



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105399900 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201510968750. 2

(22) 申请日 2015. 12. 22

(71) 申请人 兰州大学

地址 730000 甘肃省兰州市天水南路 222 号

申请人 敦煌研究院

(72) 发明人 李茸 陈港泉 赵仕玲 霍鸿飞

(74) 专利代理机构 兰州振华专利代理有限责任  
公司 62102

代理人 张晋

(51) Int. Cl.

*C08F 251/00*(2006. 01)

*C08F 220/06*(2006. 01)

*C08F 220/56*(2006. 01)

*C08F 220/58*(2006. 01)

*C08F 2/10*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种高吸水树脂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种淀粉接枝丙烯酸、丙烯酰胺和 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸的高吸水树脂的制备方法。本发明的一种高吸水树脂的制备方法是 : 在糊化的淀粉中加入引发剂进行引发 ; 再将 AA 和 AMPS 溶液在充分冷却条件下分别用 NaOH 或 KOH 溶液中和, 然后将 AA、AM、AMPS 的混合单体加入淀粉溶液中进行淀粉接枝聚合反应。本发明以淀粉为接枝单体原料, 来源广泛、价格低廉、生物降解性好、环境友好其操作简便且对环境比较好, 所得到的树脂具很好的抗盐性且有很高的吸水率, 并可在 5 分钟内达到吸液平衡。

1. 一种高吸水树脂的制备方法,其特征在于:在反应容器内加入按总单体 *wt.* 3 % 淀粉和 25ml-30ml 的水,然后在 80-85℃ 温度糊化 30 分钟,使其降温至反应温度 30-50℃ 并在通入氮气保护下加入引发剂进行引发;将 AA 和 AMPS 溶液在充分冷却条件下分别直接用 NaOH 或 KOH 溶液中和至摩尔中和度为 65 mol%-85 mol%,然后在充分冷却条件下将 AA、AM、AMPS 以摩尔比 1:1:0.5-1:2:1 混合,将其上述混合单体加入到前述的淀粉溶液中形成浓度范围(g/ml) 36-47 % 的混合溶液,再在反应体系中加入单体总质量的 0.02-0.035% 交联剂,在充分搅拌的条件进行淀粉接枝聚合反应,反应结束后进行干燥处理,并粉粹得到吸水树脂,所用的引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵或过硫酸钾-亚硫酸氢钠,所用的交联剂为双丙烯酸乙二醇酯、丙烯酸三甲基色氨酸三脂、四烯丙氧基乙烷或 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高吸水树脂的制备方法,其特征在于:所用的交联剂为 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺,交联剂用量为单体总质量的 0.023%-0.025 %;所用的引发剂为过硫酸钾。

3. 根据权利要求 2 所述的一种高吸水树脂的制备方法,其特征在于丙烯酸和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸溶液与 NaOH 或 KOH 溶液中和反应的摩尔中和度为 75 % ,即 pH=6.4,聚合反应温度为 30-50 °C。

4. 根据权利要求 3 所述的一种高吸水树脂的制备方法,其特征在于聚合反应温度为 50℃。

5. 根据权利要求 4 所述的一种高吸水树脂的制备方法,其特征在于交联剂 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺的用量为单体总质量的 0.023 % ,引发剂过硫酸钾的用量为单体总质量的 0.15%,淀粉的用量为单体总质量的 3%,所用的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸:丙烯酸:丙烯酰胺的摩尔比为 1:2:0.5。

6. 权利要求 1 至 5 所述的任一方法制备的高吸水树脂。

## 一种高吸水树脂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种高吸水树脂的制备方法,特别是涉及淀粉接枝丙烯酸、丙烯酰胺和 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸的吸水树脂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 高吸水树脂是近几十年来快速发展起来的一种新型高分子材料,它具有良好的吸水性和保水性。因此它在农业、林业、环保、食品等方面应用极为广泛,在国民经济及人们生活中起到很重要的作用。

[0003] 目前,高吸水树脂的制备方法主要有水溶液聚合法和反相悬浮聚合法等。由于水溶液聚合法操作简便且对环境比较友好,所以工业上一般使用此方法来合成高吸水树脂。现有技术中多用丙烯酸制备高吸水树脂,丙烯酸(AA)单体是离子型单体,由于具有亲水基团  $-COO^-$ ,其单体经部分中和后合成的高吸水树脂的吸水率很高,但是抗盐性很差;为克服这一不足,现有技术中采用了加入非离子型单体丙烯酰胺(AM)与 AA 共聚的技术手段,这一技术能够有效地解决耐盐性问题,但产物的吸水率却大大的降低。同时现有技术的产物吸水速率较低。

[0004] 中国发明专利 2012105651781 公开了一种有机-无机复合吸水材料,所述复合吸水材料无机部分为粉煤灰;有机部分是以淀粉为基材,加入丙烯酸和 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸,在水中通过自由基引发聚合得到的高分子吸水树脂。该产品制备的糊化时间达 60min,其产物要分别使用蒸馏水和无水乙醇洗涤多次,且其产品 20min 的吸水倍率仅为 745g/g。另外在该专利中并未给出其测试的吸盐率,因此该专利产品耐盐性无从考证。

[0005] 中国发明专利申请 2014103442649 公开一种棕榈纤维接枝三元共聚高耐盐性吸水树脂,由以下重量含量的原料制备得到:棕榈纤维素粉末 4-12 份,丙烯酸 100-140 份,丙烯酰胺 70-120 份,2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸 25-50 份,氢氧化钠溶液 230-270 份,交联剂 0.04-0.12 份,引发剂 0.8-1.2 份,乙醇水溶液 80-200 份。但该专利制备中需要使用棕榈纤维,因此其推广应用会受其来源的限制,同时其成本过大。

[0006] 中国发明专利申请 2013106947513 公开一种具有高吸水速率的耐盐吸水树脂的制备方法,采用自由基聚合的方法,以水为溶剂,以过硫酸铵和四甲基乙二胺氧化还原体系为引发剂,N,N'- 亚甲基双丙烯酰胺和纳米二氧化硅为交联剂与单体丙烯酸、2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸共聚得到的具有高吸水速率的耐盐吸水树脂。但该专利申请技术方案制备的树脂存在生物降解较困难的不足,且其制备成本相对较高。

[0007] 中国发明专利申请 201510134574.2 公开一种高纯度丙烯酸高吸水树脂及其制备方法,丙烯酸(经过精馏处理除去阻聚剂)滴加到氢氧化钠水溶液中,得到丙烯酸及其钠盐的中和溶液,在中和溶液中依次加入增稠剂、表面活性剂、交联剂和引发剂,搅拌均匀,聚合反应得到水凝胶得到初级产物,后面经过一系列的后处理最后得到吸水树脂。该专利的制备方法是水溶液聚合法,但是其制备步骤复杂,尤其是进行丙烯酸的精馏处理,最终得到的吸液率在 62g/g 左右,其专利制备过程中预处理和后处理都很繁琐复杂,使其制备成本

很高,并且吸液率也不是很理想。

[0008] 《棉花秸秆接枝丙烯酸制备高吸水性树脂》(戴 勋,张 娜,苏阔伟. 化学工程与装备 [J]. 新疆、2012. 比 10 期)公开的技术是将棉花秸秆粉末进行碱煮后,采用过硫酸钾(KSB)为引发剂、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)为交联剂,使其与丙烯酸接枝共聚合成高吸水树脂,通过试验对比最终确定最佳条件为:碱煮棉花秸秆粉末与丙烯酸的质量分数为 1:8、过硫酸钾用量为单体质量的 0.025、交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)用量为单体质量的 0.083%、丙烯酸中和度为 70%、反应时间为 4 h、烘干温度为 90℃。对最佳条件下制备的树脂进行了吸水倍率的测试,吸收蒸馏水达 207 倍。但该文件的技术仍需要对丙烯酸进行预处理以除去阻聚剂,而且所得产物吸水率很低,制备成本较高。

[0009] 中国发明专利申请 2015106106409 公开一种高吸水树脂的制备方法,此专利制备形成一种“双网络结构”的吸水树脂,用来检测质量分数为 0.9%NaCl 溶液的吸盐率,其吸盐率仅在 40 倍左右。

[0010] 有文献报道,随着氯化钠溶液的浓度增加,吸水树脂的吸液率是下降的,在含盐量达到质量分数 3% 后,吸液率不再随着浓度的增加而下降。故测质量分数为 3% 的 NaCl 溶液吸盐水倍率是值得关注的。但现有技术中的吸水树脂对含盐量为 3% 的溶液吸液率均不理想。

[0011] 另外,现有技术中制备高吸水树脂时,普遍需在事先将丙烯酸进行精馏处理除去阻聚剂。

## 发明内容

[0012] 本发明提供一种克服现有技术不足、易于生物降解、价格低廉、有较高吸水速率和高吸盐水倍率,特别是对含盐量质量分数为 3% 的盐水有高的吸液速率和吸水倍率的高吸水树脂的制备方法。

[0013] 本发明的一种高吸水树脂的制备方法是:在反应容器内加入单体总质量 3% 的淀粉和 25ml-30ml 的水,然后在 80-85℃ 温度糊化 30 分钟,使其降温至反应温度 30-50℃ 并在通入氮气保护下加入引发剂进行引发;将丙烯酸(AA)和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)溶液在充分冷却条件下分别直接用 7.5mol/L NaOH 或 KOH 溶液中和至摩尔中和度为 65 mol%-85 mol%,然后在充分冷却条件下将丙烯酸、丙烯酰胺(AM)和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸以摩尔比 1:1:0.5-1:2:1 混合,将其上述混合单体加入到前述的淀粉溶液中形成浓度范围(g/ml) 36-47% 的混合溶液,再在反应体系中加入单体总质量的 0.02-0.035% 交联剂,在充分搅拌的条件进行淀粉接枝聚合反应,反应结束后进行干燥处理,并粉碎得到吸水树脂。所用的引发剂为过硫酸钾、过硫酸铵或过硫酸钾-亚硫酸氢钠,所用的交联剂为双丙烯酸乙二醇酯、丙烯酸三甲基色氨酸三脂、四烯丙氧基乙烷或 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺。

[0014] 本发明的一种高吸水树脂的制备方法中,优选使用的交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,交联剂用量为单体总质量的 0.023%-0.025%;所用的引发剂为过硫酸钾。

[0015] 进一步,本发明的制备方法中,丙烯酸(AA)和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)溶液与 NaOH 或 KOH 溶液中和反应的摩尔中和度为 75%,即 pH=6.4,聚合反应温度为 30-50℃。

[0016] 本发明的高吸水树脂优选制备方法的聚合反应温度为 50℃,在此温度下反应时,其聚合速率最为适宜,同时可以降低反应时间,节约成本,并可避免爆聚。

[0017] 本发明的一种高吸水树脂的优选制备方法中,所用的交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的用量为单体总质量的 0.023%,引发剂过硫酸钾的用量为单体总质量的 0.15%,淀粉的用量为单体总质量的 3%,所用的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸:丙烯酸:丙烯酰胺的摩尔比为 1:2:0.5。

[0018] 本发明直接使用含阻聚剂的丙烯酸作为单体,而不再进行事先的精馏处理,直接合成四元树脂,不仅可以得到吸液,特别是吸高浓度盐水的树脂,而且可以降低生产制备的成本。

[0019] 本发明采用了淀粉材料,淀粉是一种来源丰富的生物质原料,由于淀粉分子中羟基的可反应性,可以通过接枝共聚改性的方法赋予其新的性能,又因其具有价格低廉、来源丰富、可以生物降解的特性。以单体淀粉合成的四元高吸水树脂鲜有希望能够成为一种新型的功能性材料。

[0020] 本发明的优点是:

(1) 本发明以淀粉为接枝单体原料,来源广泛、价格低廉、生物降解性好、环境友好。

[0021] (2) 用丙烯酸合成吸水树脂,一般需对丙烯酸进行减压蒸馏处理除去阻聚剂。而本发明直接使用含阻聚剂的丙烯酸进行聚合反应,降低了反应成本。

[0022] (3) 本发明采用水溶液聚合法合成高吸水树脂,因其设备简单,耗能低,效率高,成本低,对环境友好。

[0023] (4) 本发明制备的吸水树脂具有很好的抗盐性且有很高的吸水率,所得到的树脂在 5 分钟内即可达到吸液平衡。同时本发明的树脂吸盐水较高,经实际检测,本发明的树脂其吸收高含盐液体的倍率均高于现有技术,如对质量分数为 3% 的 NaCl 和 3% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液吸盐率在 50 倍左右,达到理想的效果。

## 具体实施方式

[0024] 以下结合本发明的高吸水树脂制备方法、吸液率测试方法、以及评估影响高吸水树脂吸液率因素的具体实例对本发明进行详细解说。

[0025] 一、制备实施例

实施例 1 单体配比对树脂吸液率的影响

固定  $\omega(\text{NMBA})=0.022\%$ ,  $\omega(\text{KPS})=0.15\%$ , AA 和 AMPS 的中和度为 75%, 不同单体摩尔配比对树脂吸水倍率的影响见表 1, 表 1 为因素水平。由表 2 得出, 最优摩尔组合是: A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>, 即单体配比:  $n(\text{AMPS}):n(\text{AA}):n(\text{AM})=1:2:0.5$ ,  $\omega(\text{淀粉})=3\%$  时, 吸水树脂的吸液倍率达到最大值。主要原因是溶液当中随着 AA 与 AM 比值的增大, 亲水基团 -COO 增多, 吸液率升高, 当其比值过高时, 共聚时发生自交联, 吸液时聚合物网络扩张受限, 使其吸液倍率下降; 当 AMPS 用量增大时, 溶液中的 SO<sub>3</sub> 的数目增多, 电荷密度较大, 使得聚合物较为伸展, 吸水倍率增大, 当 AMPS 用量过大时, 树脂中的可溶部分增多, 吸水倍率下降。



## [0026] 实施例 2 交联剂用量对高吸水树脂吸液倍率的影响

固定  $\omega$  (KPS)=0.15 % (以总质量为基准), AA 和 AMPS 的中和度为 75 %,  $n(\text{AMPS}):n(\text{AA}):n(\text{AM})=1:2:0.5$ ,  $\omega$  (淀粉)=3 %。交联剂的用量对高吸水树脂吸液倍率的影响见表 3。由表 3 可知,随着交联剂用量的增加,树脂吸液倍率先升高后下降,当交联剂用量为总质量的 0.023 % 时树脂的吸液倍率最高。主要原因是交联剂用量较低时,交联反应不完全,交联程度较弱,形成的空间网络结构不明显,从而使得树脂的吸水倍率减少;当交联剂用量过大时,交联度较高,形成的三维空间网络中交联点多,交联密度较大,对水分子的进入造成一定的困难,导致树脂的吸液倍率下降。

表 3 交联剂用量对树脂吸液倍率的影响

序号	1	2	3	4	5	6
$\omega$ (NMBA)(%)	0.012	0.02	0.0233	0.035	0.06	0.1
吸水率(g/g)	49	205	440	368	296	218
3% NaCl(g/g)	11.3	29.1	40.9	35.2	26	20

## [0027] 实施例 3 引发剂用量对树脂吸液倍率的影响

固定  $\omega$  (NMBA)=0.023 % (以总质量为基准), AA 和 AMPS 的中和度为 75 %,  $n(\text{AMPS}):n(\text{AA}):n(\text{AM})=1:2:0.5$ ,  $\omega$  (淀粉)=3 %。引发剂的用量对高吸水树脂吸液倍率的影响见表 4。由表 4 可知,引发剂用量太少时,反应速度慢,反应体系中反应活性点较少,树脂不能有效的形成三维空间网络结构,从而吸液倍率较低;引发剂用量较高时,聚合速率太快,树脂形成有较多支链的三维网络空间,故吸液率降低。所以引发剂用量为 0.15 % 时树脂的吸液倍率最高。

表 4 引发剂用量对树脂吸水倍率的影响

序号	1	2	3	4	5	6
$\omega$ (KPS)(%)	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30	0.5
吸水(g/g)	154	205	440	253	226	134
3% NaCl(g/g)	21.3	29.1	40.9	25.9	20.3	17.8

## [0028] 实施例 4 单体浓度对树脂吸液倍率的影响

固定  $\omega$  (NMBA)=0.023 % (以总质量为基准),  $\omega$  (KPS)=0.15 % 以总质量为基准), AA 和 AMPS 的中和度为 75 %,  $n(\text{AMPS}):n(\text{AA}):n(\text{AM})=1:2:0.5$ ,  $\omega$  (淀粉)=3 %。从表 5 可知,随着单体浓度的降低,树脂的吸液倍率先增加后降低,当单体浓度为 41 % 时,树脂的吸液倍率最高。这是因为单体浓度过高时,单位体积内的活化单体数量较多,反应剧烈,反应热难以移除,容易发生自交联,故吸液率下降;当单体浓度太低时,单位体积内反应活性点少,树

脂不能形成有效的三维网络空间结构,从而树脂的吸液能力下降。

表 5 单体浓度对树脂吸液倍率的影响

序号	1	2	3	4	5
浓度 % (g/ml)	47	41	36	28	24
吸水(g/g)	572	676	542	440	260
3% NaCl(g/g)	41.5	47	34.5	30	19.6

[0029] 实施例 5 温度对树脂吸液倍率的影响

固定  $\omega$  (NMBA)=0.023 % (以总质量为基准),  $\omega$  (KPS)=0.15 % (以总质量为基准),  $n$ (AMPS): $n$ (AA): $n$ (AM)=1:2:0.5,  $\omega$  (淀粉)=3 %, 单体浓度为 41 %。从表 6 可知,本实验的最佳温度是 50 °C,因为温度太低不利于引发剂的分解,产生的活性自由基较少,不利于接枝,单位时间内接枝的单体数量较少,使树脂的吸液率下降;当温度过高时,活化单体数量多,聚合速率加快,热量难以排除,导致反应过于剧烈,容易造成单体爆聚,同时高温加剧链终止,使其吸液能力降低。

表 6 温度对树脂吸液倍率的影响

序号	1	2	3	4
温度(°C)	30	40	50	60
吸水(g/g)	424	579	676	412
3% NaCl(g/g)	31	36.3	47	27

[0030] 实施例 6 中和度对树脂的吸液倍率

固定  $\omega$  (NMBA)=0.023 % (以总质量为基准),  $\omega$  (KPS)=0.15 % (以总质量为基准),  $n$ (AMPS): $n$ (AA): $n$ (AM)=1:2:0.5,  $\omega$  (淀粉)=3 %, 单体浓度为 41 %, 温度为 50 °C。中和度的用量对高吸水树脂吸液倍率的影响见表 7。由表 7 可知,中和度为 75 % 是最佳。这是因为中和度较低时,溶液中酸性较高,聚合速度较快,反应难以控制,容易形成高交联的聚合物,同时使吸液率下降;当中和度增加时,单体反应活性低。反应速度下降,同时强吸水性的羧酸钾基团增加,使交联网络内侧渗透压增高,吸液率提高;但中和度过高,也导致所得树脂水溶性增大,吸液率下降。



表 7 中和度对树脂吸水倍率的影响

序号	1	2	3	4	5	6
中和度(mol%)	45	55	65	75	85	95
吸水(g/g)	420	464	476	676	524	41
3% NaCl(g/g)	30.8	31.6	49.6	47	42.8	19.2

[0031] 通过上述实例的研究,本发明采用水溶液聚合法制备出淀粉接枝 AA/AM/AMPS 高吸水树脂,并且考察了单体配比、单体浓度、交联剂用量、引发剂用量、AA 和 AMPS 单体的中和度以及温度对树脂在蒸馏水、3 % NaCl、3 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液吸液倍率的影响,并从这些数据中得到合成四元吸水树脂的较佳工艺条件,即:  $\omega$  (NMBA)=0.023 % (以总质量为基准),  $\omega$  (KPS)=0.15 % (以总质量为基准), n(AMPS):n(AA):n(AM)=1:2:0.5, 单体浓度为 41 %,  $\omega$  (淀粉)=3 %, 聚合温度为 50 °C。

#### [0032] 二、测试实施例

本发明的测试方法是:将干燥后的树脂粉碎成粉末状,准确称量 0.2 g 放入烧杯中,加入蒸馏水或  $\omega$  (NaCl)=3 % 溶液,3 分钟后,用 100 目的筛子过滤直到没有水滴落下为止,按式  $Q = (W_1 - W_0) / W_0$  计算出树脂的吸液倍率,式中  $W_0$  为吸液前重量,  $W_1$  为吸液后重量。

[0033] 将按前述合成四元吸水树脂的较佳工艺条件制备出的产物按上述方法进行检测,所得高吸水测得数据如下:

树脂在 3 分钟内吸蒸馏水、3 % NaCl 和 3 % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液吸液倍率分别为 676 g/g、47 g/g 和 53 g/g。