

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-3-39-46>

УДК 678.7

О РОЛИ КИСЛОТНОГО СОМОНОМЕРА В ПРОТЕКАНИИ СИНТЕЗА ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ТЕРСОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА

Л. А. ЩЕРБИНА¹⁺, А. Г. ХАРИТОНОВИЧ², Н. В. ПЧЕЛОВА¹, И. А. БУДКУТЕ¹, М. В. ЛАВРЕНОВА¹, К. Ю. УСТИНОВ³

¹Белорусский государственный университет пищевых и химических технологий, пр-т Шмидта, 3, 212027, г. Могилев, Беларусь

²ООО «ТехноХимРеагентБел», ул. Дзержинского, 116А, 230005, г. Гродно, Беларусь

³Завод «Полимир» ОАО «Нафтан», 211441, г. Новополоцк, Витебская обл., Беларусь

Цель работы — сравнительный анализ влияния 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты и итаконовой кислоты в H⁺-форме на динамику синтеза поли[акрилонитрил-со-метилакрилат-со-2-акриламид-2-метилпропансульфокислота] и поли[акрилонитрил-со-метилакрилат-со-итаконовая кислота] в диметилформамиде при варьировании содержания кислотных сомономеров в исходной реакционной среде; получение данных, необходимых для реализации подобных технологических процессов в производственных условиях.

Рассмотрена динамика синтеза поли[акрилонитрил-со-метилакрилат-со-кислотный сомономер] в диметилформамиде. В качестве кислотных сомономеров использованы 2-акриламид-2-метилпропансульфокислота и итаконовая кислота. При этом концентрация кислотных сомономеров в исходной реакционной смеси варьировалась от 0,75% до 2,00% (от массы сомономеров) за счет изменения в ней доли акрилонитрила. В работе использован метод моделирования динамики синтеза путем аппроксимации экспериментальных данных математической зависимостью. Это позволило оценить макрокинетические параметры данного процесса.

Установлено, что замена 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты на итаконовую кислоту приводит к ингибированию начальных стадий синтеза волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила в диметилформамиде. Тем не менее, наблюдаемые различия в протекании процесса синтеза поли[акрилонитрил-со-метилакрилат-со-2-акриламид-2-метилпропансульфокислота] и поли[акрилонитрил-со-метилакрилат-со-итаконовая кислота] могут быть нивелированы технологическими приемами. При этом отмечены возможность взаимозамены и варьирования содержания в реакционной среде данных кислотных сомономеров с учетом характерных особенностей протекания синтеза в присутствии каждого из них и последующего предназначения готового коммерческого полиакрилонитрильного волокна.

Ключевые слова: технологический процесс, акрилонитрил, метилакрилат, кислотный сомономер, 2-акриламид-2-метилпропансульфокислота, итаконовая кислота, диметилформамид, синтез, скорость, сополимер.

ON THE ROLE OF ACIDIC COMONOMER IN THE SYNTHESIS OF FIBER-FORMING TERCOPOLYMERS OF ACRYLONITRILE

L. A. SHCHERBINA¹⁺, A. G. KHARITONOVICH², N. V. PCHALOVA¹, I. A. BUDKUTE¹, M. V. LAVRENOVA¹, K. YU. USTSINAU³

¹Belarusian State University of Food and Chemical Technologies, Schmidt Ave., 3, 212027, Mogilev, Belarus

²LLC TechnoHimReagentBel, Dzerzhinskiy St., 116A, Grodno, Belarus

³Plant “Polymir” JSC “Naftan”, 211441, Novopolotsk, Vitebsk region, Belarus

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: htvms@tut.by

The purpose of this work is a comparative analysis of the effect of 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid and itaconic acid in the H^+ -form on the dynamics of the synthesis of poly[acrylonitrile-co-methylacrylate-co-2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid] and poly[acrylonitrile-co-methylacrylate-co-itaconic acid] in dimethylformamide by varying the content of acid comonomers in the initial reaction medium; obtaining the data necessary for the implementation of such technological processes in a production conditions.

The dynamics of the synthesis of poly[acrylonitrile-co-methylacrylate-co-acid comonomer] in dimethylformamide is considered. 2-Acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid and itaconic acid were used as acid comonomers. At the same time, the concentration of acid comonomers in the initial reaction mixture varied from 0.75% to 2.00% (by weight of the comonomers) due to a change in the proportion of acrylonitrile in it. The method of modeling the dynamics of synthesis by approximating the experimental data with a mathematical dependence was used in the work. This made it possible to estimate the macrokinetic parameters of this process.

It was found that the replacement of 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid with itaconic acid leads to inhibition of the initial stages of the dynamics of synthesis of fiber-forming tercopolymers of acrylonitrile in dimethylformamide. Nevertheless, the observed differences in the synthesis of poly[acrylonitrile-co-methylacrylate-co-2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid] and poly[acrylonitrile-co-methylacrylate-co-itaconic acid] can be offset by technological techniques. At the same time, the possibility of interchange and variation of the content of these acid comonomers in the reaction medium are noted, taking into account the characteristic features of the synthesis in the presence of each of them and the subsequent destination of the finished commercial polyacrylonitrile fiber.

Keywords: technological process, acrylonitrile, methylacrylate, acid comonomer, 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid, itaconic acid, dimethylformamide, synthesis, velocity, copolymer.

Поступила в редакцию 10.07.2023

© Л. А. Щербина, А. Г. Харитонович, Н. В. Пчелова, И. А. Будкуте, М. В. Лавренова, К. Ю. Устинов, 2023

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

Щербина Л. А., Харитонович А. Г., Пчелова Н. В., Будкуте И. А., Лавренова М. В., Устинов К. Ю. О роли кислотного сомономера в протекании синтеза волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила // Полимерные материалы и технологии. 2023. Т. 9, № 3. С. 39–46. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-3-39-46>

Citation sample:

Shcherbina L. A., Kharitonovich A. G., Pchelova N. V., Budkute I. A., Lavrenova M. V., Ustinov K. Yu. O roli kislotnogo somonomera v protekanii sinteza voloknoobrazuyushchikh tersopolimerov akrilonitrila [On the role of acidic comonomer in the synthesis of fiber-forming tercopolymers of acrylonitrile]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2023, vol. 9, no. 3, pp. 39–46. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-3-39-46>

Литература

1. Skvortsov I. Yu., Kuzin M. S., Vashchenko A. F., Toms R. V., Varfolomeeva L. A., Chernikova E. V., Shambilova G. K., Kulichikhin V. G. Fiber Spinning of Polyacrylonitrile Terpolymers Containing Acrylic Acid and Alkyl Acrylates // *Fibers*, 2023, vol. 11, no. 7, pp. 65–81. doi: 10.3390/fib11070065

2. Farsani R., Shokuhfar A., Sedghi A. Conversion of Modified Commercial Polyacrylonitrile Fibers to Carbon Fibers // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2007, vol. 1, no. 11, pp. 116–119.
3. Геллер Б. Э., Щербина Л. А. Кинетические и термодинамические аспекты модификации композиционного состава волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила // *Химические волокна*. 2002. № 4. С. 14–17.
4. Zhang H., Quan L., Gao A., Tong Y., Shi F., Xu L. Thermal Analysis and Crystal Structure of Poly(Acrylonitrile-Co-Itaconic Acid) Copolymers Synthesized in Water // *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 1. doi:10.3390/polym12010221
5. Щербина Л. А. Синтез и свойства сополимеров на основе акрилонитрила и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты // *Химические волокна*. 2020. № 6. С. 24–29.
6. Щербина Л. А., Чикунская В. М., Огородников В. А., Будкуте И. А. Синтез волокнообразующего сополимера акрилонитрила в диметилсульфоксиде // *Химические волокна*. 2022. № 5. С. 26–34.
7. Щербина Л. А., Алехина Е. А., Чиртулов В. Г., Геллер Б. Э. Влияние двуокиси тиомочевина на динамику непрерывного гомофазного синтеза волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, метилакрилата и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты // *Химические волокна*. 1994. № 6. С. 31–35.
8. Odian G. Principles of polymerization. New Jersey : John Wiley & Sons, 2004. 812 p.
9. Черникова Е. В., Томс Р. В., Гервальде А. Ю., Прокопов Н. И. Волокнообразующие сополимеры акрилонитрила: от синтеза к свойствам прекурсоров углеродного волокна и перспективам промышленного производства // *Высокомолекулярные соединения. Серия С*. 2020. Том 62, № 1. С. 20–54.
10. Николаев А. Ю. Влияние реакционной среды на процессы образования гомо- и сополимеров акрилонитрила и их термическое поведение : дис. канд. хим. наук : 02.00.06. М., 2015. 153 с.
11. Иванова И. Д., Плякин Г. В., Щербина Л. А. Разработка имитационной модели для исследования физико-химических процессов, происходящих в реакторах // *Известия Белорусской инженерной академии*. Минск, 2003. № 1. С. 145–148.
12. Щербина Л. А., Каминский К. И., Геллер Б. Э. Анализ и моделирование технологического процесса синтеза волокнообразующего сополимера на производстве «Нитрон I» РУП «Новополоцкое ПО «Полимир» // *Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси : сборник материалов II Белорусской научно-практической конференции (13–15 декабря 2001 г.)*. Могилев, 2002. С. 136–146.

References

1. Skvortsov I. Yu., Kuzin M. S., Vashchenko A. F., Toms R. V., Varfolomeeva L. A., Chernikova E. V., Shambilova G. K., Kulichikhin V. G. Fiber Spinning of Polyacrylonitrile Terpolymers Containing Acrylic Acid and Alkyl Acrylates. *Fibers*, 2023, vol. 11, no. 7, pp. 65–81. doi: 10.3390/fib11070065
2. Farsani R., Shokuhfar A., Sedghi A. Conversion of Modified Commercial Polyacrylonitrile Fibers to Carbon Fibers. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2007, vol. 1, no. 11, pp. 116–119.
3. Geller B. E., Shcherbina L. A. Kineticheskie i termodinamicheskie aspekty modifikatsii kompozitsionnogo sostava voloknoobrazuyushchikh sopolimerov na osnove akrilonitrila [Kinetic and thermodynamic aspects of modifying the composition of fiber-forming copolymers based on acrylonitrile]. *Khimicheskie volokna* [Fibre Chemistry], 2002, no. 4, pp. 14–17.
4. Zhang H., Quan L., Gao A., Tong Y., Shi F., Xu L. Thermal Analysis and Crystal Structure of Poly(Acrylonitrile-Co-Itaconic Acid) Copolymers Synthesized in Water. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 1. doi:10.3390/polym12010221
5. Shcherbina L. A. Sintez i svoystva sopolimerov na osnove akrilonitrila i 2-akrilamid-2-metilpropansul'fokisloty [Synthesis and properties of copolymers based on acrylonitrile and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid]. *Khimicheskie volokna* [Fibre Chemistry], 2020, no. 6, pp. 24–29.
6. Shcherbina L. A., Chikunskaya V. M., Ogorodnikov V. A., Budkute I. A. Sintez voloknoobrazuyushchego sopolimera akrilonitrila v dimetilsul'foksidge [Synthesis of a fiber-forming copolymer of acrylonitrile in dimethylsulfoxide]. *Khimicheskie volokna* [Fibre Chemistry], 2022, no. 5, pp. 26–34.
7. Shcherbina L. A., Alekhina E. A., Chirtulov V. G., Geller B. E. Vliyanie dvoukisi tiomocheviny na dinamiku nepreryvnogo gomofaznogo sinteza voloknoobrazuyushchikh sopolimerov akrilonitrila, metilakrilata i 2-akrilamid-2-metilpropansul'fokisloty [The effect of thiourea dioxide on the dynamics of continuous homophase synthesis of fiber-forming copolymers of acrylonitrile, methyl acrylate and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid]. *Khimicheskie volokna* [Fibre Chemistry], 1994, no. 6, pp. 31–35.
8. Odian G. Principles of polymerization. New Jersey : John Wiley & Sons, 2004. 812 p.
9. Chernikova E. V., Toms R. V., Gervald A. Yu., Prokopov N. I. Voloknoobrazuyushchie sopolimery akrilonitrila: ot sinteza k svoystvam prekursorov uglerodnogo volokna i perspektivam promyshlennogo proizvodstva [Fibrous Acrylonitrile Copolymers: From Synthesis to Properties of Carbon Fiber Precursors and Prospects for Industrial Production]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya C* [Polymer Science: Series C], 2020, vol. 62, no. 1. pp. 20–54.
10. Nikolaev A. Yu. Vliyanie reaktsionnoy sredy na protsessy obrazovaniya gomo- i sopolimerov akrilonitrila i ikh termicheskoe povedenie. Diss. kand. khim. nauk [Influence of the reaction medium on the formation of acrylonitrile homo- and copolymers and their thermal behavior. PhD chem.sci.diss.]. Moscow, 2015. 153 p.
11. Ivanova I. D., Plyakin G. V., Shcherbina L. A. Razrabotka imitatsionnoy modeli dlya issledovaniya fiziko-khimicheskikh protsessov, proiskhodyashchikh v reaktorakh [Development of a simulation model for the study of physico-chemical processes occurring in reactors]. *Izvestiya Belorusskoy inzhenernoy akademii* [News of the Belarusian Engineering Academy], 2003, no. 1, pp. 145–148.
12. Shcherbina L. A., Kaminskiy K. I., Geller B. E. Analiz i modelirovanie tekhnologicheskogo protsesssa sinteza voloknoobrazuyushchego sopolimera na proizvodstve «Nitron I» RUP «Novopolotskoe PO «Polimir» [Analysis and modeling of the technological process of synthesis of fiber-forming copolymer in the production of «Nitron I»]. *Sbornik materialov II Belorusskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Nauchno-tekhicheskie problemy razvitiya proizvodstva khimicheskikh volokon v Belarusi»* [Collection of materials of the II Belarusian scientific and practical conference “Scientific and technical problems of the development of chemical fiber production in Belarus”]. Mogilev, 2002, pp. 136–146.