

Organic Amine Catalysts for Polyurethane Foam

Mengyi Wei¹, Xiaoming Ye^{1,2}, Qi Zhang^{1,2}, Yajing Shi¹, Chao Zhang², Hua Zhang²,
Chao Qian¹, Xinzhi Chen^{1*}

¹College of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang

²Z River Group Limited, Suining Sichuan

Email: *404434874@qq.com

Received: Jan. 7th, 2017; accepted: Jan. 23rd, 2017; published: Jan. 26th, 2017

Abstract

Foaming catalyst is one of the key technologies in the production of polyurethane foam. In view of the molecular structure design and production process of the foam catalyst, the research at home and abroad has been deeply studied. According to polyurethane foam foaming principle and the catalyst performance requirements, this article systematically summarizes the organic amine foaming catalyst in the polyurethane industry in the application, and emphatically recommends in foaming, environmental performance and potential new-type polyurethane foam catalyst varieties.

Keywords

Polyurethane, Foam, Catalyst, Classification

有机胺聚氨酯发泡催化剂

魏梦怡¹, 叶小明^{1,2}, 张琪^{1,2}, 史雅静¹, 张超², 张华², 钱超¹, 陈新志^{1*}

¹浙江大学化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州

²四川之江新材料股份有限公司, 四川 遂宁

Email: *404434874@qq.com

收稿日期: 2017年1月7日; 录用日期: 2017年1月23日; 发布日期: 2017年1月26日

*通讯作者。

文章引用: 魏梦怡, 叶小明, 张琪, 史雅静, 张超, 张华, 钱超, 陈新志. 有机胺聚氨酯发泡催化剂[J]. 化学工程与技术, 2017, 7(1): 48-54. <http://dx.doi.org/10.12677/hjct.2017.71008>

摘要

发泡催化剂是聚氨酯泡沫材料生产过程中的关键技术之一。针对发泡催化剂的分子结构设计及其生产工艺,国内外的研究不断深入。本文根据聚氨酯泡沫材料的发泡原理及其对催化剂性能要求,系统地总结了有机胺类发泡催化剂在聚氨酯工业中的应用,并着重推荐了在发泡、环保性能等方面具有潜力的新型聚氨酯发泡催化剂品种。

关键词

聚氨酯, 发泡, 催化剂, 分类

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚氨酯是主链含-NHCOO-重复结构单元的一类聚合物,一般由多元有机异氰酸酯和氢供体经过扩链、起泡、凝胶反应得到[1]。在泡沫塑料、橡胶、合成革、纤维、涂料、胶粘剂和功能高分子等领域具有重要应用价值[2]-[7]。根据不同生产工艺,可得到不同官能团种类和数量的聚氨酯产品,以满足应用要求。据统计,2014年全球聚氨酯总产销量达到2150万吨左右,其中泡沫塑料1150万吨,占53.5% [8] [9] [10] [11] [12]。目前主要的聚氨酯消费集中在西欧、美国和中国,占总消费量的63%。未来随着汽车行业、基础设施建设和住房市场的发展,会驱动聚氨酯泡沫快速发展,特别在寝具、家具和建筑领域。预计2016~2018年聚氨酯材料的复合年均增长率达7%左右。

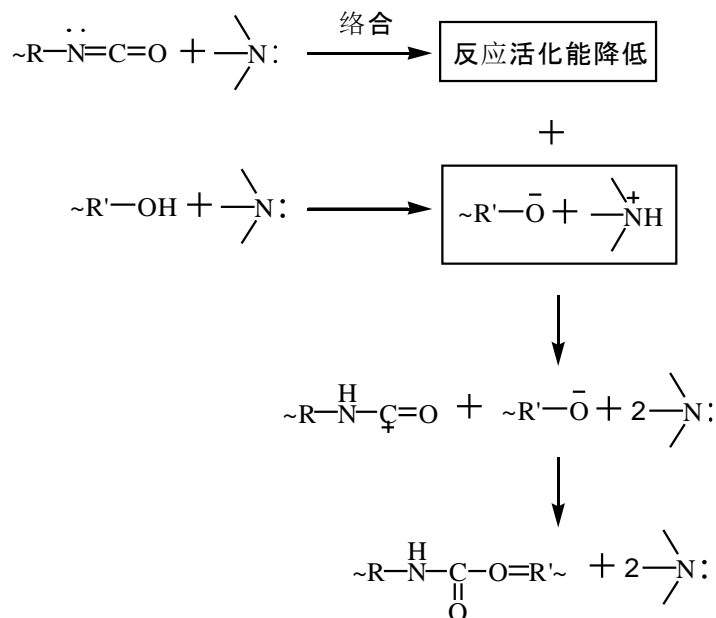
在聚氨酯泡沫材料的生产过程中,发泡催化剂起到关键作用。它不仅控制着扩链反应(NCO-OH之间)和起泡反应(NCO-H₂O之间)二者的平衡[13],还能使体系达到理想的起泡和固化时间,使泡沫达到最佳的升起高度,且使泡沫不塌泡、不收缩,获得优良的机械和物理性能[14]。

常用的聚氨酯发泡催化剂有:有机金属化合物和叔胺催化剂(包括其季铵盐)两大类。有机金属化合物包括羧酸盐、金属烷基化合物等,可以促进链增长和加速交联速度;其催化NCO与OH反应的能力要比催化NCO与H₂O反应的能力要强[15] [16]。而叔胺类催化剂对促进异氰酸酯与水的反应效率高,能加速异氰酸酯和水、多元醇之间的反应。有机胺类聚氨酯发泡催化剂按其结构可大致分为胺醚类、多胺类、醇胺类和杂环类等;按其功能又可分为硬质、半硬质、软质发泡催化剂。本文将对有机胺发泡催化剂的研究状况和发展趋势进行总结。

2. 有机胺类聚氨酯发泡催化剂

2.1. 催化机理

有机胺类化合物分子结构中的氮原子与异氰酸酯络合使异氰酸酯的反应活化能降低,同时又使羟基化合物(聚酯或聚醚)活化而形成氢正离子和相应的负离子基团,然后氢正离子转移到异氰酸酯的氮原子上与其结合使异氰酸酯的碳氮双键打开而形成碳正离子,碳正离子与失去氢的羟基化合物(聚酯或聚醚)电负性基团进行离子反应形成聚氨基甲酸酯[14]:



因此,胺类化合物的催化活性大小与其氮原子上的电子云密度大小(碱性)成正比,与氮原子所结的基团体积大小(空间效应)成反比[17]。

2.2. 胺醚类聚氨酯发泡催化剂

胺醚是一类分子结构中含有醚键的胺类化合物,一般由醇胺分子间脱水得到[18]。常见的胺醚类催化剂有 2,2'-二吗啉二乙基醚(1-1)、N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基-二氨基乙醚(1-2)组分、双-(二甲氨基乙基)醚(1-3)和 2-(2-二甲氨基乙氧基)乙醇(1-4)等,详细结构如下图 1 所示。

例如,双-(二甲氨基乙基)醚(1-3)简称 BDMAEE,外观为淡黄色透明液体,可无限溶于水,水溶性呈碱性,沸点为 189℃,凝固点低于-70℃,是聚氨酯行业重要的胺类催化剂之一。它对发泡反应有极高的催化活性和选择性,纯品活性很高,人们通常用二醇把它稀释成溶液使用。

总的来说,胺醚类聚氨酯发泡催化剂对聚氨酯发泡和凝胶反应均具有催化活性,尤其对发泡反应有非凡的效力,对调节和控制发泡和凝胶反应灵敏度高。作为高效叔胺催化剂,胺醚几乎适用于所有泡沫塑料制品的生产,主要用于软质泡沫制品的生产,特别适合高回弹及 RIM 制品。它的特点是催化活性大,发泡平稳,对锡宽容大,配方易于调整,用它生产的制品回弹率,伸长率等理化性能优于其它产品。

2.3. 多胺类聚氨酯发泡催化剂

多胺是一类含有两个或更多氨基的化合物,一般由卤代甲烷法合成。它是使用最早的一类催化剂,大多数易燃有毒并有很强的刺激性,但它的高活性使其在国际销售中占巨大的优势。常见的多胺类催化剂有四甲基乙二胺(1-5)、三亚乙基二胺(1-6)、N-[3-(二甲氨基)丙基]-N,N,N'-三甲基-1,3 丙二胺(1-7)、五甲基二亚乙基三胺(1-8)等,详细结构如下图 2 所示。

例如,五甲基二亚乙基三胺(1-8)简称 PMDETA,外观为无色至淡黄清透液体,易溶于水,沸程为 196℃~201℃,凝固点低于-20℃,是聚氨酯软质泡沫的高效催化剂。它的特点是高活性、强发泡,同时也用于平衡整体发泡及凝胶反应。此外,五甲基二亚乙基三胺还能够改善泡沫的流动性,能够改善产品生产工艺和提高制品质量。它的季铵盐是软质泡沫延迟催化剂,用于延长发泡乳白时间,适合复杂形状泡沫制品以及箱式发泡工艺,改善泡孔结构,提高模塑质量。

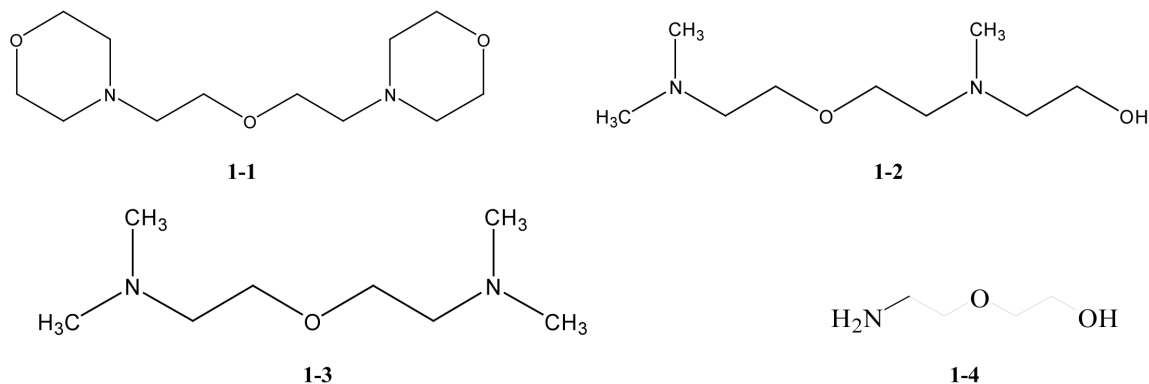


Figure 1. Typical amine ether polyurethane foaming catalyst

图 1. 典型胺醚类聚氨酯发泡催化剂

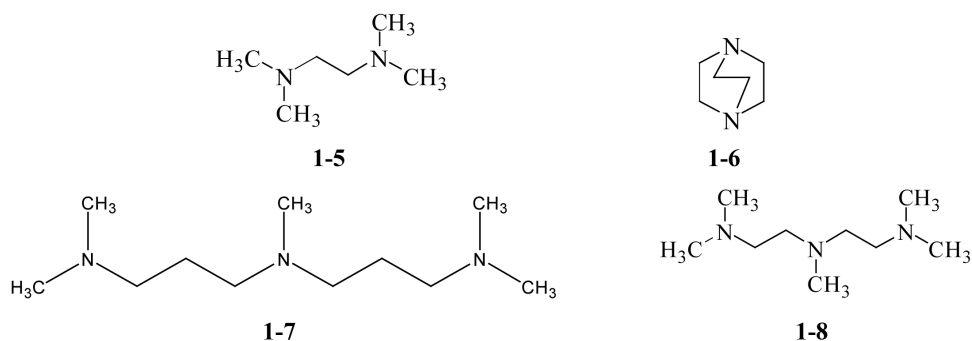


Figure 2. Typical multi amine polyurethane foaming catalyst

图 2. 典型多胺类聚氨酯发泡催化剂

多胺类聚氨酯发泡催化剂一般来说活性较高，用于冰箱硬泡、板材、涂料、现场灌注聚氨酯硬质泡沫以及模塑软质泡沫和半硬泡等。它对水与异氰酸酯的反应(起泡反应)的催化强，同时对多元醇和异氰酸酯的反应也有适中的催化性，是泡沫反应的初始催化剂。

2.4. 醇胺类聚氨酯发泡催化剂

醇胺类的催化活性不如胺醚和多胺，普遍较低，它通常可有环氧化物胺化、醇胺的烷基化或醛(酮)的还原胺化法[19]-[28]制备得到。由于醇胺中的羟基上有活性氢原子，能够聚合到聚氨酯上，使得制品的胺挥发性和雾化性都很低，是低气味的发泡催化剂，具有低挥发，低散发、绿色环保的特点。常见的醇胺类催化剂有 N,N-双(3-二甲氨基丙基)-N-异丙醇胺(1-9)、N-(3-二甲氨基丙基)-N,N-二异丙醇胺(1-10)、N,N-二甲基乙醇胺(1-11)、二甲氨基乙氧基乙醇(1-12)等，详细结构如下图 3 所示。

例如，二甲基乙醇胺(1-11)简称 DMEA，外观为无色或浅黄色液体，沸程为 133℃~135℃，凝固点低于-59℃。它在聚氨酯泡沫塑料中是一种辅助催化剂，也是一种反应型催化剂。它的催化活性很低，对泡沫上升和凝胶反应影响很小，但碱性较强，可以有效地中和发泡组分中的微量酸，特别是异氰酸酯中的酸值，因而保住了体系中的其它有机胺。此外，二甲基乙醇胺的分子中有一个羟基，能与异氰酸酯基反应，因此它可以结合在聚合物分子上，是一种低 VOC 低雾化催化剂。

总的来说，高活性的低气味的醇胺类催化剂是近几年发展极快的一个种类，受到高度重视。其发泡过程和发泡产品的性能优良，绿色环保，具有极大的市场竞争力。多数低气味的发泡催化剂的分子结构较复杂，合成工艺长，难度大，开发其绿色高效的生产工艺，意义重大。

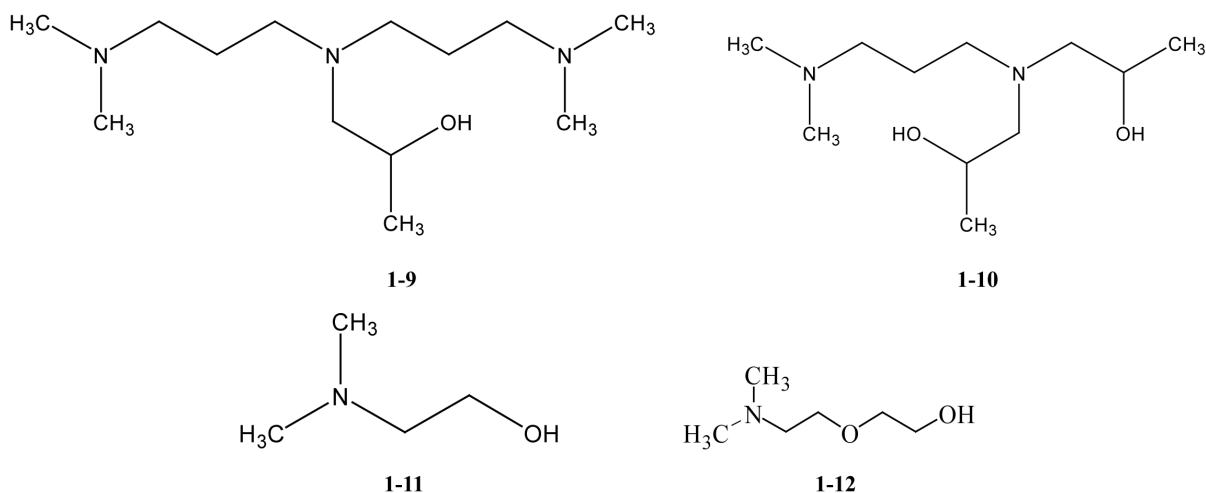


Figure 3. Typical alcamines polyurethane foam catalyst
图 3. 典型醇胺类聚氨酯发泡催化剂

2.5. 杂环类聚氨酯发泡催化剂

杂环类聚氨酯发泡催化剂包括哌嗪衍生物、吗啉类、咪唑衍生物以及三聚化合物等。一般都由哌嗪、吗啉和咪唑等经 N-烷基化合成[29]。

哌嗪衍生物催化剂都可用作软质和模塑泡沫的催化剂，如 N-甲基-N'-羟乙基哌嗪(1-13)是低散发的反应型催化剂。它的活性较弱，用在泡沫中无迁移和残留气味，还具有热敏性，对异氰酸酯-多元醇反应非常有效。吗啉类催化剂常用作共催化剂，特别适用于聚氨酯软质聚氨酯泡沫塑料的生产。如 N-乙基吗啉(1-14)是中等强度的叔胺催化剂。它参与的发泡反应和凝胶反应速率不会因催化剂的浓度不同而有显著改变，但是缺点就是臭味很大。咪唑衍生物催化剂一般应用范围广，用于多种聚氨酯材料。如 1,2-二甲基咪唑(1-15)是一种凝胶催化剂，能够应用于聚氨酯硬泡、半硬泡、软泡和微孔弹性体等(图 4)。

杂环类聚氨酯发泡催化剂品种多用途广，若是能在未来的研究中降低气味降低毒性，那么它们的潜力就无穷。

2.6. 其它聚氨酯发泡催化剂

DBU，化学名称为 1,8-二氮杂二环-双环(5,4,0)十一烯-7，外观为无色至淡黄色透明油状液体，挥发性相对较低，几乎无臭无味。它的沸点为 259℃，熔点低于-78℃。DBU 属双环脒类化合物，是一种催化活性很强的低气味凝胶催化剂，主要用于需要强凝胶催化作用的场所。它与有机酸结合，可制备延迟催化剂，具有优异的后固化性能。

三乙胺，简称 TEA，外观为无色至见黄色液体，微溶于水，挥发性较强。它的沸点为 89℃。三乙胺作为聚氨酯的平衡性叔胺催化剂，偏于发泡。它可与 TEDA 并用作为模塑半硬泡配方催化剂，有形成表皮的功能，来源广泛，缺点是气味大，目前在聚氨酯工业使用不多，已基本被其它叔胺取代。

3. 总结

本文根据结构上的差异对聚氨酯泡沫的有机胺催化剂进行了分类。总结出其分子结构的共性是含有叔胺基团。叔胺的氮原子与异氰酸酯的络合作用，降低了异氰酸酯的反应活化能，又使羟基化合物(聚酯或聚醚)活化而形成氢正离子和相应的负离子基团，从而催化聚氨酯泡沫的形成。它的另一个结构特点是叔胺原子连接了烷基基团，特别是连接甲基，因此在多数的有机胺发泡催化剂的生产上，常采用了甲基化

- [9] 全球聚氨酯发展现状与展望[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(2): 29.
- [10] 郁维铭. 关于我国聚氨酯泡沫塑料发展的报告[C]//中国聚氨酯工业协会, 中国合成树脂基塑料工业信息总站. 第一届中国聚氨酯行业发展国际论坛暨 2005PU 泡沫行业加速淘汰 ODS 专题峰会论文集. 上海, 2005: 63-68.
- [11] 翁汉元. 聚氨酯工业的最近发展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 19(1): 8-13.
- [12] 朱长春, 吕国会. 中国聚氨酯产业现状及“十三五”发展规划建议[J]. 聚氨酯工业, 2015, 3: 1-25.
- [13] 李焱. 聚氨酯材料的研究进展[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2004, 22(5): 13-16.
- [14] 陈凤福. 聚氨酯泡沫塑料用催化剂的作用及机理[J]. 聚氨酯工业, 1986, 31(4): 22-26.
- [15] 拾方治, 赫振华, 吕伟民. 沥青发泡原理及发泡特性的试验研究[J]. 建筑材料学报, 2004, 7(2): 183-187.
- [16] 丁祥勇. 聚氨酯发泡在客车上的应用[J]. 客车技术与研究, 2003, 25(1): 31-33.
- [17] 环保聚氨酯弹性体催化剂[J]. 橡胶参考资料, 2014, 44(6): 56-56.
- [18] 刘益军. 聚氨酯的助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 90-94.
- [19] Webers, V.J. (1948) The Leuckart Reaction—A Study of the Mechanism. *Journal of American Chemical Society*, **70**, 1422-1424. <https://doi.org/10.1021/ja01184a038>
- [20] Kadyrov, R. and Riermeier, T.H. (2003) Highly Enantioselective Hydrogen-Transfer Reductive Amination: Catalytic Asymmetric Synthesis of Primary Amines. *Angewandte Chemie—International Edition*, **42**, 5472-5474. <https://doi.org/10.1002/anie.200352503>
- [21] Alexander, E.R. and Wildman, R.B. (1948) Studies on the Mechanism of the Leuckart Reaction. *Journal of American Chemical Society*, **70**, 1187-1189. <https://doi.org/10.1021/ja01183a091>
- [22] Lavandera, I., Koszelewski, D. and Kroutil, W. (2010) Enzymatic Biosynthesis of Amines. AT507050.
- [23] Kayaki, Y., Ikeda, H., Tsurumaki, J.I., Shimizu, I. and Yamamoto, A. (2008) Catalytic Behavior of Cationic Hydridoruthenium(II) Complex, $[\text{RuH}(\text{NH}_3)(\text{PMe}_3)_4]^{(+)}$, in H-2-Hydrogenation and Transfer Hydrogenation of Imines. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **81**, 1053-1061. <https://doi.org/10.1246/bcsj.81.1053>
- [24] 周少东. 若干氢转移反应的基础及应用研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [25] Connolly, T.J., Constantinescu, A., Lane, T.S., Matchett, M., McGarry, P. and Paperna, M. (2005) Assessment of a Reductive Amination Route to Methyl(3-nitrobenzyl)amine Hydrochloride. *Organic Process Research & Development*, **9**, 837-842. <https://doi.org/10.1021/op050120x>
- [26] Bomann, M.D., Guch, I.C. and Dimare, M. (1995) A Mild, Pyridine-Borane-Based Reductive Amination Protocol. *Journal of Organic Chemistry*, **60**, 5995-5996. <https://doi.org/10.1021/jo00123a049>
- [27] Mathre, D.J. and Shinkai, I. (2001) 2-Amino-3-Methyl-1,1-Diphenyl-1-Butanol. E-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis.
- [28] Jung, Y.J., Bae, J.W., Park, E.S., Chang, Y.M. and Yoon, C.M. (2003) An Efficient Conversion of Nitroaromatics and Aromatic Amines to Tertiary Amines in One-Pot Way. *Tetrahedron*, **59**, 10331-10338. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2003.09.054>
- [29] Klemmens, P., Schroll, G. and Lawesson, S.O. (1968) Reaction between Acylloins and Secondary Amines. *Arkiv for Kemi*, **28**, 405.
- [30] 张琪, 叶小明, 张超, 张华, 叶开天, 张依. 系列聚氨酯催化剂的制备方法[P]. 中国专利, CN10534120A. 2016-02-24.
- [31] 张超, 张华, 苏佳辉, 张琪. 合成 N-甲基吗啉的方法及所用的负载型催化剂[P]. 中国专利, CN104941647A. 2015-09-30.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjcet@hanspub.org