

超高吸水性聚丙烯酸钠的制备*

黄美玉 吴如 蒋利人 衡淑云

(中国科学院化学研究所)

摘 要

以聚- γ -巯丙基硅氧烷作为引发剂,将丙烯酸和少量交联剂对二乙烯基苯,在四氯化碳和氢氧化钠水溶液中进行共聚,可得到吸水量400倍以上的超高吸水性聚丙烯酸钠。如果同时加入二氧六环,没有交联剂对二乙烯基苯,也可以得到吸水量将近400倍的超高吸水性聚丙烯酸钠。

纸、棉和泡沫塑料等常用的吸水性材料,只能吸收其本身重量的10—20倍水。近来出现吸水量达几百倍的所谓“超高级吸水性高分子(Super Absorbent Polymer)”。最早是将淀粉-丙烯腈接枝共聚物进行水解得到^[1-3]。后来出现了各种类型的超高吸水性高分子。大部分是将水溶性高分子,如聚丙烯酸、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚氧化乙烯和聚乙烯吡咯烷酮等进行轻微的交联得到^[4]。超高吸水性高分子可作为纸尿布、卫生材料、农业和园艺的土壤保水剂、工业用脱水剂和增稠剂等,用途很广,越来越受到人们的重视^[5]。

本文以二氧化硅为载体的聚- γ -巯丙基硅氧烷(简称为Si-SH)为引发剂,在氢氧化钠水溶液和四氯化碳中进行丙烯酸与少量对二乙烯基苯的共聚,得到吸水量400倍以上的超高吸水性聚丙烯酸钠。如果在体系中加入二氧六环,不加对二乙烯基苯,也可得到吸水量近400倍的超高吸水性聚丙烯酸钠。

实 验 部 分

二氧化硅为载体的聚- γ -巯丙基硅氧烷(Si-SH)的制备

改进了 Allum 等的方法^[6],把产物的含硫量提高大约10倍。将400ml甲苯和20g烟雾状二氧化硅(沈阳化工厂产品,表面积370m²/g)加入装备电动搅拌器、滴液漏斗和迴流冷凝管的烧瓶中。搅拌10min后加入20g γ -巯丙基三乙氧基硅烷,然后慢慢加入含6ml水和0.6ml 10%盐酸的30ml乙醇溶液,并加热迴流。这期间,反应混合物逐渐从白色变成无色透明。4h后,将产物用水泵减压,蒸出甲苯和乙醇。把固体产物在110℃烘箱干燥到恒重,得32.2g白色粉末。经元素分析,含硫量为9.28wt%。

超高吸水性聚丙烯酸钠的制备

1. 加交联剂 在装备迴流冷凝管和磁搅拌子的烧瓶中放进丙烯酸1ml、Si-SH 0.015g、8.58N NaOH水溶液1ml、四氯化碳0.5ml、对二乙烯基苯0.42mol%、正己烷

* 本文部分结果曾在1982年北京召开的第二届中日自由基聚合讨论会上宣读;1982年8月18日收到。

4ml 和吐温 80 (0.075g), 在氮气保护下 62°C 反应 6h. 将所得聚合体减压蒸发溶剂, 然后磨碎成粉末.

2. 不加交联剂 实验装置和操作同上. 将丙烯酸 1ml、Si—SH 0.02g、8.58N NaOH 水溶液 0.6ml、四氯化碳 0.5ml 和二氧化六环 1.5ml 加入烧瓶中, 在 75°C 水浴中反应 6h.

吸水量的测定

将所得到的聚丙烯酸钠粉末 (20—40 目) 0.1g 和水 50ml 混合, 溶胀 30min 后用尼龙纱布过滤 15min, 称量. 将所增加的重量 (g) 除 0.1g 作为吸水量.

结 果 和 讨 论

对二乙烯基苯用量与聚丙烯酸钠的吸水量如表 1 所示. 可以看出, 对二乙烯基苯为 0.32—0.42mol% 时, 吸水高达 437—477g/g. 对二乙烯基苯的用量少时有一部分聚合体溶于水; 多时交联度大, 溶胀度小吸水量低.

表 1 交联剂的用量与聚丙烯酸钠的吸水量关系

对 二 乙 烯 基 苯 (mol%)	吸 水 量 (g/g)
0.21	223
0.32	437
0.42	477
0.53	307
0.63	43

丙烯酸(AA), 1 ml; Si—SH (S, 9.28 重量%), 0.015g; 8.58N NaOH 水溶液, 1 ml; 正己烷, 4 ml; CCl₄, 0.5 ml; 吐温 80, 0.075g; 62°C, 6h.

氢氧化钠溶液的量如表 2 所示. 可以看出中和度在 58.7—64.6%, 吸水量较高, 达到 465—477g/g. 关于丙烯酸在水溶液中的聚合其聚合速度与 pH 值有关^[7]; 如聚合速度太快, 会生成有交联结构的聚合体^[8]. 因此, 吸水量受到中和度的影响, 结果见表 2.

表 2 中和度与聚丙烯酸钠吸水量的关系

氢氧化钠水溶液 (ml)	中 和 度 (%)	吸 水 量 (g/g)
0.90	52.8	43
1.00	58.7	465
1.04	61.1	455
1.08	63.4	459
1.10	64.6	477
1.12	65.7	226
1.16	68.1	151
1.20	70.4	85
1.25	73.4	79
1.30	76.3	10

AA-1 ml; Si—SH(S, 9.28wt%)-0.015g; 氢氧化钠水溶液-8.58N; 正己烷-4ml; CCl₄-0.5ml; 对二乙烯基苯-0.42mol%; 吐温 80-0.075g; 62°C; 6h.

实验表明,以 Si-SH 为引发剂,水和四氯化碳是促进剂^[9]。在四氯化碳和大量水的存在下进行自由基聚合。ESR 测试结果如图 1 所示,在 3200G 处出现一高峰,证明反应过程中产生了自由基,引发机理如下:

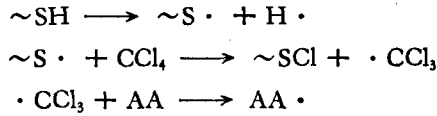


图 1 丙烯酸聚合过程形成自由基的 ESR 谱图

如果加入二氧六环,没加对二乙烯基苯,也可得到超高吸水性高分子。结果如表 3 所示。不加入二氧六环,所得到的聚合体是水溶性的。加适量的二氧六环,聚丙烯酸钠的吸水量可达近 400g/g。四氯化碳的用量对聚合体的吸水量也有影响。但值得注意的是与上述的加入交联剂而不加入二氧六环进行聚合的情况不同,在二氧六环的存在下,不加四氯化碳也能引起丙烯酸聚合得超高级吸水性高分子。

表 3 二氧六环和四氯化碳的用量对丙烯酸钠的吸水量的影响

1, 4-二氧六环 (ml)	四氯化碳 (ml)	吸水量 (g/g)
0	0.5	溶于水
0.5	0.5	365
1.0	0.5	334
1.5	0.5	395
2.0	0.5	293
3.0	0.5	240
1.5	0	209
1.5	0.2	296
1.5	0.8	382
1.5	1.0	358

AA- 1ml; Si-SH (S, 9.28wt%)-0.02g; 8.58N NaOH水溶液-0.65ml; 78°C; 6h.

关于二氧六环的作用,可能是在反应体系中加入可溶解水、丙烯酸和四氯化碳的二氧六环能够加快丙烯酸的聚合并引起微量的交联。Si-SH 的用量对聚合体的吸水量的影响如表 4 所示。

用低分子硫醇, 1-丙硫醇, 代替高分子硫醇, Si-SH, 在同样条件下不能引发丙烯酸聚合, 近来高分子催化剂^[10]的研究很活跃, 这是因为高分子比低分子催化活性高。

综上所述, 制备超高吸水性高分子的一般方法是在制备水溶性高分子时加入少量交联剂。所以我们用聚合条件来控制交联度以制备超高吸水性高分子是一种比较有效的方法。

表 4 Si-SH 的用量对聚丙烯酸钠的吸水量的影响

Si-SH (g)	-SH/AA (克分子比)	吸 水 量 (g/g)
0.005	1.4×10^{-5}	179
0.010	2.8×10^{-5}	244
0.020	5.6×10^{-5}	395
0.030	8.4×10^{-5}	328
0.050	1.4×10^{-4}	322
0.100	2.8×10^{-4}	315

AA-1ml; Si-SH (S, 9.28wt%); 8.58N NaOH 水溶液-0.65ml; CCl₄-0.5ml; 1,4-二氧六环-1.5ml; 78°C; 6h.

致谢: ESR 谱承侯贵同志协助测定, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Guglimelli, L. A., Weaver, M. O., Russel, C. R. and Rist, C. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, 13, 2007.
- [2] Fanta, C. F., Weaver, M. O. and Doane, W. M., *CHEMTECH*, 1974, 4, 675.
- [3] Bagley, E. B. and Taylor, N. W., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, 1975, 14, 105.
- [4] 细田喜一, 高分子(日本), 1982, 31, 308.
- [5] 江英彦, 工程塑料应用, 1981, 4, 3.
- [6] Allum, K. G., et al., *J. Organometal. Chem.*, 1975, 87, 203.
- [7] 伊藤博夫, 清水昭二, 鈴木重成, 工業化学雜誌(日本), 1958, 58, 194, 278.
- [8] 村橋俊介, 井本稔, 谷久也, 合成高分子 III (日本), 朝倉書店, 1971, 221.
- [9] Huang, M. Y., Wu, R. and Jiang, L. R., Preprints of the 2nd China-Japan Symposium on Radical Polymerization, Beijing, China, 1982, p. 19.
- [10] 江英彦, 有机化学, 1980, 3, 25.

SYNTHESIS OF A SUPER ABSORBENT SODIUM POLYACRYLATE

Huang Meiyu, Wu Ru, Jiang Liren and Heng Shuyun
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The copolymerization of acrylic acid and p-divinylbenzene was initiated by γ -mercaptopropylsiloxane in the mixture of aqueous sodiumhydroxide solution, carbon tetrachloride, n-hexane and Tween 80 to form a super absorbent sodium polyacrylate which could absorb over 400 times its weight of water.

The super absorbent sodium polyacrylate which could absorb near 400 times its weight of water was also prepared by the polymerization of acrylic acid initiated with γ -mercaptopropylsiloxane in the presence of dioxane, aqueous sodium hydroxide solution and carbon tetrachloride, but in the absence of any crosslinking agent.