

淀粉接枝共聚高吸水性树脂的研究进展

周 明¹ 蒲万芬² 胡 佩³ 赵金洲²

(1.西南石油学院材料科学与工程系,四川 成都 610500;

2.西南石油学院石油工程系,四川 成都 610500;

3.西南石油学院化学化工系,四川 成都 610500)

摘要:分别以化学引发法和辐射引发法阐述了淀粉接枝高吸水树脂的研究进展和生产情况。介绍了化学引发接枝聚合淀粉接枝丙烯酸类树脂、淀粉接枝丙烯酸类树脂、淀粉接枝多元单体类树脂、复合型淀粉接枝脂类树脂的研究现状,对化学引发的主要影响因素进行了评述。讨论了辐射引发淀粉接枝高吸水树脂中所应用的微波辐射引发、紫外光辐射引发和 γ 射线辐射引发的技术优势和应用现状。指出今后淀粉类高吸水性树脂的研究应该向多元接枝共聚、制备复合型树脂和抗盐性树脂、微波固相合成、简单工艺、高效引发剂和加强理论基础研究方向发展。

关键词:高吸水树脂;淀粉;化学引发;辐射引发;接枝共聚树脂

中图分类号:TQ31

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)11-0018-04

Advances of high water-absorbent starch graft copolymers

ZHOU Ming¹, PU Wan-fen², HU Pei³, ZHAO Jin-zhou²

(1. Materials Science and Engineering Department, Southwest Petroleum Institute, Chengdu 610500, China;

2. Petroleum Engineering Department, Southwest Petroleum Institute, Chengdu 610500, China;

3. Chemistry and Chemical Engineering Department, Southwest Petroleum Institute, Chengdu 610500, China)

Abstract: The research progress and production of high water-absorbent starch graft copolymers were elaborated by means of two preparation methods, i.e. chemical initiation and radiation initiation. The research status quo was introduced for the high water-absorbent resins of starch grafting acrylonitrile, starch grafting acrylic acid and starch grafting multi-monomers and complex type starch graft copolymers that were made by way of chemical initiation, and major factors were reviewed including starch density, monomer density, initiator, cross-linker and neutralization degree. The advantage and the application of the technique were discussed for high water-absorbent starch graft copolymers that were made by way of radiation initiation including microwave radiation initiate, ultraviolet light radiation initiate and γ ray initiate. Some new trends in their development such as multi-monomers grafting on starch, preparation of complex and anti-salt super-absorbent resins, microwave solid synthesis, simple process, efficient initiator and reinforcing basic theory study were pointed out.

Key words: high water-absorbent resin; starch; chemistry initiation; radiation initiation; graft copolymer resin

淀粉类高吸水性树脂是指淀粉与乙烯基单体在引发剂作用下或经辐射制得吸水性淀粉接枝共聚树脂。与当前主流产品——丙烯酸类高吸水性树脂相比,淀粉接枝共聚高吸水性树脂因原料淀粉的来源丰富,价格低廉,为其合成提供了优越的供应条件;其独特的吸水性能,优异的保水性能及良好的加工性能,为其应用奠定了良好基础。淀粉类高吸水性树脂是最近几年发展很快的一种新型功能高分子材

料,已成为吸水性树脂领域的研究重点。近 20 年来,它在医疗卫生、农林、园艺、石油化工、日用化工、建筑等各个领域都得到了广泛的应用^[1-2]。美国、西欧和日本是主要的生产和消费淀粉类高吸水性树脂的国家或地区。我国在这方面还处于研究与开发起步阶段,但也取得了一定的进展。目前,淀粉接枝高吸水性树脂主要是经化学法或辐射法引发,通过自由基聚合将乙基单体接枝到淀粉上而制得^[3-4]。

收稿日期:2003-05-26;修回日期:2003-09-02

作者简介:周明(1973-),男,博士生;赵金洲(1962-),男,硕士,教授,博导,主要从事石油与天然气工程教学与研究工作,通讯联系人,

028-83032768, lzwy@263.net。

1 化学引发淀粉接枝共聚高吸水性树脂

化学引发方法多采用水溶液引发,是较成熟的方法。化学引发方法分为2步:淀粉与接枝单体发生接枝共聚;共聚物在交联剂作用下形成高分子网络结构。其生产工艺较多,但聚合原理基本类似。

1.1 淀粉接枝丙烯酸类树脂

1969年美国农业部北方研究所最初使用 Ce^{4+} 作为引发剂,使淀粉与丙烯腈接枝共聚制得淀粉-丙烯腈共聚物,开创了淀粉接枝高吸水性树脂的研究领域。 Ce^{4+} 作引发剂是一种应用广泛、接枝效率较高的方法。 Ce^{4+} 的引发活性高,但价格也高,工业应用受到一定限制。为降低成本,一方面在 Ce^{4+} 引发体系中加入廉价过硫酸盐把 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} ,昂贵的硝酸铈铵可循环使用,既保持了较高的接枝率又降低了产品成本;另一方面人们研究 Mn^{3+} 引发体系如 $KMnO_4$ 、 $K_3[Mn(C_2O_4)_3]$ 、 $Mn[(H_2P_2O_7)_3]^{3-}$ 等,其特点是价格低廉,但引发活性不如硝酸铈铵,因此研究新的引发剂十分必要。

上述制备过程中,当加入强碱进行皂化水解时,由于反应物料非常黏稠,导致操作控制十分困难。因此,许多研究者提出了一些改进工艺。

美国Gain Processing公司在水-甲醇溶液中使反应物呈膨胀分散状态,具有易制备的特点。可在淀粉接枝丙烯腈时,加入2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AA-SO₃H),当AA-SO₃H的含量足够高时,所得共聚物不经皂化也具有吸水能力,可用作酸性高吸水性树脂。

中国科学院成都有机化学研究所公开的高吸水树脂制造方法(CN 1058972),采用过硫酸铵或它的氧化还原体系为引发剂以降低产品成本。中国科学院成都分院分析测试中心公开的高吸水树脂制造方法(CN 1068339),提供了一种与水不混溶的有机溶剂和强碱水溶液组成的分散体系,将淀粉-丙烯腈接枝共聚物呈颗粒状分散于有机溶剂中皂化,加入表面活性剂防止颗粒粘结,反应体系不出现黏度高、皂化不完全的情况,可直接获得应用广泛的颗粒状产品。

郝爱友等^[5]将 β 环糊精分子用环氧氯丙烷预交联后,与淀粉、丙烯腈混合,用硝酸铈铵作引发剂接枝共聚,经水解可制得具有疏水空腔的 β 环糊精改性高吸水树脂。该树脂除具有良好的吸水性和保水性能外,还对药物、香料等疏水性有机分子具有良好的包合或吸附作用。以上制备方法均须进行接枝聚

合物的水解,产品须精制以除去有毒的丙烯腈。

1.2 淀粉接枝丙烯酸类树脂

日本三洋化成工业(Sanyo Chemical Industries)公司于1975年研制出淀粉接枝丙烯酸(钠)吸水树脂,并于1978年以IM-300牌号投放市场,该产品吸水率为300倍,后来研制的IM-1000的吸水率为1000倍。随后,许多公司纷纷开展淀粉接枝丙烯酸(钠)高吸水性树脂的研究。淀粉接枝丙烯酸类树脂的合成工艺相对简单,产品成本低,毒性低,因此成为淀粉类高吸水性树脂的主导产品。

三洋化成工业公司的制备方法是,采用铈盐(或辐射)引发淀粉、丙烯酸及交联剂进行接枝聚合,经中和、干燥后得到产品,之后又改进成连续聚合方法。1981年瑞典的B.Ranby等用 Mn^{3+} 作络合剂以降低产品成本,生产出不同系列的产品。该类制造方法及工艺是先接枝聚合,再用碱中和,这就使聚合反应系统呈酸性,设备必须耐酸;另一方面,在共聚反应中加交联剂,反应后是固体悬浮液,用碱中和,耗时长,且不易控制所要求的pH值。其改进方法的主要特点是,将丙烯酸用碱中和后,再加入反应器中,使反应系统在中性或弱碱性环境中进行聚合,因此设备不易被腐蚀,碱中和丙烯酸在液相中进行,容易调节所要求的pH值。

北京化工研究院以丙烯酸和金属氢氧化物及淀粉为原料,采用不锈钢或搪瓷衬里的聚合反应器,在低浓度的水溶液中进行聚合。该方法克服了中等和高浓度丙烯酸盐或淀粉接枝丙烯酸盐聚合反应不易控制,聚合反应热难以排除和聚合产物十分黏稠的问题。其缺点是须去除较多水分,耗能较大。若将淀粉和单体的水溶液分散在烃类分散介质中,加入表面活性剂搅拌分散成悬浮液,然后加入引发剂,加热聚合,也可得到高吸水性接枝产物,此聚合称为反相悬浮(乳液)聚合。采用反相悬浮聚合,可克服水溶液接枝聚合所带来的困难:接枝产物黏度高,产物处理困难。现在采用反相悬浮聚合淀粉接枝丙烯酸(盐)的研究愈来愈多^[5]。

廖列文等^[6]合成淀粉接枝丙烯酸钠超强吸水剂,吸生理盐水加压保水率达75%~90%。鉴于采用常规方法合成淀粉接枝丙烯酸钠高吸水性树脂在吸水凝胶水溶性和加压保水性方面尚不尽如人意,他们在接枝过程中,加入少量N,N'-亚甲基双丙烯酰胺,并在高温下使聚合反应和干燥一步完成。这样合成的淀粉接枝丙烯酸钠高吸水性树脂在吸水凝胶水溶性和加压保水性方面均比常规方法合成的产

品更好。

1.3 淀粉接枝多元单体类树脂

目前,吸水性淀粉接枝多元单体类树脂如淀粉-丙烯酸-丙烯酸酯接枝共聚吸水性树脂等正在迅速发展^[7]。周明等^[8]以硝酸铯铵作引发剂, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺作交联剂,采用玉米淀粉与丙烯酰胺、丙烯酸在水溶液中接枝共聚合成了高吸水性树脂,在 5% NaCl 水溶液中吸水率达 58 倍,在 15% NaCl 水溶液中吸水率达 38 倍。张荣明等^[9]在合成淀粉接枝型高吸水性树脂过程中,引入丙烯酸羟乙酯和二甲基二烯丙基氯化铵 2 种单体,目的是使得到的高分子链上带有不同的亲水性基团以提高树脂的耐盐能力。淀粉与多组分单体的接枝共聚,对于改善吸水性树脂的吸水能力、保水能力以及加工性能、机械性能等具有重要作用,可根据用途的不同,采用合适的单体进行组合,与淀粉进行接枝共聚在淀粉分子上赋予多个功能基团,可创造出更适用的优良吸水性材料^[10]。这是淀粉系超强吸水剂今后的发展方向。

1.4 复合型淀粉接枝树脂

目前研究的一个新动向是利用无机材料与有机材料复合或有机材料与有机材料复合,在复合的同时淀粉参与接枝聚合反应制备复合型高吸水性树脂,不但提高了树脂的吸水性和保水性能,也降低了生产成本。如周锰等^[11]采用黏土合成黏土-有机高吸水性树脂复合材料。在室温下,该复合材料在饱和状态可吸蒸馏水 4 000 倍,不但提高了树脂的性能,也降低了成本。再如魏月琳等^[12]采用水溶液聚合方法,以硝酸铯铵为引发剂, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,在淀粉接枝丙烯酰胺的基础上添加矿物粉体,制备出的黏土-有机树脂复合材料具有较高的吸水和保水性能。而张保华等^[13]采用淀粉与纤维素共混后与丙烯酸接枝制备了性能优良的共混高吸水性树脂。

1.5 主要影响因素

以下因素对产物结构和产物吸水率有很大的影响,人们多从这些角度考虑以提高产品的吸水性能。

(1) 淀粉浓度

淀粉的主要作用是提供交联网络的骨架,此外,它对聚合反应也有一定的促进作用。淀粉用量过大,部分淀粉未接上枝,生成物易部分溶于水,同时凝胶强度也变低。淀粉用量一般为单体质量的 10% ~ 30%。随着淀粉用量的增加,在盐水中吸水率呈下降趋势^[10]。

(2) 单体浓度

反应溶液中的单体浓度影响产物的性能、反应的动力学以及工艺的经济性。高浓度的丙烯酸等单体聚合会释放大热量,因此温度的控制非常重要,也较难实现,美国陶氏化学(Dow Chemical)公司^[14]采用减压蒸发冷却方式来控制体系温度。

(3) 引发剂

淀粉接枝共聚树脂的合成多是在水溶性引发剂引发下的自由基反应,此类引发剂可分为热引发剂、氧化还原引发剂和复合引发剂。常用的热引发剂有过硫酸盐、偶氮类、硝酸铯铵等;氧化还原引发剂有过硫酸盐/亚硫酸氢盐、过硫酸盐/硫化硫酸盐等;复合引发剂是采用以上 2 种引发剂复配而成,能够在较大范围内起作用,因此使用合适的复合引发剂体系可获得较理想的聚合反应速率,而且不同的引发剂的协同效应还能大大提高引发剂的效率。研究还表明,在以淀粉等多糖接枝共聚反应中,接枝甲基丙烯酸一般应使用过硫酸盐引发,而以铯盐作引发剂会使接枝反应具有均聚倾向^[15]。总之,引发剂的选择和用量直接影响反应历程和结果,是一个非常重要的实验控制因素。

(4) 交联剂

高吸水树脂的交联度很小,采用常规的红外光谱或磁共振方法难以测量。目前有关交联剂的用量多采用经验法确定,再由理论公式估算其交联度。常用的交联剂有多元醇,如乙二醇、甘油、环氧树脂等,不饱和聚酯(如马来酸酐等),酰胺类如 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺等,甚至金属盐如铅盐、铝盐、铬盐等。交联剂的链的长短对吸水性能有较大的影响,链太长形成的网络太大,吸水率低;链短则网络过紧,限制了吸水时的溶胀,故交联剂的种类及用量直接影响到树脂的网络结构和吸水率。

(5) 中和度

一般酸性单体(如丙烯酸)须加入碳酸钠或氢氧化钠进行中和,其中和度为 10% ~ 80%,以产生一定量具有亲水性的羧酸根,同时保留部分羧基与多糖链形成氢键,构成吸水的三维空间网络。迄今为止,人们已采用溶液聚合法制备出数十种高吸水性树脂,其吸水率从数百至上千,但是该工艺也存在一些问题,如反应溶剂的使用导致大量废水的排放,造成环境污染;单体溶解度低,聚合速度慢,常须 3 ~ 4 h 的反应时间;固体产物出料难等。

2 辐射引发淀粉接枝共聚高吸水性树脂

辐射引发合成淀粉接枝共聚高吸水性树脂按引

发源不同,可分为微波辐射引发、紫外线辐射引发和 γ 射线辐射引发。

近年来国内外对微波辐射促进有机合成反应的研究进行了大量的报道^[16-17],微波辐射的应用几乎涉及了有机合成的各个领域。微波加热是一种“内加热”,极性物质分子吸收电磁能高速振动,因介质损耗而产生热能。这种加热方式具有速度快、均匀、有选择性、无滞后效应等特点,而且特别适合无溶液的干反应^[18-19],是一种节能的清洁技术,具有传统加热无法比拟的优越性,为化学家和环境专家看好并推崇。微波合成吸水性树脂的研究已有报道,但目前仍处在实验室阶段。

微波辐射可用于高吸水树脂制备中的皂化反应程序,因为微波辐射技术早就用于促进皂化反应,所以可开发利用微波皂化淀粉和丙烯腈的接枝物,常规皂化需要在90℃反应2h,而用微波法仅需18min就可完成^[20]。罗雁彬等^[21]进行了烯炔类单体与淀粉的微波固相接枝共聚反应的研究。在110W下间歇进行微波辐射30min,用 Ce^{4+} -过硫酸铵复合引发剂引发淀粉接枝丙烯酸,得到共聚物的接枝率为42.02%,接枝链相对分子质量为 8.95×10^4 ;同样条件下用 Fe^{2+} - H_2O_2 复合引发剂引发淀粉接枝丙烯酸丁酯,得到接枝共聚物的侧链相对分子质量为 1.28×10^5 。黄明德等^[22]先对淀粉进行微波糊化6min,再于微波辐射下用丙烯腈接枝19min可得到92%接枝率的接枝共聚物,大大节省了反应时间和能源。

除了以上介绍微波合成技术外,喻发全等^[23]采用紫外线引发淀粉接枝丙烯腈制备高吸水性树脂,性能良好。杨通在等^[24]以天然多羟基淀粉和预先中和的水溶性单体丙烯酸为原料,采用 γ 射线辐射引发接枝共聚,制备高吸水性树脂,得到了吸蒸馏水为2300倍,吸0.9%NaCl为140倍的高吸水性树脂。与微波法相比,在合成高吸水性树脂中,这2种方法起步较晚,目前尚处于起步阶段。

3 发展方向

目前我国开展淀粉类高吸水性树脂的研究与开发还处于起步阶段,尤其在农业领域的应用基本上是空白。将淀粉类高吸水性树脂应用于农业,须解决降低成本和提高产品适应各种土壤环境、水质条件和重复吸水的能力。目前国内外研制的各种高吸水性树脂大都对去离子水或蒸馏水有较高的吸水率,吸盐水率却降到1/10~1/50^[25]。这就造成在实

际应用中大打折扣。要解决以上难题可从以下几方面进行研究,这也是目前这类高吸水性树脂的发展方向:

(1)开发抗盐性好的淀粉接枝高吸水性树脂,扩大使用范围。可采用接枝单体含有非离子、两性离子的基团或引入含氨基官能团和磺酸基等方法。

(2)选择引发效率高、成本低的引发剂,增加淀粉用量。

(3)研发新型的复合型淀粉接枝高吸水性树脂。利用无机或有机材料与高吸水树脂物理混合或参与聚合反应而制得的复合型高吸水性树脂,不但提高了树脂的吸水性能和保水性能,也降低了成本。

(4)采用新型辐射引发方法特别是微波辐射方法,并实现其工业生产,是目前研究的热点之一。

(5)改进工艺路线。如采用分项控制接枝交联技术^[26]或采用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ^[27]、 $\text{AlCl}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ^[28]和甘油^[29]等表面交联吸水性树脂,提高吸水速率。也可以将反应的料液混合均匀后直接加入转鼓反应器^[30],或置于不锈钢盘或表面涂有不粘涂层的盘子中在干燥箱内鼓风反应^[31],使反应和干燥一步完成,简化工艺,缩短反应时间。

(6)以变性淀粉^[32]或淀粉为原料,与多种单体多元接枝共聚,以提高树脂的吸水性能,扩大其适用性。

(7)加强基础理论研究。目前对淀粉类高吸水性树脂的研究主要集中在合成和应用上,而理论研究相对滞后。主要采用的理论依据是弹性凝胶理论和Florry膨胀公式,这在很大程度上会影响淀粉类高吸水性树脂的发展。

参考文献

- [1] 赵兴宝.[J].现代化工,1998,18(4):33-36.
- [2] 王艳梅,温其标.[J].现代化工,2001,21(1):62-64.
- [3] 刘国标,维廷亮,谢洪泉.[J].郑州工业大学学报,1997,18(2):32-36.
- [4] 郝爱友,王树雷,张海光.[J].山东大学学报,2000,35(4):448-452.
- [5] 林润雄,王基伟.[J].化工科技,2001,9(3):44-54.
- [6] 廖列文,崔英德,康正.[J].现代化工,2001,21(2):27-29.
- [7] 姚金水,臧伟功,任华荣.[J].离子交换与吸附,1998,14(3):242-245.
- [8] 周明,蒲万芬,杨燕.[J].石油化工,2003,32(4):314-316.
- [9] 张荣明,吴殿义,丁伟,等.[J].大庆石油学院学报,2002,26(1):108-110.

-30℃也能保持良好的柔韧性,用于橡胶涂料。HDI 二聚体本身不稳定,若采用特种催化剂也可合成 HDI 二聚体,主要用于制备高固含量涂料,已用于轿车面漆,其性能优于 HDI 缩二脲。

三聚体的品种较多,其中 TDI 三聚体主要用于高硬度快干木器漆。为提高 TDI 三聚体的耐泛黄性和耐候性,可采用 TDI 与 HDI 制成混合三聚体,或将 TDI 三聚体进行改性,以提高其与羟基树脂的相容性。HDI 三聚体比 HDI 缩二脲的黏度低,可制备高固含量涂料,其涂膜的稳定性、耐热性、耐磨性及耐候性均优于 HDI 缩二脲,只是与一些聚酯的相容性差,可采用 HDI 缩二脲与 HDI 三聚体混合使用,或适量二元醇改性 HDI 三聚体。异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)三聚体的特点是溶解性能好,涂膜的干性、硬度及耐油性较好,涂膜较脆,常采用 HDI 三聚体或 HDI 缩二脲共混改性。Olin 公司的 Reisch 等^[2]比较了 HDI 缩二脲、三聚体及 IPDI 三聚体用于丙烯酸聚氨酯双组分涂料的漆膜性能,发现 IPDI 三聚体的耐蚀性比 HDI 三聚体好,指触干快,但固化速度慢,涂膜硬而脆,不耐冲击,柔韧性不及 HDI 体系。所以最好使用由二者混合而成的三聚体,在如下范围内调节它们的含量:IPDI 系 70%~20%,HDI 系 30%~80%。

1.2 残留单体的脱除

降低固化剂中残留单体的方法主要有化学反应

法、溶剂萃取法、分子筛吸附法和真空蒸馏法等。

化学反应法是采用化学催化的方法,通过配方设计和特殊的合成工艺,使用高效催化剂等方法使残留在固化剂中的单体通过反应消除。美国专利 US 3248372 和 US 3384624 采用化学方法在碱性条件下使固化剂残留单体自聚和采用苯甲醇与之反应来降低其含量。

目前我国降低聚氨酯固化剂中残留单体含量大多采用化学反应法,如中国涂料研究院的方旭升等。瞿金清、陈焕钦采用异丁醇与残留在固化剂中的 TDI 反应降低 TDI 的质量分数至 1.30%^[3]。采用化学方法降低残留单体含量,工艺复杂,反应耗时长,产品黏度较高,分子质量较大,分子质量分布不均匀,与羟基树脂间的相容性不好,降低了聚氨酯涂料的性能。

溶剂萃取法是将混合烃加入到固化剂初产品中,游离的异氰酸酯单体可溶解于混合烃,固化剂聚合物则不能溶解而析出于底层,分去上层的混合烃溶剂,再加入新鲜的混合烃溶剂,萃取数次可得到提纯的产品。美国专利 US 3883577 采用脂肪族或脂环族溶剂萃取游离单体,用乙腈作为夹带剂以降低萃取次数。

我国上海涂料研究所在 20 世纪 70 年代末已研究出用于分离游离 TDI 单体的萃取工艺和设备,但该萃取工艺路线长,效率低,溶剂回收困难,残留溶

(上接第 21 页)

- [10] 默丽敏,王锡臣,王佩璋.[J].高分子材料科学与工程,1999,15(6):167-168.
- [11] 周锰,林建明,吴季怀.[J].中国矿业,2000,9(2):72-74.
- [12] 魏月琳,吴季怀,林建明.[J].化工新型材料,2002,30(6):40-43.
- [13] 张保华,樊爱娟,钱赛红,等.[J].技术进步,2000,19:14-15.
- [14] Dow Chemical Company. Crosslinker stabilizer for preparing absorbent polymers[P]. US 4833222, 1989-05-23.
- [15] Athawale V D, Rathi S C. [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 1399-1403.
- [16] 路建美,朱秀林,顾梅.[J].高分子材料与工程,1996,12(6):55-58.
- [17] Saskia A G. [J]. Chemical Society Review, 1997, 26(3): 233-238.
- [18] 樊兴军,尤进茂,谭干祖,等.[J].化学进展,1998,10(3):285-295.
- [19] Saeed B, Navid N. [J]. Synth Commun, 2000, 30(5): 869-875.
- [20] 黄明德,阎学伟.[J].高分子材料科学与工程,1998,14(2):127-128.
- [21] 罗雁彬,郑小霞,陈泽芳,等.[J].化学研究与应用,1999,11(6):

687-690.

- [22] 黄明德,陈美珠.[J].化学世界,1999,(8):426-429.
- [23] 喻发全,黄世英,张保真,等.[J].高分子材料科学与工程,1999,15(1):142-144.
- [24] 杨通在,何成.[J].高分子材料科学与工程,1998,14(4):123-126.
- [25] 竺亚斌,浦炳寅.[J].高分子材料科学与工程,1999,15(6):169-170.
- [26] 唐山博亚科技工业开发中心.高吸水性树脂及其分项控制合成法[P].CN 1254721,2000-05-31.
- [27] 三洋化成工业株式会社.吸水性树脂の製造法[P].JP 特开昭 58-42602,1983-03-12.
- [28] Trimmell D, Fanta G F. [J]. J Polym Master, 1992, 9(3): 203-212.
- [29] Weyerhaeuser Co. Method and compositions for enhancing blood absorption by absorbent materials[P]. WO 9519191, 1995-07-20.
- [30] 国内贸易部谷物油脂化学研究所.淀粉接枝共聚丙烯酸(盐)超强吸水剂的制备方法[P].CN 1157295, 1997-08-20.
- [31] 陈云进.高吸水树脂的简易制造方法[P].CN 1258686, 2000-07-05.
- [32] 中国科学院广州化学研究所.一种以羧甲基淀粉为原料制造高吸水材料的方法[P].CN 1208047, 1999-02-17. ■