

Секция II

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 546.47:66.081.3

Чикунская В.М., Щербина Л.А., Будкуте И.А.
(Белорусский государственный университет пищевых
и химических технологий)
Устинов К.Ю., Бондаренко В.А.
(Завод «Полимир» ОАО «Нафтан»)

О ПОЛУЧЕНИИ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА, МЕТИЛАКРИЛАТА И 2-АКРИЛАМИД-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ В АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Волокнообразующие сополимеры на основе акрилонитрила (АН) и получаемые из них волокнистые материалы проявляют уникальные свойства и превосходную пригодность к различным модификациям [1]. Для проведения промышленного процесса гомофазного синтеза волокнообразующих терсополимеров (ВТП) потенциально могут быть использованы как гидротропные, так и апротонные растворители [2].

В производственном процессе получения полиакрилонитрильных (ПАН) волокон, реализованном в Республике Беларусь, в качестве растворителя используется ДМФ [3]. Имеющийся опыт говорит о том, что применение данного растворителя сопровождается такими недостатками как: низкая скорость и, соответственно, большая продолжительность процесса синтеза. Это связано с высокой склонностью ДМФ к участию в реакциях передачи кинетической цепи, что ограничивает возможность увеличения скорости процесса путем повышения температуры проведения синтеза без существенного уменьшения молекулярной массы ВТП. С целью поиска путей совершенствования данного технологического процесса представляет интерес сопоставление динамики синтеза в диметилформамиде (ДМФ) с такими апротонными растворителями как диметилсульфоксид (ДМСО) и диметилацетамид (ДМАА) в условиях варьирования содержания динитрила азодиизомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора.

Для этого проведен сравнительный анализ динамики синтеза ВТП на основе АН, МА и АМПС в ДМФ, ДМСО и ДМАА при 75 °С. При этом исходная реакционная смесь (РС) содержала (на 100 г смеси): сомономеров – всего 35 г (из них АН – 31,850 г; МА – 2,625 г; АМПС – 0,525 г); ДАК – от 0,112 до 0,510 г; ДМФ, ДМСО или ДМАА – до общей массы РС 100 г. Таким образом, содержание АН в мономерной смеси составляло 91 %, МА – 8 % и АМПС – 1 % (масс.). Синтез поли[АН-со-МА-со-АМПС] осуществляли с использованием лабораторной установки, являющейся физической моделью промышленного реактора идеального смешения [2, 4, 5]. Максимальная продолжительность синтеза в каждом из растворителей была ограничена возрастанием вязкости РС в результате накопления в ней сополимера до предельно допустимых значений.

Результаты изучения динамики синтеза ВТП на основе АН, МА и АМПС в ДМФ, ДМСО и ДМАА при температуре 75 °С и содержании ДАК в количестве 0,112 % (от массы исходной РС) представлены на рисунке 1.

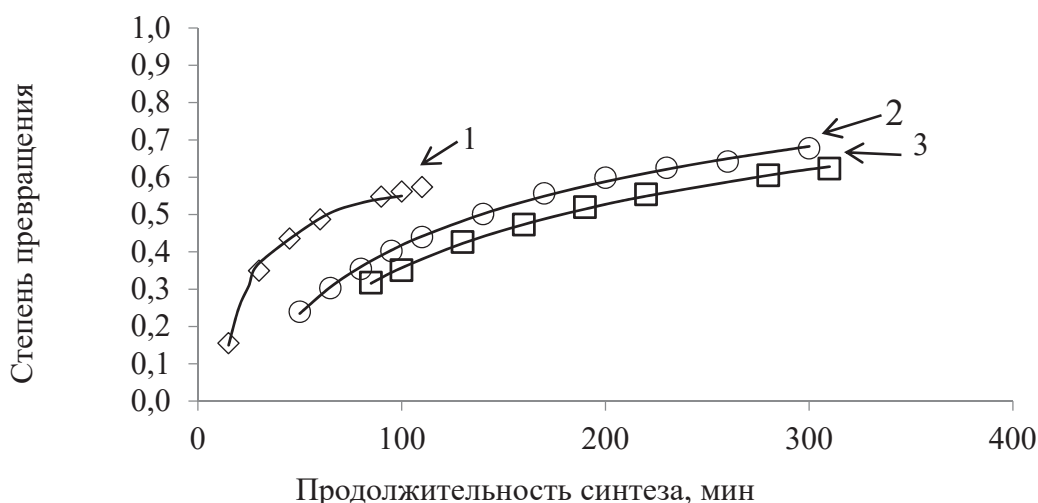


Рисунок 1 – Динамика синтеза ВТП при 75 °С в ДМСО (1), ДМАА (2) и ДМФ (3) при содержании ДАК 0,112 % (от массы РС)

При содержании в реакционной смеси ДАК в количестве 0,112 % (от массы РС), максимальная степень превращения достигала значения 0,55 за первые 100 минут синтеза в ДМСО, в ДМФ за то же время – до 0,38, а в ДМАА – до 0,41. Проведение синтеза в ДМСО было прервано на 110 минуте ввиду чрезмерного возрастания вязкости реакционной массы.

На рисунке 2, в сопоставлении, представлены результаты изучения динамики синтеза волокнообразующего сополимера поли[АН–со–МА–со–АМПС] в ДМСО, ДМФ и ДМАА при содержании в РС инициатора 0,263 % (от массы РС).



Рисунок 2 – Динамика синтеза ВТП при 75 °С в ДМСО (1), ДМАА (2) и ДМФ (3) при содержании ДАК 0,263 % (от массы РС)

Исходя из данных, представленных на рисунке 2, можно отметить, что синтез в ДМСО протекает до некоторой «предельной» степени превращения, что выражается в том, что увеличение длительности синтеза свыше определенного значения практически не приводит к дальнейшему росту конверсии мономеров.

В отличие от синтеза в ДМСО, в котором предельная степень превращения устанавливается за первые 30 минут при содержании ДАК в РС 0,263 % (от массы РС), синтез в ДМФ и ДМАА протекает менее активно, но при этом характеризуется непрерывным ростом степени превращения на протяжении всего процесса.

При увеличении содержания инициатора до 0,510 % (от массы РС) максимальная степень превращения 0,65 достигается уже за первые 15 минут синтеза (рисунок 3).

На основе сопоставления полученных данных о протекании процесса синтеза в различных апротонных растворителях, можно отметить, что синтез ВТП в ДМСО протекает наиболее активно, по сравнению с синтезом в ДМФ и ДМАА, но при этом данный процесс характеризуется более значительным возрастанием вязкости РС и ограничен предельным значением степени превращения мономеров.

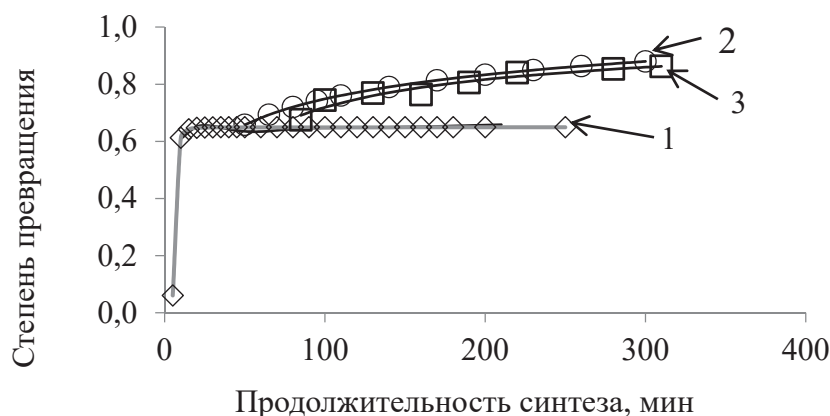


Рисунок 3 – Динамика синтеза ВТП при 75 °С в ДМСО (1), ДМАА (2) и ДМФ (3) при содержании ДАК 0,51 % (от массы РС)

Это позволяет рассмотреть возможность интенсификации промышленного процесса синтеза волокнообразующих сополимеров АН путем замены ДМФ на ДМСО, что одновременно с этим может привести к повышению устойчивости выходных показателей данного процесса в результате естественного ограничения предельного значения степени превращения мономеров, приемлемых для производственной практики, которые составляют 0,5-0,6.

Литература

1. Геллер Б.Э. Полиакрилонитрильные волокна. Перспективы развития производства. Обзор. Химические волокна, 2002, № 3, с. 3–11.
2. Щербина Л.А. Разработка и внедрение синтеза волокнообразующего терсополимера акрилонитрила в гидротропном растворителе: дис. канд. тех. наук: 05.17.06. Минск, 2002, 161 с.
3. Разработка и анализ симуляционной модели процесса гомофазного синтеза волокнообразующего терсополимера акрилонитрила в диметилформамиде / П. В. Чвиров [и др.] // В сб. материалов Третьей Белорусской науч.-практич. конф. «Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси». – Могилев, 13-15 декабря 2006 г. – Могилев-Минск: МОУТ им. Спиридона Соболя, 2007. – С. 157–161.
4. Харитонович, А. Г. Исследование процесса синтеза сополимеров акрилонитрила в диметилсульфоксиде / А. Г. Харитонович, А. А. Шевцова, Л. А. Щербина // В сб. материалов Междунар. научно-технич. конфер., 18-20 ноября 2015 г.– Минск: БГТУ, 2015. – С. 450–453
5. Влияние содержания динитрила азодиизомаляной кислоты в реакционной смеси на динамику синтеза сополимеров акрилонитрила в диметилсульфоксиде / А. Г. Харитонович [и др.] // В сборнике трудов I Междунар. научно-технич. форума– НЕФТЕХИМИЯ -2018. – В 2-х частях. – Минск: БГТУ, 2018. – С.55–58