

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 63, №4, 2010 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64.542.952(954)

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ
АКРИЛОНИТРИЛА И СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

А. П. ОГАНЕСЯН и В. А. ПЕТРОСЯН

Армянский государственный экономический университет
Армения, 0025, Ереван, ул. Налбандяна, 128
e-mail: sicdep@asue.am

Поступило 2 IX 2010

Для получения волокнообразующих сополимеров была изучена сополимеризация акрилонитрила с сорбиновой кислотой. Рассчитаны константы сополимеризации, значения удельной активности и фактор полярности для сорбиновой кислоты. Выявлены условия получения волокнообразующих сополимеров. Показана принципиальная возможность получения волокон на основе этих мономеров.

Рис.4, табл. 4, библи. ссылок 6.

Сополимеры акрилонитрила (АН), содержащие небольшие количества (до 20 мол. %) функционально активного сопряженного диена, представляют практический интерес для производства синтетических волокон и пленок. Однако в литературе мало публикаций, посвященных синтезу таких волокообразующих сополимеров, возможности получения волокон на их основе и изучению процесса модификации полученных сополимеров и волокон на их основе [1,2].

Применение в качестве сопряженного диена сорбиновой кислоты (СК), содержащей реакционноспособную функциональную группу, создает предпосылки для получения катионообменных сополимеров и волокон на их основе, обладающих также антимикробной активностью, минуя стадию последующей модификации волокон соответствующими ионогенными препаратами [3]. Повышенный интерес к данному вопросу обусловлен также и тем, что исследование основных закономерностей сополимеризации АН с СК в средах, раство-

ряющих полученные продукты, должно привести к разработке методов получения концентрированных растворов, пригодных для непосредственного формования волокон.

Экспериментальная часть

Сополимеризация проводилась в диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК).

В работе использовался свежеперегнанный акрилонитрил ($n_D^{20} = 1.3910$), который предварительно высушен цеолитом марки NaA. Перегонку осуществляли дважды из колбы, снабженной дефлегматором длиной 50 см, в колбу дополнительно загружали 0.05% гидрохинона.

Сорбиновая (транс,транс-2,4-гексадиеновая) кислота предварительно очищалась двойной перекристаллизацией из этилового спирта, $T_{пл} = 134-135^\circ\text{C}$.

Инициатор – динитрил азобисизомасляной кислоты, очищали двойной перекристаллизацией из этилового спирта.

Сополимеризацию осуществляли в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником – конденсатором, термометром и капельной воронкой для подачи раствора инициатора. Процесс проводился в токе азота при различных мольных соотношениях мономеров АН : СК от 99.5 : 0.5 до 10.1 : 89.9.

Суммарная концентрация мономеров в диметилсульфоксиде 20 масс.%. Концентрация инициатора в экспериментах составляла 2 масс.%. Температура реакции – 70°C .

Физико-механические свойства волокон определяли по соответствующим методикам, применяя приборы “ИТ-3”, “РМ-30” и весовой квадрант “ВК-100”.

Обсуждение результатов

Сополимеры АН с СК не описаны в литературе, поэтому представляло особый интерес определение относительных активностей этих мономеров.

Для определения относительных активностей АН с СК в растворе ДМСО сополимеризацию проводили до небольших степеней превращения (5-10%). Полученные результаты приведены в табл. 1.

На основании полученных данных по дифференциальному уравнению Майо-Льюиса [4] графическим способом были определены константы сополимеризации АН (r_1) и СК (r_2), которые составляли соответственно: $r_1 = 0.084$ и $r_2 = 3.7$ (рис. 1).

На основании найденных констант сополимеризации с использованием полуколичественного уравнения Алфрея-Прайса [5] были рассчитаны удельная активность и фактор полярности ($Q_2 = 0.053$; $\ell_2 = -2.92$) сорбиновой кислоты. При расчете пользовались известными значениями этих величин для акрилонитрила ($Q = 0.60$ и $\ell = 1.20$) [6].

Таблица 1

Данные для расчета констант сополимеризации*

№ опы- тов	Состав смеси мономеров, мол. %		Степень превращения, %	Содержание азота в сополимере, %	Состав со- полимеров, мол. %		Вид уравнения $r_2 = ar_1 + b$
	АН	СК			АН	СК	
1	99,5	0,5	7,6	23,23	93,9	6,1	$r_2 = 2575,59r_1 - 186,07$
2	98,5	1,5	5,8	19,82	86,4	13,6	$r_2 = 678,83r_1 - 55,33$
3	96,8	3,2	8,5	16,62	78,2	21,8	$r_2 = 255,12r_1 - 21,82$
4	95,0	5,0	4,8	13,00	67,2	32,8	$r_2 = 176,20r_1 - 9,73$
5	92,3	7,7	8,4	10,13	56,8	43,2	$r_2 = 109,28r_1 - 2,87$
6	89,8	10,2	7,9	9,51	54,3	45,7	$r_2 = 65,26r_1 - 1,39$
7	84,6	15,4	11,1	8,88	51,7	48,3	$r_2 = 28,19r_1 - 0,36$
8	76,0	24,0	10,2	4,97	32,9	67,1	$r_2 = 20,50r_1 + 3,30$
9	67,8	32,2	5,8	3,03	21,5	78,5	$r_2 = 16,19r_1 + 5,58$
10	58,4	41,7	7,1	1,93	14,3	85,7	$r_2 = 11,75r_1 - 6,99$
11	20,2	79,8	9,8	0,98	7,5	92,5	$r_2 = 0,79r_1 + 2,87$
12	10,1	89,9	6,9	0,72	5,6	94,4	$r_2 = 0,21r_1 + 1,78$

* Концентрация мономеров в ДМСО – 20%. Количество ДАК от смеси мономеров – 2%. Температура реакции – 70°C.

Большая разница в значениях полярностей АН и СК указывает на ярко выраженный эффект чередования при сополимеризации этих мономеров. О склонности к чередованию звеньев АН и СК в макромолекуле сополимера свидетельствуют также значения произведения полученных констант сополимеризации ($r_1 r_2 = 0,31 < 1$) и вид кривой состава (рис. 2).

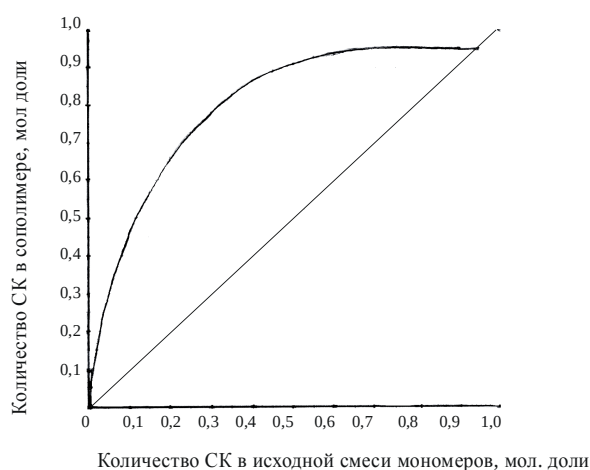


Рис. 2. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси мономеров.

Чередование мономерных звеньев АН и СК при малых содержаниях последнего в исходной смеси приводит к тому, что СК в процессе сополимеризации расходуется быстрее, чем АН, и состав мономерной смеси меняется. Следовательно, состав сополимера становится функцией степени превращения мономеров.

Выяснилось, что проведение сополимеризации до конверсии более чем 40-50%, в результате протекания побочных реакций сшивания, приводит к гелеобразованию. Поэтому для получения сополимеров, пригодных для формования волокон, сополимеризация проводилась до указанных выходов.

Увеличение удельной вязкости растворов полученных сополимеров в зависимости от продолжительности реакции, независимо от соотношения АН и СК в исходной смеси, обусловлено постепенным обогащением составов сополимера более жесткими звеньями АН (табл. 2).

Повышение концентрации СК в исходной смеси мономеров значительно увеличивает время, необходимое для достижения одного и того же выхода сополимера (табл. 2).

Снижение скорости реакции сополимеризации при введении даже небольших количеств СК (0,5 мол.%) объясняется увеличением вероятности образования на конце растущей цепи радикалов, обладающих очень малой активностью к обоим мономерам. Повышение концентрации инициатора приводит к увеличению общей скорости полимеризации (рис. 3) и закономерному снижению удельных вязкостей растворов полученных сополимеров (рис. 4).

Повышение температуры реакции хотя и резко увеличивает выход сополимера и сокращает время проведения реакции, однако благоприятствует образованию межмолекулярных связей, вследствие чего происходит гелеобразование (табл. 3).

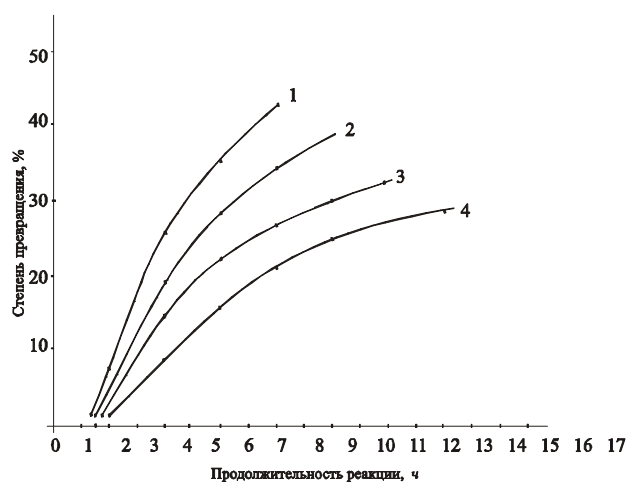


Рис. 3. Влияние продолжительности реакции на степень превращения мономеров.

Таблица 2

Влияние соотношения мономеров в исходной смеси на выход, состав и удельную вязкость полученных сополимеров

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Время проведения реакции, ч	Выход, %	Содержание азота в сополимере, %	Состав сополимеров, мол. %		Удельная вязкость 0,5% раствора при 20°C
АН	СК				АН	СК	
		2	7,6	23,23	93,9	6,1	1,71
99,5	0,5	4	25,8	24,74	96,9	3,1	1,92
		6	35,0	25,16	97,7	2,3	2,01
		8	42,7	25,38	98,1	1,9	2,13
		2	5,8	19,82	86,4	13,6	1,41
98,5	1,5	6	28,4	22,74	92,9	7,1	1,59
		10	32,0	23,28	94,0	6,0	1,70
		12	36,8	23,62	94,7	5,3	1,79
		4	8,5	16,62	78,2	21,8	1,22
96,8	3,2	8	24,6	18,87	84,1	15,9	1,39
		12	31,3	22,27	91,9	8,1	1,50
		14	35,1	22,84	93,1	6,9	1,63
		4	4,8	13,00	67,2	32,8	1,05
95,0	5,0	10	17,2	15,40	74,7	25,3	1,12
		14	26,3	16,84	78,8	21,2	1,26
		16	30,4	18,83	84,0	16,0	1,36

Концентрация мономеров в ДМСО – 20%. Количество ДАК от смеси мономеров – 2%. Температура реакции – 70°C.

Следовательно, волокнообразующие сополимеры АН и СК можно получить при температуре не выше 70°C и до конверсии не более чем 40-50%.

Концентрация мономеров в реакционной смеси – 20%. Содержание СК в исходной смеси мономеров – 0,5 мол. %. Температура проведения реакции – 70°C.

Количество инициатора от веса мономеров, %: 1–2, 2–1,5, 3–1, 4 – 0,5.

Таблица 3

Зависимость выхода и удельной вязкости 0,5% растворов сополимеров в ДМФ от температуры сополимеризации*

Время проведения сополимеризации, ч	Температура, °С					
	60		70		80	
	выход, %	[η]	выход, %	[η]	выход, %	[η]
2	–	–	–	–	6,3	0,91
4	–	–	4,8	1,05	15,5	не растворяется
10	11,4	1,05	17,2	1,12	42,4	–"
14	18,5	1,14	26,3	1,26	58,7	–"
16	21,9	1,26	30,4	1,36	68,3	–"

* Концентрация мономеров в ДМСО – 20%. Количество ДАК от смеси мономеров – 2%. Состав исходной смеси мономеров – АН:СК=95:5 мол. %.

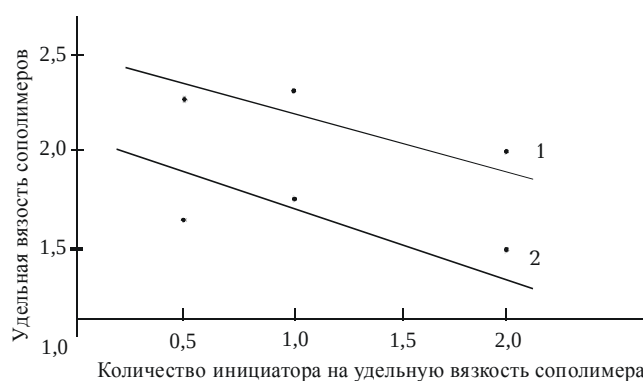


Рис. 4. Влияние количества инициатора на удельную вязкость сополимера.

Содержание мономеров в реакционной смеси – 20%. Температура проведения реакции – 70°C. Состав исходной смеси мономеров в АН:СК, мол. %: 1– 98,5:1,5; 2 – 95,0:5,0 Продолжительность реакции –10 ч.

Исследована также принципиальная возможность получения волокон из сополимеров АН, содержащих различные количества СК.

Таблица 4

Зависимость физико-механических свойств волокон от состава сополимеров

Содержание СК в сополимере, мол. %	Удельная вязкость 0.5% раствора сополимера при 25 °С	Номер волокна, текс	Прочность волокна, гс/текс	Удлинение волокна, %	Устойчивость к истиранию, число циклов	Устойчивость к двойным изгибам, число циклов
0 (полиакрилонитрил)	1.70	12.98	35.6	16.2	114	128
3.1	1.92	12.65	31.8	16.1	148	380
5.3	1.79	13.16	29.6	18.9	180	382
8.1	1.50	12.70	26.8	19.8	238	602
16.0	1.36	12.38	27.6	20.2	492	674

Формирование волокон проводилось в условиях, разработанных для полиакрилонитрильных волокон по мокрому способу из диметилформамидных растворов в водно-диметилформамидную осадительную ванну, содержащую 60% диметилформамида. Результаты испытания физико-механических свойств полученных волокон приведены в табл. 4, из которой видно, что при увеличении содержания СК в составе сополимера, наряду со значительным повышением эластических свойств, наблюдается некоторое снижение прочности модифицированных волокон. Однако при этом резко повышается также устойчивость волокон к истиранию и двойным изгибам.

Таким образом, нами выявлены условия получения волокнообразующих сополимеров акрилонитрила с сорбиновой кислотой, рассчитаны константы сополимеризации этих мономеров и показана принципиальная возможность получения волокон на основе этих сополимеров.

**ԱՎԴՐԼՈՆԻՏԻԼԻ ԵՎ ՍՈՐԲԻՆԱԹՅՈՒ ՄԱՆՐԱԹԵԼ ԱՌԱՋԱՑՆՈՂ
ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ**

Ա. Պ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Վ. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ակրիլոնիտրիլի և սորբինաթթվի մանրաթել առաջացնող համապոլիմերների ստացման օրինաչափությունները դիմեթիլսուլֆոբսիդում: Ճշտված են նշված մոնոմերների համատեղ պոլիմերման հաստատունները տվյալ միջավայրում:

Ցույց է տրված, որ լուծելի արգասիքներ ստանալու համար համապոլիմերումն անհրաժեշտ է իրականացնել 70°C-ից ցածր ջերմաստիճանում և մինչև 40-50% խորությամբ:

SYNTHESIS OF FIBER-FORMING COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE AND SORBIC ACID

A. P. HOVHANESYAN and V. A. PETROSYAN

Armenian State University of Economy
128 Nalbandyan Str., Yerevan, 0025, Armenia
e-mail: sicdep@asue.am

A process for the synthesis of fiber-forming acrylonitrile copolymers containing a small amount of sorbic acid in a homogeneous dimethylsulfoxide solution has been studied.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Gabrielyan G.A., Rogovin Z.A.* // Advances in Polimer Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977, v. 25, p. 107.
- [2] *Геллер Б.Э.* // Хим. волокна, 2002, №3, с.3.
- [3] *Будкуте И.А., Пчелова Н.В., Шербина Л.А.* // Технический текстиль, 2010, №24, с.1.
- [4] *Mayo F.R., Lewiz F.M.* // J.Amer. Chem. Sci., 1944, v. 66., p. 1594.
- [5] *Alfrey T., Priese C.C.* // J. Polymer Sci., 1947, v. 101.
- [6] *Young L.* // J.Polymer Sci., 1961, v. 54, p. 44.