



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109970904 B

(45) 授权公告日 2021.04.27

(21) 申请号 201910268969.X

C08F 220/60 (2006.01)

(22) 申请日 2019.04.03

C08F 220/58 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109970904 A

(56) 对比文件

CN 102659974 A, 2012.09.12

CN 100336563 C, 2007.09.12

JP 2011213718 A, 2011.10.27

Federica Sarti等. Poly(acrylic acid)-cysteine for oral vitamin B12 delivery. 《Analytical Biochemistry》. 2011, 第13-19页.

(43) 申请公布日 2019.07.05

(73) 专利权人 山东昊月新材料股份有限公司

地址 250215 山东省济南市章丘区埠村街道办事处

专利权人 齐鲁工业大学

审查员 陈丹

(72) 发明人 杨志亮 姚金水 姚美芹 杨阳

(74) 专利代理机构 济南千慧专利事务所(普通

合伙企业) 37232

代理人 姜月磊

(51) Int. Cl.

C08F 220/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

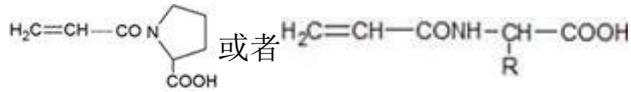
(54) 发明名称

具有高吸血性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及高吸收性树脂技术领域,尤其涉及一种具有高吸血性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂及制备方法。该具有高吸血性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂包括聚丙烯酸钠高吸收性树脂和功能单体N-氨基酸基丙烯酸酰胺。该具有高吸血性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂引入的功能单体带有天然氨基酸结构,与蛋白质具有极好的相容性,可以有效解决蛋白质的吸附问题,同时该功能单体也带有羧基基团,一方面与丙烯酸结构相似,相容性好,可像丙烯酸一样发生中和反应,另一方面也具有极好的水溶性,对最终树脂的吸水性和吸盐水性几乎没有影响。

1. 一种具有高吸水性性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂,其特征在於,包括丙烯酸钠结构单元和源自功能单体N-氨基酸基丙烯酸酰胺的结构单元;所述N-氨基酸基丙烯酸酰胺为丙烯酸的羧基与天然氨基酸的 $\alpha$ 氨基反应得到的酰胺,其结构如下:



结构式1

结构式2

结构式1为脯氨酸的丙烯酸酰胺;

结构式2为19种其他天然氨基酸的丙烯酸酰胺。

2. 根据权利要求1所述的具有高吸水性性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂,其特征在於,所述N-氨基酸基丙烯酸酰胺占聚丙烯酸钠高吸收性树脂重量0.5%-5%。

3. 根据权利要求2所述的具有高吸水性性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂,其特征在於,所述N-氨基酸基丙烯酸酰胺占聚丙烯酸钠高吸收性树脂重量0.7%-4.9%。

4. 根据权利要求1所述的具有高吸水性性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂,其特征在於,包括以下重量份数的原料:

丙烯酸300-400、N-氨基酸基丙烯酸酰胺10-50、交联剂5-10、去离子水500-700、氢氧化钠180-240、引发剂26-39份。

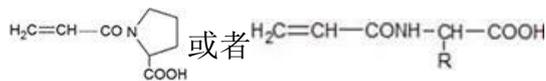
5. 根据权利要求4所述的具有高吸水性性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂,其特征在於,所述交联剂为双丙酮丙烯酸酰胺,聚乙二醇二丙烯酸酯中的一种或者其混合物;所述引发剂由氧化剂4-6份、还原剂2-3份、去离子水20-30份制成。

6. 根据权利要求5所述的具有高吸水性性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂,其特征在於,所述氧化剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢、叔丁基过氧化氢中的一种;所述还原剂为亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、抗坏血酸中的一种。

7. 根据权利要求4所述的具有高吸水性性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂,其特征在於,所述的丙烯酸和N-氨基酸基丙烯酸酰胺的中和度为75%-85%。

8. 一种具有高吸水性性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂的制备方法,其特征在於,所述具有高吸水性性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂包括丙烯酸钠结构单元和源自功能单体N-氨基酸基丙烯酸酰胺的结构单元;

所述N-氨基酸基丙烯酸酰胺为丙烯酸的羧基与天然氨基酸的 $\alpha$ 氨基反应得到的酰胺,其结构如下:



结构式1

结构式2

结构式1为脯氨酸的丙烯酸酰胺;

结构式2为19种其他天然氨基酸的丙烯酸酰胺;

所述制备方法包括如下操作步骤:

(1) 中和反应

将丙烯酸、N-氨基酸基丙烯酸酰胺与氢氧化钠溶液进行中和反应,得中和液;

(2) 聚合反应

将步骤(1)的中和液与交联剂和引发剂搅拌混合,得聚合物软胶体;  
(3)干燥粉碎

将步骤(2)的聚合物软胶体烘干、粉碎,即得。

9. 根据权利要求8所述的具有高吸血性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂的制备方法,其特征在于,步骤(1)N-氨基酸基丙烯酸酰胺为丙烯酸的羧基与天然氨基酸的 $\alpha$ 氨基反应得到的酰胺;步骤(2)的交联剂为双丙酮丙烯酰胺,聚乙二醇二丙烯酸酯中的一种或者其混合物。

10. 根据权利要求8所述的具有高吸血性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂的制备方法,其特征在于,步骤(2)聚合反应条件为20-60℃下聚合反应10-20min。

## 具有高吸血性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高吸收性树脂技术领域,尤其涉及一种具有高吸血性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂及制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着人们生活水平的提高,对于妇女卫生巾、宠物垫以及手术吸血等领域采用的吸血材料的性能要求越来越高,要求其具有极强的吸血性能,以达到超薄、防侧漏、反渗等性能方面的要求,采用传统的木浆等作为吸血材料已经不能满足要求。作为超强吸水材料的高分子超吸水树脂成为主选材料,但是由于该类材料在结构设计上注重的是其吸水性能,而人血和动物血的构成非常复杂,除了绝大部分的水分以外,还有蛋白质等各种有机组份,传统的超吸收性树脂是不能实现对血液成分的超强吸收性能的。

[0003] 由于血液中90%以上的为水分,6-9%是蛋白质,剩余2%左右的电解质和小分子有机物质,也就是蛋白质是血液中最主要的大分子物质,其他均为小分子物质,而一般的高吸收性树脂对水和电解质等小分子物质都有较强的吸收能力,而由于蛋白质是大分子物质,其有效体积很大,很难进入高吸收性树脂的孔道,因此要提高吸血性能就必须解决其对蛋白质的吸附问题。

[0004] 目前,为了改进聚丙烯酸钠高吸水树脂的吸血性能,人们一般致力于在原有配方的聚丙烯酸钠高吸收性树脂的基础上,通过表面改性技术,来改变树脂的孔结构,从而实现吸血性能的提高,如中国专利ZL201710757755.X中采用多级表面改性技术,在聚丙烯酸钠高吸收性树脂的表面形成了渐变式层级结构,提高了吸水树脂的吸液速度和吸血能力,美国专利US20170144130采用多价金属盐表面改性,并采用聚乙二醇单丙烯酸酯与丙烯酸共聚的方式制备了高吸血性树脂。但是由于血液中的蛋白质是大分子,其体积很大,很难像水、电解质等小分子一样进入高吸水树脂的孔道,不能从实质上提高其吸血性能。

### 发明内容

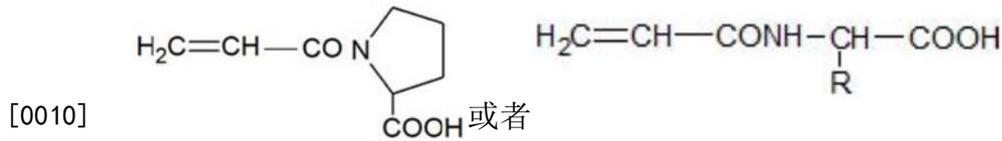
[0005] 本发明提供了一种具有高吸血性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂及制备方法,解决了现有技术中存在的问题。

[0006] 本发明为解决上述技术问题所采用的技术方案是:

[0007] 一种具有高吸血性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂,包括聚丙烯酸钠高吸收性树脂和N-氨基酸基丙烯酸酰胺。

[0008] 所述N-氨基酸基丙烯酸酰胺占聚丙烯酸钠高吸收性树脂重量的0.5-5%,优选0.7%-4.9%。

[0009] 所述N-氨基酸基丙烯酸酰胺为丙烯酸的羧基与天然氨基酸的 $\alpha$ 氨基反应得到的酰胺,其结构如下:



结构式 1

结构式 2

[0011] 结构式1为脯氨酸的丙烯酰胺；

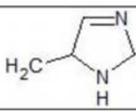
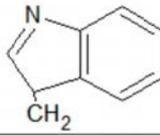
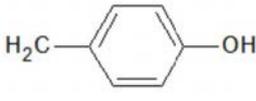
[0012] 结构式2为19种其他天然氨基酸的丙烯酰胺。

[0013] 结构式2中R基团为甘氨酸、丙氨酸、苯丙氨酸、半胱氨酸、丝氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、谷氨酰胺、蛋氨酸、组氨酸、精氨酸、赖氨酸、色氨酸、酪氨酸、苏氨酸、谷氨酸、天门冬酰胺、天门冬氨酸。

[0014] 结构式2中R基团及其代表的天然氨基酸如下表：

[0015] 其中R基团及其代表的天然氨基酸如下表1：

[0016] 表1.

R	氨基酸	R	氨基酸
H	甘氨酸		组氨酸
CH <sub>3</sub>	丙氨酸	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2$	精氨酸
CH <sub>2</sub> Ph	苯丙氨酸	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	赖氨酸
CH <sub>2</sub> SH	半胱氨酸		色氨酸
CH <sub>2</sub> OH	丝氨酸		酪氨酸
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	缬氨酸	CH(OH)CH <sub>3</sub>	苏氨酸
CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	亮氨酸	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	谷氨酸
CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	异亮氨酸	CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	天门冬酰胺
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	谷氨酰胺	CH <sub>2</sub> COOH	天门冬氨酸
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	蛋氨酸		

[0018] 优选的,具有高吸水性性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂包括以下重量份数的原料:

[0019] 丙烯酸300-400、N-氨基酸基丙烯酸酰胺10-50、交联剂5-10、去离子水500-700、氢氧化钠180-240、引发剂26-39份。

[0020] 所述交联剂为双丙酮丙烯酰胺,聚乙二醇二丙烯酸酯中的一种或者其混合物;所

述引发剂由氧化剂4-6份、还原剂2-3份、去离子水20-30份制成。

[0021] 所述氧化剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢、叔丁基过氧化氢中的一种；所述还原剂为亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、抗坏血酸中的一种。

[0022] 所述的丙烯酸和N-氨基酸基丙烯酸酰胺的中和度为75%-85%。

[0023] 上述具有高吸血性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂的制备方法，包括如下操作步骤：

[0024] (1) 中和反应

[0025] 将丙烯酸、N-氨基酸基丙烯酸酰胺与氢氧化钠溶液进行中和反应，得中和液；

[0026] (2) 聚合反应

[0027] 将步骤(1)的中和液，与交联剂和引发剂搅拌混合，得聚合物软胶体；

[0028] (3) 干燥粉碎

[0029] 将步骤(2)的聚合物软胶体烘干、粉碎，即得。

[0030] 步骤(1)N-氨基酸基丙烯酸酰胺为丙烯酸的羧基与天然氨基酸的 $\alpha$ 氨基反应得到的酰胺；步骤(2)的交联剂为双丙酮丙烯酰胺，聚乙二醇二丙烯酸酯中的一种或者其混合物。

[0031] 步骤(2)聚合反应条件为20-60℃下聚合反应10-20min。

[0032] 优选的，按照上述重量份数，具有高吸血性能的聚丙烯酸钠高吸收性树脂的制备方法，包括如下操作步骤：

[0033] (1) 中和反应：

[0034] 先配制氢氧化钠水溶液，将剩余的去离子水和丙烯酸加入中和釜，将N-氨基酸基丙烯酸酰胺溶解于其中，搅拌均匀；将氢氧化钠水溶液滴加入中和釜，控制反应温度低于50℃，滴加完毕后再搅拌20-30min，自然冷却；

[0035] (2) 聚合反应

[0036] 将以上得到的中和液加入聚合反应釜，搅拌下加入交联剂和引发剂的水溶液，在20℃-60℃下搅拌聚合反应10-20min，得到聚合物软胶体；

[0037] (3) 干燥粉碎

[0038] 将得到的软胶体在100℃-180℃下烘干50-120min，粉碎为颗粒状物料。

[0039] 本发明的有益效果：

[0040] 本发明在聚合单体中加入含有天然氨基酸结构的功能单体，由于血液中的重要有机物为蛋白质，解决吸血性高分子树脂的吸血性能的最根本问题是在保证对血液中的水分和电解质具有强吸收性能的同时，对其中的蛋白质也具有很强的吸附性能。而蛋白质是各种天然氨基酸的聚合物。本发明中引入的功能单体带有天然氨基酸结构，与蛋白质具有极好的相容性，可以有效解决蛋白质的吸附问题，同时该功能单体也带有羧基基团，一方面与丙烯酸结构相似，相容性好，可以像丙烯酸一样发生中和反应，另一方面也具有极好的水溶性，从而使得该单体的引入对最终树脂的吸水性和吸盐水性几乎没有影响。

## 具体实施方式

[0041] 为能清楚说明本方案的技术特点，下面通过具体实施方式，对本发明进行详细阐述。

[0042] 实施例1

[0043] 称取180kg氢氧化钠,配制成30%的水溶液,放置冷却;将360kg丙烯酸、20kg的N-甘氨酸基丙烯酰胺和100kg去离子水加入中和釜,搅拌溶解均匀后,滴加以上配制的氢氧化钠水溶液,控制中和釜的温度低于50℃,滴加完毕后,在搅拌反应20-30分钟。

[0044] 称取4.4kg过硫酸铵,2.2kg亚硫酸钠和6kg双丙酮丙烯酰胺溶解于25kg去离子水中加入聚合釜,并将以上得到的丙烯酸及其功能单体N-甘氨酸基丙烯酰胺的中和液加入,在20-60℃下聚合反应15分钟,得到高吸水树脂的软胶体。

[0045] 将得到的软胶体在100℃-180℃下烘干50-120min,粉碎为颗粒状物料。

[0046] 对比例1

[0047] 将实施例1中的N-甘氨酸基丙烯酰胺采用相同量的丙烯酸替代,其他同实施例1。

[0048] 实施例2

[0049] 称取200kg氢氧化钠,配制成30%的水溶液,放置冷却;将380kg丙烯酸、18kg的N-谷氨酸基丙烯酰胺和80kg去离子水加入中和釜,搅拌溶解均匀后,滴加以上配制的氢氧化钠水溶液,控制中和釜的温度低于50℃,滴加完毕后,在搅拌反应20-30min。

[0050] 称取4.8kg过硫酸铵,2.4kg亚硫酸钠和6.2kg双丙酮丙烯酰胺溶解于28kg去离子水中加入聚合釜,并将以上得到的丙烯酸及其功能单体N-谷氨酸基丙烯酰胺的中和液加入,在20-60℃下聚合反应15分钟,得到高吸水树脂的软胶体。

[0051] 将得到的软胶体在100℃-180℃下烘干50-120min,粉碎为颗粒状物料。

[0052] 对比例2

[0053] 将实施例2中的N-谷氨酸基丙烯酰胺改为相同量的丙烯酸,其他同实施例2。

[0054] 实施例3

[0055] 称取180kg氢氧化钠,配制成30%的水溶液,放置冷却;将350kg丙烯酸、15kg的N-赖氨酸基丙烯酰胺和100kg去离子水加入中和釜,搅拌溶解均匀后,滴加以上配制的氢氧化钠水溶液,控制中和釜的温度低于50℃,滴加完毕后,在搅拌反应20-30min。

[0056] 称取4.5kg过硫酸铵,2.3kg亚硫酸钠和6kg聚乙二醇二丙烯酸酯溶解于25kg去离子水中加入聚合釜,并将以上得到的丙烯酸及其功能单体N-赖氨酸基丙烯酰胺的中和液加入,在20-60℃下聚合反应15min,得到高吸水树脂的软胶体。

[0057] 将得到的软胶体在100℃-180℃下烘干50-120min,粉碎为颗粒状物料。

[0058] 对比例3

[0059] 将实施例3中的N-赖氨酸基丙烯酰胺替换为相同量的丙烯酸,其他同实施例3。

[0060] 实施例4

[0061] 称取200kg氢氧化钠,配制成30%的水溶液,放置冷却;将370kg丙烯酸、22kg的N-丙氨酸基丙烯酰胺和80kg去离子水加入中和釜,搅拌溶解均匀后,滴加以上配制的氢氧化钠水溶液,控制中和釜的温度低于50℃,滴加完毕后,在搅拌反应20-30min。

[0062] 称取4.8kg过硫酸钾,2.2kg亚硫酸氢钠和6kg双丙酮丙烯酰胺溶解于28kg去离子水中加入聚合釜,并将以上得到的丙烯酸及其功能单体N-丙氨酸基丙烯酰胺的中和液加入,在20-60℃下聚合反应15分钟,得到高吸水树脂的软胶体。

[0063] 将得到的软胶体在100℃-180℃下烘干50-120min,粉碎为颗粒状物料。

[0064] 对比例4

[0065] 将实施例4中的N-丙氨酸基丙烯酸酰胺替换为相同量的丙烯酸,其他同实施例4。

[0066] 实施例5

[0067] 称取200kg氢氧化钠,配制成30%的水溶液,放置冷却;将370kg丙烯酸、16kg的N-丝氨酸基丙烯酸酰胺和90kg去离子水加入中和釜,搅拌溶解均匀后,滴加以上配制的氢氧化钠水溶液,控制中和釜的温度低于50℃,滴加完毕后,在搅拌反应20-30min。

[0068] 称取4.8kg过硫酸铵,2.4kg抗坏血酸和6.2kg聚乙二醇二丙烯酸酯溶解于30kg去离子水中加入聚合釜,并将以上得到的丙烯酸及其功能单体的中和液加入,在20-60℃下聚合反应15min,得到高吸水树脂的软胶体。

[0069] 将得到的软胶体在100℃-180℃下烘干50-120min,粉碎为颗粒状物料。

[0070] 对比例5

[0071] 将实施例5中的N-丝氨酸基丙烯酸酰胺替换为相同量的丙烯酸,其他同实施例5。

[0072] 实施例6

[0073] 称取190kg氢氧化钠,配制成30%的水溶液,放置冷却;将380kg丙烯酸、20kg的N-蛋氨酸基丙烯酸酰胺和90kg去离子水加入中和釜,搅拌溶解均匀后,滴加以上配制的氢氧化钠水溶液,控制中和釜的温度低于50℃,滴加完毕后,在搅拌反应20-30min。

[0074] 称取4.6kg过硫酸铵,2.3kg亚硫酸钠和6.2kg双丙酮丙烯酸酰胺溶解于28kg去离子水中加入聚合釜,并将以上得到的丙烯酸及其功能单体的中和液加入,在20-60℃下聚合反应15min,得到高吸水树脂的软胶体。

[0075] 将得到的软胶体在100℃-180℃下烘干50-120min,粉碎为颗粒状物料。

[0076] 对比例6

[0077] 将实施例6中的N-蛋氨酸基丙烯酸酰胺替换为相同量的丙烯酸,其他同实施例6。

[0078] 实施例7

[0079] 称取200kg氢氧化钠,配制成30%的水溶液,放置冷却;将380kg丙烯酸、15kg的N-谷氨酰胺基丙烯酸酰胺和80kg去离子水加入中和釜,搅拌溶解均匀后,滴加以上配制的氢氧化钠水溶液,控制中和釜的温度低于50℃,滴加完毕后,在搅拌反应20-30min。

[0080] 称取4.8kg过硫酸铵,2.4kg亚硫酸钠和6.2kg双丙酮丙烯酸酰胺溶解于28kg去离子水中加入聚合釜,并将以上得到的丙烯酸及其功能单体的中和液加入,在20-60℃下聚合反应15min,得到高吸水树脂的软胶体。

[0081] 将得到的软胶体在100℃-180℃下烘干50-120min,粉碎为颗粒状物料。

[0082] 对比例7

[0083] 将实施例7中的N-谷氨酰胺基丙烯酸酰胺替换为相同量的丙烯酸,其他同实施例7。

[0084] 表2.各实施例及对比例所制备得到的吸收树脂的性能

[0085]

	吸血液量(g/g)	吸血速度(s)	吸水倍率(g/g)	吸水速率(s)	吸盐水量(g/g)	吸盐水速度(s)
实施例 1	9.7	45	54.2	52	18.4	59
对比例 1	3.5	152	54.9	53	19.1	59
实施例 2	10.1	39	56.7	50	17.9	57
对比例 2	3.8	160	55.8	49	17.8	58
实施例 3	9.9	44	55.9	47	19.0	55
对比例 3	3.6	157	56.8	50	19.2	54
实施例 4	9.3	49	53.4	52	18.4	57
对比例 4	3.7	160	55.9	49	17.9	59
实施例 5	9.9	42	55.4	50	18.5	60
对比例 5	3.7	158	55.2	52	18.6	55
实施例 6	10.0	41	54.7	50	17.7	61
对比例 6	3.9	149	55.0	55	18.1	58
实施例 7	9.9	45	54.4	56	19.2	59
对比例 7	3.6	151	55.4	57	18.9	60

[0086] 吸血液量和吸血速度的测试按照国家标准GB/T22875-2008方法进行;吸水倍率和吸水速率按照国家标准GB22905-2008方法进行测试;吸盐水量和吸盐水速率参照GB22905-2008方法进行,只是将水用0.1%的生理盐水代替。

[0087] 从表2中所列数据可以明显看出,本发明的突出优点是具有优异的吸血性能,吸血液量和吸血速率明显高于对比例,而吸水量、吸盐水量及其吸收速率均与对比例相当。

[0088] 上述具体实施方式不能作为对本发明保护范围的限制,对于本技术领域的技术人员来说,对本发明实施方式所做出的任何替代改进或变换均落在本发明的保护范围内。

[0089] 本发明未详述之处,均为本技术领域技术人员的公知技术。