

聚氨酯涂料中游离二异氰酸酯单体 分离研究现状

皮丕辉 文秀芳 程 江 杨卓如

(华南理工大学化学工程研究所, 广东 广州 510640)

摘要:介绍了聚氨酯涂料中游离二异氰酸酯单体含量超标和单体分离方法研究现状,并指出单体含量超标是制约聚氨酯涂料发展的关键问题。因刮板刮动物料作用,薄膜蒸发法具有停留时间短、蒸发温度低及能处理高黏性预聚物物料等特点,是较好的单体分离方法。采用减压蒸馏与内冷式刮膜薄膜蒸发联用的工艺路线,单体分离效果好,最终残余单体的质量分数可降低到 0.5% 以下。建议国内涂料界制订严格的单体控制标准,开发单体快速检测方法,并加强技术开发与合作攻克薄膜蒸发法降低游离二异氰酸酯单体含量这一技术难题。

关键词:聚氨酯;游离二异氰酸酯单体;薄膜蒸发

中图分类号:TQ028.8;TQ630.57

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0051-04

Research situation of free diisocyanate monomer separation in poly-urethane coatings

PI Pi-hui, WEN Xiu-fang, CHENG Jiang, YANG Zhuo-ru

(Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Present situation of content overproof and separation methods of free diisocyanate monomers of poly-urethane coatings were described. Overproof of monomer content is the key problem that restricts poly-urethane coatings' development. With the action of blades' wiping, thin-film evaporation method is characterized by short residence time, low evaporation temperature and ability to deal with high viscous pre-polymer, and suitable for monomer's separation. The technical process which combines vacuum distillation with thin-film evaporation has good effect of monomer separation, and the residual content of monomer can decrease to 0.5%. And it is suggested that the coating industry set strict standards of monomer controlling, develop quick check and measuring methods, and enhance the technical development and cooperation to solve the problem for decreasing the monomer content.

Key words: poly-urethane; free diisocyanate monomer; thin-film evaporation

我国聚氨酯涂料与世界发达国家相比,在品种、数量、技术水平等方面差距还很大,特别是在聚氨酯预聚物中二异氰酸酯单体的分离及其含量控制方面。美国和西欧等国家(地区)的最新涂料标准已要求聚氨酯预聚体和油漆中所含游离二异氰酸酯单体含量不大于 0.5% (质量分数,下同),而我国国家标准规定的游离单体含量为不大于 2%^[1]。国内绝大多数厂家对游离异氰酸酯单体并不加以控制,有的厂家的游离单体含量竟高达 8% 以上,降低聚氨酯预聚物产品中游离二异氰酸酯单体含量成为我国聚氨酯行业当前十分重要和迫切的问题^[2-4]。大量未转化的二异氰酸酯单体,如果不对其进行回收,会存在负面影响:一是造成产品成本增加,在经济上不合算,二是涂料施工时游离单体的大量挥发会影响涂料施工人员的健康,三是大量单体的存在会影响最

终漆膜的综合性能。因此,降低产物中游离二异氰酸酯单体的含量成为制备合格产品的一个重要的后处理工段。

1 游离二异氰酸酯单体分离方法

为了降低聚氨酯预聚物中游离二异氰酸酯单体的含量,国内外文献报道的分离方法有溶剂萃取法、聚合反应法、分子筛吸附法、减压蒸馏(或蒸发)法、共沸蒸馏法、薄膜蒸发法等。

溶剂萃取法采用混合烃类溶剂作萃取剂,加入到预聚物粗产品中,游离单体溶解于混合烃,而加成物因不溶解而析出于底层,分去上层混合烃,再加新鲜混合烃,反复多次,最终能将二异氰酸酯单体含量降低到 0.5% 以下。可以通过连续溶剂萃取法分离甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯

收稿日期:2003-10-21;修回日期:2004-03-23

基金项目:广东省自然科学基金(990648)和华南理工大学自然科学基金资助项目

作者简介:皮丕辉(1973-),男,博士,讲师,主要从事精细化工过程处理与产品开发研究,020-87112057,pphui@21cn.com, zhyryang@scut.edu.cn。

(HDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)等单体,主要装置有萃取釜、蒸发器、冷凝器等。由于溶剂萃取法的生产工艺比较复杂,耗时长(6~8 h),控制困难,且残留溶剂会影响产品性能,目前未能应用于工业化生产中^[5]。

聚合反应法是在预聚物制备时,采用酸抑制法或采用特定催化剂使游离二异氰酸酯单体二聚或三聚,将其含量降低^[6-9]。酸抑制法是采用调节酸度的化学助剂控制反应体系的总酸度,使游离单体发生聚合反应,最终单体含量可达 1% 左右,但难以达到 0.5% 以下。在反应体系中加入特定催化剂如 2,4,6-三(三甲胺甲苯酚),使游离单体自聚,最终游离单体含量可降低到 0.2%~0.3%。聚合反应法降低游离单体含量,因要采用新型的生产工艺,对于新产品的开发有其工业化应用,但是对于工艺比较成熟的预聚物产品中单体含量的降低,是不适用的。

美国 W.R.Grace & Co. 采用 60~80 nm 分子筛(Na₂O、Al₂O₃、SiO₂ 的摩尔比为 1:1:2.5)吸附分离预聚物中游离单体^[10],在一定温度下预聚物物料流过装有分子筛的塔,或者将预聚物物料与分子筛混合,小的单体分子穿过分子筛的小孔时,能够被吸附,而大的预聚物分子不能被吸附,最终能吸附 99% 的残留单体。含 2% 左右游离单体的预聚物通过分子筛吸附后,单体含量能够降低到 0.7%。此法也未见工业化应用。

国内外降低单体含量常用的方法是减压蒸馏(或蒸发)法^[11]。普通的减压蒸馏法分离二异氰酸酯单体时,为了降低蒸馏温度,必须尽可能降低蒸馏压力,这样才能保证预聚物不凝胶变质。但是在工业上实现高真空比较困难,即使能够达到,由于随溶剂和单体含量的降低,预聚物黏度变得极大(有的高达 1~10 Pa·s),致使蒸馏釜中各处受热不均,靠近壁面的预聚物极易因受热温度高、受热时间长而发生凝胶或分解。预聚物黏度高,还容易包裹游离的二异氰酸酯单体蒸气,使之不易蒸出,不能有效地降低单体含量(普通的减压蒸馏法一般将单体含量降低到 10% 左右比较容易)。

美国 Olin Corporation Research Center 报道了向预聚物体系中加入共沸剂进行减压蒸馏分离游离单体的方法^[12]。共沸剂为能与预聚物混溶的混合溶剂(如三缩四乙二醇二甲醚、二苯甲烷、二苯乙烷、邻苯二甲酸二甲酯等),但不会与—NCO 和—OH 反应,沸点温度比单体的沸点温度要高。加入预聚物质量的 1%~15% 的混合溶剂,在 80~140℃、67~1 332

Pa 的条件下,部分回流蒸馏,可将单体含量降低到 0.05% 左右。

鉴于普通减压蒸馏分离单体时热质传递效果差,国外普遍采用刮膜薄膜蒸发法来分离单体^[13-14]。刮膜薄膜蒸发器中特有的刮板结构能使预聚物物料在蒸发圆筒的加热面形成薄而均匀的液膜,且液膜在蒸发表面的停留时间也较短,液膜受刮板的搅动不容易包裹单体蒸气,强化了热质传递,可使单体从预聚物中迅速蒸发出来^[15-16]。目前国外都有工业化的薄膜蒸发生产装置进行预聚物的单体分离后处理,单机日产量可达到 10 t 以上。

2 薄膜蒸发法分离单体的研究现状

薄膜蒸发法分离单体时,由于物料在蒸发器中的停留时间短,一般要提高温度差来增强分离效率。提高温度差的途径有 2 种,一是提高蒸发壁面的加热温度,二是降低操作压力降低单体蒸发的温度。蒸发壁面的温度如果太高,容易引起预聚物物料凝胶而破坏整个分离过程。故在保证预聚物物料不凝胶变质的温度范围内,靠降低操作压力来增强分离效率是行之有效的方法。

国内现在分离单体所采用的薄膜蒸发器为普通的外冷式刮膜薄膜蒸发器,如图 1 所示,其冷凝器设计在蒸发圆筒的外部,从蒸发表面蒸发出来的单体蒸气,要经过比较长的管道才能到达冷凝表面,导致较大的管路流导损失,使得真空系统所能达到的操作压力只能在 133 Pa 以上。薄膜蒸发器所能达到的真空度较低时,加热温度要高,导致所得到的产品黏度高,颜色深,甚至产品凝胶后影响设备的正常运转;更重要的是,操作压力较高时,最终预聚物中游离单体含量降不下来,例如德国拜耳(Bayer)公司在 20 世纪 50 年代采用外冷式刮膜薄膜蒸发器脱除聚氨酯预聚物中游离 TDI 等单体,只能将其含量降低到 2% 以下,不能降低到 0.5% 以下。

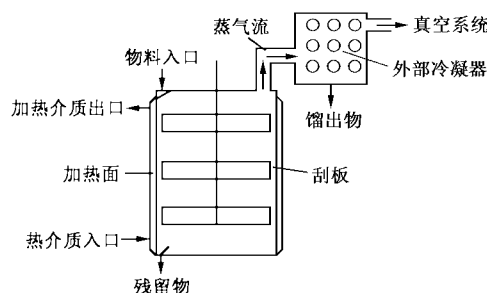


图 1 外冷式刮膜薄膜蒸发器

从操作工艺上对薄膜蒸发器进行改进,美国空气产品与化学品公司(Air Products and Chemicals, Inc.)在20世纪70到90年代,采用在外冷式刮膜薄膜蒸发器底部通惰性气体(氮气、氦气、干燥空气等)的方法来分离单体^[17-18],惰性气体的加入降低了单体的气相平衡浓度,提高了传质推动力,且缩短了物料在加热面的停留时间,最终将聚氨酯预聚物中TDI等单体含量降低到0.5%以下。

从结构上对薄膜蒸发器进行改进,将外部冷凝器移入到蒸发圆筒的内部,即内冷式刮膜薄膜蒸发器(见图2),缩短了蒸发表面和冷凝表面的距离,降低了单体蒸气从加热面到冷凝面的流导损失,可将操作压力降低到133 Pa以下,有时甚至达到分子蒸馏要求的压力范围(低于1.33 Pa)^[19]。采用内冷式刮膜薄膜蒸发器,当压力降低到133 Pa以下时,一方面降低了分离过程中单体的饱和蒸气压,另一方面蒸发温度也可相应降低,使预聚物发生凝胶或分解等不利反应的可能性降低,故能保证分离过程的顺利进行,将游离单体含量降低到0.5%以下。

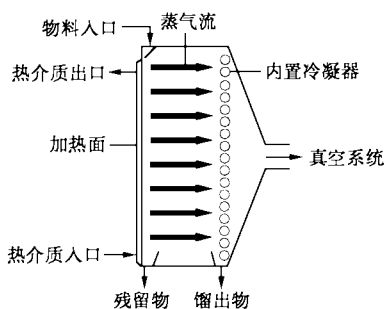


图2 内冷式刮膜薄膜蒸发器

西欧及美国等聚氨酯涂料水平较高的国家,现普遍采用内冷式刮膜薄膜蒸发法来降低预聚物中二异氰酸酯单体的含量,将其控制在0.5%以下。

3 国内单体分离的现状

国内一些涂料研究单位在预聚物中游离单体分离方面进行了一些研究。20世纪70年代末,上海涂料研究所和原化工部兰州涂料研究所分别采用溶剂间歇萃取和溶剂连续萃取装置,使甲苯二异氰酸酯-三羟甲基丙烷(TDI-TMP)加成物中游离TDI的含量降低到0.5%以下。1982年原化工部兰州涂料研究所在制备TDI-TMP加成物时,在反应过程中加入适量添加剂,使产品中游离单体含量降低到1.0%以下。

上海涂料研究所研制的HDI缩二脲产品(国家

“八五”攻关项目),虽然其外观、物理性能与进口相近,但由于游离HDI单体的分离技术不过关,采用自制的外冷式刮膜薄膜蒸发器未能有效降低产品中游离HDI单体的含量,致使所含的游离HDI单体比进口产品高得多。

国内很多涂料厂家采用普通的薄膜蒸发器来分离单体,属于德国20世纪50年代的技术,一般能将单体含量降低到3%~4%,但是很难将单体含量降低到2%以下。

华南理工大学化学工程研究所采用分子蒸馏实验室装置和内冷式刮膜薄膜蒸发器中试装置进行TDI-TMP预聚物中游离TDI的分离,提出单体分离的关键问题是温度-压力-黏度的控制,并确立了减压蒸馏和薄膜蒸发联用单体分离工业化生产的工艺路线,如图3所示。采用此工艺路线,控制温度在预聚物不凝胶变质的范围内,保证预聚物在管道和蒸发器中的流动性,最终有较好的单体蒸出效果。

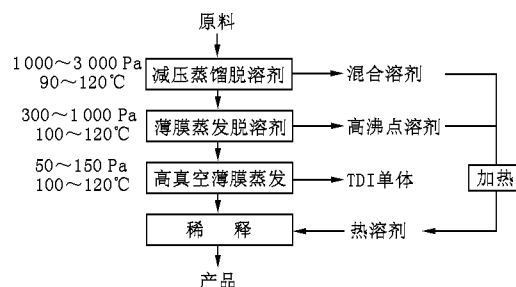


图3 减压蒸馏和薄膜蒸发联用脱除聚氨酯预聚物中游离单体工艺

国内涂料行业长期以来配置分散,企业力量薄弱,基本技术与装备水平较低,技术开发投入不足,又缺乏与别的化工行业的技术交流协作,对聚氨酯预聚物类高黏性流体进行薄膜蒸发的传热和传质规律研究不够,长期未能开发工业化设备,以至于长久以来未能掌握聚氨酯预聚物的薄膜蒸发技术。

20世纪90年代末期原化工部组织专家去国外考察,拟引进薄膜蒸发分离游离单体技术水平高的德国拜耳公司的生产技术,但该公司不愿出售该技术。国外对此技术一直保密,在公开的文献中也未见用于分离游离单体的蒸发设备结构的详细报道。为了达到新的国际标准,目前国内没有一种比较适宜用于分离聚氨酯涂料固化剂中游离单体的薄膜蒸发器。

4 建议

近几年来,随着我国聚氨酯涂料产量的迅速提

高,应用的迅速扩大以及人们环保意识的日益强烈,解决我国聚氨酯预聚物中游离 TDI 含量太高的问题的呼声日益高涨,许多专家都发出了应加快解决聚氨酯涂料中游离 TDI 引起的中毒问题的强烈呼吁。国内涂料行业自力更生攻克单体含量超标难题,推动聚氨酯涂料向前发展,必须进行以下工作:

(1)与国际聚氨酯涂料标准接轨,修改现行的将游离单体含量控制在 2% 以内的标准,要求将含量控制在 0.5% 以下,对生产企业施加压力,使其增加技术开发的投入。

(2)加快开发快速测定游离异氰酸酯含量的仪器和方法,以强化对涂料及施工过程中游离单体的检测。

(3)加强涂料生产企业与科研院所的合作,利用企业的经费和科研院所的科研人员,开发内冷式刮膜薄膜蒸发分离单体技术,真正解决聚氨酯预聚物中单体含量超标问题。

(4)加强单体分离技术领域的技术合作与交流,研究单位对自己的研究成果勇于公开和推广,使其具有实用价值。

开发薄膜蒸发法降低聚氨酯预聚物中单体含量这一技术,不仅会加快聚氨酯涂料中新型产品的研究开发,提高国产聚氨酯涂料的水平,而且还会对我国高质量的聚氨酯胶粘剂和弹性体的应用开发具有较大的推动作用^[20];同时还会掌握高黏性流体在薄膜蒸发过程的热质传递规律,开发自己的新型内冷式真空薄膜蒸发器专利产品,并将其推广应用于其他高黏性及热敏性物料的分离,其经济效益与社会效益也是十分可观的。

参考文献

[1] 刘纪元.[J].涂料技术,2000,(1):55-59.

[2] 赵金榜.[J].现代涂料与涂装,2000,(3):33-35.

[3] 佚名.[J].涂料工业,2000,30(2):43.

[4] 刘庄勋.[J].中国涂料,1999,(4):17-18.

[5] 盛茂桂.[J].涂料技术,1998,(2):53-55.

[6] 盛茂桂,邓桂琴.新型聚氨酯树脂涂料生产技术与应用[M].广州:广东科技出版社,2001.2.

[7] Mobay Chemical Company. Prepolymer composition[P]. US 3384624, 1968-05-21.

[8] Farbenfabriken Bayer AG. Glycol modified isocyanurate containing polyisocyanates[P]. US 3248372, 1966-04-26.

[9] Montedison SpA. Process for preparing high molecular weight polyisocyanates[P]. US 3883577, 1975-05-13.

[10] W R Grace & Co. Removal of unreacted tolylene diisocyanate from urethane prepolymers[P]. US 4061662, 1977-12-06.

[11] 虞兆年.涂料工艺(第二分册)[M].北京:化学工业出版社,1996.9.

[12] Olin Corporation Research Center. Removal of unreacted diisocyanate from polyurethane prepolymers[P]. US 4385171, 1983-05-24.

[13] Farbenfabriken Bayer AG, Mobay Chemical Company. Isocyanates and method of preparing same[P]. US 3183112, 1965-05-11.

[14] Air Products and Chemicals, Inc. Low melting urethane linked toluenediisocyanates[P]. US 4683279, 1987-07-28.

[15] 皮丕辉,杨卓如,马四朋.[J].现代化工,2001,21(3):41-44.

[16] 陆杰,张玲.[J].化工科技,2001,9(6):51-54.

[17] Air Products and Chemicals, Inc. Preparation of urethane prepolymers having low levels of residual toluene diisocyanate[P]. US 5051152, 1991-09-24.

[18] Air Products and Chemicals, Inc. Preparation of urethane prepolymers having low levels of residual toluene diisocyanate[P]. US 5202001, 1993-04-13.

[19] 皮丕辉,文秀芳,程江,等.[J].精细化工,2003,20(7):399-403.

[20] 李绍雄,刘益军.聚氨酯胶粘剂[M].北京:化学工业出版社,1998. ■

潍坊正远粉体工程设备有限公司

主要产品:LHA/C型气旋式气流粉碎机;LHB型微粉分级机;LHD型粗粉分级机;粉体连续改性机;高效旋风收集器;袋式除尘器;粉体气力输送设计

电 话:0536-8880795
8889763
8899316

上海新瑞机电有限公司

主要产品:MBE-100系列高剪切乳化机标准型、普通型;RB盘条式混合机;MDA多功能混合机系列;静态混合器;臭氧发生器;制氧机;氧化塔;脱硫罐;冷凝器等

电 话:021-64544111 54486909 54486513
13901897168