

# Handbook of Polyurethane Materials

Second Edition

# 聚氨酯 酯材料 手册

徐培林

张淑琴

编著

第  
二  
版



化学工业出版社

# Handbook of Polyurethane Materials

Second Edition

# 聚氨酯材料手册

第  
二  
版

徐培林

张淑琴

编著



化学工业出版社

· 北京 ·

# 前 言

《聚氨酯材料手册》一书自 2002 年 8 月出版以来，深受业内同行们的关注，经常有同仁针对某些问题进行咨询，针对某些专题进行探讨，对本书的一些内容提出指教和建议。对于同行们的热情支持和帮助，在此，我们深表感谢。

本书出版至今已超过 8 年，在此期间，我国的聚氨酯工业取得了惊人的发展成就，异氰酸酯、多元醇聚合物等基础原料的生产能力已居全球第一；聚氨酯泡沫体、弹性纤维、合成革、涂料、胶黏剂、弹性体等材料的品种和产量在全球聚氨酯工业中举足轻重；聚氨酯的基础研究逐渐深入；有关配套助剂已基本形成体系；专业加工机械、装备也逐渐实现国产化；新品种、新工艺、新技术不断涌现，我国聚氨酯工业呈现一派欣欣向荣的繁荣景象。在这种形势下，该书责任编辑多次鼓励我对该书进行修改、补充再版。同时我也觉得，作为聚氨酯业界的老兵，更应该为我国聚氨酯工业的发展尽点绵薄之力。

在本书的再版中，对一些章节进行了必要的梳理、修改和删减，增补了业界的一些新动向。在大力提倡节能减排的形势下，增加了聚氨酯硬泡在建筑行业中应用内容；在全国铁路大提速的情况下，增补了喷涂聚脲材料的研究进展；对新推出的基础原料品种，如聚碳酸酯型、聚烯烃型、芳胺型及植物油基等多元醇聚合物做了一些介绍，增补了防水透湿等功能性合成革、遇水膨胀密封胶等内容，并新设置两章，对最近热门的生物降解型聚氨酯以及聚氨酯材料光老化研究情况做了一些介绍。

在本书的出版和再版中，我们得到康隆远东总公司薛健，志英行集团周宏，中国聚氨酯工业协会翁汉元、山西省化工研究院林兆安、温卫东、宫涛、贾林才、赵廷午，苏州湘园特种精细化工公司周建，青岛科技大学李再峰，青岛理工大学黄微波，美国领先化学公司张维成等先生们的无私帮助和支持，在此特表衷心感谢。同时还要感谢对我们提供帮助和鼓励的周素心、周传才、徐起宏和徐晓君小姐。

因我们知识有限，对一些新技术、尤其是涉及交叉学科的新产品，颇感吃力，总想先消化后再落笔，力求能够准确表述，加之因退休后在行业间交流、信息的捕捉、资料搜集、用户走访等方面都已明显不足，因此，在本书再版中，问题和遗漏在所难免，恳请同行们不吝赐教，点拨指正。

徐培林 张淑琴  
2011 年 3 月 30 日于威海

# 目 录

第一章 绪论	1	十、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯	53
参考文献	6	十一、二异氰酸酯衍生物	54
第二章 聚氨酯化学	7	参考文献	59
第一节 异氰酸酯的结构特征	7	第四章 有机多元醇聚合物	60
第二节 异氰酸酯的化学特性	7	第一节 概述	60
一、R基的电负性	7	第二节 聚醚多元醇	62
二、芳香族二异氰酸酯的诱导效应	8	一、主要原料	62
三、空间位阻效应	9	二、反应机理	67
第三节 聚氨酯合成的主要反应	10	三、聚醚多元醇的合成	68
一、异氰酸酯与醇类的反应	10	四、特种聚醚多元醇	70
二、异氰酸酯与苯酚的反应	12	五、组合聚醚多元醇	85
三、异氰酸酯与水的反应	12	六、农林副产衍生的聚醇化合物	89
四、异氰酸酯与羧酸的反应	13	第三节 聚酯多元醇	92
五、异氰酸酯与胺的反应	13	一、聚酯多元醇的制备	93
六、异氰酸酯与脲基、氨基基等的反应	14	二、聚己内酯多元醇	96
七、异氰酸酯的自聚反应	15	三、多元醇聚合物的新发展	101
八、异氰酸酯的自缩聚反应	15	参考文献	106
参考文献	16	第五章 主要配合剂	109
第三章 有机异氰酸酯	18	第一节 催化剂	109
第一节 概述	18	一、概述	109
一、发展	18	二、催化剂的分类	109
二、异氰酸酯的分类	19	三、叔胺类催化剂	110
第二节 异氰酸酯的合成	27	四、延迟性催化剂	117
一、复分解反应	27	五、有机金属催化剂	118
二、卡蒂斯、霍夫曼、莱森重排	27	六、三聚化反应催化剂	122
三、由异氰酸酯衍生物制备异氰酸酯	28	七、催化剂使用指南	124
四、光气化法制备异氰酸酯	29	第二节 表面活性剂	131
五、胺基化法制备异氰酸酯	31	第三节 发泡剂	140
六、其他合成新动向	32	一、概述	140
第三节 重要的异氰酸酯及其制备	33	二、CFCs替代品的动向和目标	141
一、甲苯二异氰酸酯	33	三、CFCs替代品种和技术	142
二、二苯基甲烷二异氰酸酯和多苯基 甲烷多异氰酸酯	37	第四节 阻燃剂	167
三、1,5-萘二异氰酸酯	46	一、对阻燃剂的要求	167
四、六亚甲基二异氰酸酯	47	二、重要的阻燃剂品种	167
五、氢化TDI	49	第五节 扩链剂	176
六、氢化MDI	50	一、扩链剂的分类	176
七、异佛尔酮二异氰酸酯	51	二、多元醇类扩链剂	177
八、对苯二异氰酸酯	52	三、二元胺类扩链剂	179
九、对苯二亚甲基二异氰酸酯	53	四、醇胺类扩链剂	183
		第六节 脱模剂	184

参考文献	187	二、聚氨酯保温管材的生产	266
<b>第六章 聚氨酯软质泡沫塑料</b>	189	<b>第八节 冰箱等装备保温层的生产</b>	269
第一节 概述	189	一、转盘式生产线	270
第二节 聚氨酯泡沫塑料合成的化学 反应	190	二、固定多线式生产线	270
一、—NCO与—OH、—NH <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> O之 间的反应	192	三、冰箱保温门体的生产	273
二、交联反应	192	四、原料体系的改进	274
三、异氰酸酯的自聚反应	192	<b>第九节 合成木材</b>	276
<b>第三节 聚氨酯泡沫体的胶体化学和物理     化学</b>	194	一、概述	276
一、泡沫的形成	194	二、原料	276
二、泡沫的稳定作用	194	三、主要工艺影响因素	277
三、发泡过程中黏弹性的变化	196	<b>第十节 建筑用聚氨酯保温材料</b>	278
<b>第四节 聚氨酯软质泡沫体的分类及     制备</b>	198	一、建筑保温意义重大	278
一、预聚体法	199	二、PUF建筑保温材料的特点	279
二、半预聚体法	201	三、PUF保温材料的生产和应用	280
三、一步法	201	四、聚氨酯保温材料的阻燃	281
<b>第五节 聚氨酯软质泡沫塑料的生产</b>	214	参考文献	282
一、生产概况	214	<b>第八章 聚氨酯半硬质泡沫塑料</b>	283
二、生产方法的变革	220	第一节 概述	283
<b>第六节 软质模塑聚氨酯泡沫塑料</b>	228	第二节 聚氨酯半硬质泡沫塑料的生产	283
一、热模塑泡沫塑料	229	一、半预聚体法	283
二、冷模塑泡沫塑料	231	二、一步法	284
三、沫状发泡工艺技术	238	<b>第三节 聚氨酯半硬质泡沫制品     模塑加工</b>	284
参考文献	240	一、注模形式	284
<b>第七章 聚氨酯硬质泡沫塑料</b>	242	二、模具设计	285
第一节 概述	242	三、保护性外皮层的制造	289
第二节 聚氨酯硬质泡沫塑料的特点	242	<b>第四节 聚氨酯半硬质泡沫制品的性能     特点</b>	291
第三节 聚氨酯硬质泡沫塑料的合成化学 及原料	243	<b>第五节 典型产品的生产和应用</b>	292
第四节 聚氨酯硬质泡沫塑料的结构与 性能的关系	249	一、吸能性泡沫体	292
<b>第五节 聚氨酯硬泡绝热板材的生产     成型方式</b>	252	二、自结皮模塑泡沫制品	294
一、间歇箱式保温板材的生产	253	三、微孔弹性体——聚氨酯鞋底	299
二、间歇式复合绝热板材的生产	254	参考文献	310
三、保温复合板材的连续化生产	258	<b>第九章 RIM-聚氨酯材料</b>	311
<b>第六节 喷涂发泡</b>	260	第一节 概述	311
一、喷涂发泡的特点	260	第二节 RIM-聚氨酯的化学反应特性	314
二、喷涂发泡方法	261	第三节 RIM-聚氨酯用原料	316
三、喷涂发泡装备	262	一、聚醚多元醇	316
四、现场灌注及喷涂	263	二、RIM-聚氨酯用异氰酸酯	319
<b>第七节 聚氨酯保温管材</b>	265	三、扩链剂	321
一、概述	265	四、催化剂	322
		五、发泡剂	323
		六、补强填料	324
		<b>第四节 RIM-聚氨酯材料的生产</b>	326
		一、RIM-聚氨酯的加工	327
		二、RIM-聚氨酯-聚脲	329

三、RIM-聚脲 .....	330	第九节 喷涂型聚氨酯橡胶 .....	440
四、RRIM-聚氨酯 .....	333	一、喷涂型 PUR 的原料 .....	440
五、SRIM-聚氨酯 .....	333	二、典型产品 .....	442
第五节 RIM-聚氨酯类制品的后处理 .....	336	三、喷涂聚氨酯和聚脲 .....	443
一、固化脱模 .....	336	第十节 聚氨酯橡胶主要特性及典型	
二、修饰整理 .....	336	应用 .....	448
第六节 RIM-聚氨酯类产品生产中的问题及		一、耐磨性及应用 .....	448
解决办法 .....	337	二、高弹性模量及典型应用 .....	466
参考文献 .....	338	三、PUR 高强度及其应用 .....	473
第十章 聚氨酯橡胶 .....	339	四、能量吸收性能及应用 .....	478
第一节 概述 .....	339	五、耐油性能及其应用 .....	482
第二节 聚氨酯橡胶的分类 .....	339	六、PUR 的电性能及其应用 .....	487
第三节 聚氨酯橡胶的化学反应 .....	342	参考文献 .....	497
第四节 混炼型聚氨酯橡胶 .....	344	第十一章 聚氨酯合成革 .....	499
一、生胶的合成 .....	344	第一节 概述 .....	499
二、生胶的加工 .....	346	第二节 聚氨酯合成革生产方法 .....	500
第五节 主要的 M-PUR 品种 .....	356	一、干法聚氨酯合成革 .....	500
一、Urepan .....	356	二、湿法聚氨酯合成革 .....	505
二、Elastothane 系列 .....	357	第三节 半成品的后加工和修饰 .....	512
三、Genthane 系列 .....	358	第四节 合成革生产用基布 .....	513
四、Vibrathane .....	359	一、合成革用基布织物 .....	513
五、Adiprene C、CM 系列 .....	359	二、合成革基布的前处理 .....	517
六、Vulkollan .....	360	三、对合成革用基布的基本要求 .....	517
七、Millathane 典型应用配方例 .....	361	第五节 合成革表面印刷色浆及涂饰剂 .....	518
第六节 浇注型聚氨酯橡胶 .....	362	第六节 聚氨酯合成革的发展 .....	523
一、优点和类型 .....	362	一、新型基布的发展 .....	524
二、C-PUR 的主要原料 .....	366	二、合成革高分子树脂的进展 .....	524
三、C-PUR 的生产 .....	370	三、合成革新产品的推出 .....	525
第七节 C-PUR 主要品种 .....	397	第七节 合成革主要质量指标的检验 .....	530
一、Vulkollan .....	397	一、外观质量 .....	532
二、Adiprene L .....	402	二、内在力学性能 .....	533
三、Canathane EN .....	404	三、穿着性能 .....	534
四、Vibrathane 系列 .....	406	第八节 溶剂的回收 .....	535
第八节 热塑型聚氨酯橡胶 .....	407	参考文献 .....	536
一、T-PUR 的发展 .....	407	第十二章 聚氨酯纤维 .....	538
二、化学原理 .....	408	第一节 概述 .....	538
三、T-PUR 的生产 .....	413	第二节 氨纶的原料及合成 .....	539
四、T-PUR 制品的注射加工 .....	418	第三节 聚氨酯弹性纤维的纺丝工艺 .....	540
五、T-PUR 的挤出加工 .....	425	一、溶液干纺法 .....	540
六、T-PUR 的溶液加工 .....	428	二、溶液湿纺法 .....	541
七、T-PUR 的共混改性 .....	429	三、化学纺丝法 .....	542
八、典型 T-PUR 产品 .....	430	四、熔融纺丝法 .....	543
九、T-PUR 主要性能特点 .....	436	第四节 聚氨酯弹性纤维的性能 .....	546
十、T-PUR 材料的后加工 .....	438	第五节 聚氨酯弹性纤维的后加工及	
十一、T-PUR 加工中易出现的问题及解决		应用 .....	548
办法 .....	439	第六节 氨纶纤维的发展趋势 .....	552

一、耐热性氨纶	552	一、氧固化型氨酯油	620
二、耐低温性氨纶	553	二、湿固化型聚氨酯涂料	622
三、耐水解、耐氯氨纶	553	三、热固化型聚氨酯涂料	624
四、高吸、放湿性氨纶	553	四、催化固化型聚氨酯涂料	627
五、特种涂层性氨纶	554	五、羟基反应型聚氨酯涂料	628
参考文献	554	第五节 环境友好型聚氨酯涂料	631
<b>第十三章 聚氨酯黏合剂</b>	555	一、水性聚氨酯涂料	631
第一节 概述	555	二、粉末聚氨酯涂料	638
第二节 黏合机理	556	三、无溶剂聚氨酯涂料	640
一、物理吸附理论	556	第六节 喷涂聚脲弹性涂料	641
二、静电吸附理论	556	一、SPUA 的特点	641
三、扩散理论	556	二、SPUA 的制备	642
第三节 聚氨酯黏合剂的发展	557	三、基本原料	642
第四节 单组分湿固化型聚氨酯黏合剂	559	四、SPUA 的性能和应用	644
第五节 单组分热固化型聚氨酯黏合剂	561	五、SPU/SPUA 及聚天门冬酸酯型	
第六节 单组分非反应型黏合剂	564	聚脲	646
第七节 双组分聚氨酯黏合剂	568	参考文献	647
第八节 水分散型聚氨酯黏合剂	572	<b>第十五章 聚氨酯铺地材料</b>	648
一、自乳化型聚氨酯黏合剂	572	第一节 概述	648
二、外乳化型聚氨酯水乳液	577	第二节 聚氨酯跑道铺地材	648
第九节 聚氨酯黏合剂的应用	578	第三节 聚氨酯塑胶跑道的类型	648
一、低温黏合密封材料	578	第四节 聚氨酯跑道的优点和适用范围	650
二、建筑及木业加工用黏合剂和		第五节 聚氨酯跑道的结构和铺设	650
密封胶	579	第六节 聚氨酯跑道原料和生产	651
三、复合薄膜用黏合剂	580	第七节 聚氨酯跑道的性能	652
四、聚氨酯密封胶	583	第八节 室内聚氨酯无缝地板	653
五、车用聚氨酯黏合剂	586	第九节 聚氨酯弹性地砖和卷材	656
六、鞋用聚氨酯胶黏剂	589	附录一 德国工业标准 DIN 18035	
七、磁粉用黏合剂	593	第六章(摘录)	657
第十节 黏合工艺要素	594	附录二 意大利 Mondo Rubber 公司运动	
一、精确的配胶工序和黏合操作	594	场铺地材料标准	658
二、表面处理和粘接接头	595	参考文献	659
第十一节 黏合接头方式的设计	600	<b>第十六章 聚氨酯防水材和灌浆材</b>	660
第十二节 粘接性能的评价和测定	601	第一节 防水材概述	660
一、T 形粘接强度	602	第二节 聚氨酯防水材优点	661
二、剪切强度	602	第三节 聚氨酯防水材的制备	662
三、剥离强度	602	一、焦油型聚氨酯防水材	663
参考文献	602	二、彩色型聚氨酯防水材	664
<b>第十四章 聚氨酯涂料</b>	604	三、聚氨酯壁面防水材	665
第一节 概述	604	四、聚氨酯遇水膨胀橡胶	666
第二节 聚氨酯涂料化学	604	第四节 聚氨酯建筑密封嵌缝材	668
第三节 聚氨酯涂料主要原料	605	第五节 聚氨酯灌浆材料	671
一、异氰酸酯组分	605	一、化学灌浆材料的发展、分类和	
二、多元醇组分	610	性能要求	671
三、聚氨酯涂料用添加剂	611	二、聚氨酯灌浆材料	672
第四节 聚氨酯涂料分类	620	三、聚氨酯灌浆材料的合成	672

四、聚氨酯灌浆材料的施工及应用	676	第二节 聚氨酯材料的光降解	720
五、电子灌封胶	681	一、光物理过程	720
参考文献	682	二、光化学过程	721
<b>第十七章 生物降解型聚氨酯</b>	683	第三节 聚氨酯材料的光稳定化	723
第一节 生物降解机理	683	一、光屏蔽剂	723
第二节 生物降解聚氨酯材料的开发	684	二、紫外线吸收剂	723
一、植物油基聚氨酯	684	三、猝灭剂	723
二、淀粉基聚氨酯	685	四、自由基捕获剂	724
三、纤维素基聚氨酯	687	第四节 聚氨酯光稳定化应用检测	725
四、特种低聚多元醇	690	参考文献	727
参考文献	692	<b>第二十一章 聚氨酯废料的回收处理</b>	728
<b>第十八章 聚氨酯分析测定</b>	694	第一节 回收的意义	728
第一节 异氰酸酯定量测定	694	第二节 能量回收	729
一、异氰酸酯含量的测定	695	第三节 物理性处理和回收再利用	729
二、预聚体中异氰酸根基团的测定	696	一、掩埋法	729
三、空气中异氰酸酯浓度的测定	696	二、物理回收法	729
四、异氰酸酯中水解氯的测定	697	第四节 化学回收法	732
五、异氰酸酯中总氯含量的测定	697	一、热解法和加氢裂解法	732
第二节 聚酯、聚醚多元醇的测定	698	二、水解法	732
一、羟值的测定	698	三、碱解法和氨解法	733
二、酸值的测定	699	四、醇解法	734
三、水分的测定	700	第五节 废旧聚氨酯材料再生利用实例	739
四、分子量的测定	702	一、制备再生聚醚多元醇	739
五、不饱和度的测定	704	二、制备聚氨酯胶黏剂	739
六、过氧化物含量的测定	705	三、制备聚氨酯涂料	740
参考文献	705	四、废旧聚氨酯改性聚氯乙烯	740
<b>第十九章 聚氨酯的燃烧和阻燃</b>	706	五、废旧聚氨酯改性丁腈橡胶	741
第一节 概述	706	参考文献	741
第二节 燃烧机理	706	<b>第二十二章 聚氨酯工业安全及环保卫生</b>	742
第三节 燃烧产生的危害	707	第一节 异氰酸酯	742
第四节 燃烧试验方法	709	第二节 多元醇聚合物	744
一、引燃及火焰蔓延速度试验	709	第三节 添加剂	745
二、材料燃烧烟雾的测定	714	第四节 聚氨酯工业安全要则	746
第五节 聚氨酯材料的阻燃	718	参考文献	747
参考文献	719	<b>附录 I 美国聚氨酯制造(者)协会名单</b>	749
<b>第二十章 聚氨酯的光老化和稳定化</b>	720	<b>附录 II 对于操作芳香族异氰酸酯之忠告</b>	751
第一节 概述	720		



# 第一章 绪 论

在 高 分 子 结 构 主 链 上 含 有 许 多 氨 基 甲 酸 酯 基 团 ( $-NHCOO-$ ) 的 聚 合 物, 国 际 上 称 为 polyurethane, 我 国 某 些 资 料 译 为 聚 氨 基 甲 酸 酯、聚 脲 烷 等。按 行 业 习 惯, 目 前 我 国 将 此 类 聚 合 物 通 称 为 聚 氨 酯 (PU)。

聚 氨 酯 是 一 类 用 途 十 分 广 泛 的 合 成 材 料, 其 工 业 化 生 产 主 要 是 由 多 元 有 机 异 氰 酸 酯 和 各 种 氢 给 予 体 化 合 物 (通 常 如 含 端 羟 基 的 多 元 醇 化 合 物) 反 应 而 制 备 的。选 择 不 同 数 目 的 官 能 基 团 和 不 同 类 型 的 官 能 基, 采 用 不 同 的 合 成 工 艺, 能 制 备 出 性 能 各 异、表 观 形 式 各 种 各 样 的 聚 氨 酯 产 品。有 从 十 分 柔 软 到 极 其 坚 硬 的 泡 沫 塑 料, 有 耐 磨 性 能 优 异 的 弹 性 橡 胶, 有 高 光 泽 性 的 油 漆、涂 料, 也 有 高 回 弹 性 的 合 成 纤 维、抗 挠 曲 性 能 优 良 的 合 成 皮 革、粘 结 性 能 优 良 的 胶 黏 剂 等, 逐 渐 形 成 了 一 个 品 种 多 样、性 能 优 异 的 新 型 合 成 材 料 系 列。随 着 产 品 应 用 的 不 断 拓 展, 这 类 聚 合 物 已 成 为 从 航 空 飞 行 器 到 工 农 业 生 产, 从 文 体 娱 乐 器 械 到 人 们 日 常 的 衣、食、住、行 等 各 个 领 域 中 必 不 可 少 的 材 料。因 此, 聚 氨 酯 合 成 材 料 已 成 为 近 几 十 年 来 发 展 速 度 最 快 的 材 料 之 一。

1936 年, 德 国 化 学 家 奥 托·拜 耳 (Otto Bayer) 及 其 同 事 们 在 研 究 异 氰 酸 酯 的 加 成 聚 合 反 应 过 程 中, 首 先 合 成 出 含 有 氨 基 甲 酸 酯 特 性 基 团 的 化 合 物。在 第 二 次 世 界 大 战 期 间, 德 国 为 与 美 国 杜 邦 公 司 发 明 的 尼 龙 新 材 料 展 开 竞 争, 对 有 机 异 氰 酸 酯 和 多 元 醇 的 加 成 聚 合 反 应 进 行 了 深 入、系 统 的 研 究, 合 成 出 最 早 的 氨 基 甲 酸 酯 聚 合 物, 命 名 为 Igamid U, 并 成 功 地 制 备 出 类 似 尼 龙 的 合 成 纤 维, 取 名 为 Perlon U, 1944 年 建 立 了 第 一 个 月 产 25t 的 小 型 生 产 装 置, 力 图 将 这 种 合 成 纤 维 用 于 制 造 降 落 伞 等。在 进 一 步 研 究 开 发 的 基 础 上, 相 继 开 发 出 聚 氨 酯 泡 沫 塑 料、弹 性 体、涂 料 等 产 品, 建 成 月 产 10t 的 中 试 生 产 车 间。在 此 期 间, 作 为 技 术 高 度 保 密 的 聚 氨 酯 材 料 的 基 础 和 应 用 研 究 已 在 德 国 悄 然 展 开, 它 作 为 一 种 新 的 合 成 材 料 纳 入 德 国 拜 耳 公 司 以 后 备 受 重 视, 开 展 了 系 统 的 理 论 研 究、工 业 生 产 和 应 用 研 究, 奠 定 了 聚 氨 酯 材 料 的 基 础。

与 此 同 时, 美 国 和 日 本 等 国 的 科 学 家 也 对 异 氰 酸 酯 的 加 成 聚 合 反 应 制 备 聚 氨 酯 做 了 许 多 基 础 研 究, 但 与 德 国 相 比 差 距 很 大。第 二 次 世 界 大 战 以 后, 在 对 德 国 大 量 工 业 科 技 资 料 的 消 化 吸 收 中, 美 国 敏 感 地 认 识 到 这 类 聚 合 物 材 料 的 应 用 前 景, 加 快 了 对 聚 氨 酯 材 料 的 基 础 研 究 和 应 用 开 发 工 作。1947 年, 美 国 杜 邦 公 司 和 孟 山 都 公 司 建 立 了 生 产 甲 苯 二 异 氰 酸 酯 的 试 验 性 生 产 装 置, 合 成 了 聚 氨 酯 硬 质 泡 沫 塑 料, 并 在 古 德 伊 尔 航 空 公 司 和 洛 克 希 德 航 空 公 司 生 产 的 飞 机 上 进 行 了 使 用。

促 进 聚 氨 酯 工 业 化 生 产 飞 速 发 展, 有 三 大 技 术 上 的 突 破。一 是 在 1952 年 德 国 拜 耳 公 司 的 科 学 家 们 成 功 开 发 出 聚 酯 型 聚 氨 酯 软 质 泡 沫 塑 料 和 相 应 的 工 业 连 续 化 生 产 装 备, 生 产 出 质 量 小、比 强 度 大 的 新 型 材 料, 奠 定 了 聚 氨 酯 材 料 大 量 使 用 的 基 础。二 是 1954 年 美 国 杜 邦 公 司 开 发 出 聚 醚 型 聚 氨 酯 泡 沫 塑 料, 在 多 元 醇 基 础 原 料 方 面, 彻 底 改 变 了 由 煤 化 工 为 基 础 的 聚 酯 多 元 醇 原 料 体 系, 转 向 以 石 油 化 工 为 基 础 的 聚 醚 多 元 醇 原 料 体 系, 这 类 氧 化 烯 烃 的 工 业 化 生 产 规 模 大、产 量 高、生 产 工 艺 简 单、价 格 低 廉, 使 聚 氨 酯 产 品 的 价 格 大 幅 度 下 降, 奠 定 了 该 类 聚 合 物 大 规 模 推 广 应 用 的 价 格 优 势 基 础 和 拓 展 空 间。其 三, 由 许 多 相 关 公 司 陆 续 研 制 出 相 应 的 工 业 生 产 装 备, 开 发 了 各 种 聚 氨 酯 专 用 的 催 化 剂、泡 沫 稳 定 剂 等 特 种 化 学 品, 对 聚 氨 酯 材 料 工 业 化 的 飞 速 发 展 起 到 了 “催 化 剂” 作 用。

随着对聚氨酯材料化学基础理论、工艺合成技术的不断深入研究和对聚氨酯产品应用领域的不断开拓,聚氨酯材料的消费量日益增加。许多工业先进国家竞相在这个行业中投入了大量的人力、物力、财力。20世纪50年代以来,有关聚氨酯的新品种、新工艺、新装备大量涌现,逐渐形成了日益成熟、完整的聚氨酯工业体系。全球聚氨酯材料的总产量在1956年仅为3600t/a,在经历50多年的发展,到2000年就已超过800万吨,且在2000年至今,聚氨酯产业仍以5%~6%的年增长速度高速发展。2010年,全球聚氨酯产量超过1600万吨。目前,聚氨酯产量列于聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯和酚醛树脂之后,位居第六位。

为适应日益增长的聚氨酯材料生产和应用的需要,聚氨酯的基础原料,如有机异氰酸酯、聚多元醇及各类配合助剂都获得了长足的发展,许多大公司相继建立了万吨级,甚至几十万吨级的大型工业装置,截止2005年,聚氨酯主要原料之一的有机异氰酸酯的生产能力达到548万吨,其中甲苯二异氰酸酯(TDI)的生产能力约184万吨,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的生产能力约为364万吨。作为聚氨酯另一类主要原料的聚氧化丙烯醚二醇,2005年统计的生产能力已达到近150万吨。详见表1-1。

表 1-1 我国聚氨酯工业主要原料产能情况

单位:万吨

产品	单位	地区	2007年 产能	2008年 产能	扩建、新建	说 明
TDI	聚银化工	甘肃白银	5	10		在黄骅临港工业园新建5万吨装置
	沧州大化	河北沧州	3	8	5	
	蓝星化工	山西太原	3	5		
	莱阳巨力	山东烟台	1	3	3	
	上海联恒	上海漕泾	16	30		
	上海拜耳	上海漕泾	15	16	25	
	北方锦化	辽宁葫芦岛		5	10	
	东南电化	福建福州			5	
	合计		43	77	101	2009年底投产后再进行二期建设 第一期工程在建
产品	单位	地区	2006年 产能	2009年 产能	扩建、新建	说 明
MDI	万华聚氨酯	山东烟台	13	20	60	在新工业园区新建60万吨装置,市区老装置将逐步关闭
		浙江宁波	24	30		
		浙江宁波			30	一期产能由24万吨提升至30万吨
	上海联恒	上海漕泾	24	24		第二期工程新建30万吨
	上海拜耳	上海漕泾	16	35		2007年底开车
	巴斯夫/中石化	四川重庆			40	MDI粗品,预计2011年投产
	蓝星(天津)	天津			10	项目第一期产能5万吨,预计2011年投产,然后扩容至10万吨
	银光化工	甘肃白银			5	计划2010年后建设
	合计		77	109	234	
产品	单位	地区	2006年 产能	2008年 产能	扩建、新建	说 明
聚醚多元醇	高桥石化三厂	上海浦东	20	25		原名钟山化工,2008年完成8万吨,第二期扩建后可达20万吨
	锦西化工	辽宁葫芦岛	12	12		
	中海壳牌	广东惠州	13.5	13.5		
	山东东大	山东淄博	10	10		
	天津石化三厂	天津	6	6		
	金浦锦湖	江苏南京	4	8	20	

续表

产品	单位	地区	2006年 产能	2008年 产能	扩建、新建	说 明
聚醚多元醇	浙江太平洋	浙江宁波	4	4		二期扩产后产能提升至10万吨  主要为硬泡聚醚,2010年产能提升至9万吨  韩资企业,2007年产能提升至5万吨,另有3万吨硬泡聚醚 中日合资企业 产能由原2.8万吨提升至5万吨 主要为硬泡聚醚,2010年扩产至10万吨 硬泡聚醚,与郑州阳光实业合作建设10万吨装置 二期扩建后产能将达15万吨 德国独资
	涓洲湾氯碱	福建福州	5	5	10	
	杭佳精细化工	上海	6	6		
	红宝丽集团	江苏南京	3	5	9	
	九江化工	江西九江	2	2		
	绿源新材料	江苏南通	1.5	1.5		
	沈阳石化	辽宁沈阳	1	1		
	可利亚多元醇	江苏南京	3	5		
	金碧兰化工	辽宁沈阳	4	4		
	天津大沽化工	天津	5	5		
	绍兴恒丰聚氨酯	浙江绍兴	6	6	10	
	亚东化工	河北冀州	1.5	3	10	
广州宇田	广东广州		8	15		
上海拜耳	上海		28			
合计			107.5	158	200	
产品	单位	地区	2007年 产能	2009年 产能	扩建、新建	说 明
PTMEG	三维集团	山西洪洞	1.5	3		2007年底投产,以糠醛为原料的最大装置 属日本三菱化学
	大道化工	江苏仪征	4	4		
	兴国实业	江苏太仓	2	2		
	巴斯夫	上海漕泾	6	6		
	前郭石化	吉林前郭	2	2		
	MCC高新聚合	浙江宁波		2.5		
	浙江青云化工	浙江杭州	2	6		
	巴斯夫重庆	四川重庆		6		
	天华富邦	四川泸州		4.6		
	合计		17.5	36.1		
产品	单位	地区	2005年 产能	2009年 产能	扩建、新建	说 明
TPU	万华聚氨酯	山东烟台	0.7	2.0		又新建一条3000万吨生产线,投产后产能达0.9万吨 中韩合资企业 熔纺氨纶切片,完成二期扩建产能达1.2万吨 中美合资企业 美资企业,原为诺誉(上海)特殊聚合物公司 台资企业 台资企业 台资企业 万华聚氨酯将与其联合 原天津大邱庄泡沫制品总厂 外资企业
	联景聚氨酯	上海松江	0.3	0.6		
	邦泰化学	河北保定		1.0		
	赛诺斯实业	吉林	0.6	1.2		
	沃斯汀新材料	江苏苏州	0.3	1.1		
	路博润特种化工	上海松江	0.5	1.0		
	展宇(上海)	上海松江		1.8		
	高鼎化学	江苏昆山		0.7		
	三晃树脂	广东佛山		0.8		
	宇田树脂	江苏昆山		0.8		
	天津呈宇	天津大邱庄		0.2		
	南光轻工	福建泉州	1.5	4.0		

续表

产品	单位	地区	2005年 产能	2009年 产能	扩建、新建	说 明
TPU	巴斯夫	上海松江		1.0		德国独资企业 台资企业 台资企业
	旭德橡胶	广东深圳	0.8	1.0		
	宏德化工	广东东莞	1.0	1.2		
	其他			≈0.6		
	合计		5.7	19		
产品	单位	地区	2006年 产能	2009年 产能	扩建、新建	说 明
氨纶	烟台氨纶	山东烟台	2.0	3.0		1986年建厂,是我国第一家引进的氨纶纺厂
	华峰氨纶	浙江温州	1.7	3.0		1999年建厂,经多次扩建,提升产量
	舒尔姿氨纶	浙江杭州	1.1	1.8		
	华海氨纶	浙江诸暨	0.8	1.0		
	双良特种纤维	江苏江阴	1.0	1.8		连续五期扩建
	邦联氨纶	浙江杭州	0.6	1.7		
	薛永兴氨纶	浙江海宁	1.05	2.0		台资企业
	杜钟氨纶	江苏连云港	0.15	0.7		2001年与美国杜邦公司合资
	英威达纤维	上海青浦	1.8	1.8		美资企业,原为杜邦公司投资后被英威达收购
	英威达(佛山)	广东佛山	1.2	5.0		美资企业
	晓星氨纶	浙江嘉兴	1.44	1.8		韩资企业,2001年产能为0.65万吨
	晓星氨纶	广东珠海	1.43	1.83		韩资企业,2004年产能为0.73万吨
	旭化成氨纶	浙江海宁	0.3	0.5		日资企业
	合计		14.6	25.9		

随着聚氨酯工业的发展,许多公司相继生产有关聚氨酯材料的特种化学品和加工机械。例如气体化学品(Air Products)公司生产的系列催化剂,高施米特(Galdschmidt AG)公司生产系列表面活性剂,以生产各种特种助剂的汽巴-嘉基(Ciba-Geigy)公司等。有关聚氨酯产品生产装备的公司也很多,如亨内基(Hennecke)公司、德士玛(DESMA)公司、康隆(Cannon)公司、卡士马(Cusmer)公司等。

为更好地协调、促进聚氨酯工业的发展,1971年美国成立了聚氨酯生产者协会(PMA—Polyurethane Manufactures Association),在世界范围内协会会员一百多家(附录1)。1972年成立了国际异氰酸酯协会(I. I. I.—International Isocyanate Institute)。这些聚氨酯行业协作组织,广泛组织、开展聚氨酯技术交流、研讨、展览会、信息发布以及协调聚氨酯产品开发、成果应用推广,制定有关聚氨酯行业安全生产、运输、环保卫生等相关规则。

我国聚氨酯工业起步较晚。1966年前后,化工部太原化工研究所(现名山西省化工研究院)、中国科学院(北京)化学研究所、江苏省化工研究所(现名江苏省化工研究所有限公司)等科研单位相继开展了聚氨酯合成材料的研究,同年大连染料厂开展了甲苯二异氰酸酯(TDI)的试制工作,并于1968年建立了我国第一个合成甲苯二异氰酸酯的中试车间。此后太原化工厂和长风化工厂、大连染料厂,常州有机合成化工厂等单位相继建设了异氰酸酯小规模生产和试验装置,在此期间,江苏南京塑料厂也开始了聚氧化丙烯醚二醇的研究和中试生产。与此同时,我国从维肯(Viking)公司首次引进了3套聚氨酯软质泡沫体生产线,分别装备了上海、北京和山西阳泉3个塑料厂。至此,初步形成了我国聚氨酯材料研究、生产的基础。

改革开放以来,随着国民经济的全面发展,聚氨酯工业也呈现出蓬勃发展态势。在此期间,我国有计划地引进了聚氨酯原料和后加工的装备,相继建立了主要原材料配套生产基地。聚醚多元醇的生产能力从20世纪70年代的几千吨猛增到2000年的36万吨,异氰酸酯的生产能力也得到了大幅度提升。1962年我国TDI的设计生产能力仅为500t/a,粗品MDI也仅有200t/a的产能。到2000年,我国异氰酸酯生产能力合计约为8万吨。进入21世纪,我国经济取得了世人瞩目的高速发展。为适应我国聚氨酯材料的巨大需求,在国内相关聚氨酯原料生产企业相继扩建,新企业不断加入的同时,国外著名的化工巨头也看好中国这一巨大市场,相继在我国建设世界级规模的原料生产工厂和聚氨酯材料生产工厂,有力地推动了我国聚氨酯工业的快速发展,同时也使得我国成为全球聚氨酯行业发展最快的国家。见表1-2。

表 1-2 聚氨酯行业发展状况

项目		全球状况	我国状况	我国所占比例	说 明
原料	TDI	2010 产能 230 万吨	70 万吨	30.4%	约占全球总产能的三分之一
	MDI	2010 产能 488 万吨	109 万吨	22%	约占全球总产能的五分之一
	Pol	2006 产能 610 万吨	110 万吨	18%	约占全球总产量的六分之一,到 2010 年有望上升至五分之一
	PTMEG	2006 产能 45 万吨	30 万吨	67%	约占全球总产能的二分之一,位居世界第一
产品	氨纶	2005 产能 35 万吨	20 万吨	56%	约占全球总产能的二分之一,产能及消费均居世界第一
	PUE	2005 消费量 163 万吨	43 万吨	26%	约占全球总消费量的四分之一
	TPU	2006 产能 40 万吨	13 万吨	33%	约占全球总产能的三分之一

从表 1-2 中,我们可以看出:我国正在成为聚氨酯工业发展最快的国家,在聚氨酯主要基础原料和部分产品领域方面已经成为名副其实的聚氨酯大国。但是,我们也应该清醒认识到:大国并不等于强国。虽然我们在 MDI、TDI 生产上已成为全球第四个具有自主知识产权的国家;虽然我国人口基数庞大而在某些产品消费数量上最多,但这并不能意味着我们就是聚氨酯强国。我们与世界聚氨酯强国相比,差距仍十分明显:许多工艺的核心技术我们尚未掌握;基础研究、生产装备、辅助配合剂等仍十分薄弱;产品研发创新能力不足且分散;行业布局不尽合理,体制和机制、行业标准等尚不够健全;生产企业虽多,但普遍存在生产规模小、产品档次低、生产效率不高等问题。针对这些问题,笔者认为:

(1) 应加强政府对聚氨酯行业的全面规划和指导,处理好管理和放权的关系以及行业布局问题,调动行业协会组织,充分发挥协调功能,引导聚氨酯行业向规模化、专业化方向发展,全面提升我国聚氨酯行业在国际市场上的竞争能力。

(2) 合理配置我国聚氨酯行业人力资源,在进一步解放思想的思路下,提倡“上浮”和“下沉”的做法。对于专业科研单位、大专院校,要“上浮”,即眼界要开阔,要瞄准国际聚氨酯行业动态,跟踪国外最新发展趋势,了解技术进步动态,做好情报收集、分析、汇总工作,适时地为我国聚氨酯行业提供赶超世界先进水平的基础情报信息。对于产品生产企业来讲,应该“下沉”,即力戒浮躁、盲目扩张,要认真学习国外先进的企业管理理念,力争在某个领域、某类产品上做到出精品、创名牌,提高企业市场竞争、生存能力。

(3) 要充分发挥专业科研单位、大专院校及企业的研发力量,政府机构和行业协会应协调组织科研力量和资源,对基础性和有重大影响的项目进行联合攻关,争取在一些高新技术方面,取得更高的起点。

## 参 考 文 献

- [1] Saunders J H. Frisch K C. High Polymers. vol. X VI. Polyurethanes. Part I. Chemistry; Part II Technology. New York, Interscience Publishers, 1962.
- [2] 山西省化工研究所. 聚氨酯弹性体. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [3] (德). 厄特尔著. 聚氨酯手册. 闫家宾, 吕隼贤等译. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1985.
- [4] 树桥俊介, 井本稔, 谷久也. 合成高分子 V. 朝倉书店, 1971.
- [5] 横山哲夫. 高分子加工. 23 (9): 5~13.
- [6] 岩田敬治. 聚氨基甲酸乙酯塑胶. 台北: 台湾文源书局, 1984.
- [7] [英]C·海普本著. 聚氨酯弹性体. 闫家宾译. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1985.
- [8] Anon. European Chemical News. 1985, Oct. 21. 8.
- [9] Syed E. Rubber and Plastics New. 1988, 3: 21.
- [10] [俄]阿利克桑德罗 K. H. 等著. 服装和鞋靴用聚氨酯. 施举善译, 北京: 中国轻工业出版社, 1982.
- [11] Phillips L V, Parker D B V. Polyurethanes-Chemistry. Technology and Properties. London: 1964.
- [12] Polyurethan-Anlagentechnik. Hennecke. 技术资料.
- [13] Polyurethanes. BASF. 技术资料.
- [14] Bayer. Bayer-Polyurethanes. Order No: PU 50025e.
- [15] 中国 TDI 市场分析报告. 全球聚氨酯网. 普华咨询工作室. 2005 年异氰酸酯及相关原料市场与技术研讨会论文. 2005. 6. 宁波.
- [16] 渡边佳资. プテスチック. 1998, 49 (1): 137-141.
- [17] 林田昭司. プテスチック. 1997, 48 (1): 143-147.
- [18] 官涛. 聚氨酯弹性体最新发展动态. 中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会 2007 年年会论文. 2007. 5. 湖南张家界.
- [19] 翁汉元. 聚氨酯工业的最新发展. 化学推进剂与高分子材料. 2003, 19 (1).
- [20] 李建华. 国内聚醚多元醇生产现状与展望. 聚氨酯快讯. 2002, (1).

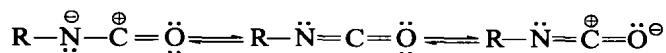
## 第二章 聚氨酯化学

在聚氨酯工业的发展过程中，人们对聚氨酯化学做了深入、系统的基础研究，对相关化合物的特性、聚氨酯合成等也有了比较深入的认识。虽然聚合物的合成反应各异、产品的表现形式多样，但聚氨酯化学的基础均是围绕异氰酸酯的独特化学特性展开的。

### 第一节 异氰酸酯的结构特征

异氰酸酯是分子中含有异氰酸酯基（—NCO）的化合物。其化学活性主要表现在特性基团（—NCO）上。该基团具有重叠双键排列的高度不饱和键结构，它能与各种含活泼氢的化合物进行反应，化学性质极其活泼。

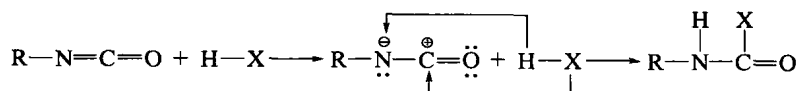
对于异氰酸酯基所具备的高反应活性能力，Baker 等人提出了异氰酸酯基团的电子共振理论，认为由于异氰酸酯基的共振作用，使其电荷分布不均，产生亲核中心及亲电中心的正碳原子，其共振结构的电荷分布如下：



在该特性基团中，N、C 和 O 三个原子的电负性顺序为  $\text{O} > \text{N} > \text{C}$ 。因此，在氮原子和氧原子周围的电子云密度增加，表现出较强的电负性，使它们成为亲核中心，很容易与亲电子试剂进行反应。而对于排列在氧、氮原子中间的碳原子来讲，由于两边强的电负性原子的存在，使得碳原子周围正常的电子云分布偏向氮、氧原子，从而使碳原子呈现出较强的正电荷，成为易受亲核试剂攻击的亲电中心，即十分容易与含有活泼氢的化合物，如醇、氨水等进行亲核反应。

### 第二节 异氰酸酯的化学特性

异氰酸酯所具有的特性基团—N=C=O 是由重叠双键结构构成，且三个原子的电负性不同，从而使原子周围的电子云密度各不相同，使其中碳原子表现出较强的正碳离子特征，极易与含活泼氢的化合物（HX）产生亲核加成反应，这也是聚氨酯化学中的最基本的反应：



含活泼氢化合物（HX）的品种很多，在聚氨酯工业中，比较重要的含羟基化合物有醇类、酚类、水、羧酸等化合物；比较重要的含氨基化合物有胺类、脲类、酰胺类和氨基甲酸酯等化合物；此外还有酯类、硫酸等化合物。

在聚氨酯的亲核加成反应中，应注意以下化合物结构上的影响因素。

#### 一、R 基的电负性

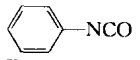
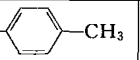
作为异氰酸酯，特性基团 —N=C=O 是连接在 R 母体上的。R 母体的电负性将会对 —NCO 基团的电子云密度产生较大影响。若 R 为吸电子基团，这将会使 —NCO 基团中碳原子电子云密度更加降低，使它更容易受到亲核试剂的进攻，即更容易与醇类、胺类等化合物进行亲核反应。相反，若 R 母体为供电子基团，通过电子云传递作用，将会使 —NCO 基团

中碳原子的电子云密度增加,使它不容易受亲核试剂的攻击,它与含活泼氢化合物的反应能力下降。在聚氨酯工业中主要使用脂肪族和芳香族有机异氰酸酯。前者反应活性较低,就是因为作为烷基的R母体为供电子基,它使—NCO反应活性下降;而芳香族异氰酸酯R基的芳环为吸电子基团,从而使—NCO基团的反应活性更强。异氰酸酯中常见的R基的吸电子能力的基本顺序为:硝基苯基>苯基>甲苯基>苯亚甲基>烷基。

上述顺序仅列举了几个典型基团,在实际聚氨酯工业中,作为R母体上还存在各种各样的其他基团,这些基团的电负性强弱,同样对—NCO基团活性产生较大影响,当芳环上引入吸电子基团,如硝基、氯、氟等基团和原子时,会使—NCO基上碳原子电子云密度下降,使整个异氰酸酯亲核反应能力增加。而当在苯环上引入甲基、甲氧基等供电子基团时,将促使—NCO基团中碳原子电子云密度增加,异氰酸酯反应活性降低。

苯环上带有各种取代基的苯基异氰酸酯,在苯中于28℃下与2-乙基-1-己醇反应,当它们与异氰酸酯进行一级反应时,其化学反应速率常数见表2-1。

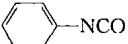
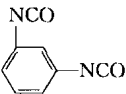

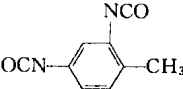
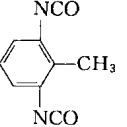
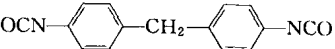
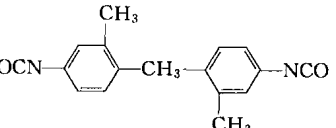
表 2-1 苯环上取代基对异氰酸酯反应活性的影响

取代基	<i>p</i> -SO <sub>2</sub>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	<i>m</i> -Cl	<i>p</i> -NCO	MDI	 -NCO	 -CH <sub>3</sub>	-O-	-OCH <sub>3</sub>
相对反应活性	50	35	7	6	1.3	1.0	0.5	0.08	0.04

## 二、芳香族二异氰酸酯的诱导效应

芳香族二异氰酸酯中的两个异氰酸酯基,当一个—NCO基团参与反应时,由于芳环的共轭体系,未参与反应的—NCO基团会起到吸电子基团的作用,使第一个—NCO反应活性增强。几种芳香族异氰酸酯与羟基化合物反应速率常数见表2-2。另外,两个—NCO基反应速度的差异同时也受到其他因素的影响,如其他取代基的性质和空间位阻效应等。

表 2-2 芳香族异氰酸酯与醇反应速率常数

芳香族异氰酸酯	反应速率常数		
	10%	50%	90%
苯异氰酸酯 	1.2	1.1	1.1
间苯二异氰酸酯 	6.0	4.4	2.5
对苯二异氰酸酯 	5.7	3.7	1.6
2,4-TDI 	2.0	1.2	0.22
2,6-TDI 	0.8	0.32	0.12
4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 	1.7	1.3	0.9
3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 	0.11	0.11	0.10



## 三、空间位阻效应

分子的位阻效应对—NCO基的反应活性有较大影响。通常，1,5-萘二异氰酸酯具有一个较大的双环结构，使得它的反应活性明显低于普通芳香族二异氰酸酯。

在2,4-甲苯二异氰酸酯中，在2位上—NCO基团的反应活性要比6位上—NCO反应活性低好几倍，这是因为在2位—NCO基的邻位上存在一个—CH<sub>3</sub>产生较大空间位阻效应所致。另外，当第一个—NCO基与活泼氢化合物，如和醇化合物反应生成新的结构时，如生成氨基甲酸酯基团，也会因它产生的位阻效应，使第二个—NCO基反应活性大幅度下降。如下式反应的反应速度  $k_2$  明显地低于  $k_1$ 。几种二异氰酸酯的两个—NCO基团反应速度的比较见表 2-3。

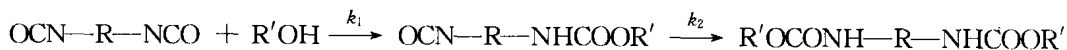


表 2-3 二异氰酸酯两个 NCO 基团反应速度比较

异氰酸酯	$k_1$	$k_2$
	400	33
	27	10
$\text{OCN—(CH}_2\text{)}_6\text{—NCO}$	1.0	0.5

更明显的例子是使用2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)与正丁醇的一系列反应活性差距。反应历程及它们的相对反应速度常数表示在图 2-1 中。

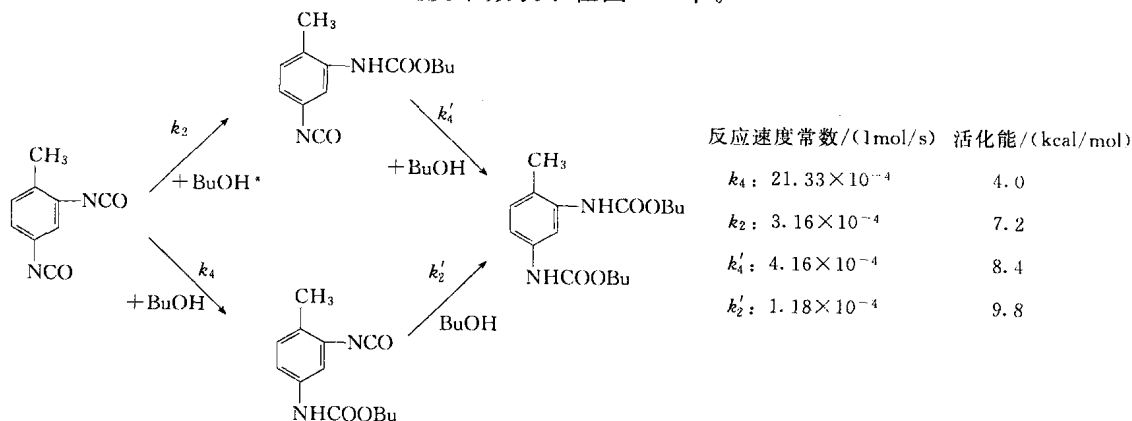


图 2-1 2,4-TDI 中—NCO 与—OH 反应活性比较 (—NCO:—OH=1)

注: 1cal=4.18J。

由图 2-1 可以看出，2,4-TDI 中 4 位—NCO 远离苯环上的—CH<sub>3</sub> 和另一个—NCO 基团，空间位阻效应小，反应所需活化能最小，反应速度常数最大，故反应由 4 位—NCO 开始，而当它生成大基团的氨基甲酸酯基团后，反应根据—NCO 基团活化能大小，只能在 2 位—NCO 上进行，同理，接下来的反应顺序应该是  $k_4'$ 、 $k_2'$ 。