

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08F 120/14 (2006.01)  
C08F 2/32 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710193592.3

[43] 公开日 2008年7月23日

[11] 公开号 CN 101225132A

[22] 申请日 2007.12.20

[21] 申请号 200710193592.3

[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5625号

[72] 发明人 白福臣 温诗渺 于力 张志成  
潘振远 张春晓

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 马守忠

权利要求书1页 说明书7页

### [54] 发明名称

反相悬浮聚合聚甲基丙烯酸吸湿树脂的制备方法

### [57] 摘要

反相悬浮聚合聚甲基丙烯酸高吸湿树脂的制备方法，属于吸湿材料领域，其特征在于：应用环己烷为溶剂，甲基丙烯酸为单体，过硫酸钾为引发剂，N，N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂，十八醇磷酸酯为分散剂，乙基羟乙基纤维素为增稠剂。采用反相悬浮聚合的方法制备聚甲基丙烯酸高吸湿树脂。所得反相悬浮聚合聚甲基丙烯酸高吸湿树脂在30℃，相对湿度90%时，吸湿速率 $\geq 7\text{g/g}\cdot\text{min}$ 。

1、反相悬浮聚合聚甲基丙烯酸吸湿树脂的制备方法，其特征在于，步骤和条件为：

使用的溶剂为环己烷；甲基丙烯酸为单体，用量为溶剂重量的35—40%，用质量浓度30%的氢氧化钠水溶液中和，中和度为60—70%；过硫酸钾为引发剂，用量为单体重量的0.3~0.5%；N，N'—亚甲基双丙烯酰胺为交联剂，用量为单体重量的0.05~0.1%；十八醇磷酸酯为分散剂，用量为单体重量的1~5%；乙基羟乙基纤维素为增稠剂，用量为单体重量的1~3%；

1)在三口容器中加入配比量的环己烷溶剂和分散剂，室温下搅拌，使分散剂溶解；2)在-3℃~10℃冷却的条件下，将配比量的甲基丙烯酸用质量浓度30%的氢氧化钠水溶液中和，中和度为60—70%，得到中和好的甲基丙烯酸溶液；3)、将配比量的引发剂、交联剂用水溶解，水的用量是引发剂和交联剂重量之和的37—61倍；然后加入配比量的增稠剂水溶液，所述的增稠剂水溶液，是用水的重量是增稠剂重量的54—90倍的水溶解增稠剂得到的，搅拌均匀再加入中和好的甲基丙烯酸溶液中，搅拌均匀，得到单体混合液；4)将步骤1)的三口容器中的溶剂在搅拌下升温，升温至55℃时开始滴加上述单体混合液，40—45分钟滴加完成，在55—75℃恒温反应4—6小时；5)反应完毕后，降至室温，过滤，用甲醇洗涤产物，烘干，得反相悬浮聚合聚甲基丙烯酸高吸湿树脂。

## 反相悬浮聚合聚甲基丙烯酸吸湿树脂的制备方法

### 技术领域

本发明属于吸湿材料领域，具体涉及反相悬浮聚合聚甲基丙烯酸吸湿树脂的制备方法。

### 背景技术

高吸湿性聚合物按原料来源分有淀粉体系、纤维素体系和合成树脂体系三大类。其中合成树脂类是一种含有强亲水性基团并具有一定交联度的功能高分子材料，它的吸水性能和吸湿性能都比较好，在国内外迅速发展（邹新禧，超强吸水剂，北京，化学工业出版社，1991），特别是美国和日本发展最快，已经有许多丙烯酸系列产品实现工业化生产。

反相悬浮聚合法是生产合成树脂类高吸水性和高吸湿性树脂的主要方法之一。反相悬浮聚合工艺是以水相为分散粒子，油相为分散介质，制成油包水型的悬浮液，采用水溶性引发剂引发聚合反应的方法，其后处理工艺简便，易形成粉状或颗粒状产物，日益受到人们的重视。

在应用反相悬浮聚合法生产高吸水或高吸湿树脂过程中，如果聚合液分散体系不稳定，就会得到凝胶状的粘稠状产物。同时，还存在发生反应暴聚、凝胶粘壁等现象。因此，在反相悬浮聚合过程中必须加入适当的分散剂和增稠剂，以避免上述问题的发生。“反相悬浮聚合法制取聚丙烯酸钠高吸水性树脂”[罗晓峰，李锦贵，何培新，应

用化学, 1993, 10 (5) : 34]; “聚丙烯酸盐高吸水树脂合成工艺研究进展” [顾锦涛, 彭宪湖, 中国胶粘剂, 2000, 10 (2) : 45]; “反相悬浮法制备耐盐高吸水树脂” [陈日清等, 林产化学与工业, 2006 26 (1) : 28]; “反相悬浮聚合合成高吸水树脂” [张伟党, 太原市师范学院学报, 2006 5 (2) : 107]; “反相悬浮法合成高吸水性树脂的研究” [郭建维等, 精细化工, 2001 18 (6): 43]; 中国专利CN1834122A。上述文献中报道了聚丙烯酸高吸水树脂的反相悬浮聚合方法, 而采用反相悬浮聚合法制备聚甲基丙烯酸还未见文献报道。

## 发明内容

本发明提供的反相悬浮聚合聚甲基丙烯酸吸湿树脂的制备方法的条件和步骤如下:

使用的溶剂为环己烷; 甲基丙烯酸为单体, 用量为溶剂重量的 35—40%, 用质量浓度 30% 的氢氧化钠水溶液中和, 中和度为 60—70%; 过硫酸钾为引发剂, 用量为单体重量的 0.3~0.5%; N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 用量为单体重量的 0.05~0.1%; 十八醇磷酸酯为分散剂, 用量为单体重量的 1~5%; 乙基羟乙基纤维素为增稠剂, 用量为单体重量的 1~3%;

具体操作步骤: 1) 在三口容器中加入配比量的环己烷溶剂和分散剂, 室温下搅拌, 使分散剂溶解; 2) 在 -3°C~10°C 冷却的条件下, 将配比量的甲基丙烯酸用质量浓度 30% 的氢氧化钠水溶液中和, 中和度为 60—70%, 得到中和好的甲基丙烯酸溶液; 3)、将配比量的

引发剂、交联剂用水溶解，水的用量是引发剂和交联剂重量之和的 37—61 倍；然后加入配比量的增稠剂水溶液，所述的增稠剂水溶液，是用水的重量是增稠剂重量的 54—90 倍的水溶解增稠剂得到的，搅拌均匀再加入中和好的甲基丙烯酸溶液中，搅拌均匀，得到单体混合液；4) 将步骤 1) 的三口容器中的溶剂在搅拌下升温，升温至 55℃ 时开始滴加上述单体混合液，40—45 分钟滴加完成，在 55—75℃ 恒温反应 4—6 小时；5) 反应完毕后，降至室温，过滤，用甲醇洗涤产物，烘干，得反相悬浮聚合聚甲基丙烯酸高吸湿树脂。

所得反相悬浮聚合聚甲基丙烯酸高吸湿树脂在 30℃，相对湿度 90 % 时，吸湿速率  $\geq 7$  g/g.min。

吸湿速度测试方法：

将 10g 待测样品在 120℃ 中恒重。然后称重精确到 0.01g（称重速度要快，尽量减少暴露空气中的时间）。将样品装入无纺布袋中悬挂于带有空气搅拌、相对湿度为 90% 的恒温恒湿箱中，温度为 30℃，30 分钟后，将袋取出称重。按下式计算吸湿速度：

$$N = \frac{Q - W}{W * 30}$$

式中：

N—吸湿速度 (g/g.min)，

Q—样品吸湿后重 (g)，

W—样品吸湿前重 (g)，

30—时间为 30 分钟(min)。

## 具体实施方式

### 实施例 1

在三口瓶中加入 120 克环己烷，加入 1.3 克分散剂十八醇磷酸酯，室温下搅拌。将 42 克甲基丙烯酸置于烧杯中，在 -3℃ 条件下用 39.02 克 30% 氢氧化钠水溶液中和。将 0.17 克过硫酸钾和 0.04 克 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺用 10 克水溶解；将 0.6 克乙基羟乙基纤维素用 40 克水充分溶解，加入引发剂和交联剂的水溶液中，混合均匀后加入中和好的甲基丙烯酸溶液中，制得单体混合液。将三口瓶升温至 55℃，滴加单体混合液，45 分钟滴完，在 55℃ 下反应 6 小时，反应完毕后，降至室温，过滤，甲醇洗涤，110℃ 烘干，得颗粒状聚甲基丙烯酸吸湿树脂。所得高吸湿树脂在 30℃，相对湿度 90% 时（以下实施例都在此条件下测试），吸湿速率为 7.8 g/g.min。

### 实施例 2

在三口瓶中加入 120 克环己烷，加入 0.48 克分散剂十八醇磷酸酯，室温下搅拌。将 48 克甲基丙烯酸置于烧杯中，在 10℃ 条件下用 48.3 克 30% 氢氧化钠水溶液中和。将 0.19 克过硫酸钾和 0.04 克 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺用 10 克水溶解；将 1.4 克乙基羟乙基纤维素用 90 克水充分溶解，加入引发剂和交联剂的水溶液中，混合均匀后加入中和好的甲基丙烯酸溶液中，制得单体混合液。将三口瓶升温至 55℃，滴加单体混合液，40 分钟滴完后升温至 65℃，反应 4 小时，反应完毕后，降至室温，过滤，甲醇洗涤，100℃ 烘干，得颗粒状聚甲基丙烯酸吸湿树脂。所得高吸湿树脂在 30℃，相对湿度 90% 时，吸湿速

率为 12.9 g/g.min。

### 实施例 3

在三口瓶中加入 120 克环己烷,加入 2.25 克分散剂十八醇磷酸酯,室温下搅拌。将 45 克甲基丙烯酸置于烧杯中,在  $-1^{\circ}\text{C}$  条件下用 48.78 克 30%氢氧化钠水溶液中和。将 0.135 克过硫酸钾和 0.03 克 N, N' 一亚甲基双丙烯酰胺用 10.065 克水溶解;将 0.9 克乙基羟乙基纤维素用 81 克水充分溶解,加入引发剂和交联剂的水溶液中,混合均匀后加入中和好的甲基丙烯酸溶液中,制得单体混合液。将三口瓶升温至  $55^{\circ}\text{C}$ ,滴加单体混合液,45 分钟滴完后升温至  $75^{\circ}\text{C}$ ,反应 5 小时,反应完毕后,降至室温,过滤,甲醇洗涤,  $115^{\circ}\text{C}$  烘干,得颗粒状聚甲基丙烯酸吸湿树脂。所得高吸湿树脂在  $30^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度 90%时,吸湿速率为 10.6 g/g.min。

### 实施例 4

在三口瓶中加入 120 克环己烷,加入 0.93 克分散剂十八醇磷酸酯,室温下搅拌。将 46 克甲基丙烯酸置于烧杯中,在  $0^{\circ}\text{C}$  条件下用 46.68 克 30%氢氧化钠水溶液中和。将 0.23 克过硫酸钾和 0.04 克 N, N' 一亚甲基双丙烯酰胺用 9.99 克水溶解;将 0.46 克乙基羟乙基纤维素用 30 克水充分溶解,加入引发剂和交联剂的水溶液中,混合均匀后加入中和好的甲基丙烯酸溶液中,制得单体混合液。将三口瓶升温至  $55^{\circ}\text{C}$ ,滴加单体混合液,45 分钟滴完,在  $60^{\circ}\text{C}$  下反应 6 小时,反应完毕后,降至室温,过滤,甲醇洗涤,  $90^{\circ}\text{C}$  烘干,得颗粒状聚甲基丙烯酸吸湿树脂。所得高吸湿树脂在  $30^{\circ}\text{C}$ ,相对湿度 90%时,吸湿速

率为 10.7 g/g.min。

#### 实施例 5

在三口瓶中加入 120 克环己烷,加入 1.07 克分散剂十八醇磷酸酯,室温下搅拌。将 43 克甲基丙烯酸置于烧杯中,在 3℃条件下用 42.88 克 30%氢氧化钠水溶液中和。将 0.17 克过硫酸钾和 0.04 克 N, N' 一亚甲基双丙烯酰胺用 10 克水溶解;将 1.29 克乙基羟乙基纤维素用 90 克水充分溶解,加入引发剂和交联剂的水溶液中,混合均匀后加入中和好的甲基丙烯酸溶液中,制得单体混合液。将三口瓶升温至 55℃,滴加单体混合液,43 分钟滴完,在 65℃下反应 5 小时,反应完毕后,降至室温,过滤,甲醇洗涤,120℃烘干,得颗粒状聚甲基丙烯酸吸湿树脂。所得高吸湿树脂在 30℃,相对湿度 90%时,吸湿速率为 8.4 g/g.min。

#### 实施例 6

在三口瓶中加入 120 克环己烷,加入 1.32 克分散剂十八醇磷酸酯,室温下搅拌。将 44 克甲基丙烯酸置于烧杯中,在 5℃条件下用 43.2 克 30%氢氧化钠水溶液中和。将 0.18 克过硫酸钾和 0.022 克 N, N' 一亚甲基双丙烯酰胺用 10 克水溶解;将 1.1 克乙基羟乙基纤维素用 60 克水充分溶解,加入引发剂和交联剂的水溶液中,混合均匀后加入中和好的甲基丙烯酸溶液中,制得单体混合液。将三口瓶升温至 55℃,滴加单体混合液,41 分钟滴完,在 65℃下反应 5 小时,反应完毕后,降至室温,过滤,甲醇洗涤,110℃烘干,得颗粒状聚甲基丙烯酸吸湿树脂。所得高吸湿树脂在 30℃,相对湿度 90%时,吸湿



速率为 9.6 g/g.min。

#### 实施例 7

在三口瓶中加入 120 克环己烷，加入 1.32 克分散剂十八醇磷酸酯，室温下搅拌。将 44 克甲基丙烯酸置于烧杯中，在 7℃条件下用 43.2 克 30%氢氧化钠水溶液中和。将 0.18 克过硫酸钾和 0.044 克 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺用 10 克水溶解；将 1.1 克乙基羟乙基纤维素用 59.4 克水充分溶解，加入引发剂和交联剂的水溶液中，混合均匀后加入中和好的甲基丙烯酸溶液中，制得单体混合液。将三口瓶升温至 55℃，滴加单体混合液，42 分钟滴完，在 65℃下反应 5 小时，反应完毕后，降至室温，过滤，甲醇洗涤，110℃烘干，得颗粒状聚甲基丙烯酸吸湿树脂。所得高吸湿树脂在 30℃，相对湿度 90%时，吸湿速率为 9.9 g/g.min。