



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102060959 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 18

(21) 申请号 201010572343. 7

(22) 申请日 2010. 12. 03

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 白福臣 于力 温诗渺 庄婷婷

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08F 251/00 (2006. 01)

C08F 2/44 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

C09K 17/32 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种聚丙烯酸保水剂的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种聚丙烯酸保水剂的制备方法,包括以下步骤:将丙烯酸、高岭土、脲、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、N, N- 亚甲基双丙烯酰胺、淀粉和水混合均匀,得到混合溶液;所述混合溶液在无氧条件下进行聚合反应,得到聚丙烯酸保水剂。通过本发明提供的方法制备得到的聚丙烯酸保水剂不仅强度较好、具有可生物降解性、能够为农作物生长提供 N 元素,而且成本较低。同时,通过本发明提供的方法得到的保水剂吸水效果较好,实验表明,通过本发明提供的方法得到的保水剂的吸水倍率为 180 ~ 520,吸生理食盐水倍率为 30 ~ 60。此外,本发明通过水溶液自由基聚合的方式制备聚丙烯酸保水剂,工艺简单、无污染、适于工业化生产。

1. 一种聚丙烯酸保水剂的制备方法,包括以下步骤:

将丙烯酸、高岭土、脲、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、淀粉和水混合均匀,得到混合溶液;

所述混合溶液在无氧条件下进行聚合反应,得到聚丙烯酸保水剂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述丙烯酸占所述混合溶液质量的18wt%~22wt%。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述淀粉占所述混合溶液质量的8wt%~10wt%。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述高岭土占所述混合溶液质量的8wt%~15wt%。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述脲占所述混合溶液质量的5wt%~8wt%。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述过硫酸铵占所述混合溶液质量的0.2wt%~0.3wt%,所述亚硫酸氢钠占所述混合溶液质量的0.1wt%~0.3wt%。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述N,N-亚甲基双丙烯酰胺占所述混合溶液质量的0.2wt%~0.4wt%。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述丙烯酸预先经过如下处理:

用质量浓度为30%的氢氧化钠水溶液将聚丙烯酸的pH值调节至5.5~6.5。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述淀粉为玉米淀粉。

10. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述聚合反应的温度为55℃~70℃;所述聚合反应的时间为3h~5h。

一种聚丙烯酸保水剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高吸水性树脂技术领域,尤其涉及一种聚丙烯酸保水剂的制备方法。

背景技术

[0002] 保水剂,又称土壤保水剂、高吸水剂、保湿剂、高吸水性树脂和高分子吸水剂等,一般由高吸水性树脂形成。保水剂能迅速吸收比自身重数百倍甚至上千倍的去离子水、数十倍至近百倍的含盐水分,而且具有反复吸水功能,吸水后膨胀为水凝胶,可缓慢释放水分供作物吸收利用,从而增强土壤保水性,对改良土壤结构、减少水的深层渗漏和土壤水分流失、促进作物生长发育十分有益。

[0003] 现有技术公开了多种农业用保水剂,如申请号为 01143497. X 的中国专利文献公开了一种农用高吸水性复合树脂的制备方法,以丙烯酰胺、丙烯酸、脂肪醇聚氧乙烯醚、N, N- 亚甲基双丙烯酰胺、偏重亚硫酸钾或亚硫酸氢钠、三乙醇胺、过硫酸铵或过硫酸钾、高岭土和膨润土为原料,采取自由基聚合的方法得到吸水性能良好、凝胶强度较高的树脂。但是,该树脂用作土壤保水剂时,不能提供农作物生长所需要的氮元素等营养元素。

[0004] 公开号为 CN1912007A 的中国专利文献公开了一种腐植酸盐保水剂及其制备方法,首先以低变质程度煤为原料制备腐植酸盐,然后以丙烯酸、丙烯酰胺、N, N- 亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸钾为原料制备丙烯酸-丙烯酰胺共聚物,再将腐植酸盐与丙烯酸-丙烯酰胺共聚物混合进行表面交联反应后,得到腐植酸盐复合保水剂,该保水剂吸水性能较好,而且能够为农作物生长提供多种营养元素。但是,其制备工艺复杂,不适合于工业化生产,不利于推广应用。公开号为 CN1687193A 的中国专利文献公开了一种复合型腐植酸保水剂及制备方法,包括以下步骤:首先以丙烯酸和马铃薯淀粉为原料进行接枝反应,得到聚合物凝胶;然后以十二烷基磷酸酯钾盐对腐植酸钠进行改性,得到改性腐植酸盐;将聚合物凝胶、改性腐植酸盐在甲醛和分散剂的存在下反应,得到复合型腐植酸保水剂。该保水剂能够为作物生长提供丰富的营养元素,但其制备工艺复杂,不适于规模化生产,不利于推广应用,且其制备过程中需要使用甲醛,会对环境造成危害。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种聚丙烯酸保水剂的制备方法,本发明提供的制备方法工艺简单、无污染、适于工业化生产。

[0006] 本发明提供了一种聚丙烯酸保水剂的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 将丙烯酸、高岭土、脲、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、N, N- 亚甲基双丙烯酰胺、淀粉和水混合均匀,得到混合溶液;

[0008] 所述混合溶液在无氧条件下进行聚合反应,得到聚丙烯酸保水剂。

[0009] 优选的,所述丙烯酸占所述混合溶液质量的 18wt%~22wt%。

[0010] 优选的,所述淀粉占所述混合溶液质量的 8wt%~10wt%。

[0011] 优选的,所述高岭土占所述混合溶液质量的 8wt%~15wt%。

- [0012] 优选的,所述脲占所述混合溶液质量的 5wt%~8wt%。
- [0013] 优选的,所述过硫酸铵占所述混合溶液质量的 0.2wt%~0.3wt%,所述亚硫酸氢钠占所述混合溶液质量的 0.1wt%~0.3wt%。
- [0014] 优选的,所述 N,N-亚甲基双丙烯酰胺占所述混合溶液质量的 0.2wt%~0.4wt%。
- [0015] 优选的,所述丙烯酸预先经过如下处理:
- [0016] 用质量浓度为 30%的氢氧化钠水溶液将聚丙烯酸的 pH 值调节至 5.5~6.5。
- [0017] 优选的,所述淀粉为玉米淀粉。
- [0018] 优选的,所述聚合反应的温度为 55℃~70℃;所述聚合反应的时间为 3h~5h。
- [0019] 与现有技术相比,本发明以丙烯酸、高岭土、脲和淀粉为原料,在引发剂和交联剂的作用下在水溶液中发生自由基聚合反应,得到聚丙烯酸保水剂。其中,淀粉具有可生物降解性能,使聚丙烯酸保水剂具有可生物降解性;高岭土能够增加聚丙烯酸保水剂的凝胶强度;脲的引入使得聚丙烯酸保水剂中含有农作物生长所需要的 N 元素,能够长期为作物提供 N 元素,促进作物的生长。由此可见,通过本发明提供的方法制备得到的聚丙烯酸保水剂不仅强度较好、具有可生物降解性、能够为农作物生长提供 N 元素,而且成本较低。同时,通过本发明提供的方法得到的保水剂吸水效果较好,实验表明,通过本发明提供的方法得到的保水剂的吸水倍率为 180~520,吸生理食盐水倍率为 30~60。此外,本发明通过水溶液自由基聚合的方式制备聚丙烯酸保水剂,工艺简单、无污染、适于工业化生产。

具体实施方式

- [0020] 本发明提供了一种聚丙烯酸保水剂的制备方法,包括以下步骤:
- [0021] 将丙烯酸、高岭土、脲、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、淀粉和水混合均匀,得到混合溶液;
- [0022] 所述混合溶液在无氧条件下进行聚合反应,得到聚丙烯酸保水剂。
- [0023] 本发明以丙烯酸、高岭土、脲和淀粉为原料,在引发剂和交联剂的作用下在水溶液中发生自由基聚合反应,得到聚丙烯酸保水剂,工艺简单、无污染、适于工业化生产。
- [0024] 本发明以丙烯酸为原料制备聚丙烯酸保水剂,本发明优选质量浓度为 30%的氢氧化钠溶液将丙烯酸的 pH 值调节至 5.5~6.5。
- [0025] 淀粉的加入不仅降低了聚丙烯酸保水剂的生产成本,而且使得得到的聚丙烯酸保水剂具有生物降解性能,从而不会对土壤造成不良影响。所述淀粉可以为玉米淀粉、土豆淀粉、红薯淀粉等,淀粉优选为玉米淀粉。
- [0026] 淀粉的加入虽然降低了生产成本,但也降低了得到的聚丙烯酸保水剂的强度,为了减轻淀粉对强度的影响,本发明同时添加高岭土。
- [0027] N 元素是作物生长过程中大量需要的营养元素,为了使所述聚丙烯酸保水剂能够长期为植物提供营养元素,促进作物生长,本发明同时添加脲,即尿素。脲是一种高浓度氮肥,以脲为原料制备得到的聚丙烯酸保水剂能够长期为作物提供 N 元素,甚至能够伴随作物的整个生长周期。
- [0028] 本发明以过硫酸钠为氧化剂、亚硫酸氢钠为还原剂形成氧化还原引发体系,引发丙烯酸在水溶液中的自由基聚合反应。本发明以 N,N-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂使聚丙烯酸、淀粉、高岭土等发生交联,从而提高聚丙烯酸保水剂的性能。

[0029] 本发明对丙烯酸、高岭土、脲、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、N, N- 亚甲基双丙烯酰胺、淀粉和水的混合顺序没有特殊限制, 优选为按照以下步骤混合:

[0030] 将丙烯酸和高岭土混合均匀后, 加入脲, 再次混合均匀后加入过硫酸铵、亚硫酸氢钠和 N, N- 亚甲基双丙烯酰胺, 混合均匀, 再加入淀粉和水, 混合均匀, 得到混合溶液。

[0031] 在所述混合溶液中, 所述丙烯酸的质量百分数优选为 18%~22%, 更优选为 19%~21%; 所述淀粉的质量百分数优选为 8%~10%, 更优选为 8.5%~9.5%; 所述高岭土的质量百分数优选为 8%~15%, 更优选为 10%~13%; 所述脲的质量百分数优选为 5%~8%, 更优选为 6%~7%; 所述硫酸铵的质量百分数优选为 0.2%~0.3%, 所述亚硫酸氢钠的质量百分数优选为 0.1%~0.3%; 所述 N, N- 亚甲基双丙烯酰胺的质量百分数优选为 0.2%~0.4, 更优选为 0.25%~0.35%。本领域技术人员可以理解, 所述混合溶液中各组分的质量百分数由各组分的添加量决定。

[0032] 使所述混合溶液在无氧条件下进行聚合反应, 即可得到聚丙烯酸保水剂。本发明优选通过向所述混合溶液中通氮气除氧的方法获得无氧条件。所述丙烯酸在由过硫酸铵和亚硫酸氢钠组成的引发体系的作用下发生自由基聚合; 同时, 在交联剂 N, N- 亚甲基双丙烯酰胺的作用下, 淀粉、丙烯酸、聚丙烯酸、高岭土等发生交联, 提高得到的聚丙烯酸保水剂的性能。按照本发明, 所述聚合反应的温度优选为 55℃~70℃, 更优选为 60℃~65℃, 所述聚合反应的时间优选为 3h~5h, 更优选为 3.5h~4.5h。

[0033] 聚合反应完成后, 得到凝胶状聚合物, 将所述凝胶状聚合物切块、干燥、粉碎后即可得到聚丙烯酸保水剂。

[0034] 对所述聚丙烯酸保水剂进行吸水性能测试和吸液性能测试, 测试方法如下:

[0035] 吸水性能 ($Q_{\text{水}}$) 的测定:

[0036] 准确称取 0.1 克保水剂试样, 放入 400mL 烧杯中, 加入 150mL 去离子水, 在室温下静置 4 小时后, 用 100 目的金属网过滤 1 小时, 除去多余的去离子水, 称重。

[0037] 吸水率的计算公式如式 (I) 所示:

[0038]

$$Q_{\text{水}} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \quad (\text{I})$$

[0039] 上式中, $Q_{\text{水}}$ 为吸水率, 单位为 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;

[0040] W_0 为保水剂吸水前重量, 单位为 g;

[0041] W_1 为保水剂吸水后重量, 单位为 g。

[0042] 吸液性能 ($Q_{\text{盐}}$) 的测定:

[0043] 准确称取 0.3 克保水剂试样, 放入 200mL 烧杯中, 加入 80mL 0.9% 的 NaCl 溶液或含其它离子的溶液, 在室温下静置 4 小时后, 用 100 目的金属网过滤 1 小时, 除去多余的水溶液, 称重。

[0044] 吸液率的计算公式如式 (II) 所示:

[0045]

$$Q_{\text{盐}} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \quad (\text{II})$$

[0046] 上式中, $Q_{\text{盐}}$ 为吸液率, 单位为 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$;

[0047] W_0 为保水剂吸液前重量,单位为 g;

[0048] W_1 为保水剂吸液后重量,单位为 g。

[0049] 对通过本发明提供的方法制备的聚丙烯酸保水剂进行吸水性能测试和吸液性能测试,其吸水率为 180 ~ 520g/g,吸生理食盐水率为 30 ~ 60g/g。

[0050] 与现有技术相比,本发明以丙烯酸、高岭土、脲和淀粉为原料,在引发剂和交联剂的作用下在水溶液中发生自由基聚合反应,得到聚丙烯酸保水剂。其中,淀粉具有可生物降解性能,使得到的聚丙烯酸保水剂具有可生物降解性;高岭土能够增加得到的聚丙烯酸保水剂的强度;脲的引入使得得到的聚丙烯酸保水剂中含有农作物生长所需要的 N 元素,能够长期为作物提供 N 元素,促进作物的生长。由此可见,通过本发明提供的方法制备得到的聚丙烯酸保水剂不仅强度较好、具有可生物降解性、能够为农作物生长提供 N 元素,而且成本较低。同时,通过本发明提供的方法得到的保水剂吸水效果较好,实验表明,通过本发明提供的方法得到的保水剂的吸水倍率为 180 ~ 520 倍,吸生理食盐水倍率为 30 ~ 60 倍。此外,本发明通过水溶液自由基聚合的方式制备聚丙烯酸保水剂,工艺简单、无污染、适于工业化生产。

[0051] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的聚丙烯酸保水剂的制备方法进行详细描述。

[0052] 以下各实施例中所用的原料均为从市场上购得。

[0053] 实施例 1

[0054] 将 18 克丙烯酸置于反应器中,用质量浓度 30% 的氢氧化钠水溶液中和至 pH 值为 5.5,加入 8 克高岭土,混合均匀后加入 5 克脲,继续混合均匀,然后加入 0.2 克过硫酸铵、0.1 克亚硫酸氢钠、0.2 克 N, N- 亚甲基双丙烯酰胺,混合均匀,再加入 8 克玉米淀粉和计量的去离子水,使水溶液的总重量为 100 克,混合均匀后通氮气 30 分钟,在 55℃ 温度下聚合 3 小时,得凝胶状聚合物,将凝胶状聚合物切块、干燥、粉碎得到聚丙烯酸保水剂。

[0055] 按照上文所述的方法对所述聚丙烯酸保水剂进行吸水性能测试,结果表明,其吸水倍率为 240 倍,吸生理食盐水倍率为 30 倍。

[0056] 实施例 2

[0057] 将 22 克丙烯酸置于反应器中,用质量份数 30% 的氢氧化钠水溶液中和至 pH 值为 6.5,加入高岭土 15 克,混合均匀后加入 8 克脲,继续混合均匀,然后加入过硫酸铵 0.3 克、亚硫酸氢钠 0.3 克、N, N- 亚甲基双丙烯酰胺 0.4 克,混合均匀,再加入玉米淀粉 10 克和计量的去离子水,使水溶液的总重量为 100 克,混合均匀后通氮气 30 分钟,在 70℃ 温度下聚合 5 小时,得凝胶状聚合物,将凝胶状聚合物切块、干燥、粉碎得到聚丙烯酸保水剂。

[0058] 按照上文所述的方法对所述聚丙烯酸保水剂进行吸水性能测试,结果表明,其吸水倍率为 460 倍,吸生理食盐水倍率为 60 倍。

[0059] 实施例 3

[0060] 将 18 克丙烯酸置于反应器中,用质量份数 30% 的氢氧化钠水溶液中和至 pH 值为 6.5,加入高岭土 15 克,混合均匀后加入 5 克脲,继续混合均匀,然后加入过硫酸铵 0.3 克、亚硫酸氢钠 0.1 克、N, N- 亚甲基双丙烯酰胺 0.2 克,混合均匀,再加入玉米淀粉 8 克和计量的去离子水,使水溶液的总重量为 100 克,混合均匀后通氮气 30 分钟,在 70℃ 温度下聚合 5 小时,得凝胶状聚合物,将凝胶状聚合物切块、干燥、粉碎得到聚丙烯酸保水剂。

[0061] 按照上文所述的方法对所述聚丙烯酸保水剂进行吸水性能测试,结果表明,其吸水倍率为 180 倍,吸生理食盐水倍率为 41 倍。

[0062] 实施例 4

[0063] 将 22 克丙烯酸置于反应器中,用质量份数 30% 的氢氧化钠水溶液中和至 pH 值为 6.5,加入高岭土 8 克,混合均匀后加入 8 克脲,继续混合均匀,然后加入过硫酸铵 0.2 克、亚硫酸氢钠 0.3 克、N,N-亚甲基双丙烯酰胺 0.4 克,混合均匀,再加入玉米淀粉 10 克和计量的去离子水,使水溶液的总重量为 100 克,混合均匀后通氮气 30 分钟,在 70℃ 温度下聚合 3 小时,得凝胶状聚合物,将凝胶状聚合物切块、干燥、粉碎得到聚丙烯酸保水剂。

[0064] 按照上文所述的方法对所述聚丙烯酸保水剂进行吸水性能测试,结果表明,其吸水倍率为 520 倍,吸生理食盐水倍率为 54 倍。

[0065] 实施例 5

[0066] 将 18 克丙烯酸置于反应器中,用质量份数 30% 的氢氧化钠水溶液中和至 pH 值为 5.5,加入高岭土 15 克,混合均匀后加入 6 克脲,继续混合均匀,然后加入过硫酸铵 0.3 克、亚硫酸氢钠 0.3 克、N,N-亚甲基双丙烯酰胺 0.4 克,混合均匀,再加入玉米淀粉 8 克和计量的去离子水,使水溶液的总重量为 100 克,混合均匀后通氮气 30 分钟,在 55℃ 温度下聚合 5 小时,得凝胶状聚合物,将凝胶状聚合物切块、干燥、粉碎得到聚丙烯酸保水剂。

[0067] 按照上文所述的方法对所述聚丙烯酸保水剂进行吸水性能测试,结果表明,其吸水倍率为 340 倍,吸生理食盐水倍率为 48 倍。

[0068] 实施例 6

[0069] 将 22 克丙烯酸置于反应器中,用质量份数 30% 的氢氧化钠水溶液中和至 pH 值为 5.5,加入高岭土 15 克,混合均匀后加入 5 克脲,继续混合均匀,然后加入过硫酸铵 0.3 克、亚硫酸氢钠 0.1 克、N,N-亚甲基双丙烯酰胺 0.2 克,混合均匀,再加入玉米淀粉 10 克和计量的去离子水,使水溶液的总重量为 100 克,混合均匀后通氮气 30 分钟,在 55℃ 温度下聚合 5 小时,得凝胶状聚合物,将凝胶状聚合物切块、干燥、粉碎得到聚丙烯酸保水剂。

[0070] 按照上文所述的方法对所述聚丙烯酸保水剂进行吸水性能测试,结果表明,其吸水倍率为 430 倍,吸生理食盐水倍率为 51 倍。

[0071] 实施例 7

[0072] 将 22 克丙烯酸置于反应器中,用质量份数 30% 的氢氧化钠水溶液中和至 pH 值为 6.1,加入高岭土 10 克,混合均匀后加入 8 克脲,继续混合均匀,然后加入过硫酸铵 0.3 克、亚硫酸氢钠 0.2 克、N,N-亚甲基双丙烯酰胺 0.3 克,混合均匀,再加入玉米淀粉 8 克和计量的去离子水,使水溶液的总重量为 100 克,混合均匀后通氮气 30 分钟,在 60℃ 温度下聚合 4 小时,得凝胶状聚合物,将凝胶状聚合物切块、干燥、粉碎得到聚丙烯酸保水剂。

[0073] 按照上文所述的方法对所述聚丙烯酸保水剂进行吸水性能测试,结果表明,其吸水倍率为 420 倍,吸生理食盐水倍率为 48 倍。

[0074] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。