

涂料领域合理应用TDI的 讨论

刘宝丰 王坚智 王德秋 徐进 周玲

聚氨酯研究所

主讲：周玲

摘要

- 本文从聚氨酯涂料领域的现状及发展趋势出发，分析了TDI在合成聚氨酯固化剂过程中，较其他异氰酸酯相比的几种优势。分别从成本和对固化剂影响等方面介绍了几种适合以TDI为原料的涂料品种及其应用场合。

1、前言

- 当前涂料行业领军的三大树脂分别为丙烯酸树脂、环氧树脂以及聚氨酯树脂，其中聚氨酯树脂以其优良的耐候性、耐溶剂性、抗低温及与基材结合力高等优点，应用越来越广泛。目前市场上的聚氨酯树脂以双组分为主，即固化剂组分和羟基树脂组分。
- 通常双组份聚氨酯涂料包括固化剂、树脂（成膜物质）和稀释剂三大部分，其中固化剂组分是以异氰酸酯为主要原料而合成的。涂料行业中常用的异氰酸酯为TDI、HDI、MDI及IPDI等四种，应用最多的是甲苯二异氰酸酯(TDI)。

2、TDI聚氨酯固化剂的优势

TDI是国内涂料行业中应用量最大的二异氰酸酯。

1、HDI挥发性及毒性都高于TDI，不利于聚氨酯漆的环保性；其次TDI反应活性明显高于HDI（TDI在70℃下与醇类物质反应速度是HDI的353倍），故生产转化率好；再次TDI型的漆膜硬度、附着力以及大多种溶剂的溶解度好于HDI型（如环己酮等），在木器底漆及防腐漆上使用非常理想。

2、TDI聚氨酯固化剂的优势

- 2、MDI合成的固化剂会形成双醌式结构，黄变较TDI更为严重。MDI本身活性过高，其固化剂施工时间很短不适合喷涂的施工方式，因此受到很大限制，且价格也不占优势，在涂料行业的用量有限。
- 3、IPDI虽然性能好于HDI，但价格非常高，且基本依赖进口，只有特别高档的涂料品种才会使用其作为原料。
- 4、2009年以来国内TDI市场进入饱和期，市场价在两万元/吨左右仅是HDI的1/4，故拥有巨大价格优势，且合成固化剂的生产成本及技术难度较低。

3、TDI聚氨酯涂料的适用范围

TDI及其制品在光照及受热情况下会形成醌式结构，因此黄变是不可避免的。这是制约TDI大量进入涂料市场的最大障碍。但在很多领域TDI型固化剂是完全适合使用的。

TDI固化剂用于防腐涂料中的性能不比HDI型的差，考虑美观性因素TDI完全可作为防聚氨酯防腐漆底漆及中漆使用。对于表色要求不高的储罐内、设备内等场所使用的面漆，TDI型面漆涂料本拥有硬度性能及原料成本优势。

3、TDI聚氨酯涂料的适用范围

木器漆与防腐漆相似，在聚氨酯木器漆底漆中使用TDI型固化剂，实干较脂肪族异氰酸酯固化剂快很多，提高了木器厂生产效率；TDI型固化剂的涂料与基材结合力好，漆膜附着力高更适合底漆使用。

4、改善TDI聚氨酯涂料面临的问题

- 目前TDI型聚氨酯涂料面对的最主要的问题来自两方面，首先是该制品在光照下易于黄变，极大限制了TDI在面漆中的应用；其次也是整个异氰酸酯都面临的问题及，即对环境的影响问题。

4、改善TDI聚氨酯涂料面临的问题

- (1) 改善TDI黄变对涂料制品的影响

当前异氰酸酯固化剂主要TMP-异氰酸酯型和异氰酸酯三聚体型以及缩二脲三大类型，市场TMP-异氰酸酯型用量最多，是主要的固化剂商品。

通常生产厂家会掺入一定量羟基树脂替代部分TMP以降低成本和改善某些特性，这些羟基树脂以醇酸树脂、蓖麻油、聚醚、松香或改性蓖麻油等。此种改性固化剂很多性能上不及纯TMP-异氰酸酯固化剂，但价格便宜，在低端领域应用广泛，对色度上要求也不高，因此使用反应活性较好、价格便宜TDI作为异氰酸酯原料非常适合。

4、改善TDI聚氨酯涂料面临的问题

(2) 游离TDI对涂料制品的影响

游离异氰酸酯已公认会对人身造成危害，所以是聚氨酯涂料的一项重要的重要的环境指标，随着社会环保意识的不断增强，游离异氰酸酯含量被要求的越来越严格。以TDI为例，之前聚氨酯漆膜游离TDI%要求为0.7%以下，现以提高到0.5%以下。

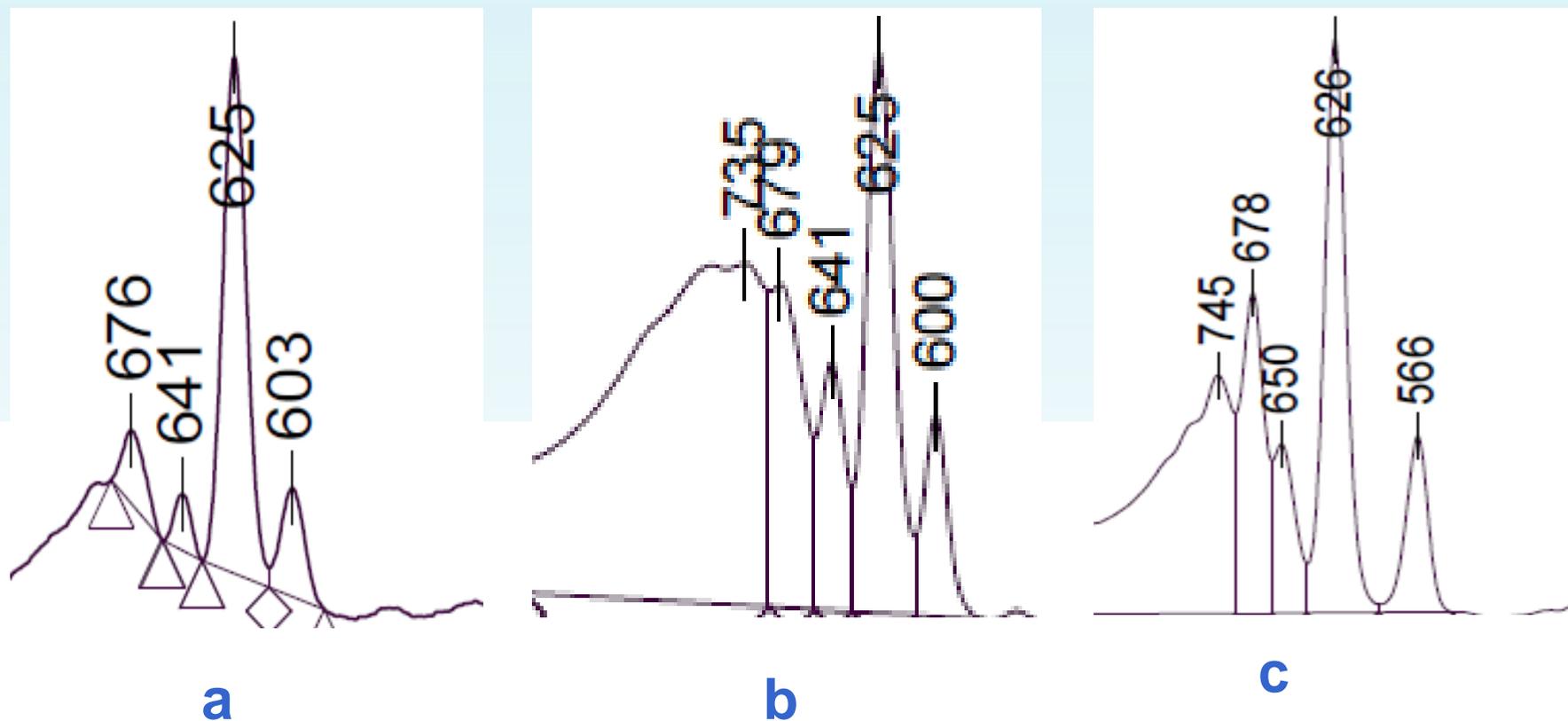
目前去游离单体方法大体分为三种，分子蒸馏法、溶剂萃取法以及化学催化法，其中化学法是国内最普遍使用的方法。尽管其使用胺类催化剂会带来固化剂的粘度增加、储存期降低等问题，但其成本远低于物理去游离工艺，且还有生产周期短、操作方便等优点，国内广为使用此法。

4、改善TDI聚氨酯涂料面临的问题

使用催化剂去游离关键在于催化剂用量的掌握，涂料技术人员应把握催化剂用量最少原则，即使用最少的催化剂将反应进行完。催化剂用量过高会导致固化剂粘度上升、储存期减少、副反应增加使固化剂性能降低等许多问题。

下面以一种以TDI、TMP和蓖麻油为主要原料的N-50型固化剂为例，对比催化剂用量效果进行说明，如图1所示。

4、改善TDI聚氨酯涂料面临的问题



4、改善TDI聚氨酯涂料面临的问题

上图为由聚乙二醇作内标物的凝胶色谱检测不同催化剂用量的固化剂分子量分布情况，图中横坐标代表分子量（从左向右分子量依次下降），其中a催化剂用量为400ppm、b用量为1000ppm、c用量为150ppm。实验发现a的固化剂分子量分布最为集中，粘度最低，储期在8个月以上；b中催化剂加入过多，虽40min内完成三聚去游离，但出现大量高分子副产物，分子量分布很宽，固化剂粘度也大，储存期在3个月左右；c催化剂用量过少，三聚去游离过程长达270min，仍然表现为粘度大、分子量分布较宽的现象，储存期7个月。

5、结束语

涂料行业发展日新月异，不断有新型材料取代过时材料。而在环保化、高性能化和低成本化发展的趋势下，很多“老”材料又重新拥有了强大生命力，正如MDI在软泡行业无法取代TDI一样，脂肪族异氰酸酯许多性能还无法超过TDI，因此在涂料研发和生产领域应给与TDI以更多的关注，推动聚氨酯涂料产业整体的发展。

追求卓越 成就銀光