

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Н. В. Кошелева, И. С. Охрименко, А. Д. Яковлев

Опубликованные данные о термомеханических свойствах полиакрилонитрила (ПАН) крайне недостаточны. В литературе [1] приводятся термомеханические кривые, однако их интерпретация отсутствует. Различными авторами определены температуры стеклования (T_c) и текучести (T_t) полимера, отнесенные соответственно к областям температур 87—140° [2—6] и 230—260° [2, 7, 8]. Таким образом, ПАН рассматривается как термоупругий полимер. Вместе с тем известно [7, 9—13], что при нагревании ПАН претерпевает значительные структурные и химические превращения, которые неизбежно должны сказаться на характере термомеханических кривых.

В этой работе рассмотрены термомеханические и некоторые другие свойства ПАН в зависимости от степени его термической обработки.

В работе использован промышленный ПАН (ВТУ П-71-56), мол. вес 48000 (рассчитан по формуле [14] $[\eta] = 1,75 \cdot 10^{-3} M^{0,66}$), удельная вязкость по Оствальду 0,5%-ного раствора в диметилформамиде 1,2.

Термомеханические кривые снимали на консистометре Гепплера. Испытуемый образец (таблетки с $d = 13$ мм и $h = 8\text{--}9$ мм) готовили прессованием порошкообразного полимера (навеска 1,6 г) при комнатной температуре при различных давлениях. Термомеханические кривые регистрировали по деформации образцов на сжатие при периодической нагрузке 3,5 кГ и отсчетом показаний через 5°; скорость подъема температуры 2 град/мин.

Как видно из рис. 1, с повышением давления прессования величина деформации порошкообразного образца уменьшается. Одновременно происходит некоторое смещение температурных границ переходов в сторону более низких температур. Подобная картина наблюдается и при изменении других параметров процесса: нагрузки на приборе (от 1 до 5 кГ) и скорости подъема температуры. Однако характер кривых, независимо от условий проведения опытов, не изменяется. На всех термомеханических кривых наблюдаются переходы при 85—90° и 130—135° и ярко выраженный скачок в области 215—230°.

Два перехода на кривых зависимости механических свойств от температуры в области 85—140° наблюдали и другие авторы [15]. На основании этого высказано [16] предположение о существовании в твердом ПАН двух типов межмолекулярных сил: ван-дер-ваальсовых и сил диполь-дипольного взаимодействия за счет нитрильных групп.

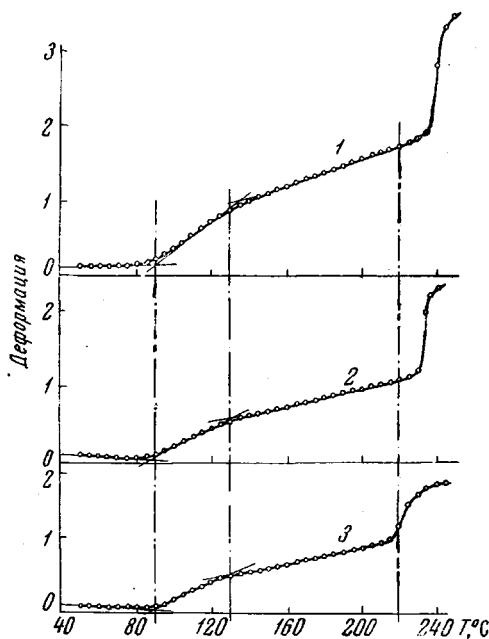


Рис. 1. Термомеханические кривые исходного ПАН. Давление прессования (kG/cm^2):
1 — 1080; 2 — 2160; 3 — 3200

Можно полагать, что наблюдаемые изменения в области 85—140° связаны с расстекловыванием полимера. Большая растянутость этой области свидетельствует о том, что повышение подвижности сегментов макромолекул происходит у ПАН постепенно по мере ослабления сначала ван-дер-ваальсовых сил (начиная с 87°), затем сил дипольного взаимодействия (при более высоких температурах вплоть до 140°).

Значительная, но ограниченная деформация образцов имеет место при 215—230°. Некоторые авторы [2, 7, 8] связывают эту температуру с размягчением или текучестью ПАН, однако описанные ниже исследования не подтверждают такой трактовки.

На рис. 2 приведены термомеханические кривые

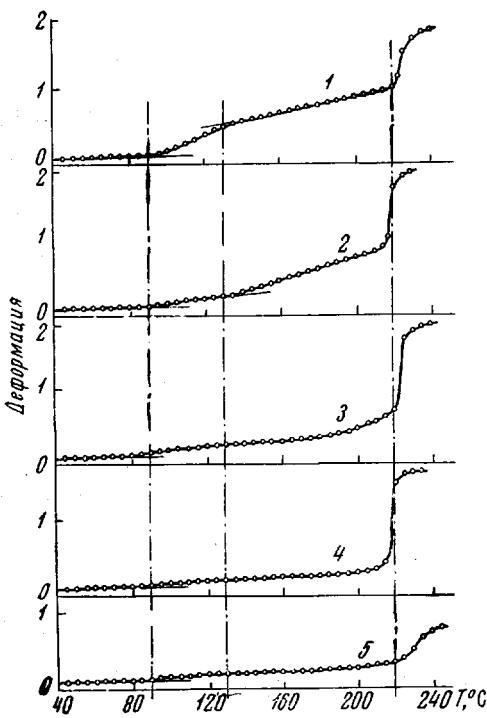


Рис. 2. Термомеханические кривые ПАН, прогретого после прессования в течение 1 часа при температурах (°C):
1 — 100; 2 — 140; 3 — 180; 4 — 215; 5 — 230

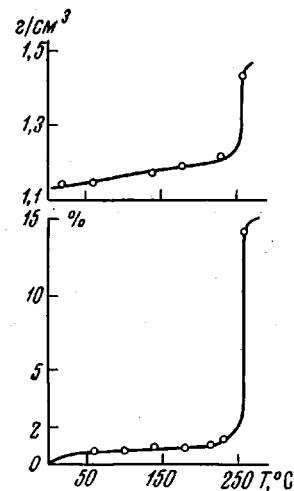


Рис. 3. Изменения удельной плотности (ρ/cm^3) и потеря в весе (%) ПАН при нагревании на воздухе в течение 1 часа

ПАН, прогретого в прессформе в течение 1 часа при разных температурах. С увеличением температуры обработки наблюдается постепенное уменьшение крутизны подъема кривой. Сохранение перехода в области 87—90° говорит о том, что нагревание ПАН в широком интервале температур не оказывается существенно на его T_c . Переход в области 130—135° становится менее заметным и при температуре обработки выше 180° практически исчезает совсем. Такое явление может быть объяснено образованием при 120—140° более устойчивой формы регулярно построенного транс-изомера [17, 18] и связанным с этим структурным превращением ПАН и ослаблением дипольного взаимодействия за счет нитрильных групп. Вместе с тем нагревание ПАН до 230° не устраивает резкого скачка на термомеханических кривых в области 215—230°. Для выяснения причин его образования и постоянства ПАН нагревали на воздухе в виде слоя порошка толщиной ~2 мм (без давления). Замечено, что, независимо от температуры нагревания, полимер, оставаясь в виде порошка, существенно изменяет цвет и свойства (рис. 3).

При 250—260° (температура образования черного продукта) скачкообразно возрастает удельная плотность полимера (на 26%), с одновремен-

ным уменьшением веса (на 14—16%), также резко при этом изменяются ИК-спектры поглощения и элементарный состав. В черном ПАН уменьшается содержание водорода и азота соответственно на 23 и 9%, исчезает полоса, характерная для $C = N$ (2245 см^{-1}) и сильно увеличивается поглощение в области 1600 см^{-1} (наличие сопряженности в цепи). Согласно литературным данным [12, 13], отмеченные изменения в ПАН связаны с процессами циклизации и образованием продуктов с системой сопряженных двойных связей.

Отсутствие спекания и малая деформируемость порошка ПАН, связанная с изменением его плотности и функциональности, дают основание утверждать, что переход в области $215—230^\circ$, а при отсутствии давления при $250—260^\circ$ связан не с вязким течением полимера, а с его химическими превращениями.

Выводы

1. Сняты термомеханические кривые исходного и прогретого при различных температурах полиакрилонитрила (ПАН).

На термомеханических кривых ПАН обнаружены переходы в интервалах $87—90^\circ$, $130—135^\circ$ и $215—230^\circ$, которые могут быть объяснены соответственно температурами стеклования, превращения полимера в более устойчивую форму регулярно построенного транс-изомера и образованием необратимого циклизованного полимера (черного ПАН).

2. Наиболее резкий переход в интервале $215—230^\circ$ не является температурой текучести ПАН, а характеризует процесс его химического превращения, сопровождаемый уменьшением объема и изменением состава.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
18 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, А. М. Дубинская, Ю. Ш. Мошковский. Высокомолек. соед., 6, 1938, 1964.
2. Сб. н-и. работ Ташкентского текстильного ин-та «Химия и химич. технология высокомолекулярных соединений», 1964, стр. 127.
3. W. R. Krigbaum, N. Tokita. J. Polymer Sci., 43, 467, 1960.
4. W. H. Howard. J. Appl. Polymer Sci., 5, 303, 1961.
5. R. Chiang. J. Polymer Sci., A1, 2754, 1963.
6. R. B. Beevers. J. Polymer Sci., A2, 5257, 1964.
7. А. Б. Пакшвер, Б. Э. Геллер. Химия и технология производства волокна нитрон, Госхимиздат, 1960.
8. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз. Успехи химии, 33, 1409, 1964.
9. В. А. Каргин, И. А. Литвинов. Высокомолек. соед., 6, 1192, 1964; 7, 226, 1965.
10. W. Bobeth, L. Vollroth. J. Rundschau, 7, 190, 1962.
11. R. C. Houtz. Text. Res. J., 20, 786, 1950.
12. N. Grassie, J. N. Hay. J. Polymer Sci., 56, 189, 1962.
13. М. А. Гайдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 636.
14. Е. С. Роккин. Ж. прикл. химии, 30, 1030, 1957, Изв. вузов СССР, Химия и химич. технол., 1960, 724.
15. G. R. Gotten, W. C. Schneider. Kolloid. Z. und Z. für Polymer, 192, 16, 1963.
16. R. D. Andrews, R. M. Kimball. J. Polymer Sci., B3, 167, 1965.
17. Е. С. Роккин. Ж. физ. химии, 29, 244, 1965; Тр. Ленинградского технологич. ин-та им. С. М. Кирова, 1958, вып. 8, стр. 64.
18. A. Hunyag, H. Reichert. Faserforsch und Textiltechn., 7, 165, 1956.