

УДК 543.226+543.544

Р. МОЛОДИНИ, Айли КОГЕРМАН, М. АБРАМОВ, Ю. КРЯЖЕВ,
О. КИРРЕТ

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

R. MOLODINI, Айли КОГЕРМАН, М. АБРАМОВ, Ю. КРЯЖЕВ, О. КИРРЕТ. ERINEVATE LISAN-
DITE MOJU TSELLULOOSI JA POLUAKRÜLNITRIILI KOPOLOMEERIDE TERMO-
DESTRUKTSIOONILE

R. MOLODINI, Айли КОГЕРМАН, М. АБРАМОВ, Ю. КРЯЖЕВ, О. КИРРЕТ. THE EFFECT OF
DIFFERENT ADDITIVES ON THERMAL DESTRUCTION OF CELLULOSE AND POLY-
ACRYLONITRILE COPOLYMERS

Модификация гидратцеллюлозных волокон путем привитой полимеризации полиакрилонитрила (ПАН) используется в промышленных условиях для получения мтилона.

При изучении термодеструкции привитых сополимеров целлюлозы и ПАН было установлено взаимное влияние целлюлозной и ПАН-составляющих, приводящее к увеличению коксового остатка, снижению содержания левоглюкозана и цианистого водорода и повышению содержания воды в продуктах термораспада по сравнению с целлюлозой и ПАН, взятыми в отдельности [1]. На характер протекающих при пиролизе привитых сополимеров процессов, несомненно, оказывает влияние полициклизация —CN-групп в привитых цепях ПАН [2], приводящая к образованию полисопряженных систем. Однако остается открытым вопрос о влиянии на процесс термодеструкции волокна различных неорганических добавок, которые должны дополнительно интенсифицировать процесс дегидратации целлюлозы. К таким добавкам относятся бор- и фосфорсодержащие кислоты, а также соли тяжелых металлов [3].

С другой стороны, процесс полициклизации в цепях ПАН может быть интенсифицирован введением карбоксильных групп [2].

В данной работе методом ступенчатой пиролизной газовой хроматографии [4] проводили исследование термических превращений мтилона (привитого сополимера целлюлозы и ПАН с соотношением составляющих 70 и 30 мас. % соответственно), модифицированного:

а) привитой полимеризацией акриловой кислоты (10 мас.%) с последующей обработкой растворами солей Fe^{3+} , Cr^{+3} , Cu^{2+} и Ni^{2+} ;

б) пропиткой водными растворами борной и метафосфорной кислот.

Привитую полимеризацию акриловой кислоты осуществляли методом [5] с применением окислительно-восстановительной системы «соль Fe^{2+} —перекись водорода». Для введения ионов тяжелых металлов волокно с привитой полиакриловой кислотой (ПАК) обрабатывали 5%-ными водными растворами FeCl_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и NiCl_2 .

Для введения в волокно бор- и фосфорсодержащих кислот пользовались 1%-ными водными растворами H_3BO_3 , HPO_3 и смесью $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{HPO}_3$ с соотношением компонентов 1:1.

Объекты исследования:

I Мтилон.

II Мтилон, модифицированный прививкой 10 мас.% ПАК.

III Волокно II, обработанное раствором FeCl_3 (содержание Fe 0,8 мас.%).

- IV Волокно II, обработанное раствором $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (содержание Cr 0,68 мас. %).
- V Волокно II, обработанное раствором $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (содержание Cu 0,62 мас. %).
- VI Волокно II, обработанное раствором NiCl_2 (содержание Ni 0,36 мас. %).
- VII Мтилон, обработанный раствором HPO_3 (содержание P 1,2 мас. %).

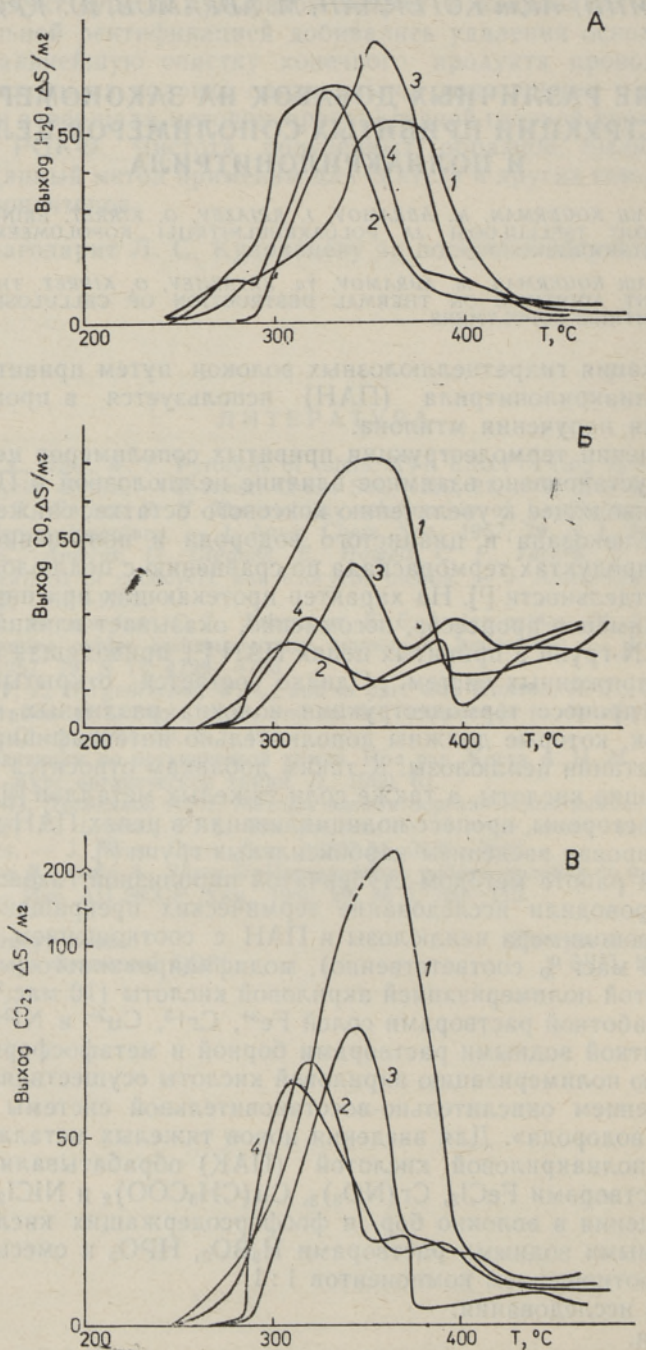


Рис. 1. Температурная зависимость выходов H_2O (А), CO (Б) и CO_2 (В) при пиролизе привитых сополимеров I (1), VII (2), VIII (3), IX (4), содержащих фосфор и бор.

VIII Мтилон, обработанный раствором H_3BO_3 (содержание В 1,3 мас. %).
 IX Мтилон, обработанный раствором смеси HPO_3 и H_3BO_3 (суммарное содержание Р и В 2,6 мас. %).

Образцы исследуемых волокон массой 2 мг помещали в кварцевый реактор и нагревали в пиролизаторе с платиновой спиралью в температурном интервале от 100 до 450 °С. На каждой температурной точке образец выдерживали 15 с. Продукты пиролиза волокон током газа-

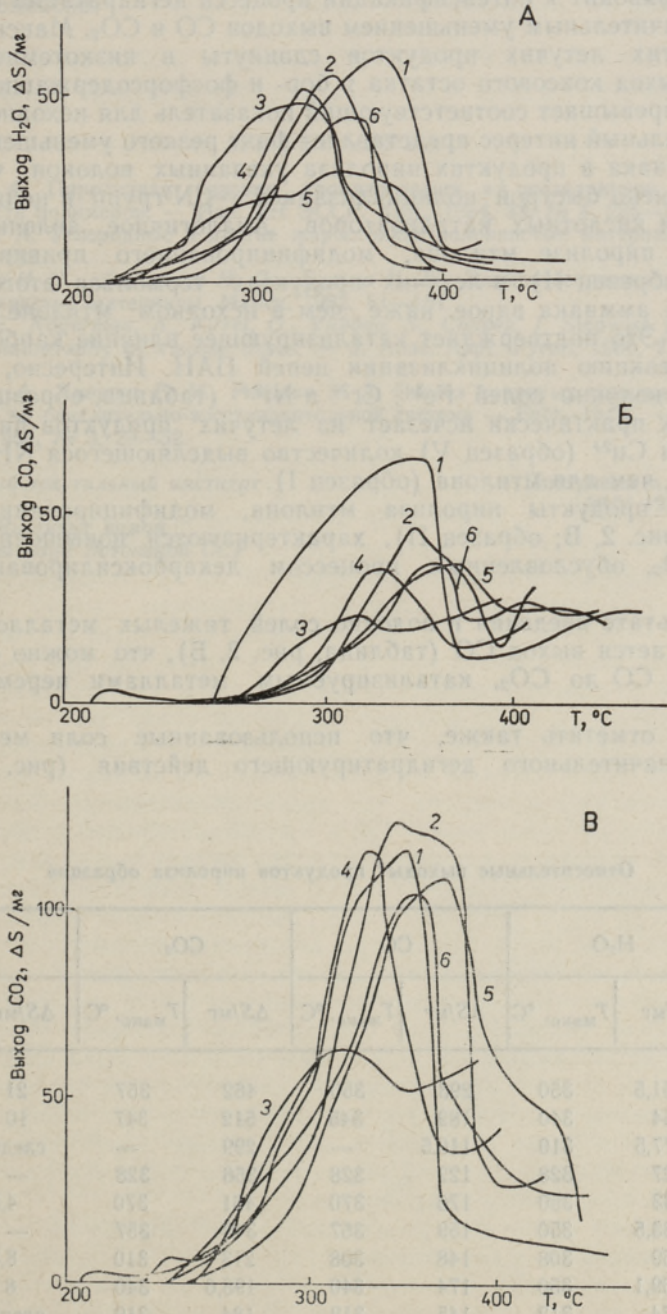


Рис. 2. Температурная зависимость выходов H_2O (А), CO (Б) и CO_2 (В) при пиролизе привитых сополимеров I (1), II (2), III (3), IV (4), V (5), VI (6), содержащих неорганические соли.

носителя (гелия) направляли в колонку хроматографа «Хром-5» с ката-
рометром, где они разделялись и идентифицировались. Длина колонки —
2,4 м; наполнитель — тепарон. Условия хроматографирования: темпера-
тура колонки — 100 °С, скорость газа-носителя — 50 мл/мин.

В продуктах пиролиза определяли H_2O , CO , CO_2 и NH_3 (таблица,
рис. 1, 2).

Из анализа данных таблицы и рис. 1 следует, что введение в мтилон
добавок фосфор-, бор- и борфосфорсодержащих кислот (образцы I, VII,
VIII, IX) приводит к интенсификации процесса дегидратации с одновре-
менным значительным уменьшением выходов CO и CO_2 . Максимумы вы-
деления этих летучих продуктов сдвинуты в низкотемпературную
область. Выход коксового остатка у бор- и фосфорсодержащих волокон
в 1,5 раза превышает соответствующий показатель для исходного волокна.
Значительный интерес представляет факт резкого уменьшения содер-
жания аммиака в продуктах пиролиза указанных волокон, что может
быть объяснено быстрой полициклизацией — CN -групп в цепях ПАН в
присутствии кислотных катализаторов. Аналогичное явление наблю-
дается при пиролизе мтилона, модифицированного прививкой ПАК
(таблица, образец II): в летучих продуктах термолиза этого волокна
содержание аммиака вдвое ниже, чем в исходном мтилоне (таблица,
образец I). Это подтверждает катализирующее влияние карбоксильных
групп на реакцию полициклизации цепей ПАН. Интересно, что после
введения в волокно солей Fe^{3+} , Cr^{3+} и Ni^{2+} (таблица, образцы III, IV,
VI) аммиак практически исчезает из летучих продуктов пиролиза. В
случае соли Cu^{2+} (образец V) количество выделяющегося NH_3 почти в
5 раз ниже, чем для мтилона (образец I).

Летучие продукты пиролиза мтилона, модифицированного ПАК
(таблица, рис. 2, В; образец II), характеризуются повышенным содер-
жанием CO_2 , обусловленным процессом декарбоксилирования цепей
ПАК.

В результате введения в волокно солей тяжелых металлов сущест-
венно снижается выход CO (таблица, рис. 2, Б), что можно объяснить
окислением CO до CO_2 , катализируемым металлами переменной ва-
лентности.

Следует отметить также, что использованные соли металлов не
оказали значительного дегидратирующего действия (рис. 2, А), за

Относительные выходы* продуктов пиролиза образцов

Обра- зец	H_2O		CO		CO_2		NH_3	
	$\Delta S/\text{мг}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta S/\text{мг}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta S/\text{мг}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta S/\text{мг}$	$T_{\text{макс}}, ^\circ\text{C}$
I	151,5	350	293	350	462	357	21	364
II	154	340	189	345	512	347	10	364
III	177,5	310	110,5	—	299	—	следы	390
IV	127	328	122	328	356	328	—	—
V	133	350	176	370	461	370	4,5	444
VI	133,5	350	159	357	349	357	—	—
VII	169	308	148	308	213	310	8,3	410
VIII	169,1	350	174	340	198,6	340	8	393
IX	174	312	145	319	184	319	следы	—

* Выходы продуктов приведены в условных единицах.

исключением Fe^{3+} , введение которого повысило содержание воды в 1,2 раза с небольшим сдвигом начала дегидратации в сторону низких температур.

Итак, методом ступенчатой пиролизной газовой хроматографии установлено влияние ряда дегидратирующих и каталитически активных неорганических добавок на пиролиз привитых сополимеров целлюлозы с полиакрилонитрилом. С помощью указанных добавок можно в значительных пределах изменять температурные интервалы и характер пиролизных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Когерман А. Пиролизная газовая хроматография в исследовании термических свойств полимеров. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 4, 235—243.
2. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М., 1974, 175—182.
3. Ермоленко И. Н., Люблинер И. П., Гулько Н. В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. Минск, 1982, 81—151.
4. Heinsoo, E., Kogerman, A., Kirret, O., Vilkova, S., Coupek, J. Stepwise pyrolysis gas chromatography of viscose fibres. — J. Anal. Appl. Pyrol., 1980, 2, N 2, 131—139.
5. Гулина А. А., Лившиц Р. М., Роговин З. А. Синтез привитых сополимеров целлюлозы на окислительно-восстановительной системе — Fe^{2+} — H_2O_2 . — Хим. волокна, 1965, № 3, 29—32.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
29/V 1987

Институт химии

Академии наук Эстонской ССР