

聚氨基甲酸酯

崔 建 国 編

化学工业出版社

10314.2

聚氨基甲酸酯為一種較新的高分子產品，它主要由異氰酸酯與二元醇作用而製成。

本書詳細地介紹了聚氨基甲酸酯用作泡沫橡膠、泡沫塑料、磨擦橡膠、油漆、粘結劑等方面的問題，以及這些品種的製造方法和配方。

本書供一般工程技術人員閱讀。

聚 氨 基 甲 酸 酯

崔 建 國 編

化學工業出版社出版 北京安定門外和平北路

北京市書刊出版業營業許可證出字第092號

化學工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

開本：787×1092公厘1/32 1959年8月第1版

印張：2²⁴/₃₂

1959年8月第1版第1次印刷

字數：61千字

印數：1—2350

定價：(10)0.37元

書號：15063·0531

目 录

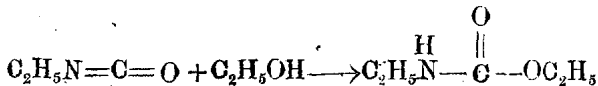
第一章	緒論	2
第二章	异氰酸酯的制造方法及化学反应	6
第三章	泡沫橡胶	19
第四章	泡沫塑料	32
第五章	耐磨橡胶	43
第六章	油漆	51
第七章	粘結剂	60
第八章	合成纖維及其他	71
第九章	异氰酸酯的毒性及安全技术	77
附 录	原料及中間产物的分析方法	80
主要参考文献		83

第一章 緒 論

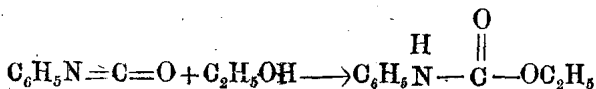
聚氨基甲酸酯(Polyurethanes)是指聚合体的重复单位为氨基

甲酸鏈节 ($\text{—}\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{N}}}\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}\text{O—}$) 的高分子化合物。它是一类新型的高聚物,其发展历史距今不过廿多年。但是在談到它的发展时不能离开 100 多年以前化学家們所作的工作,他們发现了氨基甲酸酯和确立了許多基本反应。

远在1848年,化学家伍而次(Wurty)以乙醇作用于乙基异氰酸酯首先制成脂族氨基甲酸酯(Aliphatic urethane):



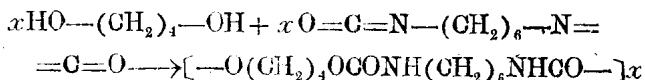
1849年霍福曼(Hoffman)曾用苯基异氰酸酯得到芳族氨基甲酸酯:



由于伍而次及霍福曼当时用于合成这类有机物的主要原料——有机异氰酸酯的制备方法缺乏工业价值,收率非常低,因而未能获得重視。1884年,赫雪尔(Hentschel)找到了一种簡便而收率很高的制取异氰酸酯的方法——胺类的光气化,大大促进了这方面的研究和发展。这个方法的出現,不仅在当时引起了人們对研究异氰酸酯的制备与化学反应的注意,而且奠定了工业上生产异氰酸酯的基础。这对于聚氨基甲酸酯的广泛发展同样有着重要的意义。

在1930年以前，尽管人们在异氰酸酯的制备和应用方面作了许多努力，但这类物质并没有得到任何工业规模的应用。当时仅限于将异氰酸酯的这一反应应用于分析化学方面，即用燃点测定法检定含羟基化合物的含量。或者将乙基氨基甲酸酯用于药物方面。

近廿余年来，由于卡罗塞斯(Carothers)通过加成及缩聚反应，获得氯丁橡胶及耐纶合成纤维的结果，刺激了对于获得其他高分子化合物的研究。1937年拜耳(Otto Bayer)——聚氨基甲酸酯的创始人，利用1,6-六亚甲基二异氰酸酯与1,4-丁二醇的反应，成功地制得聚氨基甲酸酯线形聚合物，并且作成在许多性能上超过耐纶的合成纤维：



这一重要的发现，对于奠定聚氨基甲酸酯的工业生产，具有决定性的意义。

1939年间，在拜耳指导下的研究工作表明，利用二异氰酸酯与二元醇、含二羟基的聚酯及含三羟基的醇酸树脂之间的反应，制得了合成纤维、热塑性塑料、不溶及不熔性树脂和油漆等一系列新型高分子材料。1941年在德国市场上出现了两种商品——贝纶U (Perlon U) 及伊格米德U (Igamid U)。前者用于合成纤维及鬃毛(bristles)，后者用作塑料。同年建设了一座年产200吨脂族异氰酸酯及年产100吨芳族异氰酸酯的工厂。特别是在当时广泛研究了聚氨基甲酸酯在泡沫体、薄膜、人造皮革、合成橡胶、粘剂等方面的应用。高度耐磨的瓦柯纶N (Vulcolan N) 合成橡胶和用于飞机的吸音、抗震轻质补强泡沫塑料莫托卜林 (Moltoprene)，均在第二次世界大战末期德国研究成功。

美国在1940年初曾直接应用二异氰酸酯作为粘剂。特别

是用来粘結橡胶与金属或橡胶与纖維。当时生产的4,4'-二苯

基甲烷二异氰酸酯 ($\text{NCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$) 主要

应用于氯丁橡胶或天然橡胶与纖維間的粘結，并作成救生筏等制品。1946年美国空軍部門根据战后从西德所获得的技术資料，由古特异尔(Goodyear)航空公司制得聚氨基甲酸酯泡沫塑料。1947~1948年初，罗克赫德(Lockheed)航空公司曾将聚氨基甲酸酯应用于雷达天綫罩及飞机結構中的輕質补强材料。1950年美国杜邦(Dupont)及孟山都(Monsanto)公司生产了較大量的甲苯二异氰酸酯。但直至1953年美国并没有聚氨基甲酸酯产品方面的大規模生产。最近几年內，美国在这一方面的发展非常快。例如在硬質泡沫体的生产方面(指在使用处就地配制的一类泡沫塑料制品)，1955年的产量为1500吨，1958年則达到15000吨，仅仅三年的时间产量增加了十倍。

第二次世界大战后，西德利用战时在这方面已有的基础，进行了更为广泛的研究和生产。例如，除上面所談到的莫托卜林泡沫塑料外，大量生产了具弹性的聚氨基甲酸酯泡沫橡胶。并且設計和应用了連續生产的混合设备。由于連續生产过程的日益完善和制品本身所具有的优越性能，在西德这种新型輕質多孔弹性材料，很快的在日常生活和运输方面获得了广泛的应用。

现在聚氨基甲酸酯高分子化合物的生产和研究，在世界各国已引起了广泛的注意。除西德和美国外，苏联和英国均有相当数量的生产。如1957年英国帝国化学公司生产的邵卜那塞斯SF及D(Suprasecs SF、Suprasecs D)等有机异氰酸酯，曾用于制造泡沫橡胶、泡沫塑料、油漆、粘結剂、合成橡胶及織物涂层等方面。苏联实际上在大战后即已注意到这方面的生产和研究，如近年来研究成功的一种新型硬質泡沫塑料，其牌号为 ПУ-

101. 荷兰也建立了生产硬质及弹性泡沫体的工厂。我国在这方面的研究工作近两年来也取得了一定的成果。并且可以預計在不久的将来会有小量产品生产。

綜合一下各国在这一新型高分子工业方面研究和生产的情况，可以概括出这样一个趋势：由异氰酸酯制得的聚氨基甲酸酯合成纖維，由于其熔点低于聚酰胺类纖維（如耐綸-66），抽絲較困难，可能应用的染料有限，未能大量生产。由异氰酸酯制得的合成橡胶，由于成本較高，生产时操作困难，加工及粘結剂問題还只是部分得到解决，目前还未投入大規模生产，但由于这类橡胶在耐磨、耐臭氧及抗张强度等性能方面大大超过天然橡胶及丁苯橡胶，特别是耐磨强度超过所有合成及天然橡胶。近年来曾有少量生产，用于飞机輪胎、載重汽車等方面，許多进一步改进这类产品的研究专利的出現，表明了在这方面的生产将会迅速扩大。由异氰酸酯制得的油漆，除耐热性能次于有机硅油漆外，其他性能均超过或相当各种树脂配成的油漆，其漆膜硬度大、具弹性、耐磨擦、耐油、耐化学试剂，特别是由于这种油漆本身对金属牢固的粘結力，用作鋁及鋁合金的表面涂层有重要价值。利用其优良的电性能可用于电絕緣漆，因此聚氨基甲酸酯漆具有广泛的工业生产价值。由异氰酸酯制得的粘結剂是一种万能胶，对金属、橡胶、纖維、塑料、木材、陶瓷、玻璃及紙張等均具有良好的粘結力，同时可以在室溫硬化，能耐热水，并且具有很好的抗弯、抗冲击等机械性能。聚氨基甲酸酯粘結剂在輪胎工业中用于橡胶与纖維間的粘結、在航空和金属加工方面用于金属与金属間的粘結，在制鞋工业中用于聚氯乙稀人造皮革与胶底間的粘結，这些都显示了它許多为其他粘結剂所不及的优点。近年来在改善其儲存性能方面作了一些工作，并且出現了不少的新品种，毫无疑問，这类粘結剂随着近代工业的发展将具有更重要的意义。由异氰酸酯制得的聚氨

基甲酸酯泡沫塑料及泡沫橡胶，是目前这一工业中产量最大而应用范围较广的一类产品，由于这类产品能耐油、耐热、耐老化、耐化学试剂，其密度小而强度大，具有优良的隔音、隔热及防震性能，泡沫橡胶具耐磨和抗撕性，泡沫塑料具耐冲击和坚固性，因而得到了广泛的应用，它们在飞机和汽车制造业中，应用于制造金属结构的心型材料夹心、坐垫和隔垫等；在日常生活用品方面用作地毯、各种擦洗用刷子至大衣的防寒内衬等；在各种工业中用作保温材料、隔音及防震材料，特别是在许多近代尖端技术和国防方面的应用为其他泡沫材料所不及。

从上面谈到的情况可以清楚地看出，聚氨基甲酸酯高分子工业正处在飞速发展的阶段。可以预计，随着生产和研究的进一步扩大，将有更多的新品种出现，以满足近代工业发展和人民生活水平增长的需要。现在，西德每年约有 10800 吨的二异氰酸酯应用于制造聚氨基甲酸酯产品，美国每年约能生产 31700 吨二异氰酸酯，主要用于泡沫体的制造，一部分则为其其他聚氨基甲酸酯产品，估计到 1960 年美国在泡沫体方面的生产能力将达到 40000 吨/年，其他产品的产量将为 10000 吨/年。

第二章 異氰酸酯的制造方法和化学反应

在制造一切聚氨基甲酸酯高分子化合物时，都离不开有机异氰酸酯这类最重要的原料，而且有机异氰酸酯本身具有一系列共同的反应特性；因此有必要在叙述各类聚氨基甲酸酯的生产和应用之前，对有机异氰酸酯的制造方法和化学反应作系统而扼要的介紹。

有机异氰酸酯类化合物是指一切含 $-NCO$ 取代基的有机物质。目前已经肯定其具有应用价值的包括脂族和芳族异氰酸酯

两大类。脂族和芳族异氰酸酯常见的有一异氰酸酯、二异氰酸酯及三异氰酸酯。而在这些异氰酸酯中,用于制造聚氨基甲酸酯者多为二异氰酸酯。一异氰酸酯和三异氰酸酯的应用范围则很窄狭。因此拟以二异氰酸酯为主来说明其生产方法。不过制造各种异氰酸酯的方法,其基本操作和原理是相近的。

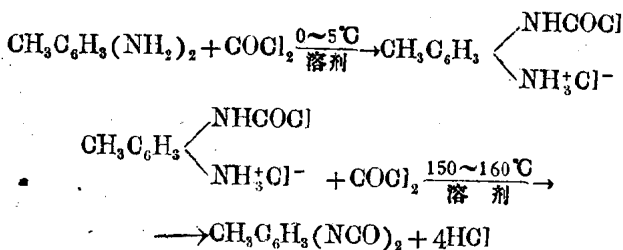
異氰酸酯的制法

已知有好几种方法可以制得异氰酸酯。但这些方法仅有一种能为工业上所采用,即在不活泼溶剂(如氯苯、邻二氯苯及三氯苯等)存在下,以胺或胺盐与光气进行反应。

现以工业上用途最广的甲苯二异氰酸酯的生产方法为例介绍如下:

(一) 間歇法 反应包括两个步骤,第一步为二氨基甲苯在低温下($0\sim 5^{\circ}\text{C}$)与光气反应形成一复杂的中間化合物

$$\left(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{NHCOCI} \\ \text{NH}_3^+\text{Cl}^- \end{cases}\right)$$
。第二步为此中間化合物在高温下($150\sim 160^{\circ}\text{C}$)的进一步光气化而形成甲苯二异氰酸酯。其反应式如下:



間歇法生产甲苯二异氰酸酯的工艺流程见图1。

工艺操作:

1. 第一步反应:于带搅拌及内部蒸气盘管的溶解器(3)

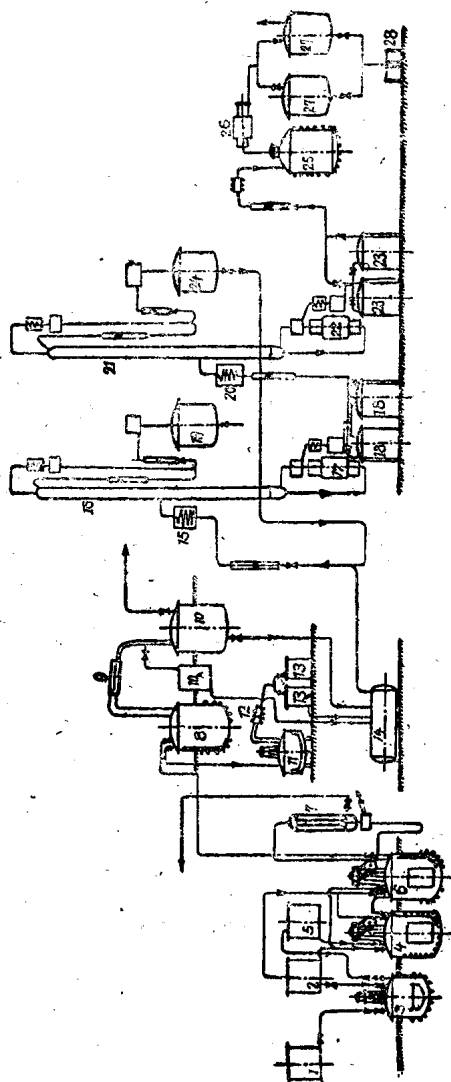


图 1 间歇法生产甲苯二氧乙酸酯的工艺流程图

1—氧基甲苯计量槽；2—二氧苯基计量槽；3—溶解器；4—第一步反应器；5—高位槽；6—第二步反应器；7—回流冷凝器；8—蒸发器；9—冷流器；10—及(10A)受器；11—蒸发器；12—冷凝器；13—受器；14—储罐；15—预热器；16—第一分馏柱；17—汽化器；18—受器；19—受器；20—预热器；21—第一分馏柱；22—汽化器；23—受器；24—受器；25—蒸发器；26—冷凝器；27—受器；28—成品储罐

內，將 450 公斤二氨基甲苯（含 2,4-二氨基 60%；2,6-二氨基 40%）溶解于 900 公斤邻位二氯苯中，然后用泵打入高位槽（5）。另于一帶攪拌及盐水冷却盘管的衬鉛反应器（4）內，加入 700 公斤邻位二氯苯并冷却至 5°C 以下。通光气于反应器（4）直至溶液中溶解有 600 公斤光气为止。

从高位槽（5）慢慢地將二氨基甲苯的邻二氯苯溶液在攪拌下加至反应器（4），溫度維持 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ ，反应約为 4~5 小时。得到中間产物的混合溶液。

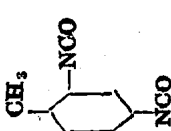
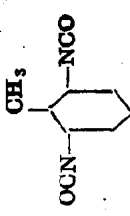
2. 第二步反应：將反应器（4）內的中間产物用泵輸送至一带攪拌及內部蒸气加热盘管以及回流、排气装置的衬鉛反应器（6）。升溫至 $150\sim 160^{\circ}\text{C}$ 。連續地通入 1200 公斤光气，反应約于 15 小时內完成。过剩的光气及反应所产生的氯化氢經回流及排气装置排至光气回收系統。

3. 蒸餾和精餾：將反应器（6）的物料送入蒸餾鍋（8）进行真空单蒸餾。餾液收集于受器（10）及（10A），然后至儲罐（14）。蒸餾器（8）的残渣仍含部分甲苯二异氰酸酯，轉入另一单蒸餾器（11）进行高溫蒸餾。餾液經受器（13）至儲罐（14）。最后剩下的残渣以碱处理后可回收少数未反应的二氨基甲苯。

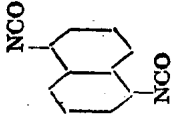
儲罐（14）內的物料（邻二氯苯及甲苯二异氰酸酯混合物），在包括有二个分餾柱（16及21）的分餾系統中进行連續真空分餾。純邻二氯苯从第一分餾塔頂部出来收集于受器（19），并反回光气化系統使用。在第一分餾塔底的受器（18）中为含邻二氯苯及甲苯二异氰酸酯各 50% 的混合物。此混合物进入第二分餾塔后，在塔頂（24）收集含 1~2% 甲苯二异氰酸酯的邻二氯苯，并反回至儲罐（14）再蒸餾。从第二分餾塔底的受器（23）得到甲苯二异氰酸酯，經送至蒸餾器（25）进行簡單真空蒸餾后，置于成品儲罐（28）內。成品为一清亮微带顏色的液体，收率約为 89%。

几种主要异氰酸酯的物理化学性质

表 1

名 称	结 构 式	分 子 量	凝 点 (°C)	沸 点 (°C)	折 光 率 (n_D^{20})	比 重 (D_4^{20})
2,4-甲苯二异氰酸酯		174.15	21.8	121/10毫米汞柱	1.56783	1.2178
2,6-甲苯二异氰酸酯		174.15	8.5 <18.2>	120/10毫米汞柱	1.57119	1.2271
2,4-/2,6-甲苯二异氰酸酯 异构体比例80/20		174.15	13.8	—	—	—
2,4-/2,6-甲苯二异氰酸酯 异构体比例65/35		174.15	7.7	118~120/10毫米汞柱	—	—

續表 1

名 稱 結 構 式	分 子 量	融 点 (°C)	沸 点 (°C)	折 光 率 (n_D^{20})	比 重 (D_4^{20})
1,5-萘二異氰酸酯 	210.18	126.9	183/10毫米汞柱	—	1.2271
4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯 	250.24	40~41	156~158/0.1毫米汞柱	1.5906	D_4^{20} 1.185
4,4',4''-三苯基甲烷三異氰酸酯 	376.35	91	—	1.6150	—
对-苯基二異氰酸酯 	160.13	96	110~112/12毫米汞柱	—	—
六亚甲基二異氰酸酯 $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$	168.19	—	130~132/14毫米汞柱	—	1.4407

(二) 連續法 其主要工艺过程如下，在帶有攪拌器、溫度計、氣體及液體入料管、冷凝裝置的反應器中，加入氯化聚苯基(Chlorinated polyphenyl, 沸點範圍 $385\sim 420^{\circ}\text{C}$)。加熱至 260°C 。2,4-二氨基甲苯的鄰二氯苯溶液經液體入料管流入反應器，液體入料管一端位於氯化聚苯基液面之下。維持反應溫度 $255\sim 265^{\circ}\text{C}$ ，在攪拌下將光氣以均勻速度經氣體入料管（同樣位於液面之下）通入反應物中。由於甲苯二異氰酸酯的沸點是 250°C ，低於反應溫度，當其在反應中形成後便與鄰二氯化苯一道從反應物中蒸出。將蒸出的混合物收集於受器內，為避免氨基氯(Carbamyl Chloride)化合物的重新形成，受器溫度應維持在 $180\sim 185^{\circ}\text{C}$ 間。反應所生成的氯化氫，通過甲苯二異氰酸酯及溶劑經受器上的回流冷凝器而排出。混合物經真空蒸餾分離溶劑後得到甲苯二異氰酸酯成品，收率約為90%。

無論是間歇法或連續法，收率都很高。目前工業上兩種方法都有採用。連續法是近几年才發展起來的一種方法，主要優點是能防止未反應胺與反應中生成的二異氰酸酯之間的副反應，操作可以連續化，設備的生產能力大。

在工業上有應用價值的二異氰酸酯及三異氰酸酯品種不多。現在列表介紹幾種主要異氰酸酯的物理化學性質（見表1）。

在表1所列举的異氰酸酯中，多數只有少量生產。產量最大者為含不同比例2,4-及2,6-异构體的甲苯二異氰酸酯。异构體比例不同，有它不同的用途。下圖2概要地介紹由甲苯經硝化、還原及光氣化制得三種不同比例异构體的甲苯二異氰酸酯的流程。

在工業上具有重要應用價值的二異氰酸酯還有六亞甲基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯及4, 4', 4''-三苯基甲烷三異氰酸酯等。

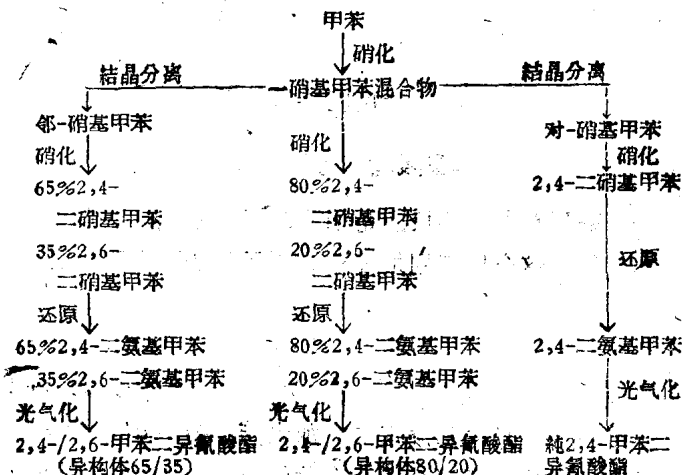


图 2 由甲苯制造不同比例异构体的甲苯二异氰酸酯的流程

异氰酸酯是一类反应活性很大的化合物。它能与所有含活泼氢的化合物进行反应。其中最重要的基团为：羟基（包括水）、羧基、氨基。所有这些基团与异氰酸酯的反应都是活泼氢原子转位至异氰酸酯的氮原子上。异氰酸酯与含活泼氢化合物间的反应活性次序如下：

脂族胺(RNH_2) > 氨(NH_3) > 芳族胺(ArNH_2) > 水(H_2O) = 伯醇(RCH_2OH) > 仲醇($\text{RR}'\text{CHOH}$) > 叔醇($\text{RR}'\text{R}''\text{C.OH}$) > 活性次甲基($-\text{CH}_2-$) > 酚(ArOH) > 羧酸(RCOOH) > 酰胺(RCONH_2)。

当异氰酸酯本身的类型不同时，同样有不同的反应活性，其次序如下：

$\text{ArNCO} > \text{RCH}_2\text{NCO} > \text{RR}'\text{CHNCO} > \text{RR}'\text{R}''\text{C.NCO}$
(Ar——代表芳基、R、R'、R''——代表脂基)

在芳族异氰酸酯的邻位或对位具有其他取代基时，将改变其活性。如取代硝基可增加其活性，取代甲氧基减低其活性。

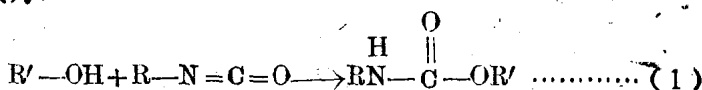
同时，异氰酸根在芳核上的位置不同，其活性亦不相同。

如 2,4-甲苯二异氰酸酯的反应活性便较 2,6-甲苯二异氰酸酯大。

现在就异氰酸酯的主要反应分述如下:

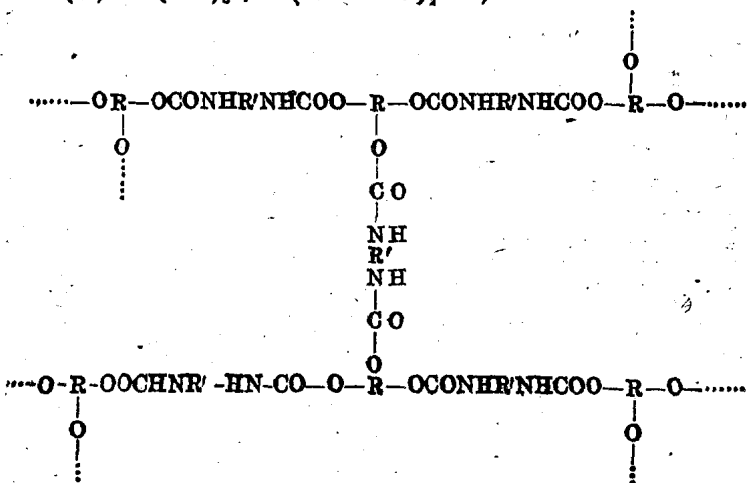
异氰酸酯与羟基的反应

异氰酸酯与羟基的反应是制造聚氨酯高分子化合物的基本反应。这个反应用最简单的一元化合物来表示时,其方程式为:



这是一个简单的加成反应,加成产物为氨基甲酸酯。

这个反应应用于高分子化合物的制备,主要是二异氰酸酯与含二个以上羟基的高分子化合物间的“移位共聚反应”。反应通式可写为:



按反应式(A)生成的高分子化合物为綫型結構，按反应式(B)則生成体型結構。

这个反应与其他共聚作用不同，参与反应的两种反应物质的比率对聚合度的影响极为显著。例如，在丁二醇与六亚甲基二异氰酸酯反应时，形成聚氨基甲酸酯的分子量大小，决定于这两种物质的比例。分子量最大的聚氨基甲酸酯，系由当量的二醇与二异氰酸酯所制得。反应原料中的任何一种若使用过量，立刻使所制得的聚合产物的分子量剧烈降低。从該反应所显示的特性来看，这一反应非常近似于縮聚反应。

异氰酸酯与羟基的反应，对于制造聚氨基甲酸酯泡沫体、橡胶及某些粘結剂來說，仅为其重要反应之一。通常制造这些高聚产物所依据的反应还有异氰酸酯与水、氨基及羧基的反应。特别是与水及氨基的反应对最終制品的高分子結構——形成枝化点及交联程度的影响极为重要。由二异氰酸酯与含两个以上羟基的化合物間的反应，在无羧基的存在和不加水的条件下，可以直接得到纖維及清漆。

异氰酸酯与醇类反应时，碱性物质的存在可以加速其反应。但极微量的酸度对该反应有显著的抑制作用。曾有人試驗在甲苯二异氰酸酯与醇反应时，只要加入不超过0.1%的矿物酸即可发现对反应活性的影响。必須注意到这一事实，即在一般工业級甲苯二异氰酸酯中，由于蒸餾时盐酸的存在所形成

的氨基羧基氯— $\text{N}-\text{C}\begin{matrix} \text{H} & \text{O} \\ \text{//} & \text{O} \\ & \text{Cl} \end{matrix}$ 而往往使它带有极微量的矿物酸，这

些杂质可以用水解氯根法或直接测定酸度的办法检定出来。

除醇以外，酚类也可以与异氰酸酯反应而形成相应的氨基甲酸酯，但即使在加热的条件下，这一反应的速度也比较