

УДК 541.64:542.943:547.257.3

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ТЕРМООКИСЛЕНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА КОБАЛЬТА

© 1995 г. В. К. Скачкова, Н. В. Белкина, Л. С. Шибряева, Б. А. Бегун

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 12.05.94 г.

На стадии термоокислительного структурирования ПАН показано, что добавки тетрафенилпорфиринов кобальта (0.5 - 1.5%) в присутствии кислорода воздуха ускоряют процессы конверсии нитрильных групп и формирования полисопряженных структур, содержащих $-C=N-$ группы. При этом тепловой эффект реакций структурирования смещается в сторону низких температур, замедляется процесс поглощения кислорода и снижается количество летучих продуктов деструкции.

Работа направлена на исследование наиболее продолжительной и энергоемкой стадии процесса карбонизации ПАН – термоокислительной обработки, результатом которой является формирование предструктур с развитой системой полисопряженных связей. Основной реакцией в данных условиях является циклизация нитрильных групп с образованием фрагментов нафтаридиновых или полностью ароматических гетероциклических лестничных структур [1, 2]. Кислород ускоряет процесс термоструктурирования и химически взаимодействует с полимером с образованием кислородсодержащих функциональных групп. Цель настоящей работы – исследование термоокислительного структурирования ПАН в присутствии металлопорфиринов, природные аналоги которых выполняют функцию транспорта O_2 в организме растений и животных.

За последние годы отмечается возрастающий интерес к изучению каталитической активности соединений порфиринового ряда в различных процессах окисления [3 - 6]. С другой стороны, металлопорфирины представляют интерес в качестве модификаторов углеродных материалов для придания им определенных электрофизических свойств [7]. Определяющее значение в выборе данных объектов в качестве модификаторов и катализаторов процесса карбонизации ПАН имел уникальный комплекс свойств металлопорфиринов, среди которых высокая термостойкость, отсутствие коррозионной активности и токсичности. Возможность введения в макроцикл порфирина различных функциональных групп позволяет варьировать такие важные технологические параметры, как растворимость и совмес-

тимость с полимерной матрицей. Высокая термостабильность металлокомплексов порфиринового ряда делает возможным их участие в различных процессах, протекающих при термообработке ПАН в широком температурном интервале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил сополимер следующего состава: ПАН 93%, итаконовая кислота 1.3%, метакриловая кислота 5.7%. Характеристическая вязкость составляла 1.6 - 1.7 дL/g при $25^\circ C \pm 0.1^\circ C$. В качестве катализатора использовали кобальтовый комплекс 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (ТФП-Со). Реактив соответствовал квалификации ч., содержание основного вещества по кобальту не менее 98%. УФ-спектр в хлороформе характеризовался λ_{max} , ($\epsilon \times 10^{-3}$) = 415 нм.

Образцы для испытаний представляли собой пленки, отлитые из 2%-ного раствора ПАН в ДМФА. Модифицированные металлокомплексом образцы получали из совместных растворов. Растворитель из пленки удаляли при $100^\circ C$ на воздухе, затем образцы сушили под вакуумом 10^{-1} мм рт.ст. при 80 - 90°C. Контроль за полнотой удаления растворителя осуществляли методом ИК-спектроскопии.

Исследование тепловых эффектов, происходящих при обработке ПАН на воздухе и в гелии, проводили с помощью симметричного цифрового термоанализатора TAG 24 SETARAM (Франция) в комплексе с ЭВМ EPSON PCe при регистрации кривых Heat Flow и TG. Термоаналитические кривые обрабатывали по программе

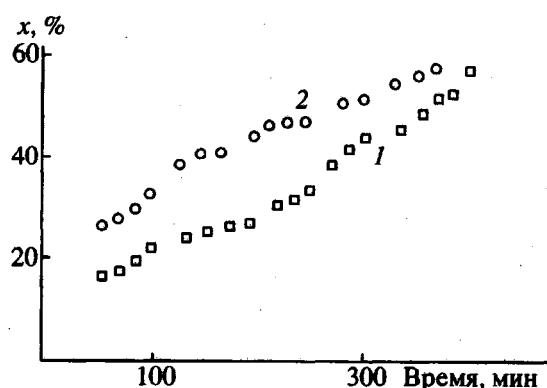


Рис. 1. Степень превращения x нитрильных групп ПАН. Содержание ТФП-Со 0 (1) и 1% (2).

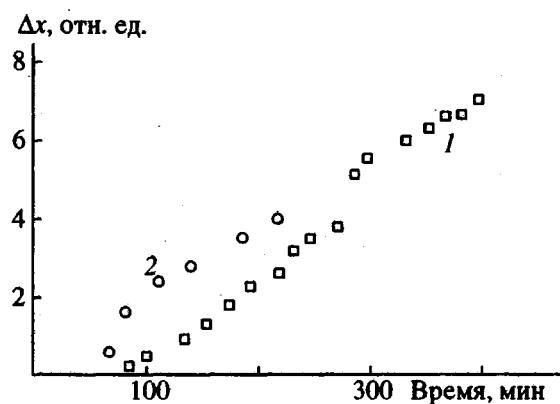


Рис. 2. Накопление C≡N-групп Δx при термообработке образцов ПАН (1) и ПАН + 1% ТФП-Со (2).

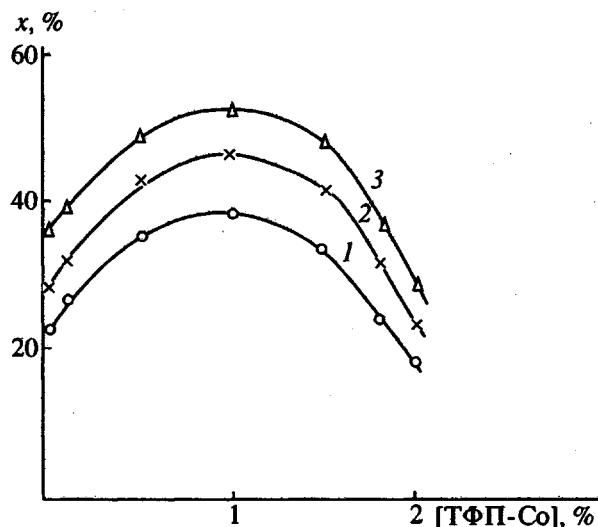


Рис. 3. Степень превращения нитрильных групп ПАН в зависимости от концентрации ТФП-Со при 180 (1), 190 (2) и 210°C (3). Условия эксперимента: ступенчатый подъем температуры, выдержка при соответствующей температуре 45 мин, подъем температуры на 10°C в течение 5 мин.

LOGICIEL TAG 24 version 2.10. Энтальпии ΔH определяли графическим интегрированием пиков на кривых Heat Flow, записанных со скоростями сканирования 2, 10 град/мин. Истинные температуры эффектов находили по пересечению касательной к переднему фронту пика с базовой линией Heat Flow.

Степень превращения нитрильных групп x при термообработке в диапазоне 180 - 220°C определяли методом ИК-спектроскопии по уменьшению оптической плотности полосы при 2240 cm^{-1} , изменение количества сопряженных связей C≡N оценивали с помощью полосы при 1580 cm^{-1} [2, 8]. Измерения проводили на приборе "Specord IR-75" с обогреваемой камерой. Исследуемые образцы термообрабатывали по режиму – подъем температуры от 20 до 180°C в течение 45 мин с последующей выдержкой по 60 мин при 190, 200, 210, 220°C. Образцы готовили в виде пленок толщиной 50 мкм.

Поглощение кислорода исследовали с помощью монометрической установки с поглощением летучих продуктов окисления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термоокислительная обработка ПАН сопровождается экзотермическим эффектом и исчезновением нитрильных групп. Исследование данного процесса методом ИК-спектроскопии показало, что добавка ТФП-Со (0.5 - 1.5%) интенсифицирует процесс конверсии нитрильных групп и формирования полисопряженной структуры. При этом уменьшается интенсивность полосы при 2240 cm^{-1} (валентные колебания C≡N) и возрастает интенсивность полосы при 1580 cm^{-1} , характеризующей сопряженные структуры C≡N- в гетероциклических фрагментах [2, 8]. На рис. 1 приведены данные по конверсии групп C≡N- для чистого ПАН и с добавкой ТФП-Со (1%) при ступенчатом подъеме температуры от 180 до 220°C. Как следует из рисунка, в присутствии ТФП-Со степень превращения нитрильных групп в данном диапазоне температур возрастает в ~1.5 раза по сравнению с контрольным образцом ПАН. Одновременно интенсифицируется процесс формирования полисопряженных структур, содержащих связи C≡N-. Динамика накопления сопряженных двойных связей C≡N- для рассмотренных выше образцов представлена на рис. 2. Таким образом, из данных рис. 1 и 2 следует, что при термоокислении ПАН в присутствии ТФП-Со катализируется процесс превращения нитрильных групп, приводящий к образованию полисопряженных циклических структур.

При этом зависимость степени превращения нитрильных групп ПАН от концентрации ТФП-Со имеет экстремальный характер (рис. 3).

Данные термоанализа

Образец	Среда	Скорость подъема температуры, град/мин	Энталпия ΔH , мВ с/мг	T_{\max} экзопика, °C	Истинная температура экзоэффекта, °C	Потеря массы в диапазоне температур от начала до конца экзопроцесса, %
ПАН	Воздух	2	2495	269	248	6
	»	10	2373	296	269	9
ПАН : ТФП-Со = 99 : 1 (мас. ч)	Воздух	2	2753	266	230	4
	»	10	3152	290	264	7
ПАН	Гелий	10	1739	295	270	0
ПАН : ТФП-Со	»	10	1249	290	265	0

Оптимальной для данного процесса является концентрация ТФП-Со 0.5 - 1.5%.

Полученные результаты согласуются с данными термического анализа в интервале 150 - 350°C (таблица). В таблице приведены значения тепловых эффектов процесса термоструктурирования ПАН, T_{\max} экзопика, истинной температуры экзоэффекта, потери массы в диапазоне экзотермической реакции. Как видно, при проведении испытаний на воздухе введение в ПАН 1% ТФП-Со приводит к смещению в область более низких температур основных характеристик экзоэффекта и возрастанию значений ΔH симбатно степени превращения нитрильных групп (рис. 1). Наиболее показательно смещение значений истинной температуры экзоэффекта при скорости подъема температуры 2 град/мин (от 248 до 230°C).

В пользу того, что приведенные в таблице 1 данные термоанализа характеризуют процесс циклизации нитрильных групп, а не связаны с окислением, свидетельствует хорошее совпадение таких параметров, как T_{\max} экзопика и истинная температура экзоэффекта, полученных в гелии и на воздухе, как для образцов на основе чистого ПАН, так и модифицированных добавкой

ТФП-Со. Это свидетельствует об идентичности процессов, протекающих в инертной среде и на воздухе. Кроме того, количество поглощенного O_2 при термоокислительной обработке ПАН в присутствии ТФП-Со заметно снижается, как видно из рис. 3. Обращает на себя внимание тот факт, что абсолютные значения теплового эффекта в присутствии ТФП-Со в инертной среде несколько ниже, чем в случае контрольного образца ПАН, и обе эти величины в инертной среде существенно ниже полученных на воздухе. Можно предположить, что ТФП-Со катализирует процесс циклизации нитрильных групп лишь в присутствии кислорода, при этом накопление кислородсодержащих групп не интенсифицируется по крайней мере на начальной стадии термоокисления.

В присутствии ТФП-Со наряду с замедлением процесса поглощения кислорода наблюдается уменьшение количества летучих продуктов деструкции, образующихся при термоокислительном структурировании ПАН. Из таблицы видно, что введение в ПАН добавки ТФП-Со приводит к понижению потери массы в температурном интервале экзореакции по сравнению с контрольным образцом. О способности металлокомплексов соединений порфириевого ряда ингибировать процесс термической деструкции полимеров сообщалось в работах [9, 10].

Таким образом, на стадии термоокисления ПАН добавка ТФП-Со ускоряет основной химический процесс – циклизацию нитрильных групп, приводящую к образованию фрагментов лестничной структуры с системой полисопряженных связей. Каталитическое влияние ТФП-Со проявляется только в присутствии кислорода. В температурном диапазоне, соответствующем процессам термоокислительного структурирования ПАН, ТФП-Со оказывает ингибирующее влияние на деструктивный процесс с образованием летучих продуктов.

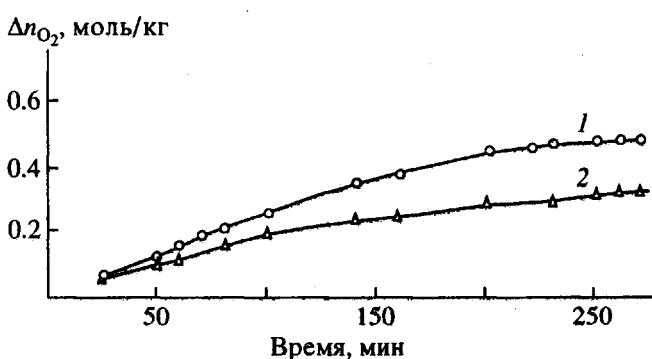


Рис. 4. Кинетические кривые поглощения кислорода при 180°C, $p_{O_2} = 20$ кПа. 1 – ПАН, 2 – ПАН + 1% ТФП-Со.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие материалы. М.: Наука, 1974. С. 142.
2. Логинова Т.П., Бронштейн Л.М., Мирзоева Е.Ш., Езерницкая М.Г., Локшин Б.В., Генин Я.В., Валецкий П.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 28.
3. Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Фахриев А.М., Фомин В.А., Обухович О.А., Альяннов М.И., Смирнов Р.П. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии порфиринов. Самарканд, 1982. С. 43.
4. Kropf H., Gebert W., Franke K. // Tetrahedron Lett. 1968. V. 9. № 51. P. 5527.
5. Kropf H., Ivanov S.K., Spangenberg J. // Coll. Czechosl. Chem. Commun. 1980. V. 45. № 1. P. 115.
6. Dufour-Ricroch M.N., Ganderer A. // Tetrahedron Lett. 1976. V. 17. № 45. P. 4079.
7. Тарасевич М.П., Радюшкина К.А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринаами. М.: Наука, 1982. С. 168.
8. Грасси Н. // Химия и технология полимеров. 1960. № 7/8. С. 158.
9. Скачкова В.К., Вахтберг Г.А., Бехли Л.С., Бельговский И.М., Левит Р.М., Чикишев Ю.Г. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 4. С. 785.
10. Смирнов Л.Р., Балдина С.Е., Смирнов Р.П. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений. Иваново, 1988. С. 298.

**Some Special of the Thermal Oxidation of Polyacrylonitrile
in the Presence of Cobalt Tetraphenylporphyrin**

V. K. Skachkova, N. V. Belkina, L. S. Shibryaeva, and B. A. Begun

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosyginia 4, Moscow, 117977 Russia*

Abstract – Structurization of PAN during thermal oxidation treatment was studied. Additions of cobalt tetraphenylporphyrin (0.5 - 1.5%) accelerate the conversion of nitrile groups and the formation of polyconjugated structures containing $-C=N$ groups. As a result, the peak of the thermal effect of the structurization reaction shifts to lower temperatures, the oxygen absorption rate decreases, and the yield of volatile decomposition products decreases.