

Щербина Л.А., Харитонович А.Г., Будкуте И.А.
(Могилёвский государственный университет продовольствия)

**СИНТЕЗ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ТЕРСОПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ АКРИЛОНИТРИЛА
В СИСТЕМЕ «ДИМЕТИЛФОРМАМИД – ВОДА»**

Накопленный в научно-технической литературе теоретический материал и экспериментальные данные подтверждают существенное влияние условий проведения гомофазного синтеза волокнообразующих сополимеров виниловых мономеров на протекание его отдельных стадий в общей кинетической схеме. Тем не менее, отсутствуют систематические сведения, необходимые для прогнозирования терсополимеризации АН и МА с различными кислотными сомономерами при варьировании содержания воды в апротонном растворителе. Поэтому, с целью поиска путей сокращения ресурсо- и энергозатрат при реализации технологического процесса и расширения ассортимента полиакрилонитрильных волокнистых материалов, было экспериментально рассмотрено влияние содержания воды в диметилформамиде (ДМФ), применяемом в качестве растворителя, на кинетические параметры синтеза волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) с акриловой (АК) и итаконовой (ИтК) кислотами. Для этого на лабораторной стендовой установке моделировался режим работы промышленного реактора идеального смешений непрерывного типа. За основу условий проведения эксперимента были приняты условия реализации соответствующего промышленного технологического процесса на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан». Варьируемыми параметрами процесса были: содержание воды в ДМФ/ (в диапазоне от 5 до 20 % (масс.)), содержание третьего (кислотного) сомономера (в диапазоне от 1 до 8 % (от массы мономеров)), температура проведения синтеза (70 и 80 °С). Изменение содержания кислотного сомономера (КМ) в реакционной среде осуществлялось за счет изменения доли АН или МА в исходной мономерной смеси.

В ходе синтеза проводился отбор проб реакционной массы, на основании анализа которых оценивалась зависимость степени превращения реагентов от продолжительности пребывания реагентов в реакторе. Полученные экспериментальные данные по динамике синтеза аппроксимировали с помощью математической модели вида: $x=b_0+b_1\cdot\tau^n$, где τ – продолжительность процесса, мин.; x – степень превращения; b_0 и b_1 – постоянные; n – показатель гиперболы.

Для примера на рисунке 1 представлены данные, характеризующие различия в динамике синтеза поли[АН-со-МА-со-АК] и поли[АН-со-МА-со-ИтК] при содержании КМ в исходной мономерной смеси 1 и 8 % (от массы мономеров), соответственно. Информация на рисунке 1 указывает на то, что синтез поли[АН-со-МА-со-КМ] в безводном ДМФ, при использовании в качестве КМ ИтК характеризуется более коротким индукционным периодом, но меньшей интенсивностью.

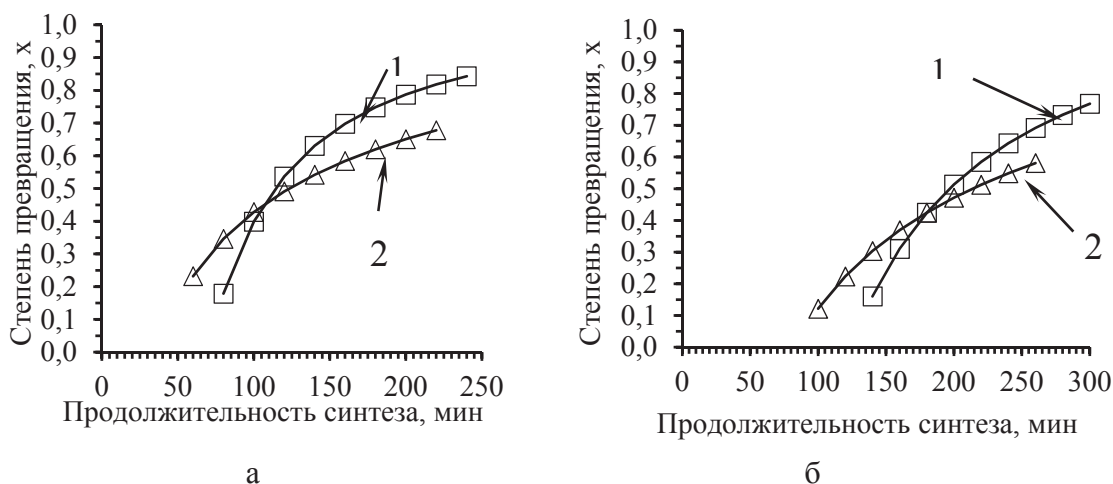


Рисунок 1 – Динамика синтеза при 80 °С
а - поли[АН(91%)-со-МА(8%)-со-АК(1%)] (1)
и поли[АН(91%)-со-МА(8%)-со-ИтК(1%)] (2)
б - поли[АН(91%)-со-МА(1%)-со-АК(8%)] (1)
и поли[АН(91%)-со-МА(1%)-со-ИтК(8%)] (2)

При этом сопоставление данных на рисунке 1 свидетельствует о некотором ингибировании процесса с увеличением содержания карбоксилсодержащих сомономеров (АК или ИтК) с 1 до 8 % (от массы мономеров) в исходной реакционной среде. Эта зависимость проявляется, прежде всего, в росте длительности индукционного периода при увеличении температуры синтеза с 70 оС до 80 °С и фактически не влияет на брутто скорость сополимеризации. В целом, синтез поли[АН-со-МА-со-АК] характеризуется большей скоростью, чем процесс получения поли[АН-со-МА-со-ИтК] (рисунок 2). Это можно объяснить ингибированием процесса синтеза по механизму сополимеризации в результате образования на основе ИтК менее реакционноспособного свободнорадикального центра, чем на основе АК.

Анализ влияния содержания воды в апротонном растворителе на динамику синтеза поли[АН-со-МА(8%)-со-КМ(1%)] при температуре 70 °С показал, что при повышении содержания воды в ДМФ до 15 %

этот процесс заметно экстенсифицируется. При этом в ряде случаев индукционный период процесса превышал 300 мин.

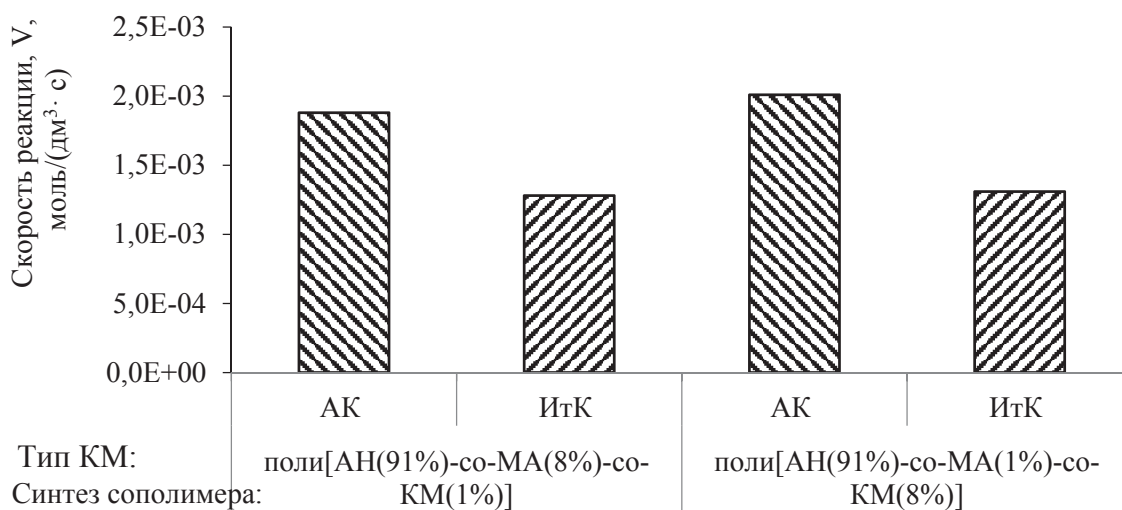


Рисунок 2 – Зависимость скорости синтеза от природы КМ при 80 °С

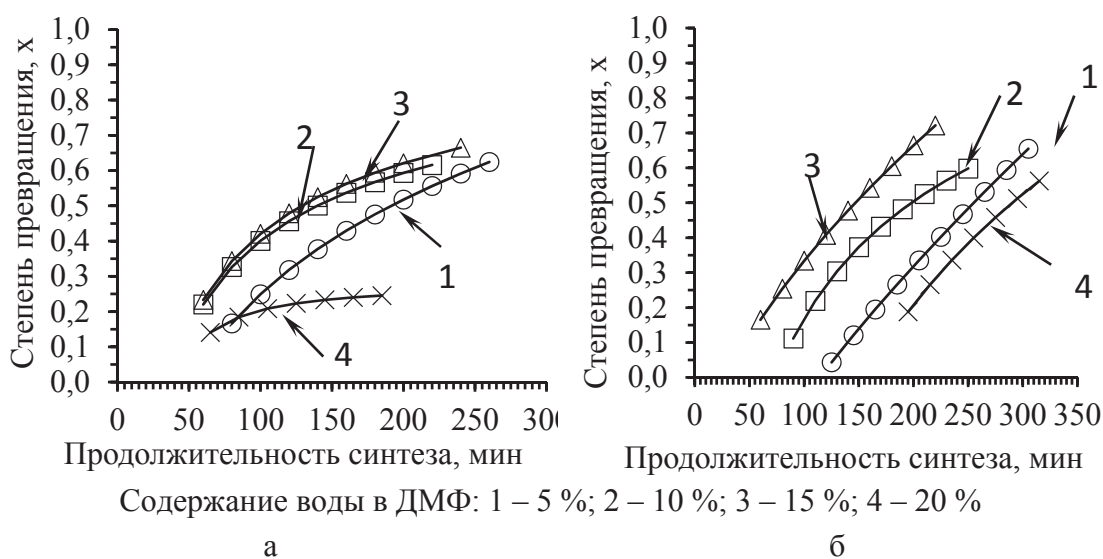


Рисунок 3 – Динамика синтеза при 80 °С
а - поли[АН(91%)-со-МА(8%)-со-АК(1%)]
при различном содержании воды в ДМФ
б - поли[АН(85%)-со-МА(8%)-со-ИтК(7%)]
при различном содержания воды в ДМФ

При реализации синтеза терсополимеров АН при температуре синтеза 80 °С (рисунок 3) с повышением содержания воды в ДМФ до 15 % наблюдается некоторая интенсификации процесса образования

полимера. Однако в случае содержания воды в ДМФ в количестве 20 % (масс.) брутто скорость синтеза заметно снижается и процесс протекает менее активно, чем в случае использования ДМФ, содержащего 5 % воды.

По всей видимости, наблюдаемый эффект экстенсификации синтеза терсополимеров АН в ДМФ при значительном увеличении содержания воды в апротонном растворителе следует связывать с изменением взаимодействий в реакционной среде и переходом механизма сополимеризации от гомофазного к гетерофазному.

На основе кинетических параметров процесса синтеза в ДМФ при варьировании концентрации воды в апротонном растворителе, типа и содержания кислотного сомономера в исходной реакционной смеси определена кажущаяся энергия активации процесса сополимеризации. Средние значения температурных коэффициентов скорости синтеза рассматриваемых терсополимеров АН составили около 110 кДж/моль.

В результате выполнения работы получены данные для имитационного моделирования процесса получения волокнообразующих терсополимеров АН в ДМФ при варьировании различных технологических параметров с целью поиска путей сокращения ресурсо- и энергозатрат при выпуске различных ассортиментов полиакрилонитрильных волокнистых материалов.

УДК 667.621.633

Яблонская Е.И., Прокочук Н.Р.

(Белорусский государственный технологический университет)

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ АЛКИДНО-СТИРОЛЬНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Растительные масла широко используются в лакокрасочной промышленности в качестве сырья для получения пленкообразователей. В связи с этим проблема уменьшения потребления растительных масел на технические нужды остается крайне актуальной. Кроме того, для получения гомогенных продуктов сополимеризации алкидных олигомеров со стиролом (без содержания полистирола) необходимо, чтобы в состав рецептур алкидных смол входило достаточное количество жирнокислотных радикалов, обладающих повышенной ненасыщенностью. Поэтому в качестве модификатора алкидных смол