

УДК 677. 493-13

Химфизика

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА
С СОРБИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ**

А.Оганнисян, Э.Геворгян, М.Геворгян

Реакции сополимеризации являются одним из основных методов модификации полимеров. Этот метод более полвека применяется для модификации полиакрилонитрила и в настоящее время широко используется в производстве полиакрилонитрильных волокон.

Анализ литературных данных показывает, что в этом направлении достигнуты большие успехи. Однако, несмотря на это, исследования и синтез новых типов сополимеров АН, обладающих комплексом практически ценных свойств, продолжаются и в настоящее время.

Сополимеры акрилонитрила, содержащие небольшие количества (до 20 мол. %) диеновых мономеров, хотя представляют практический интерес для производства синтетических волокон и пленок, однако до последнего времени ограничены публикации посвященные синтезу волокнообразующих сополимеров, возможности получения волокон на их основе и изучению процесса модификации полученных сополимеров и волокон на их основе [1]. Очень интересным и важным в этом плане, является синтез волокнообразующих сополимеров акрилонитрила с сопряженными диенами, содержащими функциональные группы. Можно ожидать, что введение в макромолекулу ПАН (полиакрилонитруль) небольшого числа звеньев диеновых соединений, используемых для получения синтетических каучуков, может привести не только к повышению эластических свойств и снижению хрупкости полученных на их основе волокон, но и позволит проводить целенаправленное структурирование полиакрилонитрильных волокон с использованием известных вулканизующих агентов и систем, обычно применяемых при вулканизации (сшивании) нитрильных каучуков. В связи с этим применение в качестве сопряженного диена – сорбиновой кислоты, содержащей не только ненасыщенные связи, но и реакционноспособную функциональную группу, создает предпосылки для получения катионнообменных структурированных сополимеров и волокон на их основе, обладающих также антимикробной активностью.

Поэтому систематические исследования в этой области, бесспорно, представляют значительный теоретический интерес и имеют большое практическое значение.

До настоящего времени не проводились исследования в области синтеза сополимеров АН с сорбиновой кислотой, обладающих волокнообразующими свойствами, а также отсутствуют сведения о возможности формования волокон на их основе.

В соответствии с задачами данной работы мы разделили работу на следующие подразделы:

1. изучение основных закономерностей совместной полимеризации акрилонитрила с сорбиновой кислотой;
2. разработка технологии получения волокнообразующих сополимеров акрилонитрила с сорбиновой кислотой;
3. исследование некоторых свойств волокнообразующих сополимеров акрилонитрила с сорбиновой кислотой.

1. Изучение основных закономерностей совместной полимеризации акрилонитрила с сорбиновой кислотой

Реакция сополимеризации АН (акрилонитрил) и СК (сорбиновая кислота) проводилась в водной среде (суспензионный способ), в эмульсии и в диметилсульфоксидном растворе.

Результаты исследований показали, что при проведении сополимеризации в водной среде можно получить растворимые в диметилформамиде сополимеры АН, содержащие не более 2-3 % сорбиновой кислоты. Использование этого метода для синтеза сополимеров с относительно высоким содержанием СК в макромолекуле сополимера путем увеличения количества сорбиновой кислоты в исходной смеси мономеров не обеспечивает получения воспроизводимых результатов и возможности синтеза сополимеров, пригодных для формования волокон. Было установлено, что при этом, в основном образуются нерастворимые сшитые продукты.

Эффективным методом синтеза сополимеров АН с диеновыми соединениями, широко применяемым в технологии получения синтетических каучуков, является эмульсионная сополимеризация. Этот метод нами был использован для синтеза волокнообразующих сополимеров АН с СК. В качестве эмульгаторов применялись алкилсульфонат натрия и алкилнафталинсульфонат натрия. Сополимеризацию проводили в присутствии окислительно-восстановительной системы $K_2S_2O_8 / K_2S_2O_3$ при температуре 30-40⁰ С. Однако, как показали результаты проведенных опытов в этих условиях, в основном, получают нерастворимые полимеры. С целью устранения процесса сшивки и получения растворимых продуктов пригодных для формования волокон, сополимеризацию АН с СК в эмульсии проводили в присутствии регулятора полимерной цепи – третичного додецилмеркаптана. Было установлено, что при добавке меркаптана в сравнительно небольших количествах (0,05-1,00 %) не удастся существенно улучшить растворимость синтезированных сополимеров и лишь ведение в реакционную смесь от 3 до 6 % меркаптана позволяет получить растворимые в ДМФ продукты. Однако, полученные при этом сополимеры имеют очень низкую удельную вязкость (для 0,5 %-ных растворов в ДМФ-0,3-0,5) и не пригодны для формования волокон.

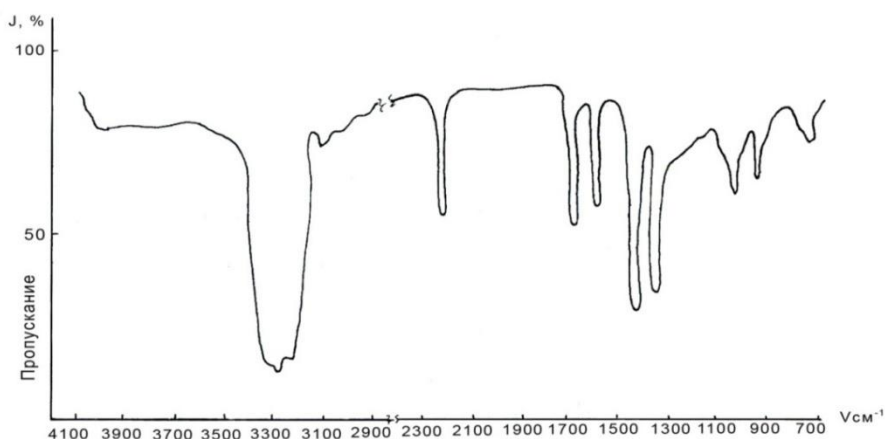


Рис. 1. ИК-спектр сополимера АН содержащего 5,0 мол. % СК.

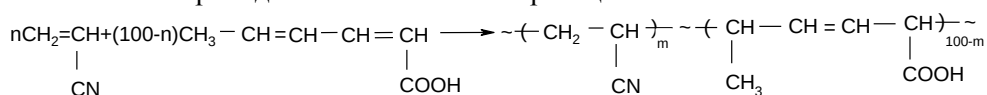
Для получения растворимых сополимеров пригодных для формирования волокон, была проведена эмульсионная полимеризация при температуре 5 °С ("холодный" способ получения каучуков) [2]. Однако, несмотря на широкое варирование условий сополимеризации (типа эмульгатора количество регулятора и инициатора, состава мономеров, рН среды и др.) получить растворимые сополимеры, пригодные для формирования волокон, не удалось.

Предварительные опыты показали, что растворимые волокнообразующие сополимеры АН, содержащие 20-30 % СК, могут быть получены при сополимеризации АН и СК в растворе. В качестве растворителя был использован диметилсульфоксид (ДМСО). Выбор последнего был обусловлен его малой токсичностью и очень низкой константой передачи цепи [3], что позволяет получить сополимеры с высоким молекулярным весом. Преимуществом этого метода является также и то обстоятельство, что непосредственно в процессе сополимеризации получают прядильные растворы. В качестве инициатора использовалась динитрилазоизомасляная кислота (ДАК).

Полимеризация проводилась при 70° С.

Эти условия полимеризации были использованы в дальнейшем при изучении основных закономерностей реакции сополимеризации АН и СК в растворе.

Ниже приводится схема сополимеризации.



где n и m мол. % акрилонитрила в исходной смеси мономеров и продукте сополимеризации соответственно.

Полученные продукты двукратно осаждались в воде и высушивались. Полученные сополимеры с целью доказательства их строения были подвергнуты физико-химическим исследованиям.

Так, в частности были сняты ИК-спектры на приборе «Specord» JR-75. В ИК спектре сополимера АН, содержащего 5,0 мол. % СК (рис.1) присутствуют полосы поглощения соответствующие ОН – валентным колебаниям 3300 см^{-1} ; CN – валентным колебаниям 2236 см^{-1} ; C = C валентным колебаниям 1690 см^{-1} ; CH, CH₂, CH₃ – деформационным колебаниям 1346 см^{-1} ; 970 см^{-1} ; 940 см^{-1} ; C = C – валентным колебаниям 1660 см^{-1} .

Из вида спектра сополимера можно сделать вывод, что сополимеризация прошла по типу транс-1,4-присоединение, что подтверждается присутствием полос при 940 см^{-1} и 970 см^{-1} , отвечающих деформационным колебаниям СН-групп при двойной связи C = C [4].

2. Разработка технологии получения волокнообразующих сополимеров акрилонитрила с сорбиновой кислотой

С целью разработки технологии получения, (выявления условий синтеза) волокнообразующих сополимеров нами было изучено влияние различных факторов: продолжительность реакции, степень превращения мономеров, количество инициатора, соотношение мономеров в исходной смеси и температуры на процесс сополимеризации.

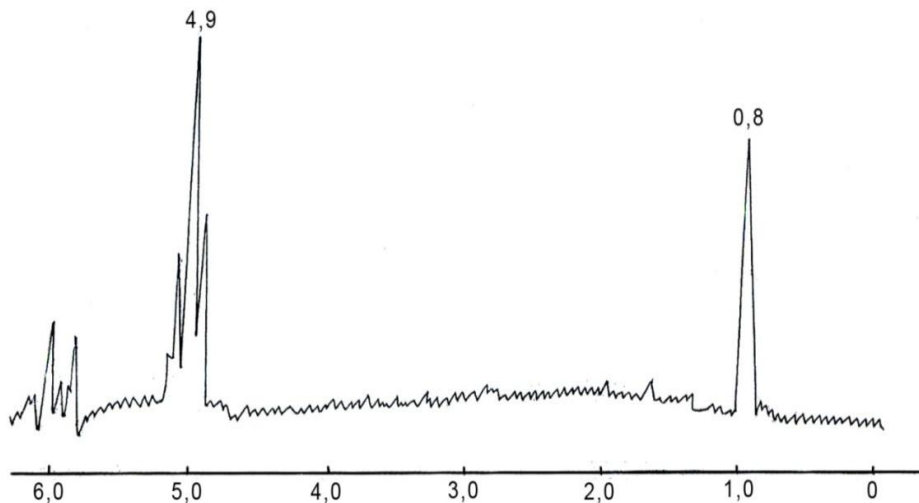


Рис. 2. ПМР спектр высокого разрешения сополимера АН содержащего 5,0 мол. % СК.

Исследования ПМР-спектров сополимеров (рис. 2) показали, что сигнал CH_3 группы в сополимере имеет значение 0,8 м.д., в то время как в самой сорбиновой кислоте этот сигнал имеет значение 1,85 м.д., что указывает на то, что метильная группа уже не связана с сопряженной системой двойных связей.

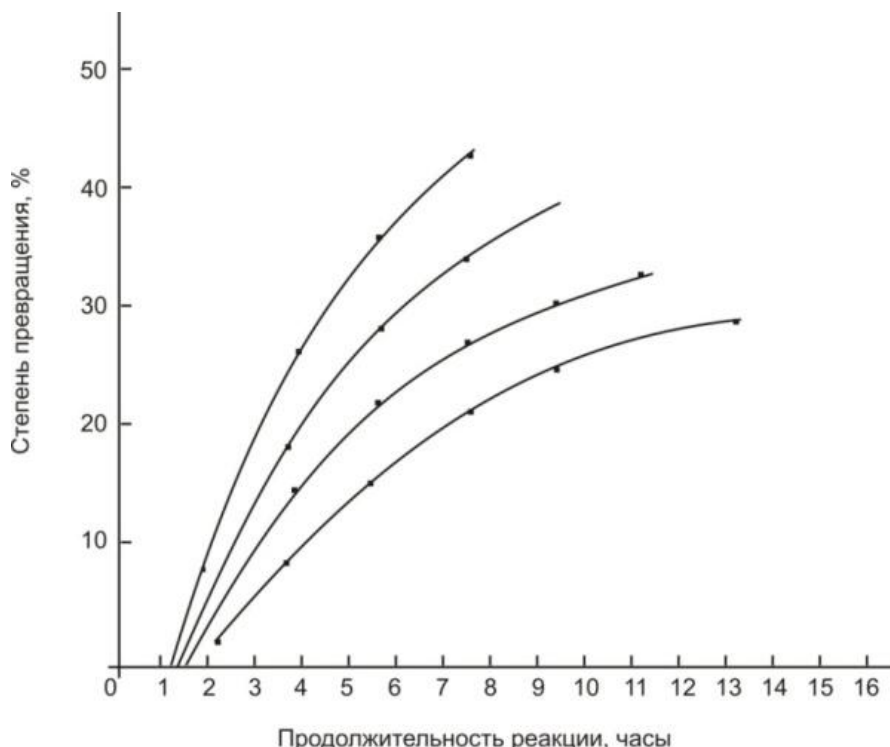


Рис. 3. Влияние продолжительности реакции на степень превращения мономеров.

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.

На рисунке 3 приведены данные о зависимости степени превращения мономеров от времени проведения реакции при различных количествах применяемого инициатора от веса исходной смеси мономеров.

Общая скорость сополимеризации, как видно из рисунка 3, заметно возрастает при увеличении количества инициатора.

Повышение концентрации инициатора приводит, также, к закономерному снижению удельных вязкостей растворов полученных сополимеров (рис. 4).

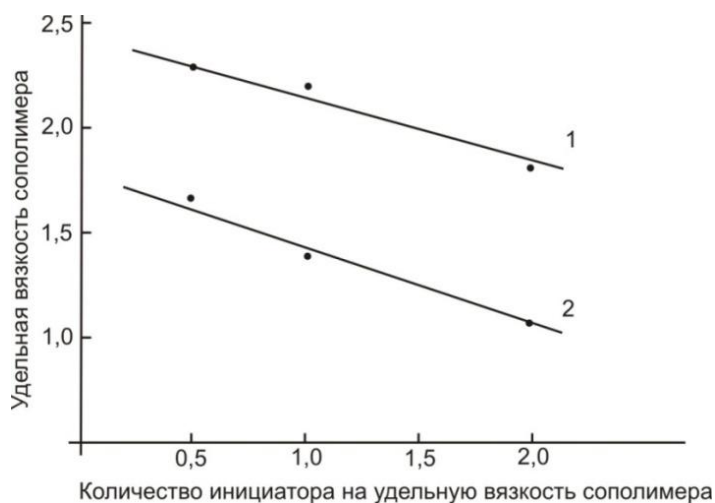


Рис. 4. Влияние количества инициатора на удельную вязкость сополимера.

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.

Важно отметить, что при проведении сополимеризации до степеней конверсии более чем 40-50% происходит гелеобразование в результате протекания побочных реакций сшивания. Поэтому для получения сополимеров, пригодных для формования волокон, сополимеризация проводилась до указанных выходов.

Как и следовало ожидать при увеличении продолжительности реакции, независимо от соотношения АН и СК в исходной смеси, увеличивается удельная вязкость растворов полученных сополимеров.

Большое влияние на процесс сополимеризации оказывает температура проведения реакции. Исследования влияния температуры реакции на выход и удельную вязкость растворов сополимеров, полученных на основе исходной смеси мономеров содержащей 5 мол. % СК.

3. Исследование некоторых свойств волокнообразующих сополимеров акрилонитрила с сорбиновой кислотой

Для характеристики полученных волокнообразующих сополимеров и для формования волокон с наилучшими физико-механическими свойствами нами исследованы некоторые термо-химические свойства сополимеров, содержащих различные количества СК, проведен дифференциальный термический анализ (ДТА).

Можно было предположить, что при сополимеризации АН произойдет значительное нарушение регулярности строения полиакрилонитрила (ПАН), обуславливающее заметное изменение в плотности упаковки макромолекул сополимера по сравнению с ПАН. Для оценки этих изменений нами определялись интегральные теплоты растворения [5] сополимеров АН, содержащих 3,1-21,8 мол. % СК.

Известно, что чем менее упорядочена структура полимера, тем выше при прочих равных условиях должно быть значение теплового эффекта вследствие меньшей затраты энергии на преодоление межмолекулярного взаимодействия в процессе растворения.

В качестве растворителя был выбран диметилформамид (ДМФ). Теплота растворения ПАН, определенная при 50 °С, составляла 3,5 Дж/г (рис. 5).

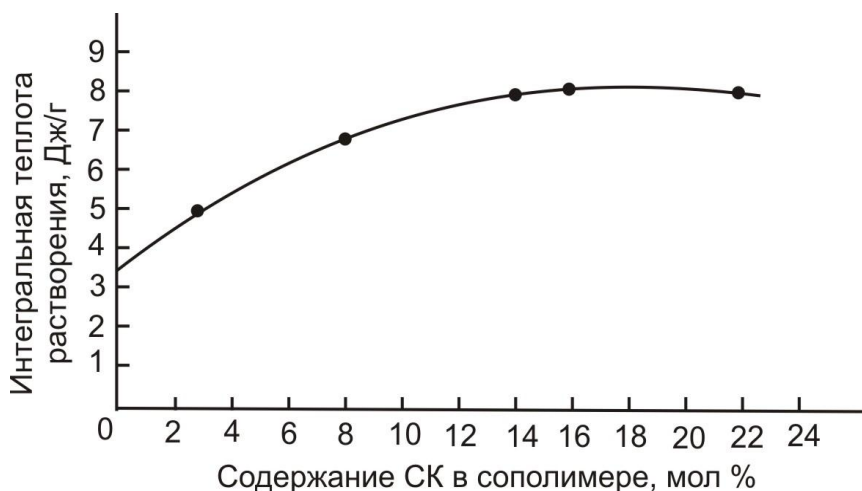


Рис. 5. Зависимость интегральных теплот растворения сополимеров АН от содержания сорбиновой кислоты.

Из данных, приведенных на рисунке 5, видно, что для сополимеров наблюдается четкая зависимость величин теплоты растворения от содержания СК в сополимере. По мере увеличения содержания звеньев СК в макромолекуле сополимера тепловой эффект растворения постепенно возрастает и для сополимера, содержащего 16,0 мол. % СК, интегральная теплота растворения достигает 7,9 Дж/г. дальнейшее увеличение содержания звеньев СК в макромолекуле до 21,8 мол. % не приводит к изменению величины теплоты растворения сополимера. Это свидетельствует о том, что введение СК нарушает упорядоченность структуры и приводит к уменьшению плотности упаковки макромолекул сополимера по сравнению с

ПАН. И действительно, плотность ПАН волокон составляет $1,16 \text{ г/см}^3$, а сополимера АН, содержащего 8,1 мол. % СК – $1,11 \text{ г/см}^3$. Однако из-за того, что полисорбиновая кислота и сополимеры АН с преобладающим содержанием СК не растворимы в ДМФ ($Q=0$) [169] дальнейшее увеличение содержания СК в макромолекуле должно вызывать постепенное снижение значения теплоты растворения сополимера в ДМФ.

О меньшей регулярности строения макромолекул сополимеров по сравнению с ПАН и уменьшении интенсивности межмолекулярных взаимодействиях свидетельствуют и результаты их дифференциального термического анализа (рис. 6.). Объектами исследования были выбраны сополимеры содержащие 16 и 21,8 мол. % СК, а также ПАН для сравнения.

В представленных на рис. 6 термограммах исследуемых образцов наблюдается ряд эндо- и экзотермических тепловых эффектов, соответствующих определенным физическим и химическим превращениям. Так, наблюдаемый на термограмме (кр.1, рис. 6) небольшой эндотермический эффект ($\sim 95^\circ\text{C}$) соответствует температуре его стеклования, а интенсивный экзотермический эффект (начало при $200\text{--}210^\circ\text{C}$, максимум при $280\text{--}290^\circ\text{C}$ и окончание при 320°C) вызван внутримолекулярной циклизацией нитрильных групп полиакрилонитрила [6] с образованием длинных участков конденсированных нафтиридиновых колец.

Введение небольшого количество звеньев СК в сополимер, как видно при сопоставлении дифференциально-термогравиметрических кривых сополимеров (кр. 2 и 3, рис. 6) и ПАН, недостаточно для коренных изменений в механизмах процессов протекающих при нагревании. Их термограммы по характеру мало отличаются, однако имеются и некоторые различия, которые проявляются тем существеннее, чем выше содержание СК в макромолекуле сополимера.

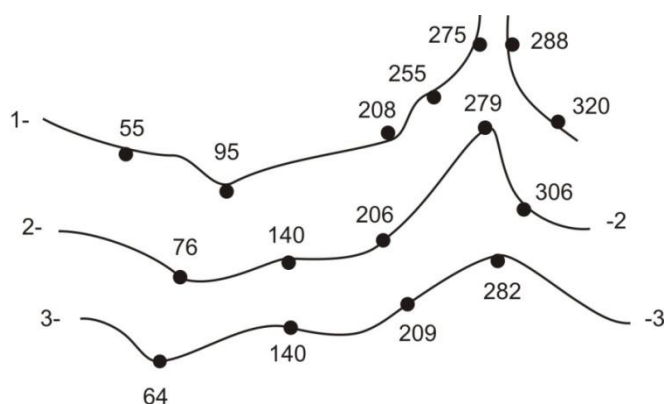


Рис. 6. Термограммы дифференциального термического анализа ПАН и сополимеров АН, содержащих различные количества сорбиновой кислоты:
1 – ПАН; 2 – Сополимер АН:СК=8,1:16 мол. %; 3 – Сополимер АН:СК=78,2:21,8 мол. %.

Так, наблюдаемый на термограмме ПАН небольшой эндотермический эффект, соответствующий точке стеклования, на термограмме сополимера, содержащего 16 мол. % СК (кр. 2, рис. 6), смещается до 76 °С. Это объясняется нарушением регулярности строения макромолекул сополимеров по сравнению с ПАН и соответственно менее интенсивным межмолекулярным взаимодействием. В отличие от ПАН для сополимера при температуре 140 °С наблюдается протекание небольшого экзотермического процесса, связанного со сшиванием макромолекул сополимеров за счет ненасыщенных связей и карбоксильных групп звеньев сорбиновой кислоты (сополимеры после нагревания при 140 °С теряют растворимость). Интенсивный экзотермический эффект, обусловленный циклизацией нитрильных групп, начинающихся при 260 °С и заканчивающийся при 360 °С сопровождается сравнительно меньшим тепловым эффектом.

Наиболее существенно отличается термограмма сополимера содержащего 21,8 мол. % СК (кр. 3, рис. 6). Температура стеклования понижается до 64 °С, а появившийся уже при содержании в макромолекуле сополимера 16 мол. % СК изотермический эффект при 140 °С становится значительным. Одновременно значительно уменьшается характерный для ПАН экзотермический эффект при 280 °С, обусловленный циклизацией нитрильных групп.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что увеличение количества звеньев СК в составе сополимера оказывает существенное влияние на процесс циклизации ПАН. Очевидно, наличие небольшого количества (16-21,8 мол. %) СК нарушает регулярность строения макромолекул ПАН и соответственно затрудняет внутримолекулярную циклизацию нитрильных групп с образованием длинных участков конденсированных нафтиридиновых колец.

Выводы

Исследована технологическая возможность получения волокнообразующих сополимеров акрилонитрила и сорбиновой кислоты в среде диметилсульфоксида и впервые изучены основные закономерности реакции совместной полимеризации этих мономеров. Определены константы сополимеризации акрилонитрила и сорбиновой кислоты в диметилсульфоксиде. На основе полученных констант сополимеризации рассчитаны удельная активность и фактор полярности сомономера – сорбиновой кислоты. Исследовано влияние различных технологических факторов процесса сополимеризации (содержание сорбиновой кислоты в исходной смеси мономеров, продолжительности и температуры реакции, концентрации инициатора) на состав сополимеров, удельную вязкость их растворов и технологически выявлена область волокнообразования. Установлено, что повышение температуры реакции выше 700С и увеличение выхода сополимера выше 40-50% приводит к образованию сшитых, нерастворимых сополимеров.

Исследованы некоторые физико-химические и термомеханические свойства полученных сополимеров. Показано, что увеличение содержания сорбиновой кислоты в макромолекуле сополимера приводит к повышению интегральных теплот растворения, снижению температуры стеклования и уменьшению интенсивности процесса циклизации нитрильных групп молекулы сополимеров. Установлено, что введение сорбиновой кислоты в макромолекулу полиакрилонитрила заметно снижает вязкость их эквиконцентрированных растворов. Эти растворы обладают более низкой степенью структурирования по сравнению с аналогичными растворами полиакрилонитрила.

Լիտերատուրա

1. Петросян В.А., Габриелян Г.А., Куличихин В.Н., Изучение реологических свойств концентрированных растворов волокнообразующих сополимеров акрилонитрила и изопрена, // Арм. хим. ж. 1976, т. 29, №6. – с. 521-526.
2. Крючков А.П., Общая технология синтетических каучуков, М., 1965, с. 308.
3. Пат. США 2858288. 1958, Chem. Abs., 1959, №6. – С. 56971.
4. Петерс Д., Хейес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. – М.: Химия, 1978, Т. 2, с. 721-751.
5. Алфрей Т., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация, М., ИЛ. 1953, с. 44-46.
6. Чухаджян Г.А., Калайджян А.Е., Петросян В.А. Полимераналогичные превращения поли-α-хлоракрилонитрила, // Высоком. Соед, 1970, 12А. – с. 171.

Ակրիլանիտրիլի և սորբինաթթվի համատեղ պոլիմերացման տեխնոլոգիական հնարավորությունը և ստացված պոլիմերի հատկությունների ուսումնասիրությունը

Ա.Հովհաննիսյան, Է.Գևորգյան, Մ.Գևորգյան

Ամփոփում

Աշխատանքում ուսումնասիրվել է Ակրիլանիտրիլի և Սորբինաթթվի համատեղ պոլիմերացման տեխնոլոգիական հնարավորությունը:

Միաժամանակ և սպեկտրոնրոպ դիտարկվել է ստացված համապոլիմերի քիմիական կառուցվածքը և հայտնի լուծիչների մեջ նրա լուծելիությունը կախված ջերմաստիճանից:

Development of Technology of Receiving of Fibre-Forming Copolymers of Acrylonitrile with Sorbic Acid and Studing of their Properties

A.Hovhannisyan, E.Gevorgyan, M.Gevorgyan

Summary

In this research the technological development of joint polymering of acrilanitrile and sorbin acid is studied. The chemical structure of polymer is viewed by UK and PMR specters as well as its solubility in known solutions depending from the temperature.