

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА 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

Сополимеры на основе акрилонитрила используют в производстве полиакрилонитрильных (ПАН) волокнистых материалов текстильного и технического назначения. Для этого синтезируют преимущественно терсополимеры (тройные сополимеры), состоящие из мономерных звеньев акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и какого-либо кислотного сомономера. Это позволяет наиболее подходящим образом скорректировать первичную структуру сополимеров акрилонитрила для конкретных применений. Дополнительные возможности по расширению спектра специальных свойств и областей применения ПАН волокнистых материалов предоставляет их модификация наноразмерными частицами различной химической и физической природы. Модификация полимерной структуры волокнистых материалов путем внедрения в нее наноразмерных модификаторов возможна на различных стадиях технологического процесса получения ПАН волокон. В данной работе рассмотрена возможность введения наноразмерных частиц технического углерода (ТУ) на самом первом этапе данного производственного процесса – на стадии синтеза волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила АН.

За основу условий проведения экспериментальных исследований был взят технологический процесс производства волокнообразующего терсополимера на основе АН, МА и итаконовой кислоты (ИтК) с использованием в качестве растворителя 51,5 % (масс.) водного раствора роданида натрия (ВРРН). Инициатором процесса сополимеризации мономеров являлся динитрил азодиизомасляной кислоты. В качестве регуляторов молекулярной массы полимера применяли диоксид тиомочевины и изопропиловый спирт. Реакционная среда имела рН=5. Синтез волокнообразующего терсополимера осуществляли при температуре 80 °С с использованием лабораторной стендовой установки, физически моделирующей работу промышленного реактора идеального смешения. Введение наноразмерных частиц модификатора осуществляли посредством их диспергирования в исходной реакционной массе, подаваемой в реактор. В качестве наноразмерных модификаторов использовали два варианта технического углерода. Первый вариант – технический углерод марки PowCarbon 2419G со средним размером частиц 24 ± 2 нм, второй вариант – технический углерод марки PowCarbon 5317F со средним размером частиц 34 ± 2 нм. Дозирование модификаторов осуществляли в количестве 0,0 %, 0,10 %, 0,25 %, 0,50 %, 1,0 % (к общей массе исходной реакционной смеси). В ходе синтеза проводили отбор проб реакционной массы, на основании анализа которых оценивали зависимость степени превращения мономеров от времени пребывания реакционной смеси в реакторе.

Динамику синтеза терсополимера АН в присутствии модификаторов анализировали на основе математических моделей (таблица), аппроксимирующих экспериментальные данные об изменении степени превращения во времени, полученные не менее, чем в трех параллельных опытах. Для этого в качестве математической модели динамики синтеза использовали эмпирическую зависимость (1):

$$x = b_0 + b_1 \cdot \tau^\alpha \quad (1)$$

где τ – продолжительность процесса, мин,

x – общая степень превращения сомономеров в сополимер,

b_0 , b_1 и α – коэффициенты эмпирической зависимости (модели).

Таблица 1 – Параметры зависимости $x = b_0 + b_1 \cdot \tau^\alpha$, моделирующей динамику синтеза поли[АН–со–МА–со–ИтК] в ВРРН при температуре 80 °С

Наномодификатор	b_0	b_1	α	Стандартное отклонение	Коэффициент детерминации
Без модификатора	2,3498	-3,138	-0,1	0,0322	-0,95
PowCarbon 2419G	-0,3637	0,1937	0,3	0,0159	0,99
	-1,8274	1,4212	0,1	0,0189	0,98
	-1,6495	1,3019	0,1	0,0347	0,83
	-0,7496	0,4687	0,2	0,0311	0,92
PowCarbon 5317F	-1,7694	1,3976	0,1	0,0228	0,97
	-0,7175	0,4467	0,2	0,0169	0,99
	-1,7864	1,3714	0,1	0,0059	1,00
	-0,3907	0,1993	0,3	0,0275	0,94

На основе математических зависимостей (таблица), путем их 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 и кажущегося порядка данной реакции.

В результате проведенной работы отмечено, что в присутствии в реакционной среде наноразмерных частиц технического углерода наблюдается сокращение индукционного периода синтеза поли[АН–со–МА–со–ИтК] в ВРРН при температуре 80 °С (рисунок 1), а также некоторое увеличение общей степени превращения сомономеров (рисунок 2).

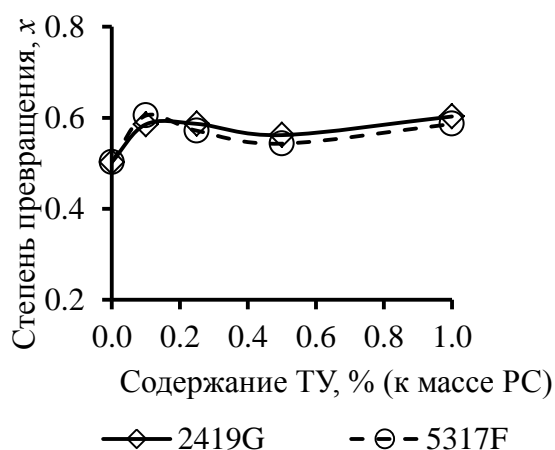
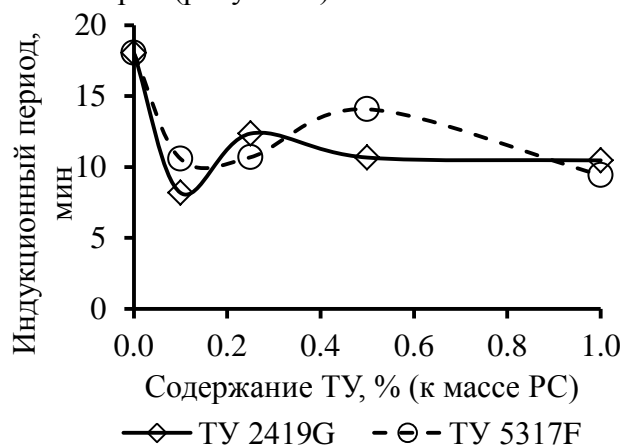


Рисунок 1 – Зависимость индукционного периода процесса синтеза от содержания в реакционной среде технического углерода

Рисунок 2 – Зависимость степени превращения сомономеров за 200 мин синтеза от содержания в реакционной среде технического углерода

Отмечено, что найденные значения кажущегося порядка реакции синтеза поли[АН–со–МА–со–ИтК] в ВРРН при температуре 80 °С практически не зависят от варьирования содержания наноразмерных частиц ТУ марок PowCarbon 2419G и PowCarbon 5317F в количестве 0,10 до 1,0 % (к массе РС) и близки к значению 4. При этом кажущийся порядок реакции синтеза поли[АН–со–МА–со–ИтК] в ВРРН при температуре 80 °С в отсутствие в РС наномодификатора составляет 3,5.

Исходя из анализа полученной экспериментальной информации можно отметить, что при свободно-радикальном гомофазном синтезе терсополимеров на основе АН, МА и ИтК в 51,5 % ВРРН присутствие в РС в количестве до 1,0 % (к массе РС) ТУ марок PowCarbon 2419G и PowCarbon 5317F оказывает определенное влияние на протекание данного технологического процесса. При этом принципиальных различий во влиянии использованных вариантов наномодификаторов на данный процесс не установлено.