



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108017751 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(21)申请号 201610927188.3 *C08F 220/28*(2006.01)
(22)申请日 2016.10.31 *C08F 226/02*(2006.01)
(71)申请人 中国石油化工股份有限公司 *C08F 218/08*(2006.01)
地址 210048 江苏省南京市六合区葛关路 *C08L 33/26*(2006.01)
699号 *C08L 29/04*(2006.01)
申请人 南化集团研究院
(72)发明人 王慧珺 李海涛 朱魁
(74)专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任
公司 32112
代理人 汤志武
(51)Int.Cl.
C08F 220/56(2006.01)
C08F 220/06(2006.01)
C08F 220/34(2006.01)
C08F 222/38(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种高强度互穿网络型吸水树脂及其制备方法

(57)摘要

本发明属于高分子材料制备领域,涉及一种高强度互穿网络型吸水树脂及其制备方法。原料组成为:丙烯酰胺单体10-20份,丙烯酸单体2-10份,其他可聚合单体1-5份,交联剂A为0.01-0.05份,交联剂B为0.2-0.8份,可反应水溶性聚合物2-5份,引发剂0.01-0.05份,其余为水。本发明的互穿网络吸水树脂,在保持吸水能力的前提下,显著提高了吸水后凝胶的韧性和强度;同时原料简单易得,采用常规的溶液聚合工艺,有利于产品的工业化放大。

1. 一种高强度互穿网络型吸水树脂,其特征在于,以100份质量计,原料的组成为:丙烯酰胺单体10-20份,丙烯酸单体2-10份,其他可聚合单体1-5份,交联剂A为0.01-0.05份,交联剂B为0.2-0.8份,可反应水溶性聚合物2-5份,引发剂0.01-0.05份,其余为水。

2. 如权利要求书1所述的高强度互穿网络型吸水树脂,其特征在于,所述其他可聚合单体选自丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、二甲基二烯丙基氯化铵、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸羟乙酯中的一种。

3. 如权利要求书1所述的高强度互穿网络型吸水树脂,其特征在于,所述交联剂A选自二甲基二烯丙基氯化铵、N,N-亚甲基双丙烯酰胺中的一种。

4. 如权利要求书1所述的高强度互穿网络型吸水树脂,其特征在于,所述交联剂B选自戊二醛、乙二醛、对苯二甲醛、甲醛中的一种。

5. 如权利要求书1所述的高强度互穿网络型吸水树脂,其特征在于,所述可反应水溶性聚合物为多羟基聚合物醇。

6. 如权利要求书1或5所述的高强度互穿网络型吸水树脂,其特征在于,所述可反应水溶性聚合物为聚乙烯醇。

7. 如权利要求书1所述的高强度互穿网络型吸水树脂,其特征在于,所述引发剂选自过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠的一种。

8. 一种如权利要求书1所述的高强度互穿网络型吸水树脂的制备方法,其特征是制备步骤如下:

(1) 可反应水溶性聚合物加入到水中,溶解形成均匀溶液;

(2) 用10%氢氧化钠溶液中和丙烯酸,中和度控制在50-80%,;

(3) 将丙烯酰胺、其他可聚合单体、交联剂A和B、步骤(2)所配制丙烯酸溶液加入到步骤(1)所制溶液中,搅拌溶解均匀;

(4) 持续向步骤(3)所配制的混合溶液中通入氮气以除去氧气,保持30-60分钟;在氮气保护氛围中加入引发剂,升温至反应温度30-60℃,粘度增加后停止搅拌,继续聚合反应2-6小时;

(5) 反应所得胶状物经切割、造粒,80-105℃干燥后粉碎得到粒状吸水树脂。

一种高强度互穿网络型吸水树脂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料制备领域,具体地说,是一种高强度互穿网络型吸水树脂及其制备方法。

背景技术

[0002] 高吸水树脂可吸收相当自身重量几百到上千倍的水,吸水后还具有保持水分的功能,在一定条件下水分能够释放获得利用。向土壤中加入不到0.2wt%的高吸水树脂,就可使土壤在较长的时间内保持足够的水分提供给植物的生长,提高种子的出芽率和苗木的成活率,因此在沙漠绿化、农业保水及树木种植等许多领域获得了应用;在医疗卫生领域,作为吸收材料,广泛地应用婴儿尿布、卫生巾等产品中;在建筑和油田领域,利用高吸水树脂快速吸水膨大的特性,也可用于防渗漏水、堵水调剖等用途。

[0003] 目前常规的吸水树脂主要有以下3类:(1)丙烯酸和丙烯酰胺的共聚或均聚树脂;(2)丙烯酸与淀粉或纤维素的接枝共聚体系;(3)丙烯酸或丙烯酰胺与无机填料如膨润土、有机植物纤维如秸秆的共聚体系,如CN1122051C、CN102633945。目前,高吸水树脂的吸水量已可达上千倍,吸水速度也较快,但存在吸水后凝胶强度低的缺点,在受压情况下易破碎。在建筑材料工业、医药卫生和农林园艺应用领域,均对树脂吸水后的强度有较高要求,比如作为地基加固剂、花卉栽培肥料、建筑施工泥水阻隔施工剂等,因此引起了较大的关注。

[0004] 目前,对于增加吸水树脂的凝胶强度,采用了多种改性的方法,比如关海萍等(《精细石油化工》,2012, 29(5), 67-70)采用一种聚乙二醇与丙烯酰胺反应得到的多不饱和单体作为交联剂,与丙烯酰胺和丙烯酸反应制备出吸水树脂,相较于常规交联剂制备的吸水树脂其强度有一定的提高,但是该交联剂的制备过程反应比较复杂,目前并无市售产品不利于工业化,该交联剂对强度的提高也比较有限;曹永沂等(《广东化工》,2015, 42(13), 96-99)在常规吸水树脂的制备过程中引入了一种代号为MCM-41的自制分子筛材料进行共聚制备出无机-有机复合吸水树脂材料,对树脂吸水后的凝胶强度增加比较明显,但这种材料的制备过程采用反相悬浮聚合工艺,用到大量有机溶剂且工艺条件复杂较难控制,对环境也会造成一定影响。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于提供了一种高强度互穿网络型吸水树脂。

[0006] 本发明的目的之二在于提供了这种高强度互穿网络型吸水树脂的制备方法。

[0007] 本发明所述的高强度互穿网络型吸水树脂,以100份质量计,原料的组成为:丙烯酰胺单体10-20份,丙烯酸单体2-10份,其他可聚合单体1-5份,交联剂A为0.01-0.05份,交联剂B为0.2-0.8份,可反应水溶性聚合物2-5份,引发剂0.01-0.05份,其余为水。

[0008] 其他可聚合单体选自丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、醋酸乙烯酯、甲基丙烯酸羟乙酯中的一种。

[0009] 交联剂A选自二甲基二烯丙基氯化铵、N,N-亚甲基双丙烯酰胺中的一种。

[0010] 交联剂B选自戊二醛、乙二醛、对苯二甲醛、甲醛中的一种。

[0011] 可反应水溶性聚合物为多羟基聚合物,优选聚乙烯醇。

[0012] 引发剂选自过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠的一种。

[0013] 本发明所制备的互穿网络吸水树脂中形成了两种交联结构,分别是由丙烯酰胺、丙烯酸、交联剂A、其他可聚合单体在引发剂的作用下聚合成类似常规聚丙烯酸吸水树脂网状化学结构,这种结构使吸水树脂具有较高的吸水倍数和吸水速度;另外可反应水溶性聚合物与交联剂B反应交联形成体形结构,这种结构可以为吸水树脂提高强度,两种结构互穿形成的复合材料在保持较好的吸水性能条件下,树脂吸水后强度更高,不易破碎。

[0014] 一种高强度互穿网络型吸水树脂的制备方法,包括下述步骤:

(1) 可反应水溶性聚合物加入到水中,溶解形成均匀溶液;

(2) 用10%氢氧化钠溶液中和丙烯酸,中和度控制在50-80%;

(3) 将丙烯酰胺、其他可聚合单体、交联剂A和B、步骤(2)所配制丙烯酸溶液加入到步骤(1)所制溶液中,搅拌溶解均匀;

(4) 持续向步骤(3)所配制的混合溶液中通入氮气以除去氧气,保持30-60分钟;在氮气保护氛围中加入引发剂,升温至反应温度30-60℃,粘度增加后停止搅拌,继续聚合反应2-6小时;

(5) 反应所得胶状物经切割、造粒,80-105℃干燥后粉碎得到粒状吸水树脂。

[0015] 本发明的高强度互穿网络吸水树脂及其制备方法具有以下优点:

(1) 采用互穿网络结构,在保持树脂吸水能力的前提下,显著提高了吸水后凝胶的韧性和强度;

(2) 原料简单易得,反应工艺采用常规的溶液聚合法,有利于产品的制备及工业化放大。

具体实施方式

[0016] 下面通过实施例对本发明作进一步的说明,其目的仅在于更好的理解本发明而非限制本发明保护的范围。

[0017] 对比例1

将20份丙烯酰胺、10份中和度50%的丙烯酸、5份丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(其他可聚合单体)、0.05份N,N-亚甲基双丙烯酰胺(交联剂A),搅拌均匀溶解后将反应液转移到具有搅拌、冷凝和温度计的反应器中,通氮气30分钟除氧后在氮气氛围中加入0.05份过硫酸铵,调温至60℃反应,增粘后停止搅拌并维持至2小时,反应结束后将产物取出切割、造粒,105℃干燥后粉碎得粒状吸水树脂。

[0018] 实施例1

将2份聚乙烯醇溶解于水中后,继续加入20份丙烯酰胺、10份中和度50%的丙烯酸、5份丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(其他可聚合单体)、0.05份N,N-亚甲基双丙烯酰胺(交联剂A)、0.2份戊二醛(交联剂B),搅拌均匀溶解后将反应液转移到具有搅拌、冷凝和温度计的反应器中,通氮气30分钟除氧后在氮气氛围中加入0.05份过硫酸铵,调温至60℃反应,增粘后停止搅拌并维持至2小时,反应结束后将产物取出切割、造粒,105℃干燥后粉碎得粒状吸

水树脂。

[0019] 实施例2

将5份聚乙烯醇溶解于水中后,继续加入10份丙烯酰胺、2份中和度80%的丙烯酸、1份甲基丙烯酸羟乙酯(其他可聚合单体)、0.01份二甲基二烯丙基氯化铵(交联剂A)、0.8份戊二醛(交联剂B),搅拌均匀溶解后将反应液转移到具有搅拌、冷凝和温度计的反应器中,通氮气30分钟除氧后在氮气氛围中加入0.01份过硫酸钾,调温至60℃反应,增粘后停止搅拌并维持至6小时,反应结束后将产物取出切割、造粒,105℃干燥后粉碎得粒状吸水树脂。

[0020] 实施例3

将3份聚乙烯醇溶解于水中后,继续加入15份丙烯酰胺、6份中和度70%的丙烯酸、3份醋酸乙烯酯(其他可聚合单体)、0.03份N,N-亚甲基双丙烯酰胺(交联剂A)、0.5份戊二醛(交联剂B),搅拌均匀溶解后将反应液转移到具有搅拌、冷凝和温度计的反应器中,通氮气30分钟除氧后在氮气氛围中加入0.03份过硫酸铵,调温至30℃反应,增粘后停止搅拌并维持至6小时,反应结束后将产物取出切割、造粒,105℃干燥后粉碎得粒状吸水树脂。

[0021] 实施例4

将5份聚乙烯醇溶解于水中后,继续加入15份丙烯酰胺、6份中和度70%的丙烯酸、3份丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(其他可聚合单体)、0.01份N,N-亚甲基双丙烯酰胺(交联剂A)、0.5份乙二醛(交联剂B),搅拌均匀溶解后将反应液转移到具有搅拌、冷凝和温度计的反应器中,通氮气30分钟除氧后在氮气氛围中加入0.02份过硫酸铵,调温至60℃反应,增粘后停止搅拌并维持至4小时,反应结束后将产物取出切割、造粒,105℃干燥后粉碎得粒状吸水树脂。

[0022] 实施例5

将5份聚乙烯醇溶解于水中后,继续加入15份丙烯酰胺、6份中和度70%的丙烯酸、3份丙烯酰氧乙基二甲基苄基氯化铵(其他可聚合单体)、0.01份N,N-亚甲基双丙烯酰胺(交联剂A)、0.8份乙二醛(交联剂B),搅拌均匀溶解后将反应液转移到具有搅拌、冷凝和温度计的反应器中,通氮气30分钟除氧后在氮气氛围中加入0.02份过硫酸铵,调温至60℃反应,增粘后停止搅拌并维持至4小时,反应结束后将产物取出切割、造粒,105℃干燥后粉碎得粒状吸水树脂。

[0023] 实施例6

测定了制备的样品在蒸馏水中吸水膨胀速度、吸水能力,同时以感官评价吸水后树脂的强度。

[0024] 吸水膨胀性能测定方法:取颗粒状高强度互穿网络型吸水树脂样品1.00g,室温下加入到300mL蒸馏水中,20min、40min、60min、120min及240min后取出除去可流动水分,称量吸水后样品的质量 m_1 ,按照以下公式计算吸水膨胀倍数 $Q: Q = (m_1 - 1) / 1$ 。

[0025] 测试结果表1。

[0026] 表1 高强度互穿网络型吸水树脂吸水膨胀性能

样品	吸水膨胀倍数Q					吸水240min后按压密度
	20min	40min	60min	120min	240min	
对比例	80	125	150	183	210	易碎，韧性低
样品1	75	121	144	172	201	可承受轻压力，有一定韧性
样品2	18	28	35	38	40	硬，按压不碎
样品3	71	105	135	155	179	韧性好，不易碎
样品4	52	90	115	142	159	韧性好，强度高不易碎
样品5	31	48	59	70	81	硬，按压不易碎