

УДК 677.494:66.048.3.069.835

А. Г. Харитонович¹, Л. А. Щербина¹, О. Н. Осипенко¹, К. Ю. Устинов²¹ Могилевский государственный университет продовольствия² Завод «Полимир» ОАО «Нафтан»

РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА ПО ДИМЕТИЛФОРМАМИДНОМУ МЕТОДУ

Проведен анализ путей снижения затрат при производстве поли[акрилонитрил (АН)–со–метилакрилат (МА)–со–2-акриламид-2-метилпропансульфоуксусной кислоты (АМПС)]. Рассмотрен процесс гомофазного свободно-радикального синтеза этих волокнообразующих сополимеров акрилонитрила в диметилформамиде (ДМФ). Для изучения динамики гомофазного синтеза поли[АН–со–МА–со–АМПС] создана пилотная стендовая установка, что позволило моделировать влияние различных факторов (параметров) на протекание этого процесса. Показано, что увеличение содержания воды в реакционной среде с 0,3 до 3,6% (мас.) не оказывает негативного влияния на динамику синтеза этих сополимеров, а также на физико-механические свойства волокон, полученных на их основе. Показано, что с целью снижения затрат на регенерацию растворителя содержание воды в регенерированном ДМФ может быть увеличено с 0,05 до 1,00% (мас.).

Ключевые слова: акрилонитрил, диметилформамид, вода, реакционная смесь, термополимер, регенерация, ректификация.

A. G. Kharitonovich¹, L. A. Shcherbina¹, O. N. Osipenko¹, K. Yu. Ustinov²¹ Mogilev State University of Food² Plant "Polymir" OAO "Naftan"

DEVELOPMENT OF RESOURCESAVING TECHNOLOGIES FOR FIBREFORMING ACRYLONITRILE COPOLYMERS ON DIMETHYLFORMAMIDE METHOD

The analysis of the ways to decrease expenses is carried out during production of poly[acrylonitrile (AN)–with–methylacrylate (MA)–with–2-akrilamid-2-metilpropansulfoacid (AMPS)]. Homophase synthesis process of these fiber-forming acrylonitrile copolymers in dimethylformamide (DMF) is considered. The pilot test bed reactor for dynamics studying homophase synthesis poly[AN–with–MA–with–AMPS] is created. It has allowed modelling influence of various factors (parametres) on this process passing. It is shown, that water content increase in the reactionary environment with 0.3 to 3.6% (wt.) does not render negative influence on synthesis dynamics of these copolymers, and also on physical-mechanical properties of the fibers obtained on its base. It is shown that to decrease expenses for solvent reduction water content in revived DMF can be increased from 0.05 to 1.00% (wt.).

Key words: acrylonitrile, dimethylformamide, water, the reaction mixture, thermopolymer, regeneration, rectification.

Введение. Полиакрилонитрильные (ПАН) волокна нашли широкое применение в легкой промышленности. Одной из причин этого является то, что текстильно-технологические характеристики ПАН волокон весьма близки к комплексу эксплуатационных свойств шерсти.

ПАН волокна получают из сополимеров акрилонитрила, синтезируемых в апротонных и гидротропных растворителях с последующей переработкой полученных прядильных растворов в волокна по «мокрому» или «сухому» методам.

В Республике Беларусь производится ПАН волокно марки нитрон Д, при получении которого в качестве растворителя используется диметилформамид (ДМФ) [1].

Существенную долю в себестоимости получаемых в нашей стране ПАН волокон состав-

ляют энергозатраты на регенерацию растворителя. С целью повышения конкурентоспособности отечественной полиакрилонитрильной продукции ведется поиск путей снижения этого вида затрат. Поэтому одним из существенных факторов достижения данной цели является оптимизация режима регенерации ДМФ.

В соответствии с принятыми технологическими нормами содержание воды в регенерированном ДМФ должно составлять не более 0,05% (мас.). Практическое обоснование возможности увеличения содержания воды в регенерированном ДМФ, поступающем на приготовление реакционной смеси, должно позволить существенно снизить затраты при производстве ПАН волокон по диметилформамидному методу.

Основная часть. Для исследования процесса синтеза волокнообразующих терсополимеров при получении ПАН волокон была создана пилотная установка, моделирующая работу промышленного реактора и позволяющая изучать динамику гомофазного синтеза волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила (АН) при варьировании различных технологических параметров.

Рассмотрено влияние содержания мономеров, инициатора и регуляторов в реакционной смеси, а также ее температуры, кислотности, скорости перемешивания и гидродинамического режима работы реактора, на стабильность протекания процесса образования и молекулярно-массовые характеристики сополимеров акрилонитрила в диметилформамиде. Показано, что варьирование этих параметров нарушает стабильность протекания существующего процесса получения волокнообразующих терсополимеров и ухудшает технологические показатели производимого волокнообразующего полимера.

В ходе проведения исследований было обращено внимание на то, что гигроскопичность используемого в изучаемом технологическом процессе апротонного растворителя обуславливает присутствие в нем некоторого количества воды и повышенные затраты на его «осушку».

Поэтому определенный интерес как с научной точки зрения, так и в практических целях, представляет изучение влияния содержания воды в реакционной смеси на динамику сополимеризации АН с другими виниловыми мономерами, что позволит решить вопрос о необходимости поддержания этого параметра на минимальном уровне.

На рис. 1 представлены среднестатистические результаты изучения динамики синтеза поли[АН-со-метилакрилат (МА)] при использовании для приготовления реакционной смеси ДМФ, содержащего от 0,5 до 5,5% воды, что соответствует содержанию воды в реакционной смеси от 0,33 до 3,58% соответственно.

Данные, приведенные на рис. 1, указывают на то, что с увеличением содержания воды в реакционной смеси наблюдается незначительная интенсификация динамики накопления в ней полимера.

Известно, что вода не принимает непосредственного участия в протекании цепных процессов, идущих по свободно-радикальному механизму. Для объяснения влияния увеличения содержания воды на интенсификацию динамики сополимеризации в ДМФ необходимо проанализировать общую схему реакций, приводящих к образованию полимеров.

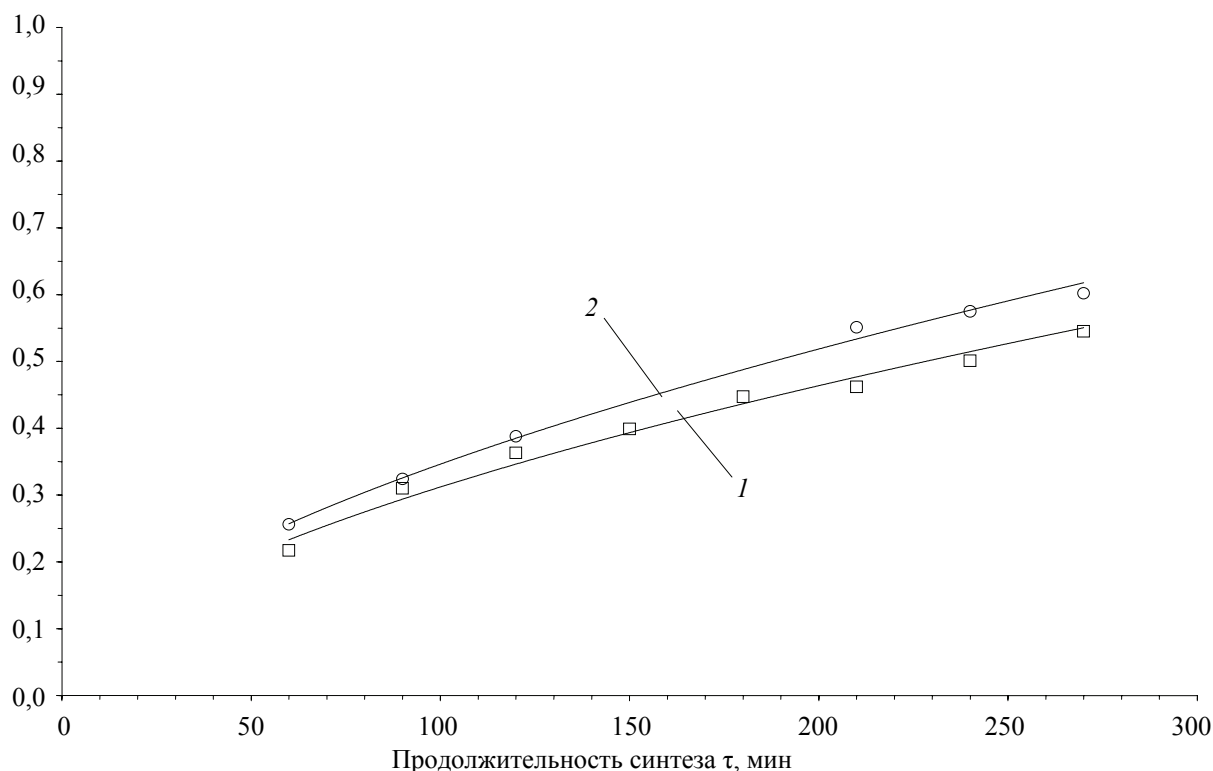
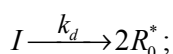


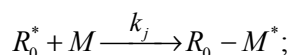
Рис. 1. Динамика синтеза поли[АН-со-МА] в ДМФ при температуре 70°C и содержании воды в реакционной смеси, % (мас.):
1 – 0,33; 2 – 3,58

В процессе гомофазного свободно-радикального синтеза параллельно и последовательно протекают реакции:

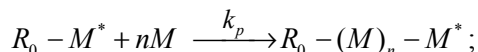
образования свободных радикалов



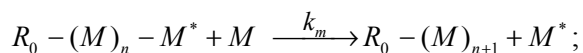
зарождения кинетической цепи



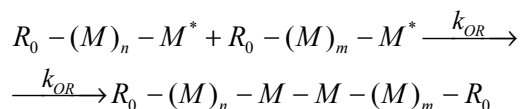
роста макромолекулярной цепи



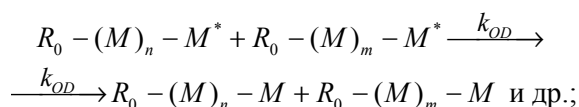
передачи кинетической цепи



обрыва кинетической цепи путем рекомбинации



или диспропорционирования



где I – инициатор; R_0^* – первичный радикал; M – сомономер; M^* – свободно-радикальная форма сомономера; n, m – число моль мономеров или мономерных звеньев; k_d, k_j, k_p, k_m, k_o – константы распада инициатора, зарождения, роста, передачи и обрыва цепи соответственно.

Так как реакция распада инициатора является первой и основополагающей стадией процесса гомофазного свободно-радикального синтеза, то в первую очередь с целью накопления полимера в реакционной среде было изучено влияние содержания воды в реакционной смеси на динамику термического распада инициатора этого процесса – динитрила азодизомасляной кислоты.

Анализ среднестатистических экспериментальных данных, обработанных посредством издания [2] и проиллюстрированных на рис. 2, указывает на отсутствие влияния воды на динамику зарождения свободно-радикальных центров при термическом распаде инициатора.

Эти результаты дополнительно подтверждают отсутствие непосредственного участия воды в протекании свободно-радикальных процессов.

По нашему мнению, повышение скорости брутто процесса накопления полимера в реакционной смеси с увеличением содержания в ней воды связано с зависимостью конформации растущих макрорадикалов от растворяющей способности среды. При повышении в ней доли воды термодинамическое качество растворителя ухудшается и макрорадикалы сворачиваются в клубки. Это приводит к снижению доступности активных центров растущих макрорадикалов и уменьшает вероятность реакций обрыва в результате их взаимодействия. При этом скорость роста цепи сохраняется практически на прежнем уровне. Это связано с тем, что скорость реакции роста цепи определяется скоростью диффузий молекул мономера к свободно-радикальным центрам растущих макрорадикалов, которая при введении в реакционную смесь исследуемых количеств воды не уменьшается.

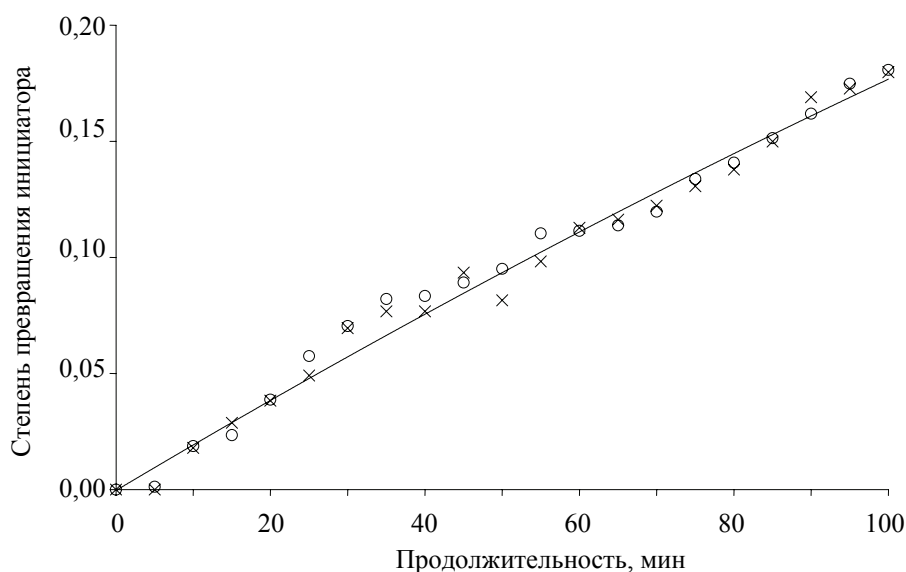


Рис. 2. Динамика распада инициатора в ДМФ при температуре 70°C и содержании воды в смеси: × – 0% (мас.); о – 10% (мас.)

Поэтому скорость полимеризации V , которая в соответствии с «правилом квадратного корня» пропорциональна отношению констант скорости роста и обрыва цепи, возрастает:

$$V = \frac{k_p}{k_o^{0,5}} \cdot [M] \cdot V_i^{0,5},$$

где $[M]$ – концентрация мономера; V_i – скорость инициирования.

В пользу этой гипотезы косвенно свидетельствуют данные по изучению концентрационной зависимости вязкостных свойств разбавленных растворов волокнообразующих терсополимеров, синтезированных в присутствии различных количеств воды, а также физико-механических свойств волокон, сформованных на их основе.

Вязкостные свойства синтезированных сополимеров АН изучались методом капиллярной вискозиметрии с использованием вискозиметра Освальда. Температура проведения экспериментов 25°C. На основе получаемых данных оценивалась характеристическая вязкость.

Установлено, что при увеличении содержания воды в реакционной смеси (наряду с увеличением скорости синтеза), наблюдался рост характеристической вязкости полимера. В соответствии с уравнением Марка – Хоувинка – Флори

$$[\eta] = K_\eta \cdot \overline{M}_V^\alpha,$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость; K_η и α – константы; \overline{M}_V – молекулярная масса, определяемая вискозиметрическим методом.

Значение характеристической вязкости пропорционально росту молекулярной массы. Рост молекулярной массы также указывает на снижение доли реакций обрыва цепи.

Это подтверждается следующими зависимостями между степенью полимеризации P , и отношением скорости роста кинетической цепи к скорости ее обрыва:

– в случае рекомбинации

$$\overline{P} = 2 \cdot \frac{V_p}{V_o};$$

– в случае диспропорционирования

$$\overline{P} = \frac{V_p}{V_o},$$

где V_p , V_o – скорости роста и обрыва цепи соответственно.

Известно, что с ростом молекулярной массы волокнообразующих сополимеров должны улучшаться физико-механические свойства готового волокна. Путем формования ПАН волокна на прядильной стендовой установке была проведена экспериментальная проверка из сополимеров АН, синтезированных при различном содержании воды в реакционной смеси.

Установлено, что введение до 3,58% (мас.) воды в исходную реакционную смесь при синтезе волокнообразующего поли[АН-со-МА-со-2-акриламид-2-метилпропансульфонокислоты(АМПС)] увеличивает прочность, удлинение при разрыве и работоспособность (рис. 3) готового волокна на его основе.

Рост этих показателей может быть объяснен, прежде всего, ростом молекулярной массы полимера.

Так как повышение до 5,5% (мас.) содержания воды в ДМФ не привело к ухудшению качества готовой продукции, то была предпринята попытка оценить положительный технико-экономический эффект, достигаемый на стадии регенерации растворителя за счет увеличения (до 3% мас.) содержания воды в регенерированном ДМФ, поступающем на приготовление реакционной смеси.

Традиционная схема промышленных процессов регенерации ДМФ включает не менее трех ректификационных колонн (рис. 4).

Анализ схемы оборота ДМФ и воды в технологическом цикле (рис. 5) производства ПАН волокна по диметилформамидному методу показывает, что на регенерацию поступает ДМФ со стадии формования волокна в виде 60%-ного водного раствора.



Рис. 3. Влияние содержания воды в реакционной среде на прочность (а), удлинение при разрыве (б) и работоспособность (в) волокон на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС]

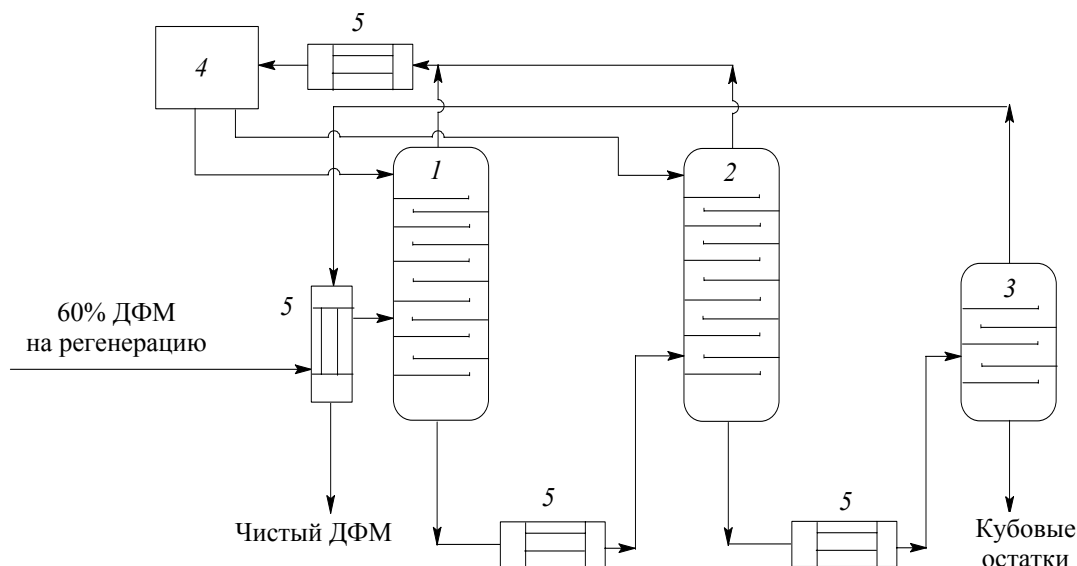


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема регенерации растворителя:
 1 – концентрационная колонна; 2, 3 – ректификационные колонны;
 4 – емкость сбора дистиллята; 5 – теплообменники

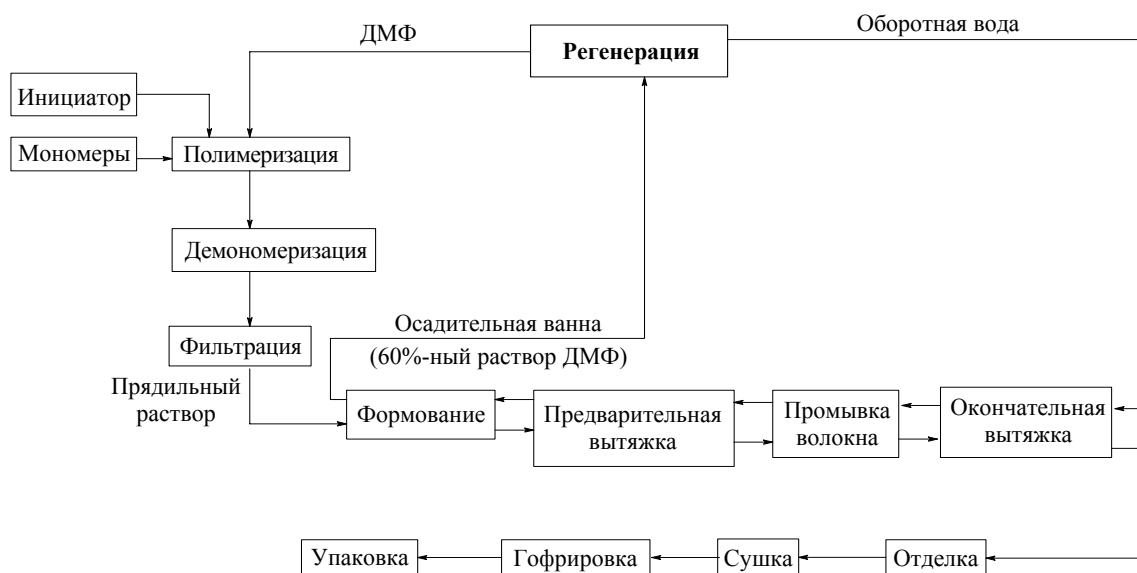


Рис. 5. Схема оборота ДМФ и воды при производстве ПАН волокна

В первую колонну ректификации 1 (рис. 4), которая работает при остаточном давлении 16,7 кПа, поступает 60%-ный водный раствор ДМФ. В колонне осуществляется концентрирование ДМФ до 80% (мас.). Далее «куб» подается во вторую колонну 2, работающую при атмосферном давлении. В ней содержание воды уменьшается до 0,05% (мас.). Третья колонна 3 предусмотрена для дистилляции ДМФ с целью очистки его от продуктов разложения (диметиламина и муравьиной кислоты) и отбора шламового остатка. Эта колонна также работает при атмосферном давлении.

На основании математической модели процесса регенерации ДМФ, составленной по известным

подходам [3] и экспериментально полученным данным по свойствам системы «ДМФ – вода», был проведен анализ (рис. 6) изменения затрат тепловой энергии в зависимости от содержания воды в ДМФ после первой «концентрационной» колонны и в регенерированном ДМФ, а также общей производительности установки регенерации ДМФ.

Данные, представленные на рис. 6, свидетельствуют о том, что энергозатраты на выпуск 1 т волокна практически не зависят от общей производительности установки регенерации, но уменьшаются при снижении содержания воды после первой колонны, а также при увеличении содержания воды с 0,05 до 3,00% в регенерированном ДМФ.

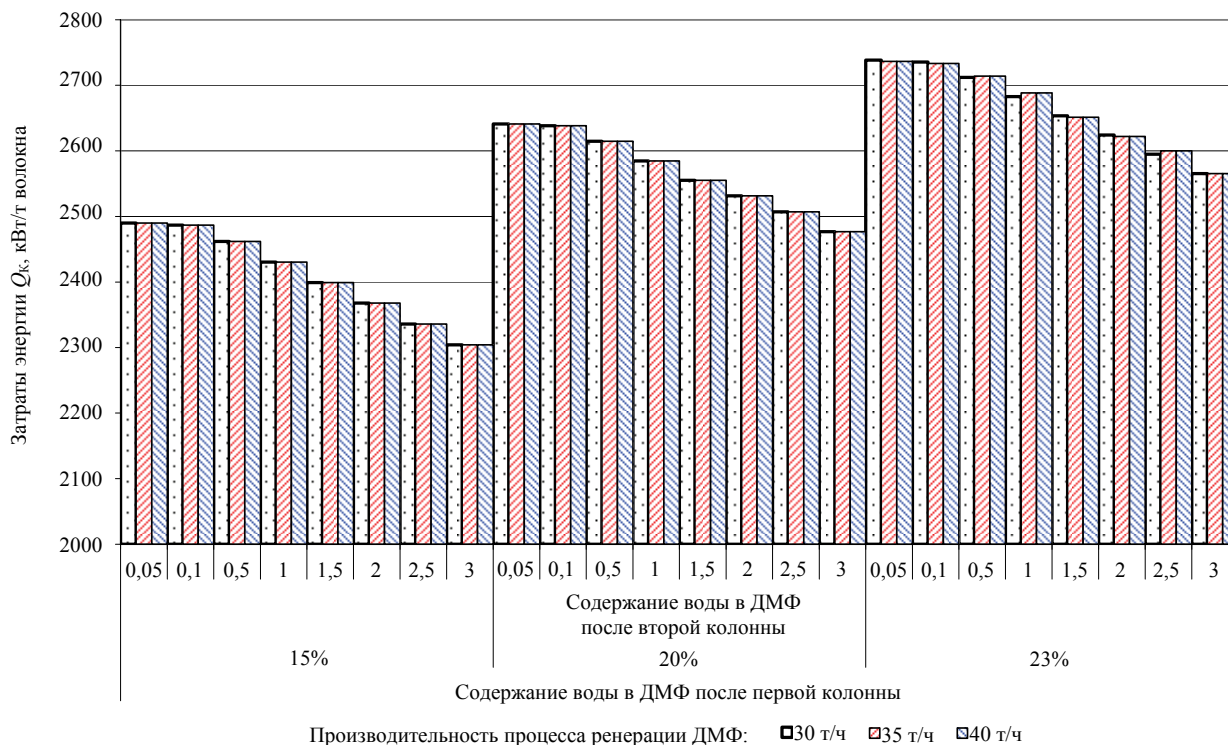


Рис. 6. Зависимость затрат тепловой энергии от содержания воды в регенерированном ДМФ и производительности установки регенерации ДМФ

Снижение общих энергозатрат на процесс регенерации при уменьшении содержания воды с 20 до 15% в ДМФ, поступающем с первой колонны во вторую колонну, может быть объяснено меньшими затратами на удаление части воды из ДМФ в первой колонне, работающей при пониженном давлении.

Проверка результатов, полученных при математическом моделировании процесса регенерации ДМФ в производственных условиях уже показала техническую возможность постепенного снижения содержания воды после первой концентрационной колонны с 20 до 16-17% без нарушения общего режима работы всей установки регенерации ДМФ. Проводится проверка возможности дальнейшего снижения этого показателя.

Осуществленная в производственных условиях в течение восьми месяцев апробация технологического режима с использованием для приготовления реакционной смеси ДМФ с увеличенным в 2 раза содержанием воды показала отсутствие отрицательного влияния изменения этого показателя на свойства готовой продукции. Ведется дальнейшая проверка возможности использования в технологическом процессе регенерированного ДМФ с увеличенным содержанием воды.

Практическое доказательство экономической целесообразности предложенных изменений технологического режима может быть получено по результатам не менее чем годовых испытаний

в случае соответствия климатических условий среднестатистическим показателям.

Заключение. Рассмотрено влияние содержания воды в реакционной смеси на протекание процесса свободно-радикального синтеза волоконобразующих терсополимеров акрилонитрила. Показано активирование этого процесса с увеличением значения рассматриваемого показателя.

Выдвинута гипотеза о том, что активизирующая роль воды связана с ухудшением термодинамического качества растворителя при увеличении доли нерастворителя (воды), что приводит к уменьшению вероятности протекания реакций обрыва цепи и, соответственно, к увеличению относительной доли реакций роста цепи в общей кинетической схеме свободно-радикальной полимеризации, а следовательно, к возрастанию брутто скорости полимеризации.

Установлено, что снижение затрат тепла на процесс регенерации может быть достигнуто за счет уменьшения содержания воды в ДМФ после первой колонны и/или увеличения содержания воды в регенерированном ДМФ. При уменьшении содержания воды после первой колонны с 20 до 15% и повышении содержания воды в регенерированном ДМФ с 0,05 до 1,00% (мас.) энергетические затраты на процесс регенерации этого растворителя уменьшаются на 0,15 и 0,06 МВт/т волокна соответственно, а при одновременном действии этих двух факторов – на 0,21 МВт/т.

Литература

1. Устинов К. Ю. Перспективы развития производства полиакрилонитрильных волокон в ОАО «Полимир» // Научно-технические проблемы развития производства химических волокон в Беларуси («Химволокна-2006») (с международным участием): материалы третьей Белорусской научно-практической конференции, Могилев, 13–15 дек. 2006 г. / редкол.: Б. Э. Геллер (отв. ред.) [и др.]; концерн «Белнефтехим». Могилев, 2007. С. 37–42.
2. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Наука, 1974. 450 с.
3. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1987. 576 с.

References

1. Ustinov K. Y. [Prospects of development of acrylic fibers production in OAO "Polymir"]. *Materialy tret'ey Bellorusskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii (Nauchno-tekhnicheskie problemy razvitiya proizvodstva khimicheskikh volokon v Belarusi ("Khimvolokna-2006") (s mezhdunarodnym uchastiem))* [Materials of the 3rd Belarusian Scientific and Practical Conference (Scientific and technical problems of development of chemical fibers production in Belarus ("Chemical fibers-2006") (with international participants)]. Mogilev, 2007, pp. 37–42 (in Russian).
2. Emanuel N. M., Knorre D. G. *Kurs khimicheskoy kinetiki* [The Rate of the chemical character of the kinetics]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 450 p.
3. Pavlov K. F., Romankov P. G., Noskov A. A. *Primery i zadachi po kursu protsessov i apparatov khimicheskoy tekhnologii* [Examples and problems for the course processes and apparatus of chemical technology]. Leningrad, Khimiya Publ., 1987. 576 p.

Информация об авторах

Харитонович Андрей Геннадьевич – старший преподаватель кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений. Могилевский государственный университет продовольствия (212027, г. Могилев, пр. Шмидта, 3, Республика Беларусь). E-mail: htvms@tut.by

Щербина Леонид Александрович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений. Могилевский государственный университет продовольствия (212027, г. Могилев, пр. Шмидта, 3, Республика Беларусь). E-mail: htvms@tut.by

Осипенко Ольга Николаевна – аспирант кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений. Могилевский государственный университет продовольствия (212027, г. Могилев, пр. Шмидта, 3, Республика Беларусь). E-mail: htvms@tut.by

Устинов Константин Юрьевич – инженер технического отдела. Завод «Полимир» ОАО «Нафтан» (211441, Витебская обл., г. Новополоцк, ул. Дружбы, 4, Республика Беларусь). E-mail: htvms@tut.by

Information about the authors

Kharitonovich Andrey Gennad'evich – senior lecturer, Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds. Mogilev State University of Food (3, Schmidt Ave., 212027, Mogilev, Republic of Belarus). E-mail: htvms@tut.by

Shcherbina Leonid Aleksandrovich – Ph. D. Engineering, associate professor, Head of the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds. Mogilev State University of Food (3, Schmidt Ave., 212027, Mogilev, Republic of Belarus). E-mail: htvms@tut.by

Osipenko Olga Nikolaevna – graduate student, Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds. Mogilev State University of Food (3, Schmidt Ave., 212027, Mogilev, Republic of Belarus). E-mail: htvms@tut.by

Ustinov Konstantin Yuri'evich – engineer of technical department. The plant «Polymir» OAO «Naf-tan» (4, Druzhby str., 211441, Novopolotsk, Vitebsk region, Republic of Belarus). E-mail: htvms@tut.by

Поступила 06.03.2015