

## ДИНАМИКА СИНТЕЗА ВОЛОКНООБРАЗУЮЩЕГО СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

**Чикунская В. М., Щербина Л.А., Будкуте И.А., Огородников В.А.**  
Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий  
г. Могилев, Республика Беларусь

Волокнообразующие сополимеры на основе акрилонитрила (АН) обладают уникальными свойствами. В частности, превосходная пригодность к различным модификациям [1] позволяет им долгие годы сохранять за собой стабильную потребительскую нишу среди других полимерных волокнистых материалов. Процессы получения волокнообразующих сополимеров на основе АН могут быть реализованы в гидротропных и апротонных растворителях (АР) [2-4].

Для проведения процесса синтеза волокнообразующего терсополимера (ВТП) на основе АН, метилакрилата (МА) и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты (АМПС) определенным интерес в качестве растворителя представляет диметилсульфоксид (ДМСО). Поэтому целью данной работы являлось рассмотрение ряда аспектов, связанных с переходом от синтеза ВТП в диметилформамиде (ДМФА) к его синтезу в ДМСО. Процесс синтеза проводили на пилотной установке, физически моделирующей работу реактора идеального смешения непрерывного действия при температуре 75 °С. При этом общее содержание сомономеров в реакторе составляло 35 % от массы реакционной смеси (РС) [3]. Содержание ДАК варьировали от 0,065, до 0,510 % (от массы РС). Также, для сопоставления, при температуре 75 °С был проведен синтез в ДМФА при содержании ДАК 0,263 % (от массы РС).

На рисунке 1 графически проиллюстрированы среднестатистические результаты изучения динамики синтеза ВТП на основе АН, МА и АМПС в АР (ДМСО и ДМФА) при температуре 75 °С и различном содержании ДАК в РС.

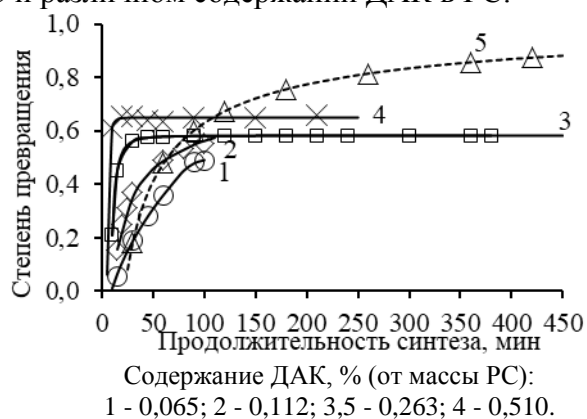


Рисунок 1 – Динамика синтеза поли[АН-со-МА-со-АМПС] при 75 °С в ДМСО (1-4) и ДМФА (5) при содержании ДАК в РС, % (от массы РС)

Из представленных данных следует, что повышение содержания инициатора в РС приводит к сокращению продолжительности процесса синтеза. Результаты изучения динамики синтеза в ДМСО (линия 3) и в ДМФА (линия 5) при введении в РС идентичного содержания инициатора свидетельствуют о существенном различии в протекании процессов синтеза ВТП в АР. В частности, процесс синтеза в ДМФА на начальных стадиях протекает менее активно, но при продолжительности синтеза более 80 мин брутто конверсия мономеров начинает превышать конверсию мономеров в ДМСО.

На основе анализа математической модели  $x = b_0 + b_1 \cdot \tau^\alpha$  (где  $\tau$  –

продолжительность процесса, мин.,  $x$  – общая степень превращения сомономеров в сополимер,  $b_0$ ,  $b_1$  и  $\alpha$  – коэффициенты эмпирической зависимости) динамики синтеза путем ближней экстраполяции на нулевую степень превращения проводили оценку значений индукционного периода и СП мономеров, скорости, кажущейся константы скорости и порядка реакции при проведении процесса синтеза поли[АН–со–МА–со–АМПС] в рассматриваемых АР (рисунки 4, 5).

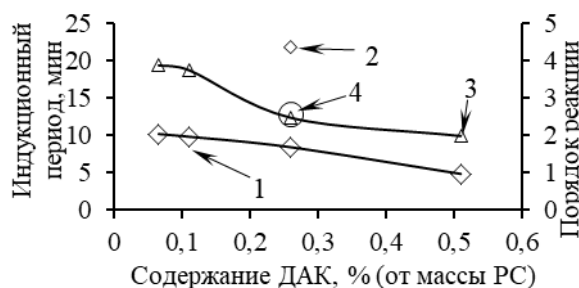


Рисунок – 4. Зависимость индукционного периода (1, 2) и порядка реакции (3, 4) от содержания ДАК в РС при синтезе в ДМСО (1, 3) и ДМФА (2, 4)

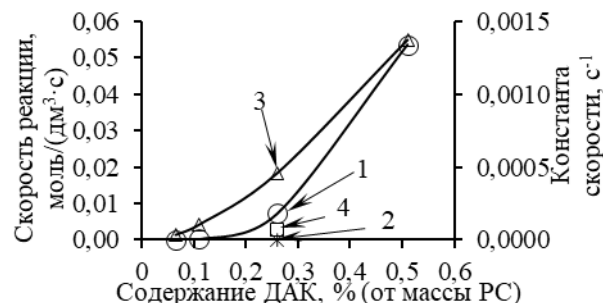


Рисунок 5 – Зависимость скорости реакции (1, 2) и кажущейся константы скорости (3, 4) от содержания ДАК в РС при синтезе в ДМСО (1, 3) и в ДМФА (2, 4)

Анализ зависимостей интегральных параметров синтеза от содержания инициатора в РС, проиллюстрированных на рисунках 4, 5, говорит о том, что наблюдаемые закономерности не противоречат известным [5, 6] представлениям о протекании гомофазной свободно-радикальной полимеризации виниловых мономеров. Так, можно отметить, что при синтезе ВТП в ДМСО, по мере повышения содержания инициатора индукционный период закономерно сокращается, скорость реакции возрастает, кажущаяся константа скорости реакции закономерно увеличивается, кажущийся порядок реакции уменьшается, СП повышается. При этом увеличение продолжительности синтеза ВТП при 75 °С в ДМСО, а также содержания инициатора в РС свыше 0,263 % (от массы РС) практически не приводит к росту максимально достижимой СП мономеров.

#### Список использованных источников

1. Геллер, Б.Э. Полиакрилонитрильные волокна. Перспективы развития производства. Обзор. / Хим. волокна. – 2002. – № 3. – С. 3–11.
2. Щербина, Л.А. О мировых тенденциях и перспективе развития в Республике Беларусь волокнистых материалов на основе сополимеров акрилонитрила / П.В. Чвиров, И.А. Будкуте, Ю.Ф. Коско, К.Ю. Устинов // Материалы конференции «Волокна и волокнистые материалы специального назначения. Исследования и разработки»: сборник докладов, г. Минск, 14 июля 2015 г. – С. 30–34.
3. Щербина Л. А. Разработка и внедрение синтеза волокнообразующего терсополимера акрилонитрила в гидротропном растворителе: дис. канд. тех. наук: 05.17.06. / Л.А. Щербина. – Минск, 2002. – 161 л.
4. Iovleva M. M., The solubility of polyacrylonitrile / V. N. Smirnova, G. A. Budnitskii // Fiber chemistry. – 2001, – vol. 33. no. 4. pp.262–264. doi: 10.1023/A:1012934313303
5. Теория радикальной полимеризации: монография / Х.С. Багдасарьян. - М.: Академия наук, 1959. - 296 с.
6. Геллер, А. А. Высокомолекулярные соединения: в 2 ч. / Ч.2: Синтез и модификация волокнообразующих полимеров / Б. Э. Геллер, Л. А. Щербина – Могилев: МГУП, 2016. – 192 с.