

Получение волокнообразующего терсополимера акрилонитрила,
метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты
в диметилформамиде и диметилсульфоксиде

В. М. Чикунская^{*,1}, Л. А. Щербина^{*}, И. А. Будкоте^{*}, К. Ю. Устинов^{**},
В. А. Бондаренко^{**}

^{*} Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий,
Могилев, Республика Беларусь

^{**} Завод «Полимир» ОАО «Нафтан», Новополоцк, Республика Беларусь

Аннотация

С целью выбора путей оптимизации технологического процесса получения волокнообразующего терсополимера (ВТП) акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты в условиях варьирования содержания инициатора в реакционной смеси, проведен сравнительный анализ гомофазного свободно-радикального синтеза ВТП при температуре 75 °С в технологически приемлемых апротонных растворителях (диметилформамиде и диметилсульфоксиде). Показано влияние природы растворителя на динамику синтеза ВТП. Определены необходимые для практической реализации макрокинетические параметры рассматриваемых процессов.

Ключевые слова

Акрилонитрил, метилакрилат, 2-акриламид-2-метилпропансульфокислота, терсополимер, синтез, диметилформамид, диметилсульфоксид.

Введение

Волокнообразующие сополимеры на основе акрилонитрила (АН) и получаемые из них волокнистые материалы текстильного и технического назначения по объемам производства не занимают лидирующих позиций, но их уникальные свойства и превосходная пригодность к различным модификациям [1] позволяют им сохранять за собой стабильную потребительскую нишу среди других видов волокнистых материалов. Для проведения

промышленного процесса гомофазного синтеза волокнообразующих терсополимеров (ВТП) потенциально могут быть использованы как гидротропные (растворы солей, неорганические кислоты), так и апротонные (диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), диметилацетамид (ДМАА), этиленкарбонат и некоторые другие) растворители. У каждого из растворителей есть как преимущества, так и недостатки [2-4]. Выбор растворителя для проведения технологического

¹ Для переписки:

Email: chikunskaja_v_m@mail.ru

процесса зачастую определен не технико-экономическими показателями, а вопросами лицензирования технологического процесса и сложившейся практикой.

Так, в производственном процессе получения полиакрилонитрильных (ПАН) волокон, реализованном в Республике Беларусь, в настоящий момент в качестве растворителя используется ДМФА. Имеющийся опыт говорит о том, что применение данного растворителя сопровождается такими недостатками как низкая скорость и, соответственно, большая продолжительность процесса синтеза. Это связано с высокой склонностью ДМФА к участию в реакциях передачи кинетической цепи, что не позволяет увеличивать скорость процесса путем повышения температуры проведения синтеза без существенного уменьшения молекулярной массы ВТП. В связи с этим целью данной работы явилось рассмотрение и анализ возможности замены ДМФА на ДМСО в технологическом процессе получения ВТП на основе АН, метилакрилата (МА) и 2-акриламид-2-метилпропансульфонокислоты (АМПС).

Материалы и методы решения задач, принятые допущения

За основу условий при проведении моделирования процесса синтеза ВТП были взяты основные параметры существующего производственного процесса. В ходе работы, в сопоставлении, анализировали динамику синтеза ВТП на основе АН, МА и АМПС в ДМФА и ДМСО при 75 °С и оценивали эффективные интегральные значения макрокинетических параметров данного процесса. При этом исходная реакционная смесь (РС) содержала (на 100 г смеси): сомономеров — всего 35 г (из них АН — 3.850 г; МА — 2.625 г; АМПС — 0.525 г); динитрила азодиизомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора — от 0.065 до 0.510 г; ДМФА или ДМСО в качестве растворителя — до общей массы

РС 100 г. Таким образом, содержание АН в мономерной смеси составляло 91 %, МА — 8 % и АМПС — 1 % (масс.). Синтез поли[АН-со-МА-со-АМПС] осуществляли с использованием лабораторной установки, являющейся физической моделью промышленного реактора [5]. Максимальная продолжительность синтеза была ограничена возрастанием вязкости РС в результате накопления в ней сополимера.

Результаты

Результаты изучения динамики синтеза ВТП АН, МА и АМПС в ДМФА и ДМСО при температуре 75 °С и содержании в РС в качестве инициатора ДАК в количестве 0.065; 0.112; 0.263 и 0.510 % (от массы исходной РС) представлены на рисунках 1 и 2.

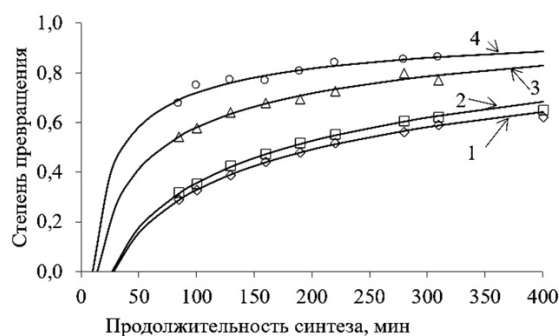


Рисунок 1 — Динамика синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)] в ДМФА при 75 °С и содержании ДАК 0.065 (1), 0.112 (2), 0.263 (3), 0.510 (4), % (от массы РС)

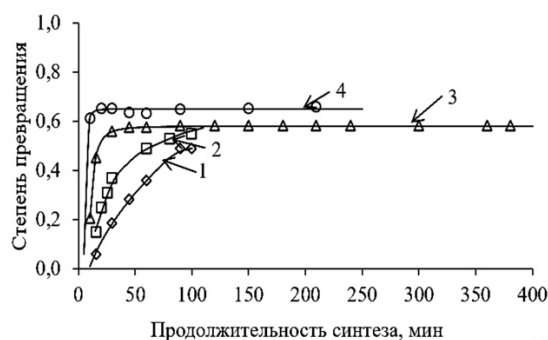


Рисунок 2 — Динамика синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)] в ДМСО при 75 °С и содержании ДАК 0.065 (1), 0.112 (2), 0.263 (3), 0.510 (4), % (от массы РС)

Данные, проиллюстрированные на рисунках 1 и 2, свидетельствуют о существенном различии в протекании процессов синтеза ВТП АН, МА и АМПС в ДМФА и в ДМСО. В частности, процесс синтеза поли[АН-со-МА-со-АМПС] в ДМФА на начальных стадиях протекает менее активно, чем в ДМСО. При этом синтез в ДМСО характеризуется высокой активностью, начиная с первых этапов данного процесса.

Также обращает на себя внимание и то, что синтез в ДМСО ограничен некоторой «предельной» степенью превращения (рисунок 2). Это выражается в том, что увеличение длительности синтеза свыше определенного значения практически не приводит к дальнейшему росту конверсии мономеров. Значение «предельной» степени превращения лишь незначительно возрастает с увеличением содержания инициатора в РС (рисунок 2). Несмотря на то, что синтез в ДМФА протекает менее активно, в отличие от синтеза в ДМСО он характеризуется непрерывным ростом степени превращения на протяжении всего процесса.

Обсуждение полученных результатов

С целью анализа и обсуждения полученных результатов данные по динамике синтеза ВТП в апробированных растворителях были аппроксимированы следующей зависимостью:

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

где x — брутто степень превращения мономеров в сополимер; b_0 , b_1 и α — коэффициенты эмпирической зависимости (аппроксимационной модели); τ — продолжительность процесса, мин.

Это позволило оценить индукционный период процесса синтеза, степень превращения мономеров на определенный момент времени и макрокинетические

параметры процесса синтеза (скорость, константа скорости и порядок реакции).

Можно отметить, что индукционный период процесса синтеза ВТП, в целом, в ДМСО короче, чем в ДМФА, особенно при малых содержаниях инициатора в РС (рисунок 3). Как и следовало ожидать, увеличение содержания ДАК в РС приводит к некоторому сокращению индукционного периода процесса синтеза поли[АН-со-МА-со-АМПС] в апротонных растворителях.

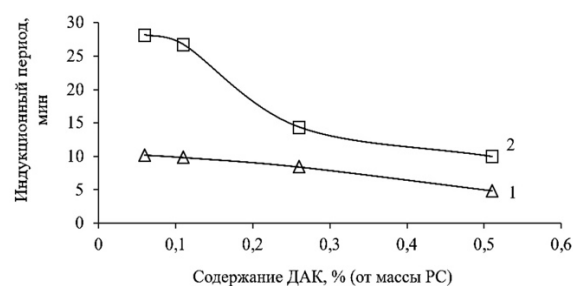


Рисунок 3 — Зависимость индукционного периода от содержания ДАК в РС при синтезе поли[АН-со-МА-со-АМПС] при 75 °С в ДМСО (1) и ДМФА (2)

Одновременно с сокращением индукционного периода наблюдается постепенное увеличение степени превращения мономеров (рисунок 4). При этом в рассматриваемых условиях синтеза, в ДМСО, степень превращения мономеров варьируется от 0.50 до 0.65. Эти значения заметно меньше получаемых при проведении синтеза в ДМФА. С данных позиций проведение промышленного процесса синтеза ВТП в ДМФА оказывается более выгодным, так как достигаются более высокие значения конверсии мономеров, несмотря на большую продолжительность процесса. Тем не менее, в производственной практике при проведении гомофазного синтеза ВТП АН приемлемыми считают степени превращения мономеров в диапазоне от 0.50 до 0.65. Попытка достижения более высоких значений степеней превращения мономеров ведет к повышению

вероятности протекания реакций передачи цепи на полимер. Это приводит к образованию разветвленных полимерных молекул, что негативно сказывается на протекании процесса нитеобразования, ориентационного вытягивания и в целом ухудшает потребительские показатели готовой продукции. Поэтому естественное ограничение конверсии мономеров до 60 %, видимо, может представлять интерес для поддержания стабильности производственного процесса.

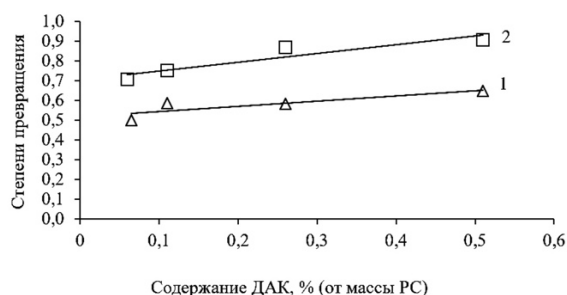


Рисунок 4 — Влияние содержания ДАК в исходной РС при синтезе поли[АН(91)–со–МА(8)–со–АМПС(1)] при 75 °С на значения степени превращения: предельно достигаемое в ДМСО (1) и достигнутое за 400 минут в ДМФА

Данные, представленные на рисунке 5, подтверждают утверждение о том, что продолжительность достижения степени превращения мономеров 0.50, 0.55 в ДМСО значительно меньше, чем в ДМФА. Это обстоятельство может сделать процесс получения ВТП в ДМСО экономически

более выгодным за счет увеличения производительности процесса. Более детальное прогнозирование протекания процесса синтеза в каскаде реакторов, составляющих технологическую цепочку, может быть проведено на основе модели, как, например, это сделано в работе [5].

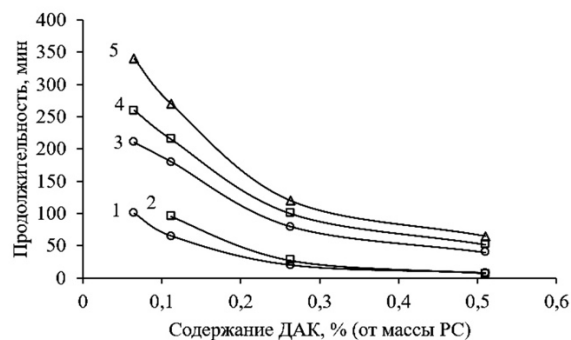


Рисунок 5 — Зависимость продолжительности достижения степени превращения 0.50 (1, 3), 0.55 (2, 4) и 0.60 (5) в ДМФА (3, 4, 5) и ДМСО (1, 2) от содержания ДАК в РС в процессе синтеза поли[АН–со–МА–со–АМПС]

Для этого необходимы значения макрокинетических параметров процесса синтеза ВТП: брутто скорости реакции, кажущейся константы скорости брутто процесса синтеза и кажущегося порядка реакции. Значения указанных макрокинетических параметров синтеза ВТП в ДМФА и ДМСО также были определены на основании зависимости (1) и представлены в таблице 1.

Таблица 1 — Параметры эмпирических зависимостей вида $x = b_0 + b_1 \cdot \tau^\alpha$, моделирующих динамику синтеза сополимеров на основе АН, МА и АМПС в ДМСО и ДМФА при 75 °С с содержанием мономеров 30 % (от массы РС)

Параметры	Содержание ДАК, % (от массы РС)							
	0.065	0.112	0.263	0.510	0.065	0.112	0.263	0.510
Растворитель	ДМСО				ДМФА			
b_0	-0.236	2.8424	0.621	0.614	1.449	-1.833	1.821	0.928
b_1	0.105	-3.5691	-15100	-4.89	-3.00	1.38	-3.21	-37.2
α	0.4	-0.1	-4	-4	-0.2	0.1	-0.2	-1.1
R	0.9777	-0.9894	-0.9141	0.0740	-0.9988	0.9918	-0.9603	-0.9994
S_{ad}	0.027	0.026	0.033	0.017	-0.005	0.013	0.032	0.026

Это позволило отметить, что брутто скорость реакции синтеза ВТП в апротонных растворителях возрастает по степенной зависимости с увеличением содержания инициатора в РС (рисунок 6).

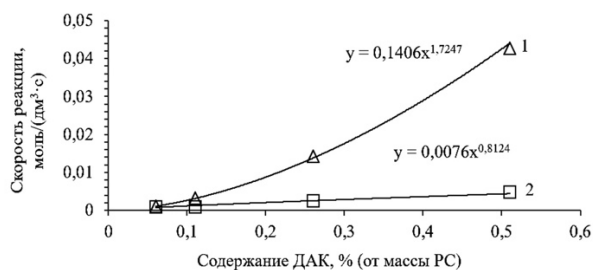


Рисунок 6 — Зависимость брутто скорости синтеза поли[АН-со-МА-со-АМПС] при 75 °С в ДМСО (1) и ДМФА (2) от содержания ДАК в РС

Аналогично изменяется и кажущаяся константа скорости данного процесса. При этом значения этих параметров при синтезе в ДМСО тем больше, по сравнению с синтезом в ДМФА, чем выше содержание инициатора в РС (рисунок 7).

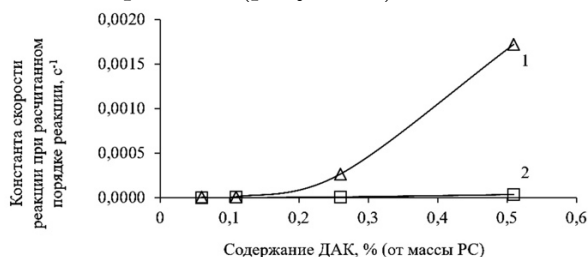


Рисунок 7 — Зависимость кажущейся константы скорости брутто процесса синтеза поли[АН-со-МА-со-АМПС] при 75 °С в ДМСО (1) и ДМФА (2) от содержания ДАК в РС

Что касается кажущегося порядка реакции брутто процесса образования ВТП, то значения данного параметра находятся в диапазоне от 2 до 4, что характерно для аналогичных процессов. При этом существенные различия в значениях данного показателя отмечаются лишь при содержании инициатора в РС 0,263–0,510 % (от массы РС). Наименьшее значение кажущегося порядка реакции в данном

диапазоне содержания ДАК в РС отмечается при синтезе в ДМСО.

По всей видимости, причинами различий в протекании процессов синтеза поли[АН-со-МА-со-АМПС] в ДМФА и в ДМСО могут являться:

- высокая вероятность участия ДМФА в реакциях передачи кинетической цепи, что проявляется в более высоких значениях кажущегося порядка реакции брутто процесса синтеза ВТП и более низких значениях молекулярной массы ВТП, синтезируемых в ДМФА;

- более высокая вязкость эквипонцентрированных растворов поли[АН-со-МА-со-АМПС] в ДМСО [6], по сравнению с его растворами в ДМФА, что приводит к диффузионным затруднениям и ограничению конверсии мономеров;

- также возможное участие ДМСО в побочных реакциях взаимодействия с инициатором или продуктами его распада, за счет чего может происходить дополнительное «изымание» инициатора из процесса инициирования свободно-радикального синтеза, что косвенно подтверждается более высокими значениями молекулярной массы ВТП, синтезируемых в ДМСО. Аналогичное явление было отмечено при синтезе ВТП в 51,5%-ом водном растворе роданида натрия, также иницируемым с помощью ДАК [5].

Заключение

В результате выполнения работы получены сведения, необходимые для прогнозирования протекания процесса гомофазного свободно-радикального синтеза ВТП на основе АН, МА и АМПС в ДМСО и ДМФА, иницируемого ДАК, в производственных условиях реализации данного процесса.

Для этого определены основные макрокинетические параметры брутто процесса синтеза данного ВТП в ДМСО и

ДМФА при 75 °С в условиях варьирования содержания ДАК в РС в диапазоне 0.065 до 0.510 % (от массы РС).

Показано, что синтез ВТП в ДМСО характеризуется более высокой, чем в ДМФА, активностью на начальных стадиях данного процесса. Так, продолжительность достижения конверсии мономеров в сополимер 50 % при синтезе в ДМСО составляет не более 100, 65, 20 и 8 минут, в то время как при синтезе в ДМФА — 210, 180, 80 и 40 минут при содержании ДАК в РС 0.065, 0.112, 0.263 и 0.510 % (от массы РС), соответственно.

Это позволяет рассчитывать на возможное повышение производительности существующего производственного оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1]. Геллер Б.Э. Полиакрилонитрильные волокна. Перспективы развития производства. Обзор. *Химические волокна*, 2002, № 3, с. 3–11.

[2]. Щербина Л.А., Чвиров П.В., Будкуте И.А. и др. О мировых тенденциях

и перспективе развития в Республике Беларусь волокнистых материалов на основе сополимеров акрилонитрила. *Материалы конференции «Волокна и волокнистые материалы специального назначения. Исследования и разработки»*. Минск, 2015, с. 30–34.

[3]. Щербина Л.А. Разработка и внедрение синтеза волокнообразующего терсополимера акрилонитрила в гидро-тропном растворителе: дис. канд. тех. наук: 05.17.06. Минск, 2002, 161 с.

[4]. Iovleva M.M., Smirnova V.N., Budnitskii G.A. The solubility of polyacrylonitrile. *Fiber chemistry*, 2001, vol. 33, № 4, pp. 262–264. DOI: 10.1023/A:1012934313303

[5]. Щербина Л.А. Синтез и свойства сополимеров на основе акрилонитрила и 2-акриламид-2-метилпропансульфоокислоты. *Химические волокна*, 2020, № 1, с. 3–40.

[6]. Malkin A., Ilyin S., Roumyantseva T., et. al. Rheological Evidence of Gel Formation in Dilute Poly(acrylonitrile) Solutions. *Macromolecules*, 2013, № 46, pp. 257–266. DOI: 10.1021/ma301423u

Чикунская Вера Михайловна — аспирант, Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий (Республика Беларусь, 212027, г. Могилёв, проспект Шмидта, 3).

Щербина Леонид Александрович — канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений, Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий (Республика Беларусь, 212027, г. Могилёв, проспект Шмидта, 3).

Будкуте Ирина Александровна — канд. техн. наук, доцент, кафедра химической технологии высокомолекулярных соединений, Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий (Республика Беларусь, 212027, г. Могилёв, проспект Шмидта, 3).

Устинов Константин Юрьевич — заместитель начальника технического отдела, завод «Полимир» ОАО «Нафтан» (Республика Беларусь, 211441, Витебская область, г. Новополоцк).

Бондаренко Владимир Александрович — начальник производства синтетического волокна, завод «Полимир» ОАО «Нафтан» (Республика Беларусь, 211441, Витебская область, г. Новополоцк).

Preparation of a fiber-forming tercopolymer of acrylonitrile, methyl acrylate and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid in dimethylformamide and dimethyl sulfoxide

V. M. Chykunskaya^{*,1}, L. A. Shcherbina^{*}, I. A. Budkute^{*}, K. Yu. Ustsinau^{**},
V. A. Bondarenko^{**}

^{*} Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Mogilev, Belarus

^{**} Plant «Polymir» OJSC «Naftan», Novopolotsk, Belarus

Abstract

In order to choose ways to optimize the technological process of obtaining a fiber-forming tercopolymer (FTP) based on acrylonitrile, methyl acrylate and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acids, under conditions of varying the content of the initiator in the reaction mixture, a comparative analysis of homophase free radical synthesis of FTP at a temperature of 75 °C in technologically acceptable aprotic solvents (dimethylformamide and dimethyl sulfoxide) was carried out. The influence of the solvent nature on the dynamics of the synthesis of FTP is shown. The macrokinetic parameters of the considered processes necessary for practical implementation are determined.

Keywords

Acrylonitrile, methyl acrylate, 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid, tercopolymer, synthesis, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide.

REFERENCES

- [1]. Geller B. Je. Poliakrilonitril'nye volokna. Perspektivy razvitija proizvodstva. Obzor. [Polyacrylonitrile fibers. Prospects for the development of production. Review] *Khimicheskie volokna [Fiber chemistry]*, 2002, no. 3, pp. 3–11. (In Russ.)
- [2]. Shcherbina L. A., Chvirov P. V., Budkute I. A. et al. O mirovyh tendencijah i perspektive razvitija v Respublike Belarus voloknistyh materialov na osnove sopolimero akrilonitrila [About the world trends and prospects for the development of fibrous materials based on acrylonitrile copolymers in the Republic of Belarus] *Materialy konferencii «Volokna i voloknistye materialy special'nogo naznachenija. Issledovanija i razrabotki» [Materials of the conference «Fibers and fibrous materials of special purpose. Research and development»]*, Minsk, 2015, pp. 30–34. (In Russ.)
- [3]. Shcherbina L. A. Razrabotka i vnedrenie sinteza voloknoobrazujushhego tercopolimera akrilonitrila v gidrotrpnom rastvorigite [Development and implementation of

¹ Corresponding author

Email: chikunskaja_v_m@mail.ru

synthesis of fiber-forming tercopolymer acrylonitrile in a hydrotropic solvent]: dis. kand. teh. nauk: 05.17.06. Minsk, 2002. 161 p. (In Russ.)

[4]. Iovleva M. M., Smirnova V. N., Budnitskii G. A. The solubility of polyacrylonitrile. *Fiber chemistry*, 2001, vol. 33, no. 4, pp. 262–264. DOI: 10.1023/A:1012934313303

[5]. Shcherbina L. A. Sintez i svojstva sopolimerov na osnove akrilonitrila i 2-

akrilamid-2-metilpropansul'fokisloty. *Himicheskie volokna* [Chemical fibers], 2020, no. 1, pp. 3–40. – ISSN 0023-1118

[6]. Malkin A., Ilyin S., Roumyantseva T., et. al. Rheological Evidence of Gel Formation in Dilute Poly(acrylonitrile) Solutions. *Macromolecules*, 2013, no. 46, pp. 257–266. DOI:org/10.1021/ma301423u

Chykunskaya V. M. — Postgraduate student, Belarusian State University of Food and Chemical Technologies (Schmidt Ave., 3, Mogilev, 212027, Republic of Belarus).

Shcherbina L. A. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Head of the Department of Chemical Technology of High-molecular Compounds, Belarusian State University of Food and Chemical Technologies (Schmidt Ave., 3, Mogilev, 212027, Republic of Belarus).

Budkute I. A. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Chemical Technology of High-molecular Compounds, Belarusian State University of Food and Chemical Technologies (Schmidt Ave., 3, Mogilev, 212027, Republic of Belarus).

Ustinau K. Yu. — Deputy Head of the Technical Department, Plant «Polymir» OJSC «Naftan» (Novopolotsk, Vitebsk region, 211445, Republic of Belarus).

Bondarenko V. A. — Head of Synthetic Fiber Production, Plant «Polymir» OJSC «Naftan» (Novopolotsk, Vitebsk region, 211445, Republic of Belarus).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Получение волокнообразующего терсополимера акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты в диметилформамиде и диметилсульфоксиде / В. М. Чикунская, Л. А. Щербина, И. А. Будкуте, К. Ю. Устинов, В. А. Бондаренко // Промышленные процессы и технологии. 2022. Т. 2. № 5(7). С. 15 – 22.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-15-22

Please cite this article as:

Chykunskaya V. M., Shcherbina L. A., Budkute I. A., Ustinau K. Y., Bondarenko V. A. Preparation of a fiber-forming tercopolymer of acrylonitrile, methyl acrylate and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid in dimethylformamide and dimethyl sulfoxide. *Industrial processes and Technologies*, 2022, vol. 2, no. 5(7), pp. 15 – 22.

DOI: 10.37816/2713-0789-2022-2-5(7)-15-22