



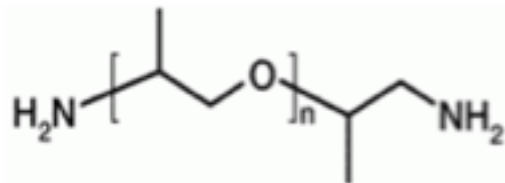
端氨基聚醚的合成及应用

陈明亮

江苏钟山化工有限公司



端氨基聚醚是一类由伯胺基或仲胺基封端的聚氧化烯烃化合物。



- 由于其分子链的端氨基含有活泼氢，能与多种反应性基团作用，其广泛用作聚氨酯(聚脲)材料的合成原料和环氧树脂的固化剂，还可在发动机燃油中用作抗混浊、抗沉淀添加剂。
- 纺织染整助剂、防静电剂、柔顺剂、水分散剂、亲水性聚合物、水溶胀性聚酰胺、水性聚脲
- 随着国民经济高速增长，建筑业、造船业、城镇化建设、交通运输业都将消耗大量端氨基聚醚材料。

端氨基聚醚的种类



❖ 按照聚醚结构分

- 以PO为主的：D-400，T-5000，D-2000等
- 以EO为主的：ED-2003，ED-900，ED-600
- PTMEG，XTJ-542，XTJ-548，XTJ-559

❖ 以官能度分

- 单官能度：M-600,M-1000
- 二官能度：D-400, D-2000
- 三官能度：T-403,T-5000

❖ 以氨基活性基团分：

- 伯胺
- 仲胺：SD-231，SD-401，SD-2001





Jeffamine 系列



poly-A27-2000

poly-A27-400

poly-A37-5000



polyetheramine D400

polyetheramine D2000

polyetheramine T5000

polyetheramine T403

polyetheramine D230



Huntsman

JEFFAMINE® Product	Typical Properties			Sales Specifications			
	Avg. AHEW g/eq	Density, 25°C, g/ml (±0.01)	Melting Point °C	Color Pt-Co APHA (Max)	Primary Amine (% Min)	Total Amine Meq/g	Max % Water
Monoamines							
M-600 (XTJ-505)	291	0.979	-40	75	95	1.58-1.79	0.35
M-1000 (XTJ-506)	489	1.066 ■	29	75	90	0.94 Min	0.25
M-2005	1045	1.000	-36	75	95	0.44 Min	0.25
M-2070	1040	1.072	17	75	95	0.45 Min	0.25
Diamines							
D-230	60	0.948	-	25	97	8.10-8.70	0.20
HK-511 ♣	62	0.991	-	75	-	8.00-9.00	0.25
D-400	115	0.972	-	50	97	4.10-4.70	0.25
XTJ-582 (HC*)	110	0.972	-	50	98	4.20-4.80	0.25
D-2000	514	0.991	-	25	97	0.98-1.05	0.25
XTJ-578 (HC*)	500	0.991	-	40	98	0.94-1.04	0.25
D-4000 (XTJ-510)	1000	0.994	-	75	95	0.44-0.52	0.25
Diamines (EO-Based)							
ED-600 (XTJ-500)	132	1.035	-10	75	95	3.00-3.43	0.35
ED-900 (XTJ-501)	250	1.065 ■	22	100	95	1.80-2.25	0.35
ED-2003 (XTJ-502)	575	1.068 ☞	43	75	95	0.90-1.05	0.35
Diamines (PTMEG-Based)							
XTJ-542	260	0.976	9▲	50	98	1.87-2.06	0.50
XTJ-548	380	0.965 ■	33	400	-	1.40-1.70	0.50
XTJ-559	355	0.977	16▲	50	98	1.35-1.46	0.50
Diamines (High Reactivity)							
EDR-148 (XTJ-504)	37	0.998	-	50	98 (% TEGDA)	12.70 Min	0.35
EDR-176 (XTJ-590)	44	0.980	-	50	99	11.00 Min	0.30
Triamines							
T-403	81	0.978	-	50	90	6.10-6.60	0.25
T-3000 (XTJ-509)	530	0.996	-	75	97	0.90-0.98	0.25
T-5000	952	0.997	-	75	97	0.50-0.54	0.25
Secondary Amines							
SD-231 (XTJ-584)	158	0.885	-	100 ●	<5 ●	5.30-6.30 ●	0.20 ●
SD-401 (XTJ-585)	258	0.921	-	100 ●	<5 ●	3.20-4.10 ●	0.20 ●
SD-2001 (XTJ-576)	1025	0.978	-	100	<5	0.90-1.03	0.20
ST-404 ♣ (XTJ-586)	189	0.923	-	100 ●	<5 ●	4.40-5.40 ●	0.20 ●
Experimental Amines							
XTJ-435 ♣	157	0.907	-	100	96	2.80-3.20	0.50
XTJ-436	525	0.979	-	100	97	0.91-1.08	0.10
XTJ-566 ♣	77	0.958	-	75	90	6.60-6.90	0.20
XTJ-568	55	0.943	-	75	93	8.60 Min	0.25

Arch chemicals

poly-A27-400

poly-A27-2000

poly-A37-5000

Color, APHA	50 maximum
Viscosity cps, 25 C	30
Specific Gravity, 25C	0.9702
Refractive Index, 25C	1.4475
Flash point, PMCAC	163C(325 F)
Total Acetylatables, meq/g	4.8
Total amine, meq/g	4.2
Primary amine wt.%	97 minimum

Typical Physical Properties

Color, APHA	50 maximum
Viscosity, cps 25C (77F)	250
Specific Gravity, 25C	0.9947
Refractive Index, 25C	1.4498
Flash point, PMCC	185C (365 F)
Total Acetylatables, meq/g	1.05
Total amine, meq/g	1.00
Primary amine, wt.%	97 minimum

Color, APHA	50 maximum
Water, wt%	0.1 maximum
Viscosity, cps, @25°C,	785
Specific gravity, 25°	0.9997
Total Acetylatables, meq/g	0.60
Total amine, meq/g	0.54
Primary amine, wt%	97 minimum

Product Specifications	Value	Test Method
Amine number, mg KOH/g	241-258	BASF Method
Acetyl number, mg KOH/g	236-275	BASF Method
Total Amines, meq/g	4.30-4.60	BASF Method
Total Acetlables, meq/g	4.20-4.90	BASF Method
Assay, Primary Amines, % minimum	97%	BASF Method
Water, % maximum	0.25	DIN 51 777
Color, APHA maximum	100	DIN EN 1557

Product Specifications	Value	Test Method
Amine number, mg KOH/g	53.3-58.9	BASF Method
Acetyl number, mg KOH/g	55.0-61.7	BASF Method
Total Amines, meq/g	0.97-1.05	BASF Method
Total Acetlables, meq/g	0.98-1.10	BASF Method
Assay, Primary Amines, % minimum	97%	BASF Method
Water, % maximum	0.25	DIN 51 777
Color, APHA maximum	50	DIN EN 1557

Product Specifications	Value	Test Method
Amine number, mg KOH/g	343-370	Titration
Acetyl number, mg KOH/g	365-398	Titration
Total Amines, meq/g	6.1-6.6	Titration
Total Acetlables, meq/g	6.5-7.1	Titration
Assay, Primary Amines, % minimum	90.0%	Titration
Water, % maximum	0.25	DIN 51 777
Color, APHA maximum	50	DIN EN 1557

Product Specifications	Value	Test Method
Amine number, mg KOH/g	28.0-32.0	BASF Method
Acetyl number, mg KOH/g	32.0-35.0	BASF Method
Total Amines, meq/g	0.50-0.57	BASF Method
Total Acetlables, meq/g	0.57-0.62	BASF Method
Assay, Primary Amines, % minimum	97%	BASF Method
Water, % maximum	0.25	DIN 51 777
Color, APHA maximum	100	DIN EN 1557

Product Specifications	Value	Test Method
Amine number, mg KOH/g	454-488	BASF Method
Acetyl number, mg KOH/g	466-510	BASF Method
Total Amines, meq/g	8.10-8.70	BASF Method
Total Acetlables, meq/g	8.30-9.10	BASF Method
Assay, Primary Amines, % minimum	97%	BASF Method
Water, % maximum	0.20	DIN 51 777
Color, APHA maximum	30	DIN EN 1557



polyetheramine D400

polyetheramine D2000

polyetheramine T403

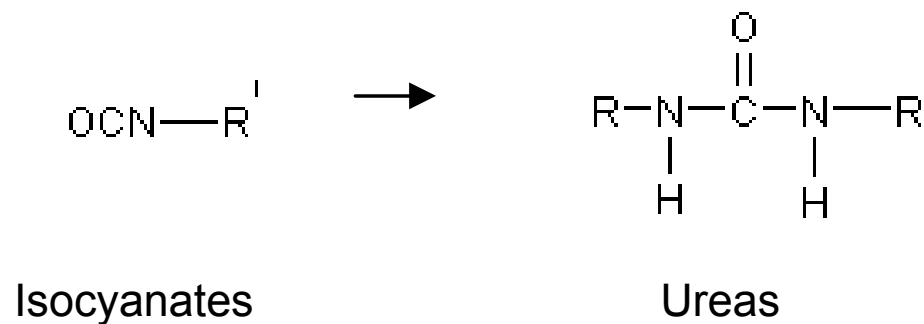
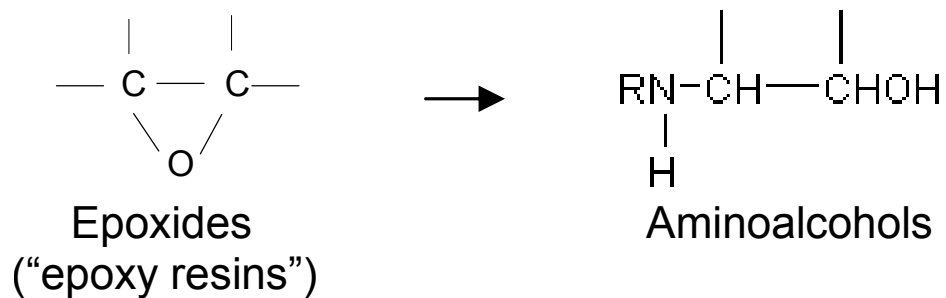
polyetheramine T5000

polyetheramine D230



GPRO
金浦集团

端氨基聚醚的主要反应



端氨基聚醚的应用

端氨基聚醚与普通聚醚的差别仅在于链端的羟基被氨基取代

优势

反应活性得到了相当大的提高

端氨基聚醚同异氰酸酯的反应极为迅速,整个反应过程仅需数秒钟

无须使用催化剂

几乎不受温度和湿度的影响,极大地方便了工程应用现场施工

表1 异氰酸酯同各种活泼氢化合物的相对反应速度^①

活泼氢化合物	典型结构	相对反应速度
脂肪族伯胺	$R-NH_2$	100 000
脂肪族仲胺	$RR'NH$	20 000-50 000
芳香族伯胺	$Ar-NH_2$	200-300
伯醇	RCH_2-OH	100
水	HOH	100
羧酸	$RCOOH$	40
仲醇	$RR'CH-OH$	30
脲	$R-NH-CO-NH-R$	15
叔醇	$RR'R''C-OH$	0.5
氨基甲酸酯	$R-NH-CO-O-R$	0.3
酰胺	$RCO-NH_2$	0.1

①25℃, 无催化剂。

喷涂聚脲弹性体

物料名称	用量	异氰酸酯指数 1.1
A组分		体积比 1 : 1
异氰酸酯组分	10.5%—NCO MDI 预聚物	凝胶时间 20.0 s
B组分		表干时间 120 s
Jeffamine®D-2000	70.11%	硬度 A5I
Jeffamine®T-50C0	10.54%	拉伸强度 7.9 MPa
Ethacure®100	9.33%	伸长率 1063%
Unilink®4200	10.02%	撕裂强度 38.5 kN/m

- ★无毒性，100%固含量，零VOC，符合环保、节能、减排要求
- ★优异的力学性能和低温柔韧性，优异的耐水、耐化学腐蚀及耐老化性能
- ★具有很好的抗冲耐磨特性和抗冻性等优点
- ★快速固化，可在任意曲面、斜面及垂直面上喷涂成型
- ★施工效率高，可连续操作，一次施工可达设计厚度

应用

化工防护、管道防腐、海洋防腐、隧道防水、大坝维护、桥梁防护、屋面种植、护舷制造等

喷涂聚脲弹性体的应用及实例

1

高档建筑防水及防水保温一体化

上海德嘉广场、上海恒隆广场屋顶立体绿化工程，近万平米
毛主席纪念堂复合防水保温工程

2

桥梁道路防护

京津、京沪高铁无渣路基涂层

3

隧道及地铁防护工程

广州地铁4号到7号线隧道试验段
美国波士顿市区地铁隧道防水工程

4

水工工程防护（水库、堤坝、码头）

新安江水库、北京密云水库、黄河小浪底水库、葛洲坝水利枢纽、南京玄武湖隧道防水工程、上海洋山深水港钢桩防腐

5

工业承载防水、防腐、防滑、耐磨、耐冲击地面；停车场地面；食品、制药、洁净室地面、墙面和天花板；机场设施（机坪、跑道、候机楼地面）

美国德州达拉斯沃斯堡国际机场8.4万平米

SINOPEC中试装置聚脲防腐工程

6

环保产业污水处理厂污水池防水防腐

安徽马鞍山污水池，2000平米；浙江绍兴污水池，7万平米

7

体育场馆地面防护

大连极地海洋动物馆看台，4000平米

北京奥运看台防水、耐磨、装饰一体化工程，共10万平米

国家大剧院景观水池聚脲防水工程，6万平米

端氨基聚醚的应用



环氧树脂所用室温固化剂大都采用脂肪族多元胺或改性胺

存在着毒性大、颜色深、对人体皮肤刺激性强、固化放热大、使用周期短、固化产物内应力大、固化后树脂的耐热冲击性差和易龟裂缺点，应用受到限制。

环氧树脂固化剂

端氨基聚醚具有粘度低、蒸气压低的优点，能溶于乙醇、脂肪族烃类、芳香族烃类、酯类、乙二醇醚、酮类以及水等溶剂中。

据介绍，使用端氨基聚醚固化的环氧树脂具有相对较长的施工期，较低的放热温度峰，可以得到无色透明的高光泽材料，可以改善涂料表面的状态，非常适合于浇铸和灌封应用。端氨基聚醚性能独特，几乎涉及所有的环氧应用领域，如涂料、灌封材料、建筑材料、复合材料和胶粘剂等。



胺系固化剂在所有固化剂中占突出地位，用量最大、品种最多，约占固化剂总量的80%，今后应重点并大力发展的环氧树脂固化剂。

我国环氧树脂固化剂业的问题是产品产量小、远不能满足市场需求，高档及许多专用固化剂需进口。

因此，端氨基聚醚作为环氧树脂固化剂市场需求广阔，有巨大的经济效益。

端氨基聚醚系列产品



普通端氨基聚醚

D2000
T5000

- D2000作为喷涂聚脲和RIM的关键组份，也可用作环氧树脂固化剂。

- T5000可以用作：喷涂聚脲交联剂、环氧树脂固化剂、表面活性剂、腐蚀抑制剂。

D400
T403
D230

- D400主要用作环氧树脂固化剂,也可用作热塑性聚酰胺胶粘剂

- T403主要用作环氧树脂固化剂、用于聚氨酯嵌缝胶和密封胶的粘度增长剂、在RIM聚氨酯和喷涂聚脲体系用作交联剂。

水溶性端氨基聚醚

ED2003

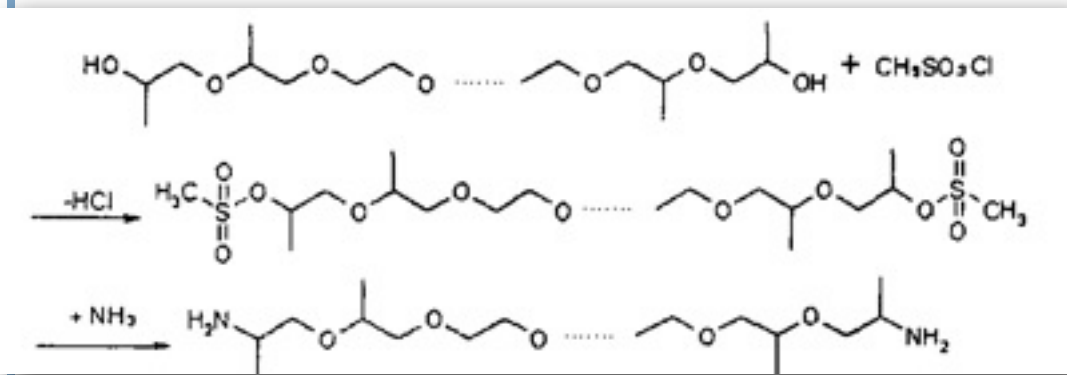
ED900
ED600

- 纺织染整助剂、防静电剂、柔顺剂、水分散剂、亲水性聚合物、水溶胀性聚酰胺、水性聚脲

端氨基聚醚的合成方法

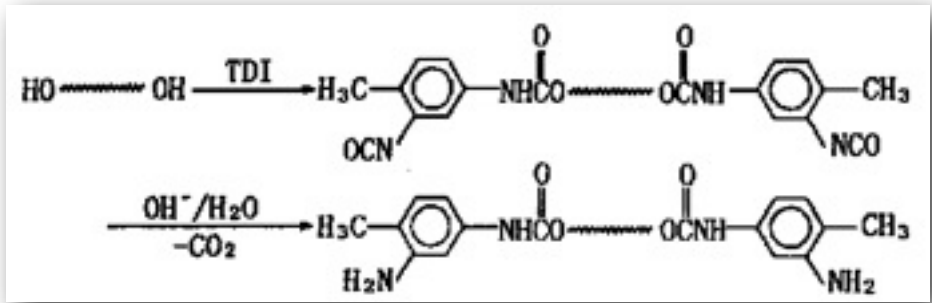


离去基团法



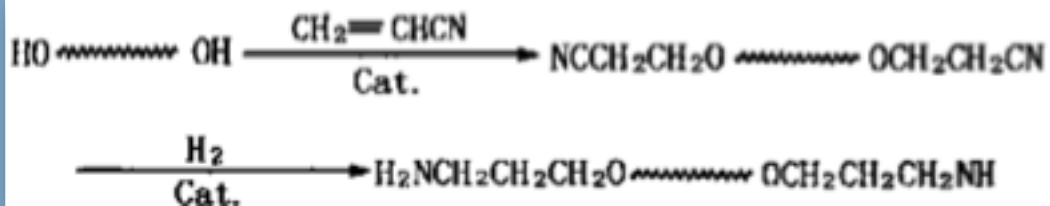
聚醚的链端引入甲磺酰基、氯甲酸酯以及卤素等离去基团，将液氨或氨水与含有离去基团的聚醚反应，可以得到端氨基聚醚

水解法



将聚醚多元醇与异氰酸酯反应形成的预聚体在碱性条件下水解先生成含氨基甲酸基的中间体,再进一步加热分解得到端氨基聚醚

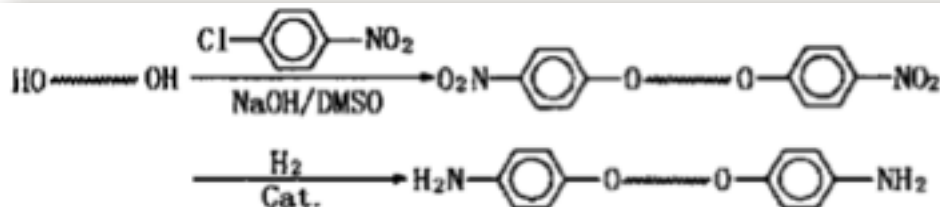
氰烷基化法



用聚醚多元醇同丙烯腈进行加成反应,再对产物加氢还原得到到端氨基聚醚

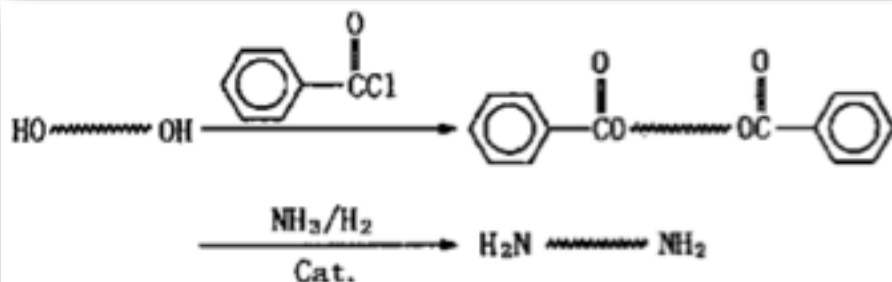
得到到端氨基聚醚

硝基封端法



对硝基苯异氰酸酯对聚醚多元醇封端,然后通过加氢还原,使末端硝基转化为氨基

间接催化还原胺化法

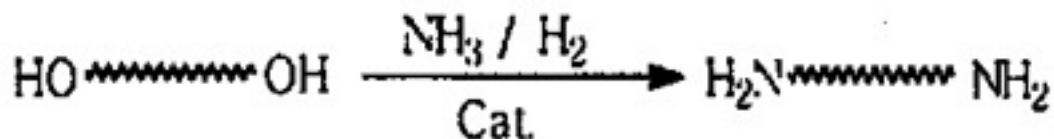


将聚醚多元醇转化为其衍生物基础上,对该衍生物进行催化胺化

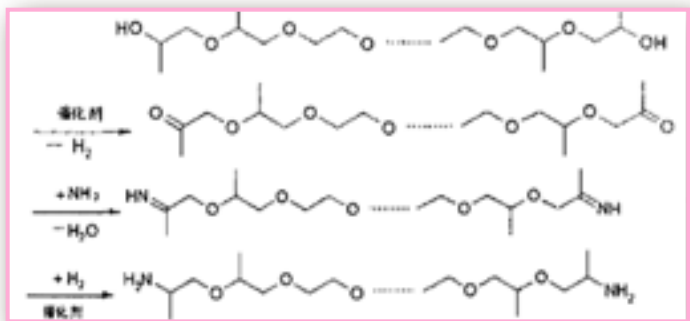
反应条件要求不高,但是使用的原料大多容易污染环境,反应生成副产物多,产物后处理麻烦。

合成工艺

直接催化还原胺化法



在加氢/脱氢催化剂的作用下，聚醚与氨气以及氢气在高温高压下反应得到端氨基聚醚



整个反应历程包含了醇的脱氢、醛的加成氨化、羟基胺的脱水、和烯亚胺的加氢还原成胺等步

➤ 采用催化胺化法合成端氨基聚醚是一类高温高压反应，对设备要求高，催化剂的制备也较为复杂。但是此路线选择性好、转化率高、对环境污染少、后处理方便。

催化剂



不同催化剂催化性能比较

编号	催化剂原料	氨基转化率	伯胺含量
A	雷尼镍Cr	40.7%	96.3%
B	雷尼镍Mo	52.4%	95.4%
C	合金粉含NiAlFe等	37.3%	97.6%
D	合金粉含NiAlCr等	68.1%	98.1%
E	合金粉含NiAlCr等	97.2%	99.3%

温度对产品性能影响

合成端氨基聚醚重要的影响条件有催化剂的性质和用量、反应配比、 NH_3 的加入量、 H_2 初压、反应温度、反应压力、反应时间

反应条件对端氨基聚醚产品性能影响

编号	温度/°C	压力/Mpa	氨基转化率	伯胺含量
A	200	9.0	82.8%	90.6%
B	200	10.1	83.4%	96.3%
C	200	13.2	97.2%	99.3%
D	190	13.9	92.1%	96.3%
E	230	13.6	94.4%	94.5%
F	230	17.0	32.5%	94.0%
G	200	18.2	40.2%	97.8%
H	200	20.1	20.1%	96.2%

温度低，反应时间长，氨基转化率低

随着反应温度的升高，反应容易进行，端氨基聚醚的转化率和伯胺含量都增高

反应温度过高时，如升到 230°C 以上，产物的伯胺含量又有所降低，而且产物多会呈现淡绿色，说明有较多的副反应发生

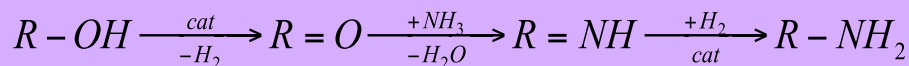
反应压力的影响

在我们自行合成的催化剂的作用下，在温度200℃、压力9Mpa下，端氨基聚醚已经有较高的转化率，可达到80%以上，伯胺含量90%以上。

随着压力的升高，端氨基聚醚的转化率和伯胺含量都升高

但压力过高时，转化率和伯胺含量又会显著降低。

□ 同时，考虑到反应压力对生产设备要求很高，从节约成本和安全操作角度讲，在满足产品质量要求下需要尽可能低的压力。



反应条件对端氨基聚醚产品性能影响

编号	温度/℃	压力/Mpa	氨基转化率	伯胺含量
A	200	9.0	82.8%	90.6%
B	200	10.1	83.4%	96.3%
C	200	13.2	97.2%	99.3%
D	190	13.9	92.1%	96.3%
E	230	13.6	94.4%	94.5%
F	230	17.0	32.5%	94.0%
G	200	18.2	40.2%	97.8%
H	200	20.1	20.1%	96.2%

氨气、氢气投入量的影响

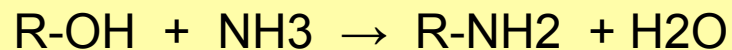
固、气、液三相反应

氨气

作为气态反应物的氨气应该过量

也起到了对反应体系起压的作用

过量多少要根据反应原理和反应体系的需要压力来决定，实验中，氨气的加入量一般相当于聚醚羟基摩尔数的数倍至几十倍



- ◆ 氨气在反应过程中不消耗，起到体系起压以及维持催化剂活性的作用

端氨基聚醚制得的聚脲弹性体性



A component	wannate8312	wannate8312	wannate8312
NCO%	15.50%	15.50%	15.50%
R component			
D-2000 [A公司]	◆		◆
D-2000 [钟山]		◆	
T-5000 [A公司]	◆	◆	
T-5000 [钟山]			◆
Ethacure 100	◆	◆	◆
WanaLink 6200	◆	◆	◆
颜料	◆	◆	◆
抗氧化剂	◆	◆	◆
紫外吸收剂	◆	◆	◆
总计	100	100	100
喷涂设备	Gusmer 20/35pro	Gusmer 20/35pro	Gusmer 20/35pro
凝胶时间(s)	9	10	10
不粘时间(s)	35	31	27
拉伸强度(MPa)	15.3	18.08	17.28
伸长率(%)	482.3	511.4	537.6
撕裂强度(KN/m)	69	75.5	72.7



Thank You !