

УДК 541.64:536.4

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В УСЛОВИЯХ ВАКУУМА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

© 2001 г. В. В. Козлов\*, Г. П. Карпачева\*, В. С. Петров\*\*, Е. В. Лазовская\*\*

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

\*\*Московский государственный институт электроники и математики  
109028 Москва, Большой Трехсвятительский пер., 3/12

Поступила в редакцию 28.03.2000 г.

Принята в печать 09.06.2000 г.

Методами вакуумного ТГА и масс-спектроскопии изучены особенности образования системы полисопряженных связей в ПАН при термической обработке в вакууме ( $p = 2 \times 10^{-4}$  Па), и установлено, что при пиролизе выделяются H, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=NH, CO<sub>2</sub> и происходят реакции циклизации, дегидрирования, высокотемпературного гидролиза нитрильных групп и окисления.

Образование системы полисопряженных связей в пиролизованном ПАН изменяет его физико-химические свойства, зависящие от условий получения пиролизованного ПАН [1–4].

Среди органических полупроводников, которые широко применяют в микроэлектронике [5, 6] и нанотехнологии [7], пиролизованный ПАН характеризуется высокой стабильностью электротехнических свойств. С развитием полупроводниковой технологии возрастают требования к пиролизованному ПАН, который в последнее время используют для изготовления и обработки полупроводников в процессах осаждения поликристаллического кремния, синтеза полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, молекулярно-лучевой эпитаксии [8].

Цель настоящей работы – изучение методами вакуумного ТГА и масс-спектроскопии особенностей образования системы полисопряженных связей при термической обработке ПАН до 800°C в вакууме.

Следует подчеркнуть, что чувствительность метода столь высока ( $10^{-9}$  Па), что позволяет идентифицировать продукты пиролиза, образующиеся с участием остаточных количеств кислорода в системе ( $10^{-5}$  Па).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый ПАН с  $M = (1-1.2) \times 10^5$  синтезировали по окислительно-восстановительной методике [9].

Вакуумный ТГА проводили в температурном диапазоне 20–800°C. Скорость нагревания 10 град/мин, масса образца  $1.16 \times 10^{-3}$  г, чувствительность микровесов  $2.1 \times 10^{-7}$  г/дел. и давление остаточных газов  $2 \times 10^{-4}$  Па. Величина массы образца позволяет пренебречь влиянием масштабного фактора.

Образец устанавливали в химически инертную камеру Кнудсена на подвес вакуумных микровесов и подвергали термической обработке с помощью нагревателя, подключенного к терморегулятору, с помощью которого задавали скорость нагревания образца по линейному закону и регистрировали время и температуру, измеряемую термопарой. Давление остаточных газов измеряли манометрическим преобразователем.

Масс-спектры продуктов пиролиза записывали на квадрупольном масс-спектрометре с чувствительностью  $10^{-9}$  Па, который тарировали микровесами. Высокая чувствительность масс-спект-

рометра позволяет определить малое количество газообразных продуктов реакций. Для исключения влияния фоновых потоков термодесорбции их учитывали в течение измерений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным масс-спектроскопии в продуктах пиролиза ПАН обнаружены вещества со следующими массами: 1; 2; 17; 18; 28; 42; 43; 44. Эти массы соответствуют газообразным продуктам пиролиза ПАН: H(1), H<sub>2</sub>(2), NH<sub>3</sub>(17), H<sub>2</sub>O(18), CO(28), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(42), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=NH(43), CO<sub>2</sub>(44), что согласуется с литературными данными [4, 10].

На рис. 1а представлена зависимость потери массы  $\Delta m$  образца ПАН от температуры. Дифференцирование по времени позволило определить шесть стадий термического процесса и их температурные интервалы, представленные в табл. 1. Здесь же даны энергии активации каждой стадии, рассчитанные следующим образом [11]:

$$\ln k_i = \ln[-\ln(1-\alpha)/T_i] \quad (1)$$

$$\ln k = f(10^3/T), \quad (2)$$

где  $\alpha$  – степень превращения,  $k$  – константа скорости.

$$\alpha = \Delta m_i / \Delta m_{\max} \quad (3)$$

( $\Delta m_i$  и  $\Delta m_{\max}$  – соответственно текущее и максимальное значения изменения массы).

Смесь газов, которые выделяются при термической обработке ПАН, характеризуется ее давлением  $p_\Sigma$  в реакционной камере (рис. 2а).

При низкой температуре ПАН – химически стабильный полимер [1–4]. В диапазоне 45–90°C происходит только десорбция H<sub>2</sub>O (рис. 2б, табл. 1). Известно [12], что полярные нитрильные группы активно адсорбируют молекулы H<sub>2</sub>O.

Следует отметить, что при нагревании ПАН выше 220°C химические процессы лимитирует диффузия, так как энергия активации  $E_a < 20$  кДж/моль [13] (табл. 1). В работах [14, 15] установлено, что распределение кислорода по глубине имеет выраженный приповерхностный характер, так как его концентрация падает с увеличением глубины. При этом пиролизованный ПАН на поверхности характеризуется более высокой плотностью (1.95 г/см<sup>3</sup>), чем в объеме (1.74 г/см<sup>3</sup>). Химически адсорбированный кислород, образуя карбонильные группы, способствует циклизации нитрильных групп и возникновению системы полисопряженных свя-

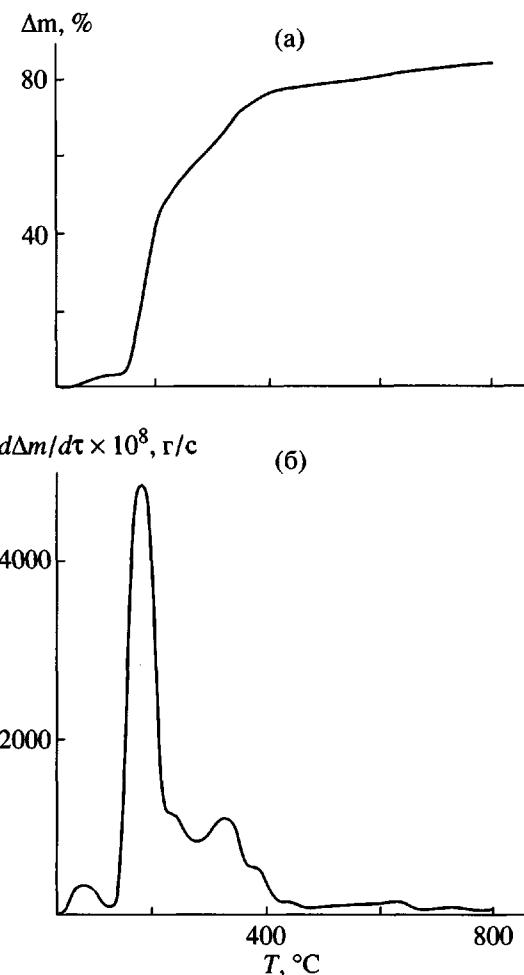
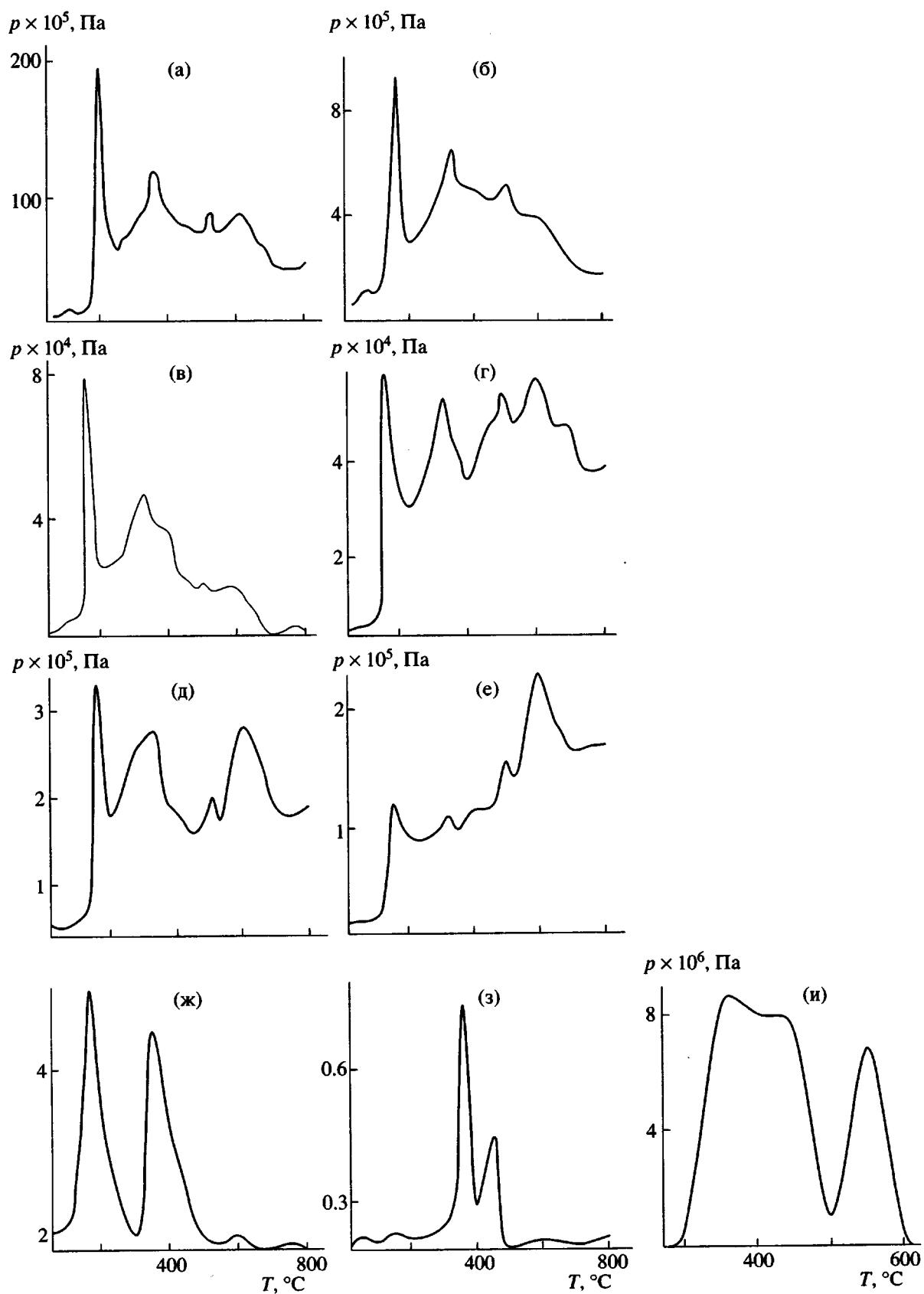


Рис. 1. Зависимости (а) потери массы ПАН и ее дифференциала (б) от температуры.

зей. Кроме того, определено [16–18], что в приповерхностной области атом углерода, имеющий гибридизацию  $sp^2$ , переходит в  $sp^3$ -состояние после его взаимодействия с атомами кислорода и во-

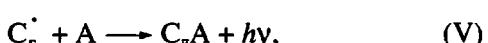
Таблица 1. Температурные интервалы и энергии активации для стадий термических процессов в ПАН

Стадия	Температурный диапазон, °C	$E_a$ , кДж/моль
I	45–90	166.83
II	130–180	91.49
III	220–240	7.93
IV	290–330	12.69
V	370–390	1.12
VI	420–800	~1.04



**Рис. 2.** Зависимость  $p_{\Sigma}$  (а),  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  (б),  $p_{\text{H}}$  (в),  $p_{\text{H}_2}$  (г),  $p_{\text{CO}}$  (д),  $p_{\text{CO}_2}$  (е),  $p_{\text{NH}_3}$  (ж),  $p_{\text{C}_3\text{H}_6}$  (з), и  $p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}}$  (и) от температуры.

дорода, образующегося в процессе дегидрирования (рис. 2в, 2г). Для объяснения этих результатов можно предположить следующую схему взаимодействий атомов О и Н на поверхности пиролизованного ПАН [18]:



где А – атомы Н и О,  $C_r = C(sp^2)$ ,  $C_d = C(sp^3)$ ,  $C^{\cdot}$  – радикал. Переход  $sp^2 \longrightarrow sp^3$  происходит в результате реакции I [16]. Реакция II является цепной реакцией перехода  $sp^2 \longrightarrow sp^3$  на одном и том же атоме. Реакция III представляет реакцию десорбции. Реакция IV является диссоциативной адсорбцией, за которой следуют реакции II и(или) III. Реакция V представляет рекомбинацию на поверхности, и энергия  $h\nu$  может стимулировать реакцию II, но стимулирование прямого перехода  $sp^2 \longrightarrow sp^3$  под действием  $h\nu$  невозможно.

Наблюдаемое понижение температуры начала термических превращений по сравнению со значениями, указанными в литературе [3, 4, 19], можно объяснить несколькими причинами. Установлено, что при пиролизе протекают окислительные реакции ПАН, так как обнаружены в реакционной камере  $H_2O$ , CO и  $CO_2$  (рис. 2б, 2д, 2е). Согласно данным ДСК [4], окислительные реакции предшествуют реакциям циклизации. Кроме того, масса образца ПАН ( $1.16 \times 10^{-3}$  г), требуемая для используемого в работе метода, меньше, чем для стандартного термического анализа ( $10 \times 10^{-3}$  г). Это приводит к увеличению отношения поверхности к объему образца. В ~~данном~~ случае возрастает его химическая ~~реакционная~~ способность благодаря наличию активных поверхностных центров [20].

Расчет энергии активации для отдельных компонентов  $E_a^i$  в газовой смеси, выделяющейся при пиролизе в 135–180°C (табл. 2), позволил определить возможные продукты окисления. Предполагается, что компоненты с равными  $E_a^i$  являются составляющими одного и того же углеводородного соединения [11]. Значит, можно реконструировать следующие продукты окисления: формамид  $\text{HC}(=\text{O})\text{NH}_2$  на основе  $NH_3$ , CO и угольную кислоту  $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$  на основе  $CO_2$ ,  $H_2O$ . Эти результаты

Таблица 2. Энергии активации выделения отдельных компонентов  $E_a^i$  газовой смеси при пиролизе ПАН в температурном интервале 135–180°C

Компонента, №	Выделяемые компоненты	$E_a^i$ , кДж/моль
1	$NH_3$	90.1
2	CO	89.9
3	$H_2O$	82.3
4	$CO_2$	82.3

согласуются с выводами исследования продуктов термоокисления ПАН методами ИК- и УФ-спектроскопии [21].

Пики давлений CO ( $p_{CO}$ ),  $CO_2$  ( $p_{CO_2}$ ) и  $H_2O$  ( $p_{H_2O}$ ) наблюдаются при 160, 230, 280, 330 и 680°C, CO и  $H_2O$  – при 390°C,  $CO_2$  и CO – при 430, 520, 620 и 800°C (табл. 3). При возрастании температуры от 160 до 600°C интенсивность пика  $p_{CO_2}$  увеличивается от  $1.2 \times 10^5$  до  $2.35 \times 10^5$  Па (рис. 2е). В этом температурном диапазоне пики  $p_{CO}$  приблизительно одинаковы (рис. 2д). Однако их интенсивность при 600°C превышает  $p_{CO_2}$  на  $0.65 \times 10^{-5}$  Па. По-видимому, недостаток кислорода способствует преимущественному образованию CO. Для  $H_2O$  наблюдается обратная зависимость давления от температуры (рис. 2б). Максимальная величина  $p_{H_2O}$  уменьшается от  $9.4 \times 10^{-5}$  до  $2.0 \times 10^{-5}$  Па при повышении температуры от 160 до 800°C вследствие параллельно протекающего дегидрирования ПАН. Образующиеся в результате окисления карбонильные группы способствуют разрыву связи C–H [12], что облегчает реакцию дегидрирования.

Углерод обладает более сильными восстановительными свойствами, чем азот, так как потенциалы ионизации для C и N равны соответственно 11.25 и 14.53 эВ [22]. Кроме того, образование  $CO_2$  и CO термодинамически предпочтительнее, чем  $N_2O_3$ , поскольку энталпии образования  $CO_2$ , CO и  $N_2O_3$  равны –367, 110 и 363 кДж/моль соответственно [22]. Именно этим, по-видимому, можно объяснить отсутствие в продуктах окисления оксидов азота. Предпочтительное окисление углерода до  $CO_2$  и CO изменяет стехиометрическое соотношение атомов C и N на поверхности

**Таблица 3.** Пики  $p_{\Sigma}$  и давлений компонентов смеси, выделяющихся при пиролизе ПАН, и соответствующие им температуры

$T, ^{\circ}\text{C}$	$p \times 10^4, \text{ Па}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$p \times 10^5, \text{ Па}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$p \times 10^5, \text{ Па}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$p \times 10^5, \text{ Па}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$p \times 10^4, \text{ Па}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$p \times 10^4, \text{ Па}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$p \times 10^5, \text{ Па}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$p \times 10^6, \text{ Па}$	$T, ^{\circ}\text{C}$	$p \times 10^6, \text{ Па}$
$p_{\Sigma}$	$\text{CO}_2$		CO		$\text{H}_2\text{O}$		$\text{H}_2$		H		$\text{NH}_3$		$\text{C}_3\text{H}_6$		$\text{C}_2\text{H}_4=\text{NH}$		
75	2.25	—	—	—	—	75	1.2	—	—	110	1.4	—	—	—	—	—	—
160	19	160	1.15	160	3.2	160	9.5	160	5.9	160	8	160	5	—	—	—	—
230	6.8	230	0.95	230	2.0	230	3	—	—	230	3	230	2.8	—	—	—	—
280	8	280	0.95	280	2.4	280	4.5	280	4	280	3.5	—	—	—	—	—	—
330	11	330	1.1	330	2.6	330	6.5	330	5.2	330	4.5	360	4.5	340	7	335	8.5
—	—	—	—	390	1.85	390	5	—	—	390	3.7	—	—	—	—	—	—
435	7.55	435	1.1	435	1.7	—	—	460	4.8	445	2.2	440	2.5	450	4	440	8.2
520	8.5	520	1.56	520	2	500	5.15	500	5.3	500	2.1	—	—	—	—	550	7
620	9	620	2.35	620	2.8	580	4	600	5.7	600	2.1	600	2	—	—	—	—
720	7	680	1.8	680	2.2	680	2.6	680	4.7	670	1.6	—	—	—	—	—	—
800	5	800	1.5	800	2.1	—	—	800	3.9	780	1.4	760	1.8	—	—	—	—

ПАН, и по данным метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [23] оно приближается к 1 : 1.

В интервале 130–180°C изменение массы  $\Delta m$  максимально и составляет около 40% (рис. 1а). Как видно из рис. 1б скорость химических превращений также максимальна вследствие автокатализического характера пеструкции ПАН [19]. В этом случае термические превращения лимитирует кинетическая стадия реакции с  $E_a = 91.49 \text{ кДж/моль}$  (табл. 1). Недостаточный отвод тепла, выделяемого при циклизации нитрильных групп, позволяет внутренней температуре полимера достичь некоторого критического значения, требующегося для ряда вторичных реакций [19], и вызывает увеличение  $p_{\Sigma}$  (рис. 2а). В результате двойной пик  $p_{\Sigma}$  с максимумами при 157 и 161°C (рис. 3) может быть представлен как комбинация четырех процессов, где окисление и циклизация являются экзотермическими процессами, а плавление кристаллитов и дегидрирование – эндотермическими [4]. Известно [24], что присутствие воды понижает температуру плавления кристаллитов ПАН до 159°C, так как она действует подобно пластификатору и понижает взаимодействие полярных нитрильных групп. Наложение тепловых

эффектов четырех процессов способствует образованию пика  $p_{\Sigma}$  с двумя максимумами. Этот результат подтвержден методами ДСК и термического анализа [4, 19]. Эффективный тепловой перенос благодаря малому количеству полимера и его низкой степени уплотнения способствует определению одновременно протекающих термических процессов.

Следует отметить, что пики давлений  $\text{H}_2 (p_{\text{H}_2})$  (рис. 2г) и  $\text{NH}_3 (p_{\text{NH}_3})$  (рис. 2ж) совпадают при 160, 360, 440, 600, 760°C (табл. 3). В этом случае  $\text{NH}_3$  образуется при взаимодействии иминных групп с  $\text{H}_2$  [21]. В работе [25] показано, что при высоких температурах в присутствии  $\text{H}_2$  наиболее стабильным азотсодержащим соединением является аммиак.

Пики давлений  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  одновременно появляются при 160 и 230°C (рис. 2б, 2ж, табл. 3). В этих условиях возможно протекание реакции высокотемпературного гидролиза нитрильных групп, которое сопровождается выделением  $\text{NH}_3$  [12] и образованием амидных и карбоксильных групп. Согласно данным спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  [10], при  $T > 425^{\circ}\text{C}$  реакция высокотемпературного гидролиза не происходит из-за полного исчезновения

нитрильных групп. Выделение  $\text{NH}_3$  уменьшается в 2.5 раза при  $T > 500^\circ\text{C}$  (рис. 2ж). Установлено [3], что в этом случае содержание азота в пиролизованном ПАН составляет только 7 мас.%.

Известно [3, 10], что в ПАН происходят параллельно циклизация нитрильных групп, стабилизирующая химическую структуру, и деструкция с выделением газообразных продуктов. При повышении скорости нагревания увеличиваются скорость деструкции и потери массы полимера [8, 19].

Подвижность атомарного водорода при третичном углероде способствует протеканию реакций циклизации и межмолекулярного сшивания на начальной стадии пиролиза. Самый высокий пик давления  $\text{H}$  ( $p_{\text{H}} = 8 \times 10^{-4}$  Па) обнаружен при  $160^\circ\text{C}$  (рис. 2в). При нагревании ПАН происходит дегидрирование основной цепи и образование нафтиридиновых структур при  $160, 280, 340, 460, 500$  и  $600^\circ\text{C}$  (рис. 2г, табл. 3). Пики  $p_{\text{H}_2}$  при  $680$  и  $800^\circ\text{C}$  соответствуют карбонизации, которая ведет к образованию графитоподобных слоевых структур [26].

В этом случае уменьшаются и исчезают кристаллическая и аморфная фазы структуры ПАН и параллельно образуется ряд аморфных углеродных фаз, содержание которых изменяется при повышении температуры [26]. Термические превращения фаз соответствуют пикам  $p_{\text{H}}$  при  $330, 400, 440, 500, 600$  и  $760^\circ\text{C}$  (рис. 2в, табл. 3), так как атомы  $\text{H}$  способствуют структурным изменениям и влияют на тип гибридизации связей атома углерода [16–18]. Динамика этих превращений характеризуется термическими эффектами, приводящими к изменению  $p_{\Sigma}$ , и химическими реакциями с выделением газообразных продуктов (табл. 3).

В результате циклизации ПАН образуется система сопряженных связей, которая катализически воздействует на процесс деструкции [2]. В процессе образования нафтиридиновых структур выделяются  $\text{C}_3\text{H}_6$  (рис. 2з) и  $\text{C}_2\text{H}_4=\text{NH}$  (рис. 2и) и увеличивается степень графитации до 3.38 [26].

Таким образом, в работе методами вакуумного ТГА и масс-спектроскопии изучены особенности образования системы полисопряженных связей ПАН при термической обработке в вакууме ( $p = 2 \times 10^{-4}$  Па) и установлено, что при пиролизе выделяются  $\text{H}, \text{H}_2, \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4=\text{NH}, \text{CO}_2$ ; образование нафтиридиновой структуры сопровождается деструкцией и выделением  $\text{C}_3\text{H}_6$  и  $\text{C}_2\text{H}_4=\text{NH}$  при  $340, 450$  и  $355, 440, 550^\circ\text{C}$  соответственно; при окислении выделяются  $\text{CO}_2, \text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и понижается температура начала термических пре-

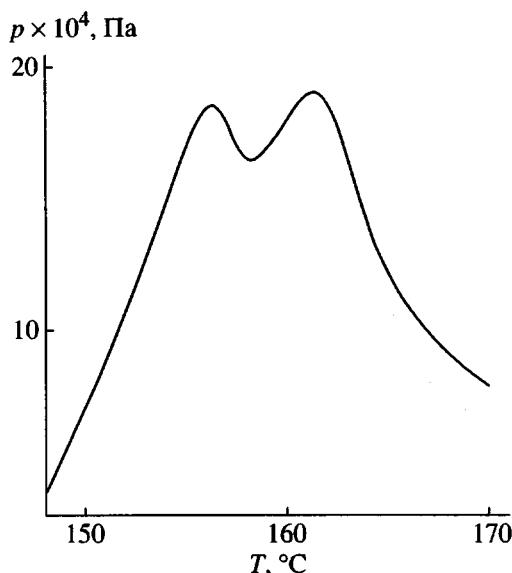


Рис. 3. Двойной пик  $p_{\Sigma}$  в температурном интервале  $150$ – $170^\circ\text{C}$ .

вращений до  $130^\circ\text{C}$ . В интервале  $135$ – $180^\circ\text{C}$  реконструированы продукты окисления – формамид и угольная кислота; реакция дегидрирования имеет место при  $160, 280, 340, 460, 500, 600$  и  $680^\circ\text{C}$ ;  $\text{NH}_3$  образуется при взаимодействии иминных групп с  $\text{H}_2$  при  $160, 360, 440, 600$  и  $760^\circ\text{C}$  и в результате реакций высокотемпературного гидролиза нитрильных групп при  $160, 230$  и  $360^\circ\text{C}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А. Органические полупроводники. М.: Наука, 1970.
2. Берлин А.А., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э., Каргин В.А., Карпачева Г.П., Кренцель Б.А., Хутарева Г.В. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972.
3. Земцов Л.М., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 919.
4. Gupta A.K., Paliwal D.K., Bajaj P. // J. Appl. Polym. Sci. 1995. V. 58. № 7. P. 1161.
5. Kanaidzidis M.G. // Chem. Eng. News. 1990. № 1. P. 36.
6. Bradley D.D.C. // Polym. Int. 1991. V. 26. № 1. P. 3.
7. Tolles W.M. // Nanotechnology. 1996. № 7. P. 59.
8. Fischer L. // Eur. Semiconductor. 1998. № 9. P. 41.
9. Роскин Е.С. // Текстиль. пром-сть. 1956. № 11. С. 16.
10. Surianarayanan M., Vijayaraghavan R., Ragavan K.V. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 17. P. 2503.

11. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983.
12. Зильberman Е.Н. // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 1. С. 62.
13. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
14. Шульга Ю.М., Рубцов В.И., Ефимов О.Н., Карпачева Г.П., Земцов Л.М., Козлов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 6. С. 989.
15. Zemtsov L.M., Karpacheva G.P., Kozlov V.V., Korolev Yu.M., Shulga Yu.M., Efimov O.N. // Mol. Mat. 1998. V. 10. № 5. P. 377.
16. Olson D.S., Kelly M.A., Kapoor S., Hangstrom S.B. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 3. P. 5167.
17. Ford I.J. // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. № 6. P. 510.
18. Dementjev A.P., Petukhov M.N. // Diam. Relat. Mater. 1997. V. 6. № 6. P. 486.
19. Nandini C., Sudhapada B., Palit S., Mrinal M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 12. P. 1705.
20. Валуев А.А., Каклогин А.С., Норман Г.Э. // Успехи химии. 1995. Т. 67. № 7. С. 643.
21. Mailhot B., Gardette J. // Polym. Degrad. Stab. 1994. V. 44. № 2. P. 223.
22. Saito K. Chemistry and Periodic Table. Japan: Iwanami Shoten Publ., 1979.
23. Ulbricht M., Belfort G. // J. App. Polym. Sci. 1995. V. 56. № 3. P. 325.
24. Gupta A.K., Paliwal D.K., Bajaj P. // J. App. Polym. Sci. 1998. V. 70. № 13. P. 2703.
25. Tsang R.S., Rego C.A., May P.W., Ashfold M.N., Rosser K.N. // Diam. Relat. Mater. 1997. V. 6. № 4. P. 247.
26. Козлов В.В., Королев Ю.М., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 836.

## The Features of Forming the System of Polyconjugated Bonds for Polyacrylonitrile by Thermal Treatment in Vacuum

V. V. Kozlov\*, G. P. Karpacheva\*, V. S. Petrov\*\*, and E. V. Lazovskaya\*\*

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

\*\*Moscow State Institute of Electronics and Mathematics,  
Bol'shoi Trekhsvyatitel'skii per. 3/12, Moscow, 109028 Russia

**Abstract**—The features of forming the system of polyconjugated bonds in polyacrylonitrile by thermal treatment in a vacuum ( $p = 2 \times 10^{-4}$  Pa) were studied by vacuum thermogravimetry and mass spectrometry, and it was found that H, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=NH, and CO<sub>2</sub> were evolved and the reactions of cyclization, dehydrogenation, high-temperature hydrolysis of nitrile groups, and oxidation took place upon the pyrolysis.