

山西省化工研究所 編

# 聚 氨 酯 弹 性 体

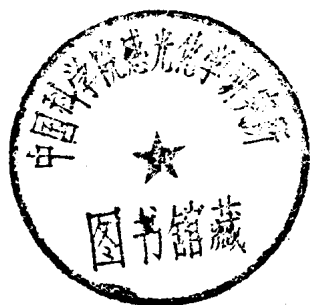
U A N Z H I

J A N X I N G T I

化 学 工 业 出 版 社

# 聚氨酯弹性体

山西省化工研究所 编



化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书对聚氨酯弹性体或称聚氨酯橡胶的生产原理、原料及配合剂的选定、产品的主要生产方法及其过程与专用设备、主要产品的优异性能和适宜用途、原料及成品的分析技术等作了比较详尽的介绍。

全书分为绪论，原料和配合剂，聚氨酯化学，聚氨酯弹性体结构与性能的关系，浇注型、热塑性、混炼型聚氨酯弹性体的合成与加工工艺，聚氨酯弹性体的性能、应用、分析等章节。

本书可供聚氨酯橡胶工厂、科研等单位的科技人员及工人阅读，对高等、中专、技工学校的有关专业师生亦有参考价值。

### 聚 氨 酯 弹 性 体

山西省化工研究所 编

责任编辑：刘师学

封面设计：季玉芳

\*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

\*

开本787×1092<sup>1/32</sup>印张14<sup>5/8</sup>字数323千字印数1—4000

1985年5月北京第1版1985年5月北京第1次印刷

统一书号15063·3624定价1.90元

## 前 言

聚氨酯弹性体，又称聚氨基甲酸酯弹性体，是一种主链

上含有较多的氨基甲酸酯基团 ( $\text{—NH—C}(=\text{O})\text{—O—}$ ) 的高分子合成材料，一般由聚酯、聚醚和聚烯烃等低聚物多元醇与多异氰酸酯及二醇或二胺类扩链剂逐步加成聚合而成。它是一种介于一般橡胶与塑料之间的弹性材料，既具有橡胶的高弹性，又具有塑料的高强度，它的伸长率大，硬度范围宽广。它的耐磨性，生物相容性与血液相容性特别突出。同时，它还有优异的耐油、耐冲击、耐低温、耐臭氧、耐辐射和负重、隔热、绝缘等性能。因此，聚氨酯弹性体的应用领域非常广泛。它已成为国民经济和人民生活中不可缺少的一种宝贵材料。相信，随着我国“四化”建设的需要和一些新技术的发展，作为一种新材料的聚氨酯弹性体，将会有更加广阔的发展前途。

本书先由王文生、朱玉璘、阎家宾等同志在收集好资料的基础上写成初稿。后由肖定方、朱玉璘、经菊琴三同志按审阅同志意见进行改写。最后由肖定方同志对全书进行了必要的统一工作。

由于我们从事聚氨酯弹性体的实际研究工作时间还不够长，研究得也不够深入广泛，选择资料也可能有局限性，加之专业水平有限，都不可避免地会有不足或不妥之处，恳切

希望广大读者和从事聚氨酯研究与生产的同志们，提出宝贵意见，予以指正。

成都科技大学乐以伦教授，江苏省化工研究所方禹生工程师等同志，对本书的初稿，二稿曾分别进行过审阅，提出许多宝贵意见，特此表示深切谢意。

编 者

1983.3.

# 目 录

绪论 .....	1
<b>第一章 原料和配合剂</b> .....	8
第一节 低聚物多元醇 .....	8
一、聚酯 .....	8
二、聚醚 .....	11
三、其它低聚物多元醇 .....	16
第二节 多异氰酸酯 .....	20
一、异氰酸酯的合成 .....	21
二、各种异氰酸酯 .....	24
三、异氰酸酯生产中的安全技术 .....	31
第三节 扩链剂和扩链-交联剂 .....	33
一、扩链剂 .....	33
二、扩链-交联剂 .....	36
第四节 配合剂 .....	37
一、合成体系 .....	37
二、改性体系 .....	38
三、硫化体系 .....	40
四、稳定体系 .....	41
<b>第二章 聚氨酯化学</b> .....	45
第一节 异氰酸酯的化学反应 .....	45
一、反应的一般机理 .....	45
二、异氰酸酯的各种化学反应 .....	49
第二节 聚氨酯弹性体的合成反应 .....	66
一、预聚物的合成反应 .....	66

二、预聚物的扩链反应 .....	67
三、聚氨酯弹性体的交联反应 .....	69
第三节 聚氨酯合成的反应速度 .....	78
一、异氰酸酯的反应活性 .....	78
二、聚醇结构对反应速度的影响 .....	84
三、温度对反应速度的影响 .....	86
四、催化剂对反应速度的影响 .....	88
第四节 互相贯穿的聚氨酯聚合物网络的合成 .....	92
一、聚氨酯“IPN”技术的发展 .....	93
二、聚氨酯“IPN”的合成 .....	93
<b>第三章 聚氨酯弹性体结构与性能的关系 .....</b>	<b>100</b>
第一节 聚氨酯弹性体的结构特征 .....	100
一、聚氨酯链结构的分类 .....	100
二、聚氨酯的化学基团及其稳定性 .....	103
三、聚氨酯弹性体的分子间作用力 .....	106
四、聚氨酯弹性体分子链段的柔性与刚性 .....	107
五、聚氨酯弹性体分子量，支链与交联 .....	108
六、聚氨酯弹性体链段的结晶 .....	114
第二节 聚醇分子量及结构对聚氨酯弹性体性能的影响 .....	115
一、聚醇分子量的影响 .....	115
二、聚醇结构的影响 .....	119
第三节 异氰酸酯的结构及所含基团对聚氨酯弹性体性能的影响 .....	125
一、异氰酸酯结构的影响 .....	125
二、异氰酸酯所含基团的影响 .....	134
第四节 聚氨酯弹性体的性能与结构的关系 .....	139
一、聚氨酯弹性体的一般机械性能与某些结构的关系 .....	139
二、聚氨酯弹性体的耐热性能与某些结构的关系 .....	144
三、聚氨酯弹性体的低温性能与某些结构的关系 .....	145

四、聚氨酯弹性体的耐油和耐溶剂性能与某些结构的关 系 .....	146
五、聚氨酯弹性体的水解稳定性与某些结构的关系 .....	147
六、聚氨酯弹性体的耐臭氧和耐气候性能与某些 结构的关系 .....	148
七、聚氨酯弹性体的电性能与某些结构的关系 .....	149
八、聚氨酯弹性体的透气性与某些结构的关系 .....	150
<b>第四章 浇注型聚氨酯弹性体</b> .....	<b>152</b>
<b>第一节 预聚法体系的合成工艺</b> .....	<b>153</b>
一、预聚物的合成 .....	154
二、预聚物的扩链 .....	155
三、硫化或交联 .....	156
<b>第二节 合成工艺中的影响因素</b> .....	<b>156</b>
一、在预聚物合成中 .....	156
二、在预聚物扩链中 .....	165
三、在硫化或交联中 .....	176
<b>第三节 预聚法体系的工业生产</b> .....	<b>179</b>
一、预聚物的工业生产 .....	179
二、浇注料的工业生产 .....	183
三、浇注工艺 .....	186
四、凝胶法体系 .....	190
五、模制成型 .....	192
<b>第四节 一步法浇注体系</b> .....	<b>196</b>
一、概况 .....	197
二、研究方面的工作 .....	199
三、新的发展 .....	206
<b>第五节 预催化法材料</b> .....	<b>210</b>
<b>第六节 无溶剂喷涂材料</b> .....	<b>215</b>
一、分类和性质 .....	215



二、加工方法 .....	218
三、特殊应用 .....	220
第七节 海绵（泡沫弹性体） .....	220
一、预聚物的制造 .....	222
二、发泡和浇注 .....	222
三、聚氨酯海绵的标准配方及其物理机械性能 .....	224
四、特殊应用 .....	226
第八节 胶乳 .....	226
第九节 主要品种牌号 .....	229
<b>第五章 热塑性聚氨酯弹性体 .....</b>	<b>251</b>
第一节 合成工艺 .....	252
一、反应机理 .....	252
二、热塑胶的制备 .....	255
第二节 影响合成工艺的主要因素 .....	261
一、原料 .....	261
二、配料比例 .....	269
三、环境条件 .....	273
第三节 加工工艺 .....	278
一、预备工艺 .....	278
二、加工成型工艺 .....	282
三、回收工艺 .....	292
第四节 主要品种牌号 .....	296
<b>第六章 混炼型聚氨酯弹性体 .....</b>	<b>315</b>
第一节 生胶的合成工艺 .....	316
一、生胶的合成方法 .....	316
二、混炼型聚氨酯弹性体的生产工艺流程 .....	318
三、生胶的贮存 .....	322
第二节 加工成型工艺 .....	323
第三节 硫化 .....	324

一、二异氰酸酯硫化体系 .....	324
二、过氧化物硫化体系 .....	329
三、过氧化物和二异氰酸酯共硫化体系 .....	334
四、硫黄硫化体系 .....	335
第四节 影响混炼型聚氨酯弹性体性能的因素 .....	342
一、聚醇结构及分子量的影响 .....	342
二、异氰酸酯结构和用量的影响 .....	344
三、扩链剂的影响 .....	346
四、硫化点位置的影响 .....	347
五、硫化体系的影响 .....	348
六、填料的影响 .....	349
第五节 介绍几种主要的聚氨酯混炼胶 .....	350
<b>第七章 聚氨酯弹性体的性能</b> .....	<b>369</b>
第一节 概述 .....	369
第二节 机械性能 .....	373
一、硬度 .....	373
二、抗张强度和伸长率 .....	376
三、耐压缩性 .....	377
四、撕裂强度 .....	379
五、耐磨性能和摩擦系数 .....	381
六、弹性、滞后和阻尼 .....	384
第三节 环境性能 .....	385
一、耐水解和耐霉菌性能 .....	385
二、耐油和耐化学试剂的性能 .....	389
三、高、低温性能 .....	393
四、耐氧和耐臭氧性能 .....	397
五、耐气候性能 .....	398
第四节 电性能 .....	400
第五节 耐辐射性能 .....	403

<b>第八章 聚氨酯弹性体的应用</b> .....	407
<b>第一节 概述</b> .....	407
<b>第二节 基于其特殊耐磨耗性及优良机械强度的应用</b> .....	409
一、轮胎 .....	409
二、运输和传动装置 .....	412
三、旋转筛及附设装置, 筛板 .....	413
四、衬里和保护层 .....	414
五、鞋 .....	416
六、高压密封件 .....	417
<b>第三节 在耐油方面的应用</b> .....	417
一、耐油密封件 .....	417
二、印刷胶辊 .....	419
三、油箱 .....	419
四、防尘密封件 .....	420
<b>第四节 缓冲性能方面的应用</b> .....	420
一、在金属成型上的应用 .....	420
二、缓冲垫及其他 .....	421
三、防震橡胶 .....	421
四、联轴器 .....	422
五、薄片金属冲裁模具 .....	422
六、车辆上的应用 .....	422
<b>第五节 其它方面的应用</b> .....	423
一、在粘结方面的应用 .....	423
二、利用其电性能用途 .....	423
三、耐低温性能方面的应用 .....	424
四、嵌缝和封闭材料方面的应用 .....	424
五、铺地材料 .....	426
六、在耐辐射方面的应用 .....	426
七、聚氨酯弹性体溶液 .....	426

八、透声性能方面的应用 .....	427
<b>第九章 聚氨酯弹性体的分析 .....</b>	<b>428</b>
<b>第一节 异氰酸酯的分析 .....</b>	<b>428</b>
一、异氰酸酯含量(纯度)的测定 .....	429
二、异氰酸酯酸度的测定 .....	431
三、水解氮的测定 .....	431
四、总氮的测定 .....	432
五、红外光谱法测定甲苯二异氰酸酯的异构体比例 .....	433
六、用气-液色谱法测定甲苯二异氰酸酯中杂质 .....	434
<b>第二节 聚醇的分析 .....</b>	<b>435</b>
一、羟值的测定 .....	436
二、酸值和碱值的测定 .....	441
三、不饱和度的测定 .....	442
四、过氧化物含量的测定 .....	443
五、聚醇水份的测定 .....	443
六、聚酯、聚醚分子量的测定 .....	447
<b>第三节 预聚物的分析 .....</b>	<b>447</b>
一、预聚物中异氰酸酯基百分含量的测定(NCO%) .....	448
二、气相色谱法测定预聚物中游离异氰酸酯(TDI) .....	449
<b>第四节 聚氨酯弹性体的分析 .....</b>	<b>450</b>
一、定性分析 .....	451
二、定量分析 .....	455
三、聚氨酯弹性体结构的分析 .....	456

## 绪 论

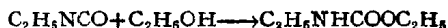
聚氨酯是合成材料之一，可以制成（泡沫）塑料、弹性体、纤维、涂料和粘合剂等。其中以泡沫塑料生产量最大，而弹性体约占 8 % 左右<sup>[1]</sup>。

所谓聚氨酯弹性体或称之为聚氨酯橡胶是指在分子主链

上含有较多氨基甲酸酯基团 ( $\sim\sim\sim \text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}\sim\sim\sim$ ) 的一类弹性聚合物。它们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来制备。

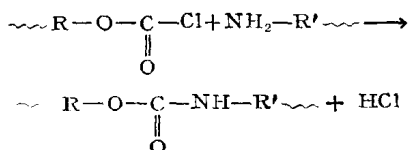
聚氨酯橡胶按加工方法可分为：浇注、热塑和混炼三种类型。也有的文献分为四种类型，即增加一类所谓溶液型<sup>[1]</sup>。若从聚合物的原料多元醇来分，也可分为聚酯型和聚醚型两类。近年来，Trapper提出了一种新的分类法，它是按聚合物的结构来分类，比较合理，但仍有不足之处，尚未普遍推广<sup>[1]</sup>。

1848年Wurtz首次以乙醇和乙基异氰酸酯合成了含氨基甲酸酯键的化合物——N-乙基氨基甲酸乙酯：



以后，在聚氨酯的合成中，大部分都采用这种反应。不过这种聚合反应不同于一般聚合反应，也不同于缩聚反应，而称之为逐步加成聚合反应。还有一种不太常用的合成聚氨酯的方法，即以氯代甲酸酯和胺反应的方法：

1105333



显然，这一反应是缩聚反应。此外，还有几种合成聚氨酯的其它方法，但都很少采用<sup>(2)</sup>。

聚氨酯的研究比一般合成材料稍晚。1930年德国 I. G. Farben公司的Bayer等人，利用芳香二异氰酸酯作为芳香化试剂，进行了二异氰酸酯的研究。1937年他们首先由六次甲基二异氰酸酯和1,4-丁二醇合成了世界上第一个聚氨酯材料——Durethane U。它是一种热塑性塑料，可代替尼龙使用。同时Bayer等人也开始了聚氨酯弹性体的研究<sup>(3)</sup>。

1942年德国 Dynamit Nobel AG的 H. Pinten，用己二酸与混合多元醇（二醇/三醇为 25/1 克分子）反应合成了支化聚酯三元醇。然后，这种聚酯与二异氰酸酯反应生成了由氨基甲酸酯键交联的类似橡胶物，称之为“I-Rubber”。同年，英国ICI公司的J. M. Buist等人由乙二醇、乙醇胺和己二酸缩合制得聚酯酰胺，然后与二异氰酸酯反应，以多聚甲醛交联，制得了混炼型聚氨酯橡胶，称之为“VulcapreneA”。到1952年西德公司Bayer AG的Müller等人又开发了浇注型聚氨酯弹性体。它是以各种聚酯和1,5-萘二异氰酸酯(1,5-NDI)为原料而制成的，称之为“Vulkollan”。1953年美国Goodyear轮胎和橡胶公司报道了一种异氰酸酯硫化的混炼生胶——“Chemigum SL”。1954年美国 du Pont 公司又介绍了一种异氰酸酯硫化的基于四氢呋喃醚二醇的混炼生胶——“Adiprene B”。随后，美国Mobay化学公司开创了使用二苯基甲烷二异氰酸酯的浇注型聚氨酯弹性体“Multr-

athane”。1957年美国 du Pont公司的 R. J. Ather 报道了以聚四氢呋喃醚二醇和甲苯二异氰酸酯制造的“Adiprene L”。1958年美国 Goodrich 化学公司的 C. S. Schollenberger 等人报道了聚酯型热塑性聚氨酯弹性体“Polyurethane VC”（即后来的 Estane VC）。1961年美国 Mobay 化学公司也报道了另外一种热塑性聚氨酯弹性体“Texin”<sup>[4,5]</sup>。

由上述可见，四十年代至五十年代三大加工类型的聚氨酯弹性体都已出现。六十年代至七十年代是聚氨酯弹性体蓬勃发展的阶段：产量增长较快，不同的商品牌号如雨后春笋纷纷出现，开发了各种各样的新原料，产品的应用范围日趋广泛，也兴起了聚氨酯弹性体合成、加工的机器制造业，原有品种的性能不断改善，逐渐深入到各个国家的各个领域。

目前，研究和生产聚氨酯弹性体的主要国家有美国、日本、西德、英国和苏联等。虽然在四十年代初期，德国和英国就已开发了聚氨酯弹性体，但是在六十年代之后发展速度却落后于美国和日本。从下述美国和日本的聚氨酯弹性体发展情况可看出目前的水平及其发展趋势。美国聚氨酯弹性体的发展，主要在第二次世界大战以后。1950年 Mosanto 和 du Pont 两公司开始了二异氰酸酯的生产，同时也制造聚氨酯泡沫和橡胶<sup>[6]</sup>。当时，美国不但从西德引入技术，也独自发展了聚醚体系的聚氨酯技术。目前看来，美国不但绝对产量第一，而且品种齐全。表 0-1 列示了美国聚氨酯橡胶生产的概况<sup>[7]</sup>。

日本从1954年开始引入西德和美国的聚氨酯弹性体技术，于六十年代初投产，发展速度最快，同时也开创了本国的原料生产和橡胶合成技术（表 0-2）<sup>[8]</sup>。

英国虽然研究和生产聚氨酯弹性体较早，但是后来发展

表 0-1 美国聚氨酯橡胶的产量 (以百万磅计)

	1955	1960	1965	1970	1975	1980
浇注预聚物	1	3	8	32	55	85
混炼生胶		1	2	2	3	4
热塑物		很少	3	15	25	50
总 计	1	4	13	49	83	139

表 0-2 日本聚氨酯橡胶市场的销售量 (单位: 吨)

	1976	1977	1978	1979
浇注型	4,700	5,000	6,000	7,500
热塑型	1,090	1,190	1,250	1,300
混炼型	650	710	750	790
总 计	6,440	6,900	8,000	8,590

缓慢,还要从西德和美国引入技术。1972年英国聚氨酯弹性体的产量大约为3,200吨<sup>[9]</sup>,78年近万吨。西德具有良好的聚氨酯工业基础,战后也得到较大的发展,估计其规模仅次于美国,和日本、英国不相上下。苏联从六十年代初期开始研究,少量从西德引入技术。它的研究工作较为全面深入,但工业化水平不高,目前产量1,500吨以上。

我国1958年就开始了聚氨酯弹性体的研究工作。六十年代以聚酯为基础的混炼型聚氨酯弹性体已具中试规模,初步研制了基于聚酯和聚醚的浇注型聚氨酯橡胶。七十年代混炼型的已正式投入生产,浇注型的处于中试规模,同时,先后



出现了基于聚酯和聚醚的热塑性聚氨酯弹性体，前者并以中试规模投产。目前我国已有数千吨以上的聚氨酯弹性体的生产能力，培养了一支较强的生产和科研队伍，已建起了我国聚氨酯弹性体工业的基础。

由于聚氨酯弹性体体系比较繁杂（参看图0-1），聚氨酯弹性体和其它聚氨酯制品并无明显的界限，也没有一个公认的统计范围，所以全世界聚氨酯弹性体的供需量难以精确估计，仅以1980年的消耗量来说，大约为二十万吨<sup>(10)</sup>。

聚氨酯弹性体的制造一般采用两种工艺路线：预聚法和一步法。浇注型的大部份采用预聚法，少部份采用一步法（如低模量产物）。近年来还出现了“预催化法”工艺，它是预聚法的变体，用于制造单组份浇注型聚氨酯弹性体。从节能角度看，一步法是有前途的。用“凝胶法”加工浇注型聚氨酯弹性体是一种新技术（即以混炼胶加工方式制造聚氨酯浇注件）。近年来也研究了以辐射线和紫外线硫化浇注型聚氨酯弹性体。还有粉末状的混炼型聚氨酯弹性体的报道。

近些年来，由于反应注射成型（简称为RIM或LIM）技术的出现，引起了聚氨酯工业的巨大变革，RIM出现于六十年代末期，主要用于聚氨酯泡沫工业，到七十年代后期发展到聚氨酯弹性体（大部份是泡沫弹性体）工业。此工艺的特点是一步快速成型，设备投资费用低，生产效率高、成本低，以及制件物理机械性能好等。

聚合物共混技术可改善聚氨酯弹性体的物理机械性能，其中最有前途的是它的相互贯穿聚合物网络（Interpenetrating Polymer Networks，简称IPN）技术。这种IPN的机械强度、耐热性、耐冲击性和耐溶剂性等都有提高。不仅在工业上作为一种有价值的共混材料而非常引人注目，而