

# 聚丙烯酸类高吸水性树脂的合成及吸水机理研究进展

马 斐<sup>1</sup>,程冬炳<sup>2</sup>,王 颖<sup>1</sup>,余响林<sup>2</sup>,杨 君<sup>1</sup>,余训民<sup>2\*</sup>

(1. 中海油能源股份有限公司惠州石化分公司,广东 惠州 516001;

2. 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**对高吸水树脂的聚合反应原理、合成方法进行了简介,以聚丙烯酸类高吸水性树脂为例,从高分子结构理论、溶液热力学原理、凝胶膨胀理论和吸水动力学机制等方面详细地阐述了高吸水性树脂的吸水机理,并对提高吸水 and 保水性能及聚丙烯酸类高吸水树脂的研究发展方向与应用前景进行了展望。

**关键词:**聚丙烯酸;高吸水树脂;吸水机理;凝胶理论

**中图分类号:**TQ325.7;TQ322.4

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2011.01.002

## 0 引 言

高吸水性树脂(Super Absorbent Polymer, SAP)又称超强吸水剂,是分子链上含有羧基、羟基等强亲水性基团并具有一定交联度的吸水溶胀型高分子聚合物。SAP不溶于水,也不溶于有机溶剂,却有着良好的吸水性能和保水能力,如应用于农林业方面,可在植物根部形成“微型水库”,同时又具备高分子材料的优点,在医药卫生、农林园艺、环境保护、建筑材料、交通运输、石油化工、日用化工、食品工业、人工智能材料方面具有广泛的用途,成为人类生活和国民经济中不可缺少的材料,市场前景广阔,引起人们广泛关注,纷纷扩大生产、增加研究与生产力度。在合成的SAP中,特别是以聚丙烯酸盐类高吸水性材料因具有吸水倍率高、吸水速度快、原料易得、工艺简便、价格便宜、产品质稳不腐败<sup>[1]</sup>,倍受用户青睐。目前,丙烯酸类高吸水性树脂的产量和消耗量在高吸水性树脂中占主导地位,其中以丙烯酸为单体的聚合方法应用最广、最多。

## 1 聚合反应原理和合成方法

### 1.1 基本反应原理

在合成高吸水性树脂的反应中,大部分是烯类单体的加聚反应,属于连锁聚合反应机理。其中以自由基聚合为主,离子型聚合反应合成很少,配位聚合尚未报道<sup>[2]</sup>。还有些是发生在高分子链上

或链间的官能团相互转化的化学反应,如高分子侧基官能团反应,高分子接枝合成反应,聚合物的交联反应和嵌段反应。

### 1.2 聚合反应实施方法

高吸水性树脂的合成主要是通过自由基聚合来实现,传统的合成方法包括本体聚合、溶液聚合、反相乳液聚合和反相悬浮聚合四种。

本体聚合法是指不加其它杂质,只有反应物本身在引发剂或催化剂、热、光、辐射等作用下进行的合成反应,大多数采用液相本体聚合。此聚合方法是制备高吸水树脂最简单的一种方法,具有工艺流程短、工序简单、成本低和产品纯度高等优点。但本体聚合速度快,放出大量的热难以排出且产物易结块、不易出料使得本体聚合法的应用受到限制。

溶液聚合法是反应物与添加剂溶于适当的溶剂中,在光照或加热、辐射、引发剂的作用下而进行的合成方法,一般以水作为溶剂。孙小然等<sup>[3]</sup>人采用水溶液聚合,以N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,用部分中和的丙烯酸,丙烯酰胺为单体,制成交联型耐盐高吸水树脂,树脂的吸盐水率和吸纯水率分别在140 g/g和1270 g/g以上。溶液聚合体系黏度较低,混合和传热比较容易,温度容易控制,引发效率高,成本低等优点,生产过程产生的污染少,易于实现清洁化生产。但同时也存在单体浓度低使聚合速率慢、设备利用率和生产能力较低、聚合物分子量较低、产品后处理复杂等问

收稿日期:2010-11-05

基金项目:中国海洋石油总公司资助项目(No. SH-GS-10-ZC-014)

作者简介:马 斐(1963-),男,河南新乡人,高级工程师,博士。研究方向:高分子材料。

通信联系人:余训民,教授。研究方向:水污染控制化学、废物资源化无害化技术和环境新材料。

题. 近年谭德新<sup>[4]</sup>等人采用静置水溶液聚合法合成了聚丙烯酸类高吸水性树脂,克服了上述的某些缺点,简化了工艺.

反相悬浮聚合法一般是以油类为分散介质,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进行的聚合方法. 陈育宏等<sup>[5]</sup>以 Span 80 为分散剂,过硫酸钾为引发剂, N , N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,采用反相悬浮聚合法制备聚丙烯酸盐高吸水树脂,研究了丙烯酸的中和度、引发剂、交联剂以及分散剂用量对聚合物吸水率的影响. 侯新华<sup>[6]</sup>等人采用反相乳液聚合法制备丙烯酸钠-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸二元共聚物吸水树脂,考察了聚合过程中搅拌速率、油水相质量比和乳化剂用量等因素对吸水树脂粉末粒径的影响. 反相悬浮聚合法具有聚合过程稳定,聚合产物不易成块状凝胶,产物处理简单、反应散热快、控温比溶液法容易,产品分子量比溶液法聚合高,杂质含量比乳液聚合法产品低等优点,所制得的粒状产物不需要粉碎工艺,但反应时较难获得稳定的反应体系,反应中容易结块、粘壁,所得产物没有溶液聚合法纯净,其后处理工序往往比较复杂,且存在有机溶剂的使用、回收、污染等问题<sup>[7]</sup>.

反相乳液聚合指在机械搅拌下,水溶性单体被乳化剂以乳液状态分散在油性介质中的聚合反应. 此方法合成工艺简单、产物分子量较高、体系黏度小、传热、控温容易等优点,但此法在后处理中出现粉尘和废液,容易污染环境,且反应时间长,生产成本低,杂质含量高,后处理工序繁杂,因此工业上很少用.

在上述方法中由于机械搅拌及助剂的加入,存在反应工艺繁琐、能耗大、影响因素复杂和不利于环保等缺陷,固相合成法<sup>[8]</sup>和辐射(如  $\gamma$ -射线照射<sup>[9]</sup>、微波辐射<sup>[10-11]</sup>、等离子体辐射、紫外光照射<sup>[12]</sup>和超声波辐射<sup>[13]</sup>等)引发聚合法是近代发展起来的聚合方法,这两种方法都具有简化生产工艺,降低成本等优点,在制备高吸水树脂中有广阔的发展前景. 特别是辐射法不需加引发剂,产品更加纯净;聚合反应可在常温或低温下进行,反应速率与产物分子量可通过辐照量加以调节;聚合反应可在体系中均匀进行,避免局部过热和不均匀反应. 因此,辐射聚合法工艺简单、容易控制、节约能源,在加工过程中不带入任何杂质,无环境污染问题,是一种先进性、技术含量高、环保的聚合加工方法.

## 2 高吸水性树脂的吸水理论

### 2.1 结构理论

高吸水树脂是一种三维网络结构,不溶于水而大量吸水膨胀形成高含水凝胶,它吸水既有物理吸附,又有化学吸附,可神奇的吸收成百上千倍的水. 它具备这种吸水性和保水性的特性,其分子中必须含有强吸水性基团和一定的网络结构,即具有移动的连接度. 实验表明:吸水基团极性越强,含量越多,吸水率越高,保水性也越好. 而交联度需要适中,交联度过低则保水性差,尤其在外界有压力时水很容易脱去. 高吸水性树脂的微观结构因合成体系的不同而呈现出多样性(见图 1):一是水分子与树脂高分子中电负性强的氧原子形成氢键结合;二是水分子与疏水基团的相互作用;三是水分子与亲水基团的相互作用. K. Nakamura<sup>[14]</sup>等用 DSC, NMR 法分析树脂凝胶中水的结合状态,结果发现水在树脂中以三种状态存在(见图 2),即不冻结结合水,冻结结合水,自由水,其中大量为自由水. 表明了高吸水性树脂是高度扩展的交联网络,网络内外的渗透压是树脂大量吸水的键.

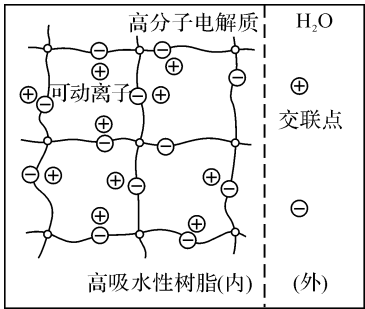


图 1 高吸水性树脂的离子网络

Fig. 1 Ionic network of super absorbent resin

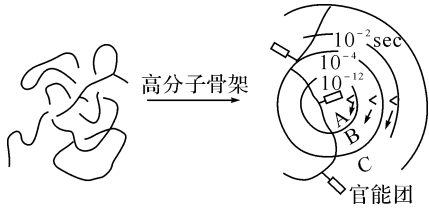


图 2 高分子亲水基团周围水的构造模型

Fig. 2 Structure model of affinity radical of superabsorbent resin for water

注: V-水分子; A-不冻水; B-抱束水; C-自由水.

### 2.2 溶液热力学理论

高吸水树脂与水相界面两侧的化学势不同,使高吸水树脂表现出亲水性或憎水性,其吸水机理可用热力学理论表示为:

$$\Delta G_m = G_1 - G_1^0 \tag{1}$$

式(1)中:  $G_1$  为高聚物溶液中溶剂的自由焓;  $G_1^0$  为纯溶剂的自由焓. 用化学势表示为:

$$\Delta\mu_1^m = \mu_1 - \mu_1^0 \quad (2)$$

式(2)中,  $\Delta\mu_1^m$  (或  $\Delta G_m$ ) 为水在聚合物中的化学势与水的化学势之差;  $\mu_1$  为水在聚合物中的化学势;  $\mu_1^0$  为水的化学势. 当  $\Delta\mu_1^m$  (或  $\Delta G_m$ )  $> 0$  时, 聚合物具有憎水性; 当  $\Delta\mu_1^m$  (或  $\Delta G_m$ )  $< 0$  时, 聚合物具有亲水性, 水分子可以自发进入聚合物中. 林润雄等<sup>[15]</sup>根据高聚物的结构, 依似晶格理论推导出交联高聚物溶液的溶剂化学势为:

$$\Delta\mu_1^m / RT = \ln\varphi_1 + \varphi_2 + x_1\varphi_2^2 \quad (3)$$

式(3)中,  $\varphi_1$ 、 $\varphi_2$  分别表示溶剂和高聚物的体积分数;  $x_1$  为溶剂—高聚物相互作用参数;  $R$  为理想气体常数;  $T$  为绝对温度. 当和环境蒸汽压达到平衡时, (3)式可以用来说明高聚物吸湿程度. 以相对湿度为 80% 的吸湿量计算了蒸汽相与聚丙烯酸钠的  $\Delta\mu_1^m = -314.0 \text{ kJ/mol} < 0$ , 说明水向聚丙烯酸钠相移动是稳定的, 表现出亲水性. 因此, 聚丙烯酸钠具有高吸水性.

### 2.3 凝胶膨胀理论

比较盛行的主要有以下三种理论.

2.3.1 Flory 理论 Flory 在深入研究交联高聚物在水中的膨胀时, 最先阐述了离子化凝胶的溶胀机理, 提出下列公式:

$$Q^{\frac{5}{3}} = (\pi^2 + F) / \rho \left[ \left( \frac{i}{2V_u S^{0.5}} \right)^2 + \frac{(0.5 - X_1)}{V_1} \right] \times \left( \frac{V_e}{V_0} \right)^{-1} \quad (4)$$

式(4)中:  $V_u$  为高聚物结构单元体积;  $i/V_u$  为固定在高聚物上的电荷浓度;  $S$  为外部溶液的电介质离子强度;  $(0.5 - X_1)$  为水同高聚物交联网络的亲和力; 分子式的第一项  $\pi = i/(2V_u S^{0.5})$  表示渗透压, 第二项  $F = (0.5 - X_1)/V_1$  表示与水的亲和力, 此两项之和表示吸水能力;  $\rho = V_e/V_0$  为高聚物的交联密度.

从式(4)可知对于聚丙烯酸类高吸水树脂,  $i/V_u$  为一个较大值, 在树脂吸水中处决定作用, 对于非离子型树脂没有 Flory 式中的第一项, 所以吸水能力不如离子型树脂. Flory 公式表明, 当交联密度太小时, 聚合物未形成三维网状结构, 宏观上表现为水溶性, 故吸水率低. 随着交联密度的增加, 聚合物逐渐形成网络结构, 吸水率提高. 随着交联度的进一步增大, 式中分母增大, 吸水率下降, 这是因为聚合物离子网络结构中的交联点增多, 网络结构中的微孔变小, 导致聚合物吸水能力降低.

林润雄等<sup>[15]</sup>利用溶液热力学理论和交联网络

的弹性自由能推导出如下公式:

$$Q^{\frac{5}{3}} = M_e(0.5 - x_1)\rho_2/V_1 \quad (5)$$

式(5)中:  $\rho_2$  为高聚物的密度;  $V_1$  为溶剂的摩尔体积;  $M_e$  为交联高聚物交联网络的大小;  $x_1$  为交联高聚物与溶剂的相互作用参数. 从式(5)可知交联点间分子量  $M_e$  越大, 吸水率越高.

式(4)与式(5)虽然形式不同, 但是揭示了一个共同的本质, 即高吸水性树脂的吸水能力与亲水基离子和交联网状结构有关. 亲水基离子产生的渗透压是吸水的动力因素, 交联网状结构的存在是吸水的结构因素.

2.3.2 凝胶相转变理论 由式(4)可知, 高分子离子化的程度可以自由地控制. 当高吸水树脂在纯水中体积膨胀很大后, 不断加入丙酮, 则可以看到凝胶体积不断变小, 当丙酮质量分数为 40% 时, 凝胶体积突然收缩几百倍到几千倍, 再加入丙酮凝胶体积也不会有太大变化; 与此相反, 若降低凝胶丙酮质量分数, 则体积可逆地变化, 而丙酮质量分数为 40% 时, 又突然膨胀几百倍至几千倍. 这种可逆突然地变化是不连续的. 这种类似于汽—液变化的相转变是由于凝胶的相转变, 是凝胶的普遍现象. 凝胶相转变是指凝胶在溶剂、外界电场、光、温度、pH 值等因素作用下, 在一个临界值突然发生物理性大幅度的变化. 这种由于外界条件刺激产生相转变现象称作应答性凝胶或者敏感性高分子. 高吸水性树脂就是此类敏感性高分子最重要的材料之一. 陈松炜<sup>[16]</sup>等人研究了对聚甲基丙烯酸与丙烯酰胺共聚水凝胶对 pH 值的敏感反应. 李剑<sup>[17]</sup>等人测定并研究了丙烯酰胺—丙烯酸凝胶的 pH 敏感性. 一些水凝胶的溶胀比在某一温度附近随温度升高发生突发式增加, 当温度降低时其溶胀比又降低, 称为“热胀型”水凝胶<sup>[18]</sup>. 凝胶相转变开拓了使用水凝胶制作功能元件的新领域, 同时也为生物世界中很多独特现象的解释提供了理论基础<sup>[19]</sup>.

2.3.3 凝胶溶胀动力学理论 凝胶的溶胀动力学研究的是凝胶的溶胀比随时间的变化关系, 主要由凝胶内部弱相互作用控制, 凝胶的吸水过程实际上是凝胶在水中的溶胀扩散, 凝胶溶胀动力学早期理论认为溶胀是由水分子向聚合物的扩散决定的, 然而  $T-F$  凝胶溶胀动力学理论<sup>[20]</sup>通过实验和论证纠正上述观点, 指出溶胀过程取决于凝胶网络扩散系数  $D$ , 而非溶剂小分子的扩散, 并定义为<sup>[21]</sup>:  $D = E/f$ , 其中  $E$  表示凝胶网络的纵向体积模量, 由体积模量  $K$  和剪切模量  $\mu$  线性组成,  $f$  表示凝胶网络与溶剂之间的摩擦系数.

水凝胶材料的形状对溶胀动力学行为影响较大. Ali Pourjavadi 等<sup>[22]</sup>对自制新型蛋白质类高吸水树脂凝胶的研究发现,随着高吸水树脂颗粒的粒径减小,凝胶溶胀速率增大. Fick 溶胀动力学模型适用于薄片状水凝胶膜(直径与厚度比值大于 10:1)的溶胀动力学研究. 水凝胶膜的溶胀过程分为三个部分,即向高分子网络扩散,水化作用导致大分子链松弛,大分子链向空间扩散. 当水凝胶膜的含水量不大,交联网络之间的大分子链松弛很快的时,水凝胶膜的溶胀过程主要由水分子的扩散过程控制,可以用 Fick 扩散方程<sup>[23]</sup>描述:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n \quad (6)$$

式(6)中, $K$  为水凝胶膜的特征常数,与水凝胶膜的结构有关, $t$  为溶胀时间, $M_t$  为  $t$  时刻水凝胶膜吸收水分的质量, $M_\infty$  为溶胀饱和时水凝胶膜所吸收水分的质量.  $n$  为特征指数.  $n$  值为  $0.45 \sim 0.5$  时,属于 Fick 溶胀过程; $0.5 < n < 1$  时,为非 Fick 类型的溶胀过程.

由于 Fick 方程仅适用于薄片的水凝胶膜,限制了其在凝胶溶胀动力学的应用. Schott 提出了适合于三维立体凝胶网络的二级溶胀动力学方程<sup>[24]</sup>:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k(Q - Q_t)^2 \quad (7)$$

式(7)中, $k$  是二阶速率常数, $Q_t$  为凝胶在  $t$  时刻的溶胀程度, $Q_\infty$  为凝胶的平衡溶胀程度.  $Q_t$  根据下列方程计算:

$$Q_t = (m_t - m_0) / m_0 \quad Q_\infty = (m_\infty - m_0) / m_0 \quad (8)$$

式(8)中, $m_0$  是  $t=0$  时的干凝胶的质量; $m_t$  是  $t$  时刻凝胶的质量; $m_\infty$  是溶胀平衡时凝胶的质量.

对不同类型的产品研究很多,但是对于其机理的研究还很落后,多是从弹性凝胶基本理论及 Flory 的膨胀公式进行分析,严重制约了研发综合性好的高吸水性树脂. 对高吸水性树脂结构、机理的研究是合成与应用之间的桥梁,缺乏它,产品开发的盲目性就会增大,资源也遭到严重浪费. 因此,加快高吸水树脂的结构与吸水机理的研究刻不容缓,为从分子水平上设计改性高吸水性树脂的组成与结构,开发出多功能更高效的、满足不同的需要的高吸水性树脂提供理论支撑.

### 3 聚丙烯酸类高吸水性树脂的性能改进及发展方向

#### 3.1 改善 SAP 的网络结构与内部环境,提高耐盐性

聚丙烯酸类高吸水树脂属于离子型树脂,在

水中能电离出阳离子,树脂内部和外部产生渗透压,提高了吸水率. 但该树脂在盐水中渗透压减小,吸盐率下降. 若在聚丙烯酸类树脂中引入亲水基团如磺酸基,酰胺基,磷酸基,羟基和叔胺基等,可以减小树脂在盐溶液中的盐效应,从而提高吸水树脂的耐盐性<sup>[25]</sup>. 采用大分子链的非离子型亲水性交联剂如双烯酸酯,扩大树脂空间网络的大小. 研究发现,改变交联剂用量对树脂耐盐性的影响,比改变单体的用量影响大. 通过形成互穿网络结构、提高凝胶网络上的电荷密度<sup>[26]</sup>、合成两性物质<sup>[27-28]</sup>、引入疏水长链<sup>[29]</sup>和与无机水凝胶复合等方法,形成强大可逆空间网架结构,来提高 SAP 的耐盐性. 还可通过改善树脂在盐溶液中的内部环境<sup>[30]</sup>如在吸水树脂颗粒的表面包覆一层膜,阻止溶液中反离子进入树脂内部,保持渗透压不变,从而提高吸盐率.

#### 3.2 提高 SAP 的吸水速率,增强防潮能力

根据高吸水性树脂的结构与吸水机理可知,高吸水树脂吸水速率依赖于水与凝胶之间的相互扩散作用. 高吸水树脂的吸水率与其树脂的种类、比表面积和表面结构有关,凝胶表面积越大吸水速率越快. 将水凝胶制成多孔状和纤维状,不仅可以增大表面积,而且由于毛细效应,可以大大提高吸水速率. 向凝胶中引入多孔结构,孔与孔之间相互串连贯通形成毛细通道,可使凝胶在几分钟内达到膨胀平衡,吸水速率显著提高<sup>[31]</sup>. 高吸水纤维<sup>[32]</sup>是由粉状或粒状高吸水树脂加工制成的又一种新型的功能纤维材料. 与粉状或粒状高吸水树脂相比,高吸水纤维的主要特点包括,可以增大表面积,提高吸水速率,加快对外界的刺激响应. 因此,合成小尺寸颗粒树脂、大孔径及超孔径吸水树脂是未来发展的方向.

以丙烯酸为原料合成的高吸水性树脂,在通常条件下容易吸潮,给产品的贮藏、运输、包装和加工带来不便,影响了该类树脂在实际生活中应用. 因此,加强对高吸水树脂防潮性能的研究是今后高吸水性树脂发展的一个重要内容. 提高吸水树脂的防潮性能,可以将高吸水树脂进行表面交联,形成外紧内松的网络结构. 反相悬浮法合成的产品是颗粒状,可以在反应后期通过提高反应的交联密度来提高表面交联密度<sup>[33]</sup>. 而溶液合成法则不能,只能在产品粉碎成颗粒状后进行表面交联. 贾振宇<sup>[34]</sup>通过腐植酸接枝对丙烯酸系高吸水树脂进行改性,发现腐植酸表面接枝改性能够提高其树脂的防潮性能和吸水速度,而体内接枝改性的效果不明显. 周斌<sup>[35]</sup>通过以环氧氯丙烷、适量

甘油、乙二醇二缩水甘油醚和多元醇复配溶液对丙烯酸高吸水树脂进行表面交联,制得的产品其凝胶强度较高,有一定的防潮性能,吸水量、吸水速度适中,如何在水溶液中一次性合成高吸水性防潮树脂,在国内外还是一个空白。

### 3.3 加强 SAP 环境降解性的研究,发展绿色复合的 SAP 材料

单独的聚丙烯酸类高吸水树脂是难以生物降解的,大量使用废弃后势必对环境造成巨污染。随着人们环保意识的不断增强,可生物降解的绿色高吸水性树脂的研究开发日益受到国内外科研人员的重视。丙烯酸合成类高吸水性树脂应该很有发展前途,因为它可以通过分子设计,在吸水树脂主链上引入不同比例的弱键,控制其降解速率。另外,除了用部分可生物降解的主链单体共聚改性,也可使用可以生物降解的交联剂提高吸水性树脂的可降解性。崔亦华<sup>[36]</sup>以乙烯基含氧杂环化合物 2-亚甲基-1,3-二氧杂环庚烷(MDO)和丙烯酸盐为单体,合成了主链上含有 C—O—C 醚键的可生物降解高吸水性树脂。当 MDO 质量分数为 12% 时的吸水性树脂 72 天后的降解率达 90%。近年来,人们<sup>[37]</sup>通过加入天然高分子如淀粉、海藻酸钠、甲壳类、蛋白质和纤维素等进行接枝提高聚丙烯酸类高吸水树脂的环境降解性;由于成本的优势,有人<sup>[38-39]</sup>添加腐植酸和无机材料如添加硅藻土、高岭土、云母、膨润土、蛭石等,通过与丙烯酸类吸水树脂复合制得的绿色高吸水树脂具有良好性能。目前国内的研究局限在改进合成工艺,寻找新工艺和新原料等方面,而对高吸水性树脂的降解方面研究不多。随着有关研究、生产技术的进一步提高,生物可降解的绿色高吸水性树脂必将实现工业化。

### 3.4 开发自动化工艺,降低成本,扩大应用领域

高吸水性树脂目前生产工艺流程复杂、技术难度大、投资与生产成本低。与某些发达国家相比,我国的生产工艺相对落后。因此,改善聚丙烯酸类高吸水性树脂的合成工艺技术是目前国内研究的重点之一。近 30 年来,由于聚丙烯酸类高吸水性树脂的综合性能较好且易工业化,从而市场上的高吸水性树脂丙烯酸类占了绝大部分,已是重要的高吸水性树脂产品。人们在研制高吸水性树脂的同时,不仅要积极探求新原料、新方法、高性能,还应该探索高吸水性树脂新的应用领域和新的功能。虽然高吸水树脂的应用越来越广泛,但是世界上高吸水树脂 80% 的市场都应用在卫生方面<sup>[41]</sup>,需要大力发展高吸水树脂在其他方面的应

用,如通讯电缆防水剂、石化脱硫剂、凝胶传动装置、活性酶载体、油田堵水剂、重金属捕集剂和农药与肥料的缓释剂等。

### 3.5 加强 SAP 微观结构及凝胶理论的研究

聚丙烯酸类高吸水树脂除了吸盐水能力及吸水速率较低以外,还有一个不足之处就是吸水后的凝胶强度较低,在大多数应用情况下,要求高吸水树脂具有较高的凝胶强度。高吸水树脂的凝胶强度不仅与交联度有关,而且与凝胶结构有关,形成互穿聚合物网络,双聚合物网络,向凝胶中引入有序结构,合成星形聚合物凝胶<sup>[41]</sup>都可以提高吸水树脂的凝胶强度。通过引入疏水性单体,在水溶液中形成非极性疏水微区,疏水区紧密排列,起物理交联作用,增大树脂的凝胶强度。通过加入无机凝胶进行共混<sup>[42]</sup>也能提高吸水树脂凝胶强度。加强对吸水树脂凝胶的微观结构及吸水机理的理论研究,才能更好的从分子水平上设计出吸水量大、凝胶强度高、用途不同的各类树脂,减少产品研究开发过程的随意性和盲目性。因此,相关理论 research 是高吸水树脂研究的另一个前沿<sup>[43]</sup>。

总之,高吸水性树脂的应用和研究才刚刚起步,其前景非常广阔。特别是丙烯酸类高吸水性树脂,其所具有的合成工艺简单、易工业化且产品防霉防变、可长期贮存、吸水倍率高等优良特点,决定了丙烯酸类高吸水性树脂的广泛用途和其高消耗量。

### 参考文献:

- [1] 顾锦涛,彭宪湖.聚丙烯酸盐高吸水树脂合成工艺研究进展[J].中国胶粘剂,2001,37:45-48.
- [2] 李建颖.高吸水与高吸油性树脂[M].北京:化学工业出版社,2004:3.
- [3] 孙小然,唐桂芬,韩利华.耐盐性交联聚丙烯酸类高吸水树脂制备[J].河北理工学院学报,2000,22(1):71-76.
- [4] 谭德新,王艳丽,徐国财,等.静置水溶液聚合合法合成 AA/AM/AMPS 高吸水性树脂[J].化工新型材料,2009,37(5):61-63.
- [5] 陈育宏,曹爱年.聚丙烯酸盐高吸水树脂的合成[J].科技进展,2001,15(12):26-28.
- [6] 侯新华,蔡建,陈学刚,等.聚丙烯酸钠-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸吸水树脂的制备[J].青岛科技大学学报:自然科学版,2009,30(6):517-521.
- [7] 李玲,林建明.丙烯酸-丙烯酰胺共聚超吸水性树脂的合成及其肥料缓释性能研究[D].泉州:华侨大学,2006.
- [8] 李秀华.丙烯酸型高吸水性树脂的制备方法[J].科技信息,2009(35):120-121.
- [9] 单军,刘占军.辐射合成聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠及

- 其共聚物水凝胶微观结构扫描电镜研究[J]. 高等学校化学学报,1995,16(9):1467-1470.
- [10] 来水利,陈峰,韩武军. 微波法合成凹凸棒复合丙烯酸-丙烯酰胺高吸水性树脂的研究[J]. 中国塑料,2010,24(3):41-44.
- [11] 来水利,韩武军,李斌强. 微波辐射下聚(丙烯酸 2 丙烯酰胺)高吸水性树脂的制备[J]. 精细石油化工,2010,27(3):9-11.
- [12] 斯玛伊力·克热木,买买提江·依米提,司马义·努拉,等. 互穿网络耐盐性高吸水性树脂的紫外光聚合及性能研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报,2010,28(2):91-97.
- [13] 谭德新,王艳丽,吉小利. 超声波在制备高吸水性树脂 PAMA 中的优越性[J]. 涂料工业,2010,40(4):1-4.
- [14] 陈雪萍,翁志学,黄志明. 高吸水性树脂的结构与吸水机理[J]. 化工新型材料,2002,30(3):19-21.
- [15] 林润雄,姜斌,黄毓礼. 高吸水性树脂吸水机理的探讨[J]. 北京化工大学学报,1998,25(3):20-25.
- [16] 陈松炜,江永波,孙建中. 聚甲基丙烯酸/丙烯酰胺 pH 敏感凝胶的合成与溶胀行为研究[J]. 高校化学工程学报,2009,23(4):644-649.
- [17] Li Jian, Chen Jie. The research about pH sensitivity of AAm/Ac hydrogel[J]. Chemical Engineer,2003,5:12-13.
- [18] 张建合. 疏水凝胶及疏水相互作用研究进展[J]. 信阳师范学院学报,2004,17(2):237-243.
- [19] 于善普,李旭东. 吸水凝胶的物理化学[J]. 弹性体,1997,7(3):49-56.
- [20] Tanaka T, Fillmore D J. Kinetics of swelling of gels[J]. J Chem Phys,1979,70(3):1214-1218.
- [21] Huang Jian, Huang Zhi Ming, Bao Yong Zhong. Swelling behavior of nonionic spherical gels in water[J]. Chem Eng of Chinese Univ,2006,20(6):864-868.
- [22] Pourjavadi A, Kurdtabar M, Mahdavinia G R. Synthesis and super-swelling behavior of a novel protein-based superabsorbent hydrogel[J]. Polymer Bulletin,2006,57:813-824.
- [23] 屠后为,殷以华. 羧甲基壳聚糖接枝丙烯酸凝胶溶胀动力学及药物释放研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2010.
- [24] 季兴敏,殷以华. 环境敏感水凝胶的溶胀动力学理论及药物释放动力学研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2007.
- [25] 田巍,白福臣,李天一. 高吸水树脂的发展与应用[J]. 辽宁化工,2009,38(1):38-45.
- [26] 陈振斌,马应霞,张安杰,等. 聚丙烯酸钠高吸水性树脂的改性研究进展[J]. 应用化工,2009,38(11):1656-1660.
- [27] 路健美,朱秀林,王丽华,等. 微波法合成两性高吸水树脂[J]. 石油化工,1997,26:152-156.
- [28] 李小红,董勤正,何培新. 两性聚电解质型高吸水树脂的合成及溶胀性能研究[J]. 湖北大学学报:自然科学版,2008,30(1):63-67.
- [29] Zhang Yu Hong, Wang Le Ming, Li Xiao Hong. Salt-resistant superabsorbents from inverse-suspension polymerization of PEG methacrylate, acryamide and partially neutralized acrylic acid[J]. ORIGINAL PAPER, 10.1007/s10965-010-9402-8.
- [30] 张立颖,廖朝东,尹沾合,等. 高吸水树脂的吸水机理及吸盐的改进[J]. 应用化工,2009,38(2):282-285.
- [31] 邢传波,赵士贵. 丙烯酸型高吸水性树脂的制备及改性研究[D]. 山东:山东大学,2008.
- [32] 丁远蓉,肖长发. 丙烯酸-丙烯酰胺共聚纤维及其吸水性能研究[D]. 天津:天津工业大学,2006.
- [33] 贾振宇,黎新明,崔英德. 核壳型高性能吸水树脂的合成研究[J]. 广州化工,2006,34(3):1-10.
- [34] 贾振宇,崔英德. 丙烯酸系高吸水性树脂的高性能化研究[D]. 西安:西北工业大学,2006.
- [35] 周斌. 聚丙烯酸钠高吸水性树脂的性能改善[J]. 化工生产与技术,2003,10(2):12-13.
- [36] 崔亦华. 丙烯酸基可生物降解高吸水性树脂的结构设计与性能研究[D]. 广州:广东工业大学,2008.
- [37] Dutkiewicz J K. Superabsorbent Materials from Shellfish Waste-A Review[J]. Journal of Biomedical Materials Research,2002,63(3):373-381.
- [38] 朱红,邹静,王芳辉. 聚丙烯酸钾与腐植酸复合高吸水性树脂的合成研究[J]. 现代化工,2006,26(11):42-44.
- [39] 元艳,李季,韩春艳. 丙烯酸-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸-滤渣高吸水性树脂的制备[J]. 化工新型材料,2009,37(4):42-44.
- [40] Zohuriaan-Mehr M J, Omidian H, Kabiri S D K. Advances in non-hygienic applications of superabsorbent hydrogel materials[J]. J Mater Sci,2010,45:5711-5735.
- [41] 刘莲英,王勤,孙玉凤. 快速、高强超吸水凝胶的研究[J]. 高分子通报,2007(2):41-47.
- [42] 邵水源,涂亮亮,邓光荣. 复合型耐盐高吸水性树脂的制备[J]. 化工新材料,2009,38(5):22-24.
- [43] Dimitrov I, Trzebieka B, Mtiller A H E, et al. Thermosensitive water-soluble copolymers, jlrith doubly re-sponsive reversibly interacting entities[J]. Progress in Polymer Science,2007,32(11):1275-1343.