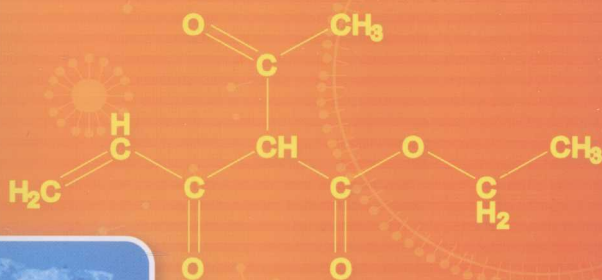
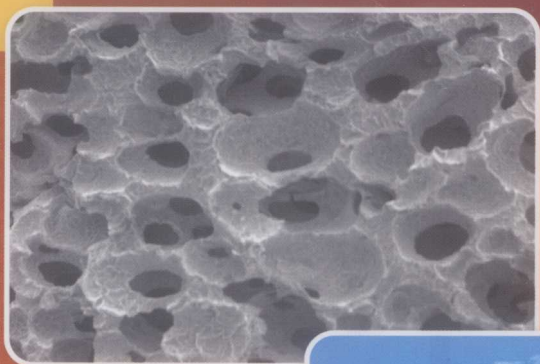


林松柏 编著

高吸水性聚合物

GAOXISHUIXING
JUHEWU



化学工业出版社

林松柏 编著

高吸水性聚合物

GAOXISHUIXING
JUHEWU



化学工业出版社

· 北京 ·

作为具有优异吸水能力和保水能力的新型功能高分子材料,高吸水性聚合物的发展迅速,种类日益增多,合成方法不断发展,应用领域不断拓宽,在国民经济和人们生活中发挥着越来越重要的作用。本书以高吸水性聚合物的合成—结构—性能—应用为主线,介绍了高吸水性聚合物的基础知识,阐述了高吸水性聚合物的原料、结构、性能、应用及主要研究方向。理论联系实际,图文并茂,案例丰富,适合从事吸水性材料、复合材料和功能高分子研究和生产的科技人员,以及农林、园艺、卫生用品、建材、化学化工、环保等相关领域的研究人员、管理人员阅读,还可以作为高等学校师生等有关人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

高吸水性聚合物/林松柏编著. —北京:化学工业出版社, 2013.7
ISBN 978-7-122-17294-5

I. ①高… II. ①林… III. ①吸水性-聚合物 IV. ①TQ31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 093580 号

责任编辑:翁靖一 仇志刚
责任校对:陈 静

装帧设计:史利平

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:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 24 字数 480 千字 2013 年 12 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:98.00 元

版权所有 违者必究

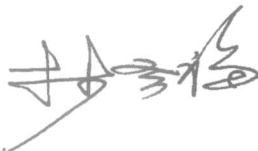
序

Preface

高吸水性聚合物具有优异的吸水与保水性能，是一类实用性功能高分子材料，在国民经济和人们生活中发挥着重要作用，特别在智能材料、生物材料、药物传输材料、工农业生产和日常生活等领域备受关注，因此，高吸水性聚合物的开发研究与应用发展成果颇丰，许多成果技术在国内均实现了产业化生产，从而进一步推动了高吸水性聚合物设计合成与应用技术研究的深入开展。

林松柏教授课题组致力于该领域的研究达 20 多年，在高吸水性聚合物材料的合成方法、材料设计与微观结构及其机理方面有系统深入地研究，并在智能水凝胶和杂化材料设计合成方面取得诸多创新成果。作者以其 20 多年的研究成果为主线，同时收集了国内外同行的研究成果，予以归纳整理构成六章内容，比较全面地撰述了高吸水性聚合物的原料、合成方法、组成结构、性能表征方法、机理研究和应用领域等内容，是一本集高吸水性聚合物基础理论、材料结构性能和前沿成果的学术著作。

该著作内容丰富条理清楚，书中还列举了大量实例，可帮助读者深入理解其中内容；该书对于从事相关领域的研究者、技术人员、管理人员和高等学校师生等有重要的参考价值。



(林贤福，于浙江大学)

二零一三年六月八日

前言

Preface

棉花、海绵、纸等是常见的吸水材料，其吸水能力不超过自身质量的几十倍，并且挤压时，大部分水将被排挤出来。高吸水性聚合物可吸收自身质量数百倍甚至上千倍，且在加压下不易脱水，是卫生材料、农林园艺水土保持材料、建筑材料、防静电材料、人工智能与敏感材料、生物技术与医药医疗等的关键组分。作为一种新型的功能高分子材料，高吸水性聚合物被加工成人们日常生活中不可或缺的各种产品，在国民经济和社会发展各方面发挥着越来越重要的作用。

近几年，高吸水性聚合物的高性能化研究和应用深受诸多学者的关注，但系统地介绍高吸水性聚合物最新发展的著作还未多见。因此，编者结合多年来从事高吸水性聚合物的研究经历，编著本书。全书从高吸水性聚合物的基础知识入手，由浅入深，从原料来源、合成方法、组成结构、性能表征、机理研究和实际应用等方面展开阐述，在此基础上，系统地介绍了各种功能性高吸水性聚合物。内容安排上，通过结合典型案例力求做到理论与实践相结合，融入最新研究以期做到深度和广度相结合。

全书共六章。第一章主要介绍高吸水性聚合物的定义、分类、国内外发展沿革及工业化现状；第二章主要介绍高吸水性聚合物的原料、聚合方法、制备工艺及各种形状的高吸水性聚合物制品的后加工工艺；第三章主要介绍高吸水性聚合物各种性能表征与测试，同时结合实例介绍各种结构表征手段；第四章主要介绍高吸水性聚合物的微观结构及吸水凝胶的结构，全面阐述高吸水性聚合物结构与性能的关系，并从热力学和动力学角度探讨高吸水性聚合物的吸水机理。第五章则主要从功能性角度入手，介绍高吸水性聚合物吸液性能、吸附性能、保水性能、智能敏感性、可生物降解性等应用。第六章结合编者多年来在高吸水性聚合物领域的研究，对智能型高吸水性聚合物、快速吸收型高吸水性聚合物、高强度型高吸水性聚合物、可生物降解型高吸水性聚合物等新型功能化高吸水性聚合物做了详细地总结及论述。

本书的出版得到2013年泉州市优秀人才培养专项经费的资助，在此致以诚挚的谢意。

在本书编著过程中，参考引用了众多专家学者的研究成果，使本书内容得以充

实提高，在此，对这些学者表示深深的谢意。同时，作为本书的编者，我向编著本书给予支持并付出辛勤工作的黎明职业大学团队成员李云龙、欧阳娜、柯爱茹、李大刚、张青海等老师致以诚挚的谢意。

由于编者水平有限，书中难免有不足之处，恳请使用本书的广大读者批评指正。

林松柏

2013年6月

于黎园

目录

Contents

◎ 第一章 绪论

1

第一节 高吸水性聚合物的概述	1
一、定义及特性	1
二、分类	2
第二节 高吸水性聚合物的发展	5
一、国外发展	5
二、国内发展及展望	7
第三节 高吸水性聚合物的应用开发	9
一、高吸水性聚合物的工业化	9
二、高吸水性聚合物的应用及开发意义	15
参考文献	16

◎ 第二章 高吸水性聚合物的制备与加工方法

17

第一节 高吸水性聚合物原料	17
一、单体	17
二、各种助剂	23
三、其他原料	30
四、无机矿物原料	38
第二节 高吸水性聚合物的聚合机理及方法	42
一、聚合机理	42
二、聚合方法	63
第三节 高吸水性聚合物制备的实施工艺	77
一、敞开体系法	77
二、悬浮聚合法	79
三、水溶液聚合法	85
四、乳液聚合法	89
五、泡沫分散聚合法	92
六、其他聚合工艺	95

第四节 高吸水性聚合物的后加工方法	100
一、粉状高吸水性聚合物的加工方法	101
二、高吸水性聚合物加工用分散体系	103
三、片状高吸水性聚合物的加工方法	107
四、高吸水性膜加工方法	111
五、高吸水性海绵加工方法	114
六、高吸水性纤维加工方法	119
参考文献	124

◎ 第三章 高吸水性聚合物的性能与表征

126

第一节 高吸水性聚合物的性能	126
一、吸收性能	126
二、保水性能	144
三、凝胶强度	148
第二节 高吸水性聚合物的表征	152
一、红外光谱 (FTIR)	152
二、扫描电镜 (SEM)	158
三、X 射线衍射 (XRD)	162
四、热重法 (TG)	165
五、差示扫描量热法 (DSC)	168
六、核磁共振 (NMR)	171
七、紫外-可见分光光度计	172
八、其他	174
参考文献	176

◎ 第四章 高吸水性聚合物的结构及吸水机理

178

第一节 高吸水性聚合物的结构	178
一、聚合物的结构	178
二、高吸水性聚合物的结构与性能关系	185
第二节 高吸水性聚合物吸水热力学	193
一、高分子溶液热力学理论	193
二、高吸水性聚合物吸水热力学理论	198
三、高吸水性聚合物渗透压理论	203
四、凝胶的相转变理论	207
第三节 高吸水性聚合物吸水动力学	215
参考文献	223

第一节 高吸水性聚合物吸液性能的应用	224
一、婴儿纸尿裤(片)	225
二、妇女卫生巾	228
三、成人失禁用品	232
四、餐巾纸	233
五、宠物卫生用品	233
第二节 高吸水性聚合物吸附性能的应用	234
一、对金属离子的吸附	234
二、对染料的吸附	241
第三节 高吸水性聚合物保水性能的应用	247
一、国际上农林用保水剂开发利用情况	248
二、我国的农用保水剂开发	249
三、保水剂对作物生长发育的影响	250
四、保水剂在水土保持领域中的应用	251
五、保水剂在农作物中的施用方法	252
第四节 高吸水性聚合物人工智能的应用	257
一、化学膜和化学阀	257
二、智能药物释放体系	258
三、组织工程材料	260
四、人工肌肉	261
五、智能凝胶与生物技术	262
六、凝胶光栅	262
七、人工触觉系统	262
八、血红蛋白氧气载体	263
第五节 高吸水性聚合物降解性能的应用	263
一、淀粉类高吸水性聚合物的可降解性应用	264
二、纤维素类高吸水性聚合物的可降解性应用	266
三、海藻酸钠类高吸水性聚合物的可降解性应用	267
四、甲壳素及其衍生物类高吸水性聚合物的可降解性应用	268
五、蛋白质类高吸水性聚合物的可降解性应用	268
六、聚氨基酸类高吸水性聚合物的可降解性应用	268
七、丙烯酸合成类高吸水性聚合物的可降解性应用	269
八、腐殖酸类高吸水性聚合物的可降解性应用	270
第六节 高吸水性聚合物在其他方面的应用	270
一、在日常用品中的应用	270

二、在石油开采中的应用	274
三、在建筑、涂料中的应用	276
四、在灭火材料中的应用	277
五、在雨水中的应用	279
六、在光纤通信中的应用	281
七、在固定化脂肪酶中的应用	281
参考文献	281

◎ 第六章 功能性高吸水性聚合物

283

第一节 智能型高吸水性聚合物	283
一、温度敏感型高吸水性聚合物	283
二、pH 敏感型高吸水性聚合物	289
三、电场敏感型高吸水性聚合物	294
四、离子敏感型高吸水性聚合物	298
五、其他	300
第二节 快速吸收型高吸水性聚合物	305
一、多孔型高吸水性聚合物	305
二、其他	314
第三节 高强度型高吸水性聚合物	316
一、互穿网络型高吸水性聚合物	316
二、双网络结构高吸水性聚合物	319
三、引入有序结构	322
四、引入疏水基团	324
五、滑动环高吸水性聚合物	324
六、复合型高吸水性聚合物	325
第四节 可生物降解型高吸水性聚合物	330
一、多糖类	330
二、蛋白质类	335
三、腐殖酸类	337
四、氨基酸类	337
五、微生物合成类	337
六、合成高分子类	338
参考文献	338

◎ 附录 高吸水性聚合物代号(或型号)、组成、主要性能一览表

341

第一章

绪 论

在生产和生活过程中,人们经常使用一些物质来吸收水,这类能吸收和保持水的物质称为吸水性材料。20 世纪 50 年代前,吸水性材料的任务一直是由天然产物和无机物所承担,如多糖类、纤维素、硅胶、氧化钙及磷酸、纸、纱布、海绵、脱脂棉以及后来的泡沫塑料等材料。但这些材料的吸水是依靠其毛细作用,吸水能力通常很低,所吸水量最多仅为自身质量的 20 倍左右,而且一旦受到外力作用,就很容易发生脱水的现象,保水性能不甚理想。20 世纪 50 年代,美国康奈尔大学化学教授保罗·弗洛里(Flory Paul John)通过大量的实验研究建立了高分子吸水理论,称为 Flory 吸水理论,为吸水性高分子材料的发展奠定了理论基础。20 世纪 60 年代末期,美国成功开发了高吸水性聚合物,这种高吸水性聚合物是由高分子电解质组成的三维网络,在结构上具备两方面的特征:具有大量的亲水基团和适度交联的网络结构,它不溶于水和有机溶剂,吸水能力可达自身质量的数百甚至数千倍,吸水后立即溶胀为水凝胶,吸水凝胶具有优良的保水性能,即使受压也不易挤出,吸水凝胶还可在一定条件下实现消溶胀,干燥后,吸水能力仍可恢复。由于这些奇特性能,高吸水性聚合物引起了人们极大的兴趣,问世 40 多年来,发展极其迅速,应用领域渗透诸多行业。

第一节 高吸水性聚合物的概述

一、定义及特性

高吸水性聚合物(Super Absorbent Polymer,简称 SAP)是一种典型的功能高分子材料,能吸收其自身质量数百倍甚至上千倍的水,并具有很强的保水能力,所以它又称为超强吸水剂或高保水剂。从化学结构上来讲,高吸水性聚合物是具有许多亲水基团的低交联度或部分结晶的高分子聚合物。由于与传统的海绵、纱布、脱脂棉等吸水材料相比,高吸水性聚合物具有吸水率高、保水性好、增黏性强、重量轻、受压后不易脱水等优点,因此在各行各业中,均有广阔的应用空间。如在建筑领域可被用作优良的堵水、止水材料;在植树造林、荒山改造、沙漠绿化中,可用作保水材料、土壤改良剂、种衣剂和育苗材

料的组分；在医疗卫生方面，高吸水性聚合物可作为添加剂用于制造手帕、婴儿纸尿裤、卫生巾、医用药棉等吸收材料；在环保领域，利用该材料稀释后能形成蓬松的网络结构，具有较低的表面能及较大的比表面积，因此是一种良好的微粒吸附材料。同时，高吸水性聚合物可以用作蔬菜、水果、花卉的储存、包装和运输中的调湿剂。

高吸水性聚合物之所以能吸收自身质量数百倍甚至上千倍的水，是因为它具备以下几方面结构特点。

(1) 大分子链上具有亲水性基团如羧基、羟基、酰氨基和磺酸基等，这类聚合物分子能够与水分子形成氢键，因此具有很高的亲和性，与水接触后可以迅速吸收并被溶胀，且吸水基团极性越强，含量越多，吸水率越高，保水性能也越好。

(2) 材料因具有一定的交联度而形成了三维网状结构，这样其与水相互作用时不被溶解。事实上用于制备高吸水性聚合物的原料大多容易合成出水溶性的线型聚合物，如果不经交联处理，吸水后将成为流动性强的聚合液或形成流动性糊状物，达不到保水的目的。而经过适度交联后，吸水后的凝胶能够迅速膨胀，不易溶解。由于水被包裹在凝胶状的分子网络内部，在液体表面张力的作用下不易流失与挥发。但聚合物的交联度需要适中，交联度过低则保水性差，交联度过高，虽然保水性好，但由于吸水空间减少而使得吸水倍率明显降低。

(3) 聚合物内部具有浓度较高的离子性基团。大量离子型基团的存在可以保证体系内部具有较高的离子浓度，从而在体系内外形成较高指向体系内部的渗透压，在此渗透压作用下，环境中的水具有向体系内部扩散的趋势。因此，较高的离子性基团浓度将促进吸水能力的提高。

这些结构特征使得高吸水性聚合物具备了如下基本特性。

- ① 高吸水性 能吸收自身质量的数百倍或上千倍的无离子水。
- ② 高保水性 吸水后的凝胶在外加压力下，水也不容易被挤出来。
- ③ 高膨胀性 吸水后的凝胶体积随即膨胀数百倍。

二、分类

对于高吸水性聚合物，其一般都是按照所用原料、亲水化方法、交联方法和交联方式 4 种方式进行分类。当高吸水性聚合物处于溶胀状态时，俗称水凝胶。除了前述 4 种方法之外，也可从水凝胶的响应性能，外观尺寸角度进行分类。

1. 按原料来源分类

按原料来源可分为人工合成类（聚丙烯酸类、聚乙烯醇类、共聚类等）和淀粉类（接枝、羧甲基化）、纤维素类（接枝、羧甲基化）、其他天然产物系。表 1-1 列出各种不同类型高吸水性聚合物的性能比较。

表 1-1 各种不同类型高吸水性聚合物的性能比较

性 能	合成类		淀粉类	纤维素类
	聚丙烯酸类	聚乙二醇类		
吸水倍率/(g/g)	300~1000	150	300~800	200
吸水速率	快	慢	快	快
凝胶强度	好	好	差	差
耐热性	好	中	差	差
耐盐性	差	较好	差	差

(1) 人工合成类 人工合成类高吸水性聚合物是指完全采用人工合成的分子结构形成的聚合物。常用的亲水性单体有丙烯酸、丙烯酰胺等具有活性双键的物质,也有采用聚乙二醇、聚乙烯醇等亲水性高分子进行的接枝共聚。人工合成类高吸水性聚合物可以根据性能需要,比较方便地调整结构,控制吸水性能。常见的合成类高吸水性聚合物主要有聚丙烯酸盐类、聚丙烯酰胺类、聚丙烯腈类、聚乙烯醇类(如聚乙烯醇-酸酐交联共聚、聚乙烯醇-丙烯酸盐接枝共聚、交联聚乙烯醇等)、聚氧乙烯类(包括聚醚类、氧化烯烃)等,其中以聚丙烯酸盐类最为重要。

(2) 淀粉类 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。具体的单体有丙烯腈、丙烯酸盐、丙烯酰胺、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸等。淀粉接枝共聚制备高吸水性聚合物的反应,可用负离子催化剂使淀粉进行离子型接枝共聚,也可用自由基型接枝共聚,而目前常采用自由基型接枝共聚来制备。

(3) 纤维素类 纤维素的吸水性一方面源于它是亲水性多羟基化合物,另一方面因为它是纤维状物质,有很多毛细管,表面积大。但纤维素的吸水能力本身并不强,为了提高其性能,需通过化学反应使其具有更强或者更多的亲水基团,但仍然保留纤维状态,以保持它表面积大和多毛细管特性。一般是通过醚化、酯化、接枝共聚等方法中的一种或多种,以制备纤维素系高吸水性聚合物。丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯酸酯类(甲基丙烯酸甲酯)、聚乙酸乙烯酯是用在纤维素接枝共聚方面研究最多的单体。纤维素衍生物系高吸水性聚合物有如羟乙基纤维素接枝丙烯酰胺高吸水性聚合物、羧甲基纤维素接枝丙烯酸钠(丙烯酸)高吸水性聚合物、羧甲基纤维素与丙烯酸和丙烯酰胺共聚、羧甲基纤维素接枝环氧氯丙烷共聚物等。

(4) 其他天然产物类 如果胶、海藻酸、壳聚糖、琼脂、蛋白类(如大豆蛋白、丝胶蛋白、谷蛋白)等。

2. 按亲水化方法分类

按亲水化基团引入的方法,可将高吸水性聚合物分为4类:亲水单体直接聚合;疏水性单体羧甲基化;疏水性单体与亲水性单体的共聚;含氰基、酯基、酰氨

基的高分子水解反应。

3. 按亲水性基团性能分类

按亲水性基团性能来分类,高吸水性聚合物可分为非离子型(如羟基类、酰氨基类等,即聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚氧乙烯等)、阴离子型(如羧酸类、磺酸类、磷酸类等,即聚丙烯酸、聚磺酸盐、丙烯酸的接枝、丙烯酸的共聚合等)、阳离子型(如叔胺类、季铵类)、两性离子型(如羧酸-季铵类、磺酸-叔胺类等)、多基团类(如羧酸-羟基类、羧酸基-酰氨基-羟基类、磺酸基-羧酸基类)等。

4. 按交联方法分类

按交联方法可分为交联剂交联、本体交联、辐射交联和向亲水性聚合物中导入疏水基团或结晶结构。

(1) 用交联剂网状化反应 用交联剂交联在材料体内形成网络状结构,如多反应官能团交联剂交联的水溶性聚合物、多价金属离子交联的水溶性聚合物、高分子交联剂交联的水溶性聚合物等。

(2) 自身交联网状化反应 通过反应物的自交联形成网络结构,如聚丙烯酸盐、聚丙烯酰胺等的自交联。

(3) 辐射交联 采用高能射线辐照使反应物交联形成网络状结构,如聚乙烯醇、聚氧化烯烃的射线辐照进行交联。

(4) 在水溶性聚合物中引入疏水基团或结晶结构 水溶性聚合物导入疏水基或形成结晶度较高的聚合物使之不溶于水,如聚丙烯酸与含长链($C_{12} \sim C_{20}$)的醇进行酯化反应得到不溶性的高吸水性聚合物。

5. 按交联方式分类

根据高吸水性聚合物中高分子链之间的交联方式可分为化学交联及物理交联两类。

化学交联是指高吸水性聚合物中高分子链之间以共价键连接,因而在通常情况下都比较稳定,可溶胀而不溶解。这类高吸水性聚合物的制备通常是在单体溶液中加入交联剂一起聚合,例如在丙烯酸(AA)或丙烯酰胺(AM)单体溶液中加入交联剂 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺引发聚合,可分别获得化学交联的聚丙烯酸(PAA)和聚丙烯酰胺(PAM)高吸水性聚合物。化学交联高吸水性聚合物的制备还可以通过交联不同线型或支化型高分子链上的官能团而成,例如在含有羟基、氨基等高分子溶液中加入戊二醛等双官能团交联剂,可与不同高分子链上官能团交联而成三维网络结构。

物理交联则是指高分子链通过氢键、库仑力、配位键及物理缠结等超分子作用力中的一种或多种方式形成交联网络,通常形成微晶、离子配位、胶束、螺旋等交联区域。物理交联的高吸水性聚合物通常是一种可逆的、可溶解的凝胶,在特定条件下可以由稳定的三维网络结构转变为高分子溶液。这一特点赋予物理交联高吸水性聚合物可用于包裹蛋白质、细胞以及药物等,通过网络的溶解实现控释。

6. 按水凝胶的响应性分类

根据水凝胶对外界刺激的响应情况,水凝胶可以分为传统水凝胶和智能水凝胶。传统水凝胶对环境变化不敏感,而智能水凝胶对外界温度、pH 值、介电常数、光、磁、压力、生物分子等条件变化具有响应性。在智能水凝胶领域,目前研究最多的是温度敏感型、pH 敏感型、电场敏感型。温度敏感型高吸水性聚合物是指水凝胶可以随环境温度变化发生体积突变现象的高吸水性聚合物。温敏型高吸水性聚合物分子链上一般具有一定比例的疏水和亲水基团,温度的变化可影响这些基团的疏水作用以及大分子链间的氢键作用,从而使凝胶结构改变,发生体积变化。常见的具有温度敏感性的高吸水性聚合物有聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (PNIPAAm)、聚 *N,N*-二乙基丙烯酰胺 (PDEAAm)、聚 (*N*-异丙基丙烯酰胺-*co*-甲基丙烯酸丁酯)。pH 敏感型高吸水性聚合物通常含有大量易水解或质子化的酸(如羧基)或碱(如氨基),所以实际上就是一种交联的聚电解质。电场敏感型高吸水性聚合物一般由聚电解质构成,将溶胀后的水凝胶置于电解质溶液中,在电场刺激下,凝胶会发生体积或形状变化,是一类在电刺激下可以溶胀、收缩或弯曲的智能型高吸水性聚合物。

7. 按水凝胶的尺寸分类

根据水凝胶的尺寸不同可以分为宏观凝胶和微凝胶,根据形状不同可以分为凝胶块、凝胶膜、凝胶纤维和凝胶微球等。宏观凝胶是指凝胶尺寸在毫米以上的大块凝胶,而微凝胶通常指大小在几十纳米到几微米的凝胶粒子。宏观凝胶的特点在于具有一定的力学强度,便于操作,形状可根据需要改变。然而宏观凝胶的溶胀和去溶胀速率普遍较慢。微凝胶是一种分子内交联的聚合物微粒,在特定溶剂中可充分溶胀并呈现宏观上的可溶性,故微凝胶是一种特殊的凝胶。微凝胶由于尺寸小,具有很快的溶胀与去溶胀速率,还具有独特的纳米特性如界面效应、表面效应、体积效应等,在环境响应、生物医药、精细材料、化学分离等领域具有巨大的应用潜力,尤其在生物医用领域中的应用成为当前的一大研究热点。

8. 其他

按产品形态可分为粉末状、颗粒状、纤维状、薄片状、薄膜状和泡沫状等多种形态。以降解性能分类,可分为非降解型(包括丙烯酸钠、甲基丙烯酸甲酯等聚合物)、可降解型(包括淀粉、纤维素等天然高分子的接枝共聚物)。

第二节 高吸水性聚合物的发展

一、国外发展

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。20 世纪 60 年代初期。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聚合物作为土壤和园艺保水剂开始进入市场。这些交联聚合物的吸水率只能到自身重的 10~30 倍,所以还不能称为高吸水性聚合物,但这些亲水性材料的研究和开发成为高吸水性聚合物研究的基础。

1961 年,美国农业部北方研究所 L. A. Gugliemell 等人通过对淀粉接枝丙烯腈的研究制备了高吸水性聚合物,其目的是在农业和园艺中将其用做植物生长和运输时的水凝胶,保持周围土壤的水分。随后, G. F. Fanta 等人于 1966 年完成了水解淀粉接枝丙烯腈共聚物高吸水性聚合物的合成和性能研究,并成功实现了工业化,产品代号为 P-PAN,吸水率为 300~1000g/g,吸水后溶胀为凝胶,加压力下水不容易挤出,具有良好的保水性能。1974 年,美国化学周报报道农业部农业服务局在 Peoria 等单位研制开发的玉米淀粉与丙烯腈接枝共聚水解产物,具有优越的吸水能力,吸水后形成的凝胶体保水性很强,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吸水性聚合物。

美国化学周报的报道和 G. F. Fanta 等人的研究成果引起了国际上众多研究者和厂商的浓厚兴趣,世界各国对高吸水性聚合物的品种、制造方法、性能和应用领域等方面进行了大量的研究工作,并取得了一定成果,其中成效最大的是美国和日本,其次是德国和法国。美国 Grain-Processing、General Mills Chemicals、日本淀粉化学公司等针对淀粉接枝丙烯腈制造吸水树脂过程中,中间产品水解形成高黏稠度的凝胶脱水困难问题,提出了许多改进方法,如用水-甲醇混合溶剂进行脱水,既提高了吸水速率又解决了水解物难脱水的问题,又如用引入含磺酸基的单体,与丙烯腈、淀粉接枝共聚,得到吸水能力更强的超吸水性聚合物。1975 年,日本三洋化成株式会社的增田房义用丙烯酸代替丙烯腈研制出淀粉接枝丙烯酸钠超吸水性聚合物,吸水倍率为 300g/g,解决了丙烯腈共聚物的残留单体有毒、不安全等问题。尽管吸水倍率低于淀粉接枝共聚物,但产品生产成本和卫生性能等方面更具有应用价值。在 20 世纪 70 年代中期,日本开展了以纤维素为原料制取高吸水性聚合物的研究,得到了片状、粉末状和丝状的产品。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各种高吸水性聚合物。Scott paper 公司将纤维素黄原酸化后再接枝聚合获得又一种超吸水性聚合物。1978 年,日本制铁化学工业以可溶性丙烯酸为原料,经皂化交联后得到不溶性聚丙烯酸钠超吸水性聚合物。聚丙烯酸钠的生产过程比较简单,成本适宜,具有较好的吸水性能,而且避免了接枝淀粉易发霉等不足,产品使用性能进一步提高。

在 20 世纪 70 年代末,美国 UCC 公司用放射法交联各种氧化烯烃聚合物,合成了非离子型高吸水性聚合物,其吸水能力高达 2000 倍。日本纤维高分子材料研究所用分子量较小的可溶性聚乙烯醇经交联合成了具有一定空间网络结构、分子量较大、不溶于水的高吸水性聚合物,吸水能力达 100 倍。这些研究打开了合成非离子型高吸水性聚合物的大门。

20 世纪 80 年代出现了以天然化合物及其衍生物（海藻酸盐、聚氨基酸、壳聚糖、蛋白质等）为原料制取的高吸水性聚合物，同时，还出现了高吸水性复合材料，因其能够改善高吸水性聚合物的耐盐性、吸水速率、水凝胶的强度，所以发展迅速。

20 世纪 90 年代后，高吸水性聚合物的研究更是突飞猛进。比如开发了对环境友好的聚氨基酸系高吸水性聚合物（日本以大豆蛋白或氨基酸为原料用 γ 射线开发吸水能力为 3500 倍的可生物降解型高吸水性聚合物）、具有多重敏感性的智能型高吸水性聚合物、具有超快吸水性能的多孔高吸水性聚合物、可生物降解的复合纤维或无纺布材料、高吸水性聚合物泡沫、芳香性卫生用品、室内装饰性凝胶材料等。

进入 21 世纪，高吸水性聚合物在品种、合成途径、性能及应用领域等方面的研究日趋成熟。

二、国内发展及展望

我国从 20 世纪 80 年代才开始研制高吸水性聚合物。1982 年，中科院化学研究所的黄美玉等在国内最先以二氧化硅为载体，聚-7-硫丙基硅氧烷为引发剂，制备出吸水能力为 400 倍的聚丙烯酸钠类高吸水性聚合物。在 80 年代后期，由 20 多个单位与山东省济宁化肥厂联合研制出聚丙烯酸类高吸水性聚合物，建成国内第 1 套 100t/a 的生产装置。1985 年，北京化工研究院申请了国内第 1 项高吸水性聚合物的专利。

近 30 多年来，我国已有四五十个单位从事过此方面的研究工作，如中国科学院化学所、中国科学院长春应化所、中国科学院广州化学所、中科院兰州化物所、中国工程物理研究院核物理与化学研究院、吉林石油化工研究院、化工部聚丙烯酰胺工程中心、航天部 101 所、抚顺化工研究设计院、湖北省化学研究所、新疆化学研究所、武汉大学、苏州大学、华侨大学、北京化工大学、天津大学、天津理工大学、华东理工大学、成都科技大学、东华大学、吉林大学、浙江工业大学、西安交通大学、郑州大学、华南理工大学、湖北大学、河北工业大学、太原理工大学、陕西科技大学、黎明职业大学实用化工材料福建省应用技术工程中心等。

我国对于高吸水性聚合物的研究主要从提高吸水能力、拓宽合成渠道（基础理论研究）、改善环保性能（可生物降解性能）、开发应用领域（复合化、功能化）等方面做工作。为了提高高吸水性聚合物的综合性能，广大科研工作者不断优化和改进已有的合成体系，努力探索新的聚合方法。如泡沫体系分散聚合、二步加热法、辐射引发法、微波辐射法、红外光谱分析法等先进技术在合成研究过程中均得到了一定程度的应用。

具有生物降解性的高吸水性聚合物对环保具有非常重要的意义，可生物降解型高吸水性聚合物的研究热点集中在天然高分子类高吸水性聚合物，天然高分子类高吸水性聚合物在微生物作用下大分子骨架结构断裂成小的链段，使高分子的相对分