

聚氨酯医用材料

杨建军 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

医用聚氨酯材料具有优良的生物相容性、可黏合性和抗血栓性，同时还具有优良的力学性能，在医用生物材料中扮演了十分重要的角色。本文首先对聚氨酯化学、聚氨酯弹性体结构与性能关系以及聚氨酯材料的生物相容性、表面性能、稳定性等进行了阐述；随后介绍了聚氨酯材料在人工心脏、肾脏、人造皮肤、绷带、辅料、药物控释、介入治疗导管、计划生育用品等方面的应用情况。

本书既有基础理论，又有应用实例，可供生物医学工程和医用生物材料研究的科研人员参考，也可作为相关院校师生的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚氨酯医用材料/杨建军等编著. —北京: 化学工业出版社, 2008. 1

ISBN 978-7-122-01872-4

I. 聚… II. 杨… III. 聚氨酯-医用高分子材料
IV. R318.08

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 002234 号

责任编辑: 李晓文 杜春阳 赵卫娟 装帧设计: 韩 飞
责任校对: 李 林

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 20 字数 401 千字 2008 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

前 言

聚氨酯 (PU) 是一类具有独特性能和多方面用途的新型高分子材料, 在医学领域中的应用始于 20 世纪 50 年代末, 1958 年聚氨酯首次用作骨折修复材料。20 世纪 80 年代初, 用聚氨酯弹性体制作的人工心脏移植手术获得成功, 使聚氨酯材料在生物学上的应用得到了进一步的发展。此后, 由于聚氨酯医用材料具有良好的血液相容性、组织相容性、优异的物理及力学性能, 并且性能可调、易加工, 使它能够用于人造器官、医用导管、计划生育用品、可控缓释药物、医用黏合剂、医疗器械、医用辅材等许多医学治疗领域得到了广泛的应用。

国外聚氨酯医用材料的研究开发和生产应用非常活跃, 我国仅有少数单位从事这方面的研究和生产, 而关于聚氨酯医用材料的理论、生产及应用技术的图书未见出版。为此, 我们查阅了国内外关于聚氨酯医用材料方面的大量文献资料, 结合了作者多年来研究、开发的实践和体会, 编写了此书。希望此书的出版能起到“抛砖引玉”的作用, 能引起聚氨酯行业、医疗界和生物学工程等各方面专家和学者的广泛关注, 共同为我国聚氨酯医用材料的发展献策献力。

本书系统地介绍了聚氨酯医用材料的发展概况, 聚氨酯化学、聚氨酯弹性体性能与结构的关系; 对聚氨酯医用材料的血液相容性、组织相容性以及材料的毒性、环境稳定性等方面进行了专门的论述; 同时, 还对聚氨酯医用材料的制备、防护与评价, 以及对国内外聚氨酯材料在医学治疗领域中的应用情况进行了较为详细的介绍。

本书参与编写人员有杨建军、吴明元、张建安、吴庆云、王月菊、张然、刘杰、胡慧庆、王震, 全书由杨建军核查定稿。

本书资料翔实, 理论与实践结合紧密, 力求为读者提供全面而新颖的反映国内外聚氨酯医用材料及其应用领域的最新研究成果、生产动态和发展趋势等信息, 但由于作者学术水平所限和时间短促, 书中难免有疏漏及不当之处, 敬请读者批评指正。

在本书编写过程中, 得到了安徽大学、安徽省绿色高分子材料重点实验室、合肥安大天辐新材料有限公司和安徽天雁辐化有限公司的大力支持, 在此一并表示衷心的感谢。

杨建军

2008 年 1 月于安徽大学

此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 聚氨酯简述	1
1.2 聚氨酯发展现状与趋势	2
1.2.1 全球聚氨酯发展现状与趋势	2
1.2.2 中国聚氨酯发展现状与趋势	6
1.3 医用高分子材料	9
1.3.1 医用高分子的分类	12
1.3.2 医用高分子材料的主要用途	15
1.3.3 医用高分子的研究进展及发展趋势	16
1.4 聚氨酯医用材料的发展	18
1.4.1 医疗级聚氨酯弹性体的种类	19
1.4.2 聚氨酯弹性体在医学领域的应用	20
1.4.3 聚氨酯弹性体在生物学上的发展	23
参考文献	24
第 2 章 聚氨酯化学	27
2.1 异氰酸酯化学	27
2.1.1 异氰酸酯历史沿革	27
2.1.2 异氰酸酯的合成方法	28
2.1.3 异氰酸酯的分类	30
2.1.4 异氰酸酯的化学性质	30
2.2 原材料与助剂	36
2.2.1 主要原材料	36
2.2.2 聚氨酯弹性体助剂	51
2.3 聚氨酯弹性体的合成	60
2.3.1 聚氨酯弹性体概述	60
2.3.2 合成机理	62
2.3.3 反应历程	62
2.3.4 聚氨酯弹性体合成反应过程	64
2.3.5 影响反应速度的因素	68
参考文献	70

第3章 聚氨酯弹性体性能与结构的关系	71
3.1 聚氨酯的结构特征	71
3.1.1 聚氨酯弹性体的刚性和柔性	71
3.1.2 聚氨酯弹性体的氢键行为	72
3.1.3 聚氨酯的化学基团及其稳定性	73
3.2 微相分离	74
3.2.1 聚氨酯弹性体微区分类	75
3.2.2 微相分离的热力学	75
3.2.3 微相分离理论	76
3.2.4 微相分离的表征方法	78
3.2.5 影响聚氨酯弹性体微相分离的因素	79
3.3 性能-结构关系的影响因素	81
3.3.1 聚氨酯的形态结构	81
3.3.2 聚氨酯弹性体结构形态研究	82
3.3.3 聚氨酯的链结构与性能的关系	82
3.3.4 聚氨酯的聚集态结构与性能的关系	83
3.3.5 影响聚氨酯性能的因素	83
3.4 力学性能	90
3.4.1 软段对聚氨酯弹性体力学性能的影响	90
3.4.2 硬段对聚氨酯弹性体力学性能的影响	91
3.4.3 外界因素对聚氨酯弹性体力学性能的影响	91
3.5 耐水性能	92
3.6 耐热性能	95
3.6.1 聚氨酯的热降解反应	96
3.6.2 聚氨酯的热氧化降解反应	97
3.6.3 聚氨酯弹性体热稳定性的影响因素	98
3.7 表面性能	100
3.7.1 聚氨酯的表面结构及性能	100
3.7.2 材料表面结构与凝血理论	101
3.8 光稳定性	102
3.8.1 聚氨酯弹性体的紫外线降解机理	103
3.8.2 内部因素对聚氨酯弹性体耐紫外线稳定性的影响	105
3.8.3 外界因素对聚氨酯弹性体耐紫外线稳定性的影响	106
参考文献	107
第4章 聚氨酯医用材料的生物相容性	111
4.1 引言	111

4.2	血液相容性	112
4.2.1	血液的基本组成	112
4.2.2	止血和凝血	113
4.2.3	蛋白质在聚氨酯上的吸附	116
4.2.4	聚氨酯表面的血栓形成	117
4.2.5	抗凝血聚氨酯材料	119
4.2.6	血液相容性的评价	124
4.3	组织相容性	125
4.3.1	引言	125
4.3.2	炎症	127
4.3.3	致癌性	127
4.3.4	毒性	128
	参考文献	128

第5章	聚氨酯医用材料的表面性能	132
5.1	引言	132
5.2	表面性能	133
5.2.1	表面动力学	133
5.2.2	表面形态学	135
5.2.3	表面电性能	136
5.2.4	离子基团	136
5.2.5	表面亲水性	137
5.2.6	表面污染/杂质	137
5.3	聚氨酯表面的化学改性	137
5.3.1	引入疏水性侧链的表面改性	138
5.3.2	引入亲水性侧链的表面改性	142
5.3.3	生物活性大分子对聚氨酯的表面改性	142
5.3.4	聚氨酯表面的负离子化	144
5.3.5	表面协同改性	144
5.4	表面性能的表征	145
	参考文献	147

第6章	聚氨酯医用材料的稳定性	151
6.1	引言	151
6.1.1	医用聚氨酯材料的性能特点	151
6.1.2	生物稳定聚氨酯医用材料的研究现状	151
6.2	热降解性	153

6.2.1	聚氨酯材料的热降解机理	153
6.2.2	提高聚氨酯材料热降解性能的研究现状	155
6.2.3	提高聚氨酯弹性体材料耐热性的方法	156
6.3	水解稳定性	161
6.3.1	聚氨酯材料的水解机理	162
6.3.2	水解对聚氨酯材料性能的影响	162
6.3.3	提高耐水解性能的方法	163
6.4	生物降解性	164
6.4.1	聚氨酯材料的体内降解	165
6.4.2	聚氨酯材料的降解性研究进展	165
6.5	光降解性	167
6.5.1	聚氨酯弹性体光降解现象	167
6.5.2	光稳定剂对聚氨酯弹性体耐紫外线稳定性的作用	168
6.6	耐化学药品性	169
	参考文献	169

第7章 聚氨酯医用材料的制备、评价与防护..... 175

7.1	医用聚氨酯的制备	175
7.1.1	无溶剂反应	175
7.1.2	在溶剂中反应	176
7.1.3	含水的两相体系	177
7.2	评价	177
7.2.1	医用材料生物学评价程序	178
7.2.2	生物安全性评价项目的选择	179
7.2.3	生物安全性评价方法的进展及趋势	183
7.3	商品化产品	183
7.4	聚氨酯生产、应用对健康的危害和防护	189
7.4.1	原料的毒性研究及其防护	189
7.4.2	异氰酸酯的监测	193
7.4.3	废料的处理	193
	参考文献	195

第8章 人造器官..... 197

8.1	肾脏	197
8.1.1	人工肾脏的定义及研究进展	198
8.1.2	聚氨酯在人工肾脏中的应用	199
8.2	心脏	201

8.2.1	人工心脏概述	201
8.2.2	人工心脏研究进展	202
8.2.3	聚氨酯在人工心脏中的应用	203
8.3	皮肤	206
8.3.1	人工皮肤概述	206
8.3.2	人工皮肤的结构及研究进展	207
8.3.3	人工皮肤的发展阶段	208
8.3.4	聚氨酯在人造皮肤中的应用	209
8.4	假肢	211
8.4.1	概述	211
8.4.2	人工假肢工作原理	212
8.4.3	人工假肢的分类	213
8.4.4	人工假肢的材料	213
8.4.5	聚氨酯在人工假肢中的应用	214
参考文献		216
第9章 体表应用		220
9.1	聚氨酯绷带	220
9.1.1	概述	220
9.1.2	聚氨酯绷带的使用方法及注意事项	222
9.1.3	聚氨酯绷带的分类及其制备	222
9.2	聚氨酯敷料	237
9.2.1	概述	237
9.2.2	敷料的分类	237
9.2.3	聚氨酯敷料的种类及其制备	240
9.3	聚氨酯薄膜	250
9.3.1	概述	250
9.3.2	聚氨酯薄膜的制备方法	251
9.3.3	医用聚氨酯薄膜的种类	252
参考文献		259
第10章 聚氨酯材料在药物控释上的应用		263
10.1	聚氨酯缓释药物载体	263
10.1.1	聚氨酯水凝胶药物缓释材料	263
10.1.2	聚氨酯微球用于药物缓释	267
10.1.3	聚磷酸酯 聚氨酯药物释放材料	268
10.2	药物控释体系的发展	271

10.2.1	智能水凝胶·····	271
10.2.2	纳米控释载体·····	271
10.2.3	载药微球·····	272
参考文献·····		272

第 11 章 其他医用材料 ·····		276
11.1	引言·····	276
11.2	血管修补·····	276
11.2.1	人造血管材料的发展·····	277
11.2.2	人造血管织造方法及技术的进展·····	277
11.2.3	小径微孔聚氨酯血管·····	278
11.3	人造导管·····	280
11.3.1	医用导管的种类和性能要求·····	281
11.3.2	医用导管分类·····	281
11.3.3	常用精密医用导管及其用途·····	282
11.3.4	聚氨酯人造导管·····	283
11.3.5	聚氨酯导管的表面改性·····	283
11.4	医用黏合剂·····	284
11.4.1	医用黏合剂的分类·····	285
11.4.2	聚氨酯医用黏合剂的黏合机理·····	287
11.4.3	聚氨酯医用黏合剂的研究概况·····	288
11.5	聚氨酯水凝胶·····	289
11.5.1	创伤敷料·····	289
11.5.2	接触眼镜·····	290
11.5.3	用于介入导管和植入器械的包覆物·····	291
11.5.4	其他·····	291
11.6	计划生育用品·····	292
11.6.1	计划生育用品原材料应具备的性质·····	292
11.6.2	聚氨酯制品和传统乳胶制品性能的比较·····	292
11.6.3	聚氨酯避孕栓·····	293
11.7	周围神经修复·····	294
11.7.1	生物不可降解材料·····	294
11.7.2	生物可降解材料·····	295
11.8	人工韧带·····	297
11.8.1	人工韧带的发展·····	297
11.8.2	人工韧带的分类·····	298
11.9	乳房植入材料·····	300

11.9.1	理想的乳房假体充注材料.....	300
11.9.2	充注材料的种类.....	300
参考文献.....		302

第1章

概 述

1.1 聚氨酯简述

聚氨酯 (Polyurethane, PU) 是聚氨基甲酸酯的简称, 是一类高分子主链上带有重复的氨基甲酸酯结构单元 ($-\text{NHCOO}-$ 基团) 的聚合物的总称。通常由多异氰酸酯和低聚物多元醇以及多元醇或芳香族二胺等通过逐步聚合反应制备, 为典型的多嵌段共聚物。除了生成氨基甲酸酯基团外, 还生成脲、缩二脲等基团。所以, 从广义上来说, 聚氨酯是异氰酸酯的加成物。实际合成中, 根据反应所用原料官能团数目的不同, 可以制成线型或体型结构的聚氨酯材料, 所得到的聚合物的性能和用途也不一样。

在聚氨酯弹性体中, 由于软硬段的不相容性, 存在明显的微相分离结构, 其中软段提供弹性, 硬段起到增强填充和交联作用。这种多相的高分子具有机械强度高、硬度高、耐磨耗和耐化学腐蚀等特点。氨基甲酸酯基团的极性特征、基团间形成氢键的能力以及长链软段和短链硬段溶解性的差异, 导致软硬段热力学不相容而产生微相分离, 硬段分子之间缔合在一起形成许多微区而分散在软段相基质中。这样最终形成的 PU 材料并不是统计学上的无规共聚物, 而是硬段含量很高的聚合物链与几乎是纯软段的“混合物”, 且在化学键连接的两相微区中存在着氢键相互作用。有强极性和氢键作用的硬段在橡胶态的软段基质中起到物理交联点和活性增强填料的作用。

聚氨酯合成所用的主要原料有多异氰酸酯、多元醇或多元胺等含氢化合物、助剂等。多异氰酸酯常用的有甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、多次甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 及特殊用途的其他异氰酸酯。多元醇化合物主要有聚酯多元醇、聚己内酯、聚碳酸酯、聚醚多元醇、氨基聚醚多元醇、聚四氢呋喃醚、聚乙二醇、端羟基聚丁二烯橡胶、环氧树脂和含有羟基的丙烯酸树脂等大分子多元醇。小分子多元醇有乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。多元胺有乙二胺、二乙烯三胺、异佛尔酮二胺等。助剂有中和剂 (如三乙胺、醋酸等)、乳化剂 (如吐温、斯盘、烷基硫酸钠、烷基季铵盐等)、增稠剂、光亮剂、亚光剂、增黏剂和交联剂等。聚氨酯材料性能优异, 制品种类多, 用途广泛。近 30 年来, 世界聚氨酯工业发展非常迅速, 已成为化学工业中增长最快的行业, 而中国将成为推进世界聚氨酯工业发展的重要

力量。

1.2 聚氨酯发展现状与趋势

聚氨酯是世界六大合成材料之一，其发展经历了近 70 年。如果从异氰酸酯的合成算起，几乎还要往前推进一个世纪。由于聚氨酯合成材料综合性能出众，而且几乎能用高分子材料的所有加工方法成型，所以应用广泛，发展十分迅速。

1.2.1 全球聚氨酯发展现状与趋势

1.2.1.1 全球聚氨酯发展现状

在聚氨酯发展初期，异氰酸酯的合成是停留在理论研究阶段，根本没有赋予其使用价值，直到 1937 年，德国的拜耳（Bayer）及其同事才第一次利用异氰酸酯与多元醇化合物进行逐步加成反应制得了各种聚氨酯树脂和聚脲化合物，并于 1944 年建成利用 HDI 和 1,4-丁二醇制成 10 吨/月聚氨酯树脂及 25 吨/月熔融纺丝贝纶 U（Perlon U）的试验车间，才迎来了聚氨酯工业的新时代。第二次世界大战结束后，美国、英国等于 1945~1947 年间从德国获得了有关聚氨酯树脂的制造技术，并于 1950 年相继开始了工业化，代表性公司为美国杜邦公司。日本是在战后从德国及美国引进技术后，于 1955 年开始聚氨酯工业生产的。之后，Goodrich 公司实现了聚酯型热塑性聚氨酯弹性体的工业生产（牌号 Estane），Du Pont 公司开发了四氢呋喃均聚醚型混炼橡胶（Adiprener B）和 PTMG/TDI 浇注弹性体（Adiprener L）。在 1950 年前后，PU 作为纺织整理剂在欧洲出现，但大多为溶剂型产品用于干式涂层整理。1959 年杜邦公司试制成功聚醚型聚氨酯弹性体，牌号为莱克拉（Lycra）；1960 年美国橡胶公司制成聚酯型弹性纤维，牌号为维里茵（Vyrene）；1963 年 6 月杜邦公司研究成功聚氨酯合成皮革，其外观和手感类似于普通天然皮革，牌号为科法姆（Corfam）；20 世纪 60 年代，由于人们环保意识的增强和政府环保法规的出台，水系 PU 涂层应运而生；20 世纪 70 年代以后，水系 PU 涂层迅速发展，PU 涂层织物已广泛应用；20 世纪 80 年代，PU 的研究和应用技术有了突破性进展。

近年来，聚氨酯材料始终保持着较高的增长率，就其应用广度而言，已跃居合成材料的首位。目前，聚氨酯的合成与加工，已普遍采用自动化浇注和由电子计算机控制的自动计量-混合-成型的一体化工艺与设备，不仅提高了生产工效，还改善了制品性能和其质量的稳定性。2001 年到 2006 年，世界聚氨酯产能年平均增长率为 4%，消费量年平均增长率为 3.4%。2006 年世界聚氨酯的产品产量达 1165 万吨，聚氨酯消耗量达 979 万吨。美国是世界上最大的聚氨酯生产国，其产量占世界的 40% 左右，也是最大的聚氨酯消费国。聚氨酯弹性体之所以得到如此快速的发展和广泛的应用，主要与其独特的化学组成、多变的配方体系和方便、简捷的加工工艺以及优良的力学性能有关。其弹性模量介于一般橡胶和塑

料之间,在很宽的硬度范围内仍能保持较好的弹性,并以“耐磨橡胶”著称,对于一般溶剂、氧气、臭氧和辐射等都有足够的抵抗能力。

随着聚氨酯生产技术越来越成熟,产品越来越大众化及应用领域的不断扩大,许多生产商发现,为了赢得一定的利润,在生产上必须要拥有一定的规模效益。目前聚氨酯原料的生产正在向规模化发展,新建的工厂规模多在(10~20)万吨/年。例如,聚氨酯的主要原料 MDI 和 TDI 近年来在世界各地新建或拟建项目的设计能力均在 15 万吨/年以上,但是,聚氨酯工业的基本原料——异氰酸酯和多元醇与大多数其他化工产品的生产有一个较大的区别,那就是存在着技术保密,尤其是异氰酸酯生产的关键技术垄断在巴斯夫、亨斯迈、拜耳等少数几家大型跨国公司手中,而这些公司又通过收购、兼并、控股等方式,建立起大型聚氨酯跨国垄断公司,掌握着世界聚氨酯原料市场。上述公司均既有多元醇又有异氰酸酯的业务,对整个行业的影响力比较大。

作为聚氨酯的主要原料之一,异氰酸酯的种类和结构对聚氨酯的各项性能影响很大。要加快聚氨酯工业的发展,首要的是要加快异氰酸酯单体原料的生产,制备出符合聚氨酯弹性体内用和外用要求的各类异氰酸酯单体,如 TDI、HDI、XDI、IPDI、HTDI、HMDI、PAPI 等。从 20 世纪 50 年代至 20 世纪 70 年代初,TDI 产品得到了迅速发展,如美国 20 世纪 60~70 年代的年均增长率超过 20%。但从 20 世纪 70 年代末开始,由于 MDI 在反应性能和应用性能方面的优越性,使 MDI 在异氰酸酯市场的比例逐年上升,到 20 世纪 80 年代,其消费量已超过 TDI,生产能力迅速发展,导致 TDI 生产增长减缓。目前世界上有 30 多家公司的 40 多套装置在生产 TDI,2003 年全球 TDI 总生产能力为 190 万吨左右。世界上生产 MDI 的厂家主要有拜耳、陶氏化学、巴斯夫、意大利的埃尼化学、日本聚氨酯株式会社、住友-拜耳聚氨酯公司、三井化学品公司等。

近年来,由于世界 MDI 需求增长迅速,国外一些大公司纷纷扩建、新建生产装置。拜耳公司的生产能力达到 70 万吨,是世界第一大生产商。亨斯迈聚氨酯公司的产能达到 54 万吨,跃居世界第二位。巴斯夫公司的生产能力已达到 46.3 万吨,居世界第三。道化学公司也有扩产计划,生产能力达到了 43.1 万吨,居世界第四。另外韩国、新加坡也在建设 MDI 生产装置,这样一来全世界 MDI 生产总能力已迅速达到(290~300)万吨。

MDI 在国外的主要用途是生产硬性和中硬性聚氨酯泡沫,该用途占了 MDI 全球应用的 80%,其中绝大部分是应用于建筑业、热塑性弹性体和胶黏剂的生产以及汽车等方面。据亨斯迈聚氨酯公司有关人员介绍,MDI 最终用途的消费构成为结构材料占 50%,纤维绝缘材料弹性体及其他合计占 17%,注塑成型材料占 13%,制冷机用材占 12%,包装材料占 8%。

作为聚氨酯弹性体中另外一种用量较大的原料,聚合物多元醇包括聚酯多元醇、聚醚多元醇及聚烯烃类多元醇等,由于各自的结构特点不同,所以用途也各不相同。在聚氨酯的发展初期,德国拜耳公司利用本国的煤化工基础,开发了以

苯、甲苯为基础原料合成的端羟基聚酯多元醇，性能虽好，但价格较高。后来，一些国家开发了以农副产品为基础的蓖麻油等端羟基多元醇，价格虽低，但性能较差。20 世纪 50 年代初，美国的杜邦公司首先开发出以石油裂解产物——烯烃类化合物为基的端羟基聚醚多元醇，这类多元醇不仅原料易得，成本低廉，而且合成的聚氨酯制品的性能得到了大幅度提高，从而为聚氨酯工业的高速发展奠定了基础。

目前，聚醚多元醇的用量占据了整个聚氨酯生产所消耗的多元醇聚合物的 90% 以上，聚醚多元醇由于分子结构中含有醚键，大分子容易发生内旋转，使聚醚类聚氨酯弹性体具有优良的柔韧性、弹性、耐低温性能和耐水性能，其耐候性和耐霉变性也好于聚酯型聚氨酯弹性体。通常情况下聚醚多元醇分为聚环氧丙烷醚系列（PPG），聚四氢呋喃醚系列（PTMG），聚环氧丙烷-四氢呋喃共聚醚和接枝聚醚系列（POP）等几种。聚环氧丙烷醚多元醇分子中含有较多的侧甲基，虽然可提高制品的回弹性，但由于在聚醚的合成过程中，采用 KOH 作为催化剂，该催化剂可使环氧丙烷异构化为丙烯醇，而丙烯醇又作为新的起始剂形成新的单官能度的聚醚分子，这些单官能度的聚醚分子的存在，降低了聚醚的实际官能度，导致弹性体的分子量增长受挫，使弹性体的物理性能和动态力学性能受到影响，难以满足使用要求。

进入 20 世纪 80 年代后，世界著名的聚醚生产厂家如阿科公司（Arco），陶氏公司（Dow）投入巨资开发新型聚醚品种。1995 年 11 月在美国匹茨堡聚氨酯协会年会上，阿科公司介绍了用于制备弹性体的名为 Acclaim 的新型低不饱和度聚醚多元醇，宣称由这种聚醚多元醇制得的弹性体性能可与由聚四氢呋喃醚制得的弹性体性能相媲美。2003 年 Lyondell Chemical（原 Arco 公司）这种聚醚的产量达到 27 万吨/年。1996 年 9 月 Basf 公司也宣称开发出了同类型的聚醚多元醇，且这种聚醚和四氢呋喃聚醚相容性好，制品性能好，我国湖北红星研究所也对这种聚醚进行了研究，显示出了较好的应用前景。与聚醚多元醇相比，聚酯多元醇用量相对要少许多，它是 20 世纪 50 年代由德国开发成功的，聚酯系列的弹性体具有力学性能好、耐油、抗磨性能优等特点，但其耐水解性能较差，低温柔顺性差，手感较聚醚类弹性体柔性差，且与其他多元醇的相容性也不及聚醚好，目前主要用于高性能的聚氨酯橡胶、合成革、胶黏剂、微孔弹性体等某些特种产品。

聚 ϵ -己内酯（PCL）是继普通的醇酸反应合成端羟基聚酯多元醇之后的一种新的聚酯多元醇，其工业合成于 1960 年由美国的联合碳化物公司开发成功。我国聚己内酯的研究起步较晚，1983 年山西省化工研究院首先开展了合成及应用研究。目前生产 ϵ -己内酯单体和聚己内酯多元醇的国外厂家主要集中在美国、英国、日本等国家。

据专家分析，世界经济影响着聚氨酯工业的发展，前几年经济的增长速度已经放慢，受全球经济形势的影响，原来乐观地估计全球聚氨酯消耗量到 2004 年达到 1000 万吨，现在要到 2008 年才能达到 1000 万吨，聚氨酯工业增长速度虽然放慢，但基本原料、制品生产和应用技术仍有很快进展，环保、节能、回收利

用和可再生等是聚氨酯技术发展总趋势。表 1-1、表 1-2 列出了 2000～2006 年世界聚氨酯基本原料和产品消耗量。

表 1-1 近年来世界聚氨酯基本原料消耗量 单位：万吨

年份	MDI	TDI	聚醚多元醇	聚酯多元醇	合计
2000	237	144	346.5	118.0	846.5
2001	243	138	349.0	120.0	850.0
2003	260	145	373.0	127.0	905.0
2005	287	158	411.0	139.0	995.0
2006	279	155	417	128.0	979.0

表 1-2 近年来世界聚氨酯产品消耗量 单位：万吨

年份	西欧	东欧	北美	南美	日本	亚太其余地区	非洲和中东	合计
2000	262	25.5	279	42.5	51	139.5	46.5	846.5
2001	263	26	373	47	50	145	46	850
2003	280	28	292	51	51	155	48	905
2006	319	32	345	68	58	278	67	1165

1.2.1.2 全球聚氨酯发展趋势

聚氨酯弹性体材料种类繁多，应用广泛。氨纶、铺装材料、防水涂料、密封胶及嵌缝材料等是近几年发展速度较快的弹性体材料。耐热、耐溶剂、阻燃、防静电、导电等功能型聚氨酯的开发，聚氨酯-环氧树脂、聚氨酯-丙烯酸酯互穿网络技术（IPN）以及聚氨酯合金的研究，聚氨酯与其他材料的共混等仍是科研领域的重点。环保型聚氨酯如水系、生物降解聚氨酯等是聚氨酯材料的又一发展方向。

作为一个年增长率长期高于全球经济增长率的产业，聚氨酯工业迅猛发展的势头有赖于其技术的快速发展及应用领域的不断拓展。随着聚氨酯产品大众化趋势的加剧，开发新产品、拓展新用途对聚氨酯工业能否继续保持良好发展势头尤为关键。聚氨酯材料广泛用于生产汽车零部件、鞋底、人造革、涂料、胶黏剂、医用材料和隔热材料等。随着 21 世纪世界经济日新月异的变化，当前国际聚氨酯工业也出现了许多新的特征。

① 新技术开发注重环保。在众多新产品的开发中，聚氨酯发泡剂的研究尤为引人关注。目前，蒙特利尔协议要求全球禁止使用 CFC（氯氟烃）、美国和西欧禁止使用 HCFC（氢氯氟烃）等发泡剂。因此，各大公司和科研机构纷纷将开发全新的 CFC 发泡剂替代物作为其研究重点。

② 热塑性聚氨酯、氨纶、水性聚氨酯产品将成为发展重点。尽管目前聚氨酯行业主要发展领域集中在泡沫材料、皮革树脂、胶黏剂、涂料等，且每年仍以 10%～20% 的速度增长，但发展速度已经减慢，热塑性聚氨酯、氨纶、水性聚氨酯产品将成为未来发展的重点。

③ 生产趋势规模化。在生产上，聚氨酯工业和大多数化工产业一样，集约

化和规模化的趋势日益明显。近年来在世界各地新建或拟建的项目设计能力均在 15 万吨/年以上,而 10 年前世界级工厂的产能还不到这些新项目的一半。

④ 中国将成为世界聚氨酯市场焦点。前几年随着全球经济陷入低谷,聚氨酯产业也受到了很大冲击,但由于中国经济在去年仍保持了稳定的增长,这使得世界聚氨酯界对中国市场充满信心。

为发挥聚氨酯弹性体在结构和性能方面的特点,扩大市场的需求领域,世界各国的研究人员都在致力于新技术的研究和开发。下面列举了当今新的科研成果与技术进步。

① 研制成功多种先进的生产机械和设备,推动了聚氨酯弹性体行业的发展,浇注机、离心成型机、喷涂机、双螺旋连续化反应装置、RIM 成型设备等新型机械设备的应用,将间歇式手工作坊的操作工艺变成了连续化、由电脑按程序自动化控制的生产模式,大大提高了生产效率,稳定了产品质量,降低了劳动强度,并节省了大量的人力物力。

② 环保型聚氨酯弹性体新工艺、新技术涌现出来。近几年发展较快的有水乳型聚氨酯弹性体、无溶剂喷涂新工艺;低游离 TDI 预聚物已开始进入市场;废料回收及自行降解技术也正在开发,据报道日本已成功开发出一种新型生物降解型聚氨酯原料——糖蜜多元醇,并已建成 300 吨/年的生产装置,为生物降解型聚氨酯弹性体的生产创造了条件。

③ 改性聚氨酯弹性体发展迅速。聚氨酯弹性体制品一般使用温度为 40~80℃,为扩大聚氨酯弹性体的使用范围,各国均投入大量人力、物力进行提高耐热性能的研究。主要方法是在聚氨酯分子链上引入噁唑烷酮及异氰脲酸酯基团。目前日本已在电子工业中将此技术工业化,耐溶剂、抗阻燃、抗静电等改性聚氨酯弹性体也在开发。为实现高聚物材料的性能互补,各国都十分重视聚氨酯弹性体合金材料的研究,已开发出来的聚氨酯弹性体合金材料有 PVC/TPU、PCF/TPU、POM/IPU 等,有些品种已应用于汽车工业。

④ 特殊用途的液晶聚氨酯、高阻尼聚氨酯和形状记忆聚氨酯等新型弹性体的研究已取得了很多成果。

⑤ 医用聚氨酯弹性体方面的科研成果获得日趋广泛的应用。

在其他聚氨酯新技术的研发中,降低 VOC 和中间体游离 TDI 技术的研究、可降解回收的聚氨酯材料的研制、喷涂聚脲弹性体技术等也是业界关注的焦点,这些技术恰恰也是建立在保护环境、促进经济可持续发展的基础上。而拓展聚氨酯产品新用途和新的应用领域,则是各大公司的重点研究方向。

1.2.2 中国聚氨酯发展现状与趋势

1.2.2.1 中国聚氨酯发展现状

中国的聚氨酯工业起步于 20 世纪 50 年代末 60 年代初,1965 年开始生产聚氨酯泡沫塑料,20 世纪 60 年代以聚酯多元醇为基础的混炼型聚氨酯弹性体中试

成功，初步研制了基于聚醚多元醇及聚酯多元醇的浇注型聚氨酯弹性体，1966 年进行聚氨酯橡胶的试生产，其他有关聚氨酯树脂的原料与制品也相继获得一定的发展，但其后十几年发展缓慢，直到 1978 年，改革开放为中国聚氨酯工业带来了活力，其发展速度大大加快。从 20 世纪 80 年代起，中国的聚氨酯工业进入蓬勃发展时期，聚氨酯品种、生产能力及产量成倍增加，生产技术水平显著提高，应用部门日趋扩大，从国防、航天部门到冶金、石油、汽车、选矿、水利、纺织、印刷、医疗、体育、粮食加工和建筑等众多工业部门。科技队伍不断扩大，生产设备和测试仪器也日趋完善。20 世纪 90 年代至新世纪初，聚氨酯弹性体的适用范围进一步扩大，产品品种及产量稳步增长，原材料、新技术、先进设备正在协调配套生产，成为新世纪初的一个朝阳产业。随着聚氨酯工业整体水平的提高，聚氨酯弹性体的生产技术也日趋成熟，新品种、新产品、新工艺不断涌现出来，其应用范围进一步扩大。

1989 年中国聚氨酯原料生产能力达 4.6 万吨/年，产量达 3.22 万吨/年，制品生产能力达 15 万吨/年，产量达 9.92 万吨/年。20 世纪 90 年代，随着万吨级大型异氰酸酯和聚氨酯装置的引进投产，中国聚氨酯工业步入了飞速发展的阶段，至 1997 年聚氨酯原料产量已达 14.12 万吨/年，制品总产量达到 56 万吨/年。图 1-1 表示了 1978 年以来原料和制品产量的发展趋势。

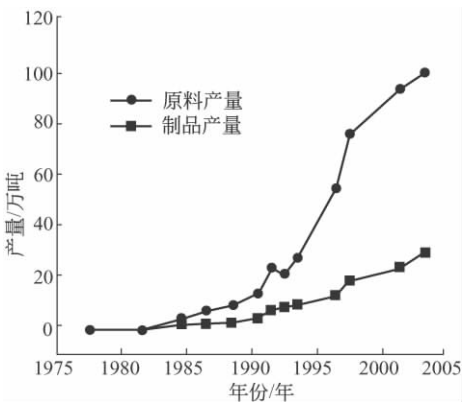


图 1-1 中国聚氨酯发展趋势

在过去的 5 年中，我国聚氨酯市场的增长幅度已超过 20%。与世界聚氨酯总的发展速度放慢成鲜明对比，我国这几年聚氨酯工业仍呈高速发展势头。表 1-3 列出了 2007~2010 年中国 PPG 产需情况。

表 1-3 2007~2010 年中国 PPG 产需情况

年份	产能/万吨	产量/万吨	需求量/万吨	自给率/%
2007	74	64	85	75
2008	74	66	93	72
2010	104	93	110	84

巴斯夫（BASF）公司还与亨斯迈（Huntsman）公司以及上海华谊等公司合资签订了在上海曹泾建立生产能力为 24 万吨/年的 MDI 和 16 万吨/年的 TDI 生产装置，并于 2006 年投产。

1.2.2.2 中国聚氨酯的发展方向

中国聚氨酯工业已有相当基础，产品渗透到人们衣食住行各个领域，但产品