

**Трубкина М.В., Руденок Я.Ю.,
Щербина Л.А., Будкуте И.А.**

(Белорусский государственный университет
пищевых и химических технологий)

Устинов К.Ю., Короткий А.Н.
(Завод «Полимир» ОАО «Нафтан»)

СВОЙСТВА ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ТЕРСОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Полиакрилонитрильные (ПАН) волокна находят применение как в производстве текстиля, так в технических сферах. Весьма перспективным направлением развития отрасли ПАН волокон является исследование возможности модификации их свойств путем использования наноразмерных модификаторов. Одним из вариантов введения наноразмерных модификаторов в структуру волокна может служить их дозирование в исходную реакционную среду на стадии синтеза его полимерной основы [1, 2]. Предположительно, такой подход позволит упростить процесс и улучшить качество диспергирования наноразмерных частиц. В то же время, не исключено, что введение таких модификаторов на стадии синтеза может отразиться не только на протекании самого синтеза, но и на свойствах получаемого сополимера акрилонитрила, в том числе на его способности к волокнообразованию.

Поэтому целью данного исследования явилась практическая оценка влияния введения наноразмерных модификаторов в реакционную среду при синтезе терсополимеров акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и итаконовой кислоты (ИтК) на свойства получаемых на их основе прядильных растворов в диметилформамиде (ДМФ), а также пригодности таких растворов к формованию волокнистых материалов по мокрому методу.

Для этого проведены работы по получению поли[АН–со–МА–со–ИтК] в условиях дозирования в исходную реакционную среду (РС) наноразмерных частиц технического углерода (ТУ) марок PowCarbon 2419G или PowCarbon 5317F в количестве 0,10; 0,25, 0,50 и 1,00 % (от массы РС), как было представлено ранее [1]. В результате были получены образцы модифицированных терсополимеров (МТП) содержащие, в соответствии с расчетами, около 0, 0,72, 1,81, 3,63, 7,24 % (от массы РС) ТУ. Далее синтезированные образцы МТП были использованы для приготовления диметилформаamidных прядильных растворов (ПР), содержащих $16,4 \pm 0,3$ % (от массы РС) МТП.

Реологическое поведение данных прядильных растворов оценивали с помощью вискозиметра BrookfieldDV Pro. Реограммы, характеризующие зависимость напряжения сдвига от градиента скорости сдвига для прядильных растворов, приготовленных на основе МТП АН, модифицированных на стадии синтеза наноразмерными частицами ТУ марок PowCarbon 5317F и PowCarbon 2419G, представлены на рисунках 1 и 2, соответственно. Установлено, что диметилформаидные прядильные растворы на основе МТП, содержащих в своей структуре ТУ любой из представленных марок, по реологическому поведению в изученном диапазоне градиентов скорости сдвига можно рассматривать как ньютоновские жидкости.

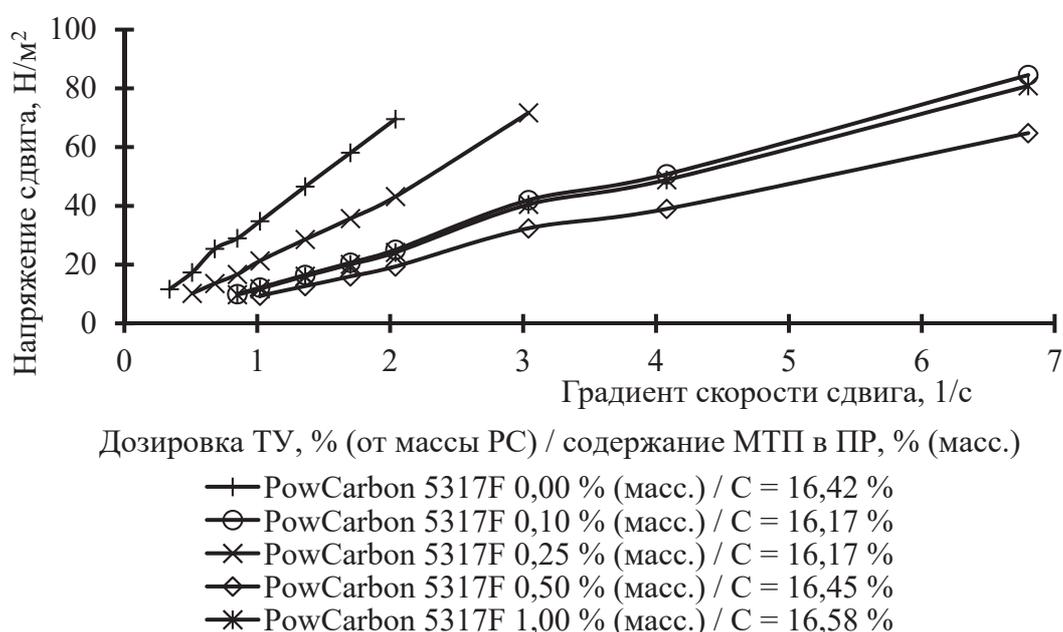


Рисунок 1 – Зависимость напряжения сдвига от градиента скорости сдвига диметилформаидного ПР МТП, синтезированного в присутствии ТУ марки PowCarbon 5317F

Введение стадии синтеза в реакционную среду 0,1 % (от массы РС) ТУ марок PowCarbon 5317F или PowCarbon 2419G снижает вязкость диметилформаидных ПР примерно в два раза. Так, значение динамической вязкости ПР на основе МТП при градиенте скорости сдвига, равном $1,7 \text{ с}^{-1}$, для ПР на основе терсополимера, не содержащего ТУ, составляет около $35 \text{ Па}\cdot\text{с}$, а на основе МТП, синтезированных в присутствии ТУ в количестве от 0,1 до 1,0 % (от массы РС), находится в диапазоне около $10 \div 20 \text{ Па}\cdot\text{с}$. При этом однозначных выводов о влиянии содержания наноразмерных частиц ТУ в РС от 0,1 до 1,0 % (от массы РС) на динамическую вязкость ПР сделать нельзя.

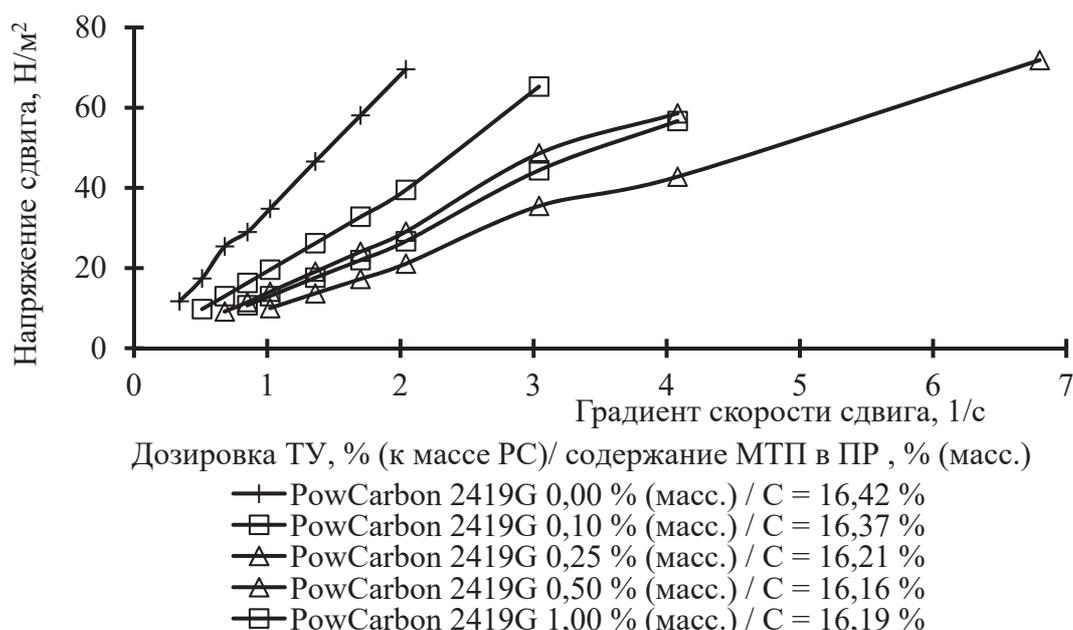


Рисунок 2 – Зависимость напряжения сдвига от градиента скорости сдвига диметилформамидного ПР МТП, синтезированного в присутствии ТУ марки PowCarbon 2419G

Оценка пригодности ПР на основе МТП к формированию волокнистых материалов по мокрому методу проводили с использованием стендовой лабораторной установки. Основные параметры реализации данного процесса приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры формирования волокон на основе МТП

| Параметр, единица измерения | Значение |
|--|----------|
| Концентрация прядильного раствора, % | 16,4 |
| Концентрация ДМФ в осадительной ванне, % | 55,0 |
| Температура, °С: – осадительной ванны | 10,0 |
| – пластификационной ванны | 95,5 |
| Фильтрная вытяжка, % | -61,0 |
| Пластификационная ванна | вода |
| Кратность пластификационного вытягивания | 5,0 |

Одним из основных показателей устойчивости процесса формирования волокна из прядильного раствора является оценка величины фильтрного вытягивания, характеризующего прядомость (рисунок 3). Можно отметить, что тенденция к снижению прядомости ПР на основе МТП наблюдается только при содержании ТУ более 0,5 % (от массы РС).

Исследование морфологии и свойств полученных волокон, в целом, не выявило принципиального влияния введения ТУ в количестве до 1,0 %

(от массы РС) при синтезе МТП на морфологию модифицированных ПАН волокон, а также на максимальную кратность их пластификационного вытягивания.

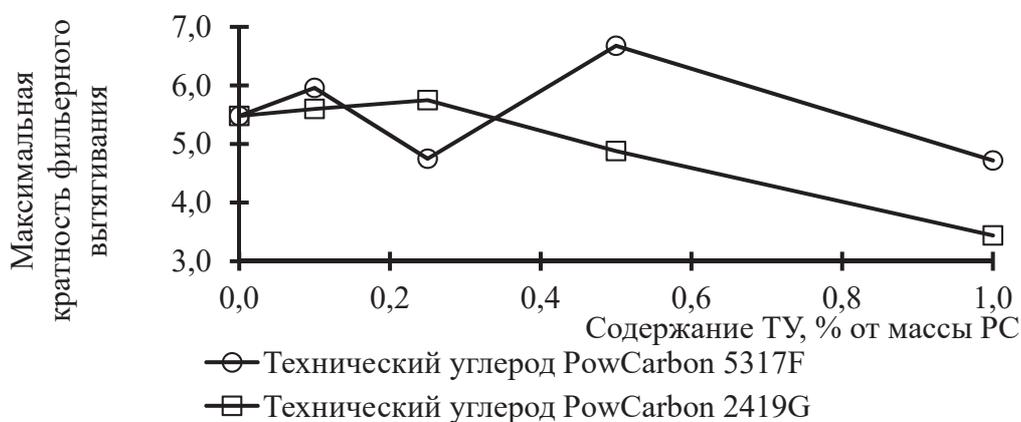


Рисунок 3 – Влияние содержания ТУ на максимальную кратность фильерного вытягивания гель-волокна на основе МТП

Также, в результате выполнения работы, отмечены тенденции:

– к росту усадки волокон, высушенных при 20 °С, с 16 до 22 %, и волокон, высушенных при температуре 145 °С в условиях заданной усадкой 25 %, с 3,3 до 4,5 % при введении ТУ в количестве до 0,5 % (к массе РС) при синтезе МТП;

– к снижению максимальной кратности вытягивания при 160 °С волокон, высушенных при 20 °С, и к увеличению максимальной кратности вытягивания при 160 °С волокон, высушенных при 145 °С в условиях заданной усадкой 25 %, по мере увеличения содержания ТУ в количестве от 0 до 1,0 % (от массы РС) при синтезе МТП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербина, Л.А. Синтез волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила в присутствии наноразмерных модификаторов / Л.А. Щербина, Ю.М. Курневич, В.В. Шабловская, Я.Ю. Руденок // В сб.: Нефтехимия-2021. Материалы IV Междунар. научно-технич. форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке. – Минск, 2021. – С. 75-78.

2. Щербина, Л.А. Исследование синтеза волокнообразующего сополимера акрилонитрила в присутствии наночастиц оксида кремния / Л.А. Щербина, Я.Ю. Руденок, В.В. Шабловская, И.А. Будкуте // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Сер. 1: Естественные и технические науки. – 2022. – № 2. – С. 98-103.