

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА И ИЗОПРЕНА

В. А. ПЕТРОСЯН, Г. А. ГАБРИЕЛЯН и З. А. РОГОВИН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев,
Кировакан

Московский текстильный институт

Поступило 31 VII 1975

Приводятся результаты исследований некоторых свойств волокнообразующих со-
полимеров акрилонитрила и изопрена, полученных при определении их теплоты раство-
рения и проведения дифференциального термического анализа.

Рис. 2, библиографических ссылок 8.

Сополимеры диенов и акрилонитрила с преобладающим содержа-
нием последнего ($>70\%$) не являются каучукоподобными и представля-
ют значительный интерес для формования волокон и пленок [1, 2].

Однако в отличие от своих полимер-аналогов, содержащих наиболь-
шее количество звеньев диенов, они до последнего времени не являлись
объектами изучения физико-химических, физико-механических, термохи-
мических, реологических и других свойств.

Нами синтезированы волокнообразующие сополимеры акрилонитри-
ла (АН), содержащие до 20—30 мол. % изопрена [3], и доказана воз-
можность получения волокон на их основе [2]. Однако для формования
волокон с наилучшими физико-механическими свойствами необходимо
изучение свойств этих сополимеров и их растворов.

Можно было предположить, что при сополимеризации АН произой-
дет значительное нарушение регулярности строения полиакрилонитрила
(ПАН), обуславливающее заметное изменение в плотности упаковки
макромолекул сополимера по сравнению с ПАН. Для оценки этих изме-
нений нами определялись интегральные теплоты растворения сополиме-
ров АН, содержащих 4—21,5 мол. % изопрена (ИЗП).

Известно, что чем менее упорядочена структура полимера, тем выше
при прочих равных условиях должно быть значение теплового эффекта
вследствие меньшей затраты энергии на преодоление межмолекулярного
взаимодействия в процессе растворения.

В качестве растворителя был выбран диметилформамид (ДМФ).
Теплота растворения полиакрилонитрила, определенная при 50° , состав-
ляла $3,5 \text{ кал/г}$ (рис. 1). Для сополимеров наблюдается четкая зависи-
мость величин теплоты растворения от содержания ИЗП в сополимере.

По мере увеличения содержания звеньев изопрена в макромолекуле сополимера тепловой эффект растворения постепенно возрастает и для сополимера, содержащего 15 мол. % ИЗП, интегральная теплота растворения достигает 7,6 кал/г. Дальнейшее увеличение содержания звеньев изопрена в макромолекуле до 21,5 мол. % не приводит к изменению величины теплоты растворения сополимера. Это свидетельствует о том, что введение изопрена нарушает упорядоченность структуры и приводит к уменьшению плотности упаковки макромолекул сополимера по сравнению с полиакрилонитрилом. Однако из-за того, что полиизопрен и сополимеры АН с преобладающим содержанием ИЗП не растворимы в ДМФ ($Q=0$), дальнейшее увеличение содержания изопрена (более 21,5 мол. %) в макромолекуле должно вызвать постепенное снижение значения теплоты растворения сополимера в диметилформамиде.

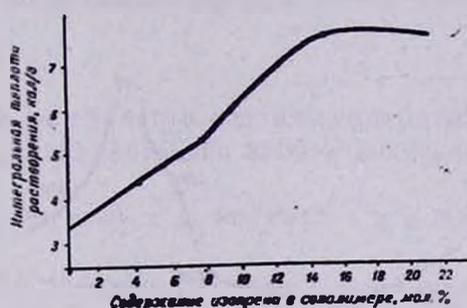


Рис. 1. Зависимость интегральных теплот растворения сополимеров АН от содержания изопрена.

О меньшей регулярности строения макромолекул сополимеров по сравнению с ПАН и уменьшении интенсивности межмолекулярных взаимодействий свидетельствуют и результаты их дифференциального термического анализа (рис. 2). Объектами исследования были выбраны сополимеры, содержащие 15 и 21,5 мол. % изопрена, а также полиакрилонитрил для сравнения.

В представленных на рис. 2 термограммах исследуемых образцов наблюдается ряд эндо- и экзотермических тепловых эффектов, соответствующих определенным физическим и химическим превращениям. Так, наблюдаемый на термограмме ПАН (кр. 1) небольшой эндотермический эффект ($\sim 95^\circ$) соответствует температуре его стеклования, а интенсивный экзотермический эффект (начало при $200\text{--}210^\circ$, максимум при $280\text{--}290^\circ$ и окончание при 320°) вызван внутримолекулярной циклизацией нитрильных групп полиакрилонитрила [4—6] с образованием длинных участков конденсированных нафтиридиновых колец.

Введение небольшого количества звеньев ИЗП в сополимер, как видно при сопоставлении дифференциально-термогравиметрических кривых сополимеров (кр. 2 и 3) и ПАН, недостаточно для коренных изменений в механизмах процессов, протекающих при нагревании. Их термограммы по характеру мало отличаются. Однако имеются и некоторые

различия, которые проявляются тем существеннее, чем выше содержание изопрена в макромолекуле сополимера. Так, наблюдаемый на термограмме ПАН небольшой эндотермический эффект, соответствующий точке стеклования, на термограмме сополимера, содержащего 15 мол. % изопрена (кр. 2), смещается до 78°. Это объясняется нарушением регулярности строения макромолекул сополимеров по сравнению с ПАН и соответственно менее интенсивным межмолекулярным взаимодействием. В отличие от полиакрилонитрила для сополимера при температуре 140° наблюдается протекание небольшого экзотермического процесса, связанного с сшиванием макромолекул сополимеров за счет ненасыщенных связей звеньев изопрена (сополимеры после нагревания при 140° теряют растворимость). Интенсивный экзотермический эффект, обусловленный циклизацией нитрильных групп, начинающийся при 205° и заканчивающийся при 300°, сопровождается сравнительно меньшим тепловым эффектом.

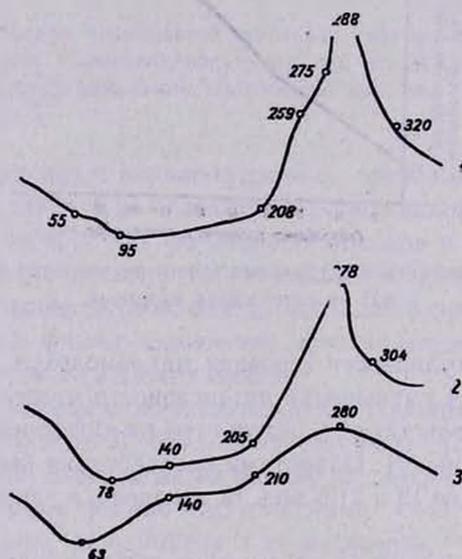


Рис. 2. Термограммы дифференциального термического анализа ПАН (1) и сополимеров АН, содержащих 15 (2) и 21,5 мол. % (3) ИЗП.

Наиболее существенно отличается термограмма сополимера, содержащего 21,5 мол. % ИЗП (кр. 3, рис. 2). Температура стеклования понижается до 63°, а появившийся уже при содержании в макромолекуле сополимера 15 мол. % ИЗП изотермический эффект при 140° становится значительным. Одновременно значительно уменьшается характерный для ПАН экзотермический эффект при 280°, обусловленный циклизацией.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что увеличение количества ИЗП в составе сополимера оказывает существенное влияние на процесс циклизации ПАН. Очевидно, наличие небольшого количества (15—20 мол. %) изопрена нарушает регулярность строения макромоле-

кул полиакрилонитрила и соответственно затрудняет внутримолекулярную циклизацию нитрильных групп с образованием длинных участков конденсированных нафтиридиновых колец.

Экспериментальная часть

Определение интегральной теплоты растворения. Измерения проводились на изотермическом калориметре по способу [7] при 50°. Точность метода $\pm 0,5$ кал/г. В качестве растворителя был выбран диметилформамид.

Дифференциальный термический анализ сополимеров. Термограммы снимали на пирометре Курнакова ФПД-59 в области температур 20--350°. Скорость нагрева образцов—5°/мин. В качестве эталонного вещества применяли прокаленную окись алюминия.

ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ԵՎ ԻԶՈՊՐԵՆԻ ԹԵԼ ԱՌԱՋԱՑՆՈՂ ՍՈՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Հ. Ա. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ Է Զ. Ա. ՌՈԳՈՎԻՆ

Ակրիլոնիտրիլի և իզոպրենի թել առաջացնող սոպոլիմերների դիֆերենցիալ-թերմիկ անալիզի և լուծելիության ինտենզիվ շերմոլիզիան որոշման արդյունքների հիման վրա ցույց է տրված, որ իզոպրենային օղակների մուտքը պոլիակրիլոնիտրիլի մակրոմոլեկուլ առաջացնում է ստրուկտուրային որոշակի փոփոխություններ, որի հետևանքով թուլանում է մոլեկուլների դասավորվածության խտությունը, ցածրանում է ապակեցման շերմաստիճանը և դժվարանում է նիտրիլային խմբերի ներմոլեկուլային ցիկլացումը՝ կոնդենսացված նաֆտիրիդինային օղակների երկար շղթաների զոյացմամբ:

INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES OF FIBRE-FORMING COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE AND ISOPRENE

V. A. PETROSSIAN, G. A. GABRIELIAN and Z. A. ROGOVIN

The results of investigation of some properties of fibre-forming copolymers of acrylonitrile and isoprene obtained during determination of their dissolution rates and by differential thermal analyses are given.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США № 2745822/1956.
2. В. А. Петросян, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин, Хим волокна, № 1, 68, (1972).

3. В. А. Петросян, Г. А. Габриелян, Э. А. Роговин. Авт. свид. СССР 351860. Бюлл. изобр. № 28, 1972 г.
4. N. Grassie, J. N. Hay, J. Polymer Sci., 56, 189 (1962).
5. T. Takata, A. Hiroi, J. Polymer Sci., A2, 1567 (1964).
6. Г. А. Чухаджян, А. Е. Калайджян, В. А. Петросян, Высокомолекуляр. соед., 12А, 171 (1970).
7. С. И. Меерсон, Практикум по физической химии, Изд. МТИ, М., 1962. стр. 32.