

Влияние кислотного сомономера на свойства полиакрилонитрильных волокон, получаемых по диметилформамидному способу

Н. В. Пчелова, Л. А. Щербина,
И. А. Будкуте, И. С. Козловская

Белорусский государственный университет
пищевых и химических технологий, Республика Беларусь

Аннотация. С целью анализа влияния природы кислотного сомономера (КМ) на свойства полиакрилонитрильных волокон синтезированы модельные волокнообразующие терсополимеры (ВТП) на основе акрилонитрила (АН) и метилакрилата (МА) с применением таких КМ как 2-акриламид-2-метилпропансульфоукислота (АМПС) и итаконовая кислота (ИтК) при варьировании их содержания в исходной реакционной смеси от 0 до 2,0 % [(масс.) от массы сомономеров]. Отмечено, что массовая доля КМ в первичной структуре поли[АН-со-МА-со-АМПС], синтезируемого в гидротропном растворителе, оказывается выше, чем его содержание в исходной реакционной смеси, в то время как при синтезе поли[АН-со-МА-со-ИтК] отмечается обратная тенденция.

На основе синтезированных модельных поли[АН-со-МА-со-КМ] сформованы модельные образцы полиакрилонитрильных волокон и в идентичных условиях изучены их свойства. Исследование структурно-морфологических свойств показало, что замена АМПС на ИтК в ВТП приводит к существенному повышению однородности структуры волокон, получаемых по диметилформамидному методу.

Количество красителя, сорбированного волокнами в сухом состоянии, определяется, в основном, содержанием кислотных групп в ВТП и практически не зависит от природы КМ.

Исходя из совокупности полученных результатов сделан вывод о том, что оптимальное содержание АМПС в структуре ВТП, предназначенных для их переработки в волокна текстильного назначения, может находиться в диапазоне от 1,0 до 1,7 % (масс.), а при использовании ИтК – в диапазоне от 0,7 до 1,5 % (масс.). При этом замена АМПС на ИтК способствует большей интенсивности окрашивания гель-волокон катионными красителями.

Ключевые слова: сополимер, акрилонитрил, метилакрилат, 2-акриламид-2-метилпропансульфоукислота, итаконовая кислота, волокно, свойства, крашение.

Информация о статье: поступила 20 сентября 2024 года.

The influence of acidic comonomer on the properties of polyacrylonitrile fibers produced by the dimethylformamide method

Natallia V. Pchalova, Leonid A. Shcherbina,
Iryna A. Budkute, Iryna S. Kozlovskaya

Belarusian State University of Food and Chemical Technologies,
Republic of Belarus

Abstract. In order to analyze the influence of the nature of the acid comonomer (AM) on the properties of polyacrylonitrile fibers, model fiber-forming tercopolymers (FFT) based on acrylonitrile (AN) and methyl acrylate (MA) were synthesized using such AM as 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) and itaconic acid (ItA) with their content in the initial reaction mixture varying from 0 to 2.0 % [(mass) of the comonomers mass]. It is noted that the mass fraction of AM in the primary structure of poly[AN-co-MA-co-AMPS], synthesized in a hydrotropic solvent, is higher than its content in the initial reaction mixture, while the opposite trend is observed during the synthesis of poly[AN-co-MA-co-ItA].

Model samples of polyacrylonitrile fibers were formed on the basis of synthesized model poly[AN-co-MA-co-AM] and their properties were studied under identical conditions. The study of the structural and morphological properties showed that the replacement of AMPS with ItA in the FFT leads to a significant increase in the homogeneity of the structure of fibers obtained by the dimethylformamide method.

The amount of dye sorbed by fibers in the dry state is determined mainly by the content of acid groups in the FFT and is practically independent of the nature of the AM.

Based on the totality of the obtained results, it was concluded that the optimal content of AMPS in the structure of the FFT intended for their processing into fibers of textile purposes can be in the range from 1.0 to 1.7 % (mass), and when using ItA – in the range from 0.7 to 1.5 % (mass). At the same time, the replacement of AMPS with ItA contributes to a greater intensity of dyeing of gel fibers with cationic dyes.

Keywords: copolymer, acrylonitrile, methyl acrylate, 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid, itaconic acid, fiber, properties, dyeability.

Article info: received September 20, 2024.

Введение

Разнообразие видов полиакрилонитрильных (ПАН) волокон обусловлено возможностью варьирования композиционного состава волокнообразующих терсополимеров (ВТП). Использование различных сложноэфирных сомономеров [в количестве 3–15 % (масс.)], кислотных сомономеров [в количестве 1–2 % (масс.)] позволяет в достаточно широких пределах изменять свойства получаемых ПАН волокон, что, в свою очередь, обуславливает возможность их использования для изготовления материалов как текстильного, так и технического назначения [Ahn, H. et al., 2021; Skvortsov, I.Yu. et al., 2023; He, Z. et al., 2020; Ahn, H., Yeo, S.Y. and Lee, B.-S., 2021; Nunna, S. et al., 2019].

В Республике Беларусь имеется многолетний опыт промышленного производства волокнистых материалов текстильного назначения по диметилформамидному методу на основе сополимера акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и 2-акриламид-2-метилпропансульфонокислоты (АМПС). Однако первичная структура данного ВТП менее пригодна для выпуска, например, прекурсоров волокнистых материалов конструкционного назначения. Поэтому определенный интерес представляет изучение аспектов получения волокнистых материалов на основе сополимера АН, МА и итаконовой кислоты (ИтК) с использованием диметилформамида (ДМФ) в качестве растворителя. Это позволит расширить ассортимент волокон, выпускаемых по диметилформамидному методу на имеющихся в стране технологических линиях, материалами как текстильного, так и специального назначения.

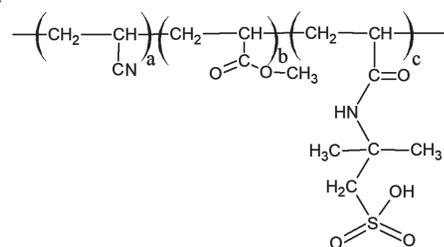
Анализ имеющейся в открытых источниках научно-технической информации не позволил обнаружить сведений, достаточных для организации технологического процесса производства волокна на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК] по диметилформамидному методу. В Республике Беларусь ранее существовало производство волокна на основе этого ВТП, но по

водно-роданидному способу. Поскольку, как известно, растворитель оказывает влияние на надмолекулярную структуру филаментов и, следовательно, на особенности их крашения, то определенный интерес представляет изучение влияния ДМФ на свойства волокон на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК]. Кроме того, отсутствует ответ на вопрос об оптимальном содержании ИтК в сополимере для обеспечения окрашиваемости ПАН волокон текстильного назначения или для оптимального протекания процесса превращения ПАН прекурсоров в углеродные волокна.

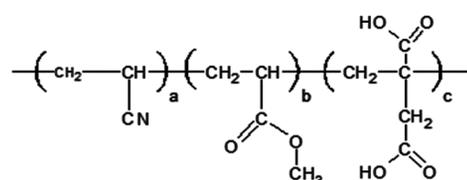
Поэтому целью данной работы явилось исследование и сравнительный анализ влияния замены АМПС на ИтК в первичной структуре ВТП АН, МА и КМ на свойства волокон, получаемых по диметилформамидному способу.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования явились сформованные по диметилформамидному способу в лабораторных условиях модельные волокна на основе синтезированных образцов поли[АН-со-МА-со-АМПС] и поли[АН-со-МА-со-ИтК]. Первичная структура таких ВТП представлена ниже:



поли[АН-со-МА-со-АМПС]



поли[АН-со-МА-со-ИтК]

Предмет исследования – свойства полиакрилонитрильных волокон, полученных из сополимеров различного композиционного состава.

Методики исследований

Модельные образцы ВТП разного композиционного состава были синтезированы с использованием стендовой лабораторной установки в соответствии с методикой, описанной ранее [Щербина, Л.А., 2020]. В ходе синтезов варьировали количество КМ (АМПС или ИтК) от 0 до 2,0 % (от массы мономеров в реакционной смеси) за счет изменения доли МА. В результате были получены образцы сополимеров, обозначенные в работе как:

- поли[АН (91)–со–МА (9)];
- поли[АН (91)–со–МА (8,5)–со–КМ(0,5)];
- поли[АН (91)–со–МА (8,3)–со–КМ(0,7)];
- поли[АН (91)–со–МА (8,1)–со–КМ(0,9)];
- поли[АН (91)–со–МА (8,0)–со–КМ(1,0)];
- поли[АН (91)–со–МА (7,8)–со–КМ(1,2)];
- поли[АН (91)–со–МА (7,5)–со–КМ(1,5)];
- поли[АН (91)–со–МА (7,0)–со–КМ(2,0)].

Для оценки взаимосвязи содержания КМ в исходной реакционной смеси (РС) и его фактического содержания в синтезированных ВТП определяли содержание КМ в модельных образцах поли[АН–со–МА–со–АМПС] и поли[АН–со–МА–со–ИтК] методом, представленным ранее [Щербина, Л.А., 2020].

Формование модельных образцов ПАН волокон из гомогенизированных и обезвоздушенных прядильных растворов осуществляли «мокрым» методом как в работе [Пчелова, Н.В. и др., 2020] с использованием лабораторной стендовой установки в соответствии с основными технологическими режимами, представленными в таблице 1.

Полученные ПАН гель-волокна промывали на перфорированной бобине периодическим способом при комнатной температуре и гидромодуле ванны не менее 100. Количество промывок составляло не менее 5. Каждая промывка длилась не менее 1 ч. Промывку вели до остаточного содержания ДМФ в волокне не более 0,1 % [масс.]. Остаточное содержание растворителя в гель-волокне контролировали путем экстракции из него ДМФ в кипящей воде [Чеголи, А.С. и др., 1982] и последующего его определения по методу Кьельдаля.

Изучение структурно-морфологических особенностей поперечных срезов волокон после сушки осуществляли в поляризованном свете с использованием микроскопа Nicon Eclipse E200. Исследование продольного вида гель-волокон, отобранных на выходе из осадительной ванны, проводили в дистиллированной воде с использованием того же микроскопа.

Для имитации крашения волокон поверхностным способом в производственных условиях полученные гель-волокна хранили в дистиллированной воде. Крашение гель-волокон проводили красителем метиленовым голубым (МГ) в соответствии с методикой, приведенной в [Щербина, Л.А., 2002]. Определение количества связанного красителя осуществляли по его остаточной концентрации в красильном растворе, оцениваемой спектрофотометрическим методом. Крашение сухого волокна проводили согласно ИТС 39-2017 «Производство текстильных изделий» (промывка, отбеливание, мерсеризация, крашение текстильных волокон, отбеливание, крашение текстильной продукции).

Для характеристики грифа окрашенных волокон, полученных на основе модельных ВТП с различным содержанием КМ, использовали показатель «жесткости»,

Таблица 1 – Условия формования модельных ПАН волокон

Table 1 – Conditions for forming model PAN fibers

Растворитель	ДМФ
Содержание ВТП в прядильном растворе, %	11,8 ± 0,5
Концентрация растворителя в осадительной ванне, %	55 ± 1
Температура осадительной ванны, °С	15 ± 1
Температура пластификационной ванны, °С	95,5 ± 0,5
Количество отверстий в фильтре, шт.	120
Пластификационная ванна	вода
Кратность пластификационного вытягивания	5

который оценивали в баллах на основе тактильных ощущений десяти экспертов. При этом каждому из образцов выставлялась условная (субъективная) оценка жесткости его грифа от 1 балла (самый мягкий гриф) до 10 баллов (самый жесткий гриф).

После окрашивания волокна сушили в свободном состоянии при температуре 100 ± 105 °С до постоянной массы и далее определяли их цветовые характеристики в координатах RGB по методике (Пчелова, Н.В. и др., 2020), как среднее не менее, чем 10 измерений.

Экспериментальные исследования и обсуждение результатов

Определение фактического содержания КМ в синтезированных модельных ВТП (рисунок 1) показало, что содержание АМПС в поли[АН-со-МА-со-АМПС], в целом, выше, по сравнению с его содержанием в исходной РС. Это, вероятно, объясняется более высокой относительной реакционной способностью АМПС в процессах ее сополимеризации с АН и МА.

В случае использования ИтК в качестве КМ обсуждаемая зависимость носит противоположный характер: доля ИтК в первичной структуре поли[АН-со-МА-со-ИтК] ниже, чем ее содержание в исходной РС. Это может быть вызвано более низкой относительной реакцион-

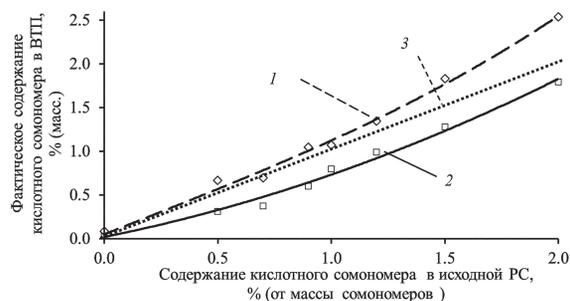


Рисунок 1 – Зависимость содержания КМ в ВТП от его содержания в исходной реакционной смеси при синтезе: 1 – поли[АН-со-МА-со-АМПС];

2 – поли[АН-со-МА-со-ИтК];

3 – линия теоретического ожидания

Figure 1 – Dependence of the content of AM in the FFT on its content in the initial reaction mixture during synthesis: 1 – poly[AN-co-MA-co-AMPS];

2 – poly[AN-co-MA-co-ITA];

3 – theoretical expectation line

ной способностью ИтК в процессах ее сополимеризации с АН и МА.

В таблице 2 представлены микрофотографии продольного вида модельных волокон в гель-состоянии (до сушки) и поперечного среза волокон после сушки.

Исследование волокон на основе бисополимера АН и МА показало, что при формировании филаментов в осадительной ванне, представляющей собой 55 % водный раствор ДМФ, они имеют искаженную бобовидную форму поперечного среза. Поверхность таких волокон отличается значительной шероховатостью, дефектами, переходящими по-видимому, во внутренние крупные поры, локализованные, главным образом, у поверхности волокон. Волокна, характеризующиеся такой достаточно грубой и высокопористой структурой, недопустимы при производстве волокон как текстильного, так и специального назначения.

При формировании из растворов ВТП, синтезированных при содержании АМПС в РС от 0 до 1,0 % (масс.), образуются филаменты с неоднородной структурой, которая проявляется не только в наличии крупных пустот, но и в непрозрачности структуры, которая объясняется присутствием в филаментах большого количества пор различного размера, рассеивающих видимый свет. Из растворов ВТП, синтезированных при содержании АМПС в реакционной смеси 1,2 % (масс.), формируются оптически прозрачные волокна с достаточно крупными порами, однако структура этих волокон более однородна, чем волокон из ВТП с меньшим содержанием АМПС.

Анализ полученных результатов показал, что увеличение доли АМПС в сополимере до 1,5–2,0 % (масс.) приводит к образованию более однородной структуры волокон, однако при повышенном содержании АМПС на выходе из отверстий фильеры образуются склейки. При содержании в сополимере 1,5–2,0 % (масс.) ИтК в ходе нитеобразования также наблюдалось большое количество склеек, что является браком и делает волокна непригодными для дальнейшей текстильной переработки. В случае варьирования содержания ИтК в сополимерах в пределах от 0,5 до 1,2 % (масс.) были сформированы волокна со структурой, обеспечивающей их пригодность для производства текстильных материалов.

Также следует отметить, что при формировании волокон на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК] образуются филаменты с классической бобовидной формой поперечного среза. С повышением содержания ИтК от 0,5 до 1,2 % (масс.) «боб» постепенно «разворачивается». При этом

Таблица 2 – Микрофотографии продольного вида ПАН гель-волокон и поперечного среза волокон, высушенных при температуре $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

Table 2 – Micrographs of the longitudinal view of PAN gel fibers and the cross-section of fibers dried at a temperature of $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

$S_{\text{KM}}, \%$	Продольный вид гель-волокон** (до стадии пластификационного вытягивания)		Поперечные срезы волокон** (микроскопирование в глицерине)	
0	поли[АН-со-МА-со-АМПС(0,09)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(0,03)]	поли[АН-со-МА-со-АМПС(0,09)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(0,03)]
0,5	поли[АН-со-МА-со-АМПС(0,67)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(0,31)]	поли[АН-со-МА-со-АМПС(0,67)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(0,31)]
0,7	поли[АН-со-МА-со-АМПС(0,71)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(0,37)]	поли[АН-со-МА-со-АМПС(0,71)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(0,37)]
0,9	поли[АН-со-МА-со-АМПС(1,01)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(0,60)]	поли[АН-со-МА-со-АМПС(1,01)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(0,60)]
	-		-	
1,0	поли[АН-со-МА-со-АМПС(0,96)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(0,79)]	поли[АН-со-МА-со-АМПС(0,96)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(0,79)]
1,2	поли[АН-со-МА-со-АМПС(1,34)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(1,00)]	поли[АН-со-МА-со-АМПС(1,34)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(1,00)]

Окончание таблицы 2 – Микрофотографии продольного вида ПАН гель-волокон и поперечного среза волокон, высушенных при температуре $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

End of Table 2 – Micrographs of the longitudinal view of PAN gel fibers and the cross-section of fibers dried at a temperature of $20 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$

	поли[АН-со-МА-со-АМПС(1,83)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(1,28)]	поли[АН-со-МА-со-АМПС(1,83)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(1,28)]
1,5		-		-
2,0	поли[АН-со-МА-со-АМПС(2,54)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(1,79)]	поли[АН-со-МА-со-АМПС(2,54)]	поли[АН-со-МА-со-ИтК(1,79)]
		-		

Примечание: * C_{KM} – содержание КМ (АМПС, ИтК) в РС при синтезе поли[АН-со-МА-со-КМ], % (от массы мономеров); ** – в обозначениях поли[АН-со-МА-со-АМПС] и поли[АН-со-МА-со-ИтК] приведено содержание КМ в ВТП.

формирование волокон с округлой формой поперечного среза наблюдается при повышении содержания ИтК до 2,0 % (масс.).

В целом, характерным следствием замены АМПС на ИтК является полное отсутствие крупных пор и других пустот в волокнах, формируемых с использованием в качестве осадительной ванны 55 %-ого водного раствора ДМФ. Видимая в оптический микроскоп «оболочка» наблюдается, главным образом, на поперечных срезах волокон, полученных из поли[АН-со-МА-со-ИтК] с минимальным содержанием КМ.

Результаты изучения влияния химической природы и содержания КМ в ВТП на количество связанного гель-волокнами красителя метиленового голубого (МГ) представлены на рисунке 2.

Из данных, представленных на рисунке 2, следует, что количество красителя МГ, сорбированного гель-волокнами, сформированными по диметилформамидному методу, однозначно определяется содержанием и природой кислотных групп в ВТП. При этом фактические значения оказались меньше теоретически ожидаемых, которые были рассчитаны, исходя из установленного содержания КМ в ВТП. Также можно отметить, что при одинаковой массовой доле КМ в поли[АН-со-МА-со-АМПС] и поли[АН-со-МА-со-ИтК] количество красителя,

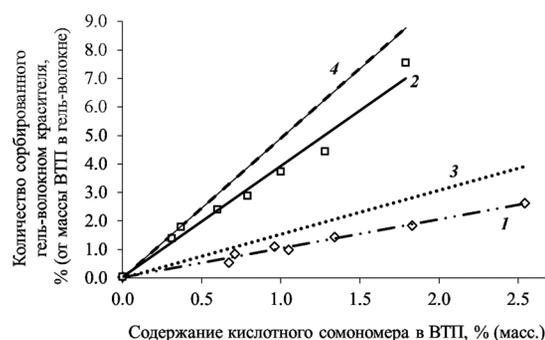


Рисунок 2 – Зависимость количества красителя, сорбированного гель-волокном, от содержания КМ в ВТП: 1, 3 – поли[АН-со-МА-со-АМПС]; 2, 4 – поли[АН-со-МА-со-ИтК]; 1, 2 – фактическое и 3, 4 – теоретически ожидаемое

Figure 2 – Dependence of the amount of dye sorbed by the gel fiber on the content of AM in the FFT: 1, 3 – poly[АН-со-МА-со-АМПС]; 2, 4 – poly[АН-со-МА-со-ИтК]; 1, 2 – actual and 3, 4 – theoretically expected

сорбированного поли[АН-со-МА-со-ИтК], оказалось значительно больше. Это можно объяснить тем, что одна молекула ИтК имеет две кислотных группы, а также тем, что ее молярная масса эквивалента, составляющая 65 г/моль, значительно меньше молярной массы эквивалента одноосновной АМПС (207 г/моль). Поэтому, при одинаковом массовом содержании КМ в обоих исследованных ВТП, количество кислотных групп в поли[АН-со-МА-со-ИтК] не менее, чем в три раза больше по сравнению с поли[АН-со-МА-со-АМПС]. Это позволяет прогнозировать достижение более «глубоких» (насыщенных) тонов окрашенных волокон на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК].

Результаты оценки индекса светлоты модельных волокон после окрашивания в гель-состоянии, проиллюстрированные на рисунке 3, подтверждают это предположение.

Из данных, представленных на рисунке 4, следует, что с увеличением содержания звеньев КМ в синтезированных ВТП снижается индекс светлоты окрашенных модельных волокон на их основе. Наиболее активное снижение индекса светлоты можно отметить при повышении содержания КМ от 0 до 0,7 % (масс.) в поли[АН-со-МА-со-АМПС] и от 0 до 0,4 % (масс.) в поли[АН-со-МА-со-ИтК]. Дальнейшее увеличение содержания КМ в

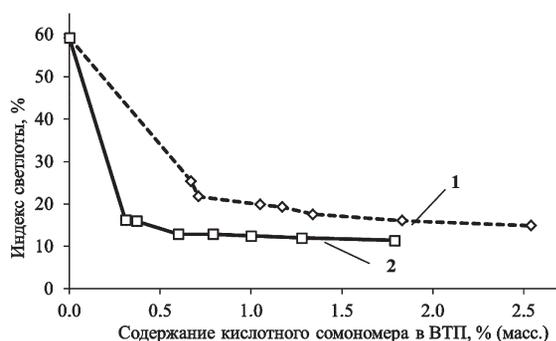


Рисунок 3 – Зависимость индекса светлоты (близны) окрашенных ПАН волокон от содержания КМ в ВТП: 1 – поли[АН-со-МА-со-АМПС]; 2 – поли[АН-со-МА-со-ИтК]

Figure 3 – Dependence of the lightness index (whiteness) of dyed PAN fibers on the content of AM in the FFT: 1 – poly[AN-co-MA-co-AMPS]; 2 – poly[AN-co-MA-co-ItA]

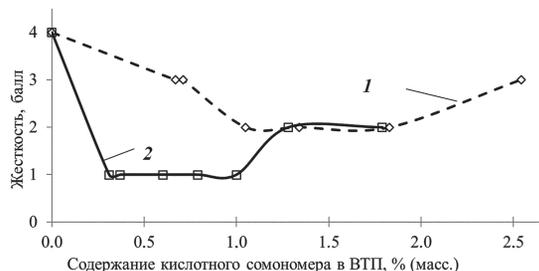


Рисунок 4 – Влияние природы и содержания КМ в ВТП на гриф волокон, окрашенных в гель-состоянии: 1 – поли[АН-со-МА-со-АМПС]; 2 – поли[АН-со-МА-со-ИтК]

Figure 4 – Effect of the nature and content of AM in the FFT on the fiber profile of fibers dyed in the gel state: 1 – poly[AN-co-MA-co-AMPS]; 2 – poly[AN-co-MA-co-ItA]

ВТП обуславливает менее заметное уменьшение индекса светлоты: до значения примерно 15,0 % (в случае использования АМПС) и до 11,5 % (в случае использования ИтК).

В процессе проведения экспериментов было обращено внимание на то, что окрашенные в гель-состоянии волокнистые материалы, в зависимости от количества КМ в структуре ВТП, имели различный гриф. Об этом свидетельствуют данные, представленные на рисунке 4.

Установлено, что волокно на основе поли[АН-со-МА] характеризуется максимальной жесткостью. Введение КМ в ВТП приводит к уменьшению жесткости формуемых на их основе волокон, причем, в более кардинальной форме это проявляется в случае использования поли[АН-со-МА-со-ИтК]. Однако оцениваемый показатель возрастает для волокон на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК (1,3÷1,8)] и поли[АН-со-МА-со-АМПС (2,5)]. Причиной этого может быть повышенная способность надмолекулярной структуры ориентированных волокон, содержащих большое количество КМ, к релаксации в процессе сушки в свободном состоянии при температуре 105 °С, проводимой после крашения.

Были проведены эксперименты по изучению влияния содержания КМ в ВТП на крашиваемость волокон на их основе в сухом состоянии. Результаты изучения влияния химической природы и содержания КМ в ВТП на количество связанного красителя предварительно

высушенным волокном и индекс светлоты окрашенных волокон представлены на рисунке 5.

Из данных, представленных на рисунке 5, следует, что, во-первых, количество красителя, сорбированного волокнами в сухом состоянии, определяется, в основном, содержанием КМ в ВТП и практически не зависит от природы КМ, во-вторых, при увеличении содержания КМ в ВТП количество сорбированного красителя увеличивается, в то время как индекс светлоты уменьшается.

Выводы

Результаты проведенной работы позволяют установить влияние природы КМ, используемого при синтезе ВТП на основе АН, МА и КМ на свойства получаемых полиакрилонитрильных волокон.

Отмечено, что фактическое содержание АМПС в поли[АН-со-МА-со-АМПС] выше, чем в мономерной реакционной смеси (РС), что может быть объяснено большей относительной реакционной способностью этого мономера в реакциях свободно-радикальной сополимеризации с АН и МА. В случае использования ИтК в качестве КМ ее доля в первичной структуре поли[АН-со-МА-со-ИтК] ниже, чем содержание ИтК в исходной РС. Это

может быть обусловлено более низкой относительной реакционной способностью ИтК в процессах ее сополимеризации с АН и МА.

Замена АМПС на ИтК в полимерной основе существенно повышает однородность структуры волокон, получаемых по диметилформамидному методу на основе сополимера АН, МА и КМ. В отличие от волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС], волокна на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК] не имеют видимых пор (пустот) на поперечном срезе.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что при получении ПАН волокон текстильного назначения по диметилформамидному методу содержание КМ в ВТП на основе АН, МА и АМПС может находиться в диапазоне от 1,0 до 1,7 % (масс.), а при использовании в качестве ИтК – в диапазоне от 0,7 до 1,5 % (масс.). Эти значения содержания КМ в ВТП обеспечивают высокую интенсивность окраски ПАН волокон. При содержании АМПС в ВТП свыше 1,0 % (масс.) и ИтК свыше 0,7 % (масс.) колебания доли КМ в ВТП незначительно сказываются как на индексе светлоты, так и на визуально оцениваемой интенсивности окрашивания

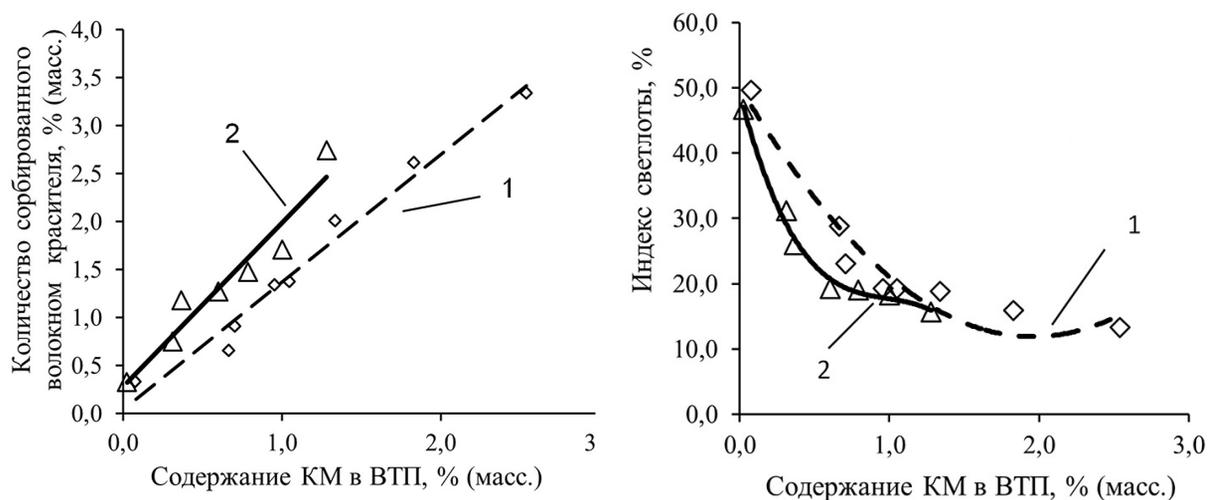


Рисунок 5 – Зависимость количества красителя, сорбированного сухим волокном, и индекса светлоты окрашенных волокон от содержания КМ в ВТП:

1 – поли[АН-со-МА-со-АМПС]; 2 – поли[АН-со-МА-со-ИтК]

Figure 5 – Dependence of the amount of dye sorbed by dry fiber and the lightness index of dyed fibers on the content of AM in the FFT:

1 – poly[AN-co-MA-co-AMPS]; 2 – poly[AN-co-MA-co-ItA]

ПАН волокон. Поэтому, если при получении ПАН волокна целью является достижение его интенсивной окраски, то достаточно обеспечить содержание АМПС в ВТП на уровне 1,0 % (масс.), ИтК – на уровне 0,7 % (масс.).

Исследование окрашиваемости ПАН волокон в сухом состоянии показало, что при повышении содержания количества КМ в ВТП количество сорбированного красителя увеличивается, степень светлоты уменьшается во всем исследованном диапазоне содержания КМ в ВТП. При этом данные показатели процесса крашения практически не зависят от природы КМ.

Исходя из имеющейся информации можно прогнозировать, что присутствие в поли[АН-со-МА-со-ИтК] от 1,0 до 1,75 % (масс.) КМ будет обеспечивать возможность

использования ПАН волокон на основе данных ВТП в качестве прекурсоров углеродных волокнистых материалов.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность организации процесса получения ПАН волокон на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК] по диметилформамидному методу. Полученные результаты указывают на существенное влияние содержания и природы КМ, используемых при синтезе ВТП, на структурно-морфологические, органолептические свойства (гриф) и окрашиваемость ПАН волокон.

Работа выполнена при поддержке завода «Полимир» ОАО «Нафтан», г. Новополоцк, Республика Беларусь.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Пчелова, Н.В., Щербина, Л.А., Городнякова, И.С. и Будкуте, И.А. [2020]. Исследование влияния условий формирования на окрашиваемость гель-волокон из сополимеров акрилонитрила, метилакрилата и итаконовой кислоты, *Вестник Витебского государственного технологического университета*, № 2 [39], С. 118–129. doi: org/10.24411/2079-7958-2020-13912.

Чеголи, А.С., Кваша, Н.М. [1982]. *Аналитический контроль производства синтетических волокон*. Москва: Справочное пособие, Российская Федерация.

Щербина, Л.А. [2002]. *Разработка и внедрение синтеза волокнообразующего терсополимера акрилонитрила в гидротропном растворителе*, дис. канд. тех. наук: 05.17.06, Минск, 2002, 161 с.

Щербина, Л.А. [2020]. Синтез и свойства сополимеров на основе акрилонитрила и 2-акриламид-2-метилпропансульфонокислоты, *Химические волокна*, № 6, С. 24–29.

Ahn, H., Yeo, S.Y. and Lee, B.-S. [2021]. Designing Materials and Processes for Strong Polyacrylonitrile Precursor Fibers, *Polymers*, № 13, pp. 2863–2882. doi: 10.3390/polym13172863.

Ahn, H., Wee, J.-H., Min Kim, Y., Yu, W.-R. and Yeo, S.-Y. [2021]. Microstructure and Mechanical Properties of Polyacrylonitrile Precursor Fiber with Dry and Wet Drawing Process, *Polymers*, № 13, pp 1613–1625. doi: org/10.3390/polym13101613.

Chen, J., Ge, H.-Y., Dong, X.-G. and Wang, C.-G. [2007]. The formation of polyacrylonitrile nascent fibers in wet-spinning process, *Journal of Applied Polymer Science, J. of Appl. Polym. Sci.*, № 106 (1), pp. 692–696. doi: 10.1002/app.26700.

He, Z., Li, Y., Xiao, Z., Jiang, H., Zhou, Y. and Luo, D. [2020]. Synthesis and Preparation of [Acrylic Copolymer] Ternary System Peelable Sealing Decontamination Material, *Polymers*, № 12, pp. 1556–1573. doi:10.3390/polym12071556.

Hou, C., Liang, Y. and Wang, C.-G. [2005]. Determination of the Diffusion Coefficient of H₂O in Polyacrylonitrile Fiber Formation, *Journal of Polymer Research*, Vol. 12, pp. 49–52. doi: 10.1007/s10965-004-1729-6.

Kaur, J., Millington, K. and Smith, S. [2016]. Producing high-quality precursor polymer and fibers to achieve theoretical strength in carbon fibers: A review, *J. Appl. Polym. Sci.*, № 133 [38], pp. 102–116. doi: 10.1002/APP43963.

Komarov, P., Malyshev, M., Baburkin, P. and Guseva, D. [2023]. Mesoscale Simulations of Structure Formation in Polyacrylonitrile Nascent Fibers Induced by Binary Solvent Mixture, *Int. J. Mol. Sci.*, № 24 (11), pp. 9312–9329. doi: org/10.3390/ijms24119312.

Malkin, A.Y., Semakov, A.V., Skvortsov, I.Y., Zatonikhin, P., Kulichikhin, V.G., Subbotin, A.V. and Semenov, A.N. [2017]. Spinnability of Dilute Polymer Solutions, *Macromolecules*, № 50 (20), p. 8231–8244. doi: 10.1021/acs.macromol.7b00687.

Nunna, S., Blanchard, P., Buckmaster, D., Davis, S. and Naebe, M. [2019]. Development of a cost model for the production of carbon fibres, *Heliyon*, № 5, pp. 45–56. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02698.

Skvortsov, I.Yu., Kuzin, M.S., Vashchenko, A.F., Toms, R.V., Varfolomeeva, L.A., Chernikova, E.V., Shambilova, G.K. and Kulichikhin, V.G. (2023). Fiber Spinning of Polyacrylonitrile Terpolymers Containing Acrylic Acid and Alkyl Acrylates, *Fibers*, № 11, pp. 65–81. doi: 10.3390/fib11070065.

Wang, Yu, Tong, Yu., Zhang, B., Su, H. and Xu, L. (2018). Formation of Surface Morphology in Polyacrylonitrile (PAN) Fibers during Wet-Spinning, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, Vol. 13, Iss. 2, pp. 52–57.

REFERENCES

Pchelova, N.V., Shcherbina, L.A., Gorodnyakova, I.S. and Budkute, I.A. (2020). Study of the influence of molding conditions on the dyeability of gel fibers from copolymers of acrylonitrile, methyl acrylate and itaconic acid [Issledovanie vliyaniya usloviy formovaniya na nakrashivamost' gel'-volokon iz sopolimerov akrilonitrila, metilakrilata i itakonovoj kisloty], *Vestnik Vitebskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo universiteta = Vestnik of Vitebsk State Technological University*, № 2 (39), P. 118–129. doi: org/10.24411/2079-7958-2020-13912 (In Russian).

Chegoli, A.S., Kvasha, N.M. (1982). *Analiticheskij kontrol' proizvodstva sinteticheskikh volokon* [Analytical control of synthetic fiber production]. Moscow: Spravochnoe posobie, Russian Federation (In Russian).

Shcherbina, L.A. (2002). *Razrabotka i vnedrenie sinteza voloknoobrazuyushchego tersopolimera akrilonitrila v gidrotropnom rastvoritele*, dis. kand. tekhn. nauk: 05.17.06, Minsk, 161 p. (In Russian).

Shcherbina, L.A. (2020). Synthesis and properties of copolymers based on acrylonitrile and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid [Sintez i svoystva sopolimerov na osnove akrilonitrila i 2-akrilamid-2-metilpropan sulfokisloty], *Himicheskie volokna = The chemical fibers*, № 6, pp. 24–29 (In Russian).

Ahn, H., Yeo, S.Y. and Lee, B.-S. (2021). Designing Materials and Processes for Strong Polyacrylonitrile Precursor Fibers, *Polymers*, № 13, pp. 2863–2882. doi: 10.3390/polym13172863.

Ahn, H., Wee, J.-H., Min Kim, Y., Yu, W.-R. and Yeo, S.-Y. (2021). Microstructure and Mechanical Properties of Polyacrylonitrile Precursor Fiber with Dry and Wet Drawing Process, *Polymers*, № 13, pp. 1613–1625. doi: org/10.3390/polym13101613.

Chen, J., Ge, H.-Y., Dong, X.-G. and Wang, C.-G. (2007). The formation of polyacrylonitrile nascent fibers in wet-spinning process, *Journal of Applied Polymer Science, J. of Appl. Polym. Sci.*, № 106 (1), pp. 692–696. doi: 10.1002/app.26700.

He, Z., Li, Y., Xiao, Z., Jiang, H., Zhou, Y. and Luo, D. (2020). Synthesis and Preparation of (Acrylic Copolymer) Ternary System Peelable Sealing Decontamination Material, *Polymers*, № 12, pp. 1556–1573. doi:10.3390/polym12071556.

Hou, C., Liang, Y. and Wang, C.-G. (2005). Determination of the Diffusion Coefficient of H₂O in Polyacrylonitrile Fiber Formation, *Journal of Polymer Research*, Vol. 12, pp. 49–52. doi: 10.1007/s10965-004-1729-6.

Kaur, J., Millington, K. and Smith, S. (2016). Producing high-quality precursor polymer and fibers to achieve theoretical strength in carbon fibers: A review, *J. Appl. Polym. Sci.*, № 133 (38), pp. 102–116. doi: 10.1002/APP43963.

Komarov, P., Malyshev, M., Baburkin, P. and Guseva, D. (2023). Mesoscale Simulations of Structure Formation in Polyacrylonitrile Nascent Fibers Induced by Binary Solvent Mixture, *Int. J. Mol. Sci.*, № 24 (11), pp. 9312–9329. doi: org/10.3390/ijms24119312.

Malkin, A.Y., Semakov, A.V., Skvortsov, I.Y., Zatonikhin, P., Kulichikhin, V.G., Subbotin, A.V. and Semenov, A.N. (2017). Spinnability of Dilute Polymer Solutions, *Macromolecules*, № 50 (20), p. 8231–8244. doi: 10.1021/acs.macromol.7b00687.

Nunna, S., Blanchard, P., Buckmaster, D., Davis, S. and Naebe, M. (2019). Development of a cost model for the production of carbon fibres, *Heliyon*, № 5, pp. 45–56. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02698.

Skvortsov, I.Yu., Kuzin, M.S., Vashchenko, A.F., Toms, R.V., Varfolomeeva, L.A., Chernikova, E.V., Shambilova, G.K. and Kulichikhin, V.G. (2023). Fiber Spinning of Polyacrylonitrile Terpolymers Containing Acrylic Acid and Alkyl Acrylates, *Fibers*, № 11, pp. 65–81. doi: 10.3390/fib11070065.

Wang, Yu, Tong, Yu., Zhang, B., Su, H. and Xu, L. (2018). Formation of Surface Morphology in Polyacrylonitrile (PAN) Fibers during Wet-Spinning, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, Vol. 13, Iss. 2, pp. 52–57.

Пчелова Наталья Владимировна

Старший преподаватель кафедры «Химия и технология высокомолекулярных соединений», Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, Республика Беларусь.

E-mail: htvms@tut.by

Щербина Леонид Александрович

Кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Химия и технология высокомолекулярных соединений», Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, Республика Беларусь.

Будкоте Ирина Александровна

Кандидат технических наук, доцент кафедры «Химия и технология высокомолекулярных соединений», Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, Республика Беларусь.

Козловская Ирина Сергеевна

Старший преподаватель кафедры «Химия и технология высокомолекулярных соединений», Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, Республика Беларусь.

Natallia V. Pchalova

Senior Lecturer of the Department "Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds", Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Republic of Belarus.

E-mail: htvms@tut.by

Leonid A. Shcherbina

Candidate of Sciences (in Engineering), Associate Professor, Chair of the Department "Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds", Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Republic of Belarus.

Iryna A. Budkute

Candidate of Sciences (in Engineering), Associate Professor of the Department "Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds", Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Republic of Belarus.

Iryna S. Kozlovskaya

Senior Lecturer of the Department "Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds", Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Republic of Belarus.