

УДК 541.64:539.2

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИКАПРОАМИДА С ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОМ**

*Пимоненко Н. Ю., Габриелян Г. А., Дружинина Т. В.,
Клочков А. А., Фазлыев Ф. А., Гальбрайх Л. С.*

Исследованы структурные особенности привитых сополимеров поликаапроламида с ПАН, синтезированных с использованием в качестве инициатора аммониевых солей пероксадисерной кислоты. При введении инициатора в структуру волокна привитой полимер в процессе прививки проникает в глубь волокна, при фиксации инициатора на поверхности волокон прививка протекает в основном в поверхностных слоях волокна с образованием оболочки привитого полимера. Привитой ПАН проявляет собственную ориентацию и практически не влияет на структуру исходного поликаапроламидного волокна. Найдена корреляция между структурными особенностями привитых сополимеров и их термическими свойствами.

Известно, что прививка акрилонитрила (АН) к поликаапроламидным (ПКА) волокнам позволяет улучшить, а в ряде случаев придать им новые практически ценные свойства. Прививка ПАН к ПКА-волокнам придает им приятный шерстоподобный гриф, увеличивает светостойкость [1]. Привитые сополимеры ПКА с ПАН характеризуются более высокой термостойкостью и теплостойкостью [2–4]. Однако свойства ПКА-волокон, модифицированных прививкой ПАН, зависят как от содержания ПАН в модифицированном волокне, так и от распределения привитого полимера в объеме модифицированного волокна.

Несмотря на то что ПКА-волокно, модифицированное прививкой ПАН, часто служило объектом исследований, в литературе до сих пор нет единого мнения о зависимости характера распределения привитого полимера в объеме модифицированного волокна от способа проведения процесса прививки [5]. Согласно работам [5–10], характер распределения привитых цепей ПАН определяется в основном способом инициирования и условиями проведения процесса прививки. Однако сделанные в этих работах выводы касаются в основном структуры привитых сополимеров ПКА с ПАН, полученных радиационным способом.

В то же время в литературе практически отсутствуют работы, посвященные изучению особенностей распределения привитых цепей в структуре сополимеров, полученных при помощи химического метода инициирования.

Одним из наиболее перспективных методов инициирования прививочной полимеризации к ПКА-волокну АН является метод, основанный на использовании в качестве инициатора предварительно введенных в ПКА-волокно аммониевых солей пероксадисерной кислоты [9], позволяющий осуществить процесс без образования гомополимера [3, 11].

В данной работе изучена зависимость характера распределения привитого ПАН в объеме модифицированного ПКА-волокна от распределения инициатора в исходном ПКА-волокне, а также влияние привитого ПАН на надмолекулярную структуру полимера подложки.

Для проведения прививочной полимеризации было использовано ПКА-волокно линейной плотности 0,4 текс, содержащее предварительно введенный инициатор – аммониевую соль пероксадисерной кислоты. Согласно варианту I, прививку АН осуществляли с использованием волокна, содержащего инициатор, распределенный по сечению волокна; по варианту II инициатор был локализован преимущественно

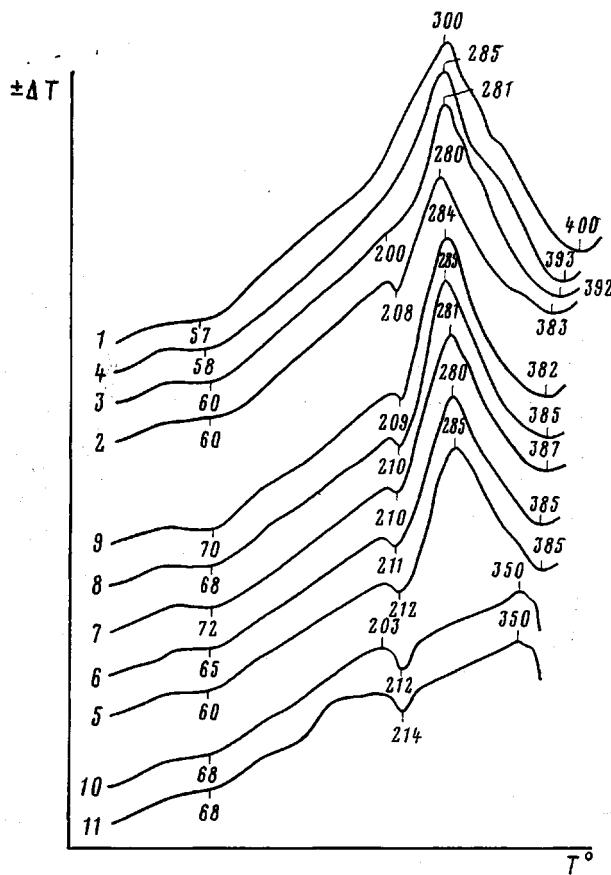


Рис. 1. Кривые ДТА для волокна нитрон (1), ПКА-волокон, модифицированных прививкой ПАН по вариантам I (2–4) и II (5–9), ПКА-волокна, содержащего инициатор (10) и чистого ПКА-волокна (11). $\varphi = 7$ (2), 19 (3), 32 (4), 16 (5), 23 (6), 46 (7), 56 (8) и 63% (9)

на поверхности и в предповерхностных слоях волокна. Содержание привитого ПАН в модифицированном волокне определяли весовым методом. Количество привитого ПАН регулировали путем изменения содержания инициатора и продолжительности реакции. Прививку осуществляли из водного раствора АН концентрации 1,32 моль/л при температуре 80° и модуле 50. Исследование свойств и структуры модифицированных волокон осуществляли методами ДТА на дериватографе «Паулик – Паулик» (Венгрия) в присутствии кислорода воздуха при скорости повышения температуры 10 град/мин, электронной сканирующей микроскопии на приборе «В-300 Tesla» (ЧССР) и рентгеноструктурного анализа на приборе ДРОН-2.

Термические свойства ПКА-волокон, модифицированных прививкой ПАН, существенно зависят от характера распределения инициатора в ПКА-волокне. Так, при прививке по варианту I при малом содержании привитого ПАН φ сохраняется эндотермический пик, характерный для ПКА, обусловленный его плавлением (рис. 1). С увеличением φ до 19% этот пик исчезает. Одновременно с этим увеличивается экзотермический пик, характерный для ПАН. Такой характер изменения эффектов свидетельствует о том, что процесс прививки по мере увеличения количества привитого ПАН распространяется в глубь волокна, вовлекая в реакцию прививочной полимеризации значительную часть макромолекул ПКА. Характер кривых ДТА аналогичен кривым для сополимеров ПКА с ПАН, полученным при использовании для прививки метода постэффекта радиационной прививочной полимеризации [12], что указывает на решающую роль не способа инициирования, а характера распределения привитых цепей в объеме волокна.

При прививке по варианту II даже при увеличении φ до 56% не наблюдается существенного изменения эндотермического пика плавления

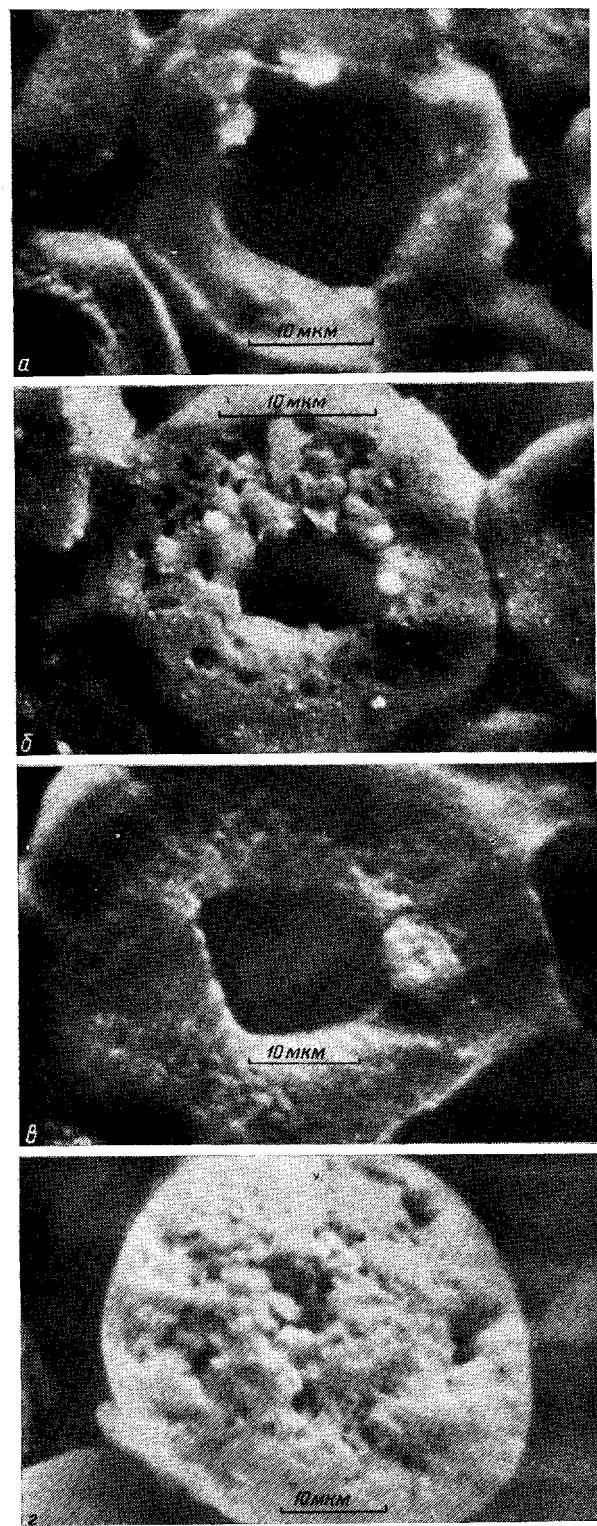


Рис. 2. Микрофотографии поперечных срезов ПКА-волокон, модифицированных прививкой ПАН по вариантам II (а, в) и I (б, г). $\varphi=19$ (а, б), 40 (в) и 41% (г)

ПКА. Таким образом, в этом случае в реакции прививочной полимеризации участвует незначительная часть макромолекул ПКА, расположенная в основном в поверхностном слое. Аналогичный эффект наблюдали при газофазной радиационной прививочной полимеризации АН к ПКА-волокну, также приводящей к распределению привитых цепей на поверхности [13].

Зависимость структуры привитых сополимеров от характера распределения инициатора в волокне подтверждается также результатами электронно-микроскопических исследований поперечных срезов модифицированных волокон.

Для установления характера распределения привитого ПАН по сечению модифицированного ПКА-волокна необходимо удалить не вступивший в реакцию ПКА. Для решения этой задачи была разработана специальная методика травления поперечных срезов модифицированных волокон соляной кислотой. Для повышения устойчивости привитых цепей к действию концентрированной кислоты пучек волокон, фиксированный в ПЭ-трубке, подвергали щелочной циклизации. Согласно полученным данным (рис. 2), структура подвергнутых травлению модифицированных волокон зависит от характера распределения инициатора и количества привитого полимера. Для образцов, полученных по варианту I при небольшом содержании привитого полимера, после травления образуется центральная полость, наличие которой свидетельствует о том, что макромолекулы ПКА, расположенные преимущественно в центре волокна, не затрагиваются процессом прививочной полимеризации, вследствие чего легко удаляются при обработке кислотой. С ростом содержания привитого ПАН диаметр внутренней полости уменьшается, а при $\varphi=41\%$ полость практически отсутствует.

Для образцов, полученных по варианту II, с ростом содержания ПАН в модифицированном волокне наблюдается постепенное увеличение диаметра волокна D вследствие образования привитого слоя. При этом диаметр отверстия d_0 , образовавшегося в результате удаления ПКА, практически не изменяется. Сравнительные данные о толщине привитого слоя δ и увеличении диаметра волокна по отношению к исходному $\Delta D/D$, а так-

Таблица 1

Размеры структурных элементов поперечных срезов ПКА-волокон, модифицированных прививкой ПАН

| Вариант иницирования | $\varphi, \%$ | $D, \text{мкм}$ | $d_0, \text{мкм}$ | $\delta, \text{мкм}$ | $\Delta D/D, \%$ |
|----------------------|---------------|-----------------|-------------------|----------------------|------------------|
| I | 14 | 24±1 | 13±1 | 6±1 | 14 |
| | 19 | 26±1 | 18±1 | 9±1 | 23 |
| | 26 | 28±1 | 5±1 | 12±1 | 33 |
| | 40 | 35±1 | — | 18±1 | 66 |
| II | 15 | 29±1 | 21±1 | 4±1 | 38 |
| | 19 | 33±1 | 20±1 | 7±1 | 58 |
| | 26 | 36±1 | 19±1 | 9±1 | 71 |
| | 41 | 45±1 | 16±1 | 15±1 | 90 |

Примечание. Диаметр ПКА-волокна 21 ± 1 мкм.

Таблица 2

Данные рентгеноструктурных анализов

| Вариант иницирования | $\varphi, \%$ | $K, \%$ | θ° | $\Delta, \text{\AA}$ | $d, \text{\AA}$ | θ° |
|----------------------|---------------|---------|----------------|----------------------|-----------------|----------------|
| I | 17,4 | 54±2 | 11,8±0,4 | 58±1,0 | 4,35±0,01 | 12,4±0,1 |
| | 45,9 | 65±3 | 12,5±0,4 | 63,4±1,5 | 4,37±0,01 | 14,0±0,1 |
| II | 27,9 | 65±3 | 11,5±0,4 | 65,5±2,6 | 4,36±0,01 | 12,4±0,1 |
| | 36,7 | 63±3 | 12,2±0,4 | 70,1±2,5 | 4,36±0,01 | 12,3±0,1 |
| ПКА ПАН | — | 51±2 | 13,2±0,4 | 54,0±1,0 | 4,31±0,01 | — |
| | — | — | — | — | 5,22±0,01 | 37,2±0,1 |

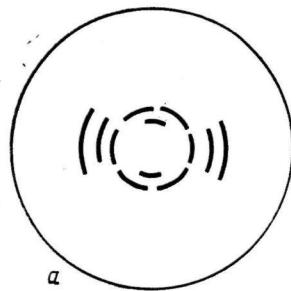
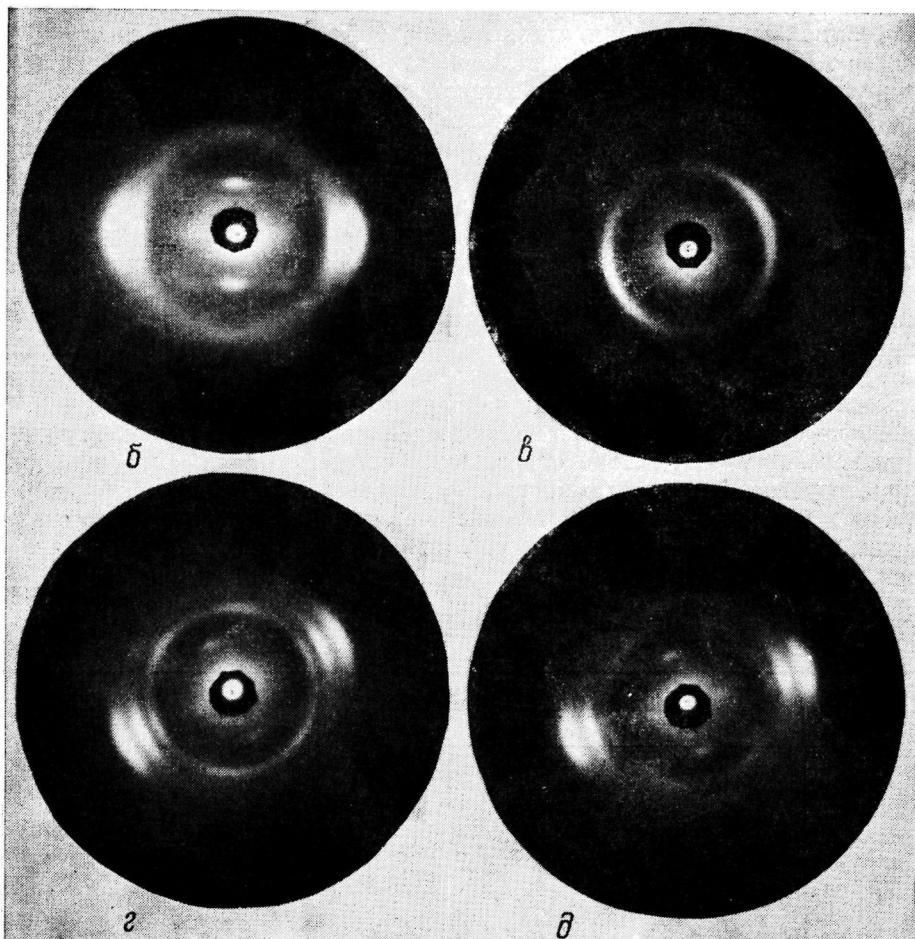


Рис. 3. Схема рефлексов модифицированных ПКА-волокон, содержащих привитой ПАН (a), и рентгенограммы исходного ПКА-волокна (б), волокна нитрон (в), ПКА-волокон с $\varphi=85\%$ (г) (прививка по варианту I) и с $\varphi=58\%$ (д) (прививка по варианту II)



же о распределении привитого ПАН в модифицированном волокне по сечению представлены в табл. 1.

Характерной особенностью модифицированных волокон, полученных по варианту I, подвергнутых травлению, является их пористость, переходящая в центре волокна в сплошной канал. В то же время у образцов, полученных по варианту II, подобная пористость отсутствует. Все это свидетельствует о том, что топохимия процесса прививочной полимеризации АН к ПКА определяется распределением в структуре волокна инициирующих центров: по варианту I наблюдается тенденция к сравнительно равномерному распределению привитого полимера по поперечному сечению, причем процесс, начинаясь на поверхности волокна, затрагивает затем области, лежащие ближе к центру. Наоборот, процесс прививки, осуществляемый по варианту II, приводит к образованию наружного слоя ПАН, ширина которого при увеличении количества привитого полимера увеличивается с

поверхности наружу. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, в случае прививки по варианту II значительно увеличивается общий диаметр волокна, тогда как в случае прививки по варианту I увеличение диаметра происходит лишь в незначительной степени.

Рентгеноструктурные исследования ПКА-волокон, модифицированных прививкой ПАН, показали (табл. 2), что для процесса прививки независимо от распределения привитых цепей типично сохранение структуры ПКА, в частности сохранение практически неизменными при небольшой тенденции к уменьшению величины углов разориентации θ , а также межплоскостных расстояний d , характерных для кристаллической структуры ПКА. Степень кристалличности K и размеры кристаллитов D , рассчитанные на основании полученных дифрактограмм, несколько увеличиваются при возрастании количества привитого полимера. Таким образом, осуществление прививочной полимеризации ПАН к ПКА в указанных условиях практически не приводит к изменениям в структуре ПКА.

Интересной особенностью, обнаруженной впервые для сополимеров ПКА — ПАН, полученных путем жидкофазной прививочной полимеризации, инициированной химически, является высокая ориентация привитых цепей ПАН [13, 14]. Об этом свидетельствует значительно меньшая величина угла разориентации θ для привитых цепей ПАН по сравнению с углом разориентации чистого ПАН-волокна «витрон» с межплоскостным расстоянием 5,2 Å.

Анализ полученных рентгенограмм свидетельствует также о наличии ориентации привитых цепей ПАН частично в направлении под углом 30° к оси волокна и частично в направлении вдоль оси волокна (рис. 3).

Эти данные позволяют сделать вывод о существовании в процессе прививочной полимеризации АН к ПКА-волокну матричного эффекта, обуславливающего в процессе прививки АН к ПКА образование ориентированного слоя ПАН.

Наличие взаимосвязи между характером распределения компонентов инициирующей системы в волокне и структурой модифицированного прививкой ПКА-волокна позволяет предположить существование различий в физико-механических свойствах таких волокон, что существенно для определения наиболее рациональных областей их применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шалаби С. Э., Афанасьев И. С., Габриелян Г. А., Дружинина Т. В. Хим. волокна, 1982, № 2, с. 30.
2. Лиц Н. П. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: МТИ, 1974, с. 62.
3. Габриелян Г. А., Чернухина А. И., Роговин З. А. А. с. 840051 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 23, № 211.
4. Yarmo D. S., Ravishankar S. Angew. Makromolek. Chem., 1973, В. 28, № 439, S. 191.
5. Бабкин И. Ю., Цетлин Б. Л. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1973, т. 18, № 3, с. 263.
6. Коршак В. В., Мозгова К. К., Школина М. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 11, с. 1655.
7. Куриленко А. И., Сметанина Л. В., Александрова Л. Б., Карпов В. А. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 11, с. 1935.
8. Коршак В. В., Мозгова К. К., Школина М. А. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 10, с. 1462.
9. Коршак В. В., Мозгова К. К., Школина М. А. Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 2, с. 171.
10. Хайдаров К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: ТГУ, 1973, с. 85.
11. Габриелян Г. А., Шалаби С. Э., Дружинина Т. В. А. с. 891821 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 47, с. 201.
12. Клейн Г. А., Осипова А. Х. Действие ядерных излучений и радиационная прививка на волокнах. М.: Лег. индустрия, 1968. 218 с.
13. Цетлин Б. Л. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС, 1970. 150 с.
14. Власов А. В., Глазунов П. Я., Михайлов П. В., Цетлин Б. Л. Докл. АН СССР, 1962, т. 144, № 2, с. 382.

**STRUCTURAL FEATURES OF GRAFT COPOLYMERS
OF POLYCAPROAMIDE WITH POLYACRYLONITRILE**

*Pimonenko N. Yu., Gabrielyan G. A., Druzhinina T. V.,
Klochkov A. A., Fazlyev F. A., Gal'braikh L. S.*

S u m m a r y

Structural features of graft copolymers of polycaproamide with PAN synthesized using ammonium salts of peroxydisulfuric acid as initiators have been studied. When introducing initiator into the polyamide fiber the grafted polymer permeates into the fiber during grafting. If initiator is fixed on the fiber surface, grafting proceeds mainly in the surface layers of the fiber with the formation of the grafted polymer shell. Grafted PAN manifests its own orientation and practically does not affect the structure of initial polycaproamide fiber. The correlation between structural features of graft copolymers and their thermal properties has been found.