

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. Н. В. Смирнова, А. Е. Рубцов, В. В. Матвеев,
Г. А. Габриелян, А. Е. Чалых, Л. С. Гальбрайх

СТРУКТУРА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИКАПРОАМИДА С ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Методами электронной микроскопии и электронно-зондового микронализа, контрастирования и травления исследована структура привитых сополимеров ПА-6 с полиметакриловой кислотой, полученных методом химически инициированной жидкофазной прививочной полимеризации. Определены концентрационные профили распределения привитого полимера по сечению волокна, коэффициенты диффузии растворов мономера, которые сопоставлены с кинетикой проникновения привитого слоя внутрь полимерной матрицы. Концентрационный профиль распределения привитого полимера имеет обрывистый характер. Прививка происходит как в межфибрillярном пространстве, так и на поверхности волокна. Установлен гетерогенный характер строения привитого слоя, в котором дисперсной средой является сегрегированная фаза привитой кислоты, а дисперсной фазой – включения ПА-6.

В последние годы химическим методам инициирования прививочной полимеризации уделяют большое внимание [1, 2]. Особый интерес представляют привитые сополимеры ПА-6 с полиметакриловой кислотой (ПМАК), поскольку такой метод модификации ПА-волокон и пленок позволяет в широких пределах регулировать их гигроскопичность и электризуемость, получать катионообменные волокнистые сорбенты и ионоселективные мембранны [3, 4].

В многочисленных работах, посвященных изучению свойств привитых сополимеров ПЭ, ПП, ПС, полученных радиационным и химическим методами [5], показано, что они во многом определяются структурно-морфологическими особенностями этих полимерных систем, а именно размерами и характером распределения привитого слоя в полимерной подложке, их надмолекулярной и фазовой структурой.

Однако опубликованные в этой области работы касаются в основном структуры привитых сополимеров, полученных при радиационном инициировании прививочной полимеризации [6]. В то же время практически отсутствуют данные о структуре привитых сополимеров ПА-6, полученных химическим методом инициирования [7].

Цель настоящей работы – изучение структурно-морфологических и фазовых особенностей строения привитых сополимеров ПА-6 с ПМАК, полученных методом химически инициированной жидкофазной прививочной полимеризации.

В качестве полимерной подложки использовали волокно ПА-6 (линейная плотность 0,68 текс). Прививочную полимеризацию проводили в водном растворе метакриловой кислоты с концентрацией 0,696 моль/л с использованием окислительно-восстановительной системы $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_3 - Cu^{2+}$ без образования гомополимера [8]. Количество привитого полимера определяли гравиметрически и титrimетрически (по содержанию COOH-групп). Для изучения термодинамической совместимости ПА-6 и ПМАК готовили пленки полимерных смесей из растворов ПА-6 и ПМАК в ДМСО.

Структуру привитых сополимеров ПА-6 – ПМАК и полимерных смесей ПА-6 – ПМАК исследовали методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа.

Для выявления характера распределения привитого полимера по сечению волокна был использован метод контрастирования карбоксильных групп. С этой целью

образцы погружали в водный раствор AgNO_3 (0,1 моль/л) на 24 ч при 25°. Затем их отмывали в дистиллированной воде от избытка соли и высушивали до постоянного веса. Концентрацию ионов Ag^+ в образцах определяли по методике работы [9]. Условия контрастирования выбраны в результате предварительных исследований, выполненных на пленках ПМАК. Специальными опытами было показано, что за указанный промежуток времени реакция замещения ионов H^+ на ионы Ag^+ происходит равномерно на протяжении всей толщины пленки. Для привитых сополимеров ПА-6 с ПМАК имеют место те же параметры замещения, что и в модельных системах. При этом была получена экспериментальная зависимость интенсивности характеристического рентгеновского излучения ионов Ag^+ от их концентрации в образце, которую в дальнейшем использовали в качестве эталонной для построения концентрационных профилей.

Методика приготовления поперечных срезов для их исследования в растровом электронном микроскопе JSM-U3 не отличалась от описанной в работе [10]. Для изучения структурно-морфологических особенностей привитого слоя модифицированные образцы помещали в эпоксидную смолу, после отверждения которой делали поперечный срез на ультрамикротоме LKB-3100, а затем проводили контрастирование торцевой поверхности.

Для выявления надмолекулярной организации привитого сополимера использовали методы структурного травления в плазме высокочастотного кислородного разряда и селективным растворителем – гексафторизопропанолом. Предварительными экспериментами показано, что этот растворитель избирательно растворяет не вступившую в реакцию фазу ПА-6. Анализ структурно-морфологических особенностей строения привитого слоя проводили методом одноступенчатых угольно-платиновых решеток, просматривая их на просвечивающем микроскопе EM-301.

Диффузию мономера и его водных растворов исследовали на вакуумных весах Мак-Бена и традиционным гравиметрическим методом. Кинетические кривые сорбции – фиковские, что позволило рассчитать коэффициенты диффузии метакриловой кислоты [11].

На рис. 1 и 2 представлены концентрационные профили распределения привитой ПМАК в модифицированных образцах ПА-6, полученных при одинаковых условиях прививочной полимеризации. Можно видеть, что в зависимости от степени прививки ω характер концентрационного профиля имеет принципиально различный характер. При малых степенях прививки $\omega < 10\%$ концентрационный профиль имеет вогнутый характер и удовлетворительно описывается уравнением Фика. На этой стадии процесса прививки происходит постепенное проникновение привитого полимера в глубь матрицы. Одновременно постепенно нарастает концентрация ПМАК в приграничной области.

При $\omega > 30\%$ формируется ступенчатый концентрационный профиль с практически постоянной концентрацией привитого полимера в приповерхностном слое. Этот профиль имеет сравнительно протяженный диффузионный «хвост», распространяющийся по направлению к сердцевине волокна. При этом наблюдается некоторое увеличение диаметра волокна.

При дальнейшем увеличении количества привитого полимера ($\omega > 50\%$) абсолютная концентрация ПМАК увеличивается, одновременно ступенька перемещается в глубь полимерной матрицы. При этом фронты привитой ПМАК сталкиваются в сердцевине волокна, и начинается ее постепенное заполнение. Одновременно с этим происходит заметное увеличение (более чем на 30%) диаметра волокна.

Из этого следует, что при прививочной полимеризации на ПА-6 одновременно протекают два процесса: нарастание концентрации ПМАК в приповерхностном слое, сопровождающееся увеличением диаметра волокна, и проникновение привитой ПМАК внутрь волокна.

Кинетика прорастания привитого слоя внутрь ПА-6, характеризующая скорость перемещения концентрационного фронта прививки к центру образца, представлена на рис. 3 (кривая 2). Для сравнения на этом рисунке показана кинетика изменения концентрации ПМАК в привитом слое (кривая 1). На основании этих данных можно сделать вывод о том, что степень прививки в поверхностном слое модифицированного волокна увеличивается гораздо быстрее степени нарастания количества привитой ПМАК в глубине матрицы. Иными словами, скорость прививки в поверхностных модифицированных слоях выше, чем в фазе непривитого ПА-6.

Процесс прививочной полимеризации ПМАК сопровождается существенными структурными изменениями волокна в целом. Как видно из

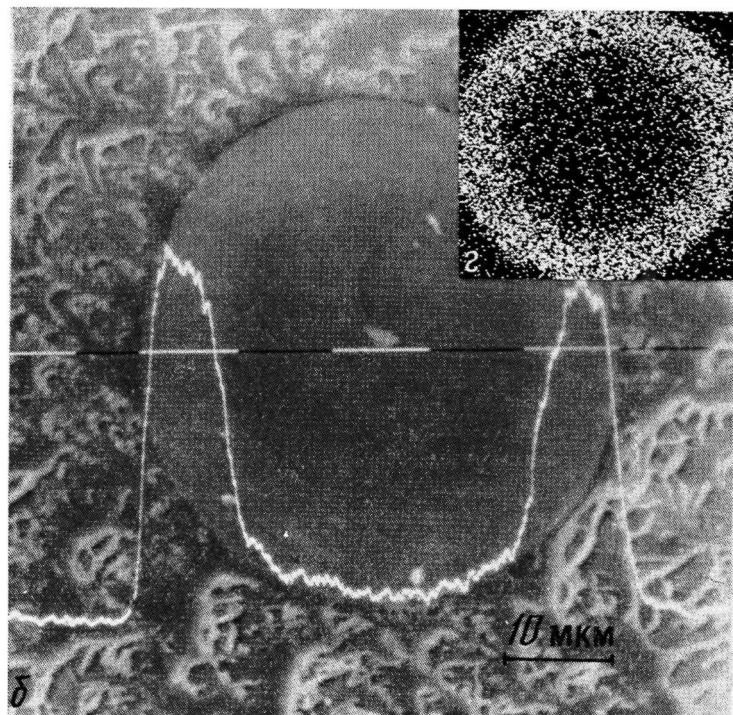
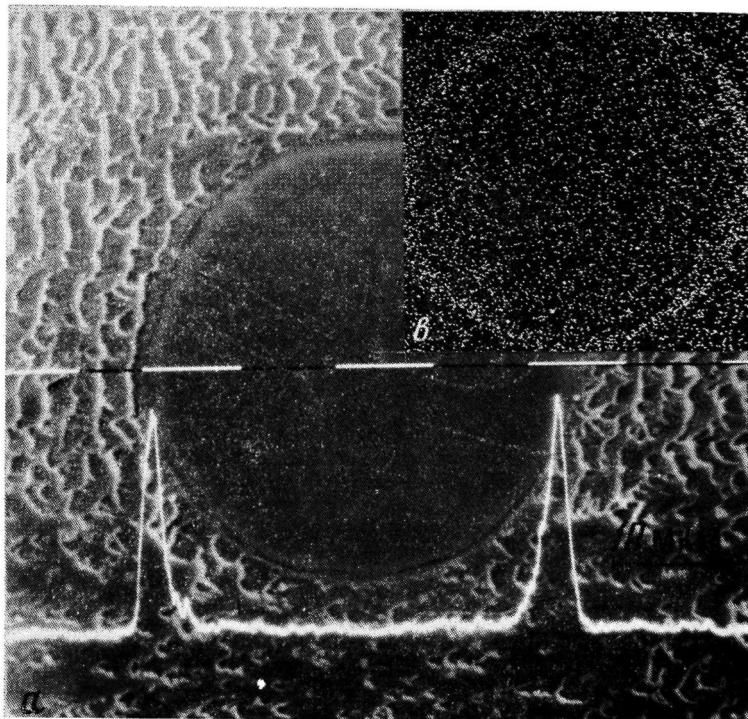


Рис. 1. Микрофотографии поперечных срезов модифицированных ПВА-волокон с концентрационными профилями распределения ПМАК в ПА-6 (а, б) и в лучах характеристического излучения Ag^+ (в, г). Степень прививки ПМАК 9,7 (а, в) и 57,2% (б, г)

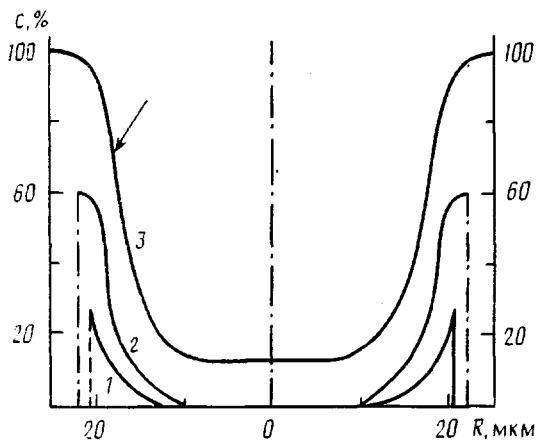


Рис. 2. Изменение размеров концентрационного профиля в зависимости от степени прививки ПМАК. Степень прививки ПМАК 9,7 (1); 30,7 (2) и 57,2% (3). R – радиус модифицированного волокна, c – концентрация

рис. 4, при малых степенях прививки ($\omega < 9\%$) на поверхности ПА-6 волокна возникают отдельные структурно-морфологические образования, размер которых существенно превышает размер паракристаллических слоев и кристаллитов ПА-6 (на микрофотографиях структура последнего видна в виде паракристаллических слоев, расположенных перпендикулярно направлению оси ориентации волокна). При дальнейшем увеличении степени прививки ($\omega > 30\%$) привитая ПМАК образует фазовые включения и сплошные слои. Наиболее четко это прослеживается на микрофотографиях поперечных срезов привитых сополимеров ПА-6 – ПМАК с $\omega < 50\%$ после травления их гексафторизопропанолом (рис. 5, а).

Как следует из представленных микрофотографий поперечных срезов модифицированных волокон (рис. 5), проникновение привитого полимера в глубь полимерной матрицы происходит в межфибриллярном пространстве. При высоких степенях прививки это, очевидно, может приводить к разрушению фибриллярной структуры ПА-6 и образованию гетерогенной системы разрушенные паракристаллические слои ПА-6 – привитая ПМАК.

Поскольку система ПА-6 – ПМАК термодинамически несовместима (об этом свидетельствует микрофотография фазовой структуры смесей, полученных из общего растворителя (рис. 6), предполагаем, что по мере увеличения степени прививки система ПА-6 – ПМАК проходит все фазовые превращения, характерные для бинарных систем этого типа. Все эти превращения реализуются в пределах концентрационного профиля. Сопоставление этого профиля с фазовой структурой (рис. 5) показывает, что в области профиля, соответствующей $\sim 90\%$ ПМАК, которая реализуется в поверхностных слоях, непрерывной фазой являются сегрегированные цепи ПМАК, а включениями – сферические частицы ПА-6. По мере движения по концентрационному профилю к сердцевине волокна размеры включений ПА-6 увеличиваются до 1–3 мкм, их концентрация возрастает, и при $c=70\%$ ПМАК (отмечено стрелкой на концентрационном профиле) происходит обращение фаз: непрерывной фазой становится ПА-6, включениями – ПМАК.

Эти результаты позволяют высказать некоторые соображения относительно механизма прививочной полимеризации ПМАК на ПКА. На начальной стадии процесс прививочной полимеризации протекает преимущественно в приповерхностном слое волокна ПА-6, поскольку он менее ориентирован, чем поверхностный слой [12]. Толщина этого слоя, как известно, достигает 1–3 мкм. При увеличении степени прививки ($> 30\%$) процесс протекает таким образом, что скорость накопления привитой ПМАК на поверхности волокна в 2 раза больше, чем скорость движения диффузационного фронта к центру волокна. Такой характер процесса может быть обусловлен двумя факторами: во-первых, превышением константы

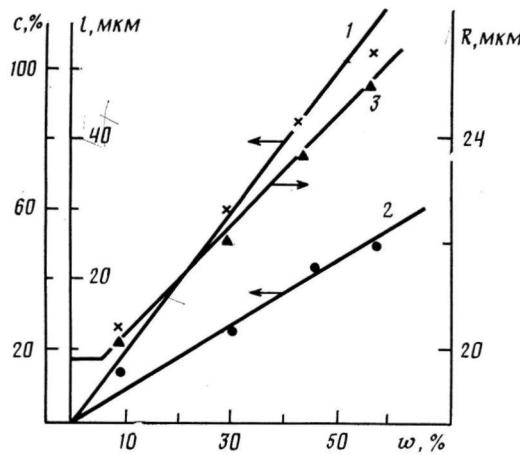


Рис. 3. Кинетика изменения размеров концентрационного профиля ПМАК к центру образца и в привитом слое в зависимости от степени прививки ω : 1 – высота концентрационного профиля, 2 – перемещение концентрационного профиля к центру образца, 3 – изменение диаметра волокна

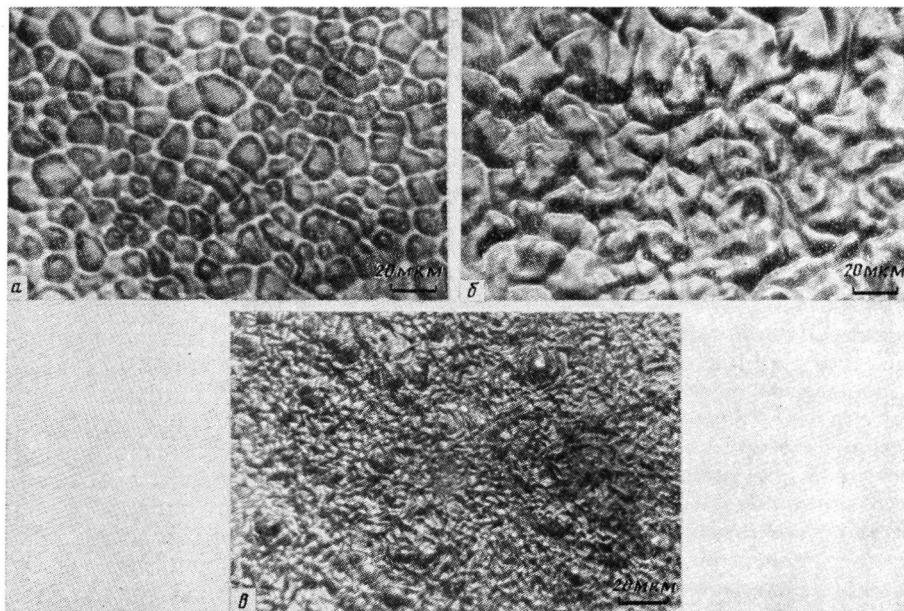


Рис. 4. Микрофотографии поверхности ПКА-волокна, модифицированного прививкой ПМАК. Степень прививки ПМАК 0 (a), 4,9 (б) и 57,2% (с)

скорости роста над константой скорости обрыва растущей привитой цепи из-за ограничения диффузионной подвижности привитой цепи и уменьшением вероятности ее обрыва по механизму рекомбинации [13]; во-вторых, более высокой скоростью диффузии мономера в поверхностных слоях образца, а следовательно, повышенной локальной концентрацией мономера вблизи активных центров. При значительном содержании ПМАК в приповерхностном слое диффузия растущей цепи затруднена, по-видимому, из-за увеличения плотности привитого слоя. Это создает условия, обеспечивающие проникновение растущих цепей по межфибрillярному пространству к непривитым участкам ПА-6 в центре волокна. Возможно, что при этом происходит передача цепи от растущего радикала на макромолекулу ПА-6 с образованием новых активных центров, инициирующих

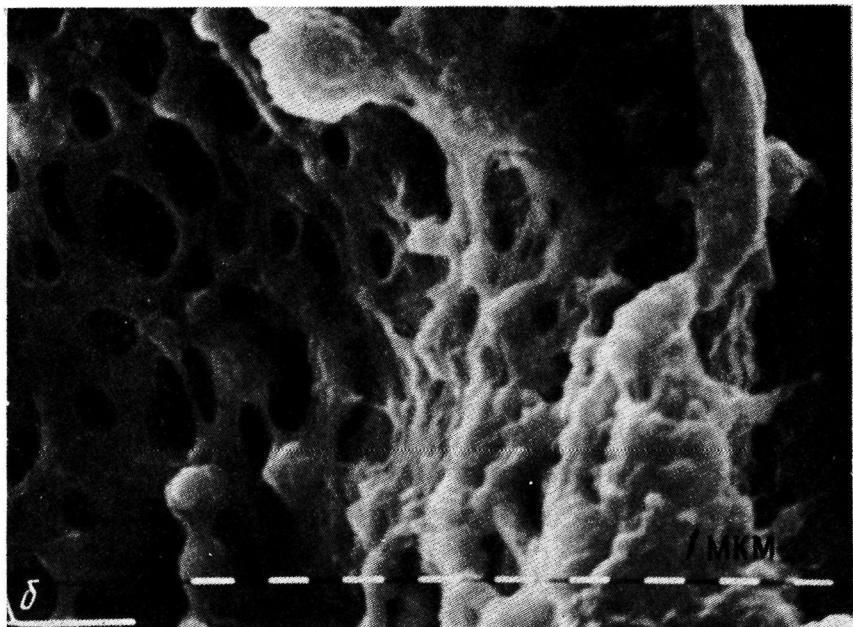


Рис. 5. Микрофотографии поперечного среза привитого ПА-6 волокна. Степень прививки ПМАК 30,7 (а) и 57,2% (б)

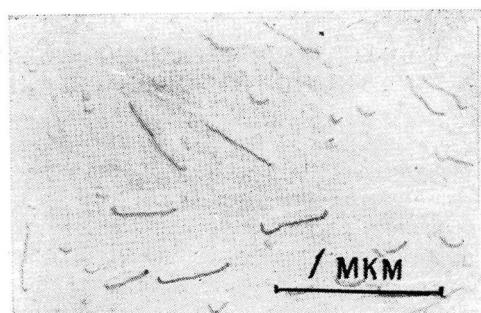


Рис. 6. Микрофотографии пленок полимерных смесей ПА-6: ПМАК=80 : 20 вес.%

прививочную пилеризацию. Таким образом, фронт привитого слоя ПМАК сдвигается к центру волокна.

Диффузионный характер протекания процесса прививочной полимеризации иллюстрирует сопоставление коэффициентов диффузии МАК, рассчитанных по кинетике набухания ПКА в водных растворах МАК (I), по сорбции паров МАК (II) и по концентрационным профилям (III). При этом были получены следующие значения коэффициента диффузии D .

| Метод измерения | I | II | III |
|--|-----|-----|-----|
| $D \cdot 10^{12}, \text{ см}^2/\text{с}$ | 7,8 | 490 | 520 |

Таким образом, процесс химически инициированной прививочной полимеризации МАК на ПКА из водных растворов мономера сопровождается существенными структурными изменениями полимерной матрицы. В выбранных условиях прививки концентрационный профиль носит диффузионный характер, с повышением степени прививки происходит проникновение ПМАК в глубь волокна, сопровождающееся заполнением межфибрillлярных пространств, а также увеличение концентрации ПМАК на поверхности волокна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лиц Н. П. Дис. ... канд. техн. наук. М.: МТИ, 1974. 166 с.
- Морин Б. П., Станченко Г. И., Котельникова Т. П., Лившиц Р. М., Роговин З. А. // Хим. волокна. 1978. № 1. С. 28.
- Жуковский В. А., Заикин Ю. Я., Бессмертнов Б. И., Коровичева С. Ю., Вольф Л. А. //Химическая технология, свойства и применение пласт. масс. Л., 1987. С. 111.
- Takigami S., Nakamura M., Nakamura Y. // Polymer. 1984. V. 25. P. 963.
- Круль Л. П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск, 1986. С. 238.
- Цетлин Б. Л., Бабкин И. Ю., Кабанов В. Я., Пономарев А. Н. //Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. С. 309.
- Богоева-Гацеева Г., Пимоненко Н. Ю., Фазлыев Ф. А., Габриелян Г. А., Гальбрайх Л. С., Косов А. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 922.
- Смирнова Н. В., Габриелян Г. А., Гальбрайх Л. С. // Разработка высокоэффективных технологических процессов и оборудования, систем управления и автоматизированного проектирования в текстильной промышленности. М., 1987. С. 53.
- Алексеевский Е. В., Гольц Р. К., Мусакин А. П. // Качественный анализ. Л., 1955. 632 с.
- Гоулдстейн Дж., Яковиц Х. Практическая растровая электронная микроскопия. М., 1978. 656 с.
- Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. С. 304.
- Перепелкин К. Е. Структура и свойства волокон. М., 1985. С. 208.
- Андранин А. К., Оленин А. В., Зубов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1987.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
07.06.89

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

N. V. Smirnova, A. Ye. Rubtsov, V. V. Matveev, G. A. Gabrielyan,
A. Ye. Chalykh, L. S. Gal'braitkh

STRUCTURE OF GRAFT COPOLYMERS OF POLYCAPRAMIDE WITH POLYMETHACRYLIC ACID

Summary

Structure of graft copolymers of PA-6 with polymethacrylic acid obtained by chemically initiated liquid-phase graft polymerization has been studied by electron microscopy, electron-probe microanalysis, contrasting and etching methods. The concentrational profiles of the graft polymer distribution along the fiber cross-section, coefficients of diffusion of monomers solutions have been determined and compared with kinetics of permeation of the grafted layer inside the polymer matrix. The concentrational profile of the grafted polymer distribution has the steep character. Grafting proceeds both in the interfibrillar space and on the surface of a fiber. The heterogeneous character of the grafted layer structure is shown, the segregated phase of grafted acid is a dispersive medium, the PA-6 inclusions are a dispersed phase.