

УДК 541.64:677.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Курбаналиев М. К., Лобанцова В. Ф., Табаров С. Х.,  
Киселева Н. Н., Менчев Ю. П., Васина Г. В.,  
Низамидинов С. Н., Бахус Е. Н.

Методами масс-спектрометрии, дифракции рентгеновских лучей и термогравиметрии исследованы изменения структуры ПАН-волокон после  $\gamma$ -облучения. Предварительное облучение не приводит к заметному изменению состава летучих продуктов термодеструкции, однако существенно увеличивает скорости выделения амиака и цианистого водорода, а также несколько снижает термостойкость. Результаты дифракционного анализа и ТГА свидетельствуют о высокой радиационной стойкости модифицированных волокон.

В последние годы ведется интенсивный поиск в области способов получения и исследования свойств новых полимерных комплексообразующих агентов и их металлокомплексов. В этом отношении большое практическое значение приобретают материалы, модифицированные различными видами облучения вообще и  $\gamma$ -излучением в частности, а также полимеры, в составе которых присутствуют группы, содержащие серу, азот, фосфор и кислород [1–7].

Ранее методами ИК-спектроскопии, дериватографии и масс-спектрометрии была сделана попытка установить механизм взаимодействия ионов свинца-II, ртути-II, висмута-III, хрома-III, ванадия-IV, платиновых металлов с волокнистыми сорбентами на основе ПВС и ПАН [4, 5].

Нами было установлено, что после облучения  $\gamma$ -лучами волокно нитрон способно сорбировать ионы марганца из раствора перманганата калия, приобретая при этом в зависимости от дозы окраску от светло-коричневой до черной, в то время как необлученный нитрон не проявляет заметных сорбционных свойств. В этой связи настоящее исследование было предпринято с целью: во-первых, изучить сорбционные, термические и физико-механические свойства и структуру модифицированного (облученного) волокна нитрон; во-вторых, по аналогии с работами [4, 6], используя методы масс-спектрометрии, дериватографии и рентгеноструктурного анализа, выяснить механизм взаимодействия раствора перманганата калия с модифицированным волокном нитрон и способ координации иона металла; в-третьих, выяснить влияние предварительного воздействия  $\gamma$ -облучения на термические, механические и сорбционные свойства исследуемых волокон.

Используемое волокно нитрон представляло собою сополимер акрилонитрила (92–93%), метилметакрилата (5,6–6%) и итаконовой кислоты (1,2–1,6%). Облучение образцов проводили  $\gamma$ -излучением источника  $^{60}\text{Co}$ . Дозы составляли  $2,58 \cdot 10^2$ ;  $2,58 \cdot 10^3$ ;  $2,58 \cdot 10^4$  Кл/кг. Методика обработки облученных волокон нитрон состояла в том, что образцы помещали в раствор перманганата калия различной концентрации и выдерживали их в течение 10, 20, 30 мин или 48 ч. Процесс проводили при 353 и 298 К. Количество марганца, сорбированного на образцах, было определено по методике [14].

Процессы термической деструкции исходного ПАН-волокна, модифицированного сульфидом натрия (нитрон-Т), а также  $\gamma$ -облученного волокна без и с химически связанными ионами марганца в широком диапазоне температур были изучены методом масс-спектрометрии на приборе МСХ-4 при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Перед проведением опытов образцы высушивали в вакууме при 353–

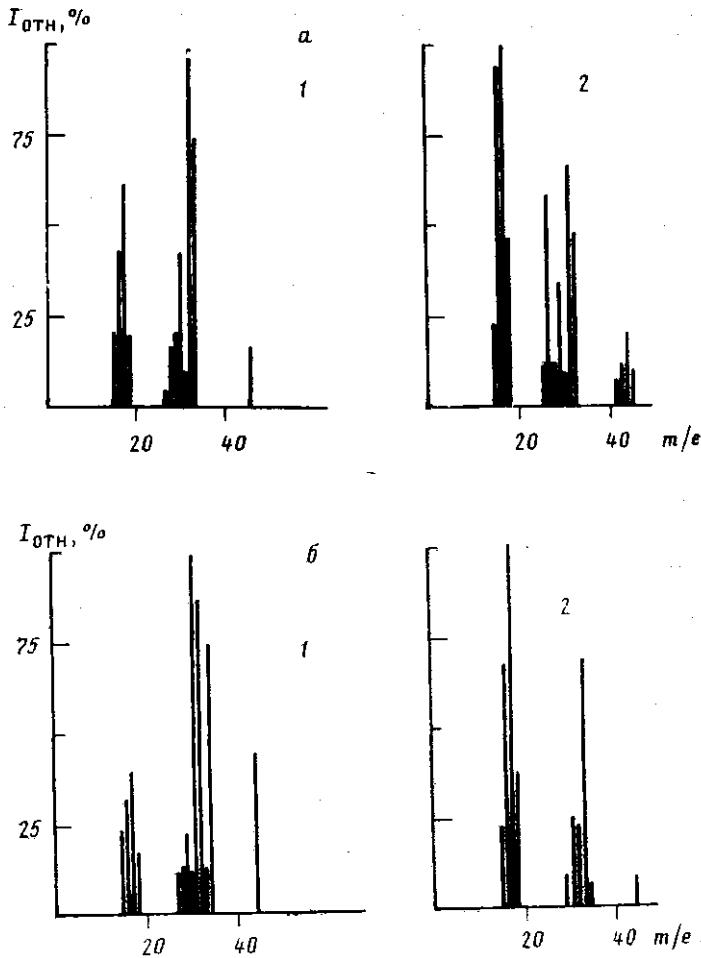


Рис. «а», «б»

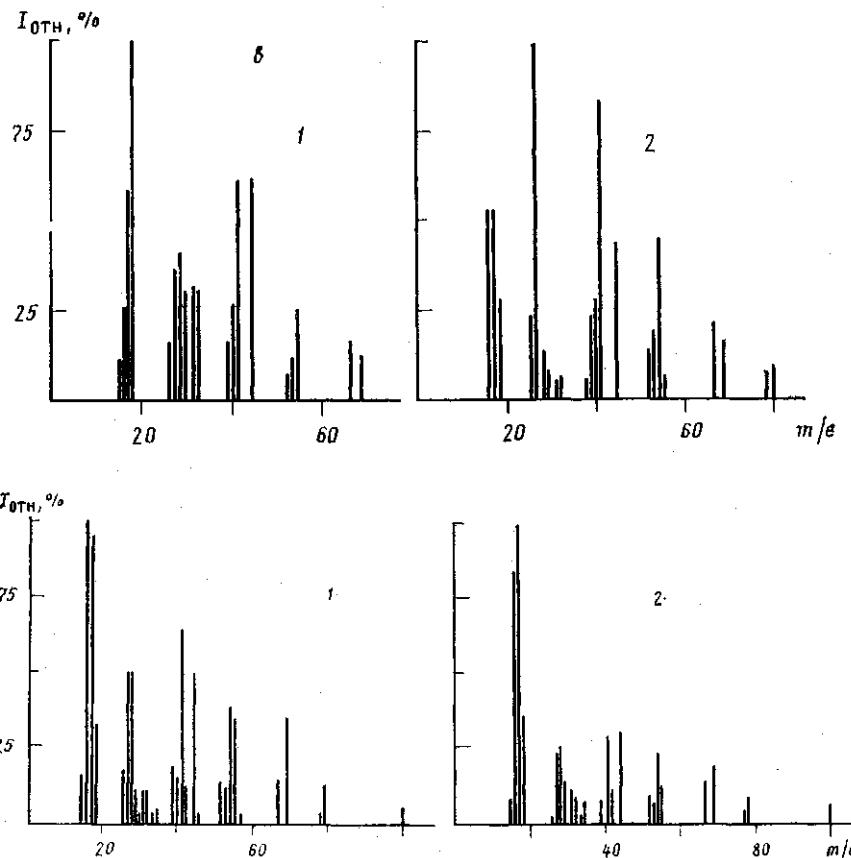
356 К в течение 30 мин для удаления низкомолекулярных примесей. Термодеструкцию образцов проводили, монотонно повышая температуру (метод «вспышки») [9] и одновременно записывая как полный масс-спектр летучих продуктов деструкции с экрана светолучевого осциллографа при помощи кинокамеры, так и кинетику процесса по отдельному масс-спектрометрическому пику при помощи стробоскопического и шлейфного осциллографов. Состав летучих продуктов идентифицировали в соответствии с работой [10].

Термодеструкцию тех же образцов в воздушной среде проводили на приборе «Дериватограф-Q-1500D» (BHP) со скоростью нагревания 5 град/мин и навеске 100 мг.

Следует отметить, что непосредственное соотнесение эффектов на термогравиограммах и интенсивностей пиков в масс-спектрах исключено, ибо возможно большое расхождение между температурами эффектов в вакууме и на воздухе. Это связано, с одной стороны, с практическим отсутствием газовой фазы при масс-спектрометрическом анализе и, с другой – сильным каталитическим действием кислорода воздуха на процесс термодеструкции полимера.

За изменением степени кристалличности нитрона, нитрона-Г, закомплексованных форм нитрона-Г после  $\gamma$ -облучения наблюдали с помощью стандартной рентгеновской установки ДРОН-2 (длина волн рентгеновского излучения, фильтрованного никелем, 1,54 Å).

На рисунке приведены масс-спектры летучих продуктов термодеструкции изученных образцов, при температурах, соответствующих максимальному газовыделению. Из рисунка а видно, что основными летучими продуктами для исходного нитрона являются метанол ( $m/e=29, 30, 31, 32$ ), аммиак ( $m/e=16, 17$ ), вода ( $m/e=17, 18$ ), окись углерода ( $m/e=28$ ), двуокись углерода ( $m/e=44$ ) и цианистый водород ( $m/e=26, 27$ ). Термодеструкция модифицированного серой нитрона (нитрона-Г) протекает с об-



Масс-спектры летучих продуктов термодеструкции нитрона (а); нитрона-Т (б); нитрона-Т, закомплексованного с марганцем (с), и  $\gamma$ -облученного нитрона, содержащего Mn (з): а: 1 – необлученный образец, 623 К; 2 – облученный, 613 К; б: 1 – необлученный образец, 573 К; 2 – облученный, 527 К; с: 1 – необлученный образец, 698 К; 2 – облученный, 663 К; з: Т = 585 (1) и 629 К (2)

разованием тех же продуктов, что и в случае исходного нитрона, но кроме этого имеет место интенсивное выделение серосодержащих фрагментов HS – и H<sub>2</sub>S ( $m/e=33, 34$ ) (рисунок, б).

На рисунке, в представлен масс-спектр термодеструкции нитрона-Т, закомплексованного с марганцем. Видно, что основными летучими продуктами являются аммиак, вода, цианистый водород, CO, CO<sub>2</sub>. Кроме того, имеет место выделение MMA ( $m/e=15, 39, 41, 69, 100$ ), который содержится в составе полимера (при температурах порядка 693–703 К небольшое количество MMA выделяется и из других образцов). Серосодержащие продукты практически отсутствуют. Отсутствие серосодержащих фрагментов в составе летучих продуктов термодеструкции закомплексованного с марганцем нитрона-Т дает основание полагать, что связь ионов Mn<sup>2+</sup> с полимером происходит через атом серы.

На рисунке, а представлен также масс-спектр летучих продуктов нитрона, предварительно облученного дозой  $2,58 \cdot 10^4$  Кл/кг. Видно, что предварительное облучение не приводит к заметному изменению состава летучих продуктов термодеструкции, однако существенно увеличивает скорости выделения аммиака и цианистого водорода. Состав летучих продуктов термодеструкции предварительно облученного дозой  $2,58 \cdot 10^4$  Кл/кг нитрона-Т несколько отличается от необлученного образца (рисунок, б). Так, в группе серосодержащих фрагментов главным для облученного образца является пик с  $m/e=33$  (HS<sup>-</sup>), в то время как для необлученного характерен пик с  $m/e=34$  (H<sub>2</sub>S). Кроме того, имеет место значительное понижение термостойкости полимера. Предварительное  $\gamma$ -облучение нитрона-Т, модифицированного марганцем, практически не изменяет соста-

Таблица 1

Зависимость содержания марганца  $c_{\text{Mn}}$  (мг/г) и предела прочности при разрыве  $\sigma$  (МПа) в образцах нитрона, обработанного в растворе  $\text{KMnO}_4$  (15,8 г/л), от дозы  $\gamma$ -облучения  $D$  и длительности обработки

| $T, \text{ К}$ | Время,<br>$\text{ч}$ | $c_{\text{Mn}}$ | $\sigma$ | $c_{\text{Mn}}$                    | $\sigma$ | $c_{\text{Mn}}$                    | $\sigma$ | $c_{\text{Mn}}$                    | $\sigma$ | $c_{\text{Mn}}$                    | $\sigma$ |
|----------------|----------------------|-----------------|----------|------------------------------------|----------|------------------------------------|----------|------------------------------------|----------|------------------------------------|----------|
|                |                      | $D=0$           |          | $D=2,58 \cdot 10^2, \text{ Кл/кг}$ |          | $D=2,58 \cdot 10^3, \text{ Кл/кг}$ |          | $D=2,58 \cdot 10^4, \text{ Кл/кг}$ |          | $D=2,58 \cdot 10^5, \text{ Кл/кг}$ |          |
|                |                      |                 |          |                                    |          |                                    |          |                                    |          |                                    |          |
| 298            | 0                    | —               | 144      | —                                  | 138      | —                                  | 139      | —                                  | 109      | —                                  | 48       |
|                | 48,00                | 0,50            | 130      | 0,77                               | 130      | 1,2                                | 109      | 1,9                                | 100      | 72,4                               | 46       |
| 353            | 0,17                 | 0,30            | 128      | 0,82                               | 119      | 9,5                                | 108      | 12,8                               | 100      | 53,5                               | 41       |
|                | 0,33                 | 1,13            | 114      | 2,65                               | 113      | 18,3                               | 95       | 62,2                               | 51       | 98,2                               | 39       |
|                | 0,50                 | 2,52            | 100      | 8,13                               | 110      | 19,3                               | 85       | 67,6                               | 49       | 160,0                              | 36       |

ва летучих продуктов их термодеструкции, хотя при этом заметно уменьшается выход  $\text{HCN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{MMA}$  (рисунок,  $\varepsilon$ ).

Следует отметить, что состав летучих продуктов термодеструкции полимеров на основе ПАН однозначно до сих пор не выяснен. Так, в работе [11] в продуктах распада ПАН не обнаружен аммиак, что противоречит более поздним данным [12, 13]. Полученные результаты по термодеструкции модифицированного нитрона также несколько отличаются от сообщенных ранее [4], например, тем, что в данной работе в продуктах термодеструкции обнаружен  $\text{MMA}$ .

При термоокислительной деструкции исследованных образцов нитрона на кривых ТГА наблюдаются два участка. На первом в интервале 298–723 К потеря в весе образцами не превышает 25% от исходного и происходит с небольшой скоростью. Основная и довольно резкая потеря в весе начинается выше 773 К, проходит почти с постоянной скоростью, вплоть до сгорания всей навески и заканчивается выше 973 К. В интервале от 723 до 1073 К термостойкость увеличивается в ряду  $\gamma$ -облученный нитрон < исходный нитрон < нитрон-Т, модифицированный марганцем, что находится в хорошем соответствии с результатами масс-спектрометрии.

На рисунке,  $\varepsilon$  представлен масс-спектр летучих продуктов предварительно облученного волокна нитрон с последующей сорбцией ионов марганца. Видно, что основными летучими продуктами являются  $\text{HCN}$  ( $m/e = 26, 27$ ),  $\text{NH}_3$  (15, 16, 17),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (31, 29, 32),  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Отсутствие в составе летучих продуктов этого образца  $\text{MMA}$ , видимо, обусловлено тем, что адсорбция ионов марганца на волокне нитрон после облучения протекает с участием  $\text{MMA}$ -звеньев сополимера.

Опыты показали, что энергия активации термодеструкции для  $\gamma$ -облученного и впоследствии обработанного раствором перманганата калия ПАН, составляет 160 кДж/моль, что значительно меньше, чем для исходного (210 кДж/моль). Вероятно, это обусловлено окисляющей способностью  $\text{KMnO}_4$ , приводящей к преимущественно деструктивным процессам на границе раздела раствор перманганата калия – ПАН.

В табл. 1 приведены результаты исследований содержания в волокнах марганца и их прочности в зависимости от дозы облучения. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что с ростом дозы облучения, температуры и концентрации раствора  $\text{KMnO}_4$  количество сорбированного марганца на волокне увеличивается. Обработка исходного нитрона раствором  $\text{KMnO}_4$  ухудшает прочностные характеристики волокна. Увеличение дозы предварительного облучения также ухудшает прочностные характеристики волокон.

По-видимому, введение марганца в матрицу полимера разрыхляет структуру части кристаллитов, что уменьшает прочность волокна. Не исключено, что разрыхление структуры сополимера происходит преимущественно в приповерхностных слоях и не затрагивает внутренних областей волокна. Данные рентгеноструктурного анализа подтверждают предположения.

Таблица 2

## Зависимость характеристик кристаллической структуры от дозы облучения

| Волокно   | $h_K$ , нм | $c_K$ , % | $h_K$ , нм                    | $c_K$ , % | $h_K$ , нм                    | $c_K$ , % |
|---|------------|-----------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|-----------|
|   | $D = 0$    |           | $D = 2,58 \cdot 10^2$ , Кл/кг |           | $D = 7,66 \cdot 10^4$ , Кл/кг |           |
|   |            |           |                               |           |                               |           |
| Нитрон  | 3,83       | 68,4      | 3,83                          | 69,0      | 3,41                          | 57,0      |
| Нитрон-Т  | 3,45       | 59,5      | 3,22                          | 60,0      | 3,20                          | 54,0      |
| Нитрон-Т, закомплексованный с ионом хрома-III   | 5,70       | 66,2      | 5,60                          | 64,0      | 5,31                          | 60,0      |
| Нитрон-Т, закомплексованный с ионом марганца-II | 60,04      | 70,0      | 6,00                          | 68,0      | 5,90                          | 65,0      |
| Нитрон-Т, закомплексованный с ионом ванадия-IV  | 5,40       | 64,3      | 5,40                          | 52,0      | 5,31                          | 57,0      |

Анализ дифрактограмм нитрона, нитрона-Т, нитрона-Т, закомплексованного с ионами хрома, марганца, ванадия, показывает, что для всех изученных образцов положение дифракционных максимумов не меняется и наблюдается под углом  $2\theta = 16^\circ 40'$ . Облучение исходных и модифицированных образцов дозами  $2,58 \cdot 10^2$  и  $2,58 \cdot 10^4$  Кл/кг не вызывает изменения положения этих рефлексов. На основании полученных данных на дифрактограмме рассчитывали средний размер кристаллитов  $h_K$  и степень кристалличности  $c_K$  [4], которые приведены в табл. 2. Облучение образцов нитрона дозой  $2,58 \cdot 10^2$  Кл/кг не сопровождается изменением  $c_K$  и  $h_K$ ; начиная с дозы облучения  $2,58 \cdot 10^4$  Кл/кг кристаллитная структура полимера начинает разрушаться.

Таким образом, сорбция марганца волокном нитрон происходит с участием ММА-звеньев сополимера, в то время, как в нитроне-Т эта функциональная группа практически не участвует в сорбции марганца.

## ЛИТЕРАТУРА

- Мунтян С. А. Дис. ... канд. хим. наук. Кишинев: Кишинев. гос. ун-т, 1982.
- Салладзе К. М., Копылова-Балова В. Д. Комплексообразующие иониты. М., 1980.
- Натансон Э. М., Химченко Ю. М., Компаниец В. А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. № 1. С. 128.
- Симанова С. А., Бобрицкая Л. С., Кукушкин Ю. И., Колонтаров М. Я., Марупов Р. М., Асроров Я. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 4. С. 764.
- Якубов Х. М., Цивадзе А. Ю., Багус Е. Н., Колонтаров И. Я., Колонтарова Е. Я. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 6. С. 1406.
- Марупов Р., Муинов Т. М., Усманов А., Колонтаров И. Я. // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 17. № 3. С. 468.
- Ерматов С. Б. Радиационно-стимулированная адсорбция/Под ред. Спицына В. И. Алма-Ата, 1973. 224 с.
- Симанова С. А., Бобрицкая Л. С., Кукушкин Ю. И., Колонтаров И. Я. // Журн. прикл. химии. 1981. Т. 54. № 3. С. 514.
- Ageev V. M., Ionov N. I. // Progress in Surface Science. V. 5 N. Y., 1975. P. 1.
- Index of Mass Spectral Data. Philadelfia, 1963.
- Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М., 1967.
- Alan R. Manahan // J. Polymer Sci. 1966. V. 4. № 10. P. 2391.
- Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М., 1974. С. 149, 142.
- Физико-химические методы анализа: Практическое руководство/Под ред. Алексовского В. Б., Яцимирикого К. Б. Л., 1971.
- Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. М., 1972. С. 96.

Таджикский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
20.VII 1987

**STUDY OF MODIFIED FIBERS ON THE BASIS  
OF POLYACRYLONITRILE**

**Kurbanaliev M. K., Lobantsova V. F., Tabardov S. Kh.,  
Kiseleva N. N., Menchev Yu. P., Vasina G. V.,  
Nizamidinov S. N., Bakhus Ye. N.**

**S u m m a r y**

The change of the structure of PAN fibers after  $\gamma$ -irradiation has been studied by mass-spectrometry, X-ray analysis and thermogravimetry methods. Preliminary irradiation does not result in essential change of the composition of volatile products of thermodegradation, but increases the rate of evolution of ammonia and hydrogen cyanide and decreases the thermostability. The results of X-ray analysis and thermogravimetry point out the high radiational resistance of modified fibers.