

高吸水性树脂研究进展及发展趋势

邬一凡

(化工行业生产力促进中心,北京 100723)

摘 要 高吸水性树脂能够吸收大量外界水分,其吸水量可达到其自身质量的几百倍甚至上千倍,在卫生用品、农林保水和医疗等领域有重要的应用价值。介绍了高吸水性树脂全球近年来主要的科研成果、工艺开发进展、新技术产品规模和主要生产商,并对未来的研发和改进方向进行了展望。

关键词 高吸水性树脂,工艺开发,发展趋势

Progression and development trend of production technology of super absorbent polymer

Wu Yifan

(Chemical Industry Productivity Promotion Center of China, Beijing 100723)

Abstract Super absorbent polymer can absorb a large amount of external moisture, its water absorption can reach several hundred times or even thousands of times than its own mass, making it has important application value in the fields of sanitary products, water conservation of agriculture and forestry, medical treatment, etc. The main research achievements, process development progress, new technology product scale and major producers of super absorbent resins in recent years are introduced, and the future research and development as well as improvement directions are also prospected.

Key words super absorbent polymer, production technology, development trend

高吸水性(或称高吸收性)树脂(SAP)是分子链上含有羧基($-\text{COOH}$)、羟基($-\text{OH}$)等强亲水性基团,不溶于有机溶剂和水,有一定的交联度和网络结构^[1]。由于 SAP 的亲水性性能,对液体的吸附速率十分迅速,吸附液体后,形成高度溶胀的高含水凝胶,而且保水性能较好,在对其施加压力或者受热条件下,吸附的液体亦不易被挤出,在酸碱等环境、强光以及高温条件下,都具有较好的稳定性^[2-3]。如果遇到干燥场合,吸收的液体能缓慢释放,是一种性能优良的水溶胀型功能高分子聚合物。随着社会的发展, SAP 在卫生用品、农林和园艺等领域的应用呈快速增长态势^[4]。

1 简介

SAP 一般按原料分为淀粉系、纤维素系和合成树脂系三大类^[2]。随着人们对其应用及发展前景看好,发达国家的有关企业相继研发了合成树脂类的 SAP 产品,主要分为聚丙烯腈类、聚丙烯酰胺类和聚乙烯醇类等^[2]。

经过多年的研究开发,其中占市场主导地位的

是聚丙烯酸-丙烯酸钠共聚物。与其他合成树脂类产品(如聚丙烯腈类、聚丙烯酰胺类和聚乙烯醇类等)相比,聚丙烯酸-丙烯酸钠共聚物不仅具备高吸水保水和耐热性能,且产品性能稳定,安全性好,最主要的是生产成本较其他类品种低,适于大规模推广应用。另外,在大规模工业生产应用时,其与纤维素类、淀粉类等吸水材料相比,长时间储存不会变质,在后处理和储运过程中不需要再进行处理,降低了生产成本,省去了再处理的流程。

通常情况下,在一次性卫生用品领域(如婴儿纸尿裤、成人失禁用品和妇女卫生用品等),一般采用聚丙烯酸-丙烯酸钠共聚物。在农林节水灌溉、土壤保水保肥、作物发芽、园艺栽培和花卉保水等领域,通常采用交联型丙烯酰胺/丙烯酸钾共聚物。在通信电缆、包装材料、冷冻剂、化工和油田开发助剂等领域主要采用聚丙烯酸类、聚丙烯腈类、聚丙烯酰胺类和聚乙烯醇类等聚合物。

2 国内外研发状况

市售的粗丙烯酸必须精制后才能用于聚丙烯酸

盐类 SAP 生产。因粗丙烯酸一般含有低分子酸、醛、醇、酯和酸酐等杂质中的一种或多种,这些杂质,一是会影响聚合单体的反应性能;二是会使聚合反应难以控制;三是会影响聚合物的性能(如黄变等),因此必须尽可能除去丙烯酸中的有害杂质。

采用高纯丙烯酸(一般在 99.7%~99.9%)为原料合成聚丙烯酸盐类 SAP 的工艺,分为水溶液聚合、反相悬浮聚合、反相乳液聚合、本体聚合和辐射交联聚合 5 种方法^[3]。其中,水溶液聚合是先进生产企业的主导工艺;反相悬浮聚合是早年开发的工艺,通过生产企业多年的生产实践,由于诸多不足,该法现已被生产企业逐步淘汰;辐射交联聚合工艺,则是当前国内外科研机构和生产企业比较关注的新方法;另外 2 种工艺已基本被淘汰。

欧洲、韩国和我国台湾省的企业,如巴斯夫公司、赢创德固萨公司、LG 化学和中国台湾省的台塑公司,基本采用水溶液聚合法;日本企业中的日本触媒株式会社、日本住友精化株式会社一直采用反相悬浮聚合法,而三大雅高分子公司两者都用,是世界上唯一拥有这两项技术的企业。在我国,SAP 生产企业类型较多,日本独资的日触化工(张家港)有限公司采用反相悬浮聚合法,三大雅精细化学品(南通)有限公司两者兼有;马来西亚 DANSONPACK INDUSTRIES 公司投建的宜兴丹森科技有限公司、扬子石化-巴斯夫有限公司和中国台湾省的台塑吸水树脂(宁波)有限公司采用水溶液聚合法;我国本土企业均采用水溶液聚合工艺技术。

采用水溶液聚合法的生产企业在全球范围占比远高于反相悬浮聚合法^[2],生产技术和产品品质的优劣,主要在于交联剂、引发剂配方和用量配合比不同及生产过程控制条件的差异。近年来,我国采用水溶液聚合法的本土企业经过不断努力和积极探索,大力加强了科研开发,在物料的配方和生产条件控制等方面都有了大幅度的提升,生产的产品品质和批次的稳定性不断提高,产品品质已与世界先进企业产品的差距越来越小。

2.1 水溶液聚合法

该法是世界 SAP 生产的主导工艺,生产能力几乎占全世界的 80%~90%^[5-6]。该法是以水为溶剂,将精丙烯酸单体经碱(氢氧化钠)部分中和后(控制 pH=6 的条件下),制得丙烯酸钠盐水溶液,采用聚合釜,将配制成单体用量为 33%(wt,质量分数,下同)的物料进行聚合,而且要求同时添加引发剂和交联剂,进行交联聚合,再经干燥、研磨/筛分、表面

交联处理等工序制备 SAP 的方法。其又可细分为釜式和带式聚合工艺。水溶液聚合法生产工艺的控制,其关键在物料单体浓度、物料的配合比、引发剂和交联剂的选择与用量,以及反应温度等,同时经常要采取搅拌、控温及氮气保护等措施^[1]。

该法的优点,是采用氧化-还原水溶性复合引发剂,生产工艺平稳可靠,在生产过程中不会产生爆聚,而且生产操作较灵活,对生产设备的要求不高,生产流程可采用连续生产,也可采用间歇生产,适合规模化生产。生产过程产生的污水、废气少,污染物排放量很低,污染处理较好控制,生产的能耗较低,产出的产品色泽洁白。由于产出的 SAP 树脂粒子形状不规则,在做卫生用品时,在与木浆的混合时,能较好与木浆结合,没有迁移,由此可提高制品的吸液性能,保水量高^[2]。其缺点是聚合温度不易控制,SAP 在生产过程中呈凝胶态,处理比较麻烦,制得的卫生用品的吸水速率较慢。

2.2 反相悬浮聚合法

该法工业化较早。在聚合过程,该法以有机溶剂(如庚烷、环己烷)为连续相,精丙烯酸单体经碱(氢氧化钠)部分中和后,在交联剂和引发剂作用下,为防单体凝聚在分散剂辅助和搅拌配合条件下,使单体溶液借助油包水分散剂悬浮分散于油相中聚合。通过引发剂引发并在悬浮的每个液滴中进行聚合,形成不溶于水的聚合物悬浮液^[8]。在分离过程,聚合物悬浮液需经喷雾干燥并冷却形成固体聚合物,余下的水和有机溶剂混合物经蒸馏回收,溶剂可以循环使用。在后处理过程,固体聚合物经粉碎后储存,并依需要进行共混制得产品^[5]。

该法的优点是聚合速度快,产物分子量高且分布比较均匀;反应条件温和,可得到珠状产品,吸水速率快,保水量也较高。其缺点是聚合温度较高,必须及时有效地移除聚合热,才可使反应平稳进行,有时为了有力导出反应热,有必要减小反应单元的体积^[2];虽然制得的产品吸水率快,但在施压条件下其吸水性会减弱;而且在生产过程中,有机溶剂需要回收利用,增加了生产成本;能耗相对较高,设备投资较大,增加了生产成本。另外,该法制得的物料较软,对物料进行粉碎加工有一定困难,生产过程有粉尘产生,需要做好粉尘防护工作,也增加了生产成本。因此,该工艺正处于边缘化状态^[3-7]。另外,为控制聚合物的粒度,也可采用多步反相悬浮聚合法。日本住友精化株式会社就有典型的多步反相悬浮聚合专利^[2]。

2.3 反相乳液聚合法

该法与反相悬浮聚合法类似,不同之处在于该法采用油性物质作为引发剂,聚合反应发生于液滴内部;而反相悬浮聚合法的引发剂是水溶性的,在水相中进行聚合反应^[8]。

该法的优点是易控温、易散热、工艺简单、聚合物粒径相对较小、吸水速率较快,且聚合物分子量较高;缺点是粒径过小,会导致产品的吸水率降低,且成本高、杂质含量较多、有机溶剂回收困难以及污染环境等。

2.4 本体聚合法

该法是指在不增加其它反应物质的前提下,单体在一定条件下进行聚合反应,生产出的聚合物只含本体。该法的优点是操作简单、产品纯度较高;缺点是聚合反应中生成的反应热大,散热难,容易发生爆聚,聚合后的产物黏性较高,出料困难,因此现今该法已基本淘汰^[3]。

2.5 辐射交联聚合法

该法主要是指微波辐射法和紫外光聚合法^[3]。微波辐射化学反应是高分子聚合工艺的一种新的技术,在微波辐射条件下,采用迅速提高聚合单体或反应液体的温度,使物料快速均匀得到加热,该法的优点是生产工艺简单,产品的品质较纯,生产效率较高。

由于该法在生产过程中,不需要添加引发剂和交联剂,仅采用物理射线或高能电子束辐射,使物料在反应过程中产生自由基,聚合反应十分稳定,而且对物料的加热快速均匀,制得的产物纯度较高,品质好。同时在常温或较低温度条件下,也能进行反应,还可通过控制反应的速率,加工所需不同分子量的产品。常见的辐射交联聚合法种类有:γ射线辐射、紫外辐射、微波辐射、等离子体辐射和超声波辐射等^[3]。

辐射交联聚合法的优点是无需采用引发剂和交联剂,比其他方法简单,对环境友好,对优化SAP工艺具有广阔发展前景;其缺点是前期投资大,工业化比较困难^[3]。

3 加快科研开发促进产能和消费规模

SAP的研发生产只有几十年的历史。交联聚丙烯酸型SAP的生产技术于20世纪50年代,由美国古德里奇(Goodrich)公司研发成功。在20世纪60年代初,美国农务省北方研究所的科研人员,采用淀粉接枝丙烯腈进行SAP树脂的研究开发,成功

制得SAP树脂,其后在德国亨克尔股份公司的生产线上正式投产,制得的产物命名为淀粉接枝聚合物(Starch Graft Polymer,简称SGP)。随后,世界著名企业纷纷投入该产品的研发。1975年,美国粮食加工公司(Grain Processing)、1976年,美国Hercules公司以及美国国家淀粉公司(National Starch)、美国通用磨坊化学品公司(General Mills Chemicals)、美国斯托克豪森公司(Stockhausen,由后来归美国陶氏化学的罗门哈斯公司与德国德固萨公司各出资50%股份组建的合资公司)积极对该产品的研究开发。在20世纪70年代,日本的企业也加大投入,建立了科研结构,积极进行SAP树脂的研究。参与的企业有著名的日本的住友精化株式会社、日本触媒株式会社、三洋化成株式会社、三井化学株式会社等,同期日本花王石碱株式会社、日本制铁化学株式会社也对该产品进行了研究开发。世界著名化工巨头德国巴斯夫公司审时度势,看好未来巨大的市场前景,积极抓住发展机遇,建立了研发机构,对淀粉系或纤维素系SAP进行研制,获得成功,并开发出了淀粉SAP系列产品和纤维素SAP系列产品,确立了世界SAP的主要生产、供应的地位。

合成树脂类SAP产品,则是1978年由日本三洋化成株式会社首先实现工业化生产和应用的。在合成树脂类SAP领域,德国巴斯夫公司曾占据世界市场供应商的首位,但在德国德固萨公司(现为赢创公司)于2006年3月并购美国陶氏化学的SAP业务后,反超德国巴斯夫公司成为当时的世界第一供应商。日本触媒株式会社曾是世界第三大供应商,通过扩大生产规模,在2010年前后一直保持世界第一大供应商的地位。

经过多年的发展,世界SAP的生产已有一定的规模。2018年世界合成树脂类SAP总生产能力为403.4万t/a,生产装置分布在中国大陆(生产能力136.7万t/a,占世界总产能33.9%)、日本(生产能力70.4万t/a,占世界总产能17.4%)、美国(生产能力54.5万t/a,占世界总产能13.5%)、比利时(生产能力37万t/a,占世界总产能9.2%)、韩国(生产能力31.9万t/a,占世界总产能7.9%)、德国(生产能力25万t/a,占世界总产能6.2%),以及印度尼西亚、马来西亚、沙特、新加坡、巴西、法国、中国台湾省和泰国的生产能力47.9万t/a,占世界总生产能力的11.9%。世界合成树脂类SAP的生产主要在中国、日本、欧盟和美国,生产集中度比较高。

世界SAP生产规模较大的企业有日本触媒株

式会社(生产能力 71 万 t/a, 占世界总产能 17.6%)、德国赢创公司(生产能力 57.5 万 t/a, 占世界总产能 14.3%)、德国巴斯夫公司(生产能力 56 万 t/a, 占世界总产能 13.9%)、日本三大雅聚合物株式会社(生产能力 45 万 t/a, 占世界总产能 11.2%, 三洋化成与三菱化学 60:40 股份的合资企业)、日本住友精化株式会社(生产能力 37.2 万 t/a, 占世界总产能 9.2%), 合计生产能力约 266.7 万 t/a, 占全球总生产能力的 66.1%。生产能力在 10 万~20 万 t/a 的企业有韩国的 LG 化学(生产能力 26 万 t/a)、马来西亚的宜兴丹森公司(生产能力 26 万 t/a)、中国大陆的山东诺尔科技(生产能力 14 万 t/a)、中国台湾的台塑吸水树脂(生产能力 13 万 t/a)、中国大陆的福建泉州邦立达(生产能力 12.5 万 t/a), 合计生产能力 91.5 万 t/a, 占世界总生产能力 22.7%。以上企业的生产能力合计约占世界总生产能力的 88.8%, 可见世界 SAP 的生产集中度比较高。

我国大陆本土企业合成树脂类 SAP 的生产装置规模在 10 万 t/a 的不多, 尽管有几家已停产或转产, 但仍有十余家企业的生产规模在 0.2 万~2 万 t/a, 小而散的生产模式不利于企业提高产品档次, 尤其是在卫生用品领域的应用。近年来, 我国奋起直追, 加大了科研和资金投入, 加快建设步伐, 在建的合成树脂类 SAP 企业有卫星石化公司, 装置规模为 6 万 t/a; 烟台万华公司, 装置规模为 3 万 t/a; 上海华谊丙烯酸有限公司, 装置规模 3 万 t/a, 规划中的有山东诺尔科技公司的 10 万 t/a 装置、LG 化学拟在我国建 10 万 t/a 装置、连云港斯尔邦公司 6 万 t/a 装置等。

随着对 SAP 需求的增长, 2018 年, 世界 SAP 的年用量约 280 万 t, 世界的产能利用率仅为 70.5%, 总体呈现结构性过剩的特点。世界 SAP 应用领域主要集中在卫生用品领域, 大约占总消费量的 90% 以上, 尤其是婴儿纸尿裤占比较大, 但随着全球人口不断老龄化和生活质量逐步提高, 成人失禁用品领域则是拉动 SAP 消费的主要动力。其他领域的消费主要有农林保水、食品保鲜干燥、土木建筑、污水处理和灭火防火等。

4 研发和改进方向

SAP 必须具备的典型性能为: 高吸水(液)性、高保水(液)性、高吸收速率和高通液性等, 考察其品质的性能指标主要包括吸水速率、加压吸收能力、离心保水(液)能力、通液速率、残留单体、胶体强度、粒

径分布、抗结块性和抗黄变性等, 不同应用领域对这些指标的要求不同, 因此生产中需要不断改进工艺技术, 研发新工艺和新的改性技术, 以提高产品品质和适应性。

4.1 不断提高产品性能, 赋予其特殊功能

在卫生用品领域, 积极对 SAP 进行改性, 满足不同消费的需求。SAP 主要应具备优异的吸水和保水性能, 还应提高吸液的速率, 在成人失禁用品和婴儿纸尿裤应用中的耐盐性能, 以及较好的热稳定性等。使其具备通液性好, 在经受多次加压条件下也具有较好的吸收性能, 液体在用品中具有快速渗透以及快速扩散的特点, 以满足婴儿纸尿裤(片)、妇女卫生巾(裤)和成人失禁用品对轻质薄型、护肤和环保等需求。在农林、园艺栽培领域, 开发的重点是高吸水、高保水、缓释放、低成本和重复利用功能的 SAP 产品; 在食品领域, 在 SAP 中引入季铵盐类抗菌功能组分, 以赋予其一定的抗菌性能^[7]。

4.2 采用复合化技术, 提高产品性能, 降低产品成本

所谓复合化, 就是在生产过程中, 添加无机/有机物和高分子材料, 与 SAP 进行复配, 制得具有不同功能的新型 SAP 产品, 满足不同消费领域对 SAP 产品的抗菌性能、保水效果、吸液速率、质轻、薄型和使用方便的需求。日本住友精化株式会社在原有聚合工艺基础上生产的复合型 SAP, 产品渗透性有所提高, 同时树脂粒度和粒径分布、吸水速率和保水性能等均可以根据用户需求, 提供有关产品^[7]。

4.3 适应环保要求, 提高产品的可生物降解性

SAP 的使用多是一次性的, 如果不提高产品的可降解性, 就会导致 SAP 污染, 因此生物基可降解 SAP 的开发应用日益得到重视。

生物即可降解 SAP 的生产, 需要采用纤维素、淀粉和氨基酸等其他交联单体替代丙烯酸钠。如国外已产业化的生物基可降解 SAP 有淀粉-聚丙烯腈共聚产品、PVA-淀粉共聚产品和交联聚天冬氨酸等, 主要用于卫生材料及植物种子保护剂等领域^[7]。

5 结语

我国企业在 SAP 产品研发、产品性能等与国外公司相比, 还有较大的差距。我国企业对 SAP 的研究主要在产品的聚合工艺及应用方面, 对树脂生产应用的相关机理、分子结构等理论研究比较少, 因此性能的提高和应用领域的拓展很难出现突破性进展, 这是从根本上提高产品品质和产品性能的关键。

(下转第 31 页)