

辐射聚合条件对聚丙烯酸类医用吸水树脂溶胀性能的影响

苏春

(吴江达胜检测技术有限公司 苏州 215214)

摘要 介绍了辐射聚合工艺的概念, 及其与传统的聚合物合成工艺相比的优缺点, 以及高吸水性树脂(SAR)的吸水机理及溶胀性能; 详细论述了采用辐射聚合制备聚丙烯酸类医用吸水树脂过程中具体合成条件, 例如中和度、吸收剂量、交联剂用量等对其溶胀性能的影响。在此基础上设计了一种电子束辐照喷淋合成高性能吸水树脂的方法: 将混合均匀的料液加入雾化设备中, 得到的雾状液滴穿过电子束的射线幕帘进行聚合得到凝胶颗粒, 随后进行表面交联、过筛即得到吸水树脂。研究了吸收剂量、聚合反应原料及用量等对吸水树脂产品溶胀性能的影响。结果表明, 在中和度为65%~80%、吸收剂量为1~5 kGy时, 选用不同的聚合单体、次单体、交联剂、助剂, 以及不同用量的表面交联剂, 最终得到的吸水树脂产品对0.9% NaCl溶液的吸倍率约为70 g/g; 将2g吸水树脂产品加入50 mL的0.9% NaCl溶液中, 以600 r/min的速度进行搅拌, 将从加入吸水树脂开始到漩涡消失的时间记为吸收速度, 吸收速度约为20 s。

关键词 辐射聚合, 吸水树脂, 聚丙烯酸, 溶胀性能

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.030202

Effects of radiation synthesis conditions on swelling properties of super water-absorbent poly(acrylic acid) for medical use

SU Chun

(Wujiang Dasheng Detection Technology Co., Ltd, Suzhou 215214, China)

ABSTRACT The concept of radiation synthesis, its advantages and disadvantages compared with traditional polymer synthesis, the water absorption mechanism and swelling properties of super-absorbent resin (SAR) were introduced. There were many synthesis conditions that needed to be controlled, such as neutralization degree, absorption dose, and crosslinker dosage. Their influences on the swelling properties of poly(acrylic acid), super water-absorbent for medical use, were discussed in detail. In order to maximize the swelling properties, an electron beam radiation synthesis of high-performance, water-absorbent resin was designed. The uniform mixture was added into the atomization equipment, where mist droplets were polymerized through the ray curtain of the electron beam, to create gel particles. Surface crosslinking and sieving were subsequently carried out to form the water-absorbent resin. The effects of the absorption dose, the raw material, and dosage of the polymerization reaction on the swelling performance of SAR were studied. Absorbent resin product (2 g) was added into 50 mL of 0.9% NaCl solution and stirred at the speed of 600 r/min for 20 s; the time from the beginning of adding absorbent resin to the disappearance of the vortex was recorded as the absorption time. Regardless of the different polymerizing monomers, co-

第一作者: 苏春, 男, 1984年1月出生, 2007年6月于苏州大学获学士学位, 灭菌验证工程师, 从事电子束辐射灭菌及辐照改性相关研究, E-mail: suchun@cgndasheng.com

收稿日期: 初稿 2019-12-19; 修回 2020-02-28

First author: SU Chun (male) was born in January 1984, and obtained his bachelor's degree from Soochow University in June 2007, engaging in sterilization verification and modification by electron beam irradiation technology, sterilization validation engineer. E-mail: suchun@cgndasheng.com

Received 19 December 2019; accepted 28 February 2020

monomers, cross-linking agents, additives and surface cross-linking agents selected, the results showed that when the neutralization degree was around 65%~80% and the absorption dose was around 1~5 kGy, the absorption ratio of 0.9% NaCl solution to the absorbent resin product was about 70 g/g.

KEYWORDS Radiation synthesis, Water absorbent resin, Poly(acrylic acid), Swelling property

CLC TL13

辐射聚合是采用电子辐射的方法, 引发产生活性中心进行聚合反应的新型聚合工艺, 具有可控性强、制备过程清洁无污染、效率高等优势^[1-3]。丙烯酸类聚合物是一种典型的高吸水性树脂, 通过聚合物分子结构中大量的亲水基团以及三维网络结构实现高吸水性和保水性, 在生物医药领域具有广泛应用, 例如聚丙烯酸类医用吸水树脂制备的卫生巾、尿裤、尿垫、医用吸水垫、缓释性药物等医用材料。采用传统聚合方法制备聚丙烯酸类医用吸水树脂存在聚合产物纯度低、聚合反应效率低、聚合产物吸水溶胀性能差、生产工艺复杂等缺点, 将新型的辐射聚合工艺用于合成聚丙烯酸类医用吸水树脂可克服上述缺点, 这也是当前高吸水性树脂制备领域的研究热点之一^[4-6]。而在聚合过程中, 辐射聚合的条件对吸水树脂的溶胀性能也会产生较大影响。

1 辐射聚合工艺简介

传统的聚合物合成工艺聚合反应设备简单、成本低、反应易于操作, 但是需要添加引发剂和催化剂等, 导致聚合产物的纯度低, 聚合反应过程较慢、效率低, 聚合反应可控性低, 合成过程易产生污染物等缺点。相比之下, 辐射聚合具有诸多优势。

辐射聚合是近年来出现的一种新型聚合物合成方法。辐射聚合是指单体分子被高能量的射线(常用 γ 射线、X射线)辐照后电离产生活性自由基或离子, 因此无需额外添加引发剂及催化剂, 从而逐步引发进行聚合反应得到聚合物的一种聚合方法^[7]。辐射聚合的优势主要体现在: 辐射聚合工艺合成方法简单, 无相关物质残留; 常温下即可反应; 聚合反应程度易于控制; 反应得到的聚合物分子质量及其分布更易控制等。然而辐射聚合最大的缺点是工艺对聚合反应的设备要求高, 成本高。

2 聚丙烯酸类医用吸水树脂的溶胀性能概述

聚丙烯酸类医用吸水树脂是一种典型的高吸

水性树脂, 高吸水性树脂(SAR)是指能够吸收自重数百至数千倍的水, 且吸收水分变成水凝胶后保水能力强, 不易再次失水的一种功能性高分子, 其分子结构中带有大量的亲水基团。除了亲水基团之外, 高吸水性树脂的空间分子结构形态也对其高吸水性能有较大的贡献, 高吸水性树脂的不同分子链之间具有相互作用, 构成了三维网络形态, 这种三维网络结构能够牢牢锁住被吸收的水分, 大大提高高吸水树脂的保水能力, 高吸水性树脂的三维网络结构示意图如图1所示^[8]。高吸水性树脂的分子结构中存在电负性极强的氧原子, 能够与水分子之间形成氢键, 从而锁住水分; 此外, 水分子与亲水和疏水基团之间存在一定的相互作用力, 也使得被吸收的水分不会轻易失去; 同时, 由于高吸水性树脂的三维网络结构吸收水分后, 体积会极速膨胀, 形成大的交联网络, 这种交联网络内外的渗透压也使得高吸水性树脂能够大量吸水并能较好地保水^[9-10]。

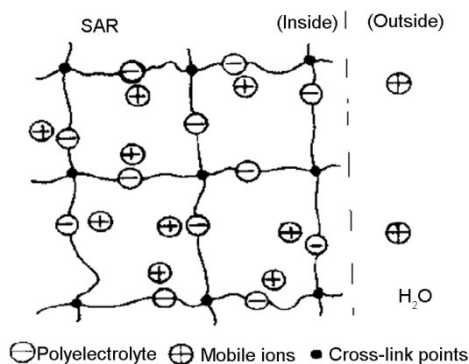


图1 高吸水性树脂的三维网络结构示意图
Fig.1 Schematic diagram of 3D network structure of SAR

聚丙烯酸类医用吸水树脂的溶胀性能可用吸水倍率、吸水速度来表征, 通常吸水倍率可表示为一定量的吸水树脂在一定时间内吸水后的重量增加量与吸水前的重量比, 吸水速度可表示为达到一定吸水量的时间。丙烯酸的分子结构中一端为 $-\text{COOH}$, 另一端为 $\text{C}=\text{C}$, 因此丙烯酸的反应活性极高, 合成得到的聚合物分子链中含有大量的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$, 这几种基团的亲水性极高, 使得聚丙烯酸类聚合物的吸水倍率可达 700 g/g 以上,

达到饱和吸水量的时间在 20 s 以下，经过接枝处理后，吸水倍率甚至可高达 1 500 g/g 以上^[11-12]，如此高的吸水倍率使聚丙烯酸类吸水树脂在生物医药领域有着广泛的应用。

医用吸水树脂相比于可用在农业、工业等领域的吸水树脂，性能的要求更高，医用吸水树脂除了良好的溶胀性能之外，还应当具有无毒无害、无刺激性，且具有良好的生物相容性等。

3 辐射聚合条件对聚丙烯酸类医用吸水树脂溶胀性能的影响

聚丙烯酸类医用吸水树脂有多种聚合方法，例如传统的本体聚合、溶液聚合、悬浮聚合和乳液聚合等，如前所述，传统的聚合方法存在各种各样的缺点，导致聚丙烯酸类医用吸水树脂的纯度低、出料难、分子质量低、分布不均匀等，同时聚合过程对环境污染大，因此可选择使用辐射聚合的方法制备聚丙烯酸类医用吸水树脂^[13]。采用辐射聚合的工艺制备聚丙烯酸类医用吸水树脂可以克服上述传统聚合方法的缺点，获得性能优异的聚丙烯酸类医用吸水树脂，且制备过程绿色环保无污染。下面讨论辐射聚合条件对聚丙烯酸类医用吸水树脂溶胀性能的影响。

以丙烯酸为原料，首先与氢氧化钠发生中和反应，转化为丙烯酸钠，然后在高能射线的作用下，激发丙烯酸钠产生活性中心，进而完成聚合。辐射聚合中，中和度、吸收剂量、交联剂用量、反应温度、反应时间等都会对聚丙烯酸类医用吸水树脂的溶胀性能产生影响：（1）对于中和度，通过使 $-\text{COOH}$ 转化为 $-\text{COONa}$ ，改变聚合物的电荷密度及吸水渗透压，以及影响聚合物三维网络结构的致密度来影响吸水树脂的溶胀性能，影响趋势随中和度的变大，溶胀性能先变大后变小，有一最优值；（2）对于吸收剂量，通过影响活性中心的数量、聚合物三维网络结构的形成和致密度以及聚合产物的交联度来影响吸水树脂的溶胀性能，影响趋势随吸收剂量的变大，溶胀性能先变大后变小，有一最优值；（3）对于交联剂用量，通过影响聚合物的交联度、聚合物三维网络结构的致密度来影响吸水树脂的溶胀性能，影响趋势随交联剂用量的变大，溶胀性能先变大后变小，有一最优值。

可以看出，各变量对吸水树脂溶胀性能的影响

都在聚合物的三维网络结构中有所体现，且存在相同的影响趋势。

中和反应是指在聚合反应开始之前，用碱性的氢氧化钠来中和酸性的丙烯酸的反应，这一过程至关重要：一方面，氢氧化钠与丙烯酸反应形成丙烯酸钠，氢氧化钠的加入会将大量的亲水基团 $-\text{COOH}$ 转化为 $-\text{COONa}$ ，使体系中的电荷密度显著提高，进而改变聚丙烯酸类吸水树脂吸水时的内外渗透压，可以显著提高吸水树脂的吸水倍率和吸水速度。另一方面，中和度是指中和反应过程中氢氧化钠与丙烯酸的物质的量之比，当中和度较低时，聚合物中 $-\text{COOH}$ 的含量多，吸水后三维网络由于氢键的存在而显得较为致密，因此聚合物吸水性较低；当中和度过高时，三维网络会出现结构坍塌，也会降低聚合物的吸水性能^[14]。大量研究表明，中和度为 70%~85% 时，聚丙烯酸类吸水树脂的溶胀性能最佳^[15-17]。

吸收剂量会对活性中心的产生、三维网络的形成、聚合产物的交联度等方面产生影响，进而影响聚合产物的溶胀性能。例如，唐刚等^[15]用丙烯酸和丙烯酸钠接枝在淀粉骨架上作为聚合反应单体，交联剂选择 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺，在 γ 射线辐照下进行聚合反应，并对聚合产物的吸水倍率进行了测试。研究发现，当吸收剂量为 3.45 kGy 时，聚合产物的 24 h 吸收蒸馏水倍率最高可达到 1 643.2 g/g；吸收剂量增大会促进活性中心变多，促进三维网络的形成，从而增大聚合产物的吸水倍率；然而随着吸收剂量的进一步增大，高能 γ 射线会破坏化学键，导致分子链断裂，三维网络的形成受阻，进而使聚合产物的吸水倍率下降。又如，谢洪科等^[16]用丙烯酸和丙烯酰胺为单体，在 ^{60}Co γ 射线的辐照下，合成得到了聚丙烯酸-丙烯酰胺，当吸收剂量为 3.50 kGy 时，聚丙烯酸-丙烯酰胺吸收蒸馏水达到自身重量 300 倍的时间最短，为 260 s；吸收 0.9% 的 NaCl 溶液后达到自身重量 40 倍时的时间最短，为 120 s。但是进一步增大吸收剂量，聚合物的吸液速度也不会增大，这可能是因为吸收剂量的增大使聚合物吸水树脂的交联度增大，从而吸液速度也变快，但是持续增大的吸收剂量对吸水树脂交联度增大的贡献不再明显，因此吸液速度不再发生变化。

在辐射合成聚丙烯酸类吸水树脂过程中，丙烯酸是反应单体，可用 N-羟甲基丙烯酰胺和 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺作为联剂，交联剂的用

量直接影响着聚合产物的交联度,交联度的大小决定了聚丙烯酸类吸水树脂三维网络结构的密度和完整性,从而影响聚丙烯酸类吸水树脂的溶胀性能。通常情况下,交联剂的用量越多,聚丙烯酸类吸水树脂的交联度越高,三维网络结构越致密,溶胀性能越好,但是该趋势有一顶点,因为交联度的继续增大会导致三维网络结构更加密实,水分子更难以进入,从而导致聚丙烯酸类吸水树脂的溶胀性能下降。例如在唐刚等^[15]的研究中,交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的用量为原料总质量的0.375%时,聚合物的吸水溶胀性能最优,24 h的吸蒸馏水倍率最高可达1 800 g/g以上,并且聚合物的机械强度也较好。

以丙烯酸和丙烯酰胺为单体,辐射聚合得到的丙烯酸-丙烯酰胺聚合物也是一种常用的聚丙烯酸类医用吸水树脂,丙烯酸首先与氢氧化钠反应转化为丙烯酸钠,再加入丙烯酰胺,然后在辐照条件下进行聚合,反应完成后,经干燥和粉碎即得到吸水树脂,单体的配比对吸水树脂的性能也具有较大影响:丙烯酰胺的分子结构中含有亲水性基团 $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}_2$ 可与丙烯酸中的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 发挥协同作用,因此随着丙烯酰胺用量的增加,丙烯酸-丙烯酰胺吸水树脂的吸水性能逐渐增大,当增大到一定程度后,过量的丙烯酰胺不能参与聚合反应,因此会导致吸水性能下降。谢洪科等^[16]的研究中,丙烯酰胺的用量为原料总质量的12.5%时,聚丙烯酸-丙烯酰胺吸收蒸馏水达到自身重量300倍的时间最短,为280 s;吸收0.9%的NaCl溶液达到自身重量40倍时的时间最短,为160 s。

除了吸收剂量、交联剂用量之外,辐射聚合过程中使用的反应温度、反应时间等也影响着聚丙烯酸类医用吸水树脂的溶胀性能,然而由于高能 γ 射线的辐照,单体原料被电离后处于亚稳态,聚合反应可以在低温条件下进行,因此反应温度、反应时间对溶胀性能的影响与传统的聚合工艺类似。

4 电子束辐照喷淋法合成聚丙烯酸类医用吸水树脂

我们设计了一种电子束辐照喷淋法合成聚丙烯酸类医用吸水树脂的方法,辐射源选用Rhodotron TT200电子加速器,电子束能量为

10 MeV,电流为10 mA。具体研究了辐射聚合装置、吸收剂量和表面交联剂用量等对聚丙烯酸类医用吸水树脂性能的影响。

4.1 辐射聚合装置

在辐射聚合装置中,电子束通过扫描窗形成射线幕帘,雾化设备的喷头位于射线幕帘的一侧,雾化设备喷出的物料液滴垂直通过射线幕帘区域,物料能够均匀地接受电子束的辐照,聚合形成均匀的凝胶颗粒。在此基础上,共设计了三种合成装置。(1)电子束通过立式扫描窗形成垂直射向地面的射线幕帘,雾化设备的喷头设置在射线幕帘的一侧;这种装置由于电子束射向地面,可降低周围屏蔽墙体的防护程度,接料系统可安装至地面上,然而接料系统会受到电子束辐照,因此对接料系统的材质要求较高。(2)电子束通过安装在地下的立卧式扫描窗形成垂直射向墙体的射线幕帘,雾化设备喷头设置在射线幕帘的一侧;这种装置对正对电子束的吸收屏蔽墙的屏蔽工程要求高,因此可以将其设置在地下室,利用地下土层来吸收多余剂量,接料系统也避开了电子束的辐照,对其材质要求有所降低,然而雾化设备的喷头与射线幕帘的距离要调整至合适位置,来保证物料的吸收剂量达到工艺要求。(3)电子束通过安装在地下的平卧式扫描窗形成垂直射向墙体的射线幕帘,雾化设备喷头设置在射线幕帘的上方或下方;这种装置可将雾化设备喷头设置地离射线幕帘较远些,既保证物料的雾滴能够穿过射线幕帘获得吸收剂量,又不存在喷头距离电子束过近堵塞喷嘴的问题,同时接料系统也避开了电子束的直接辐照,对接料系统的材质要求也较低。

因此,可选用第三种装置做为最优的辐射聚合装置,但限于目前国内用于辐射加工的10 MeV电子加速器仅有第一种装置,试验只能选择第一种。试验过程中的剂量为公式推导的理论值,并非通过薄膜剂量计读取的实测值,且装置产生的韧致辐射剂量予以忽略(扫描窗周边的韧致辐射剂量约为6 kGy/d)。设备结构如图2所示。具体合成过程为:首先将聚合单体(丙烯酸或甲基丙烯酸)用30%的NaOH溶液中和至中和度为65%~80%,然后与次单体、交联剂、助剂等混合均匀,得混合料液,随后将混合料液经过雾化设备喷头转化成雾状的液滴,液滴经过射线幕帘,进行聚

合可得到凝胶颗粒,通过调节雾化后的物料通过射线幕帘的速度来调节吸收剂量,控制在20~40 m/min,吸收剂量控制在1~5 kGy,辐射聚合后得到的物料呈多孔状球形胶粒。收集胶粒,加入表面交联剂,在150℃左右烘箱内加热进行表面交联,过150 μm的筛网,即得成品吸水树脂^[18]。

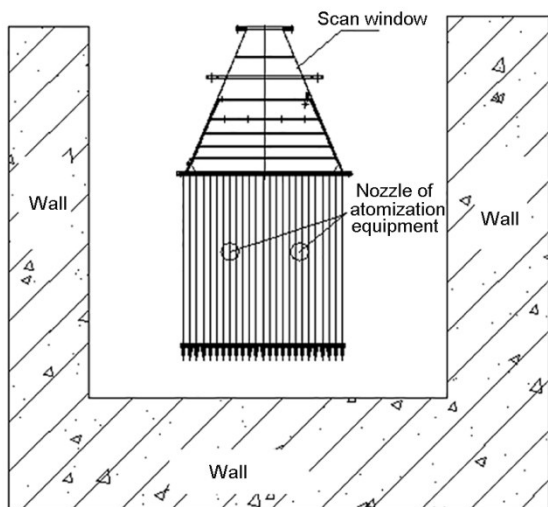


图2 电子束辐照喷淋法合成聚丙烯酸类医用吸水树脂的设备结构图

Fig.2 Equipment structure diagram of synthesis of poly (acrylic acid) super water absorbent for medical use by electron beam radiation spray

4.2 吸收剂量和表面交联剂用量

为了验证本方法的具体效果,进行了多组试

验,此处列出部分所得产品性能良好的6组,分别记为S1~S6。

对上述6组试验中得到的吸水树脂产品进行吸收倍率和吸收速度测试。吸收倍率的测试:称取0.2 g吸水树脂产品,装入茶袋中,将茶袋浸泡于足量的0.9% NaCl溶液中30 min,然后取出,于静止状态下悬挂滴液10 min后,称量吸水树脂吸水后重量的增加量与吸水前的重量比,单位为g/g;吸收速度的测试:将50 mL的0.9% NaCl溶液装入带有转子的烧杯中,以600 r/min的速度进行搅拌,同时加入2 g吸水树脂产品,进行搅拌,从加入吸水树脂开始到漩涡消失的时间记为吸收速度,单位为s。测试结果如图3所示,吸收倍率约为70 g/g、吸收速度约为20 s。可以看出,当吸收剂量为1~5 kGy,表面交联剂用量为原料总用量质量分数的8%~12%时,得到的吸水树脂产品具有较好的溶胀性能。

各组试验中原料配方及吸收剂量等如表1所示。各组试验中用到的表面交联剂包括有机表面交联剂1~5份、金属化合物1~1.5份、水2~5份、有机溶剂1~5份,其中有机表面交联剂包括聚缩水甘油基化合物、多元醇、多异氰酸酯等。各组试验中用到的表面交联剂的量有所不同,具体用量见表1。

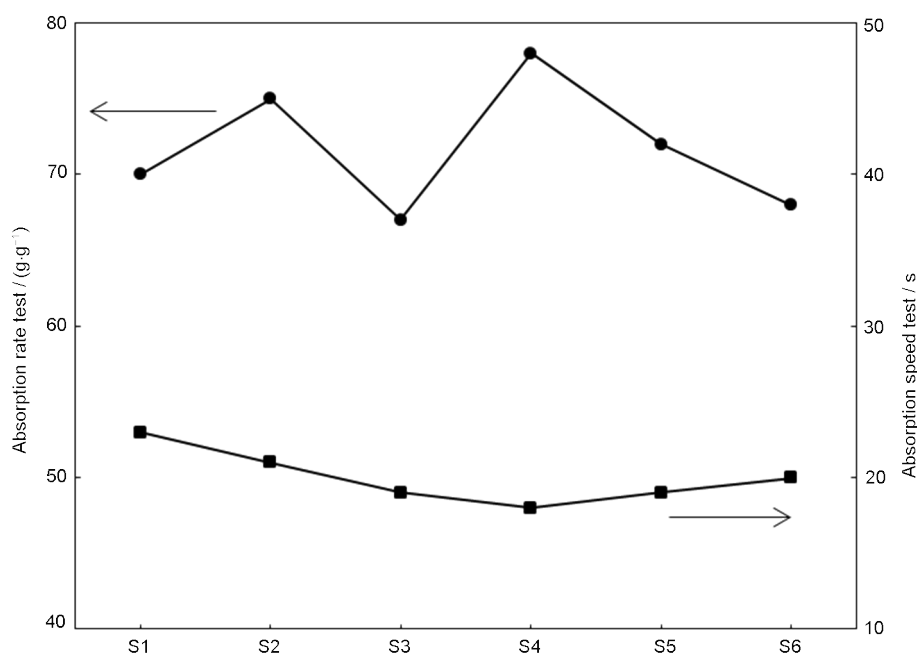


图3 各组试验中得到的吸水树脂产品的吸盐水性能
Fig.3 Absorption performance of super absorbent resins in tests

表1 各组试验中的原料配方及吸收剂量
Table1 Formula and absorbed dose in tests

编号 No.	聚合单体 / 份 Monomers	次单体 / 份 Co-monomers	交联剂 / 份 Crosslinkers	助剂 / 份 Additives	表面交联 剂用量 / % Surface crosslinkers	吸收剂 量 / kGy Absorbed dose
S1	丙烯酸 Acrylic acid: 36	丙烯酰胺 Acrylamide: 1.7	N,N'-亚甲基双(甲基)丙 烯酰胺 N,N'-Methy- lenebisacrylamide: 0.02, 聚乙二醇二丙烯酸酯 Poly(ethylene glycol) diacrylate: 0.01	十二烷基苯磺酸钠 Sodium dodecylbenzene- sulphonate: 0.1, 乙醇 Etanol: 0.1	8	5
S2	甲基丙烯酸 Methacrylic acid: 42	2-丙烯酰胺-2-甲基丙 烷磺酸 2-Acrylamide- 2-methylpropane- sulfonic acid: 2.1	聚乙二醇二甲基丙烯酸 酯 Poly(ethylene glycol) diacrylate: 0.05	乙二胺四乙酸 Ethylenediami- netetraacetic acid: 0.08, 十二烷基硫酸钠 Sodium dodecyl sulfate: 0.1	12	6
S3	丙烯酸 Acrylic acid: 38	2-丙烯酰胺-2-甲基丙 烷磺酸 2-Acrylamide- 2-methylpropane- sulfonic acid: 2	N,N'-亚甲基双(甲基)丙 烯酰胺 N,N'-Methy- lenebisacrylamide: 0.08	十二烷基苯磺酸钠 Sodium dodecylbenzenesulphonate: 0.1, 三聚磷酸钠 Sodium tripolyphosphate: 0.2, 戊烷 Pentane: 0.1	8	3
S4	甲基丙烯酸 Methacrylic acid: 27	丙烯酰胺 Acrylamide: 1.4	聚乙二醇二甲基丙烯酸 酯 Poly(ethylene glycol) diacrylate: 0.7	聚丙烯酰胺 Polyacrylamide: 1.4, 二氧化硅 Silicon dioxide: 0.3	9	5
S5	丙烯酸 Acrylic acid: 40	丙烯酰胺 Acrylamide: 1	N,N'-亚甲基双(甲基)丙 烯酰胺 N,N'-Methy- lenebisacrylamide: 0.8	碳酸氢钠 Sodium bicarbonate: 1, 聚丙烯酸 Poly(acrylic acid): 1.2	8	4
S6	甲基丙烯酸 Methacrylic acid: 35	2-丙烯酰胺-2-甲基丙 烷磺酸 2-Acrylamide- 2-methylpropane- sulfonic acid: 2	N,N'-亚甲基双(甲基)丙 烯酰胺 N,N'-Methy- lenebisacrylamide: 0.8	十二烷基苯磺酸钠 Sodium dodecylbenzene- sulphonate: 1.1, 聚丙烯酸 Poly(acrylic acid): 0.4	10	5

为了整体评价采用本方法得到的聚丙烯酸类医用吸水树脂的性能, 参照 GB/T 22875-2018《纸尿裤和卫生巾用高吸收性树脂》^[19] 中的方法进行相关性能检测, 检测得到吸水树脂中丙烯酸残留单体的量在 530~566 mg/kg、挥发物含量 $\leq 7.3\%$ 、pH=6.7~7.1。可见, 本方法得到的聚丙烯酸类医用吸水树脂的医学性能指标符合国标要求; 本方法得到的吸水树脂密度为 0.5~0.6 g/cm³, 粒径分布为: 粒径为 45~106 μm 的颗粒占比 $\leq 2\%$ 、粒径 $< 45 \mu\text{m}$ 的颗粒占比 $\leq 0.6\%$, 且吸水树脂呈均匀的亮白色, 吸水树脂的尺寸和外观良好。

同时, 为了全面评价采用本方法得到的聚丙烯酸类医用吸水树脂的溶胀性能, 参照 GB/T

22875-2018《纸尿裤和卫生巾用高吸收性树脂》的方法, 使用 0.9% NaCl 溶液进行检测, 结果加压吸收量约 18 g/g、保水量约 27 g/g, 与市场上的吸水树脂产品住友 SA60S (悬浮聚合法)、触媒 CAW101 (粉碎法)、台速保 FN283 (粉碎法) 相比^[20], 本方法得到的聚丙烯酸类医用吸水树脂的吸收速度最快, 且吸收倍率、加压吸收量和保水量等均符合国标要求。目前该项目已进入中试生产阶段, 采用该方法得到的吸水树脂产品直接通过辐射聚合反应形成了凝胶颗粒形态, 无需对物料进行清洗除杂、切割、粉碎等, 简化了生产工序, 大大提高了生产效率。

5 结论

作为一种新型的聚合物合成工艺, 辐射聚合具有传统聚合工艺不具有的优点, 聚合过程清洁无污染、效率高, 得到的聚合产物性能可控, 因此采用辐射聚合工艺制备聚丙烯酸类医用吸水树脂也已成为高吸水性树脂领域的研究热点之一。特别是采用喷淋法辐射聚合时, 其产物为多孔球形胶粒, 比表面积大, 产品性能比传统胶粒具有更大的抗压与反渗性。聚丙烯酸类医用吸水树脂是一种典型的高吸水性树脂, 通过分子结构中存在的亲水基团和三维网络结构实现高吸水性和保水能力, 其吸水性主要通过溶胀性能来表示, 溶胀性能通过吸水倍率、吸水速度、保水量等性能参数来表征。辐射聚合中, 中和度、吸收剂量、交联剂用量、反应温度、反应时间等合成条件, 主要通过影响聚合物的交联度、聚合反应的程度、聚合物三维网络结构的致密度等对聚丙烯酸类医用吸水树脂的溶胀性能产生影响。

尽管目前采用辐射聚合制备聚丙烯酸类医用吸水树脂大多还处于试验研发阶段, 但是通过改进具体的合成工艺, 我们已经取得了较好的试验结果, 已具有中试生产的潜力, 相信随着辐射聚合工艺的进一步研究, 采用辐射聚合法制备聚丙烯酸类医用吸水树脂一定能尽早地实现工业化, 并获得良好的成果。

参考文献

- 石光, 孙林. 纳米微晶纤维素与丙烯酸辐照接枝聚合制备高吸水性树脂[C]//广东省材料研究学会, 广东省工业技术研究院. 2013广东材料发展论坛——战略性新兴产业发展与新材料科技创新研讨会论文摘要集. 广州: 广东省科学技术协会科技交流部, 2013: 125-127.
SHI Guang, SUN Lin. Preparation of superabsorbent resin by radiation grafting polymerization of nano microcrystalline cellulose and acrylic acid[C]//Guangdong Material Research Institute, Guangdong Industrial Technology Research Institute. 2013 Guangdong material development forum——symposium on strategic emerging industry development and new material science and technology innovation. Guangzhou: Science and Technology Exchange Department of Guangdong Science and Technology Association, 2013: 125-127.
- 廖勇勤. 甲基丙烯酸甲酯乳液和微乳液超声辐照引发聚合以及无机纳米粒子复合的研究[D]. 成都: 四川大学, 2001.
LIAO Yongqin. Ultrasonic induced emulsion and microemulsion polymerization of methyl methacrylate and preparation of composites with inorganic nanoparticles[D]. Chengdu: Sichuan University, 2001.
- 杨平华, 魏敏, 刘虹, 等. 农用高吸水性树脂的辐照聚合及其使用技术[J]. 四川农业科技, 2010(8): 55. DOI: 10.3969/j.issn.1004-1028.2010.08.036.
YANG Pinghua, WEI Min, LIU Hong, *et al.* Radiation polymerization of agricultural superabsorbent resins and its application technology[J]. Science and Technology of Sichuan Agriculture, 2010(8): 55. DOI: 10.3969/j.issn.1004-1028.2010.08.036.
- 吴梅, 祁晓华. 聚(丙烯酸-co-2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙烷磺酸)/凹凸棒石复合高吸水树脂的制备及溶胀动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(5): 117-122. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2019.0141.
WU Mei, QI Xiaohua. Preparation and swelling kinetics of poly(acrylic acid-co-2-acrylamide-2-methyl-1-propane sulfonic acid)/attapulgit composite super absorbent resin [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35 (5): 117-122. DOI: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2019.0141.
- 李布青, 郭肖颖. 辐射法合成AA/AM型超高吸水性树脂[C]//中国同位素与辐射行业协会. 2006年全国辐射化工技术创新与产业化研讨会文集. 南平: 中国同位素与辐射行业协会, 2006: 62-67.
LI Buqing, GUO Xiaoying. Synthesis of AA/AM super absorbent resin by radiation synthesis[C]//China Isotope and Radiation Industry Association. 2006 National radiation chemical technology innovation and industrialization seminar collection. Nanping: China Isotope and Radiation Industry Association, 2006: 62-67.
- 买买提江·依米提, 斯玛伊力·克热木, 司马义·努尔拉. 丙烯酸-丙烯酰胺共聚高吸水性树脂的紫外聚合及其性能研究[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2010, 28(1): 5-10. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.2010.01.002.
MAMATJAN Yimit, ISMAYIL Kiram, ISMAYIL Nurulla. Study on UV light polymerization and performance of copolymer acrylate acid-acrylic amide resin[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2010, 28(1): 5-10. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.2010.01.002.
- 魏寒, 邢哲, 王谋华, 等. 超高分子量聚乙烯纤维预辐照接枝丙烯酸甲酯[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2012, 30(6): 328-332. DOI: 10.11889/j. 1000-3436.2012.30.120602.
WEI Han, XING Zhe, WANG Mouhua, *et al.* Preirradiation graft copolymerization of methyl acrylate onto ultra-high molecular weight polyethylene fiber induced by γ -rays[J]. Journal of Radiation Research and

- Radiation Processing, 2012, **30**(6): 328-332. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2012.30.120602.
- 8 王斌, 王晓红, 董哲, 等. 淀粉接枝聚丙烯酸/丙烯酰胺高吸水树脂的微波合成进展[J]. 内蒙古民族大学学报(自然科学版), 2016, **31**(6): 478-483. DOI: 10.14045/j.cnki.15-1220.2016.06.005.
WANG Bin, WANG Xiaohong, DONG Zhe, *et al.* Microwave synthesis progress of super water-absorbent based on starch grafted polyacrylic acid/acryl amide[J]. Journal of Inner Mongolia University for Nationalities, 2016, **31**(6): 478-483. DOI: 10.14045/j.cnki.15-1220.2016.06.005.
- 9 郭一凡. 高吸水性树脂研究进展及发展趋势[J]. 化工新型材料, 2019, **47**(5): 23-26.
WU Yifan. Progression and development trend of production technology of super absorbent polymer[J]. New Chemical Materials, 2019, **47**(5): 23-26.
- 10 戴浩然, 高会东, 王彦明, 等. 脱脂骨粉接枝 AA/AM 高吸水性树脂的制备与性能[J]. 塑料科技, 2019, **47**(2): 40-44. DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2019.02.009.
DAI Haoran, GAO Huidong, WANG Yanming, *et al.* Preparation and properties of AA/AM super absorbent resin grafted with degreased bone powder[J]. Plastics Science and Technology, 2019, **47**(2): 40-44. DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2019.02.009.
- 11 刘秀清, 冯建, 潘海发, 等. ^{60}Co γ 射线辐照淀粉接枝丙烯酸制备高吸水树脂[J]. 核农学报, 2010, **24**(2): 325-329.
LIU Xiuqing, FENG Jian, PAN Haifa, *et al.* Preparation of super absorbent resin of starch grafted acrylic acid by ^{60}Co γ -irradiation[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2010, **24**(2): 325-329.
- 12 陈建福, 庄远红, 郑海燕, 等. 基于超声活化的淀粉-丙烯酸高吸水树脂的制备及性能[J]. 井冈山大学学报(自然科学版), 2013, **34**(6): 25-29. DOI: 10.3969/j.issn.1674-8085.2013.06.006.
CHEN Jianfu, ZHUANG Yuanhong, ZHENG Haiyan, *et al.* Preparation and properties of ultrasonically activated starch-acrylic super absorbent resin[J]. Journal of Jinggangshan University (Natural Sciences Edition), 2013, **34**(6): 25-29. DOI: 10.3969/j.issn.1674-8085.2013.06.006.
- 13 斯玛伊力·克热木, 买买提江·依米提, 司马义·努尔拉, 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. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.2010.02.007.
ISMAYIL Kiram, MAMATJAN Yimit, ISMAYIL Nurulla, *et al.* UV polymerization and performance research of IPN salt-resistant super absorbent resin[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2010, **28**(2): 91-97. DOI: 10.3969/j.issn.1000-3436.2010.02.007.
- 14 吴彦飞, 张定军, 杨斌, 等. P(AA-AM)@SA@淀粉复合暂堵剂颗粒的制备及性能研究[J]. 应用化工, 2019, **48**(3): 521-524. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2019.03.002.
WU Yanfei, ZHANG Dingjun, YANG Bin, *et al.* Study on preparation and properties of P(AA-AM)@SA@starch compound temporary plug material[J]. Applied Chemical Industry, 2019, **48**(3): 521-524. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2019.03.002.
- 15 唐刚, 杜丽媛, 王浩, 等. γ 射线辐射制备淀粉基高吸水性树脂[J]. 塑料工业, 2018, **46**(2): 15-18. DOI: 10.3969/j.issn.1005-5770.2018.02.004.
TANG Gang, DU Liyuan, WANG Hao, *et al.* Preparation of starch based superabsorbent resin by gamma ray radiation[J]. China Plastics Industry, 2018, **46**(2): 15-18. DOI: 10.3969/j.issn.1005-5770.2018.02.004.
- 16 谢洪科, 蒋灿, 邓凤其, 等. 聚丙烯酸-丙烯酰胺吸水树脂的辐射法制备及性能研究[J]. 湖南农业科学, 2008(4): 64-66. DOI: 10.16498/j.cnki.hnnykx.2008.04.005.
XIE Hongke, JIANG Can, DENG Fengqi, *et al.* Study on preparation of poly(acrylic acid-acrylamide) -absorbent resin with radiation method and its properties[J]. Hunan Agricultural Sciences, 2008(4): 64-66. DOI: 10.16498/j.cnki.hnnykx.2008.04.005.
- 17 孙宾宾, 杨博. 淀粉接枝系列高吸水树脂 γ 射线引发制备研究进展[J]. 化学与黏合, 2019, **41**(1): 54-56.
SUN Binbin, YANG Bo. Research progress of starch grafting copolymer series super-absorbent resin prepared by γ -ray irradiation[J]. Chemistry and Adhesion, 2019, **41**(1): 54-56.
- 18 苏春, 肖峰, 朱南康, 等. 一种电子束辐照喷淋法合成高性能吸水树脂的方法: 201410684159.X[P]. 2014-11-25.
SU Chun, XIAO Feng, ZHU Nankang, *et al.* Synthesis of high performance absorbent resin by electron beam radiation spray: 201410684159.X[P]. 2014-11-25.
- 19 中国轻工业联合会, 全国造纸工业标准化技术委员会. 纸尿裤和卫生巾用高吸收性树脂: GB/T22875-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 6.
China Light Industry Federation, National Standardization Committee for Paper Industry. High absorbent resin for diapers and sanitary napkins: GB/T22875-2018[S]. Beijing: China Standards Press, 2018: 6.
- 20 黄锦仪. 用于纸尿裤的高分子吸水树脂的性能研究[J]. 中国化工贸易, 2017, **9**(1): 228. DOI: 10.3969/j.issn.1674-5167.2017.01.201.
HUANG Jinyi. Study on the properties of high molecular absorbent resin for diapers[J]. China Chemical Trade, 2017, **9**(1): 228. DOI: 10.3969/j.issn.1674-5167.2017.01.201.