

677
Б90

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 677.494.745.32:66.081

Будкуте Ирина Александровна

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ПРЕКУРСОРОВ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 2007

+

Работа выполнена в учреждении образования «Могилевский государственный университет продовольствия» (МГУП) и на Новополоцком ОАО «Полимир»

Научный руководитель доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Химическая технология высокомолекулярных соединений» Геллер Б.Э., УО МГУП

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технология нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов» Крутько Э.Т., УО «Белорусский государственный технологический университет»

кандидат технических наук, начальник центральной исследовательской лаборатории ОАО «Могилевхимволокно» Можейко Ю.М.

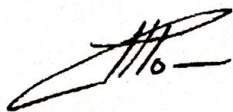
Оппонирующая организация Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»

Защита состоится «26» ноября 2007 г. в 14⁰⁰ часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при УО «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, зал заседаний Ученого совета, тел. (017)-227-63-54, факс (017)-227-62-17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «25» 10 2007 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций, кандидат технических наук



О.Я.Толкач

ВВЕДЕНИЕ

Важной составной частью народного хозяйства Республики Беларусь, во многом определяющей научно-технический уровень его отраслей, является производство химических волокон, четверть объема которых (более 55 тыс. т/год) занимают волокна на основе сополимеров акрилонитрила (АН) (полиакрилонитрильные (ПАН) волокна) марок нитрон С и Д. Волокна этих видов выпускаются ОАО "Полимир", г. Новополоцк. Их доля в объеме потребления штапельных волокон текстильной промышленностью страны составляет около 65%. Волокно нитрон перерабатывается Пинским ОАО ПТО "Полесье", Слонимской КПФ в трикотажную пряжу, Жлобинским ОАО "Белфа" в искусственный мех, ОАО "Ковры Бреста" в ковровые изделия, а также камвольно-суконными и хлопчатобумажными предприятиями Республики Беларусь. Кроме того, значительная часть продукции поставляется на экспорт.

Вместе с тем, для различных отраслей промышленного и сельскохозяйственного производства, для санитарно-гигиенических, а также экологических целей требуются волокнистые материалы со специальными свойствами. Эффективными прекурсорами для их изготовления являются ПАН волокна. В процессе формования ПАН волокна (до тепловых обработок) представляют собой сравнительно рыхло упакованные, ориентированные структуры, характеризующиеся развитой внутренней поверхностью. Это предопределяет высокую доступность полимерного субстрата волокна для различных полимераналогичных превращений, обеспечивающих возможность придания волокнистым материалам специфических свойств. Закономерности этих процессов исследованы недостаточно, несмотря на очевидную целесообразность их технической реализации, что обеспечило бы существенное расширение ассортимента выпускаемой продукции и способствовало бы удовлетворению потребностей в волокнах специального назначения. Очевидно, что разработка методов получения ПАН волокон специального назначения является не только важной научной, но и технически актуальной задачей.

В настоящей работе научные и технологические аспекты проблемы создания нового ассортимента волокнистых материалов специального назначения рассмотрены на примере лабораторных и производственных образцов ПАН волокон, сформованных на основе ионогенных би- и терсополимеров.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами. Диссертационная работа является частью комплекса исследований, выполняемых в УО «Могилевский государственный университет продовольствия» и на Новополоцком ОАО «Полимир» в рамках долгосрочных договоров о научно-техническом сотрудничестве и следующих научных программ:



- Государственная программа фундаментальных исследований на 1996-2000 гг.: «Разработка, исследование свойств и поиск путей рационального применения новых функциональных и реакционноспособных полимеров и композиционных материалов для охраны окружающей среды, здоровья человека и технического использования» («Полимер»): Задание 07 «Изучение физико-химических закономерностей гомофазного синтеза волокнообразующих полимеров в интенсивных сдвиговых полях, динамика формования и инклюдационной модификации волокон на их основе». № ГР 19961201 (1996-2000 гг.).

- Государственная программа фундаментальных исследований на 2001-2005 гг. «Научные основы создания химически активных и функциональных полимеров и композиционных материалов, поиск путей их рационального использования» («Полимер-2»). Задание 2-17: «Изучение кинетических закономерностей синтеза ионогенных полимеров, процессов их формирования, а также физической и химической модификации новых материалов на их основе». № ГР 20014189 (2001-2005 гг.).

- Межвузовская научно-техническая программа «Химэкология». Задание: «Кинетические и термодинамические аспекты синтеза и формирования полимерных волокнистых сорбентов, в том числе и энтеросорбентов». № ГР 19941864 (1994-1996 гг.).

- Межвузовская программа фундаментальных исследований «Химия неорганических и полимерных композиционных материалов». Тема: «Кинетика и термодинамика синтеза и формирования ориентированных полиэлектролитных гидрогелей и ионный обмен в них». № ГР 20011206 (2001-2005 гг.).

- Государственная программа прикладных исследований «Полимерные материалы и технологии». Задание 3.20 «Разработка новых интенсифицированных энергосберегающих методов синтеза волокнообразующих полимеров и формирование химических волокон со специальными свойствами». № ГР 200062393 (2006-2010 гг.).

Цель и задачи исследования.

Целью работы явились научные и технологические аспекты процесса гетерофазного щелочного гидролиза (ГЩГ) и инклюдационных обработок волокон, сформованных на основе ионогенных би- и терсополимеров АН, для получения хемосорбционных, бактерицидных волокон, а также волокон, способных окрашиваться анионными красителями.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- изучить влияние природы кислотных сомономеров (КМ) в ионогенных терсополимерах АН на структуру формируемых гель-волокон;
- изучить влияние первичной структуры волокнообразующих терсополимеров АН на кинетику их ГЩГ и происходящие при этом структурные изменения полимерного субстрата гель-волокон;

- разработать новые приемы, позволяющие регулировать технологические и потребительские свойства модифицированных ПАИ волокон;
- изучить сорбционные свойства модифицированных ПАИ волокон по отношению к катионам металлов различных групп периодической системы элементов, гидроксиламину и четвертичным аммониевым солям (ЧАС).

Объектом исследования явились гель-волокна на основе би- и терсополимеров АИ с ионогенными сомономерами (итакановой кислотой (ИтК) и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислотой (АМПС)), полученные на лабораторных стендовых установках и на промышленных агрегатах ОАО "Полимир", г. Новополоцк. Предмет исследования - кинетика полимераналогичных превращений полимерного субстрата под влиянием водных растворов щелочей; термические, сорбционные и физико-механические свойства ПАИ волокон, структура и морфология гель-волокон, подвергнутых модификационным обработкам.

При проведении исследований использовались следующие методы. Композиционный состав би- и терсополимеров АИ изучался химическими и ИК-спектроскопическими методами; плотность упаковки структурных элементов в гель-волокнах исследовалась сорбционными методами (по азоту); о структурных изменениях полимерного субстрата волокон под влиянием модификационных обработок судили по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дифференциального термического анализа (ДТА) и широкоугольного рентгеноструктурного анализа, а также на основании результатов изучения кинетики изотермического набухания модифицированных волокон в различных средах. Исследование сорбции катионов металлов, гидроксиламина и ЧАС проводилось путем количественного анализа «остаточных» ванн. Физико-механические свойства волокон определяли в соответствии с действующими в текстильном материаловедении стандартами.

Положения, выносимые на защиту.

1. Особенности структуры гель-волокон на основе терсополимеров АИ, содержащих различные КМ.
2. Влияние химической природы КМ на кинетику ГЩГ волокнообразующих терсополимеров АИ.
3. Влияние композиционного состава сополимеров АИ и АМПС на кинетику ГЩГ гель-волокон на их основе.
4. Кинетика и термодинамика сорбции катионов металлов различных групп периодической системы элементов, гидроксиламина и ЧАС гель-волокнами на основе ионогенных терсополимеров АИ.
5. Технологические схемы получения хемосорбционных, бактерицидных волокон, а также волокон, способных окрашиваться анионными красителями.

Научная новизна и значимость полученных результатов заключается в установлении структурных различий гель-волокон на основе терсополимеров

АН, включающих метилакрилат (МА) и КМ различной химической природы, сформированных в идентичных условиях нитеобразования. Показан ступенчатый механизм ГЩГ гель-волокон на основе ионогенных терсополимеров АН и установлена роль карбоксильных групп полимерного субстрата как промоторов гидролиза нитрильных групп до амидных. Впервые проведена сравнительная оценка тепловых эффектов термической полициклизации частично гидролизованных терсополимеров АН, содержащих различные ионогенные звенья. Выявлено влияние содержания АМПС в волокнообразующих сополимерах АН на кинетику ГЩГ полимерного субстрата и показано ингибирующее действие сульфогрупп АМПС на этот процесс. Впервые изучено влияние глубины ГЩГ на набухание и оптическую анизотропию модифицированных ПАН волокон. Показано, что полимераналогичные превращения обуславливают изменение структуры полимерного субстрата.

Впервые изучена кинетика и термодинамика сорбции гель-волокон на основе терсополимеров АН, МА и АМПС гидроксиламина и ЧАС, а также катионов металлов различных групп периодической системы элементов из водных растворов и показано влияние химической природы анионов на этот процесс.

Практическая значимость полученных результатов состоит в разработке технологического режима получения волокнистых хемосорбентов на основе прекурсора - терсополимера АН, МА и АМПС - со статической обменной емкостью (СОЕ), равной 1,6-2,1 ммоль/г, и влагоемкостью в стандартных условиях ($T=22\pm 2^\circ\text{C}$ и $\phi=65\%$) 8-11 % (масс.), что позволяет существенно улучшить текстильно-технологические свойства этого вида химического волокна. Предложен и апробирован метод очистки промышленных стоков гальванических цехов металлообрабатывающих предприятий от соединений хрома (+3) с использованием полученных волокнистых хемосорбентов, позволяющий существенно уменьшить расход технологической воды и снизить нагрузку на очистные сооружения. Разработан и апробирован технологический режим получения модифицированных ПАН волокон, обладающих повышенным сродством к анионным красителям. Разработан и апробирован в производственных условиях технологический режим получения бактерицидных ПАН волокон, служащих сырьем для изготовления текстильных изделий соответствующего назначения.

Использование предлагаемых материалов специального назначения на основе волокон, выпускаемых Новополоцким ОАО "Полимир", расширяет марочный ассортимент конкурентоспособной полимерной продукции.

Личный вклад соискателя.

Автор принимала непосредственное участие в постановке задач исследований, анализе патентной и научной информации по исследуемой проблеме, планировании, проведении экспериментов и анализе их результатов, разработке новых технологических режимов. Ряд спектральных, термических и электронно-микроскопических исследований выполнены совместно с

сотрудниками научно-исследовательской лаборатории «Физико-химических методов исследования» БГТУ. Все экспериментальные и опытно-промышленные испытания проведены лично автором, а также совместно с сотрудниками кафедры ХТВМС УО МГУП, на что в тексте диссертации даны ссылки на опубликованные источники с указанием соавторов.

Апробация результатов диссертации.

Основные результаты выполненных исследований и применения технических разработок были представлены и опубликованы в материалах следующих научно-технических конференций:

- XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Минск, 1993);
- Международной научной конференции «Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства» (Витебск, ВГТУ, 1995);
- II, IV, V Международной научно-технической конференции «Техника и технология пищевых производств» (Могилев, 2000, 2003, 2005 гг.);
- Международной конференции «Химволокна-2000» (ОАО «Тверьхимволокно», Тверь, 2000);
- Международной научно-технической конференции «Наука-образование-производство в решении экологических проблем» (Уфа, Уфим. гос. авиац. техн. ун-т, 2002);
- Международной научно-технической конференции «Новые технологии в химической промышленности» (Минск, БГТУ, 2002);
- Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, БГТУ, 2003);
- Международной научно-технической конференции «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (Саратов, СГТУ, 2004);
- Всероссийской научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Москва, МГТУ, 2004);
- Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» (Минск, БГТУ, 2004);
- Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы проектирования и технологии изготовления текстильных материалов специального назначения» (Дмитровград, Дмитровградский ин-т технологии, управления и дизайна, 2005);
- Всероссийской научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Москва, МГТУ, 2005);
- Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Минск, Институт химии новых материалов НАН Б, 2005);
- Международной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Минск, БГТУ, 2005);

- Международной научно-технической конференции «Техника и технология защиты окружающей среды» (Минск, БГТУ, 2006);
- III Всероссийской научной конференции «Физико-химия процессов переработки полимеров» (Иваново, Ин-т химии растворов РАН, 2006);
- III Белорусской научно-практической конференции «Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси» (Могилев, МГУП, 2006).

Опубликованность результатов диссертации.

По результатам выполненных исследований опубликовано 24 научные работы, в том числе 4 статьи в научных журналах, 13 докладов в материалах международных конференций, 7 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 211 стр., из них 49 стр. занимают 71 иллюстрация и 34 табл., 23 стр. – список использованных литературных источников, включающий 310 наименований (из них 24 публикации соискателя), 40 стр. – три приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дан обзор мировых тенденций развития производства ПАН волокон. Рассмотрены вопросы получения на их основе волокон специального назначения. Показана перспективность осуществления полимераналогичных превращений волокон на основе сополимеров АН в процессе их производства.

Первая глава посвящена анализу имеющейся научно-технической информации об основных закономерностях процесса ГЩГ гомополимера и сополимеров АН как комплекса параллельно и последовательно протекающих реакций. Рассмотрены современные представления о структуре ПАН волокон.

Имеющиеся данные свидетельствуют о сложном характере протекания полимераналогичных реакций в полимерном субстрате под влиянием щелочей. Особое внимание уделено изучению механизма этого процесса и сравнительному анализу влияния различных факторов на его динамику. Информация о влиянии содержания в макромолекуле сополимера иных по химической природе, чем нитрильные группы, боковых заместителей на суммарную скорость протекания реакции ГЩГ недостаточна.

Проведен анализ свойств ПАН волокон, модифицированных путем щелочного гидролиза, и основных направлений их применения в технике, медицине, металлургии, аналитической практике и т.д.

Влияние сульфосодержащих сомономеров на динамику ГЩГ сополимеров АН не изучено. Детальный анализ существующей информации позволил наметить пути изучения влияния различных факторов и, в первую очередь, первичной структуры волокнообразующих сополимеров АН на закономерности их щелочного гидролиза и свойства модифицированных таким методом волокон.

Во второй главе описаны объекты и методы исследований. Представлены краткие характеристики использованных веществ и материалов, методы их подготовки. Описаны методики проведения экспериментов и обработки экспериментальных данных. Объектами исследований явились образцы волокна нитрон С, отобранные с технологического потока производства Нитрон-1 ОАО «Полимир» (г. Новополоцк), а также модельные ПАН волокна, полученные на лабораторной установке кафедры ХТВМС МГУП.

Для изучения кинетики ГЩГ использовали химические методы определения СОЕ и содержания «связанного» азота (по Кьельдалю) в модифицированных волокнах, а также ИК-спектроскопию. Для исследования термических свойств исходных и модифицированных волокон применялись методы ДСК и ДТА. Структурные изменения полимерного субстрата, как результат модификационных обработок, исследовались методами двойного лучепреломления, широкоугольного рентгеноструктурного анализа, а также путем изучения кинетики изотермического набухания модифицированных волокон. Морфологические изменения оценивались методом электронной микроскопии. Плотность упаковки структурных элементов в гель-волокнах изучалась сорбционными методами (по азоту). Физико-механические свойства волокон определяли в соответствии с действующими стандартами.

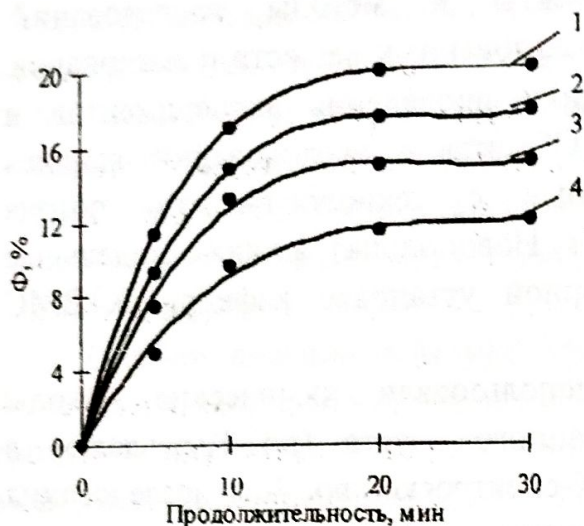
В третьей главе изложены результаты изучения процесса ГЩГ волокнообразующих сополимеров АН различного состава.

Было проведено исследование структуры гель-волокон, сформованных на основе поли[АН(92,1)-со-МА(6,8)-со-ИтК(1,1)] и [АН(90,4)-со-МА(8,2)-со-АМПС(1,4)] в производственных условиях по «роданидному» способу. Условия формования в обоих случаях были идентичны. Полученные волокна обладают практически одинаковыми физико-механическими свойствами.

Рентгеноструктурное исследование показало идентичность степени ориентации структурных элементов в гель-волокнах на основе изученных терсополимеров АН.

Однако плотность упаковки структурных элементов в них существенно отличается. Было установлено, что суммарная величина внутренней поверхности гель-волокон составляет: $18,6 \text{ м}^2/\text{г}$ в волокне на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК] и $12,6 \text{ м}^2/\text{г}$ в волокне на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС]. Изучение распределения пор показало, что замена звеньев ИтК на АМПС приводит к уменьшению как размера пор, так и их количества.

Различия в плотности упаковки элементов структуры обоих исследованных видов гель-волокон оценивались также кинетикой набухания и ее равновесными значениями, Φ , при иммерсии в воде и в растворах NaOH различной концентрации (рисунки 1, 2).



1 – 1,0 М раствор NaOH, 2 – 0,5 М раствор NaOH, 3 – 0,1 М раствор NaOH,
4 – вода

**Рисунок 1 – Динамика набухания
волокна на основе
поли(АН-со-МА-со-ИтК) при 20°C**

**Рисунок 2 – Динамика набухания
волокна на основе
поли(АН-со-МА-со-АМПС) при 20°C**

Результаты исследований показали, что плотность упаковки структурных элементов в волокне на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС], по сравнению с поли[АН-со-МА-со-ИтК], оказалась большей. Отмечено, что в процессе набухания форма поперечного среза не изменяется.

Это различие обусловило также особенности динамики ГЩГ гель-волокон. Среднестатистические результаты проведенных исследований приведены в таблице 1.

**Таблица 1 - Интегральные константы скорости ГЩГ гель-волокон
на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК] и поли[АН-со-МА-со-АМПС]**

T, °C	C _{NaOH} , моль дм ⁻³	Константы скорости, k _r , с ⁻¹	
		Гель-волокно	
		поли[АН-со-МА-со-ИтК]	поли[АН-со-МА-со-АМПС]
25	0,5	3,10·10 ⁻⁹	1,62·10 ⁻⁹
	1,0	3,90·10 ⁻⁹	2,03·10 ⁻⁹
	1,5	8,20·10 ⁻⁹	3,86·10 ⁻⁹
35	0,5	1,16·10 ⁻⁸	4,17·10 ⁻⁹
	1,0	4,86·10 ⁻⁸	2,28·10 ⁻⁸
	1,5	6,94·10 ⁻⁸	4,20·10 ⁻⁸
45	0,5	1,29·10 ⁻⁷	4,48·10 ⁻⁸
	1,0	1,73·10 ⁻⁷	1,50·10 ⁻⁷
	1,5	2,68·10 ⁻⁷	2,56·10 ⁻⁷
65	0,5	4,26·10 ⁻⁷	2,51·10 ⁻⁷
	1,0	1,11·10 ⁻⁶	7,58·10 ⁻⁷
	1,5	1,53·10 ⁻⁶	1,45·10 ⁻⁶

Уменьшение скорости ГЩГ при замене звеньев ИтК на АМПС в полимерном субстрате обусловлено как различиями в плотности упаковки

структурных элементов в гель-волокнах, так и каталитическим действием карбоксильных групп на процесс щелочного гидролиза нитрильных групп.

Существенный интерес представляет возможность регулирования хемосорбционных свойств модифицированных гель-волокон посредством изменения первичной структуры полимерного субстрата. Проведены систематические исследования кинетики ГЩГ гель-волокон на основе гомоПАН и поли[АН-со-АМПС] при изменении количества сульфосодержащих звеньев в макромолекуле. Среднестатистические результаты проведенных исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Интегральные константы скорости ГЩГ волокон на основе гомоПАН и поли[АН-со-АМПС]

T, °C	C _{NaOH} , моль/дм ⁻³	Константы скорости, к _г , с ⁻¹			
		Содержание АМПС в сополимере, % (масс.)			
		0	5,4	7,8	13,9
25	0,5	1,10·10 ⁻⁹	0,82·10 ⁻¹⁰	0,63·10 ⁻¹⁰	1,70·10 ⁻⁹
	1,0	1,50·10 ⁻⁹	1,81·10 ⁻¹⁰	1,38·10 ⁻¹⁰	6,45·10 ⁻⁹
	1,5	1,60·10 ⁻⁹	2,00·10 ⁻¹⁰	1,92·10 ⁻¹⁰	9,90·10 ⁻⁹
35	0,5	1,01·10 ⁻⁸	3,70·10 ⁻⁹	0,83·10 ⁻⁸	3,19·10 ⁻⁸
	1,0	2,77·10 ⁻⁸	7,40·10 ⁻⁹	1,59·10 ⁻⁸	4,12·10 ⁻⁸
	1,5	3,88·10 ⁻⁸	1,20·10 ⁻⁸	2,29·10 ⁻⁸	5,13·10 ⁻⁸
45	0,5	3,05·10 ⁻⁸	5,50·10 ⁻⁹	1,04·10 ⁻⁸	4,44·10 ⁻⁸
	1,0	3,40·10 ⁻⁸	1,52·10 ⁻⁸	3,88·10 ⁻⁸	5,48·10 ⁻⁸
	1,5	5,00·10 ⁻⁸	2,77·10 ⁻⁸	6,66·10 ⁻⁸	7,22·10 ⁻⁸
65	0,5	6,94·10 ⁻⁸	1,38·10 ⁻⁸	8,90·10 ⁻⁸	-
	1,0	1,08·10 ⁻⁷	2,08·10 ⁻⁸	1,25·10 ⁻⁷	-
	1,5	1,46·10 ⁻⁷	2,91·10 ⁻⁸	2,22·10 ⁻⁷	-

При увеличении содержания звеньев АМПС от 0 % до 5,4-7,8 % (масс.) в области невысоких температур наблюдается тенденция к снижению значений к_г, что, по-видимому, обусловлено ингибирующим действием сульфогрупп на процесс ГЩГ. При повышении температуры щелочной обработки до 45-65°C наблюдается большее ускорение щелочного гидролиза в волокне на основе поли[АН (92,2)-со-АМПС (7,8)] по сравнению с гомоПАН. Это может быть следствием повышенной способности сополимеров с высоким содержанием АМПС к набуханию в водных растворах NaOH вследствие «улучшения» термодинамического качества среды по отношению к полимерному субстрату. При повышении содержания в поли(АН-со-АМПС) звеньев АМПС до 13,9 % (масс.) наблюдается ускорение ГЩГ полимерного субстрата во всем изученном диапазоне концентраций NaOH и температур

Была проведена оценка значений кажущейся энергии активации, ΔE_г, процесса ГЩГ. Температурная зависимость интегральных констант скорости этого сложного процесса удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса. Результаты определения значений ΔE_г приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Кажущаяся энергия активации ГЩГ ПАН волокон, ΔE_r , в зависимости от концентрации раствора NaOH

Вид сополимера	ΔE_r , кДж/моль		
	0,5 М	1,0 М	1,5 М
поли[АН-со-МА-со-ИтК]	90,6	93,7	100,6
поли[АН-со-МА-со-АМПС]	98,2	109,2	114,6
гомоПАН	82,8	80,2	75,0
поли[АН(94,6)-со-АМПС(5,4)]	89,4	88,3	84,0
поли[АН(92,2)-со-АМПС(7,8)]	135,9	143,3	135,6
поли[АН(86,1)-со-АМПС(13,9)]	104,1	68,1	63,0

Повышение концентрации щелочи обуславливает некоторое возрастание значений ΔE_r для терсополимеров. Температурная зависимость скорости гидролиза гомоПАН и сополимеров, содержащих менее 8% звеньев АМПС, изменяется незначительно при варьировании концентрации гидролизующего агента. Однако значение ΔE_r для поли[АН(86,1)-со-АМПС (13,9)] уменьшается по мере увеличения концентрации NaOH. Такое изменение температурной зависимости констант скорости щелочного гидролиза обусловлено, по-видимому, влиянием на процесс как сульфогрупп звеньев АМПС, так и особенностями надмолекулярной структуры исследованных волокон.

При изучении ИК-спектров модифицированных волокон наблюдалось интенсивное увеличение поглощения в области $1550-1700 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о накоплении в полимерном субстрате амидных и карбоксилатных групп при одновременном уменьшении содержания нитрильных заместителей, проявляющееся в снижении интенсивности полос поглощения при 2240 см^{-1} .

Результаты определения содержания «связанного» азота в полимерном субстрате полностью коррелируют с результатами ИК-спектроскопических исследований. Были предложены гипотетические варианты первичной структуры частично гидролизованных образцов ПАН волокон.

Изучение влияния первичной структуры полимерного субстрата на термические свойства производственных ПАН волокон (таблицы 4, 5) показало, что по мере углубления ГЩГ, а, следовательно, и увеличения СОЕ, значения теплот полициклизации, Q , температур максимальной скорости полициклизации, $T_{пщ}$, и кажущейся энергии активации термодеструкции, $\Delta E_{гд}$, уменьшаются, причем в большей мере в терсополимере на основе поли [АН-со-МА-со-ИтК].

Таблица 4 – Термические характеристики волокон на основе терсополимеров АН (по данным ДСК)

поли[АН-со-МА-со-ИтК]			поли[АН-со-МА-со-АМПС]		
СОЕ, ммоль/г	$T_{пщ}$, °С	Q , Дж/г	СОЕ, ммоль/г	$T_{пщ}$, °С	Q , Дж/г
0,15	301	590	0,08	332	668
0,61	296	557	0,31	317	631
0,91	295	491	0,75	314	598
1,40	294	473	1,10	313	565
1,67	293	426	1,63	310	510
1,96	290	362	1,79	307	430
2,45	285	346	-	-	-

Таблица 5 – Термические характеристики волокон на основе терсполимеров АН (по данным ДТА)

поли[АН-со-МА-со-ИтК]			поли[АН-со-МА-со-АМПС]		
СОЕ, ммоль/г	T _{пл.} , °С	ΔE _{пл.} , кДж/моль	СОЕ, ммоль/г	T _{пл.} , °С	ΔE _{пл.} , кДж/моль
0,15	280	29,2	0,08	300	40,1
0,40	270	19,4	0,48	288	31,9
0,90	267	18,8	0,97	287	23,5
1,42	266	15,0	1,33	287	16,9
2,03	260	12,3	2,05	278	14,8

Аналогичные структурно-химические изменения отмечаются и для модифицированных волокон на основе гомоПАН и поли[АН-со-АМПС] (таблица 6). Однако при увеличении содержания звеньев АМПС в сополимере теплота полициклизации существенно снижается, по-видимому, в результате торможения процессов образования протяженных полиафтиридиновых циклов.

Таблица 6 - Термические характеристики модельных волокон на основе поли(АН-со-АМПС)

СОЕ, ммоль/г	Q _{пл.} , Джг ⁻¹	T _{пл.} , °С	СОЕ, ммоль/г	Q _{пл.} , Джг ⁻¹	T _{пл.} , °С
гомоПАН			поли[АН (92,2)-со-АМПС(7,8)]		
0,00	555,6	319	0,33	236,1	315
0,19	534,3	318	0,38	127,7	314
0,37	512,0	318	0,43	123,3	311
0,40	427,1	312	0,51	119,3	302
			0,78	117,7	301
поли[АН (94,6)-со-АМПС(5,4)]			поли[АН (86,1)-со-АМПС(13,9)]		
0,22	524,7	318	0,68	93,9	270
0,25	356,7	313	0,78	76,2	270
0,29	362,8	312	1,36	50,0	266
0,35	242,0	307	1,77	51,5	260
0,47	204,4	305	2,16	38,4	259

Установлено, что изменение первичной структуры сополимеров АН в процессе модификации существенно изменяет надмолекулярную организацию волокон и, как результат, их способность к набуханию в воде, а также в растворах едкого натра различной концентрации.

Было проведено рентгеноструктурное изучение ПАН волокон различного композиционного состава, подвергнутых модификационным обработкам до различной глубины превращений. Установлено, что в процессе ГЦГ в результате изменения первичной структуры волокон и их набухания в реакционной среде происходит уменьшение среднестатистических размеров структурных элементов («доменов») полимерного субстрата и повышение значений половинного угла их разориентации.

В результате изучения оптической анизотропии модифицированных волокон установлено, что в процессе ГЦГ наблюдается некоторое снижение ориентационных эффектов (таблица 7). Однако прочностные свойства

модифицированных волокон изменяются: уменьшается разрывная нагрузка, σ_p и повышается удлинение при разрыве, ϵ_p .

Следует отметить, что при этом гигроскопические свойства волокон улучшаются. Это связано с увеличением содержания в полимерном субстрате гидрофильных групп. С углублением процесса гидролиза усиливается дефектность поверхности модифицированных волокон.

Таблица 7 - Физико-механические свойства модифицированных волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС]

СОЕ, ммоль/г	Γ , текс	σ_p , сН/текс	ϵ_p , %	$\Delta n \cdot 10^3$
0,08	0,330	37,4	34,8	7,13
0,75	0,337	36,5	36,0	7,09
1,20	0,342	31,4	36,4	7,05
1,70	0,375	28,2	36,4	7,03
2,00	0,396	25,1	59,2	7,02

В четвертой главе приведены результаты систематических исследований кинетики и термодинамики сорбции гель-волокном катионов различных металлов, а также гидроксиламина и ЧАС.

Впервые было изучено взаимодействие солей различных металлов в водных растворах с гель-волокнами на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС]. Было установлено, что равновесная сорбция в системе "гель-волокно - водный раствор соли" в изотермических условиях достигается за 10-15 мин.

Было показано, что изотермы сорбции всех исследованных катионов металлов в первом приближении могут быть описаны уравнением Лэнгмюра. Была проведена оценка значений "предела насыщения", $[S_a]$, в зависимости от природы катиона и аниона соли при различных температурах (таблица 8).

Таблица 8 - Влияние природы анионов на «пределы насыщения», $[S_a]$, ммоль-экв/г, катионов металлов гель-волокном на основе поли(АН-со-МА-со-АМПС) при 298 К

	CH ₃ COO ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
Mg ²⁺	2,27	2,89	3,94	8,15
Zn ²⁺	2,88	5,69	7,58	-
Ca ²⁺	1,46	-	3,98	7,64
Cd ²⁺	3,35	-	4,17	5,60
Sr ²⁺	-	-	4,92	5,54
Ba ²⁺	-	-	0,34	3,10
Al ³⁺	-	2,57	6,35	-
Cr ³⁺	-	-	-	2,34
Ce ³⁺	-	-	2,19	-

Были определены теплоты сорбции, Q_c , катионов гель-волокном. Установлено, что значения $[S_a]$ и Q_c изменяются в последовательности, совпадающей с расположением анионов в лиотропном ряду гидротропных растворителей ПАН.

Изучены кинетические закономерности взаимодействия гидроксиламина с ПАН гель-волокном. При этом был достигнут эффект гидрофилизации полимерного субстрата модифицированного волокна до 16,8 % (масс.) (при $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$ и $\phi = 65\%$).

Изучены кинетические закономерности сорбции ЧАС ПАН гель-волокном и показана возможность получения на их основе бактерицидных волокон.

Пятая глава посвящена изложению результатов практической реализации проведенных исследований.

Разработаны технологические режимы получения хемосорбционных волокнистых материалов на основе волокнообразующего сополимера поли[АН-со-МА-со-АМПС] путем проведения ГЦГ. При этом достигается дополнительный эффект повышения влагоемкости волокна до 8-11 % в стандартных условиях ($t=20\pm 2^\circ\text{C}$ и $\phi = 65\%$), что позволяет существенно улучшить текстильно-технологические свойства ПАН волокна. Для изготовления хемосорбентов с заданными свойствами создана специальная автоматизированная экспериментальная установка.

На основе ПАН гель-волокна, отобранного с технологической линии производства Нитрон-1 Новополоцкого ОАО «Полимир», был получен хемосорбент, использованный для извлечения соединений хрома $\text{Cr}(3+)$ из сточных вод гальванического производства ремонтно-механического завода (РМЗ) ОАО «Могилевхимволокно».

Был разработан и апробирован в производственных условиях (ОАО «Полимир») технологический режим модификации ПАН гель-волокна гидроксиламином с целью придания волокну нитрон способности окрашиваться анионными (кислотными, кислотно-протравными) красителями, что позволяет осуществлять его колорирование в смеси с шерстью.

Был разработан технологический режим и проведены производственные испытания процесса получения бактерицидного ПАН волокна нитрон С. Нарботана опытная партия такого волокна объемом 764 кг. Цена на бактерицидное волокно нитрон составила 4 250 тыс. руб./т (без НДС), что значительно ниже мирового уровня цены на аналогичную продукцию, которая составляет (6 480 - 7 560) тыс. руб./т (на апрель 2007 г.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Исследовано влияние природы кислотных сомономеров в ионогенных терсополимерах АН на структуру формируемых гель-волокон. Установлено, что введение в макромолекулу волокнообразующего ионогенного терсополимера АН звеньев, содержащих сульфогруппу (АМПС), обуславливает возникновение при идентичных условиях фазового распада прядильных растворов в процессе нитеобразования более плотных структур гель-волокон, нежели в присутствии ИтК [2, 10, 18].

2. Изучено влияние первичной структуры волокнообразующих терсополимеров на кинетику их ГЦГ. Установлено, что замена звеньев АМПС на ИтК приводит к ускорению процесса, что обусловлено как различиями в плотности упаковки структурных элементов в гель-волокнах, так и каталитическим действием на ГЦГ карбоксильных групп [1, 6, 8, 11].

3. Изучена кинетика ГЩГ волокон на основе бисополимеров АН с АМПС при варьировании содержания кислотного сомономера в них от 0 до 13,9 % (масс.). Установлена ингибирующая роль сульфогрупп на процесс ГЩГ [3, 9].
4. Исследовано влияние первичной структуры волокнообразующих терсополимеров АН на происходящие при ГЩГ структурные изменения полимерного субстрата гель-волокон. Изучена первичная и надмолекулярная структура исходных и модифицированных ПАН волокон методами ИК-спектроскопии, ДТА, ДСК и др. Предложены гипотетические варианты первичной структуры частично гидролизованных ПАН волокон [12, 19, 21].
5. Изучены сорбционные свойства гель-волокон на основе поли(АН-со-МА-со-АМПС) по отношению к катионам металлов различных групп периодической системы элементов. Установлено, что равновесная сорбция в системе «волокно – водный раствор соли» может быть описана изотермами Ленгмюра. Определены «предел насыщения» и теплоты сорбции. Показано влияние на эти термодинамические характеристики химической природы анионов солей [5, 7, 13, 16, 20, 22, 24].
6. Изучены кинетические закономерности взаимодействия гидроксилamina с ПАН гель-волокном. При этом достигнут эффект гидрофилизации полимерного субстрата модифицированного волокна и показана возможность получения модифицированных ПАН волокон, обладающих повышенным сродством к анионным красителям [15, 23].
7. Изучены кинетические закономерности сорбции ЧАС ПАН гель-волокном и показана возможность получения на его основе бактерицидных волокон [4, 14, 17].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Разработан опытно-промышленный вариант технологического режима и в производственных условиях получено бактерицидное ПАН волокно нитрон С с расчетными ценовыми характеристиками ниже среднемировых. Цена на бактерицидное волокно нитрон составила 4 250 тыс. руб./т (без НДС), что значительно ниже мирового уровня цены на аналогичную продукцию, которая составляет (6 480 - 7 560) тыс. руб./т (на апрель 2007 г.).
2. В условиях Новополицкого ОАО «Полимир» получено модифицированное ПАН волокно, обладающее повышенным сродством к анионным красителям, что позволяет проводить процесс колорирования совместно с шерстью.
3. Создана специальная автоматизированная экспериментальная установка для изготовления хемосорбентов с заданными свойствами.
4. Разработан и апробирован на специальной автоматизированной экспериментальной установке технологический процесс получения хемосорбционных волокнистых материалов на основе прекурсора волокна нитрон С.
5. Разработанные волокнистые хемосорбенты на основе поли(АН-со-МА-со-АМПС) использованы для очистки промстоков гальванического производства ремонтно-механического завода ОАО «Могилевхимволокно» от соединений хрома (+3).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в научных журналах

1. Сало, И.А. Некоторые кинетические аспекты гетерофазного омыления полиакрилонитрильных волокон / И.А.Сало, Б.Э.Геллер, Н.Н.Великанов // Хим. волокна. - 2000. - № 3. - С. 61-65.
2. Будкуте, И.А. Экспериментальное изучение структуры полиакрилонитрильных гель-волокон / И.А.Будкуте, Б.Э.Геллер, Л.А.Щербина // Хим. волокна. - 2004. - № 5. - С.40-45.
3. Будкуте, И.А. Влияние состава статистических сополимеров акрилонитрила и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты на кинетику их гетерофазного щелочного гидролиза / И.А.Будкуте, Т.И.Баранникова, Б.Э.Геллер // Известия Национальной Академии Наук Беларуси. Сер. хим. наук. - 2005. - № 1. - С. 57-63.
4. Будкуте, И.А. Кинетические закономерности взаимодействия солей четвертичных аммониевых оснований с полиакрилонитрильным гель-волокном / И.А.Будкуте, Н.В.Верховцова, Б.Э.Геллер, О.Н.Русаленко // Материалы, технологии, инструменты. - 2007. - № 2. - С.81-84.

Материалы конференций

5 Будкуте, И.А. Кинетика и термодинамика сорбции ионов цезия, стронция и кадмия волокнистыми хемосорбентами на основе сополимеров акрилонитрила / И.А.Будкуте, А.А.Геллер, Б.Э.Геллер, Е.А.Данилова // Химические проблемы экологии: материалы XV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Минск, 24-29 мая 1993 г. / Ин-т физ.-орг. Химии НАН Беларуси; редкол.: В.А.Макадун [и др.] - Минск, 1993. - С. 143-144.

6 Сало, И.А. Кинетика химических и структурных превращений полиакрилонитрильных волокон при щелочных обработках / И.А.Сало, Б.Э.Геллер, Н.Н.Великанов // Химволокна-2000: материалы Междунар. конф. по хим. волокнам, Тверь, 16-19 мая, 2000 г./ ОАО "Тверьхимволокно". - Тверь, 2000. - С.121-124.

7 Геллер, Б.Э. Волокнистые хемосорбенты на основе поли(акрилонитрил-со-метилакрилат-со-2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты) / Б.Э.Геллер, И.А.Сало, А.А.Кутаева // Наука - образование - производство в решении экологических проблем: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Уфа, 22-23 нояб. 2002 г. / Уфим. гос. авиац. техн. ун-т; редкол.: Н.Н.Красногорская [и др.]. - С.86-88.

8 Сало, И.А. О влиянии на кинетику гетерофазного гидролиза химической природы кислотных звеньев волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила / И.А.Сало, Б.Э.Геллер // Новые технологии в химической промышленности: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 20-22 нояб. 2002 г./БГТУ; редкол.: И.М.Жарский [и др.]. - Минск, 2002. - С. 46-48.

9 Сало, И.А. О влиянии содержания кислотных звеньев волокнообразующих сополимерах акрилонитрила на кинетику их гетерофазного гидролиза / И.А.Сало, Б.Э.Геллер // Новейшие достижения в области импортозамещения в

химической промышленности и производстве строительных материалов материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26-28 нояб. 2003 г./БГТУ редкол.: И.М.Жарский [и др.]. - Минск, 2003. - С. 243-245.

10 Сало, И.А. Изучение структурно-механических свойств волокнистых хемосорбентов на основе ионогенных карбоцепных полимеров / И.А.Сало, О.В.Дудинская // Техника и технология пищевых продуктов: Материалы IV Междунар. науч.-техн. конф., 26-28 март. 2003 г./ МГУП; редкол.: Т.С.Хасаншин [и др.]. - Могилев, 2003. - С. 31-33.

11 Геллер, Б.Э. Кинетические и термодинамические аспекты физико-химической модификации натуральных и химических волокон / Б.Э.Геллер, Л.А.Щербина, И.А.Сало, О.М.Баранов, О.В.Дудинская, Л.В.Филиппенко, А.А.Геллер, В.Г.Чиртулов // Сборник науч. тр. к 30-летию Могилевского государственного университета продовольствия / МГУП; под ред. Т.С.Хасаншина. - Минск, 2003. - С.90-94.

12 Сало, И.А. Новые модификации волокнистых хемосорбентов на основе терсополимеров акрилонитрила / И.А.Сало, Н.А.Ильенкова, Н.В.Верховцова, О.В.Дудинская // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Саратов, 6-8 июля 2004 г./ СГТУ; редкол.: Л.Г.Панова [и др.] - Саратов, 2004. - С.394-397.

13 Будкуте, И.А. Полиакрилонитрильные гель-волокна - прекурсоры для получения хемосорбционных материалов / И.А.Будкуте, Б.Э.Геллер, Л.А.Щербина // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 24-26 ноября 2004 г. / БГТУ; редкол.: И.М.Жарский [и др.]. - Минск, 2004. - С. 386-388.

14 Будкуте, И.А. Полиакрилонитрильные бактерицидные волокна / И.А.Будкуте, Б.Э.Геллер, О.Н.Русаленко // Актуальные проблемы проектирования и технологии изготовления текстильных материалов специального назначения: материалы Всероссийской науч.-техн. конф. Димитровград, 19-20 октября 2005 г./ Димитровград. ин-т техн., упр. ния и дизайна; редкол.: И.Н.Панин [и др.] - Димитровград, 2005. - С. 160-162.

15 Будкуте, И.А. Модификация волокон на основе терсополимеров акрилонитрила гидроксиламином / И.А.Будкуте, Т.Г.Горонкова // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 26-28 нояб. 2005 г./ БГТУ; редкол.: И.М.Жарский [и др.]. - Минск, 2005. - С.34-35.

16 Верховцова, Н.В. Изучение сорбции катионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} полиакрилонитрильным гель-волокном / Н.В.Верховцова, Б.Э.Геллер, И.А.Будкуте // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 7-9 дек. 2006 г. / БГТУ; редкол.: И.М.Жарский [и др.]. - Минск, 2006. - С.261-262.

17 Верховцова, Н.В. Разработка технологии получения полиакрилонитрильного волокна с бактерицидными свойствами // Н.В.Верховцова, И.А.Будкуте, С.В.Антипин, К.Ю.Устинов, К.И.Каминский // Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси: материалы III Белорус.

науч.-практ. конф. Могилев, 13-15 дек. 2006 г. / МГУП; редкол. Б.Э.Геллер [и др.]. – Могилев, 2007. – С.168-171.

Тезисы докладов

18 Щербина, Л.А. Синтез и свойства волокнистых хемосорбентов на основе сополимеров акрилонитрила / Л.А.Щербина, И.А.Будкуте, Б.Э.Геллер // Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства: тез. докл. Междунар. науч. конф. ПРОМЭКОЛОГИЯ-95, Витебск, 3-4 окт. 1995 г./ ВГТУ; редкол.: И.И.Лиштван [и др.]. - Витебск, 1995. - С.72-77.

19 Сало, И.А. Изучение влияния степени омыления полиакрилонитрильных волокон на их термические свойства / И.А.Сало, Н.Н.Великанов // Техника и технология пищевых производств: тез. докл. II Междунар. науч.-техн. конф., Могилев, 21-24 нояб. 2000 г./ МТИ; редкол.: Т.С.Хасаншин [и др.]. - Могилев, 2000. - С.34-36.

20 Сало, И.А. О влиянии химической природы кислотных сомономеров на сорбционные свойства полиакрилонитрильных волокон / И.А.Сало // Современные технологии и оборудование текстильной промышленности: тез. докладов Всероссийской науч.-техн. конф. Москва, 24 ноября 2004 г./ Моск. гос. текстил. ун-т; редкол.: К.И.Кобраков [и др.] – Москва, 2004. – С. 143.

21 Будкуте, И.А. Структурные превращения полиакрилонитрильных волокон при термических обработках/ И.А.Будкуте, Е.Н.Буракова, М.Н.Киреева // Техника и технология пищевых производств: тез. докл. V Междунар. науч.-техн. конф. Могилев, 18-20 мая 2005 г./ МГУП; редкол.: Т.С.Хасаншин [и др.]. – Минск, 2005. – С. 292-293.

22 Будкуте, И.А. Волокнистые хемосорбенты для мониторинга поверхностных вод / И.А.Будкуте, Б.Э.Геллер, Л.А.Щербина // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тез. докл. XVIII Междунар. науч.-техн. конф. Минск, 18-21 окт. 2005 г./ Ин-т химии новых мат-лов; редкол.: Ю.К.Михайловский и [и др.]. - Минск, 2005. – С. 116.

23 Будкуте, И.А. О регулировании окрашиваемости полиакрилонитрильных волокон анионными красителями / И.А.Будкуте, Т.Г.Горонкова // Современные технологии и оборудование текстильной промышленности: тез. докл. Всероссийской науч.-техн. конф. Москва, 22-23 ноября 2005 г./ Моск. гос. текстил. ун-т; редкол.: К.И.Кобраков [и др.]. – Москва, 2005. – С.164-165.

24 Верховцова, Н.В. Кинетические и термодинамические аспекты взаимодействия волокнистых материалов на основе ионогенных терсополимеров акрилонитрила с катионами переходных металлов / Н.В.Верховцова, Б.Э.Геллер, И.А.Будкуте // Физико-химия процессов переработки полимеров: тез. докл. III Всероссийской науч. конф. Иваново, 10-12 окт. 2006 г./ Ин-т химии растворов РАН; редкол.: О.И.Койфман [и др.]. – Иваново, 2006. – С.53-54.

РЕЗЮМЕ

Будкуте Ирина Александровна

Технология получения волокнистых хемосорбентов на основе полиакрилонитрильных прекурсоров

Ключевые слова: полиакрилонитрильные волокна, гетерофазный щелочной гидролиз, хемосорбция, кинетика, энергия активации, «предел насыщения», окрашиваемость, бактерицидность.

Объектом исследования являются гель-волокна на основе би- и терсополимеров акрилонитрила (АН) с ионогенными сомономерами: итаконовой кислотой (ИтК) и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислотой (АМПС). Предмет исследования – кинетика полимераналогичных превращений полимерного субстрата под влиянием водных растворов щелочей; термические, сорбционные и физико-механические свойства полиакрилонитрильных (ПАН) волокон, гигроскопичность, структура и морфология гель-волокон, подвергнутых модификационным обработкам.

Цель работы – разработка методов получения волокон на основе терсополимеров АН с хемосорбционными, бактерицидными свойствами и волокон, способных окрашиваться анионными красителями.

Установлены структурные особенности гель-волокон на основе терсополимеров АН, содержащих кислотные сомомеры различной химической природы, сформованных в идентичных условиях нитеобразования. Исследовано влияние первичной структуры волокнообразующих би- и терсополимеров АН на кинетику их гетерофазного щелочного гидролиза (ГЩГ). Проведена оценка тепловых эффектов термической полициклизации частично гидролизованных сополимеров АН различного состава. Показано влияние ГЩГ на структурные, морфологические и физико-механические свойства модифицированных волокон.

Изучены сорбционные свойства гель-волокон на основе поли[АН-со-метилакрилат (МА)-со-АМПС] по отношению к катионам различных металлов. Определены теплоты сорбции и «пределы насыщения» полимерного субстрата. Изучены кинетические закономерности сорбции ПАН гель-волокном гидроксиламина и четвертичных аммониевых солей.

Проведены опытно-технологические работы по использованию модифицированных ПАН волокон в качестве хемосорбентов. В производственных условиях ОАО «Полимир» изготовлена опытная партия антибактериального волокна нитрон.

Будкутэ Ірына Аляксандраўна

**Тэхналогія атрымання валакністых хемасарбентаў на аснове
поліакрыланітрыльных прэкурсораў**

Ключавыя словы: поліакрыланітрыльныя валокны, гетэрафазны шчолачны гідроліз, хемасорбцыя, кінетыка, энергія актывацыі, «мяжа насычэння», нафарбавальнасць, бактэрыцыднасць.

Аб'ектам даследавання з'яўляюцца гель-валокны на аснове бі- і тэрсуполімераў акрыланітрылу (АН) з іанагеннымі суманамерамі: ітаконявай кіслатою [ІтК] і 2-акрыламід-2-метылпрапансульфакіслатою (АМПС). Прадмет даследавання -- кінетыка палімераналагічных пераўтварэнняў палімернага субстрату пад уплывам водных раствораў шчолачаў; тэрмічныя, сарбцыйныя і фізіка-механічныя ўласцівасці поліакрыланітрыльных (ПАН) валокнаў, гіграскапічнасць, структура і марфалогія гель-валокнаў, падвергнутых мадыфікацыйным апрацоўкам.

Мэта работы -- распрацоўка метадаў атрымання валакнаў на аснове тэрсуполімераў АН з хемасарбцыйнымі, бактэрыцыднымі ўласцівасцямі і валокнаў, здольных нафарбоўвацца аніённымі фарбавальнікамі.

Вызначаны структурныя асаблівасці гель-валокнаў на аснове тэрсуполімераў АН, якія ўтрымліваюць кіслотныя суманамеры рознай хімічнай прыроды, сфармаваных у ідэнтчных умовах ніцеўтварэння. Даследаваны ўплыў першаснай структуры валокнаўтвараючых бі- і тэрсуполімераў АН на кінетыку іх гетэрафазнага шчолачнага гідролізу (ГШГ). Праведзена ацэнка цеплавых эфектаў тэрмічнай поліцыклізацыі часткова гідралізаваных супалімераў АН рознага складу. Паказаны ўплыў ГШГ на структурныя, марфалагічныя і фізіка-механічныя ўласцівасці мадыфікаваных валокнаў.

Вывучаны сарбцыйныя ўласцівасці гель-валокнаў на аснове полі[АН-су-метылакрылат (МА)-су-АМПС] у адносінах да катыёнаў розных металаў. Вызначаны цяплоты сорбцыі і «межы насычэння» палімернага субстрату. Вывучаны кінетычныя заканамернасці сорбцыі ПАН гель-валакном гідраксіламіну і чацвярцічных амоніевых солей.

Праведзены вопытна-тэхналагічныя работы па выкарыстанні мадыфікаваных ПАН валокнаў у якасці хемасарбентаў. У вытворчых умовах ААТ «Палімір» выраблена вопытная партыя антыбактэрыяльнага валакна нітрон.

THE SUMMARY

Budkute Irene Alexandrovna

Technology of the production of fibrous chemosorbents based polyacrylonitrile precursors

Key words: polyacrylonitrile fibres, heterophase alkaline hydrolysis, chemosorption, kinetics, activation energy, «saturation limit», dyeability, bacteriology.

The object of research is gel-fibres based on bi- and tercopolymers of acrylonitrile (AN) with ionexchange comonomers: itaconic acid (ItA) and 2-acrylamide-2-methylpropanesulphoacid (AMPS). The subject of research is kinetics of polymeranalogous transformations of polymeric substratum by water alkaline solutions; thermal, sorptional and physical-mechanical properties of polyacrylonitrile (PAN) fibres, hygroscopicity, structure and morphology of gel-fibres, subjected to modifying treatment.

The purpose of work is the development of production methods fibrous materials based on tercopolymers AN with chemosorptional, bacteriological properties and dyeability with anionic dyes.

The structural peculiarities of gel-fibres based on tercopolymers AN, containing acidic comonomers of different chemical nature and spun in identical conditions have been defined. The influence of primary structure of fibre-forming bi- and tercopolymers AN on their heterophase alkaline hydrolysis (HAH) kinetics has been investigated. The thermal effects of thermal polycyclization of partially hydrolyzed copolymers AN of different composition has been evaluated. Influence of HAH on structural, morphological and physical-mechanical properties of modified fibres has been shown.

The sorptional properties of gel-fibres based on poly[AN-co-methylacrylate (MA)-co-AMPS] to cations of different metals has been studied. The heats of sorption and «saturation limits» of polymeric substratum has been examined. The kinetic regularities of sorption of hydroxylamine and quaternary ammonium salts by PAN gel-fibres has been studied.

The pilot-processing works regarding the use of modified PAN fibres in the as chemosorbents has been carried out. The pilot batch of antibacterial fibre nitron has been produced at plant conditions of OSC «Polymir».

1028 ар
БІБЛІЯТЭКА
Беларускага дзяржаўнага
налагічнага ўніверсітэта

Будкуте Ирина Александровна

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ ХЕМОСОРБЕНТОВ НА
ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ПРЕКУРСОРОВ**

Подписано в печать 24.10.07 Формат 60x84 1/16
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,5
Тираж 75 экз. Заказ 1015

Учреждение образования
«Могилевский государственный университет продовольствия».
212027, Могилев, пр-т Шмидта, 3.
ЛИ № 02330/0131913 от 08.02.2007.

Отпечатано на ризографе редакционно-издательского отдела
учреждения образования
«Могилевский государственный университет продовольствия».
212027, Могилев, пр-т Шмидта, 3.
ЛП № 226 от 12.02.2003.