

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Будкуте И.А., Щербина Л.А., Герасимова М.Д.
Могилевский государственный университет продовольствия,
Могилев, Беларусь

Углеродные волокна (УВ) относятся к материалам третьего поколения. Обладая комплексом ценных свойств, таких как высокие механические характеристики (прочность и модуль упругости), низкая плотность, электро- и теплопроводность, практически абсолютная химическая инертность, термо- и теплостойкость, эти материалы позволили решить ряд сложных технических задач при создании авиакосмической техники, в ракето-, судо- и автостроении, в ветро- и атомной энергетике. В настоящее время наблюдается бурный рост интереса к производству УВ на основе полиакрилонитрильных (ПАН) волокон.

Процесс получения УВ волокон из ПАН волокна включает ряд технологических стадий: термоокисление (термоокислительная стабилизация), карбонизация, графитация [1]. В процессе термоокислительной стабилизации при температуре до 260-300°C ПАН волокна приобретают черный цвет, блеск, неплавкость и негорючесть. При этом в полимерном субстрате протекают преимущественно процессы цепной полициклизации по нитрильным группам, а также дегидрирования, являющиеся составной частью целого комплекса параллельно и последовательно протекающих реакций. Это приводит к формированию сравнительно протяженных структур полинафтиридинового ряда.

Характер протекания термоокислительной стабилизации ПАН волокон в существенной степени зависит не только от условий реализации этого процесса, но и от химической структуры сополимеров акрилонитрила (АН). Поэтому большой научный и практический интерес представляет изучение термохимических превращений в полимерном субстрате ПАН волокон, различающихся первичной структурой.

В связи с этим целью данной работы явилось исследование процесса термоокисления материалов на основе сополимеров АН и метилакрилата (МА) с такими кислотными сомономерами (КМ), как 2-акриламид-2-метилпропансульфо кислота (АМПС) и итаконовая кислота (ИтК).

В работе процесс превращения полимерного субстрата в ходе термоокисления контролировался на основе данных дифференциального термического анализа (ДТА). Для характеристики и анализа процесса термоокисления были использованы температуры начала, T_n , и максимума, T_{max} , экзотермического эффекта. По кривым, полученным в результате термогравиметрического анализа, были рассчитаны значения потери массы исследованных образцов сополимеров при температуре максимума экзотермического эффекта и при 800°C. Измерение проводилось при скорости нагрева 10°C в минуту. Масса навески составляла 20 мг, нагревание проходило от 100°C до 850°C.

Полученные результаты представлены в таблице. Температура проявления экзотермического эффекта, связанного с полимеризацией нитрильных групп полимерного субстрата, максимальна для сополимера АН, МА и АМПС и составляет 286,8 °C. По мере увеличения содержания КМ во всех видах исследованных волокон значения T_n и T_{max} снижаются. При этом минимальными значениями T_n и T_{max} характеризуются сополимеры, содержащие ИтК. Такие закономерности, по-

видимому, обусловлены каталитическим влиянием карбоксильных групп на процесс термоокисления. Активирующая функция карбоксилсодержащих мономеров, по-видимому, обусловлена наличием подвижного атома водорода и, вследствие этого, легкостью разрыва π -связи нитрильной группы с одновременным образованием лактонного цикла.

Таблица – Термические характеристики волокон на основе терсополимеров АН

Содержание кислотного мономера, % (масс.)	Температура экзотерм, °С		Потеря массы при T_{max} , %	Потеря массы при 800°С, %
	T_n	T_{max}		
поли[АН(92)-со-МА(8)]				
–	270	282,2	13,0	64,0
поли[АН-со-МА-со-АМПС]				
1,0	272	286,8	15,0	72,1
3,0	263	277,6	10,3	75,0
5,0	238	270,1	9,5	90,1
7,0	216	268,4	7,4	86,0
поли[АН-со-МА-со-ИтК]				
1,0	252	271,8	10,5	65,9
3,0	235	260,4	10,4	67,7
5,0	200	252,2	9,6	92,0
7,0	192	248,3	8,7	100,0

Характер изменения массы образцов волокнообразующих сополимеров АН от 100°С до температуры максимума экзотермического эффекта показывает, что минимальное содержание ИтК в полимерном субстрате (1,0 %, масс.) обуславливает минимальную потерю массы данным сополимером (10,5 %, масс.), по сравнению с сополимером, содержащим АМПС. Но увеличение содержания ИтК в полимерном субстрате приводит к тому, что в поли[АН (85,0)–со–МА (8,0)–со–ИтК (7,0)] деструкционные процессы протекают в большей степени, по сравнению с поли[АН (85,0)–со–МА (8,0)–со–АМПС (7,0)].

Несколько иная зависимость между количеством КМ в исследуемых сополимерах АН и потерей последними массы прослеживается в случае их термообработки при высоких температурах. Так, в случае минимально реализованного в работе содержания КМ (1 %, масс.) потеря массы сополимерами при температуре 800°С примерно одинакова и составляет 64–72 %. Возрастание количества карбоксилсодержащих мономеров в сополимерах приводит к практически полной (86 % потери массы в случае АМПС) или даже полной (100 % потери массы в случае ИтК) деструкции образцов.

Полученные результаты могут явиться основой для выбора композиционного состава сополимеров АН, предназначенных для получения прекурсоров волокон специального назначения (углеродных волокон). Предпочтительными для использования в указанных целях являются сополимеры, содержащие в качестве кислотного сомономера ИтК.

Литература

1. Варшавский В.Я. Углеродные волокна / В.Я. Варшавский. – Мытищи: ФГУП «Производственно-издательский комбинат ВИНТИ», 2005. – 500 с.