

小议分离游离异氰酸酯



虞兆年

聚氨酯涂料性能优良,在我国发展很快。为了关注人民健康安全,国家颁布了强制性标准GB18581-2001,规定聚氨酯涂料中游离TDI含量必须不大于0.7%,自2002年元旦起执行,迄今已四年了。

在规定发布后的四年中,引起涂料工业界密切关注,尝试了不同的方法以求达到规定的标准。诸方法均集中于制备多异氰酸酯的工艺,分为化学法和薄膜蒸发法。

(1)化学法:不需增添设备,通过调整二异氰酸酯与多元醇的适当配比和控温工艺,或添加少量催化剂,制得符合要求的多异氰酸酯,便于国内推广。

(2)薄膜蒸发法:需增添高真空刮膜蒸发设备,其中又分为外冷凝Luwa式蒸发器和内冷凝短程蒸发器,该又称为分子蒸馏器。

1 化学法

化学法的优点是不需增添特殊设备,可在普通的反应锅中操作,适合我国目前许多中型涂料厂的现状。研究此方法最多的当推北方涂料工业研究设计院厦门技术开发公司的方旭升及同事,做了大量实验,发表了一系列技术报告^[1-8],获得了满意的成绩,“不需要增添特殊设备,根据要求可以制取游离TDI含量各小于2.0%,小于1.0%,小于0.5%(固体含量50%计)等不同档次的产品”。

现今北方涂料工业研究设计院销售的产品有:

PLD系列TDI-TMP固化剂,游离TDI 0.5%;

PLT系列TDI-TMP固化剂,游离TDI 1.0%。

另一种化学法是丁学文等在TDI-TMP反应后加入胺类催化剂,使未结合的TDI三聚而降低游离的TDI产品的NCO基约降至7.3%,游离TDI为1.0%~1.2%,此是3000L反应釜的制品^[9]。除了加成物以外,也有用化学法制分子量较大的预聚物,石英英等配漆后游离TDI含量在0.5%左右^[10];方旭升用化学法合成的3054加成物(游离TDI < 1.0%),再与聚醚或聚酯多元醇扩链,则得预聚物的游离TDI计算值为0.4%~0.7%^[5]。他文中称预聚物制湿固化涂料,此名称不妥,国外普遍称moisture curing,不称wet curing,上海曾有漆工误解,在水湿的物面上涂,应称为潮气固化涂料为妥。

2 薄膜蒸发法

此是笔者在1973年化工部组织的涂料技术班中介绍

的国外上世纪50年代的工艺。当时阅读了国外文献,后来并与国外企业交流得知的实践情况,其TDI-TMP加成物:

德国拜耳公司Desmodur L75(75%固体),游离TDI < 0.5%;

意大利SAPICI加成物(75%固体),游离TDI < 0.5%;

日本NPU Coronate1(75%固体),游离TDI < 0.5%;

韩国爱敬公司AK-75(75%固体),游离TDI < 0.5%。

此类进口产品,经我国分析测试,往往游离TDI约为0.3%,甚至低至0.13%(方旭升测拜耳L75)^[5]。

若用其配制涂料,按1kg固化剂配2kg羟基组分,则涂料中(甲加乙组分)游离TDI含量约为:

$$\frac{0.3\%}{1+2} = 0.1\% \text{ 比我国国标规定的} 0.7\% \text{, 仅为其} 1/7 \text{。}$$

鉴于国外此类产品采用薄膜蒸发已半个世纪,我国也可考虑赶上水平。

薄膜蒸发早期采用Luwa式,其冷凝器在外部,虽结构较简单,但在高真空下,在加成物中TDI蒸出的平均自由程较短,蒸出效率稍低。国内尝试此设备的有:

(1)北方涂料工业研究设计院张定军等^[11];

(2)广东顺德华润涂料有限公司曾光明等。

3 内冷式短程薄膜蒸发器

它也是相似的旋转刮板薄膜蒸发器,其优点是鉴于高真空下蒸发TDI的平均自由程较短,将冷凝器装在蒸发器的内部中央,便于TDI冷凝排除,所以称为“短程”、“内冷”。该设备原是供蒸发热敏的精细产品,称为分子蒸馏器,结构复杂价格高。华南理工大学胡孝勇等^[12]曾试以二级蒸除游离TDI。但国内涂料界真正以工业规模投产的,是上海华生化工厂经中国涂料工业协会江磐副理事长介绍,引进北京化工大学杨村教授等开发的分子蒸馏器^[13]而获得成功。上海华生化工厂非常关心游离TDI问题,曾出40万元巨款购买了化学法技术,现今正常生产的是分子蒸馏技术,可参见该厂王建中工程师的技术报告^[14]。生产出来的S685固化剂的游离TDI 0.35%,受到用户普遍好评。

2005年笔者参加了广东顺德华润涂料有限公司的薄膜蒸发器(外冷凝式)的TDI-TMP加成物中间试验(pilot plant)鉴定会,经连续数十次操作,产品水白清澈,游离TDI含量0.3%,但只是中间试验,目前实际工业规模生产的仅上海华生化工厂一家。

4 HDI 游离单体

我国涂料工业研发多异氰酸酯集中于TDI 因为:(1)该产品大量用作木器和地板清漆 稍泛黄影响不大。(2)TDI 是大量商品,供泡沫、密封剂、粘合剂等等工业使用,容易购得,而GB18581 标准也只分析TDI。(3)TDI 的2位和4位活性差别,容易操作。

但TDI 耐候性差,会泛黄失光,所以改用HDI 多异氰酸酯,进口很多。北方涂料工业研究设计院的张定军等^[11]曾作了HDI 三聚体的合成和薄膜蒸发的研究,得产物(75%固体)的NCO 基含量为(16±1)%,游离HDI 含量 2.0%。

市场上进口的HDI 多异氰酸酯有二种:

- (1) 缩二脲(如Desmodur N75),游离HDI 0.5%;
- (2) 三聚体(Desmodur N3390),游离HDI 0.15%。

法国Rhodia公司的HDI 产品:

Toionate HDB(75%)缩二脲游离HDI 0.3%;

Toionate HDT(90%)三聚体游离HDI 0.2%。

可见缩二脲不稳定,久贮游离HDI 会升至0.9%。

三聚体3390早期生产时的规格游离HDI < 0.5%、1992年时的规格游离HDI < 0.2%、现今游离HDI < 0.15%。

可见国外也在不断地研究,与时俱进。

5 分析方法

欲界定游离TDI 的含量,必需正确的定量分析法,目前通用的有:气相色谱法ASTM D 3432;气相色谱法DIN5 5956;高效液相色谱法 P. McFadyen^[15-16]。

我国涂料工业对分析法也作了研究,如:

(1)张卫群、陶丽娟:聚氨酯涂料中TDI 游离单体的气相色谱分析法^[17];

(2)童国忠:游离TDI测定的操作技巧^[18];

(3)童国忠:HDI 缩二脲中游离单体的气相色谱分析法^[19];

(4)张泉福、雍自勤:高效液相色谱法测定聚氨酯预聚体中游离芳香族二异氰酸酯^[20];

(5)汪世平、潘国生:HPLC测定预聚物中的游离TDI^[21]。

分析方法非常重要,力求正确,重现性,各实验室之间的再现性。例如测定VOC 的方法,就有争论。前述的许多合成试验,大多用气相色谱,也有用液相色谱^[12],必须多次积累经验,各方交流,以求一致。

6 小议

我国涂料业自执行GB18581 强制标准以来,质量提高,安全卫生改善,许多化学家做出了贡献。我国涂料工业的结构与国外略有差异。外国很多是由少数大厂生产多异氰酸酯 如德国的拜耳、BASF Degussa 意大利的SAPICI,法国的Rhodia,日本的NPU,ASAHI,武田,然后由涂料厂购买配漆。

我国地域辽阔,各地区均设有涂料厂,自行制造多异氰酸酯。这是计划经济的布局,如兰州、西安、北京、天津、沈阳、武汉、上海、常州、苏州、杭州等等,数十家涂料厂自制多异氰酸酯 近日广东省涂料厂制多异氰酸酯更不可胜数。所以中型工厂都关注化学法工艺,以符合目

前的0.7% 低标准要求。

广东江门市制漆厂的程建、梁赞流撰文认为^[22]“薄膜蒸馏法目前在我国尚不可取”,该厂既生产涂料,又出售树脂,要购置薄膜蒸发器不可取是正确的,但认为“在我国不可取”则观乎近邻韩国早已有了。我国涂料产量已登全球的第二位,尤其聚氨酯涂料已形成相当规模产量,若不高标准要求则太落后了。虽然我国在降低游离TDI 的工作方面有了可喜的进展,但离国际先进水平尚有距离,希望中国涂料工业协会与学会关心、组织、协调、联络大专院校,不断进展,赶上国际先进水平。国际上VOC, HAP 的要求逐步提高,欧洲在讨论REACH, 笔者相信我国的GB18581标准也会提高。

参考文献

- [1] 方旭升.现代涂料与涂装,2001(5):24-25
- [2] 方旭升.现代涂料与涂装,2001(6):27-29
- [3] 方旭升.张彩珍.涂料工业,2003(1):28-31
- [4] 方旭升.现代涂料与涂装,2002(5):21-23
- [5] 方旭升.涂层新材料,2005(4):20-22
- [6] 方旭升 张彩珍.涂层新材料厂 2004(2):38-41
- [7] 方旭升,张彩珍.上海涂料2006(1):26-28
- [8] 方旭升.现代涂料与涂装技术.中国轻工出版社,2005:60-67
- [9] 丁学文,张雪峰.涂料工业,2002(12):15-17
- [10] 石玉英,等.中国涂料,2004(1):28-30
- [11] 张定军,等.现代涂料与涂装,2001(2):7-9
- [12] 胡孝勇,等.涂料工业,2004(10):1-3
- [13] 杨村,于宏奇,冯武文.分子蒸馏技术.化学工业出版社,2003
- [14] 王建中.中国涂料,2003(5):42-44
- [15] P. McFadyen, J. of Chromatography, 1976:468-473
- [16] Von Uwe Lotg, Farbe+ Lack, 1979(3):172-175
- [17] 张卫群,陶丽娟.上海涂料,2000(1):43-46
- [18] 童国忠.上海涂料,2005(6):25-27
- [19] 童国忠.上海涂料,1997(1):22-26
- [20] 张泉福,雍自勤.涂料工业,1987(12):46-50
- [21] 汪世平,潘国生.上海涂料,1996(2):85-88
- [22] 程建,梁赞流,中国涂料,2003(1):31-33

收稿日期 2006-03-28

