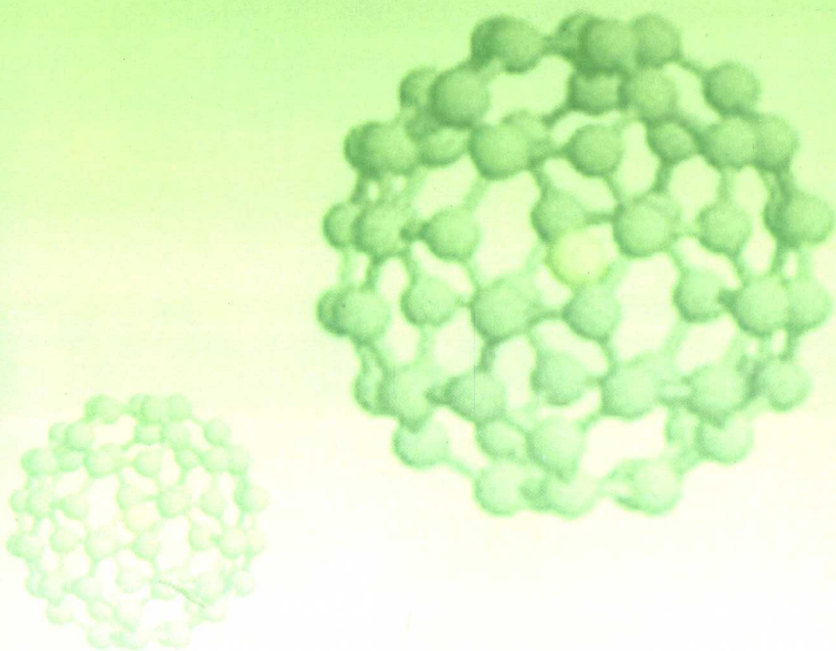


薛丽梅 白云起 赵玉华 著

耐盐型

NAIYANXING GAOFENZI CAILIAO

高分子材料



哈尔滨地图出版社

耐盐型高分子材料

NAIYANXING GAOFENZI CAILIAO

薛丽梅 白云起 赵玉华 著

哈尔滨地图出版社

· 哈尔滨 ·

图书在版编目(CIP)数据

耐盐型高分子材料/薛丽梅,白云起,赵玉华著.
哈尔滨:哈尔滨地图出版社,2006.6

ISBN 7-80717-401-3

I. 耐... II. ①薛... ②白... ③赵... III. 耐盐性
—高分子材料 IV. TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 077136 号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址:哈尔滨市南岗区测绘路2号 邮编:150086)

哈尔滨市庆大印刷厂印刷

开本:850 mm × 1 168 mm 1/32 印张:8.317 5 字数:220 千字

2006 年 6 月第 1 版 2006 年 6 月第 1 次印刷

印数:1 ~ 500 定价:20.00 元

前 言

功能高分子材料是材料科学和高分子科学中的重要研究领域。自 20 世纪 30 年代中期离子交换树脂问世以来,功能高分子材料的设计、合成、结构与性能表征等方面均获得了长足的发展,在诸多领域获得广泛应用。本书作者总结多年来在耐盐型高分子材料及其单体的合成方面研究成果的基础上,参考国内外相关文献,论述了能提高高分子材料耐盐性的新型单体 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的合成工艺,以及以其为单体合成的降滤失剂、吸水树脂、土壤保湿剂、洗煤水絮凝剂及改性环氧树脂的聚合工艺和性能测试方法以及合成条件对产品性能的影响,并对聚合产品的结构用红外光谱进行了表征。

本书作者的有关研究工作得到黑龙江省科技厅重点攻关专项经费、黑龙江省科学院重点攻关专项经费、黑龙江省科学院科研基金的资助及黑龙江省石油化学研究院精细化学品研究所所长王焕民研究员、黑龙江省石油化学研究院院长白雪峰研究员、黑龙江省石油化学研究院副院长韩大维研究员、黑龙江科技学院资源与环境学院院长孙广义教授、黑龙江科技学院资源与环境学院副院长韩丛发教授、黑龙江科技学院资源与环境学院副院长吕一波教授、黑龙江科技学院洁净煤中心主任周国江教授、黑龙江科技学院李哲副教授的悉心指导和大力支持;本书的出版得到黑龙江科技学院学科建设基金的资助,作者在此谨表由衷的感谢。

本书可供从事材料化学、高分子化学、精细化工、煤化工、有机化学、化工等学科领域的教学、科研及技术开发人员和研究生阅读,对

相关学科从业人员也有重要的参考价值。

本书第1章、第2章的全部内容和第3章的部分内容由黑龙江科技学院资源与环境工程学院的薛丽梅副教授执笔,第5章、第6章的全部内容和第3章的部分内容由黑龙江科技学院资源与环境工程学院的白云起副教授执笔,第4章和附录由黑龙江科技学院资源与环境工程学院的赵玉华工程师执笔。由于时间仓促,加之作者水平有限,书中不足之处,恳请同行和读者批评指正。

作者

2006年1月

内 容 简 介

本书是作者总结多年来在耐盐型高分子材料及其单体在合成方面研究成果的基础上,参考国内外相关文献,论述了能提高高分子材料耐盐性的新型单体 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的合成工艺,以及以其为单体合成的降滤失剂、吸水树脂、土壤保湿剂、洗煤水絮凝剂及改性环氧树脂的聚合工艺。并对聚合产品的结构用红外光谱进行了表征。

本书可供从事材料化学、高分子化学、精细化工、煤化工、有机化学、化工等学科领域的教学、科研及技术开发人员和研究生阅读,对相关学科从业人员也有重要的参考价值。

目 录

第 1 章 提高耐盐性的新型聚合单体 AMPS	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 AMPS 的物理化学性质	2
1.3 AMPS 的合成工艺	5
1.4 AMPS 的分析测试方法	18
1.5 AMPS 的应用领域	23
1.6 1 000 吨/年 AMPS 的经济效益分析	27
参考文献	47
第 2 章 耐盐型油田降滤失剂	49
2.1 研究背景及意义	49
2.2 降滤失剂概况	50
2.3 耐盐型降滤失剂的合成	55
2.4 降滤失剂性能测试	66
参考文献	70
第 3 章 耐盐型吸水树脂	73
3.1 研究背景及意义	73
3.2 吸水树脂概况	74
3.3 吸水树脂合成方法	79
3.4 提高吸水树脂耐盐性的方法	93
3.5 吸水树脂的性能与吸水机理	97
3.6 耐盐型吸水树脂的合成	104
3.7 合成工艺对耐盐型吸水树脂性能的影响	120

目 录

参考文献	135
第4章 土壤保湿剂	138
4.1 土壤保湿剂概况	139
4.2 土壤保湿剂的合成方法	148
4.3 水溶液聚合法合成耐盐型土壤保湿剂	150
4.4 反相悬浮聚合法合成耐盐型土壤保湿剂	163
参考文献	192
第5章 耐盐型洗煤水絮凝剂	196
5.1 絮凝剂概况	196
5.2 耐盐型絮凝剂的合成	207
5.3 合成工艺对洗煤水絮凝剂性能的影响	209
参考文献	223
第6章 抗污型改性环氧树脂	226
6.1 研究背景及意义	226
6.2 环氧树脂概述	228
6.3 环氧树脂改性方法	232
6.4 抗污改性环氧树脂的合成	239
参考文献	245
附录	249

第1章 提高耐盐性的新型聚合单体 AMPS

1.1 研究背景及意义

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(简称 AMPS)是极具发展潜力的有机中间体,是一种带有磺酸基团的烯类单体,具有强酸的特性,是目前仅有可制得高分子量的酰胺基磺酸的单体。它的均聚物和共聚物都是极优秀的功能高分子,具有电解、固色、絮凝、分散和增粘等特性,应用领域宽广。

普通级 AMPS 的合成始于 1961 年^[1],20 世纪 70 年代美国 Lubrizol 公司^[2]首先将其工业化,产品主要用于水处理、造纸、涂料、表面活性剂、化纤、塑料、油田化学等方面。AMPS 可与丙烯腈、丙烯酸胺等水溶性单体,或与苯乙烯、氯乙烯等非水溶性单体共聚,使聚合物中引入磺酸基团,增加耐盐性、亲水性或分散性。在水处理剂中可使水处理剂的阻垢性、抗铁离子性大大提高,并具有清洗金属表面的功能;在涂料中使用,可促进涂膜烘干时的交联和固化,从而提高涂膜的光泽和其他物性;以 AMPS 为原料制得的油田化学剂具有耐温、抗盐、抗剪切性;另外,AMPS 在农业、造纸工业、化纤、塑料、表面活性剂、抗静电剂、陶瓷、照相、洗涤助剂、离子交换树脂、气体分离膜、电子工业等领域中也被广泛应用。

1989 年,聚合级高纯度 AMPS 研究开发成功,很快建成万吨级生产装置,产品主要用作聚丙烯腈和改性聚丙烯腈聚合的第三单体。丙烯腈加入 AMPS 后能显著改善腈纶的染色特性,可染各种颜色;能

增加吸潮率,使腈纶更接近天然羊毛;能改进抽丝工艺,提高可纺性;可代替现在使用的价格很贵的苯乙烯磺酸钠第三单体。

1996年,世界 AMPS 年产量约 4.4 万吨,主要由美、日等国生产。我国 AMPS 研究与生产起步较晚,20 世纪 90 年代初河南辉县振兴化工厂采用中国石油科学研究院技术建成 70 吨/年小规模装置,经过多年努力和技术创新,目前能够生产出 99.5% AMPS,年生产能力达到 1 000 吨。近年来,黑龙江省石油化学研究院成功开发出 AMPS 合成技术,并与山东寿光联盟化工集团合作建成 1 000 吨/年装置,产品纯度为 99.2%,达到聚合级要求。另外,南京伊亚化工公司、菏泽朝辉化工有限公司、铜陵星海合成材料厂等也建有小规模装置。AMPS 用途广泛,而国外生产厂家较少,这给我国生产与发展带来良好的机遇。

1.2 AMPS 的物理化学性质

中文名称: 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸

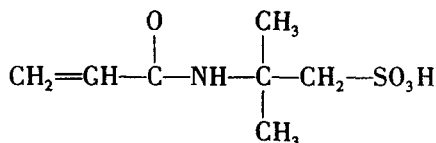
英文名称: 2-Acrylamido-2-Methyl Propane Sulfonic Acid

CAS NO: 15214-89-8

化学分子式: $C_7H_{13}NO_4S$

分子量: 207.24

化学结构式:



物理及化学指标(表 1-1):

第1章 提高耐盐性的新型聚合单体 AMPS

表 1-1 AMPS 的物理化学指标

项 目	指 标
分子量	207.24
外 观	白色粉末
纯 度	$\geq 99\%$
熔 点	182 ~ 187
酸 值	272 ~ 282
铁离子含量	$\leq 10^{-6}$

pH 值:

水溶液的 pH 值依赖于浓度;钠盐溶液为中性。

溶解性:

AMPS 单体极易溶于水和二甲基甲酰胺,在极性溶剂中的溶解度见表 1-2:

表 1-2 AMPS 在部分溶剂中的溶解度

溶剂	溶解度(g/100 g 溶剂)	温度℃
水	150	25
二甲基甲酰胺	>100	25
甲醇	8.7	30
	18	65 *
乙醇	10	78 *
异丙醇	6	82 *
乙腈	<1	82 *
醋酸乙脂	<1	77 *
苯	<0.1	80 *
乙烷	<0.1	98 *

注: * 溶剂沸点

吸湿性:

AMPS 单体容易吸潮,应贮存在防潮的容器中,在不防潮容器中贮存会使单体吸水,对聚合产生不良作用(表 1-3)。

表 1-3 AMPS 的吸湿性

相对湿度%	天	增重%	聚合物% (*)	样品表现
85	6	77	74	水胶体
75	12	40	60	水胶体
65	12	1	无	块状粉末
55	12	0.1	无	块状粉末

* 注:用红外光谱测定单体样品的含量

稳定性:

干燥、不加抑制剂的单体在室温下不易自聚,但 AMPS 的水溶液必须加抑制剂。50% AMPS 的钠盐溶液在不加抑制剂 ($\text{pH} = 9$) 时,尚可在 6 个月内不损失双键。为保持稳定,不应在碳钢容器中贮存 AMPS 水溶液及其钠盐。

水解:

AMPS 单体不易水解,水溶液的水解也非常缓慢,钠盐水溶液 ($\text{pH} = 9$) 几个月不水解。水解产物是丙烯 β, β -二甲基牛磺酸,加入 p -甲氧基苯酚可抑制水解。

中和:

AMPS 为强酸,与碱迅速发生中和反应生成盐。

加成:

AMPS 结构中含有活泼双键,能与含活泼氢的胺、醇、硫醇等化合物进行迈克尔 (Michall) 加成反应。

毒性:

AMPS 的毒性较低, LD_{50} (鼠口服) $5 \sim 10$ g/kg。

1.3 AMPS 的合成工艺

1.3.1 AMPS 的合成方法

AMPS 是以丙烯腈、异丁烯和发烟硫酸为原料,通过磺化加成等合成工艺来完成,实施此反应主要有以下几种方法:

1.3.1.1 二步法

Lubrizol 公司^[3]首先提出的二步法:先将异丁烯加到醋酸—氯甲烷体系,混合物再加入三氧化硫醋酸溶液,形成乙酰硫酸,再与异丁烯反应生成甲代丙烯基磺酸,然后与丙烯腈反应生成 AMPS。

此法工艺路线复杂,收率较低,约 60% ~ 70%。

1.3.1.2 一步法

Rohm and Hass 公司^[4]提出了合成 AMPS 的一步法。在低温 -20 °C 将异丁烯溶解于丙烯腈中,并保持此温度滴加 30% SO_3 的发烟硫酸,反应混合物温度升至室温继续反应 2 h,搅拌过夜,分离白色结晶产品,收率 85%。

此法收率较高,但需有冷冻设备。

1.3.1.3 常温分步法

国外目前都采用常温合成法^[5-13],即在室温或在水冷却下,将发烟硫酸加入到兼作原料和溶剂的过量丙烯腈中,然后向反应物通入异丁烯,升温至 $40 \sim 50$ °C,反应一定时间,冷却至室温,得白色结晶,收率 80% 以上。

文献^[12]有用叔丁醇及其衍生物为原料合成 AMPS 的记载。反应在类似体系中进行,用 65% SO_3 的发烟硫酸,反应温度较高,AMPS 的收率按叔丁醇、叔丁基乙酯和甲基叔丁醚计算分别为 48%、52%

和 72%。

上述三法所得 AMPS 为粗品,粗品经溶剂重结晶或改进合成工艺方法可得聚合级高纯度 AMPS。

1.3.2 AMPS 的精制方法

原料的带入及副反应都会造成 AMPS 中含有一些杂质,根据液相色谱分析,工业上未精制的 AMPS 的主要杂质是:丙烯酰胺、异丁基丙烯酰胺、异丁烯磺化物、异丁烯硫酸脂、丙烯酸、甲基丙烯酸等。

工业 AMPS 纯度为 95% ~ 98%, 含有较多杂质,这些杂质成分严重影响 AMPS 作为单体聚合功能的发挥,影响聚合物的分子量,产品的色度也不好。

专利文献中报导聚合级高纯度 AMPS 的精制方法有:粗 AMPS 重结晶法,改善合成原料的组合,改进合成过程的工艺条件以及未干燥产品的溶剂洗涤法等。

1.3.2.1 重结晶法

常用的溶剂是水、低级醇和含水醋酸。有文献报导用二甲基甲酰胺,但现已不用。

1. 用水作溶剂重结晶法^[13]

通常在水中加入 0.01% ~ 0.5% 的酚类阻聚剂,例如,将含杂质 8 300 ppm 的粗 AMPS 重结晶至杂质质量 360 ppm 的纯品。流程如下:粗 AMPS 150(份),P—甲氧基苯酚 0.05,去离子水 100,在 40 °C 搅拌溶解,在 5 mmHg 馏出 1/2 量的水。恢复常压,于 5 °C 结晶、过滤,用低温水洗涤,干燥,得 103(份)精制 AMPS,收率 67%。

AMPS 对水非常敏感,AMPS 的水溶液在 $\text{pH} < 1$, 50°C 以上即自聚与分解,且收率低。水不是理想的溶剂。

2. 用低碳醇做溶剂的重结晶法^[7,10]

常用的低碳醇是甲醇、乙醇。用甲醇重结晶容易得到高纯度产

品,方法是将粗 AMPS 加热溶解到甲醇中,蒸出部分甲醇使 AMPS 过饱和,降温到 10℃析出结晶,收率 50%~60%,收率较低。甲醇循环利用时,必须干燥处理,损失量大。改进的甲醇法^[19]在一定程度上克服了这些缺点。

3. 用含水醋酸作溶剂的再结晶法^[14-18]

20 世纪 80 年代以来,文献上十分强调用含水醋酸作溶剂进行 AMPS 重结晶。例如^[14],在含水 3%~10%的醋酸中,于 60~110℃溶解粗 AMPS 进行重结晶:

AMPS 100(份),含水 10%的醋酸 450,于 90℃在 15 min 内搅拌至全溶,冷却到 10℃,结晶,过滤,用少量醋酸洗涤,减压干燥,得 73 份精制 AMPS,收率为 73%。如溶解后减压蒸出 1/2 量的含水醋酸,使母液含水 <5%,在 10℃结晶,可得 95 份精制 AMPS,收率 95%。

AMPS 在醋酸中的溶解度较低,须在高温溶解,高温时易损失 AMPS 的双键,使结晶不充分,同时设备腐蚀严重,生产中设备费和原料消耗都高。

针对上述缺点,文献^[17]在使用含水醋酸时加入 R_1-NH-R_2 、 $R_1-C(-Y)-C(R)-R_2$ 或还原性无机物作防蚀剂及稳定剂。如: AMPS(95.2%)150(份),98%冰醋酸 7,尿素 4.5,混合搅拌,升温到 100℃,抽出反应液,冷却到室温,过滤结晶物,干燥,得纯度 98.2% 的 AMPS 143.7 份,收率 95.8%。

1.3.2.2 改进合成条件,提高 AMPS 纯度

20 世纪 90 年代日本各公司:扶桑化工、东亚合成、日精化工、精工、三菱化工、三菱人绢等都在大力开发 AMPS 的系列产品,他们主张不必重结晶,在合成 AMPS 时,改变原料组合,改进反应条件,提高洗涤液的性能,来达到制备高纯度 AMPS 的目的。他们在这方面提出的专利,是当今世界 AMPS 合成路线的信息主流。

以下介绍典型例子(表 1-4)。

例 1 在原料丙烯腈中加入 1% ~ 10% 的羧酸酰胺,于低温反应,得高纯度 AMPS^[20]。

丙烯腈 573(份),丙烯酰胺 6.3,在 0 ~ 5 °C 滴加发烟硫酸(SO_3 含量 6.3%) 104.3,得澄清溶液,然后在 50 °C 通入异丁烯 56,搅拌 0.5 h,加水 2.2 份,冷却结晶,过滤,用丙烯腈洗、干燥,AMPS 收率 87.3%,纯度 97.4%,色度 APHA 15。

例 2 原料中加入(a) $\text{R}_1 - \text{NH} - \text{R}_2$,如烷基胺类、芳胺、羟胺及其盐;(b) $\text{R} - \text{C} - \text{N} - (\text{R}_3) - \text{R}_2$,可用脲类、硫脲类、DMF 等及其盐;(c)还原性无机物,如 Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等做稳定剂^[21]。如:

丙烯腈 360(份),尿素 3.6,醋酐 10,室温搅拌半小时,冷却到 0 °C,在半小时内滴加含 10% 三氧化硫的发烟硫酸 92.7,在 30 ~ 40 °C 通入异丁烯 62.5,再搅拌 1 h,加水 2,冷却到 20 °C,结晶,过滤,用丙烯腈洗,得 AMPS 181.3 份,收率 86.7%(对 H_2SO_4),纯度 95.2%。

例 3 日本东亚合成化工开发一种新方法,其特点是:原料丙烯腈先干燥处理(用 4A 分子筛),使含水 $\leq 0.05\%$,硫酸和异丁烯同时加入^[22],也可依次加入^[23]。具体操作如下:

(1) 丙烯腈(含水 0.05%) 375(份),异丁烯 56, 100% H_2SO_4 98(份),同时通入反应器,在 52 min 内控制温度 15 ~ 45 °C,室温结晶 1 h,过滤,用丙烯腈 150(份)洗,50 °C 真空干燥 3 h,得 AMPS 193(份),收率 93.2%,纯度 99.2%。如用含水 0.2% 的丙烯腈作原料,则收率虽可高达 97.8%,但纯度只有 92.1%。

(2) 丙烯腈(含水 0.05%) 375(份),醋酐 0.4,冷却到 0 °C 时滴加 100% H_2SO_4 98,升温到 30 °C,在搅拌下于 1 h 内通入异丁烯 56,室温结晶 1 h,过滤,用丙烯腈 150 洗,50 °C 减压干燥 3 h,得 AMPS 186,收率 92.0%,纯度 98.2%,色度 APHA 40。以上各法各有特点,

第1章 提高耐盐性的新型聚合单体 AMPS

可参考表 1-4。

表 1-4 日本各公司提高 AMPS 纯度的方法对比

方法	特点	收率%	纯度%	色度
				APHA
扶桑化工 ^[20]	原料中加 1% ~ 10% 羧酸酰胺	87.3	97.4	15
日精化工 ^[21]	原料中引入稳定剂,加少量醋酐	86.7	95.2	白
东亚合成 ^[22]	原料丙烯腈含水 $\leq 0.05\%$, 不加醋酐, 异丁烯和 H_2SO_4 同时加入	93.2	99.2	—
东亚合成 ^[23]	原料丙烯腈含水 $\leq 0.05\%$, 加 0.1% 醋酐	92.0	98.2	40

注: * 纯度用液相色谱法测定。产品洗液都用丙烯腈。

1.3.2.3 洗涤滤饼提高 AMPS 纯度

1. “东亚合成”^[24]研究了用含水丙烯腈洗涤滤饼提高 AMPS 的纯度:用含水 3% 的丙烯腈洗 AMPS 滤饼,可使 AMPS 的纯度由 91% 提高到 99.3%,如用含水 0.4% 的丙烯腈洗,则纯度为 98.5%。

2. 用含水 1% ~ 15% 的醋酸分步洗涤也可提高 AMPS 纯度^[19]:含水 10% 的醋酸,用量为 AMPS 的 2 ~ 6 倍洗涤滤饼可提高 AMPS 纯度,加入若干碱金属醋酸盐则洗涤效果更好。

1.3.2.4 其他

1. Kholistova 等^[25]1994 年发表了由丙烯腈、异丁烯、发烟硫酸合成 AMPS 的工艺条件和检定主、副产品的研究论文。

2. 1993 年,我国中科院长春应用化学所提出了合成 AMPS 的专利^[26],文摘中无收率和纯度,没有明显特点。

1.3.3 聚合级 AMPS 的合成