

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.422.3

ОЦЕНКА ГЛУБИНЫ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
АКРИЛОНИТИРНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ЯМР*Гребенкин А. Н., Кольцов А. И., Фирсов Е. И.*

Методом ПМР широких линий исследованы продукты термоокислильной деструкции поликарбонитрила и сополимера акрилонитрила с метилакрилатом. Предложена методика, позволяющая проводить оценку доли исходного полимера в процессе термоокислильной деструкции и сравнивать скорости протекания реакций дегидрирования в акрилонитильных полимерах.

Углеродные волокна на основе ПАН-волокон широко используют в технике [1]. Важнейшее значение для качества получаемого углеродного волокна имеют оптимальные условия проведения термоокислильной стабилизации [2]. О степени стабилизации волокна можно судить по комбинированному изучению влияния температуры, продолжительности окисдации, потери массы и химического состава пиролизата [3], а также по изменениям концентрации радикалов за время окисления [4]. Однако надежного метода оценки, насколько глубоко прошли реакции, как меняется структура основной цепи в процессе прогревания, пока нет. Поэтому здесь может оказаться полезным использование метода ПМР широких линий, который позволяет следить за изменением водородной структуры полимера в процессе прогревания [5]. Представляют интерес и особенности деструкции сополимера акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА) (АН : МА), слабо освещенные в литературе.

Цель настоящей работы — исследование методом ПМР широких линий термоокислильной деструкции ПАН и сополимера АН : МА и возможности использования данного метода для оценки глубины деструкции указанных полимеров.

Исследовали порошки ПАН и сополимера АН : МА. Оба полимера получены окислительно-восстановительным инициированием в водной среде. Инициирующая система $\text{KMnO}_4 : \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 1 : 4$. ММ исследованных полимеров, оцененная вискозиметрическим методом [6], составляла $\sim 100\ 000$. Соотношение акрилонитильных и метилакрилатных звеньев в сополимере АН : МА соответствовало 95 : 5. Термообработку проводили в токе воздуха при 220° . Спектры сняты на ЯМР спектрометре широких линий типа JNM-3 (фирма «Джсол», Япония) на частоте 26 МГц, частота модуляции 35 Гц, постоянная времени регистрирующей цепи 8 с.

Сигналы исходных ПАН и сополимера АН : МА представляют собой сложный контур, состоящий как минимум из двух компонент (рис. 1). Измеренные вторые моменты линии (ΔH^2) для этих полимеров при -196° равны соответственно 17,6 и 19,4 Гс². Экспериментальное значение второго момента ПАН близко к рассчитанному теоретически без учета межмолекулярного вклада (17,5 Гс² для синдиотактического ПАН). Это подтверждает вывод авторов работы [7] о незначительности межмолекулярного вклада во второй момент, обусловленного особенностью конформации цепей ПАН (атомы водорода сконцентрированы внутри спирали, образуемой макромолекулой, и удалены от атомов водорода соседних макромолекул). Повышенное значение второго момента для сополимера АН : МА можно объяснить вкладом метилакрилатных звеньев. Кроме того, вследствие разрыхляющего действия МА-звеньев спиральная конформация макромолекул может оказаться более развернутой, что увеличивает вклад межмолекулярного взаимодействия во второй момент.

При термообработке выявляется двухкомпонентный характер сигнала поглощения для ПАН и для сополимера. Наблюдается убыль широкой и соответствующий рост узкой компонент (рис. 1). Поскольку этот эффект наблюдается в спектрах, полученных при -196° , когда молекулярное движение заторможено, узкую компоненту

сигнала следует отнести к структурам $(-\text{CH}=\text{C}-)_n$ или $(-\text{CH}=\text{CH}-)_n$ с относительно слабым взаимодействием удаленных друг от друга протонов, а не подвижной фракции полимера. Поэтому такой двухкомпонентный спектр позволяет сделать количественную оценку доли звеньев, подвергшихся дегидрированию по относительной доле узкой компоненты спектра. Сложность здесь заключается в том, что для такого анализа требуется разделение сигнала на компоненты, которое не всегда может быть точным. Возможен и другой способ оценки долей исходных и дегидрирован-

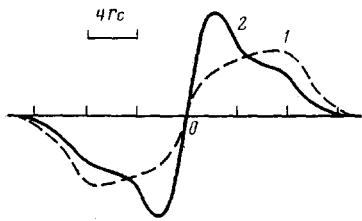


Рис. 1

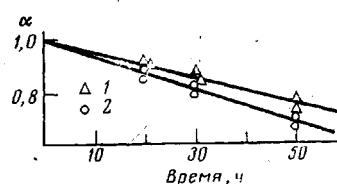


Рис. 3

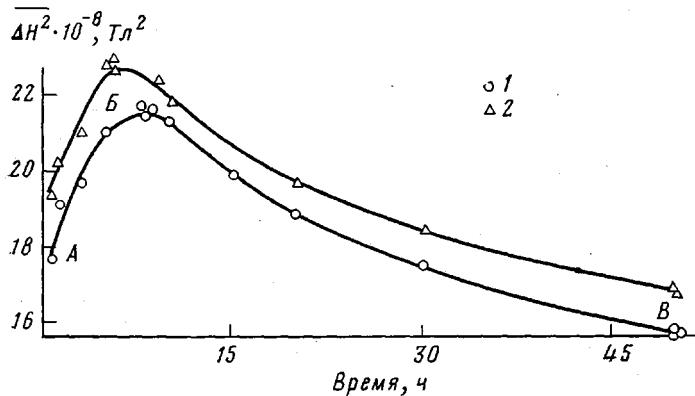


Рис. 2

Рис. 1. Форма линии сигнала поглощения сополимера АН:МА при -196° : 1 – исходный полимер, 2 – прогретый на воздухе при 220° в течение 30 ч

Рис. 2. Зависимость второго момента сигнала для ПАН (1) и сополимера АН:МА (2) от времени предварительного прогревания на воздухе при 220° (спектры снимали при -196°)

Рис. 3. Зависимость доли исходного полимера α от времени прогревания на воздухе при 220° : 1 – ПАН, 2 – сополимер АН:МА

ных звеньев по величине второго момента $\langle \Delta H^2 \rangle$ сигнала поглощения. В этом варианте рассматривается вклад исходных структур и различного вида полиеновых структур, появляющихся при дегидрировании. Доля исходных структур определяется по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{\langle \Delta H^2 \rangle_{\text{эксп}} - \langle \Delta H^2 \rangle_{\text{теор}}}{\langle \Delta H_0^2 \rangle_{\text{эксп}} - \langle \Delta H^2 \rangle_{\text{теор}}},$$

где $\langle \Delta H^2 \rangle_{\text{эксп}}$ – экспериментальное значение второго момента сигнала прогретого полимера при -196° ; $\langle \Delta H^2 \rangle_{\text{теор}}$ – теоретически рассчитанное значение второго момента для предполагаемой полиеновой структуры; $\langle \Delta H_0^2 \rangle_{\text{эксп}}$ – экспериментальное значение второго момента для исходного полимера при -196° .

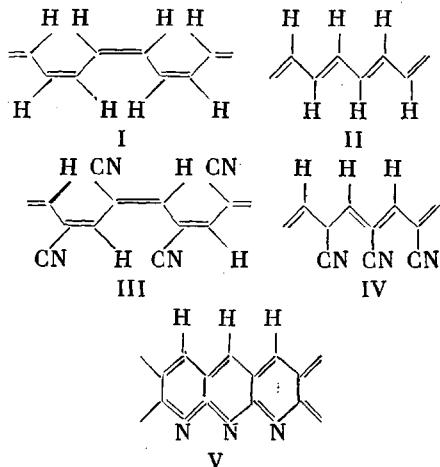
Зависимость второго момента сигнала ПМР от времени предварительного прогревания для ПАН и сополимера АН:МА представлена на рис. 2. Она имеет два резко отличающихся участка кривой. За первые 5–8 ч прогревания (участок АБ) наблюдается рост второго момента сигнала.

Нам представляется, что это связано в основном с увеличением вклада во второй момент межмолекулярного взаимодействия. Вследствие циклизации полимеров по нитрильным группам макромолекулы разворачиваются по ходу превращения. В таких развернутых макромолекулах атомы водорода оказываются на периферии и сильнее взаимодействуют с атомами водорода соседних макромолекул. Возможны еще частичная кристаллизация и сшивание, также приводящие к росту второго момента. После 5–8 ч прогревания процессы, связанные с циклизацией по нитрильным группам в основном заканчиваются. По мере дальнейшего прогревания наблюдается уменьшение второго момента, обусловленное продолжающимися реакциями дегидрирования (участок БВ). В работе [8] было показано, в процессе прогревания ПАН на воздухе при 220° идут медленно протекающие реакции дегидрогенизации, на кинетику которых накладываются реакции полимеризации нитрильных групп. Реакции дегидрогенизации могут протекать различными путями, приводя к структурам, представленным ниже.

В работах [9, 10] методами ИК-спектроскопии показано, что наиболее вероятны структуры II, IV и V. Рассчитанные теоретически вторые моменты для этих структур равны $3,83 \text{ Гс}^2$ для структуры II и $3,1 \text{ Гс}^2$ для структур IV и V (без учета меж-

молекулярного взаимодействия). Используя эти значения второго момента и экспериментальные значения второго момента для прогретых полимеров, можно построить зависимость доли исходного недегидрированного полимера от времени прогревания. Такие зависимости для ПАН и сополимера АН:МА представлены на рис. 3. Их анализ позволяет сделать вывод о том, что в сополимере реакции дегидрирования протекают медленнее, чем в гомополимере, т. е. он более термостоек по отношению к реакциям термоокислительной деструкции.

Для сравнения доля исходного полимера была оценена для образцов, прогретых при 220° в течение 30 ч, по отношению площадей¹ узкой и широкой компонент, на которые был разделен сигнал. Доля исходного полимера составила 80% для ПАН и 85% для сополимера, что согласуется с данными, полученными из соотношения вторых моментов (рис. 3). Таким образом, предложенная методика позволяет оценивать долю исходного полимера и сравнивать скорости реакций дегидрирования в акрилонитрильных полимерах.



ЛИТЕРАТУРА

1. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна/Под ред. Конкина А. А. М.: Химия, 1978. 422 с.
2. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. с. 144.
3. Braun D., Disselhoff R. Angew. Macromol. Chem., 1978, B. 74, № 1191, S. 225.
4. Тверской В. С. В кн.: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. «Старение и стабилизация полимеров». Ташкент, 1976. с. 39.
5. Маклаков Л. И., Пименов Г. Г. Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 6, с. 1413.
6. Houtz R. C. Textile Res. J., 1950, v. 20, № 11, p. 786.
7. Grobelny J., Tekely P., Turcka F. Polymer, 1981, v. 22, № 12, p. 1649.
8. Huron J. L., Meybeck J. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 17, p. 553.
9. Fester W. J. Polymer Sci. C, 1967, v. 16, p. 755.
10. Braun D., Sayed J. A. Angew. Macromol. Chem., 1969, B. 6, № 66, S. 136.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
2.VIII.1984

EVALUATION OF CONVERSION OF THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF ACRYLONITRILE POLYMERS BY NMR METHOD

Grebennik A. N., Kol'tsov A. T., Firsov Ye. I.

Summary

The products of thermooxidative degradation of polyacrylonitrile and copolymer of acrylonitrile with methyl acrylate have been studied by wide line PMR method. The technique is proposed permitting to evaluate the fraction of initial polymer during degradation and to compare the rates of dehydrogenation in acrylonitrile polymers.

¹ В исходном спектре, являющемся производной сигнала поглощения, площадь измеряли как первый момент соответствующей компоненты.