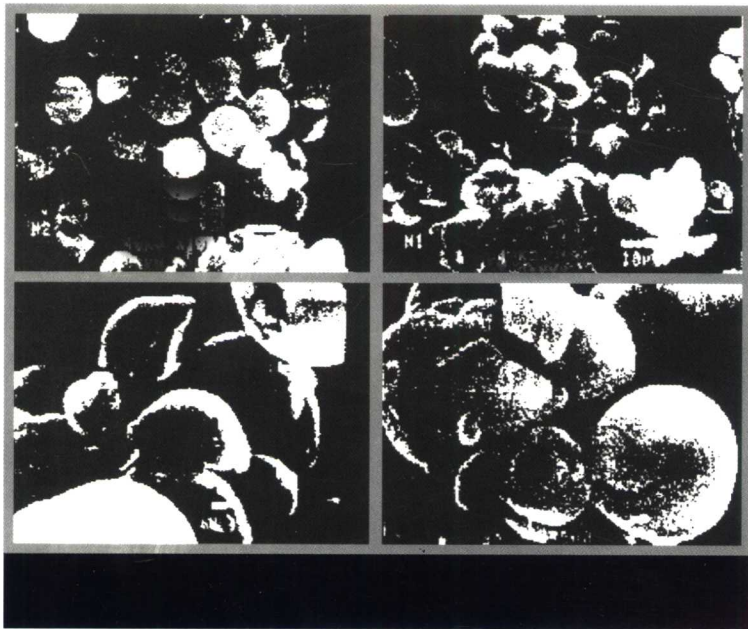


何小维 主编

高吸水性 碳水化合物材料



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

高吸水性碳水化合物材料

何小维 主编



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

高吸水性碳水化合物材料/何小维主编. —北京:
化学工业出版社, 2006. 7
ISBN 7-5025-9107-9

I. 高… II. 何… III. 水溶性树脂 IV. TQ322. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 082426 号

高吸水性碳水化合物材料

何小维 主编

责任编辑: 邵桂林

责任校对: 洪雅妹

封面设计: 张 辉

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印装

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 11 $\frac{3}{4}$ 字数 214 千字

2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-9107-9

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

《高吸水性碳水化合物材料》

主编、编写人员与主审

主 编 何小维

编写人员 何小维 黄 强 陈 巍
扶 雄 罗发兴 罗志刚

主 审 于淑娟

前 言

自然界中存在着大量的可再生碳水化合物，它们自古以来就是吸水性物质、保水性物质或水凝胶物质（如淀粉、纤维素、壳聚糖等），这些亲水性高分子物质或以水溶液状态，或以含水凝胶状态，或以固体方式与水结合。充分利用这些来源广泛、产量丰富、种类多、价格便宜的碳水化合物为原料来制备高吸水性材料，具有十分广阔的发展前景。

高吸水性碳水化合物材料具有优异的性能，在工业、农业、食品、建筑、日用化工等领域已获得广泛应用，尤其是在农林园艺、医疗卫生等方面已成为不可缺少的材料。高吸水性材料可在农业、林业、水利等领域发挥抗旱保苗、增产增收、改良土壤、防风固沙、水土保持等多种功能，因而被国际上普遍认为是最有希望被农民接受的农用化学制品之一。我国山多、丘陵地多，干旱、半干旱地区约占国土面积的 51%，水土流失严重。我国干旱缺水的地区涉及 20 多个省、区、市，森林资源贫乏，森林覆盖率仅为 18.21%。由于造林环境条件较差，在干旱区植树成活率仅为 10%~30%，半干旱区 30%~50%，与国家要求植树造林成活率须达到 85% 以上差距甚远。因此，与干旱作斗争，节水保水，改善生态环境，抗逆减灾是一项长期而艰巨的任务。高吸水性碳水化合物材料在此领域可发挥重要作用。在此意义上，开发高吸水性碳水化合物材料对我国促进农林业的发展，改善生态环境，实施可持续发展战略均具有重要意义。随着国民经济迅速发展，人民生活水平日益提高，生理卫生用品（如妇女卫生巾、婴儿尿布、老人失禁垫片、止血栓等）的消费量越来越大。在发达国家，一次性尿片现在已基本上取代传统的普通尿片，这些消费品需要用耐盐性高吸水树脂做原料。在这个意义上，高吸水性碳水化合物材料的出现为广大妇女儿童带来了福音，为病人提供了方便。

在科学方面，开发高吸水性碳水化合物材料将大大丰富高分子材料科学、功能材料科学和有机化学，尤其是功能高分子材料科学的内容，进一步促进高分子合成理论和高分子材料加工理论的发展，充实弹性凝胶理论的内容，尤其是高分子水凝胶理论的内容。高吸水性碳水化合物材料的研发还将促进医学、生物学、土壤学、环境科学、物理化学等相关学科领域的发展。

加快高吸水性碳水化合物材料的研究与应用是当前世界化学工业发展的重要趋势，特别是化学工业发达国家更是先行一步，在这方面投入了大量人力物力，并取得了很大进展。我国在这方面虽然起步较晚，但随着化学工业产业结构的调

整，加快高吸水性碳水化合物材料的研究与生产，满足各种高技术产业的需要，已经成为我国化学工业发展的必然趋势。

本书共分五章，主要内容涉及三大碳水化合物——淀粉、纤维素、壳聚糖为基本原料制备高吸水性材料的合成、结构、性质、应用及其国内外最新的发展动向。力图吸引工程技术人员、教学和科技人员及研究生、大学生对高吸水性碳水化合物材料的注意与浓厚兴趣，并从中获得比较系统和全面的专业知识，及时掌握学科的发展动态，以推动本学科的研究和发展，促进碳水化合物资源的综合开发与利用。

本书是在国家自然科学基金“侧链含糖高分子凝胶的结构及其特性的研究”，教育部留学回国人员基金“含糖类高分子凝胶材料的合成以及结构及其特性的研究”，国家教委优秀青年教师基金“生物医学高分子材料的结构及生物特性的研究”，国家教委科技司项目“医疗高分子凝胶的结构表征及特性的研究”，广东省自然科学基金“生物医用高分子材料的合成与应用的研究”等课题研究成果的基础上完成的，在此对他们的资助一并表示感谢。

由于内容涉及高分子化学、材料、医药、食品等诸多学科知识，加上水平所限，本书在内容和取材上不免有遗漏和谬误，抱着抛砖引玉的宗旨，恳请读者不吝指正。

编者

2006年6月于华南理工大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 高吸水性材料	1
1.2 高吸水性碳水化合物材料	2
1.2.1 高吸水性碳水化合物材料研究概况	2
1.2.2 高吸水性碳水化合物材料的分类	4
1.2.3 国内外高吸水性碳水化合物材料研究现状和进展	6
第 2 章 高吸水性碳水化合物材料的合成	10
2.1 高吸水性淀粉材料的合成	10
2.1.1 原料及化学反应试剂	10
2.1.2 淀粉的接枝共聚	24
2.1.3 淀粉与一种单体接枝共聚制备高吸水性材料	28
2.1.4 淀粉与多种单体接枝共聚制备高吸水性材料	44
2.1.5 淀粉与其他低分子物质反应制备高吸水性材料	50
2.1.6 淀粉基高吸水性复合树脂	55
2.1.7 发展趋势	58
2.2 高吸水性纤维素材料的合成	58
2.2.1 纤维素的来源、结构和化学性质	59
2.2.2 高吸水性纤维素衍生物材料的制备	64
2.2.3 高吸水性纤维素接枝共聚材料的制备	68
2.2.4 高吸水性纤维素基复合树脂	84
2.2.5 新的研究方向	87
2.3 其他高吸水性碳水化合物材料	88
2.3.1 壳聚糖及其衍生物制备高吸水性材料	88
2.3.2 海藻酸类制备高吸水性复合树脂	90
2.3.3 魔芋淀粉(葡甘露聚糖)及其衍生物制备高吸水性复合材料	91
2.3.4 果胶制备高吸水性复合材料	92
2.3.5 琼脂糖制备高吸水性复合材料	93
2.3.6 黄原胶及其衍生物制备高吸水性复合材料	94
2.3.7 其他类高吸水性复合材料	94
第 3 章 高吸水性碳水化合物材料的结构	97
3.1 吸水性树脂的结构、吸水形态及吸水理论	97

3.1.1	淀粉接枝物和纤维素接枝物	97
3.1.2	凝胶的结构与形态研究方法	98
3.2	凝胶的热力学理论	99
3.3	凝胶的相转变理论	100
3.3.1	凝胶的相转变现象	100
3.3.2	凝胶相转变的产生	102
3.4	高分子凝胶与水作用	104
3.4.1	吸水性	104
3.4.2	保水性	105
3.4.3	润湿性	105
3.5	高吸水性淀粉材料的结构	105
3.5.1	淀粉与一种单体接枝共聚制备的吸水性材料的结构	105
3.5.2	淀粉与多种单体接枝共聚制备的吸水性材料的结构	110
3.5.3	淀粉其他衍生物制备吸水性材料的结构	113
3.6	高吸水性纤维素材料的结构	116
3.6.1	高吸水性纤维素衍生物材料(交联羧甲基纤维素)的结构	116
3.6.2	纤维素接枝共聚制备高吸水性材料的结构	117
3.6.3	纤维素-多种单体接枝共聚制高吸水剂(羧甲基纤维素-丙烯酸- 丙烯酰胺吸水剂)的结构	121
3.6.4	高吸水性纤维素基复合树脂的结构	122
3.7	壳聚糖及其衍生物高吸水性材料的结构	124
第4章	高吸水性碳水化合物材料的性质	126
4.1	吸收性能	126
4.1.1	吸收能力	126
4.1.2	吸湿能力	134
4.1.3	吸液速率	136
4.2	保水能力	138
4.2.1	自然条件下的保水能力	139
4.2.2	加压下的保水能力	139
4.3	碳水化合物吸水材料的黏度和透水性	140
4.3.1	黏度	140
4.3.2	透水性	142
4.4	凝胶强度	142
4.4.1	碳水化合物高吸水材料强度的测定	142
4.4.2	影响碳水化合物吸水性强度的因素	143
4.5	稳定性	144
4.5.1	热稳定性	144

4.5.2	耐寒性	144
4.5.3	耐光性能	144
4.5.4	储存稳定性	145
4.6	其他性能	146
4.6.1	溶解性	146
4.6.2	与其他物质的相容性及其混合物的性质	146
4.6.3	蓄热性能	147
4.6.4	安全性	147
第5章	高吸水性碳水化合物材料的应用	150
5.1	在农业中的应用	150
5.1.1	植物生育促进剂	150
5.1.2	植物生长促进剂	151
5.1.3	苗木移植保存剂及农药保持释放增效剂	151
5.1.4	作为水果、蔬菜的保鲜材料	152
5.2	在医药卫生方面的应用	152
5.2.1	生理卫生用品	152
5.2.2	医疗用品	153
5.2.3	医药方面	153
5.2.4	固相酶	154
5.3	在美容化妆品方面的应用	155
5.3.1	动物吸水性水凝胶及其应用	155
5.3.2	植物吸水性水凝胶及其应用	155
5.3.3	半合成吸水性水凝胶——天然物衍生物吸水剂的应用	156
5.4	在土木建筑方面的应用	157
5.4.1	止水、防水材料	157
5.4.2	结露防止剂、调湿材料	157
5.5	在石油化工方面的应用	158
5.5.1	油田中的应用开发	158
5.5.2	工业脱水材料及亲水性有机物的分离	158
5.5.3	重金属离子吸附剂	159
5.6	在食品工业方面的应用	160
5.6.1	吸水性碳水化合物水凝胶	160
5.6.2	碳水化合物衍生物和合成吸水性树脂	163
5.7	在其他方面的应用	164
5.7.1	吸水性涂料	164
5.7.2	灭火剂	166
5.7.3	芳香剂的释放基材	167

5.7.4	表面活性剂	167
5.7.5	胶黏剂	168
5.7.6	在光缆、电缆中的应用	168
5.7.7	防尘剂	168
5.7.8	高吸水性湿敏性导电树脂	169
参考文献	170

第 1 章 绪 论

高吸水性材料是 20 世纪 70 年代率先由美国农业部北方研究中心开发成功的新型功能高分子产品，其吸水量通常是其自身质量的几十倍到数千倍。根据原料的不同，可分为合成树脂、淀粉和纤维素等高吸水性材料。高吸水性材料被广泛应用于卫生、医药、建材、农林业、电气电子、涂料等领域。基于高吸水性材料特有的保水能力，自 20 世纪 80 年代开始，日本、法国、美国等国家对其在农林业中的应用等进行了大量的研究，并进行了大面积推广应用。国内对其在农林业上的应用研究开始于 20 世纪 80 年代中期，近两年随着西部开发战略的实施，水资源的有效利用和生态环境建设成为西部开发的重中之重，高吸水性材料作为一种优秀的农林业用节水材料，理所当然地受到广泛关注。当前，高吸水性材料的主流产品是丙烯酸类聚合物，其突出的吸水保水能力使它在农林业中也得到了一定的应用。但有报道土壤微生物难以降解丙烯酸类高吸水性聚合物，如果大面积推广应用，对生态环境的影响是显而易见的。在目前石油资源日益匮乏的大背景下，碳水化合物以其来源广泛、价格低廉、再生性强、无环境污染等优点而受到人们重视。因此，发展高吸水性碳水化合物材料符合经济和社会的发展要求。

1.1 高吸水性材料

水在自然界的分布很广，约占地球表面积的 3/4 的江、河、湖、海都被水覆盖，地层、大气、动物与植物体内也含有大量的水。水是生物生存的基本条件之一，没有水就没有生命。水对于工业、农业和国民经济各个领域的发展也具有十分重要的作用。古人云：“水能载舟，也能覆舟”，说的就是水可以造福人类，也可以致灾人类。水的获取、保存、利用和排除，自古以来一直是人类生存和发展的重要课题之一。

在长期的生产和生活过程中，人们经常使用一些物质来吸收水，如常见的棉花、海绵、木材、土壤、硅胶等。这类能吸收和保持水的物质被称为吸水性材料 (water absorption materials)。一般的吸水性材料，廉价易得，但吸水能力小，只能吸收自重的几倍到几十倍的水，如果受到外力的挤压，水就会流失，保水能力差，使用受到限制。

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黏剂使用的。与此同时，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 Flory Paul John 通过大量的实验研究，建立了

高分子凝胶吸水理论，也称为 Flory 吸水理论，为高分子吸水凝胶材料的发展奠定了坚实的理论基础。他在 1953 年出版的“Principles of Polymer Chemistry”一书的基本思想仍然是今天高吸水性材料研究开发的指南。

20 世纪 60 年代初期，亲水性交联高分子出现在市场上，主要作为土壤和园艺保水剂使用，其中交联聚氧化乙烯、交联聚丙烯酸羟乙酯、交联聚乙烯醇等交联亲水性高分子开发应用于土壤保水剂、人工水晶冰、软接触眼镜、液相色谱等，这些交联聚合物的吸水能力是自重的 10~30 倍。

1966 年，美国农业部北方研究所的 G. F. Fanta 和 C. R. Russell 等研究淀粉接枝丙烯酸腈，获得一类新型的功能高分子材料，它不仅吸水能力极强，可吸收自重几百倍至几千倍的水，而且保水能力也很好，在加压下也不脱水或脱水很少，吸收水的材料经

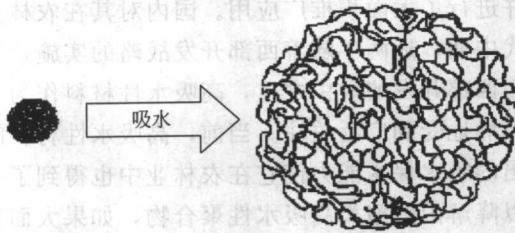


图 1-1 高吸水性材料吸水溶胀示意图

干燥后，吸水能力仍可恢复，可以反复使用。图 1-1 为这种高吸水性材料吸水溶胀示意图。由于这类材料具有一般吸水性材料难以比拟的优良的吸水性能，因而被称为超强吸水剂、高吸水性树脂、超吸水性树脂、高吸水性聚合物 (super absorbent polymer, super water absorbing polymer, super water absorbing resin, super absorbent) 等。

为降低高吸水性材料的生产成本，改善其工艺性能和应用性能，人们把高吸水性材料与其他无机物或有机物共聚或共混，制成了高吸水性复合材料。这些复合材料基本上保持了原来高分子材料的吸水性能，而且在凝胶强度、耐盐性、生产成本等方面还有所改进，具有很好的应用价值。

与对光、电、热、磁、声等具有响应功能的传统功能材料不同，高吸水性材料具有特殊的吸水功能，是一种对水或其他溶剂具有响应功能的材料，因而在材料上归属于特殊功能材料或功能高分子材料。从结构上看，高吸水性材料是具有轻度交联的高分子材料，它不溶于水和有机溶剂，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。

1.2 高吸水性碳水化合物材料

1.2.1 高吸水性碳水化合物材料研究概况

高吸水性碳水化合物材料的研究开发只有几十年的历史。1959 年，美国农

业部北方研究所 C. R. Russell 开始进行淀粉接枝丙烯腈的研究。随后, C. F. Fanta 等继续研究。1966 年, 他们通过铈盐引发把丙烯腈接枝共聚在小麦淀粉上。产品的吸水率为 300~1000g/g, 他指出: “淀粉衍生物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, 即使加压也不与水分离, 甚至还具有吸湿放湿性。这些特性都超过了以往的高分子材料。”美国化学周报的报道和 C. F. Fanta 等的研究成果引起了国际上众多研究者和厂商的浓厚兴趣, 积极投入到新型吸水材料的研发领域, 高吸水性材料从此开始了它的新纪元。

20 世纪 60 年代末至 70 年代, 美国 Grain-Processing、Hercules、National Starch、General Mills Chemical、日本住友化学、花王石碱、三洋化成工业株式会社等公司, 德国、法国等世界各国一些公司对高吸水性树脂的品种、制造方法、性能和应用领域进行了大量的研究工作, 取得了明显的进展, 其中取得成效最大的是美国和日本, 其次是德国和法国。

鉴于丙烯腈共聚物的残留单体有毒、不安全等原因, 1975 年, 日本三洋化成工业株式会社的增田房义在美国农业部有关研究的基础上, 用丙烯酸代替丙烯腈研制出淀粉接枝丙烯酸钠超吸水材料, 该吸水材料的吸水率为 300g/g。1978 年以型号为 IM-300 的产品投放市场, 后来他们又研制出吸水率为 1000g/g 的 IM-1000 产品。尽管其吸水倍率低于淀粉接枝丙烯腈吸水性材料, 但产品的生产成本和卫生性能等方面具有优越性, 更具有应用价值。1979 年, 年产 1000t 淀粉接枝丙烯酸共聚物的生产线在日本名古屋投产成功, 并将其产品应用于一次性婴儿尿布和妇女卫生巾, 产品销往欧美各国, 超强吸水性材料的应用研究和市场前景受到人们的重视。

20 世纪 70 年代中期, 日本开展了以纤维素为原料制备高吸水性材料的研究。1976 年, Hercules 公司、Personal Products 公司等进行了丙烯腈接枝纤维素研究, 得到了片状、粉末状和丝状产品。此外, 与淀粉接枝产品类似, 将丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯酸酯、乙酸乙烯酯等单体接枝在纤维素上获得了各种高吸水性材料。Scott Paper 公司将纤维素黄原酸化后再接枝聚合获得另一种超级吸水材料。

20 世纪 80 年代开始出现用其他天然产物的衍生物制备吸水性材料, 如藻酸盐、壳聚糖、魔芋粉等, 尽管目前它们的吸水倍率仍较低, 但对一些特殊的应用领域, 这些新类型吸水材料还是很有前景的。

高吸水性材料与其他无机物或有机物复合得到高吸水性复合材料, 该项研究始于 20 世纪 80 年代, 由于高吸水性复合材料能改善吸水保水材料的吸水速度、耐盐性、凝胶强度等性能, 所以进展迅速。进入 20 世纪 90 年代后, 发展更快。这为高性能吸水材料的发展提供了更加广阔的空间。

20 世纪 50 年代, Flory 的吸水理论为吸水性高分子的发展奠定了理论基础。

自 60 年代高吸水性碳水化合物树脂开始投产之后，随着它的快速发展，人们越来越感到需要进一步深入研究高吸水性树脂的指导性理论。70 年代末各国相继开始重视其研究，特别是日本、美国等国，在吸水机理、吸水结构和形态以及高分子水凝胶等方面进行了卓有成效的理论研究，有了新的发展。

总之，无论从高吸水性碳水化合物树脂的产品种类及数量，还是从加工和应用以及理论研究的情况，高吸水性碳水化合物树脂的发展都是巨大的、飞快的。

1.2.2 高吸水性碳水化合物材料的分类

从 1966 年报道第一个高吸水性碳水化合物树脂以来，高吸水性碳水化合物材料发展迅速，已有很多品种问世，从原料来源、制备方法、亲水性基团、制品形态等不同角度，可以对其进行分类。

1. 按原料来源分类

按原料来源主要有三大系列，即淀粉、纤维素和其他天然多糖，详见表 1-1。

表 1-1 高吸水性碳水化合物材料按来源分类

类 别		重 要 品 种
高 吸 水 性 碳 水 化 合 物 树 脂	淀粉	淀粉接枝丙烯酸盐聚合物 淀粉接枝丙烯酰胺聚合物 淀粉接枝苯乙烯磺酸聚合物 淀粉接枝乙烯基磺酸聚合物 羧甲基化淀粉 淀粉黄原酸盐接枝丙烯酸盐 淀粉、丙烯酸、丙烯酰胺、顺丁烯二酸酐接枝共聚物
	纤维素	羧甲基化纤维素 纤维素(或 CMC)接枝丙烯腈水解产物 纤维素(或 CMC)接枝丙烯酸盐聚合物 纤维素磺原酸盐接枝丙烯酸盐 纤维素(或 CMC)接枝丙烯酰胺聚合物 纤维素羧甲基化后环氧氯丙烷交联产物
	其他天然多糖	果胶 藻酸 壳聚糖 琼脂糖

2. 按亲水基团的种类分类

决定吸水性材料的吸水性能的主要因素是材料的网络结构和亲水性基团，可将高吸水性碳水化合物材料分为五大系列。

由于基团间的协同效应，一般多基团类的吸水性能优于单一基团，见表 1-2。

表 1-2 超强吸水性碳水化合物树脂按亲水基团的种类分类

系 别	类 型	系 别	类 型
阴离子系	羧酸类 磺酸类 磷酸类	非离子系	羟烷基类 酰氨基类 醚类
阳离子系	叔胺类 季铵类	多种亲水基团系	羟基-羧酸类 羟基-羧酸基-酰氨基类 磺酸基-羧酸基类 羟基-季铵类
两性离子系	羧酸-季铵类 磺酸-叔胺类 羧酸-叔胺类 磺酸-季铵类		

3. 按亲水化方法分类

用亲水化方法可分为三类，见表 1-3。

表 1-3 超强吸水性碳水化合物树脂按亲水化方法分类

类 型	重 要 品 种
聚合物的羧甲基化(或羧烷基化)反应	羧甲基淀粉 羧甲基纤维素
聚合物与亲水性单体接枝聚合	淀粉接枝丙烯酸盐 淀粉接枝丙烯酰胺 纤维素接枝丙烯酸盐 纤维素接枝丙烯酰胺 淀粉-丙烯酸-丙烯酰胺-顺酐接枝共聚物
含氟基、酯基、酰氨基的高分子水解反应	淀粉接枝丙烯腈的水解物 纤维素接枝丙烯腈的水解物

4. 按制品形态分类

由于制造工艺不同，应用需要的不同，高吸水保水材料的形状也不相同。按照产品形状可分为三类：①粉末状；②纤维状；③薄膜状等多种形态。具体分类见表 1-4。

表 1-4 碳水化合物高吸水材料按制品形态分类

类 型	原 料	制 造 方 法	重 要 组 成 物
粉末状	淀粉	接枝共聚	淀粉接枝丙烯腈水解物 淀粉接枝丙烯酸盐 淀粉接枝丙烯酰胺 淀粉-丙烯酸-丙烯酰胺-顺酐共聚物 多元接枝共聚物
		羧甲基化	羧甲基化淀粉
	纤维素	接枝共聚	纤维素接枝丙烯腈水解物 纤维素接枝丙烯酰胺 纤维素接枝丙烯酸盐

续表

类 型	原 料	制 造 方 法	重 要 组 成 物
纤维状	纤维素	接枝共聚	—
		羧甲基化	纤维状的羧甲基纤维素
薄膜状	纤维素	改性	—
	纸浆	与吸水剂加工	—
	淀粉	接枝共聚	淀粉接枝丙烯腈水解物

以上分类方法各有利弊,但都不完善,有待于继续发展。就目前来看,以原料来源分类是比较完善的一种,本书将按该分类法进行论述。

1.2.3 国内外高吸水性碳水化合物材料研究现状和进展

高吸水性碳水化合物树脂是一种高分子量、交联、柔软的分子链高聚物,是20世纪60年代开始发展起来的新型功能高分子材料。它能吸收相当于自身质量数百倍甚至上千倍的液体,同时具有较强的保液能力。随着经济的高速发展和人们生活质量的提高以及环保意识的增强,高吸水性碳水化合物树脂的应用范围不断扩大,市场需求量日益增加,研究开发工作也日趋活跃。特别是20世纪70年代后期以来,高吸水性碳水化合物树脂的开发取得巨大进展,被广泛应用于工业、农业、食品、医疗卫生、生活用品和环境保护等领域。由于高吸水性树脂的用途极其广泛,受到各国的高度重视,发展非常迅速。

1.2.3.1 国外高吸水性树脂的发展现状

由于日本、欧美等国卫生巾、纸尿裤的迅速普及,高吸水性碳水化合物树脂的用量也相应猛增,各生产公司一方面竞相采用不同的原料、不同的合成工艺和合成方法,另一方面则纷纷扩大装置,提高生产能力。1980年全世界高吸水性碳水化合物树脂生产能力不足1kt/a;1989年,生产能力达到了31kt/a;1994年则达76kt/a;1996年高达123kt/a,开始出现供过于求的现象。随着全球高吸水性碳水化合物树脂的持续增长,目前其生产能力已达到150kt/a。针对这一状况,日本、欧美生产高吸水性碳水化合物树脂的各大公司,一方面努力开拓国内市场,提高产品普及率,积极开拓新的应用领域。另一方面,他们纷纷把目光投向国外市场。如今的日本,高吸水性树脂工业主要依赖高增长出口,这已成为其发展的主要动力。

随着亚洲和拉美地区高吸水性碳水化合物树脂需求的增长,这些地区将逐渐取代发达国家成为高吸水性树脂的主要消费市场。一些研究表明,亚洲和拉美的高吸水性树脂市场正以每年两位数的速度猛增。日本一些生产企业正在满负荷运转,以满足亚洲和拉美地区日益增长的需要。

高吸水性碳水化合物树脂虽然只有三十几年的发展时间,但由于其应用领域

不断扩大,使得需求量大幅度增长。尽管目前全球高吸水性树脂需求增长率不高,但各公司均看好市场的发展前景。预计到2010年世界高吸水性碳水化合物树脂的消费将达到225~270kt/a,世界消费年增长率为3.79%~5.45%。

1.2.3.2 国内高吸水性碳水化合物材料的发展现状和方向

我国高吸水性碳水化合物树脂的研制工作起步较晚,还处于初级阶段,产品主要用于农业方面。近年来我国在高吸水性树脂方面的研究,取得了一些成果。这些研究为发展我国的高吸水性碳水化合物树脂研究奠定了坚实的理论基础。

20世纪90年代以来,我国对高吸水性碳水化合物树脂的研究取得很大进展,但与国外相比还存在较大差距,今后我国高吸水性碳水化合物树脂的发展应注重以下几点。

(1) 尽快提高性能 目前国内生产高吸水性树脂的厂家较多,生产的产品具有一般的吸水、吸液性能,适用于一般用途,但某些特性与国外产品相比还有一定差距,如:国内产品吸水后表面较黏湿,做卫生制品干爽程度不够;国内产品凝胶强度不高,水溶物含量较多,吸水后容易产生胶体粘在一起;一般高吸水性树脂的吸盐率只有吸去离子水的10%,用在高盐分的场合(建筑、农林)仍不理想;国内厂家生产规模小、批量小,反应控制有的不够精确,批与批之间性能不稳定的情况较多,给用户带来较多麻烦。国外某些产品很有特色,他们通过表面处理使产品形成芯壳颗粒结构。有的公司的颗粒产品是由多个小粒粘成葡萄串的大粒,这种产品凝胶强度较高,吸水量、吸水速度适中,下水后不马上散开,吸水后表面干爽,特别适合做卫生巾、尿裤、血垫等卫生制品。国内的产品多数难以做到这一点。

高吸水性碳水化合物树脂是一种离子型高分子电解质,吸液率受它本身的离子浓度影响很大。在实际使用中,如在吸尿、吸盐水等情况下,几乎都是在离子浓度高的溶液中,为此,耐盐率的提高也是一个需要解决的问题。目前多数采用与丙烯酰胺共聚的办法来改善。由于非离子基团的引入,有利于提高凝胶强度和吸液率,更适合造林植被,可长期反复使用。

(2) 加紧推广应用 目前,国内应用高吸水性碳水化合物树脂的数量还远远不够,应用研究开发力度不足。在美国,每年的消费量已超过30kt,其中用于卫生制品占80%~85%。目前国内的卫生巾中,只有1/10加入高吸水性碳水化合物树脂。再就卫生巾数量而言,若年生产310亿片的卫生巾,全国普及率只有35%,而在农村,仍然少用或没有使用卫生巾。中国是农业大国,缺雨多旱,土地沙化面积大,需要植树造林、种草植被、植树育苗、水土保持,的确需要大量高吸水性树脂,而目前我国在农林业上的用量只有两百余吨。

(3) 大力发展产量 目前全世界高吸水性树脂的生产能力很高,而中国的生产能力仅为2kt/a,实际产量只有400~500t/a,不到世界产量的1%,处于刚起