

聚氨酯手册

〔德〕G·厄特尔 编著

聚 氨 酯 手 册

〔德〕 G. 厄特尔 编著

阎家宾 吕槃贤 等译校

中 国 石 化 出 版 社

(京)新登字048号

内 容 提 要

全书共分十五章, 主要介绍: 聚氨酯及其市场; 聚氨酯化学的化学及物理化学原理; 原料; 聚氨酯加工; 软质聚氨酯泡沫塑料; 硬质聚氨酯泡沫塑料; 聚氨酯整皮泡沫塑料; 固体聚氨酯材料; 聚氨酯的成分和性能的测定; 聚氨酯油漆和涂料; 聚氨酯粘合剂; 聚氨酯和异氰酸酯粘结剂; 聚氨酯弹性纤维; 聚氨酯和环境; 商品化产品。

全书内容丰富, 资料翔实, 深入浅出, 方便实用, 是一本系统、全面介绍聚氨酯理论和应用的手册。

聚氨酯是高分子品种中最重要的品种之一。本书可供从事高分子科学及材料工作的科研人员、生产技术人员及有关专业的师生阅读。

本书第一、四、七、九、十三章及前言由吕掣贤译; 第二章由李保洵译; 第三章由顾蕊瑛译; 第五章由李明译; 第六章由程厚明译; 第八章由刘玉田译; 第十、十五章由肖庄录译; 第十一、十二、十四章由于成明译。前言、第二、三、四、五、八、十章由阎家宾校; 第一、六、七、九、十一、十二、十三、十四、十五章由刘玉田校; 全书由阎家宾统校。

Polyurethane Handbook

Günter Oertel

Hanser Publishers, 1985

聚 氨 酯 手 册

阎家宾 吕掣贤 等译校

中国石化出版社出版

(北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码: 100029)

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 28¹/₄印张 723千字 印1—8000

1992年9月北京第1版 1992年9月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-236-X/TQ·123 定价: 18.50元

前 言

塑料手册丛书 (Kunststoff-Handbuch) 中的《聚氨酯手册》选译成英文, 是由于 50 年前 Otto Bayer 教授率先发明聚氨酯化学以来, 在工艺技术和商品化方面取得重大发展的结果。

今天, 化学家和工程师们可以用许许多多的合成嵌段和聚合物结构, 通过加聚反应原理合成聚氨酯。当聚氨酯化学处在 50 年代时, 几种多异氰酸酯就已具有工业规模。其中最著名、最重要的是两种大批量生产的产品: 甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)。聚氨酯的化学家利用异氰酸酯和大量的聚酯和聚醚多元醇能特制成热固性和热塑性材料。在该过程中, 了解物理性能与聚合物形态的关系, 是极其重要的手段。聚合物物理和聚合物分析的进展, 对了解这一关系起了特殊的作用。

由于聚氨酯制品的制造者在生产场所要把低分子原料转变为成品聚合物, 因此我们特别将叙述的重点放在聚氨酯原料化学、生产过程说明和加工设备上。

我们诚挚地感谢为本书尽力的作者们。特别要感谢 Petra, Böckly 夫人以及 Brochhagen、Hahn、Rothermel、Schauerte 和 Uhlig 等博士, 他们汇总了各个章节, 并正式提供本手册的最后译本。

本书虽然不是由专业人员翻译的, 但都是由孟拜化学公司的聚氨酯工艺专家们, 在 J. Ick 博士的监督下翻译而成的。我们也感谢《聚氨酯手册》翻译组所做的努力, 并希望用英文版的技术质量来弥补本书可能在文体上的不足。

目 录

第一章 聚氨酯及其市场1	
1.1 聚氨酯的发展1	
1.2 聚氨酯市场2	
第二章 聚氨酯的化学及物理-化学原理6	
2.1 化学原理6	
2.1.1 异氰酸酯基团的基本反应6	
2.1.2 聚氨酯的生成9	
2.2 聚氨酯的主要组分10	
2.2.1 异氰酸酯10	
2.2.2 多元醇13	
2.2.3 二胺15	
2.2.4 添加剂16	
2.3 聚氨酯的制备方法16	
2.3.1 无溶剂反应16	
2.3.2 在溶液中反应17	
2.3.3 含水的两相体系18	
2.4 最新进展19	
2.4.1 聚氨酯水分散体19	
2.4.2 粉末21	
2.4.3 微胶囊21	
2.4.4 水凝胶21	
2.4.5 水溶液22	
2.4.6 合成多孔材料22	
2.4.7 医学上的应用22	
2.4.8 基体泡沫23	
2.4.9 有机-无机物体系23	
2.4.10 聚氨酯和其它聚合物的共混物23	
2.5 聚氨酯结构的物理化学概念24	
2.5.1 无嵌段结构的双组分聚氨酯24	
2.5.2 具有嵌段结构的聚氨酯24	
2.5.3 离子键聚合物28	
第三章 原料32	
3.0 引言32	
3.1 多元醇32	
3.1.1 聚醚33	
3.1.2 聚酯41	
3.2 异氰酸酯48	
3.2.1 反应特性48	
3.2.2 异氰酸酯的原料49	
3.2.3 工业生产50	
3.2.4 特性53	
3.2.5 运输、贮存及操作54	
3.2.6 质量与分析55	
3.2.7 工业化产品56	
3.3 原料改性产物57	
3.3.1 多元醇改性产物58	
3.3.2 多异氰酸酯的改性产物60	
3.3.3 高分子量聚氨酯多元醇67	
3.4 添加剂和辅助材料71	
3.4.1 催化剂71	
3.4.2 阻聚剂76	
3.4.3 交联剂及扩链剂77	
3.4.4 表面活性剂78	
3.4.5 发泡剂80	
3.4.6 阻燃剂81	
3.4.7 填料82	
3.4.8 防老剂83	
3.4.9 脱模剂83	
3.4.10 杀虫剂83	
3.4.11 着色剂和着色84	
3.4.12 特殊添加剂84	
3.4.13 运输、贮存、操作84	
3.5 聚氨酯原料的工业卫生87	
3.5.1 多元醇与多元醇配方87	
3.5.2 异氰酸酯88	
3.5.3 添加剂91	
第四章 聚氨酯加工94	
4.1 基本原理94	
4.2 聚氨酯加工设备的设计原理96	
4.2.1 计量和混合机械系统的比较96	
4.2.2 加工设备的比较98	
4.3 聚氨酯加工的步骤100	
4.3.1 原料的输送和贮存100	
4.3.2 各组分的配制101	
4.3.3 计量103	
4.3.4 混合109	
4.3.5 铸塑116	
4.3.6 工艺控制119	

第五章 软质聚氨酯泡沫塑料	122
5.0 引言	122
5.1 块状泡沫	123
5.1.1 块状软泡的生产	123
5.1.2 块状泡沫体的性能	139
5.1.3 块状泡沫体的应用	145
5.2 地毯底衬	149
5.2.1 底衬制品	149
5.2.2 生产	150
5.2.3 性能	151
5.3 软质聚氨酯模塑泡沫体	151
5.3.1 软质模塑泡沫体的生产	152
5.3.2 模塑泡沫体的性能	160
5.3.3 模塑软泡的应用	164
5.4 半硬质聚氨酯模塑泡沫体	166
5.4.1 生产	166
5.4.2 性能	170
5.4.3 应用	171
第六章 硬质聚氨酯泡沫塑料	175
6.0 引言	175
6.1 化学与原料	175
6.1.1 多元醇	176
6.1.2 多异氰酸酯	176
6.1.3 发泡剂和其它添加剂	177
6.2 硬质聚氨酯泡沫塑料的制造	178
6.2.1 块状泡沫的制造	178
6.2.2 板材的连续生产	178
6.2.3 板材的间歇生产	179
6.2.4 器具的发泡	181
6.2.5 预制绝热管的加工	184
6.2.6 管子外壳	185
6.2.7 聚氨酯现场发泡泡沫	185
6.3 聚氨酯硬质泡沫塑料的性能	186
6.3.1 概述	186
6.3.2 机械性能	187
6.3.3 低温和高温下的尺寸稳定性	189
6.3.4 开孔——闭孔	190
6.3.5 导热性	190
6.3.6 吸水性	192
6.3.7 热膨胀系数	193
6.3.8 耐化学性能	193
6.3.9 燃烧性能	194
6.4 生产方法与性能之间的关系	195
6.4.1 块状泡沫和连续生产的层压板	195

6.4.2 间歇法生产的聚氨酯夹层构件	199
6.4.3 带有表面层的模塑构件	200
6.4.4 现场铸塑硬质聚氨酯泡沫塑料	203
6.5 硬质聚氨酯泡沫的应用	204
6.5.1 致冷技术及设备	204
6.5.2 建筑行业	206
6.5.3 绝热技术	217
6.5.4 汽车工业	221
6.5.5 运输工业	222
6.5.6 造船工业	223
6.5.7 包装工业	223
6.5.8 其它应用领域	225
6.6 煤层和周围岩层的加固	226
6.6.1 加固	227
第七章 聚氨酯整皮泡沫塑料	229
7.1 引言	229
7.2 生产工艺	231
7.2.1 计量和混合技术	231
7.2.2 浇口和模具	231
7.2.3 载模器	235
7.3 软质聚氨酯整皮泡沫塑料	235
7.3.1 聚酯型泡沫塑料	235
7.3.2 软质聚酯型泡沫塑料	242
7.3.3 制品生产	243
7.3.4 软质整皮泡沫塑料的应用	245
7.4 硬质聚氨酯整皮泡沫塑料	249
7.4.1 制造	249
7.4.2 性能	249
7.4.3 表面处理	255
7.4.4 应用	256
7.5 增强聚氨酯整皮泡沫塑料	258
7.5.1 生产	258
7.5.2 填料和增强材料对聚氨酯整皮泡沫塑料物性的影响	259
7.5.3 应用	264
第八章 固体聚氨酯材料	265
8.0 引言	265
8.1 聚氨酯铸塑体系	266
8.1.1 聚氨酯铸塑弹性体	266
8.1.2 铸塑树脂	277
8.2 热塑性聚氨酯弹性体	289
8.2.1 生产	289

8.2.2	加工	291	9.4.1	通用的实验室方法	347
8.2.3	性能	294	9.4.2	采矿应用	348
8.3	特种弹性体	299	9.4.3	电器应用	349
8.3.1	混炼型聚氨酯橡胶	299	9.4.4	运输应用领域	350
8.3.2	聚氨酯胶片	302	9.4.5	家具和陈设品	351
8.4	聚氨酯弹性体的应用	304	9.4.6	建筑应用领域	351
8.4.1	在汽车工业中的应用	305	9.4.7	其它与燃烧有关的因素	354
8.4.2	一般工程应用	308	第十章 聚氨酯油漆和涂料	358	
8.4.3	在建筑业中的应用	312	10.1	油漆和涂料	358
8.4.4	在电气方面的应用	314	10.1.1	含溶剂的室温硫化的反应性 涂料	358
8.4.5	制鞋工业中的应用	315	10.1.2	溶剂基非反应性聚氨酯涂料	365
8.4.6	薄膜和软管	316	10.1.3	空气干燥的溶剂型涂料	366
第九章 聚氨酯的成分和性能的测定	320		10.1.4	溶剂型单组分烘漆	367
9.0	引言	320	10.1.5	无溶剂油漆和涂料	369
9.1	化学成分的测定	320	10.1.6	聚氨酯粉末涂料	371
9.1.1	检测方法和解释程序	320	10.1.7	使用聚氨酯涂料的工业卫生	372
9.1.2	官能团的鉴定	321	10.2	织物、纸张和皮革用的聚氨酯 涂料	372
9.2	材料性能的测定	324	10.2.1	织物的涂覆	373
9.2.1	标准化试验方法	324	10.2.2	纸	379
9.2.2	试样的制备	326	10.2.3	皮革	381
9.2.3	线性尺寸的测定	327	第十一章 聚氨酯粘合剂	387	
9.2.4	密度和表观密度的测定	327	11.1	引言	387
9.2.5	泡孔结构的测定	328	11.2	多异氰酸酯	387
9.2.6	泡沫体中开孔和闭孔泡沫百 分率的测定	328	11.3	双组分反应性粘合剂	389
9.2.7	在短期试验中对机械性能的 测定	329	11.3.1	多异氰酸酯	389
9.2.8	在静负荷或恒定变形下对长期试 验中的机械性能的测定	334	11.3.2	多元醇	389
9.2.9	在周期性变化的负荷或变形下机 械性能的测定	335	11.3.3	辅助材料	389
9.2.10	性能与温度关系的测定	335	11.3.4	生产与粘合工艺	391
9.2.11	老化性能试验	338	11.3.5	粘合层	391
9.2.12	摩擦和磨损性能的测定	339	11.4	单组分反应型粘合剂	392
9.2.13	导热率的测定	339	11.4.1	端基为异氰酸酯的聚氨酯	392
9.2.14	水蒸气渗透性测定	340	11.5	溶剂型粘合剂	392
9.2.15	吸水性测定	340	11.5.1	分子末端带羟基的聚氨酯	393
9.2.16	声学性能的测定	340	11.5.2	辅助材料	393
9.2.17	电学和介电性能的测定	341	11.5.3	生产与粘合工艺	393
9.3	通过成品试验测定适用性	341	11.5.4	粘合层	394
9.3.1	日常使用条件的模拟试验	342	11.6	分散体型粘合剂	395
9.3.2	成品试验方法	343	11.6.1	制造	395
9.3.3	成品试验实例	344	11.6.2	辅助材料	395
9.4	燃烧性试验和评定	347	11.6.3	粘合工艺	396
			11.6.4	粘合层	396
			11.7	应用领域	396

11.7.1 制鞋工业.....	396	13.2.5 后处理	414
11.7.2 塑料的粘合.....	397	13.2.6 复合	414
11.7.3 包装应用.....	398	13.3 嵌段聚脲-氨基甲酸酯弹性体的	
11.7.4 服装工业.....	398	物理交联.....	414
11.7.5 汽车工业.....	399	13.3.1 硬链段的影响	415
11.7.6 建筑业.....	399	13.3.2 软链段的影响	415
第十二章 聚氨酯和异氰酸酯粘结剂	400	13.4 Elastane纱线的性能和试验.....	415
12.0 引言.....	400	13.4.1 机械性能	415
12.1 林业和农业产品的粘结.....	400	13.4.2 热性能	416
12.1.1 林产品的粘结.....	401	13.4.3 化学特性	417
12.1.2 农业产品的粘结.....	404	13.4.4 着色性	418
12.2 其它产品的粘结.....	405	13.5 制造与加工.....	418
12.2.1 橡胶.....	405	13.5.1 纱线的类型	418
12.2.2 硬质聚氨酯泡沫废料.....	406	13.5.2 弹性织物的生产和应用	419
12.2.3 无机原料.....	407	13.5.3 染色和染整	420
12.3 型砂的粘结.....	407	13.5.4 含Elastane的织物的性能	420
12.4 玻璃纤维用的浆料.....	408	第十四章 聚氨酯与环境	422
12.4.1 制造.....	408	14.0 引言.....	422
12.4.2 性能.....	408	14.1 制造与加工过程中的工业卫生学.....	422
第十三章 聚氨酯弹性纤维	411	14.1.1 规定和准则	422
13.0 引言.....	411	14.1.2 工作场所的防护措施	423
13.1 嵌段聚氨酯的合成.....	411	14.2 聚氨酯的生态学.....	427
13.1.1 反应物.....	411	14.2.1 向大气中排放	427
13.1.2 反应.....	412	14.2.2 液体和固定原料	428
13.1.3 交联的 Elastanes.....	412	14.2.3 聚氨酯废料	429
13.1.4 添加剂.....	413	14.3 食品和商品用的聚氨酯.....	430
13.2 纺丝工艺.....	413	14.4 可燃性和火灾危险.....	431
13.2.1 干纺法.....	413	14.4.1 生产和贮存过程中的火灾危险	431
13.2.2 湿纺法.....	414	14.4.2 应用过程中的火灾危险	431
13.2.3 反应纺丝法.....	414	14.4.3 燃烧的副作用	432
13.2.4 其它方法.....	414	第十五章 商品化产品	435

第一章 聚氨酯及其市场

1.1 聚氨酯的发展

高质量的纤维和鬃丝可用熔融的聚合物抽制。“这些……是多孔性轻质材料……，能在飞机制造和造船中用作结构材料……，用作绝热或隔音材料……，用作家具配件……，轮子……，玩具……，用于住宅建筑……，用于假肢……，鞋底，……矫形的浇铸件……。”

这些都是引自聚氨酯的基本专利中^[1~4]。从一开始，这些发明者就已将对聚氨酯科学基本原理的说明，与应用领域和相应的销售量的分析结合在一起。这里只提出最初在Leverkusen的科研项目组中几位成员的姓名——O. Bayer、A. Hoechtlen、P. Hoppe和E. Weinbremer，他们很早就认识到这些新材料的潜在用途。与其它一些当时已有的用烯烃聚合或用缩聚法合成的塑料相比较，这些新的多元异氰酸酯的加聚原理似乎为聚氨酯指出了特殊的合成机会。

但是，由于受第二次世界大战的限制，致使聚氨酯的销售增长速度大大地减慢了。最早的商品化产品是Igamid U和Perlon U。直到1952年，多异氰酸酯，尤其是甲苯二异氰酸酯（TDI），才实现了商品化，但年产量不到100吨。聚酯型软泡商品化生产的基本工艺是在1952年至1954年间，在Leverkusen开发的。从那时起，仅有美国渐渐对聚氨酯发生了兴趣。

那时，聚氨酯的一切商品化应用几乎都是以聚酯多元醇为基础的。聚酯多元醇是在1957年被首次采用的。由于具有技术上以及商品化的优点，这些新的多元醇很快在聚氨酯生产中获得了优先的应用。聚酯多元醇的合成和结构的多样化使聚氨酯的性能范围，以低廉的成本获得无法估量的扩大的基础。1960年，聚氨酯软泡产量已超过45000吨^[5]。

由于已经有了作发泡剂的氟氯代烷烃^[6]，价格低廉的聚酯多元醇和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI），促进聚氨酯硬泡广泛地推广到许多市场。自软泡在家具工业上获得巨大的成功后，硬泡则作为无与伦比的绝缘材料获得成功。在60年代期间，化学研究、应用和加工工艺方面的巨大进步，使聚氨酯在许多领域获得了广泛的商品化应用。除软质和硬质泡沫的应用进一步增长之外，新的半硬泡沫也用于热塑性塑料皮层之内作为部件，用以提高汽车的内部安全性。热塑性聚氨酯的发明，使现有的加工工艺即一步法加工工艺和橡胶类的加工工艺扩大到注射模塑和挤出。整皮原理的发明是现代反应注塑（RIM）工艺的基础。新的聚氨酯涂料为纺织工业增添了高质量的产品。而新的渗透蒸气的聚氨酯基材（Poromencs）则用于皮革工业。聚氨酯涂料、胶粘剂、纤维以及用作粒子板粘结剂的多元异氰酸酯，是体现聚氨酯这一发展阶段特点的另外一些实例。

70年代，聚氨酯经历从产品通常不为消费者所直接看到的应用（例如填充空隙和空腔；处于织物、金属箔和金属表皮下面），到其他一些优良外观是绝对必需的非常直观的应用领域的过渡。这些实例有：汽车的保险杠和仪表盘、扶手、车体板、鞋底、家具、窗框、体育器具、电子仪器的箱盒，田径跑道和自行车座。由于广泛的应用开发和集中的市场开发，开辟了新的市场，聚氨酯的发展已产生了一个新的工业部门：原料生产厂提供“化学结构单

元”和“施工布置图”；机械制造厂向加工厂提供一切必需的设备；而加工厂则生产聚氨酯制品。

这种形成三个部分的组织形式很早就已建立起来，并且对实现新的发展计划具有重要意义。今天，全世界估计有25万人从事聚氨酯原料的生产和聚氨酯制品的加工，用户则不计其数。

1.2 聚 氨 酯 市 场

1979年，全世界塑料产量第一次超过5000万吨的指标。那时，聚氨酯原料总产量约达300万吨。因此，在70年代中期以前，聚氨酯在塑料市场中所占比例持续增长，而现在则稳定在6%左右。目前，聚氨酯位于几个大品种热塑性塑料之后，居第六位。

聚氨酯变成消费品需经过三个加工步骤：用原料化学合成多异氰酸酯和多元醇；用多异氰酸酯和多元醇生产泡沫体、弹性体和非泡沫材料；用这些聚氨酯材料工业化制造成品。例如装饰家具、垫子、汽车部件、冰箱和冷藏箱部件、鞋等。

1981年，在全世界消耗的总量约为300万吨的聚氨酯原料中，多异氰酸酯占124万吨，其中TDI约65万吨，MDI59万吨。TDI现继续是销售量最大的多异氰酸酯。但是，销售量越来越多地移向MDI，因为它的应用范围在越来越迅速地扩大。在多元醇中，聚酯是销售量最大的一类产品，1981年消耗量约为159万吨。聚酯多元醇在某些最终使用领域中仍是重要的产品。特殊的多异氰酸酯、多元醇和添加剂（如催化剂、表面活性剂、交联剂等）约占聚氨酯总量的1~2%。发泡剂和阻燃剂也包括在聚氨酯总销售中。

1982年，聚氨酯原料的总生产能力约为450万吨。虽然生产能力和销售量的预计增加数额几乎一半是在第三世界国家和东欧国家，但在整个八十年代，主要生产中心仍在北美、西欧和日本的工业地区。虽然这三个地区生产全部聚氨酯原料的90%左右，但它们只能把这些原料的77%转变成泡沫体、弹性体和非泡沫制品（1981年）。图1-1表明，在东欧和工业不太发达的地区生产能力所占的比例呈现出明显增长的趋势。

表 1-1 TDI、MDI和聚酯1982年的生产能力和1985年的预计生产能力

地 区	TDI		MDI		聚 酯	
	1982 千吨/年、%	1985 千吨/年、%	1982 千吨/年、%	1985 千吨/年、%	1982 千吨/年、%	1985 千吨/年、%
西 欧	328 41.9	339 41.5	380 46.2	420 40.8	1021 35.6	1021 34.2
北 美	302 38.6	284 34.8	350 42.5	457 44.4	1160 40.4	1160 38.9
日 本	71 9.1	58 7.1	71 8.6	80 7.8	337 11.7	337 11.3
拉丁美洲	44 5.6	52 6.4	— —	10 1.0	190 6.6	197 6.6
其它非社会主义国家	5 0.6	20 2.5	— —	10 1.0	94 3.3	97 3.3
社会主义国家	33 4.2	63 7.7	22 2.7	52 5.0	68 2.4	170 5.7
世界总生产能力	783 100.0	816 100.0	823 100.0	1029 100.0	2870 100.0	2982 100.0

聚氨酯主要类型产品的历史增长趋势概述于图1-2。虽然其它应用领域与软泡正在缓慢地缩短差距，但软泡仍继续保持其领先地位。1981年消耗于软泡生产的原料约170万吨(全世

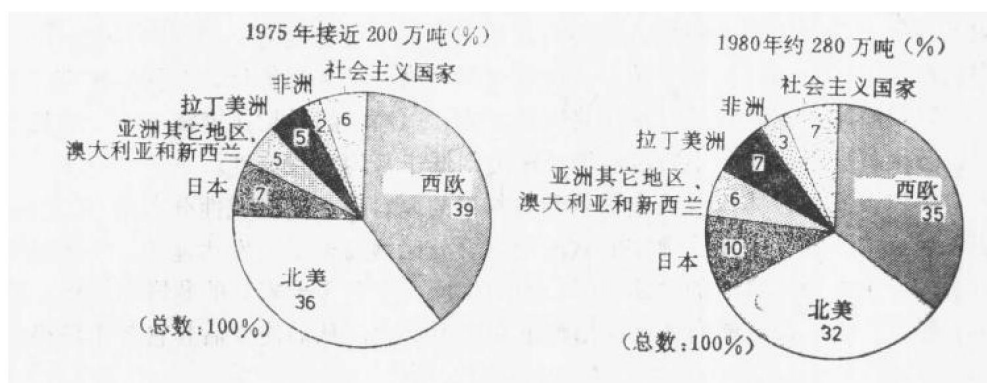


图 1-1 1975年和1980年各地区聚氨酯原料用量

界、包括社会主义国家)。但由于美国和日本的惯例，部分半软泡、半硬泡和整皮半硬泡也包括在软泡产量之中。其它快速增长的一种产品归类为“微孔弹性体”。在图1-2中，因把半硬泡和整皮半硬泡包括在软泡内，故使软泡总量增加约12万吨，达180万吨。这些半硬泡的主要应用领域是汽车工业。现在，空腔填充的低密度半硬泡与整皮半硬泡之比约为1:1。然而，现正在用反应注塑工艺法生产的整皮泡沫，尤其是用于汽车外部部件（保险杠、前后仪表板、车身）的增长较快。

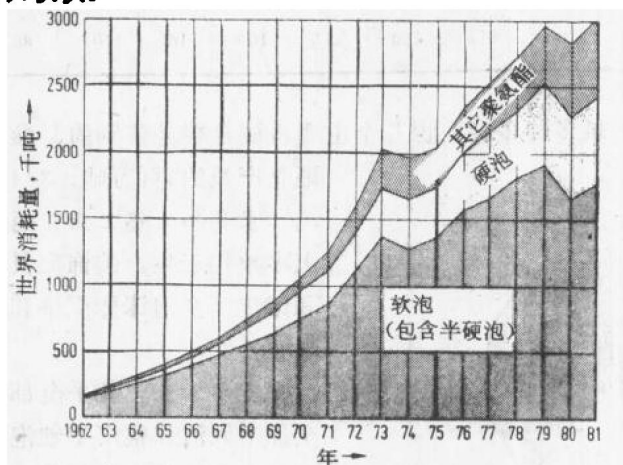


图 1-2 1962年到1981年世界聚氨酯在主要市场方面的消耗量

软泡是TDI的主要消费者。世界TDI产量的大约85%是用于这方面的。这个数字是根据TDI与多元醇1:2的典型使用比例估计的。MDI为异氰酸酯的第二大品种，主要用于硬泡的生产。世界约60%的MDI消耗于这个领域。硬泡中MDI的平均含量约为55%。由于以聚异氰脲酸酯(PIR)工艺为基础的难燃硬泡日趋重要，使这个含量缓慢增加。硬泡几乎都是使用聚合的MDI(见3.2节)。MDI(通常以MDI单体或改性的MDI形式)的其它用途最多，包括大多数其它已知的聚氨酯应用领域。作为一种类别，这些应用已经消耗了全球MDI产量的40%左右，并显示出一种超比例的增长速度。1981年，66万吨以上的聚氨酯原料(除发泡剂和阻燃剂外)用于硬泡的生产，约占聚氨酯总销售量的22%(包括东欧)。由于全世界致力于节能，用于建筑保温材料的销售量正迅速增长。由于硬质聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫材料具有优异的绝热性能，它们也用于建筑保温材料。预料今后几年这种增长趋势将继续存在。

前面提到的几类其它聚氨酯应用正呈现出中等增长的趋势。1981年,约58万吨(全世界总消耗量的19%)消耗于这一领域,这类产品是由不同增长速度的小类别产品所组成。最重要的小类别产品是:涂料(约20万吨),鞋底(约12万吨)和弹性体,包括热塑性聚氨酯(TPU),以及浇注、喷涂和混炼胶(共约12万吨)。涂料的增长速度高于平均增长速度。织物涂料以及聚氨酯纤维这一小领域的增长速度则低于平均增长速度。

生产软质和硬质泡沫体以及其它聚氨酯材料用的原料消耗的区域性分布示于表1-2。这些数字清楚地表明,在不太发达国家的软泡用量百分比远高于工业发达地区。一般说来,在任何新的地区,聚氨酯原料的加工都归于软泡的生产,主要用于家具的装饰和床垫。随着这些区域的不断工业化,聚氨酯商品化应用范围在逐渐扩大,从而使今后其它各市场稳定地增长。

表 1-2 1980年各地区软质和硬质泡沫体和其它聚氨酯材料的耗量

产 品 类 别	西 欧		北 美		日 本		拉丁美洲		非 洲		亚洲(不包括日本) 澳大利亚、新西兰	
	千吨	%	千吨	%	千吨	%	千吨	%	千吨	%	千吨	%
软 泡 (包括半硬泡)	510	52	519	57	143	52	138	76	68	77	131	74
硬 泡 ^①	255	26	249	27	55	20	12	7	4	5	26	15
其它聚氨酯	209	22	144	16	75	28	32	17	16	18	20	11
总 计	974	100	912	100	273	100	182	100	88	100	177	100

① 不包括发泡剂。

虽然聚氨酯应用领域多种多样,但几个主要领域是容易鉴别的,参见图1-3。世界聚氨酯总产量约3百万吨,3/4消耗于四个市场:

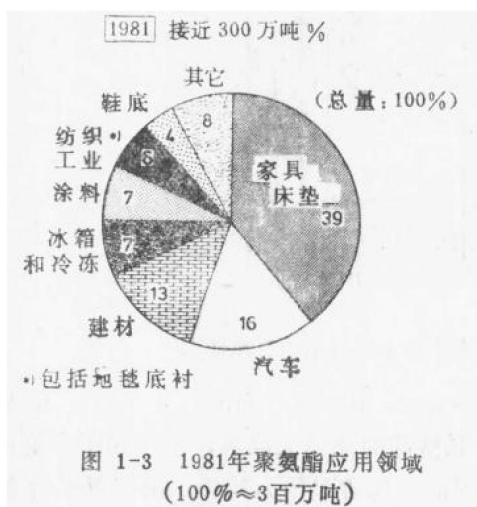


图 1-3 1981年聚氨酯应用领域 (100%≈3百万吨)

家具和床垫工业 消耗于该领域的软泡的大多数用于生产装饰家具(垫子、靠背和扶手)和床垫(全泡沫体床垫和用于内弹簧垫的上衬垫)。

汽车工业 几乎全部软泡的25%以及几全部半硬泡和整皮半硬泡的100%用于生产汽车座垫和内外安全部件。大约全部硬泡的10%用于冷藏货车和拖车以及填充客车空腔中的保温材料。另外,汽车工业还使用聚氨酯弹性体制成的各种专用部件。

建筑工业 硬泡的绝大部分用于建筑绝缘(新的建筑和旧翻新)和工业性工厂。

设备制造工业 硬泡作为绝热材料的第二大应用领域是冰箱、冷冻器和冷却器。

由于这四个工业在聚氨酯原料的消耗方面起着决定性的作用,它们的发展和增长极大地影响着世界聚氨酯市场的增长。大多数预测80年代的平均年增长率为4~5%。据预计,软泡每年仅以2~3%的速度增长,而硬泡和其它聚氨酯产品增长速率则为7~8%。从地区来看,拉丁美洲、亚洲(不包括日本)、非洲和东欧的增长速率将继续明显地超过上述平均增长率。北美和日本的市场预计将与世界市场平行增长。西欧的增长速率预计最小,只有3%。

其主要原因是由于国民生产总值增长的降低，以及家具、褥垫和用具市场的饱和。

参 考 文 献

1. German Patent 728.981 (1937) I. G. Farben.
2. German Patent 860.109 (1952).
3. German Patent 913.474 (1941) Farbenfabriken Bayer.
4. German Patent 851.851 (1948) Farbenfabriken Bayer.
5. Chem. Eng. News 39 (1961) No. 11, 62.
6. German Patent 1045.644 (1956) General Tire (USA).

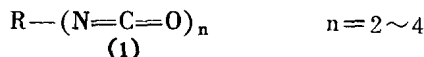
第二章 聚氨酯的化学及物理-化学原理

2.1 化 学 原 理

虽然以大分子聚氨酯为基础的产品多种多样,各具特色,而且具有为各种各样的用途特制而形成的许多性能,但这些产品在化学性质和组成上都是非常相似的。聚氨酯可制成致密的或泡沫状的产品,其中有软泡、半硬泡和硬泡。它们可以是模塑件、薄膜和纤维。软泡用于室内装饰,半硬泡整制件用于汽车零件,硬泡用于保温。聚氨酯是通过Bayer发现的 聚氨酯加成聚合反应方法^[1]制备的。在该加成聚合反应中,含有两个或多个羟基或氨基官能团的化合物与二或多异氰酸酯进行反应。

2.1.1 异氰酸酯基团的基本反应

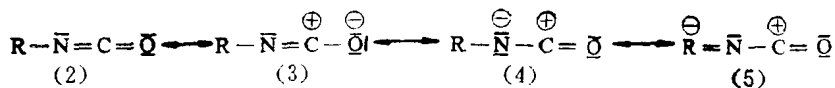
为了对聚氨酯化学有较好的了解,本节介绍在聚氨酯合成中使用的几个基本反应。聚氨酯化学中的关键物质是多异氰酸酯,其通式如下:



多异氰酸酯^[1]是在上个世纪中期被人们所发现的^[2]。

多异氰酸酯极高的反应性,特别是对亲核反应物的反应性,一直是有机化学家感兴趣的问题。但是多异氰酸酯在技术上的重要性,只有通过加成聚合反应的化学过程才能显示出来。

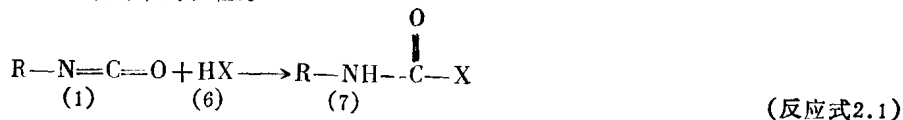
—N=C=O基团的反应性主要是由含有氮、碳及氧的积累双键链区中C原子的正电特性所决定的。如果看看它的共振结构,我们可以发现C原子上的正电荷明显,该共振结构也显示出—NCO基团上的取代基是如何影响其反应性的:



如果R为一芳基,负电荷就会离开原来的位置移向R。这也可解释为什么芳族异氰酸酯的反应性显著高于脂族异氰酸酯,芳环上的取代基对NCO基团的正电特性的影响是人所共知的:在对位或邻位上的吸电子取代基增加NCO基团的反应性,而给电子取代基则降低其反应性。哈梅特常数则是这种影响强度的一种量度。

2.1.1.1 亲核反应物的加成

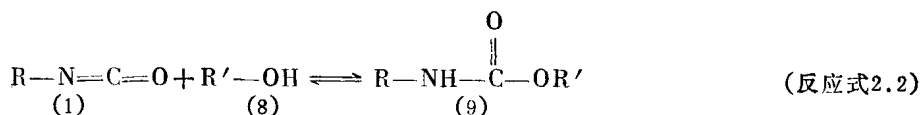
异氰酸酯类最重要的反应是用含有酸性H原子(6)作为加成组分,加成在C—N之间的双键上而生成氨基甲酸衍生物(7)的反应。



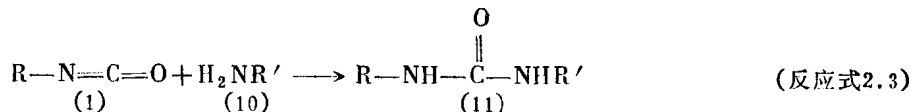
随着HX亲核特性的增强,该反应可在较低的温度下顺利进行。在较高温度下,异氰酸酯及亲核反应物可以再生,这点清楚地说明该加成反应是一种真正的平衡反应^[3]。异氰酸酯的高温再生反应的技术应用为,以酚、肟、内酰胺、CH-酸性化合物、亚硫酸氢盐等亲核试剂封闭即保护异氰酸酯,它可在高温时立即脱封。

催化剂能强烈地影响亲核反应:酸性化合物(无机酸、酰基卤等)延缓反应^[4];而碱性化合物,特别是叔胺类化合物则会加速反应;金属化合物(锡、锌、铁的盐类)同样也有加速反应的作用。在某些应用中必须或者最好选用的催化剂,将在有关章节中叙及。

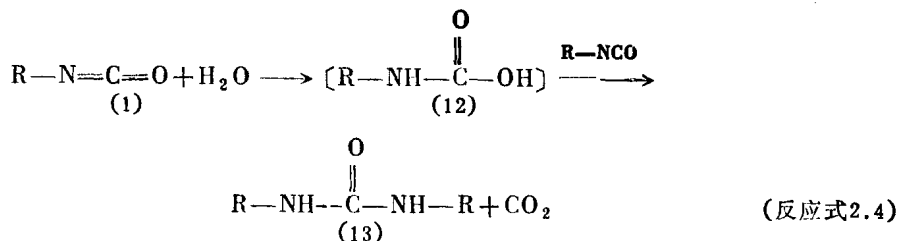
含OH基化合物是异氰酸酯最重要的反应剂^[3,6]。它们在温和条件下与异氰酸酯加成后,生成氨基甲酸酯^[9]。在该反应系列中,含羟基化合物的反应性是按伯醇、仲醇及酚类的顺序逐渐降低。



尿烷(urethane)是氨基甲酸乙酯组分的俗名,它给出整个聚氨酯化学的名称:多异氰酸酯和多元醇反应生成聚氨基甲酸酯类(polyurethane)。亲核性极强的伯胺及仲胺(氨、肼、芳族及脂族伯胺及仲胺类)与异氰酸酯的反应更为激烈并生成脲(11)^[3,7]。

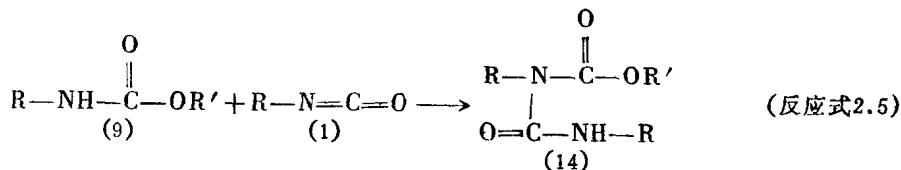


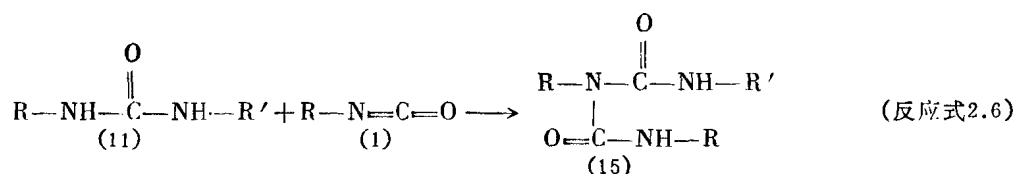
除了按通用反应式2.1进行的加成反应的两个基本反应外,还有第三个基本反应,即异氰酸酯与水的反应,它是生成聚氨酯泡沫所必不可少的。在该反应中,最初的加成产物是氨基甲酸(12)。因为它不稳定,分解出二氧化碳,生成相应的胺。胺按反应式2.4立即与仍然存在于反应混合物中的异氰酸酯反应,生成对称脲(13)^[3,8]。



生成的二氧化碳在聚脲形成反应中起发泡剂的作用,聚脲构成大分子的骨架。

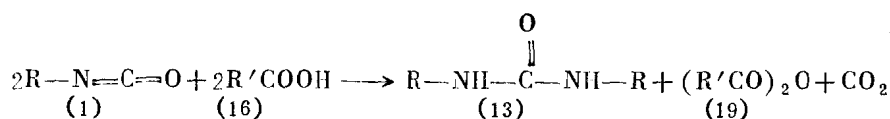
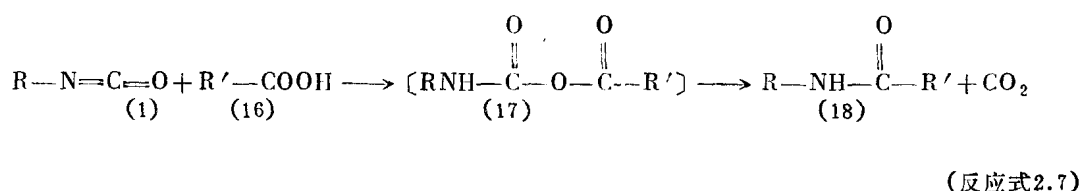
按反应式2.2及2.3生成的反应产物为仍具有酸性质子的氨基甲酸酯(9)及脲(11),虽然其反应性显著低于原料醇、酚和胺。但在很苛刻的反应条件下,也能与其余的异氰酸酯反应。如此生成的反应产物为:由(9)得到脲基甲酸酯(14),由(11)得到缩二脲(15)。





在用多异氰酸酯的情况下，这些反应导致聚合物的支化。在高温时，脲基甲酸酯及缩二脲可分别裂解成异氰酸酯、氨基甲酸酯及脲。

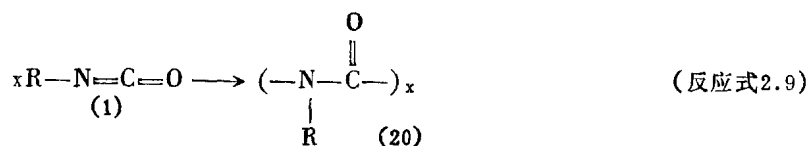
反应式2.2至2.6的各种反应，描述了异氰酸酯(1)与亲核反应物的所有基本反应。但是应该注意，异氰酸酯与羧酸(16)反应、与水发生加成反应一样，都生成二氧化碳。根据反应条件，该反应可由对热不稳定的混合酸酐，生成酰胺(18)^[9,10]；或经过脱水，生成羧酸酐(19)及脲(13)^[11]。



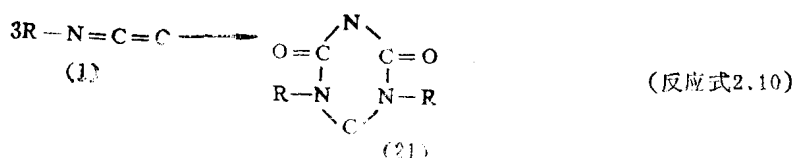
许多亲核加成反应已在文献中作了叙述。

2.1.1.2 异氰酸酯的自加成反应

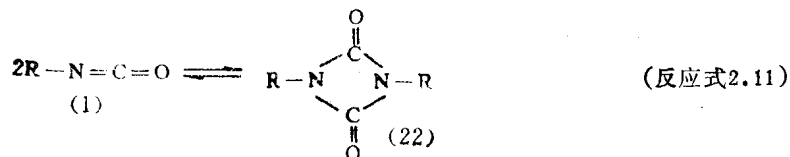
亲核试剂对异氰酸酯的加成反应不能包括异氰酸酯所有重要的基本反应。异氰酸酯还有自身间的反应，生成它的聚集体，这对聚氨酯的形成具有重要的技术价值。单异氰酸酯的线性聚合作用也能产生聚合物。该反应在极性溶剂如DMF（二甲基甲酰胺）中，碱催化剂存在下，于非常低的温度下即可发生并得到1-聚酰胺(20)^[15]。由于它有解聚趋向，因此这些聚合物在技术上一直没有获得任何重要地位。



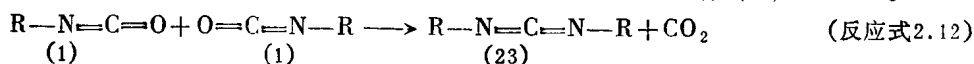
但是异氰酸酯三聚而成的异氰脲酸酯(21)具有重要的技术价值^[16]。这种三聚反应是由强碱，特别是碱金属醋酸盐或碱金属甲酸盐催化的。异氰脲酸酯环是很稳定的。在使用多异氰酸酯时，可生成适于做硬泡、高度支化的聚异氰脲酸酯（聚异氰脲酸酯泡沫）。



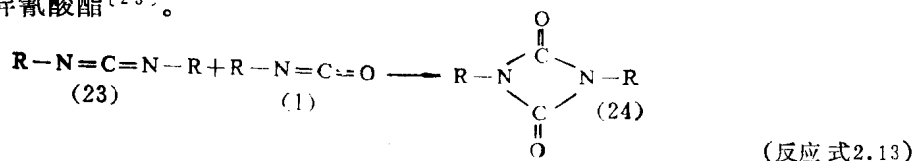
异氰酸酯环状结构的稳定性, 决定了异氰酸酯的三聚反应需要在较高温度下进行。而异氰酸酯二聚生成1,3-二氮杂环丁烷二酮(22)^[17,18]的反应, 则必须在较低温度下进行, 因为二聚体对热是不稳定的。这也解释了为什么异氰酸酯的二聚反应只限于在反应性较高的异氰酸酯中进行, 例如芳族异氰酸酯。只有这样, 二聚物才能在没有明显分解之前被分离出来。



由于聚合的脲二酮(1,3-二氮杂环丁烷二酮)不稳定, 因此其没有任何实际意义。但是脲二酮的形成是封闭异氰酸酯和使异氰酸酯官能团在高温时重新得到利用的一种手段。具有不同反应活性的NCO基团的异氰酸酯混合物, 可通过选择性的二聚反应得到分离。异氰酸酯基团的另一重要反应为它们自身间的反应, 生成二氧化碳及碳化二亚胺(23)^[19~22]。



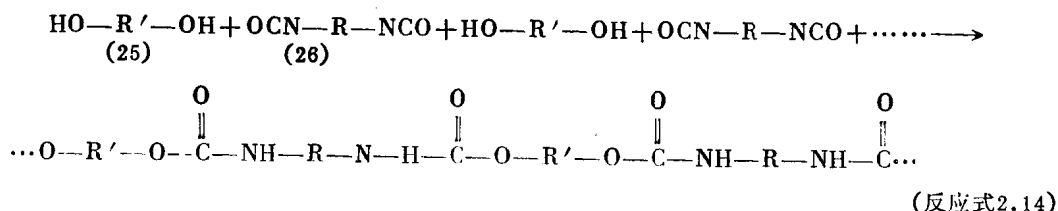
在不用催化剂时, 该反应只能在高温下进行。生成碳化二亚胺的反应在受到特殊含磷化合物(1-乙基-3-甲基-3-磷-1-氧化物)的催化时, 能在室温下进行。将过量的异氰酸酯加到碳化二亚胺液体中, 反应生成1,3-二氮杂环丁酮亚胺(24)。在工业上, 采用生成碳化二亚胺的反应来改性多异氰酸酯^[23]。



特种碳化二亚胺可用作防止聚氨酯水解的稳定剂。

2.1.2 聚氨酯的生成

前面我们曾以单官能团反应物说明了异氰酸酯基团的基本反应。多异氰酸酯和多官能团反应物进行加聚反应可产生大分子化合物, 多异氰酸酯与多元醇的反应是Otto Bayer合成聚氨酯的基础的新发明^[1]。二异氰酸酯或多异氰酸酯可与二元醇或多元醇反应。二异氰酸酯与二元醇的反应情况用下列反应式表示:



这个简单的反应式表达了加聚反应的原理, 通过该反应原理可以合成大量的似想得到的聚合物结构。象多异氰酸酯一样, 可以使用单环或多环芳族异氰酸酯、芳族-脂肪族异氰酸酯、脂肪族或环脂族异氰酸酯, 而且也可以使用改性异氰酸酯(见2.2.1)。

多元醇化合物的品种更为广泛, 在聚醚及聚酯多元醇两大类原料领域内, 有许多不同官能度、链长及不同反应活性的化合物可利用。除了这些聚醚及聚酯多元醇外, 短链二元醇及