = \Delta \lg (\Delta\alpha/\Delta t)/\Delta \lg \alpha_p - n$, где α – степень превращения ко времени t, $\alpha_p = 1-\alpha$. По линейным участкам зависимостей графиче-

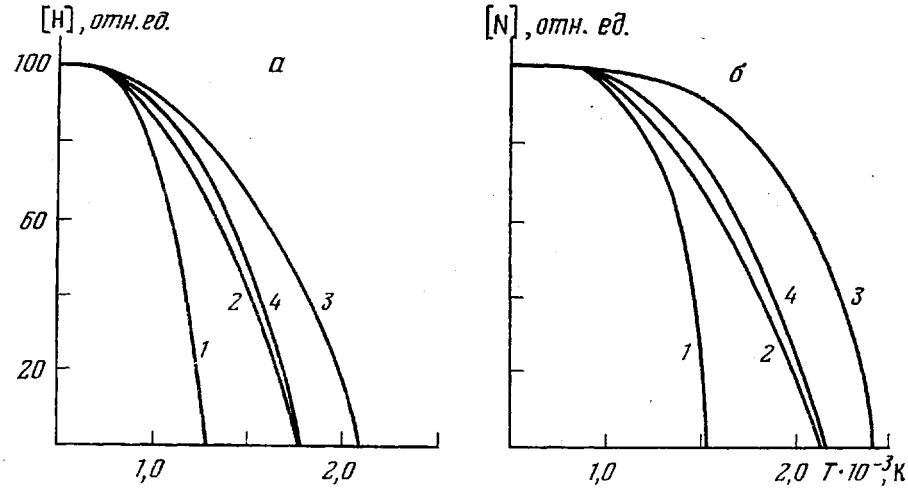


Рис. 1. Относительные изменения содержания водорода (*а*) и азота (*б*) с ростом температуры в ходе высокотемпературного пиролиза окисленных нитей из ПАН при скоростях нагрева *1* – 30, *2* – 500 и *3* – 2000 град/мин; *4* – пиролиз в присутствии бора (скорость нагрева 500 град/мин)

ски определяли порядок реакции n и рассчитывали эффективную энергию активации E. Константу скорости вычисляли по формуле $k=(d\alpha/dt)/(\alpha_p)^n$.

Низкие значения эффективной энергии активации и нулевой или близкий к нему порядок реакции (таблица) позволяют сделать вывод о сохранении автокаталитического механизма химических процессов практически до полного превращения ПАН в графитоподобную структуру. Эта закономерность сохраняется в диапазоне скоростей нагрева от 30 до 2000 град/мин.

Линейный характер зависимостей $\lg k - 1/T$ (рис. 2) указывает на постоянство предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса, что подтверждает возможность применения для расчета метода Фримена — Кэрролла.

Кинетические характеристики дегидрирования и деазотирования при высокотемпературном пиролизе ПАН

Скорость нагрева, град/мин	Дегидрирование			Деазотирование		
	интервал T, К	E, кДж/моль	n	интервал T, К	E, кДж/моль	n
30	1023–1223	21,2	0,5	1073–1423	55,6	0
500	1073–1723	16,0	0	973–1473	10,5	0,3
				1473–2023	16,5	0
500 *	1073–1723	26,5	0	973–1473	36,5	0
				1473–2023	45,0	0
2000	1023–1923	19,7	0	1673–2123	42,3	0
				2273–2473	64,4	0,2

* Термообработка в присутствии бора.

Как видно из рисунков и таблицы, при скоростях нагрева 500 и 2000 град/мин кинетические характеристики в области температур соответственно 1473 и 2200 К скачкообразно изменяются, что указывает на изменение типа протекающих в системе реакций и на возможность структурных превращений [5, 6].

Из линейного характера зависимостей рис. 2 следует также однотипность механизма реакций дегидрирования и деазотирования.

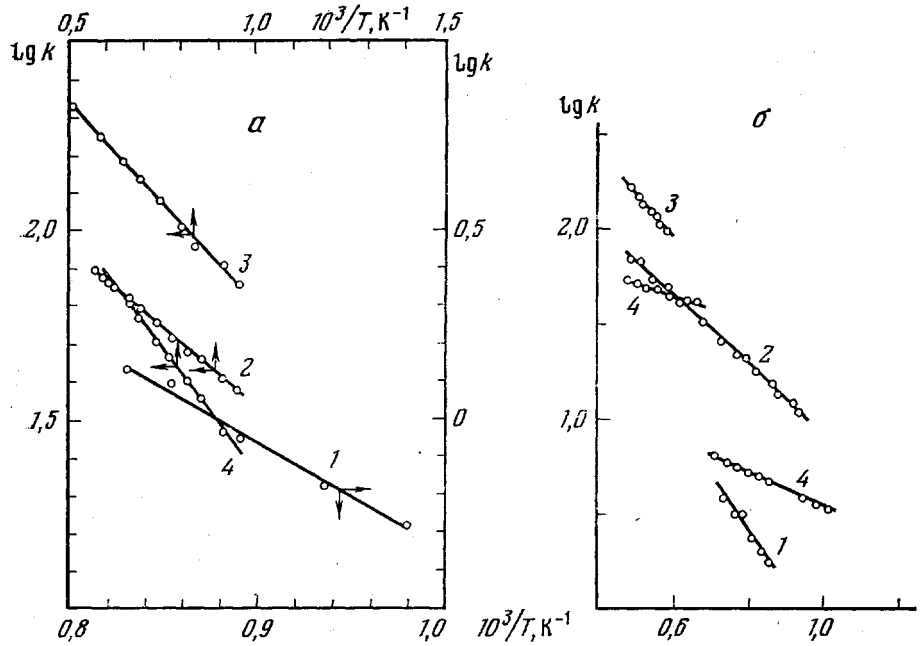
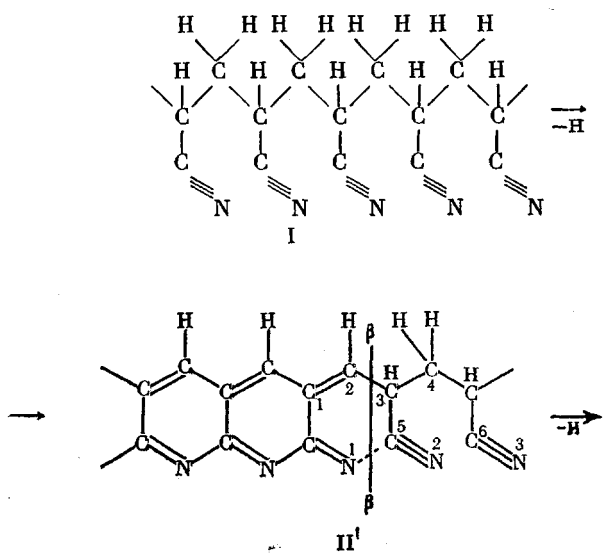
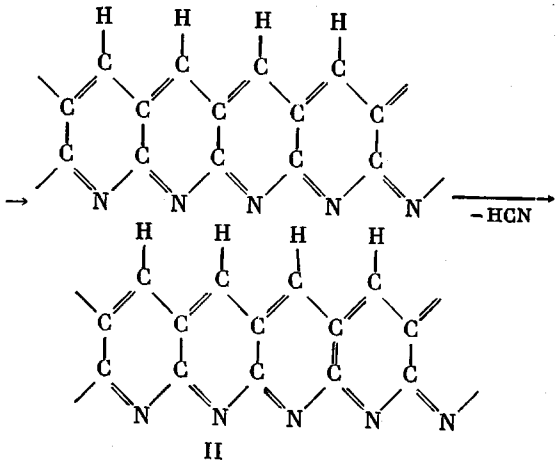


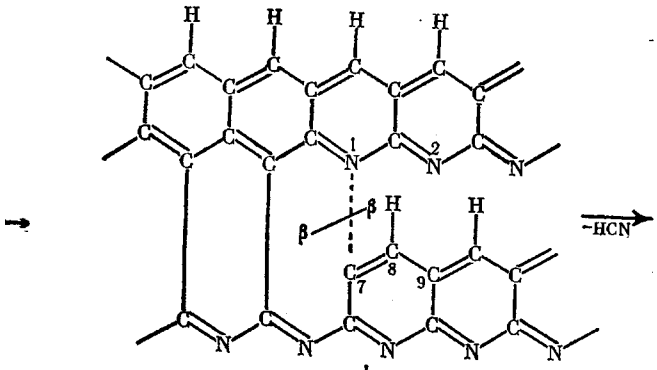
Рис. 2. Зависимости константы скорости реакций дегидрирования (*а*) и деазотирования (*б*) от обратной температуры (номера кривых соответствуют номерам на рис. 1)

В то же время известно, что эти процессы осуществляются в результате ряда последовательных и параллельных реакций, включающих карбонизацию (удаление гетероатомов и превращение ПАН в графитоподобную структуру), межмолекулярную сшивку и деструктивные процессы. Учитывая особенности графитоподобного строения полностью карбонизованного волокна, а также состав выделяющихся при высокотемпературной обработке летучих продуктов [7], можно сделать вывод об определяющем значении реакций карбонизации, механизм которых и будет рассмотрен ниже. Основные процессы, происходящие при карбонизации, представлены на схеме; структуры типа I, II, III и IV описаны в литературе [7, 8], структуры типа II′, III′ и IV′ являются промежуточными.

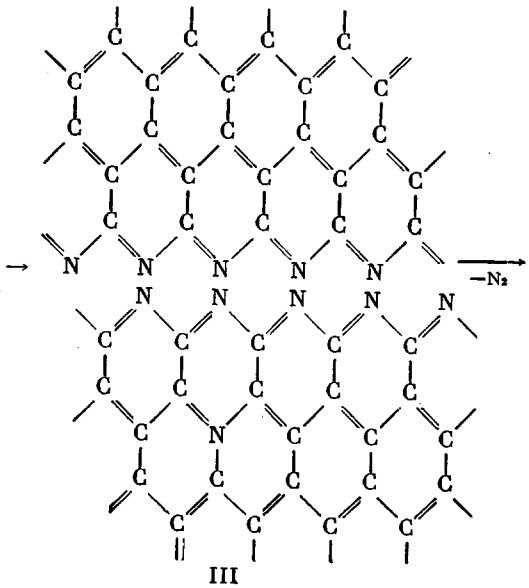




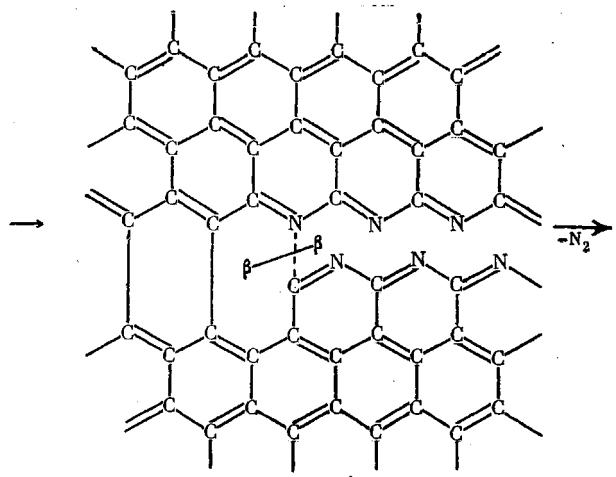
II



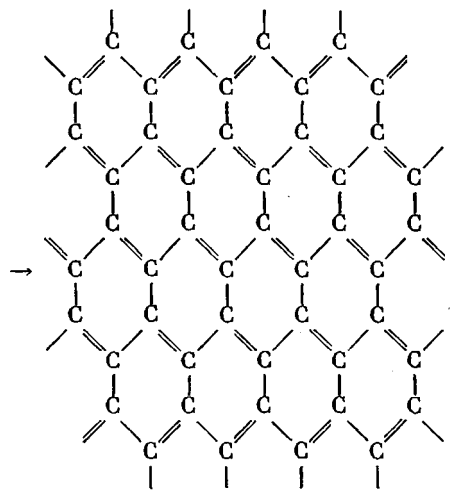
III'



III



IV'



IV

Приведенная схема позволяет выделить две общие особенности протекающих реакций: эти процессы не сопровождаются разрывом основной цепи, и если исключить реакцию образования структуры II′, идущую на начальных стадиях пиролиза, то все последующие стадии протекают в присутствии полисопряженных участков структуры (ПСС).

Известно, что ПСС обладают рядом характерных свойств, из которых наиболее важными для нас являются:

1) наличие делокализованных π-электронов, способных как к распределению вдоль цепи с ПСС, так и к локализации на реагирующем атоме вследствие повышенной поляризуемости ПСС;

2) наличие низколежащих возбужденных состояний электронов, следствием чего являются пониженные потенциалы ионизации и повышенное сродство к электрону;

3) влияние двойной связи $C^1{=}C^2$ на соседнюю одинарную связь $C^2{-}C^3$, вследствие изменения гибридизации орбиталей C^2-атома при образовании двойной связи [9]. Это влияние приводит к упрочнению (укорочению) связи $C^2{-}C^3$, уменьшению вероятности ее деструкции и к деформации электронных орбиталей атомов C^3 и C^4;

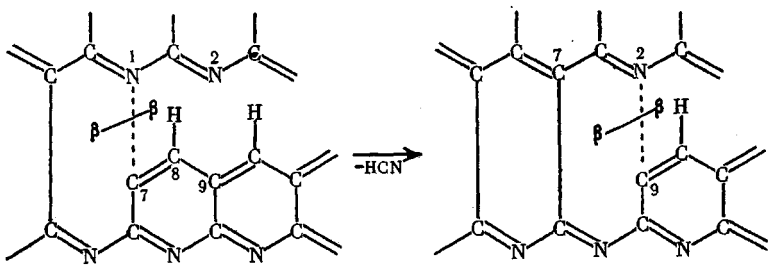
4) парамагнетизм, который может быть следствием распаривания электронов в π-электронных комплексах с образованием комплексов с переносом заряда [10] и «защемления» свободных радикалов, образующихся в ходе пиролиза, например при гомолитическом отрыве атома H от атома C^8 (структура III′).

Указанные особенности строения макромолекул, содержащих ПСС, позволяют с достаточным основанием предположить возможность локали-

зации свободных электронов (увеличения электронной плотности) в любом участке цепи с ПСС, например на границе между прореагировавшим и непрореагировавшим звеном (линия β—β в схеме II′). Этому способствует высокая электроотрицательность атомов азота. Так, оценка поляризации азота в соединении II, проведенная в соответствии с теорией возмущений электронных орбиталей [11], показывает, что избыточный отрицательный заряд атома азота в каждом цикле в 2—7 раз больше, чем заряд атома C в *пара*-положении и в 7 раз больше заряда атома C в *мета*-положении. Увеличение электронной плотности на границе β—β равносильно наличию свободного электрона (свободной валентности) с энергией, достаточной для осуществления дополнительного взаимодействия с ближайшим валентно-несвязанным атомом с образованием связи, аналогичной сорбционной (пунктирная связь в структурах II′, III′, IV′). В этом случае процесс можно описать, пользуясь представлениями, развитыми в электронной теории гетерогенного катализа на полупроводниках [12]. Рассмотрим, как реализуются в нашем случае все характерные стадии гетерогенного катализа — сорбция, активация и десорбция.

Возникающая сорбционная связь $=N^1...C^5$ (структура II′) активирует атомы N′ и C^5, приводя к перераспределению в них электронной плотности и способствуя превращению структуры $=N^1...\overset{|}{C}{}^5{=}N^2$ в структуру $=N^1{-}\overset{|}{C}{}^5{=}N^2...\overset{|}{C}{}^6{\equiv}N^3$. Одновременно граница β—β сдвигается и располагается между атомами N^2 и $C_1{}^6$, что приводит к «освобождению» поверхности β—β и равносильно акту десорбции.

Процесс превращения в соединении III′ происходит по схеме



При этом атом N^1, сорбированный на атоме C^7, активируется образующейся сорбционной связью, взаимодействует с атомом C^8, образуя HCN. Как и в структуре II′, в результате реакции граница β—β перемещается, располагаясь между атомами N^2 и C^9, что равносильно акту десорбции.

Аналогично идет реакция и в соединении IV′.

Особенности процесса распространения ПСС вдоль цепи C—C в соединении II′ заключается в том, что акту адсорбции соответствует изменение энергии и деформация связи C^2—C^3 вследствие изменения гибридизации атома C^2. Активация процесса дегидрирования может происходить как за счет ослабления соответствующих связей C—H, так и, что более вероятно, вследствие сорбции на ПСС молекулы кислорода с последующим взаимодействием между кислородом и водородом по типу окислительного дегидрирования. Возможность протекания последней реакции подтверждается высокой сорбционной активностью ПСС по отношению к кислороду [13]. Превращение вследствие дегидрования связи C^3—C^4 в связь $C^3{=}C^4$ приводит, как и в ранее рассмотренных схемах, к перемещению на одно звено границы β—β, что равносильно процессу десорбции.

Предложенный механизм пиролиза ПАН не исключает влияния на химические превращения возникающих в ходе процесса парамагнитных центров. Если делокализованные π-электроны в ПСС играют активирующую роль в осуществлении дальнодействия, т. е. сближения атомов и формирования связей, аналогичные сорбционным, то роль неспаренных электронов (как отмечено в работе [12]) сводится к активированию собственно химического взаимодействия, протекающего с разрывом старых и возникновением новых связей. В данном случае природа парамагнетизма

(классический или парамагнетизм свободных электронов) не имеет определяющего значения, поскольку неспаренные свободные электроны делокализованы в пределах каждого локального участка ПСС.

Высокая энергия π-электронов, их способность образовывать промежуточные связи сорбционного типа, а также участие в процессе неспаренных электронов позволяет удовлетворительно объяснить падение эффективной энергии активации на начальной стадии пиролиза ПАН, когда происходит формирование ПСС, и сохранение низкой энергии активации при дальнейшей высокотемпературной обработке.

Предложенный механизм пиролиза ПАН позволяет объединить известные представления о роли как ПСС [2], так и парамагнитных центров [14, 15]. Его плодотворность определяется также и тем, что он подсказывает возможность влияния на скорость процесса путем усиления или ослабления каталитического действия ПСС. Действительно, поскольку определяющим фактором в данном случае является наличие делокализованных π-электронов, обладающих повышенной энергией, их доля определяется функцией распределения Ферми – Дирака $dN/N \approx 1 \Big/ \left(e^{\frac{E-E_\Phi}{kT}} + 1\right)$, где E – энергия электрона, E_Φ – энергия Ферми, k – константа Больцмана. Как и в случае катализа на полупроводниках [12], изменение уровня Ферми должно при прочих равных условиях оказывать существенное влияние на эффективную энергию активации и скорость процесса.

Рассмотрение структур II′, III′ и IV′ показывает, что процессы их превращения ускоряются электронами и в соответствии с классификацией [12] относятся к акцепторным реакциям. Поэтому введение донорных добавок, повышающих уровень Ферми, при прочих равных условиях увеличивает долю электронов, обладающих энергией, достаточной для образования промежуточных соединений, и это должно приводить к увеличению скорости процесса. Напротив, введение акцепторных соединений, понижающих уровень Ферми и соответственно долю активных электронов, должно способствовать замедлению скорости.

Примером донорных добавок могут служить низкомолекулярные вещества, например антрацен, способные образовывать π-комплексы с полисопряженными участками цепи, формирующимися в ходе пиролиза ПАН. Как показано в работе [16], введение антрацена в ПАН способствует при прочих равных условиях более глубоким превращениям при пиролизе. Отсутствие аналогичного эффекта при добавке термообработанного полимера [2] можно объяснить малой вероятностью образования межмолекулярного π-комплекса между высокомолекулярными цепями исходного и термообработанного ПАН и соответственно отсутствием влияния добавки на энергию π-электронов в реагирующих цепях.

С другой стороны, введение в полимер электроноакцепторных добавок, например бора, приводит к снижению уровня Ферми и должно способствовать замедлению процесса. Действительно, как видно из рис. 1, проведение термообработки в присутствии бора замедляет дегидрирование и деазотирование. В работе [17] показано, что степень замедления реакции деазотирования является функцией содержания бора в волокне. Относительное уменьшение размера базисной плоскости при пиролизе ПАН до 2300 К в присутствии бора отмечалось в работе [18].

Рассмотренные особенности механизма пиролиза ПАН позволяют предположить, что аналогичный механизм характерен для реакций пиролиза других полимеров, идущих с преимущественным образованием ПСС, поскольку рассмотренные схемы превращений охватывают практически все возможные варианты процесса: превращение связей C–C в связи C=C (структура II′), внутримолекулярную полимеризацию C≡N→C=N–C (структура II′) и поликонденсацию (структуры III′ и IV′). Подтверждением такого предположения могут служить экспериментальные результаты работы [19], показывающие, что низкие значения эффективной энергии активации и близкий к нулевому порядок реакции характерны также для процесса пиролиза гидратцеллюлозных волокон, а добавка к волокну

борсодержащих соединений приводит к увеличению эффективной энергии активации процесса дегидрирования и замедляет его.

Приведенные в данной работе результаты эксперимента, а также работы других авторов позволяют сделать вывод о том, что механизм эффективного автокатализа при пиролизе ПАН и ряда других полимеров определяется формированием в этих условиях ПСС с характерными для них делокализованными π-электронами, что обеспечивает, с одной стороны, образование промежуточных соединений типа сорбционных, сближение реагирующих атомов и дестабилизацию их электронных орбиталей, а с другой стороны, появление неспаренных делокализованных электронов, способствующих формированию химических связей и превращению промежуточных соединений сорбционного типа в стабильные соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хутарева Г. В.* Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972. 271 с.
2. *Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1965, № 4, с. 636.
3. *Добровольская И. П., Утевский Л. Е., Черейский З. Ю.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2538.
4. *Freeman E. S., Carroll B.* J. Phys. Chem., 1958, v. 62, № 4, p. 394.
5. *Попик Н. И., Милькова Л. П., Кумок И. Л., Варшавский В. Я.* Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 10, с. 789.
6. *Козыкина М. А., Файнберг Э. З., Папков С. П., Кумок И. Л., Варшавский В. Я., Конкин А. А.* Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2730.
7. *Конкин А. А.* Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. М.: Химия, 1978, с. 270.
8. *Конкин А. А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 376 с.
9. *Темникова Т. И.* Курс теоретических основ органической химии. Л.: Химия, 1968, с. 71.
10. *Блюменфельд Л. А., Бендерский В. А.* Ж. структ. химии, 1963, т. 4, № 3, с. 405.
11. *Дьюар М., Догерти Р.* Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии. М.: Мир, 1977, с. 150.
12. *Волькенштейн Ф. Ф.* Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: Физматгиз, 1960. 187 с.
13. *Бах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д.* Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971. 136 с.
14. *Берлин А. А.* Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2429.
15. *Берлин А. А., Берлин Ю. А., Виноградов Г. А.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1020.
16. *Магрупов М. А., Гафутов И., Юнусов А. Х., Ахраров М. К.* Высокомолек. соед. Б., 1973, т. 15, № 1, с. 55.
17. *Козыкина М. А., Файнберг Э. З., Папков С. П., Варшавский В. Я., Кумок И. Л., Конкин А. А.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2598.
18. *Варшавский В. Я., Синайский В. М., Григоренко Л. П., Кумок И. Л., Азарова М. Т.* В кн.: Структура, свойства и применение углеродных волокнистых материалов. Мытищи: ВНИИВ, 1975, с. 4.
19. *Черненко Н. М., Морозов В. Г., Каверов А. Т., Федосеев С. Д.* В кн.: Применение синтетических материалов. Кишинев: Карта молдовеняскэ, 1975, с. 52.

Научно-производственное объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию 11.XII.1981

KINETICS AND MECHANISM OF HIGH-TEMPERATURE PYROLYSIS OF POLYACRYLONITRILE

Varshavskii V. Ya.

Summary

The kinetics of reactions of dehydration and denitrogenation proceeding during pyrolysis of polyacrylonitrile filaments has been studied. The mechanism of high-temperature pyrolysis is proposed including the formation of polyconjugated fragments of macromolecules and their autocatalytic effect on the process.