

И. А. Будкуте, Л. А. Щербина, В. А. Огородников
(Могилев, Беларусь)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОТНОГО СОМОНОМЕРА

Аннотация. Проведено исследование термических свойств волокнистых материалов на основе сополимеров акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Определены температуры начала, максимума и окончания полициклизации, а также значения теплового эффекта этого процесса.

Summary. The thermal properties of fibrous materials based on copolymers of acrylonitrile, methyl acrylate and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid were studied using differential scanning calorimetry. The temperatures of the beginning, maximum and end of polycyclization, as well as the values of the thermal effect of this process are determined.

Ключевые слова: сополимер акрилонитрила, кислотный мономер, 2-акриламид-2-метилпропансульфокислота, полициклизация, термоокисление, тепловой эффект.

Keywords: acrylonitrile copolymer, acid monomer, 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid, polycyclization, thermal oxidation, thermal effect.

Важнейшим фактором, определяющим достижение сырьевой, экономической безопасности нашей страны, является создание новых эффективных наукоемких технологий производства импортозамещающих полимерных материалов. Для Республики Беларусь, не имеющей серьезных запасов нефтехимического сырья, развитие наукоемких технологий является приоритетной задачей и является залогом устойчивого развития страны.

На современном этапе прогресс в энергетике, космонавтике, авиации, автомобилестроении, судостроении, оборонной и другой специальной технике невозможен без использования композитов на основе углеродных волокон (УВ) с высокими физико-механическими свойствами. Для создания собственного производства УВ на основе полиакрилонитрильных (ПАН) прекурсоров Республика Беларусь располагает уникальным сочетанием производственных, технологических и кадровых возможностей, но не имеет необходимых технологий их получения.

Поскольку в научно-технической литературе отсутствует подробная информация о технологических и технических параметрах процесса получения УВ, то целью данной работы явилось изучение вли-

жения содержания кислотного сомономера на термические свойства волокнистых материалов на основе акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и 2-акриламид-2-метилпропансульфонокислоты (АМПС). При этом содержание АМПС в сополимере варьировалось от 0 до 2,0 % (масс.). В данной работе процессы превращения полимерного субстрата в ходе термоокисления, являющегося первой стадией получения УВ, контролировали посредством дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерение температур начала (T_n), максимума (T_{max}), и окончания (T_k), процесса полициклизации, а также его теплового эффекта (Q), проводилось при различных скоростях нагрева (V_T). Масса навески составляла 2 мг, нагревание проходило от комнатной температуры до 400–500 °С. Результаты представлены в таблице.

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что увеличение содержания АМПС в сополимере незначительно влияет на значения T_n , T_{max} и T_k процесса полициклизации по нитрильным группам.

**Результаты исследований термических свойств
поли[АН – со – МА – со – АМПС]**

V_T , °С/мин	T_n , °С	T_{max} , °С	T_k , °С	$(T_k - T_n)$, °С	Q , Дж/г
поли[АН – со – МА]					
1	241	266	293	52	221
4	269	295	315	46	376
8	290	312	331	41	397
16	307	332	348	41	1050
поли[АН (91,0) – со – МА (8,5) – со – АМПС (0,5)]					
1	248	265	288	43	84
4	265	296	315	50	636
8	290	314	332	42	765
16	301	330	348	47	1397
поли[АН (91,0) – со – МА (8,0) – со – АМПС (1,0)]					
1	242	264	286	48	102
4	262	295	314	52	515
8	289	310	328	39	598
16	295	332	350	55	1351
поли[АН (91,0) – со – МА (7,5) – со – АМПС (1,5)]					
1	245	268	287	53	265
4	261	297	313	52	519
8	283	314	338	55	714
16	302	331	349	47	1439

Окончание таблицы

V_{T_2} , °C/мин	T_n , °C	T_{max} , °C	T_k , °C	$(T_k - T_n)$, °C	Q , Дж/г
поли[АН (91,0) – со – МА (7,0) – со – АМПС (2,0)]					
1	245	263	284	39	95
4	259	295	315	56	445
8	269	312	330	61	759
16	305	326	345	40	933

Увеличение скорости подъема температуры приводит к увеличению теплового эффекта (Q), при термоокислении сополимеров АН, что объясняется ограниченными возможностями диссипации выделяющейся энергии из-за медленного подъема температуры. При скоростях нагрева образцов 1; 4; 8 °C/мин наблюдается небольшое увеличение теплового эффекта полициклизации при увеличении содержания АМПС в сополимере, в то время как при больших скоростях повышения температуры (16 °C/мин) сначала Q увеличивается, а затем несколько снижается. Таким образом, увеличение содержания АМПС незначительно влияет на температурные характеристики процесса полициклизации и тепловой эффект полициклизации. Такую индифферентность можно объяснить, рассматривая композиционный состав сополимеров АН, МА и АМПС в целом. Так, следует обратить внимание на то, что содержание акрилонитрильных звеньев остается постоянным (91,0 %), изменяется содержание метилакрилатных звеньев. Поэтому, с одной стороны, количество нитрильных групп, по которым протекает реакция полициклизации, остается постоянным, с другой стороны, изменение количества АМПС и МА практически не влияет на эту реакцию.

Таким образом, в работе установлены зависимости между количественным составом волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфоуксусной кислоты и их термохимическими характеристиками. Полученные закономерности можно «экстраполировать» на производственные процессы, поскольку аналогичный эффект, с большой долей вероятности, будет наблюдаться в реальной производственной печи при проведении термоокислительной стабилизации. Поэтому полученные в работе результаты целесообразно использовать при выборе волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, предназначенных для производства полиакрилонитрильных прекурсоров углеродных волокон.