

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА КРЕМНИЯ (IV) НА СИНТЕЗ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА В ГИДРОТРОПНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Щербина Л.А., Шабловская В.В., Руденок Я.Ю., Будкуте И.А.

Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий
г. Могилев, Республика Беларусь

Создание новых ассортиментов полиакрилонитрильных (ПАН) волокнистых материалов возможно при условии придания им качественно новых потребительских свойств или улучшения имеющихся показателей. Одним из вариантов выполнения данного условия может быть модификация полимерной основы волокнистых материалов наноразмерными частицами различной химической и физической природы. В частности, в данном исследовании рассмотрена возможность введения наноразмерных частиц оксида кремния (IV) (ОК) на стадии синтеза волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила.

За основу условий проведения исследования был взят технологический процесс получения волокнообразующего терсополимера на основе акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и итаконовой кислоты (ИтК) в 51,5 % (масс.) водном растворе роданида натрия (ВРРН). В качестве инициатора и регуляторов процесса синтеза поли[АН-со-МА-со-ИтК] применены динитрил азодиизомаляной кислоты, диоксид тиомочевины и изопропиловый спирт, соответственно. Реакционная среда доводилась до pH=5. Синтез волокнообразующего терсополимера осуществлялся при температуре 80 °С с использованием лабораторной стендовой установки, физически моделирующей работу промышленного реактора идеального смешения. В ходе синтеза проводился отбор проб реакционной массы, на основании анализа которых оценивали зависимость степени превращения мономеров от времени пребывания реакционной смеси в реакторе. Введение наноразмерных частиц модификатора осуществляли посредством их предварительного диспергирования в растворителе, смешиваемого с реакционной смесью при подаче ее в реактор. В качестве наноразмерных модификаторов использовали оксида кремния (IV) двух марок: Аэросил А200 со средним размером первичных частиц 12 нм и Аэросил R972 со средним размером первичных частиц 16 нм. Содержание наноразмерных модификаторов составило 0,0%, 0,10%, 0,25%, 0,50%, 1,0% к общей массе исходной реакционной смеси (РС).

Экспериментальные данные по динамике изменения степени превращения сомономеров во время синтеза, полученные в параллельных опытах, моделировали путем их аппроксимации эмпирической зависимостью $x=b_0+b_1\cdot\tau^\alpha$ (1), где τ – продолжительность процесса синтеза, мин; x – общая степень превращения сомономеров в сополимер; b_0 , b_1 и α – коэффициенты эмпирической зависимости, определяемые условиями синтеза. На рисунках 1 и 2 графически проиллюстрированы зависимости (1), моделирующие динамику синтеза поли[АН(92,5)-со-МА(6)-со-ИтК(1,5 {в % масс})] в ВРРН при температуре 80 °С в присутствии наноразмерных частиц ОК (IV).

На основе математических зависимостей (1), путем ближней экстраполяции на нулевую степень превращения проводили оценку условных индукционных периодов, а также определяли эффективные интегральные значения макрокинетических параметров изучаемого процесса: интегральной скорости брутто процесса сополимеризации, кажущейся константы скорости данной реакции, ее кажущегося порядка.

Установлено, что введение в реакционную среду малых количеств (до 0,6 % к массе РС) наноразмерных частиц оксида кремния (IV) приводит к сокращению индукционного периода синтеза поли[АН-со-МА-со-ИтК] в ВРРН при температуре 80 °С. При этом скорость брутто процесса синтеза данного сополимера нелинейно зависит

от содержания наноразмерных частиц ОК в РС (рисунок 3). Существенного влияния присутствия наноразмерных частиц ОК в РС на общую степень превращения сомономеров не установлено (рисунок 4).

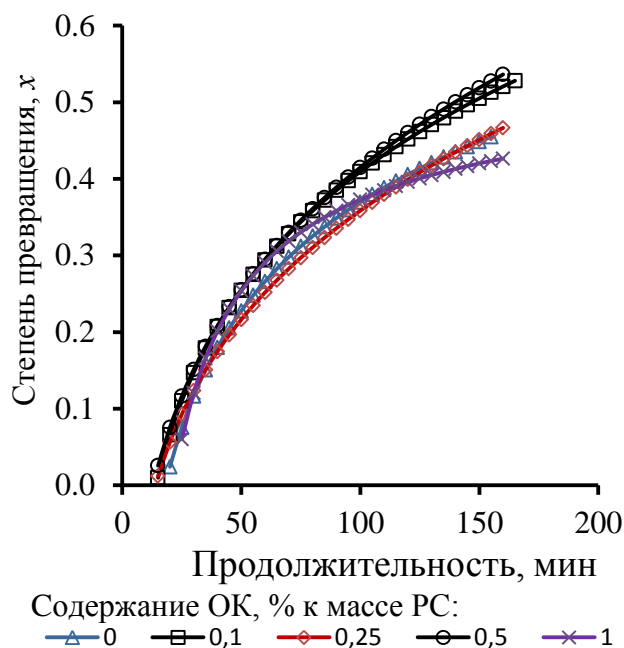


Рисунок 1 – Динамика синтеза поли[АН(92,5)–со–МА(6)–со–ИтК(1,5)] в ВРРН при температуре 80 °С в присутствии ОК марки Аэросил R972

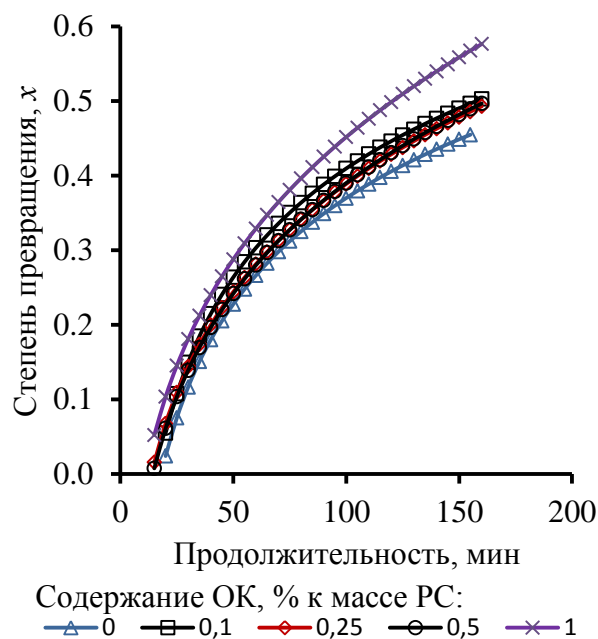


Рисунок 2 – Динамика синтеза поли[АН(92,5)–со–МА(6)–со–ИтК(1,5)] в ВРРН при температуре 80 °С в присутствии ОК марки Аэросил A200

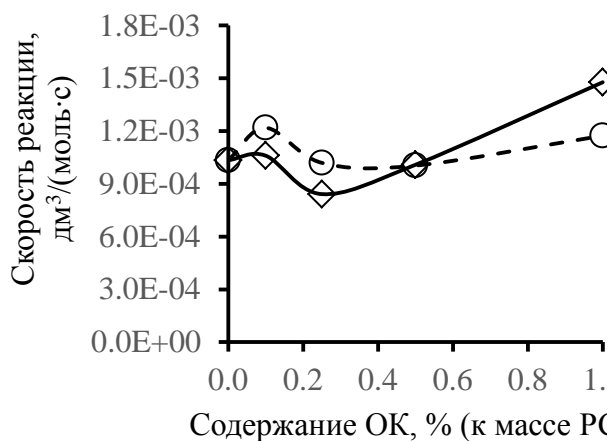


Рисунок 3 – Зависимость скорости синтеза от содержания в РС частиц ОК

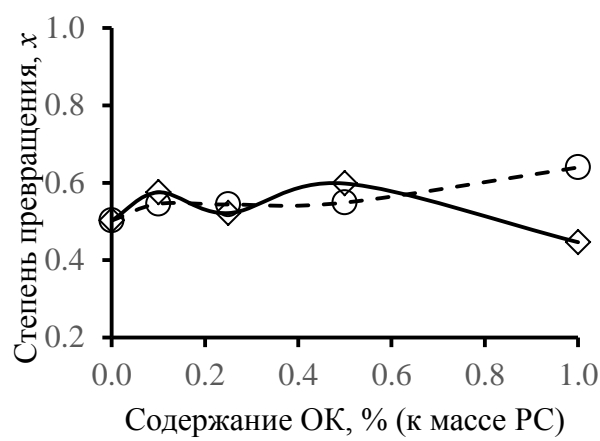


Рисунок 4 – Зависимость степени превращения сомономеров от содержания в РС частиц ОК

Анализ экспериментальной информации показал, что при свободно-радикальном гомофазном синтезе терсополимеров на основе АН, МА и ИтК в 51,5 % водном растворе роданида натрия введение в реакционную среду ОК марок Аэросил R972 и Аэросил A200 в количестве до 1,0 % (к массе РС) оказывает некоторое влияние на протекание данного технологического процесса. Вероятной причиной этого влияния может быть захват ими реакционноспособных свободно-радикальных центров полимеризации и создание существенных диффузионных ограничений для реагирующих компонентов.