

腈纶生产工人技术读本

丙烯腈聚合及原液制备

兰州化学纤维厂 任铃子 编

纺织工业出版社

腈纶生产工人技术读本

丙烯腈聚合及原液制备

兰州化学纤维厂 任铃子 编

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书介绍丙烯腈及其共聚单体,在硫氰酸钠溶液中聚合,并按一步法工艺制取纺丝原液的基本原理、工艺流程、设备和自动控制以及工艺控制、配料计算、操作运转、事故处理等方面的生产经验。

本书可作为新工人培训的教材,也可供从事腈纶生产的工人和技术人员参考。

腈纶生产工人技术读本

丙烯腈聚合及原液制备

兰州化学纤维厂 任铃子 编

*

纺织工业出版社出版

(北京阜成路3号)

保定地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米 1/32 印张: 5 28/32字数: 130千字

1981年9月 第一版第一次印刷

印数: 1—5,000 定价: 0.49 元

统一书号: 15041·1118

目 录

第一章 丙烯腈聚合工艺原理	(1)
第一节 成纤高聚物	(1)
第二节 丙烯腈聚合反应	(7)
第二章 聚合工艺流程和主要设备	(23)
第一节 单体贮存和运输	(23)
第二节 反应剂匀温、计量和混合	(28)
第三节 聚合和脱单体	(38)
第三章 聚合工艺控制	(51)
第一节 影响聚合工艺的因素	(51)
第二节 原液的质量指标	(72)
第三节 聚合工艺控制	(77)
第四章 聚合工艺计算	(111)
第一节 配料	(111)
第二节 单体脱出量计算	(138)
第三节 聚合停车	(147)
第五章 聚合操作规程	(151)
第一节 开车	(151)
第二节 停车	(165)
第三节 贮罐卸料和第三单体的配制	(167)
第四节 事故处理	(170)
附表 工艺参数一览表	(182)

第一章 丙烯腈聚合工艺原理

第一节 成纤高聚物

合成纤维是用人工合成的高分子化合物（简称高聚物）制成的纤维。煤、石油、天然气和石灰石等天然资源提供了制取高聚物的丰富原料——单体。单体（低分子化合物）经聚合转化为高聚物后，具有低分子化合物所没有的特性，如弹性、塑性、成膜性和成纤性。成纤性是纺制纤维的高聚物所必须具备的特性。高聚物可因结构单元的化学组成、连接方式以及它们在空间排列方式的不同，而显示不同的特性。有目的地选择高聚物结构单元的化学组成，控制聚合进程，即可合成有预期性能的高聚物。这对于制取理想的纺丝原液和高质量的合成纤维，具有重要的意义。成纤高聚物的特性可以概括为以下几个方面。

一、高聚物的分子结构

高聚物大分子结构可归纳为四种形状：球型、线型、分支型和体型（图1-1）。球型高聚物大分子各向同性，与低分子化合物的性质相似，无法依靠相邻分子间的引力而形成连续的沿纤维轴向作有序排列的分子群，所以不能纺制纤维。线型高聚物适宜用来制取纤维，它的大分子是由许多单体分子通过化学键逐个连接起来的线型长链。这种长链在一定条件下，可以沿纤维轴向伸展，分子间的引力使它们形成结合紧密的分子群，得到具有较高机械强度的纤维。分支型

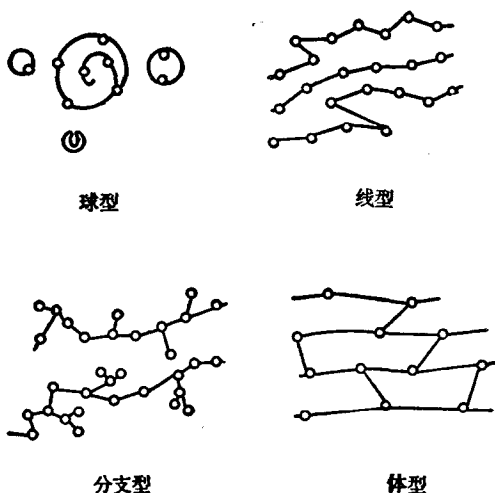


图1-1 高聚物大分子的形状

高聚物大分子的主链与线型高聚物相似，但侧链的分支妨碍线型主链相互靠拢，减弱了分子间的作用力。这种高聚物的分子虽也能在一定条件下沿纤维轴向伸展并作比较整齐的排列，但所制得纤维的机械强度、比重和熔点低于无侧链的线型高聚物制得的纤维。高交联度的体型高聚物的大分子之间，存在纵横交错的化学键，构成三维网状结构（即在平面与立面都存在交叉的化学键），使高聚物大分子主链不能相对滑移，失去大分子沿纤维轴向伸展并作整齐排列的可能性，因此无法制成纤维。

二、分子间的引力

高聚物大分子之间引力的大小，决定了高聚物最终产品的物理机械性能，直接影响高聚物的最终用途。常用内聚能密度来度量分子间引力的大小。内聚能密度是指分离单位体

积相邻大分子所需要的能量，单位是卡/厘米³。一般来说，内聚能密度低于70卡/厘米³的高聚物，分子间引力小，分子链显得柔顺，容易变形，富于弹性，适合做橡胶，不适合做纤维；内聚能密度在70~100卡/厘米³时，分子链的刚性增大，形变性降低，可用来制塑料；内聚能密度在100卡/厘米³以上时，常温下分子链之间的引力已大到足以保持分子链之间相对位置的稳定，因此形变性变得很小，只有这样的高聚物才适宜做纤维。线型高聚物在纤维中沿纤维轴向伸展整齐排列后（见图1-2），由分子链中主价键结合力（碳原子间共价键结合力）和大分子间引力（氢键和范德华力）



图1-2 成纤高聚物在纤维中排列状态

构成纤维的抗张强力。因碳原子间共价键结合力是一定的，所以在一定限度内，纤维的抗张强力取决于大分子间的引力，而引力的大小，主要取决于分子结构和分子间的距离，可通过提高分子链的长度或增大线型高聚物的分子量、增加大分子的规整度、引入极性基团、缩短侧链长度和尽量使线型分子链趋于伸展状态等方法，来增加分子间的引力。但分子间的引力也不是愈高愈好，因为它超过一定的限度，构成纤维强力的另一要素——主价键结合力将起作用。此时，继续增加分子间的引力，并不能使抗张强力有更多的提高。相

反，会使纤维手感发硬，勾结强度下降，染色困难，同时过高的分子间引力，还会造成纺丝原液粘度的大幅度增加，溶（熔）性变差，使纺丝设备的动力消耗增加，纺丝时可纺性变差（如断头增多，拉伸困难）。故在分子间的引力达到足以成纤后，应根据纤维最好的物理机械性能与最佳的纺丝条件，来决定继续增加还是适当降低分子间的引力。

三、聚合度

聚合度是指组成高聚物大分子基本结构单元的数目。由于成纤高聚物为线型结构，因而成纤高聚物的聚合度又能表示线型分子链的长短，这是决定分子间引力大小的内在因素。聚合度大的线型高聚物，分子链长，分子间的引力大，制成的纤维抗张强力亦较高；反之，聚合度小的线型高聚物，分子链短，分子间引力小，不能纺制纤维或制得的纤维物理机械性能很差。高聚物大分子的聚合度和纤维抗张强力的关系如下：

$$F = A \left(1 - \frac{B}{\overline{DP}} \right) \quad (1-1)$$

式中： $\overline{DP}$ ——高聚物的平均聚合度；

F ——纤维的抗张强力；

A 、 B ——聚合度的特定常数。

由上式可知，聚合度在一定限度内，纤维的抗张强力随它的增加而增加，超过此限度后，强力增加效应变小。这个关系与分子间引力的影响一致。因此，聚合度的大小也必须在最好的物理机械性能与最佳的纺丝条件之间进行选择。不同的合成纤维，它们的结构单元化学组成和加工条件（工艺路线，纺丝方法等）不同，聚合度亦不能统一，必须经过广泛的试验，才能确定相应的聚合度范围。在工业生产中，高聚物分

子量的分布不太均匀，一般所称的聚合度，是指平均聚合度。高聚物的平均聚合度可用下式表示：

$$\overline{DP} = \frac{\overline{M}}{M_0} \quad (1-2)$$

式中： $\overline{DP}$ ——高聚物的平均聚合度；

$\overline{M}$ ——高聚物的平均分子量；

M_0 ——结构单元的分子量。

制造合成纤维的高聚物必须具有适宜的、并且是比较均匀的聚合度，因聚合度分布分散性大的高聚物，分子链长短差异大，尽管平均聚合度合适，仍不能制得优质的纤维。故在控制高聚物平均聚合度的同时，必须注意它的分散性。对于腈纶，组成高聚物的主要结构单元是丙烯腈，它的分子量 $M_0 = 53$ ，在硫氰酸钠 (NaSCN) 溶剂中，平均聚合度应控制在 $1000 \sim 1500$ ，相应高聚物的粘均分子量为 $6 \sim 8$ 万。

四、结晶度和取向度

分子间引力大和结构对称性好的高聚物大分子，在适当的条件下，较易按一定的几何规则在空间排列，形成结晶区（晶区）。纤维中晶区含量，用结晶度来度量。晶区部分的大分子彼此靠近，十分有规则地在空间堆砌与重叠，相互间的引力大大超过非晶区大分子之间的引力，在受外力时，显得更为稳定。犹如在一束丝线中打上几个结子，使丝线间彼此缠结，在受外力时，不易产生滑移，而显得具有更高的抗张强力。因此，结晶度高的纤维，具有较高的物理机械性能（熔点、强力和弹性模数）。结构单元中含有强极性的侧基（如聚氯乙烯中的氯基，聚丙烯腈中的氰基），特别是引入少量的第二、三单体后，会影响甚至破坏高聚物大分子的规整性，降低高聚物的结晶度，从而使纤维的物理机械性能相对降

低。结构不定向或者完全不对称的高聚物（如不等规聚丙烯、无定形聚苯乙烯）由于很难形成晶区，故不能用来做合成纤维。

取向度是指取向单元相对于参考单元平行排列的程度。合成纤维中以纤维轴向作参考单元，以高聚物线型大分子链作取向单元，后者沿纤维轴向平行排列的程度，称为纤维中大分子的取向度。取向度高的纤维，大分子链处于伸展状态，伸直的分子链按平行于纤维轴的方向连续排列，有利于增大分子间的引力，当外力作用于纤维时，平行排列的分子链就可以分摊受力，从而提高纤维的机械性能。但过高的取向度往往使纤维延伸性和勾结强度下降，韧性变差，脆性增加。对于纺织纤维，一般不采用特别高的取向度。纤维中大分子的结晶度和取向度常用X光衍射法测定，用取向因素表示大分子链与纤维轴之间夹角的关系。取向因素等于1时，夹角为0，纤维中大分子完全取向；取向因素等于0时，纤维中大分子完全不取向。一般合成纤维的取向因素在0与1之间。腈纶控制在0.2~0.3，结晶度控制在50%左右。

五、可溶解性和熔融性

合成纤维成形时，要求成纤高聚物大分子能够流动，以便通过喷丝孔时，线型大分子能初步沿纤维长轴方向整齐排列。因此，成纤高聚物应具有能被溶剂溶解成一定浓度的高分子溶液，或者在加热条件下不分解而能熔融为熔体的性质。对于熔化温度高于分解温度的高聚物，只要在软化温度下，高聚物大分子能够流动，就可在软化温度下纺丝。同一种高聚物可被多种溶剂溶解。所用的溶剂不同，后道工序及纤维性能可能不同。线型大分子一般可被溶剂溶解或加热熔化，分支型大分子因存在侧链，使分子间引力减小，可溶

(熔)性比线型好,因此它们都可纺制纤维。高交联度的体型大分子,既不能被溶剂溶解,又不能加热熔融,因此不能纺制纤维。聚丙烯腈是线型分子,但由于存在强极性的氰基($-\text{C}\equiv\text{N}$),分子间相互吸引的作用力非常大,在加热的能量达到克服分子间引力之前,大分子内 $\text{C}-\text{C}$ 主价键就会断裂,使高聚物发生热分解,故聚丙烯腈不能象聚酯、聚酰胺那样经熔融后纺丝,而只能通过制取聚丙烯腈溶液来纺丝。聚丙烯腈的溶剂很多,目前生产中已应用的有二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMA)、二甲基亚砷(DMSO)和碳酸乙烯酯(EC)等有机溶剂和硫氰酸钠(NaSCN)、硝酸(HNO_3)、氯化锌(ZnCl_2)等无机溶剂。

六、满足后加工要求的官能团

成纤高聚物必须具有满足后加工需要(如满足服用纤维的染色性、吸湿性、抗静电性、抗折皱性、抗起球性以及其它特殊性能)的官能团。为此,在制取成纤高聚物时,加进适应后加工要求的少量第二、第三种单体(甚至第四种单体)进行共聚,使高聚物局部改性。用改性后的高聚物制成的合成纤维,能满足人们的各种要求。目前,衣着用腈纶几乎都是用共聚体制成的。

第二节 丙烯腈聚合反应

一、聚合反应

聚合反应就是将低分子化合物中不饱和键打开,彼此以共价键相连,形成高分子化合物的过程。它具有以下特点:

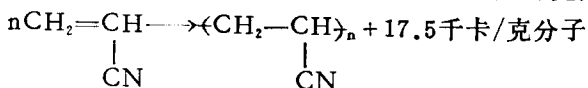
(1) 聚合反应的产物与单体具有相同的化学组成,在反应过程中没有低分子物质析出,聚合物的分子量为单体的

整倍数。由于分子量的增大，物理化学性质发生根本变化。

(2) 因不饱和键的能量高于饱和键，故在聚合反应过程中，要放出聚合热。

(3) 在聚合过程中，单体分子间的作用力被共价键力代替。因分子间作用力的范围为3~5埃^①(Å)，C—C共价键力作用范围为1.5Å，故聚合反应过程中体系的体积要缩小10~20%。

丙烯腈制取聚丙烯腈的过程是典型的聚合反应。在一定的条件下，丙烯腈分子中的双键被打开，通过单键相互连接成聚丙烯腈大分子，此过程放出聚合热 17.5 千卡/克分子。



丙烯腈 (单体) 聚丙烯腈 (高聚物) 聚合热

丙烯腈聚合的方法有多种，最常见的是溶液聚合和水相沉淀聚合。溶液聚合时，须选择一种既能溶解单体又能溶解聚合物的溶剂，聚合过程在溶液中进行，聚合后聚合物可直接去纺丝。水相沉淀聚合（包括乳液聚合和悬浮聚合）是用水作介质。丙烯腈在水中有一定的溶解度，但聚丙烯腈不溶于水，故在水相沉淀聚合时，聚合物不断析出。纺丝前，可根据对分子量分布的要求，将聚合物进行混批，然后溶解在溶剂中再纺丝。此法对保证纤维具有较好的物理机械性能和染色均匀性有利，同时，因在纺丝时，无单体析出，所以不会污染环境，溶剂回收也较简单。目前，在腈纶生产中，两法都有应用，以后者居多。一般二步法工艺采用水相沉淀聚合，一步法工艺采用溶液聚合。国内腈纶生产，以硫氰酸钠

① 1 埃 = 10^{-8} 厘米。

一步法为主，其它方法也有研究。

二、丙烯腈自由基链式聚合反应机理

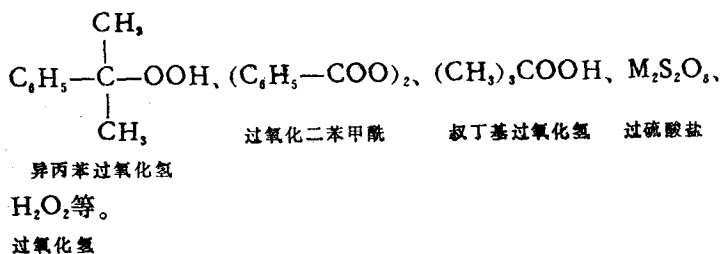
在腈纶工业生产中，无论是溶液聚合或是水相沉淀聚合，大都按自由基链式聚合反应历程进行。所谓自由基，即化合物分子中的共价键在外界条件（如光，热，幅射，引发剂）的影响下，分裂成含有不成对价电子的原子或原子团。原子或原子团中这种不成对电子具有很大的活性，可引发含有不饱和键的物质进行聚合反应。单体分子通过自由基转移过程，增长分子链，生成高聚物的反应，称为自由基链式聚合反应。自由基链式聚合反应具有反应速度快（千分之一秒到几分钟）、不可逆、分子量分布均匀、转化率（单体生成聚合物的比率）随着时间的延长而增加以及对激发因素敏感的特性。自由基链式聚合反应可分链的引发、链的增长和链的终止三个阶段。

（一）链的引发

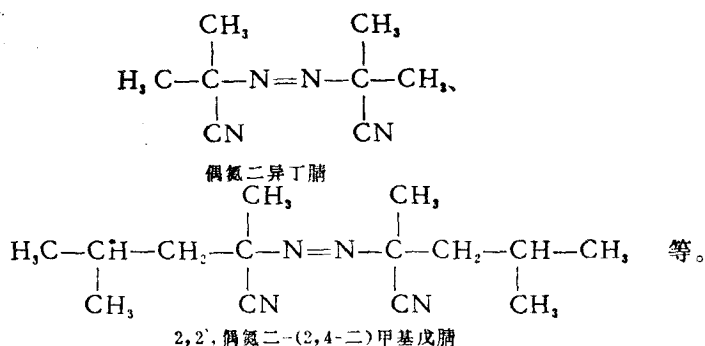
在这个阶段，单体分子被激发，生成活泼的自由基。在丙烯腈聚合过程中，丙烯腈直接生成丙烯腈自由基时，所需能量较大，很难自发进行，必须借助光、热或引发剂的激发。

引发剂是一种极易分裂，生成活泼自由基的物质。它比单体分裂为自由基所消耗的能量要小得多。由于在反应前，可预先准确地计量引发剂，按比例与单体互溶或均匀混合，所以容易实现工业化。目前，在丙烯腈聚合中，主要采用引发剂来实现链的引发。可以引发丙烯腈产生自由基的引发剂种类很多，按化学组成大致有以下几种。

（1）过氧化物类。常用的有：



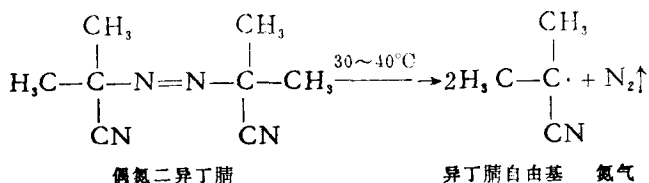
(2) 偶氮化合物类。常用的有：



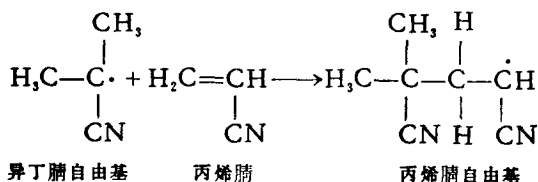
(3) 氧化还原体系引发剂。常用的有：过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)中加入少量的硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)组成过硫酸钾-硫代硫酸钠氧化还原体系；过硫酸钾中加入亚硫酸氢钠(NaHSO_3)组成过硫酸钾-亚硫酸氢钠氧化还原体系等。

可根据聚合方法和介质性质的不同,选择相应的引发剂。

在硫氰酸钠一步法中,丙烯腈(AN)溶在硫氰酸钠浓溶液中,为了使引发剂均匀地分散到单体中去,选用与丙烯腈能互溶的偶氮化合物类引发剂。常用的是偶氮二异丁腈(AIBN),它的分解活化能(分解为自由基时所需的能量)较低,为29.76千卡/克分子,在30~40°C就可以裂解出自由基,同时释出氮气:

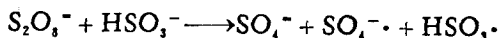
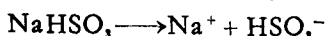
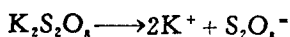


异丁腈自由基具有很高的能量，很容易引发丙烯腈单体，生成丙烯腈自由基，氮气是惰性气体。此反应不发生副反应。

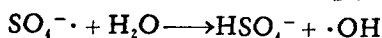


在硫氰酸钠溶液中，丙烯腈自由基一旦形成，就能很快地与周围未引发的单体发生作用，导致链增长的反应开始。

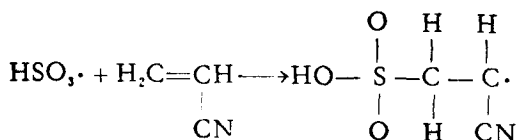
在水相沉淀聚合中，常采用水溶性氧化还原体系引发剂。如过硫酸钾-亚硫酸氢钠体系，自由基产生的历程为：

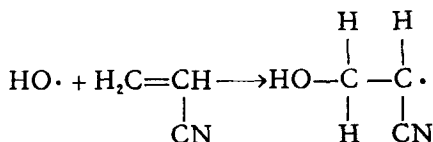


在水中，自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 很快向水转移：



生成的自由基 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{HSO}_3\cdot$ 首先激发溶在水中的丙烯腈，生成丙烯腈自由基，丙烯腈自由基将触发自由基链式反应开始。



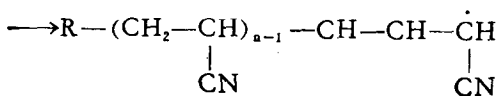
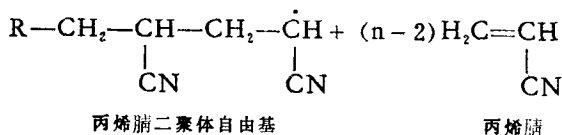
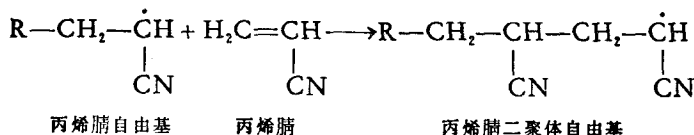


在氧化还原过程中产生的自由基，可降低反应活化能，上述反应活化能仅为11~12千卡/克分子，比偶氮类引发反应要低一倍，因此反应在50°C以下就能进行，有利于抑制副反应，但氧化还原过程中溶液的氢离子浓度(pH值)影响反应进程(氧化电位差受影响)，所以必须严格控制反应过程中的pH值。

以上两种引发过程，引发剂的一部分都参与高聚物的组成，成为大分子的头尾部分。因此，引发剂的性能和用量一定要合适，否则将影响纤维的质量。

(二) 链的增长

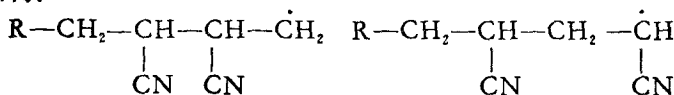
链的增长是单体自由基与单体分子连续反应，形成线型大分子的过程。用R表示引发剂端基，丙烯腈自由基链增长过程可用下式表示：



聚丙烯腈自由基

这个过程所需能量较小，每克分子丙烯腈聚合时，仅需热量 5 ~ 8 千卡，却可放出 17.5 千卡/克分子的反应热，因而丙烯腈聚合过程是个放热反应。一旦丙烯腈被引发，链的增长非常快，只需千分之几秒，就可形成大分子。增长中的大分子链都是自由基。

在链增长过程中，链的结构形式可有头-尾结构与头-头结构：



由于生成头-头结构所需能量比头-尾结构大，且要克服两个带相同电荷的氰基($-\text{C}\equiv\text{N}$)之间的斥力，因此，只有在体系能量较高时，才会出现头-头相连结构。试验表明，在 80°C 以下低温聚合时，主要是按头-尾相连的形式进行链的增长。氧化还原引发聚合时，一般在 50°C 以下反应，对形成头-尾结构有利。对成纤高聚物来说，头-头结构会影响大分子在空间排列的规整度，不利于结晶度（对腈纶来说是有序区）的提高。因此，降低反应体系的能量，在较低的温度条件下聚合，有利于减少头-头结构的含量，对提高纤维的物理机械性能有现实意义。

（三）链的终止

链的终止是活性大分子链失去活性，停止增长的过程。终止机理有以下三种。

1. 重合终止

活性链彼此相碰使活性消失，链停止增长的过程称为重合终止（或称双基偶合终止）。在自由基链式反应中把增长着的大分子链称为活性链。重合终止过程中，生成一个没有