

# 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*

Методами вакуумного ТГА и масс-спектропии изучены особенности образования системы полисопряженных связей в ПАН при термической обработке в вакууме ( $p = 2 \cdot 10^{-4}$  Па), и установлено, что при пиролизе выделяются  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $NH$ ,  $CO_2$  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 электрофизических 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  $A^{III}B^V$ , молекулярно-лучевой эпитаксии [8].

Цель настоящей работы - изучение методами вакуумного ТГА и масс-спектропии особенностей образования системы полисопряженных связей при термической обработке ПАН до  $800^\circ C$  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  $20-800^\circ C$ . Скорость нагревания  $10$  град/мин, масса образца  $1.16 \cdot 10^{-3}$  г, чувствительность микровесов  $2.1 \cdot 10^{-7}$  г/дел, и давление остаточных газов  $2 \cdot 10^{-4}$  Па. Величина массы образца позволяет пренебречь влиянием масштабного фактора.

Образец устанавливали в химически инертную камеру Кнудсена на подвесе 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 термомпарой. 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-спектрометра 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-спектропии в продуктах пиролиза ПАН обнаружены вещества со следующими массами: 1: 2: 17: 18: 28: 42: 43: 44. Эти массы соответствуют газообразным продуктам пиролиза ПАН:  $H(1)$ ,  $H_2(2)$ ,  $NH_3(17)$ ,  $H_2O(18)$ ,  $CO(28)$ ,  $C_3H_6(42)$ ,  $C_2H_4=NH(43)$ ,  $CO_2(44)$ , что согласуется с литературными данными [4, 10].

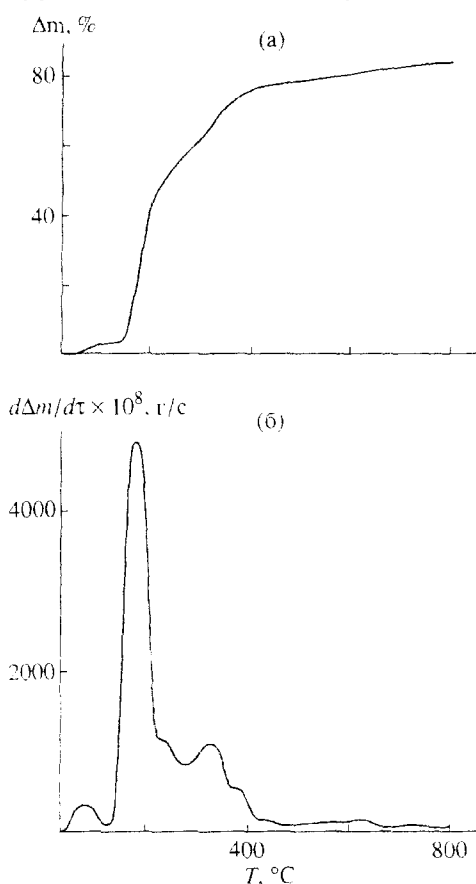


Рис. 1. Зависимости (а) потери массы ПАН и ее дифференциала (б) от температуры.

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  $H_2O$  (рис. 2б, табл. 1). Известно [12], что полярные нитрильные группы активно адсорбируют молекулы  $H_2O$ .

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

Стадия	Температурный диапазон, °С	$E_{av}$ , 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

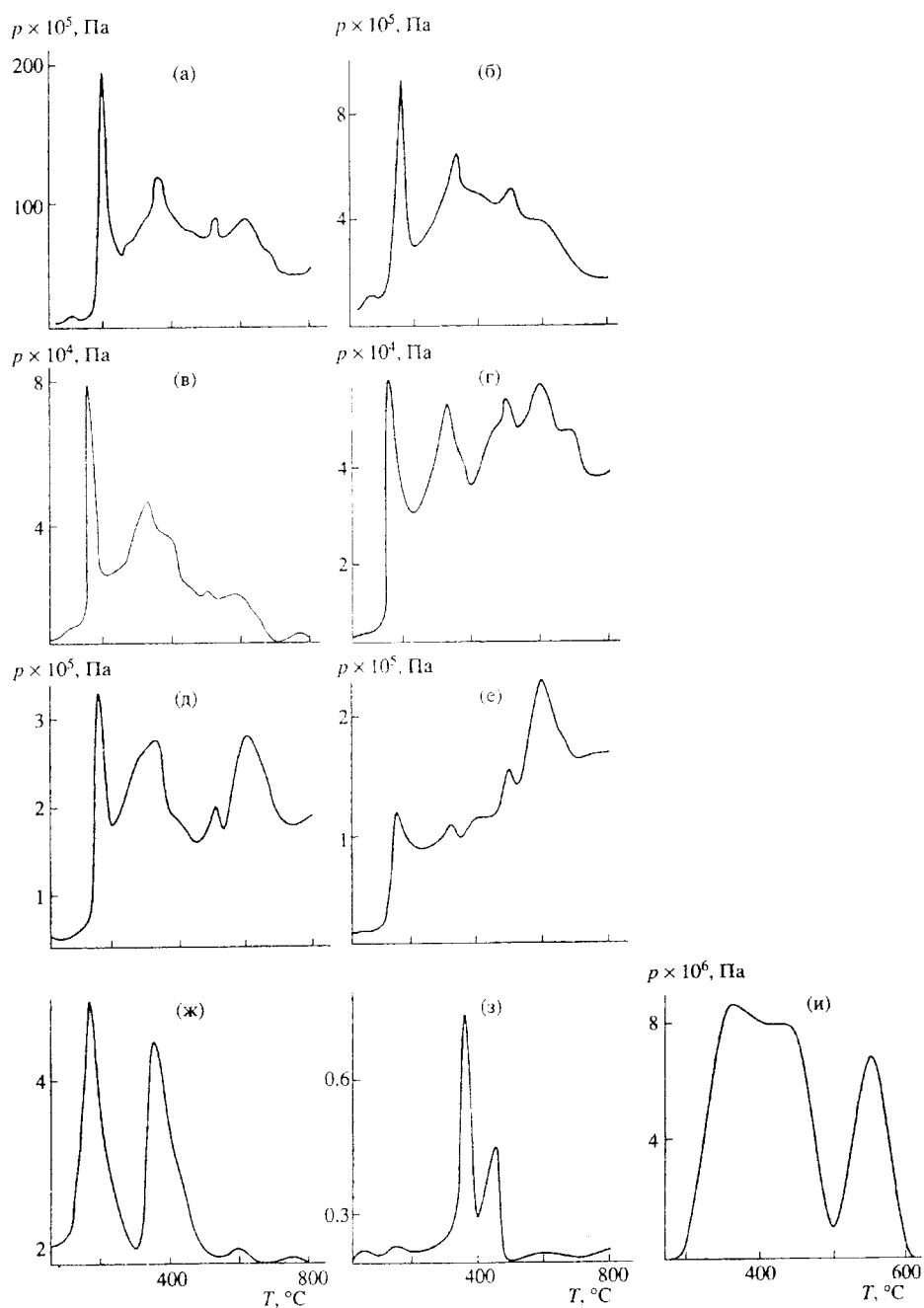


Рис 2. Зависимость  $p_i$  (а).  $p_{H_2O}$  (б).  $p_{H_2}$  (в).  $p_{H_2}$  (г).  $p_{CO}$  (д).  $p_{CO_2}$  (е).  $p_{NH_3}$  (ж).  $p_{C_2H_6}$  (з).  $p_{C_3H_4NH}$  (и) от температуры.

Следует отметить, что при нагревании ПАН выше 220°C химические процессы лимитирует диффузия, так как энергия активации  $E_a \approx 20$  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 пиролизированный 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 связей. 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 водорода, 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,  $C_T = C(sp^2)$ ,  $C_{д} = C(sp^3)$ ,  $C^*$  – радикал. Переход  $sp^2 \rightarrow sp^3$  происходит в результате реакции I [16]. Реакция II является цепной реакцией перехода  $sp^2 \rightarrow sp^3$  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  $sp^2 \rightarrow sp^3$  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<sub>2</sub>O, CO и CO<sub>2</sub> (рис. 2б, 2д, 2е). Согласно данным ДСК [4], окислительные реакции предшествуют реакциям циклизации. Кроме того, масса образца ПАН (1.16·10<sup>-3</sup> г), требуемая для используемого в работе метода, меньше, чем для стандартного термического анализа (10·10<sup>-3</sup> г). Это приводит к увеличению отношения поверхности к объему образца. В данном случае возрастает его химическая реакционная способность благодаря наличию активных поверхностных центров [20].

**Таблица 2.** Энергии активации выделения отдельных компонентов  $E'_a$  газовой смеси при пиролизе ПАН в температурном интервале 135-180°C

Компонента, №	Выделяемые компоненты	$E'_a$ , кДж/моль
1	NH <sub>3</sub>	90.1
2	CO	89.9
3	H <sub>2</sub> O	82.3
4	CO <sub>2</sub>	82.3

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 на основе  $\text{NH}_3$ , СО и угольную кислоту на основе  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Эти результаты согласуются с выводами исследования продуктов термоокисления ПАН методами ИК- и УФ-спектроскопии [21].

Пики давлений СО ( $p_{\text{CO}}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $p_{\text{CO}_2}$ ) и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ) наблюдаются при 160, 230, 280, 330 и 680°C. СО и  $\text{H}_2\text{O}$  – при 390°C,  $\text{CO}_2$  и СО – при 430, 520, 620 и 800°C (табл. 3). При возрастании температуры от 160 до 600°C интенсивность пика  $p_{\text{CO}}$  увеличивается от  $1.2 \cdot 10^5$  до  $2.35 \cdot 10^5$  Па (рис. 2е). В этом температурном диапазоне пики  $p_{\text{CO}}$  приблизительно одинаковы (рис. 2д). Однако их интенсивность при 600°C превышает  $p_{\text{CO}}$  на  $0.65 \cdot 10^5$  Па. По-видимому, недостаток кислорода способствует преимущественному образованию СО. Для  $\text{H}_2\text{O}$  наблюдается обратная зависимость давления от температуры (рис. 2б). Максимальная величина  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  уменьшается от  $9.4 \cdot 10^5$  до  $2.0 \cdot 10^5$  Па при повышении температуры от 160 до 800°C вследствие уменьшения содержания водорода из-за параллельно протекающего дегидрирования ПАН. Образующиеся в результате окисления карбоксильные группы способствуют разрыву связи С-Н [12], что облегчает реакцию дегидрирования.

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

T, °C	$p \cdot 10^4$ , Па	T, °C	$p \cdot 10^5$ , Па	T, °C	$p \cdot 10^5$ , Па	T, °C	$p \cdot 10^5$ , Па	T, °C	$p \cdot 10^4$ , Па	T, °C	$p \cdot 10^4$ , Па	T, °C	$p \cdot 10^5$ , Па	T, °C	$p \cdot 10^6$ , Па	T, °C	$p \cdot 10^6$ , Па
$p_{\Sigma}$		$\text{CO}_2$		$\text{CO}$		$\text{H}_2\text{O}$		$\text{H}_2$		$\text{H}$		$\text{NH}_3$		$\text{C}_3\text{H}_6$		$\text{C}_2\text{H}_4=\text{NH}$	
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	-	-	-	-

Углерод обладает более сильными восстановительными свойствами, чем азот, так как потенциалы ионизации для С и N равны соответственно 11.25 и 14.53 эВ [22]. Кроме того, образование  $\text{CO}_2$  и СО термодинамически предпочтительнее, чем  $\text{N}_2\text{O}_3$ , поскольку энтальпии образования  $\text{CO}_2$ , СО и  $\text{N}_2\text{O}_3$  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  $\text{CO}_2$  и СО изменяет стехиометрическое соотношение атомов С и N на поверхности 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 автокаталитического характера деструкции ПАН [19]. В этом случае термические превращения лимитирует кинетическая стадия реакции с  $E_a = 91.49$  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  $p_2$  (рис. 2а). В результате двойной пик  $p_2$  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  $p_2$  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  $H_2$  ( $p_{H_2}$ ) (рис. 2г) и  $NH_3$  ( $p_{NH_3}$ ) (Рис. 2ж) совпадают при 160, 360, 440, 600, 760°C (табл. 3). В этом случае  $NH_3$  образуется при взаимодействии нитрильных групп с  $H_2$  [21]. В работе [25] показано, что при высоких температурах в присутствии  $H_2$  наиболее стабильным азотсодержащим соединением является аммиак.

Пики давлений  $H_2O$  и  $NH_3$  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  $NH_3$  [12] и образованием амидных и карбоксильных групп. Согласно данным спектроскопии ЯМР  $^{13}C$  [10], при  $T > 425^\circ C$  реакция высокотемпературного гидролиза не происходит из-за полного исчезновения нитрильных групп. Выделение  $NH_3$  уменьшается в 2-5 раза при  $T > 500^\circ C$  (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  $H$  ( $p_H = 8 \cdot 10^{-4}$  Па) обнаружен при 160°C (рис. 2в). При нагревании ПАН происходит дегидрирование основной цепи и образование нафтиридиновых структур при 160, 280, 340, 460, 500 и 600°C (рис. 2г, табл. 3). Пики  $p_H$  при 680 и 800°C соответствуют карбонизации, которая ведет к образованию графитоподобных слоистых структур [26].

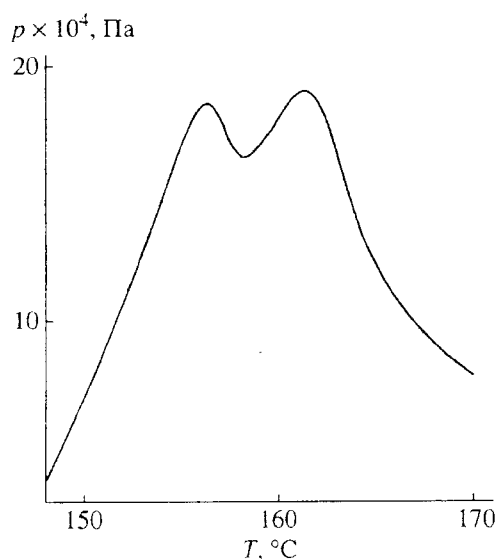


Рис. 3. Двойной пик  $p_2$  в температурном интервале 150-170°C.

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  $\rho_n$  при 330, 400, 440, 500, 600 и 760°C (рис. 2в, табл. 3), так как атомы Н способствуют структурным изменениям и влияют на тип гибридизации связей атома углерода [16-18]. Динамика этих превращений характеризуется термическими эффектами, приводящими к изменению  $\rho_n$  и химическими реакциями с выделением газообразных продуктов (табл. 3).

В результате циклизации ПАН образуется система сопряженных связей, которая каталитически воздействует на процесс деструкции [2]. В процессе образования нафтиридиновых структур выделяются  $C_3H_6$  (рис. 2з) и  $C_2H_4=NH$  (рис. 2и) и увеличивается степень графитации до 3.38 [26].

Таким образом, в работе методами вакуумного ТГА и масс-спектро스코пии изучены особенности образования системы полисопряженных связей ПАН при термической обработке в вакууме ( $p = 2 \cdot 10^{-4}$  Па) и установлено, что при пиролизе выделяются Н,  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_4=NH$ ,  $CO_2$ ; образование нафтиридиновой структуры сопровождается деструкцией и выделением  $C_3H_6$  и  $C_2H_4=NH$  при 340, 450 и 355, 440, 550°C соответственно; при окислении выделяются  $CO_2$ ,  $CO$  и  $H_2O$  и понижается температура начала термических превращений до 130°C. В интервале 135-180°C реконструированы продукты окисления - формамид и угольная кислота; реакция дегидрирования имеет место при 160, 280, 340, 460, 500, 600 и 680°C;  $NI_3$  образуется при взаимодействии иминных групп с  $H_2$  при 160, 360, 440, 600 и 760°C и в результате реакций высокотемпературного гидролиза нитрильных групп при 160, 230 и 360°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., Крещель Б.А., Лушарева 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. Kanaidizidis 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 I. // Eur. Semiconductor, 1998, № 9, P. 41.
9. Рокит Е.С. // Текстиль, пром-сть, 1956, № 11, С. 16.
10. Surianarayanan M., Vijayaraghavan R., Raghavan K.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem, 1998, V. 36, № 17, P. 2503.
11. Браун М., Доллмор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М.: Мир, 1983.
12. Зильберман Е.Н. // Успехи химии, 1986, Т. 55, № 1, С. 62.
13. Левин В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
14. Шульга Ю.М., Рубцов В.П., 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. 170.
20. Валуев А.А., Каклюгин А.С., Норман Г.Э. // Успехи химии, 1995, Т. 67, № 7, С. 643.
21. Mailhot B., Gardette J. // Polym. Degrad. Stab. V. 44, № 2, P. 223.
22. Saito K. Chemistry and Periodic Table. Japan: Iwanam 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.