

В целом выводы позволяют несколько иначе представить себе стратегию и конкретные направления поиска новых дубящих материалов, причем основное внимание следует уделять не столько увеличению реакционной способности, сколько подбору соединений с оптимальными размерами частиц, или, как вариант, использованию многокомпонентных дубителей, обладающих комплексом этих признаков.

Список использованных источников

1. Кленовская Н. В. Разработка технологии производства кож для верха обуви с применением титанового дубителя / Автореферат. – М.: МТИЛП, 1988.
2. Экологические аспекты нетрадиционных технологий. В.И. Чурсин (ГУП ЦНИИКП) // Кожевенно-обувная промышленность. – 1999. – №5. – С. 42-43.
3. Денисова А.А. и др. Изучение структуры кожевенных полуфабрикатов методом сетевой и растровой микроскопии // Кожевенно-обувная пром-сть. – 1977. – № 5. – С. 41-44.
4. Чиркова Н.А., Страхов И.П., Есин В.А. Анализ свойств, определяющих качество хромовых кож для верха обуви // Кожевенная промышленность. – М.: ЦНИИТЭИИглепром, 1976. – С. 28-31

УДК 678.7

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОНИТРИЛА СО СЛОЖНОЭФИРНЫМИ СОМОНОМЕРАМИ

Харитонович А.Г., ст. преп., Байкова А.Р., инж., Щербина Л.А., доц.

*Могилевский государственный университет продовольствия,
г. Могилев, Республика Беларусь*

Эксплуатационные характеристики волокнистых полимерных материалов во многом определяются мономерным композиционным составом сополимеров, применяемых при их получении. Так, например, для корректировки физико-механических свойств и придания окрашиваемости волокнам синтез сополимеров акрилонитрила (АН) ведут в присутствии сложноэфирных и кислотных сомономеров. В качестве сложноэфирных сомономеров чаще всего используют метилакрилат (МА). Существуют технологические предложения, где в качестве сложноэфирного сомономера предусматривается использование винилацетата (ВА). Возможность применения ВА в качестве сомономера обусловлена его меньшей токсичностью и дешевизной по сравнению с МА. Однако достоверная информация об использовании ВА при гомофазном синтезе сополимеров АН в диметилформамиде (ДМФ) отсутствует.

Замена одного сомономера на другой при реализации технологического процесса синтеза требует знания их относительной реакционной способности. Известно, что реакционная способность сомономеров существенно зависит от их химического строения, присутствия в реакционной смеси других сомономеров и способа активирования синтеза. Однако в настоящий момент отсутствуют расчетные методы, позволяющие априори достоверно прогнозировать относительные реакционные способности сомономеров для различных условий синтеза.

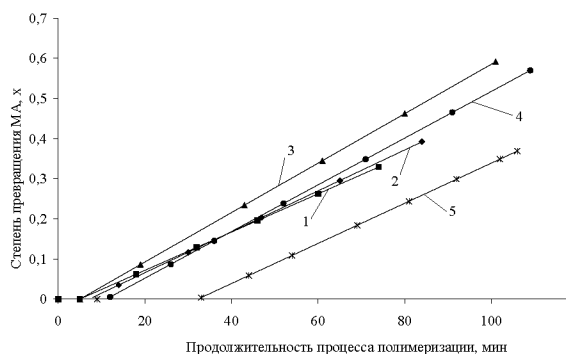
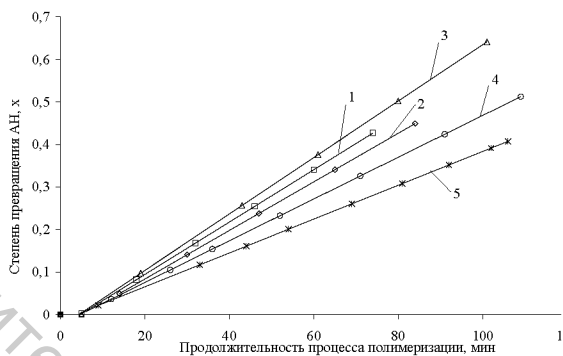
Для анализа взаимовлияния сомономеров, как правило, используют экспериментальные данные по двойной сополимеризации, делая допущение о том, что реакционная способность каждой пары сомономеров зависит, главным образом, от строения концевой звена макрорадикала и присоединяющегося к нему сомономера. Предложенные в научно-технической литературе методы определения относительной реакционной способности основаны на сопоставлении мономерного состава исходной реакционной смеси и мономерного состава синтезированного при этом сополимера. При этом определение содержания сомономеров в реакционной смеси и мономерного состава сополимера проводится трудоемкими химическими методами анализа.

В данной работе предложен вариант определения текущей концентрации сомономеров в реакционной смеси с помощью метода газовой хроматографии. Такой подход позволяет контролировать изменение в реакционной смеси концентрации каждого из сомономеров, идущих на образование сополимера. При этом количество сомономеров, вступивших в реакцию, соответствует количеству сомономеров, принявших участие в образовании макромолекулярных цепей. С этой целью при изучении сополимеризации АН с МА и с ВА в ДМФ была проанализирована динамика расхода каждого из мономеров при их различном количественном соотношении. На основании данных по изменению концентрации мономеров в процессе бинарной сополимеризации рассчитывалась степень превращения каждого из мономеров (рисунки 1-3).

Показано, что при сополимеризации АН с МА (рисунок 1), по мере увеличения содержания АН в исходной реакционной смеси, скорость его превращения в полимер уменьшается. Скорость вступления МА при его сополимеризации с АН практически не зависит от содержания МА в исходной реакционной смеси. При этом скорости и степени превращения АН и МА в сополимер примерно одинаковы.

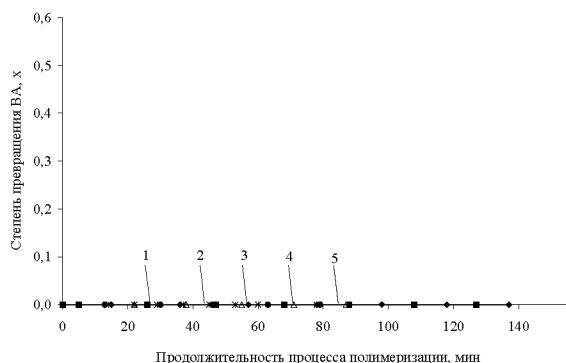
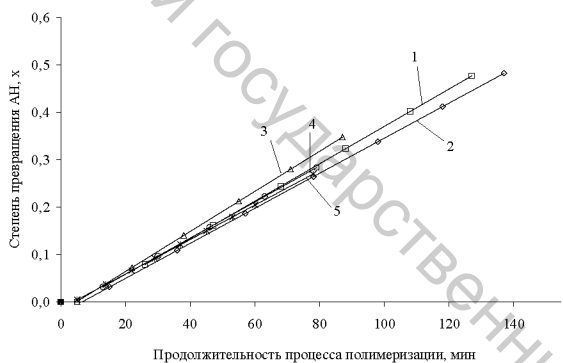
Из данных, представленных на рисунке 2 видно, что при сополимеризации АН и ВА содержание АН в реакционной смеси практически не влияет на скорость расхода АН. При этом второй компонент (ВА) вообще не вступает в реакцию сополимеризации.

При сополимеризации МА с ВА (рисунок 3) скорость расходования МА существенно зависит от состава реакционной смеси. Первое, что следует отметить, так это увеличение реакционной способности МА в присутствии ВА. Второе – это полная потеря реакционной способности ВА в присутствии МА. Причем, с увеличением содержания МА в исходной реакционной смеси скорость его расходования увеличивается.



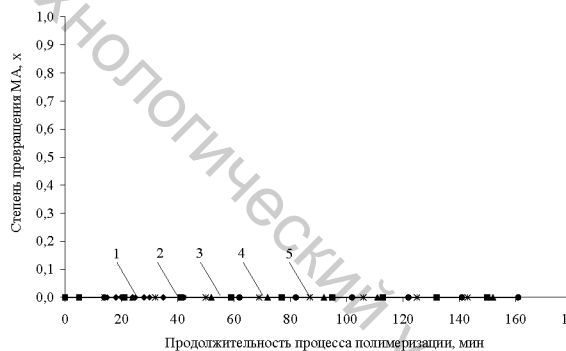
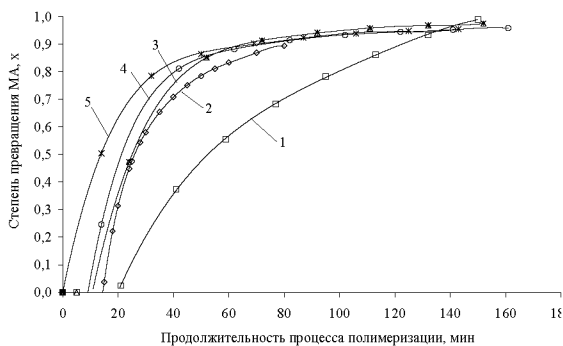
Соотношение АН и МА в реакционной смеси: 1 – 60(АН)/40(МА); 2 – 70(АН)/30(МА); 3 – 80(АН)/20(МА); 4 – 90(АН)/10(МА); 5 – 95(АН)/5(МА)

Рисунок 1 – Динамика превращения мономеров при синтезе поли[АН-со-МА]



Соотношение АН и ВА в реакционной смеси: 1 – 60(АН)/40(ВА); 2 – 70(АН)/30(ВА); 3 – 80(АН)/20(ВА); 4 – 90(АН)/10(ВА); 5 – 95(АН)/5(ВА)

Рисунок 2 – Динамика превращения мономеров при синтезе поли[АН-со-ВА]



Соотношение МА и ВА в реакционной смеси: 1 – 60(МА)/40(ВА); 2 – 70(МА)/30(ВА); 3 – 80(МА)/20(ВА); 4 – 90(МА)/10(ВА); 5 – 95(МА)/5(ВА)

Рисунок 3 – Динамика превращения мономеров при синтезе поли[МА-со-ВА]

В таблице приведены данные по значениям индукционных периодов вступления в реакцию компонентов реакционной смеси в зависимости от ее состава. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что индукционный период по каждому сомономеру в сомономерной паре различен.

При сополимеризации АН с МА, индукционный период для АН примерно такой же, как у МА. По мере увеличения доли АН в реакционной смеси индукционный период вступления МА в реакцию сополимеризации увеличивается.

При сополимеризации АН с ВА индукционный период АН примерно такой же, как и при сополимеризации АН с МА. При увеличении содержания в реакционной смеси АН индукционный период вступления в реакцию АН несколько уменьшается, а ВА вообще не принимает участие в сополимеризации с АН.

При сополимеризации МА и ВА и увеличении содержания в исходной смеси МА от 60 до 95% (масс.) индукционный период для МА уменьшается. В то же время ВА не расходуется.

При сополимеризации МА с ВА индукционный период МА больше, чем у АН при его сополимеризации с ВА.

Таблица – Индукционный период мономеров при двойной сополимеризации

Соотношение мономеров, %	По первому мономеру, мин	По второму мономеру, мин
60(АН)/40(МА)	4,8	5,0
70(АН)/30(МА)	5,4	7,1
80(АН)/20(МА)	4,4	5,0
90(АН)/10(МА)	4,7	11,0
95(АН)/5(МА)	3,6	32,2
60(АН)/40(ВА)	6,0	*
70(АН)/30(ВА)	6,6	*
80(АН)/30(ВА)	4,8	*
90(АН)/10(ВА)	4,7	*
95(АН)/5(ВА)	3,8	*
60(МА)/40(ВА)	20,1	*
70(МА)/30(ВА)	14,5	*
80(МА)/20(ВА)	16,2	*
90(МА)/10(ВА)	11,2	*
95(МА)/5(ВА)	7,0	*

Примечание: * – сомономер не принимает участия в сополимеризации

Анализ динамики двойной сополимеризации показал, что индукционный период процессов сополимеризации в различных мономерных системах существенно различается и зависит также от соотношения мономеров в реакционных смесях.

Сильное ингибирующее влияние на активность ВА при гомофазной сополимеризации в ДМФ оказывают АН и МА.

Полученные данные необходимы для выбора наиболее подходящих сочетаний мономеров для их совместной сополимеризации. Как правило, лучше использовать сомономеры с близкой реакционной способностью. Это позволяет получать сополимеры однородные по композиционному составу независимо от изменения соотношения сомономеров в реакционной смеси, что необходимо для получения полимерных материалов с воспроизводимыми физико-механическими характеристиками.

Таким образом, по результатам данной работы, ВА не может рассматриваться в качестве подходящего сложнотермического сомономера при получении путем гомофазного синтеза в диметилформамиде волокнообразующих сополимеров на основе АН.

УДК 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ 2-АКРИЛАМИД-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОКИСЛОТЫ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ СТАБИЛИЗАЦИЮ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА

Щербина Л.А., доц., Будкуте И.А., доц., Могилевский государственный университет

продовольствия, г. Могилев, Республика Беларусь,

Устинов К.Ю., зам. нач., Завод «Полимир» ОАО «Нафтан»,

г. Новополоцк, Республика Беларусь

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию и оптимизации процессов получения углеродных волокон (УВ) на основе полиакрилонитрильных (ПАН) прекурсоров. Это объясняется удачным сочетанием высоких физико-механических свойств, хемостойкости, негорючести и других характеристик УВ на их основе.

В результате исследований, проведенных на кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений Могилевского государственного университета продовольствия и заводе «Полимир» ОАО «Нафтан», разработаны и в промышленных условиях апробированы пилотные технологические процессы получения ПАН прекурсоров на основе поли[акрилонитрил (АН)–со–метилакрилат (МА)–со–2-акриламид-2-метилпропансульфоукислоты (АМПС)]. Наличие в этом волокнообразующем сополимере АН звеньев АМПС предопределяют необходимость более детального изучения особенностей термохимических процессов, происходящих в полимерном субстрате ПАН прекурсоров.

В данной работе методами синхронного дифференциального термического (ДТА) и термогравиметрического анализов (ТГА) было исследовано влияние содержания АМПС в волокнообразующих сополимерах АН на характер протекающих в них термохимических превращений. Объектом этих исследований явились волокна на основе сополимеров поли[АН (92–х)–со–МА (8)–со–АМПС (х)], где $x = 0 \div 7$ % (масс.).

Термический анализ проводили на дериватографе STA 409EP/2 ф. Netzsch при нагреве образцов от 100°C до 850°C со скоростью 10°C в минуту. Масса навески волокна составляла 20 мг. Регистрацию ИК-