

人体卫生用吸水树脂的制备与发展趋势

余丽秀¹ 孙亚光²

(1.中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,郑州 450006;

2.河南工业大学材料科学与工程学院,郑州 450052)

摘 要 对人体卫生用吸水树脂的制备原理与工艺、性能指标、改进方向进行了讨论;结合吸水树脂应用性能存在的问题,对相关技术的研究进展和发展趋势进行了概述;对行业发展前景进行了评价。

关键词 吸水树脂,人体卫生用,制备,发展趋势

Preparation and development of absorbent resin for human health

Yu Lixiu¹ Sun Yaguang²

(1.Zhengzhou Institute for Multipurpose Utilization of Mineral Resources,CAGS,
Zhengzhou 450006;2.College of Material Science and Engineering,Henan University of
Technology,Zhengzhou 450052)

Abstract The preparation principle and technology, performance index, and the improvement direction of absorption resin used for human health were discussed. Combined with the application performance problems of absorption resin, research progress and development trend of related technologies were summarized. The development prospects of industry were evaluated.

Key words absorbent resin, human health application, preparation, development trend

人体卫生用吸水树脂主要是指人体卫生用纸尿裤、卫生巾和护理垫用的吸水树脂,简写作“SAP”。“纸尿裤(布)”根据用户群体的不同,又分为婴儿纸尿裤和成人失禁用裤(布、垫)两类。吸水树脂在使用时是同绒毛纸质纤维浆复配在纸尿裤、卫生巾和护理垫的芯层中,添加吸水树脂的芯层即能快速俘获及吸收尿液、经血和粪便液等物质,又能保持同人体接触面的透气和干爽感,树脂与制品成本还要求能满足一次性用品的经济性要求。

吸水树脂可广泛用于卫生、农林、石油、建材、医药和电气等许多领域,但目前从应用的经济性和行业的普及与渗透率考察,销售仍集中在卫生用品领域。目前,我国人体卫生用品领域用吸水树脂的消费构成约为婴儿尿裤(布)占 55% 份额,妇女卫生巾占 40%,成人失禁用品占 5%,随着现代社会老年化加剧及我国生育政策的调整,国内外纸尿裤(布)市场未来将保持较大的增长^[1],对吸液功能材料“吸水树脂”也有较高的需求增长,预计 2020 年我国人体卫生用吸水树脂年需求量将超过 30 万 t。

1 人体卫生用吸水树脂制备

人体卫生用吸水树脂是指具有高吸液性能的高分子聚合物,其内含有大量的—OH、—COOH、—CONH₂ 和—SO₃H 等亲水性基团,微观呈网状交联,遇水性液体快速吸收、膨胀。吸水树脂按吸收纯水量考察,可制备的吸收倍率达到千倍,吸水后的凝胶具有较好的抗压强度和适中的生物降解性。

吸水树脂是丙烯酸与部分中和生成的丙烯酸钠的共聚合产物,也可用到其他改善功能性的原料。按照改进原料的类型进行分类,主要有多元单体复配共混、淀粉接枝法、纤维素接枝和无机-有机共混聚合法等,各种原料选用路线有其不同的特点和优劣^[2-3]。

1.1 丙烯酸/丙烯酸钠共聚法^[4]

丙烯酸/丙烯酸钠共聚法是卫生用吸水树脂基本制备工艺,首先用氢氧化钠将高纯丙烯酸部分中和使体系的 pH 达到 6 左右,再将中和后的丙烯酸/丙烯酸钠混合液打入管式聚合釜,控制溶液体系丙

烯酸/丙烯酸钠的单体质量分数为 30%~40%，加入引发剂和交联剂后溶液在空气或氮气气氛下聚合，反应过程要合理调控反应体系散热以避免爆聚，聚合后的凝胶块采用压力挤出，经切粒、干燥、粉碎、筛分得到吸水树脂成品。

丙烯酸/丙烯酸钠共聚法采用的溶剂体系有水、水-脂肪烃体系，其中，单纯的水溶剂体系具有制备流程短、操作方便、后处理工序简单和设备投资少等优点，产品色泽白，吸液倍数、残存单体含量等指标易调控，是适合规模生产的工艺，但该工艺也存在烘干能耗稍高的缺陷，目前国内外 80%~90% 的吸水树脂采用水溶液聚合法工艺生产。

以脂肪烃(如庚烷)为主要溶剂的反相悬浮聚合工艺也是较早研究的技术，其是利用分散剂将亲水性的丙烯酸(盐)单体分散在疏水的脂肪烃溶液中，聚合反应在悬浮分散的液滴中进行，聚合后的溶液经喷雾干燥并冷却，脂肪烃溶剂与少量反应生成水、助剂水的混合物经蒸馏、分离进行回收，脂肪烃溶剂可实现循环使用，可避免单纯水体系后续凝胶干燥脱水量大、能耗高的缺陷。反相悬浮工艺有机溶剂回收费用较高，生产过程有粉尘产生，且同规模装置投资费用及产品成本高于水溶液聚合法。

1.2 多元单体复配共混聚合法

多元单体复配共混聚合法是指采用含 3 种以上单体共混复配的体系，以改善丙烯酸/丙烯酸钠二元体系产品耐盐性差、吸收速度慢、凝胶强度低等性能^[5]。常用的单体有丙烯酸酯类、丙烯酰胺及其衍生物和磺基丙烯酸酯等，通过采用三元以上单体引入含—CONH₂、—SO₃H、—COOH 和—OH 等具有高耐盐性结构的基团，并且几种基团的协同作用优于单种基团作用。常用的多元单体品种有：丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酸羟丙酯(HPM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、N,N-二甲基双丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺基十六烷基磺酸等，这些单体用量占全部单体量的 5%~15%。聚合后材料的耐盐性、吸液速度等较单纯丙烯酸/丙烯酸钠体系有较大改善，但使用时要注意聚合过程单体的逸出及产品残存单体含量等。

1.3 淀粉接枝共聚法

以淀粉为原料制备吸水树脂的方法是将能聚合的烯类单体接枝到淀粉上，引发接枝聚合的方法以化学引发为主，也可采用辐射引发接枝，聚合方法也分溶液聚合和反相悬浮聚合。

以水溶液体系为例，先将淀粉分散在水中，控制

一定的温度和时间将淀粉糊化均匀，再冷却后同烯类单体引发接枝共聚，溶剂体系可是纯水或水-醇混合体系。根据选用单体类型不同，聚合后产物或为半成品或为凝胶成品，如为半成品需再经分离、洗涤、干燥，其后碱液水解、干燥才得到成品，也可采用将干燥前的半成品直接加碱水解以简化工艺^[6-7]，但这样直接处理较半成品干燥后再处理耗碱量大。淀粉接枝改性产物虽然具有吸水倍率高及成本低的优势，但也存在工艺复杂、残存单体高、耐酶性差、吸水后强度低和吸水后部分溶解等问题，因此工艺开发时间较早，但技术未得到大规模工业应用。

1.4 纤维素接枝法

以纤维素为骨架，通过与其他单体接枝共聚形成的高分子聚合物即为纤维素系吸水树脂，可用的纤维素品种很多，如棉花深加工纤维产品(羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠等)^[8]、各种植物加工副产纤维(花生壳、秸秆、竹纤维等)^[9-11]、半纤维素^[12]等，天然纤维素来源广泛，含有大量亲水羟基，易与常用单体发生接枝及聚合反应，具有一定的环保和经济价值，但考虑到人体卫生用吸水树脂对残存单体含量值要求较低，处理后的纤维素在吸水树脂中用量宜控制在低于 10%。

根据品种和用途不同，纤维素使用前常需预处理进行纯化和活化，活化剂常用氢氧化钠和尿素；同淀粉接枝共聚法类似，根据选用单体类型不同，聚合后产物或为半成品或为凝胶成品，如为半成品仍需再经分离、洗涤、干燥，其后碱水解、干燥才能得到成品树脂。

1.5 无机-有机共混聚合法

无机-有机共混聚合法在农林用吸水树脂制备中应用较广，近年来利用活性更高的镁质矿物、硅氧化物等做原料制备卫生用吸水树脂也成为一个好的改进方向^[13-14]。

以丙烯酸为例，其主要步骤：先将无机物粉末分散在水中，搅拌下将丙烯酸加入到粉体分散浆液中，冷却下加入氢氧化钠固体进行中和反应，其后或加入其他单体分散均匀，将中和后的反应液打入聚合釜，通氮气除氧下依次加入交联剂、引发剂溶液，初聚后停止通氮气保温反应 4h；将保温聚合后的凝胶切粒、干燥，控制干燥后颗粒的 105℃ 挥发分 ≤10%，再粉碎、筛分得到吸水树脂成品。采用无机-有机共混聚合法工艺制备的产品具有原料成本低、吸液速度快、吸液量大、容重和白度适中的特点，但为控制产品容重，吸水树脂合成时无机粉体用量

不宜高于20%。

2 吸水树脂发展与改进

2.1 吸水树脂发展

我国销售的人体卫生用吸水树脂产品目前主要为国外公司在我国独资或合资建厂生产的,国内本土吸水树脂生产企业有近20家。我国卫生用吸水树脂执行标准分为纸尿裤用和卫生巾^[15-16],两个标准对残存丙烯酸含量均要求 $\leq 1800\text{mg/kg}$,但纸尿裤用树脂偏重于对尿液的吸收量、加压吸收量和密度等指标,卫生巾用树脂偏重于对经液的吸收速度、吸收量和密度等指标。

2.2 吸水树脂品质改进

吸水树脂品质的改进方向为高性能化、可降解化和复合化,而满足这些要求则主要采用改性技术,包括原料扩大选用品种范围、有机-高分子接枝聚合、有机-无机复合聚合等。

2.2.1 高性能化改进

对高性能化提升主要是通过改善产品的凝胶强度、吸液性能和吸液速度等性能,以满足人体卫生用品超薄化、高吸量、透气舒适性和经济普及性等要求。改善凝胶强度可以从改进凝胶颗粒的结构方向考虑,通过交联剂控制合适的交联度和交联形式、选用非离子型亲水单体或者非亲水性单体改善聚合链段的组成、采用强度高的无机物(活性硅、凹凸棒石、高岭土等)部分取代有机单体形成“超硬核”等方法。

如以丙烯酸钠和乌头酸为单体,过硫酸钾和连二亚硫酸钠为引发剂,乙二醇缩水甘油醚为交联剂,在水溶液中进行微波辐射共聚,制成凝胶强度较高的吸水树脂^[17];采用静态溶液聚合法合成具有聚丙烯酸钠和聚乙烯醇硫酸钠的互穿网络型吸水树脂,保持适宜交联度防止已吸收凝胶体的变形,又防止由于凝胶外层吸收液体过快形成凝胶阻塞,阻碍更多的液体难于被内层的吸水树脂吸收^[18-19]。同时,表面二次包覆处理技术近年来也得到较快发展,通过在干燥的颗粒表面喷洒含引发剂、交联剂的二次处理液,增加表面交联密度,在保证较高吸液容量的情况下,达到提高凝胶硬度、降低残存单体量、防止颗粒粘连、提高接触面干爽感等目的^[20]。

2.2.2 可降解化改进

人体卫生用吸水树脂是一次性用品,在保障具有较好吸收体液量的前提下,其使用后的降解性也是必须要关注的问题。可降解化改进主要是通过聚合链段中引入在光照或酶菌作用下能分解的组

分,或者采用聚合链段间的弱连接技术,目前主要可采用在单体聚合中引入淀粉类、纤维素类或弱连接的无机粉体基体等技术,使制备的吸水树脂既具有较好的吸液性能,又能在使用后短期内降解、分解,减少废弃吸水树脂对环境的危害。

2.2.3 复合化改进

现代人体卫生用品由于便捷、经济,被人们普遍接受,对其复合化改进方式之一是同可降解性改进统筹考虑,在考虑制备成品可降解性的同时,首先利用不同原料的性质差异,选择不同原料的复合化配比使用技术,降低树脂材料的制备成本,满足卫生用品方便、舒适、经济性的要求。

复合化改进方式二是对现有吸水树脂工业制备工艺的进一步改进,现研究的制备工艺按溶剂分为溶液、本体(光照、辐射、超声)聚合,溶液聚合又分水溶液和溶剂法(反相乳液、反相悬浮)聚合。目前大量采用的是水溶液聚合,但存在反应单体浓度低、设备利用率低和干燥能耗高等问题;反相乳液聚合所得产品粒径小、比表面积大、吸水速度快,但易出现粘连现象而导致吸水率偏低;反相悬浮聚合可解决高活性单体的传热和搅拌等问题,不足是易存在分散溶剂的残留;本体聚合制吸水树脂工艺简单,但存在反应过程散热难、易发生爆聚、产物出料难等难题;结合各聚合工艺特点进一步优化吸水树脂现有主流合成工艺,是行业今后长期的改进实施方向。

复合化改进方式三是考虑吸水树脂同卫生用品芯层所用无纺布隔离层、绒毛浆、防渗漏透气底膜等的合理匹配问题^[21],尤其是同用量大的绒毛浆的合理比例量匹配及绒毛浆的长径比分布性能选择。在卫生用品芯层超薄化趋势发展下,为达到吸收芯层的最佳吸收效果,吸水树脂在芯层中的比例由最初的10%以下,已发展到较高的30%~40%。

3 结语

(1)吸水树脂作为一种有特殊功能的高分子材料于1961年在美国面世,由于材料具有较高的倍数吸水(液)特性,在许多领域得到了广泛的应用与推广,但目前应用量最大的领域还是人体卫生领域。

(2)经过数十年的培育,国外发达国家人体卫生用吸水树脂市场已逐渐成熟,我国、东南亚和拉丁美洲则正在成为新兴的人体卫生用吸水树脂市场,尤其随着现代社会老年化和我国生育政策的调整,吸水树脂生产在国内外正面临着较好的发展机遇。

(3)目前,我国吸水树脂市场国外合资企业产品还占据较大份额,随着制备技术突破和应用市场的扩大,国内本土企业具有较好的介入和发展空间,其产业链技术附加值高,市场前景广阔,而产品的高性能化、可降解化和复合化改进反映了行业的发展需求。

参考文献

- [1] 赵中平,申烨.卫生用品系列报道之一纸尿裤行业市场规模及关键工艺[J].中华纸业,2016,37(20):7-9.
- [2] 孙亚光,余丽秀,崔巍.耐盐性矿物/聚合物复合高吸水材料研究进展与评述[J].化工新型材料,2013,41(5):22-24.
- [3] 才英杰,徐家凯.卫生用高吸水性树脂的生产及市场前景[J].弹性体,2011,21(5):92-96.
- [4] 邹新禧.超强吸水剂[M].北京:化学工业出版社,2002,17-35.
- [5] 张小红,张小琴,潘湛昌,等.耐盐性多元共聚高吸水树脂的制备及性能研究[J].化工新型材料,2005,33(6):27-29.
- [6] 龙剑英,宋湛谦.淀粉类高吸水性树脂的研究进展[J].精细化工,2002,19(9):541-543.
- [7] 余丽秀,张然,孙亚光,等.丙烯酸盐/膨润土/淀粉共聚复合高吸水材料制备研究[J].非金属矿,2005,28(6):18-20.
- [8] 徐继红,彭成松,丰芸,等.微波辐射 CMC-g-PAMPS/APT 高吸水树脂的制备及表征[J].精细化工,2014,31(4):527-531.
- [9] 马文芳,候树磊,朱春山,等.利用花生壳制备高吸水性树脂[J].辽宁化工,2013,42(8):894-897.
- [10] 余云祥,许丹,张义,等.生物质纤维丝制取高吸水性树脂的研究[J].化工新型材料,2014,42(9):86-88.
- [11] 高源,李帅,曲萍,等.纤维素接枝丙烯酰胺高吸水树脂的制备与表征[J].化工新型材料,2010,38(4):135-139.
- [12] 刘方方,杜丛会,张林雅.超声辐射技术合成半纤维素-丙烯酸接枝共聚高吸水树脂[J].河北科技大学学报,2015,36(6):598-605.
- [13] 余丽秀,张然,孙亚光,等.一种纸尿裤用吸收树脂及其制备方法:中国 201610530971.6[P].2016-07-07.
- [14] 余丽秀,孙亚光,张然,等.一种卫生巾用吸收树脂及其制备方法:中国 201610530958.0[P].2016-07-07.
- [15] 中国轻工业联合会.GB/T 22905—2008 纸尿裤高吸收树脂[S].北京:中国标准出版社,2008:1-9.
- [16] 中国轻工业联合会.GB/T 22875—2008 卫生巾高吸收树脂[S].北京:中国标准出版社,2008:1-10.
- [17] 路建美,朱秀林,胡逢吉,等.乌头酸与丙烯酸钠的微波辐射共聚制高吸水性树脂[J].精细化工,1999,28(1):36-39.
- [18] 崔英德,郭建维,刘卅.静态溶液聚合合法合成 SA-IP-SPS 型高吸水性树脂[J].化工学报,2003,54(5):665-669.
- [19] 江照洋,蔡会武,王瑾璐.丙烯酸/淀粉/SPS 互穿网络高吸水树脂的合成研究[J].化工新型材料,2009,37(9):79-82.
- [20] 穆巍,唐富刚,郝春玲.一种生理卫生用高分子吸水树脂的合成:中国,ZL 201210579908.3[P].2015-12-23.
- [21] 徐小萍,张寅江,靳向煜.纸尿裤各层结构的作用及吸液机理分析[J].产业用纺织品,2013(5):19-23.
- 收稿日期:2017-01-03
-
- (上接第 34 页)
- [20] 刘斌,杨继光,马叶,等.磷酸活化法制备梧桐叶活性炭及表征[J].林产工业,2013,40(6):35-40.
- [21] 王力,张传祥,张亚飞,等.丝瓜络基活性炭电极材料的制备及其电化学性能表征[J].化工新型材料,2015,43(8):57-59.
- [22] Bouchelta C, Medjram M S, Bertrand O, et al. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2008, 82(1): 70-77.
- [23] Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview[J]. Carbon, 1992, 30(7): 1111-1118.
- [24] 王国栋,邓先伦,朱光真,等.KOH 活化高比表面积椰壳活性炭的制备及其性质研究[J].林产化学与工业,2013,33(2):108-112.
- [25] 王秀芳,张会平,肖新颜,等.高比表面积活性炭研制进展[J].功能材料,2005,36(7):975-977.
- [26] 褚衍秋,张淮浩,陈进富,等.低活化比富微孔炭质天然气吸附剂的制备工艺条件研究[J].石油与天然气化工,2003,32(6):329-332.
- [27] Dobe G, Dizhbite T, Rossinskaja G, et al. Pre-treatment of biomass with phosphoric acid prior to fast pyrolysis, a promising method for obtaining anhydrosaccharides in high yields [J]. Anal. Applied Pyrolysis, 2003(68/69): 197-211.
- [28] Liou Tzonghorng. Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2010(158): 129-142.
- [29] Sun Yuanyuan, Xu Xing, Li Qian, et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H_3PO_4 and $H_4P_2O_7$ activation employing cyperus alternifolius as precursor[J]. Chemical Engineering Journal, 2012(181/182): 790-797.
- [30] 胡志杰,左宋林. H_3PO_4 活化法制备稻壳活性炭的研究[J].林业科技开发,2007,21(4):83-85.
- [31] 徐涛,刘晓勤. H_3PO_4 活化法制备花生壳活性炭工艺[J].化学工程,2009,37(11):70-74.
- [32] 司崇殿,郭庆杰.活性炭活化机理与再生研究进展[J].中国粉体技术,2008,14(5):48-52.
- [33] 卢辛成,蒋剑春,孙康,等. $ZnCl_2$ 法制备杉木屑活性炭的研究[J].林产化学与工业,2013,33(3):59-63.
- [34] 苑守瑞,朱义年,梁美娜. $ZnCl_2$ 活化法制备柚子皮活性炭[J].环境科学与技术,2010(s1):22-25.
- [35] 代晓东,刘欣梅,钱岭,等.物理化学耦合活化法制备活性炭[J].炭素技术,2008,27(4):30-34.
- 收稿日期:2017-02-21
修稿日期:2018-04-05