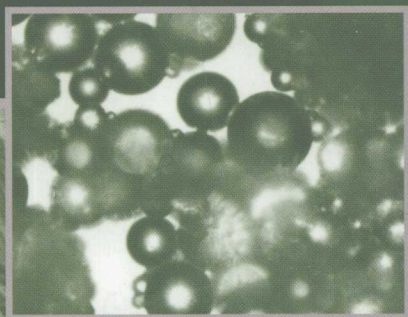
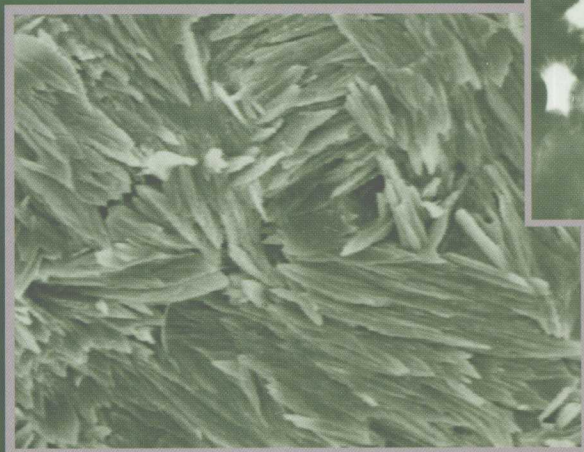
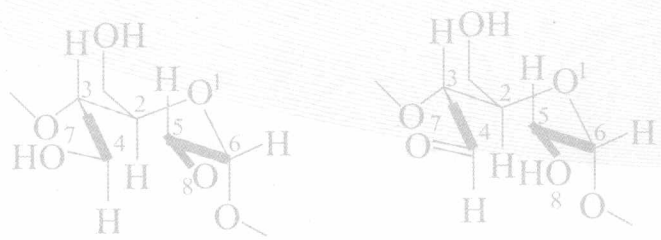
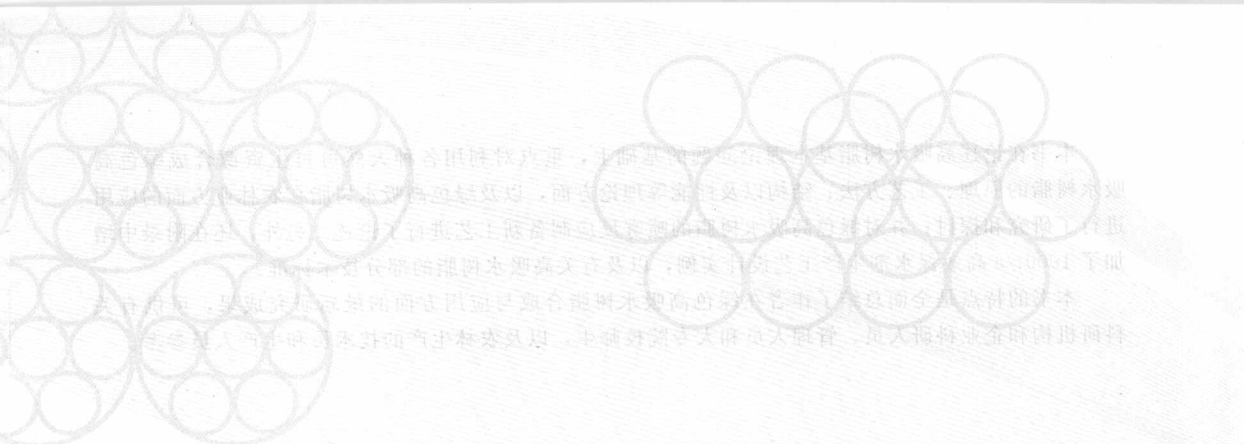


绿色高吸水树脂

崔英德 黎新明 尹国强 等著



化学工业出版社



绿色高吸水树脂

崔英德 黎新明 尹国强 等著

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第138003号
I. 绿... II. 崔... III. 吸水性树脂
IV. TQ320.6
I. 绿... II. 崔... III. 吸水性树脂

责任编辑：张金群
封面设计：王黎子

责任编辑：张金群
封面设计：王黎子

化学工业出版社
地址：北京市东城区黄城根北街13号
邮编：100011
电话：(010) 64518888
传真：(010) 64518889
E-mail: chem@pup.com.cn
http://www.chem.com.cn
定价：48.00元



化学工业出版社

北京

本书在论述高吸水树脂基本理论问题的基础上,重点对利用各种天然可再生资源合成绿色高吸水树脂的原理、工艺方法、结构以及性能等理论方面,以及绿色高吸水树脂在农林业方面的应用进行了研究和探讨;并对绿色高吸水树脂的喷雾反应制备新工艺进行了论述。另外,还在附录中增加了 1000t/a 高效保水剂生产工艺设计实例,以及有关高吸水树脂的部分技术标准。

本书的特点是全面总结了作者在绿色高吸水树脂合成与应用方面的最新研究成果,可供有关科研机构和企业科研人员、管理人员和大专院校师生,以及农林生产的技术员和生产人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

绿色高吸水树脂/崔英德,黎新明,尹国强等著. —北京:
化学工业出版社, 2008. 10
ISBN 978-7-122-03665-0

I. 绿… II. ①崔…②黎…③尹… III. 吸水性-合成树脂-无污染工艺 IV. TQ320.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 139002 号

责任编辑:路金辉

文字编辑:糜家铃

责任校对:吴静

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷:化学工业出版社印刷厂

装订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 22¼ 字数 479 千字 2008 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前 言

高吸水树脂是一种新型功能高分子材料,它具有自身质量数十倍乃至数千倍的高吸水能力、加压和受热条件下也不脱水的高保水能力、可反复吸水——释水——再吸水的重复吸水能力以及高度的安全无毒性,因此,近30多年来,在农业、林业、园艺、医药、医疗、人工器官、生理卫生、石油、建材、化学化工、环保、食品、人工智能材料、敏感材料、生化技术、造纸、纺织、日用品、矿山、化妆品等方面应用越来越广泛,在国民经济及人们生活中起着越来越重要的作用。

近10多年来,高吸水树脂的研究、生产和应用发展迅速,理论和实际都取得许多新成就,研究论文和专利文献迅速增加,应用领域不断扩大,生产品种和数量大幅度增长,从事这一领域的科技工作者也愈来愈多。目前,高吸水树脂的合成原料主要是石油加工产物丙烯酸、丙烯酰胺等水溶性单体,合成方法主要是水溶液聚合法。从节约资源和能源、减少环境污染的角度来看,利用廉价、可再生资源合成可降解的绿色高吸水树脂,开发高吸水树脂生产新工艺,降低高吸水树脂的生产成本,成为高吸水树脂的研究和开发方向。

本书作者多年来一直从事高吸水树脂的基础理论研究、绿色高吸水树脂的合成与生产新工艺研究以及绿色高吸水树脂的应用研究,在采用各种天然可再生资源合成各种高性能高吸水树脂以及开发绿色高吸水树脂生产新工艺方面取得了一定的成绩。《绿色高吸水树脂》一书是基于国家自然科学基金项目支持而完成的,是作者多年研究积累的系统总结。

全书分16章,在论述高吸水树脂的基本理论问题的基础上,重点对利用各种天然可再生资源合成绿色高吸水树脂的原理、工艺方法、结构以及性能等方面进行研究和探讨;对绿色高吸水树脂的农林业应用研究进行研究和探讨以及对绿色高吸水树脂的喷雾反应制备新工艺进行论述。第1~3章、第14章及第16章由崔英德撰写;第4章由黎新明撰写;第5章由黎新明、崔亦华撰写;第6章由黎新明、贾振宇撰写;第7章由周新华、张小红撰写;第8章由尹国强撰写;第9章由刘永、王飞嫡撰写;第10章由尹国强、董奋强撰写;第11章由尹国强、张步宁撰写;第12章由崔英德、林海琳撰写;第13章由黎新明、吴国杰撰写;第15章由崔英德、周新华撰写;另外,附录中还论述了1000t/a高效保水剂生产工艺设计实例,由崔英德、廖列文撰写,并列出了有关高吸水树脂的技术标准。

本书特点是全面总结了作者在绿色高吸水树脂合成与应用方面的最新研究成果,可供有关科研机构和企业的相关人员、管理人员和大专院校师生,以及农林生产的技术员和生产人员参考。

由于作者水平所限,书中难免有缺点和疏漏之处,恳望读者批评指正。

编 者
2008年7月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 高吸水树脂的性质与应用	1
1.1.1 高吸水树脂的性质	1
1.1.2 高吸水树脂的应用	2
1.2 高吸水树脂的发展历史与合成原料	4
1.2.1 国外高吸水树脂的发展历史	4
1.2.2 国内高吸水树脂的发展历史	6
1.2.3 高吸水树脂的合成原料	8
1.3 高吸水树脂的发展趋势	13
参考文献	14
第2章 高吸水树脂的吸水热力学与吸水动力学	16
2.1 高吸水树脂的吸水热力学	16
2.1.1 聚合物的亲水性和憎水性	16
2.1.2 高吸水树脂的交联网络	22
2.1.3 高吸水树脂的吸水热力学方程	23
2.2 高吸水树脂的吸水动力学	25
2.2.1 影响高吸水树脂吸水速率的因素	25
2.2.2 高吸水树脂的溶胀速度理论	27
2.2.3 弹簧-黏壶模型	30
2.2.4 水合反应-凝胶膨胀模型	31
2.2.5 高吸水树脂的水分子扩散动力学	32
参考文献	34
第3章 高吸水树脂的结构与性能	35
3.1 高吸水树脂的性能影响因素	35
3.1.1 高吸水树脂的组成与分子结构	35
3.1.2 交联剂的类型及交联度	35
3.1.3 高吸水树脂的物理结构	35
3.1.4 外部液体的性质	36
3.2 高吸水树脂的结构设计方法	36
3.2.1 改善吸水能力的方法	36
3.2.2 提高凝胶强度的方法	37
3.2.3 改善降解性能的方法	38
3.2.4 提高吸水速率的方法	40
3.3 高吸水树脂的交联网络结构及其对性能的影响	40
3.3.1 高聚物的结构特点	40
3.3.2 高吸水树脂的结构特征	41

3.3.3 大分子链柔性对高吸水树脂性能的影响	45
3.3.4 合成单体对高吸水树脂性能的影响	47
3.4 高吸水树脂的颗粒结构及其对性能的影响	48
3.5 高吸水树脂的表面结构及其对性能的影响	50
3.6 高吸水树脂的互穿网络结构及其对性能的影响	52
参考文献	57
第4章 丙烯酸系高吸水树脂的光稳定性	58
4.1 高吸水树脂的光降解机理	58
4.2 高吸水树脂的光降解动力学	59
4.3 高吸水树脂的光降解研究方法	61
4.4 丙烯酸-丙烯酰胺共聚物高吸水树脂的光降解动力学特征	62
4.5 丙烯酸-甲基丙烯酸-2-羟基乙酯共聚物高吸水树脂的光降解性能影响因素	64
4.5.1 反应温度的影响	64
4.5.2 反应时间的影响	65
4.5.3 引发剂的影响	65
4.5.4 丙烯酸中和度的影响	65
4.5.5 单体配比的影响	66
4.5.6 单体浓度的影响	66
4.5.7 交联剂的影响	66
参考文献	67
第5章 基于丙烯酸的可降解高吸水树脂	68
5.1 基于丙烯酸的可降解高吸水树脂的结构设计原理	68
5.1.1 提高高分子材料降解性的方法	68
5.1.2 高分子材料的降解	69
5.1.3 基于丙烯酸的可降解高吸水树脂的结构设计	71
5.1.4 高吸水树脂降解性能的测试方法	72
5.2 2-亚甲基-1,3-二氧杂环庚烷的合成	73
5.2.1 合成方法	73
5.2.2 反应物料配比的影响	74
5.2.3 D001 型酸性催化剂用量的影响	75
5.2.4 反应温度的影响	75
5.2.5 叔丁醇钾与 Cl-MDO 的摩尔比对 MDO 收率的影响	76
5.2.6 叔丁醇与叔丁醇钾摩尔配比的影响	76
5.2.7 反应温度的影响	77
5.2.8 反应时间的影响	77
5.2.9 气相色谱分析	77
5.2.10 红外光谱分析	78
5.2.11 $^1\text{H-NMR}$ 分析	79
5.3 静态溶液聚合法制备 P(AA/MDO) 高吸水树脂	80
5.3.1 聚合机理	80
5.3.2 MDO 含量的影响	82
5.3.3 单体浓度的影响	82

5.3.4	相催化剂的影响	83
5.3.5	丙烯酸中和度的影响	84
5.3.6	引发剂的影响	84
5.3.7	交联剂的影响	85
5.3.8	反应温度的影响	86
5.3.9	反应时间的影响	86
5.3.10	^{13}C -NMR 分析	87
5.3.11	红外光谱分析	88
5.3.12	DSC 分析	89
5.4	反相悬浮聚合法制备 P(AA/MDO) 高吸水树脂	89
5.4.1	分散剂的影响	90
5.4.2	MDO 含量的影响	91
5.4.3	丙烯酸中和度的影响	92
5.4.4	油水比的影响	92
5.4.5	催化剂的影响	93
5.4.6	引发剂的影响	93
5.4.7	交联剂的影响	94
5.4.8	反应温度的影响	94
5.4.9	反应时间的影响	95
5.4.10	红外光谱分析	95
5.4.11	^1H -NMR 分析	96
5.5	P(AA/MDO) 高吸水树脂的生物降解性能	97
5.5.1	MDO 含量的影响	97
5.5.2	琼脂板培养法定性分析	99
5.5.3	红外光谱分析	100
5.5.4	扫描电子显微镜照片	101
	参考文献	102
第 6 章	腐植酸改性聚丙烯酸高吸水树脂	104
6.1	腐植酸的结构和性质	104
6.1.1	腐植酸在自然界中的存在方式	104
6.1.2	腐植酸的成分和结构	105
6.1.3	腐植酸的性质	106
6.2	腐植酸的应用	107
6.2.1	腐植酸在农业中的应用	107
6.2.2	腐植酸在工业中的应用	109
6.2.3	腐植酸在医药和农药中的应用	109
6.2.4	腐植酸在环境保护中的应用	110
6.3	腐植酸合成高吸水树脂及其结构	110
6.3.1	腐植酸接枝丙烯酸高吸水树脂的机理	110
6.3.2	腐植酸合成高吸水树脂	111
6.3.3	腐植酸高吸水树脂的红外结构	111
6.3.4	腐植酸高吸水树脂的表面结构	113

6.4 腐植酸高吸水树脂的性能	113
6.4.1 腐植酸高吸水树脂的吸水性能	113
6.4.2 腐植酸高吸水树脂的吸湿性能	114
6.4.3 腐植酸高吸水树脂的流散性能	115
6.4.4 腐植酸高吸水树脂与普通高吸水树脂的性能比较	116
参考文献	117
第7章 有机蒙脱土合成高吸水树脂	118
7.1 蒙脱土的结构和性质	119
7.1.1 蒙脱土的结构	119
7.1.2 蒙脱土的性质	120
7.2 有机蒙脱土的制备	120
7.2.1 蒙脱土的有机化处理	120
7.2.2 有机蒙脱土的制备	121
7.2.3 聚合物/蒙脱土插层复合材料的结构	123
7.3 有机蒙脱土制备高吸水树脂	124
7.3.1 分散介质的影响	124
7.3.2 分散剂的影响	124
7.3.3 搅拌速率的影响	126
7.3.4 交联剂的影响	126
7.3.5 反应温度的影响	127
7.3.6 引发剂的影响	127
7.3.7 丙烯酸中和度的影响	128
7.3.8 蒙脱石的影响	129
7.4 有机蒙脱土改性丙烯酸高吸水树脂的结构	130
7.4.1 红外光谱分析	130
7.4.2 XRD 分析	131
7.4.3 TEM 分析	132
7.5 有机蒙脱土改性丙烯酸高吸水树脂的性能	132
7.5.1 有机蒙脱土改性丙烯酸高吸水树脂在电解质中的吸液性能	132
7.5.2 pH 值的影响	133
7.5.3 重复吸水能力	134
7.5.4 保水性能	134
7.5.5 吸水速率	135
参考文献	136
第8章 羽毛蛋白合成高吸水树脂	137
8.1 蛋白质高吸水树脂的研究概况	137
8.2 羽毛角蛋白的结构和性质	138
8.2.1 羽毛角蛋白的结构	138
8.2.2 羽毛角蛋白的提取方法	140
8.3 羽毛角蛋白高吸水树脂的制备与性能	142
8.3.1 水溶性羽毛蛋白的制备与化学改性及其交联水凝胶的制备	142
8.3.2 水解工艺条件对水溶性羽毛蛋白收率和分子量分布的影响	142

8.3.3	水溶性羽毛蛋白的磺甲基化改性	145
8.3.4	红外光谱分析	147
8.3.5	羽毛角蛋白高吸水树脂的吸水性能	148
8.4	羽毛角蛋白接枝丙烯酸高吸水树脂的制备与性能	149
8.4.1	工艺条件的选择	149
8.4.2	羽毛角蛋白接枝丙烯酸高吸水树脂的制备方法	150
8.4.3	羽毛角蛋白接枝丙烯酸高吸水树脂的反应机理	151
8.4.4	羽毛角蛋白接枝丙烯酸高吸水树脂的性能	153
8.5	羽毛角蛋白高吸水树脂的结构	161
8.5.1	羽毛角蛋白高吸水树脂的红外结构	161
8.5.2	羽毛角蛋白高吸水树脂的颗粒结构	163
8.6	羽毛角蛋白接枝丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂的制备与性能	163
8.6.1	羽毛角蛋白接枝丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂的制备	163
8.6.2	羽毛角蛋白接枝丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂的性能	163
8.6.3	羽毛角蛋白接枝丙烯酸-丙烯酰胺高吸水树脂对重金属离子的吸附作用	166
8.6.4	P(MFP-g-AA/AM) 高吸水树脂的红外光谱分析	169
8.7	羽毛角蛋白高吸水树脂的生物降解性能控制	169
8.7.1	抗菌性羽毛角蛋白高吸水树脂的制备和抗菌性能测试	170
8.7.2	抗菌性羽毛角蛋白高吸水树脂的吸水性能	171
8.7.3	抗菌性羽毛角蛋白高吸水树脂的抗菌性能	172
8.7.4	羽毛角蛋白高吸水树脂的生物降解速率的控制	173
	参考文献	176
第9章	大豆蛋白合成高吸水树脂	178
9.1	大豆蛋白的组成、结构和性能	178
9.1.1	大豆蛋白的组成	178
9.1.2	大豆蛋白的结构	179
9.1.3	大豆蛋白的功能特性及其影响因素	180
9.1.4	大豆蛋白的改性	180
9.2	大豆蛋白合成高吸水树脂的结构和性能	184
9.2.1	大豆蛋白凝胶的形成和影响因素	185
9.2.2	大豆蛋白合成高吸水树脂	186
	参考文献	193
第10章	鱼蛋白合成高吸水树脂	196
10.1	鱼蛋白的提取与改性	196
10.1.1	低值鱼蛋白的提取	196
10.1.2	低值鱼蛋白的化学改性	197
10.2	鱼蛋白高吸水树脂的制备与性能	203
10.2.1	鱼蛋白高吸水树脂的制备	203
10.2.2	鱼蛋白高吸水树脂的结构表征	205
10.2.3	鱼蛋白高吸水树脂的吸水性能	206
10.2.4	鱼蛋白高吸水树脂的降解性能	210
	参考文献	211

第 11 章 棉籽蛋白合成高吸水树脂	215
11.1 概述	215
11.1.1 棉籽蛋白的资源概况	215
11.1.2 棉籽蛋白的应用	215
11.1.3 棉籽蛋白的成分	216
11.1.4 棉籽蛋白的功能特性	216
11.1.5 棉籽饼粕的脱毒	217
11.1.6 棉籽蛋白的制备	219
11.2 棉籽蛋白合成高吸水树脂	220
11.2.1 合成方法	220
11.2.2 棉籽蛋白的影响	221
11.2.3 交联剂的影响	221
11.2.4 反应温度的影响	221
11.2.5 溶液离子强度的影响	222
11.2.6 溶液 pH 值的影响	222
参考文献	223
第 12 章 海藻酸盐合成高吸水树脂	224
12.1 海藻酸盐的结构特点	224
12.2 海藻酸盐的醚化改性及海藻酸盐高吸水树脂的制备	226
12.3 海藻酸钠高吸水树脂的结构与性能	227
12.3.1 醚化海藻酸钠的性能	227
12.3.2 海藻酸盐高吸水树脂的结构	228
12.3.3 海藻酸盐高吸水树脂的性能	231
12.4 接枝 IPN 结构对醚化海藻酸钠高吸水树脂的影响	237
12.4.1 IPN 改性醚化海藻酸钠高吸水树脂的制备	238
12.4.2 IPN 改性醚化海藻酸钠高吸水树脂的结构	238
12.4.3 IPN 改性醚化海藻酸钠高吸水树脂的热分析	241
12.4.4 IPN 改性醚化海藻酸钠高吸水树脂的力学性能	244
12.4.5 IPN 改性醚化海藻酸钠高吸水树脂的吸水性能	245
12.5 海藻酸盐高吸水树脂的生物降解性能	246
参考文献	250
第 13 章 甲壳素合成高吸水树脂	253
13.1 甲壳素和壳聚糖的结构和性质	253
13.1.1 甲壳素和壳聚糖的结构	253
13.1.2 甲壳素和壳聚糖的性质	254
13.1.3 甲壳素和壳聚糖的应用	254
13.2 壳聚糖高吸水树脂的制备	257
13.2.1 壳聚糖高吸水树脂的形成机理	257
13.2.2 壳聚糖高吸水树脂的结构特点	258
13.2.3 壳聚糖高吸水树脂的制备	259
13.3 壳聚糖高吸水树脂的性能	262
参考文献	270

第 14 章 高吸水树脂的农业应用	271
14.1 高吸水树脂对土壤的改良作用	271
14.1.1 高吸水树脂对土壤水分蒸发量的影响	271
14.1.2 高吸水树脂对土壤持水性的影响	274
14.1.3 温度对高吸水树脂保水能力的影响	274
14.1.4 高吸水树脂对土壤体积膨胀率的影响	275
14.1.5 高吸水树脂对土壤水稳性团粒结构的影响	275
14.1.6 高吸水树脂对土壤渗透系数的影响	277
14.1.7 高吸水树脂对土壤坚实度的影响	278
14.1.8 高吸水树脂对土壤容重的影响	279
14.2 高吸水树脂在土壤中的保肥作用	280
14.2.1 高吸水树脂对土壤吸附氮、磷、钾的影响	280
14.2.2 高吸水树脂对土壤解吸氮、磷、钾的影响	281
14.2.3 高吸水树脂对土壤固定氮、磷、钾的影响	282
14.3 高吸水树脂在新疆干旱地区节水农业中的应用	282
14.3.1 高吸水树脂对定植葡萄成活率、生长以及土壤含水量的影响	283
14.3.2 高吸水树脂对挂果葡萄生长、品质以及土壤含水量的影响	283
14.3.3 高吸水树脂对盛果期葡萄产量、品质以及土壤含水量的影响	284
14.3.4 高吸水树脂对定植大枣成活率、生长以及土壤含水量的影响	285
14.3.5 高吸水树脂对盛果期大枣含糖量的影响	286
14.3.6 高吸水树脂在设施农业中的应用	287
14.3.7 高吸水树脂在荒漠造林中的应用	288
参考文献	288
第 15 章 高吸水树脂的工业应用	290
15.1 日用化学品工业	290
15.2 食品工业	292
15.3 生物医药工业	293
15.4 土木建筑行业	295
15.5 涂料工业	297
15.6 电子工业	298
15.7 矿山开采业	298
15.8 石油工业	299
15.9 灭火材料工业	301
15.10 其他工业	302
参考文献	303
第 16 章 喷雾法合成高吸水树脂	305
16.1 喷雾反应干燥技术的原理、分类和应用	306
16.1.1 喷雾反应干燥技术的原理	306
16.1.2 喷雾反应干燥技术的分类	306
16.1.3 喷雾反应干燥技术的应用	307
16.2 喷雾反应干燥设备	309
16.2.1 喷雾反应干燥系统	309

16.2.2	热风系统	309
16.2.3	喷雾系统	310
16.2.4	反应与干燥系统	312
16.2.5	气(体)固(体)分离收集系统	314
16.3	喷雾反应干燥技术的过程控制问题	314
16.3.1	雾化过程	314
16.3.2	气相的二维湍流模型	314
16.3.3	颗粒轨道方程模拟	315
16.3.4	液滴颗粒中反应和干燥的模拟	315
16.4	喷雾反应干燥技术制备高吸水树脂	315
16.4.1	引发体系的影响	315
16.4.2	反应液体流量的影响	316
16.4.3	雾化液滴的影响	316
	参考文献	317
附录1 1000t/a 高效保水剂生产工艺设计实例		318
	参考文献	329
附录2 部分高吸水树脂产品标准		331
	广东省企业产品标准——农用保水剂	331
	广东省企业产品标准——多彩水晶泥	334
	中华人民共和国农业行业标准(NY 886—2004)——农林保水剂	337

第1章 绪论

吸水性物质与人类生活、生产及工作等的关系十分密切。长期以来,人类在水的取得、保存、利用和排除中,使用了许多吸水性物质,例如日常生活中吸水用的毛巾、餐巾、抹布等,医药卫生中使用的脱脂棉、纸尿布、卫生纸、卫生巾等;作为水凝胶使用的凉粉、冻胶、明胶、琼脂、大豆、甘露聚糖等;作为吸湿干燥用的硅胶、氯化钙、氧化钙、硫酸、分子筛等。这些吸水和吸湿材料多直接采用天然物质或通过简单加工制得,也有通过化学反应而制成。它们的特点是来源广泛,价格低廉;但吸水能力小,仅能吸收自身质量的百分之几十甚至更少的水,且吸水后加压易失水,保水能力很差,远远不能满足人们的要求。因此,它们的应用受到了极大的限制,必须开发性能更好的吸水材料。

高吸水树脂(super absorbent polymer, SAP)是具有较高吸水性能和保水性能的高分子聚合物的总称。高吸水树脂含有强亲水性基团,经适度交联而具有三维网状结构,可通过水合作用迅速地吸收自身质量十几倍乃至上千倍的水而呈凝胶状。这类材料具有吸水容量大、吸水速率快、保水能力强且无毒无味等优越性能,是一般吸水材料难以比拟的,因而被称为高吸水树脂、高吸水性树脂、超吸水性树脂、高吸水性聚合物等。由于这类材料所吸收的水分在加压条件下也难以释放出来,具有优良的保水性能,因而也称为高保水材料、高保水性树脂、高保水性高分子、高保水剂、保水剂等。

高吸水树脂既具有独特的吸水功能和保水能力,又是高分子化合物,具有一般高分子化合物的基本特性,所以它可归属于功能高分子材料。与对光、电、热、磁、声等具有响应功能的传统功能材料不同,高吸水树脂是一种对水或其他溶剂具有响应功能的特殊功能材料。从结构上看,高吸水树脂是具有轻度交联的高分子材料,它不溶于水 and 有机溶剂,吸水后溶胀,形成含水量很高的水凝胶,具有弹性凝胶的基本性质,这些性质可用弹性凝胶的基本理论解释,因而在学科上归属于高弹性凝胶。

1.1 高吸水树脂的性质与应用

1.1.1 高吸水树脂的性质

高吸水树脂主要有以下几项性能:

(1) 高吸水性 高吸水树脂的高吸水性包括:①吸水能力大。高吸水树脂的吸水倍率一般为自身质量的几十倍、几百倍甚至几千倍。②吸水速率快。离子型高吸水树脂达到饱和需几小时到几十小时,0.5h左右可达饱和吸水量的1/2;非离子型高吸水树脂达到饱和只需20~60min,几秒钟至两分钟就可达到饱和吸水量的1/2以上。

③吸湿能力强,吸湿速率快。能吸收空气及土壤环境中的气态水分子。高吸水树脂的吸湿能力和吸湿速率主要取决于高吸水树脂的种类和环境湿度的大小。

(2) 高保水性 高吸水树脂不但吸水能力强,而且保水能力也非常强。所谓保水能力指的是吸水后的膨胀体能保持其水溶液不离析的状态的能力。众所周知,含有大量水的一般水凝胶都具有加压难脱水、蒸发慢、对水的保持能力高的特点。高吸水树脂是水凝胶,所以其吸收的水分在自然条件下蒸发速度很慢,而且加压也不易离析。

通常物质的脱水主要有加热蒸发脱水和加力脱水两种。因此,高吸水树脂也有自然条件保水性、热保水性和加压保水性等几种保水性能。

(3) 有效持续性强 保水剂具有反复吸水功能,即吸水——释水——干燥——再吸水。

(4) 增稠性 高吸水树脂凝胶具有特殊的流变性能,增稠性是其显著特性。由于高吸水树脂在水中可吸收溶剂,高度溶胀。溶液体系被溶胀的树脂颗粒紧密填充而变稠密,溶液黏度显著增加,即很少量的树脂就可使溶液黏度大大提高。

(5) 安全性 高吸水树脂的水溶液呈弱酸性或弱碱性,无刺激性。经大量动物试验和农业试验证明,用于食品、医药卫生等方面的保水剂安全无毒,用于农林业方面的保水剂不会改变土壤的酸碱度。

除以上性能外,高吸水树脂还具有吸氨性、扩散性、相容性等特殊性能。

1.1.2 高吸水树脂的应用

高吸水树脂由于其优良的吸水性和保水性,应用范围在不断扩展,已广泛应用于卫生材料、农林园艺、脱水剂、化学蓄冷剂、蓄热剂、污泥固化剂、防露水用壁材、食品保鲜剂、水膨胀涂料和复合吸水材料等方面。因此,这类产品的生产能力迅速增加,特别是美国和日本发展最快,年产量已超过 20 万吨。

(1) 农林、园艺方面的应用 很早以前就有人利用水溶性高分子与土壤结合,改良土壤的团粒结构,增加透水性、透气性以达到提高农作物产量的目的。高吸水树脂问世后,许多研究者用它与土壤结合改替土坡团粒结构、改善土壤的保水性能和保温性能,这样既有利于作物生长,又可节约灌溉用水、减少灌溉次数。日本鸟取大学砂丘利用研究组在砂地 20cm 深处放一层含有 0.1%~0.3% 高吸水树脂作保水剂的砂土,种植菠菜等五种蔬菜,对比试验表明,使用保水剂可提高 2~3 倍的收获量,并明显地减少了灌溉的费用。在美国,有人把大豆和玉米的种子浸渍在高吸水树脂里,在种子表面形成一层含水的薄层,一方面可以提高种子的发芽率,另一方面可以缩短发芽时间,这对于在干旱地区播种是很有价值的。在移植苗木时,有时需要长途运输,根部暴露的时间长,影响成活率。如在苗木根部加上一些吸水后的树脂,可以提高苗木移植的成活率,还可提高移植苗木的保存时间。

我国土地辽阔,有大面积的沙漠及干旱、半干旱土地,改造治理沙漠、防止水土流失、提高干旱半干旱地带的绿化率,为高吸水树脂提供了用武之地。研究者发现,在农业上应用高吸水树脂可以减少灌溉水的损耗、降低植物的死亡率、提高土壤的肥力、加快作物的生长速率、增加作物的产量。而且可使土壤形成团粒结构,可以增加

土壤的透水性、透气性、降低土壤的昼夜温差。同时与肥料、农药作用可使它们缓慢释放、增加肥料和农药的利用率和有效性。用于耕作的高吸水树脂可以是薄膜状、凝胶状和泡沫状,其用途是用于正在生长的蔬菜和花的种子,以增加生产的稳定性和产量,节省劳动力。高吸水树脂吸水后,保存在苗床下面的适当位置,利用毛细作用,逐渐供给植物水分,这样可以达到缓释水分的作用。对我国特别是西北及华北干旱、半干旱地区而言,高吸水树脂的节水、保水、抗旱保苗、改良土壤、促进植物生长的特殊性能,无疑是一个福音,越来越受到广大农民和科技工作者的关注。

(2) 改造沙漠方面的应用 将高吸水性聚合物配制成 0.3%~0.4% 的凝胶液,撒入 10~15cm 深的沙漠中,就可在其中种植蔬菜和一般农作物。日本已在中东和非洲地区作了近 20 年的试验工作,收到了较好的效果,引起世人关注。同样,这项工作的开展对改善我国北方少雨多旱地区、土地沙化地区的现状具有重要的意义,也具有很好的市场前景,但此项工程的实施还有许多工作要做。

(3) 医药卫生用品方面的应用 制造卫生用品是高吸水聚合物应用研究比较成熟的一个领域,也是目前最大的市场,约占总量的 70%。以纸尿裤为例,1973 年在日本的普及率为 5%~6%,1987 年增加到 30%,同年,瑞典、法国和美国的普及率分别为 100%、98% 和 80%。仅这一方面,发达国家 SAP 的年需要量就达 15 万吨/年。在我国,由于高吸水聚合物本身质量尚有一定的欠缺,再加上人们对此还需有一个适应的过程,所以卫生用品制造商很少用 SAP,即便使用也基本依靠进口。随着人们生活水平的提高,此类需求将大大增加,因而国内市场具有很大的潜力,研究高性能的高吸水聚合物具有重要的意义。

高吸水性聚合物吸水后形成的凝胶比较柔软,具有人体适应性,如对人体无刺激性、无副反应、不发生炎症、不引起血液凝固等,这些都为其在医药上的应用创造了条件。近年来,SAP 已被广泛应用于医药各个方面:如用于保持部分被测液的医用检验试片;含水量大、使用舒适的外用软膏;能吸收手术及外伤出血或者分泌液,并可防止化脓的医用绷带和棉球;能使水分和药剂通过,而微生物不能透过的抗感染性人造皮肤等。另外,SAP 还在隐形眼镜、缓释药物基材等制造中得到广泛应用。采用高吸水树脂作为医药释放材料,可以通过调节其结构以适宜生物体特点及含水率,可以控制药物释放的速度。

高吸水树脂吸水后形成的凝胶比较柔软,对生物组织没有机械刺激作用,在三维构造的微小空间中含有大量的水,该凝胶与生物组织十分相近,且凝胶具有优良的溶质透过性、组织适应性和抗血液凝固性,同时还可以采用高分子材料增强其机械强度,这些特性为其作为医用材料的研究奠定了基础。

近年来,高吸水树脂作为抗血栓材料的应用研究已取得了进展。研究表明,高分子吸水树脂凝胶可控制血浆蛋白质和血小板黏着,使血栓难以形成;同时它能把尿激酶等线溶性活性酶固定在凝胶表面,并能溶解初期形成的血栓膜。这为研究制造抗血栓药剂提供了两条新的途径。

用高分子吸水树脂作控制药剂释放速度的载体,不仅其生物适应性好,还能通过调节药剂的含水率而改变药剂的释放速度,使药剂基本维持定值,可避免随时间推移

而药剂的释放速度逐渐降低。例如,氟离子可以有效地预防龋齿,其原因是使牙齿的珐琅质被氟化,在甲基丙烯酸- α -羟基乙酯和丙烯酸甲酯共聚物的凝胶中分散氟化钠,可控制氟离子缓慢放出,达到防止龋齿的目的。

用高分子吸水树脂凝胶制作的柔软隐形眼镜,已经在市场上出售,其主要成分是含水 38% 左右的聚甲基丙烯酸- α -羟基乙酯及与角膜含水率相近的 *N*-乙烯吡啶。这种产品和坚硬隐形眼镜比较,其氧气透过性好,配戴者具有良好舒适感,可长时间连续使用。

此外,应用高分子吸水树脂制造的其他医用材料也不断出现。例如,用甲基丙烯酸- α -羟基乙酯和聚乙二醇制成的人造皮肤,敷于烧伤处,水分和药剂能透过,但微生物不能透过,故能有效地防止烧伤处感染;甲基丙烯酸- α -羟基乙酯和丙烯酸甲酯共聚物的凝胶可用作避孕药剂;聚甲基丙烯酸- α -羟基乙酯凝胶可用作膜包人造肾脏净化血液的活性炭和制造人造胰腺膜等。

(4) 工业方面的应用 利用高吸水树脂高温吸水、低温释放水的功能制作工业防潮剂。在油田采油作业中,尤其老油田的采油作业,利用超高相对分子质量的聚丙烯酰胺的水溶液进行驱油效果非常好。还可以用于有机溶剂的脱水,尤其对极性小的有机溶剂其脱水效果十分显著。还有工业用的增稠剂、水溶性涂料等。

(5) 建筑材料方面的应用 随着现代化建设的发展,各行各业都在突飞猛进的发展,水是建设中必须考虑的重要因素。在各项建设中节水保水、综合治理水资源是当务之急。目前,高吸水树脂在建材工业中主要应用于止水堵漏、防结露、调湿除湿、建材涂料、提高建筑工效等方面。

(6) 其他方面的应用 除以上几个应用方面外,高吸水树脂在日用化工、石油工业、环保工业、纤维工业、电子工业等方面同样具有广阔的应用前景。高吸水树脂在日常生活中也得到了很好的应用。如在食品保鲜剂、化妆品添加剂、香水缓释剂、油田处理剂等方面,高吸水树脂均发挥了巨大的作用。在日用品方面,可用于化妆品的保湿、保香、滋润皮肤、防干。在电子工业中,用作湿度传感器、水分测量传感器、漏水检测器等;在消防制品方面,用于凝胶防火剂、防火布等。此外,高吸水聚合物还可作为重金属离子吸附剂、吸油材料等。

1.2 高吸水树脂的发展历史与合成原料

1.2.1 国外高吸水树脂的发展历史

高吸水树脂的开发与研究只有几十年的历史,研制和开发使用高吸水树脂最早的国家是美国。20 世纪 50 年代,美国 Goodrich 公司开发了交联聚丙烯酸,这一典型的高吸水性材料当时是作为增稠剂使用。1974 年诺贝尔化学奖获得者,时任美国康奈尔大学化学教授的保罗·弗洛里 (Flory Paul John) 通过大量实验研究,建立了高分子凝胶吸水理论,也称为 Flory 吸水理论,为高分子吸水树脂的发展奠定了坚实的理论基础。P. J. Flory 教授 1953 年出版的《聚合物化学原理》一书的基本思想仍然

是今天高吸水树脂研究开发的指南。

为有效地利用本国的丰产玉米, 1961 年美国农业部北方研究中心 Russell 等人从玉米淀粉与丙烯腈聚合首先开始研究, 其后 Fanta 等人在前人研究工作的基础上继续进行了淀粉接枝丙烯腈的研究, 发现接枝产物加碱水解后生成的产物具有优良的吸水性能, 这种树脂的最大特点是高吸水性和很强的保水性, 并于 1966 年首先发表了淀粉改性物质具有优越吸水能力的论文, 指出“淀粉衍生物具有优越的吸水能力, 吸水后形成的凝胶膨润体保水性很强, 且具有吸湿放湿性。这些特性超过了以往的高吸水树脂”。该吸水性树脂最初在亨克尔股份公司 (Henkel corporation) 工业化成功, 其商品名 SGP(Starch Graft Ploymer)。1974 年, G. F. Fanta 等用糊化淀粉与丙烯腈接枝共聚后水解的产物合成高吸水树脂, 这种牌号为 H-SPAN 的树脂具有很强的吸水能力, 吸水量相当于本身质量的几百倍, 从而引起了各国研究者的浓厚兴趣。此后美国 Grain Processing 公司、General Mills 化学品公司、日本淀粉化学公司等针对用淀粉接枝丙烯腈制造吸水剂的过程中, 由于加水分解时反应液为高黏稠物, 给制造带来麻烦, 提出用水-甲醇混合溶剂进行水解, 不仅解决了水解的难点, 而且提高了吸水速率。

1975 年 4 月美国 Grain Processing 公司宣布, 其研究开发成功淀粉-聚丙烯腈系高吸水树脂并进入市场。后来日本的三洋化成公司考虑到丙烯腈单体残留在聚合物中 Toxic、不安全, 提出了不同的制造方法, 即淀粉、丙烯酸、交联性单体接枝共聚反应的合成方法, 于 1975 年开发成功淀粉-聚丙烯酸接枝共聚物高吸水树脂, 1978 年开始工业化生产, 1979 年, 年产 1000t 的生产设备在名古屋投产。与此同时, 也有将丙烯酰胺、含磺酸单体与淀粉接枝共聚反应的合成方法。1978 年, 日本厚生省批准高吸水树脂可以用于卫生用品, 用它制得的卫生巾、纸尿裤等不仅质量轻、吸液量大、保水性能好, 而且安全无毒, 因此深受广大消费者的欢迎。可以说, 高吸水树脂的开发成功, 在吸水用品领域开辟了一个崭新的天地。之后, 美国 Grain Processing 公司、General Mills 化学公司、Hercules 公司、National Starch 公司、日本住友公司、花王石碱和触媒化学公司也相继开发成功各种类型的高吸水树脂。

20 世纪 70 年代中期, 日本开展了以纤维素为原料制造高吸水树脂的研究。1976 年, Hercules 公司、Penosol Products 公司等用丙烯腈接枝纤维素进行了一系列的研究, 得到了片状、粉末状和丝状的产品。除此之外, 也有和淀粉产品一样, 将丙烯酰胺、丙烯酸等接枝在纤维素分子链上。Scott Paper 公司将淀粉原酸化后再接枝聚合。1978 年日本制铁化学工业、昭和电工、花王石碱、美国 National Starch Auto Chemistry、触媒化学等公司利用水溶性的聚丙烯酸采取不同的交联方法制成的高吸水树脂, 性能很好。同时日本住友化学公司提出了丙烯酸与醋酸乙烯共聚制取高吸水树脂。美国 Dow 公司用丙烯酸、丙烯酸乙酯共聚得到的聚合物水溶液与环氧氯丙烷混合制得的膜状高吸水树脂, 大大改善了聚合物的性能, 使合成的吸水性树脂得到更大的发展。

1977 年以前, Union Carbide 公司提出用放射线处理交联了各种氧化烯烃的聚合物, 合成了非离子型高吸水树脂, 其吸水能力为 2000 倍; 日本纤维高分子材料研究所、日