

醋酸纤维素的生产、应用与市场

山炜巍、周志宏*

(上海华谊能源化工有限公司)

摘要:醋酸纤维素是一类重要的有机纤维素酯类高分子聚合物。现如今,醋酸纤维素的应用极为广泛,比如说作为胶片片基、薄膜隔膜或者光纤等等。醋酸纤维素的性能特性决定了它的实际用途,本文将就醋酸纤维素的性质,目前世界上制备三醋酸纤维素的方法,醋酸纤维素的相关应用以及前景市场作一简要的综述。

关键词:醋酸纤维素;醋酐

1. 醋酸纤维素概述

醋酸纤维素又称纤维素醋酸酯。它是将棉花纤维或木材纤维以醋酸或醋酐在催化剂作用下进行酯化,而得到的一种热塑性树脂。根据纤维素被酯化的程度—酯化度(纤维素酯化时每100个葡萄糖残基中被酯化的羟基数)而进行分类。被充分酯化的纤维素称三醋酸纤维素(TAC),酯化度为280~300,结合醋酸含量为60.5%~62.5%。大部分被酯化的称二醋酸纤维素(CA),酯化度为200~260,结合醋酸含量为48.8%~58.8%。

德国人P.许岑贝格尔在1865年将棉花与醋酸酐封入玻璃管中,于180℃下反应,第一次得到醋酸纤维素。1879年A.弗兰其蒙特以硫酸作催化剂,大大降低了醋酸纤维素生成的反应温度,为工业化生产奠定了基础。1905年,德国拜耳公司将其投入工业化生产。1908年美国柯达公司利用醋酸纤维素的丙酮溶液制成照相软片。1914年美国Ldustron公司首次制成三醋酸酯纤维。1919年,英国首先利用醋酸纤维素纺成了长丝,开始了工业化试产。第一次世界大战期间,醋酸纤维素代替易燃的硝酸纤维素用于飞机上的某些部件和蒙布漆,1927年醋酸纤维素开始用作热塑性塑料。1929年最早利用注射成型方法加工成制品,是现代注射成型方法的开端,粒状的纤维素醋酸酯塑料开始见诸销售市场。直到1954~1955年,三醋酸纤维素才真正在美国、英国、加拿大、法国和德国等的某些公司成功地工业化生产。

1952年,美国Eastman公司首次开发醋酸纤维的非纺织用途—香烟用滤材,现在醋酸纤维已广泛用于制造喷漆、涂料、纺织纤维、塑料、香烟滤嘴、包装材料、胶片、人工肾脏和反渗透膜等,是目前纤维素塑料中应用最广泛的一种。

2. 醋酸纤维素的性质

2.1 一般性质

醋酸纤维素是白色固体,由于制造及沉析的方法不同,外观形状也不同。市售商品是白色小片状,常夹有尘粉,档次较高的是白色细粒无尘粉。

三醋酸纤维素与二醋酸纤维素均为白色无定形屑状或粉状固体,无明显的熔点,220℃开始软化,软化温度随酯化度和溶液粘度的增加而升高。用不同的工艺方法能够将它们制成颗粒、片状或粉末。具有柔韧、透明、光泽好、强度高、韧性好、熔融流动性好、易成型加工、热塑性等特点。对光稳定、不易燃烧。在稀酸、汽油、矿物油和植物油中稳定,有良好的成膜性与成纤性,与增塑剂有较好的相容性,但不耐碱。三醋酸纤维素相对密度:(与水相比)1.42,可溶于氯代烃类及吡啶溶剂中。二醋酸纤维素相对密度:(与水相比)1.29~1.37,易溶于丙酮及其他酮、醇和醚类溶剂中,有吸水性。三醋酸纤维素较二醋酸纤维素强韧,拉伸强度几乎大一倍,抗压强度较大,耐热性能也有所提高,故三醋酸纤维素宜制造电影胶片等感光片基。随酯化度不同而有不同用途,详情见表1。

表1 不同酯化度醋酸纤维性质与用途

酯化度	乙酰基含量%	溶解性	用途
280~300	42.5~44.8	溶于氯仿,不溶于丙酮、乙醇	电绝缘薄膜、电影胶片、片基、液晶薄膜
240~260	39.5~41.5	溶于丙酮、氯仿、丙酮-甲醇	电影胶片、照相软片、X光片片基
220~230	36.5~38.0	溶于氯仿,丙酮、乙醇	塑料、清漆

230~240 38.0~39.5 溶于丙酮、氯仿、丙酮-甲醇
 180~190 30.0~31.5 溶于水-丙酮-氯仿

高粘度用于人造丝、香烟过滤嘴、低粘度用于清漆
 复合纤维产量很少

2.2 溶解度

醋酸纤维素的溶剂度主要取决于它的聚合度、物理形状、酯化度和溶剂的性质。

三醋酸纤维素能溶解于氯仿、四氯化乙烷、二氯甲烷、苯胺、苯酚、冰醋酸、液体二氧化硫等，但不溶解于丙酮。

植被醋酸纤维素通常使用溶剂、助溶剂及稀释剂的混合物。助溶剂对醋酸纤维素有膨胀及分布而无溶解作用，当它和溶剂同时使用时，能使其溶解度增高。如三醋酸纤维素在丙酮中不溶解，但在丙酮和酒精的混合溶液内即可溶解。

2.3 粘度

醋酸纤维素的粘度取决于它的聚合度，而醋酸纤维素溶液的粘度决定于聚合度、溶剂及浓度。

粘度与溶剂的溶解度也有关系，溶剂的溶解度愈高，则所得溶液的粘度愈低。如表 2 中用若干种溶剂制备 9%醋酸纤维素溶液，其中以丙酮:甲醇=9:1 的粘度为最低，同时也说明它的溶解度最高。

表 2 各种溶剂对醋酸纤维素溶液粘度的比较

溶剂名称	9%溶液的粘度, mPa·s(cP)
丙酮:甲醇=9:1	40
丙酮:酒精=9:1	42
丙酮	46
醋酸甲酯	62
二氯甲烷:酒精=9:1	84
二氯甲烷:酒精=8:2	109
一氯甲烷:酒精=9:1	120
一氯甲烷:酒精=8:2	185
甲基戊酮醇	650
乳酸乙酯	720

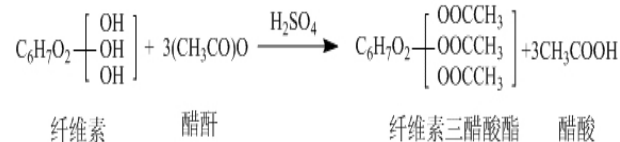
3. 醋酸纤维素国内外生产工艺及技术

3.1. 反应原理

醋酸纤维素属于有机纤维素酯类高分子聚合物。纤维素分子是由葡萄糖结合而成的线性高聚物。纤维素的基本化学分子式是 C₆H₁₀O₅，它的高聚体可用分子式(C₆H₁₀O₅)_n表示。

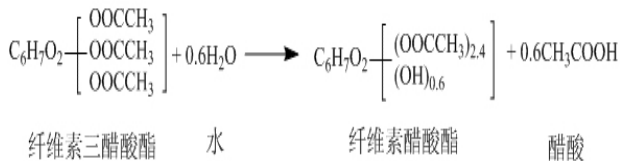
纤维素最小的分子由 300 个葡萄糖残基组成，最大的由 3000 个以上组成，每一个葡萄糖残基中含有 3 个羟基，因此它具有醇类所特有的一系列反应，能生成醚类，也能生成酯类衍生物。

当纤维素用醋酐处理时，能生成醋酸纤维素酯。它的组成可以用普通化学反应方程式表示为：



这个反应过程生成的醋酸酯叫做三醋酸纤维素，就是一个葡萄糖核上有 3 个羟基被酯化，或称酯化度为 300。由于三醋酸纤维素在许多溶剂内不溶解，又缺乏可塑性，所以在工业上用途不大，必须经过部分水解的过程。三醋酸酯经过酸催化水解而达到每个葡萄糖单元上 2.4 个乙酰基团的平均取代度的水平，便得到了醋酸纤维素。水解后的醋酸纤维素酯的葡萄糖单元上含有 2.0-3.0 个乙酰基团，这样的组成，在丙酮内可以全部溶解。

水解的化学反应方程式表示如下：



3.2. 醋酸纤维素生产方法

醋酸纤维素的生产工艺路线分均相法和非均相法。均相法又分醋酸均相法和二氯甲烷均相法。二氯甲烷均相法的是以二氯甲烷为溶剂，国内无锡感光材料厂曾采用此法，但效果不理想，生产出的产品不适用于生产烟用丝束。目前普遍采用的是醋酸均相法。该法以醋酸为溶剂，工艺成熟先进，原料价格便宜、易得、污染少。

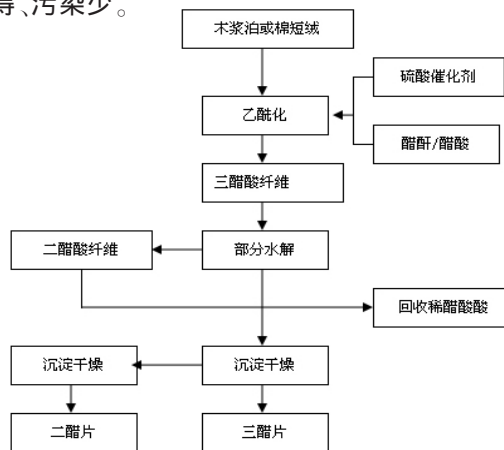


图 1: 醋酸纤维素生产过程

3.3. 整合一体化的醋酸纤维素生产

由于醋酸纤维素生产过程中需回收大量的醋酸,全球主要的醋酸纤维素生产厂商都将其生产与醋酐的生产实现了一体化(见表3),在这种竞争性激烈的环境中相对于外购醋酐的成本优势是极为重要

表3:主要的醋酸纤维素的生产厂商与醋酐生产实现一体化情况

生产厂商	地址	片料产能(kt/a)	醋酐产能(kt/a)
Eastman	美国田纳西州 Kingsport	295(1)	544(2)
Celanese	美国南卡罗米纳州 Rock Hill	110	134
	美国弗吉尼亚州 Narrows	136	160
Acordis	英国 Spondon	65	100
Rhodia	德国 Freiburg	42	57
	法国 Roussillion	32	86
Daicel	日本 Aboshi	130	200

注:(1)包括了 Primester 合资企业的生产能力

(2)单指羧基化装置的生产能力,未包括同一厂址内烯酮路线的生产能力

据美国 Neant 公司编制的带有一体化醋酐生产装置的醋酸纤维素片状和纤维产品的生产成本经济分析结果显示:在大规模的生产装置上,醋酐是醋酸纤维素片料生产中最大的成本构成因子,甚至比最大宗的原料纤维素所占比例还要大,因此来自羧基化醋酐的醋酸纤维素比来自乙烯酮法路线醋酐的醋酸纤维素具有明显的成本优势。

3.4. 国内外生产技术研究最新进展

醋酸纤维素的制备已有几十年的历史,国内仍采用低温乙酰化和中温水解(50~70℃)。因此反应时间长,反应条件难控制。国外多趋于发展中、高温乙酰化和高温水解等新工艺。例如,日本 Daicel 化工公司的高温(50~100℃)乙酰化和高温(130~150℃)水解,美国 Eastman 公司的高温(85~95)乙酰化和高温(~100℃)水解,以及前苏联的高温均相体系制三醋酸酯等先进工艺。此外美国、加拿大的专利报道了高温(50~85℃)乙酰化,用不到1%(基于干纤维素)的少量硫酸作催化剂,高温水解(125~175℃)。与传统低温溶液过程的制法比较,上述新工艺具有反应时间短、节约能量、降低成本等优点。

无论是传统的低温法或是近期发展的高温法都存在一个共同的缺点就是需要加入大量的冰醋酸作反应介质,这样使回收醋酸的量增加很多,因而使成本增加,这是制约醋酸纤维素市场的重要因素。

其它改性的生产工艺,如多次催化和多阶段乙酰化的研究,也已取得较为满意的结果,值得一提的是,最近研究的新法合成醋酸纤维素是以机械浆或

的。其中有代表性的有 Eastman 公司从煤炭出发的醋酸甲酯羧基化路线生产醋酐一体化生产醋酸纤维素和 Celanese 公司等乙烯酮路线生产醋酐一体化生产醋酸纤维素。

普通木材为原料,直接进行乙酰化,然后,利用溶解度差异,将乙酰化的木质素、糖类和半纤维素醋酸酯分离开来。新法合成的原料成本低,产量高达84%,在节省资源方面,有重要意义。

在制备 LCD 液晶用的 TAC 膜时,三醋酸纤维素酯的质量至关重要,成膜工艺中采用流延法制备 TAC 膜棉胶液的基本组成,包括主要原材料三醋酸纤维素酯、溶剂、增塑剂及其它添加剂。三醋酸纤维素酯的原材料可以是短棉绒也可以是木浆,关键是控制其乙酰化后的乙酸含量和平均聚合度。适合于制造 TAC 膜要求的为部分水解的三醋酸纤维素酯,其乙酸含量为 59.5%~61.5%,平均聚合度为 300~400,这样制得的 TAC 膜具有最好的透光性能与机械强度。三醋酸纤维素酯原料中的不溶解杂质应越少越好,否则会造成棉胶液中假粘度的增加,过滤困难,或是通过过滤器在 TAC 膜上形成凝胶状疵点,降低成品率。日本的大赛璐公司在专利中提出制备三醋酸纤维素酯时严格控制乙酰化后后续水解过程的温度,可以减少细小不溶解物的产生。美国伊斯曼化学在专利中提出,在制备 TAC 的乙酰化过程中,要加入足够量的乙酰化溶剂和足够的反应时间,使纤维原料(如木浆)中的半纤维素(木糖、甘露糖)发生断裂,而不能生成相应的乙酸酯产物,这些物质会引起棉胶液中假粘度的增加,造成过滤困难。同样固含量的棉胶液而具有较低的粘度有利于采用更小孔径的过滤器,从而提高过滤效率,减少 TAC 膜成品中的细小凝胶疵点。

4. 醋酸纤维素用途

4.1 膜材料

醋酸纤维素是目前广泛应用的膜材料，具有选择性高、透水量大、耐氯性好、制膜工艺简单等优点。由于纤维素分子中的羟基被乙酰基所取代，削弱了氢键的作用力，使大分子间距离增大。因此利用具有良好血液相容性和生物相容性的 CA 可以制得具有泡沫结构的中空纤维膜，用于气体分离、血液过滤等。作为超滤膜，三醋酸纤维素比二醋酸纤维素具有较高的耐热和耐酸等性能，可以制成分离相对分子质量范围狭小的超滤膜，用于血液过滤。由于 CA 膜的化学、热稳定性、压密性较差，而且易降解，因此，近年来开展了不同用途的改性醋酸纤维素膜的研制工作，例如以 CA 基质，加入适量的丙烯腈与衣康酸共聚物共混纺丝，制取中空纤维血浆分离膜，此膜具有较好的形态及结构稳定性；油水分离用的聚苯乙烯与三醋酸纤维素共混膜、耐高温的羟丙基醋酸纤维素膜、钛醋酸纤维素反渗透膜；耐菌的甲苯二异氰酸酯改性的醋酸纤维素膜等。CA 也可用来制备胶囊，这类胶囊的应用多少是为达到药物可控释放的目的，也有用来进行膜分离的纤维素胶囊，把醋酸纤维素制成胶囊，胶囊皮层是具有选择渗透性的 CA 超滤膜，并将高吸水树脂封入囊中，制成高吸水醋酸纤维素胶囊膜，此膜可用来浓缩水中的脲酶或悬浮微粒。

4.2 用于液晶显示器 LCD 面板

由于 TAC 具有低毒性、低燃性或不燃性、良好的光学性以及平滑性等优点，近年来被应用于液晶显示器 LCD 面板的制造。液晶面板有许多关键零组件，其中偏光片或称为偏光膜(Polarizing Film)就是其中一项。偏光膜是左右 LCD 面板明亮度的关键零组件，TAC 膜则是偏光膜的关键零组件。目前，TAC 仍无法被其它材料所取代。

4.3 香烟滤嘴

由于醋酸纤维素有选择吸附能力，能有效地截留烟中的焦油及其它有害微粒，而不改变烟的口感，与其它过滤介质比较，它提供了最好的味觉与低价格的平衡，因次，世界各国都把二醋酸纤维素束选作香烟过滤嘴的滤材。1950 年美国伊斯曼柯达公司首先将二醋纤香烟滤嘴工业化生产，并逐渐发展为二醋纤的主要用途。二醋纤香烟滤嘴可移去香烟的焦油和尼古丁约 55~60%，并可选择性地移去酚类等不需要的成分而保持香味，故至今国内外 90% 以上的滤嘴采用二醋纤制造。

4.4 纺织纤维

由二醋酸纤维素纺织制成的纤维，酷似真丝，手感柔和，染色后色泽鲜艳，美观漂亮、耐日晒，但其强度和耐磨性差。过去主要用于制作衣服(如内衣和针织品)占 84%；家庭装饰品(如家具套)占 15%；工业用(如汽车坐垫)约 1%。由三醋酸纤维素制成的纤维，有许多类似真正的人工合成纤维，例如聚丙烯纤维、尼龙和聚酯纤维的特性。它们是疏水的，加热处理可以提高结晶度，织物容易整理、抗皱、尺寸稳定、易干，其最大特点为形态稳定及热处理后褶皱耐久，因次颇受人们欢迎，其发展很快。1954 年美国以阿尼尔(Amel)为商品进入市场。纺织用醋酸纤维素酯(简称醋酯)长丝纱，在套装女裙和裤类服装衬料市场始终保持支配地位。该纤维的重量、手感和染色性对流行织物作出了贡献。自 80 年代后期以来，醋酯织物及醋酯纤维混纺织物妇女服装再次流行，那时醋酯织物及醋酯/粘胶混纺织物的晚礼服和职员工作服已变成流行的热门产品，除东欧以外，其他地区均保持现有的生产水平。世界最大的醋酯丝生产公司是在美国和比利时都有工厂的 Celanese 公司，在世界市场占有率为 45%，其次为 Novaceta 公司以及 Eastman 和日本生产者。Novacea 公司产量为 3 万吨，占世界市场 15%或占西欧市场 65%。当前国际上最流行的五种纤维中的 Acetate 就是醋酸纤维。其特点为：主要原料是天然浆粕，是一半合成纤维，既体现天然纤维的风格，又具有合成纤维的功能，纤维的染色性好，手感柔软，具有蚕丝般的光泽、凉爽感、悬垂感等。它和其它纤维具有良好的亲和性，可与天然纤维、合成纤维混纺，交并交织产生变化多样的复合材料，如醋酯/涤、醋酯/粘、醋酯/棉、醋酯/绢丝的混纺织物很受欢迎。醋酸纤维(纺织用)今后主要是向高强度、高弹性、阻燃、耐高温和耐化学品方向发展。

4.5 塑料

用于塑料工业的主要是二醋酸与三醋酸纤维素的混合物。赛里塑料，可作为赛璐珞的代用品，亦可作照相软片。二醋酸纤维素塑料用作工具手柄、自行车把、笔杆、眼镜框、油类、苯、汽油的容器、保温绝缘材料以及板、管、棒等型材和包装薄膜等。

5. 醋酸纤维素国内外生产状况及市场

5.1 国外醋酸纤维素生产状况及市场

目前，世界醋酸纤维素生产主要集中在少数几个国家中，如美国、日本、欧洲垄断了世界醋酸纤维素生产的 85~90%。其中自 2005 年以来，美国 Eastman 公司占 24%，超过美国 Celanese 公司(占 21%)成

为全球最大的醋酸纤维素制造商。欧洲的 Rhodia 公司占 15%，日本大塞璐 Daicel 占 8%，日本三菱人造丝 Mitsubishi Rayon 占 7% 以及意大利 M&G 集团的 Acetate Products 公司占 6%。

2000 年全球醋酸纤维素的产量已达到 110 万吨。目前，世界醋酸纤维素生产主要集中在少数几个国家中，如美国、日本、欧洲垄断了世界醋酸纤维素生产的 90%。

香烟过滤嘴是醋酸纤维素最大的终端用户，到 2005 年，全球 86% 的醋酸纤维素都用于香烟过滤嘴纤维。中国是最大香烟消费国，全球范围内过滤嘴纤维的将由中国及亚洲和东欧来驱动。全球作为一个整体，过滤嘴纤维的需求增长率将只有每年 1%，其中美国的需求量将以每年 1% 的速率下降。

醋酸纤维素第二大市场是纺织纤维，近年来由于聚酯生产能力的巨大过剩，全球开工率只有 65%，使得聚酯价格降到醋酸纤维的一半，许多纺织业者因此从醋酸纤维转移到聚酯纤维。此外，由于醋酸纤维纺织品过于讲究，通常只能干洗，不能水洗，因此人们在一般场所更倾向于穿着宽松易洗的服装也影响了醋酸纤维的需求预计到 2010 年全球纺织用醋

酸纤维的需求量将以每年 2% 的速度递减。不过新近开发了一种混纺纤维：醋酸酯/spendex 弹性纤维素既保持了醋酸纤维素织物的褶皱感、柔性等优点又增加了织物的耐水洗等特点，可能会使其市场发生逆转。

5.2 国内醋酸纤维素生产状况

由于我国醋酯纤维工业起步较晚，品种也仅限于烟用醋酸丝束，生产二醋片的公司只有南通醋酸纤维有限公司和宁波大安化学有限公司，1987 年，塞拉尼斯公司与我国烟草总公司合资在江苏南通生产烟用二醋酸纤维素，引进赛拉尼斯的乙烯酮路线生产醋酐一体化生产醋酸纤维素工艺技术，年产量为 2.5 万吨，南通二期工程投产后产量为 3.75 万吨/年，1999 年三期工程产量为 5.5 万吨/年。2007 年完成四期工程投产，其生产的醋片产品供本公司和珠海醋纤、昆明醋纤公司生产烟用丝束。西安惠大由陕西中烟工业公司与大塞璐合资，以前进口美国醋片作原料，现已有宁波大安（也是烯酮路线生产醋酐一体化生产醋酸纤维素工艺技术）生产醋片供货，并也实现了 2 期扩产。国内主要装置生产能力如下表-9 所示：

表 4: 国内主要醋酸纤维素片料及丝束装置生产能力

公司	醋片产能万 t/a	丝束产能万 t/a	备注
南通醋酸纤维有限公司	12	6.4	烟草总公司与赛拉尼斯合资
昆明醋酸纤维有限公司		3.2	烟草总公司与赛拉尼斯合资
珠海醋酸纤维有限公		3.2	烟草总公司与赛拉尼斯合资
西安惠大化学工业有限公司		2.5	陕西中烟工业公司与大塞璐合资
宁波大安化学工业有限公司	3		大赛璐公司与西安惠大合资(联产醋酐 3 万 t/a)
合计	15	15.3	

5.3 国内醋酸纤维素市场及发展趋势

中国是世界香烟生产和消费大国。近几年来，我国过滤嘴香烟发展飞速，我国对醋酸纤维素（主要是二醋酸纤维素）的年消费量在 16.0 万吨以上。2003 年末塑化醋酸纤维素进口量为 1.20 万吨，2005 年增加到 6.50 万吨，2006 年进一步增加到 7.7 万吨，同比增长约 18.5%（见表 5），之后几年有所回落。但中国市场对醋酸纤维丝束的需求总量持续上升，由于看好醋酸纤维素国内市场，目前国内一些企业和地区如山东、重庆、四川、新疆等地扩建或新建二醋酸纤维素生产装置，我国二醋酸纤维素的生产能力将大幅度增加，所以二醋酸纤维长丝丝束的进口量自 2006 年后呈现稳定趋势。而对于制备工艺较复杂的醋酸纤维素制板、片、膜、箔及扁条产品，国内进口量

逐年增加，2014 年度的进口量比 2006 年增长一倍。

50 多年前三醋酸纤维素(TAC)薄膜作为“安全片基”开始应用于照相工业，并很快地完全取代了易燃的硝酸纤维素片基。如今照相胶卷和电影胶片都已度过其产品生命周期的顶峰期，作为银盐感光材料支持体“片基”的需求量随之锐减。然而随着液晶显示器(LCD)产业的兴起，为 TAC 薄膜提供了新的发展机遇。偏光片用 TAC 膜是薄膜晶体管显示器中的重要基础原材料，满足偏光片用的 TAC 膜产品具有很高的技术含量。TAC 膜过去只在感光行业广泛使用，但随着现代技术的发展和水平的提高，TAC 膜固有的光学特性、物理特性等使其应用领域逐步扩展到电子和民用领域，特别是 LCD（薄膜晶体管）行业，其作为 LCD 用偏光片支持体

是无可替代的,且该产品还是未来发展的柔性显示的基体。由于LCD显示的环保化、节能化、色彩化、便携化、低温多晶硅技术、反射技术等实现,该产品未来市场前景广阔。其中偏光片占LCD面板成本的20%,TAC薄膜在偏光片的成本中占到一半以

上。近年来,随着LCD在手机、计算机、电视机等信息图像显示领域得到日益广泛的应用,对TAC膜的需求量已远远超过照相工业鼎盛时期的用量,同时对其性能质量及成本方面也提出了更高的要求。

表5:我国醋酸纤维素的进口情况(单位:万吨)

年份	初级形状未塑 化醋酸纤维素	已塑化醋 酸纤维素	二醋酸纤维 长丝丝束	醋酸纤维素制板、 片、膜、箔及扁条	非零售二醋酸 纤维制单纱	非零售其他醋 酸纤维制单纱	合计
2000	0.98	0.20	8.0	/	/	/	9.18
2001	1.29	0.31	9.0	/	/	/	10.60
2002	0.98	0.41	9.1	/	/	/	10.49
2003	1.20	0.44	8.8	/	/	/	10.44
2004	1.30	0.50	10.7	/	/	/	12.50
2005	6.50	0.70	10.4	/	/	/	17.60
2006	7.70	0.67	6.3	0.41	0.38	0.01	14.67
2007	5.14	0.72	6.6	0.36	0.33	0.03	13.18
2008	1.0	0.77	8.3	0.38	0.40	0.36	11.21
2009	0.79	0.56	9.6	0.32	/	/	11.27
2010	0.93	0.72	10.96	0.52	/	/	13.13
2011	0.59	0.65	12.8	0.42	/	/	14.46
2012	0.71	0.54	12.6	0.45	/	/	14.3
2013	1.58	0.21	11.7	0.60	/	/	14.09
2014	4.02	0.18	/	0.84	/	/	

过去两年,LCD膜市场的年增长在50%以上,电视用LCD的年增长率达100%左右,在未来的五到八年中,传统显像管电视的淘汰将刺激三醋酸需求的大幅提升台式液晶显示器在数量以及市场份额上稳定增长,它们将依然是LCD市场的主要应用之一。笔记本电脑用LCD显示器以及用于其他(移动电话)小型显示器的年增长在10-20%之间。偏振片制造商已投入几十亿美元用于研发和增加生产能力。可以预计未来的几年有巨大的发展空间。从中长期考虑,没有被其他替代品取代的危险。

从全球来看,主要有富士胶片、柯尼卡、柯达、爱克发4家大公司在生产TAC膜,而LCD用的TAC膜可以说只有富士胶片和柯尼卡2家公司生产,占90%。

近年来,台湾地区的平板显示器产业有了飞速的发展。有资料报道,台湾平板显示器面板的产量已高居全球总产量的40%。因而台湾LCD产业界很不甘心其上游关键材料TAC膜及相关的各类光学补偿膜却全部依靠进口。正是看好TAC膜在台湾有300亿新台币的商机,经过长时间的筹划,台湾新光

合成纤维公司于2006年6月6日发表公告,正式宣布已以3030万欧元购得瑞士LONZA集团属下德国子公司LOFO公司100%的股权,从而获得了台湾平板显示器面板产业迫切需求的TAC膜生产制造技术,同时新光于2007年在台湾新建一条具有世界级经济规模的TAC膜生产线,2008年下半年开始产销TFT级TAC膜和附加值更高的光学补偿膜。这样台湾将拥有LCD产业完整的产业链。

近年来我国对三醋酸纤维素的应用和研究有很大进展,主要体现在液晶、高绝缘薄膜用醋酸纤维素的制备上,相继开发了用于LCD偏光片的TAC薄膜。如乐凯集团正大力推进产业和产品结构调整。2005年,TAC膜生产线在保定开工建设,目前已成为全球能够生产TAC膜的5家企业之一。2006年,总投资13亿元人民币、整体占地面积1200亩的“合肥乐凯工业园”成功奠基,整个工程分四期,全部建成后年销售收入将达到25亿元。2008年,随着“合肥乐凯工业园”、“深纺乐凯一期偏光片生产线”、“乐凯康科特种薄膜”、“天津乐凯薄膜”等项目的陆续投产,乐凯集团将成为中国平板显示器产业链

配套所需的中高档聚脂薄膜和薄膜深加工的大型生产基地。无论从公司规模、技术力量、产品品种还是市场覆盖等方面,乐凯集团在我国影像信息记录产业中已稳居龙头地位。截至到目前,国内TAC膜已有无锡阿尔梅感光化学公司和乐凯集团生产,但原料三醋酸纤维素全部采用进口材料。

国际市场上三醋酸纤维素(TCA)的生产销售由为数不多的几家国外大公司垄断,市场价格较高,普通的三醋酸纤维素是5万元/吨左右,特种的、高取代度的三醋酸纤维素产品进口价为10万元/吨,最高可达几十万元/吨。据统计,2004年世界三醋酸纤维素消费量约60,000吨,其中38,000吨用于液晶显示屏,22,000吨用于照相机胶卷等,其市场需求以20%的年增长率发展。

我国醋酸纤维素的研究始于上世纪70年代,技术发展缓慢,应用研究也处于初级阶段。我国三醋酸纤维素制备技术与国外相比,存在着很大差距,主要表现在:

第一,国内生产设备、控制手段、工艺条件、对原材料的要求等与国外相比相差很远。

第二,国内生产的纤维素醋酸酯外观色度较差,灰份偏高,过滤率偏低,产品性能稳定性差,生产过程中原材料及能源消耗高于国外产品。

第三,目前国内还不能制造高品质三醋酸纤维素(如LCD上用的三醋酸纤维素)。

以前国内有少部分生产,生产厂家规模小,主要有保定胶片厂、无锡胶片厂、无锡化工研究院,不能够生产高品质的液晶及分离膜用三醋酸纤维素。国内对三醋酸纤维素需求基本依靠进口满足,该领域属于空白。

近期由四川五粮液集团和意大利M&G公司合资成立的中外合资在四川省宜宾市投资兴建15000吨/年高性能电子薄膜塑料项目,建有7500吨/年三醋酸纤维素生产线、7500吨/年二醋酸塑料生产线2009年9月底投产。该项目建成后将填补我国液晶用三醋酸纤维素的空白。

6. 结语

醋酸纤维性能优良,用途广泛,产品附加值高,生产过程无污染,原料可以再生,适合可持续发展,就我国目前的醋酸纤维发展情况来看,主要是满足国内需要,减少进口。从设备来看,醋酸纤维素片料生产的绝大部分设备可实现国产化。从产品品种来看由于烟用二醋酸纤维素受到国家烟草公司和美国赛拉尼斯的垄断地位,可优先考虑发展高品味的三

醋酸纤维素。生产规模应该根据资金投入、国产化技术的发展及原料供应、产品市场需求情况选择适宜的规模,然后随着国产化技术的成熟和完善,再扩大规模。

国内多家企业已建成羰基合成醋酐生产装置,为进一步开发醋酐的下游产品二醋酸纤维素和三醋酸纤维素提供了有利条件,可优先考虑发展液晶TAC薄膜用的三醋酸纤维素。可以借鉴美国Eastman公司的生产模式,探索从煤炭出发,采用羰基合成醋酐,再生产醋酸纤维素的一体化的生产模式,实现循环经济,延伸产品链。

参 考 文 献

- 1.陈冠荣、许冬生,“纤维素醋酸酯”,《化工百科全书》,第17卷,275-278
- 2.梅洁、陈家楠,“醋酸纤维素的现状与发展趋势”,《纤维素科学与技术》1999年第7卷第4期,56-62
- 3.Acetic anhydride /Cellulose acetate PERP 03/04SI 2004.06 Nexant Chem Systems Co.
- 4.Kirk Othmer《化工技术大全》,第四版第5卷,“纤维素类”p508
- 5.Brewer.Catalyst for and method of preparing cellulose esters. USP 43 14056 1982
- 6.Chen M K.Richard T manufacture of cellulose acetate by using bisulfate catalysts JP 09,188,702 1995
- 7.Zhuag M.A lfred W.A novel method for the preparation of cellulose acetate.Int Syrup Wood Pulping Chem ,8th.1995 . 1685~ 1688
- 8.王桂花,“液晶显示屏用三醋酸纤维素薄膜的发展现状与前景”,《影像技术》,2005年,第3-4期。
- 9.邵自强、李胤、王文俊,“液晶显示屏用三醋酸纤维素的合成及性能”,《高分子材料科学与工程》,2007年第23卷第4期。
- 10.Ozaki Tord,Ozawa Hiroshi.Cellulose triacetates and methods for producing the Cellulose triacetates US6683174.2004.06.27
- 11.Frederick Timothy Joseph,Goodfrey Darryl Aubrey.Low solution viscosity cellulose triacetate and its applications thereof US6924010,2005.08.02.
- 12.Cellulose triacetate and process for producing the same EP1167391
- 13.谢宜风,“液晶显示器用三醋酸纤维素薄膜新进展”《信息记录材料》2007年第8卷第1期
- 14.高鸿锦,“LCD相关原材料产业发展态势(下)”Apr.,2007,总第74期
- 15.马晓龙、沈琳、杨占平、曹建华 (下转第31页)

5 结束语

催化剂的开发是环氧乙烷生产技术进步的关键,今后应该进一步加快国产高性能、低成本银催化剂研究和应用步伐,以减少乙烯单耗,提高产品的收率,降低生产成本。同时,应该加大生产过程中各种新工艺和设备的开发,为我国环氧乙烷及其相关行业的发展提供技术上的支撑。

参考文献

- [1]崔小明.环氧乙烷生产技术进展及市场分析[J].精细与专用化学品,2014,22(5):12-18.
- [2]中国石油化工股份有限公司北京化工研究院.用于环氧乙烷生产用银催化剂的载体、其制备方法及其应用[P].CN102133545A,2011-07-27.
- [3]中国石油化工股份有限公司北京化工研究院.生产环氧乙烷用银催化剂的制备方法、由此制备的银催化剂及其应用[P].CN102527384B,2014-04-30.
- [4]科学设计公司.用于基于银的环氧乙烷催化剂的改性载体[P].CN104981430A,2015-10-14.
- [5]科学设计公司.具有最佳铑含量的环氧乙烷催化剂[P].CN102341171A,2012-02-01.
- [6]科学设计公司.用于环氧乙烷催化剂的载体[P].CN104066504A,2014-09-24.
- [7]三菱化学株式会社.环氧乙烷制造用催化剂及其制造方法、以及环氧乙烷的制造方法[P].CN101360562B,2013-02-06.
- [8]株式会社日本触媒.环氧乙烷制备用催化剂和环氧乙烷的制备方法[P].CN102369057A,2012-03-07.
- [9]中国石油化工股份有限公司.从乙烯直接氧化产物中分离、回收环氧乙烷的方法[P].CN102911137A,2013-02-06.
- [10]中国石油化工股份有限公司北京化工研究院.一种高效银催化剂催化乙烯氧化制环氧乙烷的方法[P].CN103360345B,2015-04-15.
- [11]嘉兴永明石化有限公司.一种富环氧乙烷循环水脱醛的方

法[P].CN103275037B,2015-08-19.

- [12]万罗赛斯公司.使用微通道工艺技术将乙烯转化成环氧乙烷的方法[P].CN101023068B,2013-02-13.
- [13]陶氏技术投资有限责任公司.调节高效环氧乙烷催化剂的方法[P].CN103547365A,2014-01-29.
- [14]国际壳牌研究有限公司.改善环氧乙烷催化剂选择性的方法[P].CN103261177A,2013-08-21.
- [15]国际壳牌研究有限公司.用于改善环氧乙烷催化剂选择性的方法[P].CN103502229A,2014-01-08.
- [16]科学设计公司.用于高选择性环氧乙烷催化剂的启动方法[P].CN104884443A,2015-09-02.
- [17]三江乐天化工有限公司.一种环氧乙烷生产中的EDC加料装置[P].CN204638150U,2015-09-16.
- [18]嘉兴永明石化有限公司.环氧乙烷生产中的二氧化碳再生设备[P].CN203877925U,2014-10-15.
- [19]三江乐天化工有限公司.一种新型环氧乙烷生产系统[P].CN204644236U,2015-09-16.
- [20]辽宁北方化学工业有限公司.环氧乙烷生产装置[P].CN204550437U,2015-08-12.
- [21]辽宁省石油化工规划设计院有限公司.一种环氧乙烷的尾气处理装置[P].CN204522720U,2015-08-05.
- [22]嘉兴永明石化有限公司.环氧乙烷生产工艺中的富循环水循环利用装置,CN203923067U,2014.11.05
- [23]中国科学院大连化学物理研究所.一种电催化氧化乙烯制备环氧乙烷的方法[P].CN104805465A,2015-07-29.
- [24]中国科学院大连化学物理研究所.一种乙烯环氧化制备环氧乙烷的方法[P].CN104693147A,2015-06-10.
- [25]天津市泰源工业气体有限公司.一种采用氯醇法制备环氧乙烷的方法[P].CN103896882A,2014-07-02.
- [26]中国科学院青岛生物能源与过程研究所.一种二甲醚氧化脱氢制备环氧乙烷的催化剂和制备方法及应用[P].CN104415783A,2015-03-18.

(上接第24页)

ethanol using homogeneous iridium complex catalyst: a kinetic study. J.Mol.Catal.,1992,72:153-165.

- [6]赖崇伟,陈群文,吴强等.乙醇羰基化催化剂研究进展[J].天然气化工,2008,33(3):60-63
- [7]Howard M J,Sunley G J,Poole A D,Watt R J,Sharma B K. New acetyls technologies from BP chemicals.Science and

Technology in Catalysis,1998:61-68

- [8]赖崇伟,曾健,陈群文.均相Rh催化乙醇羰基化制备丙酸研究[J].天然气化工,2008,33(4):40-43.
- [9]顾明兰,高山林,黄梅红.羰基化制丙酸工艺条件的研究[J].广东化工,2013,40(4):162-163.
- [10]赖春波,高山林,廖本仁.羰基合成丙酸铈催化剂的研究[J].工业催化剂,2013,21(10):21-26.

(上接第21页)“国产木浆合成烟用醋酸纤维素的研究”合成纤维 SFC 2004 No 5 p10~12

16.郝建强、张永力“国内外三醋酸纤维素片基的历史、现状及其发展”《感光材料》1993年第1期 p8-12