

УДК 541.64:542

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

В.А. Петросян¹, А.И. Чернухина², Г.А. Габриелян²

¹*Общественная благотворительная организация “Нои Завакнер”*

²*Московский государственный университет дизайна и технологии*

За последние годы масштабы производства волокон и волокнистых материалов на основе полиакрилонитрила (ПАН) превзошли все ожидания, и в этом особую роль сыграла возможность использования нанотехнологий при синтезе этих широко востребованных материалов. В представленной работе приведены результаты изучения дегидрирования при термохимических превращениях ПАН с использованием модельных соединений и реакций. Обсуждаются вопросы взаимного влияния процессов дегидрирования и циклизации при термохимических превращениях ПАН. Показано, что реакции дегидрирования и циклизации нитрильных групп ПАН протекают одновременно.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, модельные соединения, сополимер α -хлоракрилонитрила, термохимические превращения, ИК спектроскопия.

Введение. Полиакрилонитрил является одним из основных видов сырья, используемого в настоящее время для промышленного производства высокопрочных, высокомодульных углеродных волокон (УВ). С тех пор, как появились первые сообщения о возможности получения УВ путем карбонизации ПАН, прошло не более 60 лет, а масштабы производства этого специфического вида волокон и волокнистых материалов достигли несколько тысяч тонн в год. И это, по-видимому, не предел, поскольку успехи, достигнутые в последнее время в области создания углеродных волокон с наноструктурой и создания на их основе жестких сверхпрочных жаростойких композиционных материалов, открывают принципиально новые возможности для более интенсивного развития производства этих уникальных волокон [1,2].

Анализ работ, посвященных исследованию реакции циклизации и термического дегидрирования – карбонизации ПАН, свидетельствует о том, что термоокислительное и термическое преобразование ПАН - необычайно сложный процесс, который можно характеризовать как результат нескольких последовательно и параллельно протекающих реакций [3-5].

Отметим, что до настоящего времени нет единого мнения о механизме окислительного дегидрирования и термостабилизации ПАН. Поэтому поиск эффективных модельных реакций идентификации дегидрирования и циклизации ПАН в ходе их протекания на начальных стадиях термообработки по-прежнему остается актуальным. Для получения количественной информации карбонизации ПАН важным представляется установление механизма реакции окислительного дегидрирования, циклизации нитрильных групп ПАН и изучение особенностей их протекания с использованием модельных соединений.

В настоящей работе приводятся результаты исследований реакции дегидрирования ПАН с использованием в качестве дегидрирующего агента хлоранила (тетрахлорхинона), а также данные по применению в качестве модельного полимера – сополимера акрилонитрила (АН) и α -хлоракрилонитрила (α -ХАН) и модельной реакции дегидрохлорирования.

В статье приведены также данные по изучению взаимного влияния дегидрирования полимерной цепи и циклизации нитрильных групп в процессе термического превращения ПАН.

Экспериментальная часть

Синтез сополимера акрилонитрила и α -хлоракрилонитрила. Сополимеризацию акрилонитрила и α -хлоракрилонитрила при соотношении 90:10 мол.% проводили в бензоле в инертной среде в течение 3-х часов при 60 °С с использованием в качестве инициатора динитрила азо-бис-изомасляной кислоты. Выпавший сополимер промывали в ацетоне, затем в спирте и высушивали на воздухе. Выход сополимера - 81,2%.

Дегидрохлорирование сополимера акрилонитрила и α -хлоракрилонитрила. Реакцию дегидрохлорирования сополимера проводили двумя способами: в растворе диметилсульфоксида (ДМСО) и термически без растворителя в среде инертного газа.

Дегидрохлорирование сополимера в растворе. Дегидрохлорирование проводили в течение 3...5 ч при 60 °С в ДМСО в присутствии триэтиламина или в диметилформамиде (ДМФ) в присутствии LiCl. По мере протекания реакции дегидрохлорирования реакционный раствор постепенно приобретает темно-коричневый цвет вследствие возникновения сопряженных двойных связей в макромолекуле ПАН. Полученный продукт реакции высаживали в воду, промывали спиртом, сушили на воздухе и идентифицировали методом ИК спектроскопии и по содержанию хлора. Реакция дегидрохлорирования протекает количественно.

Термическое дегидрохлорирование сополимера. Реакцию проводили путем термического отщепления HCl при температуре 150° С. В фарфоровую лодочку

помещали образец сополимера в виде порошка, вставляли ее в обогреваемую электроспиралью стеклянную трубочку, позволяющую определить температуру непосредственно на поверхности порошка. Для улавливания выделяющегося в процессе термообработки HCl был установлен дрексель с 0,1 N NaOH.

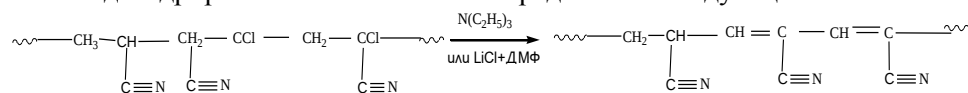
Через трубку пропускали аргон в течение 15...20 мин со скоростью 5...10 пузырьков в минуту. Затем температуру в трубке повышали до нужного значения, продолжая пропускать аргон до прекращения выделения хлористого водорода. По окончании реакции образец промывали спиртом, сушили под вакуумом и идентифицировали по данным элементного анализа и ИК спектроскопии.

Дегидрирование полиакрилонитрила с использованием хлоранила [6]. В стеклянную ампулу емкостью 80 мл помещали 1,05 г ПАН, добавляли 40 мл хлорбензола и растворяли в нем 7,3 г хлоранила на моль ПАН 1,5 моля. Через раствор в течение 10 мин пропускали ток аргона, а затем ампулу запаивали, помещали в алюминиевый кожух с глицерином и подвергали термообработке в термостате при 175 °C в течение 5...10 ч. В зависимости от продолжительности обработки образцы приобретают светло-желтый, оранжевый и темно-коричневый цвета. Далее их промывали в бензоле, затем в спирте, высушивали на воздухе и использовали для анализа ИК спектров и осуществления последующей циклизации.

Термическая циклизация исходного и дегидрированного сополимера. Термическую циклизацию исходного и дегидрированного сополимера АН с α-ХАН проводили в атмосфере аргона при температуре 170...200 °C в течение 1...20 ч.

Обсуждение результатов. Предварительные исследования по выбору модельного соединения для изучения процесса дегидрирования ПАН при высоких температурах показали, что весьма эффективным является сополимер АН с небольшим содержанием α-хлоракрилонитрила (10...20 мол. %). Было найдено, что дегидрохлорирование сополимера можно осуществлять в мягких условиях, что приводит к образованию ПАН с сопряженными двойными связями, практически без протекания циклизации нитрильных групп. Это позволяет однозначно отнести полосы поглощения, характерные ненасыщенным двойным связям, и четко идентифицировать сопряженные двойные связи в основной цепи полиакрилонитрила, возникающие при его термическом дегидрировании [7,8].

Реакцию дегидрохлорирования сополимера АН и α-ХАН и образование частично дегидрированного ПАН можно представить следующей схемой:



Для изучения структурных изменений, протекающих при дегидрохлорировании, а также при дегидрировании и термической циклизации и дегидрировании циклизованного ПАН применяли метод ИК спектроскопии. В ИК спектре исходного сополимера после дегидрохлорирования появляется четкая полоса поглощения при 1550 см^{-1} , что обусловлено образованием в основной цепи -C=C- связей. Одновременно с этим возникает новая полоса с частотой 2200 см^{-1} , обусловленной колебаниями -CN группы, находящейся в сопряжении со связью -HC=C- , интенсивность которой возрастает с увеличением продолжительности дегидрохлорирования. При этом в результате появления сопряженных двойных связей в основной цепи образец полиакрилонитрила приобретает цвет от белого до коричневого.

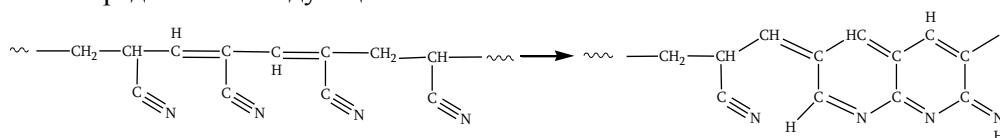
Было установлено, что при осуществлении дегидрохлорирования путем термической обработки сополимера в атмосфере аргона реакция отщепления хлористого водорода, в отличие от реакции дегидрохлорирования в растворе, сопровождается циклизацией нитрильных групп. В ИК спектре термообработанного сополимера наряду с полосами, характерными для деформационных колебаний двойных связей (при 1550 см^{-1}) и валентных колебаний $\text{-C}\equiv\text{N}$ групп, сопряженных с ненасыщенной -CH=C- связью, появляются новые полосы поглощения при 1590 см^{-1} , что указывает на

образование системы сопряженных $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{N}}-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{N}}-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{N}}$ -связей.

Следует отметить, что реакции дегидрохлорирования в этом случае, судя по изменению оптической плотности полосы -C=N- колебаний, протекают почти с такой же скоростью, с которой происходит термическая циклизация нитрильных групп. Причем изменение интенсивности окраски образцов, термообработанных при $150\ldots 170^\circ\text{C}$, имеет почти такой же характер, какой наблюдается у сополимеров, дегидрохлорированных в растворе.

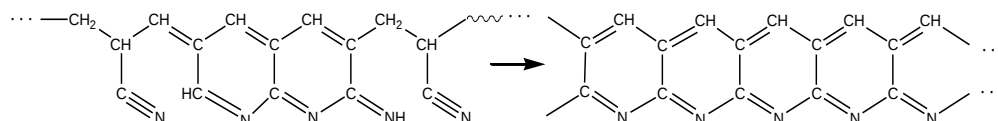
Интересно, что при термической обработке сополимера, предварительно дегидрохлорированного в растворе, наблюдаются практически те же закономерности циклизации нитрильных групп, что и при термоциклизации ПАН и сополимеров АН с α -ХАН.

Реакцию циклизации дегидрохлорированного сополимера АН с α -ХАН можно представить следующей схемой:



Это подтверждается тем, что в ИК спектрах полученных циклизованных образцов значительно уменьшается интенсивность полосы колебаний -CN групп

и появляется новая полоса поглощения при 1590 см^{-1} , что свидетельствует о наличии в структуре сопряженных связей $-\text{C}=\text{N}-$. На более глубоких стадиях обработки (5...10 ч при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$) и при более высокой температуре происходит образование циклических структур дегидронафтиридинового типа:

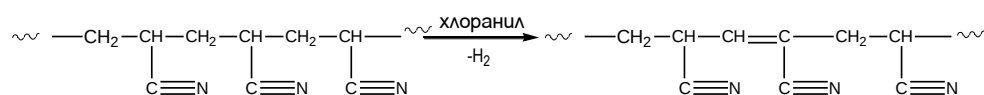


Присутствие таких структур в полимерной цепи дегидрохлорированного и термообработанного сополимера подтверждается появлением в ИК спектрах новой полосы поглощения при 1610 см^{-1} , характерной для конденсированных пиридиновых циклов.

Характерным для дегидрохлорированных сополимеров является исчезновение в самом начале протекания реакции циклизации полосы поглощения 1550 см^{-1} (двойной связи, сопряженной с $-\text{C}\equiv\text{N}$). При этом сохраняется и даже несколько возрастает интенсивность полосы колебаний при 2200 см^{-1} . Исчезновение указанной полосы поглощения, сохранение и небольшое возрастание интенсивности колебаний при 2200 см^{-1} указывают на протекание в выбранных условиях реакции дегидрирования с участием звеньев АН в течение всего процесса термоциклизации дегидрохлорированного сополимера. Совместное рассмотрение полученных спектров приводит к выводу, что при термической обработке сополимеров АН с α -ХАН и дегидрохлорированных сополимеров реакции циклизации и дегидрирования протекают одновременно. При этом наличие двойной связи в полимерной цепи сополимера способствует дальнейшему развитию реакции дегидрирования.

В качестве модельной реакции дегидрирования полиакрилонитрила и циклизованного ПАН нами была использована известная реакция взаимодействия хлоранила с низкомолекулярными органическими соединениями. Это позволило избирательно ввести в основную цепь ПАН двойные ненасыщенные связи.

Реакция протекает по следующей схеме:



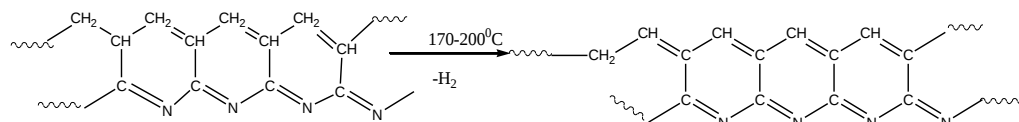
Сравнительный анализ изменений интенсивности различных полос поглощения в спектрах дегидрированного ПАН показывает, что дегидрирование протекает с очень низкой скоростью. Заметное изменение наблюдается после проведения реакции в течение 7 ч. В спектрах дегидрированных образцов

интенсивность полосы 2245 см^{-1} , соответствующей нитрильной группе, остается практически неизменной. В то же время появляются новая полоса при 1590 см^{-1} и небольшая полоса около 800 см^{-1} , а также происходит уширение и возрастание интенсивности поглощения в области $1400\text{--}1590\text{ см}^{-1}$, что указывает на образование -HC=C- связей. При этом происходит изменение цвета в зависимости от продолжительности дегидрирования от светло-коричневого до темно-коричневого. Эти результаты свидетельствуют о том, что в результате протекания реакции дегидрирования в цепи ПАН образуется система сопряженных двойных связей полиенового типа. При термообработке дегидрированных образцов ПАН (при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 5 ч) в спектрах почти полностью исчезает полоса 2245 см^{-1} , соответствующая нитрильной группе, а также значительно возрастает интенсивность полосы при 1610 см^{-1} , исчезают полосы поглощения 1440 см^{-1} ($\text{-CH}_2\text{-}$) и в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, при этом значительно повышается интенсивность полосы 800 см^{-1} (колебания цикла с -C=C-C=N- связями).

Полученные результаты показывают, что в этих условиях нитрильные группы подвергаются циклизации с образованием дегидрированных полициклических структур.

Особенностью реакции дегидрирования циклизованного ПАН является приобретение характерного для конденсированных полисопряженных систем черного цвета.

Реакцию дегидрирования циклизованного ПАН можно представить следующей схемой:



Сравнение спектров циклизованного ПАН и дегидрированного циклизованного ПАН показывает, что в ПАН, подвергнутом термоциклизации при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, содержится около 30% нитрильных групп, а после его дегидрирования содержание нитрильных групп не превышает 12%. Количество нитрильных групп определялось по изменению интенсивности полосы при 2245 см^{-1} . Это позволяет высказать предположение о том, что дегидрирование в основной цепи ПАН способствует дальнейшему протеканию реакции циклизации нитрильных групп.

Закключение. Полученные данные позволяют сделать вывод, что при термической циклизации ПАН в отсутствие кислорода реакции дегидрирования

и циклизации протекают одновременно. Появление в полимерной цепи ПАН в процессе термообработки ненасыщенных двойных связей способствует протеканию циклизации нитрильных групп, а образующиеся при этом сопряженные циклы тетрациклопиридиновой структуры облегчают протекание реакции дегидрирования.

Литература

1. **Конкин А.А.** Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
2. **Берлин А.А.** Некоторые перспективы развития полимерных конструкционных материалов // Шестая Всероссийская Каргинская конференция “Полимеры-2014”, 27 января-31 января 2014г. - М., 2014. - С. 57-62.
3. **Варшавский В.Я.** Кинетика и механизм термических превращений ПАН волокон.- М.: НИИТЭХим, 1989. – 58 с.
4. **Азарова М.Т., Бондаренко В.М., Савченко Г.И.** Термическое преобразование ПАН волокон при глубоких степенях превращения // Хим. волокна. - 1995. - № 1. - С.10-13.
5. **Перепелкин К.Е.** Волокна из окисленного (циклизованного) полиакрилонитрила – оксипан // Хим. волокна. - 2003. - № 6. - С. 3-8.
6. **Ворожцов Н.Н.** Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. - М., 1955. - 214 с.
7. **Чухаджян Г.А., Каладжян А.Е., Петросян В.А.** Полимераналогичные превращения поли - α - хлоракрилонитрила // Высокомолекул. соед. А. – 1970. – Т.12, № 1. – С. 171-176.
8. **Петросян В.А.** Модифицированные продукты на основе поливиниленидида // Тезисы семинара–совещания–3 “Потребители–производители органических реактивов. Ярмарка идей”, май 1989г. - Ереван, 1989. - С. 85-86.

*Поступила в редакцию 05.11.2014.
Принята к опубликованию 18.12.2014.*

ՊՈԼԻԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԹԵՐՄՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ.Ա. Պետրոսյան, Ա.Ի. Չերնուխինա, Հ.Ա. Գաբրիելյան

Վերջին տարիներին պոլիակրիլանիտրիլային թելերի և թելային նյութերի արտադրության ծավալները գերազանցեցին բոլոր սպասումները, և դրանում էական դեր խաղաց նանոտեխնոլոգիաների օգտագործման հնարավորությունը պահանջարկ ունեցող այդ նյութերի սինթեզման համար: Ներկայացված են պոլիակրիլանիտրիլի (ՊԱՆ)

թերմոքիմիական փոխարկումների դեպքում դեհիդրման արդյունքները՝ ստացված մոդելային միացությունների և ռեակցիայի միջոցով: Քննարկվում են ՊԱՆ-ի թերմոքիմիական փոխարկումների դեպքում դեհիդրման և ցիկլացման գործընթացների փոխադարձ ազդեցությունները: Յույց է տրված, որ դեհիդրման և ՊԱՆ-ի նիտրիլային խմբերի ցիկլացման ռեակցիաներն ընթանում են միաժամանակ:

Առանցքային բաներ. պոլիակրիլանիտրիլ, մոդելային միացություններ, α -քլորակրիլանիտրիլի համապոլիմեր, թերմոքիմիական փոխարկումներ, ^1H -սպեկտրոսկոպիա:

INVESTIGATING THE PECULIARITIES OF THE POLYACRYLONITRILE THERMOCHEMICAL TRANSFORMATIONS

V.A. Petrosyan, A.I. Chernukhina, H.A. Gabrielyan

In recent years the production scales of fibers and fiber materials on the basis of polyacrylonitrile exceeded all expectations due to the important role of the used nanotechnologies for synthesizing these widely demanded materials. The polyacrylonitrile reactions of thermochemical transformations are investigated and, the peculiarities of dehydration and decyclization of the reaction course by using modeling polymers are introduced. The problems of mutual influence of dehydration and decyclization at polyacrylonitrile thermochemical transformation are discussed. It is shown that dehydration and decyclization of polyacrylonitrile nitrile groups take place simultaneously.

Keywords: polyacrylonitrile, model compounds, α – chloracrylonitrile copolymers, thermochemical transformation, dehydration, decyclization, IR-spectroscopy.