

超强吸水剂

邹新禧 编著

化学工业出版社

超 强 吸 水 剂

邹新禧 编著

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书论述了超强吸水性树脂的合成化学基础与吸水理论;着重讲述了超强吸水性树脂的制造、性能和性能的提高以及它的加工、应用和今后的发展,尤其对于吸水剂的应用作了比较详细的阐述。

本书除可供从事吸水性材料研究和生产的技术人员阅读外,还可作为从事农、林、园艺、医药、医疗、卫生、建材、化学化工、环境保护、食品、日用品、生化技术、美容、化妆、石油等方面的研究者、技术人员和大专院校师生及有关人员的参考书。

超强吸水剂

邹新禧 编著

责任编辑:叶铁林

封面设计:季玉芳

•

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

•

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $12^{7/8}$ 字数293千字

1991年9月第1版 1991年9月北京第1次印刷

印数1—2,250

ISBN 7-5025-0891-0/TQ·516

定 价9.00元

序 言

超强吸水剂是近二十年开发的新型功能高分子材料。由于它具有自身数十倍乃至数千倍的吸水能力和加压也不脱水的高保水性能,因此它在农、林、园艺、医药、医疗、生理卫生、石油、化学化工、日用品、环境保护、美容、化妆、建材、生化技术、食品等方面日益发挥出它特殊功能的威力,应用极广。将在国民经济及人们生活中起着极为重要的作用。

目前超强吸水剂的研究、生产和应用技术正在世界各国蓬勃发展,呈现出一派欣欣向荣的景象。超强吸水剂在中国的研究还只几年的历史,但发展迅速,可以预见,很快就会成为我国国民经济中重要的功能材料和人们生活必需品。

为了进一步促进超强吸水剂在各国的研究和应用及生产的发展,笔者总结了国内外的研究、应用及生产情况,并结合自1978年来从事超强吸水性树脂的研究结果和体会,撰写此书。

全书分为11章。根据聚合物的合成化学及高分子化学反应基础理论,论述了超强吸水性树脂的合成原理和基本方法及其吸水理论;着重讲述超强吸水剂的制造、性能与性能的改善,以及它的加工、应用和今后的发展;尤其对于吸水剂的应用阐述比较详细。取材新颖,内容丰富,并结合较多的具体例子进行讲解。既有理论,又有实际,通俗易懂。

本书除可供从事吸水性材料的研究和生产技术人员、工人阅读以外,而且可作为从事农林、园艺、医药、医疗、卫生、建材、化学化工、食品、日用品、高分子、环境保护、生化技术、石油、美容、化妆等方面的技术人员以及有关大专院校师

生的参考书。

本书承蒙湖南师范大学化学系主任杨永甲教授详细审阅，特此表示衷心感谢。

由于笔者水平所限，书中难免存在许多缺点和错误之处。恳望读者批评指正。

邹新禧

1988年12月26日于湘潭

目 录

第一章 概论	1
第一节 吸水性物质与超强吸水剂	1
一、吸水性物质	1
二、超强吸水性材料	2
第二节 超强吸水剂的发展	2
一、超强吸水剂的发展简史	2
二、超强吸水剂在我国的发展	6
三、发展超强吸水剂的重要意义	7
参考文献	8
第二章 超强吸水剂与高分子化合物及其分类	9
第一节 高分子化合物超强吸水剂	9
第二节 超强吸水性树脂的种类	11
一、原料来源分类法	11
二、亲水化方法分类	12
三、按交联方法分类	14
四、按制品形态分类	14
参考文献	16
第三章 合成超强吸水性树脂的化学反应及其实施方法	17
第一节 化学反应概述	17
一、吸水性树脂具有一般高分子化合物的特性	17
二、亲水性单体或反应性单体经聚合制取高吸水性树脂或反应性 聚合物	18
三、由反应性聚合物制聚吸水性化合物	19
四、接枝合成反应制造高吸水性树脂	21
五、聚合物的交联反应和嵌段反应	27

第二节 合成吸水性树脂的实施方法	30
第三节 液相均相系的合成方法	31
一、本体合成法	31
二、溶液合成法	35
第四节 非均相系的合成方法	38
一、悬浮合成法和反相悬浮合成法	39
二、乳液合成法和反相乳液合成法	42
第五节 固相法和其它特殊合成方法	49
一、固相合成方法	49
二、制造吸水剂的一些特殊方法	49
参考文献	50
第四章 淀粉系超强吸水剂的制造	52
第一节 淀粉的结构、性能和种类	52
一、淀粉的结构	52
二、淀粉的主要性质	53
三、淀粉的种类	55
第二节 原料及化学反应试剂	57
一、淀粉	57
二、单体	57
三、交联剂	60
四、引发剂（或催化剂）	62
五、分散剂	62
六、洗涤剂	62
第三节 淀粉接枝丙烯腈类吸水剂	62
一、淀粉接枝丙烯腈类吸水剂的制造原理	63
二、淀粉接枝丙烯腈类高吸水剂的制造工艺过程	65
三、制造实例	67
四、淀粉接枝丙烯腈类吸水剂的改良及其工艺过程	68
第四节 淀粉接枝丙烯酸类吸水剂的制造	72

一、淀粉接枝丙烯酸类吸水剂的制造原理	73
二、淀粉接枝丙烯酸类吸水剂的制造方法与工艺过程	75
三、制法的改进与工艺过程	78
第五节 淀粉接枝其它类型单体吸水剂的制造	81
一、淀粉接枝丙烯酰胺类吸水剂的制造	81
二、淀粉接枝丙烯酸酯类吸水剂的制造	83
第六节 淀粉接枝多种单体的吸水剂的合成	85
一、丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸与淀粉的接枝共聚合 制造吸水剂	85
二、丙烯腈和AASO ₃ H与淀粉接枝共聚合反应	87
三、淀粉与丙烯腈再加其它单体的接枝共聚合反应	89
四、其它类型的多元单体在淀粉上接枝的吸水剂	89
第七节 淀粉与其它低分子物质反应制造的吸水性产品	94
一、羧基淀粉	95
二、淀粉酯	95
三、羟基淀粉醚	98
参考文献	99
第五章 纤维素系超强吸水剂	101
第一节 纤维素的结构与化学性质	101
一、纤维素的结构	101
二、纤维素的化学性质	102
第二节 纤维素衍生物吸水剂的制造	103
一、醚化纤维素类	103
二、羧甲基纤维素的交联	108
三、纤维素黄原酸盐吸水性材料的制造	109
四、羧甲基纤维素碳酸盐	109
第三节 纤维素接枝系吸水剂的制造	110
一、制造吸水剂所用的原料与合成方法	110
二、纤维素系接枝丙烯酸类吸水剂	111

三、纤维素接枝丙烯酰胺类吸水剂的制造	117
四、纤维素接枝丙烯酸酯制造吸水剂	117
五、多成分的接枝聚合制造吸水剂	118
参考文献	119
第六章 其它天然化合物及其衍生物吸水剂的制造	121
第一节 其它天然化合物的吸水性材料	121
一、多糖类	121
二、蛋白质	123
三、果胶	123
四、蛋白质多糖	124
第二节 其它天然化合物衍生物的吸水性材料	124
一、丝纤朐衍生物吸水剂	125
二、壳聚糖衍生物高吸水剂	127
三、Pullulan 及其衍生物的水凝胶	130
四、含有糖醛酸及其盐的多糖衍生物吸水剂	136
参考文献	146
第七章 合成系超强吸水剂的制造	148
第一节 聚丙烯酸类吸水剂的合成	148
一、聚丙烯酸类吸水剂制造的原材料	148
二、制造原理及方法分类	150
三、聚丙烯酸类吸水剂的合成	151
第二节 其它单体的均聚物类吸水剂的合成	175
一、聚丙烯腈类吸水剂的合成	175
二、聚丙烯酰胺类吸水剂的合成	177
三、聚杂双环化合物(聚BOL)吸水剂	179
四、聚乙烯醇类吸水剂	182
第三节 合成共聚物超强吸水剂	191
一、共聚合的原材料及其方法	191
二、吸水性共聚物的制造	192

参考文献	198
第八章 超强吸水剂的结构与吸水特性	200
第一节 超强吸水剂的结构和吸水理论	200
一、水凝胶的结构与形态	200
二、热力学理论	203
三、晶态结构与非晶态结构	204
第二节 超强吸水剂的吸收性能	204
一、吸收能力	205
二、吸湿能力	219
第三节 吸水剂的吸液速度	228
一、弹性凝胶膨化动力学	228
二、超强吸水剂的吸液速度	231
第四节 超强吸水剂的保水能力	236
一、保水能力的基本概念	236
二、超强吸水剂的保水能力	236
第五节 超强吸水剂水凝胶的粘性和扩散性	240
一、粘度	240
二、超强吸水剂的透水性	242
三、高吸水性凝胶所含水在土壤中的移动性	244
第六节 吸水剂的稳定性	244
一、吸水剂的热稳定性	245
二、吸水剂的耐寒性	247
三、吸水性树脂耐光性能	248
四、超强吸水剂的贮存稳定性	249
第七节 超强吸水剂的其他性能	251
一、吸水剂的溶解性	252
二、超强吸水剂的强度	252
三、相溶性及混合物的性质	253
四、吸水性水凝胶的蓄热性能	256

五、安全性	257
参考文献	259
第九章 超强吸水剂的用途	261
第一节 超强吸水剂在农林园艺中的应用	261
一、植物生育促进剂	262
二、植物生长促进剂	267
三、苗木移植保存剂	269
四、森林或其它方面的灭火	272
五、水果、蔬菜保鲜	275
第二节 在医疗、医药与生理卫生方面的应用	275
一、医疗、医药方面的应用	275
二、生理卫生用品	283
第三节 超强吸水剂在建材方面的应用	296
一、止水材—隔水材料	296
二、结露防止剂、调湿剂	301
三、建筑中的其它应用	304
第四节 工业脱水材料	305
一、脱水材料的组成	306
二、应用实例	307
第五节 吸水性涂料	311
一、易剥离涂料	311
二、摩擦系数小的防污涂料	314
第六节 水凝胶在食品中的应用	318
一、天然吸水性水凝胶	318
二、天然物的衍生物及合成吸水剂	323
第七节 超强吸水剂在其它方面的应用	328
一、芳香剂的释放基材	328
二、日用品方面	330
三、提高结晶水物质的热稳定性	333

四、冷却剂的添加剂	335
五、重金属离子吸附剂	335
参考文献	336
第十章 高吸水性树脂的加工	340
第一节 超强吸水剂的加工性能	340
一、超强吸水剂的固体特性	340
二、超强吸水剂的固体特性在加工中的应用	341
第二节 片状制品的加工	342
一、夹层法	342
二、单面基材覆盖法	345
三、与高分子化合物混合成型法	346
四、喷射纤维吸水片	348
第三节 吸水性均匀分散体	350
一、吸水性均匀分散体的组成	350
二、吸水性分散体的制造	351
三、吸水性分散体的制造实例	353
第四节 吸水性膜的加工	354
一、流延法制吸水性膜	354
二、涂饰法	356
三、熔融挤出法	357
四、造纸法	358
五、浸渍法	359
第五节 泡沫状(海绵状)吸水性材料的制造	359
一、高分子化合物为配合基料的吸水性发泡材料的制造	360
二、无机物和天然纤维质有机物为配合基材的吸水性发泡体的 制造	362
三、反应型吸水性发泡体	364
第六节 纤维状吸水性材料的制造	365
一、共聚纺丝法	365

二、亲水性小的纤维物质的改性	369
参考文献	371
第十一章 超强吸水剂性能的改善及今后的发展	373
第一节 超强吸水剂的耐盐性的改善	373
一、提高阴离子型吸水剂耐盐性的方法	373
二、亲水基团多样化	374
三、高分子吸水剂与离子交换树脂混合	375
四、高分子吸水剂与无机水凝胶的复合物	376
第二节 超强吸水剂吸水速度的提高	378
一、增大吸水剂的比表面	378
二、亲水基团的多样化	379
第三节 吸水性复合材料	385
一、吸水剂—无机物的复合材料	385
二、吸水剂—有机物的复合材料	386
三、吸水剂树脂—高分子物复合材料	387
第四节 超强吸水剂今后的发展	388
一、改进吸水剂的性能, 提高产品的质量, 开发高性能的 产品	388
二、合成多种类型性能良好而价廉的吸水性树脂	389
三、加强应用开发的研究	391
四、加强吸水理论的研究, 促进吸水剂的发展	392
参考文献	393
附录1 超强吸水剂代号(或型号)、组成、主要性能一览表	394
附录2 物质名称代号或缩写号一览表	397
附录3 主要单位缩写符号对照表	399

第一章 概 论

水是生物生存的条件，没有水就没有生命。也可以说，没有水，就没有生物世界。水的取得、保存、利用和排除、自古以来是人类长期与自然斗争的重要方面之一。

超强吸水剂是一种特殊的功能高分子材料。它具有奇特的吸水能力和保水能力，已成为人类日常生活和国民经济中不可缺少的物质。近10多年来，在国外发展很迅速，已渗透到各个领域，应用范围日益广泛，实用价值很高，很有发展前途，已经引起各方面的重视。我国也在研究和开发新品种、推广和应用超强吸水性材料，发展和利用新技术，不断提高经济效益，为我国现代化建设做出贡献。

第一节 吸水性物质与超强吸水剂

一、吸水性物质

吸水性物质与人类生活、生产及工作等的关系十分密切。例如医药卫生中使用的脱脂棉、海棉、餐巾、毛巾、卫生纸、尿布等；作为水凝胶使用的凉粉、冻胶、明胶、琼脂等；作为吸湿干燥用的硅胶、氯化钙、石灰、活性炭、硫酸等。

这些吸水和吸湿性材料多为天然材料或通过简单加工制得，所以来源很广，价廉易得。但由于吸水能力小，只能吸收自身的几倍至20倍的水；尤其保水能力更差，加压就失水。因此它们的利用受到了限制，远远不能满足需要，必须开发性能好

二、超强吸水性材料

超强吸水剂是一种吸水能力特别强的物质。它的吸水量为自身的几十倍乃至几千倍。这是以往使用的材料不可比拟的。它不但吸水能力极强；而且保水能力非常高，吸水后，无论加多大压力也不脱水。因此，它又叫高保水剂。其中主要属于功能高分子材料，既具有独特的吸水性能和保水能力，同时又具备高分子材料的优点；有良好的加工性能和使用性能，在与传统材料的竞争中占有优势和更大的市场。

第二节 超强吸水剂的发展

一、超强吸水剂的发展简史

超强吸水性树脂的出现是1961年美国农务省北方研究所C. R. Russell等^[1]从淀粉接枝丙烯腈开始研究，其后G. F. Fanta等接着研究^[2~4]，于1966年首先发表“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，即使加压也不与水分分离，甚至也具有吸湿放湿性。这些特性都超过了以往的高分子材料”。该吸水性树脂最初在亨克尔股分公司（Henkelcorporation）工业化成功，其商品名为SGP(Starch Graft Polymer)，至1981年已达年产几千吨的生产能力^[1]。当前美国企图以农业为中心积极推广应用。首先利用在土壤改良、保水抗旱、育种保苗等，接着继续新的研究，为吸水性材料开辟了一个崭新的领域。

此后美国Grain-Processing、General Mills Chemical，日本日淀化学公司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粘稠物，给制造带来的困难，提出了许多改良方案^[5、6]，并申请了专利。如用水-甲醇混合溶剂

进行水解，不仅解决了水解的难点，而且提高了吸水速度；又如用含磺酸基的单体与丙烯腈、淀粉接枝共聚反应合成的吸水剂吸水率达5000倍的吸水剂。

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、三洋化成工业等公司相继成功地开发了高吸水性树脂。此后，世界各国对超强吸水剂品种、制造方法、性能和应用领域等方面进行了大量的研究工作；取得了成果。其中成效最大的是美国和日本。

1978年日本三洋化成公司担忧丙烯腈单体残留在聚合物中有毒，不安全，提出了不同的方法来制造，开发出了淀粉、丙烯酸、交联性的单体接枝共聚反应的合成方法，1979年年产1000吨的生产设备在名古屋投产^[7]。该公司用它制造生理卫生材料的声誉很高。产品已输入欧美各国。与此同时，也有将丙烯酰胺、含磺酸单体在淀粉链上进行接枝共聚合反应的合成方法。

70年代中期，日本开展了以纤维素为原料制造高吸水剂的研究。1976年海格-利斯（Hercules）公司，Personal 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，粉末状和丝状产品^[5]。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公司将淀粉磺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 Anto 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超强吸水剂，性能很好^[8~10]。如日本制铁化学工业公司制造的Aqua Keep 4S和 Aqua keep 10SH吸水剂的吸水能力分别为400g/g和800~

1000g/g, 吸水能力相当高。

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超强吸水剂^[5]。美国Dow公司用丙烯酸、丙烯酸乙酯共聚合得到的聚合物水溶液与环氧氯丙烷混合的方法得到膜状高吸水性树脂^[5], 大大改善了聚合物的性能, 使合成系的吸水剂得到更大的发展。

1977年以前Ucc公司^[5]提出用放射线处理交联了各种氧化烯烃聚合物, 合成了非离子型超强吸水剂, 其吸水能力为2000倍, 该产品大量向日本出售。日本纤维高分子材料研究所、Cularen、日本合成化学等采用聚乙烯醇交联方法^[5,7,11]制成不溶性的吸水剂, 其吸水倍率达100g/g, 以商品名GP向外出售。从而打开了合成非离子型超强吸水剂的大门。

超强吸水剂合成的发展, 促进应用研究的开展。1973年美国Ucc公司^[7]开始应用于农业方面, 如土壤保水。接着扩展于农林园艺中的土壤保水、苗木培育及输送、育种等方面的应用。日本、法国等也在开展吸水剂的应用研究, 如法国近来已制造了一种“水合土”, 吸水能力达200倍^[12], 用于沙漠。由于价格较贵, 在农业方面的应用受到限制。日本、美国充分利用吸水剂的吸水性和保水性的特点, 在生理卫生方面进行了大量应用研究工作。

日本三洋化成公司首先用于餐巾。三洋化成、花王石碱等许多公司大量生产。止血塞子在美国、日本也开始发展。据日本卫生材料会统计^[7], 1978年日本餐巾的生产量为55000吨。止血塞子为2.84亿个。卫生巾、襁褓、抹布、毛巾纸等使用后丢掉的制品也在许多国家大量利用。近年来许多国家已开始将超强吸水剂做油水分离剂、重金属离子吸附剂、室内芳香剂的水凝胶、建材中的结露防止剂、天花板材等。还有一些国家在