

# 分子蒸馏技术及其在涂料和树脂工业中的应用

杨 村,冯武文 (北京化工大学新特科技发展公司,北京 100029)

摘 要:介绍了分子蒸馏技术原理、特点及其在涂料和树脂工业中的典型应用实例。

关键词:分子蒸馏;涂料固化剂;异氰酸酯;酚醛树脂;环氧树脂;丙烯酸酯

中图分类号:TQ 630.6 文献标识码:A 文章编号:0253-4312(2008)02-0033-03

## Molecular Distillation Technology and Its Application in Coatings and Resin Industry

Yang Cun, Feng Wuwen

(Xinte Scientific and Technological Development Corp Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** This paper mainly introduces the basic principle and characteristics of molecular distillation technology as well as its applications in coatings and resin industry.

**Key Words:** molecular distillation; paint curing agent; isocyanate; phenolic resin; epoxy resin; acrylic resin

### 0 引 言

分子蒸馏技术是区别于传统真空蒸馏技术的一种高真空蒸馏技术,它依据分子运动平均自由程的差别,能在远离混合物沸点的温度下实现物质的分离,因此,该项技术特别适宜于高沸点、热敏性物料的分,可极大地降低被分离物料的热损伤程度,极好地保护物料的特有品质。该项技术已广泛应用于各个工业领域,在涂料和树脂工业中也有广阔的应用前景,可用作产品脱溶剂、脱单体、脱环化物、提纯及脱色的有效手段。

### 1 分子蒸馏的基本原理

#### 1.1 分子运动平均自由程

分子运动自由程:一个分子相邻两次分子碰撞之间所走的路程。

分子运动平均自由程:任一分子在运动过程中都在变化自由程,而在一定的外界条件下,不同物质的分子其自由程各不相同。就某一种分子来说,在某时间间隔内自由程的平均值称为平均自由程。

由热力学原理可知,分子运动平均自由程如式(1)所示。

$$\lambda_m = \frac{K}{\sqrt{2}} \cdot \frac{T}{d^2 P} \quad \text{式(1)}$$

式中:  $\lambda_m$ —分子运动平均自由程

$d$ —分子有效直径

$P$ —分子所处环境压强

$T$ —分子所处环境温度

$K$ —波尔兹曼常数

由式(1)可以看出,分子运动平均自由程的大小取决于系统的压力、温度及分子的有效直径;在系统的压力、温度一定时,不同种类的分子其分子运动平均自由程也不相同。

#### 1.2 分子蒸馏技术的基本原理

图 1 为分子蒸馏原理图。

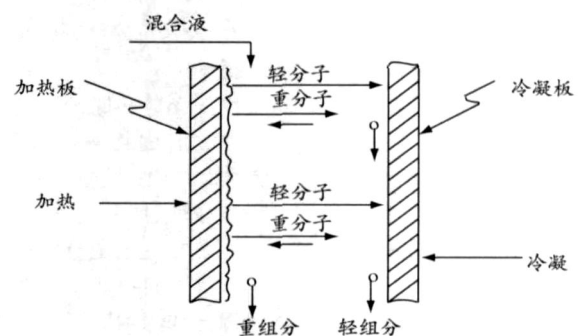


图 1 分子蒸馏原理示意图

Fig 1 Mechanism of molecular distillation

由图 1 可以看出:液体混合物为了达到分离的目的,首先进行加热,能量足够的分子逸出液面。轻分子的平均自由程大,重分子的平均自由程小,若在离液面小于轻分子的平均自由程而大于重分子平均自由程处设置一冷凝面,使得轻分子落在冷凝面上被冷凝,而重分子则因达不到冷凝面,而返回原来液面,这样就将混合物分离了。

作者简介:杨村(1967—),教授级高工,北京化工大学新特公司总工,主要从事分离技术的研究,获发明专利 52 项,发表论文 10 余篇,专著一部。

## 2 分子蒸馏技术的特点

(1)分子蒸馏的操作真空度高、操作温度低。由于分子蒸馏是依据分子运动平均自由程的差别将物质分开,因而可在低于混合物的沸点下将物质分离。加之其独特的结构形式决定了其操作压强很低,一般为 0.13~1.33 Pa,这又进一步降低了物质的沸点,因此,分子蒸馏可在远低于混合物沸点的温度下实现物质的分离。一般地讲,分子蒸馏的分离温度比传统蒸馏的操作温度低 50~100。

(2)受热时间短。在分子蒸馏器中,受热液体被强制分布成薄膜状,膜厚一般为 0.5 mm 左右,设备的持液量很小,因此,物料在分子蒸馏器内的停留时间很短,一般几秒至十几秒,使物料所受的热损伤极小。这一特点很好地保护了被处理物料的颜色和特性品质,使得用分子蒸馏精制的产品在品质上均优于传统真空蒸馏法生产的产品。

(3)分离程度高。分子蒸馏比常规蒸馏有更高的相对挥发度,分离效率高。这使得聚合物可与单体及杂质进行更有效的分离。

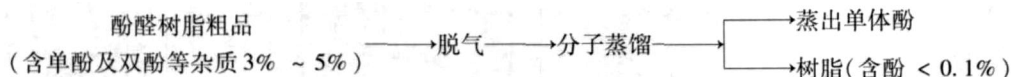
## 3 分子蒸馏技术在涂料和树脂工业中的应用

分子蒸馏技术的特点决定了它在涂料和树脂等聚合物的精制中存在着传统技术无法比拟的优势。由单体所合成的聚合物或加成物一般都是热敏性物质,在精制过程中,尤其在单体脱除时,温度一高,聚合物就容易歧化缩合或分解。因此,采用传统的真空蒸馏无法达到满意的精制效果。而采用分子蒸馏技术,在极高真空度及在较低的温度下进行物料分离,则能极好地保护聚合物产品的品质。因此,分子蒸馏技术在聚合物精制方面具有突出的优势。

### 3.1 脱除产品中的单体

#### 3.1.1 聚氨酯涂料固化剂——异氰酸酯加成物或预聚物中单体异氰酸酯的脱除

聚氨酯固化剂一般是由聚酯、聚醚等含羟基低聚物或多元醇与二异氰酸酯反应而成。用传统方法合成的异氰酸酯加成物或预聚物中,一般都含有一定量的游离异氰酸酯单体,它不但影响固化剂的性能,而且因其沸点较低、挥发性较大,使产品具有刺激性气味,既污染环境,又对施工人员的身体有极大危害,尤其是甲苯二异氰酸酯(TDI)对人们的健康危害更大<sup>[2]</sup>。因此,固化剂中游离单体的清除已成为国际上共同关注的难题,发达国家长期以来一直不断提高固化剂的加工制



#### 3.2 脱除产品中小分子低聚物(脱除聚四氢呋喃二醇中的环醚及低相对分子质量二醇)

四氢呋喃聚醚(即聚四亚甲基醚二醇,简称 PIMEG)是一种端伯羟基的线型聚醚二醇,由四氢呋喃(THF)经阳离子开环聚合而制得。PIMEG是生产高性能嵌段聚醚型聚氨酯及聚醚酯弹性体的重要嵌段原料,广泛应用于弹性体、涂料、胶

造水平,以最大程度地降低游离 TDI 对环境和人们身体健康的危害,但因技术难度大,世界上仅有少数发达国家的少数公司攻克了该项技术,而且技术保密性极强,并对我国进行技术封锁。

在国家标准颁布前,传统工艺生产的固化剂游离 TDI 含量一般在 3%~5%,有的甚至高达 5%~7%。2001 年国家颁布了 GB18581—2001《室内装饰装修材料溶剂型木器涂料中有害物质限量》强制标准,规定涂料总量中游离 TDI 0.7% (相当于固化剂中游离 TDI 2%)。尽管该规定与固化剂中游离 TDI 0.5% 的国际先进水平相差很大,但仍然在我国涂料行业,尤其是在聚氨酯涂料行业引起了不小的震动。为了达标,国内许多涂料企业都不得不大批采购价格相对昂贵的进口固化剂产品,这一方面使国外企业生意兴隆、财源广进,而另一方面却造成了国内企业生产成本的上升和受制于人,不利于我国涂料产业的长期健康发展。

因此,解决聚氨酯涂料固化剂中游离 TDI 含量太高的问题已成为我国涂料工业的当务之急。

2001 年初北京化工大学新特公司与上海华生公司依据国际环保要求,并结合国内需求,进行联合攻关,开发了应用分子蒸馏技术生产环境友好型聚氨酯固化剂的工程化技术,所生产的产品中游离 TDI 的含量可根据需要控制在 0.09%~0.5%,表 1 为本项目开发了几种不同品种固化剂产品经国家涂料质量监督检测中心测试的结果。

表 1 国家涂料质量监督检验中心实际测试结果  
Table 1 Actual result from national quality supervision testing center for paint

项目	样品		
	GXT 45	GXT 75	GXTJ 45
黏度	13 s	2 100 mPa·s	15 s
不挥发分含量 / %	45.6	76.7	45
异氰酸根含量 / %	7.8	13.1	4.4
游离 TDI 含量 / %	0.09	0.47	0.16
备注	(混合溶剂稀释)	(乙酸乙酯稀释)	(混合溶剂稀释)

#### 3.1.2 酚醛树脂中单体酚的脱除

酚醛树脂中一般含有 3%~5% 单体酚及双酚等小分子物质,传统的方法是用真空蒸馏的方式脱除,但很难将单体酚脱除干净,而且酚醛树脂在高温下容易缩合变质,而采用分子蒸馏则能很好地解决这一问题,过程如下:

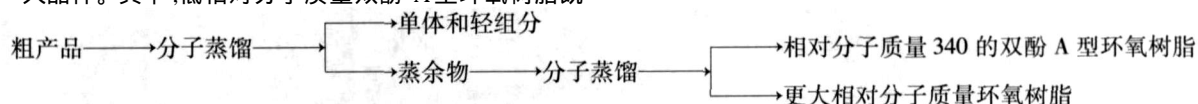
粘剂、合成革等的生产。作为嵌段聚氨酯的软段材料,PIMEG 被广泛应用于制备氨纶弹力纤维及其他弹性材料。

THF 开环聚合的研究,自 1937 年提出其反应机理后,受到广泛的重视。目前已有数种催化工艺应用于工业化生产,但都存在不尽人意之处。其中 THF 在聚合中会产生一定量的环醚及低相对分子质量的二醇,这些物质对产品的使用性能有一定

影响,因此必须脱除。传统工艺多采用溶剂萃取法,不仅效率差、成本高,而且溶剂的回收量大,对环境的污染也大。笔者通过应用分子蒸馏技术很好地解决了这个问题,使产品中的低分子物质由 4.7%脱除至 0.75%。通过万吨级生产线上的应用,证明分子蒸馏技术在脱除聚醚类产品中的低分子是非常有效的。

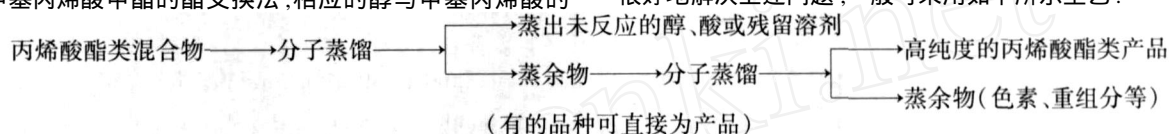
### 3.3 获取高纯度产品(制取相对分子质量为 340 的双酚 A 型环氧树脂)

双酚 A 型环氧树脂是环氧家族中产量最大、用途最为普遍的一大品种。其中,低相对分子质量双酚 A 型环氧树脂既



### 3.4 树脂用高品质单体纯化(甲基丙烯酸酯类的提纯)

甲基丙烯酸酯类是合成丙烯酸酯树脂的重要原料,可广泛应用于树脂、橡胶改性剂、涂料、胶粘剂、油脂、造纸、皮革、纺织品、水处理、油田化学等方面。其合成方法一般有相应的醇与甲基丙烯酸甲酯的酯交换法;相应的醇与甲基丙烯酸的



## 4 分子蒸馏技术在涂料和树脂工业中应用现状及发展趋势

分子蒸馏技术作为一种新型的、有效的分离手段,其应用十分广泛,尤其适合于高沸点、热敏性及易氧化物料的处理。国外已成功地将分子蒸馏技术应用至百种产品以上,并早已应用到树脂等聚合物精制的工艺中。我国由于在分子蒸馏技术的研究方面起步较晚,目前应用的品种还不多,但可喜的是,在聚合物精制方面的应用北京化工大学新特公司已取得了成功经验。

目前,北京化工大学新特科技发展公司所开发的该项技术已应用于多种产品的生产,并已建厂 40 余家,其中包括在聚合物脱单体方面的应用,因此,利用国产分子蒸馏装置改进

是电器、电子浇注绝缘材料、胶粘剂、浸渍漆等的重要原料,又是采用链增长法制备中、高相对分子质量环氧树脂的起始预聚物。因此,低相对分子质量环氧树脂的质量和原料单耗对整个环氧树脂的应用和生产起着决定性作用。近年来,低相对分子质量环氧树脂的制造技术有了很大的进步,但由于环氧氯丙烷和双酚 A 两种单体的反应十分复杂,直到今天人们用尽各种方法也不能一步合成相对分子质量为 340 的双酚 A 型环氧树脂产品。而借助分子蒸馏技术就可制得该产品,过程如下所示:

直接酯化法;甲基丙烯酸甲酯和环氧丙烷的混合反应等。不管哪种反应,反应后的产品都需要提纯,由于丙烯酸酯类都有一定热敏性,故采用传统真空蒸馏不仅纯度不高,而且过高的操作温度会导致产品的得率不佳,而采用分子蒸馏技术则可很好地解决上述问题,一般可采用如下所示工艺:

传统的树脂等聚合物的精制工艺,已具备了技术及经济优势,必将会得到很大的发展。

### 参考文献

- [1] 冯武文,杨村,于宏奇. 分子蒸馏技术及其应用 [J]. 北京:化工进展, 1998(6): 26 - 29.
- [2] 王德中. 环氧树脂生产与应用 [M]. 北京:化学工业出版社, 49 - 56.
- [3] 涂料工艺编委会. 涂料工艺 [M]. 北京:化学工业出版社, 726 - 735.
- [4] 马占镖. 甲基丙烯酸酯及其工艺 [M]. 北京:化学工业出版社.

收稿日期 2007 - 12 - 07 (修改稿)

(上接第 32 页)

50%粉末分散于水中后的各项性能如下: 黏度: 324 mPa·s  
平均粒径: 3 μm; pH 值: 8; 最低成膜温度: 0。

## 3 结 语

(1)软核硬壳核壳结构的乳胶粒子设计能够很好地解决乳液在较低温度下成膜和较高温度下干燥的矛盾。

(2)通过对乳液进行微观分析发现:半连续法制备的乳液具有较窄的粒径分布、较低的黏度、明显的核壳结构,适合进行喷雾干燥。

(3)喷雾干燥过程中,当进口温度为 120, 出口温度为 60 时,喷雾干燥具有较高的干燥效率,制备的产品含水率较

低 (0.89%), 粘结强度最大 (0.91 MPa)。

### 参考文献

- [1] 邱 聪,董炎明,汪剑炜. 可再分散聚合物粉末研究进展 [J]. 化工进展, 2004(11): 1 184 - 1 188.
- [2] BASF AKTIENGESELLSCHAFT. Use of unsaturated sulfonic acid polymers as spray drying assistants: US, 546297 [P]. 1995 - 10 - 31.
- [3] SCHAW NGAN. Redispersible acrylic emulsion powder and its production: JP, 11292906 [P]. 1999 - 10 - 26.
- [4] 钱树德. 干燥过程中的节能方法 [J]. 化工进展, 1988(2): 38 - 41.

收稿日期 2007 - 11 - 08 (修改稿)