

Polyurethane Synthetic Material

聚氨酯合成材料

朱吕民 编著

江苏科学技术出版社

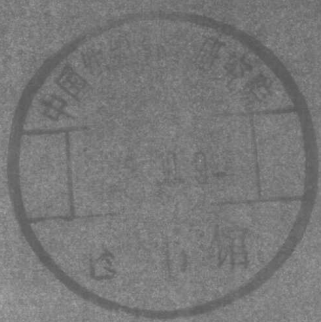


16323

Polyurethane Synthetic Material
聚氨酯合成材料

朱昌民 编著
江苏科学技术出版社

16323



42710

图书在版编目(CIP)数据

聚氨酯合成材料/朱吕民编著. —南京:江苏科学技术出版社, 2002. 2

ISBN 7—5345—3468—2

I. 聚... II. 朱... III. 聚氨酯—合成材料
IV. TQ323.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 075814 号

书 名 聚氨酯合成材料

编 著 朱吕民
责任编辑 王明辉

出版发行 江苏科学技术出版社
(南京市湖南路 47 号, 邮编: 210009)

经 销 江苏省新华书店
照 排 江苏苏中印刷厂
印 刷 江苏苏中印刷厂

开 本 850mm × 1168mm 1/32
印 张 25.125
插 页 2
字 数 630 000
版 次 2002 年 2 月第 1 版
印 次 2002 年 2 月第 1 次印刷
印 数 1—5 000 册

标准书号 ISBN 7—5343—3468—2/TQ·32
定 价 50.00 元

图书如有印装质量问题, 可随时向我社出版科调换。

再版前言

聚氨酯合成材料是一种新颖的,具独特性能和多方面用途的高分子化合物。它自 20 世纪 30 年代问世,发展至今已有近 70 年的历史。随着基础研究和应用技术开发的进步,聚氨酯合成材料工业已具相当规模。

世界聚氨酯合成材料 2000 年的总产量已达 1 000 万 t,其中软泡占 40%,硬泡占 30%,弹性体占 10%,涂料、粘合剂占 15%,其他是纤维、合成革等。

综观聚氨酯工业的发展历程,其产量之所以能每年以 6% 的速率增长,这得益于聚氨酯合成材料自身的特点。它不像聚乙烯、聚氯乙烯等高聚物那样,需先将单体聚合成粒后,才能加工成制品,而是直接将单体原料,一次加工成高聚物制品。这就省去好多中间环节:聚合、分离、精制、挤出成粒等工序。聚氨酯树脂合成时,可以通过改变原料化学结构、规格指标、品种等调节配方组合,制出各种性能和用途的制品,如导电、导磁、耐高温、耐低温、耐磨、难燃、高回弹、慢回弹、高密度、低密度等制品,满足国民经济中各个工业领域提出的各种技术要求。

我国聚氨酯工业是 20 世纪 60 年代初开始研究开发的,经过聚氨酯工作者的共同努力,现已初具工业规模。2000 年的总产量近 100 万 t,为今后的发展奠定了雄厚的基础。

本人于 1962 年起从事聚氨酯科研开发工作,至今 40 年,早期曾合成出以甘油为起始剂的系列聚醚多元醇,用于软泡、硬泡、高回弹泡沫,以及以蔗糖、乙二胺、甘露醇、山梨醇等原料为起始剂的硬泡用聚醚多元醇、多异氰酸酯、PAPI、含磷含氯聚醚及相应的软

泡、半硬泡、硬泡等。近期主要从事无氟硬泡用低粘度聚醚、纳米级聚醚多元醇及其难燃高回弹泡沫塑料的开发以及水溶性聚氨酯系列产品的研究工作。

李绍雄高级工程师主要从事聚氨酯橡胶、粘合剂及涂料系列产品研究开发,很有造诣。

鉴于以上情况,20世纪80年代我们合作编著了《聚氨酯树脂》一书。在合成原理、操作实践、产品物理性能与应用等方面基本上叙述是清楚的,也较有条理,所引例证是可靠的,具有操作性。

科技在进步,相隔10年之久,聚氨酯国内外发展很快,新品种、新材料层出不穷。为此,这次修订工作重点是将属于环保型“绿色化工”,即无公害类聚氨酯成果列入。如,以二氧化碳、水、环戊烷等为发泡剂的软、硬泡,水性聚氨酯涂料、粘合剂以及无溶剂型PU产品等。

由于李绍雄高工另有任务,未参与这次修订工作,对他给予的支持与理解表示感谢。

社会在进步,事物在发展,本人寄希望于聚氨酯的同行们,以本书为入门引导,抛砖引玉,深入专题研究,光大聚氨酯事业。

鉴于本人水平、能力所限,书中不足之处,敬请读者不吝指正。

朱吕民

2001.7.15

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,希望读者不吝指出。

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

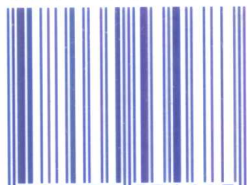


Polyurethane

Synthetic Material

聚氨酯合成材料

ISBN 7-5345-3468-2



9 787534 534683 >

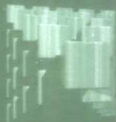
ISBN 7-5345-3468-2
TQ · 32 定价: 50.00元



朱吕民 高级工程师 浙江乐清人。1962年毕业于天津大学，1962-1997年在江苏省化工研究所从事PU方面研究，1997年起至今任南京四寰合成材料研究所所长，终身享受国务院特殊津贴。

曾主持完成国家“六五”、“七五”攻关项目：“微孔聚氨酯材料”，“难燃、耐温、低发烟量的硬质PUF”及“聚氨酯半硬泡的研究”等。发表“聚氨酯改性聚异氰酸酯泡沫塑料”等论文35篇，合著出版《聚氨酯泡沫塑料》和《聚氨酯树脂》两书。近期开发成功“无氟低粘度聚醚及纳米级聚合物聚醚（已申报专利）”。

Polyurethane Synthetic Material



目 录

1 概 论	1
1.1 聚氨酯合成材料发展简史与现状	2
1.2 聚氨酯合成材料生产状况	6
2 聚氨酯化学	11
2.1 异氰酸酯的反应活性	12
2.2 异氰酸酯的各种化学反应	15
2.3 异氰酸酯反应活性与结构的关系	22
2.4 羟基化合物与异氰酸酯的反应	30
2.5 胺与异氰酸酯反应	35
2.6 水与异氰酸酯反应	38
2.7 异氰酸酯反应的催化活性	42
2.8 异氰酸酯反应的催化机理	51
2.9 温度与溶剂对异氰酸酯反应的影响	55
2.10 合成聚氨酯树脂的基本化学反应	58
3 有机多异氰酸酯化合物	63
3.1 异氰酸酯性质与用途	68
3.2 异氰酸酯的合成方法	82
3.3 主要有机异氰酸酯	98
3.4 安全技术措施	115
4 多元醇化合物	119
4.1 聚醚多元醇	122
4.2 聚酯多元醇	165
4.3 阻燃型多元醇及其他品种	183

5 聚氨酯泡沫塑料	191
5.1 成泡原理	196
5.2 原料	208
5.3 聚氨酯软泡与半硬泡	251
5.4 聚氨酯硬质泡沫塑料	294
5.5 发泡成型工艺	338
6 聚氨酯橡胶	375
6.1 聚氨酯橡胶的反应机理	378
6.2 聚氨酯橡胶的结构与物性关系	386
6.3 扩链剂	390
6.4 混炼型聚氨酯橡胶的制备与加工	400
6.5 浇注型聚氨酯橡胶的制备与加工	416
6.6 热塑型聚氨酯橡胶的制备与加工	450
6.7 聚氨酯橡胶新品种	470
6.8 聚氨酯橡胶的性能	487
6.9 聚氨酯橡胶的用途	493
7 聚氨酯涂料	499
7.1 聚氨酯涂料的分类与特性	500
7.2 聚氨酯涂料的原料	503
7.3 氧固化聚氨酯改性油	507
7.4 双组分多羟基化合物固化型聚氨酯漆	514
7.5 封闭型聚氨酯漆	539
7.6 潮气固化型聚氨酯漆	547
7.7 催化固化型聚氨酯漆	550
7.8 聚氨酯色漆	553
7.9 聚氨酯沥青漆	554
7.10 聚氨酯弹性涂料	557
7.11 聚氨酯乳液涂料	560

7.12	聚氨酯涂料的应用	570
8	聚氨酯粘合剂	577
8.1	聚氨酯粘合剂的特性与分类	578
8.2	多异氰酸酯粘合剂	580
8.3	双组分聚氨酯粘合剂	589
8.4	封闭型聚氨酯粘合剂	605
8.5	发泡型聚氨酯粘合剂	610
8.6	聚氨酯厌氧胶	612
8.7	聚氨酯热熔胶	615
8.8	聚氨酯压敏胶	619
8.9	聚氨酯乳液粘合剂	623
9	聚氨酯弹性纤维	639
9.1	聚氨酯纤维的发展与特性	640
9.2	聚酯型聚氨酯弹性纤维	643
9.3	聚醚型聚氨酯弹性纤维	650
9.4	聚氨酯弹性纤维的结构	662
9.5	聚氨酯弹性纤维的性能	663
9.6	聚氨酯弹性纤维的应用	668
10	聚氨酯人造革与合成革	673
10.1	概况	674
10.2	聚氨酯人造革	675
10.3	聚氨酯合成革	683
10.4	聚氨酯革的新品种	693
11	聚氨酯灌浆材料	699
11.1	概况	700
11.2	浆液的组成与制备	703
11.3	聚氨酯灌浆材料的性能	714
11.4	施工与应用	719

12 聚氨酯铺面材料	733
12.1 聚氨酯运动场地	734
12.2 聚氨酯地板	748
12.3 聚氨酯防水材料	755
附录	775
1. 烟台万华聚氨酯股份有限公司产品	776
2. 康隆集团发泡机设备	779
3. 南京金陵石油化工有限公司化工二厂聚醚产品	782
4. 德国高施米特公司聚氨酯助剂	785
5. 南京兆德公司系列催化剂、泡沫稳定剂品种	788
6. 沧州精细化工实验厂阻燃剂系列产品	789
参考文献	791

1 概 论

1.1 聚氨酯合成材料 发展简史与现状

聚氨酯合成材料(PUR)是合成材料中的重要品种,它已跃居合成材料第6位。由聚氨酯树脂为基础,可制成的产品有泡沫塑料、橡胶、涂料、粘合剂、纤维、合成皮革、防水材料、铺装材料等,广泛应用于机电、船舶、航空、车辆、土木建筑、轻工、纺织等国民经济各个领域。产量与品种逐年增加,在材料工业中占有相当地位,因此,世界各大公司竞相发展聚氨酯工业。

世界聚氨酯总产量1998年达750万t,2000年达880万t,每年增长4%~5%,到2002年将达1000万t。其主要产品软泡占40%、硬泡占30%、弹性体占10%。西欧、北美、亚太三大地区消耗大致相当,约占总产量的90%。

以北美和欧洲为例,可以看出聚氨酯制品的生产规模和应用概况。北美1998年PU制品总共消耗264万t,其中美国占91%,按应用领域和制品类型区分的消耗情况分别见表1-1、表1-2。欧洲2000年总共消耗PU制品263.8万t,以制品类型区分消耗情况见表1-3。

表 1-1 1998 年北美聚氨酯应用情况

应用领域	所占比例, %	应用领域	所占比例, %
建 筑	26	容器、管道	3
运 输	23	铸 塑 品	2
家 具	10	机 械	1

续表

应用领域	所占比例, %	应用领域	所占比例, %
地 毯	9	船 用 品	1
包 装	4	农 用	1
家 电	5	轮 胎	1
衬 垫	4	电 子	1
织物、纤维	3	其 他	6

表 1-2 1998 年北美聚氨酯应用情况 (按产品类)

产品类型	所占比例, %	产品类型	所占比例, %
软质泡沫	42	密 封 剂	3
硬质泡沫	26	TPOU	2
涂 料	9	RLM	2
PMDI 粘合剂	6	纤 维	1
胶 粘 剂	4	其 他	1
浇注弹性体	4		

表 1-3 欧洲 2000 年 PU 应用情况

产品类型	应用型, 万 t	所占比例, %	产品类型	应用型, 万 t	所占比例, %
软质泡沫	84.3	33.5	粘合剂	11.9	4.7
硬质泡沫	62.1	24.7	密封剂	3.1	1.2
涂 料	49.3	19.6	弹性体	41.1	16.3

聚氨酯合成材料的两大原料:多异氰酸酯及多元醇。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(Hentshel)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。直至1952年,多异氰酸酯,尤其是甲苯二异氰酸酯(TDI)才得以实现工业化、商品化,当时年产量仅100t。

1937年,德国拜耳(Bayer)教授——聚氨酯工业的奠基人,首先利用异氰酸酯与多元醇化合物发生加聚反应制成聚氨酯树脂,并在二次大战期间建成了月产10t的聚氨酯树脂制品试验车间。二次大战结束之后,英、美等国于1945~1947年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。我国聚氨酯工业是20世纪60年代初以自力更生精神为主体发展起来的。当初,江苏省化工研究所科技人员在方禹声教授领导下,分别合成聚醚多元醇系列产品、有机硅泡沫稳定剂、有机多异氰酸酯、TDI及PAPI等原料,以及一步法块状连续发泡工艺制成聚氨酯软质泡沫塑料,并在南京塑料厂建成年产1000t的中试装置,在南京橡胶厂分别建成生产聚氨酯注射胶、硫化胶等系列PU橡胶制品装置。在此期间,山西省化工研究所从事聚氨酯橡胶系列产品开发,辽宁省化工研究所从事聚酯系列聚氨酯产品开发,从而形成三足鼎立之局面。

20世纪80年代后,随着我国对外开放政策的落实,原轻工部从日本聚氨酯公司引进1万t/a级MDI装置,并建成PU合成皮革、PU用组合料等系列下游产品装置。随后中国石化下属公司相继从日本、美国等引进万吨级以上的聚醚合成装置,从而大大促进了我国聚氨酯工业的快速发展。

1998年我国PU制品结构为软泡占31.6%、硬泡占19.5%、弹性体占8.7%、其余占40.2%。

预计到2005年我国PU制品总需求量达140~150万t,其中