

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200510094231.4

[51] Int. Cl.

C08F 220/04 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 3 月 7 日

[11] 公开号 CN 1923867A

[22] 申请日 2005.9.2

[21] 申请号 200510094231.4

[71] 申请人 安徽省农业科学院原子能农业应用研究所

地址 230031 安徽省合肥市农科南路 40 号

共同申请人 中国科学院等离子体物理研究所

[72] 发明人 李布青 杨剑波 郭肖颖 吴李君
余增亮

[74] 专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有限责
任公司

代理人 吴启运

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

有机硅改性高吸水性树脂及其制备方法

[57] 摘要

一种有机硅改性高吸水性树脂是由有机硅氧烷的水溶性缩聚体与乙烯基单体自由基共聚得到的交联聚合物,有机硅氧烷的用量为乙烯基单体总量的 0.1~5wt%。有机硅氧烷为通式 $Y(CH_2)_nSiX_3$ 表示的硅氧烷, Y 为乙烯基、环氧基、巯基等, X 为甲氧基、乙氧基、异丙氧基等。本树脂吸去离子水达 1000~4000 倍,吸盐水达 50~200 倍,对光、热和紫外线稳定,对化学介质稳定,既耐水又疏水透气,特别适合农业和卫生领域应用。

1、一种有机硅改性高吸水性树脂，其特征在于：使用有机硅氧烷的水溶性缩聚体与乙烯基单体自由基共聚得到的交联聚合物，有机硅氧烷的用量为乙烯基单体总量的0.1~5wt%。

2、根据权利要求1所述的树脂，其特征在于：由有机硅氧烷的水溶性缩聚体与丙烯酸自由基共聚得到的交联聚合物，有机硅氧烷的用量为丙烯酸单体的0.15~2.5wt%。

3、根据权利要求1所述的树脂，其特征在于：由有机硅氧烷的水溶性缩聚体与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸自由基共聚得到的交联聚合物，有机硅氧烷的用量为2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的0.15~2.5wt%。

4、根据权利要求1所述的树脂，其特征在于：由有机硅氧烷的水溶性缩聚体与丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸自由基共聚得到的交联聚合物，有机硅氧烷的用量为乙烯基单体总量为0.15~2.5wt%。

5、根据权利要求1所述的树脂，其特征在于：由有机硅氧烷的水溶性缩聚体与丙烯酸、丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸自由基共聚得到的交联聚合物，有机硅氧烷的用量为乙烯基单体总量的0.15~2.5wt%。

6、由权利要求1所述的有机硅改性高吸水性树脂的制备方法，包括配料、中和、通氮脱氧、自由基聚合以及干燥和粉碎各单元过程，其特征在于：所述的自由基聚合是有机硅氧烷的水溶性缩聚体与乙烯基单体的自由基共聚聚合，有机硅氧烷的用量为乙烯基单体总量的0.1~5wt%，所述的有机硅氧烷为通式 $Y(CH_2)_nSiX_3$ 表示的硅氧烷，Y为乙烯基、环氧基、巯基，X为甲氧基或乙氧基或异丙氧基。

7、根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于：有机硅氧烷的用量为乙烯基单体总量的0.15~2.5wt%。

8、根据权利要求6或7所述的制备方法，其特征在于：自由基共聚聚合时还可以加入化学交联剂，其用量为乙烯基单体总用量的0.01~0.5wt%。

有机硅改性高吸水性树脂及其制备方法

一、技术领域

本发明涉及一种功能高分子材料及其制备方法，特别涉及一种高吸水性树脂及其制备方法，确切地说是一种有机硅改性高吸水性树脂及其制备方法。

二、背景技术

高吸水树脂 (superabsorbent, SAP) 是一种功能性高分子材料，其实质是轻度交联的具有空间网络结构的体型高分子聚合物，分子链上有许多亲水基团、不溶于水和有机溶剂，但遇水时吸水膨胀，受压时所吸的水亦不易被挤出，既有高分子材料的优点，又有独特的高吸水性能和强保水能力。在已工业化的 SAP 中合成系占主导地位，合成系 SAP 种类很多，主要有丙烯酸类、丙烯腈类、丙烯酰胺类、聚乙烯醇类、聚氧化乙烯类等。合成的原理是自由基引发聚合，常用的引发剂有过硫酸盐类、过氧化物类、偶氮异二丁腈等，此外还有辐射引发，如 γ - 射线、紫外线、微波等，聚合时化学交联 (加交联剂) 或辐射交联，产物有均聚物、共聚物、接枝共聚等。聚合方法主要有本体法、溶液法、反相悬浮法和乳液法等 (CN1206252C)。

SAP 是典型的矩阵型产品，其性能要求随用途不同而异，如生理卫生用的 SAP，要求其纤维有良好的固着性，吸水性强、吸水速度快，优良的耐尿性和抗剪切性等 (CN1093932A、CN1229808A)。农用的 SAP 要求生物和化学稳定性好，吸水、释水可逆性好、吸水后还应有较高的凝胶强度，耐盐性好，抗紫外降解等 (CN1359974A、200510040789.4)。油田堵水用 SAP 要求与地层有较强的可逆性结合力，有选择性封堵地层裂缝、孔道的作用。对 SAP 进行改性是提高其性能的主要手段之一，符合通用型 SAP 向专用型 SAP 的发展方向。

用有机硅对作为粘胶剂和其他助剂 (如皮革涂饰剂、造纸施胶剂、建筑涂料、摩岩石刻保护剂等) 的聚丙烯酸酯乳液进行改性多有研究和报道。改性后聚合物薄膜耐水性增强，但吸水率下降，因为聚合物中 Si-O-Si 链具有增水性，此外硅氧链中烷氧基水解产生活性 -Si(OH) 基团会缩合产生较多的交联点，这些都阻碍了水分子渗透 (《高分

子材料科学与工程》Vol.19 No.1 龚兴宇等“ γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷改性丙烯酸酯的研究”；《有机硅材料》Vol.17 No.1 范德勤等“乙烯基三乙氧基硅烷/丙烯酸酯共聚乳液的研究”。

王勇等曾用硅凝胶对 CMC 接枝丙烯酸盐进行改性（《武汉理工大学学报》Vol.26 No.8）。肖春妹等曾用硅溶胶对 HEC-(AM-AA) 高吸水性树脂进行改性（《化工新型材料》Vol.32、No.7）。用有机硅改性高吸水性树脂也有研究报道，均用于油田钻井或采油时的堵漏剂，如王正良等用有机硅与乙烯基阴、阳、非离子单体溶液共聚得到堵漏剂 JPD（《石油钻井技术》Vol.23、No.1）；胡三清等用有机硅与丙烯酸、丙烯腈、丙烯酰胺溶液共聚得到堵漏剂 JAR（《湖北化工》、2000 年 No.1）；郑延成等用有机硅-双丙烯酰胺与丙烯酸盐-丙烯酰胺共聚得到油田堵水剂（《钻采工艺》Vol.22、No.5、《精细石油化工》1999 年 No.5）；王正良等用有机硅 KH-570-双丙烯酰胺 BIS 与丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯腈、二甲基二烯丙基氯化铵溶液共聚得到堵水剂 JBD（《江汉石油学院学报》Vol.25、No.1）。CN1085590A 公开了一种有机硅与阴、阳、非离子单位在分散剂 XL-23 存在下水溶液化学聚合制备石油开采用堵水调剖剂。

三、发明内容

申请人在农用新型高吸水性材料研究（国家 863 计划项目[2004AA32G060]）和卫生用高吸水性材料研究中发现有机硅氧烷可以显著改善乙烯基单体均聚或共聚高吸水性树脂的性能，并开发了一类新型有机硅改性高吸水性树脂。本高吸水性树脂由有机硅氧烷在稀酸催化下水解产生的水溶性缩聚体与乙烯基单体自由基共聚生成的交联聚合物。

所述的有机硅氧烷为通式 $Y(CH_2)_nSiX_3$ 表示的硅氧烷，Y 为反应性官能团，如乙烯基、环氧基、巯基等，X 为易水解的烷氧基，如甲氧基、乙氧基、异丙氧基等。例如（但不限于）：乙烯基三甲氧基硅烷；乙烯基三异丙氧基硅烷；乙烯基三乙氧基硅烷；乙烯基甲基二乙氧基硅烷；乙烯基-三-(2-甲氧基乙氧基)硅烷； γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷； γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷； γ -缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷； γ -缩水甘油醚氧基丙基甲基二乙氧基硅烷； γ -氨丙基三乙氧基硅烷等。有机硅氧烷原本不溶于水，但在稀酸作用下，X 基团水解生成硅醇便溶于水，同时发生缩聚，生成二官能团至多官能团（即带有两个至多个反应性 Y 官能团）的二缩至

多缩聚硅氧烷。低缩聚硅氧烷溶于水，但在酸性条件下，若长时间放置，则会进一步缩聚生成不溶性的多缩聚硅氧烷。本发明中仅使用水溶性的低缩聚硅氧烷。所用的酸选自醋酸或阴离子单体如丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等。

所述的乙烯基单体包括丙烯酸类、丙烯酰胺类、丙烯腈类、聚乙烯醇类、苯乙烯类、聚氧化乙烯类等，优选丙烯酸（AA）、丙烯酰胺（AM）和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸（AMPS）。

本有机硅改性高吸水性树脂的制备可使用常规的化学引发聚合或者水溶液中辐射引发聚合。化学引发聚合可采用公知的水溶液聚合或者乳液聚合或者反相悬浮聚合。无论何种方法，都包括配料、部分中和、通氮脱氧、自由基聚合以及干燥和粉碎各单元过程，其特征是均使用有机硅氧烷的水溶性缩聚体（下简称低聚硅氧烷）与乙烯基单体自由基共聚聚合。有机硅氧烷的用量是乙烯基单体总量的0.1~5wt%，优选0.15~2.5wt%。反应的温度与时间随工艺方法不同而有差别，一般为40~80℃、0.5~2小时。当使用AMPS时，可以中和，也可以不中和。

低聚硅氧烷既是参与共聚的单体，也起交联剂的作用，因为其含有至少两个反应性官能团，共聚时可以不加其他化学交联剂，但实验证明，也可少量加入其他化学交联剂一道反应，加入量为单体总量的0.01~0.5wt%。常用的双官能团和多官能团化学交联剂均可使用，如N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、聚乙二醇双丙烯酸酯等。众所周知，交联度与树脂的吸水性能反相关、与树脂的凝胶强度正相关，应根据应用场合的要求确定。

本高吸水性树脂吸去离子水达1000~4000倍，吸盐水（0.9%NaCl）达50~200倍。经改性本树脂的网状结构中含有一Si-O-Si-键，硅氧键键能高，内聚能低，键长长，使本树脂具有优良的耐高低温性、耐候性和柔韧性，对光、热和紫外线稳定，对化学介质稳定，既耐水又疏水透气。由于有机硅氧烷中的烷氧基水解生成-Si-OH，能与土壤或纤维中的羟基形成氢键或缩合形成-Si-O-Si-键，增加了其与土壤或纤维或其他无机填料的结合力，使凝胶与基质的亲和性和自身强度大大提高，尤其适合于农用和卫生用。特别是烷氧基水解生成硅醇并缩聚交联成网状这一过程不仅发生在共聚时，而且在使用过程中也会发生，这就使得本树脂初期交联密度低，吸水性好，而在使用过程的后期交联密度也不会显著降低，一直能保护较好的凝胶强度。

四、具体实施方式

(一)、低聚硅氧烷的制备

称取所需量的有机硅氧烷，投入 0.1~3wt%浓度的稀醋酸溶液中溶解，控制有机硅氧烷的浓度 0.1~5%，清彻透明的低聚硅氧水溶液供聚合时使用，若溶液出现混浊则不宜使用。所用的酸最好采用 AA 或 AMPS 的稀溶液。

(二)、有机硅改性高吸水性树脂的制备

非限定实施例叙述如下：

水溶液化学聚合

1、取 AA 用碱部分中和，中和度 70~90%，向该单体溶液中加入低聚硅氧烷水溶液，控制有机硅氧烷的用量为 AA 的 0.1wt%，用水调节单体总浓度，搅拌下通氮脱氧，再加入 0.05~0.25%的引发剂过硫酸钾（使用 1~10wt%水溶液）；在 40~60℃条件反应 0.5~2 小时，冷却后取出胶状物，破碎、干燥即得有机硅改性 AA 高吸水性树脂。

2、依次控制有机硅氧烷的用量为 AA 的 0.15wt%、0.2wt%、0.5wt%、1.0wt%、2.0wt% 和 3.0wt%，操作同实施例 1。

3、在实施例 1 和 2 中还可以加入化学交联剂聚乙二醇双丙烯酸酯或 N、N'-亚甲基双丙烯酰胺，用量为单体总量的 0.1~0.5wt%或 0.01~0.05wt%，操作相同。

4、以 AMPS 替换实施例 1、2 和 3 中的 AA，操作同实施例 1，得到有机硅改性 AMPS 高吸水性树脂。

5、以 AM 和 AMPS 替换实施例 1、2 和 3 中的 AA，操作同实施例 1，得到有机硅改性 AM/AMPS 高吸水性树脂。

6、以 AA、AM 和 AMPS 替换实施例 1、2 和 3 中的 AA，操作同实施例 1，得到有机硅改性 AA/AM/AMPS 高吸水性树脂。

辐射聚合

7、将 AA 用碱部分中和，中和度 70~90%。向部分中和的 AA 单体水溶液中加入低聚硅氧烷水溶液，控制有机硅氧烷的用量为单体总量的 0.1wt%，用水调节单体总浓度，通氮脱氧后置钴源室内预定剂量率处辐射一定时间，当辐射总剂量达 1.0~2.0KGy 时聚合完成，取出胶状物剪碎，干燥后粉碎即得有机硅改性 AA 高吸水性树脂。

8、依次控制有机硅氧烷的用量为 AA 的 0.15wt%、0.2wt%、0.5wt%、1.0wt%、2.0wt%

和 3.0wt%，操作同实施例 7。

9、在实施例 7 和 8 中还可以加入化学交联剂聚乙二醇双丙烯酸酯或 N、N'-亚甲基双丙烯酰胺，用量为单体总量的 0.1~0.5wt%或 0.01~0.05wt%，操作相同。

10、以 AMPS 替换实施例 7、8 和 9 中的 AA，操作同实施例 7，得到有机硅改性 AMPS 高吸水性树脂。

11、以 AM 和 AMPS 替换实施例 7、8 和 9 中的 AA，操作同实施例 7，得到有机硅改性 AM/AMPS 高吸水性树脂。

12、以 AA、AM 和 AMPS 替换实施例 7、8 和 9 中的 AA，操作同实施例 7，得到有机硅改性 AA/AM/AMPS 高吸水性树脂。

反相悬浮聚合

13、在装有搅拌器、温度计、回流冷凝管和氮气管的四口烧瓶中加入溶剂（如环己烷）、分散剂（如 Span-60），搅拌使完全溶解（必要时微微加热），搅拌下加入预先制备好的部分中和 AA 单体水溶液、有机硅氧烷水溶液（控制有机硅氧烷用量为单体总量的 0.1wt%）、引发剂（如 KPS 或 APS）溶液，通氮脱氧后升温，于 50~80℃条件下反应 0.5~2 小时，冷却后出料、脱溶、过滤、干燥即得有机硅改性 AA 高吸水性树脂。

14、依次控制有机硅氧烷的用量为 AA 的 0.15wt%、0.2wt%、0.5wt%、1.0wt%、2.0wt% 和 3.0wt%，操作同实施例 13。

15、在实施例 13 和 14 中还可以加入化学交联剂聚乙二醇双丙烯酸酯或 N、N'-亚甲基双丙烯酰胺，用量为单体总量的 0.1~0.5wt%或 0.01~0.05wt%，操作相同。

16、以 AMPS 替换实施例 13、14 和 15 中的 AA，操作同实施例 13，得到有机硅改性 AMPS 高吸水性树脂。

17、以 AM 和 AMPS 替换实施例 13、14 和 15 中的 AA，操作同实施例 13，得到有机硅改性 AM/AMPS 高吸水性树脂。

18、以 AA、AM 和 AMPS 替换实施例 13、14 和 15 中的 AA，操作同实施例 13，得到有机硅改性 AA/AM/AMPS 高吸水性树脂。