

УДК 541.64:539.3:547.392

© 1991 г. Л. Г. Казарян, В. А. Васильев, Н. В. Смирнова,  
Г. А. Габриелян, Л. С. Гальбрайх

## ОСОБЕННОСТИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОЛИКАПРОАМИДНЫХ ВОЛОКНАХ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРАХ

Методом рентгеноструктурного анализа исследовано формирование структуры модифицированных волокон в процессе гетерофазной прививочной полимеризации метакриловой кислоты (МАК) к поликацапроамиду (ПКА). Установлено, что структура привитых сополимеров ПКА – ПМАК является результатом двух параллельно протекающих процессов: совершенствования кристаллической структуры ПКА под действием водных растворов мономера и ее разрушения привитыми цепями ПМАК.

Гетерофазная радикально-цепная прививочная полимеризация характеризуется рядом особенностей, определяемых не только реакционной способностью полимера-подложки и характером макрорадикала, но и структурными параметрами подложки. Нередко эти особенности приводят к изменению механизма, характерного для радикально-цепной полимеризации виниловых мономеров.

Процессы прививочной полимеризации в свою очередь сопровождаются существенным изменением структуры полимерной подложки особенно в тех случаях, когда в качестве мономера или жидких сред используют вещества, оказывающие пластифицирующее действие. Последнее вызывает структурную реорганизацию матрицы, а также приводит к распределению привитых цепей по объему полимера.

Несмотря на многочисленные публикации, посвященные исследованию кинетических закономерностей прививочной полимеризации виниловых мономеров к поликацапроамиду (ПКА) и изучению структуры привитых сополимеров [1–3], практически отсутствуют попытки анализа сложной взаимосвязи «структура – кинетика» в таком многофакторном процессе, как жидкофазная прививочная полимеризация.

В настоящей работе изложены результаты изучения взаимосвязи структуры матрицы и закономерностей прививочной полимеризации на примере синтеза привитых сополимеров ПКА и полиметакриловой кислоты (ПМАК) из водного раствора и рассматривается формирование структуры модифицированных волокон в процессе гетерофазной прививочной полимеризации.

В качестве полимерной подложки использовали свежесформованные ПКА-волокна (0,68 текс) и волокна, подвергнутые дополнительному вытягиванию в процессе их промышленного производства.

Прививочную полимеризацию МАК к ПКА осуществляли из водных растворов мономера с использованием обратимой инициирующей системы  $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_3 - Cu^{2+}$ , позволяющей осуществить синтез привитых сополимеров ПКА и ПМАК без образования гомополимера [4].

Структурные исследования ПКА-волокон в процессах их дополнительного вытягивания, прививочной полимеризации МАК и при выдерживании их в водных растворах МАК проводили методом рентгеноструктурного анализа в больших и малых углах на приборах ДРОН-1, ДРОН-3, КРМ-1 ( $CuK\alpha$ -излучение с никелевым фильтром). Изменения в структуре волокон оценивали по степени кристалличности,

размеру кристаллитов, углу дезориентации полимерных цепей относительно оси волокна, большому периоду и размерам микропор.

Степень кристалличности  $K$  определяли как отношение интегральной интенсивности дифракции от кристаллических областей к суммарной интенсивности от кристаллических и аморфных областей (относительная точность 3%). Аморфное гало аппроксимировали гауссовой кривой, параметры которой находили по участкам дифрактограммы, далеким от кристаллических рефлексов. Поскольку все использованные в работе волокна были ориентированы, то для определения степени кристалличности из волокон методом холодного прессования были получены таблетки, которые характеризовались изотропным расположением волокон.

Размеры кристаллитов  $L$  оценивали вдоль направления оси  $a$  (направления водородных связей) по полуширине рефлекса 200 по формуле Шеррера [5]. В качестве критерия степени ориентации была взята величина среднего угла дезориентации осей с кристаллитами относительно оси волокна, который был определен по полуширине кривой азимутального распределения интенсивности рефлекса 200 [6].

На кривых малоуглового рассеяния, снятых вдоль оси волокна, наблюдали дискретный рефлекс в пределах углов дифракции  $\vartheta = 20^\circ - 150^\circ$  и диффузное рассеяние в пределах  $4^\circ - 20^\circ$ . По положению максимума кривой с дискретным рефлексом, свидетельствующим о наличии чередующейся аморфно-кристаллической структуры, определяли величину большого периода  $d$ . По положению угловой зависимости интенсивности диффузного рассеяния оценивали [5] продольный размер микронеоднородностей  $R$ , вызывающих это рассеяние.

Исследование пористости ПКА-волокон методом ртутной порометрии проводили на приборе «Порозиметр-2000» фирмы «Карло-Эрба» (Италия), заполняя поры ртутью при давлении 0,01–200 МПа (установка высокого давления), 0,00125–0,4 МПа (установка низкого давления).

Для определения оптимальных условий прививки было изучено влияние степени вытягивания ПКА-волокон на кинетику прививочной полимеризации МАК. Исследования проводили на свежесформованных волокнах с фильерной вытяжкой ( $\lambda=0$ ) и на волокнах, дополнительно вытянутых при комнатной температуре, с кратностью вытяжки  $\lambda=2,2$  и 2,7.

В связи с многообразием внешних факторов (ориентация, пластификация, прививочная полимеризация) необходимо проследить отдельно влияние каждого из них на структуру ПКА-волокна.

**Структура исходного и дополнительно вытянутых волокон.** Изучение структуры исходного ПКА-волокна, не подвергнутого вытягиванию, показало, что ПКА имеет сильно разупорядоченную гексагональную структуру  $\gamma$ -модификации. На рентгенограмме наблюдается один широкий максимум при угле дифракции  $2\theta=21,5^\circ$  ( $d=4,12 \text{ \AA}$ ). Степень кристалличности такого волокна составляет 40% (таблица). Для этих волокон характерна аксиальная текстура кристаллов (осью текстуры является ось полимерной цепи — ось  $c$ ) и низкая степень упорядоченности в кристаллической фазе.

**Структурные характеристики исходного и дополнительно вытянутых ПКА-волокон и ПКА-волокон, выдержаных в водном растворе МАК при  $70^\circ$**

Образец ПКА-волокна	$\lambda$	$K, \%$	$L, \text{\AA}$	$\Phi$	$d, \text{\AA}$	$I_{\max}, \text{имп/с (малые углы)}$	$R, \text{\AA}$	$I_5, \text{имп/с (малые углы)}$
Исходный	0	40	— *	28	62	31	260	225
Исходный + выдержанный в растворе МАК	0	46	82	22	74	128		
Дополнительно вытянутый	2,2	45	40 **	32	66	18	280	400
Дополнительно вытянутый + выдержанный в растворе МАК	2,2	48	65	22	78	79		
Дополнительно вытянутый	2,7	51	45	30	70	21	280	450
Дополнительно вытянутый + выдержанный в растворе МАК	2,7	52	70	20	80	78		

\* Размеры кристаллитов не оценивали.

\*\* Размеры кристаллитов приближены.

Для дополнительно вытянутых волокон также характерна разупорядоченная структура, но на рентгенограммах в больших углах наблюдаются два рефлекса при углах дифракции  $2\theta_1=20,2^\circ$ ,  $2\theta_2=23,8^\circ$  и  $d_1=4,41 \text{ \AA}$ ,  $d_2=3,74 \text{ \AA}$ , т. е. процесс дополнительного ориентационного вытягивания приводит к появлению в структуре волокна кристаллитов с моноклинной ячейкой. Для образцов с  $\lambda=2,2$  и  $2,7$  приближенно можно оценить размер кристаллитов вдоль оси  $a$  ( $40-45 \text{ \AA}$ ), чего нельзя было сделать для волокна с  $\lambda=0$ . Анализ рентгенограмм в больших и малых углах показывает, что по мере увеличения степени вытяжки от 0 до 2,7 возрастает степень кристалличности до 51% при одновременном увеличении угла дезориентации кристаллитов. Меняется положение максимума малоуглового рефлекса, что свидетельствует о росте большого периода от 62 до 70  $\text{\AA}$ . Наблюдается существенное падение интенсивности в максимуме малоуглового рефлекса, что, согласно работе [7], может происходить в результате увеличения плотности аморфных участков и роста размеров кристаллитов вдоль оси цепи при примерно неизменном большом периоде.

Таким образом, можно сделать заключение, что холодное вытягивание ПКА-волокон приводит к фазовому переходу из разупорядоченной гексагональной структуры в более упорядоченную моноклинную структуру с последующим ростом кристалличности, размеров кристаллитов и размеров надмолекулярных образований.

В то же время в образцах, подвергнутых дополнительному вытягиванию на холода, усиливается малоугловое диффузное рассеяние. Вообще на кривых малоуглового рассеяния всех исследованных образцов наблюдается сильное диффузное рассеяние. Анализ этого рассеяния на привитых образцах затруднен вследствие одновременного влияния многих факторов. Что касается анализа диффузного рассеяния на непривитых образцах, то он возможен и, более того, представляет самостоятельный интерес, поскольку позволяет понять зависимость скорости прививки от кратности вытяжки  $\lambda$  исходных волокон.

Известно [8], что наличие малоуглового диффузного рассеяния указывает на присутствие в исследуемом материале каких-то неоднородностей. Естественно предположить, что в нашем случае этими неоднородностями являются поры, поскольку дополнительная вытяжка проводилась при комнатной температуре, т. е. ниже температуры стеклования ПКА, а это приводит к образованию пор.

Измерения показали, что полуширина диффузного рефлекса практически не изменяется с изменением  $\lambda$ , что свидетельствует о независимости размера пор вдоль оси волокна от кратности вытяжки. Отсюда следует, что рост интенсивности с увеличением  $\lambda$  вызван повышением общего объема пор в волокне. Эти величины связаны прямопропорциональной зависимостью, и поскольку с ростом  $\lambda$  от 0 до 2,7 интенсивность  $I$  возрастает более чем в 2 раза, общий объем пор в волокне увеличивается тоже в 2 раза.

Рассмотрим влияние структуры ПКА-волокон на кинетические закономерности прививочной полимеризации МАК.

Данные, приведенные на рис. 1, указывают на весьма неожиданный факт значительного увеличения количества  $\omega$  привитой ПМАК при переходе от исходных волокон к дополнительно вытянутым. Отношение количества привитого материала после 40 мин реакции по трем кривым составляет 90 : 75 : 45 и весьма близко к отношению концентрации пор в волокнах различных степеней вытяжки, составляющих 450 : 400 : 225. Пропорциональность количества привитого материала концентрации пор говорит о том, что решающую роль в кинетике прививочной полимеризации играет микропористость волокна.

В связи с тем что пористость волокна оказалась основным фактором, влияющим на кинетику прививки, возникла необходимость в непосредственном ее изучении методом ртутной порометрии.

Как видно из рис. 2, вытягивание волокон сопровождается увеличением общего объема пор. При этом удельный объем пор изменяется от

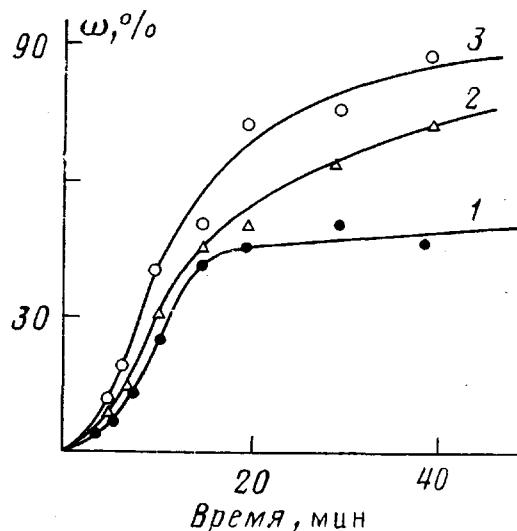


Рис. 1

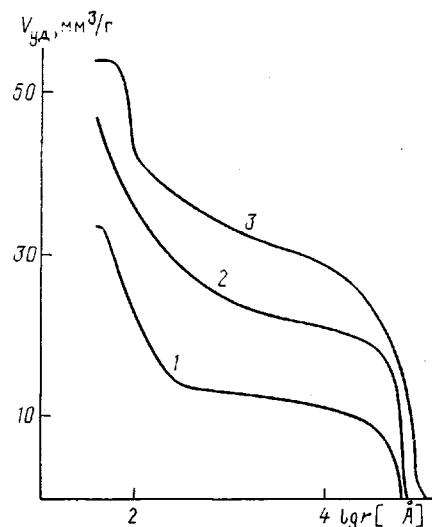


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода привитой ПМАК от продолжительности реакции для волокон с различными степенями вытяжки. Здесь и на рис. 2–6:  $\lambda=0$  (1), 2,2 (2) и 2,7 (3)

Рис. 2. Интегральные кривые распределения пор по радиусам  $r$  (по данным ртутной порометрии)

0,033 см<sup>3</sup>/г для ПКА волокна с  $\lambda=0$  до 0,047 см<sup>3</sup>/г для волокна с  $\lambda=2,2$  и 0,057 см<sup>3</sup>/г для  $\lambda=2,7$ . Концентрация пор радиусом 300 Å в дополнительно вытянутых волокнах выше, чем в исходном. Соотношение концентраций приблизительно такое же, какое было обнаружено методом малоуглового рассеяния.

Корреляция между соотношением концентраций пор в волокнах с различными степенями вытяжки и количеством привитой ПМАК для волокон с теми же значениями  $\lambda$  позволяет сделать вывод, что возникновение пористой структуры и увеличение удельной поверхности ПКА-волокон является основной причиной, обусловливающей существенные изменения закономерностей прививочной полимеризации МАК.

**Структура ПКА-волокон, выдержанных в водном растворе МАК.** Исследование влияния воды и водных растворов мономера при температуре прививочной полимеризации показало, что выдержка волокон в водных растворах МАК приводит к совершенствованию структуры ПКА-волокон (таблица). Основной вклад в увеличение общей степени упорядоченности вносит мономер, поскольку выдержка волокон в воде (в отсутствие МАК) приводит к значительно меньшим изменениям в структуре волокон. Так, степень кристалличности увеличивается для волокон с  $\lambda=0$  от 40 до 46%, в дополнительно вытянутом волокне с  $\lambda=2,2$  от 45 до 48%. При этом резко растут размеры кристаллитов до 72–82 Å. Большой период для каждой степени вытяжки изменяется на ~10 Å. Вторичная кристаллизация под действием водного раствора МАК приводит также к улучшению ориентации, и, как результат всех этих структурных изменений, наблюдается резкий рост интенсивности малоуглового рефлекса. Совершенствование структуры ПКА обусловлено существенным увеличением гибкости макромолекул ПКА в присутствии водных растворов МАК, оказывающих сильное пластифицирующее действие, что создает благоприятные условия для уменьшения внутренних напряжений, возникающих в волокнах в процессе их производства, и протекания процессов молекулярной перестройки.

**Структура привитых волокон.** При жидкофазной прививочной полимеризации МАК, инициированной окислительно-восстановительной системой  $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_3 - Cu^{2+}$ , к ПКА-волокнам с  $\lambda=0$  привитые цепи ПМАК распределяются по всему сечению волокна [8]. Это должно было

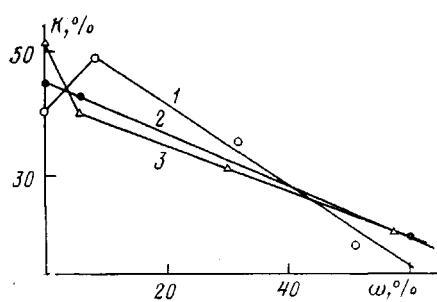


Рис. 3. Изменение степени кристалличности ПКА в зависимости от количества привитой ПМАК для волокон с различными  $\lambda$

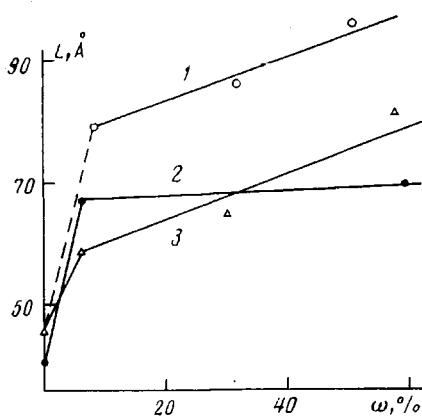


Рис. 4. Изменение размеров кристаллитов ПКА в зависимости от количества привитой ПМАК для волокон с различными  $\lambda$

бы приводить к существенному изменению структуры ПКА-матрицы и оказывать влияние на формирование структуры привитого сополимера в целом.

Действительно, уже при малых степенях прививки ( $\omega \approx 10\%$ ) происходит фазовый переход кристаллической решетки из  $\gamma$ -модификации в  $\alpha$ -модификацию.

Зависимость  $K$  от степени прививки ПМАК для  $\lambda=0$  имеет максимум при малых значениях  $\omega$  (рис. 3), причем экстремальная зависимость степени кристалличности от  $\omega$  является результатом двух конкурирующих процессов: при малых степенях прививки преобладает процесс докристаллизации, протекающей под действием диффундирующей в волокно МАК, при больших значениях  $\omega$  — процесс разрушения кристаллической структуры ПКА привитыми цепями ПМАК. Для ПКА-волокон с  $\lambda=2,7$  наблюдается резкое падение степени кристалличности уже при малых  $\omega$  из-за меньшего вклада процесса кристаллизации, протекающего под действием водного раствора мономера. В случае ПКА-волокон с  $\lambda=2,2$  зависимость  $K$  от  $\omega$  приобретает линейный характер, что, по-видимому, связано с нивелированием этих двух конкурирующих процессов.

С увеличением  $\omega$  растут размеры кристаллитов (рис. 4), причем при малых степенях прививки этот рост происходит скачкообразно, а по мере дальнейшего повышения количества привитого полимера увеличение размеров кристаллитов происходит медленнее. По-видимому, рост размеров кристаллитов при малых  $\omega$  также можно объяснить процессами вторичной кристаллизации под действием реакционной среды. При больших значениях  $\omega$  увеличение размеров кристаллитов происходит монотонно.

Таким образом, из сопоставления данных о снижении степени кристалличности и одновременном росте размеров кристаллитов при увеличении степени прививки можно сделать вывод о том, что наблюдаемый «рост» кристаллитов кажущийся, обусловленный исчезновением в процессе прививки мелких и наиболее дефектных кристаллитов. Из этого следует, что прививка МАК протекает не только в аморфных областях, но и затрагивает кристаллические области. Разрушение кристаллитов в этих областях может происходить в результате давления, оказываемого на кристаллиты цепями ПМАК, привитыми в аморфных областях, а также возникновением больших напряжений в результате присоединения макромолекул ПМАК к поверхности мелких и дефектных кристаллитов.

Большой период  $d$  увеличивается при малых значениях  $\omega$ . Дальнейшее увеличение содержания привитой ПМАК не отражается на величине большого периода, отвечающего за внутрифибриллярную структуру ПКА (рис. 5).

Интенсивность в максимуме дискретного рассеяния (рис. 6) также

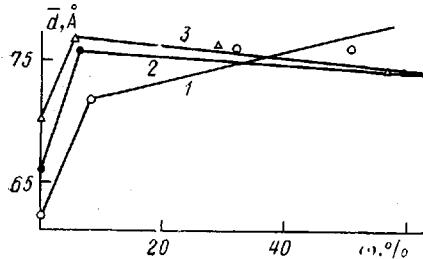


Рис. 5. Изменение величины большого периода в зависимости от количества привитой ПМАК для волокон с различными  $\lambda$

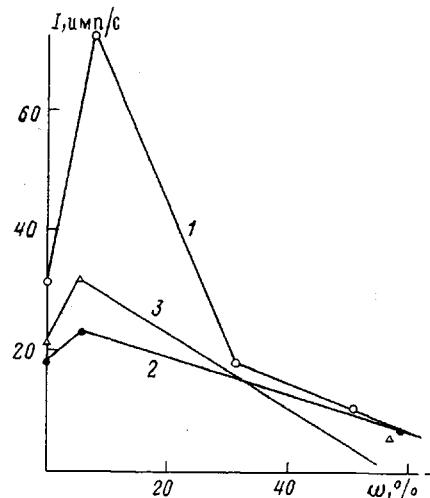


Рис. 6. Изменение интенсивности максимума малоуглового рассеяния модифицированных волокон в зависимости от количества привитой ПМАК для волокон с различными  $\lambda$

резко растет при малых  $\omega$ , причем этот рост полностью определяется пластифицирующим действием среды и температуры, приводящим к вторичной кристаллизации. В то же время дальнейшее увеличение количества привитого полимера приводит к резкому снижению интенсивности малоуглового рефлекса, что вполне согласуется с падением степени кристалличности ПКА и выходом из дифракции мелких кристаллитов. Начиная с концентрации  $\omega=30\%$  на малоугловых кривых появляется второй рефлекс небольшой интенсивности, максимум которого соответствует  $48 \text{ \AA}$ . Этот рефлекс, по-видимому, относится к привитому слою и отражает некоторую гетерогенность в надмолекулярной структуре привитого слоя.

Таким образом, кинетика процесса прививочной полимеризации определяется в основном микропористостью волокна, резко возрастающей при дополнительном вытягивании. Прививка протекает не только по аморфным областям, но она затрагивает также мелкие и дефектные кристаллиты, приводя к их полному разрушению. Структура привитых сополимеров ПКА и ПМАК формируется в результате воздействия двух конкурирующих факторов: влияния температуры и водных растворов мономера, увеличивающих степень упорядоченности ПКА, и влияния привитой ПМАК, разрушающей кристаллическую структуру ПКА.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nayak P. L. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1979. V. 17. № 2. P. 267.
2. Mano E. B., Coutinho F. M. B. // Advances Polymer Sci. 1975. V. 19. P. 97.
3. Пимоненко Н. Ю., Габриелян Г. А., Дружинина Т. В., Клочков А. А., Фазлыев Ф. А., Гальбрайх Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 518.
4. Богоева-Гацева Г., Габриелян Г. А., Гальбрайх Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 406.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. С. 602.
6. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. С. 93.
7. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 377.
8. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 560.
9. Смирнова Н. В., Рубцов А. Е., Матвеев В. В., Габриелян Г. А., Чалых А. Е., Гальбрайх Л. С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1618.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
21.05.90

Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косыгина

**L. G. Kazaryan, V. A. Vasil'ev, N. V. Smirnova, G. A. Gabrielyan,  
L. S. Gal'braikh**

**FEATURES OF HETEROPHASE GRAFT POLYMERIZATION  
OF METHACRYLIC ACID ON POLYCAPROAMIDE FIBERS  
AND STRUCTURIZATION IN GRAFT COPOLYMERS**

**S u m m a r y**

Formation of the structure of modified fibers in the process of heterophase graft polymerization of methacrylic acid to polycaproamide has been studied by the X-ray analysis method. The structure of graft copolymers is shown to be a result of two parallel processes: perfection of the crystalline structure of polycaproamide under the action of aqueous solutions of a monomer and fracture of the crystalline structure of polycaproamide with grafted polymethacrylic acid chains.