

936697

高等学校教材

聚氨酯及其 原材料分析

欧育湘 王秀菊 合编

兵器工业出版社

内容简介

本书叙述了聚氨酯及其原材料(主要为异氰酸酯及多元醇)的定性鉴定、定量测定及各项理化性能指标的测定方法,包括容量法、重量法、红外光谱法、紫外-可见光谱法、核磁共振法及色谱法等,有很多是ASTM推荐采用的标准方法。

本书可作为大专院校有关专业的教学参考书,也可供从事异氰酸酯、多元醇及聚氨酯材料分析和生产的工人、工程技术人员使用。

聚氨酯及其原材料分析

欧育湘 王秀菊 合编

*

兵器工业出版社 出版

(北京市海淀区车道沟10号)

新华书店总店科技发行所发行

各地新华书店经销

昊海印刷厂印装

开本: 787×1092 1/32 印张: 7.375 字数: 155.48千字

1991年8月第1版 1991年8月第1次印刷

印数: 1~1000 定价: 1.90元

ISBN 7-80038-300-8/TQ·11(课)

前 言

聚氨酯材料自本世纪50年代工业化以来,由于其独特的优异性能与成型工艺,一直久盛不衰。近十几年来,我国的聚氨酯材料工业也得到了迅速发展,在国民经济各部门获得了广泛的应用。目前,异氰酸酯、多元醇及聚氨酯材料(软泡、硬泡、涂料、粘结剂等)的生产厂家,遍布许多省市。但现在我国尚无一本系统地叙述聚氨酯及其原材料分析方法的专著。为填补这一空白,适应各生产厂家的需要,编者根据自己的经验和近20年国外发表的有关文献资料,编成本书。书中所收集的定性鉴定、定量测定及各理化性能指标的测定方法大多是国内外正在采用的(其中有很多是ASTM推荐的标准方法),准确、可靠,且附有详细的操作程序,读者可根据本单位的具体情况选用。

本书全面采用国家法定计量单位及量和单位的国家标准。

限于资料来源和编者水平,书中一定存在不少缺点和错误,恳请读者批评、指正。

本书承北京理工大学化工系傅若农教授及王照明副教授审阅,并提出了很多宝贵的修改意见;李学同教授对本书的编写一直给予鼓励和关心,编者对他们深表感谢。

编者

1990年8月

0A056/05

目 录

前言

第一章 有机异氰酸酯分析	(1)
§ 1-1 有机异氰酸酯的定性鉴定与分离.....	(2)
一、 显色反应.....	(2)
二、 红外光谱法.....	(4)
三、 气相色谱法.....	(10)
§ 1-2 异氰酸酯含量测定.....	(10)
一、 精制TDI中异氰酸酯(基)含量测定.....	(12)
二、 粗制或改性异氰酸酯中异氰酸酯(基)含 量测定.....	(15)
§ 1-3 异氰酸酯中异构体含量测定.....	(18)
一、 TDI中异构体含量测定.....	(18)
二、 MDI中异构体含量测定.....	(26)
三、 其他二异氰酸酯中异构体含量测定.....	(27)
§ 1-4 异氰酸酯中杂质含量测定.....	(29)
一、 酸度测定.....	(29)
二、 水解氯含量测定.....	(33)
三、 总氯含量测定.....	(37)
§ 1-5 异氰酸酯物理性能的测定.....	(42)
一、 凝固点测定.....	(42)
二、 相对密度测定.....	(44)
三、 粘度测定.....	(47)

四、	色度测定 (APHA 色度标准)	(48)
§ 1-6	大气中异氰酸酯浓度分析方法	(50)
一、	重氮化法 (Marcali 法)	(50)
二、	对称二苯基脲含量测定	(54)
三、	对二甲氨基苯甲醛法	(57)
四、	2-羟基-3-萘酰替苯胺法	(58)
第二章	有机多元醇分析	(61)
§ 2-1	聚酯多元醇定性鉴定	(61)
一、	二元羧酸定性鉴定	(62)
二、	多元醇定性鉴定	(68)
§ 2-2	聚酯多元醇中二元羧酸及多元醇的定量测定	(70)
一、	二元羧酸含量测定	(70)
二、	多元醇含量测定	(76)
§ 2-3	聚醚多元醇定性鉴定	(81)
一、	聚醚裂解及裂解产物的气相色谱分析	(82)
二、	核磁共振法	(86)
三、	显色反应	(87)
§ 2-4	有机多元醇各项性能指标测定	(87)
一、	羟值测定	(88)
二、	酸值 (或碱值) 测定	(96)
三、	水分含量测定	(99)
四、	伯羟基含量测定	(103)
五、	不饱和度 (双键值) 测定	(106)
六、	过氧化物含量测定	(108)
七、	金属离子含量测定	(109)

八、	灰分含量测定	(110)
九、	相对密度测定	(111)
十、	粘度测定	(111)
十一、	色度测定〔加德纳 (Gardner) 法〕	(113)
第三章	聚氨酯材料分析	(116)
§ 3-1	聚氨酯材料定性鉴定	(116)
一、	初步检验	(116)
二、	显色反应	(117)
三、	红外光谱法	(118)
四、	核磁共振法	(121)
五、	热分析法	(128)
六、	色谱法	(131)
§ 3-2	聚氨酯水解及水解产物的分离和鉴定	(133)
一、	聚氨酯水解	(133)
二、	聚氨酯水解产物的分离	(135)
三、	二元羧酸鉴定	(137)
四、	多元醇鉴定	(142)
五、	二元胺鉴定	(150)
§ 3-3	聚氨酯材料中的溶剂、添加剂和游离异氰酸酯含量测定	(161)
一、	溶剂或固体物含量测定	(161)
二、	添加剂含量测定	(162)
三、	游离异氰酸酯含量测定	(164)
第四章	制造甲苯二异氰酸酯的原材料分析	(180)
§ 4-1	光气定性鉴定	(180)
§ 4-2	液态光气分析	(182)

一、	纯度测定	(182)
二、	酸度测定	(186)
三、	游离氯含量测定	(187)
四、	不挥发物含量测定	(188)
五、	铁含量测定	(190)
§ 4-3	光气分析	(190)
一、	游离氯含量测定	(190)
二、	CO含量测定	(192)
三、	CO、CO ₂ 、N ₂ 、HCl和Cl ₂ 含量测定	(193)
§ 4-4	一硝基甲苯 (MNT) 和二硝基甲苯 (DNT)	
	定性鉴定	(197)
一、	红外光谱法	(197)
二、	紫外-可见光谱法	(197)
三、	显色反应	(199)
§ 4-5	MNT分析	(201)
一、	主要仪器和试剂	(201)
二、	色谱条件	(201)
三、	测定方法	(202)
§ 4-6	DNT分析	(203)
一、	酸度测定	(203)
二、	水分含量测定	(204)
三、	纯度测定	(205)
四、	紫外-可见光谱法测定MNT中的DNT含量	(208)
五、	气相色谱法测定DNT中异构体比例和杂质含量	(208)
六、	红外光谱法测定DNT中2,4-DNT与2,6-	

DNT的比例和2,3-DNT及3,4-DNT的含量…	(211)
§ 4-7 二氨基甲苯 (TDA) 分析●	(216)
一、 纯度测定	(216)
二、 TDA中异构体比例 测定	(217)
三、 TDA中蒸馏剩余物量 测定	(218)
四、 TDA中DNT含量测定	(220)
五、 TDA中水含量 测定	(222)
主要参考文献	(224)

第一章 有机异氰酸酯分析

有机异氰酸酯是制造聚氨酯的两个主要原料之一，它是分子中含有异氰酸酯基（ $-NCO$ ）的有机化合物，通式为 $R(NCO)_n$ ，其中的R主要为烷基、芳基或脂环基等， n 为 1, 2, 3……等整数。

有机异氰酸酯能与多种化合物反应，其本身也可生成二聚物、三聚物和碳化二亚胺。

用于制造聚氨酯的有机异氰酸酯为多异氰酸酯，即其中异氰酸酯基的数目 n 应等于或大于 2，如甲苯二异氰酸酯（TDI），4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）、多亚甲基多苯基多异氰酸酯（PAPI）等。

有机异氰酸酯的分析是相当复杂的。对于定性鉴定，红外光谱是一种最有用的分析手段。除了定性鉴定外，红外光谱还用来检验有机异氰酸酯中的杂质及测定工业TDI中2,4-及2,6-二种异构体的比例。气相色谱可用于有机异氰酸酯的分离，但它不能分离2,4-及2,6-TDI，因为无论采用现有的任何固定液，这两种异构体的色谱峰都发生重叠。目前，有些工业有机异氰酸酯中的杂质及残留的溶剂都是用气相色谱测定的。气相色谱也用来测定MDI及某些脂肪族有机异氰酸酯混合物中的异构体含量。

有机异氰酸酯的纯质及杂质含量，常采用容量滴定法测定，分析项目包括：异氰酸酯含量、酸度、水解氯含量和总

氯含量。有机异氰酸酯的凝固点、相对密度、粘度及色度，也是需要测定的物理性能。本书所收集的测定上述项目的方法大都是ASTM所规定的标准方法。

有机异氰酸酯能与大气中的水气反应，所以采取分析试样时宜特别小心。用取样器在开口容器中取样，即使取样时间很短，异氰酸酯也可能与水气反应而生成不溶的脲。因此，必须用干燥的空气或氮气保护试样。此外，异氰酸酯蒸汽有毒，取样时应有适当的通风，并带防护眼镜和手套。

因为用于制造聚氨酯的最重要的工业异氰酸酯是TDI，所以下文所述各分析操作程序，如未加说明，都是适用于TDI的，当将其用于分析其他异氰酸酯时，操作条件应适当更改。这一点，在具体讨论各分析方法时，还将分别提及。

§ 1-1 有机异氰酸酯的定性鉴定与分离

一、显色反应

(一) 与亚硝酸钠的反应

将适量试样置于试管中加热，生成的异氰酸酯蒸汽则直接导入无水丙酮中，再往丙酮中加入一滴10%的亚硝酸钠溶液，如试样为异氰酸酯，溶液显橙至红棕色。颜色的深浅取决于物料浓度和作用时间。

此显色反应也用于鉴定聚氨酯材料，这时系令聚氨酯材料受热裂解而产生异氰酸酯蒸汽。

(二) 与对二甲氨基苯甲醛的反应

将适量试样溶于5~10mL冰醋酸中（必要时可加热），再往溶液中加入约0.1g对二甲氨基苯甲醛，在室温下静置几分钟，如试样中含有异氰酸酯，溶液显亮黄色。此法也用于鉴定聚氨酯材料。对于不溶于冰醋酸的固体聚氨酯试样，可加入少量二甲基亚砷或二甲基乙酰胺以助溶解。

（三）与对硝基重氮苯氟硼酸盐的反应

将滤纸用1%的对硝基重氮苯氟硼酸盐甲醇溶液浸湿，此滤纸遇TDI显红棕色，遇MDI显黄色，遇1,5-萘二异氰酸酯显紫色。同样的方法也用于鉴定聚氨酯材料，此时系用一在本生灯上灼热后的搅拌棒加热聚氨酯材料，使之产生异氰酸酯蒸汽，并令此蒸汽与上述浸有显色剂的试纸接触，则根据滤纸的颜色可鉴定和区别用于制造聚氨酯材料的异氰酸酯。

此显色反应有时不甚明显。

（四）芳香族异氰酸酯与重氮盐的偶合反应

将1g对硝基苯胺、8mL盐酸（密度 $1.19\text{g}/\text{cm}^3$ ）及15mL水在烧杯内混合，加热使对硝基苯胺溶解，再冷却至室温，接着往烧杯中加入约20g冰，使杯内容物温度降至 5°C 以下。在不断搅拌下，将0.6g亚硝酸钠溶于2mL水所得的溶液滴加入烧杯中，这样即制得重氮盐溶液。如溶液中有絮状沉淀，可酌加少量盐酸使之溶解。取此重氮盐溶液1mL与3mL丙酮混合均匀，作为检验试剂。鉴定异氰酸酯时，是将0.5g左右试样置于试管中，再加入适量乙醇，加热片刻，随后滴加上述试剂数滴，则芳香族异氰酸酯可与重氮盐偶合而形成红棕色化合物。脂肪族异氰酸酯无此反应。

此法也可用于区别芳香族异氰酸酯制得的聚氨酯与脂肪

族异氰酸酯制得的聚氨酯。例如，检验已干的聚氨酯漆膜时，可将上述试剂滴于漆膜上，如为芳香族异氰酸酯制得的聚氨酯漆，则滴液处半分钟后显红棕色。如为脂肪族异氰酸酯制得的聚氨酯漆，则滴液处仍为试剂本身的浅黄色。检验异氰酸酯加成物及预聚物的方法，与检验异氰酸酯相同。

二、红外光谱法

多种芳香族、脂肪族及脂环族异氰酸酯的红外光谱表明， $-NCO$ 在 $2269 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ 处具有极强的反对称伸缩振动吸收谱带，在 $1380 \sim 1390 \text{ cm}^{-1}$ 处还可能具有较弱的对称伸缩振动谱带。

一些异氰酸酯的主要红外吸收谱带的波长及波数示于表1-1。

根据某些烷基异氰酸酯的红外光谱所得的 $-NCO$ 的特征振动谱带的波数范围列于表1-2。此二表的数据可用于异氰酸酯的定性鉴定。

表 1-1 某些异氰酸酯中 $-NCO$ 的主要红外吸收谱带的波长及波数

异 氰 酸 酯	波长/ μm	波数/ cm^{-1}
脂环族异氰酸酯		
环己基异氰酸酯	4.434	2255
2,4-甲基环己基二异氰酸酯 ^①	4.434~4.439	2255~2253
4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯 ^①	4.434	2255
芳香族异氰酸酯		
苯基异氰酸酯	4.424	2260

续表

异 氰 酸 酯	波长/ μm	波数/ cm^{-1}
3-氯苯基异氰酸酯	4.416	2265
4-氯苯基异氰酸酯	4.414	2266
2,5-二氯苯基异氰酸酯	4.422	2261
<i>o</i> -甲苯基异氰酸酯	4.399	2273
<i>m</i> -甲苯基异氰酸酯	4.414	2266
<i>p</i> -甲苯基异氰酸酯	4.418	2263
4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯	4.406	2270
对苯基二异氰酸酯	4.429	2258
2,4-甲苯二异氰酸酯	4.416	2265
2,6-甲苯二异氰酸酯	4.423	2261
4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯	4.425	2260
1-萘异氰酸酯	4.411	2267
酞基异氰酸酯		
乙酰基异氰酸酯	4.453	2246

①为顺式及反式混合物。

表1-2 —NCO特征振动红外谱带波数范围

振 动 谱 带	波数范围/ cm^{-1}	谱带强度
反对称伸缩振动	2300~2250①	很 强
对称伸缩振动	1450~1400①	很 弱
面外变形振动	650~600①	不 定
面内变形振动	600~590②	强

①液态。②固态。

工业上最重要的异氰酸酯 (2,4-TDI及 4,4'-MDI) 的红外谱图示于图1-1及1-2。

红外光谱也可用来鉴定和分析异氰酸酯衍生物, 其中包括异氰酸酯与含活泼氢化合物反应生成的化合物 (见第三章) 及异氰酸酯本身加成的产物。表1-3列有各种异氰酸酯衍生物最强的红外吸收谱带的波长及波数。

表 1-3 异氰酸酯衍生物最强的红外吸收谱带的波长和波数

基 团	吸收最强的谱带的波长和波数	
	波长/ μm	波数/ cm^{-1}
异氰酸酯中的 $-\text{NCO}$	4.40~4.46	2270~2240
碳化二亚胺中的 $-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$	≈ 4.72	≈ 2120
异氰酸酯二聚物中的 $-\text{C}=\text{O}$	5.61~5.65	1783~1770
异氰酸酯三聚物中的 $-\text{C}=\text{O}$	5.85~5.92	1709~1689
聚氨酯中的 $-\text{C}=\text{O}$	5.75~5.88	1737~1700
脲基甲酸酯中的 $-\text{C}=\text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5.71\sim 5.81^{\text{①}} \\ 5.81\sim 5.90 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1751\sim 1721^{\text{①}} \\ 1721\sim 1695 \end{array} \right.$
脲中的 $-\text{C}=\text{O}$	5.99~6.13	1670~1630
缩二脲中的 $-\text{C}=\text{O}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5.81\sim 5.92^{\text{①}} \\ 5.85\sim 6.02 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1720\sim 1690^{\text{①}} \\ 1708\sim 1653 \end{array} \right.$
$-\text{NH}$ 变形振动(酰胺 I 谱带)	6.41~6.58	1560~1520
$-\text{NH}$ 伸缩振动(键合的)	2.94~3.13	3400~3200
$-\text{NH}$ 伸缩振动(游离的)	2.86~2.94	3500~3400
碳化二亚胺二聚物中的 $-\text{C}=\text{N}$	≈ 5.95	≈ 1681
碳化二亚胺三聚物中的 $-\text{C}=\text{N}$	≈ 5.99	≈ 1669

①波数较高的谱带吸收强度较大。

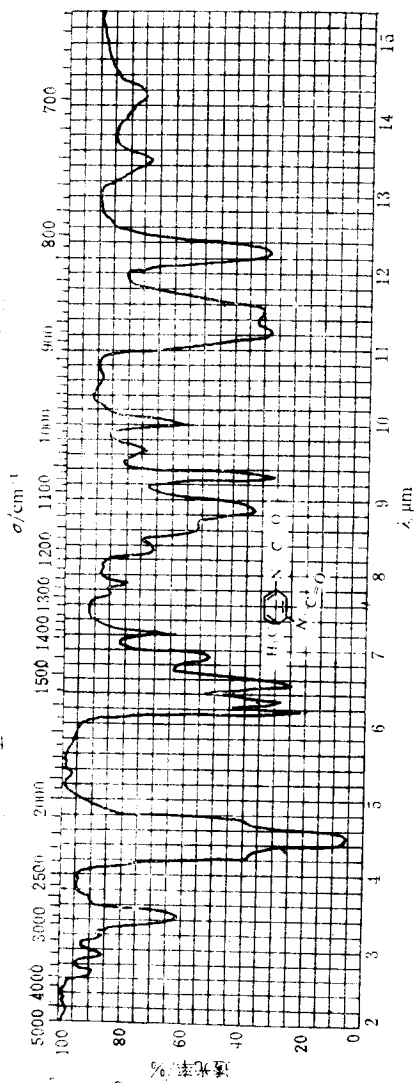


图 1-1 2,4-TDI的红外光谱图

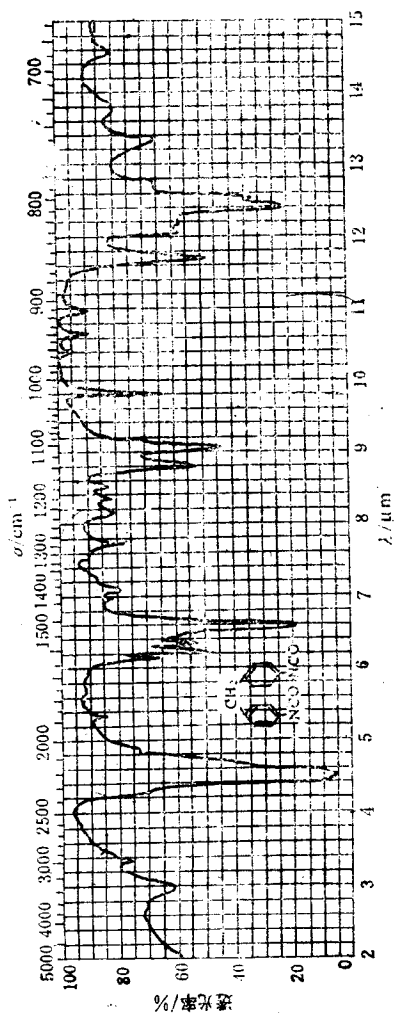


图 1-2 4,4'-MDI的红外光谱图

三、气相色谱法

气相色谱法广泛用于异氰酸酯混合物的分离。采用 2m 长的色谱柱,以 Celite 为载体,20% DC-11 高真空聚硅氧烷为固定液,于 250°C 下可分离出二异氰酸酯中的一异氰酸酯及三异氰酸酯,例如由 2,4-和 2,6-TDI 中分离出 *o*- 和 *p*-甲异氰酸酯及 2,4,6-甲苯三异氰酸酯,但此法不能将 TDI 的 2,4-异构体和 2,6-异构体分离。采用 Dixon 环作为载体及聚硅氧烷为固定液,通过 2m 长填充柱可分离甲基、乙基、异丙基、正丁基及异戊基异氰酸酯。曾经采用过 Apiezon L、硅橡胶 E-301、三十碳六烯、苯二甲酸二壬酯和磷酸三甲苯酯等多种固定液来分离 32 种异硫氰酸酯的混合物,以研究这些固定液的分离效率。一般说来,在现有的固定液中,聚硅氧烷在各方面都是较佳的,它对异氰酸酯具有较好的化学稳定性,同时热稳定性也甚优。就分离能力而言,极性的 Si—O—Si 键对—NCO 具有很大的优越性。但由于聚硅氧烷的寿命有限,所以必须对其进行定期的检验。当聚硅氧烷的性能恶化时,首先出现的征兆是色谱峰拖尾,随后是丧失分辨能力。这时,即使对色谱柱经常进行校准,也不能得到满意的分析结果。

气相色谱对于鉴定和测定有机异氰酸酯中的杂质和残留溶剂是非常适用的,只要选用的溶剂适宜和试样量适当,此法对各种有机异氰酸酯通用。这方面的一个典型的例子是测定 TDI 中的甲苯—异氰酸酯和溶剂。在气相色谱图(见图 1-3)中,2,4-和 2,6-TDI 显示一个主峰,而甲苯—异氰酸酯和残留溶剂(如果含有的话)则显示各自的分离的色谱峰,且均位于主峰前。分析所采用的条件如下:

色谱柱

2.5m (1) × 6.4mm (OD)