

Щербина Л.А., Курневич Ю.М.,
Шабловская В.В., Руденок Я.Ю. (БГУТ)

СИНТЕЗ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ТЕРСОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ

Волокнообразующие сополимеры акрилонитрила незаменимы в производстве ряда ассортиментов текстильных материалов бытового и технического назначения. Расширение перечня таких материалов возможно путем химической и физической модификации на стадии синтеза волокнообразующих сополимеров акрилонитрила [1, 2]. В качестве волокнообразующих сополимеров наиболее широко используются терсополимеры на основе акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и кислотных сомономеров (например, итаконовая кислота (ИтК), 2-акриамид-2-метилпропансульфокислота).

Многие производители синтез таких сополимеров ведут гомофазным методом в среде гидротропного или апротонного растворителя, в результате чего получается прядильный раствор. В соответствии с существующей технологической практикой, для придания формуемым волокнистым материалам определенных потребительских характеристик в готовый прядильный раствор вводят дисперсию углеродных материалов (например, технический углерод (ТУ), сажу), матирующие компоненты (например, двуокись титана) и другие модификаторы. Этот метод физико-химической модификации достаточно хорошо отработан, но имеет недостаток, связанный со сложностью диспергирования наноразмерных компонентов, склонных к самоагрегации, в высоковязких средах.

В случае гомофазного синтеза введение мелкодисперсных модификаторов возможно осуществить на стадии приготовления реакционной смеси для синтеза волокнообразующего сополимера. Так как данный технологический прием ранее не рассматривался, то для анализа возможности его реализации в первую очередь необходимо получить информацию о влиянии наноразмерных модификаторов на протекание синтеза сополимеров АН.

Для этого было проведено исследование влияния добавок наноразмерных частиц аморфного SiO₂ (АДК) и углеродных наноматериалов (УНМ) в количестве 0,25 и 0,50 % (от массы реакционной среды) на динамику гомофазного свободнорадикального синтеза сополимера АН (92,5 % (масс.)), МА(6,0 % (масс.)) и ИтК (1,5 % (масс.)) в 51,5 %

водном растворе роданида натрия (ВРРН). В качестве инициатора процесса сополимеризации мономеров был использован динитрил азобисизомаляной кислоты. В качестве регуляторов молекулярной массы применялись диоксид тиомочевины и изопропиловый спирт. Реакционная среда имела рН=5. Процесс получения данного волокнообразующего терсополимера осуществлялся на лабораторной стендовой установке, моделирующей работу промышленного реактора идеального смешения периодического типа [3]. В ходе синтеза проводился отбор проб, на основании анализа которых оценивалась зависимость степени превращения мономеров от времени пребывания реакционной смеси в реакторе.

На основе результатов математической обработки методом наименьших квадратов отклонений было установлено, что с наименьшими значениями среднеквадратичного отклонения экспериментальные данные по динамике синтеза аппроксимируются эмпирической математической зависимостью:

$$x = b_0 + b_1 \cdot \tau^\alpha, \quad (1)$$

где τ – продолжительность процесса, мин., x – общая степень превращения сомономеров в сополимер, b_0 , b_1 и α – коэффициенты эмпирической зависимости (модели).

Полученные в эксперименте данные и результаты моделирования динамики синтеза проиллюстрированы на рисунке 1.

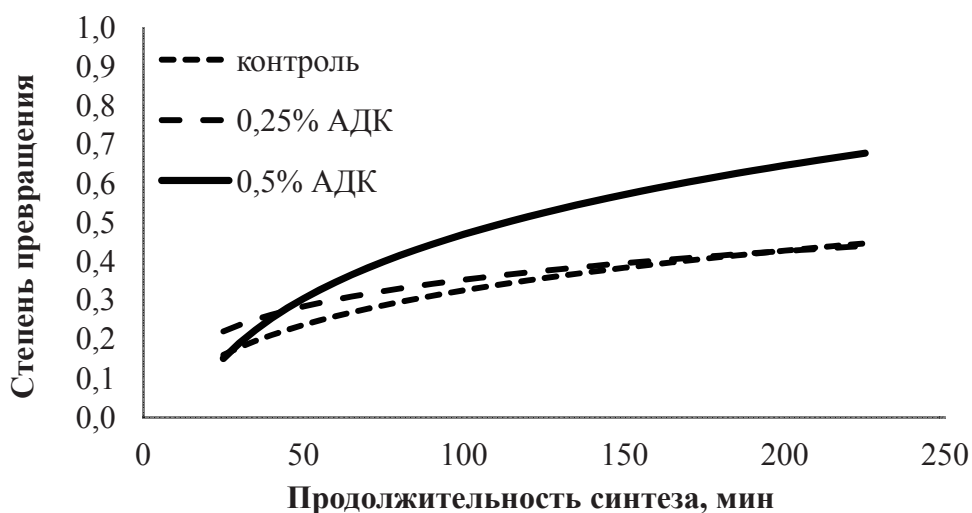


Рисунок 1 – Динамика синтеза поли[АН(92,5)–со–МА(6,0)–со–ИтК(1,5)] при 80 °С в ВРРН в присутствии АДК

На основе математических моделей (1), путем ближней экстраполяции на нулевую степень превращения проводили оценку условных

индукционных периодов, а также определяли эффективные интегральные значения макрокинетических параметров процесса синтеза поли[АН(92,5)–со–МА(6,0)–со–ИтК(1,5)] в ВРРН: интегральную скорость брутто процесса сополимеризации, кажущуюся константу скорости реакции, кажущийся порядок реакции. Макрокинетические параметры брутто кинетики синтеза определялись одним из вариантов дифференциального метода Вант-Гоффа по методике, детально изложенной в работе [4].

Исходя из полученной экспериментальной информации, можно отметить, что введение свыше 0,25 % (масс.) АДК в реакционную среду при свободно-радикальном синтезе терсополимеров на основе акрилонитрила, метилакрилата и итаконовой кислоты в ВРРН приводит к интенсификации данного процесса. Полагаем, что данный факт можно объяснить диффузионным ограничением подвижности свободных радикалов, что снижает вероятность реакций бирадикального обрыва кинетической цепи, увеличивает продолжительность «жизни» радикалов. Ведется экспериментальная проверка выдвинутой гипотезы.

В результате изучения синтеза поли[АН(92,5)–со–МА(6,0)–со–ИтК(1,5)] в присутствии УНМ было отмечено, что увеличение содержания УНМ в реакционной смеси с 0,25 до 0,50 (% (масс.)) приводит к увеличению длительности индукционного периода процесса синтеза (рисунок 2). Однако при содержании в реакционной среде 0,50 (% (масс.)) УНМ экспериментально наблюдаемая интегральная скорость синтеза выше. Существенного влияния УНМ на молекулярно-массовые параметры синтезированных образцов волокнообразующих полимеров не выявлено.

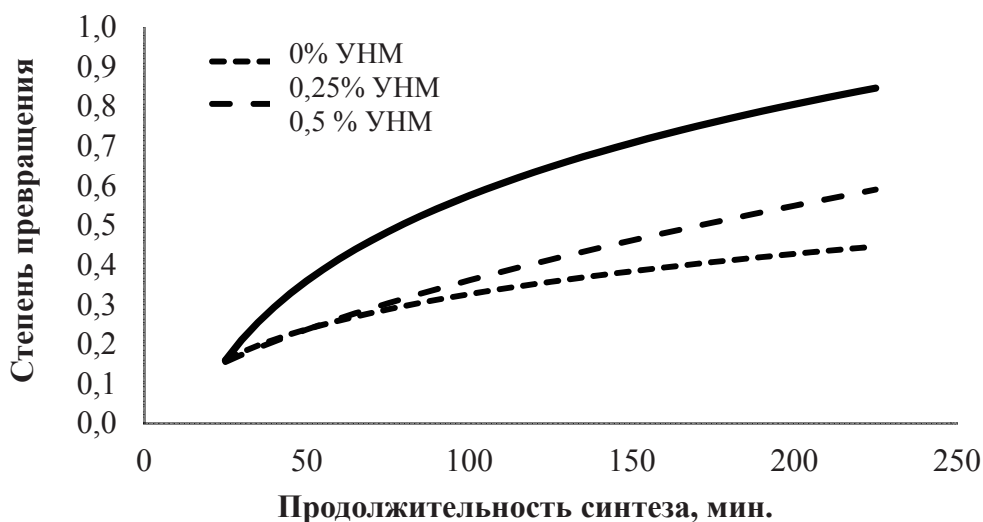


Рисунок 2 – Динамика синтеза поли[АН(92,5)–со–МА(6,0)–со–ИтК(1,5)] при 80 °С в ВРРН в присутствии УНМ

Таким образом, в работе установлена зависимость кинетических параметров синтеза сополимера акрилонитрила, метилакрилата и итаконовой кислоты в водном растворе роданида натрия от количества наночастиц различной природы, вводимых в реакционную смесь. Показана возможность равномерного распределения наноматериалов в структуре волокнообразующего тройного сополимера путем их введения на стадии синтеза волокнообразующих полимеров акрилонитрила.

Литература

1. Кинетические и термодинамические аспекты физико-химической модификации натуральных и химических волокон / Б.Э. Геллер [и др.] // В сб. науч. трудов к 30-летию Могилевского государственного университета продовольствия, Минск, Изд.центр БГУ, 2003. – С.67–72.

2. Геллер Б.Э. Кинетические и термодинамические аспекты модификации композиционного состава волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила / Б.Э. Геллер, Л.А. Щербина // Химические волокна. – 2002. – № 4. – С.18–24.

3. Геллер Б.Э. Анализ и моделирование технологического процесса синтеза волокнообразующего сополимера на производстве "Нитрон I" РУП «Новополоцкое ПО "Полимир» / Б.Э. Геллер, К.И. Каминский, Л.А. Щербина // В сб. материалов II Белорусской науч.-практ. конф., «Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси»: Могилев, 15-16 декабря 2001 г. МГТИ, Могилев, 2002. – С.136–146.

4. Влияние двуокиси тиомочевины на динамику непрерывного гомофазного синтеза волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфоукислоты // Л.А. Щербина [и др.] // Химические волокна. – 1994. – № 6. – С. 31–35.

УДК 678.029.46

Долинская Р.М., Прокопчук Н.Р.
(БГТУ)

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ресурсосбережение – это комплекс научно-технических, информационных, нормативных, экономических и образовательных мер,