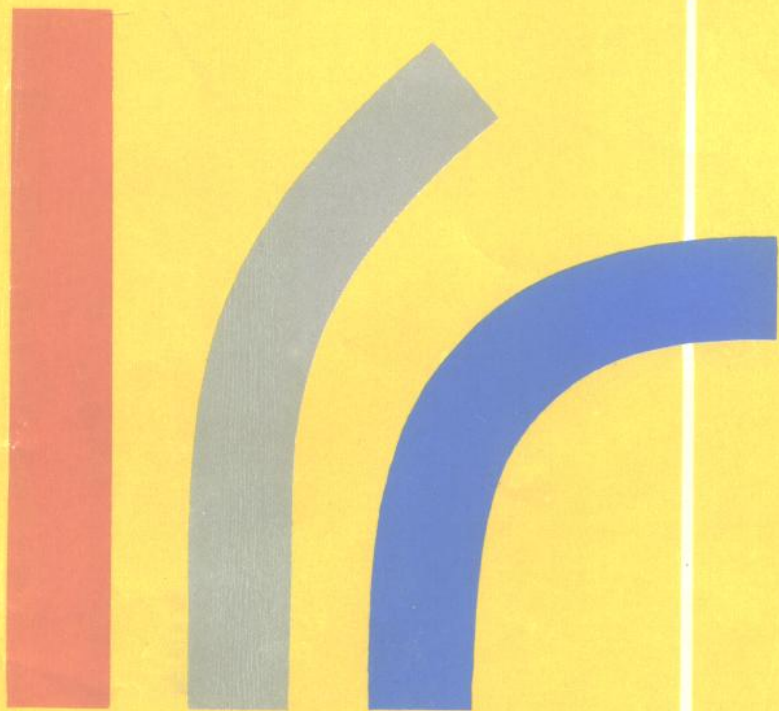


傅明源 孙酣经 编著



聚氨酯弹性体及其应用

化学工业出版社

聚氨酯弹性体及其应用

傅明源 孙酣经编著

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

聚氨酯弹性体及其应用/傅明源,孙酣经编著.-北京:
化学工业出版社,1994

ISBN 7-5025-1415-5

I. 聚… II. ①傅… ②孙… III. 聚氨酯-弹性体-应用
IV. TQ323.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(94)第 11017 号

责任编辑:龚浏澄 宋向雁

封面设计:季玉芳

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号)
北京市通县京华印刷厂印刷
新华书店北京发行所经销

*

开本 787×1092 1/32 印张 8 字数 186 千字
1994 年 10 月第 1 版 1994 年 10 月北京第 1 次印刷
印 数 1—4000
定 价 7.20 元

前 言

自本世纪 30 年代聚氨酯(PUR)问世以来,因其性能优异而发展迅速。我国于 1958 年开始研究,60 年代即有少量生产,到 80 年代,由于石油化工的发展,以及聚氨酯的主要原料二异氰酸酯生产装置的引进,聚酯、聚醚的工业化,才促使聚氨酯工业和加工应用得以蓬勃发展,同时也为发展聚氨酯弹性体打下了良好的基础。

目前,国外聚氨酯工业生产已大型化、连续化,操作自动化、产品系列化,而我国除个别引进装置外,基本上还处于生产规模小、工艺落后、设备陈旧的状况,产品的人均占有量也仅为欧美、日的 4~5%,聚氨酯弹性体的发展也还不尽人意。因此,当前我国还要大量进口聚氨酯原材料和聚氨酯热塑胶(TPUR)粒料,甚至还要进口一些聚氨酯制品。为了改变这种不合理现状,为了促进我国聚氨酯和聚氨酯弹性体工业的发展,我们决定总结自己 30 年来的科研、生产经验、编写这本册子供读者参考。

本书列出了大量有关聚氨酯弹性体工业的生产实践,其中不少内容和数据是作者之一傅明源的第一手资料,特别是半预聚法合成聚氨酯热塑胶是其发明的,首次较详细的公诸于读者,此项发明于 1992 年北京国际发明展览会上获银牌奖,1993 年获国家发明奖。

本书大部分章节由傅明源撰写,孙酣经撰写了部分章节,全书由孙酣经审核、统一整理。书末只列出了本书的主要参考文献,未能将全部参考文献列出,望读者谅解。

1107360

鉴于我们水平有限,错误难免,敬请提出批评指正。

本书的出版承蒙山东华鲁化工新材料公司大力支持,谨此致谢。

编者

1992年10月

96年4月26日

斗 7-20
0221182

内 容 提 要

本书主要阐述了聚氨酯混炼胶(MPUR)、聚氨酯浇注胶(CPUR)和聚氨酯热塑胶(TPUR)合成配方和工艺、加工配方和工艺的具体数据和计算公式;聚氨酯革(PU革)聚氨酯粘合剂(PU粘合剂)聚氨酯泡沫弹性体、聚氨酯涂料聚氨酯水乳胶和聚氨酯弹性纤维等的制作工艺、反应原理;以及各种制品的加工方法,广泛介绍了应用范围。同时介绍了合成聚氨酯的原材料和成品的分析,以及聚氨酯的工业卫生等。

本书收集了大量聚氨酯弹性体合成和加工的配方、操作数据和应用实例。尤其对TPUR半预聚法生产、PU革生产、反应注射成型(RIM)和增强的反应注射成型(RRIM)方法的生产,作了较多介绍。本书实用性强,内容丰富,可供从事聚氨酯生产、科研、加工应用单位的工程技术人员和技术工人使用,也可供大专院校及中专高分子专业师生参考。

目 录

前言

第一章 绪论	(1)
一、国内外发展概况	(1)
二、聚氨酯弹性体的特性	(2)
三、聚氨酯弹性体的分类	(5)
四、聚氨酯弹性体在国民经济中的作用	(8)
第二章 聚氨酯弹性体的基础知识	(11)
一、聚氨酯弹性体化学与当量计量关系	(11)
二、含活泼氢化合物与异氰酸酯的相对反应性和反应速度	(19)
三、聚氨酯弹性体中基团的内聚能和热稳定性	(23)
第三章 聚氨酯弹性体的结构与性能	(25)
一、制胶方法与结构和性能的关系	(25)
二、聚氨酯弹性体的结构与性能	(25)
三、聚氨酯弹性体的物理学和微相分离	(27)
四、影响聚氨酯弹性体微相分离的因素	(29)
五、聚氨酯弹性体中微相分离和物理机械性能的关系	(31)
第四章 合成聚氨酯弹性体的主要原材料	(35)
一、多异氰酸酯类	(35)
二、聚合物多醇类	(38)
三、扩链剂	(44)
四、支链剂	(46)
五、硫化剂	(47)
六、催化剂	(47)
第五章 聚氨酯混炼胶(MPUR)	(49)

一、生胶的合成	(49)
二、以过氧化物为硫化剂的硫化体系	(50)
三、过氧化物和多异氰酸酯并用的硫化体系	(55)
四、硫黄为硫化剂的硫化体系	(59)
第六章 聚氨酯浇注胶	(68)
一、一步法合成聚氨酯浇注胶	(68)
二、预聚法合成聚氨酯浇注胶	(70)
三、反应注射成型	(77)
第七章 聚氨酯热塑胶	(79)
一、聚氨酯热塑胶的结构分类	(79)
二、制胶方法	(84)
三、影响聚氨酯热塑胶性能的重要因素	(92)
四、聚氨酯热塑胶的加工方法及特点	(96)
第八章 聚氨酯革	(101)
一、聚氨酯革概述	(101)
二、聚氨酯革的制造及其构造	(102)
三、合成聚氨酯人造革各结构层的反应机理	(109)
四、合成聚氨酯人造革用助剂	(110)
第九章 聚氨酯粘合剂	(118)
一、聚氨酯粘合剂概述	(118)
二、粘合的界面原理	(120)
三、聚氨酯粘合剂的特征	(122)
四、多异氰酸酯粘合剂及其施工方法	(125)
五、双组分粘合剂	(129)
六、单组分粘合剂	(130)
七、聚氨酯粘合剂的稳定性及其评价	(133)
第十章 其它聚氨酯弹性体	(135)
一、聚氨酯泡沫弹性体	(135)
二、聚氨酯涂料	(137)
三、聚氨酯水乳胶	(143)

四、聚氨酯弹性纤维	(145)
第十一章 聚氨酯弹性体的加工方法概述	(149)
一、液体体系加工法	(150)
二、固体体系加工法	(151)
三、热塑性聚氨酯弹性体同其它热塑性材料共混	(152)
四、聚氨酯弹性体加工时应注意事项	(155)
第十二章 聚氨酯弹性体的反应注射成型和增强反应注射成型	(157)
一、聚氨酯反应注射成型工艺	(157)
二、反应注射成型聚氨酯弹性体的性能	(159)
三、增强反应注射成型	(160)
四、反应注射成型用内脱模剂	(163)
五、反应注射成型中聚氨酯流变性能	(166)
六、反应注射成型中废料的回收	(171)
第十三章 高性能聚氨酯弹性体的加工应用	(172)
一、各种辊筒	(172)
二、汽车保险杠、方向盘及汽车外围部件	(173)
三、轮胎方面的应用	(176)
四、运输和传动装置的应用	(177)
五、衬里和保护层	(179)
六、聚氨酯涂层在建筑工业和体育场的应用	(179)
七、非金属汽车防滑链和高层建筑救火水管内衬	(180)
八、高压密封件和高压水管	(181)
九、制鞋方面的应用	(182)
第十四章 聚氨酯弹性体在耐油、绝缘、缓冲性能方面的加工应用	(183)
一、耐油性能方面的加工应用	(183)
二、电绝缘方面的应用	(186)
三、缓冲性能方面的应用	(187)
第十五章 聚氨酯弹性体在其它方面的加工应用	(189)

一、聚氨酯在粘合方面的应用	(189)
二、耐低温方面的应用	(190)
三、耐辐射和透声性能方面的应用	(190)
四、人体器官和医疗卫生器材方面的应用	(191)
五、在穿着方面的应用	(191)
六、在住行方面的应用	(192)
七、其它方面的应用	(193)
第十六章 聚氨酯弹性体原材料的化学分析	(196)
一、聚合物多元醇羟值的分析	(196)
二、酸值的分析	(199)
三、水分分析	(201)
四、异氰酸酯纯度分析	(203)
五、异氰酸酯中水解氯的分析	(205)
六、预聚物的分析	(206)
七、聚合多元醇中不饱和度的测定	(207)
第十七章 聚氨酯原材料的分析	(209)
一、红外光谱分析技术	(209)
二、色谱分析技术	(221)
三、热分析技术	(224)
四、核磁共振波谱技术	(225)
五、聚氨酯弹性体中各组份的鉴定方法	(228)
六、聚氨酯弹性体中存在的聚合物的鉴定和存在其它元素的分 析	(229)
七、以显色反应鉴定聚氨酯弹性体	(232)
第十八章 聚氨酯弹性体的工业卫生	(233)
一、聚氨酯弹性体工业生产中毒性的表现	(233)
二、聚氨酯弹性体工业生产中的卫生管理	(239)
主要参考文献	(244)
附录一、计量单位换算	(245)
附录二、缩略语代号	(246)

第一章 绪 论

自本世纪 30 年代发明聚氨酯橡胶(PUR)以来,由于其性能优异,聚氨酯的产量增长很快,同时也促进了聚氨酯弹性体的发展。聚氨酯弹性体的杨氏模量介于橡胶与塑料之间,具有耐磨耗、耐油、耐撕裂、耐化学腐蚀、耐射线辐射,与其它材质粘接性好,高弹性和吸振能力强等优异性能,因此在国民经济许多领域获得广泛应用。

一、国内外发展概况

1937 年德国化学家 Otto Bayer 发现了异氰酸酯与活泼氢化合物的聚合反应,从而建立了聚氨酯化学的基础。

40 年代德国人制取了聚氨酯粘合剂,50 年代德国人亚当合成出聚氨酯混炼胶(MPUR)和聚氨酯浇注胶(CPUR),商品名 Vulkallan。在欧美、日各国也相继生产出不同牌号的几十种聚氨酯商品,同时开发了聚氨酯泡沫塑料和涂料。60 年代以来,聚氨酯浇注胶、热塑胶、泡沫塑料、铺装材料、涂料、粘合剂等相继形成了工业化生产。70 年代聚氨酯合成材料的品种已向系列化发展,合成与加工工艺已向连续化、自动化、高速化发展,并开发出反应注射成型(RIM)。

70 年代末 80 年代初,聚氨酯的品种、牌号已超过 300 个,其中 RIM 系列品种、水系聚氨酯、高弹性聚氨酯泡沫塑料、单组份的涂料和粘合剂,以及聚氨酯防水材料的系列品种都以新的

面目争相出现。

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。近年来室温快速硫化和相互贯穿网络高分子(IPN)有了新的发展。

聚氨酯材料的产量增长很快,1982年世界总产量约360万吨,其中弹性体约34万吨,年增长率为11.8%。1990年世界聚氨酯弹性体的产量约50万吨,预计1995年将达60万吨,年增长率为3.5~4.0%。弹性体的主要原料异氰酸酯的世界产量:1982年TDI为84.5万吨,1989年为101.8万吨,MDI为128.2万吨,年增长率为4.9%;MDI1989年产量128.2万吨,1982~1989年增长率为9.4%。

我国自1958年北京化工研究院试制成聚氨酯弹性体以来,先后在南京、太原、大连、沈阳、苏州等地开发并生产出许多品种的浇注胶、混炼胶、热塑胶、软硬泡沫塑料和粘合剂等。

从70年代开始,我国聚氨酯新材料有了较为迅速的发展,除聚氨酯弹性体外,聚氨酯涂料、防水材料、粘合剂等也已有工业化生产。目前我国聚氨酯材料的品种牌号约80余种,其中弹性体60余种,泡沫塑料10余种。从事聚氨酯弹性体的合成和加工的研究单位有20余家,生产厂则更多。

二、聚氨酯弹性体的特性

1. 耐磨性好

聚氨酯弹性体具有优异的耐磨性能,表1-1列出了若干材料的Taber磨耗数据,可见PUR是最小的。

在TPUR和MPUR中若加入二硫化钼(MoS_2)、硅油、石墨等可降低摩擦系数,提高耐磨程度。

表 1-1 各种合成材料的 Taber 磨耗值

材料名称	磨耗量,mg	材料名称	磨耗量,mg
聚氨酯	0.5~3.5	天然橡胶	146
尼龙 610	15	耐冲击聚氯乙烯	160
聚酯薄膜	18	丁苯橡胶	177
尼龙 11	24	增塑聚氯乙烯	187
高密度聚乙烯	29	丁基橡胶	205
聚四氟乙烯	42	ABS	275
丁腈橡胶	44	氯丁橡胶	280
尼龙 66	49	聚苯乙烯	324
低密度聚乙烯	70	尼龙 66	366
高冲击聚氯乙烯	122		

注:磨耗条件 CS17 轮,1000g/轮,5000r/min,23℃。

2. 硬度范围宽

聚氨酯弹性体的硬度约为邵氏 A10 到邵氏 D80,而普通的橡胶硬度范围一般在邵氏 A60~100。值得注意的是,聚氨酯弹性体在这样宽的温度范围内能有 400~800% 的伸长率,而天然橡胶的伸长率为 550 时其最高硬度为邵氏 70。

3. 高强度和高伸长率

表 1-2 聚氨酯弹性体的力学性能

品 种	扯断强度,MPa	伸长率,%	硬度(邵氏 A)
Estam(聚酯型 TPUR)	59.5	410	95
CyanapreneA8(聚醚型 CPUR)	50.0	730	85
HA-1(国产聚酯型 MPUR)	≥30.0	400	75
TMAR-1(国产聚 THF 醚型 TPUR)	40.0	610	85
JA-1(国产聚环氧丙烷醚型 CPUR)	30.7	462	94

聚氨酯弹性体的扯断强度是天然橡胶和合成橡胶的 2~3 倍,如表 1-2 所示。

聚氨酯弹性体的伸长率随硬度的增加而减小,但比其它胶种变化要小得多,所以一般 PUR 的伸长率较高。

聚氨酯弹性体的撕裂强度比一般橡胶高,且随配方的不同而变化,表 1-3 列出了几种橡胶和不同配方的聚氨酯弹性体的撕裂强度。

表 1-3 聚氨酯弹性体和其它胶种的撕裂强度

品种	配方	撕裂强度, kN/m
TPUR ^①	(1)	52.5~70
	(2)	52.5~70
	(3)	35~52.5
	(4)	52.5~70
	(5)	35~52.5
	(6)	70~87.5
天然橡胶 ^②		14~19.3
氯丁-GN ^②		7
SBR-1500 ^②		8.75

①用聚己二酸乙二醇聚酯和 1,5-萘二异氢酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯制成的各种 TPUR。

②胶料配方采用 ASTM D15-58T 方法。

4. 负载支撑容量大、减震效果好

聚氨酯弹性体的吸震性能很好,扯断强度和伸长率高,因而负载支撑容量大,同其它橡胶相比可节约材料。如高级汽车保险杠、扎钢辊筒、要求耐磨的管道、泵的内衬等都必须用聚氨酯弹性体,其它材料是很难替代的。

由于聚氨酯弹性体具有高弹性、高伸长率、高强力,滞后时

间长,阻尼性能好,因而在应力应变时吸收能量大,减震效果好,如炮车防震座、飞机起落架皮碗和汽车保险杠等地方大量应用。

一般来说,硬度在邵氏 A75 以下的所有弹性体,都有相似的压缩变形特性,但是硬度在邵氏 A85 或 85 以上时 PUR 仍保持弹性,这是其他弹性体所没有的特性,所以 PUR 具有高负载支撑能力和好的吸震效果。

5. 耐油性能优异

聚氨酯弹性体的耐油性能优于丁腈橡胶,耐天候老化性能优于天然橡胶和其它合成橡胶。在耐水解、耐酸、碱溶液腐蚀方面,聚醚型 PUR 优于聚酯型 PUR;在耐高低温方面聚酯型比聚醚型耐高温性能显著。如非 MOCA(3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺)型聚 ϵ -己内酯聚氨酯浇注胶,可在热油中(80~120℃)长期使用,而聚醚型 PUR,特别是聚 THF 型 TPUR,其低温脆性好,-70℃不断裂。全氟 PUR 是用作液氮密封件的材料。

PUR 具有优良的耐臭氧、耐射线的特点,在航天工业上有特殊的用途。

总之聚氨酯弹性体居目前天然材料和合成材料之首的主要特性是:①耐磨性;②生物相容性和抗凝血性;③硬度达邵氏 A85 或邵氏 A85 以上时仍是弹性材料。

所以聚氨酯弹性体除大量用在耐磨、耐油、吸震和高负载容量上之外,还大量用作人造血管、人造肾脏、人造心脏和人造假肢上。

三、聚氨酯弹性体的分类

聚氨酯弹性体就其模量而言是介于塑料和橡胶中间的一种高聚物,主要包括聚氨酯混炼胶、聚氨酯浇注胶、聚氨酯水乳胶和聚氨酯热塑胶。聚氨酯皮革(PU 革)、聚氨酯粘合剂、聚氨酯

涂料、聚氨酯弹性纤维和聚氨酯泡沫橡胶,都是以上四个胶种派生出来的具体应用部分。在具体应用中都有其独有特点,在工农业和人们生活的应用中,都有一定影响面。所以本书将聚氨酯弹性体分为九个方面来阐述。

(1)混炼型聚氨酯弹性体 采用与天然橡胶相同的加工方法,制成各种制品。硫化是通过化学键进行交联的硫化成型工艺,硫化剂可以是过氧化物(如 DCP)、硫黄和多异氰酸酯;也可以是过氧化物和多异氰酸酯并用的硫化剂。可加填料降低成本,加增强剂提高力学性能,还可加入各种助剂来提高某些性能。

(2)浇注型聚氨酯弹性体 进行浇注和灌注成型,可灌注各种复杂模型的制品。可加溶剂作聚氨酯涂料,进行涂刷或喷涂施工;加溶剂浸渍织物,再加工制成麂皮;可加溶剂喷涂在布匹上,作人造毛皮等。这些产品可用作室内、汽车、火车内的铺装材料,体育场地板漆;体育场跑道,建筑用防水材料,家具和墙的内外装饰漆等。聚氨酯浇注胶加入适当的催化剂,可以室温硫化制成各种制品;可加发泡剂加工成弹性泡沫橡胶。

(3)聚氨酯水乳胶 聚氨酯水乳胶是聚氨酯弹性体的结构基团,有亲水的,有疏水的;也就是有部分基团能溶在水中和有部分基团只能溶在溶剂中。聚氨酯水乳胶可作涂料和粘合剂,可作装修材料和铺装材料;浸渍织物可作增强材料;可制作强度高的多种层压材料。

(4)热塑型聚氨酯弹性体 可通过像塑料一样的加工方法,制成各种弹性制品,可采取压缩模塑、注塑、挤出、压延和吹塑成型的加工方法。配溶剂可制作涂料,还可制造 PU 革,应用在衣料、包装材料和鞋面革等。

在加工时可加入各种填料和助剂,以降低成本和提高某些物理性能,也可加入各种着色剂,使制品具有各种鲜艳的色泽。

(5)聚氨酯皮革 聚氨酯皮革常叫PU革。PU革是用聚氨酯浇注胶、热塑胶和聚氨酯水乳胶制作的。聚氨酯浇注胶是作为PU革的粘合层或发泡层,聚氨酯水乳胶和聚氨酯热塑胶作PU革的面层,也可单独用聚氨酯热塑胶或单独用聚氨酯水乳胶作PU革。在制作工艺上,分湿法制作工艺和干法制作工艺;在革的结构上,又分为有粘合剂和没有粘合剂,有发泡层和没有发泡层;在应用上则分为服装革、鞋面革和工业用革。

(6)聚氨酯弹性纤维 聚氨酯弹性纤维是用全热塑型聚氨酯热塑胶进行抽丝、纺丝制成的纤维。用这些弹性纤维作成织物、袜子等供人们穿着,可加色料制成穿着美观、大方、耐用、色泽鲜艳的服装。

(7)聚氨酯涂料 聚氨酯涂料又称作聚氨酯油漆或聚氨酯瓷漆。由聚氨酯热塑胶或浇注胶加入溶剂,可制成均相聚氨酯涂料,聚氨酯水乳胶是非均相聚氨酯涂料。聚氨酯涂料又分为双组份聚氨酯涂料和单组份聚氨酯涂料。

聚氨酯涂料耐油、耐磨、耐天候老化,粘合牢固,表面光洁,并且摩擦系数小。这种涂料应用在现代运输工具表面,摩擦阻力小,节约能源。所以国外都作为飞机、汽车和轮船的涂料。

(8)聚氨酯粘合剂 聚氨酯粘合剂种类很多,有多异氰酸酯粘合剂、聚氨酯预聚体粘合剂、单组份聚氨酯粘合剂、双组份聚氨酯粘合剂、聚氨酯热塑胶粘合剂、聚氨热熔胶粘合剂、聚氨酯不干胶粘合剂、聚氨酯纯胶粘合剂、粉末聚氨酯粘合剂、薄膜聚氨酯粘合剂、条状、带状聚氨酯粘合剂和粘合聚乙烯、聚丙烯的聚氨酯粘合剂等。

聚氨酯粘合剂对各种织物、塑料、橡胶、木材、玻璃及陶器制品和水泥制品的粘合效果都很好,其剥离强度在 $300\sim 500\text{N/cm}$ (热压情况下)。聚氨酯粘合剂同钢铁、铝、铜等金属粘合,其