

УДК 541(127+64):546.21

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СТРУКТУР В ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЕ В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

Андреева О. А., Буркова Л. А., Фирсов Е. И.

Методами ЭПР и ИК-спектроскопии изучены кинетические закономерности и механизмы образования и стабилизации полисопряженных структур в поликарбонитриле при различном содержании кислорода в среде обработки. Установлено, что циклизация нитрильных групп происходит без участия кислорода, но образующиеся полииминовые циклы нестабильны. Исследованы механизмы стабилизации, действующие в кислородсодержащих средах — образование N-оксида и дегидрогенизация основной цепи.

Основные разногласия между результатами различных работ по термической деструкции ПАН относятся к ранним стадиям термических превращений. Это связано с тем, что процесс деструкции не сводится к определенной последовательности химических превращений, а параллельно протекает сразу несколько реакций. Преобладание той или иной из них зависит от температуры, времени, среды обработки и степени очищенности полимера. Среда и степень очищенности полимера — факторы, наиболее слабо контролируемые, — вызывают изменения в соотношении реакций, что в конечном счете и приводит к различным экспериментальным результатам. Если же направленно изменять температуру, время и среду обработки (при условии максимальной очищенности полимера), можно выделять и изучать отдельные процессы из всего множества протекающих реакций.

В настоящей работе методами ЭПР и ИК-спектроскопии изучены процессы термических превращений в ПАН при изменении содержания кислорода в среде обработки. Установлено, что концентрация кислорода влияет не только на скорости протекающих реакций, но и на их конечные продукты. Кроме того, проведен расчет колебательных спектров всех предполагаемых продуктов деструкции и осуществлено сопоставление рассчитанных спектров с экспериментальными.

Объектом исследования служил порошок ПАН, полученный радикальной полимеризацией в воде с концентрацией мономера 10%, инициаторы  $K_2S_2O_8$  и  $Na_2S_2O_5$  в соотношении 1 : 4. Для измерения ИК-спектров готовили пленки толщиной ~10 мкм из 5%-ного раствора ПАН в ДМФА. Спектры регистрировали на спектрофотометре IR-75. Термическую обработку образцов проводили в стандартной температурной приставке к IR-75 на воздухе или в вакууме  $10^{-2}$  мм рт. ст. Спектры ЭПР снимали на ЭПР-спектрометре трехсантиметрового диапазона ER-220DLR. Термообработку порошка проводили непосредственно в резонаторе в токе воздуха, азота, содержащего до 3%  $O_2$ , а также при пониженном давлении ( $10^{-3}$  мм рт. ст.).

При термообработке ПАН происходит формирование в нем полисопряженных структур двух типов: полиеновых  $-C=C-$  и полииминовых  $-C=N-$ . Метод ИК-спектроскопии не позволяет однозначно отнести полосы в области  $1500-1600 \text{ см}^{-1}$  к сопряженным структурам  $-C=C-$  или  $-C=N-$ . Известны попытки химического определения указанных структур [1]. Однако эти способы основаны на сопоставлении с поведением низкомолекулярных аналогов и являются косвенными. Метод ЭПР явля-

ется прямым методом исследования полисопряженных структур. В настоящее время убедительно доказано, что парамагнетизм пиролизатов ПАН связан с образованием в них полисопряженных структур [2].

В работе [3] методом ЭПР-спектроскопии исследованы термические превращения ПАН в средах с различным содержанием кислорода. Показано, что форма полос в ЭПР-спектре, однозначно связанная с характером образующихся полисопряженных структур, зависит от концентрации кислорода в среде обработки.

При термообработке в вакууме спектр представляет собой неоднородно уширенную линию, являющуюся суперпозицией сигналов от полииминовых последовательностей разной длины. Длина сопряженных последовательностей определяется конформацией отдельных участков макромолекулы. Спектр, полученный при прогревании в атмосфере азота (2–3% O<sub>2</sub>), имеет сверхтонкую структуру (квинтет), отнесенную в нашей предыдущей работе [3] к коротким последовательностям –C=N–. При достаточно большом количестве кислорода (в атмосфере воздуха) спектр имеет форму узкой асимметричной линии. Асимметрия спектра определяется наложением синглета, полученного от сопряженных последовательностей –C=C–, и описанного квинтета.

Кинетика накопления парамагнитных центров также зависит от концентрации кислорода в среде обработки. Длинные полииминовые последовательности, образующиеся в вакууме, являются нестабильными и при длительной термообработке разрушаются. В средах, содержащих кислород, происходит стабилизация полииминовых циклических последовательностей. При небольшой концентрации кислорода в среде обработки основной механизм стабилизации приводит к образованию коротких последовательностей –C=N–. В работе [3] высказано предположение, что это происходит в результате присоединения кислорода к азоту в N-оксидной форме. Однако через 240 мин прогревания в азоте в спектре появляется также узкая одиночная линия, что свидетельствует об образовании некоторого количества –C=C– сопряженных последовательностей. При достаточно большом количестве кислорода образование сопряжения по цепи является уже основным механизмом стабилизации. Следует отметить, что в первые минуты прогревания в спектре ЭПР имеются крылья, указывающие на присутствие квинтета.

В настоящей работе исследовано соотношение между механизмами стабилизации в зависимости от концентрации кислорода в среде обработки. Предлагается следующая процедура разделения спектров на синглет и квинтет. Так как на ранних стадиях отжига в атмосфере азота наблюдаем почти чистый квинтет, а на поздних стадиях – в основном одиночную линию, то вычитая из последних спектров квинтет, можно получить форму одиночной линии. При этом интенсивность вычитаемого спектра подбирается так, чтобы убрать крылья у одиночной линии. После получения формы одиночной линии, она последовательно вычитается из всех спектров. При этом интенсивность подбирается так, чтобы разностная кривая была симметрична и схожа с квинтетом. Кинетика изменения интегральной интенсивности квинтета и синглета отдельно при термообработке в атмосфере азота при 240° представлена на рис. 1. Аналогичную процедуру можно проделать со спектром, полученным при деструкции на воздухе. Считая форму одиночной линии известной, при вычитании ее из наблюдаемого спектра, получаем квинтет (рис. 2). На рис. 3 приведены кривые изменения интегральной интенсивности квинтета и синглета при термообработке в воздушной атмосфере при 240°. Как видно из сопоставления рис. 1 и 3, с ростом концентрации кислорода в среде обработки изменяется соотношение между механизмами стабилизации в пользу образования сопряжения по цепи.

При термической деструкции ПАН в ИК-спектре происходят следующие изменения, по которым обычно судят об образовании полисопряженных структур (рис. 4): уменьшение интенсивности полосы нитрильных групп (2242 см<sup>-1</sup>) и формирование полос в области 1500–1700 см<sup>-1</sup>.

Рядом авторов (например, в работах [4, 5]) отмечалась неизменность

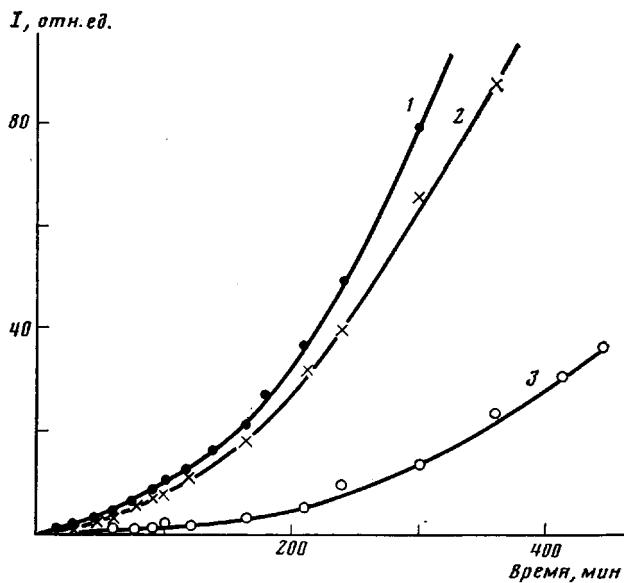


Рис. 1. Изменение интегральной интенсивности сигнала ЭПР (1), интенсивностей квинкета (2) и синглета (3) после разделения спектра в зависимости от продолжительности термообработки в атмосфере азота при  $240^{\circ}$

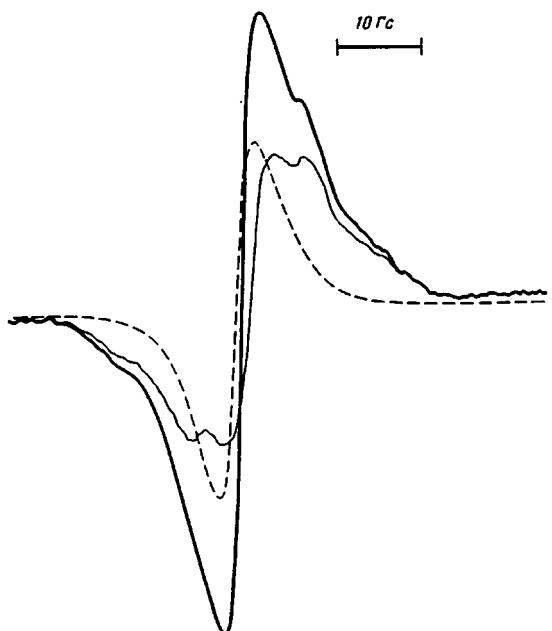


Рис. 2. Разделение на квинкет и синглет спектра ЭПР, полученного при прогревании образца при  $240^{\circ}$  в атмосфере воздуха в течение 10 мин

оптической плотности полосы валентных колебаний групп CN ( $D_{CN}$ ) при термообработке в течение длительного времени. На основании этого делались выводы о том, что циклизации нитрильных групп предшествует процесс образования полиенов. Нами было замечено, что поведение нитрильной полосы существенно зависит от способа термообработки: при прогревании в ступенчатом режиме в течение длительного времени наблюдается неизменность полосы поглощения  $\nu_{CN}$ , а при непрерывном режиме обработки уменьшение интенсивности этой полосы происходит с первых минут прогревания. Считаем, что в первом случае образование диполь-дипольных комплексов нитрильных групп приводит к изме-

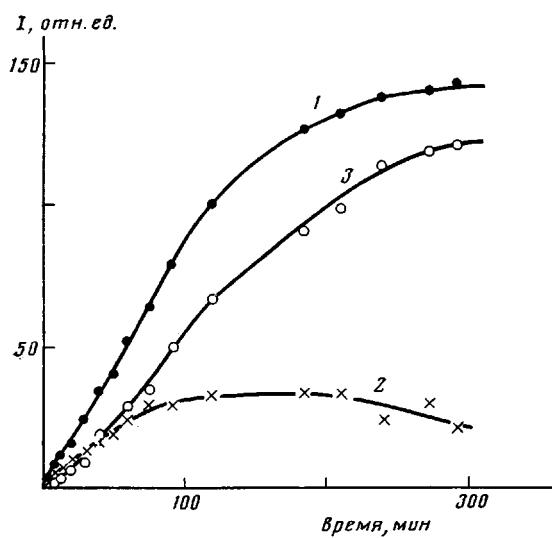
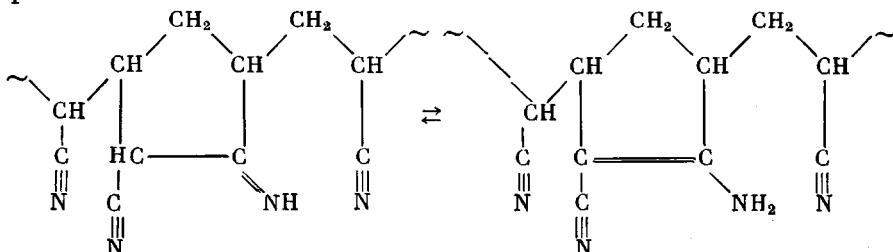


Рис. 3. Изменение интегральной интенсивности сигнала ЭПР (1), интенсивностей квинкета (2) и синглета (3) после разделения спектра в зависимости от продолжительности термообработки в атмосфере воздуха при 240°

кению параметров полосы валентных колебаний  $\nu_{\text{CN}}$ , что не позволяет по изменению оптической плотности этой полосы однозначно судить о протекании процесса циклизации. Поэтому проводили термообработку образцов в непрерывном режиме, что позволило исключить влияние структурного фактора.

На рис. 5 представлена кинетика изменения оптической плотности полосы  $\nu_{\text{CN}}$  при термообработке в вакууме  $10^{-2}$  мм рт. ст. и на воздухе при 220°. Как видно, кривая, полученная в вакууме, имеет три участка, характеризуемых разными скоростями изменения  $D_{\text{CN}}(t)$ . На кривой, полученной на воздухе, таких участков два. Ускоренное уменьшение  $D_{\text{CN}}$  на первом участке (30 мин) по сравнению с последующими в обоих случаях объясняется удалением растворителя (ДМФА). Как показано в работе [6], молекулы растворителя образуют мономолекулярные комплексы с нитрильной группой. Диполь-дипольное взаимодействие полярных групп ( $^{+}-\text{N}-\text{C}=\text{O}^{-}$ ) ДМФА и ( $-\text{C}=\text{N}$ ) ПАН приводит к увеличению интенсивности поглощения  $\nu_{\text{CN}}$  [7]. По мере удаления растворителя диполь-дипольные комплексы разрушаются и поглощение нитрильных групп уменьшается. На следующем участке кривая  $D_{\text{CN}}(t)$  отражает процесс раскрытия тройных связей. Третий участок на кривой  $D_{\text{CN}}(t)$ , полученной в вакууме, объясняется появлением со стороны низких частот полосы  $\nu_{\text{CN}}$  сателлита при  $2190 \text{ см}^{-1}$  (рис. 4, б).

Ранее считалось, что сателлит обязан своим происхождением сдвигу частоты в результате сопряжения. В работе [8] указывается, что сопряжение не может привести к столь сильному изменению частоты и что подобный сдвиг возможен из-за влияния аминогруппы. Считаем, что при термообработке ПАН в вакууме активно идущий процесс фрагментации полимера может привести к образованию структур, содержащих аминонитрил.



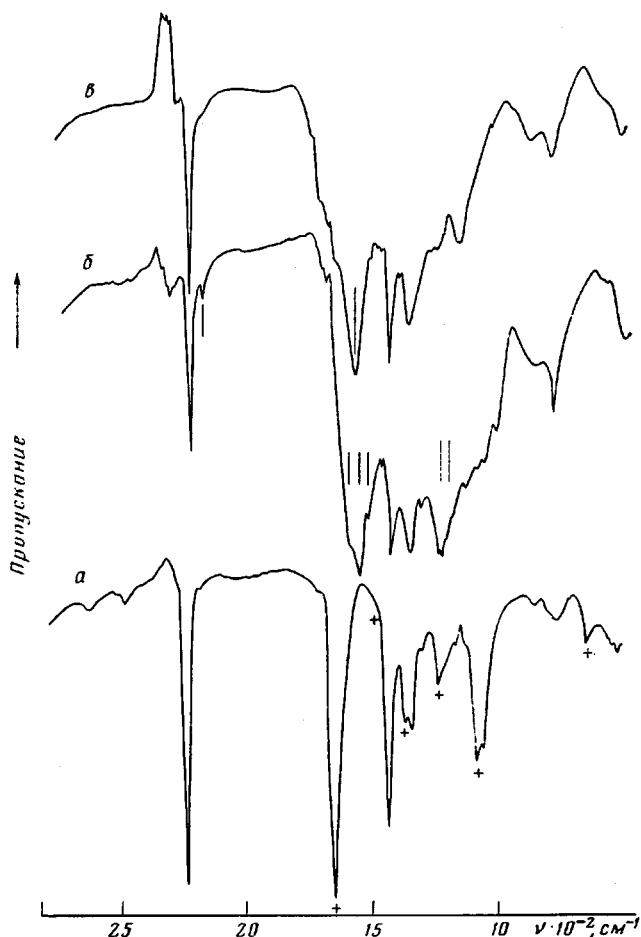
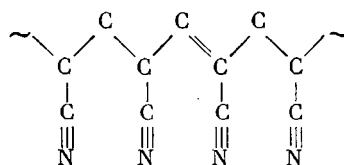


Рис. 4. ИК-спектры исходной пленки ПАН (а), термообработанной при 220° в течение 100 мин в вакууме  $10^{-2}$  мм рт. ст. (б) и в атмосфере воздуха (в). Крестиками отмечены полосы, относящиеся к растворителю DMAF

В этих структурах частота валентных колебаний нитрильных групп падает до  $2190\text{ см}^{-1}$ . При термообработке на воздухе с низкочастотной стороны нитрильной полосы наблюдается слабое плечо, имеющее более высокое значение частоты, чем сателлит в вакууме. Отсутствие полосы  $2190\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о небольшой вероятности образования аминонитрила в воздушной атмосфере. Плечо на нитрильной полосе может появиться в результате сопряжения, поскольку активно идет процесс дегидрогенизации и существует вероятность образования двойных связей  $-\text{C}=\text{C}-$  в незациклизованных участках молекулы



Различия в формировании полисопряженных структур в вакууме и на воздухе наблюдаются также и в области  $1500-1700\text{ см}^{-1}$ .

При термообработке в вакууме (рис. 4, б) в спектре в перечисленном порядке появляются полосы при  $1530$ ,  $1600$  и  $1570\text{ см}^{-1}$ , причем при длительной термообработке полосы  $1600$  и  $1530\text{ см}^{-1}$  наблюдаются лишь как плечи на растущей полосе  $1570\text{ см}^{-1}$ . Предлагается следующее отнесение

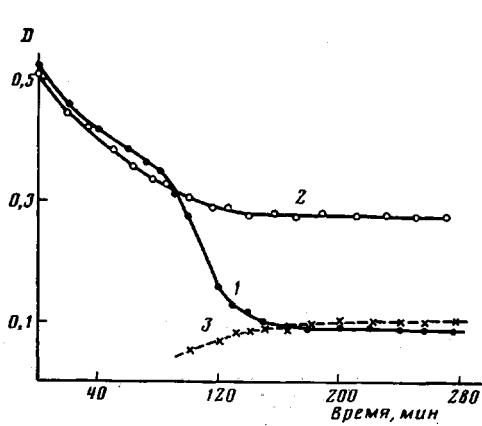


Рис. 5

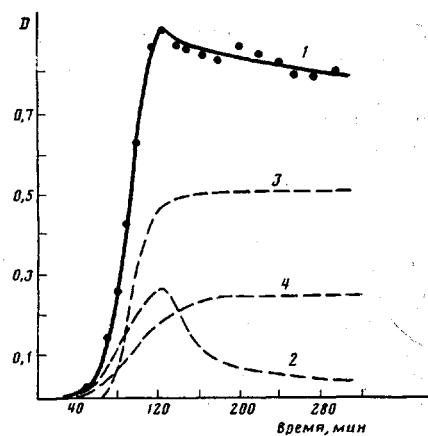


Рис. 6

Рис. 5. Изменение оптической плотности полосы валентных колебаний CN-групп в зависимости от продолжительности термообработки при  $220^\circ$  в вакууме  $10^{-2}$  мм рт. ст. (1) и на воздухе (2), а также оптической плотности сателлита этой полосы при  $2190\text{ cm}^{-1}$  в вакууме при  $220^\circ$  (3)

Рис. 6. Изменение оптической плотности группы полос вблизи  $1570\text{ cm}^{-1}$  (1) в зависимости от продолжительности термообработки в вакууме при  $220^\circ$ . Штриховыми линиями показано поведение полос при  $1530$  (2),  $1570$  (3) и  $1610\text{ cm}^{-1}$  (4), составляющих эту группу

ние полос:  $1530\text{ cm}^{-1}$  — длинные полииминовые последовательности,  $1570\text{ cm}^{-1}$  — короткие плоские последовательности  $-\text{C}=\text{N}-$ ,  $1610\text{ cm}^{-1}$  —

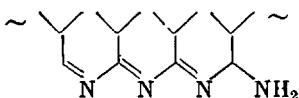
деформационные колебания концевых первичных аминов.

Кинетика изменения оптической плотности полос вблизи  $1570\text{ cm}^{-1}$  представлена на рис. 6. Различное поведение полос, составляющих эту группу, проявляется в наличии неярко выраженного максимума на кривой  $D(t)$ . На рис. 6 штриховыми линиями проиллюстрировано поведение каждой из полос. Такое разделение диктуется следующими соображениями: изменение интенсивности полосы валентных колебаний групп  $\text{NH}_2$  во времени происходит по кривой с насыщением; аналогичным образом должна изменяться полоса деформационных колебаний групп  $\text{NH}_2$  ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ), так же как (согласно данным ЭПР-спектроскопии) и полоса  $1570\text{ cm}^{-1}$ , относящаяся к стабилизированным коротким последовательностям. Следовательно, кривая с максимумом относится к полосе  $1530\text{ cm}^{-1}$ . Такое поведение полосы подтверждает сделанное отнесение, поскольку в соответствии с результатами ЭПР-спектроскопии в средах с небольшим содержанием кислорода длинные полииминовые последовательности разрушаются. Низкое значение частоты валентных колебаний  $-\text{C}=\text{N}-$  последовательностей может быть связано, по нашему мнению, с напряжением, возникающим при образовании длинных неплоских циклических структур. С увеличением времени прогревания происходит укорачивание и стабилизация полииминовых циклов в результате образования  $\text{N}$ -оксида. В пользу этого механизма свидетельствует рост интенсивности полос в области  $1210$ — $1240\text{ cm}^{-1}$ , которые относим к валентным колебаниям групп  $\text{N}\rightarrow\text{O}$  в  $\text{N}$ -оксидах. При этом частота валентных колебаний групп  $-\text{C}=\text{N}-$  повышается до  $1570\text{ cm}^{-1}$ , что обусловлено снятием напряжения в плоских коротких циклах и присоединением кислорода к азоту.

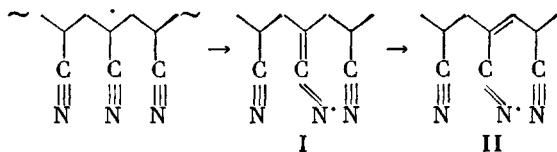
В отличие от спектров, полученных в вакууме, на воздухе (рис. 4, 6) самой интенсивной является полоса  $1585\text{ cm}^{-1}$ , которую относим к колебаниям групп  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-$  в нафтиридиновых циклах. Полоса  $1530\text{ cm}^{-1}$  выявляется лишь в самом начале термообработки при  $220^\circ$ . Это свидетельствует о том, что, хотя процесс циклизации нитрильных групп и предшествует образованию сопряжения по цепи, при достаточно

большой концентрации кислорода в среде обработки в дальнейшем эти процессы протекают почти одновременно и в одних и тех же участках макромолекулы, что и приводит к формированию нафтиридиновых структур и преимущественному росту полосы  $1585 \text{ см}^{-1}$ . Поскольку процесс дегидрогенизации основной цепи охватывает уже зациклизованные участки макромолекулы, вероятность образования длинных полииминовых циклов без сопряжения по углеродной цепи невелика. Следовательно, механизм стабилизации с образованием N-оксида, связанный с разрушением нестабильных циклических последовательностей, является уже не основным. Это следует из данных ЭПР-спектроскопии и подтверждается ИК-спектрами: отсутствует полоса  $1570 \text{ см}^{-1}$ , полоса валентных колебаний групп  $\text{N}\rightarrow\text{O}$  имеет меньшую интенсивность, чем в спектре, полученным за то же время в вакууме (рис. 4, б, в). В обсуждаемой области спектра выявляются также полосы при  $1665$  и  $1720 \text{ см}^{-1}$ , которые относим к валентным колебаниям групп  $-\text{C}=\text{O}-$  сопряженных и насыщенных структур.

Наши исследования показали, что процесс циклизации нитрильных групп происходит в отсутствие кислорода и при этом образуются нестабильные полииминовые последовательности разной длины. Длина образующейся полииминовой цепи определяется конформацией отдельных участков макромолекулы, охваченных циклизацией. При этом существует распределение по длинам с некоторой наиболее вероятной длиной участка сопряжения.



Предлагается следующая схема инициирования циклообразования в вакууме: отрыв  $\alpha$ -водорода приводит к образованию нестабильного кетенимина I, превращающегося в структуру II.



Этот механизм подтверждается результатами наших исследований термической деструкции дейтерозамещенного в  $\alpha$ -положении ПАН. В течение получаса прогревания в спектре наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний групп  $\text{CH}_2$ .

В присутствии кислорода происходит стабилизация полииминовых циклов. При небольшой концентрации кислорода в среде обработки основной механизм стабилизации — образование N-оксида. Нами был проведен машинный эксперимент по исследованию зависимости частоты валентных колебаний группы  $-\text{C}=\text{N}-$  в N-оксидах от взаимного расположения связей, который подтвердил, что длинные полииминовые циклы разрушаются при присоединении кислорода к азоту, а более плоские короткие становятся совершенно плоскими и стабильными. Расчет показал, что если цикл неплоский, присоединение кислорода к азоту снижает частоту валентных колебаний группы  $-\text{C}=\text{N}-$ , что означает эффективное ослабление связи. При присоединении кислорода к азоту в плоских циклах частота группы  $-\text{C}=\text{N}-$  возрастает, что свидетельствует об усилении связи.

В воздушной атмосфере формирование сопряженных последовательностей  $-\text{C}=\text{C}-$  происходит почти одновременно с циклизацией нитрильных групп и в одних и тех же участках макромолекулы. При этом образуются длинные цепи стабильных и плоских нафтиридиновых циклов. Механизм стабилизации с образованием N-оксида также имеет место при термообработке в воздушной атмосфере, но доля его невелика.

Авторы приносят глубокую благодарность Ю. Н. Толпарову за помощь при исследовании спектров ЭПР.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kirby L. R., Brandrup J., Peebles L. H. // Macromolecules. 1967. V. 1. № 1. P. 53.
2. Huron I. L., Meybeck J. // Europ. Polymer J. 1977. V. 13. № 6. P. 523.
3. Андреева О. А., Толпаров Ю. Н., Фирсов Е. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 111.
4. Conley R. T., Bieron I. F. // J. Appl. Polymer Sci. 1963. V. 7. № 5. P. 1757.
5. Верлин А. А., Дубинская А. М., Мошковский Ю. Ш. // Высокомолек. соед. А. 1964. Т. 6. № 11. С. 1938.
6. Siesler H. W. // Colloid and Polymer Sci. 1977. V. 225. № 4. P. 321.
7. Ritchie C. D., Bierl B. A., Hokaer R. I. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 14. P. 4687.
8. Hammer C. F., Hines R. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 13. P. 3649.

Ленинградский институт текстильной  
и легкой промышленности им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
8.VIII.1985

#### KINETIC REGULARITIES AND MECHANISMS OF FORMATION AND STABILIZATION OF POLYCONJUGATED STRUCTURES IN POLYACRYLONITRILE IN MEDIA WITH VARIOUS OXYGEN CONTENT

Andreeva O. A., Burkova L. A., Firsov Ye. I.

#### Summary

Kinetic regularities and mechanisms of formation and stabilization of polyconjugated structures in PAN for various oxygen contents in the treatment media have been studied by ESR- and IR-spectroscopy methods. Cyclization of nitrile groups was shown to proceed without oxygen participation, but to result in formation of unstable polyimine cycles. The mechanisms of stabilization acting in oxygen-containing media — formation of N-oxide and dehydrogenation of the main chain and their ratio for various oxygen concentrations — were studied.