



**Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова**

Научно-образовательный центр по нанотехнологиям

Химический факультет

Кафедра химической технологии и новых материалов

Кафедра высокомолекулярных соединений

**Беркович А.К., Сергеев В.Г., Медведев В.А.,
Малахо А.П.**

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
АКРИЛОНИТРИЛА. ТЕХНОЛОГИЯ
ПОЛУЧЕНИЯ ПАН И УГЛЕРОДНЫХ
ВОЛОКОН.**

Учебное пособие для студентов по специальности

«Композиционные наноматериалы»

МОСКВА 2010

Редакционный совет:

проф. В.В. Авдеев,

проф. А.Ю. Алентьев,

проф. Б.И.Лазорняк

проф. В.Г. Сергеев

доц. О.Н. Шорникова

Методическое руководство предназначено для слушателей магистерской программы химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по направлению «композиционные наноматериалы»

Настоящее методическое руководство подготовлено в рамках образовательной программы магистерской подготовки, ориентированной на инвестиционные проекты ГК «Роснано» в области промышленного производства прекурсоров на основе наномодифицированных углеродных и минеральных волокон и наномодифицированных связующих

Реферат:

В теоретической части методического пособия изложены основные представления о технологии синтеза полиакрилонитрила (ПАН), формовании текстильных и технических ПАН волокон и нитей. Рассмотрены и проиллюстрированы различные технологические схемы полимеризации и формования волокон, сформулированы требования к исходному сырью и получаемой продукции.

В экспериментальной части описаны методики проведения лабораторных работ по определению свойств растворов ПАН. Перечислено необходимое для выполнения задачи оборудование, даны указания по обработке полученных в работе экспериментальных данных.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	6
II. История промышленного производства ПАН волокон.....	6
III. Получение акрилонитрила	7
IV. Синтез полиакрилонитрила.....	9
Химизм процесса.....	Ошибка! Закладка не определена.
Полимеризация в растворе	10
Полимеризация в массе	17
Полимеризация в эмульсии	18
Полимеризация в водных дисперсиях	19
Современные методы контролируемой полимеризации	20
Химические свойства волокнообразующего полимера на основе акрилонитрила	22
V. Промышленные процессы для полимеризации акрилонитрила.....	23
Полунепрерывная полимеризация.....	24
Непрерывная полимеризация в водной дисперсии	24
Полимеризация в растворе	26
Полимеризация в массе	26
Удельные технологические энергозатраты (на 1 т волокна) на производство ПАН-волокон.	26
VI. Формование ПАН волокон.....	27
Растворение полимера и приготовление прядильного раствора.....	29
Формование волокна.....	31
Экструзия волокна и его коагуляция	32
Посткоагуляционная обработка волокна	44
Ориентационная (мокрая) вытяжка.....	45
Сушка	46
Релаксация волокна	46
Окраска.....	46
VII. Свойства традиционных полиакрилонитрильных волокон и области их применения	47
ПАН волокна	47
ПАН волокна, используемые в качестве прекурсора для производства углеродных волокон	50
Модакриловые волокна.....	53

Асбестозамениители	54
Влагопоглощающая бумага	54
Электропроводящие волокна	54
Металлизированные волокна	55
VIII. Экспериментальная часть	56
Приготовление полимерного раствора из полиакрилонитрильного штапельного волокна	56
Определения концентрации полимера (ПАН) в растворе.....	57
Определение собственной вязкости раствора.	58
IX. ЛИТЕРАТУРА	62

I. Введение

Полиакрилонитрильные волокна и нити (ПАН) в настоящее время представляют наиболее распространенный вид промышленно освоенных карбоцепных синтетических волокон. Это связано с особыми свойствами ПАН-волокна: низким коэффициентом теплопроводности, пушистостью, объемностью, которые делают ПАН-волокна практически равноценными заменителями шерсти. Кроме того, этот полимер при определенных условиях обладает способностью к циклизации, что определяет такой ассортимент производства ПАН, как технический жгут, используемый в качестве сырья для углеродных волокон.

Термин «полиакрилонитрильное волокно» обычно употребляется по отношению к волокнам, содержащим не менее 85% звеньев акрилонитрила (АН). По отношению к волокнам, доля АН в которых составляет от 35% до 85%, употребляется термин «модакриловое (modacrylic) волокно». Модакриловые волокна содержат значительное количество галогенпроизводных мономеров и применяются в случаях, когда необходимо повысить огнестойкость материала.

Технологический процесс получения ПАН включает следующие основные стадии:

- синтез полиакрилонитрила, получение прядильного раствора и подготовка его к формированию - это осуществляется в химическом цехе производства;
- формирование, ориентационное вытягивание и отделка волокна или нити - прядильно-отделочный цех;
- регенерация растворителя - цех регенерации растворителя.

II. История промышленного производства ПАН волокон

О синтезе акрилонитрила впервые сообщил Моро (Moreau) в 1893 году, а год спустя он же получил полимер акрилонитрила. Он не привлек большого внимания из-за трудностей, связанных с работой с этим материалом – в то время не было известно хороших растворителей для полиакрилонитрила. Незадолго до Второй Мировой войны в Германии были разработаны первые методики переработки полиакрилонитрила в волокна из растворов четвертичных аммониевых или неорганических (бромид лития, тиоцианат натрия, перхлорат алюминия) солей.

Первоначально промышленное производство не было ориентировано на производство волокон. В начале 1940-х годов производство каучуков на основе акрилонитрила (бутандиен-акрилонитрильные каучуки) интенсивно развивалось, в

основном в связи с наращиванием объемов заказов в военном секторе промышленности. Были разработаны акрилонитрил-стирольные каучуки, и смеси на основе сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола.

Ситуацию кардинально изменило открытие удобного способа формования полиакрилонитрильных волокон из раствора в N,N-димелилформамиде. В 1944 году DuPont налаживает промышленный выпуск волокна под маркой Orlon. Вскоре и другими производителями были представлены на рынке полиакрилонитрильные волокна под марками Acrilan, Dolan, Dralon.

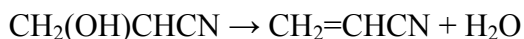
Производителям пришлось преодолеть немалые технические сложности, чтобы обеспечить коммерческий успех своих продуктов. Так, успешное решение проблемы окраски полиакрилонитрильных волокон оказалось комплексным. Для обеспечения нужной морфологии фибрилл в композиции были введены небольшие количества метилакрилата и винилацетата. Специально для окрашивания ПАН волокна были разработаны новые катионные красители, способные взаимодействовать с сульфатными или сульфонатными группами – остатками инициаторов или агентов передачи цепи. Если требовалась более интенсивная окраска, в исходную композицию вводился подходящий анионный мономер (как правило, сульфонатсодержащий).

В 1950-1960-х годах промышленное производство ПАН волокон интенсивно развивалось, пик производства пришелся на 1970-й год. Затем, однако, потребность в ПАН волокне начала снижаться – в первую очередь, в связи с развитием производства нейлона и появлением новых технологий производства искусственной шерсти. Кроме того, мировой нефтяной кризис середины 1970-х привел к заметному подорожанию сырья. В 1981 году мировые производственные мощности примерно на четверть превышали совокупный спрос на ПАН волокно.

В 1990-х годах производство ПАН волокон в развитых странах продолжало сокращаться. В 1991 году с этого рынка ушла компания DuPont – первый производитель ПАН волокна. В то же время мировое производство остается практически неизменным. Во-первых, сокращение потребления ПАН волокон в развитых странах частично компенсируется открытием новых рынков в России, Восточной Европе, Китае, Центральной и Южной Америках. Во-вторых, растет производство ПАН волокна в развивающихся странах Юго-Восточной Азии, в первую очередь, в Китае.

III. Получение акрилонитрила

Акрилонитрил впервые был получен в 1893 Моро дегидратацией оксидом фосфора этиленциангидрина:



Синтез из этиленцианогидрина представляет в основном исторический интерес. Согласно этому методу, сначала из этиленоксида взаимодействием с синильной кислотой в водном щелочном растворе при 50-60°C в течение 10 ч в присутствии катализатора, например, диэтиламина получают этиленцианогидрин, который при нагревании до 200°C в присутствии карбоната магния или оксида фосфора разлагается на акрилонитрил и воду.

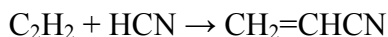
Промышленные методы получения акрилонитрила появились в 1930-х годах после начала использования его в производстве синтетических каучуков. Первым промышленным методом получения акрилонитрила было взаимодействие окиси этилена с HCN:



Современные промышленные методы получения акрилонитрила включают:

- синтез из пропилена
- синтез из ацетилена
- синтез из ацетальдегида

Ацетиленовый процесс был разработан в Германии в 1940-х годах. Ацетилен взаимодействует с синильной кислотой в водной среде в присутствии каталитических количеств хлорида меди (II). Реакция проводится при 80-90°C под давлением 1-2 атм:



Акрилонитрил выделяется перегонкой полученного 1-3%-го раствора. Основным недостатком этого метода является большое количество протекающих побочных реакций (в основном – реакций гидратации, в том числе и гидролиза катализатора, что снижает его активность).

Двухстадийный ацетальдегидный процесс появился в 1958 году. Вначале ацетальдегид реагирует с синильной кислотой с образованием нитрила молочной кислоты, который затем нагревается до 600-700°C в присутствии каталитических количеств фосфористой кислоты. Смесь затем быстро вымораживается до 50°C в 30%-м растворе фосфористой кислоты.

Три основные вариации самого популярного на сегодняшний день способа промышленного синтеза акрилонитрила заключаются в окислительном аммонировании пропилена. По названиям фирм-разработчиков соответствующего процесса различают процессы Distillers, Sohio и DuPont. Первый из этих процессов двухстадийный. Вначале пропилен окисляется на воздухе до акролеина, а затем этот промежуточный продукт

вводится в реакцию с аммиаком на воздухе в присутствии оксида молибдена, при этом образуется неочищенный акрилонитрил, из которого чистый продукт получают серией азеотропных перегонок. Альтернативу вышеуказанному способу составил так называемый Sohio-процесс. Процесс Sohio одностадийный – окислительное аммонирование при давлении 2-3 атм и 425-510°C в присутствии катализатора – фосфомолибдата висмута или других оксидов молибдена и кобальта – проходит с выходом более 50% всего за 15 сек.



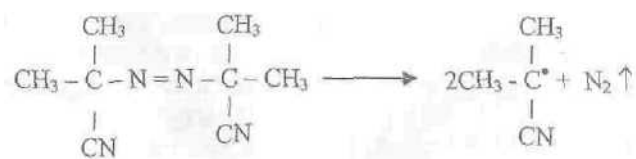
Процесс DuPont также одностадийный - пропилен окисляется оксидом азота (II) при 500°C над серебряным или кремниевым катализатором.

Акрилонитрил представляет собой бесцветную жидкость, кипящую при 78.5°C и замерзающую при -83.5°C. Он обладает слабым специфическим запахом, легко смешивается с большинством органических растворителей в любом соотношении. В воде акрилонитрил растворим ограниченно. Пары акрилонитрила легко воспламеняются и образуют с воздухом взрывоопасную смесь в широком интервале концентраций. Акрилонитрил является ядовитым веществом, вызывающим удушье, а при попадании на кожу – ожоги. Предельно допустимая концентрация акрилонитрила в воздухе производственных помещений – 0.5 мг/м³. Технический акрилонитрил обычно стабилизируют добавлением небольшого количества аммиака, гидрохинона или других веществ для предотвращения самопроизвольной полимеризации, которая может легко происходить (со взрывом) при нагревании.

IV. Синтез полиакрилонитрила.

Синтез полиакрилонитрила протекает по механизму радикальной полимеризации (активным центром на конце растущей цепи, к которому последовательно присоединяются молекулы мономера, является радикал). Пример химического процесса с использованием в качестве инициатора - порофора; регулятора молекулярной массы - двуокиси тиомочевины и изопропилового спирта в соотношения 2:1 приведен на следующей схеме:

1. Образование активного радикала:



Порофор

2. Рост макромолекулы:

который используется при формировании волокна или нити.

Конверсия полимеров при полимеризации в растворе составляет 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:

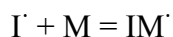
- органические растворители: этиленкарбонат, диметилсульфоксид, диметилацетамид, диметилформамид;
- неорганические растворители: азотная кислота, концентрированные водные растворы хлористого цинка, роданистого натрия и др.

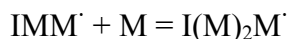
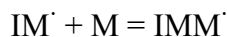
Каждый из этих растворителей характеризуется теми или иными преимуществами и недостатками, например, в диметилсульфоксиде полимеризация АН протекает с наиболее высокой скоростью в растворе, однако необходима инертная среда и осушенный растворитель. Кроме того, прядильный раствор, поступающий на формирование, содержит большое количество мономера.

Гомогенная полимеризация акрилонитрила в растворе хорошо описывается общей схемой радикальной полимеризации, которая включает стадии инициирования, роста, передачи и обрыва цепи.

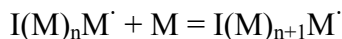
На стадии инициирования в реакционной системе образуются свободные радикалы, способные присоединять молекулы мономера. В качестве инициаторов при полимеризации ПАН мономеров обычно используют персульфаты (при термическом инициировании) или их комбинации с сульфитами и солями переходных металлов (редокс-инициирование). Можно использовать также диазо- или перекисные инициаторы, например, традиционные азобисизобутиронитрил или перекись бензоила. Однако эти инициаторы малоактивны при температурах, оптимальных для получения полимеров, впоследствии используемых в текстильной промышленности (периоды полураспада этих инициаторов при 50-60°C составляют 10-20 часов), поэтому их используют в основном в непрерывных или полунепрерывных процессах, протекающих продолжительное время.

Рост цепи происходит в результате последовательного присоединения молекул мономера (М) вначале к первичному радикалу (I'), образовавшемуся на стадии инициирования, а затем к растущей цепи:

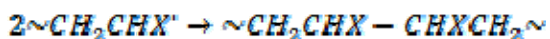




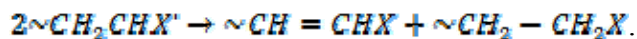
и так далее:



На стадии обрыва цепи растущие радикалы или исчезают, или заменяются малоактивными радикалами, не способными поддерживать цепную реакцию полимеризации. В основном обрыв цепи происходит при бимолекулярном взаимодействии макрорадикалов по механизму рекомбинации:



или диспропорционирования:



Обрыв цепи может произойти при любой длине макрорадикала, поэтому при полимеризации образуются макромолекулы разной степени полимеризации. В этом причина полидисперсности синтетических полимеров.

Цепи обрываются также при взаимодействии макрорадикалов с ингибиторами. Ингибиторами могут быть малоактивные стабильные свободные радикалы, например, дифенилпикрилгидразил, N-оксидные радикалы, которые сами не иницируют полимеризацию, но способны рекомбинировать или диспропорционировать с растущими радикалами. Другой тип ингибиторов - это вещества, молекулы которых, взаимодействуя с активными радикалами, насыщают их свободные валентности, а сами превращаются в малоактивные радикалы. К числу последних относятся хиноны (например, бензохинон, duroхинон), ароматические ди- и тринитросоединения (динитробензол, тринитробензол), молекулярный кислород, сера и др. Ингибиторами служат также соединения металлов переменной валентности (соли трехвалентного железа, двухвалентной меди и др.), которые обрывают растущие цепи за счет окислительно-восстановительных реакций. Часто ингибитор вводят в мономер для предотвращения его преждевременной полимеризации. Поэтому перед полимеризацией каждый мономер необходимо тщательно очищать от примесей и добавленного ингибитора.

В реакциях передачи цепи активный центр радикальной природы передается с одной молекулы на другую. Как легко понять, несмотря на то, что рост макромолекулы

при этом прекращается (обрывается материальная цепь), но активный центр не исчезает (кинетическая цепь не обрывается), то есть реакция полимеризации продолжается, хотя растет при этом уже другая макромолекула. В этом состоит отличие реакций передачи цепи от реакций обрыва.

Передача цепи легче всего происходит на молекулы, в которых имеется подвижный водород, иной атом или даже группа атомов, способных присоединиться к активному центру макрорадикала. Типологически различают реакции передачи цепи на мономер, полимер, или растворитель.

Некоторые соединения, активные в реакциях передачи цепи, специально вводят в реакционную систему в небольших количествах для регулирования молекулярных масс образующегося полимера. Несмотря на то, что количество такой добавки обычно невелико, такие процессы терминологически тоже относят к передаче цепи на растворитель.

Для количественной характеристики способности соединений вступать в реакции передачи цепи вводится константа передачи цепи. В отличие от константы скорости реакции, эта величина безразмерна и равна отношению константы скорости соответствующего процесса передачи к константе скорости роста цепи. Например, константа передачи на мономер (константа самопередачи) равна $C_M = k_{tmM}/k_p$, константа

передачи на полимер $C_P = k_{tmP}/k_p$, а константа передачи на растворитель $C_S = k_{tmS}/k_p$,

где k_{tmM} , k_{tmP} , k_{tmS} и k_p - константы скоростей передачи цепи на мономер, на полимер, на растворитель, и константа скорости роста цепи соответственно. Легко понять, что по смыслу константа передачи есть обратная величина к среднему количеству мономерных звеньев, которые присоединяются к активному центру до того, как эта материальная цепь будет передана на другую молекулу.

Реакции передачи цепи очень важны для радикальной полимеризации акрилонитрила в растворе. При передаче цепи может уменьшаться скорость полимеризации и молекулярная масса полученного продукта, появляться центры связывания с красителями, разветвления цепи, хромофорные группы, другие структурные дефекты, уменьшающие термическую стабильность полимера.

Рассмотрим простейшую кинетическую схему радикальной полимеризации. Для этого введем следующие обозначения:

концентрация мономера	$[M]$
концентрация инициатора	$[I]$
концентрация активных центров (макрорадикалов)	$[R \cdot]$
эффективность инициирования	f
константа скорости распада инициатора	k_{dec}
константа скорости роста (присоединения мономера к макрорадикалу)	k_p
константа скорости обрыва (суммарно – диспропорционированием и рекомбинацией)	k_t
доля обрыва по механизму диспропорционирования	λ
константа скорости передачи цепи на мономер	$k_{tr,M}$
константа скорости передачи цепи на полимер	$k_{tr,P}$
константа скорости передачи цепи на растворитель	$k_{tr,S}$
скорость инициирования	V_{in}
скорость роста цепи	V_p
суммарная скорость обрыва цепи	V_t
суммарная скорость передачи цепи	V_{tr}
среднечисловая степень полимеризации	P_n

Все величины, приведенные в таблице, кроме концентраций низкомолекулярных веществ и кинетических параметров реакции инициирования, следует записывать в виде зависимости от степени полимеризации макрорадикала i , математические выкладки при этом существенно усложняются. В то же время расчеты заметно упрощает *принцип равной реакционной способности (Флори)*, утверждающий, что реакционная способность макрорадикала в реакциях роста, обрыва и передачи цепи не зависит от его степени полимеризации. Этот принцип с высокой степенью точности выполняется при степенях полимеризации, больших 3-4, что позволяет считать константы скоростей элементарных стадий полимеризации не зависящими от i , а концентрацию активных центров приравнять к суммарной концентрации всех радикалов независимо от их степени полимеризации.

Скорость реакции полимеризации принято связывать с убылью мономера, которая (пренебрегая пока передачей цепи на мономер) равна сумме скоростей роста цепи и передачи на мономер:

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_p + k_{tr,M})[R \cdot][M].$$

Как видно из данного уравнения, скорость полимеризации зависит от с трудом поддающегося измерению параметра – концентрации активных центров. Выразим ее через другие параметры в предположении ее стационарности во времени.

Скорость инициирования – появления активных центров – (рассмотрим случай термического инициирования с распадом инициатора на пару радикалов) равна

$$V_{in} = 2fk_{dec}[I],$$

а суммарная скорость реакций обрыва выражается как

$$V_t = -2k_t[R\cdot]^2.$$

В других реакциях (роста и передачи цепи) концентрация активных радикалов не меняется. Исключением является случай деградиционной передачи цепи на мономер, но так как в этом случае высокомолекулярный продукт не образуется, такие процессы мы рассматривать не будем.

Тогда $\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2fk_{dec}[I] - 2k_t[R\cdot]^2 = 0$, откуда $[R\cdot] = \sqrt{\frac{fk_{dec}[I]}{k_t}}$ и окончательно для скорости полимеризации:

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_p + k_{tr,M})\sqrt{\frac{fk_{dec}[I]}{k_t}}[M].$$

Данное уравнение справедливо на начальной стадии полимеризации. При рассмотрении радикальной полимеризации на более глубоких конверсиях необходимо принимать во внимание, например, убыль инициатора (в выражение для скорости уже нельзя подставлять значение начальной концентрации инициатора, что усложняет решение полученного дифференциального уравнения). Кроме того, по мере накопления полимера в системе существенно меняется ее вязкость, что изменяет скорость диффузии макрорадикалов и влияет на константы скоростей элементарных стадий (в первую очередь – обрыва цепи и передачи на полимер).

Примененный выше подход позволяет рассчитать степень полимеризации образующегося полимера. Среднечисловая степень полимеризации равна отношению количества израсходованного в реакции мономера к количеству образовавшихся макромолекул (материальных цепей). Так как материальная цепь обрывается как в ходе реакций обрыва цепи, так и при ее передаче, то

$$P_n = \frac{V_p}{V_t + V_{tr}}$$

Приведем без вывода соответствующее итоговое выражение:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_t(1+\lambda)[R\cdot]}{2k_p[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_M$$

или, подставляя выведенное выше выражение для стационарной концентрации активных центров,

$$\frac{1}{P_n} = \frac{(1+\lambda)\sqrt{k_{deg}k_t[I]}}{2k_p[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_M.$$

Следует отметить некоторые эффекты, которые даже в растворе могут приводить к отклонению реального течения процесса от приведенной выше теоретической схемы.

Так, например, обычные для радикальной полимеризации порядки по мономеру и инициатору (1.0 и 0.5) не выдерживаются в N,N-диметилформамиде, предположительно, из-за передачи цепи на растворитель и медленного иницирования образовавшимся радикалом. При высоких концентрациях мономера качество смешанного растворителя для образующегося полиакрилонитрила ухудшается, что также может приводить к отклонениям от классической кинетической схемы. Было найдено, что процесс полимеризации становится гетерогенным при концентрации акрилонитрила выше 4 М в N,N-диметилформамиде и выше 6 М в этиленкарбонате. В последнем случае с увеличением концентрации мономера скорость полимеризации и молекулярная масса продукта проходят через максимум. В N,N-диметилформамиде из-за высокой активности растворителя как передатчика цепи молекулярная масса получаемого полимера монотонно увеличивается с ростом концентрации мономера.

При низких концентрациях мономера также возможны отклонения от теоретического порядка по нему из-за протекания побочной реакции полимеризации по нитрильной группе.

В целом, преимущество проведение полимеризации акрилонитрила в растворе заключается в том, что в этом случае полученный раствор полимера можно прямо переработать в прядильный раствор удалением непрореагировавшего мономера. В то же время, в этом случае непросто достичь необходимой степени полимеризации полимера. Многие растворители являются эффективными агентами передачи цепи. Определенную проблему может составлять введение в композицию нелетучих мономеров, например, сульфатсодержащих, вводимых для связывания катионных красителей. Как правило, такие мономеры плохо растворимы в органических растворителях, и перед полимеризацией их необходимо переводить в форму аммонийной соли. Кроме того, нелетучесть мономера затрудняет отделение его непрореагировавшей части от реакционной смеси. Отделение таких мономеров, основанное на сорбции углем, но предпочтительным решением остается обеспечение как можно более высокой конверсии.

Полимеризация в массе

Полимеризация акрилонитрила в отсутствие растворителя подчиняется очень сложным закономерностям. Многие кинетические особенности этого процесса до сих пор остаются до конца не понятыми. Основная причина состоит в том, что акрилонитрил – плохой растворитель для собственного полимера, поэтому в процессе полимеризации образовавшийся практически не набухший в мономере полимер выпадает в осадок. Таким образом, полимеризация в массе протекает как гетерогенная, и не подчиняется приведенным выше простым закономерностям.

Непосредственно после добавления инициатора реакционная система остается прозрачной, при этом в ней формируются частицы размером до 100-200 Å. По мере дальнейшего протекания реакции частицы укрупняются, и реакционная смесь приобретает молочно-белую окраску. В результате полимеризации акрилонитрила в массе образуются плотно упакованные сферические частицы, размер которых существенно различается из-за случайности протекания процессов нуклеации и агломерации.

В случае термического инициирования полимеризация акрилонитрила в массе протекает автокаталитически. Это отличает ее от гомогенной полимеризации, когда скорость полимеризации монотонно падает со временем. При гетерогенной полимеризации рост цепей может происходить: в фазе выпадающего в осадок полимера; в фазе свободного мономера; на границе раздела фаз полимера и мономера.

Набухание полимера акрилонитрила в мономере крайне мало, и скорость реакции роста цепи в полимерной фазе лимитируется медленной диффузией мономера к растущим радикалам. Фактически, последние «кинетически стабилизируются» в частицах полимера. Полимеризация в фазе мономера практически не протекает, т.к. в мономерной фазе не растворимы продукты полимеризации начиная с очень небольших молекулярных масс. Таким образом, полимеризация протекает в основном на поверхностях частиц выделившегося в отдельную фазу полимера, а автоускорение происходит по двум причинам. Во-первых, по мере увеличения степени конверсии растет количество частиц и их суммарная площадь поверхности, а значит, и доступный реакционный объем. Во-вторых, подвижность растущих радикалов, находящихся на поверхности частиц, существенно снижается по сравнению с подвижностью олигомерных радикалов в растворе, что резко замедляет реакцию обрыва цепи, а на скорость роста цепи оказывает очень слабое влияние.

Таким образом, несмотря на то, что полимеризация акрилонитрила в массе кажется адаптируемым процессом, она практически не используется в промышленности. Автокаталитический характер процесса в сочетании с высоким тепловыделением делает

практически невозможным контроль процесса полимеризации и разработку оборудования для него.

Полимеризация в эмульсии

При проведении эмульсионной полимеризации в качестве дисперсионной среды чаще всего используют воду. В таком случае мономер вводят в количестве 30-60 об.%. Для стабилизации эмульсии используют поверхностно-активные вещества ПАВ (олеаты, пальмитаты, лаураты щелочных металлов, натриевые соли ароматических и высокомолекулярных жирных сульфокислот и др.). При достаточно высоких концентрациях ПАВ в водных растворах образуются мицеллы эмульгатора (диаметром около 50 Å), сольбилизирующие от 50 до 100 молекул акрилонитрила. Частично мономер остается в системе в виде достаточно крупных капель (диаметр порядка 10000 Å), стабилизированных эмульгатором. Число мицелл в системе обычно примерно в 10^8 раз больше числа капель мономера. Полимеризацию обычно инициируют водорастворимыми низкотемпературными окислительно-восстановительными инициаторами.

Полимеризация начинается в мицеллах, которые вскоре превращаются в латексные частицы полимера, окруженные слоем эмульгатора. При этом на начальных стадиях процесса происходит как увеличение числа, так и рост размеров латексных частиц. После исчерпания эмульгатора новые частицы не образуются, а имеющиеся увеличиваются в размере за счет диффузии мономера из капель. В каплях мономера полимеризация практически не происходит, так как инициатор растворим лишь в водной фазе, а вероятность столкновения иницирующего радикала с каплей гораздо меньше, чем с мицеллой. Следует отметить, что мицеллы и образующиеся из них латексные частицы служат эффективными ловушками для радикалов. Выход макрорадикалов из частиц в водную среду невозможен в виду нерастворимости полимера в воде (выйти из частицы могут лишь низкомолекулярные радикалы, образующиеся в частицах за счет реакции передачи цепи). Такой механизм изолирования радикалов, являющийся специфическим для эмульсионной полимеризации, позволяет значительно повысить концентрацию радикалов роста по сравнению с гомогенными процессами при равных скоростях иницирования. Это обстоятельство позволяет получать полимеры с высокими молекулярными массами при скоростях реакции, значительно превышающих скорости при гомогенной полимеризации в растворе. Недостатки метода в основном связаны с дополнительными затратами на очистку конечного продукта от эмульгатора.

На практике промышленно важные процессы эмульсионной полимеризации включают синтез сополимеров бутадиена или стирола с акрилонитрилом при получении искусственных каучуков и полимеризацию ПАН эфиров, винилхлорида, винилацетата для

получения латексов адгезивов и красок. В области получения волокон для текстильной промышленности эмульсионная полимеризация ограничивается получением модакриловых композиций.

Полимеризация в водных дисперсиях

Полимеризация в водной дисперсии (суспензионная полимеризация) – самый распространенный способ проведения полимеризации для получения ПАН волокна. Суспензионная полимеризация ПАН основана на способности акрилонитрила образовывать при температуре 20°C 7%-ные водные растворы. Поэтому процесс суспензионной полимеризации начинается в гомогенной среде, образующиеся олигомеры выделяются в отдельную фазу и реакция завершается в гетерогенной среде. Полимеризация протекает в присутствии водорастворимых инициаторов. Типовые параметры процесса:

Концентрация акрилонитрила, %	10 - 20;
температура, °C	30 - 50;
продолжительность, мин.	20-120;
степень конверсии (преобразования), %	80 - 85.

При использовании в качестве инициатора неорганических соединений (персульфатов, пероксидов) возникновение и первые стадии роста радикалов происходят в водной фазе. Однако, рост цепей в водной фазе ограничен низкой концентрацией мономера и ограниченной растворимостью полимера. При достижении пороговой молекулярной массы растущая цепь образует плотную, набухшую в растворе мономера частицу. При низких конверсиях, когда концентрация мономера в водном растворе сравнительно велика, а количество частиц мало, преимущественным механизмом этого процесса является самонуклеация (коллапс растущей полимерной цепи).

При высоких конверсиях, которые обычно достигаются в промышленных процессах, наоборот, концентрация мономера в водной фазе мала, а количество частиц полимера велико. Полимеризация в водной фазе протекает медленно, присутствующие в ней растущие радикалы обратимо сорбируются на поверхности частиц. Вблизи поверхности частицы концентрация мономера обычно выше, чем в водном растворе, и полимеризация продолжается в обогащенном мономером слое, при этом по мере роста радикала он может «врастать» в полимерную частицу, и его сорбция станет необратимой.

В случае акрилонитрила растворимость мономера в водной фазе довольно высокая, а полимерные частицы практически не набухают в растворе мономера. Поэтому в случае акрилонитрила тенденция к захвату растущих цепей по механизму сорбции выражена слабо, и в ходе всего процесса преимущественным механизмом роста полимерных частиц

остается агломерация растущих цепей. Таким образом, частицы полиакрилонитрила, полученные суспензионной полимеризацией, представляют собой массивные агломераты первичных частиц диаметром порядка 1000 Å.

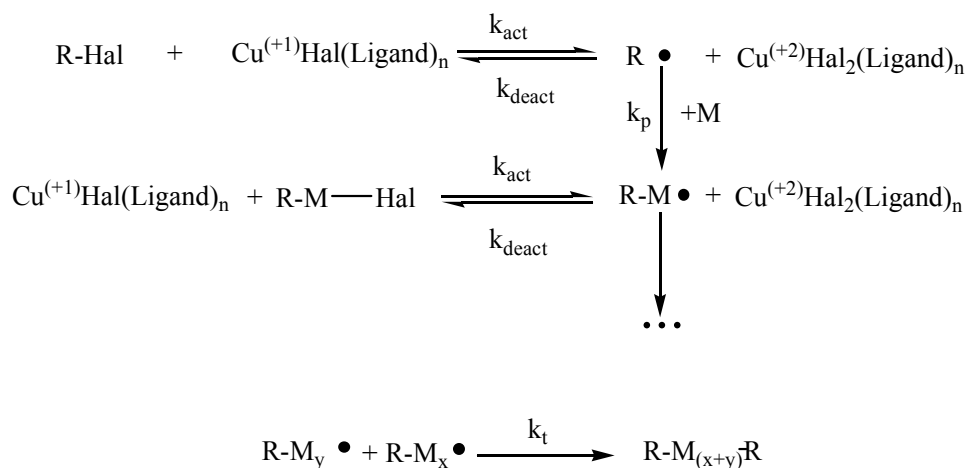
Образующиеся частицы отделяются от суспензионной среды, промывают, сушат, растворяют в одном из доступных растворителей, например, диметилформамиде (ДМФА), и получают прядильный раствор, который проходит последующую подготовку к формованию.

К достоинствам суспензионной полимеризации следует отнести 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.

Современные методы контролируемой полимеризации

Существуют многочисленные методы, позволяющие эффективно контролировать протекание радикальной полимеризации и получать при этом продукты с узкой молекулярно-массовым распределением и желаемой молекулярной массой. В силу малой востребованности в промышленности эти методы в случае полиакрилонитрила применяются в основном для получения хорошо охарактеризованных образцов (со)полимеров для лабораторных исследований. Впоследствии, когда определены оптимальные составы, молекулярные массы и фракционный состав полимера, предпринимается попытка модифицировать промышленный процесс таким образом, чтобы получить полимер, максимально приближенный по характеристикам к лабораторному образцу.

Один из современных методов синтеза полимеров, ATRP (радикальная полимеризация с переносом атома), основан на окислительно-восстановительной реакции галогенсодержащих органических соединений с комплексами галогенидов переходных металлов, в частности, меди(I). Процесс можно представить следующей схемой:



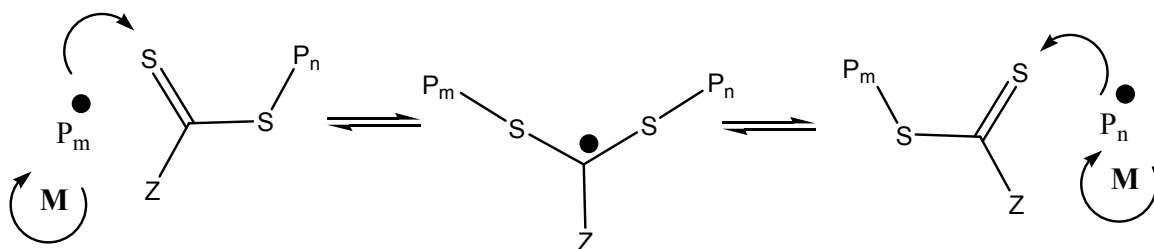
На этой схеме k_{act} и k_{deact} – константы скоростей активации и деактивации растущих радикалов, соответствующие процессам первичного и повторного инициирования, k_p – константа скорости роста полимерной цепи, а k_t – константа скорости необратимого обрыва; M – мономер, Hal^- – галогенид-анион.

Процессы необратимого обрыва или передачи цепи в ATRP не происходит. В таком псевдоживом процессе рост всех цепей начинается одновременно и происходит равномерно, что позволяет контролировать молекулярную массу и полидисперсность.

Гомополиакрилонитрил, а также сополимеры акрилонитрила с различными сомономерами (стирол, этиленоксид, пропиленоксид, бутеdien, бутилакрилат и др.) со случайным распределением звеньев могут быть получены методом ATRP, при этом достигается узкое молекулярно-массовое распределение при эффективном контроле молекулярной массы. Большой интерес для лабораторных исследований представляют сополимеры с блочным распределением звеньев, благодаря способности их к микросегрегации сегментов макромолекул. Синтез таких сополимеров хорошо разработанными методами контролируемой радикальной полимеризации встречает определенные сложности, так как макроинициаторы на основе полиакрилонитрила плохо растворимы в обычных растворителях, применяющихся в ATRP синтезах, и большинстве мономеров. Использование же хороших растворителей для полиакрилонитрила как правило не позволяет вести контролируемую полимеризацию стирола и подобных мономеров из-за большого количества побочных реакций, ведущих к полной деактивации макрорадикалов. Тем не менее, авторам известна принципиальная возможность синтеза блок-сополимера акрилонитрила со стиролом методом ATRP. В качестве растворителя использовали 2-цианопиридин, при этом протекание побочных реакций было минимизировано, несмотря на то, что зависимость молекулярной массы сополимера от конверсии стирола заметно отклонялась от линейной, характерной для ATRP процесса, и наблюдалась частичная потеря активных атомов брома (в основном – из-за элиминирования бромоводорода). Полученные сополимеры (содержание блоков полиакрилонитрила от 8 до 35%) характеризовались невысоким коэффициентом полидисперсности 1.3, что позволило макромолекулам организовываться в регулярные наноструктуры сферической или цилиндрической морфологии. Такие наноструктурированные материалы могут быть использованы для получения углеродных волокон интересной морфологии с необычными свойствами.

Другой метод псевдоживой радикальной полимеризации – радикальная полимеризация в условиях обратимой передачи цепи (reversible addition–fragmentation

chain transfer (RAFT)). Метод основан на введении в полимеризационную смесь агентов обратимой передачи цепи, наиболее часто таковыми служат дитиоэфиры и тритиокарбонаты с объемными заместителями.



При взаимодействии растущего радикала с такими агентами образуется стабильный радикальный интермедиат, не принимающий участия в реакции роста. Последующее отщепление активного радикала обеспечивает продолжение роста цепи.

Методика RAFT была применена для получения гомополимеров акрилонитрила, а также блок-сополимеров акрилонитрила с бутилакрилатом, в качестве растворителя был использован этиленкарбонат. При конверсиях от 5% до 40% в зависимости от использованного агента передачи цепи, его концентрации и концентрации инициатора были получены гомополимеры с коэффициентом полидисперсности 1.1-1.2. Полученные блок-сополимеры характеризовались коэффициентом полидисперсности от 1.1 до 2.0, а молекулярная масса продукта менялась линейно с конверсией мономера, что указывает на достаточно эффективный контроль процесса полимеризации. Однако, синтез сополимеров с длинными последовательностями звеньев акрилонитрила (то есть его высоким содержанием) затруднен из-за их плохой растворимости. RAFT процесс может оказаться предпочтительным для контролируемого синтеза различных сополимеров по сравнению с ATRP, даже несмотря на то, что подбор подходящего агента передачи цепи и условий проведения процесса требует перебора большего количества вариантов – достигаемое при этом преимущество более эффективного контроля процесса полимеризации и меньшее количество возможных побочных реакций для лабораторных исследований является решающим фактором.

Химические свойства волокнообразующего полимера на основе акрилонитрила

Гомополимер акрилонитрила редко используется в производстве волокон, исключение – случаи, когда химическая стойкость материала – задача первостепенной важности. Полиакрилонитрил тяжело поддается окраске и формовке волокон, поэтому обычно в композиции включаются сомомеры типа метилакрилата или винилацетата, улучшающие растворимость полученного полимера в прядильном растворе, влияющие на

морфологию волокон и улучшающие диффузию красителей в толщу волокна, стиролсульфонат натрия, метилсульфонат натрия используются для введения центров связывания красителя, винилиденхлорид, винилбромид, винилхлорид вводятся для придания огнестойкости.

Для текстильной промышленности крайне важны молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение ПАН. В практике формовки волокон молекулярная масса полимера должна быть достаточно высокой для образования прядильного раствора необходимой вязкости. Кроме того, от молекулярной массы полимера критическим образом зависит его способность к прокрашиванию. Как правило, центры связывания красителей вводятся в макромолекулы ПАН полимеров из сульфосодержащих инициаторов, поэтому содержание их в полимере обратно пропорционально среднечисловой молекулярной массе и крайне чувствительно к наличию низкомолекулярной (олигомерной) фракции. Таким образом, необходимо соблюдать баланс между молекулярно-массовыми характеристиками, идеальными с точки зрения подготовки прядильного раствора и его реологических характеристик, и, с другой стороны, для прокрашивания полученных волокон. В некоторых случаях требуемые характеристики просто не могут быть достигнуты без дополнительного введения гидрофильных сомономеров, что, однако, может понижать другие потребительские качества волокна. Обычно ПАН полимеры имеют среднечисловую молекулярную массу 40000-60000, что примерно соответствует степени полимеризации 1000. Средневесовая молекулярная масса обычно составляет 90000-140000 при индексе полидисперсности 1.5-3.0.

V. Промышленные процессы для полимеризации акрилонитрила

В индустрии производства ПАН волокон наибольшее распространение получили эмульсионная и суспензионная полимеризации в водной фазе. Вода хорошо отводит тепло, а полученный полимер легко отделяется фильтрацией или центрифугированием. Использование в качестве дисперсионной среды водных растворов неорганических тиоцианатов или хлорида цинка имеет дополнительное преимущество – реакционная смесь после полимеризации может быть непосредственно переработана в прядильный раствор, минуя стадию выделения полимера.

Ранее, в 1950-60-х годах широко использовался полунепрерывный способ полимеризации. При этом реакционная смесь загружалась в реактор, после чего

полимеризация инициировалась добавлением подходящего инициатора. Сейчас этот способ используется гораздо реже, потому что при полимеризации смеси мономеров, различающихся по реакционной способности, растворимости, либо давлению пара, заметно усложняется контроль состава образующегося сополимера в зависимости от конверсии.

Полунепрерывная полимеризация

Примером промышленной реализации полунепрерывного процесса полимеризации является производство модакрилового огнестойкого волокна Dynel (разработка Union Carbide, 1951). Dynel получают мокрым способом из ацетона. Полимер для производства этого волокна состоит из 40% акрилонитрила и 60% винилхлорида. Константы сополимеризации для этой пары составляют для полимеризации в растворе при 60°C 3.7 (акрилонитрил) и 0.074 (винилхлорид). Акрилонитрил в этой паре гораздо более активный мономер, кроме того, винилхлорид довольно активный агент передачи цепи. Для получения полимера с содержанием винилхлорида 60% его доля в мономерной смеси должна составлять 82%. Акрилонитрил, более активный сомономер, будет расходиться много быстрее винилхлорида. Расчеты показывают, что его доля снизится в смеси до 1% при конверсии менее 25%. Низкое содержание акрилонитрила в смеси приводит к низкой общей скорости процесса, что в сочетании с высокой активностью винилхлорида в передаче цепи означает низкую молекулярную массу получаемого полимера.

Проблема низкой скорости процесса и низкой молекулярной массы решается проведением полимеризации в эмульсии. Скорость полимеризации и молекулярная масса продукта при этом управляются изменением скорости инициирования и концентрации поверхностно-активного вещества. Состав мономерной смеси контролируется добавлением акрилонитрила, при этом поддерживается давление, соответствующее давлению смеси с содержанием акрилонитрила 18%. В процессе Union Carbide продолжительностью 77 часов акрилонитрил добавляется в реактор 19 раз. При этом выход сополимера составляет 65.8%, а доля винилхлорида в нем 60.5%.

Непрерывная полимеризация в водной дисперсии

Практически все производство ПАН волокон построено сейчас непрерывном процессе, исключениями являются некоторые малотоннажные производства полимеров специального назначения.

Перед началом реакции реактор загружается определенным количеством реакционной среды – обычно растворителем (водой или водным раствором неорганической соли в случае водно-дисперсионной полимеризации). Иногда процесс

упрощается – стартовый период минимизируется загрузкой в реактор выходной смеси из реактора, уже находящегося в рабочем режиме. Загрузка сырья в реактор происходит с постоянной скоростью на протяжении всей его работы, которая обычно прерывается лишь на плановые ремонтные работы. Рабочий режим поддерживается удалением из реактора выходной смеси – со скоростью, равной совокупной скорости загрузки сырья. Основным преимуществом непрерывного процесса над полунепрерывным является эффективный контроль молекулярной массы, содержания центров связывания красителя и состава сополимера.

Кратко рассмотрим типичный непрерывный процесс полимеризации акрилонитрила. Мономерную смесь и водную фазу вводят в реактор со скоростями, обеспечивающими его оборот в 40-120 минут, соотношение водной фазы к мономеру составляет обычно 2-5. Полимеризацию инициируют, загружая персульфат калия (окислитель), диоксид серы (восстановитель), феррат железа (промотор) и гидрокарбонат натрия (буферизирующий агент). Поток продукта в виде водной суспензии полимера смешивается с этилендиаминтетрауксусной кислотой (хелатирующий агент для ионов железа), чтобы остановить процесс полимеризации, затем подается на уловительную колонну для отделения полимера (декантацией). Остатки воды отделяются на вакуумном фильтре, полимер гранулируется, сушится, перемалывается и отправляется на хранение для последующей формовки из него волокна. Летучие мономеры часто отделяют на уловительной колонне сверху подавая поток суспензии полимера, а снизу – разогретый водяной пар. Перегранный с паром мономер улавливается в верхней части колонны, а суспензия декантируется и фильтруется в нижней части. Менее удобный процесс – отделение суспензии полимера центрифугированием и затем выделение непрореагировавшего мономера из маточного раствора перегонкой. Нелетучие мономеры выделяются также из фильтрата.

Современная тенденция в производстве ПАН волокон – снижение себестоимости процесса. Существенное удешевление достигается организацией непрерывного процесса в водной дисперсии при низких соотношениях вода/мономер. Компания Mitsubishi Rayon сообщала об организации процесса при соотношении вода/мономеры около 1.5. Основная причина снижения затрат в этом случае – изменение механизма нуклеации и роста частиц и получение более плотных частиц полимера. При этом заметно снижаются затраты энергии на стадии сушки полимера (влажность отфильтрованной суспензии уменьшается более чем вдвое). Кроме соотношения вода/мономер, образованию плотных частиц полимера способствует снижение соотношения восстановителя (сульфита) к окислителю (персульфату) с обычной величины 10 до примерно 4, а также добавление сульфата

натрия к реакционной системе. При прочих равных условиях была найдена сильная корреляция между ионной силой полимеризационной среды и плотностью полимера.

Полимеризация в растворе

Полимеризация в растворе также применяется для получения ПАН волокон. При этом мономер загружаются в непрерывный смеситель вместе с растворителем для полимера. Выходной поток из смесителя подается в непрерывный реактор, где происходит полимеризация в гомогенном растворе. Выходной поток из реактора очищается от мономера и используется для формования волокна. Это очевидное преимущество полимеризации в растворе – отказ от фильтрации, сушки и повторного приготовления прядильного раствора заметно удешевляет процесс. В то же время, необходимо отметить два заметных недостатка полимеризации в растворе. Во-первых, наилучшие растворители для полимера (N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид) характеризуются высокими константами передачи на растворитель, что затрудняет получение полимера высокой молекулярной массы. Во-вторых, затрудняется приготовление прядильного раствора с высокой концентрацией полимера.

Полимеризация в массе

Полимеризация акрилонитрила в массе не используется промышленно, однако, известны разработки оборудования для проведения такого процесса. Обычно это вариации обычных реакторов с интенсивным водяным охлаждением. Проблемы высокой вязкости смеси полимера с мономером предлагается решать остановкой процесса на низких конверсиях. Зависимость от температуры преодолевается использованием инициатора с высокой константой скорости распада. При этом инициатор полностью распадается в реакторе, и скорость полимеризации управляется не температурой, а количеством введенного в смесь инициатора. Все же, несмотря на то, что в пилотных исследованиях была показана практическая осуществимость синтеза полиакрилонитрила полимеризацией в массе, интереса со стороны производителей это не вызвало.

Удельные технологические энергозатраты (на 1 т волокна) на производство ПАН-волокон.

Процесс	Всего, ГДж	В том числе	
		Энергия, кВт*ч	Тепло (холод), ГДж*ч
Производство акрилонитрила	29,44±8,46	264±27	26,49±4,15
Гомофазный синтез полимера и мокрое формование			

из растворов в 51.5 %-ном водном растворе NaSCN	81,89±14,71	1132±30	28,49±4,77
из раствора ДМФА	33,57±6,12	1140±37	17,64±5,92
Гетерофазный синтез полимера и сухомокрое формование из растворов в ДМФА	28,32±2,11	1118±24	14,12±1,65

VI. Формование ПАН волокон

В промышленности ПАН волокна производят из вязких концентрированных растворов полимера (называемых прядильным раствором). Формование волокон из расплава невозможно, потому что полиакрилонитрил разлагается при нагревании до температуры плавления (около 300°C). Промышленно применяют две разновидности формования ПАН волокон – мокрый и сухой способы.

Мокрый способ заключается в экструдировании прядильного раствора через фильеру в коагулирующую ванну, содержащую осадитель для полимера. Экономически выгодно использовать фильеры, содержащие множество отверстий, и комбинировать несколько фильер, при этом иногда получаются уже не отдельные волокна, а целые их пучки.

При сухом формовании волокна прядильный раствор экструдруется из фильеры в верхней части колонны. По мере течения некоагулированных нитей они контактируют с инертным газом, нагретым выше температуры кипения растворителя прядильного раствора. Таким образом, по мере продвижения прядильного раствора вниз, растворитель из него удаляется, и формируется отвержденное волокно. Терминологически сухое формование из раствора может рассматриваться как специальный случай формования из расплава, когда температура отвердевания полимера (или температура кристаллизации) снижается вследствие присутствия растворителя.

Рассмотрим технологический процесс получения ПАН волокна «нитрон» с использованием в качестве растворителя роданистого натрия. В производстве волокна нитрон используется непрерывный технологический процесс, который включает следующие основные стадии:

- подготовку мономеров и растворителя;
- приготовление реакционной смеси;
- полимеризацию с получением прядильного раствора;
- деполимеризацию 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.

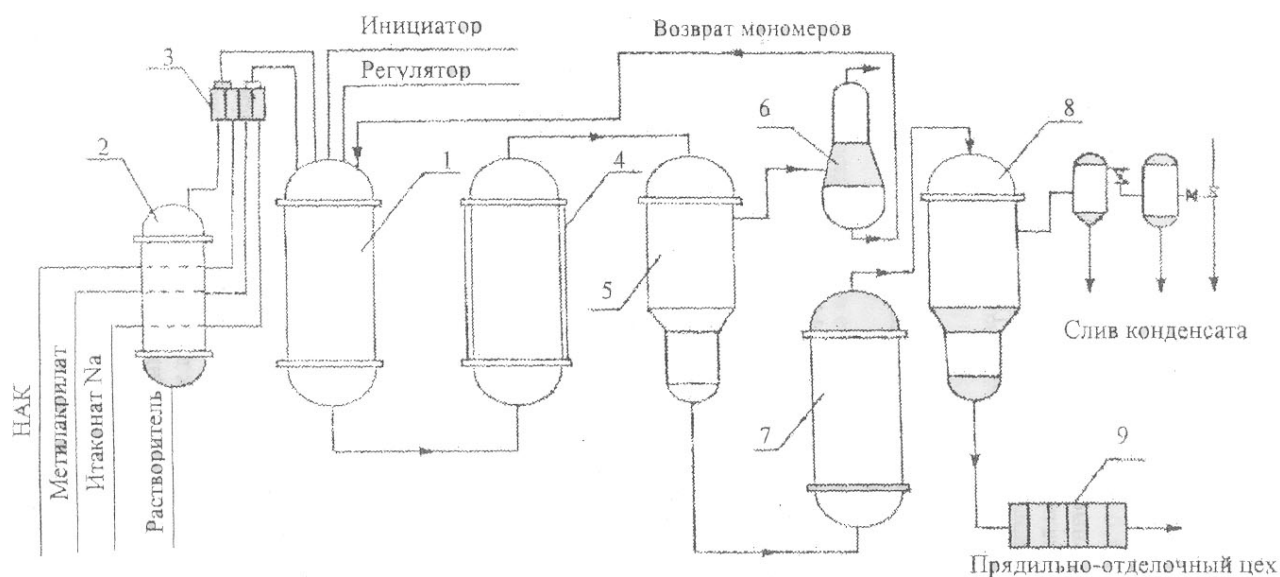


Рис. 1 Принципиальная технологическая схема получения прядильного раствора в производстве волокна нитрон: 1 – смеситель реагентов, 2 – выравниватель температур, 3 – дозирующая установка, 4 – реактор, 5 – демономеризатор, 6 – сепаратор-конденсатор, 7 – бак меланжирования, 8 – деаэратор, 9 – фильтр-пресс.

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 - демомеризатор (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 демомеризованный 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 демомеризатор. Деаэрированный прядильный раствор ПАН с целью завершения его подготовки к формованию фильтруется на рамных фильтр-прессах и передается в прядильно-отделочный цех на формование.

Растворение полимера и приготовление прядильного раствора

(Со)полимеры акрилонитрила и волокна из них нерастворимы в большинстве обычных органических растворителей. Хорошими растворителями для приготовления прядильного раствора являются низкомолекулярные вещества с полярными молекулами и высокими величинами дипольного момента. В промышленности используются N,N-диметилформамид, диметилацетамид и диметилсульфоксид. Кроме того, ПАН полимеры растворимы в концентрированных водных растворах некоторых неорганических соединений, например, тиоцианата натрия и хлорида цинка.

Обычный прядильный раствор имеет концентрацию полимера около 25% (по весу) и вязкость порядка 500 Па. Как уже указывалось, вязкость раствора и поведение его при формовании волокон крайне чувствительны к средней молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению полимера. Кроме того, необходимо учитывать и другие целевые характеристики материала, например, если в качестве центров связывания красителей при прокраске используются концевые группы – остатки инициатора, то их содержание обратно пропорционально среднечисловой молекулярной массе полимера.

При некоторых условиях прядильные растворы ПАН полимеров при стоянии образуют эластические гели. При этом резко увеличивается вязкость раствора и, как

правило, гелеобразование – нежелательный процесс. Феноменологически образование геля связано с частичной кристаллизацией полимера (известно, что полиакрилонитрил, в отличие от большинства других полимеров, способен кристаллизоваться, даже будучи атактическим), при этом образующиеся кристаллиты играют роль физических сшивок трехмерной сетки геля. Скорость гелеобразования возрастает при:

- охлаждении ниже температуры плавления,
- увеличении концентрации полимера,
- увеличении содержания звеньев акрилонитрила в сополимере.

В целом, не существует универсального рецепта приготовления прядильного раствора. Для каждого растворителя и используемой технологической схемы формования волокна необходимо оптимизировать несколько взаимосвязанных условий, таких как концентрация полимера и условия формования волокна, для получения наилучшего результата.

Способ приготовления прядильного раствора напрямую связан с использованным методом полимеризации и формой, в которой был получен полимер. Например, при полимеризации в растворе использованный на этапе получения полимера растворитель может быть использован и в дальнейшем для приготовления прядильного раствора, то есть, нет необходимости непосредственно после полимеризации выделять и очищать полимер. При этом прядильный раствор напрямую получается из выходного потока реактора полимеризации доведением концентрации полимера до оптимальной для формования волокна. При дисперсионной полимеризации продукт обычно получается в форме влажных брикетов. Если прядильный раствор представляет собой водный раствор неорганической соли, можно опустить шаг сушки полимера. В случае прядильного раствора на органической основе существуют два основных метода перевода полимера в раствор для формования волокна. Вначале влажный полимер суспендируется в органическом растворителе. Затем полученная суспензия либо пропускается через роликовый испаритель, либо через трубчатый теплообменник, по мере прохода через который полимер вначале растворяется в смешанном водно-органическом растворителе, а затем в зоне испарения из полученного раствора удаляется вода. Кроме того, можно предварительно осушить влажный полимер, и затем в непрерывном смесителе приготовить органическую суспензию полимера в органическом растворителе; эта суспензия превращается в прядильный раствор пропусканием через теплообменник.

Для целевой модификации свойств ПАН волокна в прядильный раствор могут включаться специальные добавки. Так, матовые волокна могут быть получены в присутствии добавки диоксида титана. Окрашенные волокна получают в присутствии

либо нерастворимого пигмента, либо включением катионных красителей, связывающихся с анионными центрами макромолекул на этапе формования волокна. Хлор-, бром- или фосфорсодержащие добавки увеличивают огнестойкость волокна. При увеличении огнестойкости соединения мышьяка проявляют синергетический эффект с хлорпроизводными. Некоторые соединения фосфора, цинка, олова, соли циркония увеличивают теплостойкость волокна и добавляются для предотвращения его выцветания.

Формование волокна

Рассмотрим некоторые аспекты формования волокна в контексте достижения его внутренней структуры, оптимальной для последующего его применения. Здесь формованием мы будем называть исключительно стадию превращения прядильного раствора в твердое волокно путем мокрого или сухого экструдирования.

Мокрый способ является более распространенным, таким методом сегодня производится около 85% ПАН волокна. Разработка промышленного процесса формования волокна преследует следующие цели:

- оптимизация структуры и свойств материала
- увеличение производительности, зависящей от линейной скорости протяжки волокна, его толщины и высоты колонны
- увеличение стабильности процесса и однородности получаемого волокна.

Комбинация производственных условий, необходимая для получения целевого комплекса характеристик, зависит от толщины формируемой нити. Толщина нити обычно выражается в денье (масса в граммах 9000 м нити) или (в системе СИ) в тексах (масса 1000 м волокна). Толщина нити регулируется материальным балансом и связана с технологическими параметрами выражением

$$\frac{\text{денье}}{\text{текс}} = \frac{K(d \cdot W_2 \cdot Q)}{(S \cdot V_1)},$$

где K – коэффициент пропорциональности, d – плотность прядильного раствора (г/л), W_2 – весовая концентрация полимера в прядильном растворе, Q – объемная скорость потока через фильеру (л/с), V_1 – скорость первого намоточного ролика (м/с), S – коэффициент натяжения нити, включая изменения длины, связанные с любыми релаксационными процессами.

Практическое значение этого выражения в том, что в нем выделены технологические параметры, соответствующие трем стадиям получения волокна:

- приготовление прядильного раствора (W_2 , d)
- конструкция коагулирующей ванны или башни (Q , V_1)
- посткоагуляционные процессы (S)

Таким образом, можно независимо друг от друга модифицировать эти стадии получения волокна, прогнозируя, как эти изменения повлияют на толщину нити производимого волокна.

В реальности, однако, параметры этого выражения в той или иной степени взаимосвязаны, и при тонкой настройке производственного процесса их нельзя менять совершенно независимо друг от друга, но в некоторых случаях приходится искать компромиссные варианты. В любом случае, окончательная цель – производство волокна с заданными свойствами наиболее экономически выгодным способом.

Экструзия волокна и его коагуляция

При получении ПАН волокна мокрым способом прядильный раствор экструдирован через фильеру в ванну, содержащую осадитель для полимера. При этом растворитель прядильного раствора должен хорошо смешиваться с содержащим осадительной ванны. Образующиеся при коагуляции прядильного раствора нити полимера удаляются из ванны для дальнейшей обработки. Во всех описанных процессах промышленного мокрого формования ПАН волокон в качестве осадителя используется водный раствор вещества-растворителя прядильного раствора. Такая организация процесса обладает преимуществом простоты и дешевизны, кроме того, минимизируются проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды производством. При этом все стадии производства, на которых тем или иным образом используется данная смесь (воды с растворителем прядильного раствора), например, суспендирование полимера, приготовление прядильного раствора, контроль концентрации содержащего осадительной ванны, промывка волокна, могут быть объединены в общую систему выделения и распределения растворителя.

Фильерные блоки имеют большое количество каналов, через которые прядильный раствор поступает в осадительную ванну (как правило, их количество составляет 10000-60000 при размере отверстия 0.05-0.38 мм). Для облегчения диффузии коагулянта каналы группируются в плотные кластеры, разнесенные друг от друга в пространстве.

При сухом формовании волокна нити, сформированные из прядильного раствора, поступают через фильеру в верхнюю часть колонны, наполненной горячим инертным газом. Сформированное волокно выводится из колонны в ее нижней части. Газ может подаваться в колонну сверху (вместе с прядильным раствором), и удаляться из колонны снизу, то есть поток газа сонаправлен с движением формирующегося волокна. Возможна и другая организация процесса, при которой в колонне организуются три отдельные зоны, в каждой из которых формируется противоток горячего инертного газа. Перед выходом из колонны волокно может подвергаться дополнительной отделке, тогда перед

подачей на последующие вальцы волокно пропускается по валу, смоченному в отделочном растворе.

Как и при мокром способе, оптимизация процесса формирования волокна сухим способом в значительной степени определяется его толщиной, при этом также можно применять приведенное выше выражение для связи толщины волокна с технологическими параметрами производства. Фильера для сухого формирования волокна имеет 300-900 каналов, расположенных концентрически. Малое количество отверстий диктуется необходимостью разделять отдельные нити и не допускать их сплавления. С этой же целью предпринимаются специальные методы минимизации турбулентности потока инертного газа в колонне.

Для сухого формирования волокна в качестве растворителя прядильного раствора обычно используется N,N-диметилформамид с температурой кипения 153°C, и полное удаление растворителя из волокна технически неосуществимо. Остаток растворителя вымывается при дальнейшей протяжной обработке волокна. Типичные линейные скорости процесса составляют 200-400 м/мин, что, по сравнению с 3-10 м/мин для мокрого формирования, частично компенсирует меньшее количество каналов в фильере. Все же производительность сухого формирования ПАН волокон несколько ниже, чем мокрого, а значит, затраты на сухое формирование и себестоимость полученного волокна выше. Тем не менее, сухое формирование сравнительно широко распространено, потому что полученное волокно характеризуется поперечным сечением ярко выраженной гантелеобразной формы с высоким соотношением сторон, и поэтому имеет низкий механический модуль на изгиб, а ткань, изготовленная из него, более мягкая и податливая, чем из волокна, сформированного мокрым способом, чье поперечное сечение близко к окружности или эллипсу.

Вернемся к мокрому способу формирования волокна и рассмотрим подробнее процесс коагуляции прядильного раствора. Мокрым способом формируются пористые нити полимера, и даже после ориентационной вытяжки объем пустот достигает более 50%. Поры закрываются в процессе сушки на паре нагретых паром вальцов, и после этого плотность волокна приближается к плотности полимера (1.17 г/см³).

Входные эффекты, для преодоления которых требуется дополнительная энергия (давление), сверх давления, рассчитанного по уравнению Пуазеля:

$$P_{вх.} = P_{Пуазеля} + P_{упр.Вязк.}$$

В зоне Б происходит развитие профиля скорости, причем здесь также затрачивается дополнительная энергия на преодоление сил трения, упругости и инерции.

Для зоны В характерно наличие установившегося режима течения и,

следовательно, справедлив закон Пуазеля, в соответствии с которым давление, необходимое для продавливания жидкости через капилляр фильеры, пропорционально длине капилляра, $P = 2 \cdot \eta \cdot D \cdot l / r$, где l , r - геометрические размеры капилляра фильеры; η - вязкость; D - установившаяся в капилляре скорость сдвига.

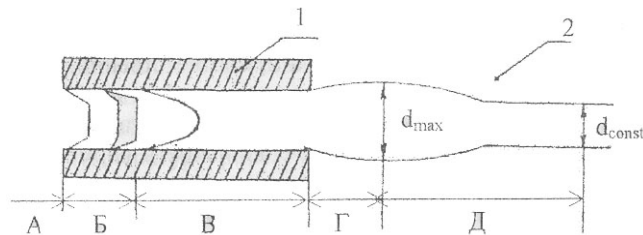


Рис.2. Течение прядильного раствора через капилляр отверстия фильеры: 1 - капилляр фильеры; 2 - участок осадительной ванны; А - входная зона; Б - зона развития профиля скоростей; В - зона установившегося течения; Г - выходная зона (расширение струи); Д - зона деформации струи.

В зоне Г, определяющей устойчивость формования, прекращается взаимодействие между стенкой капилляра и прядильной жидкостью, исчезает источник напряжений сдвига, реализуются выходные эффекты, заключающиеся в перераспределении профиля скоростей, релаксации внутренних напряжений и, как следствие, в расширении струи. При свободном истечении прядильной жидкости из отверстия фильеры, когда скорость движения жидкости в капилляре фильеры V_1 и скорость волокна к моменту затвердевания равны, струйка расширяется до d_{max} (рис.2), который остается постоянным (рис.3, кривая 1),

Это связано с особенностями высоковязких неньютоновских жидкостей. Их эластические свойства, возникновение и релаксация напряжений приводят к тому, что при выходе из отверстий капилляра фильеры (в результате снятия внешних напряжений) макромолекулы стремятся к термодинамически более вероятному беспорядочному расположению. Это вызывает нарушение ориентации макромолекул, которая возникает при течении раствора в капилляре, и струйка раствора полимера расширяется. Причем расширение вытекающей струйки прядильного раствора зависит от многих факторов. В частности, чем меньше длина капилляра, чем больше скорость течения раствора, чем выше его вязкость, тем больше расширение струи.

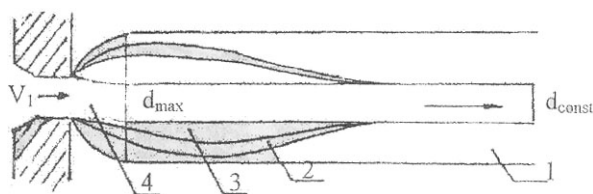


Рис.3. Различные формы струйки прядильного раствора при истечении из отверстия фильеры: 1 - истечение раствора ($V_1 = V_2$); 2 - мягкие условия формования; 3

- более жесткие условия формования ($V_2 > V_1$); 4 - очень жесткие условия формования ($V_2 \gg V_1$, $d \text{ капилляра} = d_{\max}$)

Однако на практике свободное истечение не реализуется, так как $V_2 > V_1$ - в силу действия гидравлического сопротивления ванны и тянущего усилия, и после достижения максимального расширения прядильная струйка начинает вытягиваться, что ведет к уменьшению ее диаметра до $d = \text{const}$ (рис.3, зона Д). При этом форма струйки у капилляра фильеры будет различной, чем, собственно, и определяется стабильность формования ПАН.

При поступлении прядильной струйки в осадительную ванну происходит ее коагуляция (затвердевание), заключающаяся в резком увеличении эффективной вязкости раствора в результате диффузии растворителя в осадительную ванну и наоборот, при этом прядильная масса делится на 2 фазы: гель-волокно - набухший сополимер с небольшим количеством растворителя и смесь растворителя с осадителем практически без сополимера. Чем мягче условия осаждения сополимера и меньше скорость удаления растворителя, тем стабильнее процесс формования - прядильная струйка приобретает форму «луковицы» (рис.3), тем пластичнее волокно или нить, тем меньше дефектов в его струйке. Срез свежесформованного в таких условиях волокна практически круглый, имеет плотную однородную структуру (рис.4).

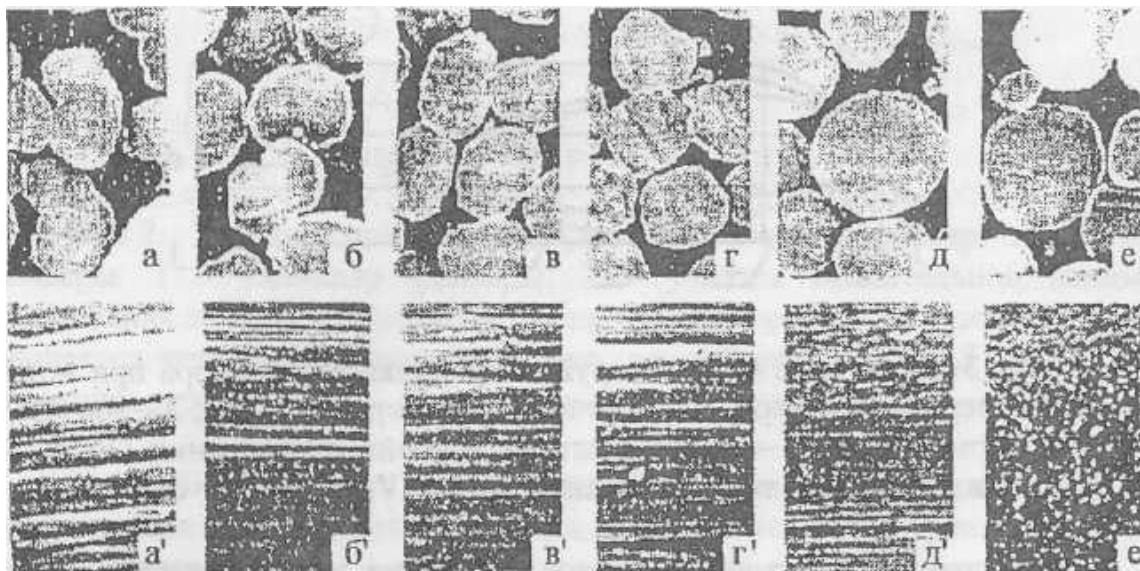


Рис.4. Изображения электронной микроскопии формы поперечного сечения (а-е) при увеличении в 2500 раз и морфологии поверхности (а'-е') при увеличении в 10000 ПАН-волокон, сформованных в осадительную ванну с различным содержанием ДМФА (в %: а, а' - 45; б, б' - 63; в, в' - 70; г, г' - 75; д, д' - 82; е, е' - 85)

Чем скорее растворитель смешивается с осадительной ванной, тем жестче условия формования волокна. Макромолекулы сополимера или их ассоциаты, находящиеся в

прядильном растворе в лабильном равновесии с растворителем, при его удалении теряют подвижность и образуют тем более жесткую и малоподвижную структурную сетку, чем больше скорость удаления растворителя. В результате меняется форма прядильной струйки фильеры (рис.3, кривые 3,4) и, как следствие, нарушается стабильность формования волокна.

Следует отметить, что устойчивость формования зависит не только от скорости ее коагуляции, но и от величины фильерной вытяжки, то есть отношения разности скорости приема волокна (V_1) и скорости истечения прядильной струйки (V_0) к скорости истечения

раствора (V_0), выраженное в процентах: $\phi = \frac{V_1 - V_0}{V_0} \cdot 100\%$, в котором $V_0 = \frac{4 \cdot Q}{\pi \cdot d^2}$,

где Q – расход прядильного раствора, d - диаметр капилляра.

Показателем устойчивости формования считают максимальную фильерную вытяжку, или максимальную деформацию формирующей струи $\epsilon_{\max}$, представляющую собой отношение максимальной скорости отвода нити $V_{\max}$ к скорости истечения прядильного раствора через отверстия фильеры V_0 .

$$\epsilon_{\max} = v_{\max} / v_0 .$$

На рис.5 показана типовая кривая устойчивости формования, которая выражает зависимость максимальной деформации формирующей струи $\epsilon_{\max}$ от расстояния от фильеры до точки отверждения струи S . Расстояние до точки S можно изменить, повышая концентрацию осадителя в ванне или температуру ванны.

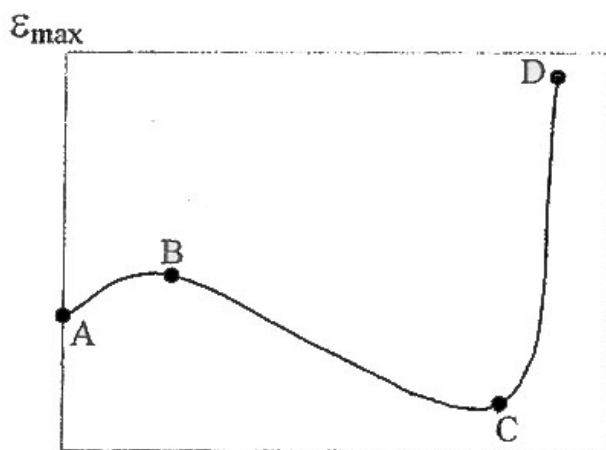


Рис.5. Зависимость максимальной фильерной вытяжки $\epsilon_{\max}$ от расстояния до точки отверждения S (кривая устойчивости формования).

Кривая устойчивости формования имеет характерный вид с двумя областями повышения устойчивости формования (участки AB и CD) и одним участком снижения

устойчивости (участок ВС). Такая нелинейная связь между $E_{\max}$ и точкой S объясняется изменением реологических свойств полимера вдоль струи с момента вытекания из отверстия фильеры и до точки отверждения.

При течении через канал отверстия фильеры вследствие сдвиговых напряжений прядильный раствор претерпевает упругую деформацию. После выхода раствора из отверстия эта деформация релаксирует, и диаметр струи прядильного раствора увеличивается в 2-3 раза по сравнению с диаметром отверстия фильеры. Такая свободно вытекающая струя без принудительного отвода показана на рис.6, а. При формировании в жесткую осадительную ванну, когда точка отверждения S расположена близко к фильере, а скорость отвода нити $V_1 = V_0$, расширение струи становится невозможным и деформация струи происходит на расстоянии GS от поверхности фильеры (рис.6, б). Чем длиннее этот участок, тем больше продолжительность деформации, меньше ее скорость и больше деформируется струя до когезионного разрыва, как это следует из уравнения закона вязкости:

$$\sigma = \eta \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} ; \quad \varepsilon = \frac{\dot{\sigma} \cdot \tau}{\eta}$$

где σ - напряжение сдвига; η - вязкость; ε - деформация; τ - продолжительность деформации.

В рассматриваемом случае σ равно напряжению когезионного разрыва, которое, как и вязкость, принимается постоянным. Тогда деформация ε возрастает по мере увеличения ее продолжительности с увеличением длины деформируемого участка.

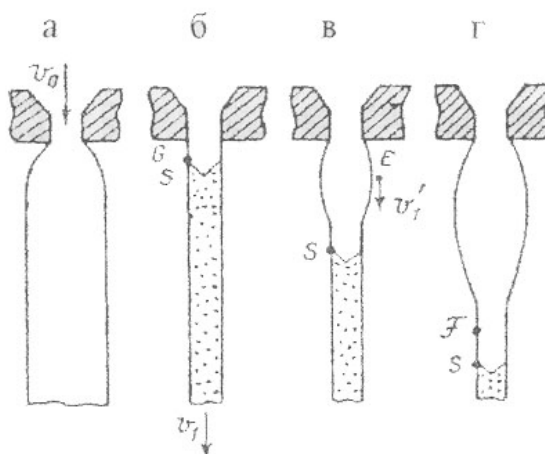


Рис.6. Формы струи в зависимости от положения точки отверждения S: а - свободно вытекающая струя; б - струя с расположением точки S до образования луковичы и деформацией на участке GS; в - струя с расположением точки S в зоне образования луковичы и деформацией на участке eS; г - струя с расположением точки S

Таким образом, повышение максимальной скорости отвода нити на участке АВ кривой устойчивости формования обусловлено увеличением длины жидкого участка и связанной с этим большей деформируемостью струи. Этот участок называют «второй областью устойчивости». Правда, практического значения данная область, видимо, не имеет, так как она появляется при формировании в очень жесткую осадительную ванну с содержанием осадителя (воды) не менее 80 - 90%. Морфологическая структура волокон, сформованных в такую ванну, характеризуется высокой пористостью, а сами волокна имеют низкую прочность и эластичность. Кроме того, применение осадительных ванн с низким содержанием растворителя - менее 10 - 20%, крайне невыгодно из-за неэкономичной регенерации.

На участке ВС кривой устойчивости формования происходит заметное уменьшение Емакс. Это область параметров, где наблюдаются явления деформационного резонанса, то есть область нестабильного формования, обусловленная периодическим утонением струй или их полным обрывом вследствие резонанса при фильерной вытяжке. С увеличением расстояния от фильеры до точки S после участка АВ появляется возможность релаксации упругой деформации струи и она приобретает форму луковицы (рис.6, в). Скорость движения жидкости на оси струи остается близкой к скорости истечения через V_0 или даже превышает ее, в то время как на периферии струи в точке ε скорость снижается пропорционально квадрату диаметра струи до значения V_1 существенно меньшего, чем скорость истечения V_0 и скорость отвода V_1 . Следовательно, формирующаяся струя состоит из двух концентрических слоев - внешнего, перемещающегося с низкой скоростью, и внутреннего, движущегося с более высокой скоростью. При деформации такой струи за счет повышения скорости отвода V_1 в первую очередь когезионно оборвется внешний слой и на струе в месте обрыва образуется утонение. Разорванный внешний слой релаксируется и стягивается в утолщение. Таков механизм деформационного резонанса при формировании волокон.

Снижение устойчивости формования вследствие деформационного резонанса зависит от расширения струи. Чем дальше точка отверждения отстоит от фильеры, тем больше расширение струи, а соответственно больше разность скоростей во внешнем и внутреннем слое струи и более благоприятны условия для возникновения деформационного резонанса. В итоге это приводит к уменьшению максимальной скорости отвода нити, то есть к снижению устойчивости формования. Она снижается до точки С на кривой устойчивости формования. В этом положении точка отверждения S находится на

таком расстоянии от фильеры, при котором усилие отвода нити от приемного диска не вызывает деформации луковицы. Вытяжка реализуется в основном на участке FS (рис.6, г), где прядильный раствор уже находится в релаксированном состоянии. Здесь начинается резкое возрастание Емакс, то есть запас стабильности формования, обусловленный лучшей деформируемостью струй, увеличивается. Такое состояние наблюдается при формовании акрильных волокон из диметилформамидных (ДМФА) и диметилацетамидных (ДМАА) растворов при содержании растворителя в осадительной ванне 80 - 82%, а из роданидных растворов при содержании NaSCN 16 - 18%. При формовании в такие ванны элементарные струйки остаются в жидком состоянии на расстоянии 1- 20 мм, и в этом случае основными факторами нестабильности становятся гидродинамическое сопротивление ванны и местное повышение концентрации растворителя внутри пучка элементарных нитей (филаментов) выше пороговой концентрации осаждения, которые регулируются скоростью отвода нити и скоростью циркуляции осадительной ванны.

В производственной практике обычно формование ведут в пределах участка ВС вблизи точки В (жесткие ванны с концентрацией растворителя 40 - 50%) или вблизи точки С (мягкие ванны с концентрацией растворителя - ДМФА или ДМАА 70 -80%). В обоих случаях обеспечиваются условия для проявления деформационного резонанса, что приводит к продольной неравномерности филаментов по диаметру.

Практически было установлено, что формование волокна происходит тем устойчивее, чем меньше фильерная вытяжка и больше отношение d_{max} к диаметру канала фильеры. Кроме того, устойчивость формования в значительной степени зависит от свойств прядильной массы, в первую очередь - от ее прядомости.

Прядомость - это продолжительность существования жидкой струи, вытекающей из отверстий фильеры, до ее самопроизвольного обрыва. Прядомость (П, с) определяется по уравнению:

$$П = \frac{3 \cdot \eta \cdot d_{\text{капилляра}}}{2 \cdot \sigma_0}, \text{ где } \sigma_0 - \text{поверхностное натяжение жидкости.}$$

В то же время прядомость зависит от напряжения вытягивания струйки F и ее поперечного сечения A:

$$F = \sigma A = \lambda G A$$

где G - продольный градиент скорости;

λ - продольная или трутоновская вязкость.

В зависимости от величины продольного градиента скорости во время формования волокна можно выделить четыре зоны (рис.7).

Нулевая зона (соответствует зонам Б и В рис.2) - зона формирования внутри капилляра фильеры, которая характеризуется большими значениями сдвигового градиента скорости и способствует ориентации макромолекул в потоке, что является одной из причин расширения прядильной струйки после выхода из отверстия.

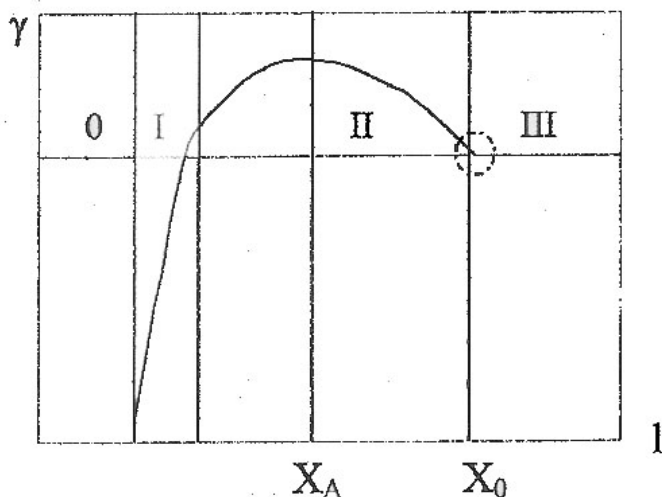


Рис.7. Схема формирования волокна: О, I, II, III - зоны формирования; X_A и X_0 - точки, соответствующие моментам максимального расширения струи и затвердевания струи; I - путь струи в осадительной ванне; γ - продольный градиент скорости (пунктир - оптимальная область вытягивания волокна).

Первая зона (соответствует зоне Г рис.2) - зона на расстоянии от выхода струйки из отверстия фильеры до места ее максимального расширения. В этой области продольный градиент скорости G принимает отрицательное значение.

Вторая зона (соответствует зоне Д рис.2) - в силу действия гидравлического сопротивления осадительной ванны и тянущего усилия прядильная струйка начинает сужаться и градиент скорости G возрастает. Эта стадия формирования - вытягивание жидкой струйки - является, по-видимому, самой важной при мокром способе формирования. Градиент скорости G возрастает до точки X_A . Здесь, вероятно, наиболее интенсивно протекают структурные изменения; затем G уменьшается до нуля в точке полного затвердевания волокна (точка X_0).

Третья зона. В этой зоне завершается процесс затвердевания волокна, то есть $G = 0$).

Таким образом, формирование ПАН сопровождается сложными физико-химическими и физическими процессами, зависящими от свойств прядильного раствора, геометрических характеристик фильер, условий формирования и т.д. Опираясь на

понимание сущности этих процессов, осуществляется выбор технологии (технологических параметров, аппаратного оформления) получения ПАН.

Основное отличие сухого способа формования волокна состоит в отсутствии стадии осаждения полимера. Считается, что в ходе испарения растворителя из нитей прядильного раствора они остаются практически однофазными. В отсутствие коагулянта, диффундирующего в нить, фибриллярная сетка, характерная для волокна, полученного мокрым способом, практически отсутствует, и структура волокна, сформированного сухим способом, соответствует гипотетической структуре волокна, которое могло быть получено формованием из расплава.

Рассмотрим теперь морфологию нитей ПАН волокна, полученного мокрым и сухим способом, подробнее.

Структура нитей непосредственно после коагуляции сильно влияет на эластические свойства, стойкость к истиранию и большинство других механических свойств конечного продукта. Рассмотрение поперечного сечения волокна при небольшом увеличении, позволяет оценить две основные морфологические характеристики нити: макроскопическую форму сечения и наличие/отсутствие макрополостей, напоминающих надрывы, которые образуются во внешней части нити, и простираются к центру.

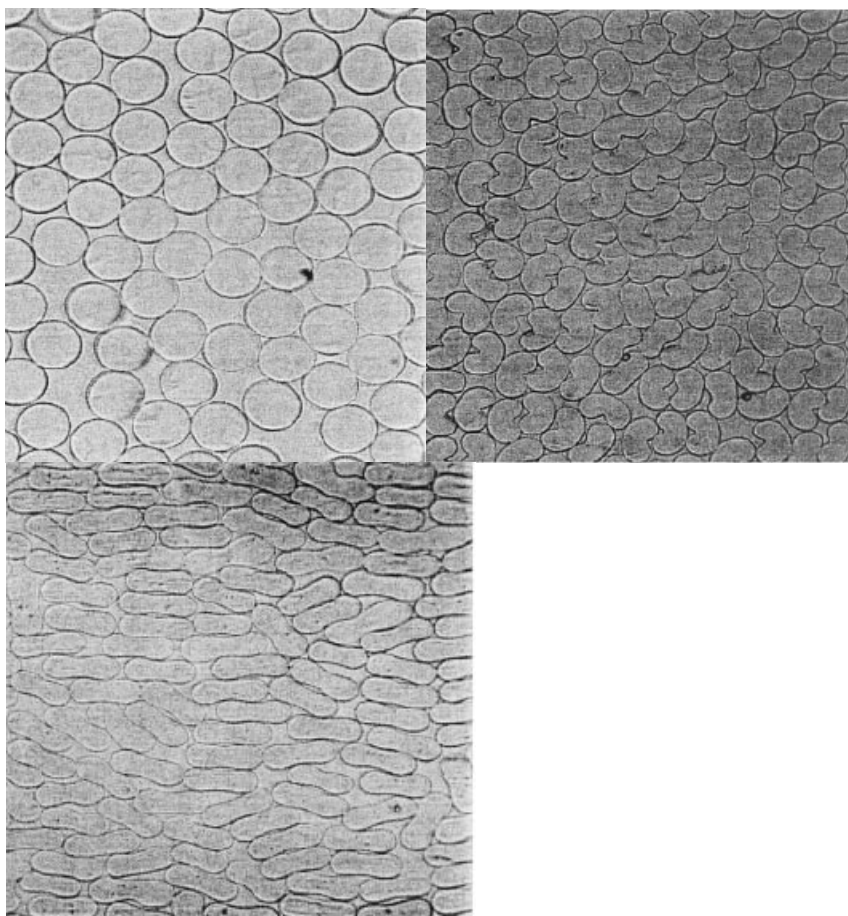


Рис.9 Различные формы поперечного сечения ПАН волокон.

Как уже было сказано, гантелеобразная форма волокна, характерная для сухого процесса формования, обеспечивает более низкие по сравнению с волокнами кругового или эллиптического сечения модули на изгиб и жесткость. Обычно из нитей гантелеобразной формы получают более мягкую пряжу, приятную на ощупь ткань (при равной толщине нити), чем из нитей правильного кругового сечения. Кроме того, неправильная форма нити препятствует их плотной упаковке, что дает менее плотные, более объемные волокна. В смысле практически важных свойств конечного продукта, в частности, это означает, что ткань, сотканная из таких волокон, будет более «дышащей».

Высказывались различные предположения о причине образования радиальных надрывов в волокнах. Сейчас большинством специалистов принята теория, что появления макропор этого типа связано с проникновением коагулянта внутрь нити прядильного раствора. Разумеется, наличие таких надрывов в волокне крайне нежелательно. Даже несмотря на то, что эти пустоты коллапсируют, «закрываются» в процессе сушки материала, межфазные границы при этом не исчезают. Они продолжают играть роль внутренних дефектов, существенно снижающих прочность волокна в поперечном направлении. В практическом отношении это приводит к фибрилляции – расслаиванию волокон на отдельные нити при переработке или эксплуатации.

Плотность свежескоагулированного волокна составляет $0.4-0.5 \text{ г/см}^3$, что свидетельствует, по сравнению с обычной плотностью сухого блока полиакрилонитрила 1.17 г/см^3 , о высокой пористости волокна. Природу этой пористости позволяет выявить изучение морфологии волокна методом просвечивающей электронной микроскопии при высоком увеличении. Внутренняя структура нити может быть описана как ячеистая, или микрофибриллярная, состоящая из соединенных общими узлами небольших стержней. Поры между этими стержнями называются микропорами, в отличие от макропор типа разрывов, описанных выше. Размер микропор колеблется от 0.1 до 1 мкм во внешней части волокна или чуть выше по мере приближения к центру нити.

Были разработаны теоретические модели для расчета средних размеров фибрилл и пор по данным о кажущейся плотности волокна в ртути. Например, в модели параллельных фибрилл и пор:

$$\text{радиус фибриллы } R_f = 2Ad_1,$$

$$\text{радиус поры } R_p = 2(d_1 - d_2)/Ad_1d_2;$$

в модели сферических пор в полимерной матрице:

$$\text{радиус поры } R_s = 3(d_1 - d_2)/Ad_1d_2,$$

число пор $N_s = A/4R_s^2$,

где A – общая плотность поверхности, d_1 – плотность полимера, d_2 – кажущаяся плотность волокна, насыщенного ртутью.

Модель параллельной организации пор и микрофибрилл кажется наиболее адекватно описывающей структуру волокна после ориентационной вытяжки, а модель сферических пор – подходящей для материала непосредственно после коагуляции. В любом случае, волокна, характеризующиеся тонкой высокоразвитой структурой, имеют малые значения R_s , R_c , R_f и высокие значения N и наоборот, волокна с высокими значениями R и низкими N – крупнозернистые материалы со сравнительно грубой структурой.

Согласно данным просвечивающей электронной спектроскопии, для ПАН волокон характерно широкое распределение микропор по размерам. Количественно оценить это распределение можно методом ртутной порометрии. В эксперименте измеряется суммарное изменение объема лиофилизованного волокна (с несконтрактированными порами) в контакте с парами ртути в зависимости от ее давления. По мере увеличения давления паров ртути она заполняет все более и более мелкие поры. Средний радиус пор, которые заполняет ртуть, обратно пропорционален давлению паров ртути. Этот метод, однако, ограничен изучением лишь открытых (соединенных между собой) пор, но так как ртуть – несмачивающая полимеры жидкость, измерить объем изолированных пор таким образом невозможно.

Другой метод, который можно применить к определению распределения пор по размерам – малоугловое рассеяние рентгеновских лучей. Этот метод применим лишь для очень мелких пор (как правило, радиусом около 200 Å и меньше), и более полезен к определению наличия и формы пор этого размера, чем к расчету их размера и количества.

Микропористая структура волокна сильно зависит от условия коагуляции в осадительной ванне и состава сополимера, формирующего волокно. Модельные исследования показали, что степень кристалличности волокна, наоборот, мало подвержена влиянию условий коагуляции. Уменьшение температуры коагуляции приводит к образованию более тонкой, развитой микрофибриллярной структуры. Волокна, полученные сухим способом, имеют обычно очень низкие величины микропористости, что хорошо соотносится с разработанным механизмом сухой коагуляции прядильного раствора, в котором отсутствует стадия осаждения полимера. Некоторая фракция микропор обнаруживается в волокне, полученном сухим способом, при остаточном содержании растворителя 10-20%, в то время как при остаточном количестве растворителя 1% и менее (на выходе из коагуляционной колонны)

микропористая структура волокна полностью исчезает. Отметим, что впоследствии, при ориентационной вытяжке волокна, вновь может сформироваться пористая структура.

Введение в ПАН сополимер гидрофобных сомономеров (например, метил акрилата) увеличивает микропористость и средний размер пор. Наоборот, полярные и заряженные сомомеры (стиролсульфонат натрия, аллилсульфонат натрия) уменьшают средний размер пор. Интересно, что тернарные композиции (например, акрилонитрил-метилакрилат-аллилсульфонат натрия) имеют тенденцию к бимодальному распределению пор по размерам.

В целом, модификация условий коагуляции волокна, влекущая развитие менее пористой (или в пределе – гомогенной) структуры увеличивает прочность, механический модуль и стойкость к истиранию волокна окончательно обработанного.

Посткоагуляционная обработка волокна

После выхода из коагуляционной ванны или колонны ПАН волокно дополнительно обрабатывается – из него удаляются остаточные количества растворителя, затем волокно подвергается ориентационной вытяжке и релаксации, что позволяет развить желаемый комплекс эластических свойств, стойкости к истиранию и способности к прокраске.

Сложность обработки волокна, полученного сухим способом, определяется до некоторой степени количеством остаточного растворителя в волокне на выходе из коагуляционной колонны. Если содержание растворителя в волокне не превышает нескольких процентов, пучок волокон может быть непосредственно протянут между нагретыми вальцами, так как в этом случае нет необходимости промывать волокно. Более высокая производительность установки подразумевает, что на выходе из колонны волокно содержит 10-20% растворителя. Впрочем, при скоростях протяжки волокна 200-400 м/мин нерационально напрямую пропускать пучок волокон через промывную колонну, потому что время нахождения волокна в колонне будет недостаточным для удаления растворителя. Обычный способ заключается в том, что пучок волокон из нескольких колонн вымачивается общей емкости, затем несколько таких пучков совместно подаются на бобину и на дальнейшую обработку.

При мокром способе формования нити из нескольких фильер объединяются на выходе из коагуляционной ванны и подаются непосредственно на линию дальнейшей обработки. Содержание воды и растворителя в волокне в зависимости от его толщины и пористости может составлять 100-300% от веса волокна.

Обработка волокна состоит как минимум из его промывки, ориентационной вытяжки, сушки и релаксации. Все эти стадии непременно имеются в технологической схеме производства любого ПАН волокна, хотя их порядок может меняться. После

вытяжки, промывки и релаксации возможны различные вариации окончательной обработки волокна. Например, волокно может высушиваться без усадки, либо с усадкой (для этого оно подается на сушащие вальцы с несколько большей по сравнению с номинальной скоростью). Кроме того, волокно может сушиться на ленте без дополнительных ограничений, что также допускает его усадку. На этой стадии возможно складывать или прессовать волокно. В некоторых случаях высушенное волокно подвергается дополнительной вытяжке и релаксации. Наконец, волокно скручивается в жгуты либо разрезается в штапель и пакуется в тюки.

Рассмотрим несколько подробнее каждую из стадий посткоагуляционной обработки волокна.

Ориентационная (мокрая) вытяжка

Волокно на выходе из коагуляционной колонны или ванны не ориентировано, и потому непрочное. Необходимые для текстильных волокон анизотропные механические свойства в основном развиваются на стадии ориентационной вытяжки. Вначале волокно в рулоне отмывается от растворителя и затем вытягивается в воде вблизи точки ее кипения. Так как температура стеклования пластифицированного водой ПАН волокна обычно не превышает 75 °С, то в процессе мокрой вытяжки при температуре кипения воды полимер очень легко подвергается высокоэластической деформации пяти-шестикратной степени вытяжки. При этом макромолекулы ориентируются вдоль оси волокна, что придает им высокую прочность на разрыв и механический модуль в продольном направлении. Микрофибриллы волокна также ориентируются вдоль оси вытяжки, то есть формируется анизотропная фибриллярная структура. В результате происходит уплотнение структуры, что в рамках различных структурных моделей интерпретируется как удвоение среднего радиуса фибрилл R_p или микропор R_s и уменьшение суммарной площади поверхности волокна. Вероятно, кипящая вода приводит к небольшой контракции и даже сплавлению фибрилл.

Процессы, протекающие при ориентационной вытяжке волокна, полученного сухим способом, изучены слабо. Известно, что в этом случае даже при сравнительно невысоком содержании растворителя (1-10%), когда на выходе из коагуляционной колонны микропористость практически не обнаруживается, в процессе мокрой ориентационной вытяжки формируется анизотропная микрофибрилярная структура, подобно случаю волокна, полученного мокрым способом. Поэтому считается, что в процессе ориентационной вытяжки волокна, полученного любым способом, происходят схожие в своей основе процессы.

Сушка

После вытяжки волокно является высокопористым и содержит большое количество воды в микро-и макропорах. В типичном процессе сушки жгуты протягиваются через несколько нагреваемых водяным паром вальцов, при этом волокно выдерживается под некоторым натяжением, что улучшает теплоперенос внутри волокна, которое на этой стадии может уплотняться и выглядеть как широкая лента. На первой стадии сушки удаляется вода, захваченная между нитями. Сами нити радиально усаживаются или коллапсируют по мере того как выпаривается вода, содержащаяся в микропорах. Было показано, что процесс усадки начинается на внешних поверхностях нитей и постепенно распространяется к их центру. При этом меняется даже внешний вид волокна. Первоначально мутное или белое из-за многочисленных внутренних отражений на границах раздела фаз фибрилл и микропор, волокно становится блестящим, глянцевым. Степень рассеяние света волокном иногда используется как полуколичественный индикатор эффективности процесса сушки.

На последнем этапе сушки удаляется вода, «растворенная» в полимере, пластифицирующая его. Это сопровождается сильным разогревом волокна, температура которого достигает наконец температуры сушащего вальца. Это является сигналом к тому, что сушка окончена, и вся вода из волокна была удалена.

Релаксация волокна

После ориентационной вытяжки и сушки волокно имеет недостаточный для практического применения баланс механических свойств в продольном и поперечном направлениях. В то время как прочность на разрыв достаточна для большинства применений, продольный предел деформации и прочность в поперечном направлении недостаточны. Под действием истирающих воздействий волокно легко фибриллирует, разделяется на отдельные нити. Кроме того, в таком состоянии волокно плохо прокрашивается. Поэтому продукт подвергают релаксации или отжигу, что увеличивает их предел растяжения. Как правило, такой отжиг заключается в нагревании волокна в присутствии влаги, что приводит к его усадке.

Релаксировать может сухое или влажное волокно. В первом случае необходимо искусственно повторно ввести в него некоторое количество воды для пластификации полимера.

Окраска

Крашение полиакрилонитрильных волокон, полученных из тройных сополимеров, не представляет особых затруднений. В средние светлые тона можно окрашивать пряжу

или готовые изделия. При окраске в темные тона краситель вводят в прядильный раствор (крашение в массе). Однако этот способ экономически оправдан только при выпуске больших партий волокна, окрашенного в 3-4 цвета, так как при частой смене красителя получается большое число переходных партий.

Разработан также способ крашения волокна перед сушкой. Жгут после промывки поступает в ванну с раствором красителя, а затем проходит 8-10 м по воздуху для проникновения красителя внутрь нитей, вновь промывается и сушится. Краситель прочно удерживается нитями как вследствие химических связей с активными (анионными) группами в сомономере или остатках инициатора, так и в результате закрытия пор в нитях во время сушки. Таким образом нити могут быть окрашены в светлые и средние тона. Используя всего 4-6 основных красителей и смешивая их в различных пропорциях, можно получить до 120 расцветок нитей. При таком способе крашения переход от одного цвета к другому осуществляется легко и без потерь нитей.

VII. Свойства традиционных полиакрилонитрильных волокон и области их применения

ПАН волокна

В зависимости от условий формования, вытяжки, сушки и релаксации, механические показатели полиакрилонитрильных волокон могут находиться в пределах:

- прочность: 200-600 мН/текс,
- удлинение при разрыве: 2-50%
- модуль упругости: 1.5-15 ГПа.

При повышении кратности вытяжки и термообработке под натяжением увеличивается прочность и модуль упругости, тогда как свободная усадка приводит к увеличению удлинения и эластичности нити.

Таким образом, изменяя условия получения нитей и волокна или их химический состав, можно получать полиакрилонитрильные волокна, которые удовлетворяют требованиям различных отраслей текстильной промышленности и техники.

Гигроскопичность полиакрилонитрильных волокон очень низка. При относительной влажности воздуха 65% они поглощают только 1% воды. Эти волокна отличаются низкой плотностью (1.14-1.17 г/см³), хорошими теплоизоляционными свойствами и высокой морозостойкостью. Достаточно высокий модуль упругости и хорошие эластические свойства обеспечивают изделиям высокую формоустойчивость в процессе носки.

Полиакрилонитрильные волокна обладают высокой термостойкостью. Они могут

длительное время эксплуатироваться при температуре 120-130°C без снижения прочности. При повышении температуры до 150-160°C нити желтеют, однако термостойкость их повышается; практически полиакрилонитрильные волокна могут быть использованы при температурах до 180°C.

По стойкости к свету и атмосферным воздействиям полиакрилонитрильные волокна занимают первое место среди всех природных и химических волокон, вырабатываемых в промышленном масштабе. Так, в одном из исследований ПАН волокна превосходили по долговечности под действием света олефиновые волокна в 8 раз, волокна из шерсти и хлопка в 5 раз, нейлон – в 4 раза.

Устойчивость к истиранию у полиакрилонитрильных волокон ниже, чем у полиамидных или полиэфирных. Чем более вытянута нить и чем больше ее прочность, тем ниже ее устойчивость к истиранию. Поэтому целесообразно применять такие нити при изготовлении чулочно-носочных изделий.

ПАН волокна также обладают высокой устойчивостью к большинству химическим и всем известным биологическим агентам. На ПАН волокна слабое воздействие оказывают кислоты, слабые щелочи, органические растворители, окислители, средства для сухой чистки. Например, волокно марки орлон не теряло своих эксплуатационных свойств при контакте с 60%-й серной кислотой в течение 5 часов при 100°C, 1 дня при 75°C, или 30 дней при комнатной температуре. В то же время волокно заметно теряло свою прочность при воздействии в течение суток всего лишь 0.5%-м раствором гидроксида натрия при 100°C. При комнатной температуре, однако, раствор гидроксида натрия с концентрацией до 7% не вызывал заметных изменений волокна в течение месяца.

ПАН волокна теряют свои эксплуатационные свойства только под действием сильных оснований или высокополярных органических растворителей (диметилацетамид, N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид, этиленкарбонат – обычных растворителей для синтеза полиакрилонитрила в гомогенном растворе).

Много внимания уделяется модификации полиакрилонитрильных волокон с целью придания новых свойств и устранения недостатков, присущих обычным полиакрилонитрильным нитям и волокну.

К основным недостаткам полиакрилонитрильных волокон следует отнести хрупкость, низкое влагопоглощение и электризуемость. Хрупкость проявляется, как правило, в появлении при переработке мелкой пыли, которая затрудняет переработку и ухудшает условия труда. Появление пыли связано с особенностями макроструктуры нити, возникающей в процессе формования. Одним из методов снижения хрупкости является тепловая релаксация, приводящая к снятию напряжений и увеличению такого показателя,

как прочность нити при разрыве петель, в 2 раза.

Низкое влагопоглощение и высокая электризуемость присущи всем синтетическим волокнам. Для устранения этих недостатков получают волокна из смесей сополимеров акрилонитрила с гидрофильными полимерными добавками, например, биомассой микроорганизмов. Обработка невысушенных пористых нитей гидрофильными веществами (например, полиэтиленгликолем и его производными) и последующая сушка (приводящая к закреплению наносимого полиэтиленгликоля в порах и на поверхности) позволяет получать постоянный (несмываемый после 10-20 стирок) антистатический эффект – электросопротивление нитей снижается на 2-3 порядка.

Способность полиакрилонитрильных волокон поглощать и, что еще более важно, проводить влагу, может быть достигнута также изменением химической природы сополимеров акрилонитрила, а также созданием специальной высокопористой структуры нитей.

Одним из интересных типов полиакрилонитрильных волокон являются биокomпонентные нити. Эти нити получают одновременным формованием растворов двух различных сополимеров через одно отверстие фильеры. При тепловой обработке биокomпонентных нитей вследствие различной усадки составляющих их сополимеров образуется постоянная извитость, придающая жгутам большую объемность и шерстеподобность.

Полиакрилонитрильные волокна находят широкое применение в различных отраслях текстильной промышленности и в технике.

Волокна (безусадочные, высокоусадочные, извитые) применяют для изготовления гладкой или объемной пряжи в чистом виде или в смеси с шерстью и хлопком, а также для изготовления искусственного меха, ковров, одеял и теплоизоляционных прослоек.

Пряжа (из чистого полиакрилонитрильного волокна или в смеси с другими волокнами) широко применяется для изготовления трикотажных изделий, шерстяных материалов, джемперов, декоративных тканей, обивки для мебели или автомашин и для многих других целей.

Использование разноусадочных или биокomпонентных жгутов позволяет получать объемную пряжу, из которой изготавливают очень легкие трикотажные изделия, отличающиеся высокой теплоизоляционной способностью и хорошей формоустойчивостью (лучшими, чем у изделий из чистой шерсти).

В целом, длительный (более полувека производства) коммерческий успех ПАН волокон в основном связан с уникальным, удачным балансом свойств. Потребители высоко ценят изделия из ПАН волокон за их эстетическую привлекательность, комфорт,

легкость ухода и долговечность. Согласно исследованию, в котором сравнивались свойства основных природных и синтетических волокон, ПАН волокна проявляют наилучшие свойства из групп категорий «средней значимости» и «маловажные» (следует отметить, что для отдельных, хотя и не самых крупномасштабных, применений эти свойства являются крайне желательными и даже необходимыми, например, светостойкость при изготовлении тканей или устойчивость к действию микроорганизмов балластных и заградительных мешков). В то же время в категории «очень желательные свойства» (стойкость к истиранию, долговечность при носке, долговечность при стирке, устойчивость к образованию катышков) ПАН волокна находятся в верхней части списка, не уступая сильно лидерам по той или иной характеристике.

ПАН волокна, используемые в качестве прекурсора для производства углеродных волокон

Наиболее важными параметрами, необходимыми для получения приемлемого для получения углеродных волокон ПАН прекурсора, являются:

- 1) Полимер с содержанием акрилонитрила менее 85 %, или гомополимер, не даст приемлемый ПАН прекурсор. Выбор сомономеров играет важнейшую роль на стадии термоокисления в процессе производства углеродного волокна. *Сополимер должен иметь содержание акрилонитрила больше 85%, предпочтительно 92-95%.*
- 2) *Молекулярный вес и распределение полимера по молекулярному весу должны тщательно контролироваться.* Эти значения определяются количественной средней молекулярной массой (M_n) и весовой средней молекулярной массой (M_w) вместе с индексом полидисперсности (M_w/M_n):

$$M_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots + n_x M_x}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_x}$$

$$\bar{M}_w = \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2 + n_3 M_3^2 + \dots + n_x M_x^2}{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \dots + n_x M_x}, \text{ где } n_x - \text{ количество молекул с массой } M_x.$$

Средняя количественная молекулярная масса обратно пропорционально связана со степенью окраски ПАН, которая может быть обусловлена присутствием окрашенных участков полимера, таких как сульфонаты, расположенные на концах цепи. Поэтому параметр M_n очень чувствителен к фракциям полимера низкой молекулярной массы. С другой стороны, весовая средняя молекулярная масса больше затрагивает реологические свойства ПАН полимера и реальные механические свойства волокна.

- 3) **Количественная средняя молекулярная масса должна быть предпочтительно 40000-70000 г/моль**, что составляет около 1000 элементарных звеньев.
- 4) **Весовая средняя молекулярная масса составляет предпочтительно 90000-140000 г/моль**, и значение 100000 г/моль с равномерным распределением дает прекурсорное волокно с хорошими механическими свойствами. Слишком большая относительная молекулярная масса будет давать пасту с большой характеристической вязкостью, которую трудно отфильтровать и в конечном счете вытянуть волокно. Фильтрация крайне важно, чтобы свести агломерированное вещество к абсолютному минимуму, т.к. любой вид включений в полимер – возможное место для внутреннего дефекта в конечном углеродном волокне.
- 5) **Предпочтительное значение индекса полидисперсности (M_w/M_n) 1,5-3,0.**
- 6) **Нормальная концентрация полимерной массы в прядильном растворе – 15 % по массе**, что влияет на эффективность, производительность и экономику процесса вытягивания волокна, в то время как температура контролирует вытягивание и может также влиять на конечный вид вытянутой нити. Наиболее высокая концентрация пасты обеспечивает уменьшение количества растворителя, регенируемого на 1 кг произведенного волокна, однако если она слишком большая, вязкость делает затруднительным фильтрацию и вытягивание.
- 7) **В идеале система растворителей должна быть органической**, чтобы исключить растворение примесных ионов металлов и/или ионов металлов, таких как Na и Zn, происходящих из солей, которые используются как неорганические растворители, например, NaSCN или $ZnCl_2$. Таким образом, органическая система растворителей является предпочтительной и паста легче отфильтровывается.
- 8) **Выбор сомономеров**
- Сомомеры могут влиять на относительную легкость получения волокна. Предпочтительными нейтральными сомономерами для акрилонитрила (АН) являются метилакрилат (МА) и метилакриловая кислота (МАК).
 - Обычная практика заключается в использовании более чем одного сомономера, например МА и ИК.
 - Карбоновые кислоты, такие как итаконовая (ИК) или метилакриловая, являются очень эффективными сомономерами, так как они облегчают окисление волокна, экзотермичность и выход прекурсора по углероду.
 - Оптимальный уровень ИК в АН/ИК сополимере выбирается так, чтобы получить УВ с наилучшими механическими свойствами, меньшим временем окисления и меньшей

интенсивностью выделения тепла, способствующими приемлемому выходу по углероду.

- Акриловая кислота (АК), МАК и ИК также участвуют в процессе как пластификаторы и, в идеале, добавление дополнительного пластифицирующего сомономер, такого как МА, не является необходимым. Однако для прекурсора текстильного жгута, вероятно, необходимо увеличить содержание кислотных сополимеров или добавить дополнительный сомономер – пластификатор.

9) **Конструкция и чистота процесса формования волокна определяют конечный внешний вид волокна прекурсора.**

10) **Тщательный контроль условий формования**, таких как концентрация и температура ванн для всех процессов, **и регулирование прилагаемого натяжения волокна являются первостепенными**, чтобы получить плотный продукт с требуемыми механическими и косметическими свойствами.

11) **Отсутствие случайных примесей в полимерной массе**, обеспеченное тщательным подбором исходных материалов, эффективным фильтрованием массы (например, с использованием мембранных фильтров) и чистыми условиями в помещении, **дает ПАН прекурсор с меньшим числом недостатков**, и, таким образом, производить углеродное волокно с лучшими механическими свойствами.

12) **ПАН прекурсор, свободный от натрия или содержащий мало натрия (роданидный метод получения ПАН), облегчает процесс получения углеродного волокна.** Уменьшение содержания натрия можно достигнуть промыванием кислотой, такой как муравьиная, перед окислением, и любые остающиеся следы кислоты будут переведены в газообразные компоненты во время окисления.

13) **Крученая ПАН нить должна быть относительно тонкой**, что позволяет волокну прогреваться вплоть до центра с довольно высокой скоростью и, наоборот, дает возможность быстро рассеивать тепло, выделяемое в сильно экзотермической начальной стадии термоокисления в процессе производства углеродного волокна. Процесс окисления может быть ускорен, если уменьшить радиус прекурсора до размеров границы областей начальной/быстрой диффузии. Прекурсор толщиной около 0,8 d'текс обеспечивает более равномерную структуру окисленного волокна, но уменьшает выход продукции. На контроль теплового потока, скорости реакции и температуры инициации может также оказывать влияние выбор сомономеров и их реальное содержание.

14) **Выбор и количество замасливателя может влиять на механические свойства углеродного волокна.** Замасливатель облегчает последующую обработку и

производство волокна, и во время карбонизации должен перейти в газовую фазу. Силиконы, в соединении с хорошим смачивающим агентом, являются наилучшим выбором, обеспечивая защиту в процессе всего окисления, и удаляются в печи при карбонизации.

15) Хорошие косметические свойства прекурсора отражаются на углеродном волокне.

16) Требования к прекурсоры должны находиться в равновесии со стоимостью, и производство толстых жгутов всегда будет дешевле.

Модакриловые волокна

Введение в состав сополимера больших количеств второго компонента нарушает регулярность строения макромолекулы, что приводит к изменению ряда свойств полимера, в частности растворимости (модакриловые сополимеры растворяются, например, в ацетоне).

Модакриловые волокна характеризуются следующими показателями:

- прочность: 250-350 мН/текс,
- удлинение при разрыве: 15-25%,
- влагопоглощение: до 0.5% при относительной влажности воздуха 65%,
- плотность: 1.28-1.32 г/см³.

Как видно из приведенных данных, плотность этих волокон несколько выше, чем, например, ПАН волокна нитрон, а гигроскопичность значительно ниже. Модакриловые волокна виньон Н и канекалон используются как для изготовления изделий технического назначения (спецодежда, фильтр-материалы), так и для производства товаров народного потребления. Так, используя усадку волокна канекалон, его широко применяют при получении искусственного меха, изготовлении париков.

В техническом и экономическом отношении модакриловые волокна имеют два существенных преимущества перед ПАН волокнами. Они вырабатываются из более дешевого и доступного сырья (винилхлорид вместо акрилонитрила, ацетон вместо N,N-диметилформамида. Кроме того, использование в качестве растворителя ацетона упрощает прочес получения волокна и регенерации растворителя.

К недостаткам модакриловых волокон по сравнению с ПАН следует отнести пониженные термостойкость и светостойкость. При введении винилхлорида в полимерную цепь термо- и светостойкость сополимера настолько, что процесс синтеза галогенсодержащих модакриловых волокон проводят в присутствии специальных стабилизаторов (например, 0.5% дибутиллаурината олова).

Огнестойкость является важным практически полезным свойством как ПАН, так и модакриловых волокон. По этому показателю они превосходят абсолютно все остальные природные и синтетические волокна. Большой огнестойкостью, чем модакриловые волокна с высоким содержанием звеньев винилхлорида, обладает только чистый поливинилхлорид. Например, минимальное содержание кислорода в газовой смеси для поддержания устойчивого горения составляет для поливинилхлорида 37.0%, тогда как для модакриловых волокон – 27-33%, а для нейлона и хлопка – лишь 20.1% и 18.0% соответственно.

Асбестозаменители

Асбестовые волокна – прекрасные усилители прочности для цементов из-за их химической и термической инертности, волокнистой структуры и высокого эластического модуля. Кроме того, асбест обладает высокой адгезией к цементу, хорошо диспердируется в водно-цементных суспензиях и устойчив к длительному воздействию щелочей. Однако, асбест высокотоксичен при ингаляции его микропыли, вызывая тяжелые заболевания легких. Были предложены многочисленные заменители асбеста для цементной индустрии, например, стекловолокно, стальные волокна, покрытые поливинилхлоридом, и различные виды углеволокон. Три типа волокон – ПАН, поливиниловый спирт и целлюлозное – полностью удовлетворяют запросам производителей. Ключевые свойства ПАН волокна, обеспечивающие их успешное применение как заменителей асбеста – высокий модуль эластичности, высокая адгезия и устойчивость к действию щелочей. Загрузка ПАН волокна в цемент составляет всего 1-3% по весу (по сравнению с 9-15% в случае асбеста). Полученный таким образом усиленный цемент применяется при строительстве зданий (усиленные оконные проемы, обшивка стен, скаты крыш, дренажирующие системы). Ожидается проникновение таких материалов на новые рынки (штукатурка и штукатурная плитка, цементные полы, жидкий цемент).

Влагопоглощающая бумага

Несколькими компаниями разработаны процессы получения бумаги с высокой размерной стабильностью и высоким влагопоглощением. Например, ПАН волокно обрабатывается гидразином, а потом гидролизуется щелочью. Бумага, изготовленная из 1 части волокна на 2 части технической целлюлозы, поглощает воду в количестве до 3800% сухого веса. Такая бумага используется как гигроскопический нетканый материал для гигиенических платков, салфеток, и пеленок.

Электропроводящие волокна

Разработаны различные процессы, позволяющие повысить электропроводность

ПАН волокон путем допирования их ионами металлов. Например, в процессе Exlan, сополимер, содержащий 86% акрилонитрила, 11% винилацетата и 3% диметиламиноэтилметакрилата формуется в волокно, а затем обрабатывается раствором сульфата меди и гидразинсульфата. Образующееся в результате волокно восстанавливается раствором $\text{Zn}(\text{HSO}_2\text{CH}_2\text{O})$ и приобретает удельное сопротивление 33 Ом/см (по сравнению с 1010 Ом/см до обработки). Электропроводящие ПАН волокна могут быть также получены формованием смесей ПАН сополимеров с сажей. В смеси с другими волокнами электропроводные ПАН волокна придают антистатические свойства ковровым покрытиям и другим текстильным изделиям.

Металлизированные волокна

Металлизированные текстильные волокна используются для улучшения характеристик радаров, увеличивая их чувствительность к небольшим объектам. Используются металлизированные волокна и для покрытий, улучшающих отражение электромагнитных волн. Так, разработанный Bayer волоконный материал на основе волокна толщиной 238 дтекс, покрытого слоем никеля толщиной 0.02-2.5 мкм, отражает до 90% радарного излучения.

VIII. Экспериментальная часть

Приготовление полимерного раствора из полиакрилонитрильного штапельного волокна

Необходимое оборудование и материалы

1. Аналитические весы (точность взвешивания 0,001г)
2. Сушильный шкаф
3. Вакуумный шкаф
4. Магнитная мешалка с якорем
5. Пипет-дозатор на 200-1000 мкл, наконечники
6. Длинный пинцет
7. Ножницы
8. Лапка для штатива с резиновыми прокладками
9. Штатив с муфтой
10. Колба круглая с обратным шлифом (150мл), пробка с краном для отвода воздуха
11. Мерный цилиндр (50 мл)
12. Стакан (1000мл)

Реактивы

1. Полиакрилонитрил (ПАН) в виде штапельного волокна,
2. Один из растворителей ДМСО, ДМФА, ДМАА (х.ч.)

Техника приготовления раствора.

Исходное волокно тщательно распушить, особенно крупные слипшиеся пряди. После этого взять небольшое количество волокон (~ 1 гр.), легонько скатать, плотно сжать в руке и измельчить путем нарезания ножницами в стакан, желательно, чтобы частички ПАН волокон не превышали 5 мм в длину. Взвесить необходимое количество и поместить в колбу. Высушить в вакууме при температуре до 60°C в течение суток.

Рассчитать объем растворителя по формуле:

$$V \text{ (мл)} = m * (100\% - w) / (r * w),$$

m (г)- масса ПАН,

w, (% масс.) - концентрации раствора,

г (г/мл) - плотности растворителя (г, г/см³)

Отмерить необходимое количество растворителя, доведя до метки в цилиндре пипет-дозатором. В колбу с волокном залить растворитель, перемешать пинцетом, чтобы волокна однородно смочились жидкостью, опустить якорь, закрыть крышкой, и закрепить в лапке для штатива.

Колбу поместить в сушильный шкаф при температуре (50 °С). Нагревать в течение часа, после чего вытащить и, открыв крышку, погрузить нерастворившиеся волокна пинцетом, в раствор. Закрыть крышку и перемешивать на магнитной мешалке, закрепив колбу за лапку в штативе. После перемешивания продолжить нагревание.

Процесс нагревание – перемешивание повторять до получения однородной прозрачной жидкости соломенного цвета.

Определения концентрации полимера (ПАН) в растворе.

Сущность методики

Принцип методики – определение отношение масс навесок полимера при удалении АН многократным промыванием водой.

Необходимое оборудование и материалы

1. Весы аналитические
2. Стакан 500мл 2шт
3. Плитка
4. Пинцет
5. Ёмкость для слива АН
6. Прозрачные стеклянные пластинки 60x100x4 мм 2шт

Реактивы

1. Вода дистиллированная
2. Раствор полимера.

Техника выполнения измерений

Приготовление плёнок полимера:

Взвешивают одну из стеклянных пластинок на весах, наносят на неё раствор полимера приблизительно равный 1г. Полимер наносится в виде капли в центр пластинки. Повторно взвешивают, определяя точную массу нанесённого полимера. Вторым стеклом накрывают каплю и прижимают, осторожно сближая обе пластинки. Добиваются равномерного растекания полимера между пластинками, не допуская подтёков раствора за края.

Скользящим движением растаскивают пластинки и опускают их в стакан с

дистиллированной водой. На каждой пластинке формируется тонкая плёнка осаждающегося полимера, которая легко отделяется от стеклянной поверхности пинцетом.

Промывание раствора:

Осаждение полимера длится 5 минут, воду доводят до кипения. Затем плёнки извлекают из одного стакана и переносят в другой, заранее заполненный дистиллированной водой, доведённой до кипения. Воду из первого стакана выливают в слив для химических органических отходов, заполняют дистиллированной водой и нагревают до кипения. Плёнки во втором стакане промывают в кипящей воде в течение 3 минут, а после переносят в первый стакан – таким образом, поочерёдно перемещая плёнки из одного стакана в другой, меняя воду, промывают плёнки 4 раза. В слив выливается только вода после первого промывания плёнок. Промытые плёнки сушат в эксикаторе до постоянной массы.

Расчет концентрации полимера:

Взвешивают сухие плёнки, и находят отношение полученной массы к массе капли раствора полимера. Это отношение равно массовой доли полимера в исследуемом растворе.

Определение собственной вязкости раствора.

Сущность методики

Методика основана на определении времени истечения раствора сополимера и растворителя через капилляр вискозиметра.

Аппаратура

1. Вискозиметр ВПЖ-3 с диаметром капилляра 0,56 мм
2. Термостат с термометром (цена деления 0,1°C)
3. Секундомер
4. Фильтр Шотта № 2 или № 1
5. Колба емкостью 50 мл.
6. Пикнометр на 50 мл
7. Аналитические весы (точность взвешивания 0,0002 г)

Реактивы

1. Диметилформамид (ДМФА), х.ч.
2. Ацетон, х.ч.

Техника выполнения измерений

В пикнометр емкостью 50 мл взять на аналитических весах 0.23-0,2 г (точность взвешивания 0,0002 г) навески высушенной до постоянного веса пленки сополимера, приготовленной согласно МВИ № 85-0. В пикнометр с навеской пленки внести профильтрованный через фильтр Шотта № 2 или № 1 ДМФА наполовину объема пикнометра. Закрыть пикнометр пробкой и растворить сополимер при нагревании (не выше 50°C для избежания нежелательных химических изменений пленки) и встряхивании. Прилить в пикнометр ДМФА, немного не доливая до метки, и поместить в термостат. Раствор темперировать при 25± 0,1°C в течение часа. Довести р-р до метки добавкой ДМФА.

Определить время истечения профильтрованного ДМФА через капилляр вискозиметра. Для этого засосать резиновой грушей часть ДМФА таким образом, чтобы уровень жидкости был немного выше метки "а" приемного шарика. Предоставить ДМФА свободно вытекать из шарика через капилляр. Включить секундомер, когда мениск жидкости будет проходить метку "а" и выключить его при прохождении мениска через метку "в". Повторить определение 3 раза. Не допускается расхождение во времени истечения ДМФА более чем 0,2 сек.

Затем вискозиметр ВПЖ-3 подсушить воздухом для удаления из капилляра остатка ДМФА и измерять время истечения раствора сополимера через капилляр вискозиметра, поступая, как и при определении времени истечения ДМФА.

Между определениями времени истечения растворов сополимеров разных партий вискозиметр промыть профильтрованным ДМФА, затем ацетоном и высушить продувкой воздухом.

Расчёт проводить по формуле:

$$\eta = \frac{\ln(\tau/\tau_0)\rho}{100 \cdot C} \times V, \text{ где}$$

η – собственная вязкость

τ – время истечения раствора сополимера, сек

τ_0 – время истечения ДМФА, сек

C – навеска плёнки сополимера

V – объём пикнометра, мл, (по методике = 50 мл)

ρ – плотность ДМФА, г/см³, (принять = 0,947 г/см³)

Примечание:

Чистоту вискозиметра контролировать по времени истечения ДМФА, пропуская ДМФА 3

раза. Время истечения ДМФА не должно отличаться более чем 0.2 сек. В противном случае, вискозиметр промыть повторно ДМФА.

Время истечения ДМФА через капилляры разных вискозиметров ВПЖ-3 лежит в пределах 18-25 сек.

Калибровка пикнометра для определения собственной вязкости.

Сущность методики.

Методика основана на определении объема пикнометра и расчета точной навески, для приготовления 0,5% раствора полимера в ДМФА.

Аппаратура

1. Пикнометры на 50 мл
2. Термостатическая баня $25 \pm 1^\circ\text{C}$
3. Аналитические весы (точность взвешивания 0,0002 г)

Техника проведения калибровки пикнометра.

Пикнометры и крышки пронумеровать плавиковой кислотой.

Пикнометры, предназначенные для калибровки, тщательно вымыть с хромовой смесью, несколько раз ополоснуть водой, ацетоном и высушить в сушильном шкафу. Вынуть пикнометры из сушильного шкафа в эксикатор, все пикнометры закрыть пробками и взвесить на аналитических весах. Заполнить пикнометры дистиллированной водой и доводя до метки, предварительно протемперировав их на водяной бане при 25°C в течении 30 мин. Обтереть пикнометры сверху чистой, сухой салфеткой и взвесить их с закрытыми пробками на тех же аналитических весах.

Произвести расчет как указано в примере:

№№ пикн омет ров	Вес пустого пикнометра с пробкой	Вес пикнометра с водой и с пробкой	Вес воды в объёме пикнометра	Плотность воды при 25°C	Объём пикнометра	Плотность ДМФА при 25°C	Вес ДМФА в объёме пикнометра	Навеска полимер а
	Р изм	Р1 изм	Р2 расчёт	H2O const	расчёт	const	Р3 расчёт	Х расчёт
44	17.3345	61.6038	44,2693	0.99707	44,3994	0.9468	39,8010	0.2000
45	26,4319	75,9833	49,5514	0.99707	49,6970	0.9468	47,0531	0,2364

$$P2 = P1 - P = 61,6038 - 17,3345 = 44,2693$$

$$V(H_2O) = P2/d_{25}(H_2O) = 44,3994$$

$$P3 = V \cdot d_{25}(DMFA) = 39,8010$$

Т.к. раствор плёнок в ДМФА – 0,5%, значит:

$$(100 - 0,5) \cdot x = 39,810 \cdot 0,5 \quad x = 0,2000 \text{ г}$$

IX. ЛИТЕРАТУРА

1. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. М.: Химия, 1974. Т.1,2.
2. Юркевич В.В., Пакшвер А.Б. Технология производств химических волокон. М.: Химия, 1987. 304 с.
3. Зазулина З.А., Дружинина Т.В., Конкин А.А. Основы технологии химических волокон. М.: Химия, 1985. 343 с.
4. Карбоцепные синтетические волокна/Под ред. "К.Е.Перепелкина. М.: Химия, 1973. 589 с.
5. Папков СП. Теоретические основы производства химических волокон. М.: Химия, 1990. 390 с.
6. Зябицкий А. Теоретические основы формирования волокон. М.: Химия, 1979.504 с.
7. Симамура С. Углеродные волокна. М: Мир, 1987. 278 с.
8. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. 168 с.
9. Устинова Т.П. Зайцева Н.Л. // ПАН-волокна: технология, свойства, области применения. Саратов. 2003.
10. Odian G. Principles of polymerization. Willey-Interscience: New-York, 2000
11. Matyjaszewski K., Davis T.P. Handbook of Radical Polymerization. Willey-Interscience: New-York, 2002
12. Lewin M. Handbook of fiber chemistry. CRC/Taylor & Francis, 2007

X.Контрольные вопросы

- 1) Какие химические реакции используются для получения акрилонитрила? Какие из них нашли применение в промышленности и почему?
- 2) Какие способы полимеризации существуют для акрилонитрила? Опишите их особенности, недостатки и преимущества. Укажите какие способы полимеризации используются в промышленности
- 3) Опишите механизм радикальной полимеризации в растворе.
- 4) Опишите операции используемые для получения прядильного раствора полимера.

Как различается процесс приготовления прядильного раствора из полимера полученного различными способами синтеза.

- 5) Какие растворители используются для получения ПАН волокон? Опишите их преимущества и недостатки. Какие из растворителей нашли наибольшее применение в промышленности и почему?
- 6) Опишите различные способы формования ПАН волокон и их особенности. Как отличается по свойствам волокно, полученное разными способами формования?
- 7) Какие стадии включает процесс формования и последующей обработки волокна? В чем их назначение?
- 8) Опишите процессы протекающие при коагуляции и влияние параметров процесса на получаемые волокна.
- 9) Опишите основные свойства волокон на основе ПАН
- 10) Какие требования предъявляются к волокнам, используемым для получения углеродных волокон?
- 11) Опишите основные направления применения ПАН волокон.