

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 33/26

C08J 3/24 C08K 3/30

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01143497. X

[43] 公开日 2002 年 7 月 24 日

[11] 公开号 CN 1359974A

[22] 申请日 2001. 12. 29 [21] 申请号 01143497. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 潘振远 孙克时 李志强 张志成

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 农用高吸水性复合树脂制备方法

[57] 摘要

本发明属于农用高吸水性复合树脂的制备方法。采用自由基水溶液共聚合法, 单体以水溶液形式使用。采用的水溶性不饱和单体为非离子型含亲水基团的丙烯酰胺, 采用的阴离子单体为丙烯酸钾。聚合引发体系为氧化还原引发体系, 氧化剂为过硫酸铵或过硫酸钾, 还原剂为偏重亚硫酸氢钾或亚硫酸氢钠, 交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺, 促进剂为三乙醇胺, 复合添加剂为高岭土和膨润土。制备的高吸水性复合树脂 P(AM-KAA)KB。主要应用于农林业中的土壤改良剂、抗旱保水剂、多功能种子包衣剂及抗旱慢释放长效化肥中。它不仅具有优异的吸水保水性能、良好的吸水释水可逆性、较高的凝胶强度和化学稳定性, 最突出的是大幅度降低了产品的成本, 有利于农业中的大量推广和应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种农用高吸水性复合树脂制备方法，其特征在于称取重量百分比38.5~45%的丙烯酰胺水溶液83~227克，纯丙烯酸38~87.5克，脂肪醇聚氧乙烯醚1.2~6克，浓度1%的N,N'-亚甲基双丙烯酰胺水溶液22.5~30克，在搅拌下用35%氢氧化钾溶液中和体系至PH为5.6~6.0，之后加入1%的偏重亚硫酸钾6.2~18.8克，或亚硫酸氢钠6.2~19.5克，3%的三乙醇胺溶液2~10克，2%的过硫酸铵水溶液6.3~12.5克或2%过硫酸钾水溶液9.4~18.8克，高岭土19~50克，膨润土19~60克；搅拌均匀后移入反应器中，充氮气或搅拌下使反应物呈均匀态，初始温度45~55℃下反应1~3小时，后升温至60~80℃继续反应1~2小时，将聚合好的胶板，造粒、烘干、粉碎、过筛得高吸水性复合树脂。

2. 如权利要求1所述的农用高吸水性复合树脂制备方法，其特征在于还原剂为偏重亚硫酸钾。

3. 如权利要求1所述的农用高吸水性复合树脂制备方法，其特征在于还原剂为亚硫酸氢钠。

4. 如权利要求1所述的农用高吸水性复合树脂制备方法，其特征在于氧化剂为过硫酸铵水溶液。

5. 如权利要求1所述的农用高吸水性复合树脂制备方法，其特征在于氧化剂为过硫酸钾水溶液。

6. 如权利要求1所述的农用高吸水性复合树脂制备方法，其特征在于复合添加剂为高岭土和膨润土的混合无机粉末。

7. 如权利要求1所述的农用高吸水性复合树脂制备方法，其特征在于工艺过程在搅拌下使反应物呈均匀态。

# 说明书

---

## 农用高吸水性复合树脂制备方法

**技术领域：**本发明属于农用高吸水性复合树脂制备方法

**背景技术：**高吸水性树脂（简称 SAP）是近年开发出来的一种新型功能性高分子材料。广泛应用于妇女儿童卫生材料、水溶胀密封材料、包装材料、建筑材料、农林业保水抗旱材料等。作为这种 SAP，已知有淀粉—丙烯腈接枝聚合物的水解产物，淀粉丙烯酸接枝聚合物的中和产物，皂化的醋酸乙烯酯—丙烯酸共聚物，由反相悬浮聚合得到的聚丙烯酸钠等。上述吸水材料制造工艺较复杂，成本高，主要应用于工业和日用品中，按照其用途所要求的性能各不相同，例如：中国专利 CN1229808A 公开的题为“吸水剂及其制造方法和应用”中所述，作为妇女卫生巾等用的卫生材料所用的 SAP，要求具有优异的耐尿性，并具有对任何尿液组成都稳定且随时间的推移改变很小的吸附性能。中国专利 CN1093932A 指出，作为纸尿裤、生理用品等卫生材料的原料，还要求该吸水材料对纤维具有良好固着性、良好的吸收性能、吸收速度和吸收后的形状保持性。然而，对农业上应用的吸水材料有着与上述不同的特殊要求，例如：要求 SAP 产品颗粒吸水后的凝胶要有一定的强度，这样可以在土壤中保持一定的形状，能很好的吸水、保水，以达到慢释放的目的。同时，因为水凝胶强度较高，凝胶不易解体，吸水释水可逆性好，从而使其在土壤中的有效寿命延长。从实用角度出发，选择确定 SAP 的适宜交联度是非常重要的，因为既要保证材料具有较好的吸水率，又要保证具有较快的吸收速度和凝胶强度。农用 SAP 要求在有水的环境下能快速大量吸水，而在干燥的环境下又能慢慢释放水，其吸水和释水是可逆的，同时要求生物和化学稳定性要好。SAP 在土壤中不易被细菌、热、光分解或分解较慢，一次

施用可以数年有效，从而大大提高使用效益。

对于农用 SAP，另一重要问题是材料的成本问题。因为无论是沙地治理，还是植树造林、植被种草都是用量很大的。多年来 SAP 一直没有大量推广开，其主要原因就是材料成本高，经济上不划算，农民不易接受。

本发明的目的是提供一种农用的高吸水性复合树脂的制备方法。采用亲水性较好的两种无机添加剂高岭土、膨润土与丙烯酰胺、丙烯酸钾的共聚物在交联剂作用下，形成复合体。高岭土和膨润土具有一定亲水性，与酰胺基有较强的吸附作用，在适宜的用量下，将有助于交联反应的进行，并形成以高岭土、膨润土粒子为主要网络点的交联度适中的高吸水性复合树脂。由电子显微镜拍出的形态结构照片可见，在吸水凝胶中，无机添加剂全部结附于交联高分子网络上，并使网络刚性增强，这有利于提高 SAP 的凝胶强度和生物化学稳定性。

本发明采用自由基水溶液共聚合法制备。单体以水溶液形式使用，采用的水溶性不饱和单体为非离子型含亲水基团的丙烯酰胺，采用的阴离子单体为丙烯酸钾。本发明采用钾盐取代常用的钠盐是顾忌到了钾是易被植物吸收的元素。聚合引发体系为氧化还原引发体系，氧化剂为过硫酸铵或过硫酸钾，还原剂为偏重亚硫酸氢钾或亚硫酸氢钠。交联剂为 N, N' — 亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA)。为防止反应爆聚，初始反应温度不宜过高，本发明采用加聚合反应促进剂，以使体系能在较低温度下很快引发，这样也防止了体系放置过久分层造成不均匀现象，采用的促进剂为三乙醇胺。本发明为改善后期加工工艺，特加入非离子型表面活性剂，烷基醇聚氧乙烯醚化合物 JFC [C<sub>7-9</sub>H<sub>15-19</sub>O (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) H<sub>5-6</sub>]。采用的复合添加剂为无机粉末，即具有亲水性又来源丰富价格便宜的高岭土和膨润土。聚合反应采取先中和方式。

具体制备步骤如下：在敞口的混料器中依次称量加入重量百分比 38.5~45%的丙烯酰胺水溶液 83~227 克，纯丙烯酸 38~87.5 克，脂肪醇聚氧乙烯

醚 JFC 1.2~6 克, 浓度 1%的 N, N'—亚甲基双丙烯酰胺水溶液 22.5~30 克, 并在搅拌下用 35%氢氧化钾溶液中和体系至 PH 为 5.6~6.0, 之后加入 1%的偏重亚硫酸钾 6.2~18.8 克, 或亚硫酸氢钠 6.2~19.5 克, 3%的三乙醇胺溶液 2~10 克, 2%的过硫酸铵水溶液 6.3~12.5 克或 2%过硫酸钾水溶液 9.4~18.8 克, 高岭土 19~50 克, 膨润土 19~60 克。搅拌均匀后移入反应器中, 充氮气或搅拌下使反应物呈均匀态, 初始温度 45~55℃下反应 1~3 小时, 后升温至 60~80℃继续反应 1~2 小时, 将聚合好的胶板, 造粒、烘干、粉碎、过筛得高吸水性复合树脂。

本发明制备的高吸水性复合树脂其吸水率:  $Q_{*}$  为 200~400g · g<sup>-1</sup>; 吸盐率:  $Q_{盐}$  为 28~48g · g<sup>-1</sup>; 吸碱率:  $Q_{碱}$  40~88 g · g<sup>-1</sup>; pH 为 6.8~7.2。抗压能  $E_{压}$ =50~70 J/kg; 吸水后的凝胶经干燥后又恢复到原来颗粒状, 其吸水倍率经多次吸水释水反复, 吸水倍率下降小于 10%。产品常温下浸泡 5 年未发生变化。不板结土壤, 在细砂土中加入 1% 丙烯酰胺和丙烯酸钾的共聚物混匀后, 浇水晾干后无板结现象。与通常 SAP 比较, 成本约降低 40~70%。

具体实施方式如下:

#### 实施例 1

在敞口混料器中依次加入重量百分比 38.5%的丙烯酰胺溶液 227 克, 纯丙烯酸 38 克, 1%的 N, N'—亚甲基双丙烯酰胺 22.5 克, 去离子水 18 克, 搅拌均匀后用 35%氢氧化钾溶液调 PH 至 5.6, 再加入浓度 1%的偏重亚硫酸钾 6.2 克, 3%的三乙醇胺 2 克, JFC 3 克, 2%的过硫酸铵 6.3 克, 高岭土和膨润土各 31 克, 搅拌均匀后移入反应器中, 在搅拌下使反应物呈均匀态, 于 50℃下反应 2 小时, 再升温至 80℃, 继续反应 1 小时。聚合好的 P (AM-KAA) KB 胶板经造粒、烘干、粉碎、过筛得产品。其吸水率 ( $Q_{*}$ ) =250g · g<sup>-1</sup>, 吸盐率 ( $Q_{盐}$ ) =32g · g<sup>-1</sup>, 吸碱率 ( $Q_{碱}$ ) =50 g · g<sup>-1</sup>, PH=6.8, 凝胶强度 ( $E_{压}$ ) =65J/kg。

#### 实施例 2

操作同实施例 1，依次加入 40%丙烯酰胺 218 克，丙烯酸 38 克，1%的 N, N'—亚甲基双丙烯酰胺 22.5 克，1%的亚硫酸氢钠 16.2 克，3%的三乙醇胺 4 克，用 35%的氢氧化钾调 PH 至 5.7，加入 2%的过硫酸钾 12.0 克，并同时加高岭土、膨润土各 38 克，搅拌均匀后于 45℃下反应 2 小时，再升温至 80℃，继续反应 1 小时，制得的最终产品吸水率 ( $Q_{水}$ ) = 330g · g<sup>-1</sup>，吸盐率 ( $Q_{盐}$ ) = 32g · g<sup>-1</sup>，吸碱率 ( $Q_{碱}$ ) = 55g · g<sup>-1</sup>，PH=6.9，凝胶强度 ( $E_{压}$ ) = 55J/kg。

### 实施例 3

操作同实施例 1，依次加入 45%丙烯酰胺 83 克，丙烯酸 87.5 克，1%的 N, N'—亚甲基双丙烯酰胺 22.5 克，2%的偏重亚硫酸钾 9.4 克，3%的三乙醇胺 8 克，JFC 4 克，用 35%的氢氧化钾调 PH 至 5.8，加入 2%的过硫酸铵 9.4 克，并同时加高岭土、膨润土各 31 克，在搅拌下于 50℃下反应 3 小时，再升温至 80℃，继续反应 1 小时，制得的最终产品吸水率 ( $Q_{水}$ ) = 270g · g<sup>-1</sup>，吸盐率 ( $Q_{盐}$ ) = 36g · g<sup>-1</sup>，吸碱率 ( $Q_{碱}$ ) = 53g · g<sup>-1</sup>，PH=6.9，凝胶强度 ( $E_{压}$ ) = 50J/kg。

### 实施例 4

操作同实施例 1，依次加入 38.5%丙烯酰胺 227 克，丙烯酸 38 克，1%的 N, N'—亚甲基双丙烯酰胺 25 克，搅拌下用 35%氢氧化钾调 PH 至 5.7，再加入 1%的偏重亚硫酸钾 18.8 克，3%的三乙醇胺 8.3 克，2%的过硫酸钾 9.4 克，并加高岭土、膨润土各 31 克，在搅拌均匀下 55℃聚合 1 小时，再升温至 60℃，继续反应 2 小时，制得的最终产品吸水率 ( $Q_{水}$ ) = 240g · g<sup>-1</sup>，吸盐率 ( $Q_{盐}$ ) = 30g · g<sup>-1</sup>，吸碱率 ( $Q_{碱}$ ) = 46g · g<sup>-1</sup>，PH=6.8，凝胶强度 ( $E_{压}$ ) = 60J/kg。

### 实施例 5

操作同实施例 1，依次加入 42%的丙烯酰胺 119 克，纯丙烯酸 75 克，1%的 N, N'—亚甲基双丙烯酰胺 22.5 克，搅拌下用 35%氢氧化钾溶液调 PH 至 6.0，再加入浓度 2%的亚硫酸氢钠 6.2 克，3%的三乙醇胺 10 克，2%的过硫酸铵 12.5 克，高岭土 19 克，膨润土 57 克，在搅拌下 55℃聚合 1 小时，再升温至 75℃下反应 1.5

小时。制得的最终产品其吸水率 ( $Q_{水}$ ) =  $400g \cdot g^{-1}$ , 吸盐率 ( $Q_{盐}$ ) =  $48g \cdot g^{-1}$ , 吸碱率 ( $Q_{碱}$ ) =  $88g \cdot g^{-1}$ , PH=7.0, 凝胶强度 ( $E_{压}$ ) =  $70J/kg$ 。

#### 实施例 6

操作同实施例 1, 依次加入 40%的丙烯酰胺 203 克, 纯丙烯酸 44 克, 1%的 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 18.8 克, JFC1.2 克, 搅拌下用 35%氢氧化钾溶液调 PH 至 5.6, 再加入浓度 1%的亚硫酸氢钠 16.3 克, 3%的三乙醇胺 4.2 克, 2%的过硫酸铵 6.3 克, 高岭土 50 克, 膨润土 19 克, 在搅拌下  $52^{\circ}C$ 下反应 2 小时, 再升温至  $70^{\circ}C$ 下反应 2 小时。制得的最终产品其吸水率 ( $Q_{水}$ ) =  $395g \cdot g^{-1}$ , 吸盐率 ( $Q_{盐}$ ) =  $46g \cdot g^{-1}$ , 吸碱率 ( $Q_{碱}$ ) =  $84g \cdot g^{-1}$ , PH=6.9, 凝胶强度 ( $E_{压}$ ) =  $68J/kg$ 。

#### 实施例 7

操作同实施例 1, 依次加入 40%的丙烯酰胺 225 克, 纯丙烯酸 60 克, 1%的 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 27 克, JFC 6 克, 搅拌下用 35%氢氧化钾溶液调 PH 至 5.6, 再加入浓度 1%的亚硫酸氢钠 19.5 克, 3%的三乙醇胺 2.5 克, 2%的过硫酸铵 7.5 克, 高岭土 23 克, 膨润土 60 克, 在搅拌下  $55^{\circ}C$ 下反应 2 小时, 再升温至  $80^{\circ}C$ 下反应 1 小时。制得的最终产品其吸水率 ( $Q_{水}$ ) =  $360g \cdot g^{-1}$ , 吸盐率 ( $Q_{盐}$ ) =  $42g \cdot g^{-1}$ , 吸碱率 ( $Q_{碱}$ ) =  $78g \cdot g^{-1}$ , PH=6.8, 凝胶强度 ( $E_{压}$ ) =  $66J/kg$ 。

#### 实施例 8

操作同实施例 1, 依次加入 40%的丙烯酰胺 219 克, 纯丙烯酸 38 克, 1%的 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 30 克, JFC 2.5 克, 搅拌下用 35%氢氧化钾溶液调 PH 至 6.0, 再加入浓度 1%的亚硫酸氢钠 19.5 克, 3%的三乙醇胺 6.2 克, 2%的过硫酸钾 18.8 克, 高岭土 31 克, 膨润土 19 克, 在搅拌下  $50^{\circ}C$ 聚合 1 小时, 再升温至  $70^{\circ}C$ 下反应 2 小时。制得的最终产品其吸水率 ( $Q_{水}$ ) =  $200g \cdot g^{-1}$ , 吸盐率 ( $Q_{盐}$ ) =  $28g \cdot g^{-1}$ , 吸碱率 ( $Q_{碱}$ ) =  $40g \cdot g^{-1}$ , PH=7.2, 凝胶强度 ( $E_{压}$ ) =  $53J/kg$ 。