

服装和鞋靴用

聚氨酯

【苏】阿列克桑德罗夫·K·H 等著

施 萃 善 译

75.56
714.1

服装和鞋靴 用聚氨酯

〔苏〕阿列克桑德罗夫K.H.等著

施 苹 善 译

轻工业出版社

内 容 简 介

为了适应我国合成革和人造革生产的发展,遵照毛主席“洋为中用”的教导,译者翻译了《服装和鞋靴用聚氨酯》一书。

本书共分十章,分别介绍了服装和鞋靴所用聚氨酯的原材料、化学机理、科研成果、生产工艺、产品的性能和用途等方面。

本书可供从事合成革和人造革生产和科研技术人员,以及有关院校师生参考。

Александров К.Н., Фрейбейм К.И.,
Алексеев В.И., Михайлов В.А.
Полиуретаны в производстве искусственных материалов для обоев и обуви
《Легкая индустрия》 1977

服装和鞋靴用聚氨酯

[苏] 阿列克桑德罗夫 K.Н. 等著

施萃善 译

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

轻工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米1/32 印张: 9¹⁶/₃₂ 字数: 208千字

1982年10月 第一版第一次印刷

印数: 1—3,300 定价: 1.10元

统一书号: 15042·1689

译者的话

聚氨酯是一种新型人造材料，它的制造和应用是现代科学成果之一。它的性质介乎橡胶和塑料之间。在各种橡胶和塑料中，它的物理-机械性能甚为优异。因此，它在国民经济各个部门得到日益广泛的应用，尤其是它的一些品种类似皮革，有些性能甚至优于天然皮革。例如，比起天然皮革来，聚氨酯合成革具有耐磨、耐潮、不发霉、不易变形、不用上油等优异性能，而且还有美观、可制成任何颜色、成本低、原料来源充足等优点。因此，国内市场上出售的合成革皮鞋、外衣都很受欢迎。所以说，大力发展服装和鞋靴用聚氨酯，不但能补充天然皮革之不足，扩大服装和鞋靴的原料来源，而且还能扩大石油化工原料在轻工业原料中的比重，提高质量，增加花色品种，改变市场供应不足的局面。

《服装和鞋靴用聚氨酯》译自苏联 Александров К.Н. 等人所著《Полиуретаны в производстве искусственных материалов для одежды и обуви》一书。由于书中介绍的都是国外的情况，读者必须注意结合国情，有分析地借鉴。

本书的译稿曾由出版社请尹恩铭同志作过校阅，承出版之际，顺致谢意。由于译者水平有限和缺乏经验，书中可能有不恰当甚至错误的地方，希望读者批评指正。

译者

目 录

第一章 制造人造革所用的聚氨酯	(1)
聚氨酯的原料	(1)
齐聚酯(醚)	(3)
二异氰酸酯	(10)
扩链剂和交联剂	(12)
助剂	(14)
第二章 聚氨酯弹性体的化学机理	(16)
聚氨酯弹性体的化学机理和制法	(16)
齐聚酯(醚)的化学性质对聚氨酯弹性体 性能的影响	(22)
第三章 人造革用聚氨酯弹性体的类型	(29)
浇注型聚氨酯弹性体	(29)
混炼型聚氨酯	(56)
热塑型聚氨酯	(76)
在分子链中含有各种元素有机化合物链 节的聚氨酯	(92)
第四章 聚氨酯溶液和胶乳	(97)
聚氨酯溶液	(97)
聚氨酯胶乳	(110)
第五章 聚氨酯涂层的分解	(113)
聚氨酯的热分解	(113)
聚氨酯的热氧化	(116)

聚氨酯的感光分解	(118)
聚氨酯的臭氧老化	(120)
聚氨酯的水解老化	(120)
第六章 聚氨酯人造革的类型、结构和性能	(138)
第七章 用织物作底布的聚氨酯人造革	(158)
用织物作底布的聚氨酯人造革的	
类型和性能	(158)
涂层成形的办法	(160)
用聚氨酯溶液形成涂层的人造革	(161)
用熔融聚氨酯形成涂层的人造革	(198)
用液体复合物料形成涂层的人造革	(199)
具有微孔底层的人造革	(200)
用胶乳形成涂层的人造革	(206)
用紫外线法和电子法固化涂层的人造革	(210)
用印刷法在人造革上制出图案	(215)
第八章 聚氨酯微孔涂层的结构形成、	
洗涤和干燥过程	(217)
聚氨酯微孔涂层的成形办法	(217)
聚合物溶液中的结构形成	(218)
关于聚合物溶液中结构形成动力学的研究	(225)
关于聚合物混合物中结构形成动力学	
的研究	(229)
关于由聚合物涂层中洗除溶剂的动力	
学的研究	(242)
关于聚氨酯涂层微孔结构干燥过程的	
研究	(250)

第九章 微孔结构的聚氨酯人造革	(263)
用凝缩结构形成法形成微孔涂层的人造革	(263)
用洗除溶剂和凝缩结构形成联合法	
形成微孔涂层的人造革	(274)
具有泡沫聚醚型聚氨酯涂层的人造革	(278)
具有用电子束穿孔法制得的涂层的人造革	(281)
第十章 胶原纤维人造革	(282)
制造人造革的方法	(282)
胶原纤维的制备	(288)
纤维质底布的成形	(288)
表面涂层的涂敷	(291)
结束语	(291)
附表	(292)

第一章 制造人造革所用 的聚氨酯

聚氨酯的原料

聚氨酯弹性体广泛应用于各个工业部门。它具有高的强度、耐变形稳定性、高耐磨强度和高抗撕强度。

聚氨酯弹性体在耐磨强度方面是无与伦比的。各种类型的聚氨酯的产量逐年增长，但聚氨酯仍然算做特种弹性体，其产量约占特种弹性体橡胶的4%。

此外，聚氨酯弹性体成本较高，因此对其发展有一定的影响，但是聚氨酯弹性体工业发展速度还是特别地快。

聚氨酯弹性体的工业化生产首先是在德国实现的。在四十年代里“拜耳”公司合成了类似橡胶聚合物乌尔考兰(Vulkollan)，它是由齐聚酯类和二异氰酸酯制成的。后来英国和美国一些公司制得了类似的弹性体产品：乌尔卡普伦(Vulcaprene)A (大不列颠人造革研究所)、凯米冈CJI(Chemigum) (美国古特异轮胎和橡胶公司)、詹坦(Genthane) S (美国通用轮胎橡胶公司)、伊拉斯托坦(Elastothane) (美国乔柯尔化学公司)等等。由齐聚醚类制成的弹性体〔阿迪普伦(Adiprene) B, C, 和L〕是“杜邦”公司(美国)研究出来的。

聚氨酯弹性体按照结构、性质和制法的不同分为下列几种类型(见表1-1)。

高分子量硬质线型聚氨酯橡胶——可在一般橡胶工业设

表 1-1

聚氨酯弹性体的类型	每年产量的增长数 (千吨)				
	1960	1965	1970	1975	1980 (预计)
浇 注 型	1.36	3.62	14.49	24.91	38.51
混 炼 型	0.45	0.91	0.91	1.36	1.81
热 塑 型	—	6.79	6.79	11.39	22.65
总 量	1.81	5.89	22.19	37.60	62.97

备上加工(混炼型橡胶);

低分子量液体聚氨酯(预聚体)——可用浇注法加工成硬质弹性体或物件;

热塑型聚氨酯弹性体——可在制造塑料的设备上加工。

热塑型聚氨酯弹性体的性能与聚合物链的化学和物理结构的特点有关。

这些聚合物的大分子结构和嵌段共聚物相似,在嵌段共聚物中有一种链段具有韧性且分子间作用力弱,而另一种链段则具有刚性且分子间作用力强。这样,聚合物链的结构导致生成一定的超分子并在很宽的温度范围内均有高度的弹性。

调整几种齐聚物链段(具有互不相同的性能和韧性)在聚合物链中的含量,就能在广阔的范围内改变聚氨酯的性能。这种聚氨酯对于制造织物材料、非织物材料和其它材料上的弹性涂层方面很有益处。

目前,在先进的资本主义国家里出现一种大力发展聚氨酯弹性体生产的共同趋势。

生产聚氨酯弹性体的主要国家是美国、日本和西欧。例

如，西欧各国1972年生产了552000吨聚氨酯材料，其中用于制鞋工业的(浇注型微孔聚氨酯)为40000吨。热塑型聚氨酯的产量为4000吨。

所生产的主要类型是浇注型聚氨酯，例如，在美国它占50%，占第二位的是热塑型聚氨酯。美国对这种类型聚合物的需求量从1969年的6804吨，到1975年提高到11340吨。在美国，用量最小的是混炼型聚氨酯橡胶，但到1975年它的产量也增长了五倍多。

齐聚酯（醚）

工业用的聚氨酯弹性体，由含有末端羟基的齐聚醚或齐聚酯与二异氰酸酯反应而成。原料的性质和合成的条件预先决定了聚氨酯弹性体的性能。

齐聚酯是由二羧酸与过量的二元醇进行酯化反应而得。齐聚酯的相对分子量为800~3500，由改变原料组分的比例来调整。

关于齐聚酯合成过程的动力学规律，苏联和美国学者都曾研究过。

在齐聚酯的合成中使用的是己二酸、癸二酸及其他酸类；乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,2-丙二醇及其他几种二元醇。在某些情况下在聚氨酯合成中使用枝化的齐聚酯，后者的合成则使用三官能团醇类，如甘油和三羟甲基丙烷等。

齐聚酯为硬质易熔的或树脂状的产物。

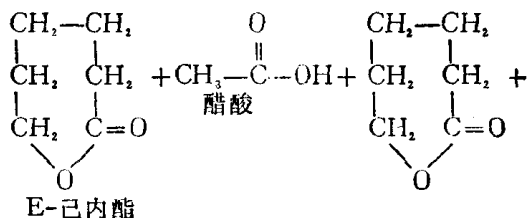
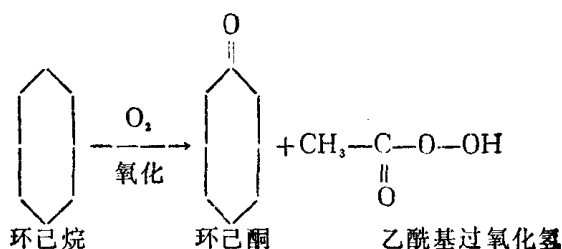
最近，许多外国公司在合成聚氨酯弹性体时使用齐聚己内二醇酯（Олигокапролактонбиолы）作齐聚酯。

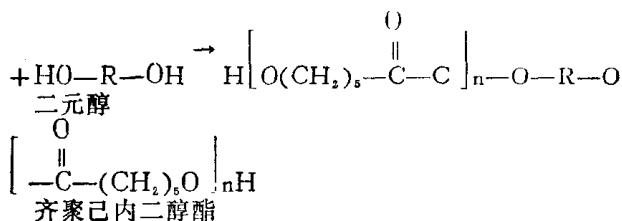
由齐聚己内酯制得的弹性体首先是由“联合碳化物公司”(美国)制得的。由这些齐聚酯制得的弹性体具有相当低的多分散性,因此改善了成品的性能。这些弹性体与由齐聚酯制得的聚氨酯弹性体相比,具有较好的化学稳定性、耐水解稳定性、耐热氧化性和耐寒性。

美国生产的齐聚己内酰胺叫做尼阿克斯(Ниакс),相对分子量由525到3000。

由齐聚己内二醇酯制得的弹性体的综合性能,比由齐聚乙二醇己二酸酯制得的聚氨酯好得多。这是由于结构可以控制的缘故,但其耐水解稳定性和耐热性更好,这是和聚酯基浓度较低有关。

齐聚己内酯是由E-己内酯与每个分子中含有一个或更多活泼氢原子的引发剂(例如乙二醇)相互作用而得,在后者的作用下,己内酯环断裂并取代终端氢原子。制取齐聚己内酯的反应式如下:





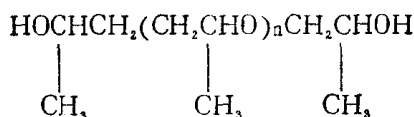
被连接的内酯基的数量依靠改变各组分的比例来调整。如果活泼氢原子连接在终端内酯链节上而生成羟基时，则链的生成停止。己内酯在高温下可进行无催化剂聚合。在低温和钛酸四丁酯、路易士酸及强无机酸存在下反应速度最快。

文献中发表过，以 E-己内酯和 E-氢化己酸与己二醇和碳酸二丙烯酯反应生成的高分子线型产物为基料来合成聚氨酯的方法。由这些产物制得的聚氨酯弹性体，具有特别高的耐水解稳定性和耐寒性。

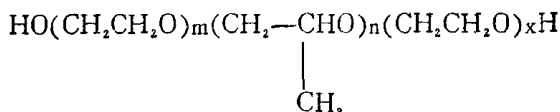
齐聚醚类由氧化烯烃在水或二元醇存在下进行聚合反应而得。

在工业上用得最多的齐聚醚类是由四氢呋喃、环氧乙烷和环氧丙烷制得的。这种齐聚醚类的结构式表示如下。

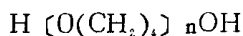
环氧丙烷的均聚物



环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物



齐聚氧化丁撑二醇(Олигоо Кситет РаметилеНбиол)



聚氨酯生产中最常用的原料是由乙二醇和己二酸制得的

齐聚酯〔西德“拜耳”公司给它的商业名称是德斯莫芬 (Desmophene)2000〕或由己二酸和乙二醇与丁二醇的混合物制得的齐聚酯(德斯莫芬2001)和由二甘醇、三元醇类及己二酸制得的多官能齐聚酯。这些齐聚酯的一些性能列于表 1-2 中。

表 1-2

指 标	德 斯 莫 芬 的 型 号						
	2200	2100	2000	2001	1100	1000	800
枝化度	低	线型	线型	线型	中等	高	高
75℃时的粘度 (帕·秒)	1	0.65	0.60	0.5~0.7	0.65	2.45	2.30
羟 值	60±3	40±5	55±5	55±3	213±8	315±10	285±5
羟基的含量 (%)	—	—	—	1.5~1.8	6.2~6.7	9.25~9.85	8.5~9.1
酸 值	2	3	2	<0.5	4	4	4
水 分 (%)	0.2	0.15	0.2	0.15	0.15	0.15	0.15
20℃时的密度 (公斤/米 ³)	180	1190	1140	1200	1120	1150	1140
碘色标测定的色度	15	—	—	7	25	25	25
相对分子量(约值)	2200	2100	2000	2000	1100	1000	800
熔 点 (℃)	-19	0~5	50~55	10	—	—	—
闪 点 (℃)	340	350	356	336	—	—	—

应当考虑到, 虽然齐聚酯及其制造公司的名称很多, 但是大部分齐聚酯实际上性能一样。齐聚酯结构中的不规整性(例如, 德斯莫芬2001型齐聚酯)大大减小了弹性体结晶的倾向。

德斯莫芬2000型齐聚酯大都用于制造浇注型聚氨酯, 而2001型则用于混炼型聚氨酯。其他类型的酯类用于制造聚氨

酯漆和胶粘剂。

为了减弱聚氨酯结晶的倾向，最好使用由乙二醇和1,2-丙二醇制得的齐聚酯。这种齐聚酯的一些性质列举如下：

外观	软蜡状物
枝化度	线型
75℃时的粘度(帕·秒)	0.5~0.7
羟基含量(%)	1.5~1.8
酸值	1.0
羰基含量(%)	0.5
水分(%)	0.2
20℃时的密度(公斤/米 ³)	1200
相对分子量	2000
熔点(℃)	30

最近齐聚己二酸丁二醇酯的用途越来越广。它主要用来制造热塑型聚氨酯。

由齐聚醚合成聚氨酯时，大都使用齐聚氧化丁撑二醇、齐聚氧化丙二醇和四氢呋喃与环氧丙烷共聚合的产物。

下面列出齐聚氧化丁二醇的一些性质：

外观	无色透明或略带色的液体(30℃时)
羟基含量(%)	3.5
皂化值	2
酸值	0.15
水分(%)不大于	0.05
相对分子量	1000

根据要求弹性体聚氨酯制品具有的性质和使用条件的不同，而使用不同类型的齐聚酯和齐聚醚。通常，由齐聚酯制得的聚氨酯具有高的物理机械性能指标、耐油性和耐溶剂

性，但它与由齐聚醚制得的聚氨酯不同，耐寒性和耐水解稳定性较差。还应指出，齐聚醚比齐聚酯便宜。由齐聚己内酯制得的聚氨酯的性能介乎二者之间。在温度 50°C 左右以前和介质的pH值为 7 ± 2 时，由齐聚酯制得的材料具有耐水解稳定性，而由齐聚醚制成的材料是在温度 65°C 之前，其介质的pH值为 7 ± 2 。由齐聚己内酯制得的聚氨酯耐水解稳定性好。

齐聚氧化丙二醇含有侧链甲基，能使弹性体的强度降低。

用于制造聚氨酯的几种齐聚醚的特性简介列于表1-3中。最近开始使用由含羟基的齐聚丁二烯制得的聚氨酯。

由含羟基齐聚丁二烯树脂制得的聚氨酯具有宝贵的新性能，那是由齐聚酯和齐聚醚制得的聚氨酯所没有的。

由饱和齐聚酯或齐聚醚（特别是含酯基的）制得的聚氨酯的最严重的缺点之一，就是耐水解稳定性差，因此鞋面和鞋底用它做材料容易破裂。

由含羟基的齐聚丁二烯制得的聚氨酯，在较高温度和较高湿度的条件下使用时耐水解稳定性好。

齐聚丁二烯聚氨酯容易充以矿物油，这就降低了它的成本并使它的物理机械性能可以广泛变动。这种弹性体可与聚异戊二烯、聚顺式丁二烯、丁苯橡胶、乙丙橡胶、丙烯腈等弹性体共混。混合物用过氧化物、硫黄、二异氰酸酯固化。共混的聚合物具有各种各样的性能。

齐聚丁二烯弹性体在用炭黑补强的性能方面，比由齐聚酯和齐聚醚制得的弹性体好得多。前一种弹性体在很低的温度（可达 -70°C ）下还可保持弹性。这种聚合物对于制取鞋底部件的材料、服装用的人造革、皮件用的材料和包贴用的

表 1-3

齐聚醚	引发剂	商业名称	相对分子量	制造公司(美国)
齐聚氧化丙 二醇	乙二醇	尼阿克斯三醇 п (ниакстриол п)	400~4000	联合碳化物公司
		朴卢拉柯尔 (плуракол) п	400~4000	万多特化学公司 (Уандотт Кемикл)
		沃拉诺尔(воранол) п	2000	道化学公司
		聚乙二醇	400~4000	奥林麦吉伸公司 (Олин Мэгизон)
		聚丙二醇	400~4000	杰斐逊化学公司
		阿克托尔 (актол) 21-53	2000	艾莱德化学公司 (Эллайд Кемикл)
		福尔姆列兹 (формрез) ЕД	2000	魏特柯化学公司 (Уитко Кемикл)
齐聚氧化丙 三醇	甘油	尼阿克斯二醇 п (ниаксдиол п)	1000~3000	联合碳化物公司
		朴卢拉柯尔	3000	万多特化学公司
		沃拉诺尔	2700~5000	道化学公司
		三元醇水	400~3000	杰斐逊化学公司
		阿克托尔 31-56	3000	艾莱德化学公司
		福尔姆列兹 ЕД	1500~3000	魏特柯化学公司
		朴卢拉柯尔	300~400	万多特化学公司
齐聚氧化丙 三醇	1,2,6-己 三醇	尼阿克斯三醇 ЛНТ	700~4400	联合碳化物公司
齐聚氧化丙 撑己醇	索拜特 (Сорб- ит)	尼阿克斯己醇 ЛС (ниаксексол ЛС)	700	联合碳化物公司
		朴卢拉柯尔 ВП	500~700	万多特化学公司
		阿特拉斯 (атлас) Ж	500~5000	阿特拉斯化学公司
环氧乙烷和 环氧丙烷的 嵌段共聚物	索拜特	朴卢龙尼克 (плуроник)	1000~2800	万多特化学公司

材料等相当重要。

1 为了制取“辛克莱尔奥伊尔”公司(美国)出品的聚丁二烯聚氨酯,研制出了齐聚丁二烯的均聚物和共聚物树脂,其性能列于表1-4中。

表 1-4

指 标	树 脂 牌 号			
	(均聚物)	(均聚物)	(共聚物)	(共聚物)
含量(%):				
丁二烯	100	100	75	85
苯乙烯	—	—	25	—
丙烯腈	—	—	—	15
30℃时的粘度(帕·秒)	0.22	0.5	0.225	0.5
相对分子量	3000~3500	2500~2800	2800~3300	3300~3800
水分(%)	0.05	0.05	0.05	0.05
碘 值	395	398	335	345

二 异 氰 酸 酯

目前,在工业上最常用的二异氰酸酯有2,4-甲苯二异氰酸酯。它与2,6-异构物按80:20和65:35等比例的混合物1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯和4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯。

二异氰酸酯类的物理性能指标列于表1-5中。

在表1-5所列各种二异氰酸酯中,毒性最大的有1,6-六亚甲基二异氰酸酯、2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯及其混合物。