

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Б. Х. Убайдуллаев, А. А. Геллер, Б. Э. Геллер

Возможность регулирования надмолекулярной структуры волокнообразующих полимеров путем введения в них малых полимерных добавок через общий растворитель, приводящая к существенному улучшению эксплуатационных свойств изделий, была показана ранее [1, 2].

Нами методом дифференциального-термического анализа (ДТА) изучено влияние состава смесей полиакрилонитрила (ПАН) с поливинилхлоридом (ПВХ), поливиниловым спиртом (ПВС) и триацетатом целлюлозы (ТАЦ) на их термические свойства. Полимеры очищали переосаждением с частичным удалением низкомолекулярных фракций (таблица).

Смешение полимеров проводили их совместным растворением в свежеперегнанном диметилсульфоксиде ($T_{кип}$ 189–192°; n_D^{20} 1,4787) с последующим переосаждением в виде волокон. Состав полимерной смеси контролировали химическим способом. ДТА проводили при помощи фотoreгистрирующего пирометра повышенной чувствительности с комбинированной хромель-алюмелевой термопарой. Эталоном служил Al_2O_3 . Во всех опытах скорость нагрева составляла 2 град/мин.

Наиболее характерные термограммы представлены на рис. 1. Описание термограмм ПВС, ПВХ и ПАН приведено ранее [4–6]. Кривая ДТА для ТАЦ характеризуется экзотермическим максимумом при 205–207°, обусловленным кристаллизацией полимера. На кривых ДТА для ПАН отчет-

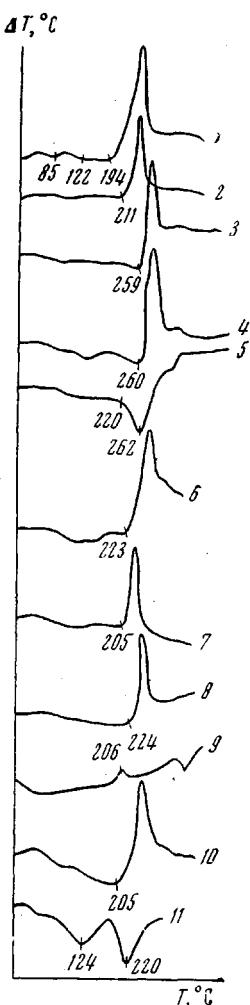


Рис. 1

Рис. 1. Термограммы некоторых смесей полимеров:

1 — ПАН; 2—4 — ПАН : ПВХ = 95 : 5 (2); 60 : 40 (3); 40 : 60 (4); 5 — ПВХ; 6—8 — ПАН : ТАЦ = 95 : 5 (6); 90 : 10 (7); 60 : 40 (8); 9 — ТАЦ; 10 — ПАН : ПВС = 90 : 10; 11 — ПВС

Рис. 2. Зависимость T_a полициклизации ПАН от состава смеси для систем ПАН — ТАЦ (1), ПАН — ПВС (2) и ПАН — ПВХ (3)

ливо проявляются экстремумы при 85 и 122°, вызванные расстекловыванием полимера. Характерной точкой на термограммах ПАН является температура начала процесса полициклизации T_a , соответствующая для

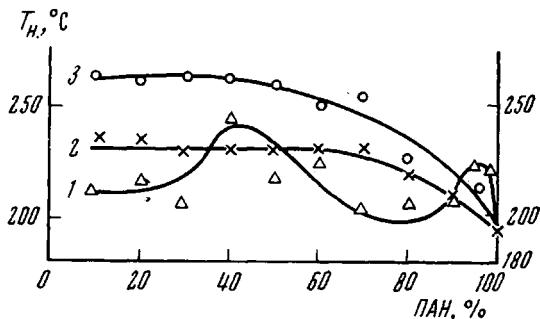


Рис. 2

чистого ПАН 192—194° [7]. Полициклизация достигает максимальной скорости при 255—260°. Смешивание ПАН с другими волокнообразующими полимерами как совмещающимися, так и несовместимыми в твердой фазе, приводит к смещению T_n в область более высоких температур. Наибольший эффект наблюдается в смеси ПАН — ПВХ (рис. 2). В системе

Характеристика использованных полимеров

| Полимер | Содержание, % | Энергия когезии, калории на каждые 5 Å длины цепи | Молекулярный вес | Среднестатистический размер сегмента, Å | Температура стеклования, °C |
|---------|-----------------------------------|---|------------------|---|-----------------------------|
| ТАЦ | Связанная уксусная кислота — 61,5 | 4800 * | 74 000 | 210 | 189 |
| ПАН | Ааот — 25,8 | 4500 | 57 500 | 128 | 120 |
| ПВС | Связанная уксусная кислота — 0,05 | 5100 * | 53 000 | 143 | 119 |
| ПВХ | Хлор — 56,3 | 2500 * | 97 100 | 110 | 83 |

*Данные работы [3].

ПАН — ТАЦ введение небольших количеств (до 10%) сравнительно жесткоцепного кристаллизующегося ТАЦ обуславливает экстремальное повышение T_n . Второй экстремум на кривой T_n — состав наблюдается в области максимальной несовместимости этих двух полимеров и может быть объяснен интенсификацией кристаллизационных процессов. Увеличение T_n ПАН при небольших добавках второго компонента обусловлено, по-видимому, их экранирующим действием.

Можно полагать, что при введении полимерных добавок в ПАН затрудняется инициирующая стадия полициклизации, увеличивая T_n .

Выводы

1. Методом дифференциально-термического анализа показано смещение температуры начала процесса полициклизации поликарилонитрила при смещении через общий растворитель с поливинилхлоридом, поливиниловым спиртом и триацетатом целлюлозы в сторону более высоких температур.

2. Высказано предположение, что при введении полимерных добавок в поликарилонитриле затрудняется инициирующая стадия полициклизации, приводящая к увеличению температуры начала процесса полициклизации.

Институт текстильной и легкой промышленности

Поступила в редакцию
9 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

- С. И. Слепакова, Р. И. Хоменко, М. Ш. Таиров, И. З. Закиров, Б. Э. Геллер, Химич. волокна, 1966, № 6, 6.
- Ю. Б. Монаков, С. И. Слепакова, И. З. Закиров, Б. Э. Геллер, Высокомолек. соед., Б10, 875, 1968.
- В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Успехи химии, 33, 1409, 1964.
- Г. Н. Афанасьева, Л. А. Вольф, А. А. Геллер, М. И. Меос, З. И. Пухова, Сб. Химия и химическая технология высокомолекулярных соединений, Ташкент, 1967, № 21, стр. 101.
- Я. М. Лопаткин, В. А. Воскресенский, Химия и химич. технология, 9, 310, 1966.
- Н. В. Михайлов, В. О. Клессман, Труды ВХО им. Д. И. Менделеева, 1956, № 5, стр. 361.
- А. Б. Пакшвер, Б. Э. Геллер, Химия и технология производства волокна нитрон, Госхимиздат, 1960