

©МГУП

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРИТЕЛЯХ

О. Н. ОСИПЕНКО, А. Г. ХАРИТОНОВИЧ, Л. А. ЩЕРБИНА

Abstract. As a result of the work in the lab conditions is shown the possibility of production of fiber-forming tercopolymers of acrylonitrile with various acid comonomers. Is shown the possibility of replacement of imported 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid on acrylic acid as well as toxic DMF on a more environmentally friendly DMSO

Ключевые слова: акрилонитрил, 2-акриламид-2-метилпропансульфоукислота, акриловая кислота, апротонный растворитель, сополимер, диметилсульфоксид

Накопленный в научно-технической литературе теоретический материал и экспериментальные данные подтверждают существенное влияние условий проведения гомофазного синтеза волокнообразующих сополимеров, на основе виниловых мономеров, на протекание его отдельных стадий в общей кинетической схеме. Однако обобщение, имеющей на сегодня информация по количественным оцен-

кам процесса гомофазного синтеза, не позволяет прийти к однозначным выводам и достоверно его прогнозировать.

Несмотря на более чем полувековую эксплуатацию этих технологических процессов, большинство технологических режимов выбраны полуэмпирическим путем и требуют дополнительных уточнений и корректировок. В частности, не ясны механизмы влияния третьего кислотного сомономера и химической природы растворителей на динамику синтеза волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила (АН). Решение этих и других вопросов необходимы для решения задач оптимизации технологических процессов.

На кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений Могилевского государственного университета продовольствия уже несколько десятилетий ведутся научно-исследовательские и опытные работы, направленные на поиск путей снижения ресурсо- и энергозатрат при производстве волокнистых материалов на основе сополимеров акрилонитрила, на создание новых ассортиментов такой продукции и повышение ее конкурентоспособности на мировом рынке. Эта работа ведется в тесном сотрудничестве и при поддержке Новополоцкого завода «Полимир» ОАО «Нафтан» – крупнейшего на территории бывшего постсоветского пространства производителя полиакрилонитрильных волокон.

В данной работе представлен анализ влияния различных факторов на динамику синтеза сополимеров акрилонитрила в реакторе идеального смешения непрерывного типа. Выбор этой задачи инициирован необходимостью поиска путей сокращения ресурсо- и энергозатрат при производстве волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, а также получением данных, необходимых для организации в Республике Беларусь высокотехнологичного процесса получения полиакрилонитрильных волокон технического назначения.

За основу условий проведения эксперимента были взяты промышленные технологические процессы получения волокнообразующего поли[АН-со-метилакрилат(МА)-со-2-акриамид-2-метилпропансульфокислота(АМПС)] в 51,2% водном растворе роданида натрия (ВРРН) и в диметилформамиде (ДМФ).

Используемые в производственной практике растворители ВРРН и ДМФ имеют индивидуальные существенные недостатки [1]. В качестве альтернативы химически нестабильному токсичному диметилформамиду, а также коррозионно активному ВРРН, может быть рассмотрен диметилсульфоксид (ДМСО).

Все мономеры для синтеза поли[АН-со-МА-со-АМПС], кроме АМПС, производятся в Республике Беларусь. В качестве альтернативы импортной АМПС может быть рассмотрена акриловая кислота (АК). Ее преимущества состоят в том, что она может быть получена, например из АН, а ее введение в полимерную цепь позволит использовать полиакрилонитрильные волокна на основе поли[АН-со-МА-со-АК] для технического применения, например для переработки в термостойкие волокнистые материала.

В ходе работы для оценки по возможности и целесообразности использования АК вместо АМПС и ДМСО вместо ДМФ и ВРРН сравнительно проанализированы процессы синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)] и поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)] в ДМФ, ДМСО, ВРРН.

На основании изучения динамики синтеза терсополимеров планировалось определить его кинетические параметры, необходимые для математического описания технологического процесса.

При анализе результатов этих исследований было отмечено, что при температуре 80°C (см. *рисунок 1*) синтез поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)] в ДМСО и в ВРРН протекает на начальных этапах с равной активностью, однако в ДМСО достигается более высокая степень превращения мономеров. Это может быть объяснено как минимум двумя причинами. Первая – побочные взаимодействия ВРРН с инициатором полимеризации [1]. Вторая – более низкая растворимость в ВРРН сополимеров АН и очень высокая вязкость таких растворов, что может приводить к замедлению процессов диффузионного сближения мономеров и активных центров.

Сопоставление данных, представленных на *рисунке 2*, свидетельствует о том, что активность образования поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)] в ДМСО превышает активность этого процесса в ВРРН.

В целом, процессы синтеза в ДМФ как поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)], так и поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)] (см. *рисунки 1 и 2*), характеризуется наименьшей интенсивностью, по сравнению с результатами, полученными в других растворителях. Наиболее вероятной причиной этого является активное участие ДМФ в реакциях передачи и обрыва кинетической цепи [1].

Эффект влияния природы кислотного сомономера на динамику синтеза волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила в присутствии различных кислотных сомономеров можно проанализировать сопоставив результаты экспериментов при идентичных температурах. Проводя такое сопоставление для результатов синтезов различных терсополимеров акрилонитрила в ДМСО можно отметить близкую интенсивность процессов образования в этом растворителе поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)] и поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)] (см. *рисунок 3*).

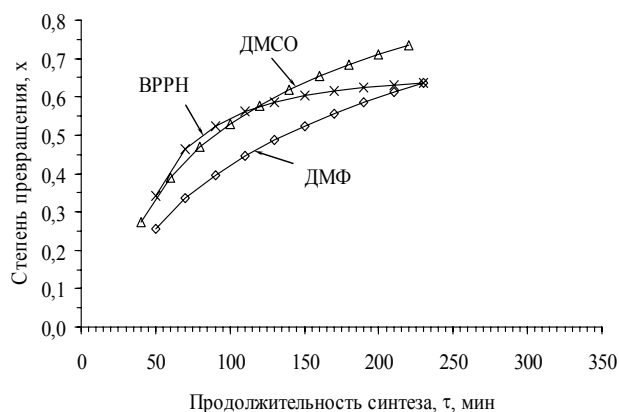


Рис. 1. Динамика синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)] при 80°C в различных растворителях

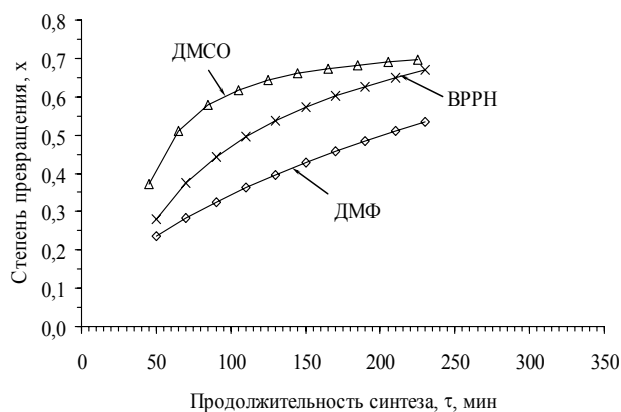


Рис. 2. Динамика синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)] при 80°C в различных растворителях

Однако при снижении температуры проведения процесса до 70°C наблюдается более низкая активность терсополимеризации АН, МА и АК, по сравнению с терсополимеризацией АН, МА и АМПС (см. рисунок 4). Это свидетельствует о том, что при снижении температуры более четко проявляется ингибирующее влияние карбоксилсодержащих мономеров [1], что отмечается также как увеличение разницы в индукционных периодах синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)] и поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)]. Таким образом, повышение температуры синтеза может явиться одним из факторов «нейтрализующих» влияние карбоксилсодержащих мономеров на общую динамику синтеза терсополимеров акрилонитрила.

Дополнительная экспериментальная проверка показала, что особенно сильно ингибирующее влияние на динамику терсополимеризации в присутствии карбоксилсодержащих мономеров проявляется в ДМФ. По всей видимости, это связано с тем, что ДМФ, в отличие от ДМСО и ВРРН, принимает активное участие в реакциях передачи цепи.

Для подтверждения сделанных выше выводов количественными показателями динамики синтеза в апротонных и гидротропных растворителях были рассчитаны кинетические параметры изучаемых процессов. В частности, определены скорость реакции, порядок реакции и температурный коэффициент скорости реакции (см. таблицу 1) для различных вариантов проведения синтеза.

С повышением температуры скорость синтеза терсополимеров акрилонитрила во всех растворителях увеличивается. При этом минимальная скорость синтеза при низких температурах в апротонных растворителях (ДМФ и ДМСО) отмечается в случае присутствия в реакционной смеси карбоксилсодержащих мономеров. Однако, при высоких температурах синтеза (80°C) синтез в присутствии АК в ДМФ и в ДМСО протекает с большей скоростью.

Сравнение скоростей синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)] и поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)] в ВРРН во всем изученном диапазоне температур свидетельствует о более низкой скорости процесса в присутствии карбоксилсодержащего мономера.

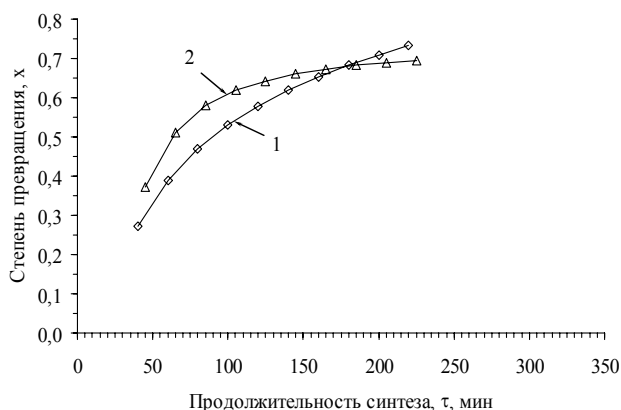


Рис. 3. Влияние природы кислотного сомономера на динамику синтеза сополимеров акрилонитрила в ДМСО при 80°C: 1 – поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)], 2 – поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)]

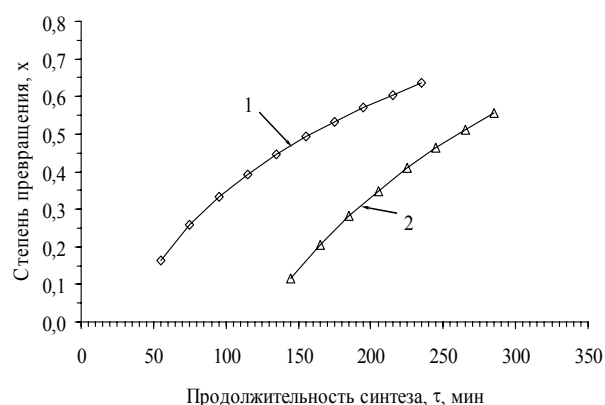


Рис. 4. Влияние природы кислотного сомономера на динамику синтеза сополимеров акрилонитрила в ДМСО при 70°C: 1 – поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)], 2 – поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)]

Таблица 1. Кинетические параметры процесса синтеза терсополимеров

Синтез терсополимера	Условия проведения синтеза		Скорость реакции, V , моль/дм ³ с	Порядок реакции, n	Температурный коэффициент скорости реакции, ΔE , кДж/моль
	растворитель	температура, °С			
поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)]	ДМФ	70	3,14E-04	7,5	139
		75	7,36E-04	4,5	
		80	1,24E-03	4,3	
	ДМСО	70	9,46E-04	3,1	77
		75	1,47E-03	3,0	
		80	2,04E-03	3,4	
	ВРРН	70	3,71E-04	2,0	191
		75	7,38E-04	3,1	
		80	2,47E-03	2,6	
поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)]	ДМФ	70	1,92E-04	1,4	246
		75	5,03E-04	0	
		80	2,21E-03	0	
	ДМСО	70	6,19E-04	1,7	184
		75	1,36E-03	2,2	
		80	3,86E-03	2,4	
	ВРРН	70	3,51E-04	1,4	137
		75	6,66E-04	3,0	
		80	1,37E-03	3,4	

Не менее важной характеристикой процесса сополимеризации является его кинетический брутто порядок. Порядок реакции определяется прежде всего механизмом процесса, количеством компонентов принимающих участие в процессе реакции и другими факторами. В среднем порядок реакции изменяется от 2 до 4 (за исключением ДМФ), что в принципе соответствует имеющейся в литературе информации. Более высокий порядок реакции отмечен в случае полимеризации в ДМФ поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)].

Более высокий порядок в ДМФ вероятно связан со сложностью протекающего в этом растворителе процесса сополимеризации, что также подтверждается установлением других аномалий при протекании процесса синтеза в этом растворителе. Минимальный порядок реакции отмечен в ДМФ, но в случае синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)]. Последнее мы связываем с особым механизмом ингибирования процесса синтеза сополимера акриловой кислотой в ДМФ. На правильность этих выводов косвенно указывает более низкие порядки реакции синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)] в ДМСО, по сравнению с поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)] в ДМСО.

Сопоставление скоростей реакции при различных температурах позволило оценить температурную зависимость синтеза терсополимеров акрилонитрила в различных растворителях (см. таблицу 1).

Температурный коэффициент скорости реакции терсополимеризации увеличивается при переходе от сульфосодержащего мономера АМПС к карбоксилсодержащему мономеру АК при синтезе в апротонных растворителях (ДМФ и ДМСО). При синтезе в гидротропных растворителях (ВРРН) наблюдается обратная тенденция. При замене АМПС на АК кажущаяся энергия активации процесса синтеза уменьшается. В целом средние значения температурного коэффициента процесса колеблются от 80 до 250 кДж/моль, что не противоречит имеющимся в литературе экспериментальным данным, полученным при исследовании процесса синтеза других сополимеров акрилонитрила в различных растворителях [1].

Наиболее значимым с практической точки зрения технологическим параметром является максимально достижимая в процессе степень превращения мономеров в полимер за время работы промышленного реактора. Этот показатель связан с интенсивностью работы аппарата, общей производительностью процесса и себестоимостью продукции.

Наибольшая степень превращения достигается в случае использования ДМСО при синтезе поли[АН-со-МА-со-АМПС]. Замена АМПС на АК, при синтезе в том же растворителе, приводит к снижению степени превращения мономеров примерно на 10%, что приемлемо с технологической точки зрения.

Обобщая экспериментальные данные, полученные при сравнительном изучении процессов получения волокнообразующих терсополимеров на основе АН, МА и кислотных сомономеров в апротонных и гидротропных растворителях, можно прийти к следующим выводам:

определены кинетические параметры процессов синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)] и поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)] в ДМФ [2], в ДМСО и в ВРРН и их температурная зависимость.

- показано, что замена сульфосодержащего кислотного сомономера АМПС на карбоксилсодержащий АК приведет к уменьшению производительности технологического процесса в ДМФ [3] и практически не скажется на этот показатель при синтезе в ВРРН и в ДМСО [4-6].

- промышленный процесс синтеза поли[АН-со-МА-со-АК] может быть осуществлен как в апротонных [7-8], так и в гидротропных растворителях;

- из апротонных растворителей наибольшее предпочтение следует отдать ДМСО, так как синтез в этом растворителе характеризуется высокой интенсивностью, а сам процесс можно проводить при высоких температурах [7-8], что приведет к дополнительному выигрышу в интенсивности использования промышленных реакторов.

Литература

1. Щербина, Л.А. Разработка и внедрение синтеза волокнообразующего терсополимера акрилонитрила в гидротропном растворителе / Дис. . канд. тех. наук: 05.17.06. – Минск, 2002. – 161 с.
2. Осипенко, О.Н. Синтез волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, предназначенных для получения прекурсоров углеродных волокон / О.Н. Осипенко, А.Р. Байкова, А.Г. Харитонович, Л.А. Щербина // сб. тезисов VII Всероссийской студенческой олимпиады и семинара «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы» (с международным участием), Санкт-Петербург, Россия, 10 - 14 мая 2011 г.: СПГУТД, 2011. – С. 44.
3. Харитонович, А.Г. Изучение сополимеризации виниловых мономеров газохроматографическим методом / А.Г. Харитонович, О.Н. Осипенко, А.Р. Байкова, Л.А. Щербина, З.А. Филиппенко // Техника и технология пищевых производств: тез. докл. VIII Междунар. науч.-техн. конф., 27 - 28 апреля 2011 г., Могилев / УО "МГУП": в 2 ч.; редкол.: А.В. Акулич (отв. ред.) [и др.]. - Могилев: УО "МГУП", 2011. – Ч. 2. – 271 с. – С. 18.
4. Харитонович, А.Г. Исследование процесса синтеза терсополимеров акрилонитрила в присутствии различных кислотных сомономеров / А.Г. Харитонович, Л.А. Щербина, А.Я. Гузиков, З.А. Филиппенко, О.Н. Осипенко, Л.Н. Климова, А.Р. Байкова // материалы Междунар. науч.-техн. конф. «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии», 24 - 26 ноября 2010 г.: в 2 ч. – Минск: БГТУ, 2010. – Ч. 1. – С. 65-68.
5. Харитонович, А.Г. Влияние природы кислотного сомономера на гомофазный синтез терсополимеров акрилонитрила / А.Г. Харитонович, Л.А. Щербина, О.Н. Осипенко, З.А. Филиппенко, А.Я. Гузиков // «Вісник КНУТД». – 2010. – № 5. – С. 309-312.
6. Харитонович, А.Г. Исследование гомофазной терсополимеризации акрилонитрила, метилакрилата с кислотными сомономерами / А.Г. Харитонович, М.Л. Шараев, А.П. Петухов, О.Н. Осипенко, Д.А. Лацкевич, Л.А. Щербина // Техника и технология пищевых производств: тез. докл. VII Междунар. науч. конф. студентов и аспирантов, 22 - 23 апреля 2010 г., Могилев / УО "МГУП": в 2 ч.; редкол.: А.В. Акулич (отв. ред.) [и др.], - Могилев: УО "МГУП", 2010. – Ч. 2. – 281 с. – С. 30.
7. Харитонович, А.Г. Получение волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, метилакрилата и акриловой кислоты / А.Г. Харитонович, П.В. Чвириков, О.Н. Осипенко, Л.А. Щербина // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тезисы докладов XXIII Международной научно-технической конференции «Реактив-2010». – Минск, 2010. – С. 113.
8. Харитонович, А.Г. Синтез сополимера акрилонитрила, метилакрилата и акриловой кислоты в апротонном растворителе / А.Г. Харитонович, А.Р. Байкова, О.Н. Осипенко, З.А. Филиппенко, Л.А. Щербина // Молодежь в науке – 2011: прил. к журн. «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі». В 5 ч. Ч. 1. Серия химических наук / Нац. акад. наук Беларуси. Совет молодых учёных НАН Беларуси; редкол.: С. А. Усанов (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2012. – 96 с. – С. 55-57.