



高吸水性树脂的合成和应用

季鸿渐 张万喜 潘振远 车吉泰

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

提要 本文综述了近年来高吸水性树脂的研究进展, 主要包括3个方面: (1)高吸水性树脂的制备; (2)高吸水性树脂的结构及性能表征; (3)高吸水性树脂的应用开发。

关键词 高吸水性树脂、接枝共聚物、吸水剂

高吸水性树脂是一种新型高分子材料。它具有吸收比自身重几百倍至几千倍水的“高吸水”性能, 一旦吸水膨胀成水凝胶时, 即使加压也很难把水分离出来, 成为具有“优良保水性”的树脂。因此, 它在工业^[1,2]、农业^[3]、日常生活^[4]、医疗卫生^[5]等各个领域都具有广泛的用途。本文介绍了近年来高吸水性树脂的制备方法、结构和性能表征及其应用领域等方面的国内外新进展。

1 高吸水性树脂的制备

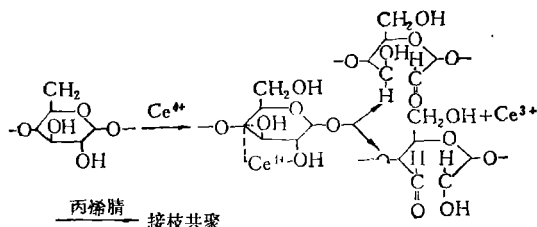
高吸水性树脂通常是带有电离性基团的高分子电解质聚合物, 它具有交联结构。从制备所使用的原料出发, 大致可分为天然淀粉、纤维素衍生物和合成树脂3大类。从制备过程的反应类型分, 可分为接枝共聚、羧甲基化及水溶性高分子交联3种^[6~29]。

1.1 接枝共聚

1.1.1 淀粉接枝共聚 该法起先是由美国农业部的研究所提出的。将淀粉加水在90℃糊化后, 冷却至25℃再加入丙烯腈, 使用硝酸铈铵作引发剂, 在30~35℃下接枝共聚。聚合产物在强碱加压下水解, 接枝的丙烯腈变成丙烯酰胺或丙烯酸盐, 干燥后获得高吸水性树脂产品^[7,8]。在此制备过程中, 由于加水分解时反应物料十分粘稠, 操作及控制都十分困难。为此, Grain Processing公司采用水-甲醇混合溶

剂改进加水分解工艺, 解决了操作上的困难。这样处理, 尽管其吸水能力稍有降低, 但吸水速度非常快。

A. E. Staley公司与上述的美国农业部农业技术服务局Peria研究所对使用硝酸铈铵、Fanta试剂($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)等氧化还原引发剂的接枝共聚做了大量的研究工作^[9]。在使用硝酸铈铵的情况下, 首先是四价铈离子在淀粉的葡萄糖环上配位, 然后导致丙烯腈与淀粉接枝, 见下式:



研究结果表明, 甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈的接枝率最高, 丙烯酸、丙烯酰胺、醋酸乙烯次之, 其它的单体很难进行接枝共聚。



季鸿渐 副研究员。1962年毕业于吉林大学辐射化学专业毕业, 现在中科院长春应化所从事水溶液和高分子辐射化学基础研究及水溶性树脂研究, 已获中科院二等和三等奖各2项, 研究发表的丙烯酰胺等水溶性单体聚合发生交联的理论及防止交联的方法、机理, 受到国内

外学者的重视和采纳。

我们研究所曾采用丙烯酸和交联剂甲叉基双丙烯酰胺对淀粉进行接枝共聚并碱中和的工艺,研制出了膨胀倍数接近2000倍的高吸水性树脂。当然,最好是采用丙烯酸钠直接对淀粉接枝聚合,以省去加水分解或中和过程。然而遗憾的是至今尚未找到一种可供实际应用的引发剂。

还有人提出用交联淀粉、羧甲基淀粉、氰乙基淀粉等化学处理淀粉进行接枝共聚方案。

1.1.2 纤维素接枝共聚 纤维素接枝共聚是由Parsonal Products公司开发的,与淀粉接枝共聚的情况很相似,只不过是纤维素代替了淀粉。在铈盐引发剂的作用下进行接枝共聚,然后在强碱的作用下,加压水解得到高吸水性树脂。除丙烯腈外,还可使用丙烯酰胺、丙烯酸等^[12]。

1.2 羧甲基化

纤维素、淀粉等多糖类经羧甲基化可以制备高吸水性树脂,目前多以纤维素为原料。Hercules公司、Ckey Cellulose公司使用羧甲基化度为0.6左右的纤维状羧甲基纤维素(CMC),经加热进行不溶化处理或用表氯醇等进行交联制造高吸水性树脂。SCA公司用羧甲基化度为0.4以下的纤维状CMC,在加热滚筒上进行不溶化处理可以得到片状产品^[6]。Unilever公司提出了首先用表氯醇使淀粉交联,然后羧甲基化制造高吸水性树脂的方法^[13]。为克服高吸水性树脂对盐水吸收能力低的缺点,可采用首先用环氧乙烷进行羧乙基醚化后再用甲醛进行交联的方法^[14]。

1.3 交联合成树脂

1.3.1 聚丙烯酸系列 甲基丙烯酸甲酯与醋酸乙烯的共聚物在碱的作用下加压水解,转换成相应的羧基及羟基。可以制备高吸水性树脂^[15]。日本花王石碱公司将40%以上浓度的丙烯酸钠水溶液悬浮在石油脂肪烃溶剂中,以山梨糖醇脂肪酸酯为乳化剂,进行反乳悬浮聚合,得到了自身交联的吸水性树脂^[16]。

我们将加有水溶性交联剂的丙烯酸钠水溶

液进行了引发剂引发聚合和 γ 射线辐照引发聚合,然后将聚合物胶块造粒、烘干、粉碎,都得到了吸水倍数高达2000倍的交联聚丙烯酸钠高吸水性树脂。

1.3.2 聚丙烯酰胺系列 我们将丙烯酰胺、甲叉基双丙烯酰胺一起配成一定浓度的水溶液,在30~50℃下进行 γ 射线辐射引发共聚交联。将所得聚合物胶块造粒、烘干、粉碎,获得了非离子型交联聚丙烯酰胺吸水性树脂。若用化学引发剂代替 γ 射线引发聚合,即用化学法代替辐照法,只需在配单体水溶液时,同时加入适量的引发剂便可。为了得到不同阴离子度(即含羧钠基百分数不同)的高吸水性树脂,我们在配制聚合物水溶液时,同时加入不同计算量的碳酸钠。聚合结束后,提高水温加热水解,然后同样造粒、烘干、粉碎,即得到了不同阴离子度的吸水倍数高达2000倍的阴离子型交联聚丙烯酰胺高吸水性树脂。

最近,我们又合成出了加有大量廉价无机填料的聚丙烯酰胺部分水解体高吸水性树脂,该树脂吸水后的凝胶强度提高了2倍以上,原料成本降低了45%。现已投产,并已用于油田注水井调堵水和农林用保水剂。

1.3.3 聚丙烯腈系列 82%的丙烯腈,12%的甲基丙烯酸和6%的N-羟甲基丙烯酰胺三元共聚物纺成丝后,在浓硫酸中浸渍,干燥后可以制得纤维状高吸水性树脂^[17]。丙烯腈与醋酸乙烯共聚,共聚物纺丝后用碱加水分解也可获得纤维状高吸水性树脂^[18]。用丙烯腈与交联性单体共聚,水解后也可以得到高吸水性树脂。一般说来,粉末状产品比纤维状产品吸水能力强一些。

1.3.4 改性聚乙烯醇系列 最近,日本可乐丽公司开发了用聚乙烯醇与粉状酸酐反应制备改性聚乙烯醇高吸水性树脂的方法。马来酸酐溶解在有机溶剂中,之后加入聚乙烯醇粉末,加热搅拌进行非均相反应,使聚乙烯醇上的部分羟基酯化引入羧基,然后用碱处理得到高吸水性的改性聚乙烯醇树脂。改变化学反应条件可

以控制树脂的交联密度,变化树脂的特性,制备不同吸水能力的树脂^[19]。

1.3.5 非离子系列 近年来开发出了以羟基、醚基、酰胺基为亲水官能团的非离子型高吸水性树脂。1980年日本中村守男将比浓粘度为1~60的聚乙二醇辐射交联,得到带醚基的吸水性树脂^[20]。将聚乙烯醇水溶液辐射交联,或用正磷酸、白朊酸等交联剂交联,可以得到含羟基的吸水性树脂^[21]。正如前述,将丙烯酰胺与交联剂的水溶液进行辐射共聚合或化学法共聚合,获得了酰胺基非离子型吸水性树脂。这一类树脂的吸水能力较小,一般只能达到50倍。它们一般不作为吸水材料用,而是作为水凝胶,用于人造水晶体和酶的固定化等方面。

2 高吸水性树脂的结构及性能表征

温品和增田基于前人的和他们自己的一些研究结果,提出了他们对高吸水性树脂吸水机理的看法^[30]。

高吸水性树脂是一种交联型高分子电解质,如图1显示的淀粉-丙烯酸接枝共聚交联物水解后的构造模型。

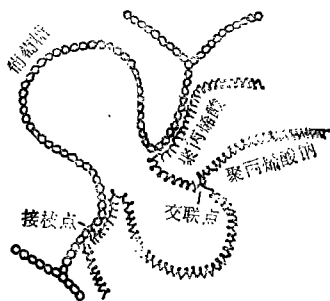


图1 淀粉-丙烯酸接枝共聚交联物水解后的构造模型

入树脂内部,如图2所示。

另一方面,树脂本身的交联网状结构及氢键结合,又限制了树脂不能无限制地吸水。这两

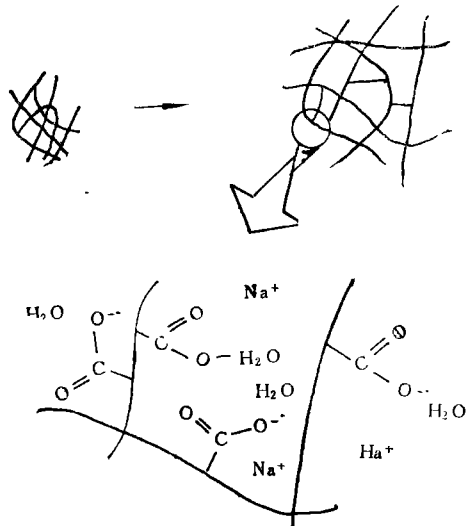


图2 吸水性原理图

种相反的作用,造成了高吸水性树脂具有一定吸水能力的原因。基于一系列研究,他们提出用下面的公式来计算高吸水性树脂的吸水能力。

$$Q^{5/3} = [(i/2V_a S^{1/2})^2 + (1/2 - X_1)/V_1] / (V_c/V_0)$$

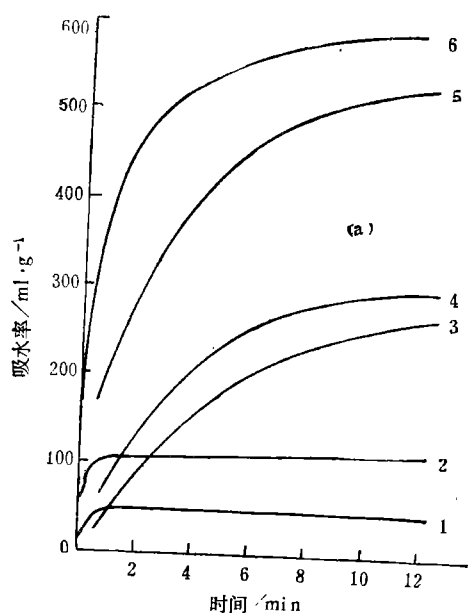
式中, Q 为吸水能力; V_c/V_0 项为树脂交联密度; $(1/2 - X_1)/V_1$ 项为树脂的亲水性; i/V_a 项表示树脂中固定电荷密度; S 表示外部电解质的离子强度。尽管使用这个公式计算吸水能力会出现不同程度的误差,但是用它来分析吸水能力的影响因素所得到的结论是正确无疑的^[30]。

高吸水性树脂是高分子材料,因此它具有一般高分子材料都具有的一般性能。正由于它具有自己的特殊构造,因而它也具有自己的特殊性能。

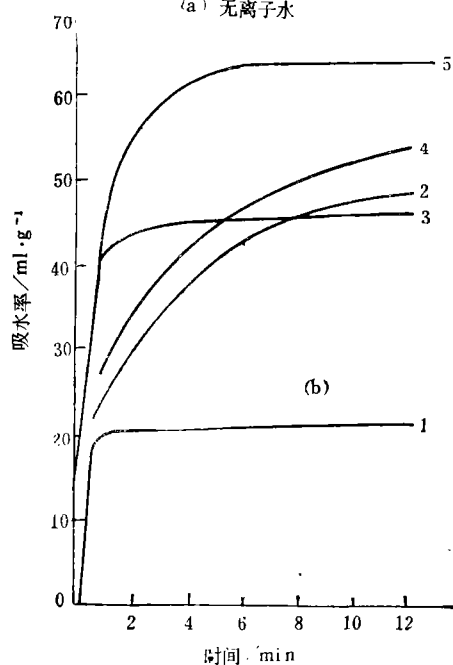
2.1 吸水能力^[32,33]

吸水能力包括两方面的含义,一是指在其一定条件下每克树脂的最大吸水量(体积、重量、倍数);二是指在树脂吸收水分达到饱和点之前,每克树脂单位时间吸收水的量(体积、重量、倍数),即吸水速度。

2.1.1 最大吸水量 树脂的最大吸水量,决定于树脂自身的电荷密度、亲水性、交联密度和水的pH值、含盐量,它常常是人们追求



(a) 无离子水



(b) 含0.9%盐的水溶液

的主要目标。如果人们要求树脂吸水后要有一定的指标强度,显然最大吸水量大的树脂并不一定入选。

2.1.2 吸水速度 对同一种树脂而论,比表面积大的吸水速度快。但是实际上,并不是颗粒越小越好,颗粒太小,由于结块阻碍了水的吸收。吸水速度当然也决定于树脂本身的组成和构造,一般说来,最大吸水量大的,其吸水速度也快。

图3、图4给出了不同高吸水性树脂,在去离子水中和在含盐0.9%的水溶液中,其随时间的吸水量增大规律。在特定的应用场合,并不一定吸水速度越快越好,有时为了某种需要,还特意想方设法延缓树脂的吸水速度。

2.2 加压下的水保持率

高吸水性树脂吸水,与海绵和纸浆吸水不同,后者加压几乎可以完全把水挤出,而前者加压失水不多,见图4。对于交联合成树脂高吸水性树脂,在加压下几乎不失水。

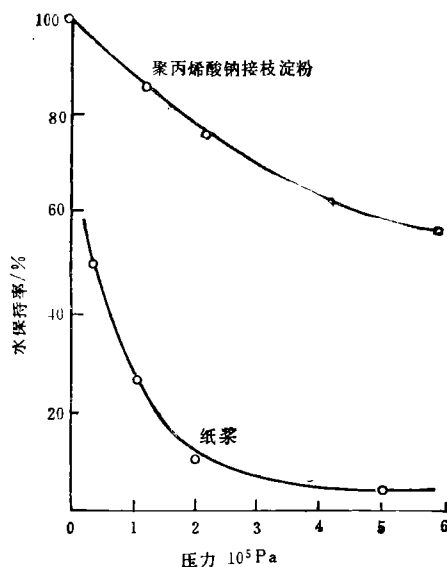


图4 在压力下水的保持率

2.3 盐、pH值对其最大吸水量的影响

盐和pH值对高吸水性树脂的最大吸水量影响较大^[34]。一般被吸收水的pH值在6~9的范围内树脂吸水能力最强。盐的存在影响吸水

图3 高吸水性树脂的吸水量与时间关系

- (a) 1—纤维状的交联CMC; 2—丙烯腈接枝淀粉B;
3—交联的聚丙烯酸盐; 4—丙烯腈接枝淀粉A;
5—皂化的MMA-醋酸乙烯酯共聚物; 6—聚丙烯酸钠接枝淀粉
- (b) 1—纤维状的交联CMC; 2—皂化的MMA-醋酸乙烯酯共聚物; 3—丙烯腈接枝淀粉B; 4—丙烯腈接枝淀粉A; 5—聚丙烯酸钠接枝淀粉交联的聚丙烯酸盐

能力,大大降低了树脂的使用效果,这是近年来正在研究的重要课题。日本的朝香弘康已初步开发出耐盐的高吸水性树脂^[55]。

3 高吸水性树脂的应用开发

由于高吸水性树脂具有吸水量大和保持水的特性,使其在许多方面得到了应用,并正在更广泛的领域中被开拓新的用途。

3.1 土壤改良,保水剂

将高吸水性树脂与土壤混合,不仅促进了团粒结构,还改善了土壤的保墒、保湿、保肥性能^[21,35]。在改造荒山、秃岭、沙漠提高植被面积和种植作物及树木中,可利用它提高发芽率^[36]、成活率,抗旱保苗。

3.2 卫生用品

卫生用品是最早使用高吸水性树脂的范例,最近几年在许多专利中所提出的使用方法,基本上都是薄纸中间夹纸浆和高吸水性树脂的层压结构^[37]。为提高初期吸水性,并使其能迅速吸收血液和尿,可将非离子性界面活性剂加入树脂粉粒中,或把树脂分散在纸浆里,以保持好的分散性。

3.3 医用材料

高吸水性树脂作为吸水剂,已用于能保持部分被测溶液的医用检验试片,含水量大、使用舒适的外用软膏,能吸收浸出液并可防止化脓的治伤绷带及人工皮肤、缓释性药剂等^[38~44]。抗血栓材料是制造人工脏器等不可缺少的,最近受到人们注目的是,使PVA水溶液冻结、成形、部分真空脱水,得到高含水率且高强度的水凝胶,这是抗血栓性生物体适应性很好的生体修复植入材料^[45]。该材料有希望用于人工关节的滑动部位以替代软骨。

3.4 化工和油田开发助剂^[46~48]

使用高吸水性树脂作为油品脱水剂,可以有效地除去油中所含的少量水份。最近,我们使用高强度高吸水性树脂进行油田注水井调堵水,取得了显著的增油效果。

3.5 除臭、芳香剂^[49~51]

将三聚磷酸二氢铝等脱臭剂和高吸水性树脂以及纤维状物质等增强材料一起成型,然后在型材中保持二氧化氯溶液,通过蒸发该溶液进行除臭、杀菌,也可以加植物叶的提取成分使之成为芳香剂。日本现正在试验将其用于卫生用品和食品容器。

3.6 其它应用

高吸水材料的应用十分广泛,已开发应用的领域还有:强吸水橡胶^[52]、污泥固化处理剂、湿度呼吸性天花板及墙壁材料、热敷剂^[53]、食品包装材料^[54]及冷冻剂等。开拓高吸水性树脂应用领域的工作方兴未艾。高吸水性树脂的应用范围必将日益扩大。

4 参考文献

- 1 USP, 3247176. 1966
- 2 USP, 4384988. 1983
- 3 Belg. Pat, 853170. 1977
- 4 Ger. Offen, 2650377. 1977
- 5 USP, 3699103. 1973
- 6 温品谦二. 有机化学. 1980, 38(8): 546
- 7 增田房义. 高分子加工. 1982, 31(8): 359
- 8 增田房义. 工业材料 (B). 1981, 29(8): 40
- 9 Fonta G F. J. Polymer Sci, 1973, C-1: 29
- 10 Grinsead R R. J. Am. Chem. Soc, 1960, 82: 343
- 11 森元宣彦. 工业材料. 1981, 29(8): 48
- 12 特开昭, 51-144476. 1976
- 13 Brit. P, 1508123. 1978
- 14 特开昭, 54-11955. 1979
- 15 特开昭, 52-27455. 1977
- 16 特开昭, 53-46389. 1978
- 17 特开昭, 50-40924. 1975
- 18 特开昭, 50-65644. 1975
- 19 吉武敏彦. 工业材料. 1981, 29(8): 27
- 20 特开昭, 52-60282. 1977
- 21 中村守男. 化纤纸研究会. 1980, 17: 10
- 22 Salamone J C, Rodriguez E L, Lin K C, Quach L, Watterson A C, Ahmed I. Polymer, 1985, 26(8): 1234
- 23 Lau C H. Sci. Tech. Aerosp. Rec, 1988, 26(1): 1
- 24 曹爱丽, 于素竹, 徐德恒, 王景海, 丁洁. 天津化工. 1990, 1: 20
- 25 唐康泰, 王贞, 邝建政, 徐锡源, 刘爱明, 张震亚. 广州化学. 1988, 2: 40
- 26 潘松汉, 王贞, 黎国康, 王真智. 广州化学. 1991, 1: 60
- 27 于素竹, 曹爱丽, 徐德恒, 王江权, 戴政. 天津化

(下转第126页)

The Program Package of Microcomputer on the Calculation of Eigenvalues and Material Functions for Rouse-Zimm Model

Chen Jinfeng, Chen Yihong and Xu Yuanze

(Institute of Chemistry, Academy of Science, Beijing 100080)

Summary The structural rheology of dilute polymer solutions has been developed successfully. It is worth of producing a package of program for calculating the material functions of rheological models on microcomputer.

In the present work, the eigenvalues and material functions for Rouse-Zimm model have been calculated. We can use package to study the relationship between the structural parameters and rheological property.

Key Words Structural rheology of dilute solutions, Eigenvalue and material functions, Program package of microcomputer

(上接第115页)

- | | |
|--|----------------------------------|
| 工.1990,2:8 | 40 实开昭, 61-80018.1986 |
| 28 刘庆普, 哈润华, 胡金生.天津化工.1990, 3:10 | 41 实开昭, 60-175227.1985 |
| 29 潘松汉, 黎国康, 王真智, 王贞.广州化学.1990, 4:63 | 42 实开昭, 60-34821.1985 |
| 30 增田房义.高分子加工.1982, 31(6):273 | 43 实开昭, 61-59634.1986 |
| 31 于素竹, 曹爱丽, 徐德恒, 熊红志, 刘卫东.天津化工.1990, 3:23 | 44 特开昭, 58-105915.1983 |
| 32 曾利容, 姚克俊.油田化学.1986, 3(2):98 | 45 特开昭, 58-61744.1983 |
| 33 余毓增.上海化工.1990, 1:19 | 46 王有禄.精细石油化工.1986, 1:20 |
| 34 黄德绣, 薛永青.高分子材料科学与工程.1991, 1:105 | 47 解通成, 田玉珠.油田化工.1986, 3(3):142 |
| 35 增田房义.Japan Chem. Week.1985, 26:3 | 48 蔡永源.天津化工.1987, 3:34 |
| 36 尾田洋之.高分子加工.1973, 22(2):90 | 49 特开昭, 59-120160.1984 |
| 37 实开昭, 60-69115.1985 | 50 特开昭, 59-189855.1984 |
| 38 实开昭, 60-185259.1985 | 51 特开昭, 60-158861.1985 |
| 39 实开昭, 58-105912.1983 | 52 山路功.ポリマーダイシスト.1984, 36(10):17 |
| | 53 59-145277.1984 |
| | 54 昭, 56-124404.1981 |
| | 55 特开昭, 60-30329.1985 |

Recent Progress in Super Absorbent Resin

Ji Hongjian, Zhang Wanxi, Pan Zhenyuan and Che Jitai

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica Changchun 130022)

Summary The recent progress in super absorbent resin has been reviewed. The content includes: (1)the preparation of super absorbent resin; (2) structure and property characterization of super absorbent resin; (3)the application fields of super absorbent resin.

Key words Super absorbent resin, Graft copolymer, Water absorption