

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ПОЛИМЕРА НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

А.Г.Харитонович, Ю.В.Вавулинский, В.С.Халейко, Е.П.Юшковский,
А.В. Петухов, М.А. Шараев
Научный руководитель – Б.Э.Геллер, д.т.н., профессор
Могилевский государственный университет продовольствия
г. Могилев, Республика Беларусь

При изучении кинетики начальных стадий гомофазного синтеза волокнообразующих ионогенных терсополимеров акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и 2-акриамид-2-метилпропансульфокислоты (АМПС) в диметилформамиде (ДМФ), инициируемого динитрилом азобисизомасляной кислоты (ДАК), в условиях моделирующих работу промышленного реактора идеального смешения непрерывного действия, впервые было установлено, что процесс полимеризации интенсифицируется введением в начальную реакцию смесь малых количеств "мертвого" промышленного терсополимера (аналогичного синтезируемому) (см рисунок).



Рисунок – Динамика синтеза поли(АН-со-МА-со-АМПС) в диметилформамиде:

1, 3 – при добавке 3,25 %(масс) полимера в исходную реакцию среду;

2, 4 – без добавки полимера в исходную реакцию среду (80°C);

1, 2 – 80°C; 3, 4 – 70°C

Примечание: Реакционная смесь содержала 35 %(масс) мономеров (94,9 %(моль) АН, 5,1 %(моль) МА); 0,75 %(масс) ДАК от массы мономеров; 0,04 %(масс) яблочной кислоты; и ДМФ до 100 %.

В соответствии с современным представлением о механизме гомофазной полимеризации по мере увеличения конверсии мономеров эффективность инициатора снижается в результате накопления полимера, приводящего к возрастанию вязкости реакционной среды. Это явление назвали "эффектом клетки" и объяснено увеличением вероятности рекомбинации первичных свободно-радикальных центров, возникающих в результате распада инициатора.

Эффект ускорения процесса полимеризации введением в реакцию среду полярных макромолекул, мы объясняем координационными взаимодействиями полярных группировок мономерных звеньев полимерных клубков (например: нитрильных) с полярными группировками инициатора свободно-радикального процесса (например: динитрила азобисизомасляной кислоты) и/или первичными радикалами, образующимися при его распаде.