

6. Н. В. Чуканов, И. В. Кумпаненко, К. С. Казанский, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А18, 2718, 1976.
7. J. Barnes, B. Fanconi, J. Phys. Chem. Ref. Data, 7, 1309, 1978.
8. В. В. Коршак, Н. М. Козырева, Г. Н. Менчикова, А. В. Горшкова, Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Высокомолек. соед., А21, 144, 1979.
9. В. В. Коршак, Н. М. Козырева, Г. Н. Менчикова, А. В. Горшкова, Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Докл. АН СССР, 246, 372, 1979.
10. В. Е. Скурат, И. Г. Городецкий, Э. А. Григорян, Химия высоких энергий, 10, 381, 1976.
11. И. Г. Городецкий, Э. А. Григорян, В. Е. Скурат, В. Л. Тальрозе, Докл. АН СССР, 232, 1104, 1977.
12. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., 7, 145, 1965.
13. Ю. В. Киссин, Е. И. Визен, Высокомолек. соед., 16, 1385, 1974.
14. R. C. Painter, J. Runt, M. M. Coleman, J. R. Harrison, J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 1647, 1977.

УДК 541.64:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Агранова С. А., Гольцин Б. Э., Баранов В. Г.

Известно, что наличие реакционноспособной нитрильной группы в ПАН приводит к образованию циклических структур при термической обработке полимера. Такие структуры при дальнейшем пиролизе переходят в графитоподобные, что обуславливает высокие физико-механические свойства углеродных волокон [1]. Исследование этих процессов сильно затруднено, так как на самых ранних стадиях протекания таких реакций происходит сшивание системы. Скорость сшивания влияет на скорость протекания суммарной реакции теплового превращения ПАН. Для того чтобы выявить индивидуальные реакции и их последовательность, целесообразно рассмотреть самые начальные стадии, когда полимер еще сохраняет свою растворимость. Изменение свойств полимера с увеличением его концентрации в растворе позволит, по нашему мнению, приблизиться к пониманию реальных процессов, протекающих при карбонизации ПАН-волокон.

В настоящей работе исследовали термические превращения ПАН в разбавленных растворах в ДМФ. С этой целью изучали изменение характеристической вязкости и динамического двойного лучепреломления в зависимости от концентрации полимера и времени обработки растворов.

ПАН получали методом гетерофазной радикальной полимеризации с использованием окислительно-восстановительной системы инициирования. Температура реакции 20°. ММ полученного полимера, определенная методом светорассеяния в ДМФ, совпадает с определенной по значениям характеристической вязкости по формуле Марка – Куна – Хаувинка [2] и равна 80 000.

Образцы для исследования приготавливали следующим образом: полученный ПАН растворяли в тщательно очищенном и перегнанном ДМФ в течение 15–20 час при 50°; приготовленные таким образом растворы разных концентраций прогревали в запаянных ампулах в атмосфере воздуха в течение 24 час при температуре 140°. Затем полимеры переосаждали в 10-кратный объем воды и высушивали до постоянного веса под вакуумом при комнатной температуре.

Известно, что оптическая анизотропия сегмента ($\alpha_1 - \alpha_2$) дает существенные сведения о структуре и гибкости макромолекулы. Величина ($\alpha_1 - \alpha_2$) может быть определена из данных по изучению динамического двойного лучепреломления и вязкости растворов полимеров [3]. При этом используют экспериментально определенное значение Δn и относительную вязкость η_r растворов конечных концентраций [4]

$$(\alpha_1 - \alpha_2) = \frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\eta_0 (\eta_r - 1)} \cdot \frac{45 n_s k T}{4 \pi (n_s^2 + 2)^2}, \quad (1)$$

где n — показатель преломления растворителя, η_0 — вязкость растворителя, T — абсолютная температура, Δn — величина двойного лучепреломления, измеренная при градиенте скорости потока g и концентрации раствора c .

Измеряемая оптическая анизотропия молекул помимо собственной может включать в себя анизотропию формы [5]. Однако близость показателей преломления исследуемых полимера и растворителя и сравнительно небольшая ММ образцов позволяет пренебречь в первом приближении анизотропией формы и воспользоваться для расчетов соотношением (1) [6].

Для измерения величины двойного лучепреломления использовали оптическую установку с полутеневым компенсатором, описанную в работе [7], и динамооптиметр с внутренним ротором длиной $l=3,15$ см, с зазором между ротором и статором $\Delta r=0,0337$ см и радиусом ротора $r=1,775$ см. Разность хода слюдяной пластиинки, служившей компенсатором, равнялась $\delta=0,0378\lambda$ ($\lambda=5500$ Å).

Вязкость растворов измеряли в вискозиметре типа Уббелоде. Все измерения проводили при температуре 25°.

Изучение динамического двойного лучепреломления растворов полимеров, приготовленных указанным выше способом, показало, что во всех исследованных растворах величина Δn возрастает пропорционально градиенту скорости потока g (рис. 1).

На рис. 2 приведены изменения характеристической вязкости $[\eta]$ и величины $(\alpha_1-\alpha_2)$, вычисленной по соотношению (1), в зависимости от концентрации полимера, поступившего на прогревание. Нижний предел этой концентрации определяли согласно представлениям Дебая [8, 9]. Дебай впервые предложил в качестве критерия величину, обратную характеристической вязкости $1/[\eta]$. Эта величина характеризует плотность заполнения раствора сегментами макромолекул или концентрацию, при которой начинается перекрывание координационных сфер: $1/[\eta]=c$. Таким образом, в пределах этой концентрации не должно было происходить перекрывания клубков.

Верхний предел концентрации прогревания соответствовал началу гелеобразования всего раствора, по-видимому, за счет образования сильно развитой сетчатой структуры.

Для каждой точки кривой $(\alpha_1-\alpha_2)=f(c)$ проводили измерения $\Delta n=f(g)$ при разбавлении и затем для расчета величины $(\alpha_1-\alpha_2)$ по формуле (1) брали значение $\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\eta_0(\eta_r-1)}$ усредненное по всем измеренным концентрациям.

Из рис. 2 видно, что в интервале концентраций, удовлетворяющих критерию Дебая (от $c \approx 0,1$ до $c \approx 0,35$ г/дл) не происходит изменения $[\eta]$ и $(\alpha_1-\alpha_2)$. Это может свидетельствовать о протекании химических реакций при термической обработке растворов ПАН преимущественно внутримолекулярно, а падение абсолютных значений этих величин обусловлено уменьшением размеров клубка.

При увеличении концентраций полимера, использованного для прогревания, начинается перекрывание клубков макромолекул ПАН и появляется возможность возникновения межцепочных контактов. Это сразу же отражается на росте величины $[\eta]$, при этом не затрагивается величина сегмента. Изменение абсолютной величины $(\alpha_1-\alpha_2)$ связано, по всей вероятности, с изменением размеров клубка.

Образование межцепочных контактов приводит к возникновению разветвленных молекул, и при некоторой степени разветвления концентрация функциональных групп становится настолько большой, что каждый дальнейший акт химической реакции происходит внутри этой молекулы. В наших опытах это, по-видимому, происходит при концентрации раствора, подвергающегося термической обработке, $\approx 1,0$ г/дл, при которой вновь возникает ситуация, соответствующая критерию Дебая. Только теперь роль макромолекулы выполняют некие разветвленные образования — субмикрогели, состоящие из подшившихся макромолекул ПАН и не взаимо-

действующие между собой, поскольку расстояния между ними превышают их собственные размеры.

С этого момента при дальнейшем увеличении концентрации прогревания в растворе происходят процессы, аналогичные тем, которые наблюдались на молекулярном уровне, а именно: вначале наблюдается некоторое уплотнение субмикрогелей и уменьшение их размеров (а соответственно величин $[\eta]$ и $|(\alpha_1 - \alpha_2)|$). Затем возникающие контакты между изме-

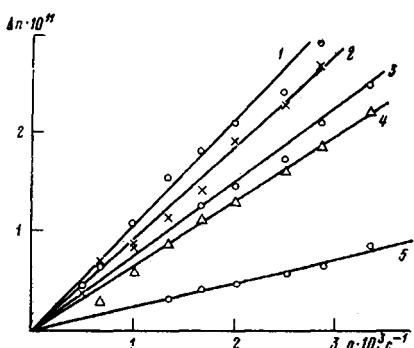


Рис. 1

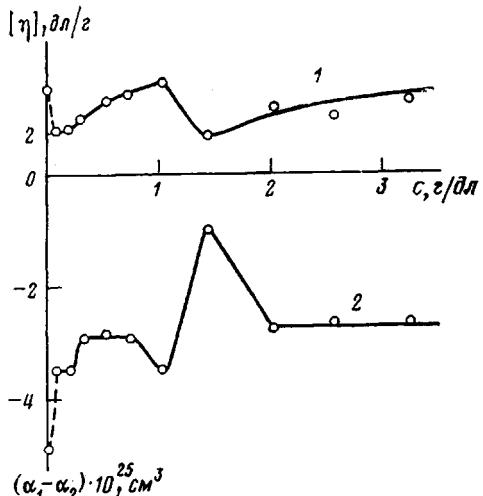


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\Delta n = f(g)$ для растворов ПАН в ДМФ, полученных при концентрации полимера, поступившего на прогревание, 1,020 (1), 0,174 (2), 0,083 (3), 2,557 (4) и 1,442 г/дл (5)

Рис. 2. Влияние концентрации ПАН в ДМФ при прогревании на $[\eta]$ (1) и оптическую анизотропию сегмента ПАН (2)

нившимися субмикрогелями приводят к росту величин $[\eta]$ и $|(\alpha_1 - \alpha_2)|$ и при достижении прогревания концентрации $\approx 4,5 - 5,0$ г/дл наступает момент, когда происходит сплавление системы, и она переходит в гелеобразное состояние на макроскопическом уровне.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
14 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Термо-, жаростойкие и негорючие волокна, под ред. А. А. Конкина, «Химия», 1978.
2. M. Galin, J. C. Galin, J. Macromolec. Sci., Phys., B11, 165, 1975.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 548.
4. Там же, стр. 570.
5. Там же, стр. 538.
6. Там же, стр. 554.
7. Там же, стр. 578.
8. P. Debye, J. Chem. Phys., 14, 636, 1946.
9. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, В кн. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», стр. 87, 1970.