

УДК 541.(64+14)

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕКОГЕРЕНТНОГО ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 1994 г. Л. М. Земцов, Г. П. Карпачева

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 09.08.93 г.

Исследованы химические превращения в тонких пленках полиакрилонитрила под действием некогерентного ИК-излучения. Показано увеличение реакционной способности макромолекул на ранних стадиях превращения по сравнению с термическим отжигом. Это обусловлено специфическим действием ИК-излучения на колебательную энергию некоторых групп макромолекул. В присутствии хлоридов Fe и Co существенно изменяется механизм химических превращений: полностью исключается стадия циклизации нитрильных групп. Образующиеся в результате дегидрирования основной полимерной цепи последовательности сопряженных связей имеют большую длину по сравнению с областями сопряжения, полученными в отсутствие солей переходных металлов. Развивающиеся при облучении интенсивным ИК-светом процессы карбонизации приводят к образованию графитоподобных слоевых структур, степень упорядоченности которых определяется интенсивностью ИК-излучения.

Возросший в последние годы интерес к проводящим полимерам как перспективным материалам для молекулярной электроники стимулирует поиск методов получения тонких полимерных проводящих пленок и исследование их электрофизических и физико-механических свойств.

Наиболее изученными являются полиацетилен, полианилин, полифениленвинилены, полипиррол и другие полимеры [1 - 3]. Получить перечисленные полимеры в высокопроводящем состоянии можно, например, с помощью допирования или ионного легирования. При этом серьезной проблемой является сохранение стабильности свойств проводящих пленок. С этой точки зрения перспективными являются методы лазерного и термического пиролиза органических полимеров [4 - 8].

В настоящей работе рассмотрены процессы формирования полисопряженных структур в тонких слоях ПАН под действием некогерентного ИК-излучения. Селективное воздействие излучения на колебательную энергию отдельных групп макромолекулы обуславливает особенности химических превращений ПАН по сравнению с термическим процессом [7, 8]. Исследованы тонкие пленки чистого ПАН и полимера, содержащего хлориды Fe и Co.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПАН синтезировали по окислительно-восстановительной методике [9], $M = (1.0 - 1.2) \times 10^5$. Хлориды Fe и Co вводили при совместном растворении полимера и соли в ДМФА. Использовали

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и CoCl_2 квалификации х. ч. Пленки на кварцевых подложках получали с помощью центрифуги из раствора в ДМФА. Толщина пленки зависит от концентрации раствора и скорости вращения центрифуги и составляет от 0.05 до 0.5 мкм. Обработку пленок ИК-излучением проводили в камере ИК-отжига. В качестве источника излучения использовали галогенные лампы КГ-220, максимум излучения которых приходится на область 0.8 - 1.2 мкм. Лампы мощностью 1000 Вт каждая установлены по 11 штук параллельно друг другу в дне и крышке камеры. Образец в графитовой кассете закрепляется на специальных кварцевых держателях между лампами. Для обеспечения равномерного нагрева образца внутренняя поверхность камеры выполнена из полированного алюминия. Интенсивность ИК-излучения контролировали по температуре разогрева пленки, измеряемой с помощью термопары хромель-копель, помещаемой непосредственно под образцом. Блок управления обеспечивал подъем и снижение интенсивности ИК-излучения по заданной программе. Скорость подъема температуры 200 град/с, скорость охлаждения до комнатной температуры 10 град/с [10].

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре "Specord UV-VIS", ИК-спектры записывали на спектрофотометре М-80. Толщину пленок измеряли с помощью интерференционного микроскопа МИИ-5.

Таблица 1. ИК-спектры пленок ПАН до и после обработки на воздухе малоинтенсивным ИК-излучением

до обработки	$T = 150^\circ\text{C}$, время 1 ч	Полосы поглощения, cm^{-1}		Отнесение полос поглощения	
		10 мин			
		1 ч	1 ч		
-	-	3145	3145	$\nu (>\text{N}-\text{H} \dots \text{N}\equiv\text{C}-)$	
2940	2940	2940	-	$\nu (\text{CH}_2)$ асимметричные	
2900	2900	2900	-	$\nu (\text{CH})$	
2870	2870	2870	-	$\nu (\text{CH}_2)$ симметричные	
2245	2245	2243	-	$\nu (\text{C}\equiv\text{N})$	
-	-	2215	2215	$\nu (>\text{N}-\text{H} \dots \text{N}\equiv\text{C}-)$	
1672	-	-	-	$\nu (\text{C}=\text{O})$	
-	-	1600	1600	$\nu (\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$ сопряженные	
1450	1450	-	-	$\delta (\text{CH}_2)$	
-	-	-	1380	$\delta (\text{CH})-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{H}$	
-	-	-	808	$\omega (\text{CH})-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{H}$	

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены полосы поглощения в ИК-спектрах и соответствующие им отнесения для пленок ПАН до обработки и в процессе обработки ИК-излучением. Как видно, обработка на воздухе малоинтенсивным ИК-излучением в течение 1 ч не приводит к каким-либо заметным химическим превращениям. Наблюдается лишь удаление растворителя из пленки, о чем свидетельствует исчезновение полосы в области 1672 cm^{-1} , ответственной за валентные колебания карбонильной группы ДМФА. При увеличении интенсивности излучения до величины, соответствующей нагреву пленки до 200°C , происходящая в первые 10 мин облучения трансформация ИК-спектров свидетельствует о тождественности наблюдаемых химических превращений процессам, протекающим при термическом отжиге пленок ПАН [8]. Облучение ПАН ИК-светом увеличивает, по-видимому, подвижность водородного атома у третичного углерода, что облегчает миграцию его к нитрильной группе с образованием метилениминной группировки, которая образует водородную связь с нитрильной группой. Подтверждением этого является появление полосы поглощения в области 3145 cm^{-1} и плеча в области 2215 cm^{-1} , которые приписываются валентным колебаниям группиров-

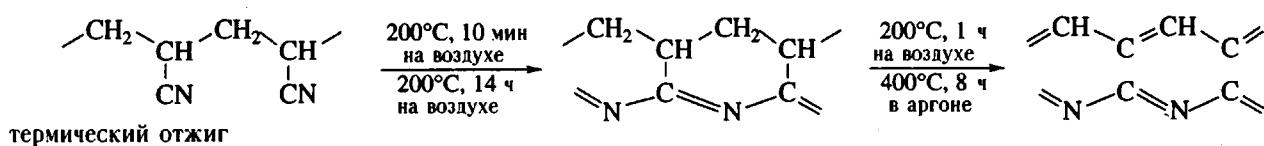
ки $>\text{C}=\text{NH} \dots \text{N}\equiv\text{C}$ [11]. Образование водородной связи способствует замыканию цикла, сопровождающемуся миграцией атома водорода вдоль образующейся системы сопряженных связей $\text{C}=\text{N}$. На это указывают появление и рост поглощения в области 1600 cm^{-1} и снижение интенсивности поглощения нитрильных групп.

Через 60 мин облучения поглощение нитрильных групп не идентифицируется, полностью исчезают полосы при 2940 и 1450 cm^{-1} , характеризующие валентные и деформационные колебания метиленовой группы, и появляется довольно интенсивное поглощение при 1380 и 808 cm^{-1} , характерное для деформационных колебаний

CH -фрагмента группировки $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{H}$. Наблюданное при этом уменьшение содержания водорода (данные элементного анализа) показано на рис. 1.

Таким образом, анализ ИК-спектров пленок ПАН показывает, что в течение первых 10 мин облучения на воздухе протекает реакция циклизации нитрильных групп с образованием системы сопряженных связей $\text{C}=\text{N}$. По мере увеличения длительности облучения протекает реакция дегидрирования основной цепи с образованием сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$.

ИК-отжиг



Образование системы сопряженных связей подтверждено также при исследовании электронных спектров поглощения. На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения пленки ПАН до и после облучения малоинтенсивным ИК-светом на воздухе. Появляющаяся в процессе облучения полоса в области $\lambda_{\max} = 240$ нм обусловлена поглощением различных изолированных двойных связей. Поглощение в области $\lambda_{\max} = 390$ нм характеризует образующиеся последовательности сопряженных связей C=N. По мере образования сопряженных связей C=C длинноволновая полоса сдвигается в область $\lambda_{\max} = 400$ нм.

Как уже упоминалось, по характеру химических превращений начальные стадии ИК-отжига пленок ПАН не отличаются от термического процесса. Однако следует обратить внимание на два обстоятельства. Циклизация нитрильных групп с образованием сопряженных связей C=N при термической обработке ПАН обычно протекает за 14 - 16 ч при температуре 200 - 220°C [8]. Воздействие даже малоинтенсивного ИК-излучения, обеспечивающего нагрев пленки до 200°C, сокращает это время до 10 мин. Образование системы сопряженных связей C=C при термическом отжиге протекает в инертной атмосфере при 400 - 450°C в течение 8 ч. В наших условиях ИК-отжига эта стадия осуществляется на воздухе при той же температуре 200°C и заканчивается в течение 1 ч. В работе [12] реакция циклизации нитрильных групп протекает в течение 2 ч, температуру при этом не определяли.

Увеличение реакционной способности колебательно-возбужденных молекул можно, по-видимому, объяснить уменьшением энергии активации при повышении исходного уровня молекул на величину энергии колебательного перехода. Это демонстрирует рис. 3, на котором представлена зависимость энергии системы от конфигурационной координаты r в активационном механизме реакции разрыва связи C-H и переноса протона при образовании межмолекулярной связи в ПАН.

Введение в пленки ПАН соединений переходных металлов приводит не только к еще большему сокращению времени обработки, но и к снижению температуры до 140°C. Это может быть связано как с катализитическим действием металлов, так и с возможностью комплексообразования металла с нитрильными группами полимера, что существенным образом меняет характер химических превращений ПАН под действием ИК-излучения.

При исследовании химических превращений пленок ПАН под действием ИК-излучения в присутствии хлоридов Fe и Co установлено, что эти соединения образуют с нитрильными группами полимера донорно-акцепторные комплексы двух типов за счет взаимодействия d -орбиталей переходного металла: либо с неподеленной электронной парой атома азота, либо с π -электронами

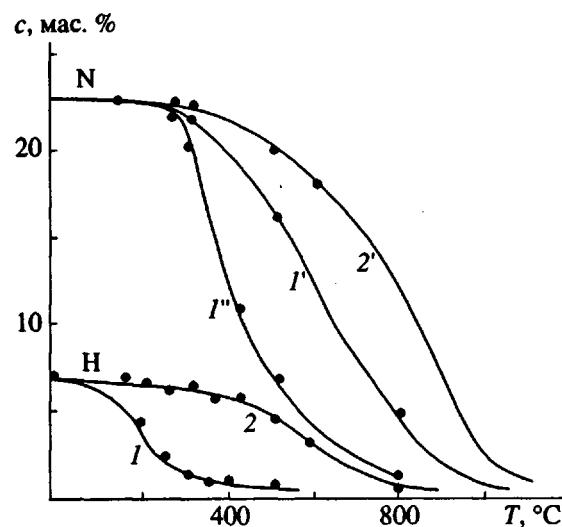


Рис. 1. Изменение содержания водорода (1, 2) и азота (1', 1'', 2') в процессе ИК-отжига (1, 1', 1'') и термической обработки (2, 2'). 1, 1', 2, 2' - ПАН. 1'' - ПАН + FeCl₃.

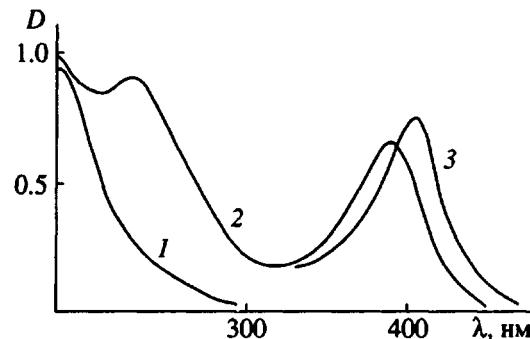


Рис. 2. Электронные спектры поглощения пленки ПАН ($d = 0.1$ мкм) до (1) и после ИК-отжига (2, 3). 2 - 200°C, 10 мин, 3 - 200°C, 1 ч.

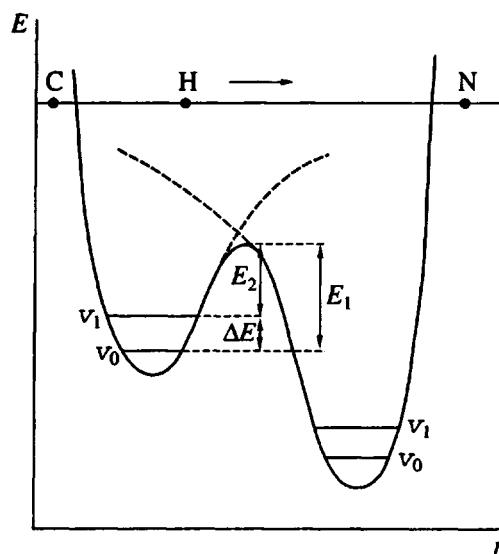


Рис. 3. Зависимость энергии системы E от конфигурационной координаты r .

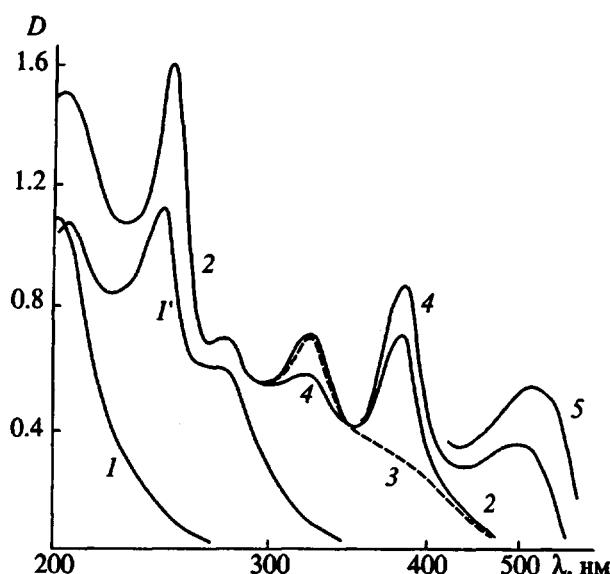


Рис. 4. Электронные спектры поглощения: 1 – ПАН; 1' – раствор $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ДМФА ($c = 2.5 \times 10^{-4}$ моль/л); 2 – пленка ПАН + FeCl_3 (10 мас. %), $d = 0.1$ мкм; 3 – пленка ПАН + FeCl_3 (10 мас. %), $d = 0.1$ мкм, с добавлением HCl ; 4 – пленка ПАН + FeCl_3 (10 мас. %), $d = 0.1$ мкм, после ИК-отжига (140°C , 5 мин); 5 – пленка ПАН + FeCl_3 (10 мас. %), $d = 0.1$ мкм, после ИК-отжига (140°C , 15 мин).

тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$. В электронных спектрах поглощения, представленных на рис. 4, видно появление двух новых полос поглощения в области $\lambda_{\max} = 314$ и 365 нм, отсутствующих в спектрах исходных компонентов. Отнесение этих полос к пе-

Таблица 2. ИК-спектры пленок ПАН, содержащего 10 мас. % FeCl_3 , до и после обработки на воздухе малоинтенсивным ИК-излучением

Полосы поглощения, cm^{-1}		Отнесение полос поглощения
до обработки	ИК-отжиг (140°C , 15 мин)	
2940	–	$\nu(\text{CH}_2)$ асимметричные
2900	–	$\nu(\text{CH})$
2870	–	$\nu(\text{CH}_2)$ симметричные
2191	2191	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ $\text{C}\equiv\text{N}$ ↑ Me
2334	2334	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ $\text{C}\equiv\text{N} : \text{Me}$
–	1600	$\nu(\text{C}=\text{C})$ сопряженные
1452	–	$\delta(\text{CH}_2)$
–	1380	$\delta(\text{CH})-\text{C}=\text{C}-\text{H}$
–	806	$\omega(\text{CH})-\text{C}=\text{C}-\text{H}$
785	785	$\nu(\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})$

реходам π - или n -типа сделано на основании поведения спектров поглощения при протонировании. Добавление к раствору кислоты (HCl) приводит к исчезновению полосы поглощения в области $\lambda_{\max} = 365$ нм. Это является критерием отнесения данной полосы к переходу с участием несвязывающих электронов [13]. Таким образом, полосы поглощения при $\lambda_{\max} = 314$ и 365 нм обусловлены электронными переходами $\pi-d$ - и $n-d$ -типа соответственно. Для пленок, содержащих CoCl_2 , эти полосы наблюдаются при $\lambda_{\max} = 312$ и 360 нм.

Образование комплексов с нитрильными группами полимера подтверждено также данными ИК-спектроскопии. В табл. 2 представлено отнесение полос в ИК-спектрах пленок ПАН, содержащих FeCl_3 , до облучения и в процессе облучения ИК-светом. Отличительной особенностью ИК-спектров в данном случае является отсутствие полосы поглощения валентных колебаний свободной нитрильной группы в области 2245 cm^{-1} . При этом появляются две новые полосы поглощения в областях 2334 и 2191 cm^{-1} , связанные с различной координацией нитрильной группы. Координация по неподеленной электронной паре атома азота обуславливает гипсохромный сдвиг частоты, а координация по π -электронам тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$ дает батохромный сдвиг частоты [14]. Отсутствие в ИК-спектрах полосы поглощения, обусловленной валентными колебаниями свободной нитрильной группы, свидетельствует о том, что все нитрильные группы находятся в комплексно-связанном состоянии. Состав комплексов определен методом молярных отношений [15]; $\text{FeCl}_3(\text{CoCl}_2) : (\text{CN}) = 1 : 6$.

В рассматриваемом случае реакция комплексообразования является конкурирующей по отношению к реакции циклизации нитрильных групп. Исходя из полученных данных можно предположить, что комплексно-связанные нитрильные группы не должны участвовать в реакции циклизации и в этом случае не должна образовываться система сопряженных связей $\text{C}\equiv\text{N}$. Действительно, при облучении пленок ИК-светом, обеспечивающим нагрев до 140°C , имеет место образование только системы сопряженных связей $\text{C}=\text{C}$. Нитрильные группы при этом не участвуют в каких-либо химических превращениях. Отсутствие в ИК-спектрах полос поглощения, характеризующих валентные колебания группировки $>\text{C}=\text{NH} \dots \text{N}\equiv\text{C}$ в областях 3145 и 2215 cm^{-1} подтверждает невозможность образования системы сопряженных связей $\text{C}=\text{N}$ при облучении пленок ПАН в присутствии хлоридов переходных металлов малоинтенсивным ИК-светом. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения при 806 и 1380 cm^{-1} , характеризующие валентные и деформационные колебания фрагмента $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$, а также полоса в области 1600 cm^{-1} , характеризующая систему сопряженных связей. По данным

элементного анализа, практически не меняется содержание азота (рис. 1).

Подтверждением образования системы сопряженных связей C=C служит появление при облучении ИК-светом в электронном спектре пленки полосы поглощения в области $\lambda_{\max} = 520$ нм, интенсивность которой, как видно на рис. 4, увеличивается со временем облучения. Сдвиг спектра поглощения на 120 нм по сравнению со спектром последовательностей сопряженных связей, образующихся в чистом ПАН по завершении реакций циклизации и дегидрирования, свидетельствует о том, что формирующаяся в присутствии хлоридов Fe и Co система сопряжения имеет более протяженные размеры. Это, по-видимому, связано с тем, что комплексообразование, ослабляя внутри- и межмолекулярное диполь-дипольное взаимодействие нитрильных групп полимера, сводит на нет косвенное влияние поля диполя на основную полимерную цепь и обеспечивает тем самым большую упорядоченность полимерной цепи при нагревании.

Облучение предварительно структурированных пленок ПАН интенсивным потоком ИК-излучения в инертной атмосфере приводит к развитию процессов карбонизации с образованием упорядоченных углеродных структур. При этом происходит разрушение комплексов и отрыв нитрильных групп, что проявляется в быстром уменьшении, по данным элементного анализа, содержания азота (рис. 1). В пленках, облученных в течение 6 с интенсивным ИК-светом, нагревающим пленку до 800°C, содержание азота менее 1 мас. %. Для сравнения на рис. 1 приведена зависимость содержания азота в пленке чистого ПАН от температуры обработки. При 800°C содержание азота составляет 13.9 мас. %.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) пленок ПАН, карбонизованных под действием ИК-излучения, представлены на рис. 5. В спектре КР присутствуют две линии при 1584 и 1355 cm^{-1} , свидетельствующие о наличии в карбонизованной фазе областей разной степени упорядоченности, что согласуется с результатами работ [6, 8]. Упорядоченные области, по-видимому, представляют собой графитоподобные слоевые структуры. Для чистого графита в спектре КР разрешена линия в области 1580 cm^{-1} , а линия в области 1355 cm^{-1} индуцирована разупорядочением [16]. Существует корреляция между частотой линии углеродсодержащего материала и степенью совершенства его графитовой структуры. Так, для бурого угля $\nu = 1620 \text{ cm}^{-1}$, для аморфного углерода $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$, а для монокристалла графита $\nu = 1582 \text{ cm}^{-1}$ [17]. Карбонизованные в условиях облучения ИК-светом пленки ПАН характеризуются высокой степенью совершенства графитовой структуры, на что указывает положение линии в области 1584 cm^{-1} в спектре КР. Об этом же

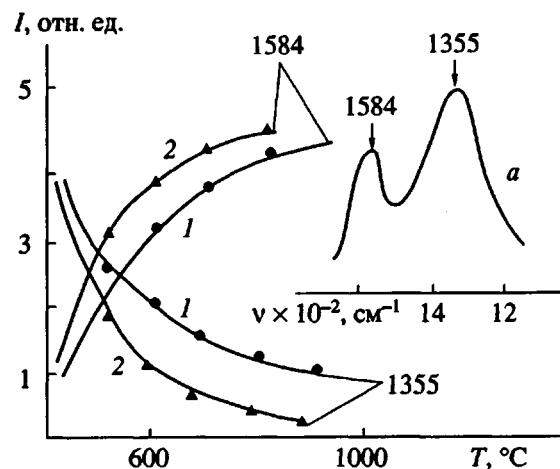


Рис. 5. Зависимость интенсивности линий 1355 и 1584 cm^{-1} в спектре КР от интенсивности ИК-излучения: 1 – ПАН, 2 – ПАН + FeCl_3 . а – вид спектра КР пленки ПАН, карбонизованной под действием ИК-излучения.

свидетельствуют и данные рентгеноструктурного анализа, $d_{002} = 3.42 \text{ \AA}$.

При увеличении интенсивности ИК-излучения не наблюдается изменения положения линий в спектре КР. Имеет место перераспределение их интенсивностей (рис. 5). Интенсивность линии 1355 cm^{-1} уменьшается. Полное исчезновение линии 1355 cm^{-1} наблюдается при обработке чистого ПАН в течение 1 с ИК-светом, интенсивность которого соответствует нагреву пленки до 2200°C. В присутствии FeCl_3 эта температура снижается до 1700°C.

Снижение температуры обработки ПАН в присутствии CuCl наблюдали в работе [14]. Авторы связывают это с каталитическим действием металла на стадии дегидрирования полимерной цепи. В наших условиях каталитическое действие металла если и есть, то оно не является главным. Основную роль играют существенное изменение механизма химических превращений в присутствии соединений переходных металлов, исключающее стадию циклизации нитрильных групп, и специфическое действие ИК-излучения на колебательную энергию макромолекулы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kanaizidis M.G. // Chem. Eng. News. 1990. № 1. P. 36.
2. Bradley D.D.C. // Polym. Intern. 1991. V. 26. № 1. P. 3.
3. Овчинников А.А., Виноградов Г.А. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 6. С. 670.
4. Ohdairo H., Suzuki H., Saito M. // J. for Hybrid Microelectronics. 1983. V. 6. № 1. P. 276.
5. Murakami M., Yoshimura S. // Synth. Metals. 1987. V. 18. № 2. P. 509.

6. Murakami M., Watanabe K., Yoshimura S. // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48. № 23. P. 1594.
7. Renschler C.L., Sylwester A.P. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 50. № 20. P. 1420.
8. Renschler C.L., Sylwester A.P., Salgado L.V. // *J. Mater. Res.* 1989. V. 4. № 2. P. 452.
9. Роскин Е.С. // Текстильная пром-сть. 1956. № 11. С. 16.
10. Зализная Н.Ф., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Давыдов Б.Э., Козлов Ю.П., Хрекин А.В., Щекин И.А. А.с. 1721634 СССР // Б. И. 1992. № 11.
11. Nakamichi K. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.
12. Силинь Э.А., Моторыкина В.П., Шмит И.К., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э., Кренцель Б.А. // Электрохимия. 1966. Т. 2. № 1. С. 117.
13. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. С. 39.
14. Wu C.R., Liedberg B. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1989. V. 26. № 5. P. 1127.
15. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
16. Дрессельхаус М., Дрессельхаус Дж. Рассеяние света в твердых телах / Под ред. Кардоны М., Гюнтеродта Г. М.: Мир, 1985. Вып. 3. С. 10.
17. Angell C.L., Lewiss J.C. // *Carbon*. 1978. V. 16. № 6. P. 431.

Chemical Transformations of Polyacrylonitrile under the Action of Incoherent Infrared Radiation

L. M. Zemtsov and G. P. Karpacheva

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract – Incoherent IR radiation induces chemical transformations in thin polyacrylonitrile (PAN) films. In particular, the IR annealing increases the reaction ability of macromolecules in the early stages of conversion as compared to the thermally annealed PAN. This is explained by special effects of the IR radiation on the vibrational energy of certain macromolecular groups. The presence of iron and cobalt chlorides markedly affects the mechanism of chemical transformations: the stage of nitrile group cyclization is completely excluded. The sequences of conjugated bonds formed upon the backbone dehydration are longer as compared to the conjugated regions obtained in the absence of the transition metal salts. The process of carbonization developed under intense IR irradiation lead to the formation of layered graphitelike structures. The degree of ordering in these structures depends on the IR radiation intensity.