

丙烯酸系列化学品

低成本复合高吸水性树脂的工业化研究

翟乃华^{1,2}, 王文波¹, 郑易安¹, 王爱勤^{1*}

(1. 中国科学院 兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要:以丙烯酸为单体,凹凸棒黏土为复合组分,2,2-偶氮二异丁基脒二盐酸盐(V50)/过硫酸钾/抗坏血酸为引发剂,*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,采用水溶液自由基聚合法,在10 t反应釜内合成了速吸复合高吸水性树脂。结果表明,在 $w(\text{单体})=42\%$ (即单体质量占加入反应釜中所有物质质量的百分数)、引发温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $w(\text{发泡剂})=0.002\%$ (以单体质量计)和 $w(\text{交联剂})=0.12\%$ (以单体质量计)的最优反应条件下,复合高吸水性树脂的吸水速率为 43 s , 2 kPa 下吸生理盐水倍率为 14.7 g/g 。该工艺利用酸碱中和反应热及聚合反应热,可使胶体有效成分质量分数从 42% 提高到 52% ,降低了后续工段的蒸气耗量,与传统工艺相比,每生产 1 t 丙烯酸高吸水树脂总计可降低能耗达 164 万 kJ 。

关键词:高吸水性树脂;吸水速率;低工艺成本;工业化;丙烯酸系列化学品

中图分类号:TQ225.131 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-5214(2011)08-0818-04

Study on the Industrialization of a Low Cost Superabsorbent Composite

ZHAI Nai-hua^{1,2}, WANG Wen-bo¹, ZHENG Yi-an¹, WANG Ai-qin^{1*}

(1. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, Gansu, China; 2. Graduate Institute of the Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)

Abstract: A fast swelling superabsorbent composite was prepared in the 10 t reactor by aqueous free-radical polymerization using acrylic acid (AA) as the monomer, attapulgit (APT) as the inorganic nano-scale composite, V50/potassium persulfate (KPS)/ascorbic acid as the initiator and *N,N'*-methylene-bis-acrylamide (MBA) as the crosslinking agent. The results indicate that the optimum reaction conditions were as follows: mass fraction of monomers of 42% , initiating temperature of $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, foaming agent mass fraction of 0.002% and MBA mass fraction of 0.12% . Under these optimum reaction conditions, the absorption rate is 43 s in distilled water and the absorption ratio is 14.7 g/g under 2 kPa in physiological saline. By using the heat originated from the acid and alkali neutral reaction and the polymerization reaction, the active ingredient of the superabsorbent was enhanced from 42% to 52% . Compared with traditional technology, this technology can reduce the vapor consumption and save energy of about $1\,640\,000\text{ kJ/t}$ (acrylic acid-based superabsorbent composite).

Key words: superabsorbent; absorption rate; low cost; industrialization; acrylic series chemicals

Foundation item: Supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863 program) (2006AA03Z0454)

高吸水性树脂是一种具有交联网状结构的亲水性功能高分子材料,可迅速吸收和保持自身质量几百倍甚至上千倍水分^[1]。由于具有吸水率高和保水性强等性能,在农业、园林、食品和生理卫生用品

等领域得到了广泛应用^[2-4]。近年来,为了进一步降低高吸水性树脂成本和改善其综合性能,有机无机复合高吸水性树脂引起研究者的广泛关注^[5-6],但生理卫生用品用有机无机高吸水性树脂鲜见报

收稿日期:2011-05-03; 定用日期:2011-05-31

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2006AA03Z0454)

作者简介:翟乃华(1973-),男,博士研究生。联系人:王爱勤(1963-),男,理学博士,研究员,博士生导师, E-mail: aqwang@licp.cas.cn。

道。

生理卫生用品用高吸水性树脂在国内大都采用水溶液聚合法进行生产。目前工业化存在的主要问题是剧烈的放热反应会使体系中的水分强烈蒸发,因体积的急剧膨胀对反应设备损坏严重。尽管近年采用开放的盘式或带式聚合工艺避免了釜式聚合引起的设备损坏问题,但仍存在运行不稳定等问题。为此,本文采用釜式聚合对原有工艺进行改进,在实现高单体浓度反应的同时,利用发泡剂在胶体中形成的连续通道,当体系温度高于 100 ℃ 时,使水蒸气沿通道快速逸出,避免体系急剧膨胀对设备造成的损坏,同时,利用蒸发水分的余热,降低后续干燥工艺的能耗。

1 实验部分

1.1 材料及设备

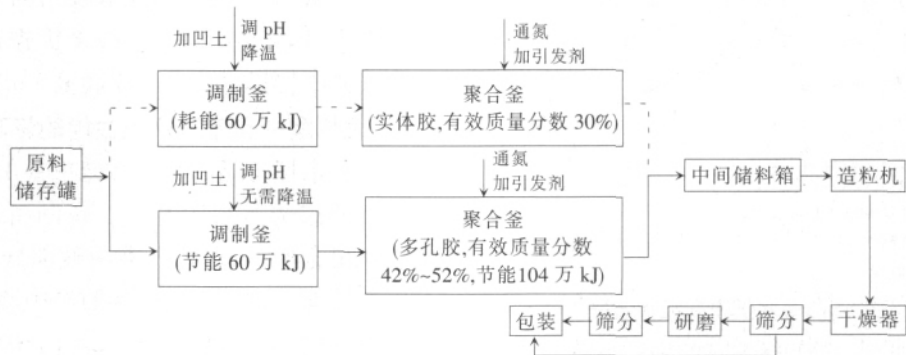
丙烯酸: 质量分数 >99%, 工业品, 北京东方化工厂; N,N' -亚甲基双丙烯酰胺: AR, 天津市瑞金特化学品有限公司; 过硫酸钾: AR, 淄博市临淄天德精细化工研究所; 抗坏血酸: AR, 北京市通广精细化工公司; 十二烷基硫酸钠: AR, 淄博俱进化工有限公司; V50(2,2-偶氮二异丁基脒二盐酸盐): AR, 北京

伊普瑞斯科技有限公司。

主要合成设备有调制釜(无锡江南容器制造厂)、合成釜(无锡江南容器制造厂)、胶体储料箱(无锡江南容器制造厂)、专用造粒机(天津瑞德螺杆泵有限公司)和沸腾干燥机(青岛成海干燥设备有限公司)等。

1.2 制备方法

将 2 000 kg 丙烯酸用 1 350 kg 蒸馏水稀释,然后用 2 650 kg 质量分数为 32% 的离子膜碱中和,中和后丙烯酸部分转化为丙烯酸钠,质量也相应增至约 2 500 kg。文中所述 w (单体)为丙烯酸和丙烯酸钠的总质量与体系中所加物质总质量的百分比,约为 42%。再加入 3 kg 交联剂(w (交联剂)为交联剂质量占丙烯酸和丙烯酸钠总质量的百分比,下同),搅拌 15 min 后,加入 100 kg 凹凸棒黏土,搅拌均匀。将调制好的物料通过调制釜底部阀门,输送到聚合釜内。物料在聚合釜内先除氧 5 min,加入 30 g 十二烷基硫酸钠,再依次加入引发体系 V50/过硫酸钾/抗坏血酸。聚合结束后,通过空气压力将胶体从聚合釜内压入到中间储料箱中,再通过造粒机,将胶体切粹成小颗粒进行烘干、研磨、筛分,即得产品,其工艺流程如下:



虚线部分为传统工艺; 实线部分为本文工艺

1.3 吸液速率(RA)的测定

在置于恒温电磁搅拌器上的 100 mL 烧杯中加入 50 g $w(\text{NaCl}) = 0.9\%$ 的水溶液,温度恒定于 25 ℃ 后开动搅拌(用 25 mm 的铁芯四氟搅拌子),控制转速(600 ± 20) r/min 时可见到 NaCl 水溶液的漩涡,倒入 32~100 目的高吸水性树脂样品 2.000 g,同时开始计时,记录漩涡消失时的时间作为评价样品吸液速率(RA_s)的标准。

1.4 加压下吸水倍率(AAP)的测定

如图 1 所示,加压下吸水倍率(AAP)测定装置主体为内径为 25.4 mm 的塑料圆筒,底部装有 200 目的尼龙网和带有多孔板的圆筒固定件,并连接一个装有液体的容器。调节容器中液体弯液面使之与多孔板的高度相等,液体就在相对于多孔板的底板

高度位置产生一个凹形液滴。将一张直径为 24 mm 的圆形滤纸放在多孔板上使液体与吸水树脂间产生良好的接触,同时减少液体的蒸发损失。

在温度为 25 ℃ 相对湿度为 50%~60% 的条件下,将 0.200 g 粒径为 250~420 μm 的树脂颗粒均匀地铺撒在尼龙网上,在其上部依次放置直径为 25 mm、密封且相对圆筒可自由上下移动的活塞和负载砝码,调整砝码质量使其对吸水性树脂施加的负载达到 2 kPa,然后测定此装置(包括圆筒、活塞、尼龙网、吸水树脂)的总质量(m_0)。将此装置固定并与 $w(\text{NaCl}) = 0.9\%$ 的水溶液充分接触,使圆筒内尼龙网上的树脂能够均匀并充分地吸收 $w(\text{NaCl}) = 0.9\%$ 的水溶液,30 min 后,再测量树脂吸液后装置的质量(m_1),按下式计算树脂在 2 kPa 负荷下的吸液率:

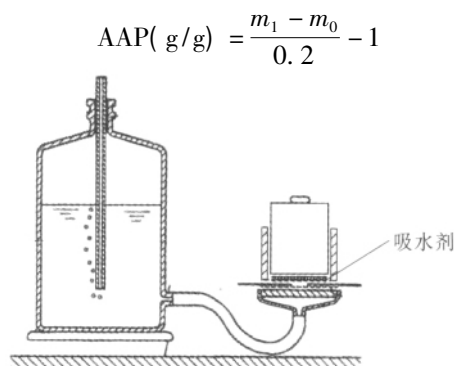


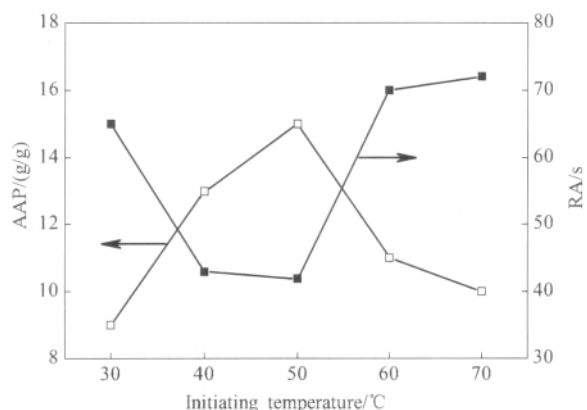
图 1 加压下吸水倍率(AAP)测定装置图

Fig. 1 Scheme for the determinator of water absorption under loading

2 结果与讨论

2.1 初始引发温度对产品性能的影响

恒定其他蒸气条件,考察了不同初始引发温度对产品吸水性能的影响,见图 2。



反应条件: $w(\text{单体}) = 42\%$, $w(\text{交联剂}) = 0.12\%$, 丙烯酸中和度 70%, $\mu(\text{发泡剂}) = 0.002\%$

图 2 初始引发温度对产品吸水倍率和吸水速率的影响

Fig. 2 Effect of initial initiating temperature on the water absorption capacity and rate of product

由图 2 可见,在引发温度为 30 ~ 50 °C 时,产品的吸水倍率随温度的升高而增大,当初始引发温度高于 50 °C 后,反应太过剧烈,生成较多的短链均聚物,其吸水倍率下降;产品的吸水速率则随温度的升高而递减,与吸水倍率呈现相反的趋势。在实际操作中,初始引发温度越高则聚合反应速度越快,产品质量不易控制;温度过低则需要消耗大量能量来抵消体系酸碱中和释放出的热量,同时,聚合反应速度偏慢,树脂的交联度增大。根据 Flory 的网络理论^[7],在相同的交联剂用量下,吸水树脂的吸水倍率随交联度增大而减小,同时,聚合反应速度慢不利于大规模工业化生产。综合考虑产品的吸水倍率以及聚合速度,最终确定 50 °C 为最佳初始引发温度。

2.2 交联剂质量分数对产品性能的影响

初始引发温度为 50 °C,仅改变交联剂用量,其他反应条件同 2.1 节,考察了交联剂质量分数对产品吸水性能的影响,见图 3。

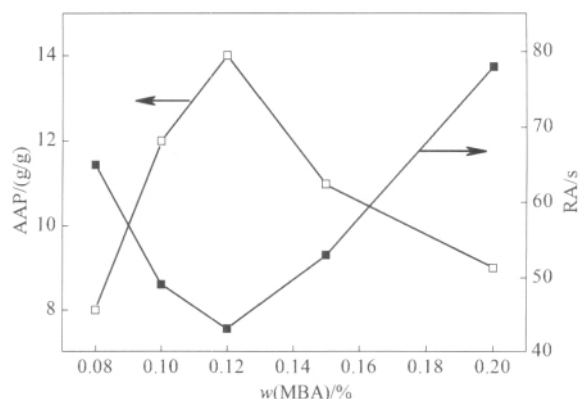
图 3 $w(\text{交联剂})$ 对产品吸水倍率和吸水速率的影响

Fig. 3 Effect of mass fraction of crosslinker on the water absorption capacity and rate of product

由图 3 可见,产品加压吸水倍率随交联剂质量分数的增大呈先升高后降低的趋势,在 $w(\text{交联剂}) = 0.12\%$ 时达到最优值,而吸水速率与吸水倍率正好呈相反的趋势。交联剂质量分数过低,无法充分形成交联三维网络结构,产品中可溶性成分太多导致吸水性能降低;交联剂质量分数过高,三维网络结构过于致密,导致树脂吸水和保水的三维空间减小,因而吸水性能下降^[8]。综合考虑产品的吸水倍率和吸水速率,最终确定 $w(\text{交联剂}) = 0.12\%$ 。

2.3 丙烯酸中和度对产品性能的影响

高吸水性树脂的吸水性能主要由其内部网状结构的内外渗透压来决定^[9]。在制备聚丙烯酸系高吸水性聚合物时,丙烯酸需用碱部分中和使其达到更优的性能。这是因为丙烯酸经中和后聚合反应较为平稳,可以有效防止爆聚,同时中和后丙烯酸部分 $-\text{COOH}$ 可以转变为亲水性更高的 $-\text{COOM}$ 基团,增大网络内外的渗透压和提高带负电聚合物链间的排斥作用力,使产品的吸水倍率提高。本实验采用氢氧化钠中和丙烯酸,在初始引发温度 50 °C,仅改变丙烯酸中和度,其他反应条件同 2.1 节,考察了丙烯酸中和度对产品吸水性能的影响,见图 4。

由图 4 可以看出,当丙烯酸中和度 70% 时,吸水性能最好。其原因主要是树脂在水中溶胀时,聚合物链上的 $-\text{COONa}$ 基团可以离解为带负电荷的 $-\text{COO}^-$ 基团,由于 $-\text{COO}^-$ 基团之间的斥力而使网络结构的弹性模量增大,网络空间扩张,使复合吸水树脂的吸水性能随之增大。然而,当 $-\text{COONa}$ 基团含量过大时,复合吸水树脂在水中溶胀时释放的 Na^+ 则会形成所谓的“反离子屏蔽效应”,从而使聚合物链的膨胀伸展能力减小,其吸水性能也随之降

低^[9]。同时中和度过高也不利于后续的表面交联反应。综合考虑产品的吸水倍率和吸水速率,最终确定丙烯酸的中和度为 70%。

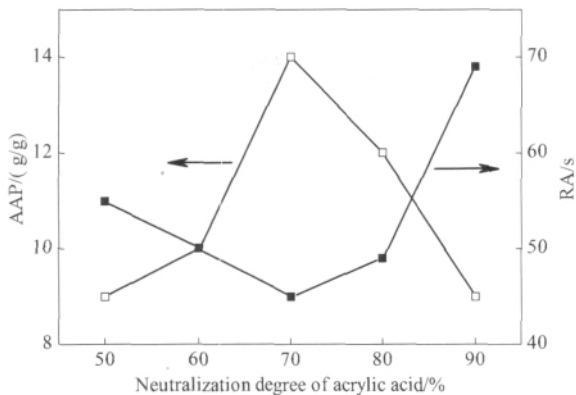


图 4 丙烯酸中和度对产品吸水倍率和吸水速率的影响
Fig. 4 Effect of neutralization degree of acrylic acid on the water absorption capacity and rate of product

2.4 发泡剂质量分数对产品性能的影响

为了在胶体中形成连续通道,使产生的水蒸气顺利逸出,在反应体系中加入发泡剂。选用十二烷基硫酸钠^[10]、丙酮^[11]和引发剂 V50 反应释放出氮气作为复合发泡剂,在固定引发剂 V50 加入量,其他反应条件同 2.1 节的条件下,考察了发泡剂质量分数(即发泡剂质量占单体质量的百分比,以下同)对产品吸水性能的影响,见图 5。

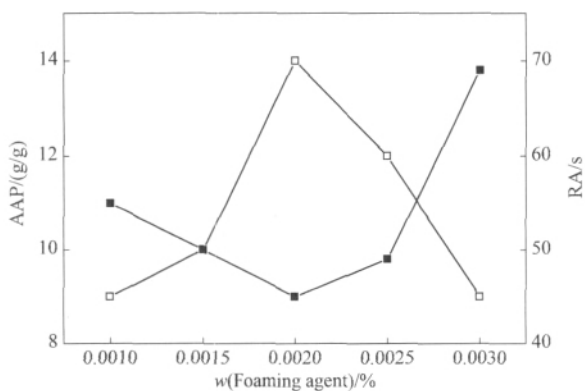


图 5 发泡剂质量分数对产品吸水倍率和吸水速率的影响
Fig. 5 Effect of amount of foaming agent on the water absorption capacity and rate of product

由图 5 可以看出,发泡剂量太少,产品吸水倍率较低,但发泡剂量过大时产生的过多气泡会对反应体系造成影响。综合考虑产品的吸水倍率和吸水速率,最终确定 $w(\text{发泡剂}) = 0.002\%$ 。

2.5 生产工艺能耗比较

传统工艺酸碱中和时,控制体系温度不能超过 25℃,需要用冷水把反应的中和热抵消掉。丙烯酸和氢氧化钠中和热为 57.3 kJ/mol,按中和度 75% 计

算,1 t 丙烯酸中和反应放出的热量为 60 万 kJ。而本工艺不需要降温,即可节约 60 万 kJ 的能量。1 t 丙烯酸从质量分数 42% 提高到质量分数 52%,需要蒸出 458 kg 水分,水的汽化热为 40.8 kJ/mol,458 kg 水气化所需要的热量为 104 万 kJ。本工艺在不消耗外加能源的条件下,可节约能量 104 万 kJ。与传统工艺相比,每生产 1 t 丙烯酸高吸水性树脂总计可降低能耗达 164 万 kJ。

3 结论

采用水溶液聚合法,以丙烯酸、离子膜碱和凹凸棒黏土为主要原料,采用复合发泡剂、高单体浓度和高温引发,10 t 合成釜内工业化实验的最佳工艺条件为:引发温度 50℃,丙烯酸中和度 70%, $w(\text{单体}) = 42\%$, $w(N,N'\text{-亚甲基双丙烯酰胺}) = 0.12\%$, $w(\text{发泡剂}) = 0.002\%$ 。所得产品的吸水速率和 2 kPa 下的吸盐倍率分别为 43 s 和 14.7 g/g,连续批次生产产品质量稳定。与传统工艺相比,每生产 1 t 丙烯酸高吸水性树脂总计可降低能耗达 164 万 kJ。

参考文献:

- [1] 王爱勤,张俊平. 有机-无机复合高吸水性树脂[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [2] Obana H, Okihashi M, Kakimoto S *et al.* Determination of acephate and methamidophos in foods using super-absorbent polymer[J]. Analytical Communications, 1997, 9(34): 253-256.
- [3] 姚晓,朱华,汪晓静,等. 油田堵漏用高吸水树脂的合成与吸水性能[J]. 精细化工, 2007, 24(11): 1124-1127.
- [4] 李仲谨,李小燕,郭焱. 农用高吸水性树脂及其研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(3): 16-20.
- [5] Li A, Wang A Q, Chen J M. Studies on poly(acrylic acid) / attapulgite superabsorbent composite. I. Synthesis and characterization[J]. J Appl Polym Sci, 2004, 92(3): 1596-1603.
- [6] 林松柏,林建明,吴季怀,等. 纤维素接枝丙烯酰胺/高岭土高吸水性复合材料研究[J]. 矿物学报, 2002, 22(4): 299-302.
- [7] Flory P J. Principle of polymer chemistry[M]. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1953.
- [8] 李建颖. 高吸水与高吸油性树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [9] 来水利,陈峰,韩武军. 微波法合成凹凸棒复合丙烯酸高吸水性树脂的研究[J]. 精细化工, 2010, 27(3): 296-299.
- [10] Zhang J P, Wang L, Wang A Q. Preparation and swelling behavior of fast swelling superabsorbent hydrogels based on starch-g-poly(acrylic acid-co-sodium acrylate) [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2006, 291: 612-620.
- [11] Kabiri K, Zohuriaan-Mehr M J. Porous superabsorbent hydrogel composites: synthesis, morphology and swelling rate [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289: 653-661.