



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102775557 B

(45) 授权公告日 2013.08.07

(21) 申请号 201210296290.X

(22) 申请日 2012.08.20

(73) 专利权人 内蒙古大学

地址 010020 内蒙古自治区呼和浩特市赛罕区大学西路 235 号

(72) 发明人 温国华 高树树 任婷婷 邢建霞  
李钰 程飞 范荣荣

(51) Int. Cl.

C08F 251/00 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C09K 17/20 (2006.01)

审查员 韩晓洁

权利要求书1页 说明书4页 附图7页

(54) 发明名称

一种以马铃薯淀粉糊精为原料制备高吸水树脂的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种以马铃薯淀粉糊精为原料制备高吸水树脂的方法，主要工艺过程是在冰水浴冷却下，用氢氧化钠(钾)溶液与除去阻聚剂的丙烯酸进行中和反应，将中和后的丙烯酸及其盐和马铃薯淀粉糊精混合，加入过硫酸钾、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺，搅拌 1.0 小时，使混合物在搅拌下混合均匀，然后在氮气保护下，水浴加热并搅拌，达到一定温度时停止搅拌，在沸水浴中保温反应 1-2 小时，然后停止通氮气，将产品取出，剪切成小块，在 40℃-60℃ 的烘箱中烘干至恒重，粉碎，即得以马铃薯淀粉糊精为原料的高吸水树脂，本方法制备的高吸水树脂成本低，吸水量高，具有广阔的应用前景。

1. 一种以马铃薯淀粉糊精为原料制备高吸水树脂的方法,其特征是:配制氢氧化钠或氢氧化钾溶液,在冰水浴冷却下,用配制好的氢氧化钠或氢氧化钾溶液中和除去阻聚剂的丙烯酸,其中丙烯酸与氢氧化钠的重量比为 6-18 :0.67-6.00,当用氢氧化钾中和丙烯酸时,丙烯酸与氢氧化钾的重量比为 6-18 :0.93-8.40,将中和后的丙烯酸及其盐、马铃薯淀粉糊精、过硫酸钾、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、一定量的去离子水混合,搅拌 1.0 小时,其中马铃薯淀粉糊精、丙烯酸、过硫酸钾、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、体系总去离子水的重量比为 1:2:0.0133-0.0200:0.0033-0.0050: 16.7-23.3,在氮气的保护下,水浴加热并搅拌,达到一定温度时停止搅拌,在沸水浴中保温 1-2 小时,然后停止通氮气,将产品取出,剪切成小块,在 40℃ -60℃ 的烘箱中烘干至恒重,粉碎,即得以马铃薯淀粉糊精为原料的高吸水树脂。

2. 根据权利要求 1 所述一种以马铃薯淀粉糊精为原料制备高吸水树脂的方法,其中一定量的去离子水为溶解马铃薯淀粉糊精、过硫酸钾、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺所用的去离子水总量。

3. 根据权利要求 1 所述一种以马铃薯淀粉糊精为原料制备高吸水树脂的方法,总去离子水量为配制氢氧化钠或氢氧化钾溶液和溶解马铃薯淀粉糊精、过硫酸钾、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺所用的去离子水的总量。

## 一种以马铃薯淀粉糊精为原料制备高吸水树脂的方法

### 技术领域

[0001] 本发明利用马铃薯淀粉糊精溶解性好、制备成本低等多方面优点,由其制备的高吸水树脂合成工艺简单,成本较低,产品性能优良。涉及马铃薯淀粉糊精接枝丙烯酸及其盐制备高吸水性树脂的方法。该产品广泛用于农业,林业等方面,具有广阔的市场前景。

### 背景技术

[0002] 高吸水性树脂 (Super Absorbent Resin, 简称 SAR) 是一种典型的功能高分子材料,它含有强亲水基团,经适度交联而具有三维网状结构,既不溶于水也不溶于有机溶剂,能够吸收自身重量百倍乃至数百倍的盐水,通常又称为“高吸水性聚合物”、“吸水性高分子材料”、“超强吸水剂”等。广泛用于农业、园林、土木建筑、食品加工、石油化工及医疗卫生等多个领域。

[0003] 淀粉系高吸水性树脂作为土壤保水剂、改良剂在农业、林业、园艺等方面具有相当重要的作用,它可以增强土壤吸水 and 保水的能力,改善土壤的团粒结构,使土壤疏松从而使土壤的透气性、土壤的昼夜温差都得到改善。还可提高土壤肥力,增强植物的抗旱能力。作为土壤保水剂,它能在土壤多水时吸收大量的水,而当土壤缺水时又能释放出水,如同在植物根部形成一个小水库,不断供给植物所需的水分。同时大大减少体表水分蒸发,在农作物上应用的直接效果是提高土壤的持水能力。

[0004] 淀粉系 SAP 的吸水机理是因为其具有亲水功能的亲水作用,使高分子网束通过膨润、扩展和渗透过程而实现吸水过程。在这个过程中,水分子的运动受到了限制,因此加压后不会像传统的吸水性材料那样,大部分水被挤出,而是具有一定的保持水分的能力。这种高吸水性树脂独一无二的特性是放在水中能吸收几百倍至上千倍于其本身质量的水而不被溶解。

[0005] 虽然 SAP 具有独特的性能,但 SAP 也还存在一些难以避免的缺点如离子型的 SAP 吸水能力高但耐盐性比较差,吸水速度较慢;非离子型的 SAP 吸水速度较快,耐盐性也较好但吸水能力比较低;吸水量大的高吸水树脂则吸水后强度低,吸水后强度高的吸水剂则吸水量低等。诸如此类的问题,给它的开发与应用带来许多障碍。因此研制出合成方法简单、价格低廉、性能优越、且环保的 SAP 是将其应用于卫生用品、农业和沙漠治理的关键。本发明旨在:利用马铃薯淀粉糊精的可溶解性,将马铃薯淀粉糊精与丙烯酸及其盐进行接枝共聚的反应,以简单的合成工艺制备成本低、性能好的高吸水树脂。

### 发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种以马铃薯淀粉糊精为原料制备高吸水树脂的方法,这种制备方法以马铃薯淀粉糊精、丙烯酸、过硫酸钾、氢氧化钠(钾)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为原料,经合理配比,通过一定的工艺流程制得高吸水树脂。

[0007] 本发明的技术问题是由如下方案解决的:一种以马铃薯淀粉糊精为原料制备高吸水性树脂的方法,其特征是:在冰水浴冷却下,用氢氧化钠(钾)溶液与除去阻聚剂的丙烯酸

进行中和反应,丙烯酸与氢氧化钠的重量比是 6-18 :0.67-6.00(当用氢氧化钾中和时,丙烯酸与氢氧化钾的重量比为 6-18 :0.93-8.40),将中和后的丙烯酸及其盐、马铃薯淀粉糊精、过硫酸钾、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、一定量的去离子水混合,搅拌 1.0 小时,其中马铃薯淀粉糊精、丙烯酸、过硫酸钾、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、体系总去离子水的重量比为 1 : 2-6 :0.010-0.023 :0.0027-0.0067 :10.0-23.3,在氮气的保护下,水浴加热并搅拌,达到一定温度时停止搅拌,在沸水浴中保温 1-2 小时,后停止通氮气,将产品取出,剪切成小块,在 40℃ -60℃ 的烘箱中烘干至恒重,粉碎,即得马铃薯淀粉糊精为原料的高吸水树脂。

[0008] 上述技术方案所述的一种以马铃薯淀粉糊精为原料制备高吸水树脂的方法,其中一定量的去离子水为溶解马铃薯淀粉糊精、过硫酸钾、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺所用的去离子水量。

[0009] 上述技术方案所述的一种以马铃薯淀粉糊精为原料制备高吸水树脂的方法,其中体系总去离子水为溶解马铃薯淀粉糊精、过硫酸钾、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺所用的去离子水量以及配制氢氧化钠或氢氧化钾所用去离子水的总量。

[0010] 上述技术方案所述的一种以马铃薯淀粉糊精为原料制备高吸水树脂的方法中马铃薯淀粉糊精、丙烯酸、过硫酸钾、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、体系总去离子水的重量比为 1 : 2-6 :0.010-0.023 :0.0027-0.0067 :10.0-23.3,上述配比优选 1 : 3-5 :0.0133-0.0200 : 0.0033-0.0050 : 16.7-23.3。

[0011] 本发明的优点是: 1、该发明在工艺上省去了传统方法中淀粉的糊化步骤。由于该产品是以马铃薯淀粉糊精为原料,而该原料在冷水中就有很好的溶解性。2、生产糊精的起始原料是马铃薯淀粉,它是我国北方地区产量非常大的农产品,该项技术的推广会给我国北方地区农产品的深加工拓展出一条新的道路,从而使农民增加收入。3、该发明所需原料配比中,糊精与丙烯酸的配比在 1 : 3,较同类产品的丙烯酸用量低,使得成本相对同类产品大大降低,而性能却比市售产品高,最高吸水量达 1880g/g。

[0012] 本发明的高吸水性树脂主要应用于土壤保水剂、改良剂,在农业、林业、园艺等方面具有相当重要的作用,它可以增强土壤吸水 and 保水的能力,改善土壤的团粒结构,使土壤疏松从而使土壤的透气性、土壤的昼夜温差都得到改善。由于本发明的产品性价比高,可以广泛应用于农业、林业等各方面。

[0013] 附图说明

[0014] 图 1 是高吸水树脂的合成工艺流程图

[0015] 图 2 是交联剂用量对高吸水树脂吸水率的影响曲线(丙烯酸盐为钠盐)

[0016] 图 3 是引发剂用量对高吸水树脂吸水率的影响曲线(丙烯酸盐为钠盐)

[0017] 图 4 是体系总水量对高吸水树脂吸水率的影响曲线(丙烯酸盐为钠盐)

[0018] 图 5 是马铃薯淀粉糊精与丙烯酸质量比对高吸水树脂吸水率的影响曲线(丙烯酸盐为钠盐)

[0019] 图 6 是丙烯酸的中和度对高吸水树脂吸水率的影响曲线(丙烯酸盐为钠盐)

[0020] 图 7 是交联剂用量对高吸水树脂吸水率的影响曲线(丙烯酸盐为钾盐)

[0021] 图 8 是引发剂用量对高吸水树脂吸水率的影响曲线(丙烯酸盐为钾盐)

[0022] 图 9 是体系总水量对高吸水树脂吸水率的影响曲线(丙烯酸盐为钾盐)

[0023] 图 10 是马铃薯淀粉糊精与丙烯酸质量比对高吸水树脂吸水率的影响曲线(丙烯

酸盐为钾盐)

[0024] 图 11 是丙烯酸的中和度对高吸水树脂吸水率的影响曲线(丙烯酸盐为钾盐)

[0025] 图 12 是中和度为 30% 的高吸水树脂的红外光谱图(丙烯酸盐为钠盐)

[0026] 图 13 是中和度为 30% 的高吸水树脂的红外光谱图(丙烯酸盐为钾盐)

### 具体实施方式

[0027] 实施例 1:称量 1.5g 氢氧化钠,量取 30.0ml 去离子水,配制成氢氧化钠溶液,在冰水浴冷却及搅拌的条件下,中和 9.0g(8.6ml)丙烯酸。称取 3.0g 马铃薯淀粉糊精、40.00mg 过硫酸钾、20.00mgN,N'-亚甲基双丙烯酰胺,量取 20.0ml 的去离子水,全部加入到反应器中,并将已制得的丙烯酸及其钠盐溶液倒入反应器中,于室温搅拌 1.0h,使其混合均匀。在氮气的保护下搅拌、加热,同时控制加热速度,使水浴温度缓慢升高,使接枝共聚反应充分进行,当接枝共聚开始后停止搅拌。此后逐渐升温,当达到水浴中的水沸腾后,继续加热使其在该温度范围内反应 1-2h,停止通氮气,冷却至室温。将产品取出,将其剪切成小块,于 40℃-60℃烘箱中烘干,经粉碎即得氢氧化钠中和丙烯酸的中和度为 30% 的高吸水树脂,吸水量达 1310g/g。

[0028] 实施例 2:称量 1.5g 氢氧化钠,量取 30.0ml 去离子水,配制成氢氧化钠溶液,在冰水浴冷却及搅拌的条件下,中和 9.0g(8.6ml)丙烯酸。称取 3.0g 马铃薯淀粉糊精、40.00mg 过硫酸钾、13.00mgN,N'-亚甲基双丙烯酰胺,量取 20.0ml 的去离子水,全部加入反应器中,并将已制得的丙烯酸及其钠盐溶液倒入反应器,于室温搅拌 1.0h,使其混合均匀。在氮气的保护下搅拌、加热,同时控制加热速度,使水浴温度缓慢升高,使接枝共聚反应充分进行,当接枝共聚开始后停止搅拌。此后逐渐升温,当水浴中的水沸腾后,继续加热使其在该温度范围内反应 1-2h,停止通氮气,冷却至室温。将产品取出,将其剪切成小块,于 40℃-60℃烘箱中烘干,经粉碎即得氢氧化钠中和丙烯酸的中和度为 40% 的高吸水树脂,吸水量达 1270g/g。

[0029] 实施例 3:称量 3.5g 氢氧化钠,量取 30.0ml 去离子水,配制成氢氧化钠溶液,在冰水浴冷却及搅拌的条件下,中和 9.0g(8.6ml)丙烯酸。称取 3.0g 马铃薯淀粉糊精、40.00mg 过硫酸钾、20.00mgN,N'-亚甲基双丙烯酰胺,量取 20.0ml 的去离子水,全部加入反应器中,并将已制得的丙烯酸及其钠盐溶液倒入反应器,于室温搅拌 1.0h,使其混合均匀。在氮气的保护下搅拌、加热,同时控制加热速度,使水浴温度缓慢升高,使接枝共聚反应充分进行,当接枝共聚开始后停止搅拌。此后逐渐升温,当水浴中的水沸腾后,继续加热使其在该温度范围内反应 1-2h,停止通氮气,冷却至室温。将产品取出,将其剪切成小块,于 40℃-60℃烘箱中烘干,经粉碎即得氢氧化钠中和丙烯酸的中和度为 70% 的高吸水树脂,吸水量达 1170g/g。

[0030] 实施例 4:称量 3.5g 氢氧化钾,量取 30.0ml 去离子水,配制成氢氧化钾溶液,在冰水浴冷却及搅拌的条件下,中和 15.0g(14.3ml)丙烯酸。称取 3.0g 马铃薯淀粉糊精、40.00mg 过硫酸钾、20.00mgN,N'-亚甲基双丙烯酰胺,量取 20.0ml 的去离子水,全部加入反应器中,并将已制得的丙烯酸及其钾盐溶液倒入反应器,于室温搅拌 1.0h,使其混合均匀。在氮气的保护下搅拌、加热,同时控制加热速度,使水浴温度缓慢升高,使接枝共聚反应充分进行,当接枝共聚开始后停止搅拌。此后逐渐升温,当水浴中的水沸腾后,继续加热使

其在该温度范围内反应 1-2h, 停止通氮气, 冷却至室温。将产品取出, 将其剪切成小块, 于 40℃ -60℃ 烘箱中烘干, 经粉碎即得氢氧化钾中和丙烯酸的中和度为 30% 的高吸水树脂, 吸水量达 1200g/g。

[0031] 实施例 5: 称量 2.1g 氢氧化钾, 量取 30.0ml 去离子水, 配制成氢氧化钾溶液, 在冰水浴冷却及搅拌的条件下, 中和 9.0g (8.6ml) 丙烯酸。称取 3.0g 马铃薯淀粉糊精、40.00mg 过硫酸钾、20.00mgN, N' - 亚甲基双丙烯酰胺, 量取 20.0ml 的去离子水, 全部加入反应器中, 并将已制得的丙烯酸及其钾盐溶液倒入反应器, 于室温搅拌 1.0h, 使其混合均匀。在氮气的保护下搅拌、加热, 同时控制加热速度, 使水浴温度缓慢升高, 使接枝共聚反应充分进行, 当接枝共聚开始后停止搅拌。此后逐渐升温, 当水浴中的水沸腾后, 继续加热使其在该温度范围内反应 1-2h, 停止通氮气, 冷却至室温。将产品取出, 将其剪切成小块, 于 40℃ -60℃ 烘箱中烘干, 经粉碎即得氢氧化钾中和丙烯酸的中和度为 30% 的高吸水树脂, 该产品吸水量达 1380g/g。

[0032] 实施例 6: 称量 1.4g 氢氧化钾, 量取 30.0ml 去离子水, 配制成氢氧化钾溶液, 在冰水浴冷却及搅拌的条件下, 中和 9.0g (8.6ml) 丙烯酸。称取 3.0g 马铃薯淀粉糊精、40.00mg 过硫酸钾、20.00mgN, N' - 亚甲基双丙烯酰胺, 量取 20.0ml 的去离子水, 全部加入反应器中, 并将已制得的丙烯酸及其钾盐溶液倒入反应器, 于室温搅拌 1.0h, 使其混合均匀。在氮气的保护下搅拌、加热, 同时控制加热速度, 使水浴温度缓慢升高, 使接枝共聚反应充分进行, 当接枝共聚开始后停止搅拌。此后逐渐升温, 当水浴中的水沸腾后, 继续加热使其在该温度范围内反应 1-2h, 停止通氮气, 冷却至室温。将产品取出, 将其剪切成小块, 于 40℃ -60℃ 烘箱中烘干, 经粉碎即得氢氧化钾中和丙烯酸的中和度为 20% 的高吸水树脂, 吸水量达 1100g/g。

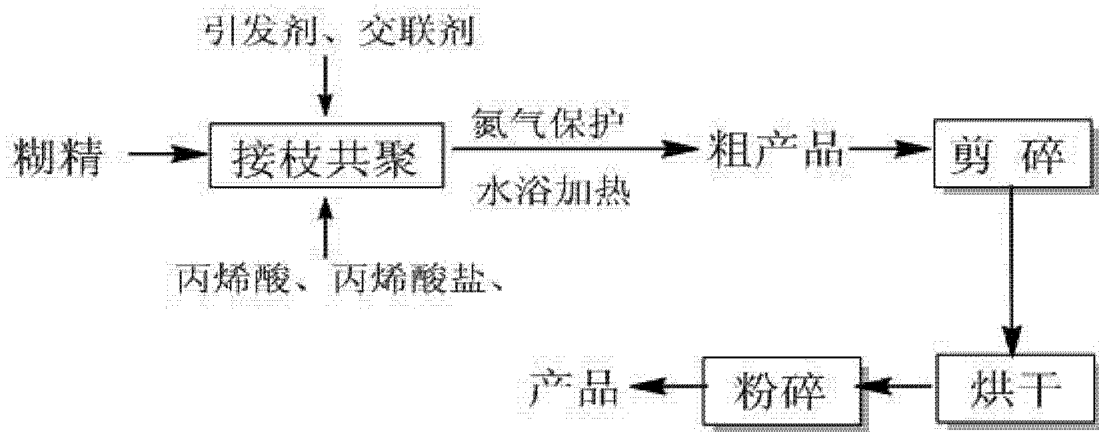


图 1

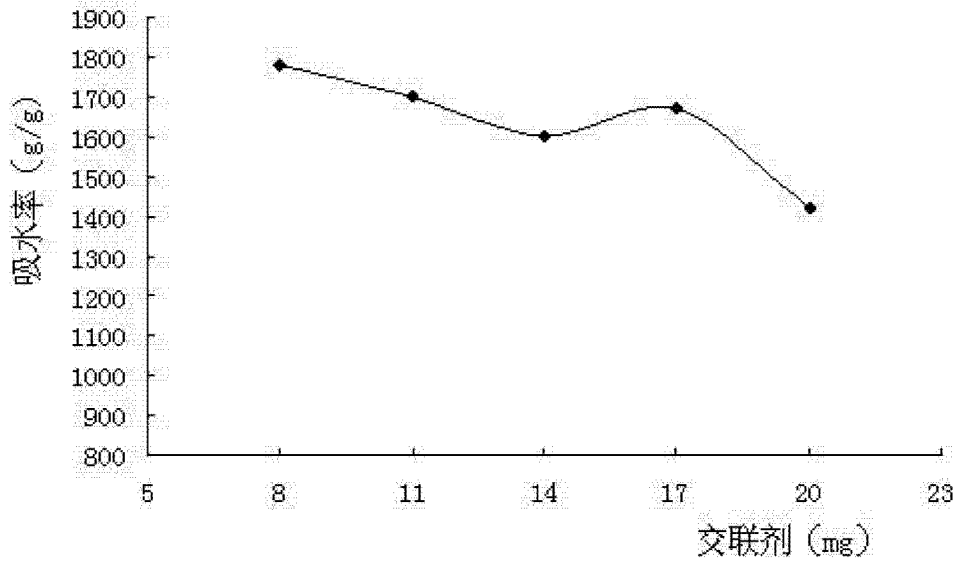


图 2

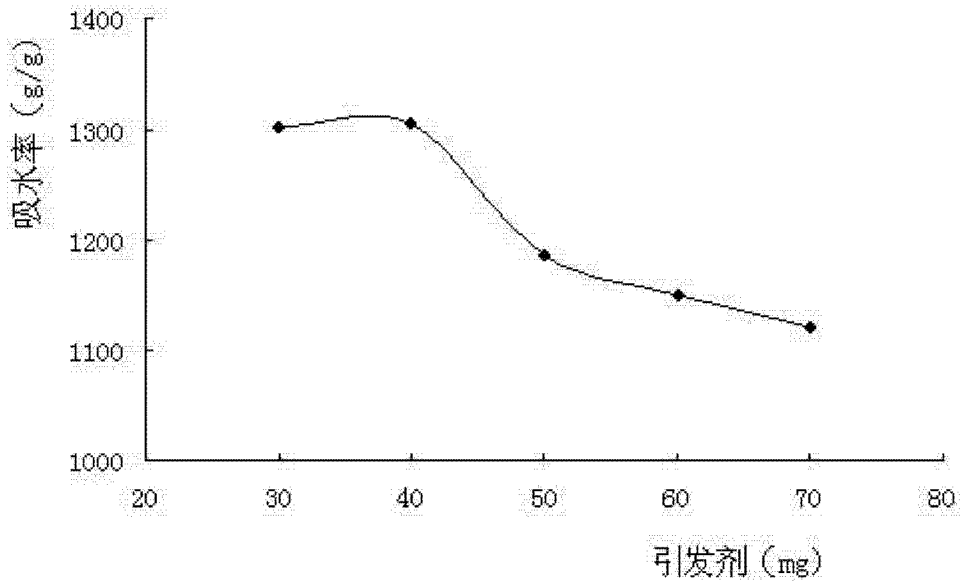


图 3

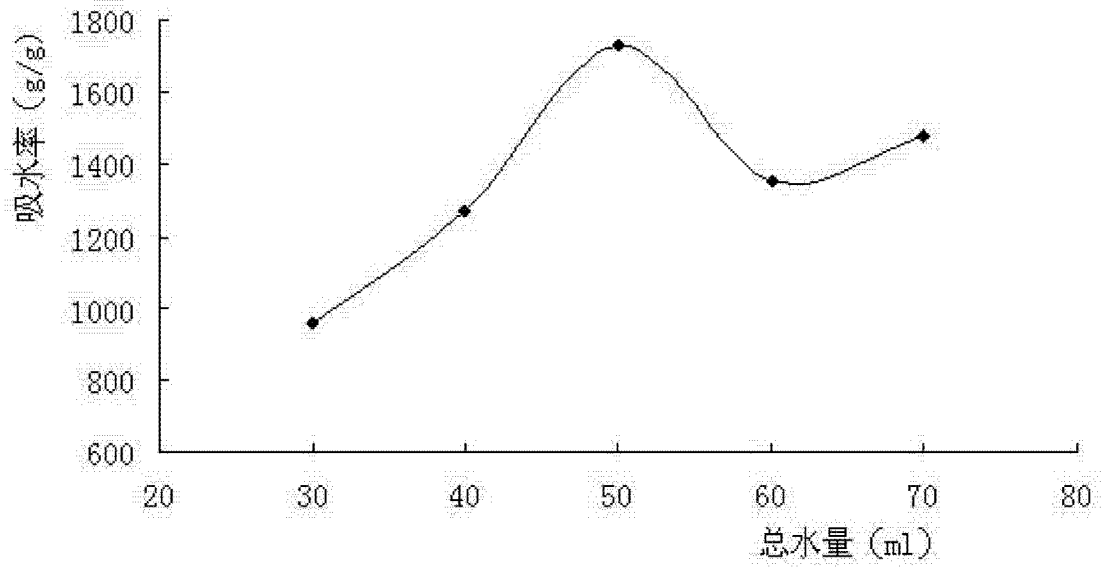


图 4



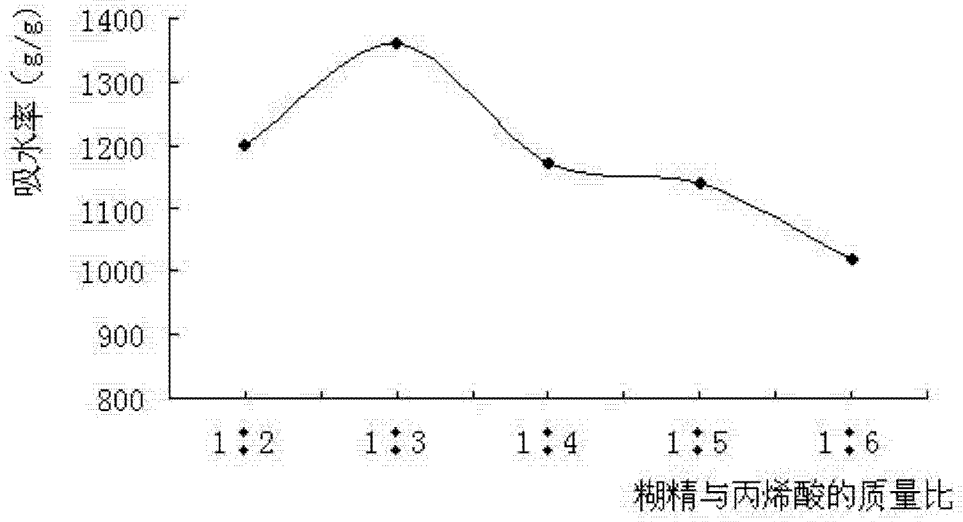


图 5

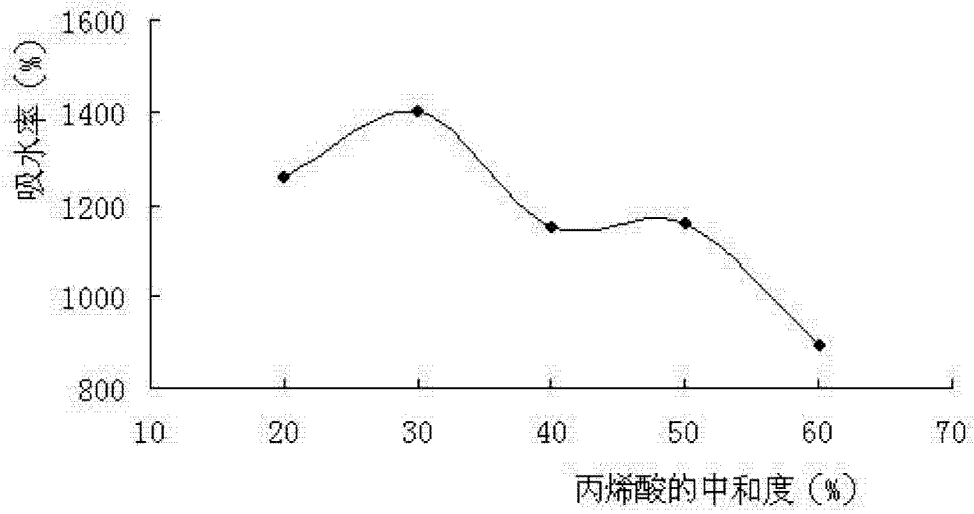


图 6

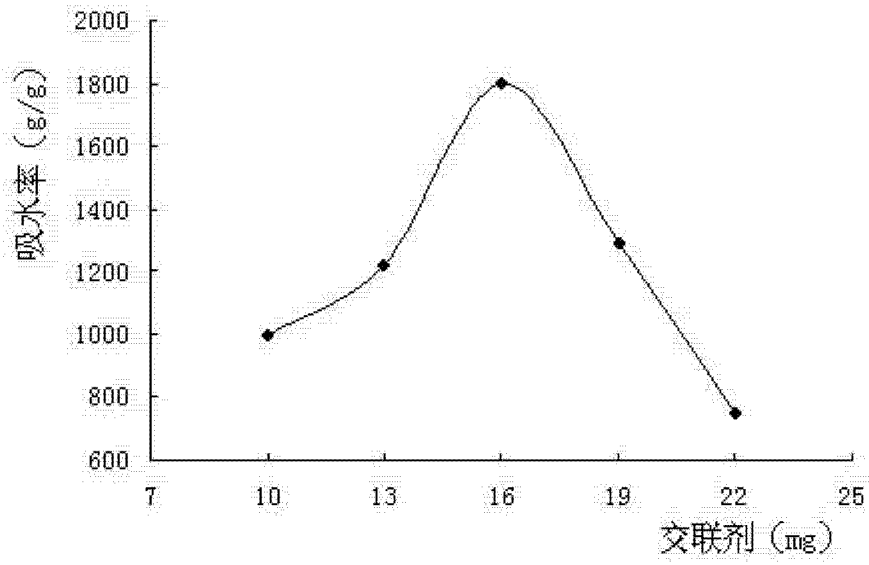


图 7

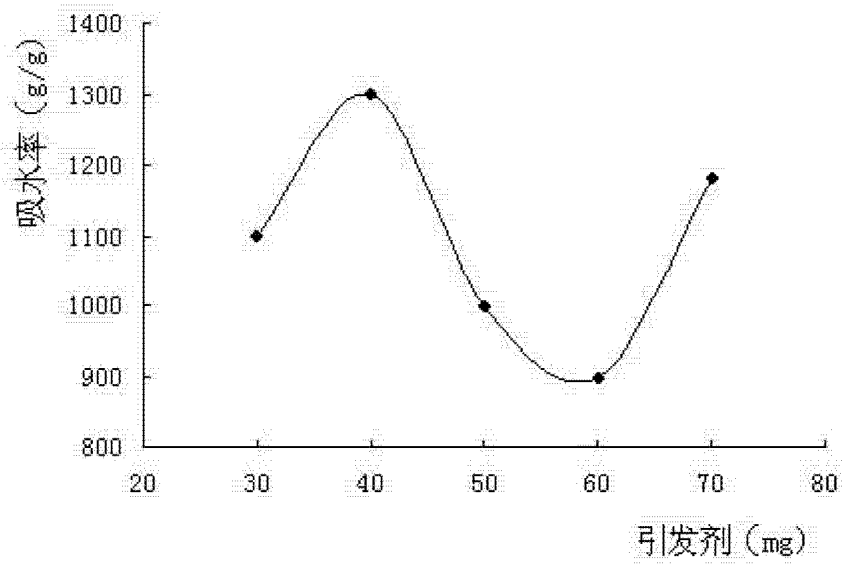


图 8

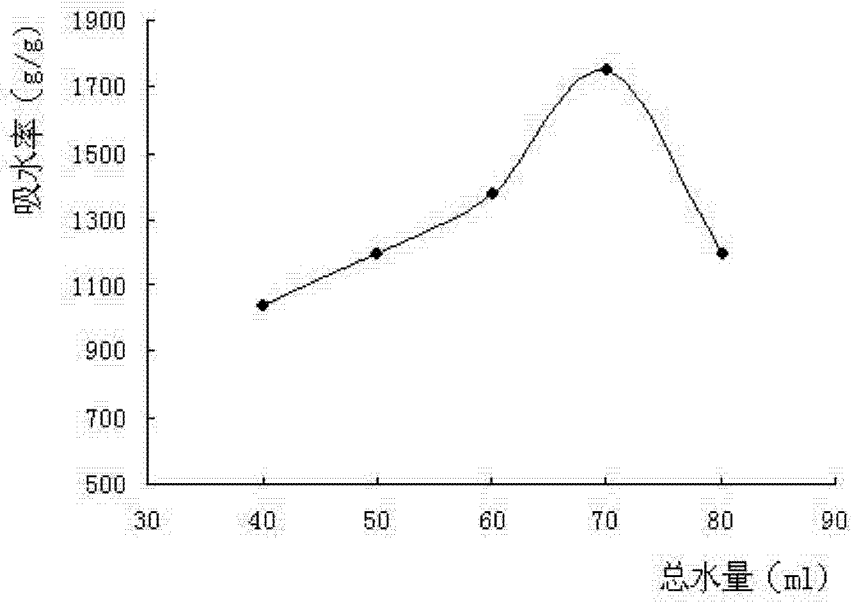


图 9

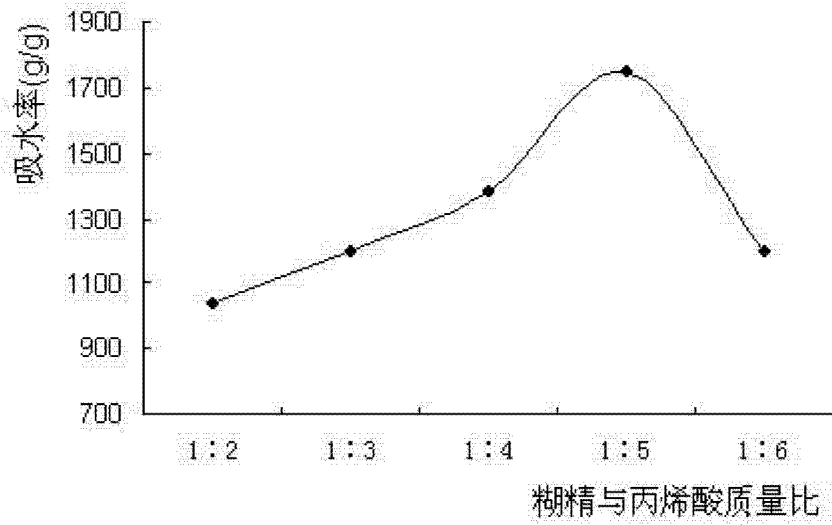


图 10

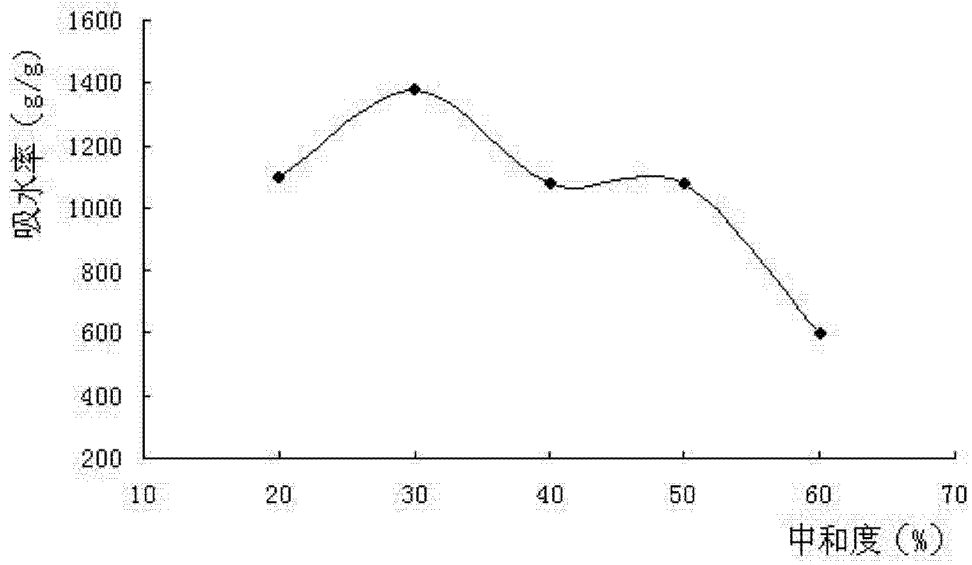


图 11

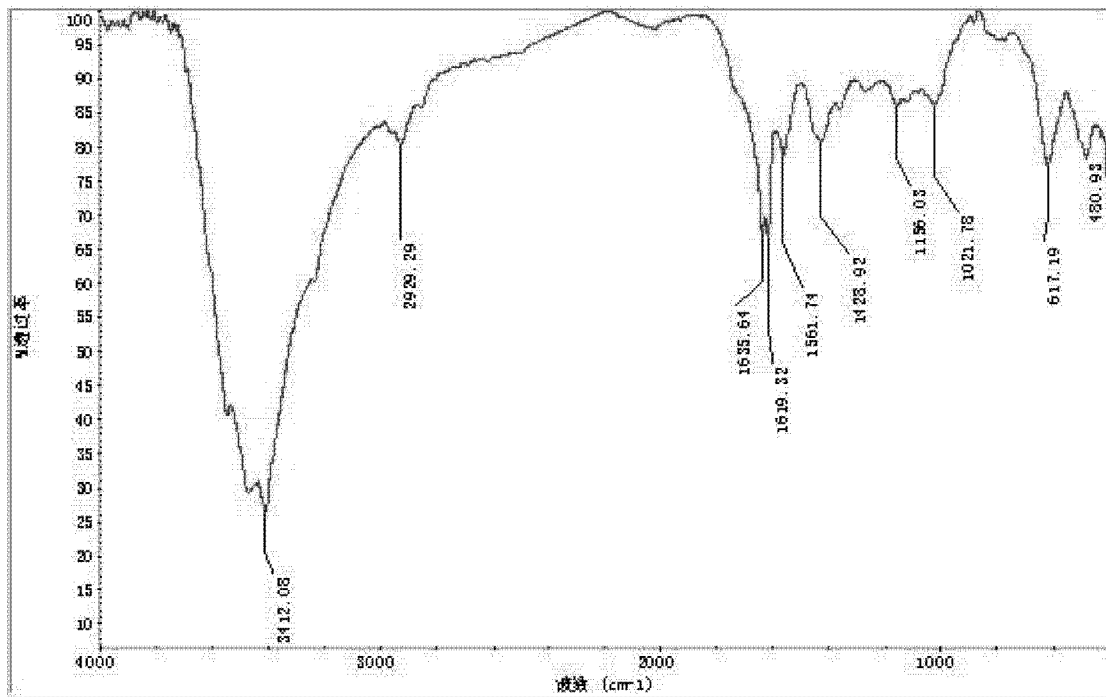


图 12

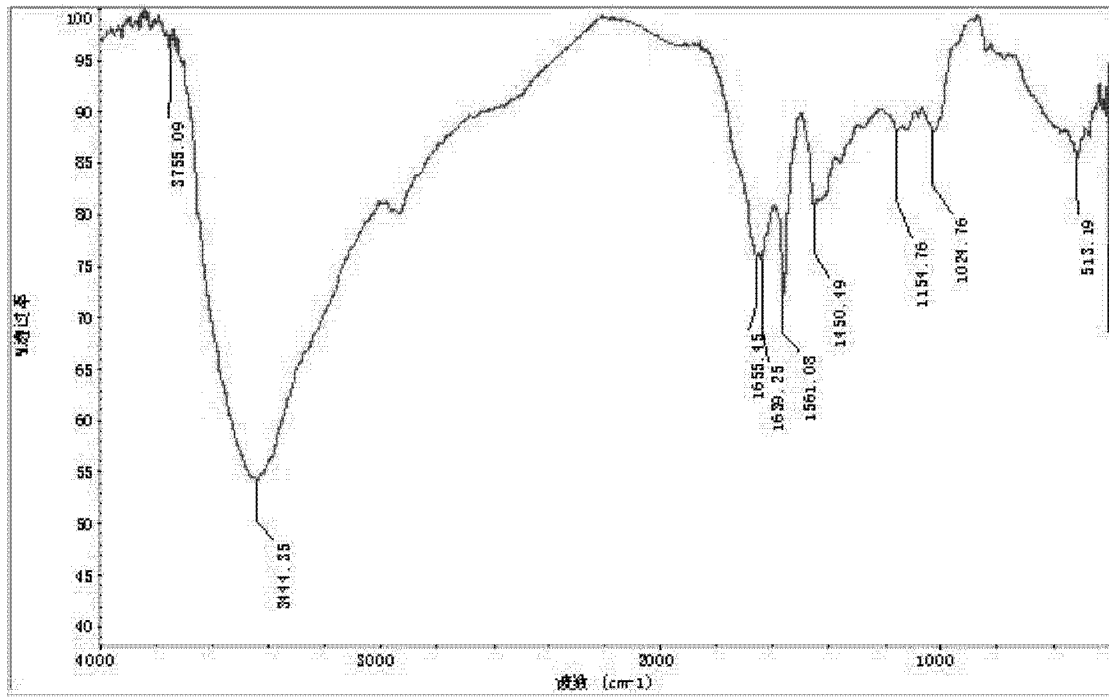


图 13