

傅明源 孙酣经 编著

聚氨酯弹性体 及其应用

(第二版)



化学工业出版社

3.8

聚氨酯弹性体及其应用

(第二版)

傅明源 孙耐经 编著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

聚氨酯弹性体及其应用/傅明源, 孙耐经编著. —2
版. —北京: 化学工业出版社, 1999. 6
ISBN7-5025-2549-1

I. 聚… I. ①傅…②孙… III. 聚氨酯-生产工
艺 IV. TQ323. 806

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 14142 号

聚氨酯弹性体及其应用

(第二版)

傅明源 孙耐经 编著
责任编辑: 宋向雁 龚浏澄
责任校对: 马燕珠
封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
新华书店北京发行所经销
北京市密云云浩印制厂印刷
三河市前程装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 11 字数 248 千字
1999 年 6 月第 2 版 1999 年 6 月北京第 1 次印刷
印数: 1—5000
ISBN 7-5025-2549-1/TQ·1140
定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

第二版前言

自本世纪 30 年代聚氨酯 (PUR) 问世以来, 因其性能优异而发展迅速。我国于 1958 年开始研究, 60 年代即有少量生产, 到 80 年代, 由于石油化工的发展, 以及聚氨酯的主要原料二异氰酸酯生产装置的引进, 聚酯、聚醚的工业化, 才促使聚氨酯工业和加工应用得以蓬勃发展, 同时也为发展聚氨酯弹性体打下了良好的基础。

目前, 国外聚氨酯工业生产已大型化、连续化, 操作自动化、产品系列化, 而我国除个别引进装置外, 基本上还处于生产规模小、工艺落后、设备陈旧的状况, 聚氨酯弹性体的发展也还不尽人意。因此, 当前我国还要进口聚氨酯原材料和聚氨酯热塑胶 (TPUR) 粒料, 甚至还要进口一些聚氨酯制品。为了改变这种不合理现状, 为了促进我国聚氨酯和聚氨酯弹性体工业的发展, 我们决定总结自己 30 年来的科研、生产经验、编写这本册子供读者参考。

本书列出了大量有关聚氨酯弹性体工业的生产实践, 其中不少内容和数据是作者之一傅明源的第一手资料, 特别是半预聚法合成聚氨酯热塑胶是其发明的, 首次较详细的公诸于读者, 此项发明于 1992 年北京国际发明展览会上获银牌奖, 1993 年获国家发明奖。

本书第二版仍由傅明源、孙酣经编著, 傅进军参与编写了第十二章中的聚氨酯体育场跑道、聚氨酯地板材料、聚氨酯防水材料部分和第十一章中的粉末涂料部分。书末只列出了本书

的主要参考文献。

本书虽较第一版有较大的充实和增订，鉴于水平有限，错误难免，敬请读者提出批评指正。

编者

1998年7月

内 容 提 要

本书主要阐述了聚氨酯混炼胶、聚氨酯浇注胶和聚氨酯热塑胶的合成配方和工艺、加工配方和工艺的具体数据和计算公式；聚氨酯革、聚氨酯粘合剂、聚氨酯泡沫弹性体、聚氨酯涂料、聚氨酯水乳胶、聚氨酯铺装材料、聚氨酯灌浆材料和聚氨酯弹性纤维等的制作工艺、反应原理；简要介绍了新型聚氨酯弹性体；各种聚氨酯制品的加工方法及其应用。还介绍了合成聚氨酯的原材料和成品的分析，以及聚氨酯的工业卫生等。书中对 TPUR 半预聚法生产、聚氨酯革生产、反应注射成型（RIM）和增强的反应注射成型（RRIM）方法的生产作了较多介绍。

本书实用性强，内容丰富，可供从事聚氨酯生产、科研、加工应用的工程技术人员和技术工人使用，也可供大专院校及中专高分子专业的师生参考。

目 录

第一章 绪论	1
一、国内外发展概况	1
二、聚氨酯弹性体的特性	3
三、聚氨酯弹性体的分类	6
四、聚氨酯弹性体在国民经济中的作用	9
第二章 聚氨酯弹性体的基础知识	12
一、聚氨酯弹性体化学与当量计量关系	12
二、含活泼氢化合物与异氰酸酯的相对反应性和反应速度	20
三、聚氨酯弹性体中基团的内聚能和热稳定性	23
第三章 聚氨酯弹性体的结构与性能	25
一、制胶方法与结构和性能的关系	25
二、聚氨酯弹性体的结构与性能	25
三、聚氨酯弹性体的物理学和微相分离	28
四、影响聚氨酯弹性体微相分离的因素	29
五、聚氨酯弹性体中微相分离和物理机械性能的关系	32
第四章 合成聚氨酯弹性体的主要原材料	35
一、多异氰酸酯类	35
二、聚合物多醇类	39
三、扩链剂	44
四、支链剂	46
五、硫化剂	50
六、催化剂	51
第五章 聚氨酯混炼胶 (MPUR)	53
一、生胶的合成	53

二、以过氧化物为硫化剂的硫化体系	55
三、过氧化物和多异氰酸酯并用的硫化体系	59
四、硫黄为硫化剂的硫化体系	65
五、对 MPUR 的评价和 MPUR 的发展前景	72
第六章 聚氨酯浇注胶	77
一、一步法合成聚氨酯浇注胶	77
二、预聚法合成聚氨酯浇注胶	79
三、反应注射成型	85
四、聚氨酯浇注胶的成型加工	87
五、聚氨酯浇注胶的发展前景	89
第七章 聚氨酯热塑胶	90
一、聚氨酯热塑胶的结构分类	90
二、制胶方法	94
三、影响聚氨酯热塑胶性能的重要因素	102
四、聚氨酯热塑胶的加工方法及特点	106
第八章 聚氨酯革	113
一、聚氨酯革概述	113
二、聚氨酯革的制造及其构造	114
三、合成聚氨酯人造革各结构层的反应机理	120
四、合成聚氨酯人造革用助剂	125
第九章 聚氨酯粘合剂	127
一、聚氨酯粘合剂概述	127
二、粘合的界面原理	129
三、聚氨酯粘合剂的特征	131
四、多异氰酸酯粘合剂及其施工方法	134
五、双组分粘合剂	138
六、单组分粘合剂	139
七、粘合表面能低的 PP、PE 和聚四氟乙烯的聚氨酯粘合剂	142
八、水性聚氨酯粘合剂	143
九、聚氨酯粘合剂的稳定性及其评价	145

第十章 聚氨酯水乳胶 (水性聚氨酯)	147
一、聚氨酯水分散体制备方法的分类	147
二、交联型水性聚氨酯的品种	151
三、聚氨酯水乳胶性能及用途	163
第十一章 聚氨酯涂料	166
一、聚氨酯涂料的分类	166
二、生产工艺	166
三、聚氨酯弹性涂层	169
四、聚氨酯粉末涂料	171
第十二章 聚氨酯铺装材料	178
一、聚氨酯体育场跑道	178
二、聚氨酯地板材料	186
三、聚氨酯防水材料	188
四、聚氨酯嵌缝材料	196
第十三章 聚氨酯灌浆材料 (氰凝材料)	204
一、聚氨酯灌浆材料概况	204
二、合成聚氨酯灌浆材料的原材料和制作工艺	206
三、聚氨酯灌浆材料的性能和应用	213
第十四章 聚氨酯弹性纤维及织物用聚氨酯材料	217
一、聚氨酯弹性纤维	217
二、织物涂层用聚氨酯	220
三、静电植绒用聚氨酯粘合剂	223
第十五章 医用聚氨酯材料	226
一、对医用高分子材料的要求	226
二、用作医用材料的聚氨酯	227
三、医用聚氨酯材料的应用	231
第十六章 聚氨酯泡沫弹性体及新型聚氨酯弹性体	234
一、聚氨酯泡沫弹性体	234
二、新型聚氨酯弹性体	236
第十七章 聚氨酯弹性体的加工方法概述	239

一、液体体系加工法	240
二、固体体系加工法	241
三、热塑性聚氨酯弹性体同其他热塑性材料共混	242
四、聚氨酯弹性体加工时应注意事项	245
第十八章 聚氨酯弹性体的反应注射成型和增强反应注射成型	247
一、聚氨酯反应注射成型工艺	247
二、反应注射成型聚氨酯弹性体的性能	249
三、增强反应注射成型	250
四、反应注射成型用内脱模剂	252
五、反应注射成型中聚氨酯流变性能	255
六、反应注射成型中废料的回收	260
七、技术进展	260
第十九章 高性能聚氨酯弹性体的加工应用	262
一、各种辊筒	262
二、汽车保险杠、方向盘及汽车外围部件	263
三、轮胎方面的应用	266
四、运输和传动装置的应用	267
五、衬里和保护层	268
六、聚氨酯涂层在建筑工业和体育场的应用	269
七、非金属汽车防滑链和高层建筑救火水管内衬	270
八、高压密封件和高压水管	271
九、制鞋方面的应用	271
第二十章 聚氨酯弹性体在耐油、绝缘、缓冲性能方面的加工应用	273
一、耐油性能方面的加工应用	273
二、电绝缘方面的应用	276
三、缓冲性能方面的应用	277
第二十一章 聚氨酯弹性体在其他方面的加工应用	279
一、聚氨酯在粘合方面的应用	279
二、耐低温方面的应用	280

三、耐辐射和透声性能方面的应用	280
四、人体器官和医疗卫生器材方面的应用	281
五、在穿着方面的应用	281
六、在住行方面的应用	282
七、其他方面的应用	283
第二十二章 聚氨酯弹性体原材料的化学分析	286
一、聚合物多元醇羟值的分析	286
二、酸值的分析	289
三、水分分析	291
四、异氰酸酯纯度分析	293
五、异氰酸酯中水解氯的分析	295
六、预聚物的分析	296
七、聚合多元醇中不饱和度的测定	297
第二十三章 聚氨酯原材料的分析	299
一、红外光谱分析技术	299
二、色谱分析技术	311
三、热分析技术	314
四、核磁共振波谱技术	314
五、聚氨酯弹性体中各组分的鉴定方法	317
六、聚氨酯弹性体中存在的聚合物和其他元素的鉴定和分析	318
七、以显色反应鉴定聚氨酯弹性体	320
第二十四章 聚氨酯弹性体的工业卫生	322
一、聚氨酯弹性体工业生产中毒性的表现	322
二、聚氨酯弹性体工业生产中的卫生管理	328
主要参考文献	332
附录一、计量单位换算	336
附录二、缩略语代号	337

第一章 绪 论

自本世纪 30 年代发明聚氨酯橡胶 (PUR) 以来, 由于其性能优异, 聚氨酯的产量增长很快, 同时也促进了聚氨酯弹性体的发展。聚氨酯弹性体的杨氏模量介于橡胶与塑料之间, 具有耐磨耗、耐油、耐撕裂、耐化学腐蚀、耐射线辐射, 与其他材质粘接性好, 高弹性和吸振能力强等优异性能, 因此在国民经济许多领域获得广泛应用。

一、国内外发展概况

1937 年德国化学家 Otto Bayer 发现了异氰酸酯与活泼氢化合物的聚合反应, 从而建立了聚氨酯化学的基础。

40 年代德国人制取了聚氨酯粘合剂, 50 年代德国人亚当合成出聚氨酯混炼胶 (MPUR) 和聚氨酯浇注胶 (CPUR), 商品名 Vulkallan。在欧美、日各国也相继生产出不同牌号的几十种聚氨酯商品, 同时开发了聚氨酯泡沫塑料和涂料。60 年代以来, 聚氨酯浇注胶、热塑胶、泡沫塑料、铺装材料、涂料、粘合剂等相继形成了工业化生产。70 年代聚氨酯合成材料的品种已向系列化发展, 合成与加工工艺已向连续化、自动化、高速化发展, 并开发出反应注射成型 (RIM)。

70 年代末 80 年代初, 聚氨酯的品种、牌号已超过 300 个, 其中 RIM 系列品种、水系聚氨酯、高弹性聚氨酯泡沫塑料、单组分的涂料和粘合剂, 以及聚氨酯防水材料的系列品种都以新的面目争相出现。

聚氨酯的合成与加工，已普遍采用自动化浇注和由电子计算机控制的自动计量→混合→成型的一体化工艺与设备。近年来室温快速硫化和相互贯穿网络高分子（IPN）有了新的发展。

1993年，美国、西欧和日本共消耗聚氨酯（PU）弹性体32.7万t，销售额15亿美元。不同种类PU弹性体的消费情况见表1-1。

表 1-1 不同种类 PU 弹性体的消耗量 /kt

品 种	美国	西欧	日本	合计 ^①
反应注射成型 ^②	88.5	22	24	134.5
其他泡沫弹性体 ^③	13.6	35	10.5	59
液体浇注成型	35~36	18	4	57
混炼胶	0.5	0.8	0.8	2.1
热塑性弹性体	27	36	9.7	73
合计 ^①	166	112	49	327

① 合计值与各项相加值因有效数字取舍而略有出入。

② 包括实心与泡沫结构材料。

③ 主要是鞋底材料。

由表 1-1 可见，反应注射成型（RIM）工艺加工的 PU 弹性体产品占美国和日本两个国家 PU 弹性体需求的 50%。西欧是鞋底用 PU 泡沫弹性体的主要产地，其产量占世界总产量的 50%，其消费占该地区 PU 弹性体总消费量的 30%，每年都有大量产品出口到远东地区。西欧热塑性聚氨酯弹性体（TPU）占该地区 PU 弹性体市场的 30%。

1993~1998 年美国 PU 弹性体需求预计以年均 3% 左右速度增长，西欧地区约为 1.5%。全球 TPU 弹性体产量 1996 年为 12~13 万 t，预计到 2000 年将达 14.6 万 t。TPU 约占热塑性弹性体市场的 10%，年均增长率 4.4% 左右。目前美国、西欧和日本仍是世界 PU 弹性体生产与消费的主要国家和地区，与此同时，环太平洋地区国家对 PU 弹性体的需求在持续增长。

我国聚氨酯弹性体近年来有很大发展,1994年生产能力为6.87万t/a,实际产量约2.3万t,1995年实际产量约3.8万t,预计2000年产量为6~8万t。

二、聚氨酯弹性体的特性

聚氨酯弹性体具有以下一些优良特性。

1. 耐磨性好

聚氨酯弹性体具有优异的耐磨性能,表1-2列出了若干材料的Taber磨耗数据,可见聚氨酯弹性体是最小的。

表1-2 各种合成材料的Taber磨耗值

材料名称	磨耗量/mg	材料名称	磨耗量/mg
聚氨酯弹性体	0.5~3.5	天然橡胶	146
尼龙610	16	耐冲击聚氯乙烯	160
聚酯薄膜	18	丁苯橡胶	177
尼龙11	24	增塑聚氯乙烯	187
高密度聚乙烯	29	丁基橡胶	205
聚四氟乙烯	42	ABS	275
丁腈橡胶	44	氯丁橡胶	280
尼龙66	49	聚苯乙烯	324
低密度聚乙烯	70	尼龙66	366
高冲击聚氯乙烯	122		

注:磨耗条件 CS17轮,1000g/轮,5000r/min,23℃。

在TPUR和MPUR中若加入二硫化钼(MoS₂)、硅油、石墨等可降低摩擦系数,提高耐磨程度。

2. 硬度范围宽

聚氨酯弹性体的硬度约为邵氏A10到邵氏D80,而普通的橡胶硬度范围一般在邵氏A60~100。值得注意的是,聚氨酯弹性体在这样宽的硬度范围内能有400%~800%的伸长率,而天然橡胶的伸长率为550%时其最高硬度为邵氏A70。

3. 高强度和高伸长率

聚氨酯弹性体的拉伸强度是天然橡胶和合成橡胶的 2~3 倍, 如表 1-3 所示。

表 1-3 聚氨酯弹性体的力学性能

品 种	拉伸强度/MPa	伸长率/%	硬度(邵氏 A)
Estam(聚酯型 TPUR)	59.5	410	95
Cyanaprene A8(聚醚型 CPUR)	50.0	730	85
HA-1(国产聚酯型 MPUR)	≥30.0	400	75
TMAR-1(国产聚 THF 醚型 TPUR)	40.0	610	85
JA-1(国产聚环氧丙烷醚型 CPUR)	30.7	462	94

聚氨酯弹性体的伸长率随硬度的增加而减小, 但比其他胶种变化要小得多, 所以一般 PUR 的伸长率较高。

聚氨酯弹性体的撕裂强度比一般橡胶高, 且随配方的不同而变化, 表 1-4 列出了几种橡胶和不同配方的热塑性聚氨酯弹性体 (TPUR) 的撕裂强度。

表 1-4 聚氨酯弹性体和其他胶种的撕裂强度

品 种	配方	撕裂强度/(kN/m)
TPUR ^①	(1)	52.5~70
	(2)	52.5~70
	(3)	35~52.5
	(4)	52.5~70
	(5)	35~52.5
	(6)	70~87.5
天然橡胶 ^②		14~19.3
氯丁橡胶-GN ^②		7
丁苯橡胶-1500 ^②		8.75

① 用聚己二酸乙二醇酯和 1,5-苯二异氰酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯制成的各种 TPUR。

② 胶料配方采用 ASTM D15-58T 方法。

4. 负载支撑容量大、减震效果好

聚氨酯弹性体的吸震性能很好，拉伸强度和伸长率高，因而负载支撑容量大，同其他橡胶相比可节约材料。如高级汽车保险杠、轧钢辊筒、要求耐磨的管道、泵的内衬等都必须用聚氨酯弹性体，其他材料是很难替代的。

由于聚氨酯弹性体具有高弹性、高伸长率、高强力，滞后时间长，阻尼性能好，因而在应力应变时吸收能量大，减震效果好，如炮车防震座、飞机起落架皮碗和汽车保险杠等都大量应用聚氨酯弹性体。

一般来说，硬度在邵氏 A75 以下的所有弹性体，都有相似的压缩变形特性，但是硬度在邵氏 A85 或 85 以上时 PUR 仍保持弹性，这是其他弹性体所没有的特性，所以 PUR 具有高负载支撑能力和好的吸震效果。

5. 耐油性能优异

聚氨酯弹性体的耐油性能优于丁腈橡胶，耐天候老化性能优于天然橡胶和其他合成橡胶。在耐水解、耐酸、碱溶液腐蚀方面，聚醚型 PUR 优于聚酯型 PUR；在耐高低温方面聚酯型比聚醚型耐高温性能显著。如非 MOCA (3,3'-二氯-4,4'-二苯基甲烷二胺) 型聚 ϵ -己内酯聚氨酯浇注胶，可在热油中 (80~120°C) 长期使用，而聚醚型 PUR，特别是聚四氢呋喃型 TPUR，其低温脆性好，-70°C 不断裂。全氟 PUR 是用作液氢密封件的材料。

PUR 具有优良的耐臭氧、耐射线的特点，在航天工业上有特殊的用途。

总之，聚氨酯弹性体居目前天然材料和合成材料之首的主要特性是：① 耐磨性；② 生物相容性和抗血凝性；③ 硬度达邵氏 A85 或邵氏 A85 以上时仍是弹性材料。

所以聚氨酯弹性体除大量用在耐磨、耐油、吸震和高负载容量上之外，还大量用作人造血管、人造肾脏、人造心脏和人造假肢上。

三、聚氨酯弹性体的分类

聚氨酯弹性体就其模量而言是介于塑料和橡胶中间的一种高聚物，主要包括聚氨酯混炼胶、聚氨酯浇注胶、聚氨酯水乳胶和聚氨酯热塑胶。聚氨酯皮革（PU革）、聚氨酯粘合剂、聚氨酯涂料、聚氨酯弹性纤维和聚氨酯泡沫橡胶等，都是以上四个胶种派生出来的具体应用部分。下面将聚氨酯弹性体分为十二个方面来阐述。

(1) 混炼型聚氨酯弹性体 采用与天然橡胶相同的加工方法，制成各种制品。硫化是通过化学键进行交联的硫化成型工艺，硫化剂可以是过氧化物（如DCP）、硫黄和多异氰酸酯，也可以是过氧化物和多异氰酸酯并用的硫化剂。可加填料降低成本，加增强剂提高力学性能，还可加入各种助剂来提高某些性能。

(2) 浇注型聚氨酯弹性体 进行浇注和灌注成型，可灌注各种复杂模型的制品。可加溶剂作聚氨酯涂料，进行涂刷或喷涂施工；加溶剂浸渍织物，再加工制成人造麂皮；还可加溶剂喷涂在布匹上，作人造毛皮等。这些产品可用作铺装材料、体育场地板漆、体育场跑道、建筑用防水材料、家俱和墙的内外装饰漆等。聚氨酯浇注胶加入适当的催化剂，可以室温硫化制成各种制品，加发泡剂可加工成弹性泡沫橡胶。

(3) 聚氨酯水乳胶 聚氨酯水乳胶是聚氨酯弹性体的结构基团，有亲水的，有疏水的；也就是有部分基团能溶在水中和有部分基团只能溶在溶剂中。聚氨酯水乳胶可作涂料和粘合剂、