

丙烯腈连续水相沉淀聚合过程的在线研究

秦一秀 姚 臻 曹 堃

(浙江大学化工系国家重点化学工程联合实验室聚合反应工程实验室, 浙江 杭州 310027)

王 俊 刘福洲 李家荣 朱四九 彭 浩 吴全法 何 霖

(中国石油化工股份有限公司安庆分公司, 安徽 安庆 246001)

张蓬安 成 强 李胸有

(中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司腈纶厂, 山东 淄博 255040)

摘要: 在模拟工业流程的连续小试装置上进行了丙烯腈和醋酸乙烯酯的水相沉淀共聚合在线研究。考察了连续小试装置的操作特征等。通过聚合体系 pH 值和聚合温度实时反馈控制技术, 即时分析聚合过程特征, 发现体系 pH 值是最敏感的操作参数, 而且响应灵敏和精确, 能及时提供一些非稳定聚合状态的信息。

关键词: 丙烯腈; 醋酸乙烯酯; 腈纶; 沉淀聚合; 在线检测

中图分类号: TQ342⁺.31 **文献标识码:** A

聚丙烯腈(PAN)纤维系丙烯腈与少量第二单体、第三单体等的多元共聚物纤维, 商品名为腈纶。常用的第二单体为甲基丙烯酸甲酯^[1]、丙烯酸甲酯^[2]、醋酸乙烯酯^[3]、丙烯酰胺^[4,5]等, 一般含量达 10%左右, 可适当降低聚合物分子间的作用力, 增强纤维柔软性及手感; 第三单体多为甲基烯丙基磺酸钠^[3]、苯乙烯磺酸钠^[4]、甲基乙烯基吡啶^[4]、衣康酸^[4]等, 其用量不超过 0.5%, 以引入极性基团, 改善纤维染色性能。由于近年来价格竞争激烈, 故以廉价的醋酸乙烯酯(VAc)作为二单, 特别是高含量的研发倍受关注, 而且其可提高腈纶的收缩率。按照纺丝原液的制备方法, 腈纶生产工艺可分为溶液均相聚合一步法和水相沉淀聚合二步法两种^[6]。水相沉淀聚合二步法由于其易撤热、高转化率及生产灵活性强等优势是当前通用腈纶的首选流程, 约占世界腈纶总产量的 77%。

丙烯腈水相沉淀聚合多以氧化还原体系作引发剂, 分解活化能低, 可在较低温度下引发聚合; 还原剂均采用亚硫酸氢盐, 其有效成分应为亚硫酸氢根离子, 只有在适度酸性条件下通过电离平衡, 才能保持一定的还原剂有效浓度^[7,8]。在实际生产中, 该工艺采用独特的纯铝制聚合釜, 利用适度酸性条件下的微量腐蚀性以达到釜内材料表面的自清洁作用, 从而确保壁清洁、减少粘釜^[9~11], 故通常控制聚合体系 pH 值在 2.5~3.0 之间为宜。但当以 VAc 为二单后, 一般聚合体系 pH 值降至 1.8~2.1, 使得还原剂用量增加, 对铝材的腐蚀性过强, 且后续终止中和阶段所需碱液量增多。

鉴于上述特征, 本工作通过确保以 VAc 为二单情况下提高聚合体系 pH 值至合适范围为目标, 针对 pH 值在聚合过程中的关键作用及其本身的敏感性, 结合聚合温度和 pH 值的在线调控和检测, 以期快速分析丙烯腈水相沉淀聚合的过程特征。

1 实验部分

比照丙烯腈水相沉淀聚合工业连续生产流程, 建立了 10 L 聚合釜的连续模试装置, 其中

收稿日期: 2007-06-19; 修订日期: 2007-09-04

作者简介: 秦一秀 (1981—), 女, 硕士研究生; 曹 堃 (1967—), 男, 副教授, 通讯联系人。E-mail: kcao@zju.edu.cn

基金项目: 中国石油化工股份有限公司资助 (203002, 206012, 206032)

FA101-104 是单体、引发剂及助剂等预配槽, FA105-106 为体系 pH 值调节剂槽, DC201 为纯铝制聚合釜, DC301 为终止釜, DC302 为产物储槽。其中, 聚合釜内浆液的 pH 值由在线式 pH 探头监测, 并反馈至 pH 值调节泵, 以控制 FA105 内 pH 值调节剂流量。物料进料流量、聚合温度、搅拌转速及扭矩等工艺参数均由计算机实时采集和显示, 如图 1 所示。

定时从聚合釜溢流口取样, 迅速加入数滴质量浓度 2% 的氢氧化钠溶液终止聚合, 并调节 pH 值至中性。转化率、沉降值均由重量法测定; 特性粘数 $[\eta]$ 由乌氏粘度计测定, 溶剂为二甲基甲酰胺(DMF); 粘均分子量 M_v 由 Mark-Houwink 方程($[\eta]=0.000\ 278M_v^{0.76}$)计算; 分子量及其分布由 Waters 150C GPC 凝胶渗透色谱仪测定, 0.065 mol/L 浓度的 NaNO_3 的 DMF 溶液作流动相, 以宽分布标样法标定色谱柱的分子量与保留时间标准曲线^[9]; 共聚物组成由红外光谱法的测定, 利用朗伯-比耳定律根据 AN 单元和 VAc 单元的特征吸收峰 $2\ 240\text{cm}^{-1}$ ($-\text{CN}$) 和 $1\ 740\text{cm}^{-1}$ ($-\text{COO}-$) 的吸光率强度比建立标准曲线, 定量计算出聚合物组分的含量, 并辅以 $^1\text{H-NMR}$ 谱图的定量计算做校准。

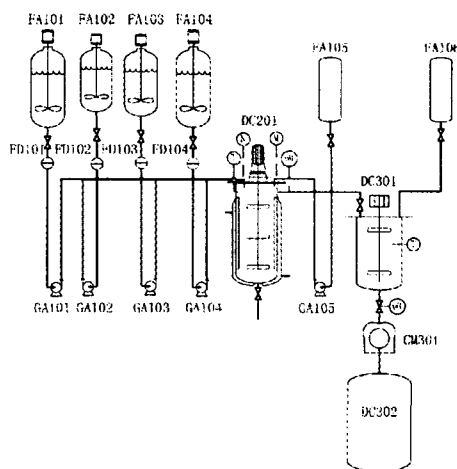


图 1 丙烯腈连续水相沉淀聚合小试工艺流程
Fig.1 Pilot plant of continuous aqueous precipitation polymerization of acrylonitrile

2 结果与讨论

2.1 聚合特征在线分析

选用了以 $\text{NaClO}_3\text{-NaHSO}_3$ 为氧化还原引发体系的 AN-VAc-MAS 三元共聚合体系和以 KPS-NaHSO_3 为氧化还原引发体系的 AN-VAc-SSS 三元共聚合体系这两类分别代表湿法和干法纺丝工艺的聚合单元。前者起始聚合体系 pH 值一般在 1.6~2.0, 后者起始聚合体系 pH 值一般在 4.0~5.0 左右, 故需要分别加碱(氢氧化钠)、加酸(硫酸)调节体系 pH 值到最佳的 2.5~3.0。

通过在线设置聚合体系 pH 值为 2.7、聚合温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 由图 2、图 3 典型的相关参数变化趋势可知, 当有种子情况下开车, 在无因次时间 θ 为 0.5 时聚合温度基本趋于稳定, θ 为 2 后体系 pH 值也趋于稳定, 当聚合温度波动大时可能会影响体系 pH 值的稳定性。这些在线分析手段对检测聚合进程无疑是快速准确便捷的。

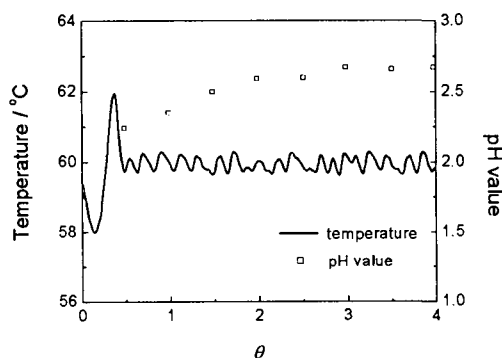


图 2 典型 AN-VAc-MAS 三元共聚合在线数据
Fig.2 Typical on-line data of polymerization of AN-VAc-MAS ternary copolymerization

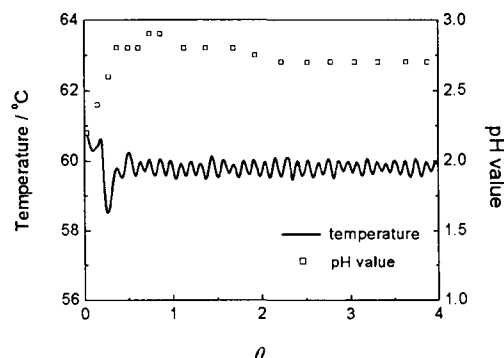


图 3 典型 AN-VAc-SSS 三元共聚合在线数据
Fig.3 Typical on-line data of polymerization of AN-VAc-SSS ternary copolymerization

2.2 体系 pH 值在线调控和预混方式对比

以 $\text{NaClO}_3\text{-NaHSO}_3$ 为氧化还原引发体系的 AN-VAc-MAS 三元共聚合体系为例, 在上述在线加碱的基础上, 通过在线检测、实时反馈并调控加碱量以确保所设定的 pH 值, 从而得到单位时间所需碱量。另据此采用预混加碱的方法进行对比, 即将所需碱液量预先加入到还原剂中, 充分混合后一并平稳进料。两种 pH 调节方式下的聚合过程如图 4 和图 5 所示。可见两者聚合温度和体系 pH 值分别在无因次时间 θ 为 0.5 和 2 内趋于稳定, 转化率、沉降值在 θ 为 3 后也达稳定, 且彼此具有重现性。同时, 由于预混加碱的这种操作方式更为平稳, 故体系 pH 值和转化率均较早得以稳定。

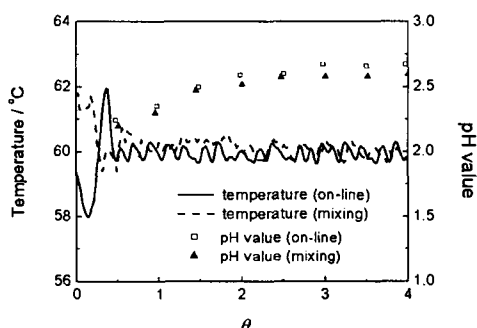


图 4 两种加碱方式下聚合温度和 pH 值在线数据
Fig. 4 On-line data of polymerization using two kinds of addition alkali solvent

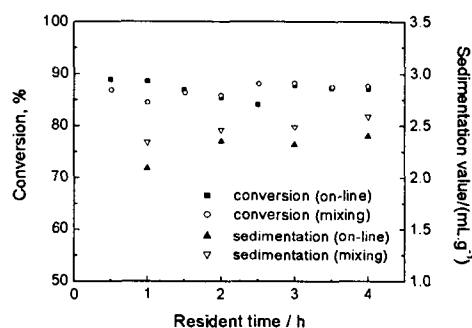


图 5 聚合转化率和聚合物沉降值的变化
Fig. 5 Evolution of conversion and sedimentation value of resultant products

此外, 对在线加碱和预混加碱两种方式所得共聚物组成及其分子量进行了比较, 结果如表 1 所示, 其重现性良好。由此可见, 通过在线加碱法可灵活地根据所需 pH 值以确定所需碱量, 而后采用预混加碱得以具体实施。

表 1 两种加碱方式的共聚物组成和分子量比较

Table 1 Comparison of Polymerization characteristics using two kinds of addition of alkali solvent

Adding alkali methods	Conversion, %	Sedimentation values/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	VAc mass fraction, %	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	M_n
On-line	86.9	2.4	9.45	1.06	51 500
Mixing	86.8	2.5	9.50	1.05	51 000

2.3 非稳态聚合特征剖析

丙烯腈水相沉淀聚合中, 非稳态现象主要有“爆聚”和“失活”两种情形, 在聚合过程中应特别关注的, 尤其是开车阶段。利用在线分析手段可在一定程度上剖析其根源, 并进行提前预警和干预, 以确保稳定安全生产。

2.4.1 “爆聚”现象

丙烯腈聚合过程是强放热反应, 当引发速率过高时, 聚合速率迅速加快, 聚合热积累导致其聚合温度急剧提高。同时聚合速率过快, 聚合物颗粒不稳定聚集, 从而其颗粒状态急剧变差, 导致体系粘度上升, 撤热困难, 进而发生爆聚, 多发生于体系 pH 值偏高 (3~4), 即还原剂有效浓度 HSO_3^- 较高的情形下, 如图 6 所示。可见当采用工业生产原液预混加碱法时, 如碱量过多, 尽管体系 pH 值起始仅在 2.0 左右, 但反应时间 θ 为 0.5 后, 实测体系 pH 值已有迅速提高之势, 随即聚合速率有迅速增加之势, 表现在当体系 pH 值超过 3 以后, 聚合温度将急剧提高, 短期无法控制。即使之后分别通过即时或降温后加酸等措施将 pH 值调回到稳定引发的 pH 值范围, 都不能保持稳定聚合的进行, “爆聚”现象明显。实验结束后, 检查釜壁釜顶搅拌轴等处均结块严重, 这说明体系中 pH 值的调控至关重要, 一般不超过 3.0 就不会发生由于体系 pH 值偏高导致的“爆聚”现象。

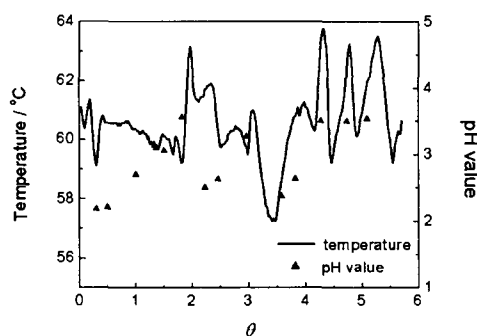


图 6 非稳态“爆聚”现象的温度和 pH 值变化
Fig. 6 On-line data of temperature and pH value with “implosion” phenomenon

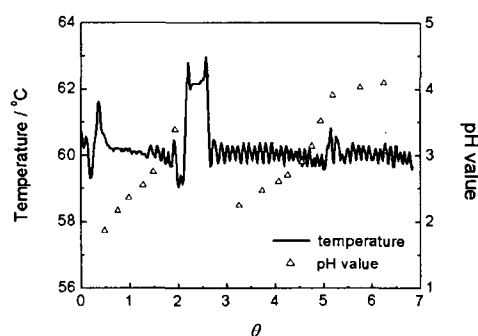


图 7 非稳态“失活”现象的温度和 pH 值变化
Fig. 7 On-line data of temperature and pH value with “deactivation” phenomenon

2.4.2 “失活”现象

丙烯腈水相沉淀聚合的另一种非稳定状态就是聚合温度稳定控制下的聚合体系 pH 值不稳定性问题。如图 7 所示, 聚合反应时间 θ 为 2 左右发生的是如前所提及的“爆聚”现象, 之后通过适当降低进料单体浓度以控制其放热量, 尽管聚合温度表面上控制平稳, 但发现在线检测时当体系 pH 值达 4 以上后 (θ 约为 5) 基本没有反应, 聚合体系需通过外加热来达到所需温度。实验结束后, 发现釜内呈“清汤”状。由于还原剂存在电离平衡, 当体系的 pH 值过高时 SO_3^{2-} 就会增加, 致使有效引发速率下降甚至不引发, 即引发体系“失活”, 聚合速率下降, 最终停止聚合。

上述分析可知, 如何选择合适的聚合体系 pH 值并加入与之相适应的 pH 调节剂是至关重要的。通过在线检测, 特别是 pH 值, 可适当提前发现聚合的不稳定信号, 以便提早采取相应措施。

3 结 论

通过在模拟工业流程的连续小试装置上进行以醋酸乙烯酯为二单丙烯腈水相沉淀共聚合的不同引发聚合体系和不同调控聚合体系 pH 值策略等实验, 表明在线聚合体系 pH 值和聚合温度的实时反馈控制技术能快速确保聚合过程的稳定性, 且重现性良好。在有种子开车的情况下一般聚合温度和体系 pH 值分别在 θ 为 0.5 和 2 内趋于稳定, 而离线测定的转化率、沉降值则在 θ 为 3 后也达稳定。同时, 通过对比小试实验和工业生产的相关数据, 可以证明连续小试装置模拟工业生产具有代表性。

此外, 在丙烯腈水相沉淀聚合中, 当聚合体系 pH 值超过 3.0 以后极易发生爆聚现象, 而当体系 pH 值进一步上升超过 4.0 后则会导致失活现象, 这些均与聚合体系有效还原剂的电离平衡有关。可见通过对聚合体系 pH 值和聚合温度实时反馈信息的综合分析, 可即时判断聚合过程特征, 为安全生产和相关参数优化提供有效手段, 从而为深入研究沉淀聚合过程特征以及高性能聚丙烯腈共聚物的制备奠定了基础。

参考文献:

- 1 Seymour R B, Owen D R, Stahl G A. Poly (methyl methacrylate-co-acrylonitrile). *Polymer*, 1973, 14 (7): 324~326
- 2 Roychen J, Surekha D, Animesh K R. Synthesis and Characterization of Homopolymers and Copolymers of Various Acrylates and Acrylonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 50 (1): 173~180
- 3 Gupta D C, Agrawal J P, Sharma R C. Effect of Comonomers on Thermal Degradation of Polyacrylonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 38 (2): 265~270
- 4 Gupta A K, Paliwal D K, Bajaj P. Effect of the Nature and Mole Fraction of Acidic Comonomer on the Stabilization of Polyacrylonitrile. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 59 (12): 1819~1826
- 5 Mathakiya I, Vangani V, Rakshit A K. Terpolymerization of Acrylamide, Acrylic Acid, and Acrylonitrile; Synthesis and

- Properties. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69 (2): 217~228
- 6 汪维良, 任铃子, 王精铎. 腈纶生产工艺 I 腈纶生产路线概况. 合成纤维工业, 1993, 16 (3): 41~45
Wang Weiliang, Ren Linzi, Wang Jingduo. PAN Fibers Process Technologies I. Survey of PAN Fibers Producing Route. China Synthetic Fiber Industry, 1993, 16 (4): 41~45
 - 7 陈亚东, 张雅娟, 张慧波等. 丙烯腈水相悬浮共聚体系的影响因素分析. 纺织科技进展, 2006, 2: 40~42
Chen Yadong, Zhang Yajuan, Zhang Huibo, et al. Influencing Factor Analysis of Acrylonitrile Aqueous Phase Suspending Copolymerization System. Progress in Textile Science & Technology, 2006, 2: 40~42
 - 8 姜灿平. 腈纶聚合新工艺及分散体系聚合的 Monte Carlo 模拟: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2001
 - 9 吴林波, 曹 堃, 李宝芳等. 高单体进料浓度下丙烯腈连续水相沉淀共聚的研究 I 转化率和分子量及其分布. 化学反应工程与工艺, 1999, 15 (4): 364~372
Wu Linbo, Cao Kun, Li Baofang, et al. Studies on the Continuous Precipitation Copolymerization of Acrylonitrile in Aqueous Medium with High Monomer Feed Concentration I. Conversion, MW and MWD. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1999, 15 (4): 364~372
 - 10 吴林波, 李宝芳, 曹 堃等. 高单体进料浓度下丙烯腈连续水相沉淀共聚的研究 II. 聚合物颗粒形态. 化学反应工程与工艺, 1999, 15 (4): 373~381
Wu Linbo, Li Baofang, Cao Kun, et al. Studies on the Continuous Precipitation Copolymerization of Acrylonitrile in Aqueous Medium with High Monomer Feed Concentration II. Particle Morphology. Chemical Reaction Engineering and Technology, 1999, 15 (4): 373~381
 - 11 吴林波. 丙烯腈连续水相沉淀聚合工艺及工业装置扩能可行性研究: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 1998

On-Line Study on Continuous Precipitation Polymerization of Acrylonitrile in Aqueous Medium

Qin Yixiu Yao Zhen Cao Kun

(State Key Laboratory of Chemical Engineering (Polymerization Division), Department of
Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Wang Jun Liu Fuzhou Li Jiarong Zhu Sijiu Peng Hao Wu Quanfa He Lin
(An'qing Company, China Petroleum & Chemical Corporation, An'qing 246001, China)

Zhang Peng'an Cheng Qiang Li Xiongyou
(Acrylonitrile Fiber Factory, Qilu Company, China Petroleum & Chemical Corporation, Zi'bo 255040, China)

Abstract: The aqueous precipitation copolymerization of acrylonitrile and vinyl acetate was investigated by on-line measurement in a pilot device based on industrial processes. The representatives of the pilot device for plant device and its operating characteristics were discussed. The characteristics of the polymerization can be instantly analyzed by real-time on-line feedback & control of the polymerization temperature and corresponding pH value. It was found that the pH value was the most sensitive operational parameter, not only responded sensitively and precisely, but also timely provided the information of non-stable polymerization state.

Key words: acrylonitrile; vinyl acetate; acrylonitrile fiber; precipitation polymerization; on-line measurement