

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 4/40 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710193593.8

[43] 公开日 2008年7月23日

[11] 公开号 CN 101225138A

[22] 申请日 2007.12.20

[21] 申请号 200710193593.8

[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 于力 温诗渺 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 6 页

[54] 发明名称

一种聚甲基丙烯酸吸湿树脂的制备方法

[57] 摘要

一种聚甲基丙烯酸高吸湿树脂的制备方法，属于吸湿材料生产领域。其特征在于步骤如下：将甲基丙烯酸单体加入一定量的水，然后用氢氧化钠水溶液中和，再加入相应的交联剂、引发剂，然后在恒温水浴中进行聚合一定时间，然后造粒，烘干，粉碎，即得性能优良的吸湿树脂。所得一种聚甲基丙烯酸吸湿树脂在 30℃，相对湿度 90% 时，其吸湿容量 > 200%，吸湿速率 > 2.5g/g.min。

1、一种聚甲基丙烯酸高吸湿树脂的制备方法，其特征在于方法的步骤为：单体为甲基丙烯酸，将甲基丙烯酸水溶液用质量浓度为30%的氢氧化钠水溶液中和，中和度为30—80%，甲基丙烯酸单体含量为水溶液总重量的20—40%；然后加入交联剂，交联剂为丙三醇、环氧氯丙烷或N，N'—亚甲基双丙烯酰胺，加入量为水溶液总重量的0.02~0.5%；再加入引发剂，引发剂分为氧化剂和还原剂，氧化剂为过硫酸铵、过硫酸钠或过硫酸钾，还原剂为亚硫酸钠、硫代硫酸钠、偏重亚硫酸钠或偏重亚硫酸钾，氧化剂用量为水溶液总重量的0.01~1.0%，还原剂用量为水溶液总重量的的0.005~0.5%，得到配制好的混合液；将配制好的混合液放入反应器，然后在恒温水浴中进行聚合，水浴温度为40~70℃，聚合反应3~5h；然后造粒，烘干，粉碎，得到一种聚甲基丙烯酸吸湿树脂。

一种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，具体涉及一种聚甲基丙烯酸吸湿树脂的制备方法。

技术背景：

湿度不但影响人的生活环境，还直接关联到工农业生产、物品仓库、文物、档案、弹药的保存，以及汽车、坦克、飞机、舰艇停泊的环境质量等等。当环境湿度过高时，不但会降低人体舒适程度，而且会出现金属锈蚀、物品霉变、弹药结块，精密仪器失灵等现象，使工农业生产、军事活动不能正常进行，因此必须采取有效的除湿材料来降低环境湿度。

传统的吸湿材料为硅胶、分子筛和氧化铝等无机材料，这类材料吸湿容量低，有机高分子吸湿材料的吸湿性能明显优于无机吸湿材料。“聚乙烯醇吸附性树脂的制备及其吸湿放湿性能研究”[刘川文 黄红军 李志广 王建江，科学技术与工程，2007（7）2：242]文中以顺丁烯二酸酐作交联剂，甲苯作悬浮分散剂，对聚乙烯醇(PVA)进行交联改性，制备了PVA吸附性树脂，并对其吸湿、放湿性能进行了初步研究。发现随环境湿度的变化，该树脂可以自动进行吸湿或放湿，且具有一定的保湿能力。在相对湿度95%时平衡吸湿量达到了0.93 g/g，优于军械仓库广泛使用的变色硅胶；“魔芋超强吸湿剂扩散吸湿特性研究”[汪超 郝鹏 李万芬 刘田 黄静 姜发堂，湖北工业大学学

报, 2007 (22) 2: 86]文中研究了魔芋葡甘聚糖接枝丙烯酸共聚物 (KAC) 在几种环境湿度下的吸湿率和平均吸湿速率, 分析了不同粒径 KAC 的扩散吸湿性能, 并与变色硅胶等通用吸湿剂的吸湿性能进行了比较。结果表明: KAC 具有显著的扩散吸湿特点, 其吸湿率和平均吸湿速率强烈地依赖环境湿度和吸湿接触面积, 在高湿环境中 (相对湿度 = $90 \pm 1\%$) KAC 具有优越的高效吸湿功能, 室温下 4 天的吸湿率高达 100%, 9 天后吸湿率大于 120%; 在中国专利 CN1301319A 中, 详细叙述了交联的丙烯酸系吸湿性纤维的性能及制备方法, 在 20°C、相对湿度 65% 时, 其饱和吸湿率可达 25—50%; 另外, 在特开平 2—91271 号公报和特开平 5—132858 号公告中都涉及到丙烯酸纤维的吸湿放湿性能, 提出利用脘交联处理丙烯酸系纤维之后, 再利用碱金属氢氧化物水解残存于该纤维中的脘基, 转换成羧基或羧基金属盐, 由此制成具有吸湿放湿性的交联丙烯酸系纤维。但用聚甲基丙烯酸树脂来制备有机高分子吸湿性材料, 还未见报道。

发明内容:

本发明提供一种聚甲基丙烯酸吸湿树脂及制备方法, 其步骤和条件如下:

单体为甲基丙烯酸, 将甲基丙烯酸水溶液用质量浓度为 30% 的氢氧化钠水溶液中和, 中和度为 30—80%, 甲基丙烯酸单体含量为水溶液总重量的 20—40%; 然后加入交联剂, 交联剂为丙三醇、环氧氯丙烷或 N, N'—亚甲基双丙烯酰胺, 加入量为水溶液总重量的 0.02~0.5%; 再加入引发剂, 引发剂分为氧化剂和还原剂, 氧化剂为

过硫酸铵、过硫酸钠或过硫酸钾，还原剂为亚硫酸钠、硫代硫酸钠、偏重亚硫酸钠或偏重亚硫酸钾，氧化剂用量为水溶液总重量的 0.01~1.0%，还原剂用量为水溶液总重量的 0.005~0.5%，得到配制好的混合液；将配制好的混合液放入反应器，然后在恒温水浴中进行聚合，水浴温度为 40~70℃，聚合反应 3~5h；然后造粒，烘干，粉碎，得到一种聚甲基丙烯酸吸湿树脂。

所得一种聚甲基丙烯酸吸湿树脂在 30℃，相对湿度 90%时，其吸湿容量>200%，吸湿速率>2.5 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）。

吸湿容量测试方法：

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℃，

直到 1 小时间隔的两次连续称重相差不超过 5mg，将袋取出称重。按下式计算吸湿速度：

$$M = \frac{G}{W} \times 100\%$$

式中：

M——吸湿容量（%），

G——样品吸湿后增加的重量（g），

W——样品吸湿前的重量（g）。

具体实施方式

实施例 1：

取 100g 甲基丙烯酸，加入蒸馏水 189.5g，搅拌下加入质量浓度为 30% 的氢氧化钠水溶液 46.46g，加入 0.5g 交联剂丙三醇；再加入氧化—还原引发剂，氧化剂为过硫酸钾，加入量为 0.05g；还原剂为亚硫酸氢钠，加入量为 0.2g；然后在恒温水浴中进行聚合，水浴温度为 70℃，聚合反应 4h；然后造粒，烘干，粉碎，得最终产品。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 2.9 g/g·min，吸湿容量为 230%。

实施例 2：

取 100g 甲基丙烯酸，然后加入蒸馏水 80g，搅拌下加入质量浓度为 30% 的氢氧化钠水溶液 108.9g，加入 0.2g 交联剂 N，N'—亚甲基双丙烯酰胺；再加入氧化—还原引发剂，氧化剂为过硫酸铵，加入

量为 0.5g；还原剂为偏重亚硫酸钠，加入量为 0.2g；然后在恒温水浴中进行聚合，水浴温度为 40℃，聚合反应 2h；然后造粒，烘干，粉碎，得最终产品。所得高吸湿树脂吸湿速率为 2.7 g/g.min，吸湿容量为 210%。

实施例 3:

取 100g 甲基丙烯酸，然后加入蒸馏水 273.7g，搅拌下加入质量浓度为 30%的氢氧化钠水溶液 120g，加入 0.6g 交联剂 N, N' -亚甲基双丙烯酰胺；再加入氧化—还原引发剂，氧化剂为过硫酸钠，加入量为 3.6g；还原剂为亚硫酸钠，加入量为 2.1g；然后在恒温水浴中进行聚合，水浴温度为 65℃，聚合反应 5h；然后造粒，烘干，粉碎，得最终产品。。所得高吸湿树脂吸湿速率为 2.8 g/g.min，吸湿容量为 242%。

实施例 4:

取 100g 甲基丙烯酸，然后加入蒸馏水 56.98g，搅拌下加入质量浓度为 30%的氢氧化钠水溶液 90g，加入 0.5g 交联剂环氧氯丙烷；再加入氧化—还原引发剂，氧化剂为过硫酸铵，加入量为 2.5g；还原剂为偏重亚硫酸钾，加入量为 0.02g；然后在恒温水浴中进行聚合，水浴温度为 60℃，聚合反应 3h；然后造粒，烘干，粉碎，得最终产品。。所得高吸湿树脂吸湿速率为 2.8 g/g.min，吸湿容量为 228%。

实施例 5:

取 100g 甲基丙烯酸，然后加入蒸馏水 78.387g，搅拌下加入质量浓度为 30%的氢氧化钠水溶液 80g，加入 1.3g 交联剂 N, N' -亚甲基

双丙烯酰胺；再加入氧化—还原引发剂，氧化剂为过硫酸铵，加入量为 0.3g；还原剂为硫代硫酸钠，加入量为 0.013g；然后在恒温水浴中进行聚合，水浴温度为 60℃，聚合反应 4h；然后造粒，烘干，粉碎，得最终产品。。所得高吸湿树脂吸湿速率为 2.7g/g.min，吸湿容量为 231%。

实施例 6:

取 100g 甲基丙烯酸，然后加入蒸馏水 117.6g，搅拌下加入质量浓度为 30%的氢氧化钠水溶液 100g，加入 0.7g 交联剂环氧氯丙烷；再加入氧化—还原引发剂，氧化剂为过硫酸钾，加入量为 0.1g；还原剂为亚硫酸钠，加入量为 1.6g；然后在恒温水浴中进行聚合，水浴温度为 45℃，聚合反应 5h；然后造粒，烘干，粉碎，得最终产品。。所得高吸湿树脂吸湿速率为 2.6 g/g.min，吸湿容量为 234%。

实施例 7:

取 100g 甲基丙烯酸，然后加入蒸馏水 259.804g，搅拌下加入质量浓度为 30%的氢氧化钠水溶液 115g，加入 0.096g 交联剂 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺；再加入氧化—还原引发剂，氧化剂为过硫酸钠，加入量为 4.8g；还原剂为亚硫酸钠，加入量为 0.3g；然后在恒温水浴中进行聚合，水浴温度为 55℃，聚合反应 4h；然后造粒，烘干，粉碎，得最终产品。。所得高吸湿树脂吸湿速率为 2.8 g/g.min，吸湿容量为 235%。