

一次性卫生用品吸液材料的制备及性能研究

周裕鑫^{1,3} 黄思颖¹ 付苗青¹ 廖露红¹
陈来^{1,2} 尹珂¹ 冯蓉¹ 刘倚材¹

1. 重庆科技学院化学化工学院, 重庆;

2. 重庆玮司祺新材料科技有限公司, 重庆;

3. 重庆智油数岩科技有限公司, 重庆

摘要 | 为了制备适用于纸尿裤和卫生巾等一次性卫生用品的芯体材料, 本论文以 2- 丙烯酰胺 -2- 甲基丙磺酸 (AMPS) 和 N- 乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 为改性剂, 制备改性丙烯酸 (PAA) 吸水树脂。实验结果表明: 改性 PAA 吸水树脂在去离子水中的吸液倍率分别从改性前的 1217 g/g 提高到改性后的 2042 g/g。在 36.5°C 下, 改性 PAA 吸水树脂在人工尿液、人工血液和生理盐水中的吸液倍率 (8h) 分别从改性前的 47 g/g、49 g/g 和 64 g/g 增长到改性后的 89 g/g、87.2 g/g 和 101 g/g。同时, 吸去离子水速率符合一级动力学模型, 5 min 时吸水倍率为 308 g/g, 达到 GB/T22875-2018 纸尿裤和卫生巾用高吸收性树脂标准的 2.5 倍以上。由此可见, 该研究结果可为改性 PAA 吸水树脂用于卫生巾和纸尿裤等一次性卫生用品芯体材料提供理论参考, 具有市场前景。

关键词 | PAA 吸水树脂; 卫生用品芯体材料; AMPS; NVP

Copyright © 2023 by author (s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



基金项目: 基于学科交叉融合的大学生创新创业能力培养模式研究与实践——重庆市教改一般项目 (213353); 新工科背景下化工专业学生“双创”能力培养研究与实践——2023年重庆市高等教育教学改革研究项目 (202336)

作者简介: 周裕鑫, 女, 重庆市人, 重庆科技学院 化学化工学院学生, 化工制药专业, 研究方向: 高分子材料结构与性能研究。

文章引用: 周裕鑫, 黄思颖, 付苗青, 等. 一次性卫生用品吸液材料的制备及性能研究 [J]. 材料科学与工程, 2023, 5 (3): 51-62.

<https://doi.org/10.35534/mse.0503007>

在高吸水树脂(SAP)的下游消费中,用于生产婴儿纸尿裤/裤占比最多,为总消费量的70.0%;其次是用于生产成人失禁用品,占总消费量的17.0%;用于生产女性卫生用品占总消费量的7.0%^[1]。婴儿纸尿裤一直是SAP最大下游市场,但随着世界人口逐步老龄化,未来成人失禁用品或将拉动SAP需求持续增长^[2]。虽然目前国内SAP的产能过剩,但每年仍有10多万吨的进口量,这是因为国内产品在性能方面不及进口产品,高端市场更多被外资产品占据^[3]。因此,开发具有高吸水倍率和高吸水速率的SAP具有重要的研究意义。

Qi Zhenming等人^[4]制备了一种新型的钾离子基SAP,吸去离子水和生理盐水倍率分别达到3600 g/g和130 g/g,在0.9wt%KCl溶液中可达150 g/g,在10wt%尿素溶液中可达2250 g/g。胡健^[15]以可溶性淀粉为改性剂,制备了淀粉接枝聚丙烯酸高吸水性树脂,其在去离子水和生理盐水中的吸液倍率分别为136/g和112g/g。张楠^[6]采用接枝改性法制备了淀粉接枝丙烯酸-丙烯酰胺高吸水性树脂,其在去离子水和生理盐水中的吸收倍率分别为1089 g/g和80 g/g。李瑞奇^[7]采用水溶液聚合法,用丙烯酸(AA)和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)接枝改性聚冬氨酸(PASP),其在去离子水和生理盐水中的吸液量分别增加到420 g/g和84 g/g。陈静^[8]以生物质废弃物籽瓜皮为原料,AA为接枝单体,制备了超吸水性的材料,在蒸馏水和生理盐水中的最优吸水率分别为1286 g/g和103 g/g。宁峰^[9]使用水溶液聚合法制备-p(AA-AMPS)/PVA半互穿高吸水树脂,其在去离子水倍率为1875 g/g,吸生理盐水倍率为97 g/g。甘颖等^[10]采用微波辐射法,通过接枝聚合反应合成了CS-g-P(AM-co-AMPS)高吸水性树脂,其最大吸水倍率为1332 g/g。

本文以2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)和乙烯基吡咯烷酮(NVP)为改性剂,制备了改性丙烯酸吸水树脂,考察了NVP和AMPS对PAA树脂在人体温度下人工血液和人工尿液中的吸液倍率及吸液速率的影响。

1 材料与方法

1.1 材料

丙烯酸(AA),N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(NMBA),过硫酸钾(KPS),

氢氧化钠, 2- 丙烯酰胺基 -2- 甲基丙磺酸 (AMPS), 羧甲基纤维素钠 (CMC), 无水氯化钠, 乙烯基吡咯烷酮 (NVP), 分析纯, 购自成都市科隆化学品有限公司。

1.2 方法

1.2.1 AMPS 改性吸水树脂的制备

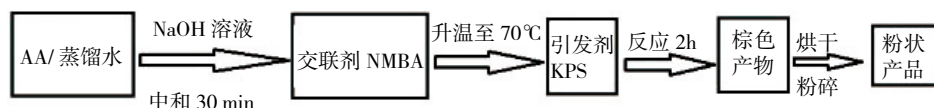


图 1 丙烯酸吸水树脂 (PAA) 制备工艺流程图

Figure 1 PAA preparation process

1.2.2 吸水树脂吸水倍率的测试

用电子天平称取一定量的粉状产品放入茶袋中, 再将茶袋放置于大容量容器中, 加入大量去离子水, 待产品达到吸液平衡后, 从水中取出茶袋悬挂, 等到茶袋不再长时间滴水, 称量茶袋, 记录数据。计算公式如下:

$$Q = \frac{M_2 - M_1}{M_0} \quad \text{式 (1)}$$

式 (1) 中, Q ——吸液倍率, g/g ; M_1 ——润湿的茶袋及标签质量, g ; M_2 ——溶胀后样品质量, g ; M_0 ——溶胀前样品质量, g 。

1.2.3 吸人工尿液测试

分别称取 0.1 g 样品放入预先准备好的茶袋中, 再将其放入 36.5℃ 人工尿液中浸泡 24 h 左右, 取出称量。吸人工尿液倍率公式见式 (1)。

表 1 人工尿液配方

Table 1 Artificial urine formula

| 原料 | 去离子水 | 氯化钠 | 尿素 | 七水硫酸镁 | 氯化钙 |
|-------|--------|------|-------|-------|-------|
| 质量百分比 | 97.09% | 0.8% | 1.94% | 0.11% | 0.06% |

1.2.4 吸人工血液测试

分别称取 0.1 g 样品放入预先准备好的茶袋中，再将其放入 36.5℃ 人工血液中浸泡 24 h 左右，取出称量。吸人工血液倍率公式见式（1）。

表 2 人工血液配方

Table 2 Artificial blood formula

| 原料 | 去离子水 | 氯化钠 | 丙三醇 | 羧甲基纤维素钠 | 碳酸钙 |
|-------|--------|------|-----|---------|------|
| 质量百分比 | 88.14% | 1.0% | 10% | 0.46% | 0.4% |

1.2.5 吸水速率测定

分别称取 0.1 g 样品放入预先准备好的茶袋中，再将其放入蒸馏水中，每隔 20 min、40 min、1 h、2 h 测定各产品重量，记录数据，根据式（1）计算吸水倍率。

2 结果与讨论

2.1 AMPS 的对 PAA 吸水倍率的影响

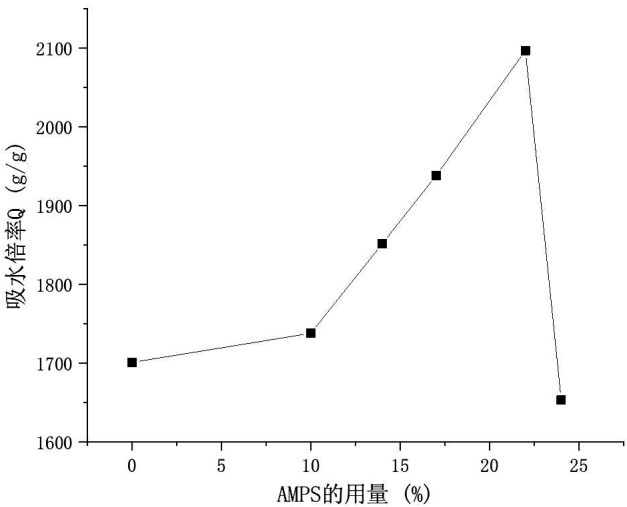


图 2 AMPS 对 PAA 吸水倍率的影响

Figure 2 The effect of AMPS on the water absorption of PAA

图 2 是 AMPS 用量对改性 PAA 吸水倍率的影响。由图 2 可见当 AMPS 从 0 增加到 22% 时, 吸水倍率从 1700 g/g 增加到 2097 g/g, 而 AMPS 增加到 24% 时, 吸水倍率从 2097 g/g 减少到 1653 g/g。由此可见, AMPS 单独改性的最佳用量为 22%, 吸水倍率为 2097 g/g。由于 AMPS 分子中含有的强亲水基团, 因此, 当 AMPS 用量增加时, 改性 PAA 中三维网络结构中的亲水基团增多, PAA 的吸水能力提高, 并在 AMPS 用量为 22% 达到最大 (2097 g/g)。当进一步提高 AMPS 用量时, 由于聚合物分子链上的磺酸基团过多, AMPS 带着位阻很大的季碳和磺酸基团进入聚合物内部^[11], 使得 PAA 内部的位阻效应较大, 交联时不利于形成有效三维网状结构, 水分子难以锁住在 PAA 的内部, 造成吸水倍率降低。

2.2 NVP 对 PAA 吸水倍率的影响

图 3 是随着 NVP 的增加, 改性 PAA 吸水倍率的趋势走向。由图 3 可知当 NVP 的用量增长到 10% 时, 吸水倍率从 1744 g/g 增长到 2481 g/g; 而当 NVP 用量增长到 14% 时, 吸水倍率反而减少到 1120 g/g。所以 NVP 单独改性 PAA 的最佳用量为 10%, 吸水倍率为 2481 g/g。当 NVP 用量较低时, 因为五元环的是一个强亲水基团, 聚合物内部中的亲水基团较少, 因此 PAA 的吸水倍率较低。当 NVP 用量在 10% 时, 聚合物内部强亲水基团最合适, 有效网络结构最多。当 NVP 的用量超过 10% 时, 过多的五元环会形成较大的位阻效应, 使得三维网络结构不易舒展开, PAA 无法锁住水分, 所以 PAA 的吸水倍率减少。

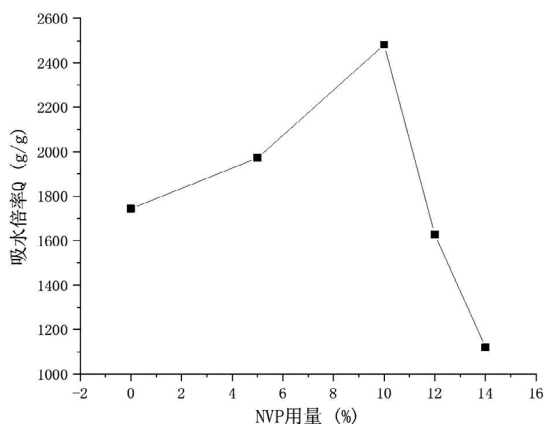


图 3 NVP 对 PAA 吸水倍率的影响

Figure 3 The effect of NVP on the water absorption of PAA

2.3 AMPS/NVP 对 PAA 吸水倍率的影响

图 4 是当 NVP 的用量为 10% 时增加 AMPS 的用量, 对 AMPS 和 NVP 改性 PAA 的吸水倍率的影响。由图 4 可知当 AMPS 用量增长到 26% 时, 双改性的 PAA 的吸水倍率从 1920 g/g 增长到 2738 g/g; 而当 AMPS 增长到 30% 时, 吸水倍率不但没有增加, 反而减少到 2178 g/g。由此可见, AMPS 的最佳用量为 26%, 吸水倍率为 2738 g/g。当 AMPS 用量较低时, 强亲水基团较少, 因此 PAA 的吸水倍率较低。当 AMPS 用量为 24% 时, 亲水基团最多, 有效三维网状结构最多, 当 AMPS 的用量超过 24% 时, 聚合物的位阻效应过大^[12, 13], 不利于形成三维网状结构, 于是吸水倍率减小。而 AMPS 改性的 PAA 的吸水倍率为 2097 g/g, 而 AMPS/NVP 改性的 PAA 吸水倍率为 2738 g/g, 这是因为 AMPS 和 NVP 的协同效应使得 PAA 的吸水倍率更高。

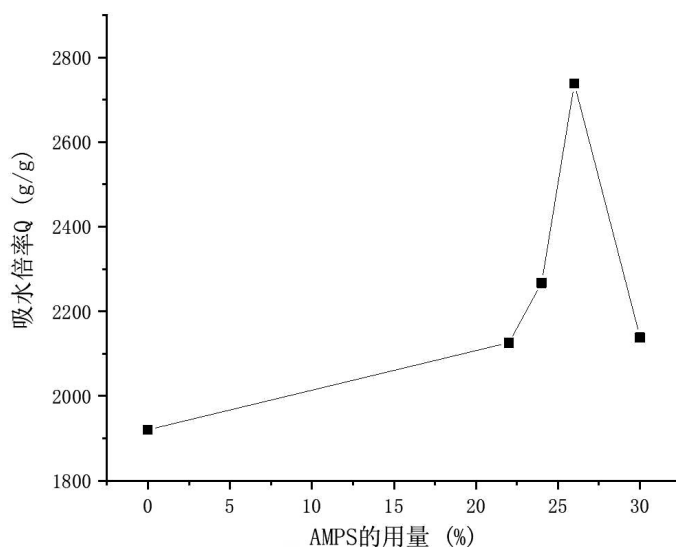


图 4 AMPS 和 NVP 双改性对 PAA 吸水倍率的影响

Figure 4 The effect of AMPS and NVP dual modification on the water absorption of PAA

3.4 改性对吸水树脂吸液速率的影响

由图 5、图 6 可知, 经由 AMPS、NVP 改性后的 PAA 吸水树脂在吸液速率

测试中表现比未改性的 PAA 吸水树脂优秀。同一时间内, AMPS/NVP 双改性 PAA 吸水树脂吸去离子水、人工尿液、人工血液倍率普遍能比未改性 PAA 吸水树脂多 1-3 倍, 因为 AMPS 和 NVP 分子中存在强亲水基团和抗盐基团。

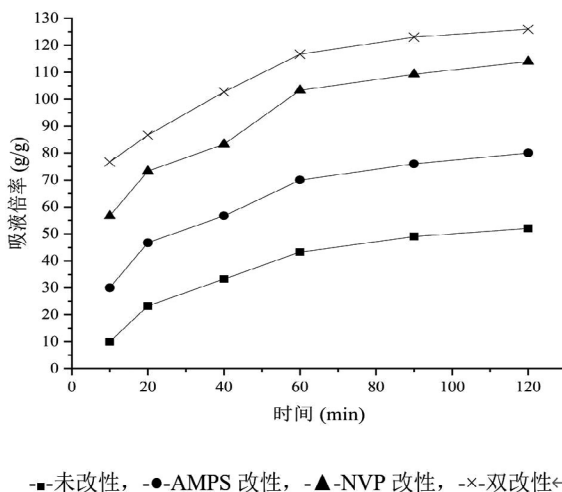


图 5 改性对 PAA 吸水树脂在 36.5 °C 下吸人工尿液的影响

Figure 5 Effect of modification on PAA absorbent resin absorbing artificial urine at 36.5 °C

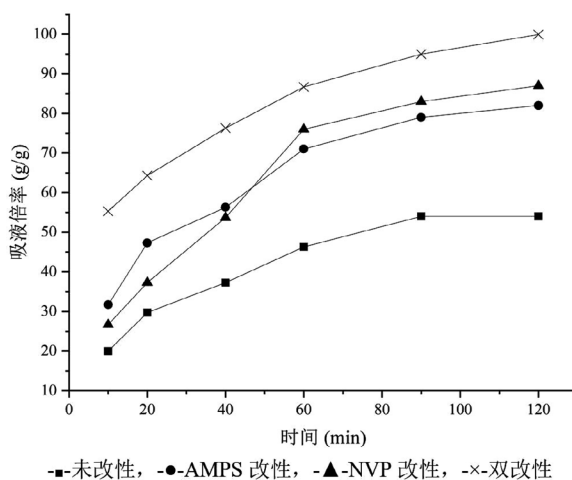


图 6 36.5 °C 下改性对 PAA 吸水树脂吸人工血液的影响

Figure 6 Effect of modification on PAA absorbent resin absorbing artificial blood at 36.5 °C

根据 GBT22875-2018 纸尿裤和卫生巾用高吸收性树脂标准, 要求卫生巾用 SAP 在 150s 内合成液吸收量 ≥ 5.0 mL/g, 30 min 内合成液吸收量为 20 g/g, 30 min 内生理盐水吸收量为 40 g/g, 本论文制得的改性 PAA 吸水树脂在 150 s 内, 吸人工血液的倍率可达 13.0 g/g, 在 30 min 内, 吸人工血液和人工尿液倍率可达 67.9 g/g 和 65.4 g/g。

3.5 改性对吸水树脂吸人工尿液和人工血液的吸液能力的影响

图 7 和图 8 是在 6 h 后改性前后 PAA 在不同温度下人工血液和人工尿液的吸液倍率。当温度升高时, 未改性的人工血液和人工尿液的吸液倍率反而在降低, 这是因为温度升高会破坏 PAA 内部的氢键, 使得 PAA 的锁水能力降低。而改性后 PAA 在温度升高时, 人工血液和人工尿液的吸液倍率反而在升高, 这是因为温度升高, 有利于 PAA 内部的大分子如磺酸基团和五元环的运动, 有利于三维网状结构的扩展, 吸液倍率也就提高了。AMPS/NVP 改性的吸液倍率比单独改性的吸液倍率较高, 由于 AMPS 和 NVP 的协同效应使得 PAA 的耐温耐盐性有了进一步的改善, 吸液倍率也就提高了。

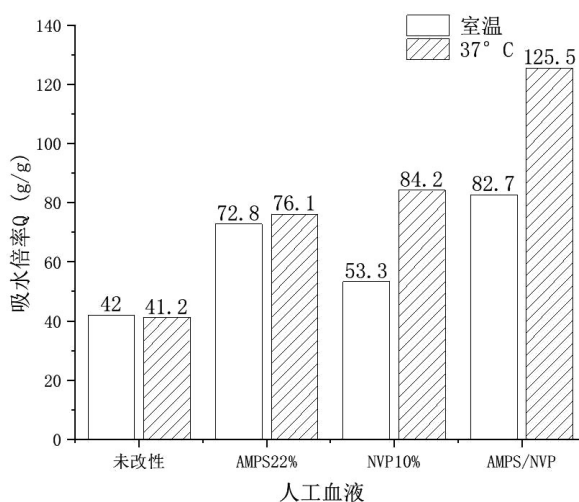


图 7 人工血液的吸水倍率

Figure 8 Water absorption ratio of artificial blood

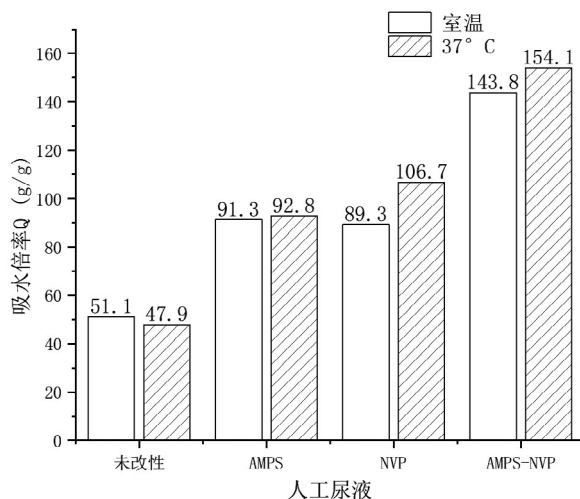


图 8 人工尿液的吸水倍率

Figure 8 Water absorption rate of artificial urine

人工血液的吸液倍率比人工尿液的吸液倍率较低，这可能是因为人工血液中的钠离子浓度比人工尿液中要高，盐溶液中除了钠离子还有钙离子，钙离子对吸液倍率也是有一定的影响^[14, 15]。

3 结论

(1) 将 AMPS 和 NVP 加入到 PAA 的制备中，在增加 PAA 的吸水倍率时还可以增加 PAA 的耐盐性和耐温性。以水溶液聚合法来制备改性的 PAA，最佳工艺条件为：AA 用量为 24%、AMPS 用量为 26%、NVP 用量为 10%、中和度为 65%、交联剂用量为 0.045%、引发剂为 0.8%、反应温度为 70.5℃，聚合时间为 2.5 h，在最佳合成工艺下制备的高吸水树脂在蒸馏水中的吸水倍率为 2738 g/g。

(2) 5 min 时吸水倍率就达到 308 g/g，10 min 时吸水倍率达到 572 g/g。GBT22875-2018 纸尿裤和卫生巾用高吸收性树脂标准，150 s 内合成液吸收量 ≥ 5.0 mL。本论文制得的改性吸水树脂在 36.5℃ 和 150s 内，改性树脂对吸人工尿液和人工血液的速率分别为 20 mL 和 12.5 mL，高于国家标准 2-4 倍，由此可见，本文制备的改性丙烯酸吸水树脂满足一次性卫生用品芯体材料的使用要求。

其研究结果可为改性丙烯酸 SAP 用于卫生巾和纸尿裤等一次性卫生用品芯体材料提供了理论参考, 具有市场应用前景。

参考文献

- [1] UTPE弹性体平台. 吸水树脂是什么, 应用和前景如何? [DB/OL]. (2021-11-10) [2023-05-25]. <https://zhuanlan.zhihu.com/p/431582300>.
- [2] 华经情报网. 2022年中国高吸水性树脂(SAP)行业分类、产业链、现状及竞争格局分析 [DB/OL]. (2023-03-20) [2023-05-25]. <https://www.huaon.com/channel/trend/877958.html>.
- [3] 高利平. 产能严重过剩! 高吸水性树脂SAP供需现状及预测 [DB/OL]. (2022-08-25) [2023-05-25]. <https://www.chemconsulting.com.cn/c/2022-08-25/702308.html>.
- [4] Qi, Zhenming; Hu, Xiaosai. Water absorbency of super absorbent polymer based on flexible polymeric network. [J]. European Polymer Journal, 2022, 166: 111045.
- [5] 胡健. 接枝改性聚丙烯酸高吸水性树脂的制备及性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.
- [6] 张楠. 淀粉接枝/二元共聚改性聚丙烯酸基高吸水性树脂的制备及性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.
- [7] 李瑞奇. 马铃薯淀粉基共聚物改性聚天冬氨酸复合吸水树脂的制备及性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- [8] 陈静. 基于籽瓜皮制备高吸水树脂及应用研究 [D]. 兰州: 西北师范大学, 2021.
- [9] 宁峰. 纤维素基高吸水树脂的制备及其性能表征 [D]. 南昌: 南昌大学, 2020.
- [10] 甘颖, 戴长奇, 刘文武, 等. 壳聚糖基高吸水性树脂的微波辐射制备及其溶胀动力学 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2022, 40(2): 10-19.

- [11] 王海坤. 羧甲基纤维素及淀粉基高吸水树脂的制备及研究 [D]. 江西: 南昌大学, 2018.
- [12] 陈世兰, 周述勇, 张鹏, 等. 反相乳液聚合法制备耐温抗盐丙烯酰胺聚合物 [J]. 应用化工, 2017, 46 (8) : 1521–1525.
- [13] 张绘营. CPAAM高吸水树脂的吸液性能研究 [D]. 湖南: 中南林业科技大学, 2011.
- [14] Sun Jialin, Wei Zihao, Xue Changhu. Preparation and characterization of multifunctional films based on pectin and carboxymethylchitosan: Forming microchambers for high-moisture fruit preservation [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023 (37) : 385–385.
- [15] Li Dongfang, Guo Jing, et al. Synthesis and Characterization of a Novel Bentonite Composite Superabsorbent Resin Based on Starch [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2022 (9) : 686–705.

Study on Preparation and Propertise of Liquid Absorbent Materials

Zhou Yuxin^{1,3} Huang Siying¹ Fu Miaoqing¹ Liao Luhong¹

Chen Lai^{1,2} Yin Ke¹ Feng Rong¹ Liu Yicai¹

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing;

2. Chongqing Wei Siqi New Material Technology Co., Ltd, Chongqing;

3. Chongqing Zhiyou Shuyan Technology Co., Ltd, Chongqing

Abstract: In order to prepare a super absorbent polymer with temperature and

salt resistance properties suitable for the core materials of disposable sanitary products such as diapers and sanitary napkins, this paper uses 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) and N-ethylene A modified acrylic acid (AA) water-absorbent resin (PAA water-absorbent polymer) was prepared using pyrrolidone (NVP) as a modifier. The experimental results show that the prepared modified The liquid absorption ratio of PAA water-absorbent resin in deionized water increased from 1217g/g before modification to 2042g/g after modification. At 36.5°C, the absorption ratio (8h) of modified PAA water-absorbent resin in artificial urine, artificial blood and saline increased from 47g/g, 49g/g and 64g/g before modification to modified The latter 89g/g, 87.2g/g and 101g/g. At the same time, the deionized water absorption rate of the modified PAA water-absorbing polymer conforms to the first-order kinetic model, and the water absorption ratio reaches 308g/g in 5 minutes. According to the GBT22875-2018 standard for superabsorbent polymers for diapers and sanitary napkins. The modified PAA water-absorbing polymer prepared in this paper was 2.5times . It can be seen that the research results can provide a theoretical reference for the modified PAA water-absorbing resin to be used as the core material of disposable sanitary products such as sanitary napkins and paper diapers, and has market application prospects.

Key words: PAA absorbent polymer; Hygiene core material; AMPS; NVP