

聚氨酯弹性体

手册



山西省化工研究所
编

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

聚氨酯弹性体手册

山西省化工研究所 编

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

聚氨酯弹性体手册/山西省化工研究所编. —北京: 化学工业出版社, 2001.1

ISBN 7-5025-2937-3

I. 聚… II. 山… III. 聚氨酯甲酸酯纤维-技术手册
IV. TQ341.9-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 37686 号

聚氨酯弹性体手册

山西省化工研究所 编

责任编辑: 宋向雁

责任校对: 蒋宇

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850 × 1168 毫米^{1/32} 印张 23^{3/4} 插页 1 字数 663 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月北京第 1 次印刷

印数: 1—4000

ISBN 7-5025-2937-3/TQ·1277

定 价: 50.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

山西省化工研究所从事聚氨酯合成材料及其制品的研制开发已有近 40 年的历史，在聚氨酯合成材料尤其是聚氨酯弹性体的配方设计、合成工艺、加工成型、分析测试等方面积累了丰富的实践经验，完成了多项科研成果，创新了不少实用技术并开发出一系列国民经济各部门急需的新产品，为我国聚氨酯工业的兴起和发展作出了不可磨灭的贡献。

在这世纪之交，千年更迭之际，应化工出版社之邀，我们组织所内聚氨酯研究领域的技术骨干，竭尽我们的所知所能编写了这部《聚氨酯弹性体手册》，该书理论联系实际，资料翔实，数据可靠，既有广泛的实用性，又有一定的理论参考价值。它是广大科技人员心血的结晶、集体智慧的凝聚和多年经验的总结，也是我们山西省化工研究所奉献给全国聚氨酯行业同行们的一份珍贵礼物。

在此书出版之际，我作为山西省化工研究所的现任所长，乐为之序，以示我对参与该书编写的我的同事们的衷心感谢和热烈祝贺。

安孟学

二〇〇〇年十月二十六日

前 言

聚氨酯的发展走过了 60 多年的里程，由于该类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。1998 年全世界聚氨酯的消费量达到 770 万吨，过去 5 年其年均增长率几乎比同期世界 GDP 的年均增长率快了 1 倍，而其中尤以聚氨酯弹性体增长最快。我国聚氨酯的研究和开发比国外晚了约 20 年，但改革开放以来发展迅猛，产量节节上升，1997 年总产量达到 56 万吨，1982 年至 1997 年 15 年间的年均增长率达到 28%，是全球增长最快的地区。而且预计今后仍将保持 15% ~ 17% 的高增长率。

为适应这一强劲的发展势头，我们应化学工业出版社之邀，组织编写了这本《聚氨酯弹性体手册》。该书的编写宗旨是：

●综合国外的文献资料，结合国内的科研和生产实践，力求全面地反映国内外聚氨酯弹性体发展的情况和水平；

●对专业技术和理论的阐述力求概念清楚，文字简练，便于理解；

●较多地介绍了国外大公司的产品牌号、规格、性能、加工和应用，以期扩大读者视野，促进我国产品质量的提高和升级；

●以数据图表为主，为读者提供大量需要而手头一般难以找到的参考资料和数据。

为了顺利完成本手册的编写工作，我们专门成立了编委会。参加编写的主要成员均长期从事聚氨酯弹性体研究开发，在掌握大量文献资料的基础上，结合自己多年的实践和体会，力求使手册内容在系统性、实用性和准确性方面有所进步。本书初稿完成后，由教授级高工刘厚均同志对全书进行了统编和审定工作。由于编写时间短促和水平所限，错漏之处在所难免，欢迎读者指正。

编者

二〇〇〇年十月

目 录

第一章 概述

1.1 引言	1
1.2 发展与现状	2
1.3 结构特征	7
1.4 合成与加工方法	8
参考文献	9

第二章 原料和配合剂

2.1 低聚物多元醇	10
2.1.1 聚酯多元醇	10
2.1.2 聚醚多元醇	15
2.1.3 聚 ϵ -己内酯多元醇	23
2.1.4 其他低聚物多元醇	24
2.1.5 聚合物多元醇	27
2.1.6 蓖麻油	28
2.2 多异氰酸酯	29
2.2.1 合成方法	29
2.2.2 重要的多异氰酸酯	31
2.3 扩链交联剂	44
2.3.1 二胺	46
2.3.2 多元醇	53
2.4 配合剂	57
2.4.1 催化剂	57
2.4.2 水解稳定剂	63
2.4.3 阻燃剂	65
2.4.4 溶剂	67
2.4.5 脱模剂	69
2.4.6 着色剂	70
2.4.7 填充剂	72

2.4.8 防霉剂	72
2.4.9 抗静电剂	73
2.4.10 抗氧化剂和光稳定剂	74
2.4.11 增塑剂	75
参考文献	76
第三章 聚氨酯化学	77
3.1 与活泼氢化合物的反应	77
3.1.1 与醇的反应	77
3.1.2 与胺的反应	78
3.1.3 与水的反应	78
3.1.4 与酚的反应	79
3.1.5 与羧酸的反应	79
3.1.6 与酰胺的反应	80
3.1.7 与脲的反应	80
3.1.8 与氨基甲酸酯的反应	81
3.2 交联反应	81
3.2.1 硫黄的交联反应	81
3.2.2 过氧化物的交联反应	82
3.2.3 甲醛的交联反应	83
3.3 异氰酸酯的聚合反应	84
3.3.1 加聚反应	84
3.3.2 异氰酸酯的缩聚反应	86
3.4 反应历程	88
3.4.1 —NCO 基的电子结构	88
3.4.2 异氰酸酯与活泼氢化合物的反应	88
3.5 反应速度	89
3.5.1 化学结构对反应速度的影响	91
3.5.2 催化剂对反应速度的影响	100
3.5.3 溶剂对反应速度的影响	103
参考文献	103
第四章 聚氨酯弹性体性能与结构的关系	105
4.1 影响性能的结构因素	105
4.1.1 分子量和交联点分子量的影响	105

4.1.2	主链分子结构的影响	106
4.1.3	侧基和交联的影响	106
4.1.4	物理结构的影响	107
4.1.5	氢键的影响	108
4.2	机械性能与结构的关系	109
4.3	耐热性能与结构的关系	112
4.4	低温性能与结构的关系	114
4.5	耐水性能与结构的关系	115
4.6	其他性能与结构的关系	117
4.6.1	耐油性和耐药品性	117
4.6.2	介电性能	118
4.6.3	回弹性、阻尼性和内生热	118
4.6.4	光稳定性	119
	参考文献	119
第五章 聚氨酯弹性体的聚集态结构		121
5.1	TPU 的氢键	124
5.1.1	概况	124
5.1.2	影响因素	125
5.1.3	氢键的作用	132
5.2	TPU 的结晶	136
5.2.1	微相结构	136
5.2.2	软段相的结晶	136
5.2.3	硬段相的结晶	140
5.3	TPU 的取向行为	144
5.3.1	结构因素的影响	144
5.3.2	外界因素的影响	147
5.3.3	取向的结果	149
5.3.4	结论	151
5.4	TPU 的聚集态	152
5.4.1	微相结构	152
5.4.2	硬段相形态	155
5.4.3	影响因素	158
5.4.4	形态参数	162

5.4.5 形态与性能	167
参考文献	187
第六章 聚氨酯弹性体的特性与应用	189
6.1 聚氨酯弹性体的特性	189
6.1.1 硬度	195
6.1.2 机械强度	196
6.1.3 耐磨性能	198
6.1.4 耐油和耐药品性能	200
6.1.5 耐水性能	203
6.1.6 耐热和耐氧化性能	206
6.1.7 低温性能	207
6.1.8 吸振性能	208
6.1.9 电性能	209
6.1.10 耐辐射性能	211
6.1.11 耐霉菌性能	212
6.1.12 生物医学性能	212
6.2 聚氨酯弹性体的应用	212
6.2.1 胶辊	213
6.2.2 胶轮	214
6.2.3 传动带	214
6.2.4 联轴节	215
6.2.5 密封制品	215
6.2.6 灌封和包覆制品	215
6.2.7 旋流器	216
6.2.8 胶板和胶片	216
6.2.9 筛网	216
参考文献	217
第七章 聚氨酯化学计算	218
7.1 化学量计算	218
7.1.1 当量粒子(当量)	218
7.1.2 胺值	221
7.1.3 异氰酸酯指数	221
7.1.4 分子量	221

7.1.5 交联度	223
7.2 配方计算	225
7.2.1 聚酯配方计算	225
7.2.2 聚醚和聚内酯配方计算	226
7.2.3 端异氰酸酯预聚物配方计算	228
7.2.4 成品胶配方计算	231
参考文献	232
第八章 浇注型聚氨酯弹性体	233
8.1 概述	233
8.2 原料及配合剂	234
8.3 分类	236
8.4 合成方法	237
8.4.1 预聚物法	237
8.4.2 半预聚物法	237
8.4.3 一步法	239
8.4.4 一步法与预聚物法比较	239
8.5 生产工艺	239
8.5.1 低聚物多元醇脱水	240
8.5.2 预聚物合成	240
8.5.3 制品生产	249
8.5.4 一步法配方及其制品	255
8.5.5 影响产制品的因素	256
8.5.6 主要生产设备	283
8.5.7 典型产(制)品	295
8.6 预聚物规格及质量(商品牌号及规格)	308
8.6.1 日本聚氨酯公司	308
8.6.2 法国博雷公司	317
8.6.3 ERA 聚合物公司	328
8.6.4 美国 Uniroyal 公司	333
8.6.5 美国 Mobay 化学公司	339
8.6.6 美国 UCC 公司	341
8.6.7 美国 Conap 公司	343
8.6.8 德国 Bayer 公司	343

8.6.9 美国 WITCO 化学公司	344
8.7 封闭型聚氨酯	345
8.7.1 封闭型 PU 的特点	346
8.7.2 封闭型 PU 的制备	346
8.7.3 封闭剂的选择	347
8.7.4 封闭型 PU 的配方设计	348
8.8 CPUE 与金属的粘合	350
8.9 CPU 的着色	351
8.10 模具设计	352
8.10.1 模具设计的要求	352
8.10.2 模具材料	353
8.10.3 分型面的选择	355
参考文献	356
第九章 混炼型聚氨酯弹性体	358
9.1 混炼型聚氨酯的合成	358
9.1.1 原材料的选择	359
9.1.2 合成方法	359
9.1.3 生胶合成工艺流程	361
9.1.4 生胶的贮存	363
9.2 加工成型工艺	364
9.3 硫化体系	365
9.3.1 异氰酸酯硫化体系	365
9.3.2 过氧化物硫化体系	370
9.3.3 硫黄硫化体系	374
9.4 影响混炼型聚氨酯弹性体性能的因素	377
9.4.1 低聚多元醇结构及分子量的影响	377
9.4.2 异氰酸酯结构和用量影响	379
9.4.3 异氰酸酯与聚醇配比的影响	380
9.4.4 扩链剂的影响	381
9.4.5 硫化点位置的影响	381
9.4.6 硫化体系的影响	382
9.4.7 填充剂的影响	383
9.5 混炼胶聚氨酯弹性体的主要特点及应用	384

9.6 国内外几种主要的混炼型聚氨酯弹性体	385
9.6.1 Urepan	385
9.6.2 Genthane S、SR	387
9.6.3 Vibrathane	388
9.6.4 Elastothan	388
9.6.5 Adiprene C、CM	390
9.6.6 HA-1	392
9.6.7 HA-5	394
9.6.8 南京-S胶	394
参考文献	396
第十章 热塑性聚氨酯弹性体	397
10.1 绪论	397
10.2 TPU的合成工艺	399
10.2.1 合成TPU的原料	399
10.2.2 合成TPU的基础反应	402
10.2.3 TPU的结构参数	405
10.2.4 TPU配方的计算	409
10.2.5 TPU的合成方法	412
10.3 TPU的性能	421
10.3.1 力学性能	422
10.3.2 物理性能	448
10.3.3 环境介质性能	465
10.4 TPU的加工工艺	500
10.4.1 TPU颗粒的熔融加工	500
10.4.2 TPU的溶液加工	522
10.5 TPU的应用	526
10.5.1 工业方面	526
10.5.2 医疗卫生	529
10.5.3 体育用品	530
10.5.4 生活用品	530
10.5.5 军用物资	531
10.5.6 其他行业	531
10.6 TPU的品种牌号	531

10.6.1	Estane	531
10.6.2	Texin	534
10.6.3	Pellethane	537
10.6.4	Cynaprene	538
10.6.5	Q-Thane	538
10.6.6	Rucothane	539
10.6.7	Roylar	540
10.6.8	Desmopan	540
10.6.9	Elastollan	543
10.6.10	Pandex	545
	参考文献	547
第十一章 离子型聚氨酯和水系聚氨酯		550
11.1	概述	550
11.2	原料	551
11.2.1	软段	551
11.2.2	硬段	552
11.2.3	其他辅助材料	552
11.3	合成方法	554
11.3.1	溶液法	555
11.3.2	预聚体混合法	556
11.3.3	熔体分散缩合法	556
11.3.4	酮亚胺-酮连氮法	557
11.3.5	直接分散法和倒相分散法	557
11.3.6	阳离子型聚氨酯的合成	558
11.3.7	阴离子型聚氨酯的合成	559
11.3.8	两性离子型聚氨酯的合成	561
11.3.9	非离子型聚氨酯的合成	562
11.3.10	水系聚氨酯的交联	562
11.4	生产工艺	563
11.5	聚氨酯乳液的物理化学	564
11.5.1	乳液的形成, 粒子尺寸和乳液的稳定性	564
11.5.2	产品组成的统计分布	567
11.5.3	离子浓度对粒子数目的影响	569

11.5.4	离子型聚氨酯分散液中分散粒子的结构和边界层	570
11.6	水系聚氨酯和离子型聚氨酯的性能	570
11.6.1	乳液的品种牌号和胶膜的物理机械性能	571
11.6.2	乳液的成膜性能	574
11.6.3	耐水性能	575
11.6.4	胶膜的物理机械性能	575
11.7	离子型聚氨酯的结构和性能关系	575
11.7.1	化学结构	576
11.7.2	物理结构和微相分离	577
11.7.3	热转变	578
11.7.4	DSC 分析	579
11.7.5	动态力学性能	583
11.7.6	应力-应变性能	585
11.8	发展趋势和应用前景	586
	参考文献	587
第十二章	微孔聚氨酯弹性体	589
12.1	概述	589
12.1.1	加工方法分类	589
12.1.2	微孔弹性体的性能	590
12.1.3	微孔弹性体的应用	591
12.2	RIM 聚氨酯	591
12.2.1	定义	591
12.2.2	发展沿革	591
12.2.3	RIM 技术特点	592
12.2.4	原材料及其影响	593
12.2.5	RIM 工艺及参数	601
12.2.6	RIM 材料制备工艺参数	603
12.2.7	RIM 材料的性能	604
12.3	聚氨酯鞋底	610
12.3.1	概述	610
12.3.2	原材料	610
12.3.3	生产工艺	612
12.3.4	产品与性能	614

参考文献	622
第十三章 主要原料和弹性体的分析	623
13.1 概述	623
13.2 异氰酸酯	624
13.2.1 纯度与 NCO 含量	625
13.2.2 总氯	633
13.2.3 水解氯	636
13.2.4 酸度	638
13.2.5 异构比	640
13.2.6 凝固点	643
13.2.7 色度	646
13.2.8 粘度	648
13.2.9 环己烷不溶物	649
13.2.10 劣化试验	650
13.2.11 相对密度	650
13.3 聚醚多元醇 (PET)	651
13.3.1 酸值	652
13.3.2 碱值	654
13.3.3 羟值	655
13.3.4 水分	659
13.3.5 钠和钾	662
13.3.6 不饱和度	664
13.3.7 色度	667
13.3.8 pH 值	667
13.3.9 粘度	667
13.3.10 过氧化物	668
13.3.11 外观	668
13.4 聚酯多元醇 (PES)	668
13.4.1 酸值	669
13.4.2 羟值	671
13.4.3 水分	676
13.4.4 色度	676
13.4.5 反应指数	676

13.4.6	水解稳定性	677
13.5	聚氨酯预聚物	677
13.5.1	异氰酸酯基含量	678
13.5.2	游离异氰酸酯含量	679
13.6	聚氨酯弹性体	682
13.6.1	初步检验和试验	683
13.6.2	红外光谱分析	685
13.6.3	色谱法	692
13.6.4	热分析	693
13.6.5	核磁共振谱分析	693
13.6.6	PU 水解及其水解产物的鉴定	698
13.6.7	溶剂和添加剂的分析	701
	参考文献	704
附录	706
附录 I	聚氨酯工业安全卫生参考资料	706
附录 II	常用分析测试方法标准号	708
附录 III	部分常用计量单位与 SI 单位换算关系	710
附录 IV	聚氨酯文献常用英文略语	710
附录 V	聚氨酯文献常用专业英语词汇	713
附录 VI	主要科研生产单位	716

第一章 概 述

1.1 引 言

所谓弹性体是指玻璃化温度低于室温，扯断伸长率 $> 50\%$ ，外力撤除后复原性比较好的高分子材料。而玻璃化温度高于室温的高分子材料称为塑料。在弹性体中，其扯断伸长率较大 ($> 200\%$)、 100% 定伸应力较小 (如 $< 30\text{MPa}$)、弹性较好的可称为橡胶。所以弹性体是比橡胶更为广泛的一类高分子材料，当然这种区别是相对的。实际上在各国标准中，弹性体和橡胶两词的定义并无明确区别，在一定程度上是可以互相通用的。

聚氨酯弹性体是弹性体中比较特殊的一大类，其原材料品种繁多，配方多种多样，可调范围很大。聚氨酯弹性体硬度范围很宽，低至邵尔 A10 以下的低模量橡胶，高至邵尔 D85 的高抗冲击弹性材料 [弹性模量可高达数百兆帕，大大超出了其他橡胶弹性模量 (约 $0.2 \sim 10\text{MPa}$) 的范围]。所以聚氨酯弹性体的性能范围很宽，是介于从橡胶到塑料的一类高分子材料。

聚氨酯弹性体制品的加工方法多种多样。有的采用普通橡胶加工设备成型，有的采用热塑性塑料加工设备成型，有的采用液体浇注成型。除了这三种传统的加工成型方法以外，随着合成工艺和加工应用技术的不断改进和发展，20 世纪 70 年代出现的反应注射模塑 (RIM) 和水性聚氨酯喷涂等新的加工成型技术也实现了工业化。聚氨酯弹性体的研究开发，使橡胶和塑料加工的差别进一步缩小。同时在用途方面，橡胶与塑料、橡胶与涂料互相交叉，在改性方面相互依靠，使橡胶工业和塑料工业逐渐结合起来。