

УДК 541.64:537.226:543.422.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
МЕТАЛЛОКАРБОНИЛЬНЫХ ПОЛИАКРИЛОНITРИЛОВ МЕТОДОМ  
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ  
В БОЛЬШИХ УГЛАХ**

© 1993 г. Т. П. Логинова, Л. М. Бронштейн, Е. Ш. Мирзоева,  
М. Г. Езерницкая, Б. В. Локшин, Я. В. Генин, П. М. Валецкий

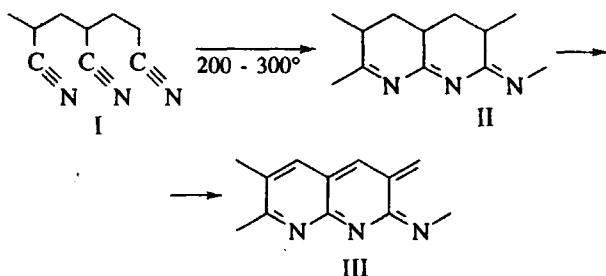
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук

117813 г. Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 13.04.92 г.

Методом ИК-спектроскопии изучены термические превращения металлокарбонильных ПАН на основе гексакарбонилов металлов VIB группы в сравнении с исходным полимером. Установлены различия в ходе превращений нитрильных групп ПАН в зависимости от условий проведения термолиза и типа металлокомплексного полимера. Методом рентгеновской дифракции в больших углах оценено изменение структуры металлокарбонильных и исходного ПАН после термолиза.

Известно [1], что при термообработке ПАН в интервале 200 - 300° происходит взаимодействие нитрильных групп и циклизация полимера, что приводит к его "термостабилизации" и увеличению электропроводности, которая возрастает в связи с возникновением в ПАН сопряженных участков



Термостабилизацию ПАН чаще всего проводят на воздухе (реже в вакууме), поскольку кислород воздуха ускоряет взаимодействие нитрильных групп [2]. Одновременно вследствие окисления и гидролиза в полимере появляются кислородсодержащие группы. В настоящей работе методами ИК-спектроскопии, а также рентгеновской дифракции в больших углах исследован термолиз исходного и металлокарбонильных ПАН при 220° в зависимости от времени воздействия.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали образцы ПАН, полученные радикальной низкотемпературной полимеризацией акрилонитрила в растворе в присутствии боратильных катализаторов.  $M_w = 2.2 \times 10^5$ ,  $[\eta] = 1.92$  дL/g.

Синтез металлокарбонильных ПАН осуществляли по методикам [3, 4].

ИК-спектры полимеров в виде пленок на пластинах из КBr получали на ИК-фурье-спектрометре "Bruker-IFS 113V" с разрешением 2  $\text{cm}^{-1}$ , в диапазоне 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Дифрактограммы снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 на  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении со скоростью  $3.3 \times 10^{-2}$  град/с в диапазоне углов  $2\delta = 4 - 40^\circ$ . Образцы готовили в виде таблеток методом холодного прессования.

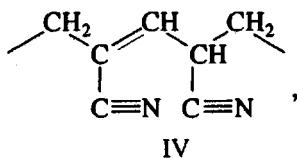
Термолиз пленки ПАН, нанесенной на пластину КBr, осуществляли при 220° как на воздухе, так и в вакууме. Записывали ИК-спектры пленок, прогретых в течение 3.5; 11; 13 и 16 ч.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

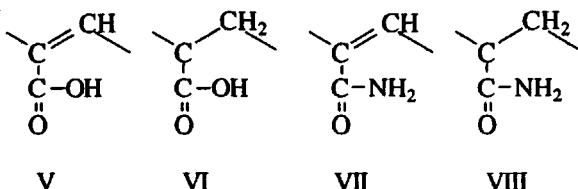
Основные изменения в ИК-спектрах пленок в процессе прогревания сводятся к следующему: уже через 3.5 ч в ИК-спектрах наблюдается небольшое уменьшение интенсивности полосы  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  при 2240  $\text{cm}^{-1}$  и появление новых довольно интенсивных полос 1580 и 1380  $\text{cm}^{-1}$ . Уменьшается также интенсивность полос валентных и деформационных колебаний алифатических  $\text{CH}_2$ -групп. С увеличением продолжительности термолиза наблюдается дальнейшее постепенное уменьшение интенсивности полос колебаний групп  $-\text{C}\equiv\text{N}$  и  $\text{CH}_2$ , и возрастание интенсивности полос 1580 и 1380  $\text{cm}^{-1}$ . Через 11 ч термолиза в ИК-спектре появляются новые слабые полосы 2210 и 807  $\text{cm}^{-1}$ . Кроме того, в спектре наблюдаются широкие полосы в области ~3400  $\text{cm}^{-1}$ , а также (в случае пиролиза на воздухе) полосы при 1710 и 1680  $\text{cm}^{-1}$ .

В литературе обсуждаются три возможных механизма термостабилизации ПАН. Это окислительное дегидрирование углеводородной цепи, не затрагивающее нитрильные группы, с образованием 1,1,2-тризамещенной олефиновой цепи [5] (I), циклизация за счет нитрильных групп [6], приводящая к формированию гетероциклического полимера с сопряженной C=N-цепью (II) или образованию ароматической гетероциклической структуры (III), и, наконец, взаимодействие групп -C≡N с метиновыми группами соседней цепи с образованием азометиновых структур [7].

Полученные нами спектральные данные не согласуются с образованием значительной доли олефиновых структур



так как полоса  $1580 \text{ cm}^{-1}$ , которую в работе [5] относят к валентным колебаниям двойной связи, во-первых, слишком интенсивна даже для сопряженной двойной связи, а, во-вторых, с увеличением времени термолиза ее интенсивность растет вместе с интенсивностью полосы  $1380 \text{ cm}^{-1}$ , и через 11 ч термолиза эти две полосы становятся самыми интенсивными в спектре, что характерно для N-содержащих гетероциклов. Интенсивность полосы  $\nu_{\text{C≡N}}$  при  $2240 \text{ cm}^{-1}$  также существенно уменьшается в процессе термолиза, что невозможно объяснить только появлением кислородсодержащих фрагментов [5].

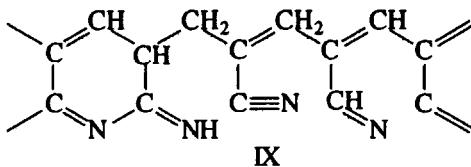


Уменьшение интенсивности полосы  $\nu_{\text{C≡N}}$  свидетельствует об участии нитрильных групп в реакциях с раскрытием тройной связи C≡N, а очень интенсивные полосы  $1580$  и  $1380 \text{ cm}^{-1}$  — об образовании N-содержащих гетероциклических фрагментов II. Уменьшение интенсивности полос валентных колебаний CH<sub>2</sub>-групп также указывает на участие этих групп в процессе, а появление в спектре полосы  $807 \text{ cm}^{-1}$ , которую относим к неплоским деформационным колебаниям CH, позволяет предположить образование наряду со структурой II ароматических фрагментов III. Полосы  $\nu_{\text{C≡N}}$  и  $\nu_{\text{CH}_2}$  в ИК-спектре полностью не исчезают с увеличением времени термолиза, т.е. в результате термолиза не образуется полимер с регулярной структурой, а формируются сопряженные фрагменты небольшой длины различного строения. В случае термолиза в вакууме интен-

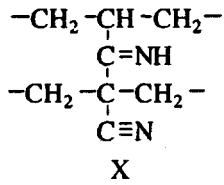
сивность полосы валентных колебаний CH<sub>2</sub>-групп практически не уменьшается, что свидетельствует в пользу структуры II.

Через 11 ч термолиза на воздухе в ИК-спектре наряду с  $\nu_{\text{C≡N}}$  при  $2240 \text{ cm}^{-1}$  появляется новая полоса  $2210 \text{ cm}^{-1}$  небольшой интенсивности, пониженная на  $30 \text{ cm}^{-1}$  по сравнению с  $\nu_{\text{C≡N}}$ . При термолизе в вакууме интенсивность этой новой полосы значительно выше. Понижение полосы  $\nu_{\text{C≡N}}$  на  $30 \text{ cm}^{-1}$  указывает на возникновение в полимере CN-групп, сопряженных с олефиновым фрагментом IV. В соответствии с работой [5] можно было бы предположить, что появление таких фрагментов предшествует циклизации, однако полоса  $2210 \text{ cm}^{-1}$  возникает в спектре значительно позднее полос, относящихся к гетероциклам.

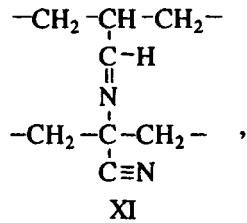
Можно предположить, что при  $220^\circ\text{C}$  превалирует взаимодействие нитрильных групп и циклизация, однако по мере накопления конденсированных циклизованных фрагментов повышение жесткости полимерной цепи приводит к возникновению стерических затруднений для циклизации, и второстепенный вначале процесс образования олефиновых структур становится более вероятным. Это можно представить следующей схемой:



По ИК-спектрам нельзя также полностью исключить образование азометиновых связок [7]

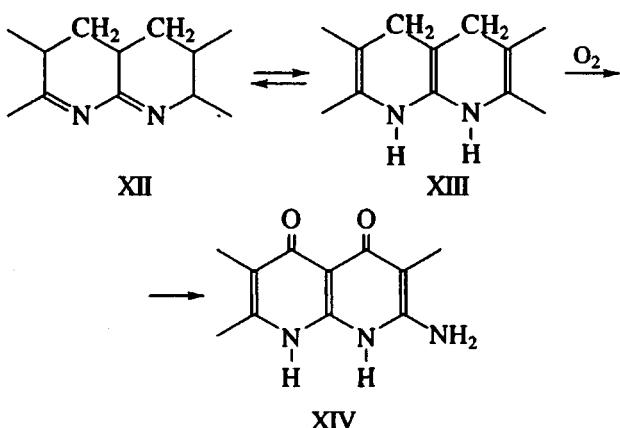


или

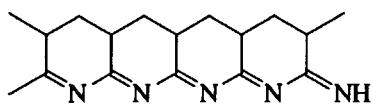


хотя расходование CH<sub>2</sub>-групп в процессе термолиза и появление сопряжения свидетельствуют о незначительном вкладе подобных структур. Можно предположить также, что термическое разрушение азометиновых структур с одновременным дегидрированием способствует формированию олефиновых фрагментов на завершающем этапе термостабилизации, однако привести какие-либо доказательства в пользу этого предположения не представляется возможным.

Присутствие в спектрах полос валентных колебаний NH-групп в области  $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$  может быть связано с окислением полимера, как это показано ниже, а также с другими вторичными реакциями [8]



Наиболее интенсивные полосы в области  $3200 - 3400 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются в спектре ПАН, термолизованного в вакууме, что можно объяснить образованием конденсированных циклов с концевыми NH-группами [9]



XV

Таким образом, в результате термообработки ПАН при  $220^\circ$  на воздухе образуется, по-видимому, химически неоднородная структура, содержащая короткие последовательности сопряженных  $\text{C}=\text{N}$ -фрагментов с незатронутой углеводородной цепью, ароматические азотсодержащие гетероциклы, олефиновые фрагменты, а также продукты окисления и вторичных реакций. В случае пиролиза ПАН в вакууме система практически однородна и содержит в основном конденсированные гетероциклы II.

Ранее было описано получение металлокарбонильных ПАН, содержащих пента- и тетракарбонильные нитрильные комплексы, образующиеся вследствие комплексообразования нитрильных групп ПАН с гексакарбонилами металлов VIB группы (в случае хрома образуются только пентакарбонильные мононитрильные комплексы) [3, 4]. По данным ИК-спектроскопии установлено, что вольфрам- и молибденкарбонильные комплексы теряют окись углерода при  $150 - 160^\circ\text{C}$ , а хромкарбонильные комплексы – при  $110^\circ\text{C}$ , следовательно, в результате термостабилизации при  $220^\circ\text{C}$  в начальный момент времени происходит разрушение карбонильных комплексов и удаление окиси углерода, при этом, по данным РФЭС и ЭПР, на воздухе в полимере образуются соответственно окислы хрома, молибдена или вольфрама.

При термолизе металлокарбонильных ПАН на воздухе (по сравнению с исходным ПАН) качественно спектральная картина не меняется, однако природа вводимого в полимер карбонила металла влияет на характер олигомеризации нитрильных групп ПАН<sup>1</sup>. Так, термолиз молибден- и вольфрамкарбонильных ПАН протекает аналогично термолизу исходного ПАН, за исключением того, что для случая вольфрамкарбонильных ПАН в конце термолиза интенсивность полос  $1380$  и  $1580 \text{ см}^{-1}$  выше, а интенсивность полосы нитрильных групп  $2210$  и  $2240 \text{ см}^{-1}$  близки. Это может свидетельствовать о более глубоком протекании процесса, причем уже в начале пиролиза (через 2.5 ч) в спектре молибденсодержащего ПАН появляется заметная полоса  $807 \text{ см}^{-1}$ , указывающая на образование ароматических гетероциклов, тогда как полоса  $2210 \text{ см}^{-1}$  отсутствует практически до 11 ч прогревания. Аналогичная картина наблюдается для вольфрамсодержащих ПАН.

При термолизе хромкарбонильных ПАН в ИК-спектрах наблюдается значительно меньшее ослабление интенсивности полос  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  и  $\nu_{\text{CN}}$  по сравнению со спектрами термолизованных исходного, молибден- и вольфрамкарбонильных ПАН, что может объясняться двумя причинами. Первая – это уменьшение скорости циклизации в присутствии окислов хрома. Однако установлено, что если в течение  $11 - 13$  ч в спектре хромсодержащего ПАН наблюдаются изменения, аналогичные другим металлокарбонильным и исходному ПАН, то затем термическое воздействие не приводит к изменению спектров. Резонно предположить, что сохранение большого числа свободных нитрильных групп, не способных принять участие в циклизации, обусловлено формированием гетероциклических структур с двумя-тремя конденсированными кольцами, между которыми остается по одной нитрильной группе (структура IX). Такая нитрильная группа не может привести к образованию гетероциклов, но может участвовать в других реакциях.

Об уменьшении числа конденсированных колец свидетельствует и большая по сравнению с другими ПАН интенсивность полосы  $2210 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащая сопряженной нитрильной группе, а также большее количество NH-групп. Однако, несмотря на образование конденсированных циклических структур с меньшим числом колец, доля их в полимерном материале не уменьшается. Последнее подтверждается тем, что интенсивность полос  $1580$ ,  $1380$  и  $807 \text{ см}^{-1}$ , которые относим к ароматическим N-содержащим гетероциклам, увеличивается во времени так же, как для чистого ПАН.

<sup>1</sup> Термолиз металлокарбонильных ПАН в вакууме не исследовали в связи с длительностью процесса (46 ч для исходного ПАН).

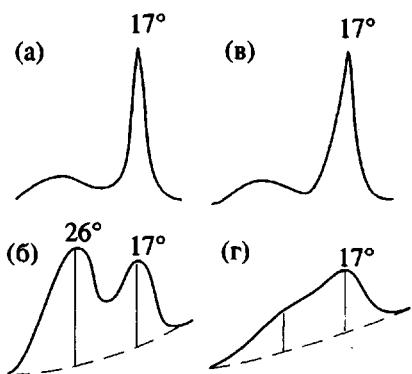


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ПАН (а, б) и ПАН-Cr (в, г) до (а, в) и после (б, г) термостабилизации при 220° в течение 13 ч.

Некоторые авторы считают [10], что возникающая в результате термостабилизации система сопряжения может быть оценена из дифрактограмм полимеров. Представлялось целесообразным осуществить соответствующие исследования. Установлено, что степень кристалличности образцов ПАН составляет 15 - 20%. Введение карбонилов металлов (вплоть до содержания вольфрама 11 мас. %) не приводит к изменению вида дифрактограмм и дифрактограмм образцов ПАН, и, следовательно, не влияет на кристаллическую структуру ПАН. На дифрактограммах всех исходных образцов ПАН имеется рефлекс при  $2\theta = 17^\circ\text{C}$  (рис. 1).

Однако после термостабилизации характер дифрактограмм резко меняется: происходит уширение рефлексов и падение степени кристалличности. После термолиза при 220°C в течение 13 ч на дифрактограмме наблюдается уменьшение интенсивности рефлекса при  $2\theta = 17^\circ\text{C}$  и появление нового рефлекса при  $26^\circ\text{C}$ , приписанного плоскостной структуре ароматического лестничного полимера [11]. В этой работе было введено понятие индекса ароматичности, который представляет собой отношение интенсивности рефлекса при  $26^\circ$  к сумме двух рефлексов при  $17$  и  $26^\circ\text{C}$ .

Введение вольфрамкарбонильных комплексов практически не оказывается на структуре подвергнутых термолизу продуктов, несмотря на значительное количество вольфрама в образце. При этом индекс ароматичности даже несколько возрастает. Термолиз хром- и молибденкарбонильных ПАН с близкой (в случае хрома) или меньшей (для молибдена) степенью комплексообразования приводит к уменьшению индекса ароматичности.

Образец	ПАН	ПАН-Cr	ПАН-Мо	ПАН-W
с, мас.%	-	3.5	2.8	12.4
Индекс ароматичности, %	49	35	37	57

На наш взгляд, появление нового рефлекса действительно свидетельствует о возникновении новой плоскостной структуры, так как на дифрактограмме карбонизованного ПАН присутствует только рефлекс при  $26^\circ\text{C}$ . Однако совершенно не очевидно, имеется ли прямая связь между интенсивностью этого рефлекса и ароматичностью полимера после термолиза, поскольку возникновение плоскостной лестничной структуры может не сопровождаться ароматизацией циклов и удлинением цепи сопряжения. Так, для молибден- и вольфрамкарбонильных ПАН по данным ИК-спектроскопии степени ароматичности близки, однако индекс ароматичности молибденкарбонильных ПАН не превышает 35%. Вероятно, при термолизе хром- и молибденкарбонильных ПАН образуются конденсированные циклические структуры с меньшим числом колец, что нарушает плоскостную структуру, однако цепь сопряжения при этом не нарушается, как это отмечено в работе [8]. Вероятно, индекс ароматичности более точно отражает формирование плоскостных структур, которое в свою очередь связано с размерами образующихся конденсированных гетероциклов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Houtz R.C. // Text. Res. J. 1950. V. 20. P. 786.
- Каганович М.М., Руденко А.П. // Хим. волокна. 1982. № 3. С. 19.
- Логинова Т.П., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Езерницкая М.Г., Локшин Б.В., Лепендина О.Л., Бахмутов В.И., Виноградова С.В. // Металлоорган. химия. 1990. Т. 3. № 1. С. 160.
- Логинова Т.П., Бронштейн Л.М., Валецкий П.М., Езерницкая М.Г., Дюмаева И.В., Локшин Б.В., Лепендина О.Л., Виноградова С.В. // Металлоорган. химия. 1990. Т. 3. № 2. С. 448.
- Conley R.T., Bieron J.F. // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. P. 1757.
- Coleman M.M., Petkavich R.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1978. V. 16. № 5. P. 821.
- Shurz J. // J. Polym. Sci. 1958. V. 28. P. 438.
- Olive G.H., Olive S. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 51. P. 1.
- Chung T.-G., Schleizinger Y., Estemad S., Heeger A.Y. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. N. 6. P. 1239.
- Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961.
- Uchida T., Shionoya I., Ito Y., Nukado K. // 10th Biennial Carbon Cong., Bethlehem, 1971. P. 31.

# Thermal Transformations of Metal Carbonyl Polyacrylonitriles: IR and WAXS Study

**T. P. Loginova, L. M. Bronshtein, E. Sh. Mirzoeva, M. G. Ezernitskaya,  
B. V. Lokshin, Ya. V. Genin, and P. M. Valetskii**

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Ul. Vavilova, 28,  
Moscow, 117813 Russia*

Received April 13, 1992

**Abstract** – Thermal transformations in metal-containing PANs based on VIB group metal hexacarbonyls were studied by IR spectroscopy and the data were compared with those for the initial (metal-free) polymer. The behavior of nitrile groups of PAN was found to depend on thermolysis conditions and the type of metal-polymer complex. Thermolysis-induced changes in the structure of the metal-containing and the initial PAN samples were studied by WAXS techniques.