

677  
Цз 64

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ

"БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"

УДК 677.494.7-13:541.127

ЩЕРБИНА Леонид Александрович

**РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ СИНТЕЗА ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО  
ТЕРСОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА В ГИДРОТРОПНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Минск 2002

Работа выполнена в УО "Могилевский государственный университет продовольствия" (МГУП) и на РУП "Новополоцкое ПО "ПОЛИМИР"

Научный руководитель доктор технических наук  
профессор Геллер Б.Э.  
УО "Могилевский государственный университет  
продовольствия "

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор Песецкий С.С.  
ГНУ Институт механики металлополимерных  
систем им. Белого В.А. НАН РБ

доктор химических наук,  
профессор Бельдюкевич А.В.  
ГНУ Институт физико-органической химии НАН  
РБ

Опонирующая организация Учреждение Белорусского государственного уни-  
верситета "Научно-исследовательский институт  
физико-химических проблем"

Защита состоится 23<sup>го</sup> 12 2002 г в 14<sup>00</sup> часов на заседании совета по за-  
щите диссертаций Д 02.08.04 при Белорусском государственном технологическом  
университете по адресу: 220050, г Минск, ул. Свердлова, 13а, зал заседаний Ученого  
совета, тел. ++(375)-(017)-227-63-54, факс ++(375)-(017)-227-62-17.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государствен-  
ного технологического университета.

Автореферат разослан 21 11 2002г.

Ученый секретарь совета  
по защите диссертаций,  
кандидат технических наук

О.Я. Толчак

## ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АМПС	2-акриламид-2-метилпропансульфокислота;
АН	акрилонитрил;
ВРРН	51,5% водный раствор роданида натрия;
ВТП	волокнуобразующий терсополимер;
ДАК	динитрил азодиизомаляной кислоты;
ДМФ	диметилформамид;
ДОТ	диоксид тиомочевины;
ИПС	изопропиловый спирт;
ИтК	итаконовая кислота;
КМ	кислотный сомономер;
МА	метилакрилат;
ММ	молекулярная масса;
ОП	"органические" примеси;
ПАН	полиакрилонитрил;
ПО	производственное объединение
РИВ	реактор идеального вытеснения;
РИС	реактор идеального смешения;
РС	реакционная среда;
РУП	Республиканское унитарное предприятие;
УО	учебная организация;
$\eta$	эффективная вязкость, Па·с;
$\lambda$	длина волны (электромагнитного излучения);
$\tau$	продолжительность процесса, время пребывания (в аппарате);
$\eta_{sp}$	удельная вязкость;
$[\eta]$	характеристическая вязкость;
$\Delta E_a$ $\Delta E$	температурный коэффициент (кажущаяся энергия активации) константы скорости распада инициатора и брутто процесса синтеза, соответственно;
$\Delta E_{\eta}$	температурный коэффициент (кажущаяся энергия активации) вязкого течения;

434ap

$f$	эффективность инициирования;
$k$	интегральная константа скорости брутто процесса синтеза;
$k_d$	константа скорости распада инициатора;
$n$	интегральный порядок брутто процесса синтеза;
$n_d$	порядок скорости распада инициатора;
$r_i$	относительная реакционная способность (константа сополимеризации) $i$ -го мономера;
$w$	интегральная скорость брутто процесса синтеза;
$w_d$	скорость распада инициатора;
$x$	степень превращения мономеров;
$x_d$	степень превращения (распада) инициатора;

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы диссертации.**

За шестьдесят лет развития промышленности ПАН-волокон мировой объем производства этого вида текстильного сырья к 2001г. составил 2,6 млн.т., а мировые мощности по его выпуску - 3,5 млн.т.; к 2005 г. намечается их увеличение до 5 млн.т.. Это обусловлено уникальными потребительскими свойствами ПАН-волокон: высокой свето- и погодной стабильностью, существенно более низкими теплопроводностью и плотностью по сравнению с шерстью, хорошей текстильно-технологической совместимостью с натуральными и синтетическими волокнами, что позволяет не только компенсировать происходящее в последнее десятилетие неуклонное снижение мирового производства шерсти (до 1,5 млн.т. в 2001г.), но и обеспечить потребности человечества в специальных видах волокнистых материалов.

Производство химических волокон в Беларуси обеспечило в 1990г. более 18% национального дохода. В 2001г. общий объем выпуска этой продукции в нашей стране составил 220 тыс.т., в том числе более 50тыс. т. ПАН-волокон. Вместе с тем, многолетний мировой технологический опыт эксплуатации производств ПАН-волокон, формируемых по мокрому способу с применением различных гидрофобных растворителей, показал ряд существенных недостатков этого процесса, в частности, его высокую энергоемкость. В результате ранее проведенных исследований было установлено, что при регенерации растворителя в технологическом цикле накапливаются так называемые ОП, при содержании которых свыше 3% нарушается стабильность синтеза ВТП. Было установлено, что ОП образуются в результате взаимодействия фрагментов ИТК, появляющихся при выпаривании технологических растворов, с непрореагировавшими мономерами и другими компонентами РС. Это обусловило включение в регенерационный цикл энерго- и материалоемкой стадии экстракционной очистки ВРРН. Технологические линии по производству волокна по водно-роданидному методу (в частности волокна марки нитрон-С, производимого на РУП "Новополоцкое ПО "ПОЛИМИР") требуют на 15-20% больших энергетических затрат, нежели при формировании волокна с применением апротонных растворителей, например, по водно-диметилформамидному способу (нитрон-Д).

Базируясь на результатах ранее проведенных в нашей лаборатории исследований, с начала 90х годов были начаты совместные с производством Нитрон-Г РУП "Новополоцкое ПО "ПОЛИМИР" систематические работы по созданию новой технологии, позволяющей снизить материало- и энергозатраты при производстве ПАН-волокна марки нитрон-С и повысить конкурентноспособность выпускаемой продукции на динамично развивающемся мировом рынке химических волокон.

Решению этой важной и актуальной народно-хозяйственной задачи посвящена настоящая диссертационная работа.

**Связь работы с другими крупными научными программами, темами.**

Диссертационная работа является частью комплекса исследований, выполненных в УО "Могилевский государственный технологический институт" и на РУП "Новополоцкое ПО "ПОЛИМИР" в рамках договоров и следующих научных программ:

- Государственная программа фундаментальных исследований на 1996-2000гг.: "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". Тема "Полимер 07": "Изучение физико-химических закономерностей гомофазного синтеза волокнообразующих полимеров в интенсивных сдвиговых полях, динамика формования и инклюзионной модификации волокон на их основе". № ГР 19961201 (1996-2000гг.).
- Государственная программа фундаментальных исследований на 2001-2005гг. "Научные основы создания химически активных и функциональных полимеров и композиционных материалов, поиск путей их рационального использования. Полимер-2". Тема "Полимер 2-17": "Изучение кинетических закономерностей синтеза ионогенных полимеров, процессов их формирования, а также физической и химической модификации новых материалов на их основе". № ГР 20014189 (2001-2005гг.).
- Межвузовская программа "Химэкология". Тема: "Кинетические и термодинамические аспекты синтеза и формирования полимерных волокнистых сорбентов, в том числе и энтеросорбентов". № ГР 19941864 (1994-1996гг.).
- 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 (2001-2005гг.).

#### **Цель и задачи исследований.**

Цель диссертационной работы состояла в научном обосновании, разработке и реализации технологического процесса получения ВТП на основе АН, МА и АМПС при производстве волокна нитрон-С, отличающегося более низкой материал- и энергоемкостью.

Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие задачи:

- разработать методику и провести изучение кинетических закономерностей гомофазного синтеза ВТП поли(АН-со-МА-со-АМПС);
- создать стендовый комплекс, моделирующий промышленный технологический процесс синтеза волокнообразующего терсополимера поли(АН-со-МА-со-АМПС) в ВРРН и получения готового волокна на его основе;
- изучить влияние основных физико-химических факторов на кинетические закономерности синтеза в ВРРН, а также на ММ и композиционный состав поли(АН-со-МА-со-АМПС);
- определить способ и условия перевода технологического процесса от использования ИТК к применению АМПС в качестве КМ на производстве Нитрон-І РУП "Новополюцкое ПО "ПОЛИМИР";
- разработать и внедрить методику аналитического контроля содержания КМ, в том числе и АМПС, в ВТП.

#### **Объект и предмет исследования.**

Объектом исследования является технологический процесс производства ПАН-волокон. Предмет исследования – закономерности гомофазного синтеза ВТП поли(АН-со-МА-со-АМПС) и его реализация в промышленном масштабе.

### Методология и методы проведенного исследования.

Для изучения влияния физико-химических факторов на процесс зарождения свободных радикалов были использованы разработанный волнометрический, а также спектрофотометрический методы. Изучение процесса терсополимеризации проводилось путем проведения синтеза на разработанной оригинальной стендовой установке, моделирующей работу производственного реактора, а также методом ампульной сополимеризации. В работе использованы также методы капиллярной вискозиметрии, спектрофотометрии, объемного анализа, в том числе метод Кьельдаля. При расчете относительных парных реакционных способностей мономеров использовался метод Майо-Льюиса. Оценка физико-механических свойств готового волокна проведена в соответствии с действующими ГОСТами. Планирование экспериментов и анализ полученных результатов проводились с помощью стандартных методов математической статистики.

### Научная новизна и значимость полученных результатов.

- Описаны закономерности радикального распада инициатора процесса полимеризации ДАК в апротонном и гидротропном растворителях при варьировании  $\eta$  среды. Впервые установлена антибатность температурной зависимости  $k_d$  ДАК и  $\eta$  среды.
- Определены значения  $r_1$  для АН, МА и АМПС в реакциях гомофазной би- и терсополимеризации и предложена интегральная математическая модель процесса синтеза ВТП поли(АН-со-МА-со-АМПС) в ВРРН.
- Установлено взаимовлияние компонент РС, обусловленное их комплексообразованием со свободно-радикальными фрагментами инициаторов и регуляторов процесса получения ВТП.

Полученные научные результаты явились основой для выбора оптимальных условий синтеза ВТП поли(АН-со-МА-со-АМПС) в опытно-производственных и промышленных масштабах.

### Практическая значимость полученных результатов.

- Разработан и внедрен промышленный вариант гомофазного синтеза ВТП поли(АН-со-МА-со-АМПС) в ВРРН с получением прядильного раствора в процессе производства новой модификации ПАН-волокна.
- Предложен и осуществлен технологический вариант замещения одного КМ (ИтК), на другой (АМПС) в РС без полной замены технологических растворов.
- Разработана и внедрена методика определения содержания АМПС в ВТП, позволяющая обеспечить оперативный контроль качества готовой продукции.

По данным РУП "Новолоцкое ПО "ПОЛИМИР", осуществленные научно-технические решения позволили:

- уменьшить технологическую нагрузку на стадии очистки растворителя от примесей на 30%;
- сократить материало- и энергозатраты при производстве волокна нитрон-С;
- обеспечить снижение себестоимости тонны готового волокна на 275 \$ США.

### Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

- Результаты исследования влияния природы РС и других физико-химических факторов на динамику и температурную зависимость распада ДАК - инициатора гомофазной свободно-радикальной полимеризации.

- Результаты исследования влияния физико-химических факторов на кинетические закономерности брутто процесса гомофазного свободно-радикального синтеза ВТН АН, МА и АМПС в ВРРН.
- Результаты опытно-промышленной реализации выбранных технологических режимов и их промышленного уточнения.
- Результаты интегрального анализа путей дальнейшей оптимизации внедренного технологического процесса.

#### **Личный вклад соискателя.**

Автор принимал непосредственное участие в формулировании задач исследования, анализе патентной и научной литературы, планировании эксперимента, получении и анализе экспериментальных данных, выработке новых технологических режимов. Им разработаны оригинальные методы исследования и моделирования процессов, протекающих при гомофазном синтезе сополимеров АН, а также методы аналитического контроля их композиционного состава. Все экспериментальные работы и опытно-промышленные испытания проведены лично автором, а промышленная апробация технических решений - при его непосредственном участии.

#### **Апробация результатов диссертации.**

Основные результаты научных исследований и опыт практического использования полученных результатов были доложены и обсуждены на:

- IX Международном конгрессе по тенденциям развития химических волокон "Fibrichem-95" (Братислава, Р. Словакия, 1995);
- Международных совещаниях заведующих кафедрами технологии химических волокон "CHEMADUK-95" и "CHEMADUK-2000" (Могилев, 1995, 2000);
- I- и II-Белорусских научно-практических конференциях "Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси" (Могилев, 1998, 2001);
- Международной научной конференции "Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства" (Витебск, ВГТУ, 1995);
- Международной научно-технической конференции "Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности" (Минск, БГТУ, 1998);
- VII Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (ИГХ-ТУ, Иваново, 1998);
- Международной конференции по химическим волокнам "Химволокна-2000" (ОАО "Тврьхимволокно", Тверь, 2000);
- Международной научно-технической конференции "Научно-технический прогресс в пищевой промышленности" (МТИ, Могилев, 1995);
- I- и II-Международных научно-технических конференциях "Техника и технология пищевых производств" (МТИ, Могилев, 1998, 2000 гг.).

#### **Опубликованность результатов**

По результатам исследований было опубликовано 16 научных работ, в том числе 6 статей в научных и научно-технических журналах, 7 статей в сборниках трудов международных конференций, 3 тезисов докладов.

### Структура объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников и восьми приложений. Изложена на 132 страницах и содержит: 37 иллюстраций, 12 таблиц и список использованных источников из 242 наименований.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** дан обзор по мировым тенденциям производства ПАН волокон. Рассмотрены преимущества и недостатки производства ПАН волокон по воднороданидному методу. Указаны пути снижения высокой материало- и энергоемкости производства этого типа ПАН волокон.

**Первая глава** посвящена анализу имеющейся научно технической информации о методологии изучения и об основных закономерностях процесса гомофазного свободно-радикального сшивания сополимеров АН в гидротропных и апротонных растворителях как комплекса параллельно и последовательно протекающих реакций зарождения, роста, передачи и обрыва кинетической цепи. Основное внимание уделено сравнительному анализу влияния химической природы РС, вязкости, температуры, концентрации инициатора, мономеров и других физико-химических факторов на динамику распада ДАК и брутто процесс синтеза.

Показано, что роль стадии зарождения первичных радикалов в протекании брутто процесса мало изучена. Практически отсутствует информация об анализе и механизме динамики распада ДАК в ВРРН. Имеющиеся сведения свидетельствуют о сложном характере протекания свободно-радикального синтеза в гидротропных растворителях, что требует комплексного подхода в описании этого процесса.

Информация о путях уменьшения накопления ОП, как основного варианта снижения энерго- и материалоемкости в водно-роданидном технологическом процессе отсутствует.

Детальный анализ существующей информации позволил наметить пути изучения влияния отдельных факторов на закономерности первичной стадии синтеза и, исходя из ее основополагающей роли, проследить закономерности брутто процесса, как первого этапа технологии получения прядильного раствора для формования волокна.

**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.

Для изучения динамики распада ДАК использовались прямые спектрофотометрический и оригинальный волнометрический методы. Отличие разработанного волнометрического метода состояло в использовании изотермического РИВ, работающего в стационарном режиме, что позволило изучить влияние физико-химических факторов на кинетику и температурную зависимость распада ДАК. Вязкость апротонных и гидротропных РС при различных температурах регулировалась добавками промышленных волокнообразующих сополимеров АН и ХПВХ, а контролировалась методом капиллярной вискозиметрии.

Для изучения брутто кинетики синтеза терсополимера поли(АН-со-МА-со-АМПС) в ВРРН была создана стендовая установка, моделирующая работу промышленного реактора. "Прядомость" модельных ВТП испытывалась на опытной установке производства РУП "Новополоцкое ПО "ПОЛИМИР". Механические свойства оценивались в соответствии с действующими ГОСТ.

Третья глава посвящена изучению стадии зарождения кинетической цепи при гомофазном синтезе волокнообразующих сополимеров акрилонитрила в апротонных и гидротропных растворителях. Волюмометрическим методом изучено влияние различных факторов на кинетику термического распада ДАК в ДМФ и ВРРН при  $70 \div 90^\circ\text{C}$ .

Результаты математической аппроксимации экспериментальных данных по динамике распада ДАК моделью вида  $x_d = b_0 + b_1 \cdot \tau^2$  позволили определить значения  $k_d$  инициатора в ДМФ и в ВРРН при различных температурах (табл. 1).

Установлено, что  $w_d$  ДАК в ВРРН существенно выше, чем в ДМФ, во всем изученном диапазоне температур. Это

опровергает существующее мнение о том, что большая  $\eta$  гидротропных растворителей замедляет распад ДАК. Моделирование вязкости РС добавками различных по природе полимеров показало некоторое увеличение  $k_d$  с ростом  $\eta$  (рис. 1).

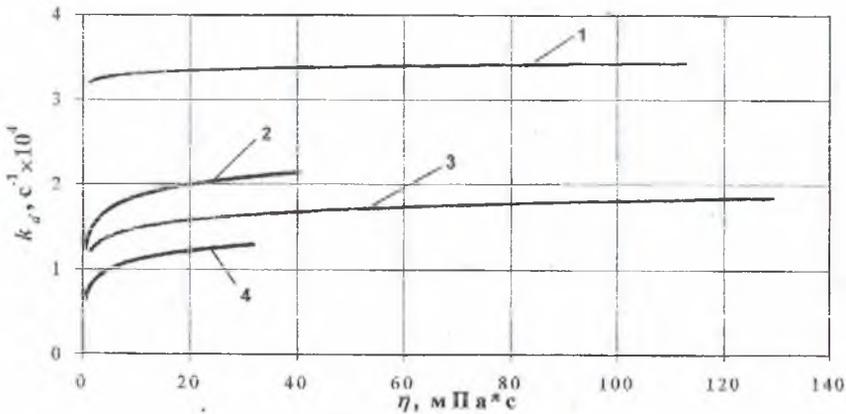


Рис. 1 Влияние вязкости среды на константу скорости термического распада ДАК: при  $80^\circ\text{C}$  (1,2) и  $75^\circ\text{C}$  (3,4) в ВРРН (1,3) и ДМФ (2,4)

Наиболее четко различия в протекании термического распада ДАК в апротонных и гидротропных растворителях впервые проиллюстрированы сопоставлением кажущихся энергий активации вязкого течения,  $\Delta E_\eta$  растворов и  $\Delta E_d$  ДАК (рис.2).

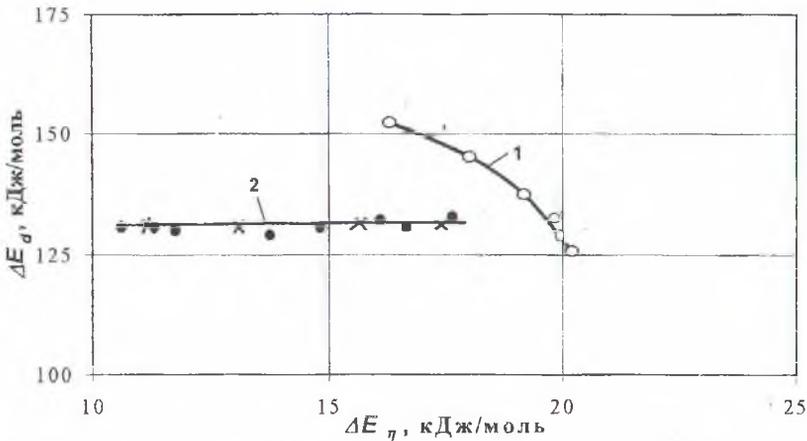


Рис. 2 Связь температурной зависимости вязкости и температурной зависимости  $k_d$  ДАК: в ВРРН (1) и ДМФ (2); ● и ○ — ПАН; × — ХГВХ

Исследование влияния кислотности РС, природы КМ и регуляторов промышленного технологического процесса на изотермические значения  $k_d$ , а также  $\Delta E_d$  в ДМФ (табл. 2) и ВРРН (табл. 3), показало, что органические кислоты замедляют распад ДАК в апротонном растворителе и снижают  $\Delta E_d$ . В присутствии сульфокислот

Таблица 2

Влияние добавок кислот на  $k_d$  (при 80°C) и  $\Delta E_d$  ДАК в ДМФ

Добавка	Концентрация добавки, моль/дм <sup>3</sup>	$k_d \cdot 10^5$ , с <sup>-1</sup>	$\Delta E_d$ , кДж/моль
без добавки	-	13,4	138
яблочная кислота	$8,2 \cdot 10^{-4}$	3,5	140
	$24,6 \cdot 10^{-4}$	7,0	111
янтарная кислота	$8,2 \cdot 10^{-4}$	6,1	169
	$24,6 \cdot 10^{-4}$	5,5	138
АМПС	$16,9 \cdot 10^{-3}$	4,0	20
	$50,6 \cdot 10^{-3}$	9,8	84
АМПС-Na	$16,0 \cdot 10^{-3}$	15,6	35
п-стиролсульфонат натрия	$16,9 \cdot 10^{-3}$	10,7	69

или их натриевых солей отмечается более значительное снижение  $\Delta E_d$ , однако присутствие солей сульфокислот существенно не изменяет  $k_d$ .

Установлена зависимость значений  $k_d$  и  $\Delta E_d$  от pH ВРРН (см. табл. 3), что

должно быть учтено в технологической практике. Предложена гипотеза о том, что изменение кислотности ВРРН влияет на характер донорно-акцепторных взаимодействий между реагирующими частицами.

Одновременное присутствие в ВРРН АМПС и ДОТ приводит к некоторому замедлению  $w_d$  ДАК и возрастанию  $\Delta E_d$  процесса.

Было установлено, что 80% ДАК идет на образование радикалов, в том числе погибающих в результате рекомбинации, а остальная часть на "побочное" взаимо-

Таблица 3

Влияние pH на  $k_d$  (при 80°C) и  $\Delta E_d$  ДАК в ВРРН

pH, добавка	Концентрация добавки, моль.дм <sup>-3</sup>	$k_d \cdot 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$\Delta E_d$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
3,0	-	2,61	172,4
4,0	-	2,73	160,7
5,0	-	2,39	158,3
6,0	-	1,96	156,2
6,3	-	3,31	189,5
7,0	-	2,09	237,4
ИтК, (pH 5,1)	0,0231	2,45	185,8
АМПС (pH 5,1)	0,0231	2,43	197,5
АМПС+ДОТ (pH 5,1)	0,0231)+(0,0231)	2,14	212,4

действие с NaCNS.

Глава 4 посвящена изучению грунто процесса гомофазного синтеза поли(АН-со-МА-со-АМПС) в ВРРН. Впервые показана принципиальная возможность получения этого ВТП по солевому методу. Установлено, что наиболее достоверно зависимость  $x$  от  $\tau$  аппроксимируется моделью  $x=b_0+b_1 \cdot \tau^a$ .

Синтез поли(АН-со-МА-со-АМПС) в ВРРН подчиняется основным закономерностям гомофазной свободно-радикальной сополимеризации и не характеризуется выраженным гель эффектом.

Использование метода многофакторного двухуровневого математического планирования эксперимента позволило установить синергизм влияния АМПС и ДОТ на протекание грунто процесса (рис. 3).

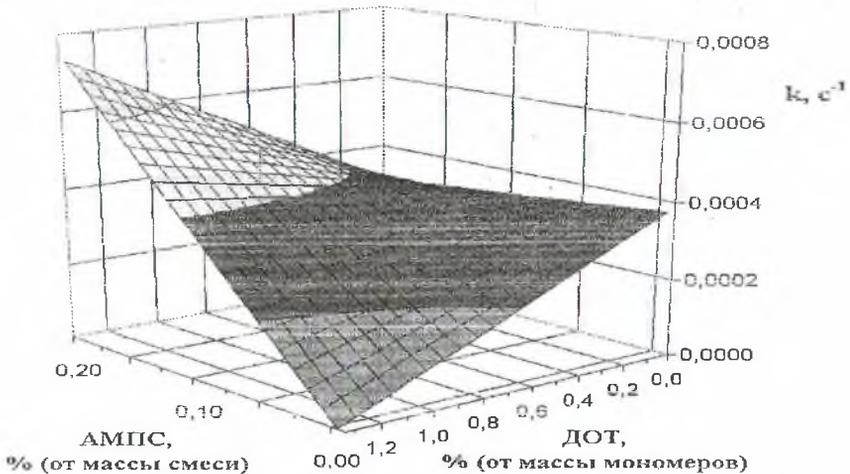


Рис. 3 Влияние ДОТ и АМПС на грунто константу скорости реакции синтеза поли(АН-со-МА-со-АМПС) в ВРРН при температуре 75°C (АН -12%, МА 0,77%, ИПС 1% (от общей массы) и ДАК 0,5%(от массы мономеров)

Установлено, что для поддержания стабильности технологического процесса синтеза ВТП, содержание ДОТ не должно превышать 0,4% (от массы мономеров). В этом случае влияние изменения содержания АМПС на протекание синтеза минимально.

Анализ влияния ДОТ на значения  $\Delta E$  (рис. 4) указывает на существенное изменение механизма брутто процесса синтеза при содержании этого регулятора более 0,3÷0,4% (от массы мономеров). Вместе с тем, сокращение дозировок ДОТ в РС, как одного из источников ОП, позволило бы снизить материало- и энергозатраты на экс-

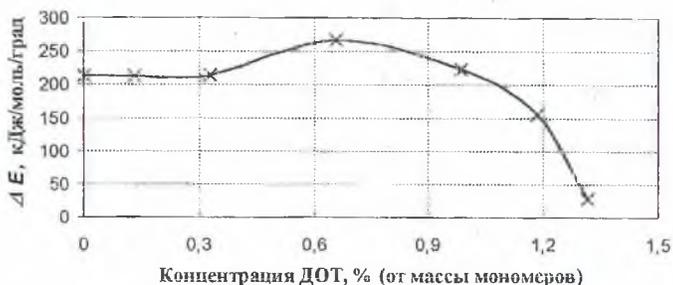


Рис. 4 Влияние содержания ДОТ в реакционной среде на кажущуюся энергию активации процесса синтеза поли(АН-со-МА-со-АМПС) в ВРРН (АН -12%, МА -0,77%, АМПС -0,2%, ИПС -1% (от общей массы)\* и ДАК 0,5% (от массы мономеров); рН5)

со-МА-со-АМПС) при  $80 \pm 0,3^\circ\text{C}$  в отсутствии и присутствии ДОТ (табл. 4), свидетельствуют о сокращении индукционного периода в присутствии ДОТ и активное участие его в зарождении кинетической цепи.

С увеличением значений рН возрастает  $w$  (рис. 5). Однако эта зависимость имеет сложный характер и характеризуется несколькими максимумами, что, по-

Таблица 4

Зависимость параметров процесса от рН

Показатель	Содержание ДОТ, масс %	рН				
		3	4	5	6	7
Индукционный период, мин	-	16	14	13	17	13
	0.1	12	10	11	14	9
Скорость брутто реакции, моль·дм <sup>-3</sup> ·с <sup>-1</sup> × 10 <sup>3</sup>	-	0.87	1.53	1.84	3.16	2.89
	0.1	0.99	1.36	1.13	1.55	1.46
Кажущаяся константа скорости реакции, с <sup>-1</sup> × 10 <sup>3</sup>	-	0.75	1.50	1.43	3.06	1.82
	0.1	0.42	0.66	0.65	0.39	0.23
Порядок брутто реакции	-	3.2	3.1	3.2	3.1	3.4
	0.1	3,6	3,6	3,5	4,0	4,3
Характеристическая вязкость, $[\eta]$ , 100см <sup>3</sup> /г	-	2,3	2,6	2,6	2,7	3,0
	0.1	2,1	2,2	2,1	2,2	2,1

4) снижает тенденцию к повышению  $w$  с увеличением значений рН, что отражается в изменении характера зависимости  $k$  и  $n$  от рН среды. Полученные результаты указывают на активное участие ДОТ в брутто процессе синтеза во всем изученном диапа-

тракционную очистку ВРРН.

Установлено замедление кинетики синтеза при увеличении дозировок АМПС при бисополимеризации с АН и терсополимеризации с АН и МА.

Результаты изучения влияния рН на протекание брутто процесса синтеза поли(АН-

видимому, является проявлением некоторых обших закономерностей гомофазного синтеза виниловых сомономеров в ВРРН, иницированных ДАК.

Введение в РС ДОТ (рис. 5, табл.

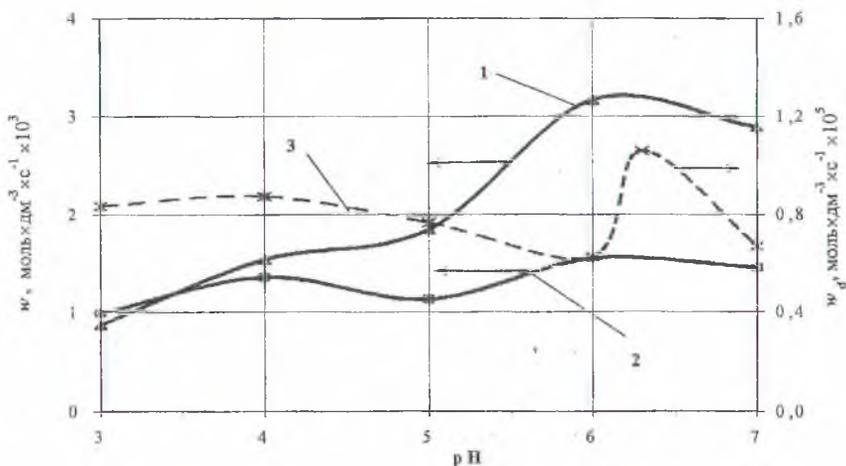


Рис. 5 Зависимость скорости процесса от pH реакционной среды:  
 1 – брутто процесс без ДОТ; 2 – брутто процесс в присутствии ДОТ;  
 3 – распад ДАК без ДОТ. (Условия синтеза: АН – 18,8%, МА – 1,2%, АМПС – 0,233%,  
 ИПС – 0,9%, ДАК 0,063%, ВРРН до 100% (масс); Температура  $80 \pm 0,3^\circ\text{C}$ ).

зоне pH. При этом стабилизирующее влияние ДОТ вероятно связано с проявлением свойств, позволяющих ему авторегулировать процесс синтеза в ВРРН с изменением pH. Подобные подходы к авторегулированию процессов путем использования конкурентных реакций рассматривались в литературе и заключались в использовании "спящих" ингибиторов проявляющих свои свойства только при соответствующих обстоятельствах. Существенная роль процессов образования молекулярных комплексов взаимодействующих частиц и компонентов РС подтверждается тем, что в отсутствии ДОТ значения  $n \gg 1$ , и возрастают в присутствии ДОТ. Все это указывает на необходимость учета комплексного влияния ДОТ и кислотности РС на общий механизм протекания процесса синтеза поли(АН-со-МА-со-АМПС).

Молекулярная масса поли(АН-со-МА-со-АМПС) при варьировании pH изменяется симбатно  $w$ , что характерно и для других систем, инициированных ДАК. Однако введение ДОТ в РС снижает и стабилизирует значения ММ во всем изученном интервале pH. По-видимому, под влиянием ДОТ интенсифицируется обрыв кинетической цепи.

Установлено, что для поддержания стабильности технологического процесса синтеза ВТП поли(АН-со-МА-со-АМПС) в ВРРН следует его осуществлять при pH около 5. В этом случае наблюдается минимальная зависимость механизма сополимеризации и композиционного состава получаемого сополимера от содержания ДОТ в ВРРН. При этом содержание ДОТ не должно превышать 0,1% от массы реакционной смеси.

Сопоставление результатов изучения влияния pH на стадию зарождения радикалов и брутто процесс позволило выявить (рис. 5) лимитирующее влияние первичной стадии на интегральное протекание последующих стадии гомофазного синтеза в

общей кинетической схеме.

Так как физико-механические свойства волокна определяются не только условиями его формирования, но и первичной структурой ВТП, то с целью прогнозирования композиционного состава сополимера методом Майо-Льюиса были оценены относительные реакционные способности мономеров  $r_i$  в ВРРН при pH 5.

Установлено отсутствие достоверного влияния ДОТ на  $r_i$  при двойной сополимеризации АН и АМПС, что позволяет получать стабильный композиционный состав волокнообразующего сополимера при регулировании остальных показателей процесса варьированием содержания ДОТ. Значения  $r_i$  для пары АН-АМПС составили 0,61 и 0,00, а пары АН-МА: 0,59 и 0,12.

Невозможность получения гомогенных растворов в широком спектре соотношений МА и АМПС в ВРРН без АН, потребовала оценки  $r_i$  для пары МА-АМПС ( $0,08 \pm 0,05$  и  $0,05 \pm 0,05$ ), используя результаты тройной сополимеризации и известные значения  $r_i$  для пар АН-АМПС и АН-МА путем решения системы уравнений.

Проверка адекватности найденных значений  $r_i$  путем сравнения экспериментальных результатов анализа состава терсополимеров с составами рассчитанными на основании найденных  $r_i$  показала, что парные константы сополимеризации, найденные по результатам проведения бисополимеризации, не подходят для описания терсополимеризации. Это объяснено влиянием предконцевых звеньев третьих "сомономеров" на реакционную способность макрорадикалов. Компьютерный подбор констант сополимеризации по методу наименьших квадратов отклонений расчетных значений содержания мономеров в сополимерах от экспериментальных позволил показать, что наиболее вероятные парные значения  $r_i$  в условиях терсополимеризации в ВРРН составляют: для пары АН и МА – 0,97 и 0,38, пары АН и АМПС – 0,24 и 0,04 и для пары МА и АМПС – 2,70 и 0,00, соответственно. Это позволило моделировать композиционный состав ВТП и прогнозировать оборот мономеров в технологическом цикле.

Глава 5 посвящена математическому анализу путей оптимизации технологического процесса синтеза поли(АН-со-МА-со-АМПС) в ВРРН на сокращение содержания АН и ДАК в прядильном растворе. Для этого вся последовательная технологическая "цепочка" аппаратов и трубопроводов, имеющих рабочую температуру выше 50°C, была дискретизирована на элементарные последовательные реакторы, исходя из действующих значений температуры и гидродинамического режима движения РС. В результате для моделирования степени превращения реагентов,  $x_a$ , в реакторе полимеризации использовалось характеристическое уравнение для непрерывного РИС:

$$\tau_{РИС} = [A]_0 \cdot \frac{x_a}{V_a}, \quad (1)$$

где  $\tau_{РИС}$  – время пребывания в РИС-Н;  
 $[A]_0$  – начальная концентрация вещества А;  
 $V_a$  – скорость изменения концентрации вещества А;  
 $x_a$  – степень превращения вещества А,

А для моделирования  $x_a$  в трубопроводах и остальных аппаратах характери-

стическое уравнение для РИВ:

$$\tau_{РИВ} = [A]_0 \cdot \int_0^{x_a} \frac{dx_a}{V_a} \quad (2)$$

где  $\tau_{РИВ}$  – время пребывания в РИВ.

Дальнейшее уточнение моделей (1) и (2) определялось конкретным видом кинетической модели,  $V_a$ , рассматриваемой стадии процесса образования полимера.

Проведенные исследования позволили для моделирования технологического процесса синтеза ВТП в ВРРН принять следующие допущения: протекание распада ДАК не зависит от протекания последующих стадий этого процесса, а также от изменения вязкости РС; динамика распада ДАК определяет распределение неразложившегося инициатора по последовательным элементарным реакторам; динамика протекания брутто процесса синтеза определяется в первую очередь закономерностями образования первичных радикалов в результате распада инициатора, находящегося в элементарном реакторе.

Исходя из этого, с дискретностью в одну секунду сперва моделировалась динамика распада ДАК по технологической цепочке, а затем, исходя из действующих значений концентраций инициатора и мономеров в отдельных элементарных реакторах, рассматривалась динамика брутто процесса накопления полимера. При этом выходные значения концентрации ДАК,  $[I]$ , и мономеров,  $[M]$ , предыдущего элементарного реактора (объема) принимались за начальные концентрации  $[I]_0$  и  $[M]_0$ , соответственно, для последующего. Такой подход позволил, принять условие стационарности для отдельного элементарного объема и использовать правило квадратного корня при условии независимости кинетических констант от концентрации реагентов.

Динамика распада ДАК и интегральная скорость брутто процесса синтеза ВТП в ВРРН анализировалась, соответственно, на основе уравнений:

$$V_d = k_d [I]^{n_d} \quad (3)$$

$$V = k [M]^n \quad (4)$$

Так как  $k$  было экспериментально определено при концентрации инициатора  $[I]$ , то запишем аналитическое выражение, позволяющее использовать интегральную константу скорости  $k$ , определенную при концентрации инициатора  $[I]$ , для других значений  $[I]$ :

$$V = \frac{k}{\sqrt{[I]}} [M]^n \sqrt{[I]} \quad (5)$$

Это позволяет учитывать изменение концентрации инициатора  $[I]$  по технологическим переходам.

С учетом того, что

$$[I] = [I]_0 (1 - x_d),$$

$$[M] = [M]_0 (1 - x),$$

а также выражений Аррениуса:

$$k_d = k_{0,d} e^{\frac{-\Delta E_d}{RT}},$$

$$k = k_0 e^{\frac{-\Delta E}{RT}},$$

для стационарного режима РИС, изменение концентрации ДАК и мономеров может быть определено из выражений, соответственно:

$$\tau_{РИС} = \frac{e^{-\frac{\Delta E_d}{RT}} \cdot [I]_0^{(1-n_d)} \cdot x_d}{k_{d,0} \cdot (1-x_d)^{n_d}} \quad (6)$$

$$\tau_{РИС} = \frac{e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \cdot [M]_0^{(1-n)} \cdot \sqrt{[I]}}{k_0 \cdot \sqrt{[I]}} \cdot \frac{x}{(1-x)^n} \quad (7)$$

где постоянные  $\Delta E$ ,  $\Delta E_d$ ,  $k_d$ ,  $k_{d,0}$ ,  $k$ ,  $k_0$ ,  $n$ ,  $n_d$  определенные экспериментальным путем.

Для РИВ имеем, соответственно, выражения:

$$\tau_{РИВ} = \frac{1}{k_{d,0} e^{-\frac{\Delta E_d}{RT}} [I]_0^{(n_d-1)}} \int_0^{x_d} \frac{dx_d}{(1-x_d)^{n_d}} \quad (8)$$

$$\tau_{РИВ} = \frac{[M]_0^{(1-n)} \sqrt{[I]}}{k_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \sqrt{[I]}} \int_0^x \frac{dx}{(1-x)^n} \quad (9)$$

где  $[I]$ - действующая концентрация инициатора в элементарном объеме РИВ на соответствующий момент времени пребывания в реакторе.

После интегрирования и преобразования получаем выражения для определения степени превращения ДАК и мономеров в РИВ в зависимости от температуры на любой момент времени пребывания в реакторе:

$$x_d = 1 - \left[ 1 + k_{d,0} e^{-\frac{\Delta E_d}{RT}} \cdot [I]_0^{(n_d-1)} \cdot \tau_{РИВ} \cdot (n_d - 1) \right]^{\frac{1}{n_d}} \quad (10)$$

$$x = 1 - \left[ 1 + k_0 \cdot e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \cdot [M]_0^{(n-1)} \cdot \frac{\sqrt{[I]}}{\sqrt{[I]}} \cdot \tau_{РИВ} \cdot (n-1) \right]^{\frac{1}{n-1}} \quad (11)$$

Предварительные расчеты динамики протекания процесса по такой технологической модели показали, что реальная скорость процесса на промышленном потоке более высокая, чем на опытном стенде. Это было учтено в виде поправочного коэффициента к значениям кинетических констант для брутто процесса.

Установлено, что основная часть ДАК превращается в реакторе, а остальная в других аппаратах технологической цепочки (рис. 6).

Глава 6 посвящена результатам реализации перевода промышленного технологического процесса синтеза ВТП в ВРН на РУП "Новополоцкое ПО "ПОЛИМИР" от использования ИтК к использованию АМПС.

Результаты использования модернизированного технологического процесса подтвердили правомочность лабораторного моделирования процесса и, в частности, необходимость поддержания рН в диапазоне от 5,0 до 5,3. Ингибирующее влияние АМПС проявилось в увеличении продолжительности синтеза с 1,6±2,0 до 2,2±2,4 час.

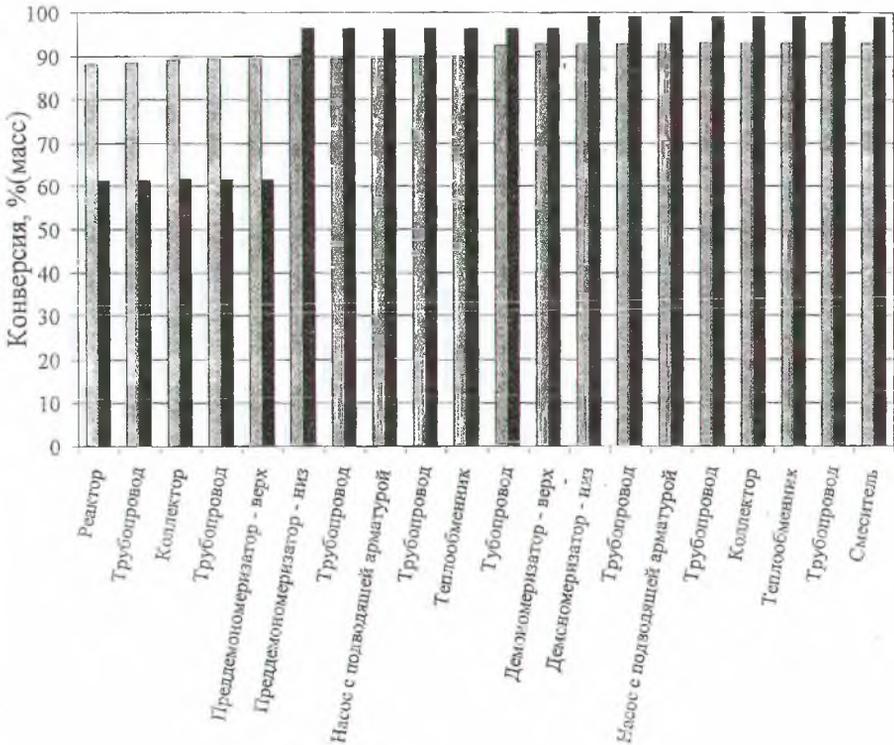


Рис. 6 Моделирование динамики изменения концентрации ДАК и мономеров по технологическим переходам. [штриховка] - ДАК; [черный] - мономеры

Проведенные на опытной установке производства Нитрон-1 РУП "Новополоцкое ПО "Полимир" испытания волокообразующих свойств (прядомости) ВТП, полученных на модельной установке при различном содержании ДОТ, и аналогичного сополимера, синтезированного в производственных условиях, подтвердили правомочность моделирования производственного технологического процесса на опытной установке и возможность варьирования содержания ДОТ в РС в сторону его уменьшения без ухудшения комплекса физико-механических свойств с целью сокращения накопления ОП.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика изучения процесса термического распада ДАК в апротонных и гидропротонных растворителях в процессе гомофазного синтеза ВТП. Впервые установлена антибатность температурной зависимости  $k_d$  ДАК и вязкости РС [3, 5, 9, 10, 11, 15].

2. Определены значения  $r_1$  для АН, МА и АМПС в ВРРН в реакциях гомофазной би- и терсополимеризации. Установлено взаимовлияние компонент РС в результате процессов комплексообразования со свободно-радикальными фрагментами инициатора и регулятора процесса синтеза ВТП поли(АН-со-МА-со-АМПС) в ВРРН. Предложена интегральная математическая модель этого процесса. Установлена роль ДОТ и кислотности РС в поддержании стабильности технологического процесса /1, 2, 4, 7, 8, 11, 12, 13, 14/.
3. Разработан и внедрен промышленный вариант производства новой модификации ПАН-волокна марки нитрон-С, с переводом гомофазного процесса получения ВТП в ВРРН на синтез поли(АН-со-МА-со-АМПС) /11, 13/.
4. Разработана и внедрена методика аналитического определения композиционного состава ВТП для контроля за качеством готовой продукции /6, 13, 16/.
5. Осуществленные научно-технические решения позволили уменьшить технологическую нагрузку на стадии очистки растворителя от примесей на 30%, сократить материало- и энергозатраты при производстве волокна нитрон-С, что привело к снижению себестоимости тонны готового волокна на 275 долларов США /11, 13/.

#### СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Геллер Б.Э., Баранов О.М., Щербина Л.А., Нимц Ф.Г. Полиакрилонитрильные волокна технического назначения // Chem. Vlakna(чех.). –1990.-Т.1-2, №40. –С.33-41.
2. Щербина Л.А., Алехина Е.А., Чиртулов В.Г., Геллер Б.Э. Влияние двуокиси тиомочевины на динамику непрерывного гомофазного синтеза волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты // Хим. волокна. –1994. -№6. -С.31-35.
3. Геллер Б.Э., Щербина Л.А., Чиртулов В.Г. Кинетика термического распада динитрила азодизомасляной кислоты в апротонных и гидротропных растворителях // Весті НАНБ.-Сер. хім. навук –1998. -№1. -С. 99 –105.
4. Щербина Л.А., Геллер Б.Э., Короткая О.Н. Влияние кислотности реакционной среды на процесс гомофазной сополимеризации акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфоновой кислоты в гидротропных растворителях // Хим. волокна. –2000. -№2. -С.23-26.
5. Щербина Л.А., Геллер Б.Э., Чиртулов В.Г. Влияние вязкости среды на кинетику термического распада динитрила азодизомасляной кислоты // Изв. Высших учебных заведений. Сер. Химия и хим.технол. –2000. -Т.43, №5. -С.141-144.
6. Геллер Б.Э., Щербина Л.А. Кинетические и термодинамические аспекты модификации композиционного состава волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила // Хим. волокна. –2002. -№4. -С.18-24.
7. Shcherbina L.A., Butkute I.A., Geller B.E. The investigation of dynamic of homophase synthesis of copolymers of acrylonitrile, methylacrylate and 2-acrylamido-2-propanesulphuric acid and the properties of fibres on the base of these copolymers // Trendy vo vyvoji vlakien a textilu - "Fibrichem-95": IX Medzinarodny Kongres, Bratislava, Slovenska Rep./Bratislava, 1995. -P.100.
8. Щербина Л.А., Буткуте И.А., Геллер Б.Э. Синтез и свойства волокнистых хемосорбентов на основе сополимеров акрилонитрила // Проблемы промышленной экологии и комплексная утилизация отходов производства - ПРОМЭКОЛОГИЯ-

- 95: Материалы междунар. науч. конф., Витебск, 3-4 окт. 1995г. /БГТУ. –Витебск, 1995. -С.72-77.
9. Geller B.E, Shcherbina L.A. Study of kinetics decay of 2,2'-azobis(2-methylpropanenitrile) in dimethylformamide // The problems of solvation and complex formation in solutions: VII International Conf., Ivanovo, June 29-July 2, 1998./SUCT. - Ivanovo, 1998. -P.249
  10. Геллер Б.Э., Щербина Л.А. Некоторые закономерности зарождения кинетической цепи при гомофазном синтезе волокнообразующих сополимеров акрилонитрила // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы междунар. науч.-технич. конф., Минск, 27-28 окт 1998г. /БГТУ. – Минск, 1998. С.107-108
  11. Каминский К.И., Геллер Б.Э., Щербина Л.А. Некоторые научно-технические проблемы совершенствования технологии производства полиакрилонитрильных волокон // Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси: Материалы Белорусской науч.-практ. конф., Могилев, 15-16 дек., 1998г. /МТИ. -Минск: Международный центр культуры книги, 1999. –С.64-79
  12. Щербина Л.А., Геллер Б.Э. Изучение влияния pH на процесс гомофазной сополимеризации акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты в водном растворе роданида натрия //Химволокна-2000: Материалы международной конф. по хим. волокнам, Тверь, 16-19 мая, 2000г. /ОАО"Тверьхимволокно". -Тверь, 2000. -С. 409-412.
  13. Геллер Б.Э., Каминский К.И. Щербина Л.А. Анализ и моделирование технологического процесса синтеза волокнообразующего сополимера на производстве "Нитрон-Г" РУП "Новополоцкое ПО "Полимир"// Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси: Материалы II-Белорусской науч.-практ. конф., Могилев, 15-16 дек. 2001г. /МГТИ. –Могилев, 2002. –С. 136-146.
  14. Геллер Б.Э., Щербина Л.А. Кинетические и гидродинамические аспекты гомофазного глубококонтверсионного синтеза сополимеров акрилонитрила с хемосорбционными свойствами // "Научно-технический прогресс в пищевой промышленности: Тез докл. Международной науч.-технич. конф. Могилев, 22-24 нояб. 1995г./Могилев. технол. ин-т. –Могилев, 1995. -С. 100-101.
  15. Геллер Б.Э., Щербина Л.А., Чиргулов В.Г. Кинетика термического распада динитрила азодизомасляной кислоты в апротонных и гидротропных растворителях.// Техника и технология пищевых производств: Международная науч.-технич. конф. Могилев, 25-27 март. 1998г./Могилев. технол. ин-т. –Могилев, 1998. -С. 278-279
  16. Щербина Л.А., Долженкова О.Г.-Экспериментальное изучение гомофазного синтеза сополимера акрилонитрила и винилацетата // Техника и технология пищевых производств: II-Международная науч.-технич. конф., Могилев, 21-24 нояб. 2000г./Могилев. технол. ин-т. –Могилев, 2000. -С. 278-279.

ЩЕРБИНА Леонид Александрович

## РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ СИНТЕЗА ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО ТЕРСОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА В ГИДРОТРОПНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

*Ключевые слова:* ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫЕ ВОЛОКНА, СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ, КИНЕТИКА, ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Объектом исследования является технологический процесс производства полиакрилонитрильных (ПАН) волокон. Предмет исследования – закономерности гомофазного синтеза волокнообразующего терсополимера акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты (АМПС) в гидротропном растворителе.

Цель работы заключается в научном обосновании, разработке и реализации технологического процесса получения волокнообразующего терсополимера поли(АН-со-МА-со-АМПС) при производстве ПАН-волокна по водно-роданидному методу.

Был изучен процесс распада динитрила азодиизомасляной кислоты (ДАК) в апротонных и гидротропных растворителях с применением оригинальной волнометрической методики, заключающейся в использовании реактора идеального вытеснения, работающего в стационарном режиме. Показана антибатность температурной зависимости констант скорости распада ДАК и вязкости среды. Оценены относительные реакционные способности АН, МА и АМПС в 51,5% водном растворе NaCNS (ВРРН) в реакциях гомофазной би- и терсополимеризации и показана необходимость учета эффекта предконцевого звена при моделировании процесса терсополимеризации. Установлено взаимовлияние компонент реакционной смеси, обусловленное процессами комплексообразования со свободно-радикальными фрагментами инициатора и регуляторов процесса синтеза волокнообразующего поли(АН-со-МА-со-АМПС) в ВРРН. Теоретически и экспериментально проведен анализ параметров технологического процесса производства новой модификации ПАН-волокна по водно-роданидному методу на основе волокнообразующего терсополимера поли(АН-со-МА-со-АМПС). Реализация нового варианта технологического процесса получения волокна марки нитрон-С привела к снижению себестоимости одной тонны этого вида продукции на 275 долларов США.

## THE SUMMARY

SHCHERBINA Leonid Alexandrovich

DEVELOPMENT and INTRODUCTION of the SYNTHESIS of FIBER-FORMING  
TERCOPOLYMER of ACRYLONITRILE in the HYDROTROPIC SOLVENT

Key words: POLYACRYLONITRILE FIBRES, COPOLYMERIZATION,  
FORMATION OF COMPLEX, KINETICS, ACTIVATION ENERGY

Object of research is a technological process of manufacture of polyacrylonitrile (PAN) fibres. The subject of research are the regularities of homophase free-radical synthesis of fiber-forming tercopolymer of acrylonitrile (AN), methyl acrylate (MA) and 2-acrylamide-2-methylpropanesulphoacid (AMPS) in hydrotropic solvent.

The purpose of work consists in the scientific substantiation, development and realization of the technological process of the production of fiber-forming tercopolymer poly(AN-co-MA-co-AMPS) for the manufacture of the PAN-fiber by water-rhodanate method.

The process of the decomposition of 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (AIBN) in the aprotic and hydrotropic solvents with application of original volumetric technique which consists in the use an ideal replacement reactor and working in a stationary mode studied.

The antibatness of temperature dependence of decomposition rate constants of rate of AIBN and medium viscosity was shown. The relative reactivities of AN, MA and AMPS in 51,5 % water solution of NaCNS (WSRN) in reactions homophase bi- and tercopolymerization was evaluated and the necessity to take into account the penultimate monomer unit affect is the process tercopolymerization modeling was shown. The mutual influence of reaction mixture components caused by the processes of formation of complexes with the free-radical fragments of the initiator and with the regulator of the process of synthesis of fiber-forming poly(AN-co-MA-co-AMPS) in WSRN was established. Theoretically and experimentally the analysis of parameters of technological process of production of a new version of PAN-fibers by water-rhodanate method based on the fiber-forming tercopolymer poly(AN-co-MA-co-AMPS) was carried out. The realization of new modification of the process of production nytron-S fiber brand give 275 US dollars reduction of the manufacturing cost of one ton of this type of product.

## РЭЗЮМЭ

ШЧАРБІНА Леанід Аляксандравіч

РАСПРАЦОЎКА І УКАРАНЕННЕ СІНТЭЗУ ВАЛОКНАЎТВАРАЛЬНАГА  
ТЭРСУПАЛІМЕРУ АКРЫЛАНІТРЫЛУ У ГІДРАТРОПНЫМ РАСТВАРАЛЬНІКУ

Ключавыя словы: ПОЛІАКРЫЛАНІТРЫЛЬНЫЯ ВАЛОКНЫ, СУПАЛІМЕРЫЗАЦЫЯ, КОМПЛЕКСАЎТВАРЭННЕ, КІНЕТЫКА, ЭНЕРГІЯ АКТЫВАЦЫІ

Аб'ектам даследвання з'яўляецца тэхналагічны працэс вытворчасці поліакрыланітрыльных валокнаў. Прадмет даследавання – заканамернасці гомафазнага сінтэзу валокнаўтваральнага тэрсупалімеру акрыланітрылу (АН), метылакрылату (МА) і 2-акрыламід-2-метылпропансульфакіслаты (АМПС) у гідратропным растваральніку.

Мэта работы заключаецца ў навуковым абгрунтаванні, распрацоўцы і рэалізацыі тэхналагічнага працэсу атрымання валокнаўтваральнага тэрсупалімеру полі(АН)-су-МА-су-АМПС) пры вытворчасці ПАН-валакна па водна-раданідным метаду.

Быў вывучаны працэс распаду дынітрылу азадзізамаслянай кіслаты (ДАК) у апрагонных і гідратропных растваральніках з выкарыстаннем арыгінальнай волнаметрычнай метадыкі, якая зводзіцца да выкарыстання рэактару ідэальнага выціскання, працуючага у стацыянарным рэжыме. Паказана антыбатнасць тэмпературнай залежнасці канстантаў хуткасці распаду ДАК і вязкасці асяроддзя. Ацэнены адносныя рэакцыйныя здольнасці АН, МА і АМПС у 51,5% волным раствору NaCNS (ВРРН) у рэакцыях гомафазнай бі- і тэрсупалімерызацыі і паказана неабходнасць уліку ефекту перадканцавога звязна пры мадэляванні працэсу тэрсупалімерызацыі. Устаноўлены ўзаемаўплыў кампанентаў рэакцыйнай сумесі, абумоўлены працэсамі комплексаўтварэння з свабодна-радыкальнымі фрагментамі ініцыятару і рэгулятараў працэсу сінтэзу валокнаўтваральнага полі(АН)-су-МА-су-АМПС) у ВРРН. Тэарэтычна і эксперыментальна праведзены аналіз параметраў тэхналагічнага працэсу вытворчасці новай мадыфікацыі ПАН-валакна па водна-раданіднаму метаду на падставе валокнаўтваральнага тэрсупалімеру полі(АН)-су-МА-су-АМПС). Рэалізацыя новага варыянту тэхналагічнага працэсу атрымання валакна маркі нітрон-С прывяла да зніжэння сабекошту адной тоны гэтага віду прадукцыі на 275 долараў ЗША.