



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102226008 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 26

(21) 申请号 201110142952. 3

(22) 申请日 2011. 05. 30

(71) 申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街 5  
号

(72) 发明人 陈煜

(51) Int. Cl.

*C08J 3/075* (2006. 01)

*C08J 3/24* (2006. 01)

*C08K 3/24* (2006. 01)

*C08K 3/32* (2006. 01)

*C08L 33/26* (2006. 01)

*C08L 33/02* (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一类高吸水性材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一类高吸水性材料的制备方法,属于高分子材料制备领域。本发明的方法采用线性的亲水性聚合物为原料,与高价阳离子通过聚电解质复合作用交联,形成高吸水性凝胶,进而进一步的干燥制得具有高吸水性能的材料。本发明的方法制备过程放热小,反应条件温和,适宜于对被包埋物的固定和保护;采用本发明方法制备的高吸水性材料具有优异的吸水性能,还具有一定的可降解性能,可制成粉末、海绵状、膜片状,产物表面柔软光滑,可广泛应用在农业、医用材料及生理卫生材料等领域。

1. 一类高吸水性材料的制备方法,其特征在于具体方法如下:

在 10 ~ 90°C 下,将亲水性聚合物以质量浓度为 0.1 ~ 10% 溶解到水中,在 5 转 / 分钟 ~ 300 转 / 分钟的搅拌速度下搅拌,使亲水性聚合物溶解均匀;然后加入酸性或碱性化合物调节溶液的 pH 值为 3 ~ 13,相同转速下继续搅拌 1 ~ 30 分钟;再加入占亲水性聚合物溶液质量 1 ~ 40% 的交联剂水溶液,交联剂水溶液中交联剂的质量浓度为 1 ~ 50%,相同转速下搅拌 20 分钟 ~ 8 小时后制得高吸水性凝胶;最后将高吸水性凝胶干燥后制得最终产品;

其中,所述的亲水性聚合物为下列一种单体组成的均聚物或多种单体组成的共聚物:丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯腈、乙烯基吡咯烷酮、2- 丙烯酰胺基 - 甲基丙磺酸、乙烯基磺酸、丙烯酸酯类、乙烯醇;

所述的碱性化合物为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、氨水中的一种或多种的复配物;

所述的酸性化合物为盐酸、硫酸、磷酸、乳酸中的一种或多种的复配物;

所述的交联剂为铝、铁、铅、铬、钛的有机或无机盐类,或含有两个以上季铵基团的季铵盐类。

2. 如权利要求 1 所述的一类高吸水性材料的制备方法,其特征在于:所述的亲水性聚合物优选为聚丙烯酸、丙烯酸与丙烯酰胺组成的共聚物、丙烯酸与乙烯基吡咯烷酮组成的共聚物,其中,丙烯酸单元占共聚物质量含量的 30% ~ 95%;亲水性聚合物溶解到水中的质量浓度优选为 0.8 ~ 5%。

3. 如权利要求 1 所述的一类高吸水性材料的制备方法,其特征在于:所述的碱性化合物优选为氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钠与氨水以摩尔比为 1 : 1 组成的复配物。

4. 如权利要求 1 所述的一类高吸水性材料的制备方法,其特征在于:所述的酸性化合物优选为盐酸或盐酸与磷酸以摩尔比为 4 : 1 组成的复配物。

5. 如权利要求 1 所述的一类高吸水性材料的制备方法,其特征在于:加入酸性或碱性化合物后调节溶液的 pH 值优选为 3.5 ~ 11.5。

6. 如权利要求 1 所述的一类高吸水性材料的制备方法,其特征在于:所述的交联剂优选为氯化铝、硫酸铝、铝柱撑蒙脱土、磷酸铝、聚合氯化铝、氯化铁、硫酸铁;交联剂水溶液中交联剂的质量浓度优选为 10 ~ 25%,交联剂水溶液占聚合物溶液质量优选为 5 ~ 20%。

7. 如权利要求 1 所述的一类高吸水性材料的制备方法,其特征在于:所述的高吸水性凝胶采用不同干燥条件可制得粉末状、海绵、膜片状材料。

## 一类高吸水性材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一类高吸水性材料的制备方法,属于高分子材料制备领域。

### 背景技术

[0002] 高吸水性材料由于其优异的吸水、保水性能,近年来在生理卫生用品、农业生产、智能化药物控释及体液吸附材料中的应用受到关注。

[0003] 但目前高吸水性材料制备的主要方法,是通过亲水性的乙烯基单体的自由基聚合反应,同时交联的方法来制备的。这种方法虽然是目前工业上大量采用的方法,但是存在以下的问题:

[0004] ①自由基溶液聚合法在聚合过程中容易形成大块的凝胶,同时聚合过程放出大量的热,凝胶的散热困难,反应装置直径受到限制;反应装置中附属的要求较高的冷凝系统增加了生产成本。

[0005] ②反相乳液聚合法虽然散热容易,但是聚合过程中需要使用大量的有机溶剂,存在一定的环境污染,同时有机溶剂的存在也限制了乙烯基单体的充分聚合,影响了聚合物分子量及吸水性能的提高。

[0006] ③在高吸水性材料中对药物、微生物、肥料、农药等分子的包埋,是进一步提高高吸水性材料功能性的重要途径。但由于上述的聚合过程中放出大量的热,容易对被包埋分子产生一定的破坏作用;此外,聚合过程中常采用的过氧类或氧化-还原引发体系,也容易对被包埋物起到一定的氧化破坏作用。因此,在聚合过程中包埋效果不佳。但当高吸水性材料的网络形成后,又不利于被包埋物进入网络内部,也影响了包埋效果。上述问题限制了高吸水性材料的功能化改性应用。

[0007] ④高吸水性材料制备所形成的凝胶,干燥后脆而硬,必须将其粉碎成粉末后才可使用。但是,在高吸水性材料作为医用材料与人体皮肤、粘膜等接触使用时,粉末状的材料膨胀后易粘连在皮肤、粘膜的表面,造成使用后清理困难的缺陷。若能提高高吸水性材料的成膜性能,将会大大扩展高吸水性材料的应用范围。

### 发明内容:

[0008] 本发明的目的是为了解决传统聚方法制备高吸水性材料时存在生产成本低、吸水性能差、包埋效果不好、使用后清理困难,并且有一定的环境污染等问题,而提供一种新的高吸水性材料的制备方法。该方法采用线性的亲水性聚合物为原料,与高价阳离子通过聚电解质复合作用交联,形成高吸水性凝胶,进而进一步的干燥制得具有高吸水性能的粉状、海绵或膜片状材料。

[0009] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0010] 本发明的一类高吸水性材料的制备方法,具体方法如下:

[0011] 在 10 ~ 90℃下,将亲水性聚合物以质量浓度为 0.1 ~ 10%溶解到水中,在 5 转/分钟 ~ 300 转/分钟的搅拌速度下搅拌,使亲水性聚合物溶解均匀;然后加入酸性或碱性化

合物调节溶液的 pH 值为 3 ~ 13, 继续搅拌 1 ~ 30 分钟; 再加入占亲水性聚合物溶液质量 1 ~ 40% 的交联剂水溶液, 交联剂水溶液中交联剂的质量浓度为 1 ~ 50%, 搅拌 20 分钟 ~ 8 小时后制得高吸水性凝胶; 最后将高吸水性凝胶干燥后制得最终产品。

[0012] 在上述制备方法中, 所述的亲水性聚合物为下列一种单体组成的均聚物或多种单体组成的共聚物: 丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯腈、乙烯基吡咯烷酮、2- 丙烯酰胺基 - 甲基丙磺酸、乙烯基磺酸、丙烯酸酯类、乙烯醇; 优选为聚丙烯酸、丙烯酸与丙烯酰胺组成的共聚物、丙烯酸与乙烯基吡咯烷酮组成的共聚物, 其中丙烯酸单元占共聚物质量含量的 30% ~ 95%; 亲水性聚合物溶解到水中的质量浓度优选为 0.8 ~ 5%。

[0013] 所述的碱性化合物为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、氨水中的一种或多种的复配物, 优选为氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钠与氨水以摩尔比为 1 : 1 组成的复配物。

[0014] 所述的酸性化合物为盐酸、硫酸、磷酸、乳酸中的一种或多种的复配物, 优选为盐酸或盐酸与磷酸以摩尔比为 4 : 1 组成的复配物。

[0015] 加入酸性或碱性化合物后调节溶液的 pH 值优选为 3.5 ~ 11.5。

[0016] 所述的交联剂为铝、铁、锆、铬、钛的有机或无机盐类, 或含有两个以上季铵基团的季铵盐类, 优选为氯化铝、硫酸铝、铝柱撑蒙脱土、磷酸铝、聚合氯化铝、氯化铁、硫酸铁; 所述的交联剂水溶液中交联剂的质量浓度优选为 10 ~ 25%, 交联剂水溶液占聚合物溶液质量优选为 5 ~ 20%。

[0017] 将高吸水性凝胶在 50 ~ 300°C 下进行加热干燥并粉碎后获得粉状产物;

[0018] 将高吸水性凝胶在 10 ~ 200°C 下进行微波干燥并粉碎后获得粉状产物;

[0019] 将高吸水性凝胶冷冻冻结后, 在 -10 ~ -70°C 的冷冻干燥机中冻干后可制得膜片状、海绵状产物, 若将此海绵状产物粉碎后也可获得粉状产物。

[0020] 有益效果

[0021] 本发明的方法制备过程放热小, 不用采用氧化性强的引发剂, 反应条件温和, 适宜于对被包埋物的固定和保护, 从而实现对被包埋物的缓释; 对亲水性高分子链分子量可控, 制备过程条件温和, 对反应釜的散热性要求不高, 不需要任何有机溶剂, 适宜于大规模的工业生产; 采用本发明方法制备的产品具有优异的吸水性能, 还具有一定的可降解性能; 其吸水倍率可达 860 克 / 克, 在 0.9% 的生理盐水中的吸水倍率可达 70 克 / 克; 除可制备成粉末状产物外, 该类高吸水性材料还可制成海绵、膜片状, 海绵、膜片状产物表面柔软光滑, 这类高吸水性材料在农业、医用材料及生理卫生材料等领域将具有重要的应用价值。

### 具体实施方式:

[0022] 下面结合实施例对本发明的内容做进一步说明:

[0023] 实施例 1

[0024] 在 60°C 下, 将 20 克丙烯酸与丙烯酰胺各占质量分数 50% 的共聚物溶解到 1313 克水中, 在 120 转 / 分钟的搅拌速度下搅拌使高分子聚合物溶解均匀后, 加入氢氧化钠调节溶液的 pH 值为 8.5 后, 继续搅拌 15 分钟, 加入 270 克质量浓度为 18% 的氯化铝水溶液; 在 60°C 下, 以 120 转 / 分钟的搅拌速度下继续搅拌 2 小时后制得高吸水性凝胶, 将产品在 120°C 的烘箱中干燥后, 粉碎制得粉状高吸水性材料。

[0025] 实施例 2

[0026] 在 70℃下,将 20 克丙烯酸与乙烯基吡咯烷酮以质量比为 7 : 3 组成的高分子共聚物溶解到 980 克水中,在 100 转 / 分钟的搅拌速度下搅拌使高分子聚合物溶解均匀后,加入盐酸与磷酸以摩尔比为 4 : 1 组成的复配物调节溶液的 pH 值为 3.8 后,继续搅拌 20 分钟,加入 204 克质量浓度为 15% 的交联剂聚合氯化铝水溶液;在 70℃下,以 100 转 / 分钟的搅拌速度下继续搅拌 3 小时后制得高吸水性凝胶。将凝胶冻结后在 -65℃的冷冻干燥机中干燥后制得海绵状产物。

[0027] 实施例 3

[0028] 在 60℃下,将 20 克聚丙烯酸溶解到 1313 克水中,在 100 转 / 分钟的搅拌速度下搅拌使高分子聚合物溶解均匀后,加入醋酸调节溶液的 pH 值为 3.8 后,继续搅拌 15 分钟,并进一步搅拌 15 分钟后,加入 203 克质量浓度为 30% 的交联剂磷酸铝水溶液;在 60℃下,以 100 转 / 分钟的搅拌速度下继续搅拌 4 小时后制得高吸水性凝胶。将凝胶冻结后在 -65℃的冷冻干燥机中干燥后制得海绵状产物。

[0029] 实施例 4

[0030] 在 75℃下,将 20 克丙烯酸与 2- 丙烯酰胺基 - 甲基丙磺酸以质量比为 7 : 3 获得的共聚物溶解到 980 克水中,在 150 转 / 分钟的搅拌速度下搅拌使高分子聚合物溶解均匀后,加入氨水调节溶液的 pH 值为 80 后,继续搅拌 15 分钟,加入 300 克质量浓度为 20% 的氯化铁水溶液;在 75℃下,以 150 转 / 分钟的搅拌速度下继续搅拌 3 小时后制得高吸水性凝胶,将产品冻结后在 -65℃的冷冻干燥机中冻干制得膜状产品。

[0031] 本发明所制备的高吸水性材料的吸液性能测试:

[0032] 称取 0.20 克的高吸水性材料,置于尼龙布袋中后放入盛有吸收液体的烧杯中,在室温下充分溶胀 10 分钟后除去布袋表面的液体,称量吸液后材料的质量。吸液倍率 Q 通过下式计算:

$$[0033] \quad Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1}$$

[0034] 式中,Q-吸液倍率,克 / 克 ; $m_1$ -吸液前高吸水性材料的质量,克 ; $m_2$ -吸液后高吸水性材料的质量,克。

[0035] 实施例 1 得到的高吸水性材料的吸水倍率达 810 克 / 克,吸生理盐水倍率达 62 克 / 克。实施例 2 得到的高吸水性海绵的吸水倍率达 860 克 / 克,吸生理盐水倍率达 70 克 / 克。实施例 3 得到的高吸水性海绵的吸水倍率达 752 克 / 克,吸生理盐水倍率达 68 克 / 克。实施例 4 得到的高吸水性膜的吸水倍率达 730 克 / 克,吸生理盐水倍率达 59 克 / 克。对临床使用的聚乙烯醇海绵吸水倍率为 110 克 / 克,吸生理盐水倍率为 51 克 / 克。