

合成树脂及应用丛书

● 李绍雄 刘益军 编著

聚氨酯树脂

及其应用



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

119

323.8
1 2.11

合成树脂及应用丛书

聚氨酯树脂及其应用

李绍雄 刘益军 编著

化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

聚氨酯树脂及其应用/李绍雄,刘益军编著. —北京:
化学工业出版社, 2002.5
(合成树脂及应用丛书)
ISBN 7-5025-3744-9

I. 聚… II. ①李…②刘… III. ①聚氨酯-生产
②聚氨酯-应用 IV. TQ323.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 014921 号

合成树脂及应用丛书
聚氨酯树脂及其应用
李绍雄 刘益军 编著
责任编辑: 张玉崑
责任校对: 洪雅姝
封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市燕山印刷厂印刷
三河市延风装订厂装订
开本 850×1168 毫米 1/32 印张 24½ 字数 649 千字
2002 年 5 月第 1 版 2002 年 5 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-3744-9/TQ·1509
定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

编者的话

合成材料的发现、应用及推广，构成了人类的进步和文明。从20世纪50年代迅速发展起来的合成树脂是产量最高、需求量最大、应用面最广的合成材料，已成为继金属、水泥、木材之后的第四种材料支柱，在尖端技术、国防建设、国民经济和人民生活等领域发挥着重要作用。20世纪80年代以来，我国合成树脂和塑料制品的生产量以每年两位数的速度增长，塑料制品的产量已超过2000万t/a，合成树脂消费量也逐年提高，成为仅次于美国的世界第二大合成树脂消费国。但我国合成树脂在产品数量和质量、生产加工技术与装备、科研开发力度，特别是应用技术等方面都落后于发达国家。进入21世纪，科学技术发展势头更快，合成树脂和塑料行业的科研开发人员、技术工人、管理人员和应用领域的科研工作者，都迫切希望提高自己的专业知识水平，掌握更先进的专业技术，以跟上时代的步伐。

为满足广大读者的愿望，我社组织国内有关的专家、学者编写了《合成树脂及应用丛书》。该丛书各分册如下。

聚酰胺树脂及其应用	有机硅树脂及其应用
甲基丙烯酸酯树脂及其应用	不饱和树脂及其应用
ABS树脂及其应用	聚氨酯树脂及其应用
聚乙烯树脂及其应用	环氧树脂及其应用
聚丙烯树脂及其应用	酚醛树脂及其应用
聚苯乙烯系列及其应用	

该丛书全面、系统地阐述了各种合成树脂的制造技术、结构性能、改性技术、成型工艺与设备、模具制造、产品质量检测及应用技术等，对广大用户关注的各种合成树脂的性能与应用在写法上给予了高度重视。在内容取舍上既充分注意了成熟、稳定、可靠、先

进的技术内容，又对有发展前途的前瞻性技术给予了充分的反映。内容上突出科学性、实用性、针对性和通用性是本套书追求的主要特色。

希望本丛书的出版对广大读者有所裨益，并对我国合成树脂工业的发展起到促进作用。

化学工业出版社

前 言

聚氨酯树脂是一类重要的合成树脂，由多异氰酸酯与多元醇反应制成。它以优良的性能、多种产品形态、简便的成型工艺而广泛应用于各行各业。它可以以泡沫塑料、弹性体、涂料、胶粘剂、纤维、合成革、防水材料以及铺装材料等多种产品形态应用于交通运输（车辆、船舶、飞机、道路、桥梁）、建筑、机械、电子设备、家具、食品加工、服装、纺织、合成皮革、印刷、矿冶、石油化工、水利、国防、体育、医疗等诸多领域。之所以有如此广泛应用是因为它具有多方面的优良性能。比如，硬质聚氨酯泡沫塑料的导热系数比其它合成保温材料和天然保温材料都低，而且可以现场浇注，快速成型，是用量越来越大的合成树脂保温材料，广泛用于民用家电、管道保温及工业保温，用途与日俱增；软质泡沫塑料以其弹性好、透气性优良等特点广泛用作床具、车船和家具座椅等的垫材。聚氨酯弹性体则以耐磨、耐低温、高强度、耐油著称，作为特种合成橡胶用于制作矿山油田机械的各种橡胶零部件。

聚氨酯树脂发展至今只有 60 余年的历史，其“资历”远比不上老品种，但却由于其优良的性能而倍受世人的青睐和重视。1998 年全球聚氨酯产品的产量为 770 万吨，2000 年已超过 860 万吨，全球平均年增长率为 4%~5%。只是由于发达国家聚氨酯树脂的应用已近饱和，目前增长率较低。而自 1990 年以来，中国的聚氨酯工业却呈蓬勃发展形势，特别是近几年来，聚氨酯工业的发展速度已超过发达国家，2000 年聚氨酯树脂产量达 90 万吨左右，年均增长率超过 10%，发展势头很是看好，世界上各大跨国公司也看好中国聚氨酯工业发展的良好前景和巨大市场。

近年来，国内涉及聚氨酯原料、中间体以及制品生产、应用的厂家和人员越来越多，许多技术人员既迫切希望深入了解和掌握有

关聚氨酯制造的基础知识和实际应用技术，也希望了解当代水平和前沿技术，以开阔视野，增加信息量。有鉴于此，我们觉得有必要撰写一部能反映当代水平的聚氨酯参考书。本书作者长期从事聚氨酯材料的研究与开发，积累了一定的实际经验。几方面因素的作用，遂促成《聚氨酯树脂及其应用》一书的问世。

编写中力求做到具有科学性、实用性和先进性，能给读者以借鉴和启迪，将是我们期望的最好慰藉与回报。惟限于水平，编写中虽竭尽全力，但疏漏错误之处恐仍在所难免，欢迎读者指正。

为了行文简洁，节省篇幅，书中的分子量均指相对分子质量。

全书共 15 章，其中第 2、4、5、12、13、14、15 章及附录由刘益军编写，第 1、3、6、7、8、9、10、11 由李绍雄编写。由于聚氨酯树脂涉及的领域很多，新技术又不断涌现出来，限于篇幅，有些内容未作详细的展开论述，在此敬请读者见谅。

该书编写承蒙江苏省化工研究所王若梅高级工程师提供聚氨酯防水材料方面的资料，特致谢忱。

编著者 于南京草场门

2001 年 10 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 聚氨酯树脂的发展史	1
1.2 我国聚氨酯工业的发展史	4
1.3 国外聚氨酯树脂的生产与市场	6
1.4 国内聚氨酯树脂的生产与市场	9
1.5 聚氨酯树脂的技术发展动态	12
1.5.1 低不饱和度聚醚多元醇	12
1.5.2 真空绝热板	12
1.5.3 液态二氧化碳发泡技术	13
1.5.4 喷涂聚脲弹性体	13
1.5.5 改性聚氨酯弹性体	14
1.5.6 氟氯烃化合物 (CFC) 替代技术	14
参考文献	15
第 2 章 聚氨酯化学	16
2.1 异氰酸酯的基本反应	16
2.1.1 异氰酸酯的反应性	16
2.1.1.1 异氰酸酯的反应机理	16
2.1.1.2 异氰酸酯结构对 NCO 反应活性的影响	16
2.1.1.3 不同活性氢与异氰酸酯的相对反应活性	19
2.1.2 异氰酸酯与羟基的反应	21
2.1.3 异氰酸酯与水的反应	22
2.1.4 异氰酸酯与胺基的反应	24
2.1.5 异氰酸酯与氨基酯基及脲基反应	26
2.1.5.1 异氰酸酯与氨基甲酸酯的反应	26
2.1.5.2 异氰酸酯与脲基的反应	27
2.1.5.3 脲基甲酸酯与缩二脲形成反应的活性及应用	27
2.1.6 异氰酸酯的自加聚反应	28

2.1.6.1	异氰酸酯的二聚反应	28
2.1.6.2	异氰酸酯的三聚反应	29
2.1.7	异氰酸酯的自缩聚反应	31
2.1.7.1	碳化二亚胺的形成	31
2.1.7.2	碳化二亚胺水解稳定剂	32
2.1.7.3	碳化二亚胺改性 MDI	33
2.1.8	异氰酸酯的封闭反应	33
2.1.8.1	异氰酸酯与酚的反应	33
2.1.8.2	异氰酸酯与酰胺的反应	34
2.1.8.3	异氰酸酯与其它封闭剂的反应	34
2.1.9	异氰酸酯的其它反应	35
2.1.9.1	异氰酸酯与羧酸的反应	35
2.1.9.2	异氰酸酯与环氧树脂的反应	35
2.1.9.3	异氰酸酯与羧酸酐的反应	36
2.2	催化剂及温度对反应的影响	37
2.2.1	催化剂对异氰酸酯反应活性的影响	37
2.2.1.1	异氰酸酯反应的催化机理	37
2.2.1.2	叔胺催化剂酸碱性对反应活性的影响	38
2.2.1.3	有机金属化合物对异氰酸酯反应的影响	39
2.2.1.4	催化剂的协同效应	40
2.2.2	温度对反应速度的影响	41
2.2.3	溶剂对反应速度的影响	42
2.3	聚氨酯分子结构与性能的关系	43
2.3.1	影响性能的基本因素	43
2.3.1.1	基团的内聚能	43
2.3.1.2	氢键	44
2.3.1.3	结晶性	44
2.3.1.4	交联度	45
2.3.1.5	分子量	45
2.3.1.6	温度	45
2.3.2	软段对性能的影响	45
2.3.3	硬段对性能的影响	47
2.3.4	聚氨酯的形态结构	48

参考文献	49
第3章 基本原料	51
3.1 概述	51
3.2 异氰酸酯	51
3.2.1 甲苯二异氰酸酯 (TDI)	53
3.2.2 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI)	56
3.2.3 液化 MDI	58
3.2.4 多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI)	60
3.2.5 1,6-己二异氰酸酯 (HDI)	61
3.2.6 异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)	61
3.2.7 苯二亚甲基二异氰酸酯 (XDI)	63
3.2.8 萘-1,5-二异氰酸酯 (NDI)	64
3.2.9 甲基环己基二异氰酸酯 (HTDI)	64
3.2.10 二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI)	65
3.2.11 四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯 (TMXDI)	65
3.2.12 缩二脲多异氰酸酯	65
3.2.12.1 反应机理	66
3.2.12.2 制备方法与性质	66
3.2.13 三聚多异氰酸酯	67
3.2.13.1 TDI 三聚体	68
3.2.13.2 HDI 三聚体	68
3.2.13.3 IPDI 三聚体	69
3.2.13.4 TDI-HDI 混合三聚体	69
3.2.14 异氰酸酯的毒性数据	70
3.3 聚酯多元醇	70
3.3.1 聚酯多元醇的原料	71
3.3.2 聚酯多元醇生产中的物料计算	74
3.3.3 聚酯多元醇的生产方法	75
3.3.4 真空熔融法生产聚酯多元醇	76
3.3.5 主要聚酯多元醇品种	77
3.3.5.1 聚己二酸乙二醇酯二醇	77
3.3.5.2 聚己二酸乙二醇-丙二醇酯二醇	78
3.3.5.3 聚己二酸一缩二乙二醇酯二醇	79

3.3.5.4	聚己二酸乙二醇-一缩二乙二醇酯二醇	79
3.3.5.5	聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇	80
3.3.5.6	聚己二醇乙二醇-1,4-丁二醇酯二醇	81
3.3.5.7	聚己二酸新戊二醇-1,6-己二醇酯二醇	81
3.3.5.8	聚己二酸蓖麻油酯多元醇	82
3.3.5.9	聚 ϵ -己内酯二醇	83
3.3.5.10	聚碳酸-1,6-己二醇酯二醇	84
3.3.6	聚酯多元醇的贮存与毒性	84
3.4	聚醚多元醇	85
3.4.1	聚醚多元醇的原料	85
3.4.1.1	含氧环化物单体	85
3.4.1.2	含活泼氢起始剂	88
3.4.1.3	聚合催化剂	88
3.4.2	聚醚多元醇的生产方法	89
3.4.3	聚醚多元醇生产的物料计算	91
3.4.3.1	基本参数及其计算	91
3.4.3.2	原料配比及“K值”的计算	92
3.4.4	普通氧化丙烯为基的聚醚多元醇	95
3.4.4.1	聚氧化丙烯二醇	96
3.4.4.2	聚氧化丙烯三醇	97
3.4.4.3	聚氧化丙烯-蓖麻油多元醇	97
3.4.4.4	聚氧化丙烯四醇	98
3.4.4.5	聚氧化丙烯五醇	99
3.4.4.6	聚氧化丙烯六醇	99
3.4.4.7	聚氧化丙烯八醇	100
3.4.5	特种氧化丙烯为基的聚醚多元醇	101
3.4.5.1	高活性聚醚多元醇	101
3.4.5.2	填充聚醚多元醇	101
3.4.5.3	端胺基聚醚多元醇	102
3.4.5.4	低不饱和度聚醚多元醇	103
3.4.5.5	阻燃聚醚多元醇	104
3.4.6	四氢呋喃为基的聚醚多元醇	105
3.4.6.1	聚四氢呋喃二醇	106

3.4.6.2	四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇	107
3.4.7	聚醚多元醇的贮存与毒性	107
3.5	其它低聚物多元醇	108
3.5.1	聚丁二烯二醇	108
3.5.2	聚丁二烯-丙烯腈共聚二醇	109
3.5.3	蓖麻油	109
3.5.4	环氧树脂	110
3.6	助剂	111
3.6.1	溶剂	111
3.6.2	催化剂	111
3.6.3	扩链剂与交联剂	115
3.6.4	稳定剂	119
3.6.5	填料与触变剂	120
3.6.5.1	填料	120
3.6.5.2	触变剂	120
3.6.6	其它助剂	121
3.6.6.1	偶联剂	121
3.6.6.2	增粘剂	122
3.6.6.3	增塑剂	122
3.6.6.4	杀虫剂	122
3.6.6.5	着色剂	122
	参考文献	122
第4章	聚氨酯泡沫塑料	124
4.1	概述	124
4.1.1	发展概况	126
4.1.2	分类	128
4.2	泡沫形成的化学机理	130
4.2.1	基本反应	130
4.2.2	泡沫体的形成机理及计算	131
4.2.2.1	气泡的成核过程	131
4.2.2.2	泡沫的稳定作用	133
4.2.2.3	开孔或闭孔泡沫形成机理	134
4.2.3	配方异氰酸酯用量的基本计算	135

4.3	软质聚氨酯泡沫塑料	137
4.3.1	概述	137
4.3.2	块状软泡	138
4.3.2.1	箱式发泡工艺	139
4.3.2.2	连续发泡软泡生产工艺	140
4.3.2.3	连续法块泡生产设备	144
4.3.2.4	泡沫缺陷与排除	147
4.3.2.5	配方原料体系对块泡性能的影响	150
4.3.2.6	环境因素对块泡物性的影响	154
4.3.2.7	配方及性能举例	156
4.3.3	模塑软泡	157
4.3.3.1	概述	157
4.3.3.2	热模塑软泡	158
4.3.3.3	冷模塑高回弹软泡	161
4.3.3.4	配方与性能	165
4.3.4	特种软质泡沫塑料	169
4.3.4.1	网状泡沫	169
4.3.4.2	亲水性吸水聚氨酯泡沫塑料	176
4.3.4.3	超软聚氨酯泡沫	178
4.3.5	无 CFC 低密度软泡	180
4.4	硬质聚氨酯泡沫塑料	183
4.4.1	概述	183
4.4.2	原料体系	184
4.4.3	硬泡成型工艺	191
4.4.3.1	聚氨酯硬泡的基本生产方法	191
4.4.3.2	浇注成型工艺	193
4.4.3.3	聚氨酯硬泡喷涂成型	195
4.4.4	几种聚氨酯硬泡制品的制造	198
4.4.4.1	硬质板材及夹心板	198
4.4.4.2	冰箱等腔体的浇注	200
4.4.4.3	管道保温层	202
4.4.5	聚异氰脲酸酯泡沫塑料	204
4.5	聚氨酯半硬泡	208

4.5.1	聚氨酯半硬泡的原料体系	209
4.5.2	普通半硬泡	210
4.5.3	整皮半硬泡	213
4.5.4	超低密度聚氨酯泡沫	215
4.5.5	微孔聚氨酯	216
4.6	聚氨酯泡沫的阻燃	217
4.6.1	阻燃原理	218
4.6.2	添加型阻燃剂	218
4.6.3	反应型阻燃剂	220
4.6.4	阻燃泡沫的制备	221
4.6.5	其它阻燃方法	222
4.7	聚氨酯泡沫塑料的应用	223
4.7.1	聚氨酯软泡的应用	223
4.7.1.1	垫材	223
4.7.1.2	吸音材料	224
4.7.1.3	织物复合材料	224
4.7.1.4	玩具	224
4.7.1.5	其它应用	225
4.7.2	聚氨酯硬泡的应用	225
4.7.2.1	食品等行业冷冻冷藏设备	226
4.7.2.2	工业设备保温	227
4.7.2.3	建筑材料	227
4.7.2.4	交通运输业	228
4.7.2.5	仿木材	229
4.7.2.6	灌封材料等	229
4.7.3	聚氨酯泡沫塑料的其它应用	230
	参考文献	230
第5章	弹性体	233
5.1	概述	233
5.1.1	性能特点	233
5.1.2	发展概况	234
5.1.3	基本分类	235
5.2	弹性体原料及原料对性能的影响	235

5.2.1	原料	235
5.2.1.1	低聚物多元醇	235
5.2.1.2	二异氰酸酯及多异氰酸酯	238
5.2.1.3	扩链剂及交联剂	239
5.2.1.4	其它原料	241
5.2.2	原料对性能的影响	242
5.2.2.1	低聚物二醇对性能的影响	242
5.2.2.2	异氰酸酯对性能的影响	244
5.2.2.3	扩链剂的影响	245
5.3	浇注型聚氨酯弹性体	246
5.3.1	特点及合成原理	246
5.3.2	浇注型聚氨酯的合成方法	247
5.3.2.1	一步法	248
5.3.2.2	预聚体法	248
5.3.2.3	半预聚物法	249
5.3.2.4	浇注工艺	250
5.3.3	影响制品性能的工艺因素	252
5.3.4	种类、配方及性能	256
5.3.4.1	TDI系浇注型弹性体	256
5.3.4.2	MDI基聚氨酯浇注胶	257
5.3.4.3	其它热浇注体系	260
5.3.4.4	室温浇注型聚氨酯弹性体及灌密封胶	263
5.3.5	浇注聚氨酯弹性体的发展	265
5.4	热塑性聚氨酯	266
5.4.1	概述	266
5.4.2	基本合成工艺	267
5.4.2.1	间歇式本体法	267
5.4.2.2	连续本体法	268
5.4.2.3	溶液法	270
5.4.2.4	合成配方及性能例	270
5.4.3	TPU加工成型工艺	273
5.4.3.1	预干燥处理及助剂配料	274
5.4.3.2	挤出成型	276

5.4.3.3	注射成型	277
5.4.3.4	模压及压延成型	278
5.4.3.5	熔融加工工艺的其它问题	279
5.4.3.6	溶液成型工艺	280
5.4.4	TPU 的改性及聚合物合金	280
5.4.4.1	TPU 与聚合物的共混体系	281
5.4.4.2	TPU 的增强	287
5.5	混炼型聚氨酯弹性体	287
5.5.1	混炼胶原料体系	288
5.5.2	生胶的合成工艺	289
5.5.3	混炼工艺	291
5.5.4	硫化体系	292
5.5.4.1	硫黄硫化体系	292
5.5.4.2	过氧化物硫化体系	292
5.5.4.3	异氰酸酯硫化体系	295
5.5.5	混炼型聚氨酯的产品性能例	298
5.6	聚氨酯弹性体的应用	300
5.6.1	在选煤、矿山、冶金等行业的应用	300
5.6.1.1	聚氨酯橡胶筛板	300
5.6.1.2	在矿山等行业的其它应用	301
5.6.2	聚氨酯胶辊	301
5.6.3	聚氨酯胶轮及轮胎	302
5.6.4	交通运输业及机械配件	303
5.6.5	鞋材	304
5.6.6	模具衬里以及钣金零件成型用冲裁模板等	304
5.6.7	医用弹性制品	305
5.6.8	管材	305
5.6.9	薄膜、薄片及层压制品	306
5.6.10	聚氨酯灌封材料及修补材料	306
5.6.11	其它应用领域	306
	参考文献	307
第 6 章	聚氨酯涂料	309
6.1	概述	309

6.2	聚氨酯涂料的分类与特性	309
6.2.1	分类	309
6.2.2	特性	310
6.3	聚氨酯涂料的原料	312
6.3.1	溶剂	312
6.3.1.1	溶剂中不能含有与异氰酸酯基反应的物质	312
6.3.1.2	溶剂对异氰酸酯基反应速度的影响	313
6.3.1.3	溶剂表面张力的影响	314
6.3.2	颜料	314
6.3.2.1	填充颜料	314
6.3.2.2	白色颜料	315
6.3.2.3	彩色颜料	316
6.3.2.4	合成有机颜料	317
6.3.3	流平剂	317
6.3.4	增稠剂	318
6.4	氨酯油	318
6.4.1	反应机理	319
6.4.2	制备方法	319
6.4.3	物理性能	321
6.4.4	实例	321
6.5	双组分聚氨酯涂料	322
6.5.1	多异氰酸酯组分(甲组分)	323
6.5.1.1	TDI-TMP 加成物	323
6.5.1.2	其它多异氰酸酯	326
6.5.2	多羟基组分(乙组分)	327
6.5.2.1	聚酯多元醇	327
6.5.2.2	聚醚多元醇	327
6.5.2.3	环氧树脂	328
6.5.2.4	蓖麻油	330
6.5.2.5	羟基丙烯酸树脂	330
6.5.2.6	羟基有机硅树脂	332
6.5.3	配漆	334
6.5.3.1	NCO/OH 比	334