



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105777974 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(21)申请号 201610163954.3

C08J 3/24(2006.01)

(22)申请日 2016.03.22

C08K 3/22(2006.01)

(71)申请人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街79号

(72)发明人 张素红 杨志超 刘生玉 郭建英  
乔燕 陈航超

(74)专利代理机构 太原科卫专利事务所(普通合伙) 14100

代理人 朱源

(51)Int.Cl.

C08F 220/06(2006.01)

C08F 222/38(2006.01)

C08F 220/54(2006.01)

C08F 220/28(2006.01)

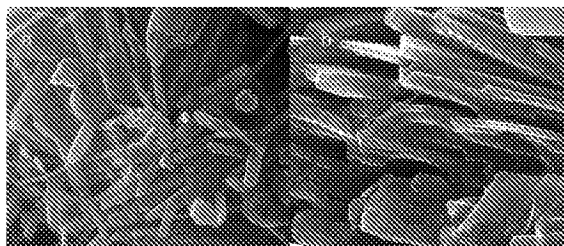
权利要求书2页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种细粒矿物脱水敏磁性高吸水树脂的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于细粒矿物脱水的温敏磁性高吸水树脂的制备方法,属于功能材料及固液分离技术领域。该复合材料首先以原料 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 形成胶体溶液,之后加入丙烯酸钠、丙烯酸、温敏单体、交联剂及引发剂。所合成的温敏磁性高吸水树脂具有最低临界溶解温度(LCST),使吸水后的树脂中的水分以非相变方式脱出后再生。该方法可快速制备具有稳定温敏磁性的复合结构的高吸水树脂,可以应用于细粒矿物原料的脱水。



1. 一种细粒矿物脱水敏磁性高吸水树脂的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1)以原料 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分别配置浓度为0.5-1.2mol/L的溶液,与浓度为1.0-2.5mol/L的氨水溶液同时逐滴加入同一容器中,三者摩尔比例为1:1:1.5-1:3:3,在水浴加热40-90℃,氮气保护下搅拌1-2小时形成胶体溶液;

在氮气保护下,将有机介质和水以体积比10:1-10:6混合,然后加入上述胶体溶液并搅拌混合均匀,混合溶液中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的质量之和与有机介质的质量比为3:100-7:30,之后在搅拌条件下加入丙烯酸钠、丙烯酸、交联剂、引发剂搅拌,在水浴加热10-90℃反应0.5-1.0小时;所述的丙烯酸钠与有机介质的质量比为1:3-1:10;所述的丙烯酸钠与丙烯酸的质量比为1:0.1-1:0.5;本步骤中所述的交联剂与丙烯酸钠的质量比为0.01:1-0.03:1;本步骤中所述的引发剂与丙烯酸钠的质量比为0.03:1-0.07:1;

(2)把温敏单体溶解后形成温敏单体溶液,其所用溶解介质为水、乙醇或者水和乙醇混合溶剂,接着将温敏单体溶液加入步骤(1)的反应体系中;溶解介质采用水和乙醇混合溶剂时,其中水和乙醇二者体积比为1:1-1:4;所述温敏单体与溶解介质质量比为0.1:1-0.5:1;所述温敏单体与丙烯酸钠的质量比为0.5:1-1.5:1;

再加入交联剂、引发剂,搅拌,并在水浴加热10-50℃反应1-6小时;本步骤中所述的交联剂与丙烯酸钠的质量比为0.02:1-0.06:1;本步骤中所述的引发剂与丙烯酸钠的质量比为0.06:1-0.15:1;

(3)最后将步骤(2)所得产品在磁铁的吸力作用下进行分离,之后所得产物真空干燥即得产品。

2. 根据权利要求1所述的一种细粒矿物脱水敏磁性高吸水树脂的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的原料 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 总质量与丙烯酸钠的质量比为0.3:1-0.7:1。

3. 根据权利要求1或2所述的一种细粒矿物脱水敏磁性高吸水树脂的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的有机介质为环己烷、正庚烷、乙苯、二甲苯中的任意一种或者任意两种的混合物;当采用两种有机介质时,二者的体积比为1:1-1:5。

4. 根据权利要求1或2所述的一种细粒矿物脱水敏磁性高吸水树脂的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述的温敏单体为N-异丙基丙烯酰胺、甲基纤维素、羟丙基纤维素、聚乙烯醇、乙酸乙烯酯、N,N-二乙基丙烯酰胺、环氧丙烷、环氧乙烷、苯乙烯中的任意一种或者任意两种的混合物;当采用两种物质时,二者质量比为3:1-5:1。

5. 根据权利要求1或2所述的一种细粒矿物脱水敏磁性高吸水树脂的制备方法,其特征在于:步骤(1)所述的交联剂为二乙烯基苯、二异氰酸酯、N,N-亚甲基双丙烯酰胺中的任意一种。

6. 根据权利要求1或2所述的一种细粒矿物脱水敏磁性高吸水树脂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的引发剂为偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸钾、过硫酸铵、过氧化苯甲酰中的任意一种。

7. 根据权利要求1或2所述的一种细粒矿物脱水敏磁性高吸水树脂的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述的交联剂为丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、二乙烯基苯、N-羟甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺中的任意一种。

8. 根据权利要求3所述的一种细粒矿物脱水敏磁性高吸水树脂的制备方法,其特征

在于:步骤(2)所述的交联剂为丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、二乙烯基苯、N-羟甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺中的任意一种。

9.根据权利要求1或2所述的一种细粒矿物脱水敏磁性高吸水树脂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的引发剂为偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸钾、过硫酸铵中的任意一种。

10.根据权利要求3所述的一种细粒矿物脱水敏磁性高吸水树脂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的引发剂为偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸钾、过硫酸铵中的任意一种。

## 一种细粒矿物脱水温敏磁性高吸水树脂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于功能材料及固液分离技术领域,涉及一种用于细粒矿物脱水的温敏磁性高吸水树脂的制备方法,该方法可快速制备具有稳定温敏磁性的复合结构的高吸水树脂。

### 背景技术

[0002] 温敏磁性高吸水树脂是一种兼具高吸水性、温敏性和磁性三种特性为一体的功能高分子材料。中国专利CN103172958A 公开了一种温敏性环氧树脂复合材料及其制备方法,其主要应用于智能涂料和功能塑料等领域。中国专利CN104072693A 公开了一种温敏性聚合物接枝碳球复合物的制备方法,主要目的为扩大碳材料碳球的应用范围。另外中国专利CN103657546A公开了一种制备核壳结构磁性复合树脂微球的方法,首先制备磁性四氧化三铁纳米粒子,接着在微波水热条件下,以四氧化三铁纳米粒子为种子,苯酚和甲醛通过原位聚合包覆到四氧化三铁的表面。以上专利在合成磁性高分子材料过程中加入固体磁性物质颗粒很难避免磁性均一性差、磁含量低、磁性较弱等缺点,同时具备高吸水性、温敏性和磁性三种优良特性的树脂尤为困难。

[0003] 目前细粒矿物脱水是矿物加工利用行业的一大技术难题,采用高吸水性树脂对细粒矿物进行脱水是一种全新的借助于吸水材料来脱除细粒矿物中水分的方法,但是高吸水性树脂脱除细粒矿物中水分,其脱水过程容易控制,而吸水后树脂的回收及再生却很困难。因此合成温敏磁性高吸水树脂应用于细粒矿物脱水,通过磁选分离树脂,之后在借助温敏性以非相变脱水再生循环利用,从而节约了大量能量,也是解决细粒矿物脱水技术难题的突破,是实现细粒矿物脱水的理论拓展和技术应用。

### 发明内容

[0004] 针对现有方法所制备的吸水树脂不同时具有温敏、磁性以及高吸水性为一体,并存在磁性均一性差、磁含量不稳定、磁性较弱的技术问题,本发明旨在提供一种克服上述问题的温敏磁性高吸水树脂的制备方法。利用温敏磁性吸水树脂兼具吸水性、温敏和磁性,将其用于脱除细粒矿物水分,树脂与细粒矿物混合脱水后,通过磁分选方法将温敏磁性吸水树脂从细粒矿物中分离出来,通过温度变化以非相变脱水后可循环使用。本发明通过以下技术方案来实现:一种细粒矿物脱水温敏磁性高吸水树脂的制备方法,包括如下步骤:

(1)以原料 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分别配置浓度为0.5-1.2mol/L的溶液,与浓度为1.0-2.5mol/L的氨水溶液同时逐滴加入同一容器中,三者摩尔比例为1:1:1.5-1:3:3,在水浴加热40-90℃,氮气保护下搅拌1-2小时形成胶体溶液;

在氮气保护下,将有机介质和水以体积比10:1-10:6混合,然后加入上述胶体溶液并搅拌混合均匀,混合溶液中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的质量之和与有机介质的质量比为3:100-7:30,之后在搅拌条件下加入丙烯酸钠、丙烯酸、交联剂、引发剂搅拌,在水浴加热10-90℃反应0.5-1.0小时;所述的丙烯酸钠与有机介质的质量比为1:3-1:10;所述的丙烯酸钠

与丙烯酸的质量比为1:0.1-1:0.5;本步骤中所述的交联剂与丙烯酸钠的质量比为0.01:1-0.03:1;本步骤中所述的引发剂与丙烯酸钠的质量比为0.03:1-0.07:1;

(2)把温敏单体溶解后形成温敏单体溶液,其所用溶解介质为水、乙醇或者水和乙醇混合溶剂,接着将温敏单体溶液加入步骤(1)的反应体系中;溶解介质采用水和乙醇混合溶剂时,其中水和乙醇二者体积比为1:1-1:4;所述温敏单体与溶解介质质量比为0.1:1-0.5:1;所述温敏单体与丙烯酸钠的质量比为0.5:1-1.5:1;

再加入交联剂、引发剂,搅拌,并在水浴加热10-50℃反应1-6小时;本步骤中所述的交联剂与丙烯酸钠的质量比为0.02:1-0.06:1;本步骤中所述的引发剂与丙烯酸钠的质量比为0.06:1-0.15:1;

(3)最后将步骤(2)所得产品在磁铁的吸力作用下进行分离,之后所得产物真空干燥即得产品。

[0005] 进一步的,步骤(1)所述的原料 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 总质量与丙烯酸钠的质量比为0.3:1-0.7:1。

[0006] 进一步的,步骤(1)所述的有机介质为环己烷、正庚烷、乙苯、二甲苯中的任意一种或者任意两种的混合物;当采用两种有机介质时,二者的体积比为1:1-1:5;该表述是指,环己烷、正庚烷、乙苯、二甲苯中任选两种自由组合,且均可以采用该体积比。

[0007] 进一步的,步骤(2)所述的温敏单体为N-异丙基丙烯酰胺、甲基纤维素、羟甲基纤维素、聚乙烯醇、乙酸乙烯酯、N,N-二乙基丙烯酰胺、环氧丙烷、环氧乙烷、苯乙烯中的任意一种或者任意两种单体的混合物,当采用两种物质时,二者质量比为3:1-5:1;该表述是指:当选用上述任意两种物质自由组合时,均可以采用该质量比。

[0008] 进一步的,步骤(1)所述的交联剂为二乙烯基苯、二异氰酸酯、N,N-亚甲基双丙烯酰胺中的任意一种。

[0009] 进一步的,步骤(1)中所述的引发剂为偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸钾、过硫酸铵、过氧化苯甲酰中的任意一种。

[0010] 进一步的,步骤(2)所述的交联剂为丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、二乙烯基苯、N-羟甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺中的任意一种。

[0011] 进一步的,步骤(2)中所述的引发剂为偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸钾、过硫酸铵中的任意一种。

[0012] 步骤(3)所述的细粒矿物脱水温敏磁性高吸水树脂的最低临界溶解温度为30-50℃。

[0013] 本发明的有益效果:本发明在以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料合成胶体溶液,进而加入树脂单体、温敏原料、交联剂及引发剂,对磁性四氧化三铁形成均匀牢固的包裹,可以克服现有的制备磁性吸水树脂存在的磁性均一性差、磁含量低、磁性较弱的问题;同时使树脂具有高吸水性、温敏性和磁性,利用其特性,既可以完成树脂对细粒矿物的高效脱水,又可以比较容易地实现树脂的回收再利用。

## 附图说明

[0014] 图1为本发明具体实施例所得样品的磁性测试结果示意图。

[0015] 图2为本发明具体实施例所得样品的SEM照片。

[0016] 图3为本发明具体实施例所得样品的温敏性测定结果示意图。

### 具体实施方式

[0017] 一种细粒矿物脱水温敏磁性高吸水树脂的制备方法,包括如下步骤:

(1)以原料 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 分别配置浓度为0.5-1.2mol/L(可采用0.5 mol/L、0.7 mol/L、1.2 mol/L、1.0 mol/L)的溶液,与浓度为1.0-2.5mol/L(可采用1.0 mol/L、1.5 mol/L、2.0 mol/L、2.5mol/L)的氨水溶液同时逐滴加入同一容器中,三者摩尔比例为1:1:1.5-1:3:3(可选择1:1:1.5、1:1.5:2.5、1:3:3),在水浴加热40-90℃(可选择70℃、40℃、50℃、60℃、80℃、90℃),氮气保护下搅拌1-2小时形成胶体溶液;

在氮气保护下,将有机介质和水以体积比10:1-10:6(可选择10:2、10:1、10:3、10:6、10:5、10:4)混合,然后加入上述胶体溶液并搅拌混合均匀,混合溶液中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的质量之和与有机介质的质量比为3:100-7:30(可选择3:100、5:50、7:30),之后在搅拌条件下加入丙烯酸钠、丙烯酸、交联剂、引发剂搅拌,在水浴加热10-90℃(可选择30℃、50℃、90℃、70℃、10℃)反应0.5-1.0小时;所述的丙烯酸钠与有机介质的质量比为1:3-1:10(可选择1:9、1:10、1:3、1:5、1:7);所述的丙烯酸钠与丙烯酸的质量比为1:0.1-1:0.5(可选择1:0.3、1:0.1、1:0.5);本步骤中所述的交联剂与丙烯酸钠的质量比为0.01:1-0.03:1(可选择0.01:1、0.02:1、0.03:1);本步骤中所述的引发剂与丙烯酸钠的质量比为0.03:1-0.07:1(可选择0.03:1、0.05:1、0.07:1);

(2)把温敏单体溶解后形成温敏单体溶液,其所用溶解介质为水、乙醇或者水和乙醇混合溶剂,接着将温敏单体溶液加入步骤(1)的反应体系中;溶解介质采用水和乙醇混合溶剂时,其中水和乙醇二者体积比为1:1-1:4(可选择1:1、1:3、1:2、1:4);所述温敏单体与溶解介质质量比为0.1:1-0.5:1(0.1:1、0.5:1、0.4:1、0.3:1、0.2:1);所述温敏单体与丙烯酸钠的质量比为0.5:1-1.5:1(可选择1.5:1、0.5:1、0.7:1、0.9:1、1.1:1、1.3:1);

再加入交联剂、引发剂,搅拌,并在水浴加热10-50℃(可选择30℃、20℃、40℃、50℃、10℃)反应1-6小时(可选择2、3、5、4、6小时);本步骤中所述的交联剂与丙烯酸钠的质量比为0.02:1-0.06:1(可选择0.03:1、0.06:1、0.04:1、0.05:1、0.02:1);本步骤中所述的引发剂与丙烯酸钠的质量比为0.06:1-0.15:1(可选择0.09:1、0.06:1、0.12:1、0.15:1);

(3)最后将步骤(2)所得产品在磁铁的吸力作用下进行分离,之后所得产物真空干燥即得产品。

[0018] 步骤(1)所述的原料 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 总质量与丙烯酸钠的质量比为0.3:1-0.7:1(可选择0.3:1、0.5:1、0.7:1)。

[0019] 步骤(1)所述的有机介质为环己烷、正庚烷、乙苯、二甲苯中的任意一种或者任意两种的混合物;当采用两种有机介质时,二者的体积比为1:1-1:5(可选择1:1、1:1.2、1:1.5、1:1.3、1:1.4)。

[0020] 步骤(2)所述的温敏单体为N-异丙基丙烯酰胺、甲基纤维素、羟丙基纤维素、聚乙烯醇、乙酸乙烯酯、N,N-二乙基丙烯酰胺、环氧丙烷、环氧乙烷、苯乙烯中的任意一种或者任意两种单体的混合物,当采用两种物质时,二者质量比为3:1-5:1(可选择3:1、4:1、5:1)。

[0021] 步骤(1)所述的交联剂为二乙烯基苯、二异氰酸酯、N,N-亚甲基双丙烯酰胺中的任意一种。

步骤(1)中所述的引发剂为偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸钾、过硫酸铵、过氧化苯甲酰中的任意一种。

[0022] 步骤(2)所述的交联剂为丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、二乙烯基苯、N-羟甲基丙烯酰胺、双丙酮丙烯酰胺中的任意一种。

[0023] 步骤(2)中所述的引发剂为偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮二异丙基咪唑啉盐酸钾、过硫酸铵中的任意一种。

[0024] 下面通过实施例来进一步说明本发明,但不局限于以下实施例。

[0025] 实施例1 分别配置摩尔浓度0.5mol/L和1.0mol/L的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液10ml,与2.0mol/L氨水溶液15ml同时滴加,在水浴加热60℃,氮气保护下搅拌1小时形成胶体溶液。

[0026] 在氮气保护下,将50ml 环己烷、25ml 乙苯和20ml 水同时加入上述溶胶溶液并搅拌混合均匀,之后在搅拌条件下一次加入8g 丙烯酸钠、2g 丙烯酸、0.08g 交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺、0.24g 引发剂过硫酸铵,在水浴加热50℃反应0.5小时。

[0027] 将4g N-异丙基丙烯酰胺溶解于20ml 水中,接着加入上述反应体系,最后加入0.2g 交联剂丙烯酸羟乙酯和0.5g 引发剂偶氮二异丁酸二甲酯,搅拌,然后在水浴加热40℃反应2小时。所得产物真空干燥,经测定四氧化三铁含量为33%,其饱和磁化强度123emu/g(如图1a),室温下吸水率(SR)可达972g/g,最低临界溶解温度(LCST)为32℃(如图3a)。

[0028] 实施例2 分别配置摩尔浓度1.0mol/L和1.0mol/L的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液10ml,与2.5mol/L氨水溶液20ml同时滴加,在水浴加热80℃,氮气保护下搅拌2小时形成胶体溶液。

[0029] 在氮气保护下,将100ml 环己烷和10ml 水同时加入上述溶胶溶液并搅拌混合均匀,之后在搅拌条件下一次加入20g 丙烯酸钠、8g 丙烯酸、0.4g 交联剂二异氰酸酯、0.8g 引发剂偶氮二异丙基咪唑啉盐酸钾,在水浴加热30℃反应1.0小时。

[0030] 将14g N-异丙基丙烯酰胺和6g 环氧乙烷溶解于180ml 水,接着加入上述反应体系,最后加入1.0g 交联剂甲基丙烯酸和1.5g 引发剂过硫酸铵,搅拌,然后在水浴加热50℃反应4小时。所得产物真空干燥,经测定四氧化三铁含量为27%,其饱和磁化强度75emu/g(如图1b),室温下吸水率(SR) 可达650g/g,最低临界溶解温度(LCST)为42℃(如图3b)。

[0031] 吸水率可在500-972 g/g,磁性可在70-123 emu/g. SEM照片表明合成温敏磁性吸水树脂的磁性颗粒分布均匀。图2a为实施例1所得产品的SEM照片,图2b为实施例2所得产品的SEM照片。

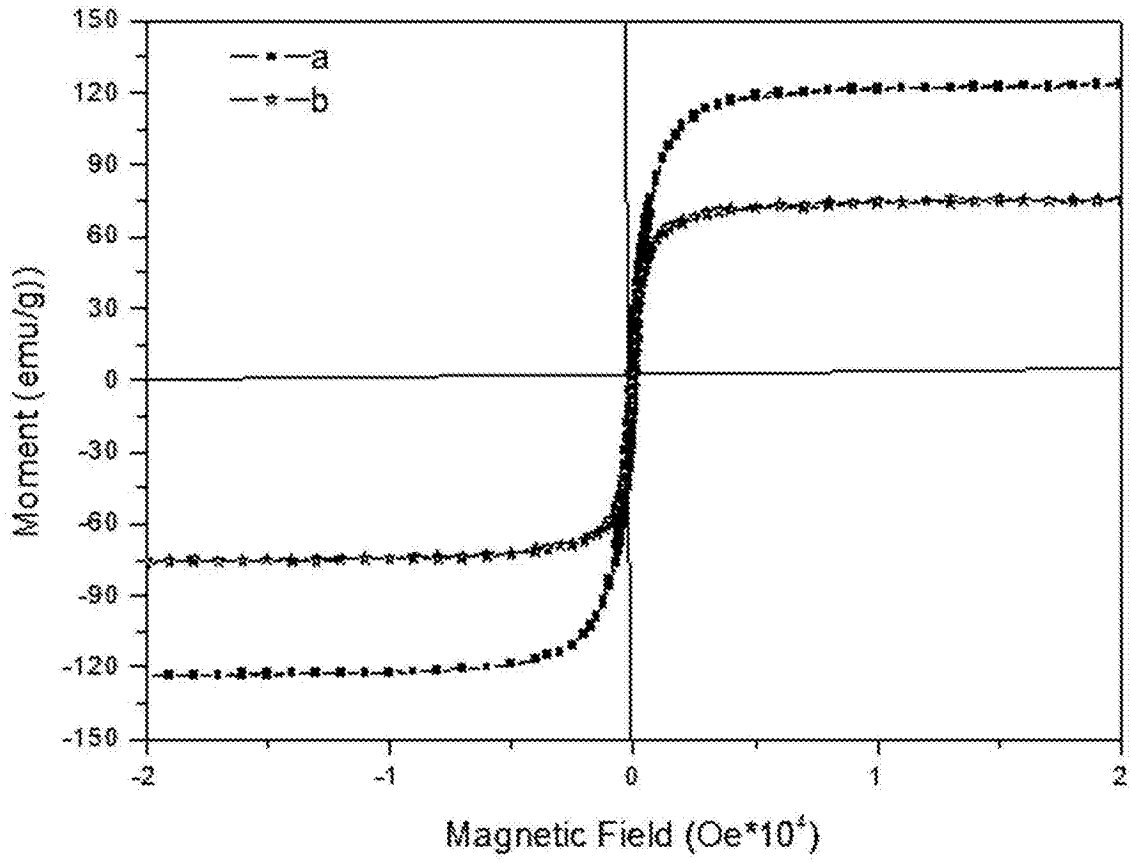


图1

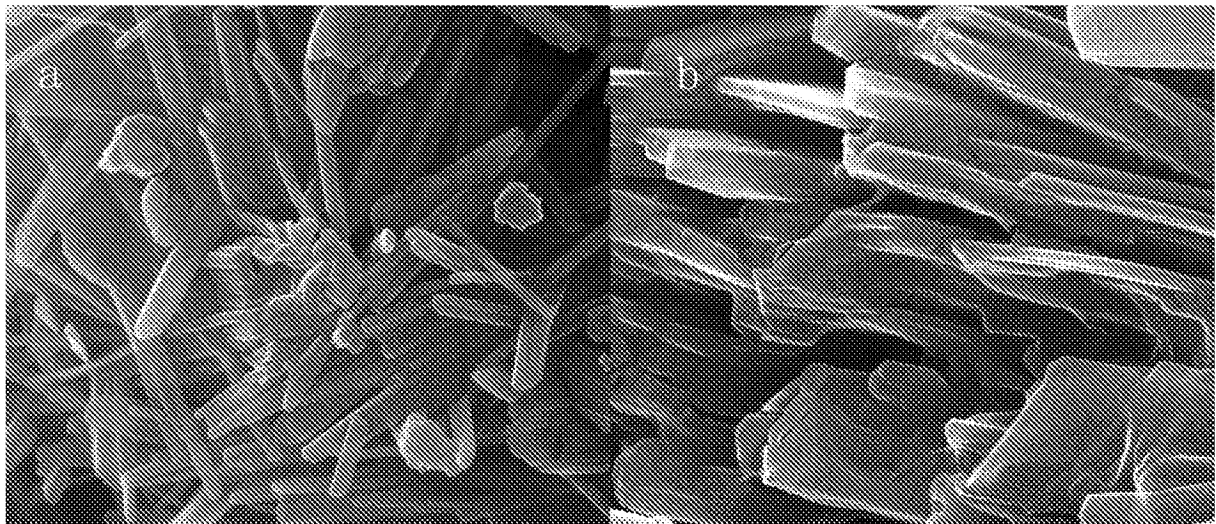


图2



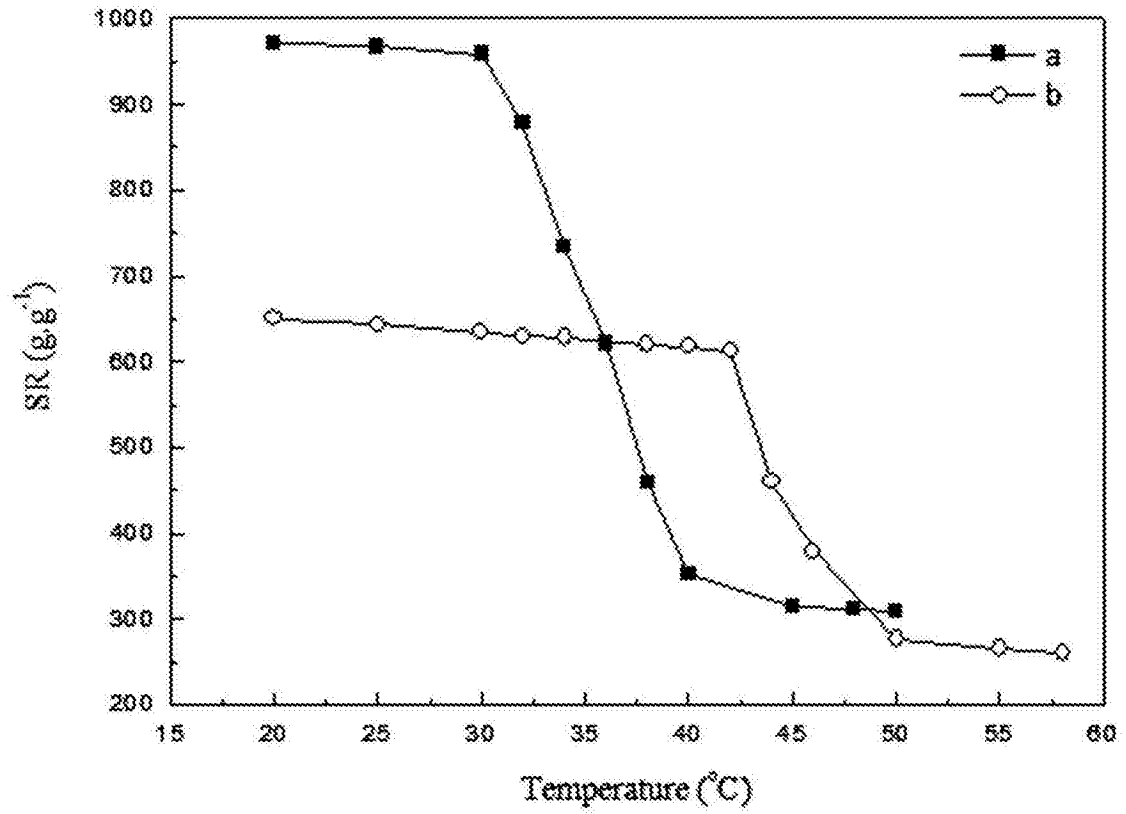


图3