

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН
МОНОМЕРНЫМИ СОЛЯМИ НА ОСНОВЕ АМИНОАЛКИЛАКРИЛАТОВ
С ГАЛОИДСОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

**MODIFICATION OF POLYACRYLONITRILE FIBERS
MONOMERIC SALTS BASED ON AMINOALKYL ACRYLATES
WITH HALOGEN CONTAINING SUBSTANCES**

O.X. ХАСАНОВ, P.I. ИСМАИЛОВ

O.KH. KHASANOV, R.I. ISMAILOV

(Ташкентский государственный технический университет, Республика Узбекистан)

(Tashkent State Technical University, Republic of Uzbekistan)

E-mail: i.ravshan1972@mail.ru

Впервые показана возможность осуществления химической модификации полиакрилонитрильных волокон путем введения в их структуру звеньев мономерных солей метакрилоилэтил-N,N-диметилметиленкарбоксаммонийиодида (МЭДМАИ). Установлено, что процесс совместной полимеризации компонентов при этом осуществляется при температуре 313К против используемой в промышленности 353К, а также происходит замена трехкомпонентной системы (акрилонитрил, метилакрилат, итаконовая кислота) в двухкомпонентную.

For the first time, the possibility of chemical modification of polyacrylonitrile fibers is shown by introducing into their structure links of monomeric salts of methacryloylethyl-N, N-dimethylmethylenecarboximmonium iodide (MEDMAI). It was established that the process of joint polymerization of the components is carried out at a temperature of 313K against 353K used in industry, and the three-component system (acrylonitrile, methyl acrylate, itaconic acid) is replaced with a two-component one.

Ключевые слова: модификация, мономерная соль, полимеризация, сополимеризация, синтетические волокна, полиакрилонитрил, метакрилоилэтил-N,N-диметилметиленкарбоксаммонийиодид.

Keywords: modification, monomer salt, polymerization, copolymerization, synthetic fibers, polyacrylonitrile, methacryloylethyl-N, N-dimethylmethylenecarboxyammonium iodide.

Модификация свойств практически важных химических волокон является одной из актуальных задач сегодняшнего дня. Это обусловлено необходимостью придания химическим волокнам комплекса улучшенных свойств, в частности, физико-химических, физико-механических, коллоидно-химических, что позволит расширить возможности их переработки. В этом плане

улучшения качества полиакрилонитрильных волокон можно достичь путем их химической модификации низкомолекулярными веществами. Данное направление, включая возможности целенаправленного управления свойствами полиакрилонитрильных волокон, применяя упрощенные методы их синтеза, является весьма актуальным и многообещающим.

Модификация синтетических волокон поверхностно-активными веществами является объектом многочисленных исследований [1...15]. В этих исследованиях введением растворов различных полимеров в прядильный раствор проведена физическая модификация полиакрилонитрильных волокон, а исследования в области химической модификации полиакрилонитрильных волокон с введением в их макромолекулы звеньев четвертичных аммониевых групп до настоящего времени практически не проводились.

Кинетика сополимеризации исследовалась гравиметрическим методом. Определение концентрации сополимера в растворе диметилформамида проводили следующим образом: на сухую, чистую стеклянную пластинку берут навеску прядильного раствора с точностью до 0,0002 г. Второй такой же пластинкой накрывают раствор, сжимают его между пластинками, затем, сдвигая стекла, разъединяют их. Пластинки с прядильным раствором помещают в кристаллизатор с дистиллированной водой. Пленки снимают пинцетом, помещают в стакан (емкостью 100 мл), ополаскивают в небольшом объеме дистиллированной воды и кипятят в течение 5 мин. Кипячение повторяют 3 раза. Пленки промывают холодной дистиллированной водой, а затем высушивают их в сушильном шкафу при 105...110°C до постоянной массы и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Концентрацию полимера в прядильном растворе вычисляют по формуле А (%):

$$A = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 – масса прядильного раствора, г; m – масса пленок сополимера, г.

Электронно-микроскопические исследования проводили при помощи электронного микроскопа Тесла Б-242 Е. Ультратонкие срезы были получены на ультрамикроскопре УМТ-2.

Линейную плотность волокон определяли следующим образом: лабораторную пробу разрыхляли и вручную расчесывали. Затем из ленты, выдержанной в климатических условиях два часа, готовили штапелек

и разделили его на 10 групп. Из бумажек приготовили специальные окошки, к которым приклеивали по одному волокну, соблюдая при этом равномерность изъятия волокон из всех 10 групп, предварительно пронумеровав каждое отдельное волокно. Окошко с волокнами помещали между предметными стеклами и с помощью микроскопа, имеющего окулярный микрометр, измеряли поперечник волокон. При измерении окуляр следует поворачивать, ставя шкалу перпендикулярно продольной оси измеряемого волокна, снимают правое m_1 и левое m_2 показания микрометра. Поперечник волокна в делениях окулярного микрометра равняется разнице левого и правого показаний. Разрушающую способность рассчитывали по формуле:

$$\beta = \frac{m_2 - m_1}{0,01 \cdot 30},$$

где m_1 и m_2 – показания микрометра.

$$\beta = \frac{8-1}{0,01 \cdot 30} = 23,3 \text{ (мкм)},$$

где 1 мкм = 1000 мм.

Линейную плотность рассчитывали по формуле:

$$T = \beta x_1 = 23,3 x_1.$$

Определение разрывной прочности и удлинения пряжи одновременно осуществляли на разрывной машине РМ-3. Расстояние между зажимами разрывной машины принимают 500 мм. Нить заправляют в зажимы при предварительном натяжении, которые устанавливаются в зависимости от линейной плотности. Под действием нагрузки нижнего зажима пряжа растягивается, и, когда нагрузка достигает разрывной величины, пряжа разрывается. Относительную разрывную нагрузку пряжи (P_0) в гс/текс вычисляют по формуле:

$$P_0 = \frac{P_\phi}{T_\phi},$$

где R_f – фактическая разрывная нагрузка, гс; T_f – фактическая линейная плотность, текс.

Химическую модификацию полиакрилонитрильного волокна осуществляли введением низкомолекулярного вещества в качестве сокомпонента акрилонитрила при получении химического волокнообразующего сополимера. Указанным веществом послужила четвертичная соль МЭДМАИ. Сополимеризацию акрилонитрила с указанной четвертичной солью проводили при температуре 313К в присутствии инициатора – динитрилазобисизомаляной кислоты в среде диметилформамида.

Синтезированный сополимер акрилонитрила с указанной четвертичной солью при соотношении 93:7 мол. % исследован в

качестве волокнообразующего состава, который аналогичен прототипу состава при получении промышленного волокна Нитрон. Формование волокон проводилось на лабораторной установке по водно-диметилформамидному способу. В качестве осадителя ванны использован 50...60%-ный диметилформамидный раствор, а температуру при этом варьировали от 283 до 293К. Изучалось влияние концентрации осадителя ванны (табл.1 – физико-механические свойства синтезированных волокон на основе сополимера акрилонитрила с МЭДМАИ при 313К и табл. 2 – физико-механические свойства волокон на основе синтезированных сополимеров акрилонитрила МЭДМАИ при 333К).

Т а б л и ц а 1

Концентрация осадительной ванны, %	Температура осадительной ванны, К	Разрывная прочность волокна, сН/текс	Разрывное удлинение волокна, %
55	283	19,2	11,8
55	293	23,9	22,5
60	283	40,9	23,4
60	293	36,0	23,7

Т а б л и ц а 2

Концентрация осадительной ванны, %	Температура осадительной ванны, К	Разрывная прочность волокна, сН/текс	Разрывное удлинение волокна, %
50	283	36,2	23,9
50	293	31,0	21,8
60	283	27,3	19,6
60	293	29,7	19,2

Т а б л и ц а 3

Волокно	Разрывная прочность, сН/текс	Разрывное удлинение, %	Линейная плотность, текс
На основе сополимера, синтезированного при 333К	36,2	23,9	0,28
На основе сополимера, синтезированного при 313 К.	40,9	23,4	0,29
Нитрон	30,2	29,1	0,33

Из приведенных в табл. 3 (физико-механические свойства волокон на основе МЭДМАИ с акрилонитрилом, сформованных при оптимальных условиях) данных видно, что сформованные волокна на основе сополимеров МЭДМАИ и акрилонитрила по сравнению с промышленным волокном Нитрон обладают более высокими физико-механическими показателями. Для волокон, полученных на основе сополимеров при 313К, достигнуто повышенное значение относительной разрывной нагрузки

40,9 сН/текс против 30,2 у Нитрона. Вместе с тем значение разрывного удлинения заметно уменьшается, что, по-видимому, связано с получением более плотной упаковки структуры волокон.

Изучены вязкостные свойства растворов синтезированных сополимеров на основе акрилонитрила с четвертичной солью МЭДМАИ методами реологии и сорбции. Изучены реологические свойства прядильных растворов модифицированных сополимеров акрилонитрила с мономерами МЭД-

МАИ в диметилформамиде состава 93:7 моль (%) соответственно, имеющего следующие показатели: характеристическую вязкость раствора при 298 К – 1,35 дл/г, средневязкостную молекулярную массу M_2 , равную 95218. На основании значений эффективной вязкости были построены реограммы течения для разных температур (рис. 1 – зависимости эффективной вязкости $\eta_{\text{эф}}$ 14,5 %-ного раствора сополимера акрилонитрила с МЭДМАИ от напряжений сдвига при 298К (1); 323К (2); 348К (3)).

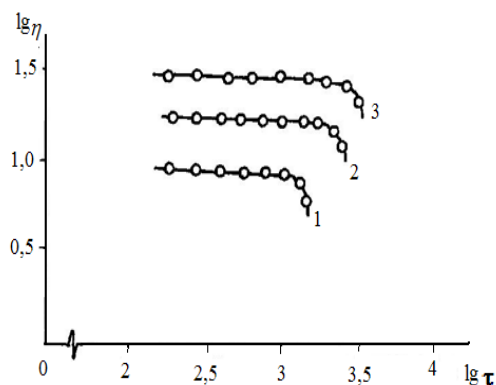


Рис. 1

На кривых течения обнаруживается начальный, практически прямолинейный участок, соответствующий наибольшей ньютоновской вязкости в условиях максимально неразрушенной структуры. Начиная примерно со значений напряжения сдвига $\lg \tau = 3,0 \dots 3,5$ н/м², наблюдается разрушение надмолекулярной структуры раствора, сопровождающееся переходом течения на неньютоновский режим, и уменьшается значение эффективной вязкости, то есть появляется структурная вязкость. При нагревании раствора процесс разрушения надмолекулярной структуры усиливается, а аномалия вязкости уменьшается. На основе полученных кривых течения с использованием уравнения Френкеля-Андрате-Эйринга была рассчитана величина кажущейся энергии активации вязкого течения E_p , которая оказалась равной 21,58 кДж/моль; это указывает на сравнительно сильное межмолекулярное взаимодействие между макромолекулами и молекулами растворителя.

Нами впервые показана возможность осуществления химической модификации полиакрилонитрильных волокон путем введения в их структуру звеньев мономерного МЭДМАИ. Процесс совместной полимеризации компонентов при этом осуществляется при температуре 313К против используемой в промышленности 353К, а также происходит замена трехкомпонентной системы (акрилонитрил, метилакрилат, итаконовая кислота) двухкомпонентной.

Среди различных методов исследования структуры полиакрилонитрильных волокон важное место занимает электронно-микроскопический, который незаменим при выяснении причин видоизменения микроструктуры, а следовательно, и свойств полиакрилонитрила. В исследовании использовали методы реплик с поверхности волокон и ультратонких срезов, чтобы определить влияние модификатора на структурные характеристики волокон и выявить характер его распределения путем вымывания растворителями.

Анализ результатов электронно-микроскопических исследований структуры волокон, полученных на основе смеси полимеров полиакрилонитрила и полимерной соли МЭДМАИ, показывает, что добавка до 2...5% (масс.) второго компонента (ПМЭДМАИ) заметным образом не изменяет структуру волокна. Увеличение содержания добавки более 5% приводит к образованию неоднородных структур, из которых легко вымывается второй компонент при обработке поперечного среза селективными растворителями. В тех местах среза, где добавка удалена, образуется пустота, неравномерно распределенная по сечению волокна. Неоднородность структуры волокон на основе смеси полимеров связана с тем, что при большом (более 5%) содержании добавляемого полимера происходит расслоение компонентов в растворе и в процессе осаждения. Однако волокна на основе смеси полиакрилонитрила с полимерной солью МЭДМАИ характеризуются совершенно иной структурой поперечного среза нежели волокна на основе двухфазных смесей. При обработке поперечного среза волокна полиакрилонитрила с полимерной

солью МЭДМАИ (50:50) четвертичным аммониевым основанием образования пустот в поперечном срезе не наблюдается. Равномерность структуры среза волокна сохраняется как до обработки четвертичным аммониевым основанием, так и после нее. Полученные результаты позволяют предположить наличие сильных межмолекулярных взаимодействий между полиакрилонитрилом и полимерной солью МЭДМАИ. Следовательно, если смеси полимеров полиакрилонитрила с полимерной солью МЭДМАИ имеют тенденцию к расслоению, то структура волокна оказывается макронеоднородной, особенно при содержании полимеров в соотношении, близком к 1:1. Если наблюдается тенденция к сегментальному смешению, то структурная однородность возрастает. При возникновении структуры волокна из стабильных растворов смесей полимеров (например, ПАН с ПМЭДМАИ) равномерные структуры среза наблюдаются для всех соотношений компонентов.

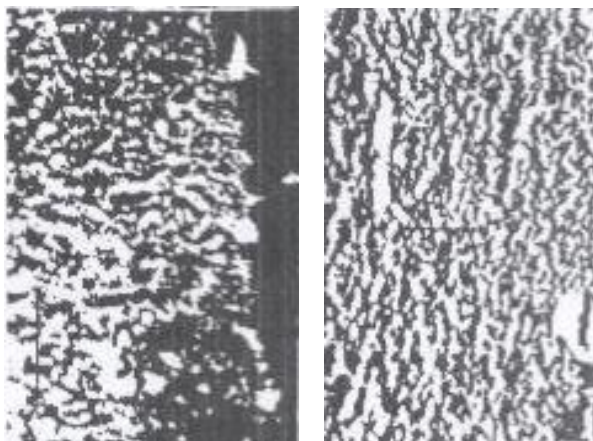
Электронно-микроскопическое исследование структуры надмолекулярных образований позволило выяснить причины повышения физико-механических, особенно усталостных свойств смесевых полиакрилонитрильных волокон при введении в полимерный субстрат малых количеств полимерных добавок. Например, введение в полиакрилонитрил 2% полимерной соли МЭДМАИ подавляет образование крупных надмолекулярных структур нефибриллярного (сферолитного) типа, обеспечивая тем самым возможность возникновения микрофибриллярной структуры. Такое модифицированное полиакрилонитрильное волокно характеризуется повышенными усталостными характеристиками. Следует отметить, что повышение усталостных характеристик модифицированных полиакрилонитрильных волокон выражается устойчивостью к многократным нагрузкам (табл. 4 – физико-механические свойства полиакрилонитрильных волокон).

Т а б л и ц а 4

ПАН-волокно	Температура размягчения, °С	Прочность, гс/текс	Относительное удлинение, %	Прочность в петле, гс/текс
Немодифицированное	176,4	28,8	32,9	11,3
Модифицированное с ПМЭДМАИ	192,2	36,4	26,7	12,9

Известно, что результаты электронно-микроскопических исследований дают новые представления о надмолекулярных структурах в полимерах. По данным электронной микроскопии структура поперечного среза смеси полиакрилонитрила с полимерной солью МЭДМАИ аналогична структуре полиакрилонитрила. Поперечный срез смеси полиакрилонитрила с полимерной солью МЭДМАИ не изменяется в течение четырех суток после обработки диметилформамидом или трихлоруксусной кислотой, являющихся селективными растворителями для каждого компонента. Можно полагать, что при смешении полиакрилонитрила с полимерной солью МЭДМАИ, наряду с микрогетерогенными областями, заполненными упорядоченными ассоциатами каждого компонента,

имеются достаточно обширные области молекулярного (или, по крайней мере, сегментального) смешения обоих полимеров. Возможность возникновения между ними водородных и диполь-дипольных контактов обуславливает прочные связи между компонентами. Этим можно объяснить тот факт, что даже в ультратонких срезах волокон смесей полиакрилонитрила с полимерной солью МЭДМАИ не удается селективно растворить ни полиакрилонитрил, ни полимерную соль МЭДМАИ. Электронные микрографии поперечных срезов волокон из смесей полиакрилонитрила с полимерной солью МЭДМАИ свидетельствуют о стабильности их смеси (рис. 2 – ультратонкие срезы полиакрилонитрильных немодифицированных (а) и модифицированных волокон (б)).



а) б)
Рис. 2

Полученные электронно-микроскопические данные дают основание предполагать о достаточно удовлетворительной структурной совместимости полимерных компонентов в исследуемых системах.

ВЫВОДЫ

Впервые показана возможность осуществления химической модификации полиакрилонитрильных волокон путем введения в структуру их звеньев МЭДМАИ. Установлено, что процесс совместной полимеризации компонентов при этом осуществляется при комнатной температуре против используемой в промышленности 353 К, а также происходит замена трехкомпонентной системы (акрилонитрил, метилакрилат, итаконовая кислота) двухкомпонентной (акрилонитрил, МЭДМАИ).

Проведенные электронно-микроскопические исследования подтверждают предположение о структурной совместимости

полиакрилонитрильного волокна с поличетвертичной солью на основе МЭДМАИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Геллер Б.Э. Состояние и перспективы развития производства полиакрилонитрильных волокон // Химические волокна. – 2002, №3. С.3...10.
2. Иовлева М.М., Смирнов В.Н., Будницкий Г.А. К вопросу о растворимости полиакрилонитрила // Химические волокна. – 2001, №4. С. 16...18.

3. Перепелкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Российский химический журнал. – 2002. Т. XLVI. №1. С. 31...48.

4. Будкуте И.А., Геллер Б.Э., Щербина Л.А. Экспериментальное изучение структуры полиакрилонитрильных волокон // Химические волокна. – 2004, №5. С. 4...7.

5. Перепелкин К.Е. Методы модификации волокон и волокнистых материалов // Химические волокна. – 2005, №2. С. 93...97.

6. Киселев В.И., Рябинин С.Е. Современные методы оценки свойств волокон и волокнистых материалов // Химические волокна. – 2005, №5. С.33...37.

7. Мухамеджанова М.Ю., Ширинова Н.Ю., Никунович Г.В. Структурные, физико-механические и сорбционные свойства волокон из тройных сополимеров акрилонитрила // Химические волокна. – 2000, №3. С.19...22.

8. Пакивер Э.А., Калабин А.Л. Гелеобразующие при формовании химических волокон из растворов полимеров // Химические волокна. – 2005, №5. С.43...48.

9. Радишевский М.Б., Серков А.Т. Механизм коагуляции при формовании волокон по мокрому способу // Химические волокна. – 2005, №4. С. 47...53.

10. Киселев В.И., Рябинин С.Е. Современные методы оценки свойств волокон и волокнистых материалов // Химические волокна. – 2005, №5. С.33...37.

11. Ismailov R.I. Synthesis and Mechanism of the Preparation of Polymeric Cationic Surface-Active Substances // International journal of chemical and physical sciences. – V. 4, №2, 2015. P.93...98.

12. Ismailov R.I., Djalilov Sh.S., Mirzayev U.M., Ismailov A.I. Synthesis, properties of methacryloylethyl-N, N dimethylallylammoniumbromide and methacryloylethyl-N, N dimethylmethylenecarboxyammoniumiodide // Евразийский Союз Ученых (ЕСУ). – Россия, 2019. №2 (59), С.48-53.

13. Ismailov R.I., Makhmatkulova Z.N., Askarov M.A., Negmatov S.S. Some properties of modified polyacrylonitrile fibres // Fibres chemistry. Springer. – Vol.42, №6, 2011. P. 376...378.

14. Исмаилов Р.И., Давлатов Р.М. Крашение натурального шелка, модифицированного четвертичной аммониевой солью, по методу "Коса-буяк" // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. Том 6, №3. С.147...150.

REFERENCES

1. Geller B.E. Sostoyanie i perspektivy razvitiya proizvodstva poliakrilonitril'nykh volokon // Khimicheskie volokna. – 2002, №3. S.3...10.
2. Iovleva M.M., Smirnov V.N., Budnitskiy G.A. K voprosu o rastvorimosti poliakrilonitrila // Khimicheskie volokna. – 2001, №4. S. 16...18.
3. Perepelkin K.E. Sovremennyye khimicheskie volokna i perspektivy ikh primeneniya v tekstil'noy

promyshlennosti // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. – 2002. T. XLVI. №1. S. 31...48.

4. Budkute I.A., Geller B.E., Shcherbina L.A. Eksperimental'noe izuchenie struktury poliakrilonitril'nykh volokon // Khimicheskie volokna. – 2004, №5. S. 4...7.

5. Perepelkin K.E. Metody modifikatsii volokon i voloknistykh materialov // Khimicheskie volokna. – 2005, №2. S. 93...97.

6. Kiselev V.I., Ryabinin S.E. Sovremennye metody otsenki svoystv volokon i voloknistykh materialov // Khimicheskie volokna. – 2005, №5. S.33...37.

7. Mukhamedzhanova M.Yu., Shirinova N.Yu., Nikonovich G.V. Strukturnye, fiziko-mekhanicheskie i sorbtsionnye svoystva volokon iz troynykh sopolimerov akrilonitrila // Khimicheskie volokna. – 2000, №3. S.19...22.

8. Pakshver E.A., Kalabin A.L. Geleobrazuyushchie pri formovanii khimicheskikh volokon iz rastvorov polimerov // Khimicheskie volokna. – 2005, №5. S.43...48.

9. Radishevskiy M.B., Serkov A.T. Mekhanizm koagulyatsii pri formovanii volokon po mokromu sposobu // Khimicheskie volokna. – 2005, №4. S.47...53.

10. Kiselev V.I., Ryabinin S.E. Sovremennye metody otsenki svoystv volokon i voloknistykh materialov // Khimicheskie volokna. – 2005, №5. S.33...37.

11. Ismailov R.I. Synthesis and Mechanism of the Preparation of Polymeric Cationic Surface-Active Substances // International journal of chemical and physical sciences. – V. 4, №2, 2015. P.93...98.

12. Ismailov R.I., Djalilov Sh.S., Mirzayev U.M., Ismailov A.I. Synthesis, properties of methacrylolethyl-N, N dimethylallylammoniumbromide and methacrylolethyl-N, N dimethylmethylenecarboxyammoniumiodide // Evraziyskiy Soyuz Uchenykh (ESU). – Rossiya, 2019. №2 (59), S.48-53.

13. Ismailov R.I., Makhmatkulova Z.N., Askarov M.A., Negmatov S.S. Some properties of modified polyacrylonitrile fibres // Fibres chemistry. Springer. – Vol.42, №6, 2011. P. 376...378.

14. Ismailov R.I., Davlatov R.M. Krashenie natural'nogo shelka, modifitsirovannogo chetvertichnoy ammonievoy sol'yu, po metodu "Kosa-buyak" // Izv. vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya. – 2016. Tom 6, №3. S.147...150.

Рекомендована кафедрой общей химии. Поступила 08.10.19.