УДК 541(64+127):543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СТРУКТУР В ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЕ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

Андреева О. А., Толпаров Ю. Н., Фирсов Е. И.

Многочисленные исследования термических превращений в ПАН не дали однозначного ответа на вопрос о последовательности реакций на начальной стадии процесса (циклизация нитрильных групп, приводящая к образованию полиимина, дегидрогенизация главной цепи с образованием полиеновых структур) и роли кислорода в этих реакциях.

В данной работе получены новые сведения о кинетике изотермического разложения ПАН при 260° в атмосфере воздуха, азота (содержание кислорода 1—3%) и в вакууме 10^{-3} мм рт. ст.

Исследовали порошок ПАН, полученный полимеризацией в воде с концентрацией мономера 10 вес.%, инициатор — $K_2S_2O_8 : Na_2S_2O_5 = 1 : 4$. Спектры ЭПР регистрировали с помощью ЭПР-спектрометра трехсантиметрового диапазона типа ER 220 DLR. Термообработку порошка проводили непосредственно в резонаторе в токе газов, которые одновременно служили теплоносителем, или при постоянной откачке, обеспечивающей форвакуум порядка 10^{-3} мм рт. ст. Температуру задавали с помощью регулятора температур с точностью ±1°.

Продукты пиролиза ПАН наряду с другими свойствами обнаруживают парамагнетизм, проявляющийся в спектрах ЭПР в виде асимметрич-

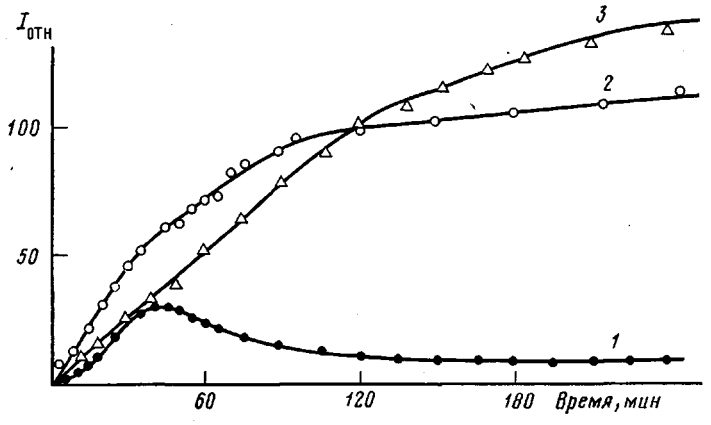

Рис. 1. Изменение интегральной интенсивности спектров ЭПР при термообработке порошка ПАН в вакууме (*1*), атмосфере азота (*2*) и на воздухе (*3*) при 260°

ного сигнала. В настоящее время можно считать доказанным, что парамагнетизм обусловлен наличием в этих продуктах двойных сопряженных связей [1]. Асимметрия сигнала ЭПР может свидетельствовать о появлении по меньшей мере двух типов парамагнитных центров, сигналы которых имеют разную ширину и *g*-фактор. При термической обработке в ПАН могут появиться последовательно или параллельно две системы двойных сопряженных связей: полиеновые —C=C— и полииминовые —C=N—. Для выяснения роли кислорода в образовании парамагнитных структур было проведено исследование зависимости интегральной интенсивности сигнала, пропорциональной концентрации парамагнитных центров, от времени при изотермическом нагревании в средах

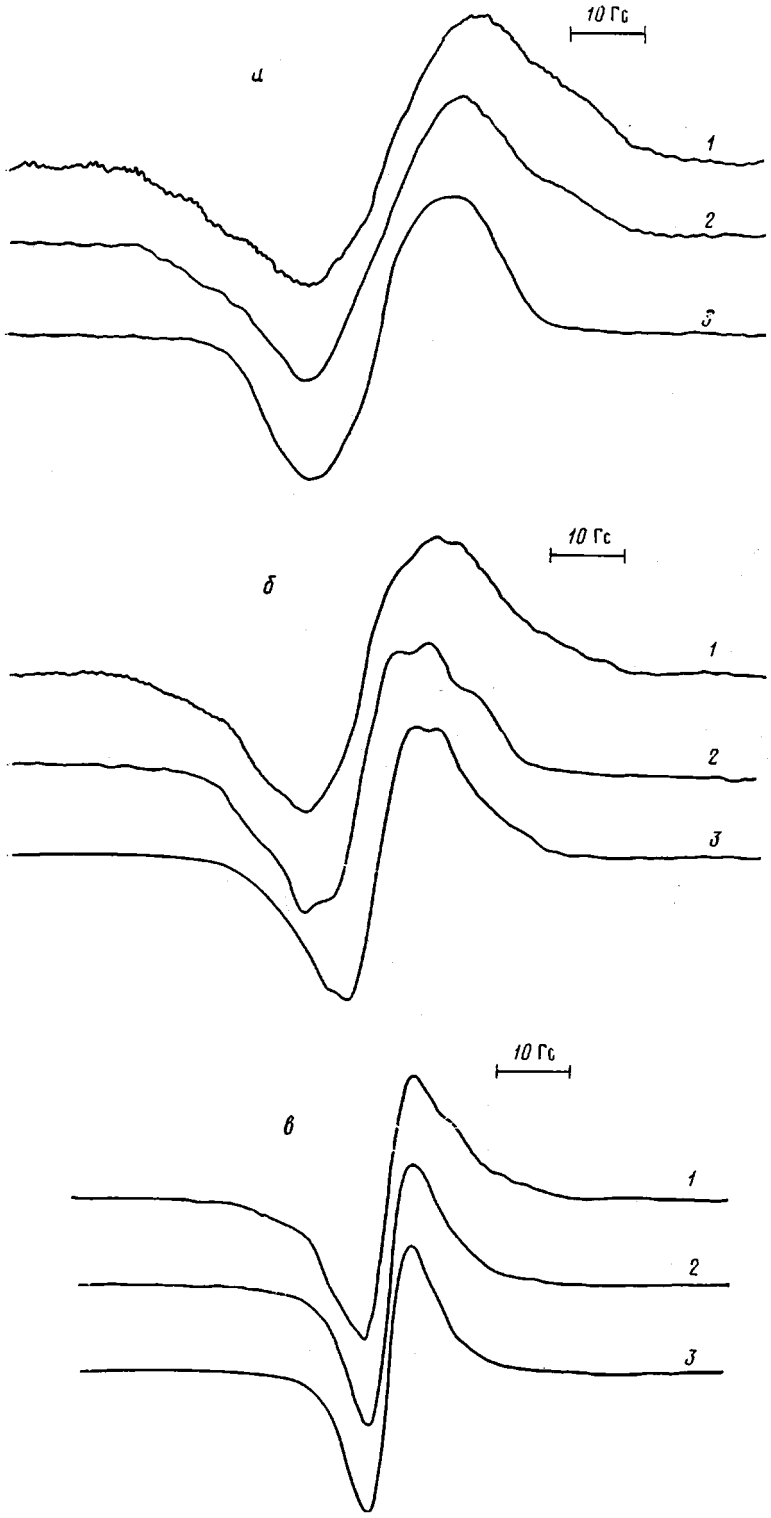

Рис. 2. Изменение формы и ширины линий спектра ЭПР в процессе термообработки порошка ПАН при 260° в вакууме (*а*), в атмосфере азота (*б*) и на воздухе (*в*): *1* – 10, *2* – 60, *3* – 240 мин

с различным содержанием кислорода (рис. 1); формы и ширины линий спектров ЭПР в зависимости от времени и среды обработки (рис. 2).

Из рис. 1 (кривая *1*) видно, что в вакууме в течение 40 мин прогревания образца идет образование парамагнитных центров, а затем происходит распад структур, дающих сигнал ЭПР. В среде азота (кривая *2*) имеется перегиб (t=35 мин). В воздушной среде (кривая *3*) интегральная интенсивность нарастает монотонно со временем термообработки. При длительном прогревании во всех средах кривые $I_{отн}(t)$ выходят на насыщение.

Форма спектральных линий также оказывается зависящей от среды обработки (рис. 2). В вакууме наблюдается полностью симметричная линия (рис. 2, *а*), форма которой свидетельствует о сложном характере спектра. При деструкции ПАН в токе азота (рис. 2, *б*) сигнал ЭПР обнаруживает ярко выраженную сверхтонкую структуру (СТС) в течение первого часа прогревания; затем появляется более интенсивная узкая линия с большим g-фактором, не имеющая СТС. Наложение этих двух линий и обусловливает наблюдаемую асимметрию линий ЭПР при прогревании на воздухе (рис. 2, *в*), причем в первые 20 мин термообработки на воздухе можно наблюдать наложение этих двух линий по имеющимся на спектре крыльям.

По спектрам, приведенным на рис. 2, можно судить также об изменении ширины линий спектров ЭПР. Видно, что спектры, полученные в вакууме, имеют наибольшую ширину, причем при термообработке она несколько уменьшается (от 23 до 17 Гс). При деструкции ПАН в азоте в первые минуты прогревания появляется линия шириной 17 Гс, которая быстро сменяется квинтетом, а затем узкой (7 Гс) линией без СТС. В воздушной среде ширина спектральной линии не зависит от времени термообработки и составляет 7 Гс.

Как отмечалось в работе [2], наличие СТС в спектрах ЭПР полисопряженных структур свидетельствует о малой протяженности цепи сопряжения по сравнению с длиной цепи макромолекулы. Моделирование спектра ЭПР, полученного при прогревании ПАН в атмосфере азота в течение 1 ч, позволяет предположить, что электрон делокализован на двух атомах азота (I=1, $\Delta H_р$=5,7, $\Delta H_и$=5,8 Гс), что соответствует полииминовой структуре типа —C=N—C=N—. Отсутствие СТС в спектрах образцов, прогретых в вакууме, вероятно, связано с образованием в них сопряженных структур —C=N— разной длины. В этом случае наблюдаемая в эксперименте неоднородно уширенная линия является результатом наложения большого числа спектров от полииминовых структур с разным количеством звеньев —C=N—. Кроме того, возникающие циклические структуры, содержащие полииминовую цепь, не плоские [3], и атомы азота в структурном отношении не эквивалентны (степень S-гибридизации на атомных орбиталях ядер различна), что также может приводить к появлению спектров с неразрешенной СТС.

Образовавшиеся полииминовые циклы нестабильны. При дальнейшем прогревании в вакууме они разрушаются, что и приводит к уменьшению интегральной интенсивности сигнала ЭПР (рис. 1, *а*). Ширина, форма и протяженность спектра также изменяются. Вероятно, в первую очередь разрушаются наиболее длинные (а следовательно, самые неплоские) последовательности —C=N—. В этом случае распределение по длинам оставшихся сопряженных структур —C=N— изменяется, что и влечет за собой наблюдаемое изменение ширины, формы и протяженности спектра (рис. 2, *а*).

В среде, содержащей кислород, происходит стабилизация полииминовых циклов. При небольшой концентрации кислорода (в среде азота) возможна стабилизация не более двух звеньев, например, в результате образования N-оксида (через 20 мин прогревания в среде азота (рис. 2, *б*) появляется квинтет). При достаточно большом количестве

кислорода стабилизация полииминовых циклов происходит путем образования сопряжения по цепи —C=C—, о чем свидетельствует появление узкой компоненты (7 Гс) в спектре.

В заключение следует подчеркнуть, что в воздушной атмосфере образование полиенов и полииминов идет параллельно, в среде азота образование сопряженных структур —C=N— опережает образование полиенов в первые часы прогревания, в вакууме же полиеновые структуры не образуются вообще. Таким образом, изменяя содержание кислорода в среде обработки и время воздействия температуры, можно разделять и изучать процессы, протекающие в воздушной атмосфере параллельно.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Huron J. L., Meybeck J.* Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 6, p. 523.
2. *Бендерский В. А., Коган Б. Я., Гачковский В. Ф., Шляпников И. А.* Карбоцепные полимеры. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 253 с.
3. *Miyamichi K., Okamoto M., Ishizuka O., Katayama M.* Sen-I Gakkaishi, 1966, v. 22, № 12, p. 538.

Институт текстильной и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию 11.III.1985

УДК 541.64:547.458.82

КИНЕТИЧЕСКИ СОВМЕСТИМЫЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Наймарк Н. И., Фридман О. А., Кособуцкая А. А., Зацепин А. Г.

Технический прогресс в области получения пластифицированных полимеров в последние годы связан, в частности, с заменой традиционных низкомолекулярных пластификаторов менее летучими олигоэфирными соединениями [1, 2]. Для целенаправленного использования этого класса пластификаторов необходима информация о степени совместимости компонентов системы полимер — пластификатор в диапазоне температур эксплуатации и переработки. С этой точки зрения нами были изучены системы ацетат целлюлозы — олигоэфир и ацетат целлюлозы — триэтиленгликольдипропионат (ТЭГДП).

Объектами исследования служили вторичные ацетаты целлюлозы со степенью полимеризации ~300 и содержанием связанной уксусной кислоты 52–55%. В качестве пластификаторов использовали ТЭГДП и гидроксилсодержащий олигоэфир на основе этиленгликоля, адипиновой кислоты и 1,4-бутандиола (содержание OH-групп 6,8%, кислотное число 0,8 мг KOH/г, M~500). Пленочные образцы готовили через общий для полимера и пластификатора растворитель — ацетон, блочные — методом литья под давлением композиции, состоящей из полимера, пластификатора и стабилизатора (эпоксидной смолы ЭД-20, вводимой в количестве 1%). Методики получения образцов и исследования их свойств описаны в работах [3, 4].

На рис. 1, *а* приведены термомеханические кривые пленок ацетата целлюлозы, пластифицированного ТЭГДП. По ним можно определить температуру стеклования T_c систем, величина которой зависит от содержания пластификатора (рис. 1, *б*, кривая *1*). До содержания ТЭГДП φ=60 вес.% не наблюдается вырождения этой зависимости в прямую, параллельную оси абсцисс, что свидетельствует о совместимости компо-