

Таблица – Индукционный период мономеров при двойной сополимеризации

| Соотношение мономеров, % | По первому мономеру, мин | По второму мономеру, мин |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 60(АН)/40(МА) | 4,8 | 5,0 |
| 70(АН)/30(МА) | 5,4 | 7,1 |
| 80(АН)/20(МА) | 4,4 | 5,0 |
| 90(АН)/10(МА) | 4,7 | 11,0 |
| 95(АН)/5(МА) | 3,6 | 32,2 |
| 60(АН)/40(ВА) | 6,0 | * |
| 70(АН)/30(ВА) | 6,6 | * |
| 80(АН)/30(ВА) | 4,8 | * |
| 90(АН)/10(ВА) | 4,7 | * |
| 95(АН)/5(ВА) | 3,8 | * |
| 60(МА)/40(ВА) | 20,1 | * |
| 70(МА)/30(ВА) | 14,5 | * |
| 80(МА)/20(ВА) | 16,2 | * |
| 90(МА)/10(ВА) | 11,2 | * |
| 95(МА)/5(ВА) | 7,0 | * |

Примечание: * – сомономер не принимает участия в сополимеризации

Анализ динамики двойной сополимеризации показал, что индукционный период процессов сополимеризации в различных мономерных системах существенно различается и зависит также от соотношения мономеров в реакционных смесях.

Сильное ингибирующее влияние на активность ВА при гомофазной сополимеризации в ДМФ оказывают АН и МА.

Полученные данные необходимы для выбора наиболее подходящих сочетаний мономеров для их совместной сополимеризации. Как правило, лучше использовать сомономеры с близкой реакционной способностью. Это позволяет получать сополимеры однородные по композиционному составу независимо от изменения соотношения сомономеров в реакционной смеси, что необходимо для получения полимерных материалов с воспроизводимыми физико-механическими характеристиками.

Таким образом, по результатам данной работы, ВА не может рассматриваться в качестве подходящего сложнэфирного сомономера при получении путем гомофазного синтеза в диметилформамиде волокнообразующих сополимеров на основе АН.

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ 2-АКРИЛАМИД-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛИЗАЦИЮ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА

Щербина Л.А., доц., Будкуте И.А., доц., Могилевский государственный университет

продовольствия, г. Могилев, Республика Беларусь,

Устинов К.Ю., зам. нач., Завод «Полимир» ОАО «Нафтан»,

г. Новополоцк, Республика Беларусь

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию и оптимизации процессов получения углеродных волокон (УВ) на основе полиакрилонитрильных (ПАН) прекурсоров. Это объясняется удачным сочетанием высоких физико-механических свойств, хемостойкости, негорючести и других характеристик УВ на их основе.

В результате исследований, проведенных на кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений Могилевского государственного университета продовольствия и заводе «Полимир» ОАО «Нафтан», разработаны и в промышленных условиях апробированы пилотные технологические процессы получения ПАН прекурсоров на основе поли[акрилонитрил (АН)–со–метилакрилат (МА)–со–2-акриламид-2-метилпропансульфо кислоты (АМПС)]. Наличие в этом волокнообразующем сополимере АН звеньев АМПС предопределяют необходимость более детального изучения особенностей термохимических процессов, происходящих в полимерном субстрате ПАН прекурсоров.

В данной работе методами синхронного дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического анализов (ТГА) было исследовано влияние содержания АМПС в волокнообразующих сополимерах АН на характер протекающих в них термохимических превращений. Объектом этих исследований явились волокна на основе сополимеров поли[АН (92–x)–со–МА (8)–со–АМПС (x)], где x = 0 ÷ 7 % (масс.).

Термический анализ проводили на дериватографе STA 409EP/2 ф. Netzsch при нагреве образцов от 100°C до 850°C со скоростью 10°C в минуту. Масса навески волокна составляла 20 мг. Регистрацию ИК-

спектров ПАН волокон осуществляли на ИК-Фурье спектрометре Thermo Nicolet NEXUS (США) с использованием приставки Smart Multi-Bounce HATR. Образцы исследовались в виде волокон.

Для характеристики и анализа процесса термоокисления были использованы температуры начала, T_n , и максимума экзотермического эффекта, T_{max} , определенные методом дифференциального термического анализа (ДТА) (таблица). По кривым, полученным методом ТГА, были рассчитаны значения потери массы исследованных образцов сополимеров в температурной области, сопряженной с проявлением экзотермического эффекта полициклизации, и при температуре 800°C (таблица).

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наибольшие значения температур начала, T_n , и максимальной скорости, T_{max} , процесса полициклизации по нитрильным группам характерны для поли[АН-со-МА]. Введение и увеличение содержания в макромолекулярной цепи звеньев АМПС активирует полициклизацию, обуславливая снижение значений температур проявления начала и максимума данного процесса (по сравнению с поли[АН-со-МА]).

Анализ характера изменения массы волокнообразующих сополимеров АН в зоне экзотермического эффекта показал, что практически для всех образцов в данной температурной области наблюдается скачок потери массы. Его можно объяснить интенсивным протеканием различных химических реакций, активированных экзотермическим эффектом реакции полициклизации по нитрильным группам в ПАН. Наибольшая потеря массы в этой температурной области отмечена для сополимера на основе АН и МА. В случае присутствия в полимерном субстрате звеньев АМПС, а также с увеличением содержания этого КМ наблюдается уменьшение скачка потери массы. Так, сравнительный анализ результатов ТГА показал, что наибольшая потеря массы (8,0 %) наблюдается у сополимера, содержащего 1 % (масс.) АМПС, наименьшая (4,0 %) – у сополимера, содержащего 7 % (масс.) АМПС.

Таблица 1 – Результаты ДТА и ТГА волокон на основе сополимеров АН

| Содержание кислотного мономера, % (масс.) | Температура экзотерм, °С | | Потеря массы в области экзотермического эффекта, % | Потеря массы при 800°C, % |
|---|--|---|--|---------------------------|
| | начала экзотермического эффекта, T_n | максимума экзотермического эффекта, T_{max} | | |
| поли[АН(92)-со-МА(8)] | | | | |
| – | 270 | 282 | 10,0 | 64,1 |
| поли[АН-со-МА-со-АМПС] | | | | |
| 1,0 | 260 | 287 | 8,0 | 64,1 |
| 3,0 | 240 | 278 | 5,8 | 64,4 |
| 5,0 | 240 | 272 | 4,8 | 66,2 |
| 7,0 | 240 | 268 | 4,0 | 65,9 |

В условиях высокотемпературной (более 500 °С) обработки ПАН волокон как в случае двойного сополимера АН и МА, так и в случае минимально реализованного в работе содержания КМ (1 %, масс.) потеря массы образцами при температуре 800°C одинакова и составляет 64,1 %. Дальнейшее увеличение количества АМПС в поли[АН-со-МА-со-АМПС] до 7 % практически не оказывает влияния на интенсивность протекающих в полимерном субстрате деструкционных процессов. Это проявляется в идентичности величин потери массы поли[АН-со-МА-со-АМПС], которые составляют 64–66 %. Сопоставление полученных данных дает основание утверждать, что использование ПАН прекурсоров на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС] имеет положительные моменты. Во-первых, присутствие в нем АМПС позволяет немного снизить температуру начала полициклизации (по сравнению с поли[АН-со-МА]). Во-вторых, в случае высокотемпературной обработки поли[АН-со-МА-со-АМПС] выход углеродного остатка достаточно велик.

Характер изменения химической структуры волокон на основе различных сополимеров АН в процессе термоокисления был прослежен с использованием ИК-спектроскопии. Для этого были подготовлены образцы волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС], термоокисленных при температуре от 170 до 260 °С при скорости ее подъема 0,3 °С/мин. Отнесение полос поглощения ИК-спектров проводили в соответствии с [1–3]. ИК-спектры исходного и термообработанных при определенных температурах волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС] приведены на рисунке.

В ИК-спектре исходного ПАН волокна можно наблюдать ряд полос, характерных для колебаний нитрильных групп (2240 см^{-1}), маятниковых колебаний –СН– групп (1340 см^{-1}), колебаний –СН₂– групп: веерных (1440–1480 см^{-1}), симметричных (2890 см^{-1}), антисимметричных (2940 см^{-1}), С=О сложноэфирных групп (1735 и 1170 см^{-1}), групп –С–О–С– сложных эфиров первичных спиртов (1031–1064 см^{-1}). Содержание звеньев АМПС проявляется в виде широкого дуплета с максимумами при 1620 и 1670 см^{-1} . Структурные изменения, происходящие в результате термоокисления, отражаются в ИК-спектрах образцов, в первую очередь, в виде уменьшения интенсивности как полосы 2240 см^{-1} , так и полос, относящихся к колебаниям связей между атомами углерода и водорода в алифатической цепи. Параллельно с этим наблюдаются следующие изменения в ИК спектрах: появляются полосы, связанные с образованием сопряженных связей –С=N– и –С=C–, в области 1570–1580 и 800–810 см^{-1} . Одновременно с ними в спектрах прослеживается полоса 1200–1228 см^{-1} , отвечающая за присутствие азотсодержащих гетероциклических структур. Причем, в поли[АН-со-МА-со-АМПС] все три полосы отмечены в образце, термоокисленном при температуре 240°C. Присутствие в полимерном субстрате эпокси-групп проявляется в наличии в ИК-спектре поглощения не большой интенсивности в области 820 – 950 см^{-1} .

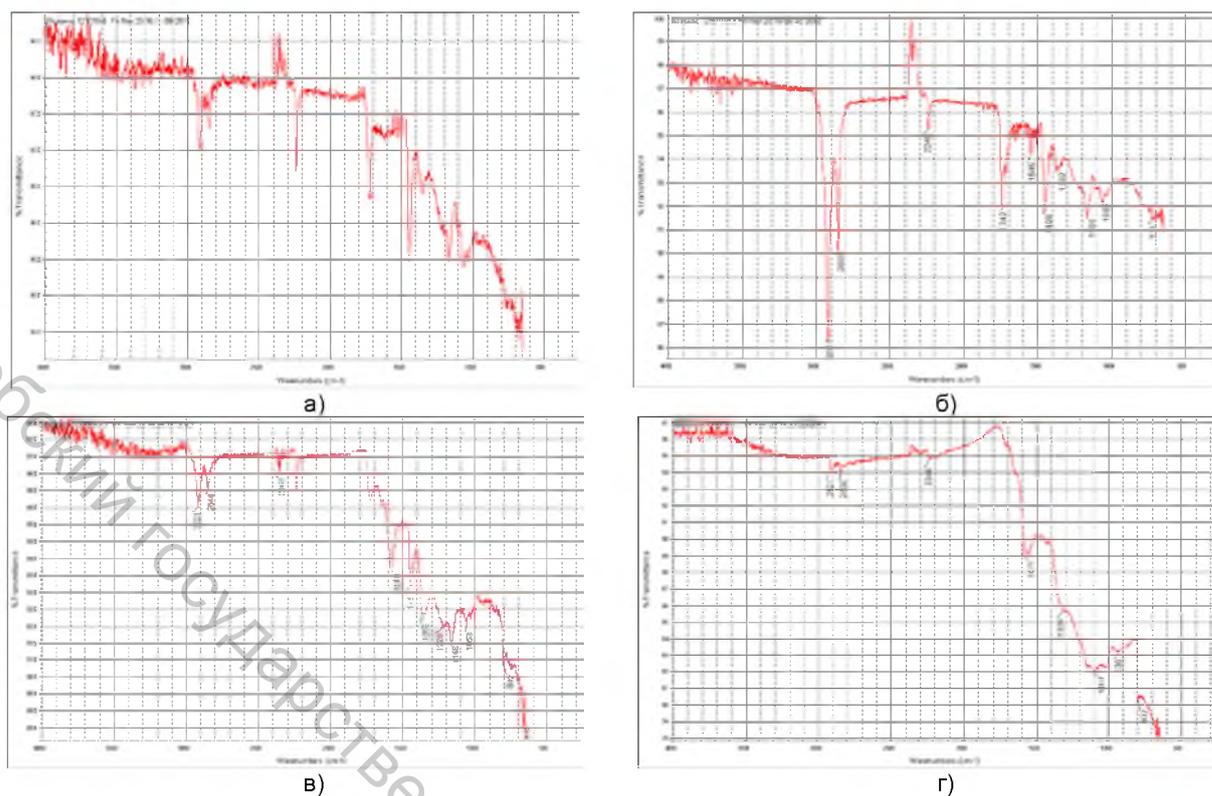


Рисунок – ИК-спектры волокон на основе поли[АН–со–МА–со–АМПС] – исходного (а), термообработанных при 220 (б), 240 (в) и 260 (г) °С

– С увеличением содержания в волокнообразующих сополимерах АН 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты температуры проявления экзотермического эффекта полициклизации смещаются в область более низких температур.

– Увеличение содержания звеньев АМПС в сополимерах АН способствует некоторой экстенсификации протекающих химических реакций, приводящих к потере массы, в температурной области, соответствующей проявлению экзoeffекта.

Список использованных источников

1. 1 Никаниси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Никаниси. – М.: Химия, 1965. – 216 с.
2. 2 Белоусова, Т.А. ИК-спектроскопические особенности сополимерных волокон на основе полиакрилонитрила/ Т.А. Белоусова // Хим. волокна. – 2002. – № 2. – С.59–62.