

736306

[英] C. 海普 本著
 间家宾 译

聚氨酯 弹性体

辽宁科学技术出版社

聚氨酯弹性体

〔英〕 C. 海普本 著
阎家宾 译

辽宁科学技术出版社

一九八五年·沈阳

译 序

聚氨酯弹性体具有优异的耐磨耗、耐油、耐撕裂、耐化学、耐辐射、高强度、高弹性等一系列极其宝贵的性能，杨氏模数介于橡胶与塑料之间，因此，在国民经济的各个部门获得了十分广泛的应用。

聚氨酯弹性体的开发曾经历了几个阶段。四十年代初期，德国和英国首先研制出可用普通橡胶机械进行加工的可混炼的聚氨酯弹性体，五十年代的初期和末期分别发表了浇注型和热塑型聚氨酯弹性体，进而又出现了注压、挤出成型技术，特别是七十年代中后期反应注射成型（RIM）和增强反应注射成型（RRIM）技术的开发和运用，为这种材料的应用展现了可喜的前景，特别是在汽车工业。

我国自一九五八年研制出聚氨酯弹性体（类似联邦德国的 Vulkollan）以来，其科研与生产规模由小到大，品种由少到多，特别是实行对外开放政策以后，国外新的技术、工艺和设备不断引进，并已形成或正在形成生产能力。可以说，我国的聚氨酯工业已初步形成了一个以某些大专院校、科研和生产单位为骨干的，拥有一批实力雄厚的科研生产队伍的独立行业。尽管如此，我们的发展水平仍不及世界上技术先进的国家。只要我们充分发挥广大科技人员的聪明才智，加强基础与应用研究，有效地采用新技术、新设备、新工艺、新材料，积极推进技术改造，努力提高企业素质和管理水平，缩小与先进国家的差距也是指日可待的。

《聚氨酯弹性体》是一本内容比较丰富，很有参考价值的专著。本书的作者详述了液体、固体和热塑型聚氨酯弹性体，并讨论了合成和加工技术、反应速度、催化剂与性能设计的相关性，值得指出的是，本书中包括了最新的 RIM 和 RRIM 技术。

在我国的科技书目中，有关聚氨酯方面的专著，实为鲜见。为适应我国聚氨酯工业新的发展形势，满足本行业和相关行业广大科技人员、生产与管理人员对这方面知识的渴求，我们特请沈阳橡胶工业制品研究所阎家宾同志将本书译出并公开出版。希望本书的出版对寻求这方面知识的读者有所裨益。

本书在翻译过程中，译者对原著中所能察觉到的印刷上的错误作了力所能及的改正，同时又承蒙沈阳橡胶工业制品研究所工程师于成明、肖庆录、刘玉田等同志以及沈阳聚氨酯联合体工程师杨丽萍同志的热情帮助和支持，在此一并诚谢。由于我们缺乏经验，时间仓促和水平有限，译文错误在所难免，望读者批评指正。

沈阳聚氨酯经济联合体董事长

周铁森

沈阳聚氨酯厂厂长兼总工程师

一九八五年九月二十六日

序 言

自本世纪三十年代聚氨酯大分子被发现以来，以其无以伦比的独特的综合性能和极其普通的加工、定型与成型工艺对许多科学家和工程师产生了强烈的吸引力。时至七十年代中期，出于聚氨酯价格较贵、工业用量不多等原因，仍被视作特种材料。当我们以日益进取的精神，跨入八十年代时，这种状况正在发生迅速的变化，聚氨酯的应用，主要是聚氨酯弹性体的应用有了巨大的发展。这归功于一种特殊的工艺，即液体聚氨酯弹性体反应注射成型工艺的发展。尽管热塑性聚氨酯弹性体价格较高，但其用量仍在不断增长，这也是聚氨酯市场扩大的一个重要因素。

在开发应用的初期，聚氨酯工艺一般仅操之于氨基甲酸酯专业人员之手，其他人则尽可能回避或者仅以最简单的形式加以采用。现今，许多科研和生产人员均有必要通过实践掌握聚氨酯弹性体的工业生产技术和透彻地了解化学的、物理的和工程设计的诸因素，并且，一定要对这些因素进行综合考虑，只有这样，方能成功地进行制品的生产和应用。从科技出版物中，我们可以广博地寻觅有关聚氨酯弹性体方面的资料，这些资料通过数量繁多的期刊和专著做了广泛的介绍和宣传。撰写本专著是旨在将往往被认为是最复杂的那些聚氨酯工艺中的许多要点，以一种能为懂得技术和不太懂得技术而又想使自己成为聚氨酯弹性体行家的人可以接受的形式精炼成单卷本，具体地讲，反应注射成型一章便是针对没

有从事化学工作和从事化学工作的人均可参阅而编写的。

关于以聚氨酯弹性体命题的最早著作出版于 1969 年，书名为《固体聚氨酯弹性体》，作者是 P. Wright 和 A. P. C. Cumming，出版后，在氨基甲酸酯工业中广为借鉴。这部领先的著作也为本书的编纂工作起到了应有的指导作用，为此，仅表诚挚地感谢。本书所附参考文献可供读者进一步查阅，如欲对有关资料作到经常性地了解，最好便览专业期刊：“氨基甲酸酯文摘”。

鉴于作者的重点是阐明聚氨酯弹性体在工业上的重要意义，因此，撰写了聚氨酯弹性体的各种材料和加工工艺，而不包括那些只具有研究价值的各种聚氨酯弹性体系统。但是，作者将愉快地接受广大读者的建议，在今后的著作中增加更新的内容。

C. 海普本

内 容 提 要

这是一本阐述聚氨酯弹性体化学与工艺学的专著。全书共十三章，首先比较详细地叙述了聚氨酯及其弹性体的化学原理，然后又介绍了液体、固体、热塑性聚氨酯弹性体的制造工艺和新型的反应注射成型(RIM)技术以及聚氨酯粘合剂和水分散体。最后，对科研生产过程中的有害物质的监测和防护方法进行了全面叙述。本书内容丰富、图文并茂，可供从事橡胶、塑料以及其他相关专业工程技术人员、大专院校师生参考。

本书由阎家宾翻译，最后，由沈阳聚氨酯经济联合体董事长、沈阳聚氨酯厂厂长周铁森总工程师和经理柳佐同志审定。

目 录

第一章	聚氨酯化学及基本中间体	1
第二章	聚氨酯弹性体化学	30
第三章	聚氨酯的性能与结构的关系	54
第四章	反应速度、催化剂和表面活性剂	87
第五章	液体聚氨酯弹性体体系	108
第六章	反应注射成型（液体注射成型）	170
第七章	混炼型聚氨酯弹性体	233
第八章	聚氨酯粘合剂	258
第九章	热塑性（线型）聚氨酯弹性体	286
第十章	聚氨酯弹性体的水分散体	306
第十一章	聚氨酯弹性体的分析与鉴定	318
第十二章	性能与应用	377
第十三章	有害物质与预防措施	441

第一章 聚氨酯化学及基本中间体

引 言

现在通常被称作氨基甲酸酯或聚氨酯的这类聚合物的历史性发现已在许多有关的权威性著作中做了记载^[1,2]。1937年,德国 Leverkusen 的 I.G.Fabenindustrie 公司的 Otto Bayer 及其同事对氨基甲酸酯聚合物的最初发现,引起了世界各国对氨基甲酸酯所有品种的广泛兴趣,这也是对美国 Du Pont 公司 Carothers 在聚酰胺即尼龙方面研究工作的一种竞争的结果。1938年,氨基甲酸酯聚合物形成系统得到了人们的极大注目,因而合成了许多专用型聚合物,特别是固体塑料和橡胶、微孔泡沫、表面涂料、粘合剂和纤维等。由聚氨酯衍生的各种成品聚合物范围示于图 1.1,它以图解的方式描述了分子结构的特征与形成诸如某些成纤或成膜聚合物、某些热固性或热塑性聚合物以及其他弹性体类型的关系。

人们不仅可以合成含有作为分类依据的氨基甲酸酯键(图 1.2)的聚合物,而且也可以制成包括其他基团的聚合物,这些基团以完整的单元联接于聚合物链中或链上,使其聚合物具有广泛的适用性。通过某种控制手段,可以引入特定的化学结构,使分子链具有挠性或刚性、取向和结晶、分子链之间相互吸引或发生化学交联,所有这些都对聚合物的最

终物理性能和机械性能具有特别重要的影响。

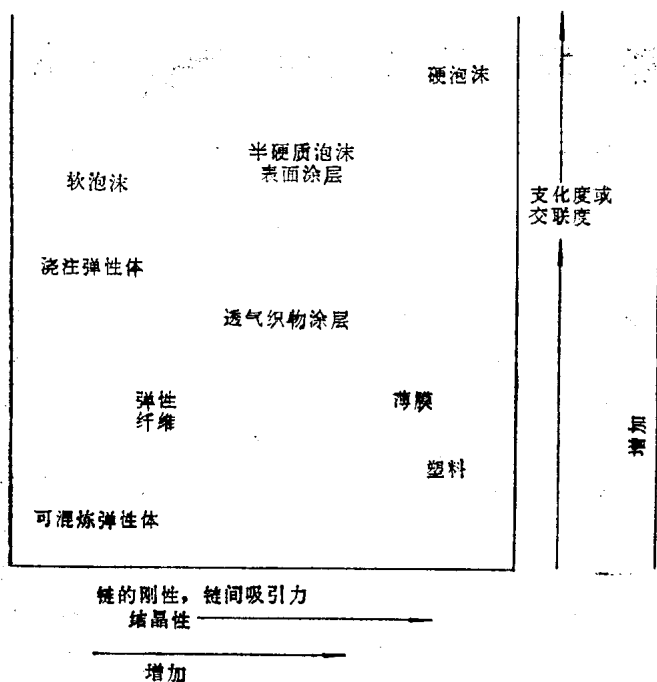


图 1.1 聚氨酯的结构与性能的关系

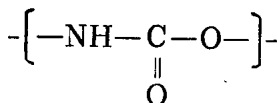
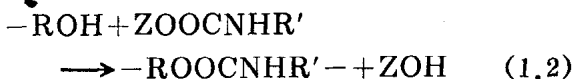
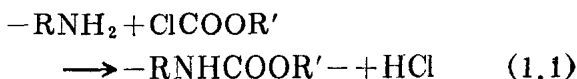


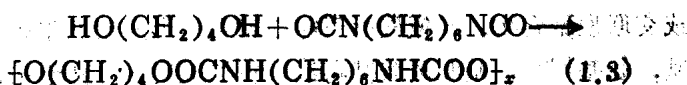
图 1.2 氨基甲酸酯键

基本化学

虽然，聚氨酯可以由氯甲酸酯与二胺和由氨基甲酸酯与二醇之间的反应来合成

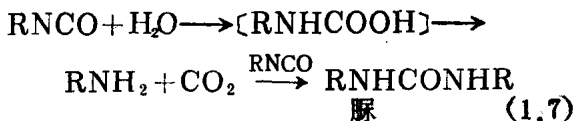
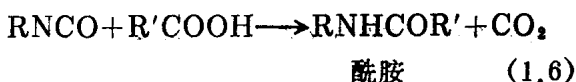
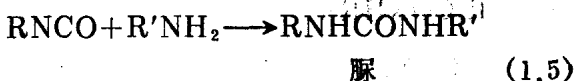


但是，聚氨酯的开发主要还是取决于异氰酯化学。一百多年前，Wurtz 和 Hofmann 在这方面首先进行了充分地研究，不过，他们仅限于聚合物的形成。到了 1938 年，Otto Bayer 在研究类似聚酰胺的成纤聚合物期间，以二异氰酸酯和二醇为原料，制备了许多线型聚氨酯。以 1,4-丁二醇和六次甲基二异氰酸酯合成的聚氨酯便是其中之一例：



选用这种聚合物研制出聚氨酯长丝和 Perlon U 纤维。并很快认识到，异氰酸酯与各种含羟基化合物的反应在聚合物合成中具有更加广泛的用途。

NCO 基团通常与含活泼氢原子的化合物按下式进行反应：



醇为基础的。而且，现今使用的中间体亦离不开其中的某些主要反应，这些中间体，常常在性质上是本身能够聚合的（聚酯、聚醚）并带有能进一步反应增大分子链长度的端基（通常为—OH或—NCO）。在实际生产过程中，常常是按上述(1.4~1.10)的反应历程进行链的增长、支化和交联反应的。在这些反应中，有些反应在热的作用下是可逆反应。所以，在反应过程中，分子存在着重排的可能性。在聚氨酯分子中也含有较大比例的其他类型的键合基团，也就是说，实质上，这是一类共聚物，如聚酯型氨基甲酸酯或聚醚型氨基甲酸酯，它们借助反应(1.8~1.10)中生成的基团进行支化和交联。在这些聚合物中，整个大分子体系是可以按照需要进行设计的，以便使引入分子中的键和链段能够提供所要求的挠性和刚性并使制得的聚合物必须具有特定性能的链序、支化度和交联度。

聚氨酯弹性体的基本结构

可以把氨基甲酸酯弹性体看作是一种线型嵌段共聚物（参见图 1.3）。这种嵌段聚合物结构可能是各不相同的，它有三个基本嵌段：低分子聚合物多元醇，二异氰酸酯和扩链剂，通过改变这些嵌段可使聚合物的强度和刚性性能在很宽的范围内变化。实际上，它的硬度范围是很宽的，可以从软的胶状结构到刚硬的塑料。弹性体的性能与链段的挠性、链的缠结、链段间的作用力和交联类型有关。X光衍射、热分析、双折射和机械性能方面的数据有力地证实了下述的观点是正确的：这些聚合物可以通过以化学键和氢键键合在一起的长的(1000~2000毫微米)软链段和短的(150毫微米)硬链段来描述。如图 1.4 所示，整个大分子按拉伸方向进行

取向。模数-温度数据说明它们至少有两个明显的转变温度：一个是低于室温的转变温度，与聚合物多元醇链段的挠性有关；另一个是高于 100℃ 的转变温度，因为在这种条件下硬链段中分子链间的作用遭到了破坏。因此，如果在聚合物结构中同时存在几种聚合物多元醇链段和硬链段，还会出现多重的温度转变。

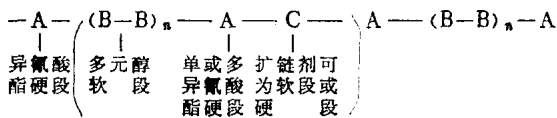


图 1.3 氨基甲酸酯嵌段共聚物的基本单元

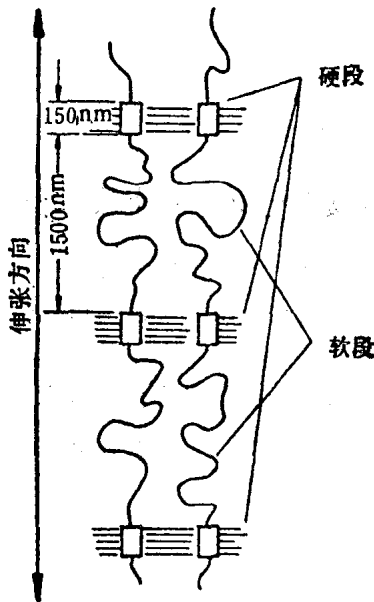


图 1.4 聚氨酯弹性体中的软链段与硬链段

所有的氨基甲酸酯的化学形成反应的一般途径示于图

1.5。如果最终聚合物是以两步法合成的，那么，这种方法就称作预聚体法。首先，二异氰酸酯与聚合物多元醇反应生成一种分子量是15000~20000的聚合物中间体，即预聚体，这是一种粘稠的液体或者强度很低或者没有强度的低熔点的固体物质。为了满足贮存要求，有时加入 0.01~0.1% 的酰基氯对预聚体进行贮存稳定性处理，然后再与扩链剂二醇

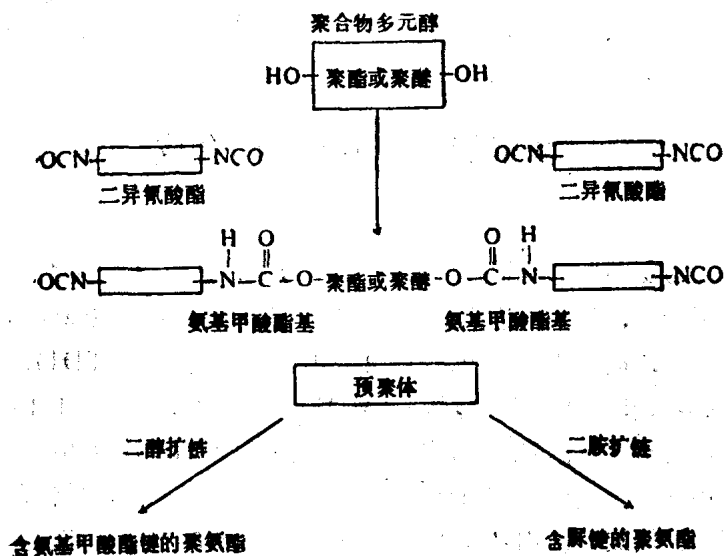


图 1.5 聚氨酯弹性体预聚体生产方法

或二胺进一步反应，最后生成高分子量聚合物。一般，将这一过程称作链的增长过程，虽然有时也使用“交联”这一术语，但要看能否更好地描述最终聚合物的弹性体性质。另外，也常有人以“催化作用”一词描述链增长反应，尽管不够正确，但仍然有些研究人员使用它。另一方面，所有的聚

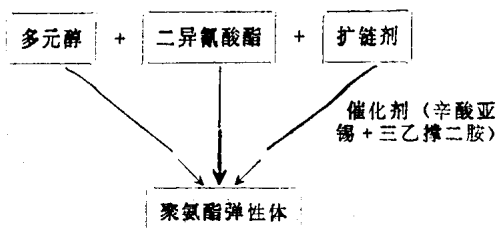


图 1.6 聚氨酯弹性体的一步生产法

合物还可通过将聚合物多元醇、二异氰酸酯和扩链剂（加有催化剂）放在一起同时混合反应的办来合成，因此，把聚氨酯合成的这种反应方法称之为一步法，如图 1.6 所示。

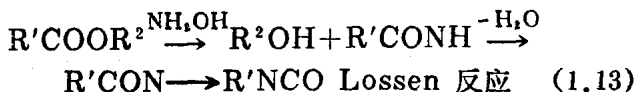
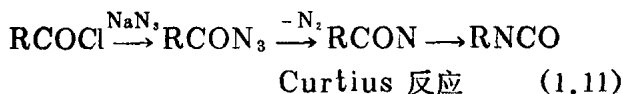
氨基甲酸酯基本嵌段的合成

异 氰 酸 酯

对氨基甲酸酯聚合物的生产而言，唯二异氰酸酯才具有使用价值，但其中达到工业应用的并非为数很多。在弹性体生产中，最重要的是 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)；4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)以及其类似的脂族4,4'-二环己基二异氰酸酯；1,5-萘二异氰酸酯 (NDI)；1,6-六次甲基二异氰酸酯 (HDI)；苯二甲撑二异氰酸酯；异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)；3-异氰酸甲酯-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯。工业生产的异氰酸酯还包括各种各样的单异氰酸酯，如甲基、正丙基、正丁基、环己基、苯基和 4-氯-和 3,4-二氯苯基异氰酸酯，它们可用于制造取代脲和氨基甲酸酯，主要用作除草剂和农作物防护剂。

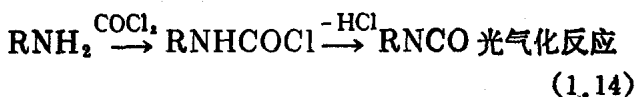
在主要的二异氰酸酯中，有些二异氰酸酯在工业生产中要转变成含有残留异氰酸酯基的低挥发或不挥发性产物，如聚合的二异氰酸酯或者多官能团异氰酸酯。

合成异氰酸酯有许多方法可以利用。在化学实验中，采用 Curtius、Hofmann 和 Lossen 重排反应，制到的异氰酸酯可能含有中间产物硝基苯抽出物，因此，不符合大规模生产的要求。



在 Curtius 反应中使用重氮化合物是很危险的，而 Hofmann 和 Lossen 重排反应又局限于以水为介质的脂族异氰酸酯的制备(芳族异氰酸酯与水迅速起反应生成取代脲)。叔丁基次氯酸盐可用于非水溶性 Hofmann 重排反应，但价格昂贵。

实际上，只有伯胺的光气化方法才是工业上制造异氰酸酯的最重要的反应方法：



1884 年，Hentschel^[3] 首先使用的这种方法，由相应的胺类化合物可以合成出各种各样的脂族和芳族异氰酸酯。Siefken^[4] 介绍了不少实验室用这种方法制备异氰酸酯的实例。

由于异氰酸酯可以参与许多不同的反应，所以难以获得