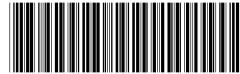


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103408689 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 27

(21) 申请号 201310353390. 6

C08F 2/32(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 08. 14

(71) 申请人 武汉工程大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区雄楚大街  
693 号

(72) 发明人 吴江渝 何紫莹 黄维哲 鄢国平  
李亮 郭庆中

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限  
公司 42102

代理人 崔友明

(51) Int. Cl.

C08F 220/06(2006. 01)

C08F 222/14(2006. 01)

C08F 222/18(2006. 01)

C08F 218/08(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种瞬吸型高吸水树脂的合成方法

(57) 摘要

本发明涉及高速瞬吸高吸水树脂的合成方  
法,包括有以下步骤:1)往丙烯酸和氢氧化钠的  
混合水溶液中加入共聚水溶性单体、交联剂和引  
发剂,置于玻璃容器中搅拌,配置成水相溶液;2)  
以分散剂为反相乳液聚合的连续相,加入到反应  
烧瓶中,再加入乳化剂、共聚疏水单体配置成油相  
溶液;3)将水相溶液逐滴加入到油相溶液中,混  
合并高速搅拌进行乳化,体系搅拌均匀后,逐步升  
温,后期聚合反应时间为2.5~3.5h;反应结束后,  
经冷却至室温,过滤、洗涤、真空干燥后得到白色  
粉末状吸水树脂。本发明的有益效果是:本发明  
合成条件简单,因此可以在保证较高的吸液倍率  
的情况下提高树脂的吸液速率。

1. 一种瞬吸型高吸水树脂的合成方法,包括有以下步骤:

1) 往丙烯酸和氢氧化钠的混合水溶液中加入共聚水溶性单体、交联剂和引发剂,置于玻璃容器中搅拌,配置成水相溶液;其中所述共聚水溶性单体质量为丙烯酸质量的10-50%;所述的氢氧化钠为使丙烯酸中和度为70-85%的氢氧化钠水溶液;所述引发剂质量为丙烯酸和共聚水溶性单体总质量的0.1%-2%;所述交联剂质量为丙烯酸和共聚水溶性单体总质量的0.01%-0.5%;

2) 在反相乳液聚合聚合体系中,以分散剂为反相乳液聚合的连续相,加入到装有回流冷凝管、搅拌器和温度计的反应烧瓶中,再加入乳化剂、共聚疏水单体配置成油相溶液;其中,所述乳化剂质量为油相溶液质量的2-10%,所述共聚疏水单体质量为丙烯酸质量的5-20%;

3) 在50-60℃下将水相溶液逐滴加入到油相溶液中,混合并高速搅拌进行乳化,体系搅拌均匀后,逐步升温至65-70℃,搅拌速度调节为250-400rpm,后期聚合反应时间为2.5-3.5h;反应结束后,经冷却至室温,过滤、洗涤、真空干燥后得到白色粉末状吸水树脂。

2. 按权利要求1所述的瞬吸型高吸水树脂的合成方法,其特征在于所述的交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺或聚乙二醇二丙烯酸酯。

3. 按权利要求1或2所述的瞬吸型高吸水树脂的合成方法,其特征在于所述的引发剂为过硫酸钾或过硫酸铵。

4. 按权利要求1或2所述的瞬吸型高吸水树脂的合成方法,其特征在于所述的共聚水溶性单体为二甲基二烯丙基氯化铵、2-丙烯酰胺基-甲基丙磺酸、乙烯基对苯磺酸钠和丙烯酰胺中的任意一种或几种的混合。

5. 按权利要求1或2所述的瞬吸型高吸水树脂的合成方法,其特征在于所述的分散剂为石油醚、甲苯、邻二甲苯、正己烷、环己烷、异链烷烃和煤油中的任意一种或几种的混合。

6. 按权利要求1或2所述的瞬吸型高吸水树脂的合成方法,其特征在于所述的乳化剂为Span-60、Span-80、Tween-60、Tween-80和TX-100中的任意一种或多种的混合。

7. 按权利要求1或2所述的瞬吸型高吸水树脂的合成方法,其特征在于所述的共聚疏水单体为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和乙酸乙烯酯中的任意一种。

## 一种瞬吸型高吸水树脂的合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及丙烯酸系吸水树脂的生产技术领域,特别是涉及一种高速瞬吸高吸水树脂的合成方法。

### 背景技术

[0002] 丙烯酸钠类吸水树脂因其卓越的吸水性能多年来被广泛用于卫生用品,如尿裤、卫生巾等,在农业、工业、建筑、医药、日用品、食品、轻工等各个方面,具有广阔的应用前景。

[0003] 生产吸水树脂的方法很多,目前的吸水树脂生产商中,除了日本住友是采用悬浮聚合的生产工艺以外,其余的如巴斯夫、德固赛以及国内昊月都是采用水溶液聚合法。这些方法特别是水溶液聚合法所合成的吸水树脂有一个共同的问题:出现高分子聚合物胶凝阻隔现象。胶凝阻隔现象就是高吸水树脂在投入水中经过一非常短的时间后,它的吸收量就停止增长。因为亲水基团的作用使得遇水部分变粘,水分很难向里渗透,出现表面互相粘连和产生糊状的情况,液体无法透过已吸收并膨胀的颗粒间隙,使吸收速度趋于停滞,影响了吸水树脂的实际吸水性能。因此,在很多工艺中均需要经过各种表面改性等后处理手段来改善该缺陷。其中最通常的办法是采用亲水多官能度的化合物对高吸水树脂进行表面交联(专利 US4666983, CN 1696181)。表面交联能有效的减少凝胶阻塞效应,且交联后表层也全为亲水结构,因而能提高高吸水树脂吸液速率;但表面交联也限制了高吸水树脂在吸液时体积的膨胀,所以会对吸液倍率带来负面影响。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术而提供一种瞬吸型高吸水树脂的合成方法,该方法在不明显影响其吸水倍率的前提下通过疏水单体改性来显著提高树脂在水中的分散性、透液性、吸水速率和凝胶强度,获得可用于快速吸液用品、综合性能优良的吸水材料。

[0005] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案是:一种瞬吸型高吸水树脂的合成方法,包括有以下步骤:

[0006] 1)往丙烯酸和氢氧化钠的混合水溶液中加入共聚水溶性单体、交联剂和引发剂,置于玻璃容器中搅拌,配置成水相溶液;其中所述共聚水溶性单体质量为丙烯酸质量的10-50%;所述的氢氧化钠为使丙烯酸中和度为70-85%的氢氧化钠水溶液;所述引发剂质量为丙烯酸和共聚水溶性单体总质量的0.1%-2%;所述交联剂质量为丙烯酸和共聚水溶性单体总质量的0.01%-0.5%;

[0007] 2)在反相乳液聚合聚体系中,以分散剂为反相乳液聚合的连续相,加入到装有回流冷凝管、搅拌器和温度计的反应烧瓶中,再加入乳化剂、共聚疏水单体配置成油相溶液;其中,所述乳化剂质量为油相溶液质量的2-5%,所述共聚疏水单体质量为丙烯酸质量的5-20%;

[0008] 3) 在 50–60℃下将水相溶液逐滴加入到油相溶液中, 混合并高速搅拌进行乳化, 体系搅拌均匀后, 逐步升温至 65–70℃, 搅拌速度调节为 250–400rpm, 后期聚合反应时间为 2.5–3.5h; 反应结束后, 经冷却至室温, 过滤、洗涤、真空干燥后得到白色粉末状吸水树脂。

[0009] 按上述方案, 所述的交联剂为 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺或聚乙二醇二丙烯酸酯。

[0010] 按上述方案, 所述的引发剂为过硫酸钾或过硫酸铵。

[0011] 按上述方案, 所述的共聚水溶性单体为二甲基二烯丙基氯化铵、2-丙烯酰胺基-甲基丙磺酸、乙烯基对苯磺酸钠和丙烯酰胺中的任意一种或几种的混合。

[0012] 按上述方案, 所述的分散剂为石油醚、甲苯、邻二甲苯、正己烷、环己烷、异链烷烃和煤油中的任意一种或几种的混合。

[0013] 按上述方案, 所述的乳化剂为 Span-60、Span-80、Tween-60、Tween-80 和 TX-100 中的任意一种或多种的混合。

[0014] 按上述方案, 所述的共聚疏水单体为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和乙酸乙烯酯中的任意一种。

[0015] 本发明选用带有疏水酯基的单烯化合物作为共聚组分合成高吸水树脂, 特别是采用带有疏水短链酯的单烯化合物作为改性剂, 使高吸水树脂的表层接枝上疏水结构, 形成分布均匀的疏水微区。这些疏水微区阻断了分子链上临近亲水基团的氢键缔合, 有效改善聚合物胶凝阻隔现象; 另外, 由于共聚物为单官能团短链酯, 从而不会增加高吸水树脂的交联密度, 不会形成网络结构, 所以不会对高吸水树脂的吸液体积膨胀带来较大的束缚, 对吸液倍率的影响很小。

[0016] 与现有技术相比, 本发明的有益效果是: 本发明合成条件简单, 在乳液环境中采用液滴成核机理合成吸水树脂, 同时使疏水油溶性单体在液滴表面少量接枝。所得产品投入溶液中时, 每个颗粒之间不会因亲水基团之间的相互作用而产生宏观上的粘结现象, 使得每个吸水粒子在溶液中能迅速分离开来, 在某种程度上变相地加大高吸水树脂与液体的接触面积, 同时通过控制疏水基团的接枝量避免了因疏水链段的引入而导致的吸水倍率降低的后果。因此可以在保证较高的吸液倍率的情况下提高树脂的吸液速率。

## 具体实施方式

[0017] 下面通过实施例对本发明做进一步详细的说明, 但是此说明不会构成对本发明的限制。

[0018] 实施例 1

[0019] 该种疏水改性高速瞬吸高吸水树脂的合成方法, 其步骤如下:

[0020] 1) 称取丙烯酸 7g, 加 5g 蒸馏水稀释, 量取 10mol/L 的氢氧化钠溶液 8.2ml, 两者冰水浴中中和得到中和度为 80% 的丙烯酸钠水溶液, 称取 2-丙烯酰胺基-甲基丙磺酸 1g, 过硫酸钾 0.072g, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 0.006g, 置于玻璃容器中搅拌, 室温下放置, 得到水相溶液;

[0021] 2) 量取 65ml 环己烷, 加入到 250ml 装有回流冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中, 再在其中加入 2.8g Span-60、1.3g TX-100、1g 乙酸乙烯酯, 搅拌下水浴升温至 40℃, 得到油相溶液 56g;

[0022] 3) 将步骤 2) 得到油相溶液升温至 60℃, 将步骤 1) 中的水相溶液用恒压滴定漏斗

滴入油相溶液中，并开启搅拌。高速搅拌 1h 乳化后升温至 68℃，搅拌速度在 300rpm 之间，反应 3h。反应结束后冷却至室温，过滤、甲醇洗涤、真空干燥后得到白色粉末即为高速瞬吸高吸水树脂。

[0023] 在此条件下制得的吸水树脂吸蒸馏水水倍率为 523g/g, 1s 内的瞬吸量为 315g/g, 8s 达到基本饱和；吸盐水倍率为 72g/g, 1s 内的瞬吸量为 62g/g。

#### [0024] 实施例 2

[0025] 该种疏水改性高速瞬吸高吸水树脂的合成方法，其步骤如下：

[0026] 1)称取丙烯酸 5g, 加 3g 蒸馏水稀释，量取 10mol/L 的氢氧化钠溶液 6.1ml，两者冰水浴中中和得到中和度为 85% 的丙烯酸钠水溶液，称取 2-丙烯酰胺基 - 甲基丙磺酸 0.5g、丙烯酰胺 0.5g、过硫酸铵 0.051g, 聚乙二醇双丙烯酸酯(M=258) 0.0045g, 置于玻璃容器中搅拌，室温下放置，得到水相溶液；

[0027] 2)量取 50ml 环己烷，加入到 250ml 装有回流冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中，再在其中加入 2.3g Span-80, 0.5g 乙酸乙烯酯，搅拌下水浴升温至 40℃，得到油相溶液 52.8 g；

[0028] 3)将步骤 2)得到油相溶液升温至 60℃，将步骤 1)中的水相溶液用恒压滴定漏斗滴入油相溶液中，并开启搅拌。高速搅拌 1h 乳化后升温至 68℃，搅拌速度为 260rpm，反应 150min。反应结束后冷却至室温，过滤、甲醇洗涤、真空干燥后得到白色粉末即为高速瞬吸高吸水树脂。

[0029] 在此条件下制得的吸水树脂吸蒸馏水水倍率为 518g/g, 1s 内的瞬吸速率为 307g/g, 9s 达到基本饱和；吸盐水倍率为 70g/g, 1s 内的瞬吸速率为 67g/g.

#### [0030] 实施例 3

[0031] 该种疏水改性高速瞬吸高吸水树脂的合成方法，其步骤如下：

[0032] 1)称取丙烯酸 10g, 加 7g 蒸馏水稀释，量取 10mol/L 的氢氧化钠溶液 11.8ml，两者冰水浴中中和得到中和度为 80% 的丙烯酸钠水溶液，称取二甲基二烯丙基氯化铵 1g、2-丙烯酰胺基 - 甲基丙磺酸 1g、过硫酸钾 0.10g, N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺 0.006g, 置于玻璃容器中搅拌，室温下放置，得到水相溶液；

[0033] 2)量取 60ml 甲苯，加入到 250ml 装有回流冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中，再在其中加入 4gSpan-80, 1g 乙酸乙烯酯，搅拌下水浴升温至 40℃，得到油相溶液 57g；

[0034] 3)将步骤 2)得到油相溶液升温至 60℃，将步骤 1)中的水相溶液用恒压滴定漏斗滴入油相溶液中，并开启搅拌。高速搅拌 1h 乳化后升温至 67℃，搅拌速度为 300rpm，反应 3h。反应结束后冷却至室温，过滤、甲醇洗涤、真空干燥后得到白色粉末即为高速瞬吸高吸水树脂。

[0035] 在此条件下制得的吸水树脂吸蒸馏水水倍率为 467g/g, 1s 内的瞬吸速率为 288g/g, 9s 达到基本饱和；吸盐水倍率为 73g/g, 1s 内的瞬吸速率为 60 g/g.

#### [0036] 实施例 4

[0037] 该种疏水改性高速瞬吸高吸水树脂的合成方法，其步骤如下：

[0038] 1)称取丙烯酸 10g, 加 7g 蒸馏水稀释，量取 10mol/L 的氢氧化钠溶液 11.8ml，两者冰水浴中中和得到中和度为 80% 的丙烯酸钠水溶液，称取 2-丙烯酰胺基 - 甲基丙磺酸 4.5g、过硫酸钾 0.12g, N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺 0.009g, 置于玻璃容器中搅拌，室温下放

置,得到水相溶液;

[0039] 2) 量取 65ml 环己烷,加入到 250ml 装有回流冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中,再在其中加入 2.8gSpan-60,1.3gTX-100、1g 乙酸乙烯酯,搅拌下水浴升温至 40℃,得到油相溶液 55g;

[0040] 3) 将步骤 2) 得到油相溶液升温至 60℃,将步骤 1) 中的水相溶液用恒压滴定漏斗滴入油相溶液中,并开启搅拌。高速搅拌 1h 乳化后升温至 68℃,搅拌速度为 280rpm,反应 2.5。反应结束后冷却至室温,过滤、甲醇洗涤、真空干燥后得到白色粉末即为高速瞬吸高吸水树脂。

[0041] 在此条件下制得的吸水树脂吸蒸馏水水倍率为 749g/g,1s 内的瞬吸速率为 381g/g,11s 达到基本饱和;吸盐水倍率为 77g/g,1s 内的瞬吸速率为 65g/g。