Федеральное агентство по образованию РФ

Министерство образования и науки РФ

Технологический институт

Кафедра «Химическая технология»

Курсовая работа

по дисциплине «Химия и технология полимерных

композиционных материалов»

на тему

«**Совершенствование технологии получения прядильного раствора в производстве ПАН волокон**»

2007

**Содержание**

Введение

1. Литературный обзор

1.1. Получение прядильного раствора ПАН

1.2. Технология получения прядильного раствора

1.3. Изменение свойств акрилонитрильных волокон при замене итаконовой кислоты в сополимере

1.4. Органические растворители, используемые для получения ПАН волокон

Заключение

Список использованной литературы

**Введение**

На рубеже второго и третьего тысячелетий волок­на на основе полимеров и сополимеров акрилоннтрила заняли 4-6% в общем балансе текстильного сырья.

Полиакрилонитрильные (ПАН) волокна оказались технологически хорошо совместимыми с натуральными, особенно с шерстью. Низкие значения плотности полимерного субстрата - значительно ниже аналогичных характеристик шерсти - предопределили основное направление в использовании ПАН волокон как шерстеподобного тек­стильного сырья. Следует отметить, что мировое производство мы­той шерсти, достигнув постепенно снижается. Это обуслов­лено быстрым увеличением выпуска химических волокон, главным образом тонких полиакрилонитрильных, успешно вытесняющих натуральные из ряда об­ластей потребления. Так же дефицит мытой шерсти и явился, очевидно, важным фактором, предопределившим интен­сивный рост производства ПАН волокон.

К началу XXI в. суммарные мощности установок производства ПАН волокон в мире составили 3,5 млн.т., а к 2005 г. намечается их увеличение до 5 млн.т. Следует отметить, что стабильные условия эксплуатации основ­ного технологического оборудования могут быть реали­зованыпри его загрузке на 83-88%. Превышение прогнозируемых объемов роста мощностей относительно фактического производства ПАН волокон обусловлено предполагаемым увеличением многовариантности технологических процессов и требованиями маркетин­говой стабильности.

Пожалуй, нет другого вида химических волокон, которые производились бы в столь разнообразных технологических вариантах, как ПАН волокна. В настоящее время выпускомПАН волокон в мире занято более 60 фирм. Варианты этого вида текстильного сырья различаются следующими характеристиками.

Полиакрилонитрильные волокна и нити в настоящее время представляют наиболее распространенный вид промышленно освоенных карбоцепных синтетических волокон. Это связано со специфически ценными свойствами ПАН волокна: низким коэффициентом теплопроводности, пушистостью, объемностью, которые делают ПАН волокна практически равноценными заменителями шерсти.

Отечественное полиакрилонитрильное волокно под названием «нитрон» впервые выпущено в 1963 г. на Саратовском АО «Нитрон». В настоящее время действуют производства по выпуску этого волокна в г.Саратове - ОАО «Саратоворгсинтез».

ПАН-волокна и нити широко используются для изготовления изделий народного потребления и в техническом секторе. Волокна на основе ПАН широко используются как в чистом виде, так и в смеси с другими волокнами, в основном, в производстве трикотажных изделий (64%), чаще всего верхнего трикотажа, а также при изготовлении мебельных (обивочных) тканей (~ 17%), камвольных, суконных и ковровых изделий (~ 15%), пряжи для ручного вязания (3%), чулочно-носочных изделий (1%) [2].

**1. Литературный обзор**

**1.1. Получение прядильного раствора ПАН**

При получении ПАН основным волокнообразующим полимером для является не гомополимер - полиакрилонитрил, а сополимер акрилонитрила с другими мономерами [2-4], что объясняется необходимостью:

- нарушения регулярной и жесткой цепочки ПАН, которая определяет низкие эластические свойства волокна из гомополимера, его недостаточную устойчивость к истиранию;

- введения реакционноспособных функциональных групп, облегчающих накрашивание волокна.

Для получения ПАНВиН используют различные сополимеры. В отечественной технологии производства волокна нитрон получил применение тройной сополимер, в состав которого наряду с акрилонитрилом (АН) СН2=СНСN (~90%) входят метилакрилат (МА) СН2=СНСООСН3 (~ 6%), как сополимер, нарушающий регулярность строения макромолекулы и улучшающий эластические свойства волокон, имеющий ту же скорость полимеризации, что и АН и итаконовая кислота (ИтК) (~ 1-3%),

СН2СООН

СООН

СН2=С

позволяющая улучшить накрашиваемость волокна за счет присутствия реакционноспособных карбоксильных групп. Так как в обычных условиях итаконовая кислота представляет собой кристаллическое вещество (Тпл=163°С), то в производстве волокна нитрон для обеспечения гомогенной среды при синтезе ПАН используют ее натриевую соль итаконат натрия (ИтNa)

СН2СООNa

СООNa

СН2=С

Технологический процесс получения прядильного раствора ПАН включает следующие основные стадии:

1. синтез полиакрилонитрила;

2. получение прядильного раствора и подготовка его к формованию;

* регенерация растворителя – цех регенерации растворителя [4].

Синтез полиакрилонитрила протекает по механизму цепной радикальной полимеризации с использованием в качестве:

* инициатора – порофора;
* регулятора молекулярной массы – двуокиси тиомочевины и изопропилового спирта в соотношении 2: 1 [4].

1. Образование активного радикала:

CH3 – C – N = N – C – CH3

CH3

CH3

CN

CN

2СН3 - C• + N2 ↑

CH3

CN

порофор

1. Рост макромолекулы:

+ СН2 = СН

CH3 – C–CH2 – НC• + CH2 = CH

CH3

CN

CN

COOCH3

СN

CN

CH3

2 CН3

CH3 – C – CH2 – CH –CH2 = НC•

CH3

CN

СН2 = С

СН2СООNa

СН2СООNa

+

СN

СООСН3

CH3 – C – CH2 – CH – CH2 – CH – CH2 - C•

CH3

CN

CN

COOCH3

COONa

CH2COONa

и т.д.

1. Обрыв макромолекулы может проходить через молекулу двуокиси тиомочевины (ДОТ):

~ CH2-НC•

COOCH3

##### C = S

##### H2N

##### H2N

##### O

##### O

+

~ CH2 – CH2

COOCH3

+

##### C = S

##### HN•

##### H2N

##### O

##### O

+

через молекулу изопропилового спирта (ИПС):

~ CH2-НC

##### CN

~ CH2 – CH2

CN

+

НCOH

CH3

CH3

•C - OH

CH3

CH3

+

**1.1.1. Методы полимеризации ПАН**

Полимеризацию акрилонитрила можно проводить в блоке, в растворе и в суспензии или эмульсии [3].

**Полимеризация в блоке**. Чистый мономер устойчив к действию температуры до 200°. Полимер не способен к деполимеризации. Эти условия упрощают процесс.

Полимеризация акрилонитрила в блоке инициируется светом, азосоединениями, перекисями, ионизирующим излучением, а также любым другим источником получения радикалов. Через некоторое время после начала дей­ствия радикалов начинается выпадение полимера в осадок. В это время наблюдается увеличение суммарной скорости реакции. Дальнейшая реакция протекает в гетерогенных условиях. Реакция осложняется адсорбционными процессами и может протекать на частицах полимера как на матрицах. В гетерогенных условиях скорость реакции зависит от структуры выпав­шего полимера, от удельной поверхности частиц и гидравлических условий их движения. Энергия активации суммарного процесса полимеризации при небольших степенях превращения акрилонитрила составляет около 30 ккал/моль. Высокая энергия активации, а также высокая теплота поли­меризации (17,3 ккал/моль) исложность теплообмена приводят к взрывному характеру протекания полимеризации акрилонитрила в блоке. Последнее обстоятельство является одной из причин того, что блочная полимеризацияне применяется в производстве.

Однако, этот способ полимеризации неимеет прак­тического применения.

**Полимеризация в суспензии** [3,4]**.** Суспензионная полимеризация ПАН основана на способности акрилонитрила образовывать при температуре 20°С 7%-ные водные растворы. Поэтому процесс суспензионной полимеризации начинается в гомогенной среде, образующиеся олигомеры выпадают в осадок и реакция завершается в гетерогенной среде. Полимеризация протекает в присутствии водорастворимых инициаторов. Основные параметры процесса:

|  |  |
| --- | --- |
| - концентрация АН, % | 10 – 20; |
| - температура, °С | 30 – 50; |
| - продолжительность, мин. | 20 – 120; |
| - степень конверсии (преобразования), % | 80 – 85. |

Образующийся ПАН отделяется от суспензионной среды, промывается, сушится. Затем полимер растворяется в одном из доступных растворителей, например, диметилформамиде (ДМФА) с получением прядильного раствора, который проходит последующую подготовку к формованию.

К достоинствам суспензионной полимеризации относятся возможность в широких пределах варьировать состав полимера, упрощение схемы регенерации ванн, так как АН остается в суспензионной среде (воде), уменьшение вредности процесса формования, так как растворы ПАН не содержат АН. Однако многостадийность технологической цепочки при суспензионной полимеризации ПАН резко снижает эффективность данной технологии.

Так как полимеризация в суспензии протекает в двух фазах, то и кинетические зависимости полимеризации будут различными. Первая стадия полимеризации происходит в водной фазе, и скорость реакции зависит в основном от концентрации свободного мономера и сравнима со скоростью полимеризации в растворителях.

На второй стадии полимеризация протекает главным образом на поверхности частиц. Скорость процесса зависит от количества сорбированного мономера и значительно выше, чем при полимеризации в растворе. По-видимому, на поверхности частиц повышается эффективная концентрация мономера в реакционном объеме. Ингибиторы на этой стадии реакции обладают примерно такой же эффективностью, как и при полимеризации в растворе, если нет преимущественной сорбции одного из них. Это определяет автокаталитический ход реакции полимеризации в суспен­зии.

Поскольку протекание реакции, особенно до высоких степеней превращения мономера, определяет вторая стадия процесса, важнейшее значение при­обретает состояние поверхности частиц, их форма, сорбционные слои и общая величина поверхности. В связи с этим становится понятным отличие эмульсионной полимеризации от суспензионной. В последнем слу­чае с помощью эмульгаторов уменьшается и стабилизируется размер поли­мерных частиц. Это ускоряет и стабилизирует процесс. В качестве эмульгато­ров для эмульсионной полимеризации применяют, как правило, неионогенные поверхностно-активные вещества или соли жирных кислот (олеиновой, пальметиновой и др.).

**Полимеризация в растворе.** Широкое распространение в промышлен­ности в последнее время получил метод полимеризации акрилонитрила в рас­творе или лаковая полимеризация. В этом случае полимеризация протекает в гомогенных условиях.

При проведении полимеризации в растворе отпадает необходимость в целом ряде операций, таких как выделение, очистка и сушка полимера на химических заводах, транспортировка его на заводы химического волокна и растворение [5].

Полимеризация в растворепроводится в растворителях, в которых растворимы как исходные мономеры, так и получаемый полимер, и завершается образованием концентрированного прядильного раствора, который используется при формовании волокна или нити [4].

Основные параметры полимеризации в растворе:

|  |  |
| --- | --- |
| - температура, °С | 78 – 82; |
| - продолжительность, ч | 1,5 – 2. |

Конверсия полимеров при полимеризации в растворе не превышает 50 – 70% во избежание получения разветвленного полимера, характеризующегося повышенной полидисперсностью. Не вступившие в реакцию мономеры отгоняются из прядильного раствора на стадии демономеризации.

При полимеризации в растворе в качестве растворителей могут быть использованы:

- органические растворители: этиленкарбонат, а также сильнополярные апротонные диметилсульфоксид, диметилацетамид, диметилформамид;

- неорганические растворители: азотная кислота, а также концентрированные водные растворы хлористого цинка, роданистого натрия и др.

Каждый из этих растворителей характеризуется теми или иными преимуществами и недостатками.

В России широко приме­няются в производстве полиакрилонитрильных волокон водные растворы роданида натрия. Для растворения полиакрилонитрила приме­няется раствор роданида натрия, содержащий 51% соли. Меньшая или боль­шая концентрация роданида увеличивает вязкость прядильных растворов.

Полная сольватация роданида в водных растворах наступает при содержании 3,96 г-моль/1000 мл (вес. 25%) воды, однако при этом он еще не приобретает способности растворять ПАН.

Способность к кристаллизации вызывает необходимость хранения 51%-ных растворов роданида натрия при температуре выше 15°С. Растворы рода­нида натрия стабильны, но вызывают сильную коррозию металлов и в пер­вую очередь железа. Содержание примесей металлов в растворе не должно превышать 2-10-4%, так как они отрицательно влияют на процесс полиме­ризации акрилонитрила.

На практике наибольшее распространение в качестве растворителей ПАН получили диметилформамид НСОN(СН3)2 и 50 - 52%-ные водные растворы роданистого натрия NaSCN. Соответственно различают два промышленных способа получения полиакрилонитрильных волокон и нитей – диметилформамидный (на основе ДМФА) и солевой (на основе NaSCN).

До недавнего времени достоинством растворов роданистого натрия как растворителя являлась возможность синтеза ПАН методом полимеризации в растворе, что позволяло значительно сократить технологию получения прядильного раствора ПАН.

Следует отметить, что применение водных солей роданида натрия в технологии прядильного раствора ПАН сопряжено с рядом негативных моментов. Это, во-первых, сложная и многостадийная регенерация отработанного растворителя; во-вторых, повышенная коррозийность оборудования, что требует соответствующего аппаратурного оформления, в-третьих, неидеальные санитарно-гигиенические условия труда: работа с NaSCN приводит к кожным заболеваниям и заболеваниям внутренних органов, большие энергетические затраты.

К сожалению, на отечественных предприятиях по выпуску волокна нитрон до настоящего времени преобладает «солевой» способ (на основе NaSCN) [4].

Наряду с преимуществами метод по­лучения прядильного раствора путем полимеризации соответст­вующего мономера или смеси мономеров в растворе имеет и серьезные недостатки. При этом методе резко уменьшается воз­можность выпуска волокон различного ассортимента. В первую очередь это относится к получению ПАН волокон, так как при получении прядильного раствора путем растворной полимериза­ции в заданных условиях и в присутствии заданного инициатора можно получить только гомополимер или сополимер только од­ного вида, и, следовательно, из него может быть получено волок­но только одного вида. При получении прядильного раствора путем растворения готового полимера или сополимера всегда существует возможность варьировать состав выпускаемого во­локна заменой одного полимера или сополимера другим или смесью двух или трех полимеров. Это значительно расширяет возможность модифицировать и тем самым разнообразий ассортимент вырабатываемых волокон. В настоящее время, подав­ляющее число ПАН волокон получают на основе сополимеров различного состава [5].

**1.2. Технология получения прядильного раствора**

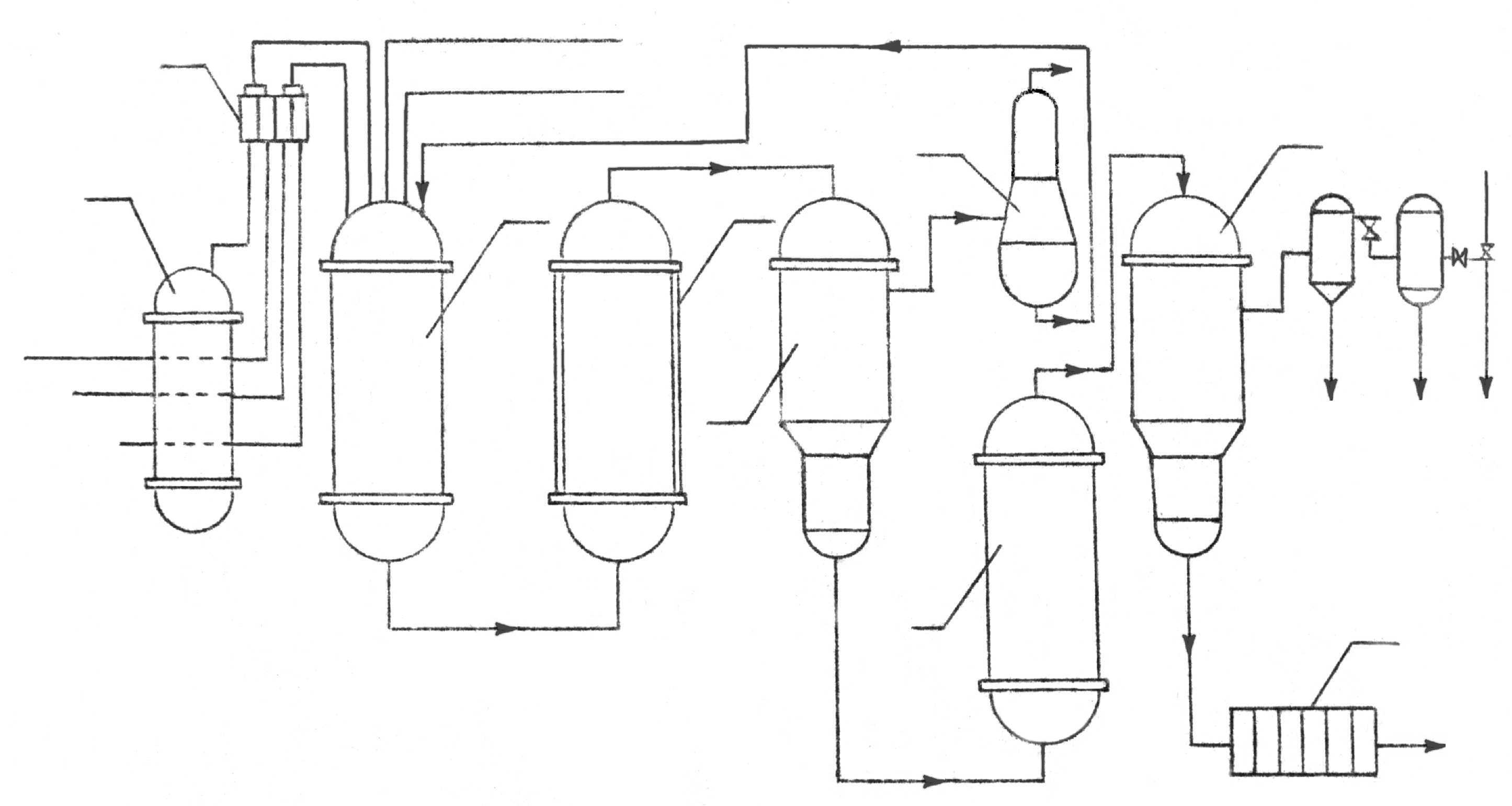
Независимо от используемого растворителя при непрерывной технологии получения прядильного раствора в производстве волокна нитрон технологический процесс включает следующие основные стадии [5]:

* подготовку мономеров и растворителя;
* приготовление реакционной смеси;
* полимеризацию с получением прядильного раствора;
* демономеризацию прядильного раствора с удалением не вступивших в реакцию мономеров;
* регенерацию не вступивших в реакцию полимеризации мономеров и передачу их на стадию приготовления реакционной смеси;
* подготовку прядильного раствора к формованию (смешение различных партий, деаэрацию и фильтрацию).

Принципиальная технологическая схема получения прядильного раствора в производстве волокна нитрон приведена на рис.1.

В соответствии с приведенной схемой исходные мономеры (АН, МА, ИтNa) проходят через теплообменник-выравниватель температур (поз.2), по межтрубному пространству которого протекает растворитель – 50 – 52%-ный водный раствор роданистого натрия или ДМФА. Подготовленные таким образом мономеры и растворитель объемными дозаторами (поз.3) подаются в аппарат приготовления реакционной смеси – смеситель (поз.1), куда одновременно поступают инициатор процесса полимеризации – порофор и регулятор молекулярной массы – двуокись тиомочевины (ДОТ). Как правило, используют смесь ДОТ и изопропилового спирта в соотношении 2:1 с целью уменьшения количества образующегося продукта разложения ДОТ – сульфата натрия. В смеситель (поз.1) поступают также рециркулируемые мономеры.

Приготовленная реакционная смесь передается в аппарат полимеризации – реактор (поз.4). Реактор представляет собой цилиндрическую емкость с трехлопастной мешалкой. Реакционная смесь поступает в нижнюю часть реактора и заполняет весь его объем, получаемый прядильный раствор отбирается из верхней части реактора. Из реактора (поз.4) прядильный раствор ПАН, содержащий 30 – 50% не вступивших в реакцию полимеризации мономеров, проходит в аппарат отгонки мономеров – демономеризатор (поз.5), где из тонкого слоя прядильного раствора, стекающего по стенкам аппарата и тарелкам, в условиях вакуума удаляются не вступившие в реакцию мономеры. Удаленные мономеры проходят сепаратор-конденсатор мономеров (поз.6) и возвращаются в технологический цикл (поз.1) в виде рециркулируемых мономеров. А демономеризованный прядильный раствор от нескольких реакторов поступает в бак меланжирования (усреднения) (поз.7) и затем в аппарат удаления пузырьков воздуха и азота (продукта разложения порофора) – деаэратор (поз.8), работающий по тому же принципу, что и демономеризатор [7]. Деаэрированный прядильный раствор ПАН с целью завершения его подготовки к формованию фильтруется на рамных фильтр-прессах и передается в прядильно-отделочный цех на формование.



##### Возврат мономеров

##### Регулятор

##### Слив конденсата

##### Прядильно-отделочный цех

##### Метилакрилат

##### НАК

##### Итаконат Na

##### Растворитель

3

2

1

4

5

6

7

8

9

Инициатор

Рис.1. Принципиальная технологическая схема получения прядильного раствора в производстве волокна нитрон:

1- смеситель реагентов; 2 – выравниватель температур; 3 - дозирующая установка; 4 – реактор; 5 – демономеризатор; 6 – сепаратор-конденсатор; 7 – бак меланжирования; 8 – деаэратор; 9 – фильтр-пресс

**1.3. Изменение свойств акрилонитрильных волокон при замене итаконовой кислоты в сополимере**

Для получения ПАНВиН используют различные сополимеры. В отечественной технологии производства волокна нитрон получил применение тройной сополимер, в состав входят акрилонитрил, метилакрилат и итаконовая кислота.

Учитывая то, что итаконовую кислоту получают из пищевого продукта – лимонной кислоты, проводятся работы по замене итаконовой на другие сополимеры, введение которых улучшало бы накрашиваемость волокна нитрон. Так, например, рассматривалась возможность использования для этих целей металлилсульфоната, 2-акриламид-2-метилпропансульфоновой кислоты [6]. Однако из-за сложности обеспечения чистоты получаемого прядильного раствора, изменения условий полимеризации эти сополимеры не получили практического промышленного применения [4].

Ташкент­скими исследователями еще в 1990 г. установлена принципиальная возможность замены итаконовой кислоты на акри­ловую (АК) [7].

В России итаконовую кислоту не производят, и поэтому ее замена на более дешевый и недефицитный продукт чрезвычайно важна. Для решения технологических задач необходимы глубокие исследования вопросов влияния АК на процесс полимеризации, реологичес­кие свойства растворов, равномерность и интенсив­ность крашения катионными красителями.

Процесс полимеризации осуществлялся в лабора­торных условиях с моделированием производствен­ного режима (температура *-* 70°С, рН = 5) и сохранением некоторых компонентов состава - порофора в качестве инициатора полимеризации, ди­оксида тиомочевины - в качестве регулятора молекулярной массы и роданида натрия - в качестве растворителя.

При исследованиях изменяли продолжительность процесса полимеризации (12, 45 и 75 мин) и состав сополимера - АН:МА:АК (93,5:5,2:1,31; 92,3:5,1:2,6; 89,8:5,0:5,2 %). Образцы получали в виде пленок путем растворения сополимера в диметилформамиде с последующим отливом.

Анализ результатов показал, что оптимальной является продолжительность полимеризации 75 мин. За этот период, при содержании в сополимере 1,3% ИК, выход полимера составлял 87%. Наличие в сополимере такого же количества АК приводит к увеличению выхода полимера до 91,3%. С увеличением содержания АК в 2 и 4 раза отмечен снижение выхода полимера.

От состава сополимера зависят и его реологические свойства. Замена ИК на такое же количество АК приводит к некоторому снижению вязкости, но с увеличением количества АК вязкость возрастает, а при 4-кратном увеличении АК - возрастает значительно, затрудняя формование волокна.

При изучении свойств сформованных пленок установлено, что их линейная плотность практически не зависит от состава сополимера и соотношения компонентов в нем. По показателям механических свойств образцы на основе сополимеров с АК превосходят промышленный образец, причем их свойства значительно зависят от содержания АК в сополимере. Большей разрывной нагрузкой и удлинением обладают образцы, содержащие 2,6 % АК.

Замена одного компонента, по данным ТГА, не оказывает существенного влияния на термостой­кость сополимера. Образцы имеют анало­гичные начальные температуры термолиза: промышленный - 230°С, содержащий 1,3 и 2,6% АК - также 230°С, 5,2% АК - 235°С. После завершения основных стадий термолиза (500°С) выход карбонизованного остатка (КО) составляет у про­мышленного образца 71% (масс), у образца, содер­жащего 2,6 % АК - 72%. Однако увеличение количества АК до 5,2 % приводит к снижению выхо­да КО до 66%. Замена ИК на АК значительно уменьшает экзотермические эффекты процесса циклизации, что может положительно проявиться при переработке нитей из такого сополимера в угле­родные.

Состав сополимера анализировали методом ИК-спектроскопии. Сравнительный анализ ИК-спектров показал совпадение полос поглощения всех валентных колебаний при длине волн от 800 до 3200 см-1. Однако отмечена большая интенсивность полос поглощения валентных колебаний групп СООН при 3640 см-1 у волокон, содержащих 1,3% АК, по сравнению с про­мышленным образцом. Увеличение содержания АК в 2 и 4 раза практически не влияет на интенсивность частоты колебаний групп СООН. Следовательно, из­менения в спектрах поглощения связаны с химической природой АК.

Зависимость интенсивности окраски пленок катионными красителями от состава сополимера изучалипутем определения коэффициента отражения в види­мой части спектра. Установлено, что при замене 1,3% ИК на такое же количество АК интенсивность окрас­ки возрастает во всей области спектра. С увеличени­ем содержания АК интенсивность окраски в еще большей степени усиливается, что может позволить сократить расход дорогостоящих красителей. Следо­вательно, без изменения технологических парамет­ров процесса, только замена ИК на АК в составе сополимера и изменение соотношения компонентов в сополимере в производстве ПАН волокон позволит:

- применить более доступный и недефицитный отечественный компонент сополимера;

- увеличите выход сополимера на 3,1 % без ухуд­шения физико-механических и физико-химических свойств волокон;

- придать волокнам большую активность при окрашивании катионными красителями.

Авторами [8-10] с целью улучшения качества и расширения ассортимента полиакрилонитрильных (ПАН) волокон, а так­же замены итаконовой кислоты (ИК) при получении во­локна нитрон предлагаются волокна на ос­нове тройного сополимеров акрилонитрила (АН) с метилакрилатом (МА) и N-винилкапролактамом (ВКЛ).

Синтез и формование волокон проводили по тех­нологическому режиму, принятому для волокна нитрон. Волокна формовали на малой лабораторной прядиль­ной установке из 13%-ных прядильных растворов сопо­лимеров в роданиде натрия.

Установлено, что при увеличении содержания ВКЛ до 8% (масс.) прочность волокон при растяжении повышается, тогда как усадка и удлинение при разрыве уменьшают­ся. Увеличение суммарного содержания вторых компо­нентов (МА и ВКЛ) до 20% не приводит к существенному изменению свойств волокон по сравнению с 10%-ным их содержанием. Этот факт, вероятно, объясняется осо­бенностями структуры волокон.

На физико-механические показатели волокон влия­ет не только состав сополимеров, но и степень пластификационной вытяжки. С ее увеличением заметно воз­растают усадка и прочность, снижаются линейная плот­ность и удлинение волокон.

При рассмотрении основных физических свойств химических волокон необходимо, прежде всего, оцени­вать их надмолекулярную структуру, которая во многом определяет эти свойства. Судя по поперечным срезам волокон на основе тройных сополимеров АН с МА и ВКЛ, все образцы имеют овальное поперечное сечение. С увеличением степени пластификационной вытяжки форма поперечного среза несколько изменяется, в целом оставаясь бобовидной. Степень однородности волокон между собой и вдоль оси по размерам, наличию дефек­тов, способности к свечению в поляризованном свете, набуханию в муравьиной кислоте значительно различа­ется в зависимости от состава сополимера и степени пластификационной вытяжки. Самым тонким, наиболее однородным, бездефектным и более ориентированным (по способности к двойному лучепреломлению) оказа­лось волокно, полученное из сополимера с высоким со­держанием ВКЛ (АН:МА:ВКЛ= 90.21:2.05:7.85). Волок­но же, содержащее 1,8% ВКЛ и 8,41% МА - наиболее дефектное, с округлым поперечным сечением и неодно­родным свечением в поляризованном свете.

Оценивая не­которые структурные характеристики волокон по дифрактограммам, установили, что структура волокон замет­но изменяется при варьировании состава сополимера. Так, с увеличением содержания ВКЛ (при пластификационной вытяжке 225%) степень кристалличности воз­растает от 64 до 87% при степени ориентации 11-23, что свидетельствует о более высокой способности к ориен­тации волокон, сформованных в данных условиях.

Сравнение результатов сорбции волокон, получен­ных из сополимеров АН:МА:ВКЛ одинакового состава, показывает, что увеличение пластификационной вытяж­ки от 225 до 340% приводит к уменьшению сорбции па­ров воды. Изменение степени пластификацион­ной вытяжки волокон влияет и на удельную поверхность и объем пор; значения этих параметров возрастают с уменьшением пластификационной вытяжки. Удельная поверхность и объем пор с увеличением содержания ВКЛ в сополимере уменьшаются.

Химическое строение нового сополимера предоп­ределяет сродство красителя к волокну, поскольку функ­циональные группы элементарных звеньев, концевые и боковые группы макромолекул являются активными цен­трами, на которых происходит физическая или химичес­кая сорбция красителя. Наиболее богаты активными группами или центрами сополимерные ПАН волокна с высоким содержанием ВКЛ, в результате чего им прису­ще повышенное сродство к дисперсным красителям. Значительное влияние на адсорбцию красителей ПАН волокном оказывает нарушение его структуры в процессе создания сополимеров АН. Активные группы мономеров, вводимые для сополимеризации, способны образовывать дополнительные связи с молекулами дисперсных красителей. Так, сомономер ВКЛ (вернее, его функциональные группы) обладает высокими адсорбци­онными и комплексообразующими способностями и поэтому высоким сродством к дисперсному красителю. Положительные полюса диполей дисперсных красите­лей могут притягиваться к отрицательным зарядам ато­мов кислорода карбоксильных групп лактамных циклов ВКЛ, которые также способны образовывать водород­ные связи с атомами водорода дисперсных красителей.

Для изучения накрашиваемости и способности сорбировать краситель, в частности дисперсный красно-фиолетовый, использовали волокна на основе сополи­мера АН:МА:ВКЛ с соотношением компонентов 90:2:8, 90:5:5 и 90:8:2, сформованные в идентичных условиях по роданидному способу с пятикратной пластификаци­онной вытяжкой. Крашение проводили при температу­ре, близкой к температуре кипения воды (373 К), в присутствии поверхностно-активного вещества ОП-10.

Процесс сорбции красителя волокнами из водных растворов ОП-10 протекает сравнительно недолго. В те­чение 90 мин достигается видимое равновесие. В выб­ранном режиме кинетика крашения, скорость сорбции и равновесное содержание красителя в волокне суще­ственно зависят от содержания ВКЛ в сополимере. С увеличением содержания ВКЛ до 8% в сополимере равновесное сорбированное содержание краси­теля в волокне (С = 22 г/кг волокна), ярко-окрашенном в выбранном режиме крашения, существенно выше, чем в волокне на основе сополимера с 2%-ным содержани­ем ВКЛ (14 г/кг) и волокне нитрон (3,9 г/кг). Таким образом, увеличение количества виниллактамных групп в сополимере позволяет получить акриловые волокна, спо­собные окрашиваться в яркие цвета дисперсными кра­сителями.

Поскольку вода является структурным пластифика­тором по отношению к сополимеру АН:МА:ВКЛ, про­цесс крашения протекает, по-видимому, в условиях, близких к переходу полимерного субстрата в высокоэластичное состояние, что также оказывает влияние на процесс сорбции красителя волокном.

Термодинамические характеристики процесса кра­шения волокон из сополимеров АН:МА:ВКЛ определя­ли, варьируя температуру от 343 до 373 К. Уста­новлено, что с повышением температуры равно­весная сорбция красителя увеличивается. Так, для во­локна на основе сополимера, содержащего 8% ВКЛ, зна­чения равновесного содержания красителя на волокне составили 14,4; 17,6 и 22,0 г/кг волокна при температуре 343, 358 и 373 К соответственно. Анало­гично влияет изменение температуры на сорбцию кра­сителя волокнами с содержанием ВКЛ 5 и 2%. Однако коэффициент диффузии в исследуемом интервале тем­пературы изменяется незначительно [9].

Характеризуя исследуемые волокна, следует учиты­вать влияние температуры на их физическую структуру. С этой точки зрения все новые волокна относятся к груп­пе гидрофобных термопластичных, не имеющих разви­той системы микропор, но способных резко увеличивать свободный объем при нагревании выше температуры стеклования. Диффузия в этих волокнах происходит в возникающем в условиях фиксации свободном объеме.

Таким образом:

- при замене ИК на ВКЛ в тройных сополимерах АН:МА:ИК получаются волокна, аналогичные по струк­туре промышленному волокну нитрон, которые обладают тем более высокой способностью к ориентации, чем боль­ше ВКЛ введено в состав сополимера;

- полученные волокна обладают высокими физико-механическими характеристиками, повышенной гидрофильностью и накрашиваемостью дисперсными красителями по сравнению с волокном нитрон;

- увеличение содержания ВКЛ в составе сополимера, а также повышение температуры способствуют повышению степени закрепления дисперсного красителя на волокне. При обычных технологических режимах окрашивания уда­ется достичь высокого содержания остаточного красителя на волокне [8-10].

**1.4. Органические растворители, используемые для получения ПАН волокон**

Из большого числа веществ, в которых растворяется ПАН, практическое распространение нашли органические растворители – диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), диметилсульфоксид (ДМСО) и этиленкарбонат [2].

*Полимеризация ПАН в диметилформамиде*. ДМФА является одним из наиболее доступных и широко используемых, отличается высокой растворяющей способностью, то есть характеризуется минимальной вязкостью эквиконцентрированных растворов по сравнению с другими растворителями (табл.1).

Таблица 1

Вязкость растворов ПАН в различных растворителях при 40 °С

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Растворитель | Вязкость раст­ворителя, ηр, П | Вязкость 10%-ного раствора ПАН, η0, П | Относительная вязкость  ηр / η0⋅10-2 | Концентрация раствора ПАН при вязкости 315 П |
| Диметилформамид | 0,73 | 18 | 15 | 18,2 |
| Диметилсульфоксид | 1,76 | 65 | 37 | 14,9 |
| Этиленкарбонат | 1,99 | 127 | 63 | 11,6 |

В связи с этим концентрация полимера в прядильном растворе при ДМФА-ном способе составляет:

|  |  |
| --- | --- |
| при мокром формовании | - 20 – 25%; |
| при сухом формовании | - 30 – 32%. |

Достоинством ДМФА как растворителя в производстве полиакрилонитрильных волокон является и возможность применения более эффективного сухого метода формования и сравнительная простота регенерации этого растворителя.

Основные сложности при ДМФА-ном способе сводятся к следующему:

- необходимость контроля содержания воды в растворителе, так как повышенное количество влаги в ДМФА (более 0,5%) уменьшает его растворяющую способность, повышает минимальную температуру растворения сополимера, снижает стабильность прядильного раствора, причем чем выше молекулярная масса ПАН и его концентрация в растворе, тем ниже должно быть предельное содержание воды в ДМФА во избежание желатинизации прядильного раствора;

- ограниченность использования ДМФА в качестве растворителя из-за его токсичности, что, к сожалению, характерно практически для всех растворителей;

- токсичность продуктов его регенерации. При ректификации ДМФА образуется диметиламин – сильнотоксичный продукт. Однако его образование можно исключить, если вести регенерацию ДМФА при температуре 90 - 100°С (температура кипения 150 - 152°С) в условиях вакуума;

- необходимость специальной футеровки ректификационных колонн из-за повышенной коррозийности оборудования в результате образования муравьиной кислоты при регенерации ДМФА [4].

Основным недостатком ДМФА является малая скорость полимеризации акрилонитрила (до 16 – 24 ч при конверсии мономера 70%), что в 8-10 раз превышает продолжительность в большинстве других растворителей. Такая низкая скорость полимеризации объясняется наличием в ДМФА примесей аминов, которые обрывают растущую цепь и ингибируют процесс радикальной полимеризации. Однако в последние годы стал возможен выпуск ДМФА высокой степени чистоты и осуществление непрерывной полимеризации ПАН.

*Полимеризация ПАН в диметилацетамиде*. Посравнению с ДМФА диметилацет­амид обладает несколько меньшей растворяющей способностью, но менее токсичен и агрессивен, меньше разрушает ректификационные колонны. Недостатком ДМАА является более высокая вязкость эквиконцентрированных растворов, что обуславливает необходимость понижения концентрации полимера в растворе на 1-2% и увеличения объема отработанной осадительной ванны, поступающей на регенерацию. Кроме того, у ДМАА более высокая температура кипения, чем у ДМФА (165 вместо 151°С). ДМАА образует с водой азеотроп, устойчивый до 100°С. Поэтому для полного отделения воды от ДМАА его подвергают повторной ректификации при температурах выше 100°С.

*Полимеризация ПАН в диметилсульфоксиде*. ДМСО является одним из сравнительно доступных растворителей ПАН. По своей растворяющей способности ПАНдиметилсульфоксид следует за диметилформамидом. Поэтому в последнее время этот растворитель начали применять в промышленности полиакрилонитрильных волокон.

Преимуществом ДМСО при использовании его в качестве растворителя при синтезе полимера в растворе является высокая скорость полимеризации акрилонитрила. Продолжительность процесса при конверсии 70% и температуре полимеризации 70°С не превышает 1,5-2 ч [2].

Также из литературных данных следует [11-13], что растворы ПАН ДМСО более стабильны, чем в ДМФА.

Наличие кислорода в реакционной среде при полимеризации акрилонитрила в растворе ДМСО, особенно при температурах ниже 60°С, сильно замедляет и даже ингибирует процесс. Поэтому полимеризацию в среде ДМСО проводят в среде инертного газа. Используемый в качестве растворителя ДМСО должен содержать минимальное количество воды и диметилсульфида. При наличии в ДМСО 5% воды прядильный раствор желатинизирует уже на третий день [2].

Другое преимущество ДМСО заключается в том, что он не вызывает коррозии аппаратуры при формовании волокна и регенерации отработанной ванны.

Недостатками ДМСО являются:

- повышенное количество акрилонитрила (до 3% от массы ДМСО), поступающего вместе с растворителе в виде азеотропа в прядильный раствор и затем в осадительную ванну. Это количество акрилонитрила выделяется при формовании волокна и регенерации осадительной ванны, что резко повышает вредность работы в прядильном цеху;

- неприятный запах и повышенная токсичность при разложении ДМСО при формовании волокна, т.к. выделяется небольшое количество диметилсульфида;

- более высокая вязкость эквиконцентрированных растворов ПАН в ДМСО (табл.1), значительно превышающая вязкость растворов в ДМФА, что обуславливает необходимость снижения концентрации полимера в прядильном растворе.

*Полимеризация ПАН в этиленкарбонате*. Этиленкарбонат является хорошим растворителем для полимеров и сополимеров акрилонитрила.

Основными преимуществами этиленкарбоната являются низкая токсичность, отсутствие коррозии аппаратуры и высокая скорость полимеризации (1,5-2 часа при конверсии 60-70% акрилонитрила). К недостаткам этиленкарбоната относятся:

- высокая температура плавления (36°С), что обуславливает необходимость обогрева всех аппаратов и трубопроводов, по которым поступает этот растворитель;

- высокая вязкость прядильный растворов и сравнительно легкий гидролиз растворителя при повышенных температурах, в частности при ректификации [2,3].

Таким образом, анализ промышленных растворителей ПАН показывает большую эффективность ДМФА как растворителя в производстве ПАНВиН. Более того, можно отметить, что ДМФА является более технологичным и менее токсичным растворителем по сравнению с водными растворами роданида натрия.

**Заключение**

Широкое распространение полиакрилонитрильных волокон связано с их специфическими ценными свойствами: высоко свето- и атмосферостойкотью при достаточно высоких физико-механических свойствах. Возможность придать ПАН волокнам пушистости и объемности делает их заменителями шерсти, а способность к циклизации позволяет использовать их в производстве углеродных волокон.

Сополимером при синтезе ПАН является итаконовая кислота, которую получают из пищевого продукта – лимонной кислоты. Поэтому, в настоящее время, предлагается замена итаконовой на другие сополимеры, введение которых улучшало бы накрашиваемость волокна нитрон. Такими сополимерами являются: металлилсульфонат, акриловая и 2-акриламид-2-метилпропан-сульфоновая кислоты, N-винилкапролактам.

При замене итаконовой кислоты на N-винилкапролактам в тройных сополимерах получаются волокна, аналогичные по структуре промышленному волокну нитрон, которые обладают тем более высокой способностью к ориентации, чем боль­ше N-винилкапролактама введено в состав сополимера. Полученные волокна обладают высокими физико-механическими характеристиками, повышенной гидрофильностью и накрашиваемостью дисперсными красителями по сравнению с волокном нитрон. Увеличение содержания ВКЛ в составе сополимера, а также повышение температуры способствуют повышению степени закрепления дисперсного красителя на волокне.

В технологии получения ПАН наибольшее применение нашли апротонные растворители: диметилформамид, диметилацетамид. диметилсульфоксид**,** гидротропный раство­ритель: 51,5%-ный водный раствор NaSCN.Однако, наиболее перспективным растворителем при лаковой полимеризации ПАН является диметилформамид, так как наиболее доступен, менее токсичен по сравнению с водными растворами роданида натрия.

**Список использованной литературы**

1. Геллер Б.Э. Состояние и перспективы развития производства полиакрилонитрильных волокон / Б.Э.Геллер // Химические волокна. - 2002. - №3. - С.3-10.
2. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон / З.А.Роговин / З.А.Роговин. - М.: Химия, 1974. - Т.2. - 344 с.
3. Карбоцепные синтетические волокна / под ред. К.Е.Перепелкина. - М.: Химия, 1973. - 589 с.
4. Устинова Т.П. ПАН-волокна: технология, свойства, применение / Т.П.Устинова, Н.Л.Зайцева. – Саратов: СГТУ, 2002. – 40 с.
5. Юркевич В.В. Технология производств химических волокон / В.В.Юркевич, А.Б.Пакшвер. - М.: Химия, 1987. - 304 с.
6. Геллер Б.Э. Влияние кислотности реакционной среды на процесс гомофазной сополимеризации акрилонитрила, метакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфоновой кислоты / Б.Э.Геллер, Л.А.Щербинина, О.Н.Короткая // Химические волокна. - 2000. - №2. - С.23-26.
7. Артеменко С.Е. Изменение свойств полиакрилонитрильных волокон при замене итаконовой кислоты в сополимере на акриловую кислоту / С.Е.Артеменко, Л.Г.Панова, Н.М.Савельева // Химические волокна. – 1996. - №5. – С.42-43.
8. Мухамеджанова М.Ю. Структурные, физико-механические и сорбционные свойства волокон из тройных сополимеров акрилонитрила / М.Ю.Мухамеджанова, Н.Ю.Ширшова, Г.В.Никонович // Химические волокна. – 2000. - №3. – С.19-22.
9. Ширшова Н.Ю. Синтех волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила, метилакрилата и N-винилкапролактама / Н.Ю.Ширшова, М.Ю.Мухамеджанова, Г.Хамракулова // Химические волокна. – 2001. - №1. –С.3-6.
10. Мухамеджанова М.Ю. Реологические свойства концентрированных растворов тройного сополимера акрилонитрила / М.Ю.Мухамеджанова, Н.Ю.Ширшова, Г.Хамракулова // Химические волокна. – 2000. - №5. –С.3-6.
11. Ассоциация макромолекул полиакрилонитрила / Л.В.Дубровина, Л.М.Бронштейн, Т.П.Брагина, П.М.Валецкий // Высокомолекулярные соединения. – Т.40, №3. – С.472-477.
12. Иовлева М.М. К вопросу о растворимости полиакрилонитрила / М.М.Иовлева, В.Н.Смирнов, Г.А.Будницкий // Химические волокна. – 2001. - №4. – С.16-18.
13. Иовлева М.М. Фазовые диаграммы волокнообразующих полимеров / М.М.Иовлева // Химические волокна. – 2000. - №4. – С.20-25.