

国内聚醚多元醇的生产现状及技术进展

李小斌 曹宏斌 张懿

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要:介绍了我国聚醚多元醇工业发展的历史和现状,着重阐述了无氟聚醚多元醇、高分子质量低饱和度聚醚和聚合物聚醚多元醇等新型聚醚多元醇及其双金属氰化物(DMC)催化剂的研究进展和工业应用。指出我国尚存在企业规模过小、聚醚产品更新慢、生产效率低下等缺陷,建议加强对现有设备及引进技术的消化吸收,加强企业与企业、企业与科研院所的联合。

关键词:无氟聚醚;高分子质量;低饱和度;双金属氰化物催化剂;聚合物多元醇

中图分类号:TQ328.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0036-04

Status and technical progress of polyether polyols in China

LI Xiao-bin, CAO Hong-bin, ZHANG Yi

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The history and status of polyether polyols in China are reviewed. The technical progress and future prospect of several new kinds of polyols are introduced, including free-CFC polyether, polymer polyol, double metal cyanide (DMC) catalysts and polyether polyols with high molecular weight and low unsaturation. In addition, some problems in domestic enterprises such as small scale, slow updating of polyether products and low productivity are pointed out. It is therefore suggested that digesting imported technology and equipment, cooperation between enterprises and enterprises as well as enterprises and institutes, should be strengthened.

Key words: free-CFC polyether; high molecular weight; low unsaturation; DMC catalyst; polymer polyols

聚醚多元醇是一种重要的化工原料,广泛应用于造纸、纺织、印染、合成革、涂料、粘合剂、弹性体、泡沫塑料、密封剂及石油开发等工业。它一般是由含活泼氢基团的化合物作起始剂,在催化剂存在条件下,与环氧乙烷、环氧丙烷和四氢呋喃等氧化烯经逐步开环聚合而制得。在实际工业应用中,可根据不同需要,通过选择合适的起始剂及改变加料方式等条件生产出各种用途的聚醚多元醇^[1]。

1 我国聚醚多元醇生产现状

我国聚氨酯工业起步于 20 世纪 50 年代末 60 年代初,经过 40 多年的发展,现已呈现蓬勃发展之势。聚氨酯产量从 1976 年不到 5 000 t,飞跃至 2002 年的 140 万 t,聚醚多元醇生产现状发生了巨大的变化。

20 世纪 80 年代以前,我国聚醚多元醇实际产量只有几千吨,主要是靠进口以满足国内的需求。改革开放后,我国分别从意大利普利斯(Press)、日本三井东压(Mitsui)、日本旭硝子(Asahi Glass)、美国陶氏化学(Dow Chemical)等公司引进 8 套万吨级设备,生产设备和技術接近当时世界先进水平。到 1993

年,我国聚醚多元醇实际生产能力达 11 万 t/a 以上,万吨级大型生产装置占总生产能力的 64% 以上。90 年代中后期,为了进一步满足国内聚醚市场需求不断增长的需要。我国各大企业纷纷改、扩建一批大型聚醚多元醇设备。仅 1994~1996 年我国新建成大型聚醚生产装置 4 套,生产能力提高了 8 万 t/a;扩建了 6 套,扩建总规模达 7 万 t/a。截至 2003 年,我国大中型聚醚多元醇生产企业共有 30 多家,总生产能力已达 50 万 t/a,其中生产能力超过万吨级的有 14 套装置,其生产能力达 40 万 t/a,占总生产能力的 81.0% 左右。1995~2000 年,我国聚醚多元醇产量年均增长率达 20% 以上,2001 年已达 39.5 万 t。我国主要聚醚多元醇生产企业情况及其技术来源见表 1。

为了满足国民经济各个领域对聚醚多元醇的不同需要,近些年来我国各聚醚生产企业、科研单位和高等院校在聚醚多元醇品种开发及技術更新上做了大量工作。许多新产品、新技术不断涌现。如无氟绿色(组合)聚醚多元醇、高分子质量低饱和度聚醚多元醇、接枝共聚聚合物多元醇及阻燃、耐高温型聚醚多元醇等。

收稿日期:2004-02-16;修回日期:2004-06-04

作者简介:李小斌(1977-),男,博士生;张懿(1939-),女,中国工程院院士,研究员,博士生导师,主要从事绿色过程工程方面的基础与应用开发研究,通讯联系人,010-82610244, yizh@home.ipe.ac.cn。

表1 我国目前主要聚醚多元醇生产企业状况

企业名称	产能/(万 t·a ⁻¹)	技术来源
上海高桥石化公司	12.0	日本三井东压(株)
天津石化化工三厂	6.0	日本三井东压(株)
江西九江化工厂	5.0	日本旭硝子
锦化化工集团有限责任公司	11.0	日本旭硝子
山东东大化工集团公司	7.0	日本三井东压(株)
浙江太平洋化工公司	4.0	美国Dow化学
南京金陵石化化工二厂	4.0	意大利普利斯
南京红宝丽股份有限公司	3.5	国内
福建第二化工厂	3.0	国内
黎明化工厂	2.0	日本旭硝子
大沽化工有限公司	2.0	国内
沈阳石油化工厂	1.0	意大利普利斯
山东张店化工厂	1.0	日本三井东压(株)
金陵石化塑料厂	0.75	国内
上海塑料制品六厂	0.6	国内
甘肃银光化学工业公司	0.5	国内
大连石化有机合成厂	0.5	国内

随着这些新技术的不断发展,我国聚醚多元醇消费结构层次也在悄然起着变化。从20世纪90年代之前单以生产软、硬质泡沫为主,发展到现在软泡、硬泡、弹性体、合成革、涂料、胶粘剂、纤维、涂饰剂等产品全面发展的格局。

2 几种新型聚醚多元醇技术进展

2.1 无氟绿色(组合)聚醚多元醇

自《蒙特利尔议定书》签订以来,世界各国的聚氨酯研究人员在新型无氟聚醚研究上做了大量工作,最初只局限于“氟减半”体系或“减HCFC-141b”体系,后来通过对聚醚加以改性及配方优化,选用对臭氧无破坏作用的碳氢化合物作发泡剂,现已能制备出各种综合性能良好的无氟聚氨酯泡沫。

早在1995年,范星河等^[2]就对无氟硬质泡沫塑料用聚醚多元醇进行了研究。他们把自制的胺基聚醚多元醇与另一种自制聚醚多元醇及相应助剂混合配制成组合聚醚,并对该组合聚醚进行了全水发泡、50%水-50% HCFC-141b(等质量比)、水-CFC-11(等质量比)和环戊烷对比发泡实验。实验结果表明,该组合聚醚具有黏度低、耐温性能优良、泡沫制品强度高、尺寸稳定性良好等特点。全水发泡所得的泡沫塑料的导热系数为0.032 W/(m·K),而环戊烷类发泡体系所得泡沫塑料导热系数则降到0.025 W/(m·K)。

南京红宝丽股份有限公司是国内较早进行无氟

型组合聚醚研究的企业之一。1998年,该公司年产3万t环戊烷无氟组合聚醚通过国家验收。他们开发的组合聚醚H-Y61系列较好地解决了用HCFC-245fa发泡所得聚氨酯硬质泡沫塑料导热系数高、表面发酥等难题。所得泡沫塑料各项性能均达到或接近用CFC-11泡沫制品的水平^[3],其产品已在青岛海尔集团、合肥美菱集团等冰箱冰柜企业批量使用。

石芳录等^[4]研制出一种硬质泡沫塑料用组合聚醚HY5106,该组合聚醚的发泡体系物料流动性好,与环戊烷具有良好的相容性,能溶解14%(质量分数)的环戊烷而不分层。用该组合聚醚发泡所得泡沫泡孔均匀,导热系数仅0.0191 W/(m·K),同时解决了环戊烷发泡泡沫尺寸稳定性差的难题,各种性能完全能满足家电等产品的生产要求,具有良好的工业应用前景。

朱吕民等^[5]研究出一种高羟值、低黏度无氟聚醚多元醇KF-655。他们通过在聚醚结构引入带乳化的基团,以增加聚醚与戊烷相容性,配制成的组合料保存期长达6个月而不分层,且黏度仅约1200 mPa·s。以此为基础合成出的各种硬泡,其物理机械性能达到CFC发泡水平。发泡所得的泡沫塑料导热系数下降到0.025 W/(m·K)。袁康生^[6]对蔗糖聚醚进行改性,研制出一种能单独用于环戊烷发泡体系的聚醚多元醇ZS-8118。这种聚醚配以合适的助剂,能配制出稳定性长达3个月的组合聚醚。该组合聚醚在浙江荣盛电器有限公司进行上机实验结果表明,泡沫在箱体内的密度梯度小、导热系数仅0.02 W/(m·K),尺寸稳定性好,完全可满足冰箱、冰柜厂的生产要求,有良好的经济效益及工业应用前景。

另外,黎明化工研究院、天津石化三厂、山东东大化工集团等国有大中型聚醚多元醇生产企业也都在开发或已开发出自己的无氟聚醚产品系列。有的产品达到国内外先进水平,出口到新加坡等国家和地区,深受用户好评^[7]。

2.2 高分子质量低不饱和度聚醚多元醇

传统的软质泡沫聚醚多元醇合成中所用的催化剂一般是KOH。与KOH催化剂不同的是,双金属氰化物(DMC)催化剂自从20世纪60年代由美国通用轮胎橡胶公司(General Tire & Rubber Company)开发以来,以其生产的聚醚多元醇不饱和度低(小于0.02 mol/kg)、相对分子质量高(可高达几万)且分布窄、官能度接近理论值等优点一直深受人们的普遍关注。世界上许多大公司都花大量资金着手此类催化剂的研究。目前,研究得比较成熟且已有商品化

生产的聚醚多元醇有美国 Arco 公司的 Acclaim™ 系列、Olin 公司的 Poly-L™ 系列、Dow 化学的 HPP™ 系列、德国 BASF 公司的 Pluraco HP™ 系列、日本旭硝子公司的 PML™ 系列及荷兰 Shell 的 Caradol™ 系列等^[8]。我国有关此类聚醚多元醇的研究起步相对较晚,但近 10 年来,各大企业及科研院所都纷纷加大了低不饱和度高分子质量聚醚多元醇的研究力度。

金陵石化研究院在对 DMC 催化剂进行研究时,一举突破非晶态催化剂的限制,在催化剂制备工艺上,一改传统方法中需多次沉淀、多次过滤和反复混合络合的步骤,采用连续化的生产方法,通过多次配位制备出高活性且对晶态成分无特定要求的多组分双金属络合催化剂(MMC)。该 MMC 催化剂具有较高的活性,即使在很低浓度下使用,也能合成出性能优异的高分子质量低不饱和度聚醚多元醇。目前,该院已建成 MMC 聚醚中试装置,具有良好的经济效益和工业应用前景^[9-11]。

黎明化工研究院在 DMC 催化剂聚醚开发上也取得了一定的成绩。他们开发出的 DMC(W)系列催化剂所制得的聚醚多元醇具有相对分子质量高(3 000~10 000)、相对分子质量分布窄(仅约 1.2)、不饱和度低(仅 0.005 mol/kg)等特点。粗聚醚经精制后,各金属离子质量分数低于 10×10^{-6} ,其他各项指标也都达到和超过国外同类产品,为大规模工业化奠定了基础^[12-13]。

中国科学院山西煤炭化学研究所^[14]报道了一种 DMC 催化剂制备过程的聚醚多元醇。该催化剂能够在宽温度范围(40~150℃)、低浓度(催化剂质量分数约 0.01%)条件下,合成出不饱和度小于 0.006 mol/kg 的高分子质量聚醚多元醇。此外,该 DMC 催化剂具有易于从聚醚多元醇中分离的优点,精制后的聚醚多元醇中金属离子质量分数不到 4×10^{-6} ,各项指标达到国外同类产品的要求。南京工业大学(原南京化工大学)^[15]也对 DMC 催化剂聚醚进行了系统的研究,也取得了较为满意的成绩。

除此之外,天津石化三厂、江苏化工研究等单位也都正着手此类聚醚多元醇的研究,相信在不久的将来,我国高分子质量低不饱和度聚醚多元醇一定会真正走向市场,从而推动我国聚氨酯工业的发展。

2.3 聚合物聚醚多元醇

聚合物聚醚多元醇(POP)又称接枝聚醚多元醇,它是由乙烯基单体在多元醇中经本体聚合而制得。由于 POP 分子中既含有柔性的聚醚链,又含有一 CN、苯环等刚性链,可用于制备高回弹、高载荷性

的聚氨酯软质、半硬质泡沫塑料与弹性体。

国外许多大型公司对 POP 的研究一直较多,目前已有几十种牌号的聚合物多元醇面世,国内在这方面的研究起步较晚。20 世纪 90 年代后,随着技术不断发展及市场需求逐步扩大,国内许多研究单位如天津石化三厂、金陵石化二厂及黎明化工研究院等也都纷纷开展 POP 新品种的研究,现也有多种 POP 产品上市。

封彤波^[16]采用外加马来酸酯作大分子单体的工艺路线,合成了固含量为 28%(质量分数)、黏度小于 3 000 mPa·s 的白色聚合物多元醇。系统研究了大分子单体及链转移剂用量等诸多工艺因素对产物稳定性、黏度及共聚物的特性黏度的影响。实验结果表明,该聚合物多元醇具有高稳定性、低黏度等特点,同时具有良好的发泡性能。

万小龙等^[17-18]在合成中通过引入不同的分散剂、整理剂等克服了传统原位聚合法固含量较低、纯丙烯腈接枝和低分子质量聚醚接枝困难等难题,制备了高固含量、稳定分散的聚合物多元醇。该 POP 的合成工艺及设备与传统原位聚合法相接近,无须多大改造,具有良好的应用前景。另外,他们还利用巯基聚醚多元醇(RSH)巯基位链转移反应合成出固含量达 43%的高固含量聚合物多元醇,其产品的物理性能接近国外同类产品^[19]。

李学东和王凤艳^[20]报道了一种完全可以替代通用聚醚而直接用于软泡生产的聚合物多元醇。用该 POP 生产的软泡制品有更高的承载性、撕裂强度及拉伸强度,泡沫的耐燃性和耐油性也有所提高。高桥石化三厂^[21]研制成功一种固含量为 42%的 GPOP96-42 型 POP,它具有较低的黏度及良好的贮存稳定性。在软质泡沫塑料中掺入一定量的 GPOP96-42 可使泡沫塑料的物理性能得到明显改善,该产品可应用于块状软泡与模塑汽车座垫等的生产,其性能与进口 POP 相当。

另外,朱吕民^[22]发明了一种纳米级难燃聚合物聚醚多元醇(MPP)。该方法一改传统原料中需加阻燃剂、聚合物多元醇以及抑烟剂的办法,直接将三聚氰胺、氰基胍、甲醛单体分散或局部接枝到高活性聚醚多元醇结构中去。合成出的 MPP 聚醚具有难燃级别高、烟密度低、流动性好、与其他发泡物料配伍性良好且可长期贮存的优点。用该 MPP 聚醚与高活性聚醚多元醇、助剂复配、合成聚氨酯高回弹泡沫塑料的氧指数达 28%(体积分数)以上,烟密度小于 60%(比光密度),而回弹率可达 60%以上。

3 建议

总的说来,我国聚醚多元醇工业呈积极发展之势。但也暴露出不少有待解决的问题:

(1)企业规模过小,凝聚力不强。目前,我国已有大大小小聚醚生产企业达30多家,但迄今为止还没有一家年实际产量超过10万t。随着我国世贸组织的加入,贸易壁垒很快将不复存在,如何面对进口聚醚对中国聚醚市场的冲击是摆在每个聚醚生产企业的头等大事。只有企业与企业强强联手形成企业的规模化、集团化,壮大企业实力才能经受得住市场严峻考验。

(2)聚醚产品更新慢,技术含量相对较低。我国聚醚多元醇不管是从成本上还是从质量及产品多样性上,与欧美聚醚相比还有一定差距。建议国内各高校、科研院所与企业联合起来共同攻关,形成具有自己知识产权的产品体系,提高聚醚产品技术含量,做到以质取胜。

(3)生产效率低下,设备消化吸收不够。我国聚醚生产企业普遍存在开工率不足,生产能力与实际产量相差甚远的现象。究其原因,主要在于对现有设备消化利用率不够,未能真正做到“物为己用”。建议各大企业重视对设备及引进技术的消化吸收,积极开展引进技术再创新,靠自己的科研力量来提高企业的实际生产状况。

参考文献

- [1] 朱吕民. 聚氨酯合成材料[M]. 南京:江苏科学技术出版社, 2002.
- [2] 范星河,张骏骐,吴克莹.[J]. 聚氨酯工业,1995,10(4):6-8.
- [3] 孔新平,徐艳春,陶梅娟.[J]. 聚氨酯工业,2000,15(3):35-38.
- [4] 石芳录,王娟,王严平,等.[J]. 聚氨酯工业,2003,18(1):22-24.
- [5] 朱吕民,周斌.[J]. 聚氨酯工业,1998,13(1):37-41.
- [6] 袁康生.[J]. 聚氨酯工业,2001,16(2):46-48.
- [7] 李同续.[J]. 化学推进剂与高分子材料,1999,(2):26-27.
- [8] 颜再荣,杨淑英,余爱芳,等.[J]. 高分子通报,2001,(5):1-6.
- [9] 中国石化集团金陵石油化工有限公司.一种含硅碳链聚合物的双金属氰化物络合催化剂[P]. CN 1454916A,2003-11-12.
- [10] 黎松,韩勇,戚渭新,等.[J]. 化学推进剂与高分子材料,2000,(5):25-27.
- [11] 胡冰,黎松,陈成,等.[J]. 聚氨酯工业,2002,17(1):41-44.
- [12] 李正梅,陈玉贤,赵传富,等.[J]. 聚氨酯工业,1999,14(2):12-15.
- [13] 李正梅,赵传富,赵征,等.[J]. 聚氨酯工业,2001,16(1):31-33.
- [14] 中国科学院山西煤炭化学研究所.双金属氰化物催化剂及其制备方法[P]. CN 1080589C,2002-03-13.
- [15] 南京工业大学.聚醚多元醇合成用双金属络合物催化剂及其制备方法[P]. CN 1117790C,2003-08-13.
- [16] 封彤波.聚合物多元醇的合成[D]. 天津:天津大学硕士论文,1994.
- [17] 么庆金,万小龙,罗钟瑜.[J]. 聚氨酯工业,1994,9(4):36-39.
- [18] 罗钟瑜,修玉英,万小龙.[J]. 聚氨酯工业,1994,9(3):22-23.
- [19] 万小龙,颜文礼,胡忠伟,等.[J]. 聚氨酯工业,1994,9(3):24-27.
- [20] 李学东,王凤艳.[J]. 石油化工,2000,29(2):114-117.
- [21] 朱国强,顾良民,顾白宏.[J]. 聚氨酯工业,1998,13(2):28-31.
- [22] 朱吕民.纳米难燃聚合物聚醚多元醇及其制备方法和应用[P]. CN 1346836A,2002-05-01. ■
- [1] 朱吕民. 聚氨酯合成材料[M]. 南京:江苏科学技术出版社, 2002.
- [12] Yadav G D, Asthana N S. [J]. Appl Catal A: General, 2003, 244(2): 341-357.
- [13] Kozhevnikov I V. [J]. Chem Rev, 1998, 98(1): 176-197.
- [14] 吴庆银, 铁梅, 高云凯. [J]. 化学与粘合, 1998, (2): 82-83.
- [15] Pizzio I, Vázquez P, Cáceres C, et al. [J]. Catal Lett, 2001, 77(4): 233-239.
- [16] Lim S S, Park G I, Lee W Y. [J]. Catal Today, 2002, 74(3-4): 299-307.
- [17] Verhoef M J, Kooyman P J, Peters J A, et al. [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 27(2-3): 365-371.
- [18] 刘新河. [J]. 沈阳化工学院学报, 2000, 14(4): 313-315.
- [19] Kozhevnikov I V. [J]. Catal Rev Sci Eng, 1995, 37(2): 311-352.
- [20] Yadav G D, Doshi N S. [J]. J Mol Catal A: Chemical, 2003, 194(1-2): 195-209.
- [21] 赵振波, 孙闻东, 杨向光, 等. [J]. 催化学报, 2000, 21(3): 243-246.
- [22] 胡雪生, 陈标华, 董文国, 等. [J]. 北京化工大学学报, 2002, 29(1): 21-24.
- [23] 杜泽学, 凌云, 闵恩泽. [J]. 石油化工, 2003, 32(1): 1-4.
- [24] 王二强, 张金昌, 李成岳. [J]. 现代化工, 2002, 22(2): 11-14.
- [25] 金英杰, 任杰, 袁兴东. [J]. 燃料化学学报, 1999, 27(6): 495-500.
- [26] 杨军, 潘海水, 邓景发. [J]. 石油化工, 1991, 20(11): 755-759.
- [27] 许林, 胡长文, 王恩波. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 187.
- [28] Kuang Wenxing, Rives Alain, Ben-Tayeb Bouchta Ouled, et al. [J]. J Colloid Interface Sci, 2002, 248(1): 123-129.
- [29] Liu Yanyong, Koyano Gaku, Na Kyutae, et al. [J]. Appl Catal A: General, 1998, 166(2): 263-265.
- [30] 王军, 张玉辉, 丁键, 等. [J]. 南京化工大学学报(自然科学版), 2001, 23(1): 14-18. ■

(上接第35页)