

## Исследование влияния условий формования на свойства гель-волокон из сополимеров акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфоукислоты

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

Белорусский государственный университет пищевых  
и химических технологий, Республика Беларусь

**Аннотация.** Цель работы – изучить влияние содержания кислотного сомономера и условий формования на окрашиваемость гель-волокон на основе сополимеров акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и 2-акриламид-2-метилпропансульфоукислоты (АМПС). Для этого синтезированы модельные сополимеры АН, МА и АМПС с содержанием кислотного сомономера в мономерной смеси от 0 до 2 % (масс.) за счет изменения доли МА. Установлено, что фактическое содержание кислотного мономера в волокнообразующем сополимере выше ожидаемого, исходя из состава исходной мономерной смеси.

Анализ окрашиваемости модельных образцов полиакрилонитрильных волокон, сформованных из синтезированных сополимеров по диметилформамидному способу при варьировании технологических режимов, показал, что количество красителя, выбираемого из красильной ванны гель-структурой волокон, пропорционально содержанию кислотного сомономера в волокнообразующем сополимере. Наиболее активное снижение индекса белизны (светлоты) готовых волокон наблюдается при увеличении содержания АМПС в сополимере от 0 до 0,7 % (масс.). Проведено микроскопирование модельных волокон. На основе полученных в ходе выполнения работы экспериментальных данных выдвинуто предположение о том, что для достижения приемлемой интенсивности окрашивания и обеспечения мягкого грифа полиакрилонитрильных волокон оптимальное содержание кислотного сомономера при синтезе волокнообразующих сополимеров на основе АН, МА и АМПС должно находиться в диапазоне от 0,9 до 1,3 % (от массы мономеров в реакционной смеси).

**Ключевые слова:** сополимер, акрилонитрил, метилакрилат, 2-акриламид-2-метилпропансульфоукислота, диметилформамид, формование, окрашиваемость, микроскопирование.

**Информация о статье:** поступила 19 июня 2024 года.

Работа выполнена при содействии завода «Полимир» ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк, Республика Беларусь).

## Study of the influence of forming conditions on the properties of gel-fibers from copolymers of acrylonitrile, methyl acrylate and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid

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

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

**Abstract.** The aim of the work is to study the effect of the acid comonomer content and forming conditions on the dyeability of gel fibers based on copolymers of acrylonitrile (AN), methyl acrylate (MA) and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS). For this purpose, model copolymers AN, MA and AMPS were synthesized with an acid comonomer content in the monomer mixture from 0 to 2 % (wt.) by changing the proportion of MA. It has been established that the actual content of the acidic monomer in the fiber-forming copolymer is higher than expected based on the composition of the initial monomer mixture.

Analysis of the dyeability of model samples of polyacrylonitrile fibers formed from synthesized copolymers by the dimethylformamide method with varying technological regimes showed that the amount of dye selected from the dye bath by the gel structure of the fibers is proportional to the content of the acid comonomer in the fiber-forming copolymer. The most significant decrease in the whiteness index (lightness) of the finished fibers is observed with an increase in the AMPS content in the copolymer from 0 to 0.7 % (wt.). Microscopy of model fibers was carried out. Based on the experimental data

obtained in the course of the work, it was suggested that in order to achieve an acceptable intensity of dyeing and ensure a soft handle of polyacrylonitrile fibers, the optimal content of acid comonomer during the synthesis of fiber-forming copolymers based on AN, MA and AMPS should be in the range of 0.9 up to 1.3 % [of the mass of monomers in the reaction mixture].

**Keywords:** copolymer, acrylonitrile, methyl acrylate, 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid, dimethylformamide, forming, dyeability, microscopy.

**Article info:** received June 19, 2024.

The research work was carried out with the assistance of the Polymir plant of OJSC Naftan (Novopolotsk, Republic of Belarus).

## Введение

Одним из важнейших потребительских свойств полиакрилонитрильных (ПАН) волокон текстильного назначения является их способность окрашиваться красителями. Этот показатель определяется, прежде всего, мономерным композиционным составом волокнообразующих терсополимеров (ВТП), из которых формируют ПАН волокна. В практике производства ПАН волокон, с целью регулирования их окрашиваемости или других специальных свойств, в сополимеры, содержащие около 85–94 % акрилонитрила (АН) и сложноефирного сомономера (в количестве 5–15 %), как правило, вводят третий сомономер с кислотными или основными свойствами в количестве около 1,0–1,5 % [масс.]. Наиболее многочисленную группу представляют ПАН волокна на основе терсополимеров АН и метилакрилата (МА), содержащих в качестве третьего сомономера соединения с кислотными группировками [2-акриламид-2-метилпропансульфо кислоту (АМПС), итаконовую кислоту (ИтК), акриловую кислоту, п-стиролсульфоновую кислоту, металлилсульфоновую кислоту и др.] [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].].

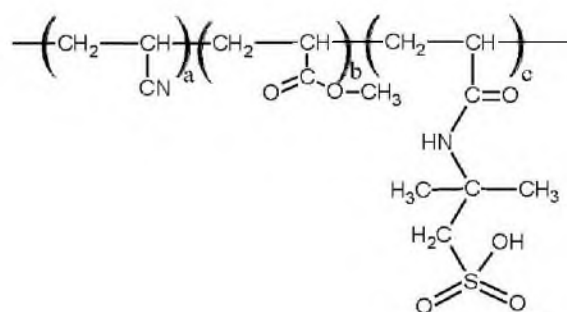
В настоящее время на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан» реализован технологический процесс производства ПАН волокна текстильного назначения марки нитрон Д на основе поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)] по диметилформамидному (ДМФ) методу. При этом многолетний опыт выпуска данного ассортимента волокнистых материалов указывает на необходимость оптимизации технологического процесса их производства без ущерба для окрашиваемости катионными красителями. Исходя из этого, в первую очередь возникла необходимость оценки влияния варьирования содержания в реакционной среде кислотного сомономера на окрашиваемость и другие свойства формируемых в различных условиях гель-волокон на основе волокно-

образующих сополимеров, синтезируемых путем терсополимеризации АН, МА АМПС. Так, анализ имеющейся в открытых источниках научно-технической информации не позволил обнаружить материалы, позволяющие ответить на вопросы, каково должно быть оптимальное содержание АМПС в сополимере с целью расширения ассортимента волокнистых материалов текстильного или специального назначения, в связи с чем:

– целью данной работы явилось исследование и анализ влияния композиционного состава волокнообразующего терсополимера АН, МА и АМПС, состава и температуры осадительной ванны на свойства волокон, получаемых на его основе по диметилформамидному методу при варьировании содержания АМПС от 0 до 2,0 % (от массы мономеров в исходной реакционной смеси (РС), загружаемой в реактор полимеризации).

## Объекты, методы и средства исследования

Объектом исследования явились сформованные по диметилформамидному способу в лабораторных условиях модельные волокна на основе синтезированных образцов поли[АН-со-МА-со-АМПС].



Модельные образцы поли[АН-со-МА-со-АМПС] были синтезированы с использованием стендовой лабораторной установки в соответствии с методикой, описанной ранее [Щербина, Л.А., 2020]. В ходе синтезов варьировали количество АМПС от 0 до 2 % (от массы мономеров в РС) за счет изменения доли МА. В результате

были получены образцы сополимеров, обозначенные как:

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

Предмет исследования – крашиваемость в гелеобразном состоянии модельных полиакрилонитрильных волокон, полученных из сополимеров различного композиционного состава.

Для оценки соотношения содержания кислотного мономера (КМ) в исходной реакционной смеси и его фактического содержания в синтезированном волокнообразующем сополимере определяли содержание АМПС в модельных образцах поли[АН–со–МА–со–АМПС] 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 стандовой установки в соответствии с основными технологическими режимами, представленными в таблице 1.

Полученные при различных режимах ПАН гелеволокна 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 со-

держание растворителя в гелеволокне контролировали путем экстракции из него ДМФ в кипящей воде [Чеголи, А.С. и др., 1982] и последующим его определением по методу Кьельдаля.

Для имитации процесса крашиваемости в производственных условиях полученные гелеволокна хранили в дистиллированной воде с целью сохранения гелевой структуры. Для крашения образец гелеволокна массой около 1 г помещали в коническую колбу Эрленмейера, содержащую 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляли 5 см<sup>3</sup> раствора основного красителя метиленового голубого (при концентрации красителя в растворе 0,2 % (масс.)) и 0,75 см<sup>3</sup> 0,1 М раствора карбоната натрия. Крашение проводили при комнатной температуре в течение 120 мин при перемешивании на магнитной мешалке. Определение количества связанного красителя осуществляли по его остаточной концентрации в красильном растворе, оцениваемой спектрофотометрическим методом.

Для изучения структурно-морфологических особенностей волокон после сушки до постоянной массы при температуре 20–25 °С жгутик волокна складывали вдвое (не перекручивая), погружали в массу малоусадочного клея для увеличения компактности филаментов в жгутике и оставляли его на полиэтиленовой подложке до полного высыхания (не менее 40–50 минут). Далее на стекло наносили слой термопластичного клея, на который укладывали проклеенный образец волокна, а затем сверху наносили второй слой термопластичного клея и оставляли образец до полного отверждения (примерно на 10 минут). С помощью микротомы, перпендикулярно направлению филаментов, делали срез волокна. Полученный срез изучали в поляризованном свете с использованием микроскопа Nikon Eclipse E200.

Таблица 1 – Условия формования модельных волокнистых образцов

Table 1 – Conditions for forming model fibrous samples

Способ формования	диметилформамидный
Концентрация растворителя в осадительной ванне, %	55 или 65
Температура осадительной ванны, °С	5; 15; 35
Температура пластификационной ванны, °С	95,5
Количество отверстий в фильере, шт.	120
Пластификационная ванна	вода
Кратность пластификационного вытягивания	5

Исследование продольного вида гель-волокон, отобранных на выходе из осадительной ванны, проводили в дистиллированной воде с использованием того же микроскопа.

После окрашивания гель-волокна сушили в свободном состоянии при температуре  $100 \pm 105$  °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 из 10 измерений. При этом учитывалось, что любой цвет в модели RGB образуется путем смешения в различных пропорциях трех базовых цветов (красного, зеленого и синего). Интенсивность каждого цвета в данной модели характеризуется числовым значением от 0 (минимальная интенсивность) до 255 (максимальная интенсивность). Таким образом, в трехмерной системе координат цветовую модель RGB можно представить в виде куба (рисунок 1).

В результате окрашивания волокна сумма координат (R+G+B) уменьшалась, соответственно снижалось значение индекса светлоты (белизны). Данный показатель предлагается оценивать индексом светлоты (белизны),  $x$ , в % (от чисто белого):

$$x = \frac{(R + G + B)}{765} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Для характеристики грифа окрашенных волокон, полученных на основе модельных сополимеров, име-

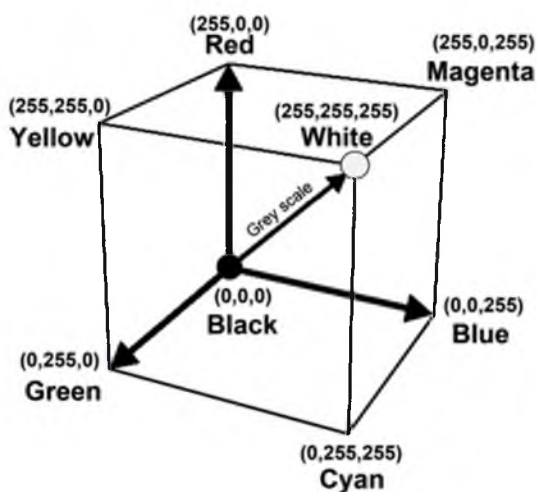


Рисунок 1 – Представление цветовой модели RGB

Figure 1 – Representation of the RGB color model

ющих различное содержание кислотного сомономера, использовали показатель «жесткости», 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).

#### Экспериментальные исследования и обсуждение результатов

Проведенный анализ содержания кислотного сомономера в синтезированных ВТП (рисунок 2) показал, что фактическое содержание в них АМПС оказалось выше теоретически ожидаемого, рассчитанного исходя из доли данного кислотного сомономера в исходной мономерной смеси, загружаемой в реактор для синтеза ВТП.

Наблюдаемое превышение содержания кислотного сомономера в ВТП по сравнению с теоретически ожидаемым можно объяснить более высокой относительной реакционной способностью АМПС при сополимеризации с АН и МА, что было отмечено ранее [Щербина, Л.А., 2002] при изучении подобных сомономерных систем.

При наработке модельных волокон из синтезированных ВТП АН, помимо содержания в них АМПС, варьируемыми параметрами были концентрация растворителя в системе «вода – ДМФ», используемой в качестве осадительной ванны, а также ее температура. На рисунке 3 представлены результаты изучения влияния условий нитеобразования на количество красителя метиленового голубого (% (масс.)), сорбированного гель-волокном.

Из данных, представленных на рисунке 3, следует, что при формировании волокон на основе сополимеров АН количество сорбированного красителя фактически прямолинейно определяется содержанием кислотных групп в волокнообразующем сополимере и не коррелирует (в пределах ошибки измерения) с условиями формирования и достоверно не зависит от температуры осадительной ванны. Это связано с тем, что интенсивность окрашивания волокна во многом определяется доступностью кислотных групп в полимерной основе гель-волокон. В свою очередь доступность группировок (сульфогрупп), способных связывать краситель, во многом определяется плотностью упаковки макромолекул в структуре гель-волокна, формируемой в условиях фазового распада в струе прядильной жидкости, на который влияет состав осадительной ванны и ее температура, а также характер физико-химических процессов и взаимодействий в системе «полимер – растворитель – осадитель»

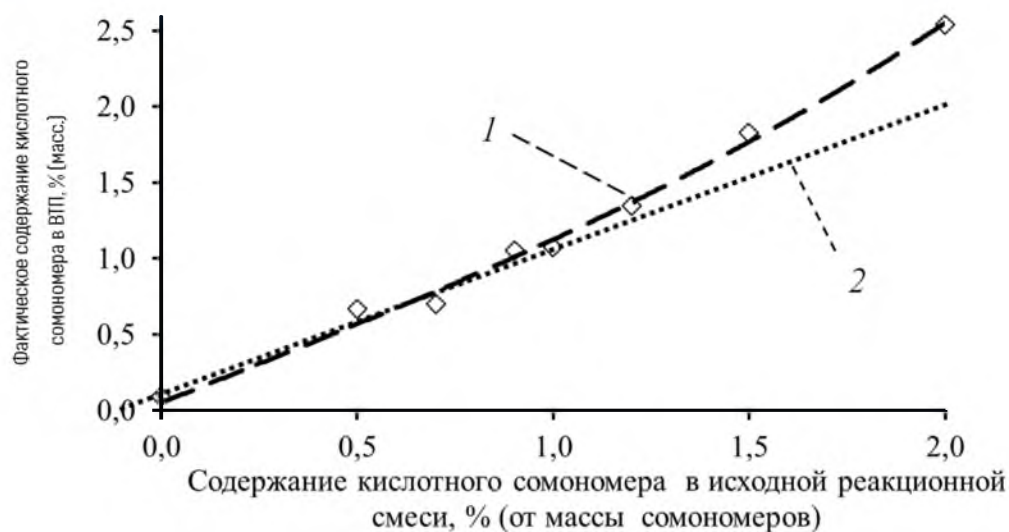


Рисунок 2 – Зависимость содержания кислотного сомономера в модельных образцах волокообразующих сополимеров от его содержания в исходной реакционной смеси при синтезе поли[АН-со-МА-со-АМПС]:  
1 – экспериментальная; 2 – линия теоретического ожидания

Figure 2 – Dependence of the acid comonomer content in model samples of fiber-forming copolymers on its content in the initial reaction mixture during the synthesis of poly[AN-co-MA-co-AMPS]:  
1 – experimental; 2 – line of theoretical expectation

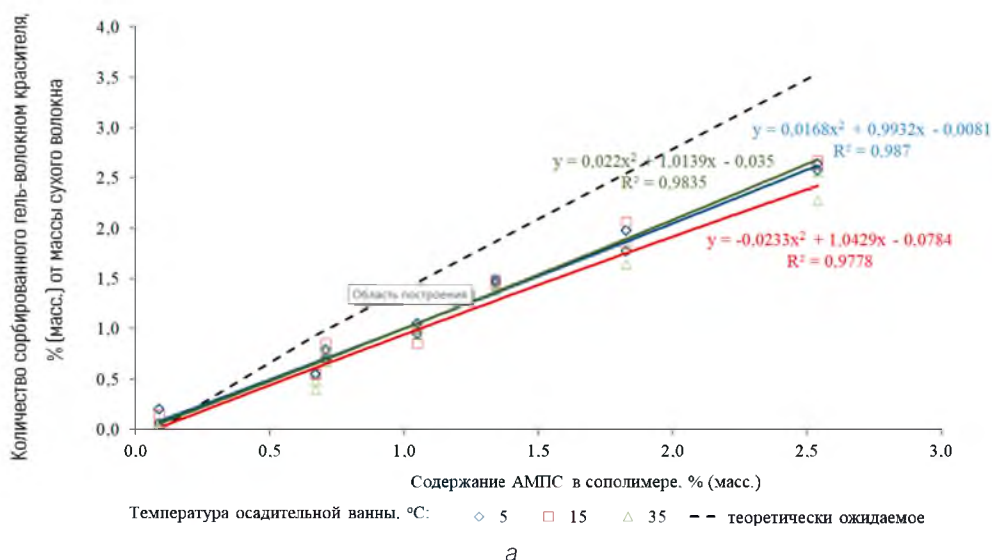


Рисунок 3 – Влияние содержания АМПС в сополимере на количество красителя метиленового голубого, сорбированного гелем-волокном, при его формовании в 55%-ный (а) раствор ДМФ при различной температуре

Figure 3 – Effect of AMPS content in the copolymer on the amount of methylene blue dye sorbed by the gel fiber when it is molded into a 55% (a) DMF solution at different temperatures

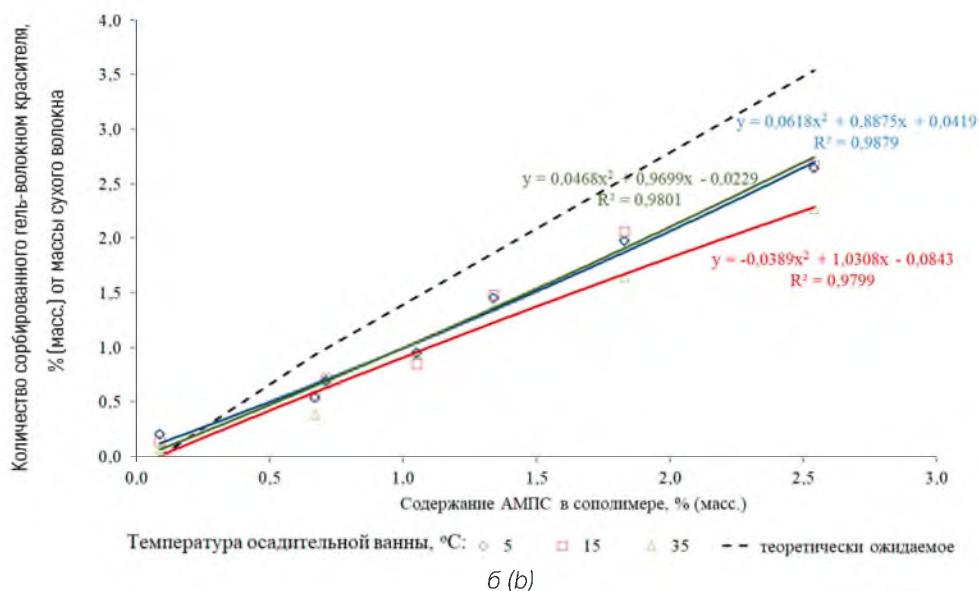


Рисунок 3 – Влияние содержания АМПС в сополимере на количество красителя метиленового голубого, сорбированного гель-волокном, при его формовании в 65%-ный (б) раствор ДМФ при различной температуре

Figure 3 – Effect of AMPS content in the copolymer on the amount of methylene blue dye sorbed by the gel fiber when it is molded into a 65 % (b) DMF solution at different temperatures

[Komarov, P. et al., 2023, Hou, C., Liang, Y. and Wang, C.-G., 2005, Wang, Y. et al., 2018].

Сопоставление данных о сорбции красителя волокнами, сформованными в 55%-ный и 65%-ный водный раствор ДМФ, указывает на то, что концентрация осадительной ванны практически не оказывала влияния в условиях данной серии экспериментов на среднее значение красителя, сорбированного волокном.

В диметилформамидном методе формования волокон на основе сополимеров АН, МА и АМПС, содержащих около 1,0 % (масс.) кислотного сомономера, в производственной практике используются осадительные ванны с концентрацией ДМФ 55–60 % (масс.) и температурой около 10–15 °С. В то же время результаты аналогичных работ показывают, что варьирование мономерного состава волокнообразующих сополимеров требует получения дополнительных экспериментальных данных по влиянию параметров осадительной ванны на морфологию полиакрилонитрильных волокон, получаемых по «мокрому» методу [Kaur, J., Millington, K. and Smith, S., 2016].

Исследование морфологии и профиля модельных волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС] осуществляли путем микроскопирования в поляризованном свете.

В таблице 2 представлены продольные виды волокон, сформованных в 55 % водный раствор ДМФ, а в таблице 3 – волокон, сформованных в 65 % водный раствор ДМФ.

Можно отметить, что при отсутствии ионогенного сомономера в сополимере на основе АН и МА образуются волокна с мелкопористой структурой, имеющие в поперечном сечении «рваную» линию внешнего периметра. Последнее объясняется наличием большого числа крупных пустот, сосредоточенных у поверхности волокна и, по-видимому, сообщающихся узким «устьем» с внешней средой.

Наиболее неоднородная структура филаментов формируется из ВТП, синтезируемых при содержании АМПС в реакционной смеси от 0 до 1,0 %. Это проявляется не только в наличии крупных пустот, но и в непрозрачности филаментов структуры волокон. Непрозрачность структуры волокон объясняется присутствием в ней большого

Таблица 2 – Продольные виды гель-волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС] (до сушки), сформованных в 55 % водный раствор ДМФ (волокно отобрано из осадительной ванны до стадии пластификационного вытягивания)

Table 2 – Longitudinal views of gel fibers based on poly[AN-co-MA-co-AMPS] (before drying), formed in a 55 % aqueous solution of DMF (the fiber was taken from the precipitation bath before the stage of plasticization stretching)

С <sub>АМПС</sub> %* (С <sub>АМПС</sub> %**)	Температура осадительной ванны, °С		
	5	15	35
1	2	3	4
0 (0,09)			
0,5 (0,67)			
0,7 (0,71)			
1,0 (0,96)			
1,2 (1,34)			
1,5 (1,83)			
2,0 (2,54)			

Примечание: \*С<sub>АМПС</sub> – содержание АМПС в реакционной смеси при синтезе поли[АН-со-МА-со-АМПС], % (от массы мономеров);

\*\*С<sub>АМПС</sub> – фактическое содержание АМПС в поли[АН-со-МА-со-АМПС], % (масс.).

количества пор различного размера, рассеивающих видимый свет. Из ВТП, синтезированного при содержании АМПС в реакционной смеси 1,2 %, формируются оптически прозрачные волокна с видимыми крупными порами,

однако структура этих волокон более однородна, чем волокон с меньшим содержанием АМПС. Наибольшая вероятность формирования пор отмечается при более высоких температурах осадительной ванны.

Таблица 3 – Продольные виды гель-волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС] (до сушки), сформованных в 65 % водный раствор ДМФ (волокно отобрано из осадительной ванны до стадии пластификационного вытягивания)

Table 3 – Longitudinal views of gel fibers based on poly[AN-co-MA-co-AMPS] (before drying), formed in a 65 % aqueous solution of DMF (the fiber was taken from the precipitation bath before the stage of plasticization stretching)

C <sub>АМПС</sub> , %* (C <sub>АМПС</sub> , %**)	Температура осадительной ванны, °С		
	5	15	35
1	2	3	4
0 (0,09)			
0,5 (0,67)			
0,7 (0,71)			
0,9 (1,05)			
1,2 (1,34)			
1,5 (1,83)			
2,0 (2,54)			

Примечание: \*C<sub>АМПС</sub> – содержание АМПС в реакционной смеси при синтезе поли[АН-со-МА-со-АМПС], % (от массы мономеров);

\*\*C<sub>АМПС</sub> – фактическое содержание АМПС в поли[АН-со-МА-со-АМПС], % (масс.).

Анализ полученных результатов показал, что при формировании с использованием в качестве осадительной ванны 55 %-ного раствора ДМФ увеличение доли АМПС в сополимере до 1,5–2,0 % приводит к образова-

нию более однородной структуры волокон, однако при повышенном содержании АМПС образуются склейки филаментов у фильеры, что является недопустимым.



Формирование более круглой формы поперечного сечения при увеличении температуры осадительной ванны объясняется быстрым образованием жесткой оболочки на поверхности раздела фаз [Malkin, A.Ya. et al., 2017; Chen, J. et al., 2007].

При формировании волокон в 65%-ном водном растворе ДМФ по мере увеличения количества АМПС в реакционной смеси структура волокон также становится более однородной: уменьшается количество крупных пор и уменьшается размер пор. При содержании АМПС в реакционной смеси 1,5-2,0 % (от массы мономеров) образуется равномерная, гомогенная структура. В изученном диапазоне температур осадительной ванны, при содержании АМПС до 1,2 % (масс.), образуются волокна, содержащие значительное количество пор.

В таблицах 4 и 6 приведены фотографии поперечных срезов волокон, сформованных в 55 % и 65 % водных растворах ДМФ, соответственно, при микроскопировании без иммерсионной жидкости. В таблицах 5 и 7 представлены фотографии аналогичных образцов при микроскопировании в иммерсионной жидкости (глицерине). Использование глицерина позволяет «маскировать» наиболее мелкие поры, что дает возможность делать образцы более прозрачными и более объективно оценить их морфологию.

Исследование волокон на основе сополимеров АН и МА, не содержащих АМПС, сформованных в осадительную ванну, содержащую 55 % ДМФ, показало, что в этом случае при температурах до 15 °С формируются волокна бобовидной формы, а при температуре 35 °С – неправильной формы с развитой внутренней и внешней поверхностью (таблицы 4 и 5), о чем свидетельствует «рваная» линия внешнего периметра поперечных срезов волокон и их оптическая непрозрачность. Такие волокна имеют максимальную неоднородность структуры. Волокно с подобной структурой также образуется при формировании на основе сополимера, содержащего АМПС до 0,7 %, в 65 % водном растворе ДМФ с температурой 35 °С. Тот факт, что при микроскопировании в глицерине этот образец волокна становится оптически прозрачным, говорит о том, что в волокне сформировалась равномерная, мелкопористая структура, в которой распределены крупные поры (пустоты). По мере увеличения содержания АМПС (до 2,0 %) и температуры осадительной ванны (до 35 °С) наблюдается постепенное «разворачивание» бобовидной формы поперечного среза волокон вплоть до образования круглых филаментов.

На основе полученной экспериментальной информации можно отметить, что формирование волокон из прядильных растворов на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС] с использованием 65%-ного водного раствора ДМФ приводит к получению волокон с более круглой формой поперечного сечения, чего сложно достичь в 55%-ном растворе ДМФ. Изменение формы поперечного сечения объясняется изменением соотношения скоростей процессов взаимодиффузии осадителя в волокно и растворителя из волокна при изменении условий формирования волокна.

Внешний вид воздушно-сухих образцов ПАН волокон, сформованных при различных температуре и составе осадительной ванны (55%-ный и 65%-ный водный раствор ДМФ) и окрашенных в гель-состоянии красителем метиленовым голубым, позволяет сделать вывод, что по мере увеличения содержания АМПС в волокнообразующих сополимерах глубина окрашивания волокон на их основе увеличивается.

С целью снижения субъективности колористической оценки результатов крашения волокон для каждого из образцов был рассчитан индекс светлоты (белизны). Результаты расчётов проиллюстрированы на рисунках 4–7.

Анализ данных, представленных на рисунках 4–7, показывает, что индекс светлоты (белизны) для волокон, сформованных в 55%-ном водном растворе ДМФ, изменяется аналогично изменению этого показателя для волокон, сформованных в 65%-ном водном растворе ДМФ. Однако абсолютные значения индекса светлоты для волокон, сформованных в 55%-ном водном растворе ДМФ, выше, что может быть объяснено особенностями структуры таких волокон и распределения в ней сорбированного красителя. Температура нитеобразования не оказывает существенного влияния на индекс светлоты волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС]; повышение температуры осадительной ванны лишь незначительно повышает индекс светлоты (белизны) волокон на основе поли[АН-со-МА].

На рисунках 8 и 9 приведены результаты сравнительного анализа жесткости окрашенных образцов.

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что при проведении нитеобразования в 55 % водном растворе ДМФ формируются волокна с более мягким грифом, что обусловлено достаточно мягкими условиями этого процесса. Наиболее жесткие волокна

Таблица 4 – Поперечные срезы волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС], сформированных в 55%-ный водный раствор ДМФ, после сушки при комнатной температуре (микроскопирование без иммерсионной жидкости)

Table 4 – Cross sections of fibers based on poly[AN-co-MA-co-AMPS], formed in a 55 % aqueous solution of DMF, after drying at room temperature (microscopy without immersion liquid)

C <sub>АМПС</sub> , %* (C <sub>АМПС</sub> , %**)	Температура осадительной ванны, °С		
	5	15	35
1	2	3	4
0 (0,09)			
0,5 (0,67)			
0,7 (0,71)			
1,0 (0,96)			
1,2 (1,34)			
1,5 (1,83)			
2,0 (2,54)			

Примечание: \*C<sub>АМПС</sub> – содержание АМПС в реакционной смеси при синтезе поли[АН-со-МА-со-АМПС], % (от массы мономеров);

\*\*C<sub>АМПС</sub> – фактическое содержание АМПС в поли[АН-со-МА-со-АМПС], % (масс.).

Таблица 5 – Поперечные срезы волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС], сформованных в 55%-ный водный раствор ДМФ, после сушки при комнатной температуре (микроскопирование в глицерине)

Table 5 – Cross sections of fibers based on poly[AN-co-MA-co-AMPS], formed in a 55 % aqueous solution of DMF, after drying at room temperature (microscopy in glycerin)

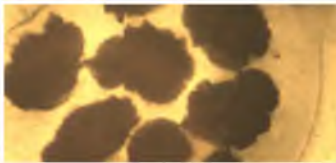

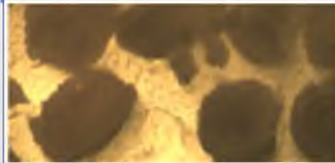



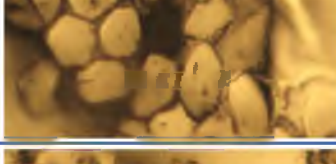
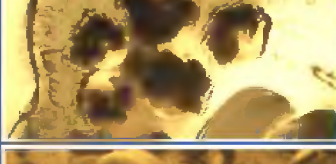








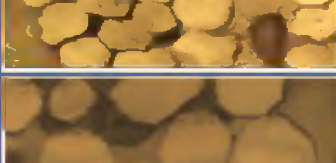



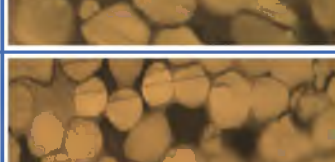
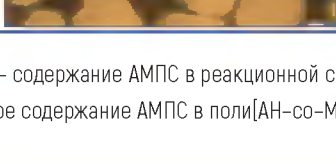
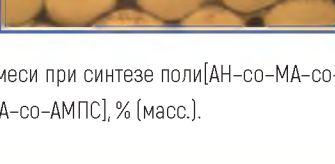
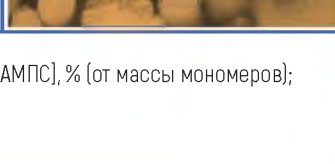
C <sub>АМПС</sub> , %* (C <sub>АМПС</sub> , %**)	Температура осадительной ванны, °С		
	5	15	35
1	2	3	4
0 (0,09)			
0,5 (0,67)			
0,7 (0,71)			
1,0 (0,96)			
1,2 (1,34)			
1,5 (1,83)			
2,0 (2,54)			

Примечание: \*C<sub>АМПС</sub> – содержание АМПС в реакционной смеси при синтезе поли[АН-со-МА-со-АМПС], % (от массы мономеров);

\*\*C<sub>АМПС</sub> – фактическое содержание АМПС в поли[АН-со-МА-со-АМПС], % (масс.).

Таблица 6 – Поперечные срезы волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС], сформованных в 65%-ный водный раствор ДМФ, после сушки при комнатной температуре (микроскопирование без иммерсионной жидкости)

Table 6 – Cross sections of fibers based on poly[AN-co-MA-co-AMPS], spun in a 65 % aqueous solution of DMF, after drying at room temperature (microscopy without immersion liquid)

C <sub>АМПС</sub> %* (C <sub>АМПС</sub> %**)	Температура осадительной ванны, °С		
	5	15	35
1	2	3	4
0 (0,09)			
0,5 (0,67)			
0,7 (0,71)			
0,9 (1,05)			
1,0 (0,96)			
1,2 (1,34)			
1,5 (1,83)			
2,0 (2,54)			

Примечание: \*C<sub>АМПС</sub> – содержание АМПС в реакционной смеси при синтезе поли[АН-со-МА-со-АМПС], % (от массы мономеров);

\*\*C<sub>АМПС</sub> – фактическое содержание АМПС в поли[АН-со-МА-со-АМПС], % (масс.).

Таблица 7 – Поперечные срезы волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС], сформированных в 65%-ный водный раствор ДМФ, после сушки при комнатной температуре (микроскопирование в глицерине)

Table 7 – Cross sections of fibers based on poly[AN-co-MA-co-AMPS], formed in a 65 % aqueous solution of DMF, after drying at room temperature (microscopy in glycerin)

C <sub>АМПС</sub> %* (C <sub>АМПС</sub> %**)	Температура осадительной ванны, °С		
	5	15	35
1	2	3	4
0 (0,09)			
0,5 (0,67)			
0,7 (0,71)			
0,9 (1,05)			
1,0 (0,96)			
1,2 (1,34)			
1,5 (1,83)			
2,0 (2,54)			

Примечание: \*C<sub>АМПС</sub> – содержание АМПС в реакционной смеси при синтезе поли[АН-со-МА-со-АМПС], % (от массы мономеров);

\*\*C<sub>АМПС</sub> – фактическое содержание АМПС в поли[АН-со-МА-со-АМПС], % (масс.).

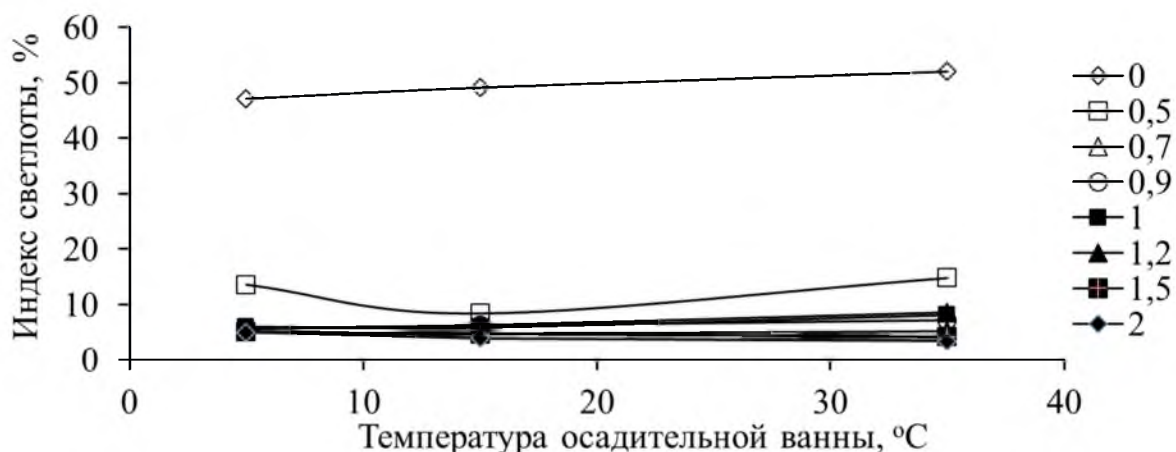


Рисунок 4 – Зависимость индекса светлоты (белизны) волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС], окрашенных красителем метиленовым голубым в гель-состоянии, от содержания АМПС в реакционной смеси и температуры осадительной ванны (55%-ный водный раствор ДМФ)

Figure 4 – Dependence of the lightness index (whiteness) of fibers based on poly[AN-co-MA-co-AMPS], colored with methylene blue dye in the gel state, on the content of AMPS in the reaction mixture and the temperature of the coagulation bath (55 % aqueous DMF solution)

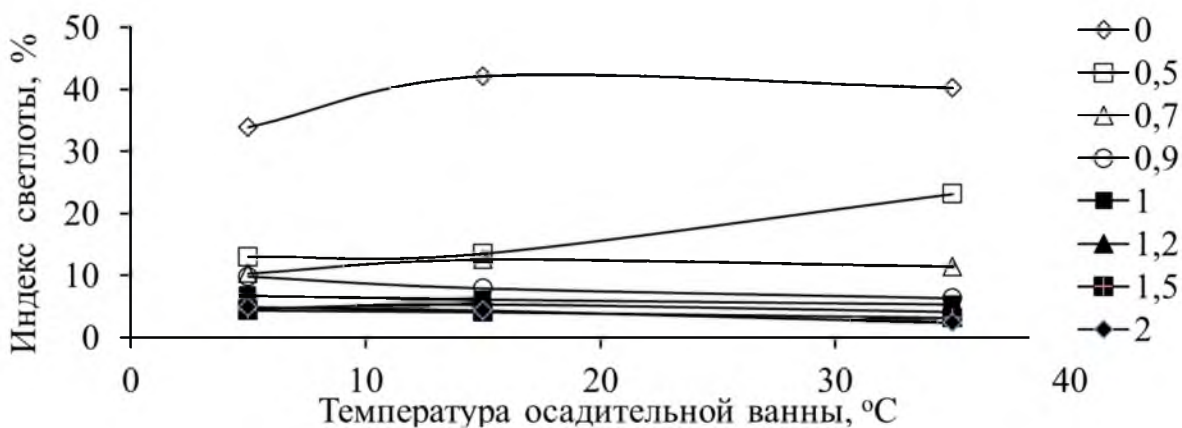


Рисунок 5 – Зависимость индекса светлоты (белизны) волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС], окрашенных красителем метиленовым голубым в гель-состоянии, от содержания АМПС в реакционной смеси и температуры осадительной ванны (65%-ный раствор ДМФ)

Figure 5 – Dependence of the lightness index (whiteness) of fibers based on poly[AN-co-MA-co-AMPS], colored with methylene blue dye in the gel state, on the content of AMPS in the reaction mixture and the temperature of the coagulation bath (65 % DMF solution)

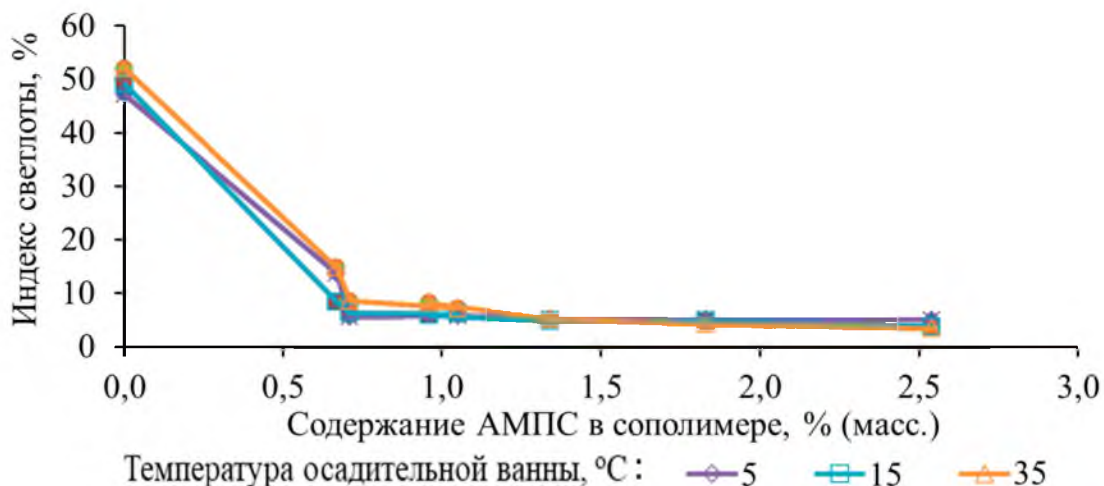


Рисунок 6 – Зависимость индекса светлоты (белизны) волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС], окрашенных красителем метиленовым голубым в гель-состоянии, от содержания АМПС в сополимере (осадительная ванна – 55%-ный водный раствор ДМФ с температурой 5, 15, 35 °С)

Figure 6 – Dependence of the lightness index (whiteness) of fibers based on poly[AN-co-MA-co-AMPS], colored with methylene blue dye in the gel state, on the content of AMPS in the copolymer (coagulation bath – 55 % aqueous solution of DMF at a temperature of 5 , 15, 35 °C)

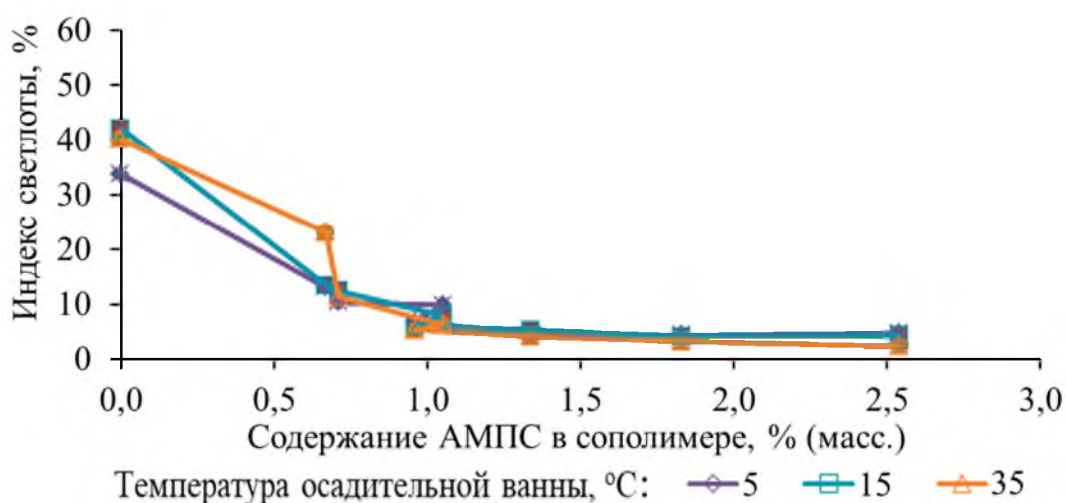


Рисунок 7 – Зависимость индекса светлоты (белизны) волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС], окрашенных красителем метиленовым голубым в гель-состоянии, от содержания АМПС в сополимере (осадительная ванна – 65%-ный раствор ДМФ с температурой 5, 15, 35 °С)

Figure 7 – Dependence of the lightness index (whiteness) of poly[AN-co-MA-co-AMPS]-based fibers, colored with methylene blue dye in the gel state, on the AMPS content in the copolymer (coagulation bath – 65 % DMF solution at temperature 5, 15, 35 °C)

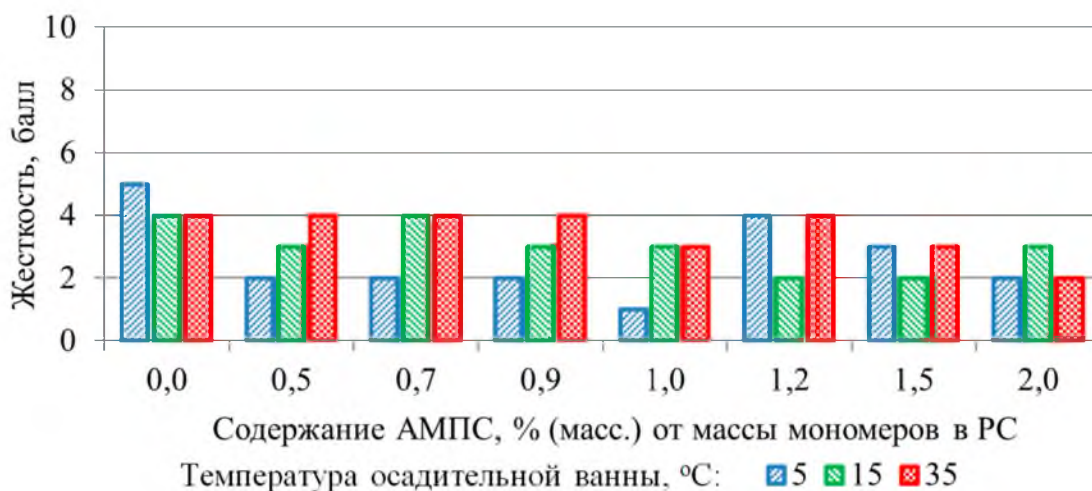


Рисунок 8 – Влияние содержания АМПС в реакционной смеси и температуры осадительной ванны на жесткость волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС] (55%-ный водный раствор ДМФ)  
 Figure 8 – Effect of AMPS content in the reaction mixture and coagulation bath temperature on the stiffness of fibers based on poly[AN-co-MA-co-AMPS] (55 % aqueous solution of DMF)

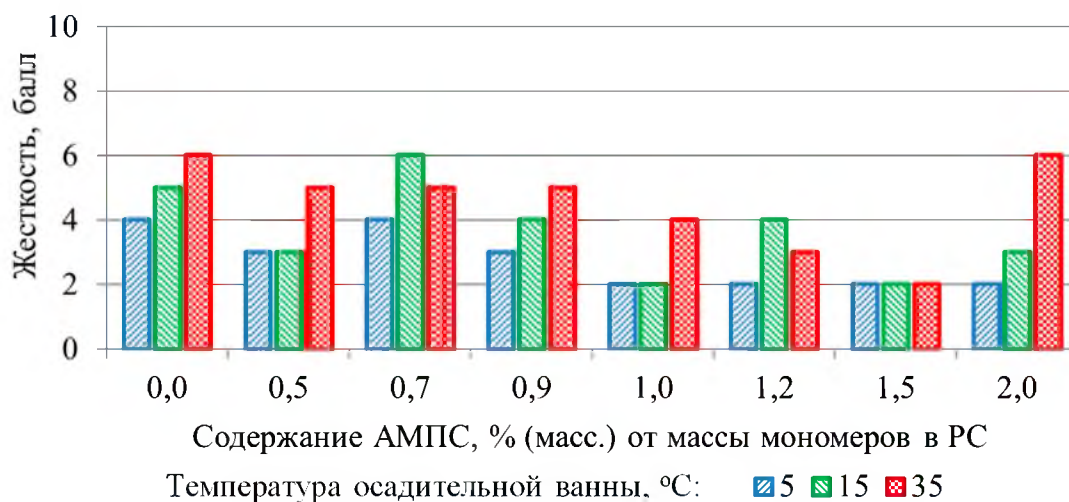


Рисунок 9 – Влияние содержания АМПС в реакционной смеси и температуры осадительной ванны на жесткость волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС] (65%-ный водный раствор ДМФ)  
 Figure 9 – Effect of AMPS content in the reaction mixture and coagulation bath temperature on the stiffness of fibers based on poly[AN-co-MA-co-AMPS] (65 % aqueous solution of DMF)



получаются при минимальном (0 %) и максимальном (2,0 %) содержании кислотного сомономера в ВТП.

#### Выводы

Результаты проведенной работы позволяют отметить влияние композиционного состава сополимеров, состава и температуры осадительной ванны на свойства волокон, получаемых из волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и 2-акриламид-2-метилпропансульфоукислоты (АМПС).

Показано, что фактическое содержание АМПС в поли[АН-со-МА-со-АМПС] выше, чем в мономерной реакционной смеси, что может быть объяснено большей относительной реакционной способностью этого мономера в реакциях свободно-радикальной сополимеризации с АН и МА.

Крашение полиакрилонитрильных волокон на основе рассматриваемых ВТП в гель-состоянии показало, что количество сорбированного красителя и индекс светлоты практически прямо пропорциональны содержанию кислотного сомономера в поли[АН-со-МА-со-АМПС] и достоверно не зависят от температуры осадительной ванны. Максимальное снижение индекса светлоты наблюдается при повышении содержания АМПС от 0 до 0,7 %. При дальнейшем увеличении содержания АМПС в сополимере до 2,0 % (от массы мономеров в реакционной смеси) наблюдается незначительное снижение индекса светлоты.

Микроскопирование образцов модельных волокон, отобранных до и после сушки, позволило установить существенное влияние композиционного состава сополимера, а также состава и температуры осадительной ванны на морфологическую структуру и профиль полученных волокнистых материалов. Смягчение условий формования путем снижения температуры и увеличения содержания растворителя в осадительной ванне повышает структурную однородность филаментов. Наиболее однородная структура характерна для волокон, полученных на основе сополимеров АН, МА и АМПС при содержании последней 1,0–2,0 % (от массы мономеров в реакционной среде). При значительном увеличении содержания АМПС в реакционной смеси (до 2 % от массы мономеров) формируется волокно с однородной, но слишком пластичной структурой, что приводит к формированию легко деформирующихся филаментов, способных к образованию склеек в жгутике.

Анализ полученных результатов микрокопирования позволяет сделать предварительные выводы о том, что для волокнообразующих сополимеров АН, МА и АМПС оптимальное содержание АМПС, с точки зрения однородности структуры волокон, может находиться в диапазоне между 1,0 и 1,5 % (от массы мономеров в реакционной смеси).

В ходе выполнения работы получена информация, необходимая для прогнозирования и управления свойствами полиакрилонитрильных волокнистых материалов, формируемых по диметилформамидному методу, в случае варьирования содержания АМПС в поли[АН-со-МА-со-АМПС] и условий нитеобразования (состава и температуры осадительной ванны). Анализ полученных результатов позволяет сделать предварительные выводы о том, что оптимальная дозировка АМПС при синтезе сополимеров АН, МА и АМПС с точки зрения достижения максимальной степени окрашивания и минимальной жесткости получаемых волокон должна находиться в диапазоне от 0,9 до 1,3 % (от массы мономеров в реакционной смеси). Увеличение содержания АМПС в реакционной смеси свыше 1,1–1,2 % (от массы мономеров) фактически не оказывает существенного влияния на глубину окрашивания ПАН волокон по данной технологии, а снижение содержания АМПС в реакционной смеси, напротив, приводит к получению волокон с недостаточной интенсивностью окраски. Нежелательные колебания дозировки АМПС при его содержании в реакционной смеси до 1,0 % (от массы мономеров) приведет к существенной разнооттеночности ПАН волокна. При содержании АМПС в реакционной смеси свыше 1,0 % (от массы мономеров) колебания этого показателя незначительно сказываются на глубине окрашивания ПАН волокон.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Пчелова, Н. В., Щербина, Л. А., Городнякова, И. С. и Будкуте, И. А. (2020). Исследование влияния условий формования 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. и Кваша, Н. М. (1982). *Аналитический контроль производства синтетических волокон*. Москва: Химия, СССР.

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., Kim, Y. M., 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 H<sub>2</sub>O 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. Ya., Semakov, A. V., Skvortsov, I. Yu., 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. Y., 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, Y., Tong, Y., 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 nakrashivaemost' 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. and Kvascha, N. M. (1982). *Analiticheskij kontrol' proizvodstva sinteticheskikh volokon* [Analytical control of synthetic fiber production]. Moscow: Himiya, USSR [In Russian].

Shcherbina, L. A. (2002). *Razrabotka i vnedrenie sinteza voloknoobrazuyushchego tersopolimera akrilonitrila v gidrotropnom rastvoritele* [Development and implementation of the synthesis of fiber-forming acrylonitrile tercopolymer in a hydrotropic solvent], dis. kand. tekhn. nauk: 05.17.06, Minsk, 2002, 161 p. (In Russian).

Shcherbina, L. A. (2020). Synthesis and properties of copolymers based on acrylonitrile and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid [Sintez i svojstva sopolimerov na osnove akrilonitrila i 2-akrilamid-2-metilpropansulfokisloty], *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., Kim, Y. M., 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 H<sub>2</sub>O 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. Ya., Semakov, A. V., Skvortsov, I. Yu., 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. Y., 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, Y., Tong, Y., 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.

## Информация об авторах

## Information about the authors

## 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

## 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 at 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

## Iryna S. Kozlovskaya

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

**Будкоте Ирина Александровна**

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

**Щербина Леонид Александрович**

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

**Iryna A. Budkute**

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

**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.