

# 稳定丁腈胶乳的反应周期

杨 斌,金玉和

(兰州石化三叶公司,甘肃 兰州 730060)

**摘要:**丁腈(NBRL-26)胶乳市场前景看好。针对生产反应周期长,各批次反应时间差异大,影响产品的内在质量进行技术攻关,收到了预期效果。

**关键词:**诱导期;粘度;活化相;丁腈胶乳

**中图分类号:**TQ337.1

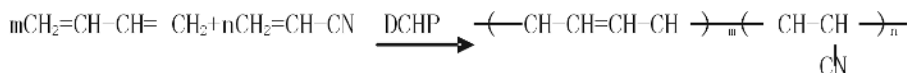
丁腈(NBRL-26)胶乳广泛用于浸渍制品、耐油泡沫海绵制品、纤维和纸张的加工、皮革制品、胶粘剂及涂料工业。兰州石化多经胶乳车间是国内研制生产较早的厂家之一,前几年由于该产品销量不大,反应周期太长,人们逐渐对其生存状况有所忽视。自2007年胶乳车间成立以来,随着上游石化公司粉末丁腈橡胶生产技术的不断发展以及应用领域的扩大,丁腈(NBRL-26)胶乳市场销售出现了一个新的转折。为扩大丁腈胶乳应用范围和市场占有率,

本公司针对该产品反应周期长,各批次反应时间差异大而影响产品的内在质量进行了技术攻关,收到了预期效果。

## 1 生产工艺现状分析

### 1.1 生产原理

丁腈(NBRL-26)胶乳是由丁二烯和丙烯腈在复合的乳化剂水溶液中,并在激发剂的作用下进行聚合反应而得的乳液共聚物。其反应方程式为:



其中,丁腈胶乳所用的乳化剂采用歧化松香钾与合成脂肪酸钾皂的混合为乳化剂。歧化松香钾皂在低温下有良好的乳化作用,而且还能改善聚合物的加工性能。但是,如单独采用此作为乳化剂,反应速度较慢。而脂肪酸钾皂能提供高于歧化松香钾皂的聚合反应速度,可是脂肪酸钾皂在低温溶液中有迅速胶凝的趋向,所以常与歧化松香钾皂混用。

$\text{H}_2\text{O}$ 搅拌均匀的水溶液,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{EDTA} - 2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$  用于聚合第一还原剂;活化相II是刁白块 +  $\text{H}_2\text{O}$  搅拌均匀的水溶液,用于聚合第二还原剂,其还原能力强于硫酸亚铁。

### 1.2 存在问题分析

由于多种因素的影响,聚合反应有时一批料前期诱导期长达24h,而且反应周期各批次之间差异大,影响到产品的内在质量即胶乳粘度的不稳定,见表1。

活化相I是由  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{EDTA} - 2\text{Na} +$

表1 2008年产品分析数据统计结果

批号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均
诱导时间(h)	16	21	7	12	24	12	24	0	0	0	12
反应周期(h)	26	32	31	45	61	62	35	8	19	14	33
粘度(MPa·s)	485	395	230	85	24	23	225	360	395	665	297

从表1可以看出10批平均反应周期为33h,反应周期最长62h,最短8h;05、06批由于前期诱导时间长,反应周期长,分子量增大,导致产品粘度偏低,严重影响产品质量;8、9、10批由于反应周期短,聚合反应较激烈,加快了激发剂形成自由基的速度,分子量下降,产品粘度很高且冷剂用量大,如图1所示。

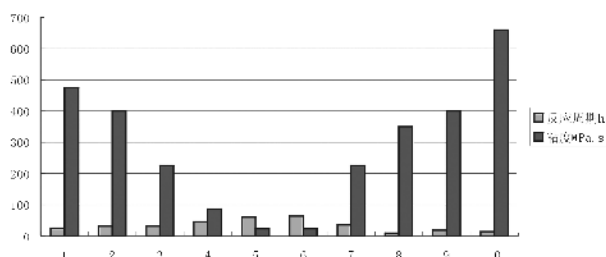


图1 反应周期与粘度相互影响关联

通过图 1 可以看出,反应周期的长短对产品的内在质量即粘度极不利。在以往的生产中,如遇到前期诱导期长,只有采取补加活化相 I、II 和激发剂措施激发反应。如果一旦遇到补加温度偏高,很容易造成温度压力急速上升,温度高时反应迅速进行,聚合过程热量难以带走,也容易引起超温超压;如果采取将聚合温度缓慢放至高线,会使反应周期长达 62h,导致耗电高产品能耗高,对产品性能均不利;曾尝试在投料过程中将活化相 I、II 在配比上进行调整,将活化相 I、II 配比由原来的 1.0 调整到 1.5,效果不是很理想。通过长期数据积累分析与横向对比,发现计量手段等对产品质量的连续稳定性有较明显的影响,可作为改进的主攻方向;只有稳定工艺,控制丁腈胶乳反应周期,解决反应批次间差异大的问题,产品质量才能提高,能耗也能相对降低。

## 2 改进的措施

针对以上存在问题,车间领导组织工艺技术人员与技术骨干成立了以强化工艺管理,稳定丁腈胶乳反应周期的技术攻关小组。

先从各班组投料工序入手,每批进行跟踪收集数据。发现有的班组生产工艺一直较平稳,反应周期波动小;但有的班组在生产中工艺很不稳定,聚合反应周期波动大。查找主要原因如下:

1) 有的班组在聚合投料过程中,聚合釜系统未抽真空就进行投料。还有的班组边抽真空边投料,使聚合釜系统未处理干净,含杂质较高。

2) 在聚合投料加水相的过程中,水相的加入一般聚合釜抽真空加入,水相配制槽属于常压设备,在水相抽完后又将大量的空气抽入聚合釜,在后续投

料中也未将聚合系统用氮气置换,使聚合系统含杂质多,是导致聚合反应前期诱导期长的主要原因。

3) 硫酸亚铁溶液配制时间过早。硫酸亚铁在丁腈(NBRL-26)生产中起还原剂的作用,有时上批料反应还未合格,配料班提早将硫酸亚铁溶液配制好,导致硫酸亚铁溶液长久放置,暴露在空气中被空气中的氧化成  $Fe_2(SO_4)_3$ , 而失去还原作用。

4) 由于操作不当,将加激发剂温度压至低于控制范围,导致活化相 I、II 失去还原作用,致使前期诱导期长。针对这些问题,采取了如下措施。

### 2.1 强化工艺管理

1) 在活化相 I 配制中,为杜绝和控制提前配料现象,对配制活化相这一工序严加考核,规定配制时间不准超过 16h,而且配好的活化相 I 应用氮气密封,防止被氧化。

2) 对加激发剂温度严格考核,坚决杜绝由于加激发剂温度过低造成聚合不反应或由于温度过高引起超温超压事故。

### 2.2 严格投料制度

1) 投料前抽真空时间必须大于 45min,不允许边加料边抽真空;

2) 水相的加入为避免破坏聚合釜氧化还原体系,应采用氮气压入法;

3) 聚合釜第一次投料,加入定量的活化相 I、II 对聚合釜进行预处理;投料打丁二烯之前必须对聚合釜用氮气置换抽真空二次,减少聚合釜体系内杂质含量。

通过以上措施,丁腈胶乳的反应周期明显缩短,而且对产品质量的提高及能耗的降低效果明显,见表 2。

表 2 2009 年产品分析数据统计结果

批号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均
诱导时间(h)	0	0	0	0	0	0	4	0	4	0	1
反应周期(h)	17	25	21	29	21	31	29	12	24	27	23
粘度(MPa·s)	285	195	298	215	168	125	128	198	217	126	195

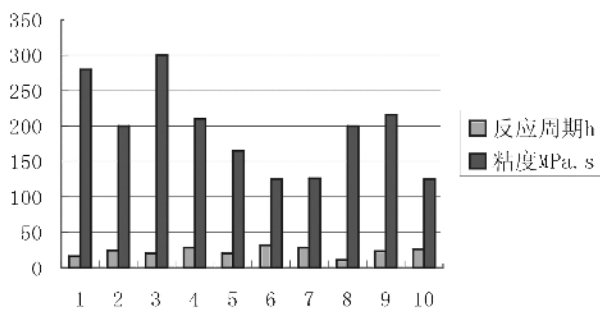


图 2 反应周期与粘度相互影响关联

从以上数据可见,改进后反应周期平均为 23h。不仅周期稳定了,而且丁腈胶乳粘度也较平稳,均值为 195MPa·s,产品质量得到明显提高。

## 3 效果检查

1) 通过上述工作,达到预期效果,而且对多经胶乳车间能耗下降起到了重要的作用,反应周期较以前平均缩短 10h,见表 3。

表 3 攻关前与攻关后反应周期比较

批号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均
2008 反应周期(h)	26	32	31	45	61	62	35	8	19	14	33
2009 反应周期(h)	17	25	21	29	21	31	29	12	24	27	23
缩短时间(h)	9	7	10	16	40	31	6	0	0	0	10

攻关前粘度在 23 ~ 660MPa · s, 范围波动较大, 攻关后粘度指标范围明显缩短 125 ~ 300MPa · s, 效果显著。下面为攻关前与攻关后产品质量即粘度比较, 如图 4 所示。

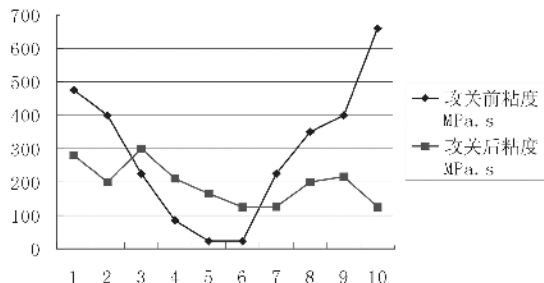


图 4 攻关前与攻关后产品质量比较

2) 胶乳产品内在质量的提高有利于贮存、运输和应用; 经济效益也明显提高, 当年产量达到了 1066t, 为历年最高。截至 2009 年 12 月 30 日, 我们共生产丁腈胶乳 1066t, 2008 年产量 500t。以纯利润 700 元/t 计, 胶乳车间增加效益为:  $(1066 - 500) \times 0.07 = 39.62$  万元。

## 4 遗留问题及今后打算

随着丁腈 - 26 胶乳反应周期的稳定及产品内在质量取得明显效果, 原料成分及设备老化对反应周期产生负面作用的问题又暴露出来。现在丁腈 - 26 胶乳的生产前景可观; 加之丁腈 - 26 粉末橡胶也逐渐推向市场, 很有潜力可挖。因此, 下一步将把原料采购关, 更新反应设备, 作为新的攻关目标。

## 5 结论

经过技术攻关, 反应周期较以前平均缩短 10h, 粘度指标范围收窄 125 ~ 300MPa · s, 产品质量提高明显; 产量较去年提高了 566t, 创效 39.62 万元/年。装置实现长期安全平稳运行, 达到了预期目的。

### 参考文献:

- [1] 杨涛. 羧基丁腈胶乳的研制. 兰化科技, 1989(1).
- [2] 侯侠, 梁滔, 程云芳, 等. 用乳液法合成丙烯酸丁酯 - 甲基丙烯酸共聚胶乳[J]. 合成橡胶工业, 2006(4).