

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТАКРОЛЕИНА

А. КОЛЬК

А. КОНКИН, З. РОГОВИН,
доктора технических наук

Модификации полиакрилонитрила (ПАН) посвящено большое число работ. Введение в макромолекулу ПАН реакционноспособных альдегидных групп позволяет в широких пределах изменять свойства ПАН и полученного из него волокна. Ранее описан метод синтеза сополимера (ПАНМ) акрилонитрила (АН) с метакролеином (МА) и исследованы основные закономерности сополимеризации этой пары мономеров [1]. Данная работа посвящена нахождению условий синтеза волокнообразующих сополимеров и исследованию возможности формирования волокон на его основе. Константы сополимеризации АН и МА ($r_1 = 0,15 \pm 0,04$; $r_2 = 1,7 \pm 0,3$) [1] указывают на большую реакционную способность МА при взаимодействии как с радикалом МА, так и с радикалом АН. Различие в реакционной способности данной пары мономеров обуславливает неравномерное расходование их в ходе реакции, что приводит к изменению состава сополимера, образующего на различных стадиях завершенности реакции. При неглубоких степенях превращения, химический состав сополимера колеблется незначительно, однако при проведении процесса сополимеризации до выхода 60—70% состав полученного сополимера значительно изменяется. На рис. 1 приведены изменения дифференциального и интегрального составов сополимера ПАНМ в процессе сополимеризации. Расчет был выполнен по методу, описанному в работах [2, 3].

Для сополимера ПАНМ (в соотношении АН:МА = 95:5 вес. %) был разработан способ синтеза с дробной дозировкой смеси мономеров во время реакции.

Рис. 1. Интегральный и дифференциальный составы сополимера ПАНМ

- — — интегральный состав (рассчитанный по полному уравнению),
- — — дифференциальный состав (рассчитанный по полному уравнению),
- экспериментально найденный состав сополимера, синтезированного в водной среде,
- экспериментально найденный состав сополимера, синтезированного в бензольной среде.

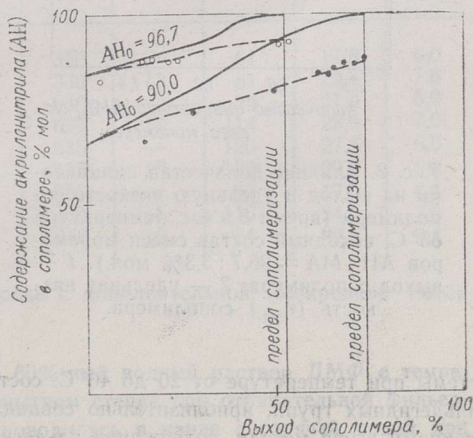


Таблица 1

Сополимеризация АН с МА с дробной дозировкой смеси мономеров и без дозировки (соотношение мономеров АН:МА = 99:1% мол., количество регулятора 1%, количество инициатора 2%, температура 40°. Полимеризация проводилась в 7%-ном водном растворе мономеров)

№ пп.	Время, час	Сополимеризация без дозировки смеси мономеров				Сополимеризация с дозировкой смеси мономеров*			
		Выход, %	Содержание N, %	Состав сополимера (АН:МА), вес. %	Удельная вязкость ($\eta_{уд.}$)	Выход, %	Содержание N, %	Состав сополимера (АН:МА), вес. %	Удельная вязкость ($\eta_{уд.}$)
1	1	10	24,7	93,6:6,4	0,30	9	25,0	94,8:5,2	1,02
2	2	19	25,1	95,2:4,8	0,97	23	25,2	95,4:4,6	1,05
3	3	42	25,5	96,7:3,3	1,1	45	25,1	95,2:4,8	1,0

* Первоначально загружали в реакционный сосуд смесь мономеров в соотношении АН:МА = 99,5:0,5% мол. и окислитель, затем дозировали смесь мономеров в соотношении 98,5:4,5% мол., восстановитель и регулятор.

По данным, приведенным в табл. 1, при дробной дозировке мономеров получается сополимер, более однородный по химическому составу и молекулярному весу. Концентрированные растворы сополимера ПАНМ, полученного по вышеуказанному методу, обладают относительно низкой стабильностью. С течением времени происходит значительное повышение вязкости растворов вплоть до гелеобразования. Так, например, свежеприготовленный 13%-ный раствор сополимера ($\eta_{уд.} = 1,25$) имеет вязкость 108 сек, а по истечению 3 суток его вязкость повышается до 500 сек. Причины, вызывающие изменение вязкости раствора, нами не исследовались. Иницирование реакции сополимеризации осуществлялось окислительно-восстановительной системой, содержащей соли серебра. Несмотря на тщательную промывку сополимера, следы солей серебра остаются в нем и они, по-видимому, вызывают снижение устойчивости раствора полимера.

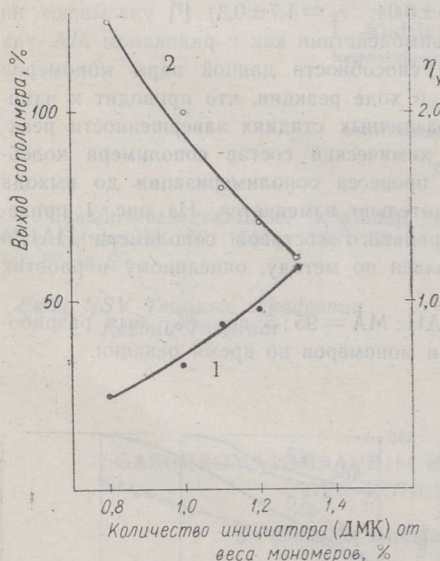
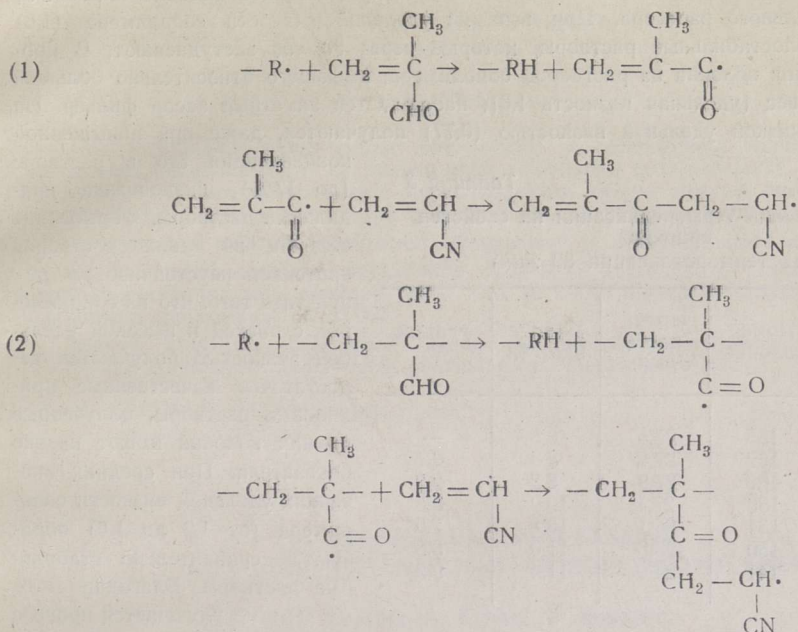


Рис. 2. Влияние количества инициатора на выход и удельную вязкость сополимера (время 3,5 час, температура 63°С, исходный состав смеси мономеров АН:МА = 96,7:3,3% мол.). 1 — выход сополимера; 2 — удельная вязкость ($\eta_{уд.}$) сополимера.

Если в сополимере, полученном при помощи окислительно-восстановительной системы при температуре от 20 до 40°С, составы, определенные по содержанию азота и альдегидных групп, приблизительно совпадали, то в сополимере, полученном по описанному выше методу, содержание альдегидных групп составляет ~50% от их коли-

чества, рассчитанного по содержанию азота. Очевидно, при температуре реакции -60° сильно повышается перенос цепи, приводящий к образованию винилкетонных концевых групп (реакция 1) или получению разветвленного полимера (реакция 2).



Применяя в качестве инициатора окислительно-восстановительную систему и ДМК, были получены сополимеры заданного состава и молекулярного веса. Для формирования волокон готовились прядильные растворы сополимеров в диметилформамиде (ДМФ) с вязкостью 30—110 сек. Волокно формовалось в условиях, аналогичных условиям формирования ПАН-волокна, по водно-диметилформамидному методу.

Таблица 2

Влияние молекулярного веса сополимера на свойства волокна

№ пп.	Состав сополимера (АН : МА), вес. %	Удельная вязкость ($\eta_{\text{уд.}}$)	Концентрация прядильного раствора, %	Вязкость прядильного раствора, сек	I Вытяжка, %	II Вытяжка, %	Номер волокна	Прочность, ркм	Удлинение, %
1	88,8 : 11,2	1,60	15	100	350	—	61	17,8	6,0
2	87,0 : 11,2	1,60	15	100	350	18	81	22,8	7,6
3	87,0 : 13,0	1,37	15	60	635	—	98	21,0	6,0
4	87,0 : 13,0	1,37	15	60	635	18	114	23,0	7,0
5	87,0 : 13,0	1,22	15	50	635	—	120	27,5	6,6
6	87,0 : 13,0	1,22	15	50	635	18	139	29,2	6,8
7	94,0 : 6,0	0,77	17	33	350	—	93	17,0	4,4
8	94,0 : 6,0	0,77	17	33	350	18	110	24,0	7,0
9*	96,0 : 4,0	1,28	13	108	450	18	74	29,6	9,4

* Сополимер синтезирован в водной среде с дополнительной дозировкой смеси мономеров.

В качестве осадительной ванны применялся 60%-ный водный раствор ДМФ с температурой 10—50°. Волокна формовались на опытном стенде при отрицательной фильерной вытяжке (—47%). Первая вытяжка проводилась в ванне с горячей водой при

—97°, дополнительная вытяжка при 170° в глицериновой ванне. Применялись сополимеры (удельная вязкость от 0,77 до 1,60) молекулярные веса которых, определенные по осмометрическому методу, изменялись в пределах от 25000 до 41000.

На показатели свойств волокон из сополимера существенное влияние оказывают свойства прядильного раствора. При высокой удельной вязкости сополимера (1,6) получаются малостабильные растворы, которые через 30 час застудневают. В процессе формирования волокна из растворов сополимера, имеющего относительно большой молекулярный вес (удельная вязкость 1,6), наблюдается заметный засор фильера. Из сополимера с низкой удельной вязкостью (0,77) получаются, даже при повышенной

Таблица 3

Влияние условий терморелаксации на свойства
волокна
(время терморелаксации 30 мин)

№ пп.	Температура, °С	Номер волокна	Прочность, ркм	Удлинение, %	Усадка, %
1	—	165	27,5	6,5	—
2	80	162	27,6	8,0	0,7
3	100	160	27,9	8,2	2,0
4	120	156	27,1	10,0	6,5
5	140	154	26,1	10,8	7,6
6	160	150	25,5	11,0	8,8
7	кипящая вода	141	24,0	11,4	9,2

концентрации его в растворе (до 17%), низковязкие прядильные растворы. Формование волокон из таких растворов протекает неустойчиво. В результате того, что из сополимеров с низкой и высокой удельной вязкостью получаются недостаточно качественные прядильные растворы, полученные из них волокна имеют низкие показатели. При средних значениях удельной вязкости сополимера (от 1,2 до 1,3) образуются сравнительно стабильные растворы. Благодаря этому заметно улучшается процесс формирования волокна, в результате чего получаются волокна с более высокой прочностью (см. табл. 2). Для улучшения механических свойств волокна подвергались термобработкам. Терморелаксация проводилась в свободном состоянии в горячем воздухе при разных температурах и в кипящей воде. Данные опытов приведены в табл. 3.

При терморелаксации происходит усадка волокна. При этом заметно увеличивается удлинение, в то время как прочность почти не изменяется.

Выводы

1. Найдены условия синтеза волокнообразующего сополимера АН с МА, содержащего 10—13 вес. % МА в растворе мономеров в бензоле.
2. Получены волокна на базе сополимера ПАНМ с разрывной длиной 17—29 км и удлинением 10—11% (после терморелаксации).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кольк А. Р., Роговин З. А., Конкин А. А., Хим. волокна, № 4, 12 (1963).
2. Дюрнбаум В. С., Абкин А. Д., Клименков В. С., Хим. волокна, № 2, 10 (1962).
3. Гиндин Л., Абкин А. Д., Медведев С., ЖФХ, вып. 2, 21, 1219 (1947).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6. V 1964

KIU SAAMINE AKRÜÜLNITRIILI JA METAKROLEIINI KOPOLÜMEERIST

A. Kolk

A. Konkin, Z. Rogovin,
tehnikateaduste doktorid

Resümee

Töös käsitletakse kiudu andva akrüülnitriili ja metakroleiini kopolümeeri sünteesi. See teostati kahel meetodil: 1) monomeeride vesilahuses redokssüsteemi $K_2S_2O_8 + AgNO_3$ manüüsel, kusjuures monomeeride segu reaktsiooni käigus pidevalt doseeriti; 2) monomeeride bensoolilahuses initsiaatori asoisovõihappe dinitriili manulusel.

Arvutuse teel määrati kopolümeeri integraalsed ja diferentsiaalsed koosseisud.

Kiu ketramisel surutakse ketruslahus (12–18% kopolümeeri dimetüülformamiidi) koagülatsioonivanni, mis sisaldab 40% vett ja 60% dimetüülformamiidi. Optimaalne kopolümeeri molekulkaal on 35 000.

Saadud kiud on küllaldaselt heade mehaaniliste omadustega: katkemispikkus 17–29 km ja pikenemine 10–12% (pärast termorelaksatsiooni).

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
6. V 1964

HERSTELLUNG VON FASERN AUS DEM ACRYLNITRIL-METACROLEINCOPOLYMER

A. Kolk, A. Konkin, Z. Rogowin

Zusammenfassung

Die Arbeit behandelt eine Synthese des Acrylnitril-Metacroleincopolymers. Diese Synthese wurde mittels zweier Methoden erzielt, und zwar 1) in einer Wasserlösung der Monomere, in Anwesenheit des Redoxsystems $K_2S_2O_8 + AgNO_3$ mit fortlaufender Dosierung der Monomerenmischung während des gesamten Reaktionsprozesses, 2) in einer Benzollösung der Monomere, wobei das Dinitril der Azoisobuttersäure die Rolle des Initiators spielte.

Die integralen und differentialen Zusammensetzungen des Copolymers wurden rechnerisch festgestellt.

Die Spinnlösung (12–18% Copolymer im Dimethylformamid) wird in ein Koagulationsbad, das 40% Wasser und 60% DMF enthält, hineingepresst. Das optimale Molekulargewicht des Copolymers ist 35 000.

Die auf diesem Wege entstandene Faser besitzt recht befriedigende mechanische Eigenschaften, und zwar: Reissfestigkeit — 17–29 km, Dehnung — 10–12% (nach der Thermorelaxation).

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 6. Mai 1964