

# 高分子与工业

## 高吸水性树脂的合成与应用

林润雄, 王基伟

(吉林化学工业公司研究院精细化工博士后工作站, 吉林市 132021)

**摘要:**综述了高吸水性树脂的研究、发展状况。并指出了高吸水性树脂研究中存在的问题。

**关键词:**高吸水性树脂; 淀粉接枝; 纤维素; 聚丙烯酸盐

高吸水性树脂作为一种功能高分子材料, 诞生于本世纪 60 年代。在日本被誉为 20 世纪 90 年代新技术之一<sup>[1]</sup>。

1966 年, 美国农业部北方研究所 Fanta 等进行了淀粉接枝丙烯腈的研究<sup>[2]</sup>, 从此开始了吸水性聚合物的研究。其后, Fanta<sup>[3,4]</sup>等在论文中提出了“淀粉衍生物的吸水性树脂具有优越的吸水能力, 吸水后形成的膨润凝胶体保水性很强, 这些都超过了以往的高分子材料”的研究成果。此研究指出了高吸水性树脂的两个显著特点: 高吸水性和高保水性。此树脂最初在 Henkel Corporation 工业化获得成功, 其商品名为 SGP(Starch Graft Polymer)<sup>[5]</sup>, 从此开始了高吸水性树脂的发展。

随后, 美国 Grain-Processing, Gerneral Mills Chemical, Hercules, National starch、日本住友化学、花王石碱、三洋化成工业等公司纷纷开展了研究和开发高吸水性树脂的工作。

高吸水性树脂不同于传统的吸水性材料如海绵、纸、棉等。高吸水性树脂应用广泛, 主要应用于卫生用品、农业等方面, 如土壤改良、农林园艺中育苗保苗<sup>[6]</sup>等, 使灌溉节水, 并能提高农作物产量。值得一提的是, 1983 年将高吸水性树脂应用于婴儿纸尿布, 首先在日本问世, 从此, 推起了高吸水性树脂生产和研究的大高潮, 世界各公司纷纷扩大生产, 增加研究和开发力度<sup>[7]</sup>。时至今日, 高吸水性树脂仍大量用于纸尿布、卫生用品方面。可见进一步开拓开发高吸水性树脂潜力颇大。

高吸水性树脂种类颇多。按原料可分类三大系列<sup>[8]</sup>: 淀粉系、纤维素系、合成树脂系。如表 1 所示。

### 1 淀粉系高吸水性树脂

淀粉是一种原料来源广泛、种类多、价格低廉的多羟基天然化合物。与淀粉进行接枝共聚反应

的单体主要是亲水性和水解后变成亲水性的烯类单体, 基本结构类型如右:  $\text{CH}_2=\overset{\text{R}}{\text{C}}-\text{X}$ , 式中 R 为 H 或烷基, X 主要为  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CONH}_2$  等基团。

淀粉接枝共聚反应, 有用负离子催化剂使淀粉进行离子型接枝共聚<sup>[9]</sup>, 也有自由基型接枝共聚。而目前合成高吸水性树脂常采用的是自由基型接枝共聚。自由基型接枝共聚, 是使淀粉分子产生自由基, 由于产生的方式不同, 接枝机理也有差别。利用  $\gamma$   $\alpha$   $\beta$  射线及过氧化物、偶氮化合物和氧

**作者简介:**林润雄, (1966—) 男, 陕西扶风人, 1998 年北京化工大学高分子系博士毕业, 现在吉林化学工业公司博士后工作站工作, 完成省(部)级科研项目 6 项, 获省(部)级科学技术进步二等奖两项, 发表论文十余篇。

化还原等引发剂,则它们能够使淀粉分子中带羟基的碳原子上的氢被夺走,而产生自由基,然后再引发单体,成为淀粉-单体自由基,继续与单体进行链增长聚合,最后发生链终止。

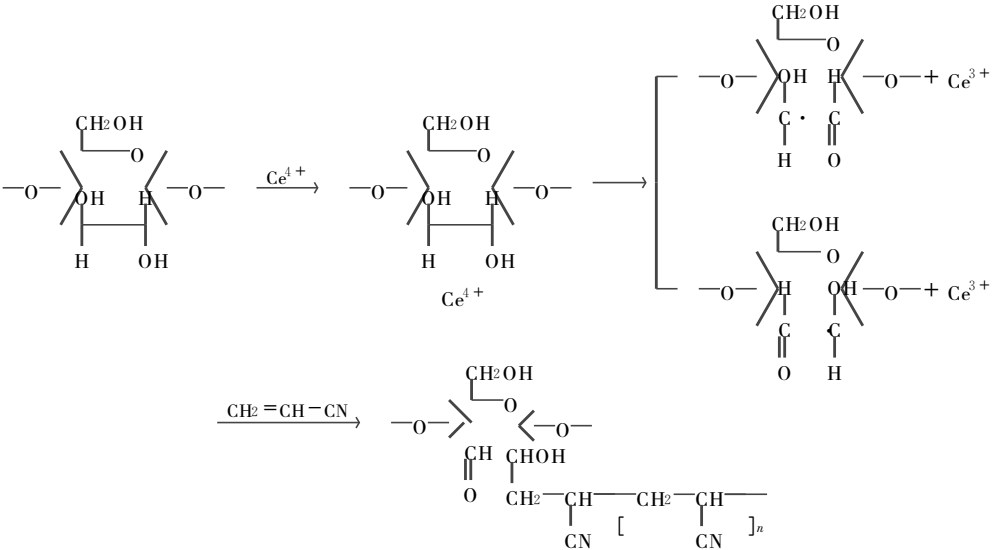
表 1 高吸水性树脂按原料来源分类

| 类别    | 主要产品                                                                                 |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 淀粉系   | 淀粉接枝丙烯腈, 淀粉接枝丙烯酸盐, 淀粉接枝丙烯酰胺, 淀粉羧甲基化反应, 淀粉、丙烯酸、丙烯酰胺、顺丁烯二酸酐接枝共聚                        |
| 纤维素系  | 纤维素羧甲基化, 纤维素接枝丙烯腈, 纤维素接枝丙烯酸盐, 纤维素黄原酸化接枝丙烯酸盐                                          |
| 合成树脂系 | 聚丙烯酸类: 聚丙烯酸(盐), 聚丙烯酰胺, 丙烯酸与丙烯酰胺共聚<br>聚乙烯醇类: 聚乙烯醇-酸酐交联共聚, 聚乙烯醇-丙烯酸接枝共聚, 醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚水解 |

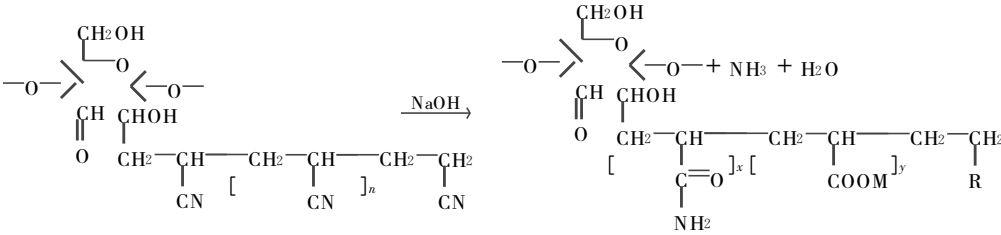
1.1 淀粉接枝丙烯腈

高吸水性树脂的研究是以淀粉接枝丙烯腈开始的。首先由美国 Fanta 等<sup>[2]</sup>用硝酸铈铵为引发剂,淀粉接枝丙烯腈获得成功。Gugliemelli 等<sup>[10]</sup>研究了皂化水解淀粉-丙烯腈接枝共聚物,Weaver 等<sup>[11]</sup>在此基础上制得吸水性聚合物“HSPAN”。

对于用硝酸铈铵为引发剂,淀粉接枝丙烯腈反应原理,Fanta 等人<sup>[12,13]</sup>认为  $Ce^{4+}$  首先与淀粉配位,使淀粉链上的葡萄糖环 2,3 位置上两羟基碳原子的一个被氧化,碳链断裂,未被氧化的羟基碳原子上产生了初级自由基,再引发丙烯腈单体进行聚合,其反应式如下:

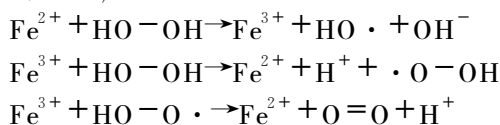


淀粉接枝丙烯腈制得的共聚物,是带  $-CN$  基的接枝物。 $-CN$  基是憎水基团,故此种化合物不吸水。为了使它吸水,必须加碱水解,使  $-CN$  基变成  $-CONH_2$ ,  $-COOH$  和  $-COOM$  ( $M$  为碱金属离子)等亲水基团,才能成为吸水性产物。其水解反应式如下:



式中:  $M$  为碱金属离子或  $H^+$ ;  $R$  为  $-CONH_2$ ,  $-COOH$ , 或  $-COOM$

以氧化-还原引发剂( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )引发淀粉接枝丙烯腈,也可制得高吸水性树脂。其反应如下:



由于产生的  $\text{OH}\cdot$  和  $\text{HO}-\text{O}\cdot$  自由基,能夺取淀粉上的氢,使淀粉引发成初级自由基,然后再引发单体丙烯腈(或丙烯酸、 $\alpha$ 甲基丙烯腈),成为淀粉丙烯腈自由基,继续与丙烯腈进行链增长聚合,最后发生链终止。接枝产物吸水能力达  $1000\text{ g/g}$  [14,15]。

Ranby [16] 用  $\text{Mn}^{3+}$  络合离子作为引发剂很容易使丙烯腈接枝在淀粉上。

Ranby [17] 用  $\text{Ce}^{4+}$  作为引发剂,对淀粉接枝丙烯腈反应机理进行了研究,其研究结果与 Fanta [12] 的研究结果相一致。

淀粉接枝丙烯腈最大问题是工艺复杂,残余氰基有毒。淀粉接枝丙烯腈仅仅是早期研究最多的体系,使用  $\text{Ce}^{4+}$  为引发剂最多,原因是其接枝效率高 [18~25]。

## 1.2 淀粉接枝丙烯酸(盐)

1975 年日本三洋化学 [13] 研究淀粉接枝丙烯酸共聚物,1978 年以商品名 Sanwet IM 1000, IM 100, IM-300 问世,其吸水能力达  $1000\text{ g/g}$ 。从此开辟了高吸水性树脂研究的新领域。淀粉接枝丙烯酸(盐)高吸水性树脂是通过淀粉的多糖与丙烯酸(盐)在交联剂存在下聚合得到的,这种树脂具有高吸水性能且可生物降解,当使用丙烯酸作接枝单体时,聚合在水中进行,生成白色弹性凝胶接枝聚合物,用苛性钠水溶液水解此凝胶,然后干燥并粉碎。当使用丙烯酸钠和丙烯酸作接枝单体时,聚合在甲醇水溶液中进行,所使用的丙烯酸钠与丙烯酸摩尔比为  $80:20\sim 70:30$ 。为使聚合物轻度交联以增加接枝产物的不溶于水和凝胶强度,在反应混合物中,加入交联剂,交联剂有  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺 [26]、环氧氯丙烷 [27] 和乙二醇二甲基丙烯酸酯 [28] 等。

若将淀粉和单体的水溶液分散在烃类分散介质中,加入表面活性剂搅拌分散成悬浮液,然后加入引发剂,加热聚合,也可得到高吸水性接枝产物,此聚合成为反相悬浮(乳液)聚合。采用反相悬浮聚合,可克服水溶液接枝聚合所带来的接枝产物粘度高,产物处理困难等问题。现在采用反相悬浮聚合淀粉接枝丙烯酸(盐),研究者愈来愈多 [29~33]。

淀粉接枝丙烯酸(盐)的机理与淀粉接枝丙烯腈机理相同。所采用的引发剂有  $\text{Ce}^{4+}$ , 过硫酸盐和  $\text{Mn}^{3+}$  等 [29~33]。

玉米淀粉用  $\text{Co}^{60}$   $\gamma$  射线辐射产生自由基,在溶液中引发接枝丙烯酸(盐),亦可获得高吸水性淀粉接枝产物 [34]。

## 1.3 淀粉接枝丙烯酰胺

淀粉接枝丙烯酰胺的基本原理与接枝丙烯腈、丙烯酸(盐)相似。其不同点在于丙烯酰胺在淀粉后接枝后的产物,不是离子型产物,因此不需要碱中和,另一方面它不像丙烯腈接枝在淀粉上带亲油性基  $-\text{CN}$ , 要用碱皂化变成亲水基(变为  $-\text{CONH}_2$  和  $\text{COOH}$ ), 它本身是带亲水基团  $-\text{CONH}_2$  的产物,具有很强的吸水性,故不需要皂化,其本身就是高吸水性树脂。同时,将它皂化水解也可变成带羧基和酰胺基的高吸水性树脂,因此淀粉接枝丙烯酰胺直接就得高吸水性的水凝胶,而且这种水凝胶是非离子型的,电解质及 pH 值对它的吸水性能影响较小。它还可以进一步水解制备阴离子型高吸水性树脂 [35,36]。

潘松汉 [37] 采用锰盐引发淀粉-丙烯酰胺接枝共聚,研究了木薯淀粉、玉米淀粉、稻米淀粉与马铃薯淀粉的接枝共聚,稻米淀粉团粒直径最小,转化率可达  $97.66\%$ , 支链分子量  $M_w = 7.0 \times 10^6$ 。

早期研究淀粉接枝共聚反应,使用比较多的引发剂为铈盐。以铈盐作引发剂,接枝效率高,但价格昂贵,不易于工业生产。进于 80 年代以后,取而代之的是锰盐、过硫酸盐和氧化还原体系。

## 2 纤维素系高吸水性树脂

由于淀粉系高吸水性树脂的出现,使人们想到用纤维素为原料制备高吸水性树脂。纤维素与淀粉一样,原料来源广,能与多种低分子反应,是近十多年来吸水性材料发展的一个方面。

纤维素具有很强的吸水性,这一方面由于它是亲水性的多羟基化合物;另一方面因为它是纤维状物质,有很多的毛细管,表面积大。因此,它作为吸水性材料获得了广泛的应用。但是纤维素的吸水能力不强,为了提高其性能,主要是通过化学反应使它具有更强或者更多的亲水基团,但仍然成为纤维状态,以保持它表面积大和多毛细管性。制备的方法一般是通过醚化、酯化、接枝共聚等方法中的一种或几种,以制备纤维素基吸水性材料。

### 2.1 醚化-交联法

醚化-交联法是制备纤维素基吸水性材料的一类常用方法。一般有三种方式:(1)先交联后醚化;(2)先醚化后交联;(3)醚化与交联同时进行。不论采用何种方式,均需要将精制好的原料纤维素与碱溶液相互作用生成碱纤维,以去掉可溶性的低分子物,同时使纤维的结晶受到破坏、增加纤维素大分子的反应活性。这里的原料纤维素是指天然纤维素如木浆等;醚化时所使用的醚化剂通常为一氯醋酸及其盐、二氯醋酸及其盐、环氧乙烷、环氧丙烷等;交联时所使用的交联剂则一般是多官能反应基团化合物。

### 2.2 酯化法

利用纤维素或其衍生物分子中的羟基易于同酸酐或氯酐起反应的特性,即可制备纤维素基吸水性材料。曾被开发的材料有两种<sup>[38]</sup>,纤维素基黄原酸盐吸水性材料和羧甲基纤维素碳酸盐吸水性材料。

### 2.3 接枝共聚法

接枝共聚法是制备纤维素基吸水性材料的主要途径。所使用的原料既可是毛纤维、韧皮和木质纤维一类的天然纤维<sup>[39]</sup>,也可是甲基纤维素(MC)、羧甲基纤维素(CMC)和乙基纤维素(EC)一类的纤维素衍生物,也可是人造丝一类的人造纤维素等<sup>[40]</sup>。一般而言,天然纤维接枝是发展的重要方面,因为它不需要制成衍生物,有利于降低成本,是人们所希望的,然而如何提高接枝效率则是制备吸水性材料的关键<sup>[42]</sup>。与纤维素或纤维素衍生物接枝的单体可以是亲水性和水解后变成亲水性的乙烯类单体。

通过接枝共聚法制备的纤维素基吸水性材料有时则不易保持水不溶性,为此需要加入交联剂进行交联,以降低或者消除材料的水溶性,而交联的方式既可在接枝的同时进行,也可在接枝前后进行。不过,交联的密度尽可能的低,否则就直接影响到材料的吸水性能。

纤维素基吸水性树脂存在的问题,其中最突出的是阴离子型吸水性材料耐盐性比较差,吸水速度慢;而非离子型吸水材料的吸水速度较快,耐盐性也较好,但吸水能力比较低。因此如何提高纤维素基吸水材料的耐盐和吸水速度,还有待于进一步研究。

总之,高吸水性树脂的研究与开发是一个很活跃的领域。除淀粉、纤维素等多糖类物质外,其衍生物也是制备高吸水性树脂的重要原料,其他天然物质如蛋白质等也是优良的吸水性树脂的原材料。

表 2 接枝共聚法制备实例

| 序号 | 原料  | 接枝单体         | 引发体系          | 合成方式   | 交联                        | 产品性能                                               | 文献   |
|----|-----|--------------|---------------|--------|---------------------------|----------------------------------------------------|------|
| 1  | 纸浆  | 丙烯酸          | 过硫酸铵          | 盘式合成法  |                           | 吸水 310 g/g <sup>*</sup><br>吸盐水 96 g/g <sup>*</sup> | [43] |
| 2  | HEC | 丙烯酸          | 过硫酸钾          | 溶液聚合   |                           | 吸水 450 g/g <sup>*</sup><br>吸盐水 71 g/g              | [44] |
| 3  | CMC | 丙烯酸钠         | 硝酸铈铵          | 反相乳液聚合 |                           | 吸水 1000~2000 g/g                                   | [45] |
| 4  | 纸浆  | 丙烯酸、<br>丙烯酸钠 | 硝酸铈铵          | 非均相聚合  | $N,N'$ -亚甲基双<br>丙烯酰胺      | 吸水 192 ml/g<br>吸尿 60 ml/g                          | [43] |
| 5  | EC  | 丙烯酸          | 过氧化氢-<br>硫酸亚铁 | 溶液聚合   | $N,N'$ -亚甲基双<br>丙烯酰胺      | 吸水 100 g/g                                         | [41] |
| 6  | 人造丝 | 丙烯酰胺         | 过氧化氢-硫<br>酸亚铁 | 溶液聚合   | 双丙烯酰胺醋<br>酸 <sup>**</sup> | 吸盐水 12 g/g                                         | [46] |

<sup>\*</sup> 吸水指吸收无离子水;吸盐水指吸收 0.9% 的 NaCl 溶液;

<sup>\*\*</sup> 与接枝同时进行。

3 合成树脂系高吸水性树脂

合成树脂系高吸水性树脂自 70 年代以来迅速兴起。首先在日本发展迅速,紧接着美国、德国、法国、英国等广泛研究,已成为高吸水性树脂发展的重要方面。现在已工业化生产的高吸水性树脂以合成树脂系——聚丙烯酸钠占主导地位。

合成树脂系高吸水性树脂目前的种类也很多,且随着研究的深入,越来越多。主要有丙烯酸(盐)类、丙烯腈类、聚乙烯醇类等。其中以聚丙烯酸(盐)类最重要。

合成树脂系高吸水性树脂实际上是一种低密度交联的高分子聚合物<sup>[56]</sup>。众所周知,水溶性高分子化合物进行交联,其性能依其交联程度的变化,由水溶性转变为膨润性的树脂,若进一步的交联就变成吸水性树脂。依交联程度可分为交联度高和交联度低两种。前者称之为高密度交联,后者称之为低密度交联。高密度交联的树脂,由于交联密度高,阻碍水的渗入,吸水能力很低,不是高吸水性树脂,只能说是亲水性树脂或低吸水性高聚物。低密度交联的树脂,过去没有引起人们的注意。人们在发现了高吸水性树脂并发现高吸水性树脂就是一种低密度交联的高聚物后,由此而引起人们对低密度交联树脂的重视。

交联密度低,水分子容易渗入树脂中使树脂膨胀,进一步亲水而凝胶化,成为高吸水性状态。但交联密度不能太低,否则,就会溶解于水。因此,最好是在不溶于水的状态下处于最低交联程度的树脂,才有可能高吸水性的高聚物。图 1 表示树脂的交联程度与吸水能力的关系<sup>[56]</sup>。

高吸水性树脂之所以能吸水,从结构上看,就是它的分子链上存在大量的亲水性基因和如羧基、羟基、酰胺基等。

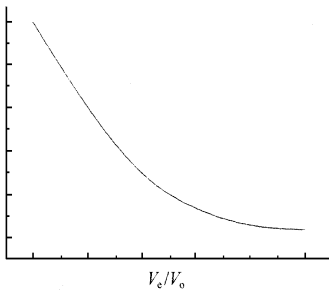


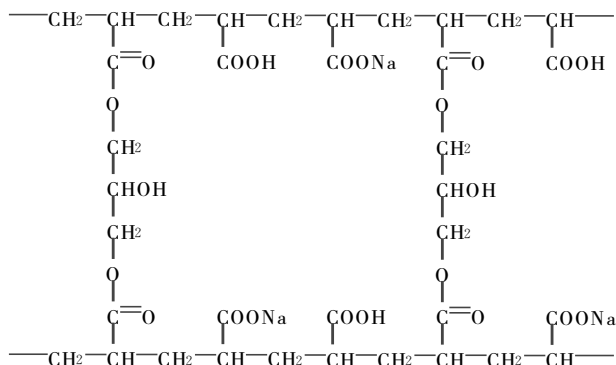
图 1 树脂在水中的膨胀度  $Q$  与交联度( $V_c/V_o$ )的关系示意图

因此,合成树脂系高吸水性树脂是带有许多亲水基团的低交联度的高分子聚合物。

### 3.1 合成树脂系高吸水性树脂的交联

对于合成树脂系高吸水性树脂,不论采用那种单体(丙烯酸、丙烯酸盐、丙烯酰胺、丙烯腈、乙醇等),最终产物都要形成交联网状结构。交联网状结构的形成主要是通过交联剂形成网状结构。

在交联剂存在下,合成树脂系单体进行聚合,就可得到交联网状结构。所采用的交联剂有多元醇(如二甘醇,三甘醇,甘油,山梨糖醇,环氧树脂等),不饱和聚酯(如聚环氧二烷二醇,马来亚酸等),酰胺类(如  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺等),脲酯类(如甲苯二异氰酸酯,己撑二异氰酸酯等)和烯丙酯类(如烯丙基化淀粉,苯二甲酸二烯丙酯等)。这里以甘油为交联剂,聚丙烯酸钠盐进行交联反应为例,其产物的交联结构如下:



当丙烯酸与丙烯酸钠在聚合时随着浓度的增加,剧烈反应可得到自交联聚合物<sup>[9]</sup>。若自交联不理想,就会溶解于水中。

### 3.2 聚合方法

聚合方法可采用本体聚合法、溶液聚合法和反相悬浮聚合法<sup>[9]</sup>等。对三种方法分别作一比较。

本体聚合法指不加其它介质,只有反应物本身在引发剂作用下进行的合成反应。与溶液聚合法相比,本体聚合法存在如下问题:(1) 烯类单体聚合热相当大,由于无散热介质随着反应的进行,转化率提高,则体系粘度增加,反应热难以排除,加上自动加速效应,易造成局部过热,严重者发生爆聚,因此,本体聚合法的应用受到了限制;(2) 由于聚合物粘度高,易凝聚成为固体,因此,聚合产物往往不易出料。

溶液聚合法是指反应单体和引发剂等溶于适当的溶剂中而进行的聚合方法。该方法存在的问题是:(1) 单体转化率低,聚合速度慢;(2) 溶液聚合法选择的溶剂是水,由于聚合产物的亲水性,使产物干燥困难;(3) 反应釜内易形成的块状凝胶难以处理。

反相悬浮聚合法是以溶剂(油相)为分散介质,水溶性单体在悬浮剂和强烈搅拌作用下,分散成悬浮水相液滴,引发剂溶解在水相液滴中而进行的聚合方法。采用反相悬浮聚合法,聚合过程稳定,聚合产物不易成块状凝胶,产物处理简便。尤其重要的是,合成高吸水性树脂所采用的单体及产物是亲水性的,采用反相悬浮聚合法可避免聚合产物吸收大量的水,有利于聚合反应进行和产物后处理。因此,反相悬浮聚合法是合成高吸水性树脂的独特方法。当然,这也不排除其它方法的应用(见表3)。

合成树脂系高吸水性树脂较之淀粉系、纤维素系高吸水性树脂,聚合工艺简单、单体转化率高、吸水能力高、保水能力强。因此,是目前高吸水性树脂研究的主要方向。

表 3 合成树脂系高吸水性树脂制备实例

| 序号 | 合成单体               | 引发体系    | 合成方式         |                  | 交联剂 | 产品性能                             | 文献   |
|----|--------------------|---------|--------------|------------------|-----|----------------------------------|------|
| 1  | 丙烯酸和丙烯酸钾           | 过硫酸铵    | 水溶液          | 甘油               |     | 吸水 1000 ml/g *<br>吸盐水 119 ml/g * | [47] |
| 2  | 丙烯酸和丙烯酸钠           | 过硫酸钾    | 反相悬浮         | $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺 |     | 吸水 620 ml/g                      | [48] |
| 3  | 丙烯酸和丙烯酸钠           | 过硫酸钾    | 反相悬浮         | 乙二醇二甲基丙烯酸盐       |     | 吸水 1000 ml/g                     | [49] |
| 4  | 丙烯酸和丙烯酸钾           | 过硫酸铵    | 反相悬浮         | $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺 |     | 吸水 1000 ml/g<br>吸盐水 54 mg/g      | [50] |
| 5  | 聚乙烯醇               |         | 酯化、交联、皂化     |                  |     | 吸水 400 ml/g                      | [51] |
| 6  | 丙烯酸和丙烯酸钠           | 过硫酸盐    | 反相悬浮         | 自交联              |     | 吸水 1200 ml/g<br>吸盐水 75 ml/g      | [52] |
| 7  | 丙烯酸和丙烯酸钠           | 过硫酸盐    | 反相悬浮         | 乙二醇二缩水甘油醚        |     | 吸水 1800 mg/g<br>吸盐水 150 ml/g     | [53] |
| 8  | 丙烯酸和丙烯酸钠           | 过硫酸钾    | 反相悬浮         | $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺 |     | 吸水 1700 ml/g<br>吸盐水 100 ml/g     | [54] |
| 9  | 丙烯酸甲酯、乙酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯 | 过氧化苯甲酰胺 | 水溶液<br>(后水解) | 双丙烯酸乙醇酯          |     | 吸水 837 ml/g<br>吸盐水 98 ml/g       | [55] |

\* 吸水指吸收无离子水;吸盐水指吸收 0.9% 的 NaCl 溶液。

4 加强高吸水性树脂的研究,促进高吸水性树脂的发展

近几十年来,在高吸水性树脂研究方面,不论是国内还是国外,都做了大量的研究工作。但问题依然存在。

(1) 研究集中在合成和应用开发新产品;对合成高吸水性树脂,没有从高分子化学反应的角度出发进行深入、细致的研究。

(2) 在高吸水性树脂的性能研究方面,国外做了颇为全面、细致、深入的研究,因而其开发应用前景十分良好。而国内在高吸水性树脂性能研究方面还不够全面、系统和深入。

(3) 关于吸水机理的研究,目前多是从弹性凝胶基本理论及 Flory 的膨胀公式进行分析。因此,不能适应当前高吸水性树脂的发展。由于高吸水性树脂是交联的,不溶于水的网状结构,对于它的吸水本质,特别是吸水性能与结构的关系需要深入研究。

(4) 离子型的高吸水性树脂耐盐性比较差,是一个突出的问题。

(5) 非离子型的高吸水性树脂,吸水速度比较快,耐盐性也较好,但吸水能力较低。这是非离子型高吸水性树脂存在的问题。

以上几点是作者在研究文献资料基础上归纳总结的。在此基础上,作者做了大量的深入的研究工作<sup>[57]</sup>。但在实践中,由于每一位研究者各方面条件的限制,在高吸水性树脂研究方面,只能侧重某一方面,予以探讨、研究,而不可能面面俱到。但只要我们认识到问题的存在,不懈地努力,在不远的将来,高吸水性树脂才能在我们这个离不开水的世界里真正发挥其用武之地。

## 5 高吸水性树脂生产状况

据报道<sup>[7]</sup>, 1994 年全球高吸水性树脂的生产总能力超过 50 万 t, 其中美国 23.4 万 t, 日本 11.6 万 t, 欧洲 10.4 万 t, 产品以聚丙烯酸钠树脂占绝对主导地位。

国外高吸水性树脂的开发研制经历了几个阶段, 1975~1980 年集中在卫生用品和日用品领域; 1981~1985 年扩展到农林园艺, 水土保持领域; 1986 年后发展到医疗, 化妆品, 建材领域, 之后又进一步扩展到传感器等电子电气部件和光学显示件, 力学化学材料等新型功能材料方面, 同时也在研究作为医学载体用于新药物传输系统。

我国人口众多, 广阔的北方是一个干旱多沙地域, 而我国高吸水性树脂的生产能力估计在 2000t/年, 目前只有一个 1000t/年的生产线, 其余均处于实验室中试状态<sup>[7]</sup>。这与我们的国情极不相称。

在研究方面, 国内不少高等院校、研究院涉及到高吸水性树脂的研究主要集中在合成方面, 对所合成树脂的性能研究缺乏深入细致的研究。这就是我国高吸水性树脂生产工业化程度低, 市场尚待开发的原因。

## 参考文献:

- [1] 土田英俊·化学装置(日) 1987, 20(2):01.
- [2] Fanta G F, Burr R C, Russell C R, Rist C E·J Appl Polym Sci 1966, 10(5):929~931.
- [3] Fanta G F, Burr R C, Russell C R, Rist C E·J Polym Sci, 1966, B4:765~768.
- [4] Fanta G F, Burr R C, Russell C R, Rist C E·J Appl Polym Sci, 1967, 11(2):457~560.
- [5] 森元宣彦·工业材料, 1981, 29(8):48~50
- [6] 中村道德·化学工业时报·第 1698 号(1979 年 11 月 25 日)。
- [7] 胡承曦·水溶液聚合物及高吸水性树脂技术与市场·北京:中国化工信息中心, 1995 年, 220~225.
- [8] 温品谦二·有机合成化学, 1981, 38(6):654~657.
- [9] 邹新禧·超强吸水剂·北京:化学工业出版社, 1991.
- [10] Gugliemelli L A, Weaver M O, Russell C R, Rist C E·J Appl Polym Sci, 1969, 13(6):2007~2009.
- [11] Weaver M O, Bagley E B, Fanta G F, Doane W N·J Appl Polym Sci, 1974, 18(1):97~101.
- [12] Fanta G F·J Polym Sci, Polym Chemistry Edition, 1983, 21(8):2095~2100.
- [13] 增田房义·工业材料, 1981, 29(8):40~43.
- [14] 巫拱生·精细化工, 1989, (13):26~31.
- [15] Caylord N G·Chemical Week, 1974, (7):24~27.
- [16] Ranby B, Rodehed C·Polym Bulletin, 1981, 5(1):87~91.
- [17] Ranby B·Macromolecules, 1984, 17(9):2512~2516.
- [18] Fanta G F·USP, 4, 204, 983. 1979.
- [19] Weaver M O·USP, 3, 981, 100. 1980.
- [20] Swarthout E J·USP, 4, 204, 983. 1980.
- [21] Mooth R A·USP, 4, 155, 678. 1979.
- [22] Taylor N W·J Appl Polym Sci, 1978, 22(7):1343~1357.
- [23] Stout E I·J Appl Polym Sci, 1977, 21(11):2565~2573.
- [24] Gugliemelli L A·J Polym Sci, Polym, Chemistry Edition, 1974, 12(12):2683~2692.
- [25] Weaver M O·USP, 399, 748. 1976.
- [26] Reid, Albert R, Hockessin·USP, 4, 028, 290. 1977.

[27] Edword,James B,Cincinnati,et al· USP,4.076,633.1978.

[28] 村赖一基·JP·昭 55－161813.

[29] Lion·公开特许公报,昭 55－164813.

[30] Mooth R A·USP,4,155,888.1979.

[31] 黄美玉,薛永青·高分子材料科学与工程,1994,( 6 ):105~108.

[32] 李小伏,李绵贵·高分子材料科学与工程,1994,( 6 ):18~21.

[33] 朱秀林,顾梅,路建美·高分子材料科学与工程,1994,( 6 ):31~35.

[34] 张自成·科技通讯·核技术应用专辑,1982,( 2 ):1~3.

[35] 天津隆行·日本化学工业株式会社·化学工业时报,1979,( 1698 ):14~16.

[36] Fanta G F·USP,3,976,552.1976.

[37] 潘松汉,王真智,王贞,等·高分子材料科学与工程,1991,( 4 ):17~21.

[38] 邹新禧·超强吸水剂·北京:化学工业出版社,1991,109~110.

[39] 增田房义·公开特许公报,昭 56－461－99.

[40] 苏茂尧·纤维素科学与技术,1993,1( 1 ):68~70.

[41] 山崎清玉·公开特许公报,昭 57－158209.

[42] Vitta S B·J Appl Polym Sci,1986,32( 12 ):5799~5812.

[43] 增田房义·公开特许公报,昭 56－46199.

[44] 植田茂幸·公开特许公报,昭 56－7001.

[45] 邹新禧·中国化学会精细高分子学术讨论会预印集,1986.

[46] 增田房义·公开特许公报,昭 49－10548.

[47] 椿木恒雄·公开特许公报,昭 57－32216;55－84305.

[48] 田文男·公开特许公报,昭 57－167302;57－187306.

[49] Obayashi,Shigeji·EP,234202.1987.

[50] Diamantoglou, Michuel·EP,241885.1987.

[51] 关桂荷,章悦庭,孙桐·高分子材料科学与工程,1988,( 5 ):46~51.

[52] 路建美,朱秀林·高分子材料科学与工程,1992,( 1 ):35~39.

[53] 朱秀林,路建美,顾梅·高分子材料科学与工程,1993,( 4 ):19~22.

[54] 范荣,朱秀林,顾梅·高分子材料科学与工程,1995,11( 5 ):25~29.

[55] 郑邦乾,蒋序林,张洁辉·功能高分子学报,1993,6( 4 ):329~337.

[56] 林润雄,黄毓礼·北京化工大学学报,1998,3( 25 ):20~25.

[57] 林润雄·反相悬浮法－高吸水性树脂的合成与性能的研究·北京:北京化工大学.

# Study and Development on Super Absorbent Resin

LIN Run-xiong, WNAG Ji-wei

( Research institute of Jilin Chemical Industrial Corporation·Jilin City 132021,China)

**Abstract:**Study and development on super absorbent resin was commented, and some problems were pointed out in this article. Which is imporant to study and developpe super absorbent resin in our country.

**Key words:**Super absorbent resin; Starch graft; Cellulose; Poly-acrylate