

高吸水性树脂

黄 美 玉

(中国科学院化学研究所, 北京)

提要 高吸水性树脂, 可以吸收其本身重量的几百倍水。将水溶性高分子如羧甲基纤维素、聚丙烯酸钠盐或聚乙烯醇进行轻微的交联可以得到。由于其高吸水性、在压力下的高保水性和高增稠性, 被广泛应用于纸尿裤、生理巾、土壤保水剂、工业脱水剂、增稠剂等。

关键词 高吸水性树脂

一般吸水性材料, 如纸浆、棉花、泡沫塑料等, 可以吸收的水份为本身重量几倍到20倍左右。近来出现了所谓“高吸水树脂 (Super Absorbent Resin)”, 其吸水量可达到几百倍, 甚至于一千倍以上。

高吸水性树脂, 最早是在十几年前在美国农业部的一个研究所将淀粉与丙烯腈的接枝共聚物进行水解而得到的^[1-3], 但是没有马上投入生产。后来在日本、美国、西欧和我国陆续出现了各种类型的高吸水性树脂, 近几年来投入了生产。

一般来说, 高吸水性树脂是将水溶性高分子进行轻微的交联而得到的。例如, 将淀粉、羧甲基纤维素、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠等水溶性高分子, 用适当的方法进行交联就可以生成高吸水性树脂。问题的关键在于用什么方法才能使它具有适当的交联度, 如果交联度太小, 还是会溶于水, 如交联度太大, 则吸水量低。

纸浆、棉花、泡沫塑料等一般吸水性材料, 不但吸水性差, 而且吸水后一受到压力就会放出水来。但高吸水性树脂吸水后, 如果受到的压力不大, 就不会放出水来, 这也就是说, 对外加压力的保水能力大。所以, 如果把高吸水性树脂渗入纸中, 可作为生理巾、纸尿

布等卫生材料。这种材料体积小、质量轻、用起来很舒服, 所以很受欢迎。另外, 高吸水性树脂吸水以后, 好象把水包在很多小胶囊里面似的, 所以不容易挥发。因此, 如果把这种树脂混进土壤中, 可作为保水剂, 以减少水分蒸发, 防止干旱。而且能够防止土壤板结, 保持透水性, 改良土壤, 从而促进植物的生长。我国北方雨量少的地方, 应用这种树脂将可促进农业发展。另外也有可能利用这种树脂来帮助全国各地的绿化, 改造沙漠。

高吸水性树脂还可以作为工业用脱水剂, 用于各种非极性液体的脱水, 利用其增稠性和润滑性在土建方面可用来提高施工效率, 还可作为重金属的吸附剂等。今后可能会找到更多的用途, 是一种很有发展前途的新型材料。

有关高吸水性树脂的研究, 已经有不少文献^[1-15], 还有许多的专利报道。最近几年发展很快。下面简单介绍这种树脂的种类、吸水机理、性能和应用。

1. 种类

高吸水性树脂按照其化学结构可以分为六类。

(1) 淀粉-丙烯腈接枝共聚物的水解产物 这种高吸水性树脂, 用硝酸铈铵作为引发剂, 使淀粉和丙烯腈进行接枝共聚, 然后用碱

水进行水解制得。氨基转化为酰胺基或羧酸钠基,不用交联剂也可以得到高吸水性树脂。美国的Grain processing, Henkel和Super absorbent以及西欧的Unilever公司生产这种树脂。

(2) 淀粉-丙烯酸盐接枝共聚物 由淀粉与丙烯酸钠进行接枝共聚制得。聚合时加入交联剂或聚合后加入交联剂进行交联。这种树脂在日本的三洋化成公司生产。

(3) 羧甲基纤维素 是将纤维与一氯代醋酸作用所得到的羧甲基纤维素,用适当的交联剂进行交联而得到的高吸水性树脂。美国的Buckeye cellulose和Hercules以及西欧的Enka公司生产这类型树脂。

(4) 乙烯醇-丙烯酸钠共聚物 将醋酸乙烯酯-丙烯酸甲酯共聚物,用碱水进行水解而得到的乙烯醇-丙烯酸钠共聚物。不加入交联剂也可以得到高吸水性树脂。日本的住友化学公司生产此类型树脂。

(5) 聚丙烯酸钠 在交联剂的存在下,使丙烯酸钠进行聚合,或者将聚丙烯酸钠用交联剂进行交联制得。如果在适当的条件下进行聚合,不加入交联剂也可以得到高吸水性树脂。日本的荒川化学和制铁化学,美国的Dow Chemical和National Starch,西欧的Stockhausen公司以及我国的扬州染料化工厂在生产此类型的产品。

(6) 其它类型 还有下面几种高吸水性树脂也分别在日本的各公司投入生产。聚氧乙烯型:明成化学公司;聚乙烯醇-环状酸酐接枝共聚物型:Kuraray公司;丙烯腈纤维-丙烯酸盐共聚物复合纤维型:日本Exian公司;异丁烯-马来酸共聚物型:Kuraray Isoprene公司;醋酸乙烯酯-不饱和二元酸共聚物型:日本合成化学公司。

从上面可以看出,高吸水性树脂的生产厂家相当多,但都刚开始,全世界年产量还不太多,只有几万吨,其中大约一半在日本生产。正在研究高吸水性树脂的单位很多,从1981年以来每年申请的专利近百篇。

2. 吸水机理

如图1所示,高吸水性树脂是由高分子电解质离子、可移动的离子和水构成的。棉花、纸浆、泡沫塑料等一般吸水材料的吸水是依靠毛细管现象来进行的。但高吸水性树脂的吸水机理不同。即由于高分子电解质的电荷的吸引力,使可移动的离子的浓度在高吸水性树脂内部始终比外部高,因此形成了一定的渗透压。这种体系中产生吸水性的因素是渗透压和水与高吸水性电解质间的亲合力。而抑制吸水性的因素是与高分子电解质的网状结构有关的橡胶弹性。因此,实际吸水量是这两种因素平衡的结果。按照Flory的定量处理,吸水量 Q (吸水后的重量/吸水前的重量)可由下式表示:

$$Q^{5/3} \cong \left[\left(\frac{i}{2 \cdot V_a S^{1/2}} \right)^2 + \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) \right] / \left[V_1 / (v_e / V_0) \right] \quad (1)$$

式(1)中 i/V_a 为连结在高分子电解质的电荷浓度; S 为溶液中电解质的离子强度; $(1/2 - \chi)/V_1$ 为高分子电解质与水的亲合力; v_e/V_0 为交联密度。

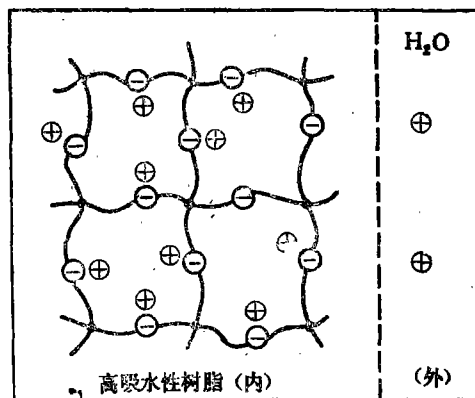


图1 高吸水性树脂结构图
—○—高分子电解质; —⊕—可移动的离子; —|—交联点

式(1)中的分子中的第1项表示渗透压,第2项表示高分子电解质与水的亲合力。这两项越大,吸水量越大,分母表示交联密度。交

联密度小,吸水量大。 S^* 为溶液电解质的离子强度。高吸水性树脂在尿、血液等生理液体中的吸水量比在纯水中小,其原因,从式(1)可以知道。

3. 性能

目前在市场上出售的高吸水性树脂的种类很多,性能各有不同,下面介绍一下其共同的性能。

(1) 吸水性 作为商品出售的高吸水性树脂的吸水量,一般是400—1000倍。但根据文献报道,也有高达2000—3000倍的。这是对纯水而言,如果在含有电解质的水溶液中,吸水量会大大下降。例如在0.9%食盐水中的吸水量,一般为60—100倍。虽然如此,还是比棉花、纸浆、泡沫塑料等一般吸水材料高好几倍。放在空气中所能吸收的水蒸气的量远没有在水中的吸水量高,但是也比以往的吸湿剂高很多。例如在20℃为95% (对吸湿剂的重量百分比),但硅胶只有30%。如果提高温度,在40℃,95%RH,高吸水性树脂的吸湿率为160%,硅胶为40%,温度高,前者的吸湿率提高更为明显。

(2) 保水性 高吸水性树脂不但吸水性强,而且所吸收的水不易蒸发。例如,将300克砂子和0.3克(0.1%)高吸水性树脂混和,加入100克水,放在20℃,60%RH,大约30天后,水才会蒸发干,但如果不加高吸水性树脂,在同样条件下,只要7天就会把水蒸发干净。

另外,高吸水性树脂吸水以后,如果所加的压力不大,水不容易挤出。例如,对吸500倍水的高吸水性树脂,分别加45g/cm²和160g/cm²的压力时,吸水量只降低到430倍和380倍。但对吸18倍水的纸浆,分别加如上的压力,结果吸水量降低到2倍和1倍,即所吸收的水几乎全部被挤了出来。

(3) 增稠性 有一些水溶性高分子,如聚氧乙烯、羧甲基纤维素、聚丙烯酸钠等,可以作为增稠剂使用。但是高吸水性树脂的增稠性比这些增稠剂高很多。例如,用0.4%(重量

比)的高吸水性树脂能够使水的粘度增加大约1万倍,但用以往的增稠剂,加入0.4%,水的粘度几乎不变,要到达这么高的粘度需要用2%以上才行。

4. 用途

(1) 土壤保水剂 在干旱地区或干燥的季节,为了植物的发芽和生长,如何保存土壤中的水分是需要解决的重要问题。高吸水性树脂作为土壤保水剂已取得了明显的效果。下面举例说明:

一般在栽培植物苗床所浇的水或雨水,大部份会流失,只能在短时间内对植物的生长起作用。如果能够把所流失的水份保存在苗床中,可以减少浇水的次数,并避免肥料的流失,从而提高经济效益。当然一般植物的生长要求通气性好的苗床,水份过剩往往对植物生长不利。因此,如果能够把多余的水份保存在苗床下面适当的位置,再以毛细管现象,逐渐供给植物,就可以不损害通气性,而始终保持植物生长的最佳环境。为了达到此目的可以按重量比将丙烯酸钠型高吸水性树脂1克和50克砂子混合,在苗床底部铺一毫米厚,然后在上面积盖五厘米厚的砂子。播种黄瓜、萝卜或毛豆的结果,在14天内(每隔15天浇一次水)不再浇水,也能发芽,而且发育情况良好,苗株粗壮。但是在没有高吸水性树脂,只有砂子的情况下,如果隔3天以上不浇水,不但发芽不齐,发育情况也很差。

以高吸水性树脂作为植物栽培的土壤保水剂时,使用方法对效果的影响很大。例如,将少量高吸水性树脂粉末和土壤均匀混合,种草坪,不浇水只依靠天然降雨,结果,在含0.2%高吸水性树脂的土壤中,草坪生长很好,在不含高吸水性树脂的土壤中,由于水份不足而枯死,在含0.5%高吸水性树脂的土壤中,如果在黄梅季节,由于水份过多,会发生腐烂现象。另外,在瑞香树苗的周围有重点地埋高吸水性树脂,不浇水,只依靠天然降雨,结果,成活率很高,没埋高吸水性树脂时大部份枯死。但埋在很靠近根的地方,头一年虽然长得

很好,但第二年则突然枯死,这可能是水份过多引起烂根,或者是由于吸水和放水所引起的体积变化大,使根断裂的结果。这也说明了用法是否适当十分重要。

移植树木的时候,为了避免树根干燥,一般采取树根带土,并为了防止土的脱落,用席子包起来并用绳子绑住的办法。但是这种方法很不方便,效率低,费用高。如果利用高吸水性树脂来移植树木,则效果就好得多。例如,将准备移植的山茶花和珊瑚树的树苗的根,浸入用少量高吸水性树脂粉末和大量的水混合配制的溶胀液中,取出后在阴凉处放置48小时,然后移植,成活率达到100%。未经上述处理时,山茶花两个月后全部枯死,珊瑚树一个月后的成活率仅为20%,两个月后的成活率只剩10%。为了使高吸水性树脂能够更好地粘在树根上,在配制溶胀液时可同时加入适当量的水溶性树脂,如可溶性淀粉、藻酸钠、聚丙烯酸钠、聚乙烯醇、羧甲基纤维素等。

另外,用高吸水性树脂的水溶胀液进行表面处理过的大豆、玉米等种子,播种后发芽时间短,发芽率高,成活率也高。

下面介绍利用高吸水性树脂的“流体播种法”。这是利用高吸水性树脂充分吸水后,不但具有弹性和流动性,而且能够使一定重量的种子漂浮和分散在这流体中的性质。即使已发芽的种子与已吸水的高吸水性树脂混合后播种,这样能够大大缩短发芽的时间和提高发芽率。例如,应用于播种菠菜的结果,发芽时间缩短7—8天,发芽率也有提高。

高吸水性树脂在农林业和园艺方面的应用研究很多,并已得到实际应用。当然需要根据植物的种类、土壤、气候等情况,找出合适的使用方法。

(2) 卫生材料吸水剂 高吸水性树脂可用适当的方法与纸或纸浆组合制成生理巾、纸尿裤等卫生材料。例如,使树脂夹在纸张中间,在纸浆中均匀地混进树脂、在无纺布混进树脂等。一般卫生材料中含有5—10%树脂。例如,在总重量为5.5克的卫生材料中含0.4克

高吸水性时,可吸收121克生理液,比不加树脂时高70%。由于吸收生理液的性能高,所以可减少原来的生理巾的重量,因而很受欢迎。

(3) 工业脱水剂 利用高吸水性树脂的吸水性大,同时却几乎不吸收油和非极性溶剂的性质,可作为脱水剂使用。例如,在80克油和20克水的乳液中,加入0.2克高吸水性树脂粉末,可以把油中的水几乎全部去掉。用含高吸水性树脂的无纺布作为滤布,对含水的油或溶剂的脱水很有效。但高吸水性树脂也会吸收水溶性溶剂,如甲醇、丙酮等,因此,不适用于水溶性溶剂的脱水。

(4) 钻孔润滑剂 要铺设下水道的小口径的管子时,采用带有切片的推进管在地下钻孔时,为了减少摩擦,一般压进以膨润土为主要成分的泥浆。如果用高吸水性树脂代替部分膨润土,摩擦系数会降低到原来的1/2—1/3,即在单位时间的推进距离会增加到2—3倍。这可能是高吸水性树脂粉末吸水后会成为球状弹性体,起了像滚珠那样的作用,因而减少了摩擦力的缘故。

(5) 水胀树脂和橡胶 高吸水性树脂和适当的树脂,如聚乙烯醇、聚氨酯、聚氯乙烯等,或者与各种橡胶复合,可以制成水胀树脂或橡胶,可用于土木建筑的止水密封材料。例如,将吸水后的胶体强度较高,耐气候性较好的高吸水性树脂和天然橡胶或氯丁橡胶混合,可得到具有胀性、良好弹性和长期尺寸稳定性好的土木建筑填缝材料^[16]。如果用在海水中的吸水性也较高的高吸水性树脂和橡胶混合,可得到溶胀率200%以上的填缝材料^[17]。

(6) 改性农用薄膜 通常的农用聚烯烃薄膜,具有容易结水滴、会发雾、平行光线透过率太大,容易引起农作物烧焦、容易互相沾在一起等缺点。如果在聚醋酸乙烯型薄膜中加进高吸水性树脂,可以克服这些缺点,而且能够大大提高扩散光线透过率,保温性好,被认为是很有发展前途的农业用薄膜^[18]。

(7) 其它 利用高吸水性树脂的增稠性和润滑性,把树脂混进水泥或灰浆中,可提高

土建工程的效率。还可作为雪花膏等化妆品的增稠剂、利用其高吸水性和保水性还可作香料胶，长期保存香味。也可以作为防止结水珠的墙壁、管道等涂层材料、防静电剂、塑料改进剂、合成木材的吸水改性剂、水果和蔬菜保鲜剂等。

5. 结语

高吸水性树脂的研究和应用，近几年来发展特别快。出现了各种各样化学结构的产品并且大都进入工业化。主要原因是：有的产品成本低；有的在某一方面性能好等；另外是用途不断扩大，因而新产品处于供不应求的状态。除了在卫生、农林业、园艺、土建方面的用量逐渐在增加以外，还在各个方面开辟新的用途。在我国为了实现全国绿化、改造荒地和沙漠，扩大耕地面积，高吸水性树脂的研究很有前途，在这个领域的研究和生产，有可能很快赶上和达到国际先进水平。

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] Huang, M. Y., Wu, R., Jiang, L. R., *Polymer Bulletin*, 1983, 9, 5.
[5] Huang, M. Y., Heng, S. Y., *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1983, 4, 17.
[6] 黄美玉、衡淑云、王殿勋, 化学通报, 1983, (5), 13.
[7] 黄美玉、吴如、蒋利人、衡淑云, 高分子通讯, 1984, 129.
[8] 华家栋、徐翔、曾强东、黄美玉、江英彦, 特殊性能高分子学术论文报告会预印集, 桂林, 1984, 219.
[9] 顾智章, 吴肇志, 黄美玉、卢尚新、任长玉, 中国蔬菜, 1984, (3), 28.
[10] 江英彦, 工程塑料应用, 1981, (4), 3.
[11] 增田房義, 高分子加工, 1982, 31, 273, 359.
[12] 黄美玉, 中国蔬菜, 1984, (3), 27.
[13] 小倉真人, 化学工业, 1984, 35, 137.
[14] 吉武敏彦, 化学工业, 1984, 35, 143.
[15] 本橋忠一, 高分子加工, 1984, 33, 460.
[16] Motohashi, T., *International Rubber Conference, Full Texts*, 1985, 867.
[17] 本橋忠一, 第53回研究发表讲演会, 讲演要旨集, 日本ゴム协会, 1983.
[18] 本橋忠一, 化学工业, 1987, 38, 587.

SUPER ABSORBENT RESIN

HUANG Meiyu

(Institute of Chemistry, Academia sinica, Beijing)

Summary Super absorbent resin can absorb several hundred times as much water as its own weight. It is prepared by slightly cross-linking the water-soluble polymer such as carboxymethyl cellulose, polyacrylic acid sodium salt or polyvinyl alcohol. Owing to its high capacity for absorbing water, high degree of water retention under pressure and high thickening power, it is widely applied to paper diapers, underpads, water holding agents for soil, industrial dewatering agents, thickener etc.

Key words Super absorbent resin