

JUANZHI SHUZH
聚氨酯树脂

PUR
PUR

JUANZHI
SHUZH

聚氨酯树脂

编著·李绍雄·朱吕民 / 江苏科学技术出版社

TQ323.8
L34

360843

聚氨酯树脂

李绍雄 朱吕民 编著

江苏科学技术出版社

(苏)新登字第002号

聚氨酯树脂

李绍雄 朱吕民 编著

出版发行：江苏科学技术出版社

经 销：江苏省新华书店

印 刷：淮阴新华印刷厂

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 21.5 插页 4 字数 476,000

1992年3月第1版 1992年3月第1次印刷

印数 1—2,500 册

ISBN 7-5345-1335-9

TQ·10

(精)定价：10.20元

责任编辑 赵所生

我社图书如有印装质量问题，可随时向承印厂调换。

0227/12

前 言

聚氨酯树脂是一种新型的具有独特性能和多方面用途的高聚物，已有50多年的发展历史。它以二异氰酸酯和多元醇为基本原料加聚而成，用它可以制得聚氨酯泡沫塑料、橡胶、涂料、粘合剂、合成纤维、合成皮革、防水灌浆材料等一系列产品。由于这种高聚物具有独特的加工性能，所以被广泛应用于工业及日常生活中，并几乎渗透到国民经济各个部门。其产量与品种与年俱增。国外有人说：“70年代聚氨酯树脂工业的地位相当于20年代的钢铁工业、40年代的聚烯烃”。我国从60年代初在这个领域内开展科研工作，并逐步建立了工业生产装置。到目前为止，我国的聚氨酯工业从科研到生产已基本形成体系，初具规模。

有关聚氨酯树脂的专著，国外虽有一些，但大都偏重于理论阐述，或者宣传产品的牌号，实质性的工艺制造技术却介绍得很少。而国内详细深入介绍聚氨酯树脂科研与生产的图书目前尚未见出版。鉴于此，作者依据多年从事聚氨酯树脂工作的经验以及国内外有关图书、期刊、专利等资料，写成本书。我们的愿望是为发展我国的高分子工业贡献一份微薄的力量。

书中除介绍合成聚氨酯的基本原料外，还详细

地引用了大量试验实例，每个实例都有一定的实用价值。全书共分十二章，重点介绍聚氨酯树脂合成原理、原料、泡沫塑料、橡胶以及涂料，也简要地叙述了粘合剂、合成皮革以及纤维等品种。有关聚氨酯制品的改性与发展动向，也作了扼要介绍。

本书可供从事聚氨酯科研和生产的工程技术人员阅读，也可供大专院校师生以及有关应用单位的科技人员参考。由于作者水平有限，书中谬误难免，希望读者不吝指正。

本书第一、二、六、七、八、九、十二章由李绍雄执笔，第三、四、五、十、十一章由朱吕民执笔。全书由方禹声审阅，谨表谢忱。

作 者

1989年3月于南京

目 录

第一章 概 论	1
第一节 聚氨酯树脂发展史	1
第二节 聚氨酯树脂生产状况	3
第二章 聚氨酯化学	5
第一节 异氰酸酯的反应活性	6
第二节 异氰酸酯的各种化学反应.....	8
1. 异氰酸酯的基本化学反应	8
2. 异氰酸酯与水反应的机理	9
3. 异氰酸酯自聚与加聚反应	10
4. 异氰酸酯与活性氢化合物的反应式	12
第三节 异氰酸酯反应活性与结构的关系	15
1. 异氰酸酯与活性氢化合物的反应速度常数与活化能	15
2. 芳香二异氰酸酯反应活性与位阻效应	17
3. 取代基团对于芳香异氰酸酯反应活性的影响	21
4. 芳香二异氰酸酯的诱导效应	21
5. 2, 4-与2, 6-甲苯二异氰酸酯的反应活性	23
第四节 羟基化合物与异氰酸酯的反应	25
1. 羟基化合物与异氰酸酯反应的动力学	25
2. 羟基化合物的结构对于异氰酸酯反应速率的影响	26
3. 聚醚分子量与官能度对于异氰酸酯反应速率的影响	27
第五节 胺与异氰酸酯反应	29
1. 芳香族胺与异氰酸酯反应的位阻效应	30
2. 胺与异氰酸酯反应的相对反应活性	31
3. MOCA 与异氰酸酯的反应活性.....	31
第六节 水与异氰酸酯反应	32
1. 水的浓度与温度对异氰酸酯-水反应活性的影响.....	32

2. 异氰酸酯-水反应中的催化剂活性·····	35
第七节 异氰酸酯反应的催化活性 ·····	36
1. 酸、碱催化剂对异氰酸酯反应活性的影响·····	36
2. 金属化合物催化剂对异氰酸酯反应的影响·····	39
3. 不同品种异氰酸酯反应时的催化剂活性·····	42
4. 复合催化剂对异氰酸酯反应活性的影响·····	44
第八节 异氰酸酯反应的催化机理 ·····	44
1. 异氰酸酯-碱络合催化反应机理·····	44
2. 四节活化络合催化反应机理·····	46
3. 三元活化络合催化反应机理·····	47
第九节 温度与溶剂对异氰酸酯反应的影响 ·····	50
1. 温度对异氰酸酯反应的影响·····	50
2. 溶剂对异氰酸酯反应的影响·····	52
第十节 合成聚氨酯树脂的基本化学反应 ·····	53
第三章 有机多异氰酸酯化合物 ·····	57
第一节 异氰酸酯性质与用途 ·····	61
1. 异氰酸酯的物理性质·····	61
2. 异氰酸酯的化学性质·····	64
3. 异氰酸酯在聚氨酯树脂中的用途·····	72
第二节 异氰酸酯的合成方法 ·····	82
1. 光气化法·····	82
2. 一氧化碳法·····	95
3. 酰叠氮分解法·····	99
4. 酰胺与草酰氯反应·····	101
第三节 主要有机异氰酸酯 ·····	102
1. 甲苯二异氰酸酯·····	102
2. 二苯基甲烷二异氰酸酯·····	108
3. 2, 6-二异氰酸酯甲基己酸酯·····	112
4. 苯二甲撑二异氰酸酯·····	114
5. 蔡-1,5-二异氰酸酯·····	115
第四节 安全技术措施 ·····	116

第四章 多元醇化合物	120
第一节 聚醚多元醇	122
1. 聚醚多元醇的种类与用途	123
2. 聚醚多元醇的制造	125
3. 主要品种介绍	142
第二节 聚酯多元醇	164
1. 聚酯多元醇的种类与用途	165
2. 聚酯多元醇的制造	168
3. 主要品种介绍	176
第三节 阻燃型多元醇及其它品种	185
1. 磷酸酯类多元醇	186
2. 三元磷酸酯类多元醇	190
3. 卤代聚醚多元醇	191
第五章 聚氨酯泡沫塑料	193
第一节 成泡原理	197
1. 成泡中的化学反应	197
2. 催化剂在起泡中的作用	201
3. 化学计算	206
第二节 原料	210
1. 预聚体	211
2. 催化剂	216
3. 发泡剂	225
4. 泡沫稳定剂	229
5. 阻燃剂	236
6. 防老剂	240
7. 其它助剂	243
第三节 聚氨酯软泡与半硬泡	249
1. 制造方法	249
2. 品种	260
3. 性能	278
第四节 聚氨酯硬质泡沫塑料	290

1. 合成原理	290
2. 原料	294
3. 品种	301
4. 性能	319
第五节 发泡成型工艺	325
1. 块状发泡工艺	327
2. 喷涂发泡工艺	328
3. 模塑发泡工艺	345
第六章 聚氨酯橡胶	354
第一节 聚氨酯橡胶的反应机理	354
1. 预聚体的合成	355
2. 扩链反应	356
3. 交联反应	357
第二节 聚氨酯橡胶的结构与物性关系	362
1. 链段结构	362
2. 交联结构	363
3. 基团稳定性	365
第三节 扩链剂	366
1. 1, 4-丁二醇	366
2. 三羟甲基丙烷	368
3. MOCA	370
4. 对苯二酚-二(β -羟乙基)醚	372
5. 新型二胺类扩链剂	372
第四节 混炼型聚氨酯橡胶的制备与加工	375
1. 品种与制备	376
2. 配合剂	382
3. 混炼胶的加工	387
第五节 浇注型聚氨酯橡胶的制备与加工	390
1. 品种与制备	390
2. 浇注胶的加工	399
3. 浇注胶新工艺	403

4. 预聚体的计算与测定	405
第六节 热塑型聚氨酯橡胶制备与加工	407
1. 品种与制备	409
2. 结构与性能的关系	413
3. 加工方法	417
第七节 聚氨酯橡胶的性能	426
1. 耐温性能	427
2. 耐油与耐溶剂性能	427
3. 耐水解性能	427
4. 耐老化及耐臭氧性能	430
5. 防霉菌性能	430
6. 电性能	430
7. 机械性能	432
第八节 聚氨酯橡胶的用途	433
1. 耐磨性能的应用	433
2. 耐油性应用	435
3. 缓冲性能的应用	438
4. 低摩擦系数的应用	437
5. 电性能的应用	437
6. 生物相容性的应用	438
第七章 聚氨酯涂料	439
第一节 聚氨酯涂料的分类与特性	439
1. 分类	439
2. 特性	440
第二节 聚氨酯涂料的原料	442
1. 溶剂	443
2. 颜料	446
第三节 氧固化聚氨酯改性油	447
1. 反应机理	447
2. 制备方法	449
3. 物理性能	450

4. 实例	350
第四节 双组分多羟基化合物固化型聚氨酯漆	452
1. 多异氰酸酯组分(甲组分)	452
2. 多羟基组分	461
3. 配漆	468
第五节 封闭型聚氨酯漆	478
1. 制备原理	478
2. 多异氰酸酯组分的类型	479
3. 脲亚胺与苯酚封闭型聚氨酯漆	481
4. 自焊聚氨酯电磁线漆	482
第六节 潮气固化型聚氨酯漆	485
第七节 催化固化型聚氨酯漆	489
第八节 聚氨酯色漆	492
1. 共沸脱水法	492
2. 色浆球磨法	492
3. 实例	493
第九节 聚氨酯沥青漆	493
第十节 聚氨酯弹性涂料	496
第十一节 聚氨酯乳液涂料	500
1. 反应原理	500
2. 乳液制备	502
3. 实例	502
第十二节 聚氨酯涂料中的有关计算	503
1. 多异氰酸酯组分当量数的计算	503
2. 多羟基化合物组分当量数的计算	505
第十三节 聚氨酯涂料的应用	505
1. 使用方法	505
2. 用途	507
第八章 聚氨酯粘合剂	512
第一节 聚氨酯粘合剂的特性与分类	512
1. 特性	512

2. 分 类	513
第二节 多异氰酸酯粘合剂	514
1. 粘接机理	514
2. 三苯基甲烷三异氰酸酯粘合剂	517
3. 硫逐磷酸三(4-苯基异氰酸酯)粘合剂	520
4. 二苯基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯粘合剂	521
5. 橡胶与塑料改性的多异氰酸酯粘合剂	521
第三节 双组分聚氨酯粘合剂	524
1. 粘合剂的制备	524
2. 粘合剂的使用与性能	528
3. 粘合剂的低温性能	532
4. 粘合剂的改性	533
第四节 封闭型聚氨酯粘合剂	534
第五节 发泡型聚氨酯粘合剂	536
第六节 聚氨酯厌氧胶	538
第七节 聚氨酯热熔胶	541
第八节 聚氨酯压敏胶	546
第九节 聚氨酯乳液粘合剂	548
1. 分 类	548
2. 聚氨酯乳液	549
3. 异氰酸酯乳液	554
4. 乙烯类聚氨酯乳液	555
第九章 聚氨酯弹性纤维	560
第一节 聚氨酯纤维的发展与特性	560
1. 聚氨酯纤维的发展	560
2. 聚氨酯弹性纤维的特性	562
第二节 聚酯型聚氨酯弹性纤维	562
1. 维里茵制造工艺	563
2. 氨纶 I 制造工艺	566
3. 聚ε-己内酯型弹性纤维	568
第三节 聚醚型聚氨酯弹性纤维	569

1. 莱克拉制造工艺	569
2. 氨纶Ⅱ制造工艺	571
3. 染色牢度的改进	578
第四节 聚氨酯弹性纤维的结构	579
1. 嵌段共聚结构	580
2. 氢键与结晶性	580
第五节 聚氨酯弹性纤维的性能	581
1. 弹性纤维与橡胶丝的性能比较	581
2. 弹性纤维的物化性能	582
第六节 聚氨酯弹性纤维的应用	586
1. 纤维的染色性	587
2. 纤维的用途	587
第十章 聚氨酯人造革与合成革	589
第一节 概 况	589
第二节 聚氨酯人造革	590
1. 原 料	591
2. 制备工艺	594
3. 性 能	595
第三节 聚氨酯合成革	599
1. 原 料	599
2. 制 备	604
3. 性 能	607
第十一章 聚氨酯灌浆材料	610
第一节 概 况	610
第二节 浆液的组成与制备	613
1. 原 料	615
2. 浆液的制备	622
第三节 聚氨酯灌浆材料的性能	625
1. 抗渗性能	625
2. 抗压强度	627
3. 堵动水性能	628

4. 有效固结率	629
第四节 施工与应用	631
1. 施工设备	631
2. 施工操作要点	632
3. 应用实例	633
第十二章 聚氨酯铺面材料	639
第一节 聚氨酯运动场地	639
1. 聚氨酯跑道的优点	640
2. 基层的铺设	640
3. 胶面层的配方	641
4. 胶面层的施工	643
5. 胶面层物理性能	645
6. 胶面层类型	646
7. 场地的维护与保养	647
第二节 聚氨酯地板	648
1. 聚氨酯地板的特点	648
2. 聚氨酯地板的施工	649
3. 聚酯型聚氨酯地板	650
4. 聚酯型聚氨酯地板	652
5. 聚氨酯甲板敷料	652
第三节 聚氨酯防水材料	653
1. 聚氨酯防水材料的分类	653
2. 几个基本术语	653
3. 辛酸铅的合成	655
4. 无焦油聚氨酯型	657
5. 焦油聚氨酯型	661
6. 嵌缝材料	664
7. 防水材料的施工	667
8. 防水材料的特性与用途	670
主要参考文献	672

第一章 概 论

第一节 聚氨酯树脂发展史

聚氨酯树脂制成的产品有泡沫塑料、橡胶、涂料、粘合剂、纤维、合成皮革等品种。它广泛应用于机电、船舶、航空、车辆、土木建筑、轻工、纺织等部门，产量与品种逐年递增，在材料工业中占有相当地位，因此，各国都竞相发展聚氨酯树脂工业。

聚氨酯树脂的主要原料之一是异氰酸酯。最早是由武慈(Wurtz)于1849年用硫酸烷基酯与氰酸钾进行复分解反应制得了烷基异氰酸酯，1850年霍夫曼(Hofman)用二苯基草酰胺合成了芳香异氰酸酯。1884年亨切尔(Hentschel)用胺及其盐类与光气反应制成异氰酸酯，从而为异氰酸酯的工业化奠定了基础。

1937年，德国拜耳(Bayer)教授首先利用异氰酸酯与多元醇化合物发生加聚反应制得聚氨酯树脂，并在第二次世界大战期间建成了一个月产10吨的聚氨酯树脂制品试验车间。二次大战结束后，英、美等国于1945~1947年间从联邦德国获得了有关聚氨酯树脂的制造技术，并在1950年相继开始工业化。日本是在1955年从联邦德国拜耳公司与美国杜邦公司引进技术后才开始聚氨酯树脂工业的生产。我国聚氨酯树脂工业是60年代初期自力更生开始发展起来的，目前，从科研

到生产已初具规模。

1951~1952年拜耳公司研究成功聚酯型聚氨酯软质泡沫塑料连续发泡制造工艺。它以甲苯二异氰酸酯、聚己二酸酯多元醇为原料，叔胺为催化剂，离子型乳化剂作泡沫稳定剂以及水为发泡剂，制成的聚酯型聚氨酯泡沫塑料具有优良的机械性能、耐油与耐溶剂性能，但耐湿热老化性能较差，原料成本也较高。1954年美国怀安多特化学公司(Wyandotte Chemicals Co.)提出以环氧丙烷-环氧乙烷嵌段共聚醚制备聚氨酯泡沫塑料，并于1957年将聚醚型聚氨酯泡沫塑料实现工业化。由于石油化学工业提供了价格低廉的环氧丙烷类的聚醚原料，促使聚醚型聚氨酯泡沫塑料的成本大幅度地降低，而制品的耐老化性能均比聚酯型聚氨酯泡沫体有显著提高，这是聚氨酯树脂工业的重要改革。1958年出现了高活性的三乙烯二胺(Dabco)作为聚氨酯泡沫塑料新型催化剂，使聚氨酯发泡工艺由二步法改为一步法，就更进一步地促进了聚氨酯泡沫塑料的发展。

1950年拜耳教授发表了混炼型聚氨酯橡胶的论文，1953年米勒(Müller)研究成功液体浇注型聚氨酯橡胶。他们都是采用各种聚酯多元醇与萘撑-1, 5-二异氰酸酯反应制成具有不同性能的橡胶，这种类型的橡胶称为符尔科兰(Vulkollan)。1953年杜拜公司将四氢咪喃进行开环聚合成聚氧化四甲撑二醇，以后制得耐水解、耐低温性能优良的聚氨酯橡胶。1958年斯科伦伯杰(Schollenberger)报道了热塑性聚氨酯橡胶。这种橡胶可采用塑料注射，挤出成型的加工方法进行成型，使聚氨酯橡胶的用途更加广泛。

1951年美国用于性油及其衍生物与甲苯二异氰酸酯反应制得油改性聚氨酯涂料，以后研究成功双组分催化固化型聚

氨酯涂料与单组分湿固化型涂料。

1947年拜耳公司将三苯基甲烷-4, 4', 4''-三异氰酸酯成功地用于金属与合成橡胶的粘接, 使用到军用车辆的履带上, 为聚氨酯粘合剂工业奠定了基础。

1944年拜耳教授用己二异氰酸酯与1,4-丁二醇反应制成聚氨酯树脂, 经熔融纺丝制成贝纶U纤维(Perlon)。1959年杜邦公司的研究人员试制成功聚醚型聚氨酯弹性纤维, 牌号为莱克拉(Lycra)。1960年美国橡胶公司制成聚酯型聚氨酯弹性纤维, 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, 其外观与手感类似于天然皮革, 牌号为科法姆(Corfam)。

60年代中期各国相继研制成功聚氨酯铺面材料以及聚氨酯灌浆材料, 从而使聚氨酯树脂在土木建筑工程中获得应用。

我国最早于1958年开始研究甲苯二异氰酸酯, 1965年开始生产聚氨酯泡沫塑料, 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。

第二节 聚氨酯树脂生产状况

聚氨酯树脂具有可发泡性、弹性、耐磨性、粘接性、耐低温性、耐溶剂性、耐生物老化性等, 因此, 它是发展较快的一种高分子合成材料。1986年聚氨酯树脂的世界总产量已达400万吨水平, 平均每年仍以3~4%的速度增长。聚氨酯树脂新品种的不断出现, 促进了推广应用工作, 特别是在农业、轻工、节能、医学、土木建筑、电气仪表, 宇航工业等领域开发了新的用途。

聚氨酯树脂的原料生产逐步趋向大型化、连续化、自动