

**Шабловская В.В., Щербина Л.А., Будкуте И.А.**

(Белорусский государственный университет пищевых  
и химических технологий)

**Устинов К.Ю., Бондаренко В.А.**

(Завод «Полимир» ОАО «Нафтан»)

## **ГОМОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МОДИФИКАТОРОВ**

Несмотря на значительное количество спекуляций вокруг приставки «нано», в целом, не возникает сомнения относительно целесообразности применения наноматериалов и нанотехнологий. Другое дело, как и в какой мере на них следует полагаться, как их грамотно применять и чего от них стоит ожидать. При этом одной из существенных проблем в работе с наноразмерными частицами является их склонность самоагрегации. Если данная проблема хоть как-то решается при введении наночастиц в низковязкие системы, например, путем диспергирования с помощью ультразвука, то в случае высоковязких полимерных матриц дело обстоит сложнее. Для решения данной проблемы может быть использован технологический прием, заключающийся в том, что наноразмерные частицы диспергируют в реакционной смеси (РС), представляющей собой маловязкую среду, состоящую из низкомолекулярных веществ (мономеров, растворителя, инициатора). В результате проведения полимеризации мономеров в реакционной среде накапливается полимер, в вязком растворе которого удерживаются от агломерации диспергированные наноразмерные частицы.

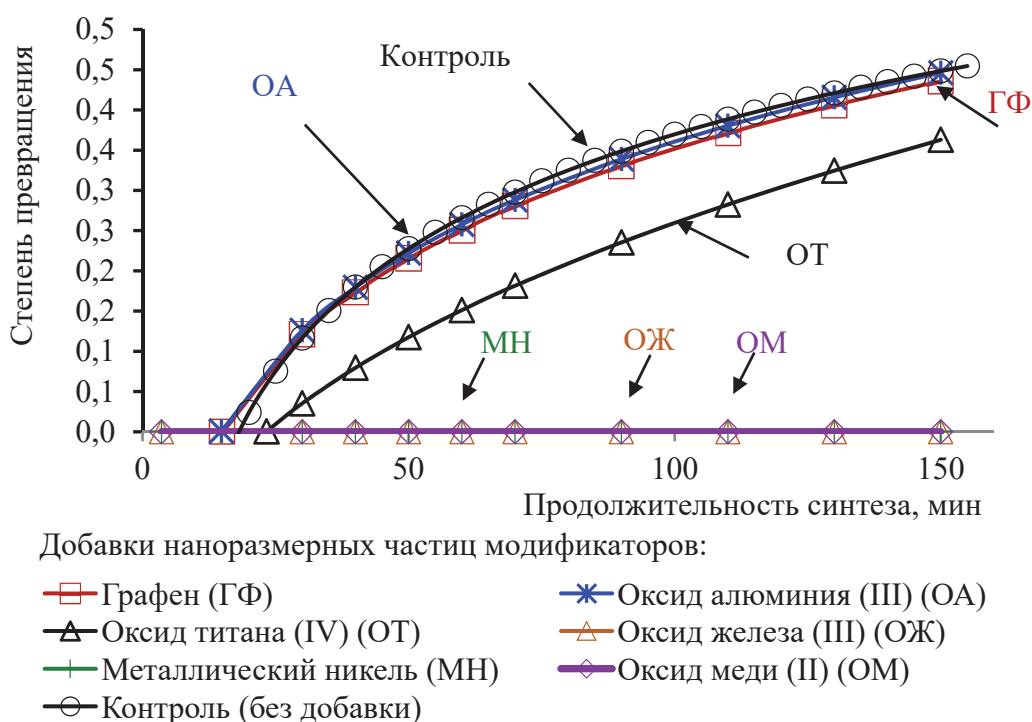
В частности, данный метод нами был апробирован при введении наноразмерных частиц оксида алюминия (III) (ОА), оксида титана (IV) (ОТ), оксида железа (III) (ОЖ), металлического никеля (МН), оксида меди (II) (ОМ) и графена (ГФ) в количестве 0,25 % (от массы исходной РС) при синтезе волокнообразующего терсополимера (ВТП) акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и итаконовой кислоты (ИтК). Ожидалось, что введение данных модификаторов в структуру синтезируемого ВТП позволит придать волокну на его основе специальные свойства.

При этом целью рассматриваемого этапа работы являлась оценка влияния данных модельных наноразмерных модификаторов на динамику синтеза волокнообразующего поли[АН(92,5)–со–МА(6)–со–ИтК(1,5)] в 51,5 % (масс.) водном растворе роданида натрия (ВРРН).

Для этого при сополимеризации АН (127,65 г), МА (8,28 г) и ИтК (2,07 г) при температуре 80 °С физически моделировали режим работы

промышленного реактора идеального смешения. В качестве инициатора процесса свободно-радикального синтеза использовали динитрил азодиизомаляной кислоты (ДАК) (0,37 г), а в качестве регуляторов – диоксид тиомочевины (ДОТ) (0,6 г) и изопропиловый спирт (ИПС) (5,4 г). Перед введением наномодификатор (в количестве 1,5 г) смачивали ИПС и под воздействием ультразвука диспергировали в ВВРН. Затем туда же, при непрерывном перемешивании, вводили остальные компоненты РС. При этом масса растворителя составляла 455,62 г, общая масса РС – 600,0 г (без модификатора). Кислотность РС доводили до  $5,0 \pm 0,1$  разбавленным раствором HCl.

В ходе синтеза проводили отбор проб, на основании анализа которых оценивали зависимость степени превращения мономеров от времени пребывания реакционной смеси в реакторе (рисунок 1). Эти экспериментальные данные при коэффициенте детерминации не менее 0,95 аппроксимировали зависимостью  $x = b_0 + b_1 \cdot \tau^\alpha$ , где:  $x$  – общая степень превращения сомономеров в сополимер;  $\tau$  – продолжительность процесса, мин;  $b_0$ ,  $b_1$  и  $\alpha$  – коэффициенты эмпирической зависимости (модели).

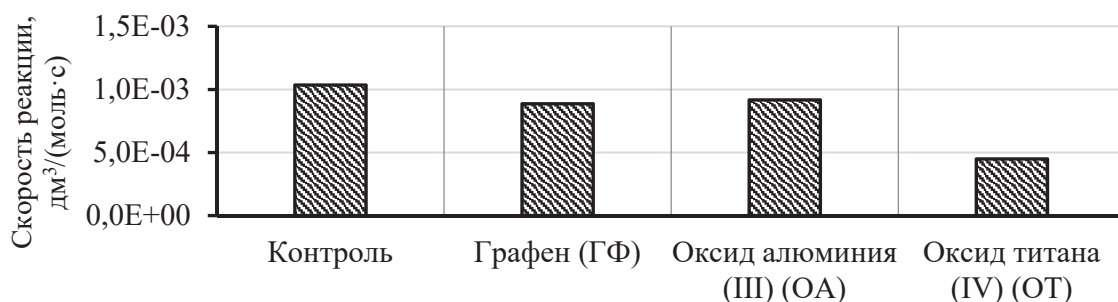


**Рисунок 1 – Динамика синтеза ВТП в ВВРН в присутствии наномодификаторов в количестве 0,25 % (от массы РС)**

На основе результатов изучения динамики синтеза ВТП (рисунок 1), можно отметить, что введение в РС 0,25 % (от массы РС) наноразмерных

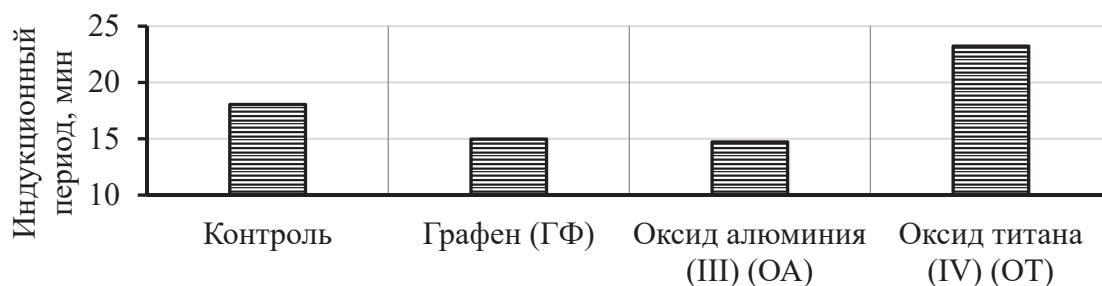
частиц ГФ и ОА (III) практически не оказывает влияния на динамику сополимеризации АН, МА и ИтК в ВРРН. Присутствие в РС ОТ(IV) в количестве 0,25 % (от массы РС) экстенсифицирует динамику синтеза ВТП и удлиняет индукционный период данного процесса. Введение в РС наноразмерных частиц ОЖ (III), МН и ОМ (II) приводит к подавлению процесса образования ВТП в такой степени, что отлить пленки из реакционной массы для оценки степени превращения мономеров не удалось. Таким образом, использование наноразмерных частиц ОЖ (III), МН и ОМ (II) для модификации волокнистых материалов на стадии свободно-радикального синтеза в ВРРН их полимерной основы, видимо, следует исключить из дальнейшего рассмотрения.

Данные по количественной оценке кинетики брутто-процесса образования ВТП в ВРРН в присутствии наноразмерных частиц рассматриваемых модификаторов свидетельствуют о том, что введение в РС в количестве 0,25 % (от массы РС) ГФ, ОА(III), а также ОТ (IV) приводит к снижению скорости реакции (рисунок 2), Это особенно характерно для случая использования в качестве наноразмерного модификатора ОТ (IV). При этом порядок реакции синтеза поли[АН(92,5)–со–МА(6)–со–ИтК(1,5)] в ВРРН при температуре 80 °С во всех случаях находился в диапазоне от 3,2 до 3,8, что, в принципе, характерно для подобного рода процессов.

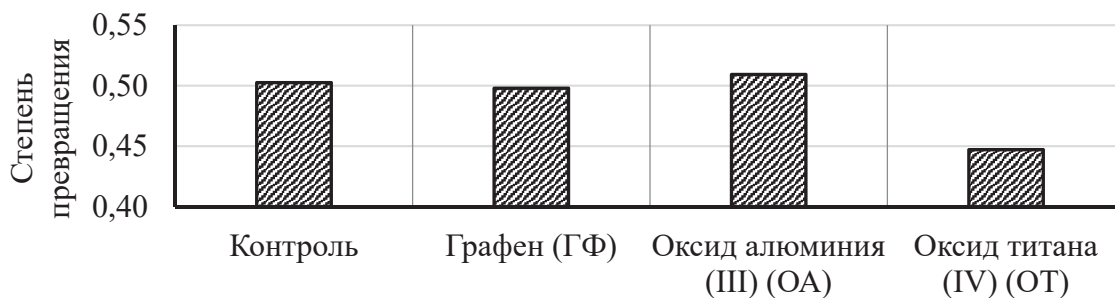


**Рисунок 2 – Скорость реакции синтеза ВТП в ВРРН в присутствии 0,25 % (от массы РС) наноразмерных модификаторов**

Также можно отметить, что введение наноразмерных частиц ГФ и ОА (III) приводит к сокращению индукционного периода с 18 до 15 минут. При этом, в случае введения ОТ (IV) в РС индукционный период синтеза ВТП в ВРРН при температуре 80 °С удлиняется с 18 до 23 минут (рисунок 3). Вместе с тем, присутствие наноразмерных частиц ГФ и ОА (III) в количестве 0,25 % (от массы РС) при синтезе ВТП практически не влияет на степень превращения мономеров (рисунок 4). При наличии в РС ОТ (IV) в том же количестве степень превращения мономеров снижает с 0,50 до 0,45.

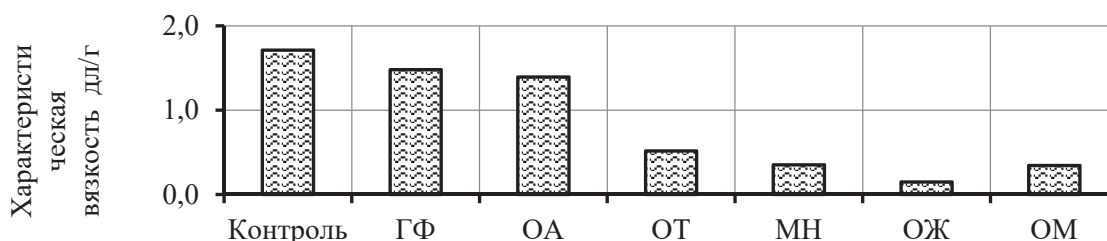


**Рисунок 3 – Индукционный период синтеза ВТП в ВРРН в присутствии 0,25 % (от массы РС) наноразмерных модификаторов**



**Рисунок 4 – Степень превращения синтеза ВТП в ВРРН в присутствии 0,25 % (от массы РС) наноразмерных модификаторов**

Важно отметить, что присутствие в РС наноразмерных частиц рассмотренных модификаторов приводит к снижению характеристической вязкости ВТП (рисунок 5), что должно негативно отразиться на способности модифицированных ВТП к волокнообразованию.



**Рисунок 5 – Влияние природы наноразмерных частиц на характеристическую вязкость ВТП, синтезированных в ВРРН**

Таким образом, результаты, представленные в данной работе, не позволяют (без экспериментальной апробации): ожидать волокнообразующих свойств у полученных модифицированных ВТП; рекомендовать использование наноразмерных частиц графена, оксида алюминия (III) и, тем более, оксида титана (IV), оксида железа (III), металлического никеля и оксида меди (II) для модификации ВТП на стадии свободно-радикального синтеза в ВРРН путем их введения в исходную РС с целью последующего формирования основе модифицированных ВТП волокнистых материалов специального назначения.