

中国聚氨酯工业协会第十次年会

论文集

中国聚氨酯工业协会编

2000 年 9 月

31
80

中国聚氨酯工业协会第十次年会

论文集



中国聚氨酯工业协会编

2000 年 9 月

中国聚氨酯工业协会第十次年会
论文集

2000年9月

出版:中国聚氨酯工业协会
编辑:《化学推进剂与高分子材料》编辑部
发行:中国聚氨酯工业协会
地址:河南洛阳邙岭路5号
邮编:471001
电话:(0379)2303285 2306792~8
传真:(0379)2303285 2307056

责任编辑 张秀珍 王喜荣 游贤德 王景儒

目 次

综合报告

我国聚氨酯工业现状和发展展望(摘要)	翁汉元(1)
用纸带式监测仪测量工作现场 TDI 浓度(摘要)	Tetsuo Sato, J C YRU 佐藤哲夫(1)
聚氨酯泡沫塑料发展概况	方秀华(2)
聚氨酯弹性体发展近况与应用开发	郁为民 官 涛(6)
国内外 MDI 和 TDI 供需现状及预测	董志传(10)
聚醚多元醇发展近况	周正印 何秀梅 张淑琴(12)
我国聚氨酯胶粘剂现状和发展展望	翁汉元(16)
我国微孔聚氨酯鞋底原液及发展	王昆国 何文淑(19)
国内聚氨酯防水涂料的现状和趋势	赵守佳(21)

原料与助剂

用于硬质聚氨酯泡沫塑料的发泡剂:目前状况和发展前景	Arnaud Albouy and Jin Huang wu(26)
低不饱和度高活性聚醚多元醇的研制	李正梅 赵传富 赵 征等(32)
PAPI 的反应性能与组成的关系研究	张衍荣(35)
浅颜色 MDI 产品的制造	申运栓 杨万宏 张有安等(37)
改进鞋底原液工艺性能的添加剂	安德鲁 阮荣华 郑 远等(41)
HCFC-141b 阻燃组合聚醚的研制	陈兴舫 苑春华(46)
具有广泛回弹性和硬度的泡沫的聚醚	Masakazu Kageoka, Masaki Kuwagaki, Hideaki Ootsuka, et al(49)
四氢呋喃均聚醚的应用开发	官 涛(54)
低 VOC 聚氨酯大块泡沫用的新型助剂	Sven-Uwe Keimling(59)
低单官能度聚醚在聚氨酯中的应用	白子文 栗平阳 孙奉瑞等(61)
H ₁₂ MDI 的制备	谢俊波 李洪波 于天杰(63)
浅谈甲苯二异氰酸酯工厂设计	杨在建(66)
聚合物聚醚多元醇流变行为的研究	郭睿威 马晓飞 刘双平等(68)
高活性多组分双金属氰化物络合催化剂合成聚醚多元醇	黎 松 韩 勇 戚渭新等(71)
抗氧化剂对聚乙二醇氧化稳定性的影响	王 伟 尚炳坤(74)
CsOH 催化剂的回收技术	于剑昆(76)
毛细管气相色谱法分析甲苯二异氰酸酯研究	张根山(81)
气相色谱法测定氯丙醇含量	吕晓明(83)
高分子质量低不饱和度聚醚多元醇用双金属催化剂分析	初白玲 金 铎(85)

聚氨酯泡沫

MDI 基低密度聚氨酯软泡	Masahiro Hayashi, Cui Yilong(87)
新型 MDI 块状泡沫的开发:在韩国市场的新挑战	Kyung Man Kim(90)
环/异戊烷混合烃发泡技术的研究	陈湘连 李振玲(95)
夹心板材:使用真空辅助泡沫注射的革新方案	郑馨利 Larry Yeo(98)
聚氨酯预制隔热管的生产技术和用于集中供热管道高质量的聚氨酯泡沫系统	Jürgen Kellner, David Evans 沈 嵘(102)
使用环戊烷/异戊烷混合发泡技术降低发泡成本	校步庆 盛恩善 Joris Deschaght(109)
聚氨酯 S-RIM 研究	董火成 宋文生 吴晓红(113)
新型低粘度高活性喷涂用泡沫组合料体系的开发	成 瀚 晃 陈海龙(115)
冰箱生产设备(摘要)	Karl-Willi Fries(120)
金属面板夹心板生产设备的最新发展(摘要)	Karl-Willi Fries(120)
软泡设备的新世纪革新(摘要)	Karl-Willi Fries(120)

弹性阻燃泡沫的发展	Jeremy Shears, Chen Jian(121)
慢回弹聚氨酯泡沫原液的研制	李洪波 谢俊波 于天杰等(125)
阻燃聚氨酯软泡	刘鸿慈(127)
HFC-245fa 聚氨酯硬泡发泡工艺的改进	芮敬功 孔维来 孔新平(129)
用于可变纤维注塑的新材料	David Gibala, Andreas Rothcker 张跃冬(132)
浅谈冰箱用环戊烷聚氨酯硬泡中催化剂的功能	袁 伟 李同续(134)
反应注射成型聚氨酯轿车整体窗	刘远中(136)
模塑成型硬质聚氨酯泡沫塑料的表面处理	刘际伟 胡贵生(138)
废旧聚氨酯材料的回收利用	刘益军(141)
两种聚氨酯材料的辐照效应研究	高晓敏 王云祯 王建华(146)

弹性体

新型高耐久性聚醚系鞋底用聚氨酯树脂	赵树明(149)
高回弹浇注聚氨酯弹性体的研制	齐文斌 李绍波(151)
喷涂聚脲弹性体材料的配方设计原理	杨宇润 黄微波 王宝柱等(153)
喷涂聚脲弹性体技术的应用	王宝柱 黄微波 杨宇润等(159)
喷涂聚脲弹性体材料的施工设计和工艺	陈酒姜 徐德喜 黄微波等(164)
高硬度聚氨酯弹性体的研制	田 雨 张 杰 韦永继等(170)
低压缩永久变形聚氨酯弹性体的研制	田 雨 张 杰 韦永继等(172)
高填充硝酸酯基聚醚聚氨酯老化性能的改进	朱万章 刘学英(175)
ARCOL-4200 制备聚氨酯弹性体	武应涛 杨颖韬(178)
MTCA 硫化的聚氨酯弹性体	郭巧华(180)
低硬度聚氨酯弹性体力学性能的研究	刘凉冰 庞坤玮(182)
聚氨酯弹性体制品的应用和开发	贾林才 郭焕萍(185)
扩链剂对填充聚氨酯弹性体流变和力学性能的影响	鲁国林 赵长才 王北海(187)
液晶聚氨酯的制备和特征述评	丰美丽(190)
浅谈浇注型聚氨酯弹性体的加工工艺	赵雨花 田慧敏(193)

CASE 和其他

国外湿固化聚氨酯热熔胶技术进展	叶青萱(196)
催化剂用量对聚氨酯胶粘剂粘接性能的影响	王化举(200)
MF-1 室温固化双组分 PU 密封胶的研制	郝解玲 孟海平 薛淑娥等(202)
丁腈羟聚氨酯密封剂的制备与性能	张 健 郭凤春 韩孝族等(206)
含微量残余单体的聚氨酯预聚体研究进展	R Xie, Z Zhu and B D Litke(208)
对 PU 中微生物生长及降解的控制	Chong Su Lee, M Eastwood, C Hsieh(214)
异氰酸酯基与羧基反应程度的研究	曹宁宁 孙多先(216)
离子型聚氨酯对颜料粒子分散稳定性的研究	孙多先 曹宁宁 冯上友(218)
水性纳米聚氨酯的超声分散研究	孙多先 万 同(222)
QYJ-99 双组分家具用聚氨酯粘合剂的生产及应用	徐广宇 王 军 张伟丽等(224)
复合薄膜用聚氨酯胶粘剂的研制	陈晓东 阮家声 付桂华等(226)
水性聚氨酯脲——丙烯酸酯膜的表面性能研究	徐 强 景 浩 胡春圃等(228)
聚氨酯建筑密封剂的发展	魏克超(232)
水性聚氨酯及应用	沈吉静(236)
丙烯酸酯改性聚氨酯胶粘剂	时国珍(240)
两性聚氨酯纳米水分散液的制备和性质	董岸杰 王明吉 孙多先等(242)
软段含离子聚氨酯离聚物	陈 红 余学海(246)
水性聚氨酯填充性加脂剂的研究	许戈文 熊潜生 王 彤等(249)

我国聚氨酯工业现状和发展展望(摘要)

翁汉元

(中国聚氨酯工业协会秘书处 洛阳 471001)

概述了我国聚氨酯工业发展的历史沿革和现状,国外聚氨酯工业发展趋势及对国内的影响,国内需求发展预测,“十五”期间行业和各专业发展方向和发展内容及主要措施和政策建议。

经行业调查统计,我国聚氨酯产品产量 1998 年已达 77 万 t。由专家预测法和 GDP 关联预测法预测,我国聚氨酯产品产量 2000 年将达 92 万 t,2005

年将达 140~150 万 t(以上数字均包含溶剂量)。1995~2000 年平均年增长率将达 11.6%,2000~2005 年平均年增长率将为 9.5%。

1998 年我国聚氨酯产品结构为(以扣除 CASE 等产品中溶剂后总量为 55.5 万 t 计):软质泡沫占 43.2%,硬质泡沫占 27%,弹性体(包括革、鞋树脂)占 12%,CASE 和其他占 17.8%。

用纸带式监测仪测量工作现场 TDI 浓度(摘要)

Tetsuo Sato

佐藤哲夫

(陶氏聚氨酯日本有限公司 巴斯夫 韩国)

J C YRU

J C YRU

甲苯二异氰酸酯(TDI)被广泛地用于生产聚氨酯软质块状及模塑泡沫、冰箱及建筑用硬泡、密封胶、胶粘剂、弹性体和其他工业制品。由于其相对高的蒸气压和众所周知的对人类的致敏特性,在工作现场的 TDI 浓度必须得到监测和控制。在大多数国家,包括中国,现场的 TDI 浓度也被规定为非常低的几个 10^{-9} 。工人摄入 TDI 的主要途径是吸入空气中的 TDI。

本篇文章主要描述监测类型、具体有效的工业卫生监测方法,以及在国际异氰酸酯协会(I I I)资助下日本、韩国有关用纸带典型的监控工作现场的 TDI 浓度,包括以下几个步骤:

- ①具代表性的环境(空气)取样;
- ②有效的采集 TDI;
- ③正确储存采集的 TDI;
- ④准备采集的 TDI 去分析;

⑤分析准备的样品;

⑥结果报结。

经由最新的分析技术进展,高效液相色谱(HPLC)已成为最可靠的分析空气中 TDI 浓度的方法,特别用于法规指定之方法。但是 HPLC 是非直读式及需要一个相对长的时间和较高的费用来完成分析。在另一方面,纸带式监测仪是一种直读式方法,同时瞬间给出空气中的 TDI 浓度。这种特点提供我们低价实时的工作环境 TDI 浓度的监测结果,以便我们及时采取必要的行动。由日本和韩国的 TDI 供应商及泡沫业者进行的此项研究指出:

①有效管理工作现场可确保按规遵循工作现场的 TDI 浓度;

②在测量是正确的前提下,HPLC 和纸带式监测仪都给出同样的浓度结果。

聚氨酯泡沫塑料发展概况

方秀华

(江苏省化工研究所 南京 210024)

摘要 介绍了近年来聚氨酯泡沫塑料的发展概况,包括市场需求及主要技术进展状况。零或低 ODP 发泡剂方面,简述了有关液态 CO_2 、烃类化合物、氢氯氟烃和氢氟烃发泡技术动向。

关键词 聚氨酯 泡沫塑料 市场需求 技术进展 氯氟烃 烃类化合物 氢氟烃

聚氨酯材料性能优异,用途广泛,制品种类繁多,泡沫塑料是其中一大类。

近 10 年来,聚氨酯泡沫塑料工业面临严峻的挑战。国内外泡沫塑料基本原料的生产正向大规模方向发展。国际上大公司间业务的收购与组合频频发生,以期增强市场竞争力。聚氨酯泡沫塑料工业还承受了来自环境保护方面的巨大压力——禁止使用氯氟烃发泡剂。经多年努力,氯氟烃替代工作成效显著,零或低臭氧消耗潜值(ODP)发泡剂已广泛使用。来自各方面的压力与竞争有力地促进聚氨酯泡沫塑料工业的技术进步与产品更新换代。

1 市场需求

世界聚氨酯总需求量在 700 万 t/a 以上。1998 年美国、欧洲、亚太地区的数量分别为 239.7 万 t、216.9 万 t 和 189 万 t^[1~3]。美国比上年增长了 9.5%^[1],亚太地区则下降了 6.1%^[3]。就产量而言,聚氨酯泡沫塑料是最重要的产品。

美国 1998 年聚氨酯泡沫塑料消费量为 170.9 万 t,比上年增长 8.8%,各类制品消费量见表 1^[1]。

表 1 美国聚氨酯泡沫塑料消费量 万 t

	1997 年	1998 年
软泡		
床具	11.9	13.1
家具	35.9	39.4
地毯背衬	13.1	13.7
交通运输	25.5	25.7
其他	7.9	8.8
小计	94.3	102.5
硬泡		
建筑绝热	31.9	35.5
冰箱设备	14.2	14.7
工业绝热	4.4	4.8
包装	4.7	5.0
交通运输	4.1	4.5
其他	3.5	3.9
小计	62.8	68.4
软、硬泡合计	157.1	170.9

同年,欧洲软泡产量为 88.6 万 t,硬泡为 65.6

万 t,近期年增长率分别为 1.4% 和 3%,即硬泡的增长率是软泡的 1 倍多。泡沫塑料中,阻燃品种增长率较高,为 5.4%。

亚太地区聚氨酯泡沫塑料工业在世界上已占重要地位,中国和日本的数量最大。

目前我国软质聚氨酯泡沫塑料产量估计在 26 万 t/a,硬泡约为 16 万 t/a。块状软泡主要用于家具、垫材、复合面料、服装鞋帽与箱包衬里材料。模塑软泡主要用于制作汽车坐垫、靠背、头枕、摩托车坐垫、家具、运动器材等。汽车、摩托车工业的发展为聚氨酯模塑软泡提供了广阔的市场。据介绍,2000 年我国汽车产量预计将达到 200 万辆,轿车产量会突破 70 万辆,需求量约 65 万辆,摩托车产量将超过 1100 万辆。轿车、摩托车用模塑软泡量相当可观。我国是冰箱生产大国,一半以上聚氨酯硬泡用于冰箱、冷柜、冷藏集装箱等行业。随着冰箱智能化控制水平和节能、降噪、养鲜水平的提高,已具备参与国际市场竞争的条件。冰箱、冷柜、冷藏等行业的发展将促进聚氨酯硬泡工业的发展。建筑用硬泡约占 1/4,与发达国家相比,该比例较低,如美国建筑用硬泡占硬泡总量的 51.9%,但我国建筑用硬泡前景看好。

我国聚氨酯泡沫塑料市场广阔,主要基本原料的生产规模逐渐与世界同类产品规模接近。如锦化化工集团有限责任公司、天津石化公司化工三厂、上海高桥石化公司化工三厂等骨干企业的聚醚多元醇生产能力已达约 10 万 t/a 或 6 万 t/a。沧州大化集团 TDI 装置去年全流程打通并试生产 TDI。发泡机械已成为较有实力的新兴行业。我国原料及发泡机械业的发展为泡沫塑料工业的发展奠定了坚实的基础。

日本经济受到金融危机的冲击,聚氨酯泡沫塑料工业也受其影响。1998 年该国聚氨酯泡沫塑料产量为 27.17 万 t^[4],而 1996 年则为 28.1 万 t。

值得注意的是,亚太地区有些国家聚氨酯泡沫

塑料需求量虽不很大,但增长率却较高,如印度,1998~1999年间,软泡的年需求量为2.94万t,年增长率达14%~15%,前几年年增长率高达18%~20%。

中国及亚太地区聚氨酯泡沫塑料工业已成为全球的重要组成部分。

2 技术进展

2.1 零或低ODP发泡剂的应用

替代一氟三氯甲烷(CFC-11),以零或低ODP发泡剂发泡,是聚氨酯泡沫塑料行业最重大的课题,促使泡沫塑料生产技术发生重大变化。

2.1.1 液态CO₂

聚氨酯软泡CFC-11替代方面,液态CO₂发泡是进展较快的一项。早期困扰该工艺的泡沫针孔问题业已解决,制成的低密度软泡仍具有较好的性能,硬度在较宽范围内可调。意大利Cannon公司开发的第二代CO₂发泡设备,对发泡剂用量适用范围更宽,利于克服泡沫针孔现象。液态CO₂发泡工艺不仅适用于块状软泡,也可用于模塑软泡。Gusmer Admirad公司开发了一种液态CO₂可直接进入混合头的设备,不必先与聚醚多元醇混合。其优点是注射开启与停止的瞬间,液态CO₂在物料体系中的浓度能保持恒定。

我国的块状软泡,液态CO₂发泡工作取得长足的进展。北京轻联塑料集团公司泡沫塑料厂、秦皇岛市第三塑料厂已试产或生产,得到性能较好的软泡。到1999年为止,我国聚氨酯泡沫塑料行业获联合国多边基金资助项目有数10项,液态CO₂是其中的一部分。

2.1.2 环戊烷等烃类化合物和一氟二氯乙烷(HCFC-141b)。

目前,聚氨酯硬泡所用的CFC-11替代品,以环戊烷等烃类化合物与HCFC-141b为主。我国HCFC-141b生产能力已达1万t/a,产量约5000t/a。环戊烷方面,美龙环戊烷化工有限公司、北京东方化工厂均具万吨级生产能力。国内万吨级组合料厂,硬泡用料大多以环戊烷和HCFC-141b为发泡剂。冰箱行业2种发泡剂所占比例大体相等,管材与板材也采用这两种发泡剂。

与CFC-11相比,环戊烷在聚醚多元醇中的溶解度较小。经改进,溶解度可大幅度提高,如每100g聚醚多元醇LNP,环戊烷溶解量可达62g。该聚醚多元醇由黎明化工研究院研制^[5]。

一般说来,环戊烷体系硬泡密度比CFC-11体系的高10%~15%,采用异戊烷-正戊烷混合发泡剂,硬泡密度可降低7%,且密度分布更为均匀,但导热系数约上升9%,冰箱能耗上升2%~5%。环戊烷-丁烷体系硬泡,密度可降8%~10%^[6]。

环戊烷-水发泡体系硬泡,其泡孔内CO₂成分所占比例较高。CO₂气体导热系数较高,影响硬泡的绝热效果。据报道^[7],日本一冰箱生产商开发了一种被称作固定剂的物质,它能完全吸收CO₂。另外,该厂商还对发泡工艺加以改进,使泡孔细化。据称,这两项措施可使该体系硬泡的绝热性提高10%。

在国外,环戊烷等烃类发泡剂前几年主要用于欧洲冰箱等行业,美国则主要采用HCFC-141b,但目前情况有所改变。HCFC-141b的ODP为0.15,系过渡性发泡剂,2003年起美国等将禁用,因此必然要考虑今后发泡剂的选择问题。发泡剂价格是影响取舍因素之一。据报道,若将HCFC-141b单价定为1,正戊烷、异戊烷、环戊烷和1,1,3,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)单价大致分别为0.25,0.40,0.85和3。与氢氟烃(HFC)类相比,烃类发泡剂价格低得多,因而颇具吸引力。以戊烷为发泡剂的聚氨酯硬泡板材已开始在美国生产和应用。

2.1.3 HFC类化合物

HFC类发泡剂中,HFC-245fa和1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)被认为是最有希望的零ODP发泡剂。1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)和1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(HFC-356mffm)曾受到人们的关注。

HFC-245fa与HFC-365mfc沸点分别为15.3℃和40.2℃,因后者沸点较高,有人认为,这对低温下使用的硬泡不太有利。据报道,有人对生产过程进行比较后,认为HFC-365mfc的生产成本可能比HFC-245fa的低。

HFC-245fa体系硬泡,与北美正在广泛使用的HCFC-141b体系硬泡相比:冷冻稳定密度略低;导热系数2℃时低4%,24℃时高3%;脱模性相近^[8]。

HFC-365mfc的可燃浓度为3.5%~9%,为安全起见,可将HFC-365mfc与HFC-245fa等氢氟烃混合。如HFC-365mfc与HFC-245fa组成比为95:5的混合物及HFC-365mfc与HFC-134a的93:7的混合物均无闪点^[9]。

以HFC-365mfc发泡的连续法复合硬泡板材的

性能是:密度 34.8 kg/m^3 , 压缩强度 0.182 MPa , 24°C 时初始导热系数为 $21.1 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})^{[9]}$ 。

国内已有单位对 HFC-245 fa 在硬泡中的应用进行试验研究。

2.1.4 氟代醚类化合物

目前广泛使用的烃类发泡剂与被认为有希望的氢氟烃类发泡剂都有一些不足之处,烃类发泡剂易燃;HFC 类化合物的大气寿命较长。科学家们仍在不断探索,企图寻求导热系数小、使用安全、对环境影响程度更小的发泡剂。氟代醚类化合物,如 HFE-245 mf 和 HFE-347 mcf 是其中之一,它们的分子式分别为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCHF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCHF}_2$, 沸点等性质如表 2 所示^[10]。表 2 中同时列出 HFC-245 fa 与 HCFC-141 b 的有关性质,以作对比。

表 2 氟代醚类发泡剂性质

	HFE-245 mf	HFE-347 mcf	HFC-245 fa	HCFC-141 b
沸点/ $^\circ\text{C}$	29.0	45.9	15.2	32.1
50 $^\circ\text{C}$ 时气体导				
热系数/ $\text{mW}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	13.75	12.93	13.86	11.65
大气寿命/a	2(计算值)	3.7	8.8	9.4

这些氟代醚类化合物在聚醚多元醇中的溶解性较好,制成的硬泡泡孔细匀。

对氟代醚类发泡剂的研究尚处初始阶段,有无前途,尚难断定。

2.2 泡沫塑料其他有关技术

2.2.1 大块高回弹软泡

为提高家具、床垫的舒适性和耐久性,亚太地区大块软泡生产开始使用聚合物多元醇。过去,聚合物多元醇多为模塑软泡所用,为适应大块软泡的工艺特点、提高加工宽容度,开发了相应的聚合物多元醇。Lyondell 公司的 Ultracel 2000、Shell 公司的 Caradol MD 3002、Caradol SCF 5003 均是这类产品。我国的发展趋势与此相同。为满足档次稍高的家具、床垫的需要,北京、上海、江苏等地纷纷开发了大块高回弹或高承载软泡。

2.2.2 无 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)多元醇

抗氧化剂 BHT 不但会使软泡变黄,还会挥发出气味,因而受到消费者的反对。无 BHT 多元醇是近几年研究热点之一。Shell 公司的 MD 4803、Bayer 公司的 Multranol 7059 均是这类产品。Witco Asia Pacific 公司推出了四种新抗氧化剂——CS-10、CS-15、CS-20 和 CS-22。前三者的用量在 $0.5\% \sim 1.0\%$, CS-22 还对软泡的火焰复合有利,用量在 $3.0\% \sim 5.0\%$ 。无 BHT 聚酯多元醇也有报道。

2.2.3 气态 CO_2 辅助发泡剂的应用

轻量化是汽车行业的发展趋势。对聚氨酯泡沫塑料来说,就是要在不影响性能前提下降低密度,以减少汽车能耗及降低生产成本。在欧洲和日本,对密度要求低于 30 kg/m^3 的汽车座椅靠背、扶手,特别是形状较复杂、截面积较薄的制品,主要用热模塑法发泡。Dow Europe 等公司报道,采用气态 CO_2 作辅助发泡剂和成核剂,可使热模塑软泡密度降低约 10%。气态 CO_2 加入 TDI 中,用量约为 TDI 的 2%,即为泡沫质量的 0.8%。法国 Enichem 公司认为,这是一种具有创新意义的技术,可使模塑软泡密度降低 15%,并有希望降低 20%。用这种方法生产的软泡制品性能良好。

2.2.4 耐温硬泡

为扩大聚异氰脲酸酯硬泡的应用范围,提高其耐温性是很必要的。一般的聚异氰脲酸酯硬泡,耐温等级为 150°C , Elastogram 公司开发了一种聚异氰脲酸酯硬泡,耐温等级达 180°C , 且在高温下有较好的绝热性能,可用作长距离输送液体管道的保温材料。该泡沫短期能经受 500°C 高温,宇航机构正在对这种泡沫的应用进行试验,希望能用作宇宙飞船燃料贮罐绝热材料。

2.2.5 建筑用硬泡

国外的建筑用硬泡,美国以聚异氰脲酸酯泡沫为主,欧洲则以聚氨酯硬泡为主。聚异氰脲酸酯硬泡自身具有较高的阻燃性。欧洲自采用易燃的烃类发泡剂生产硬泡后,为满足阻燃要求,必然要求提高硬泡自身的阻燃性。解决方法有二:增加阻燃剂用量和在泡沫分子中引入聚异氰脲酸酯结构。从健康角度考虑,不宜在硬泡中加入过多的阻燃剂,因此其硬泡生产有向聚异氰脲酸酯泡沫转移的趋势。目前欧洲感兴趣的是异氰酸酯指数为 200~300 的泡沫。

最近几年,我国深圳、上海、牡丹江等地又先后引进了多条硬泡复合板材生产线,原料生产厂为满足这些生产线的需求,实现原料国产化,开展了阻燃型组合料的研制工作,采用了聚氨酯改性聚异氰脲酸酯加适量阻燃剂的配方,制得的硬泡可符合建筑业的要求。

我国建筑用聚氨酯硬泡越来越受到重视,如拱形彩钢硬泡保温屋面,由于集结构、防水、保温、装饰等功能为一体,施工方便,建筑物跨度可达 $36 \sim 40 \text{ m}$ 等原因,受到市场青睐。据不完全统计,1998 年东北地区施工工程达 100 万 m^2 。

2.3 助剂

国内外表面活性剂的产品结构,随着 CFC-11 替代技术的发展,发生很大变化。硬泡用表面活性剂方面,HCFC-141b 体系,重点在于提高发泡效率等性能;对烃类发泡体系,重点是提高发泡剂在聚醚多元醇中的溶解性和乳化能力。软泡方面,液态 CO₂ 发泡的大块泡沫,在发泡过程中,由于 CO₂ 几乎瞬间就气化,要求表面活性剂具有很强的成核能力,否则,很难制得泡孔结构较优的产品。德国 Goldschmidt 公司的 Tegoslab B 8240 和美国 C K Witco 公司的 L-703 等表面活性剂均适用于液态 CO₂ 发泡软泡。

国外,汽车制造商对用于聚氨酯泡沫塑料的叔胺催化剂有两方面要求。一是胺类化合物不能从泡沫塑料中逸出而进入汽车内,有一公司要求泡沫原料供应商在一年内做到这一点;二是防止胺类化合物使汽车部件表层染色,如 PVC 面层变色。一些含羟基的胺类化合物及咪唑类化合物能满足这些要求。前者能参与化学反应、进入聚氨酯链节;后者系低挥发性物质。

2.4 天然资源的利用与废泡沫回收

环境保护是全世界共同关心的问题。与聚氨酯泡沫塑料有关的,除前面已提到的 CFC-11 取代工作外,还有天然资源的利用和废泡沫回收等重大课题。

2.4.1 由农产品制多元醇

美、德等国都在研究以农产品制造聚氨酯泡沫塑料的原料。据称,这种泡沫塑料利于资源的再生,符合环境保护发展趋势。用大豆粉制泡沫塑料是其中之一。脱脂大豆粉先制成多元醇,用水作发泡剂,制得聚氨酯硬泡。大豆多元醇的应用,能降低生产成本,提高硬泡在湿热环境下的压缩强度和尺寸稳定性,泡沫的绝热性优良。据介绍,大豆多元醇也能用于软质泡沫塑料^[11]。

2.4.2 废泡沫回收

汽车等应用聚氨酯泡沫塑料的交通工具和设备,超过使用期报废后,泡沫塑料随之变成废品。如何回收利用这些废泡沫是国内外有识之士共同关心的问题。国外著名的汽车制造厂商,有的已明确提出目标,要求在 2002 年前至少使用 30% 回收材料。这一比例对各类材料都适用。聚氨酯软泡可用物理

方法或化学方法回收。前者是指将泡沫粉碎后再用粘合等方法加工成新制品;后者主要指醇解法制多元醇。有关聚氨酯泡沫塑料回收利用的报道很多,可工业化的生产方法也不少,现仅举一些例子。美国 Argonne 国家实验室及其合作伙伴已开发了一种低成本回收技术,建立了一个处理能力为 45 kg/h 的试验装置。其生产过程是:先去除汽车垃圾中的金属材料,再将撕碎的废料除去杂质,清除碎泡沫并干燥之,最后打包。这种干净泡沫经粘合,适合用作地毯背衬垫材。据该实验室估计,规模为 1 000 t/a 工厂,需投资 70 万美元,2 年内资金可回收。采用 ICI 公司开发的醇解技术,英国建一半连续化生产装置,处理全 MDI 型软泡。制得的高质量回收多元醇可直接用于生产聚氨酯泡沫,该装置将逐步扩大到 3 000~5 000 t/a 生产规模。

3 结束语

聚氨酯泡沫塑料品种繁多,综合性能优良,应用范围很广,但市场竞争越来越激烈。新世纪之初,科学技术高速发展,随着科学技术的进步,聚氨酯泡沫塑料行业将以崭新的面貌迎接新挑战。

参考文献

- 1 Anon. Modern Plastics International, 1999, 22(1):69
- 2 Reed D. Urethanes Technology, 1999, 16(4):32
- 3 Austin A. Utech Asia'99
- 4 Takeshi Kamiya. The challenges of growth in the 21 st century. Modern Plastics International, 1999, 29(8):107
- 5 李同续. 环戊烷硬质聚氨酯泡沫研制. 化学推进剂与高分子材料, 1999(2):26
- 6 Lee S H, et al. Comparison of various blowing agents technologies in appliance application——local practices in the Pacific region. Utech Asia'99
- 7 Stephen M. Agent boosts insulation in cyclopentane-blown foams. Modern Plastics International, 1998, 28(9):95
- 8 Doerge H P. New developments in HFC-245fa appliance foam. J Cell Plast, 1999, 35(2):118
- 9 Zinfel L, et al. HFC-365mfc: A versatile blowing agent for rigid polyurethane foams. J Cell Plast, 1999, 35(4):328
- 10 Takade N, et al. Fundamental study of fluorinated ethers as new generation blowing agents. J Cell Plast, 1999, 35(5):389
- 11 Anon. Soy flour boosts foams. Plastics Technology, 1998, 44(10):22

聚氨酯弹性体发展近况与应用开发

郝为民 宫 涛

(山西省化工研究所 太原 030021)

摘要 概述了聚氨酯弹性体近几年的发展与技术进步情况。介绍了聚氨酯弹性体制品的广阔应用前景。

关键词 聚氨酯 弹性体 微孔 弹性纤维

1 概述

在聚氨酯工业中,弹性体是专指介于橡胶与塑料之间的一类材料,按加工方式可分为浇注型、热塑型和混炼型 3 类聚氨酯弹性体(PUE)。浇注型弹性体的产量约占 PUE 总量的一半以上,热塑型弹性体的产量逐年增加,现已占 PUE 总量的 35% 左右,混炼型弹性体仅占 PUE 总量的 10% 以下,其余是微孔弹性体及弹性纤维(也称氨纶),由于聚氨酯弹性体加工方式的多样性和化学合成工艺的灵活性,通过选择不同类别的聚合物多元醇、二异氰酸酯、扩链剂,再在一定范围内调整其配方,就可以制得在结构和性能上各具特色的各种牌号的 PUE 制品。据近期报道,PUE 的用途与用量情况如表 1 所示。

表 1 1998~2003 年全球 PUE 最终用途消费量预测 t

最终用途市场	1998 年	2003 年	增长率/%
NDI Vulkollan	10 175	12 240	3.8
MDI 和 TDI	66 150	83 470	4.8
热固模塑	76 325	95 710	4.6
冷固模塑	128 485	164 220	5.0
模塑弹性体总量	204 810	259 930	4.9
TPU	196 025	251 010	5.1
纤维	86 500	139 950	10.1
RIM/RRIM	57 040	60 500	1.2
固体弹性体总量	544 375	711 390	5.5
鞋类	302 200	369 335	4.1
减震器	15 485	18 995	4.2
轮胎/技术零件	8 175	10 865	5.9
微孔弹性体总量	325 860	399 195	4.1
总计	870 235	1 110 585	5.0

据近期报道,21 世纪初,全球聚氨酯弹性体的产量将突破 100 万 t/a 大关,2003 年全球聚氨酯弹性体的消费量将超过 110 万 t,年平均增长率为 5% 左右。以亚太地区来看,尽管前几年经济不景气,但聚氨酯弹性体的年增长率仍然超过世界其他地区的增长速度,预计自 1998~2003 年间,消费量的年增长率大约为 6.3%,年消费量超过 27 万 t;欧洲消费

量的增长稍慢一些,平均年增长率 4.3%,但该地区仍将主宰这个行业,到 2003 年总消费量将达 42.6 万 t;美国的消费量比亚太地区高 10%。在混炼型、浇注型、热塑型 3 类弹性体中,热塑性聚氨酯弹性体(TPU)发展最快。近几年注射和挤压用的 TPU 一直压稳步增长,预测年均增长率为 4%~5%,西欧 TPU 的产量远远高于当地需求,主要供货商是拜耳公司和巴斯夫公司,很多产品出口到其他地区;美国的 TPU 市场与其他地区市场不一样,挤压件与注射件的比例为 60:40,恰巧与欧洲和亚太地区相反;亚太地区 TPU 的生产量较少,不足部分从西欧进口,本地 TPU 使用大户为印度、台湾和日本,年消费量都超过 1.2 万 t,中国和韩国的年消费量为 7 000~9 000 t,其他国家每年不超过 1 000 t。预计 2003 年全球 TPU 消费量将超过 20 万 t,其主要应用领域为汽车零部件、电缆护套、运动鞋底、胶粘剂、胶轮、胶辊、织物涂层等。聚氨酯弹性纤维(氨纶),由于应用范围的扩大,其年增长率在 10% 以上,弹性纤维大部分用在各种类型的服装上,特别是运动服。在亚太地区大约有 20 个弹性纤维制造厂,每年产量大约在 500~1.5 万 t 之间。

2 技术进步

聚氨酯材料是当今世界五大合成材料之一,由于其综合性能优越,加工方式多样,应用领域越来越广。随着原材料工业的配套发展,设备的更新换代,新工艺、新技术、新产品如雨后春笋般涌现出来。

2.1 喷涂型聚脲聚氨酯弹性体

为保护环境,减轻污染,许多国家都出台了限制有机挥发物(VOC)含量的法规,这些法规促使无溶剂喷涂弹性体技术迅速发展起来并显示出巨大的市场前景,新型原料和喷涂机械的发展,为这项技术的更新换代奠定了坚实的基础。喷涂聚脲弹性体技术突破了使用模具的局限性,是一种新型的现场固化、快速成型工艺,它将弹性体的成型技术扩展到一个全新的领域,极大地扩大了聚氨酯弹性体的应用范

围。在美国、日本、西欧等发达国家,喷涂聚脲弹性体技术的应用已有近 10 年的历史,市场需求呈现十分强劲的势头。我国青岛海洋化工研究院于 1997 年从美国 Gusmer 公司引进喷涂专用设备对该项技术进行研究和开发,现已推出牌号为 SPUA 的聚脲系列产品。该院采用的聚脲体系具有 3 个主要特点:①以端氨基聚醚替代了传统的聚醚多元醇;②使用液态胺类扩链剂;③不需要催化剂。该项喷涂技术可广泛用于自卸卡车车斗衬里、砼的表面保护层、贮罐、水池的防腐衬里,船舶舵室地板、建筑物的防水层及隔水密封材料等。

2.2 形状记忆聚氨酯弹性体

形状记忆聚氨酯是继形状记忆合金(Ni-Ti 合金)在本世纪 60 年代取得进展后于 80 年代发展起来的又一新型形状记忆材料。“形状记忆”是指具有某一原始形状的制品,经变形并固定后,在特定的外界条件下,能自动恢复原始形状的现象。与形状记忆合金相比,形状记忆树脂具有价格低、易成型加工、应用范围广等优点。形状记忆聚氨酯原料来源广、配方可自由调整、性能选择范围宽,能满足不同场合的需要。日本三菱重工最早开发出聚氨酯形状记忆材料,并已实现工业化,国内也已开展这方面的研究工作。南京大学表面和界面化学工程技术研究中心已成功研制出形状记忆温度为 37℃ 的体温形状记忆聚氨酯。形状记忆聚氨酯弹性体的制法,与普通聚氨酯相同,既可采用浇注法直接制得制品,也可以采用双螺杆挤出机,先制成颗粒料、再经注射成型等加工方法做成制品。形状记忆聚氨酯在工程、建筑、日常生活以及医疗等方面都有巨大的应用潜力,对它进行研究开发具有很大的实际应用价值。

2.3 聚氨酯弹性纤维

国际上通称为 Spandex,我国称之为氨纶。目前世界上能生产氨纶的国家及地区已达 18 个,遍及美洲、欧洲和亚洲,年生产能力已超过 10 万 t。氨纶是一种具有橡胶性能的高档纺织用纤维;在各类运动衣、健美服、高弹袜、训练用紧身服、新颖服装面料等方面获得日益广泛的应用。氨纶的加工成型方法有溶液干法、溶液湿法、熔融挤出和化学反应 4 种。其中干法纺丝技术成熟、速度快、纤维品质和性能优良、约占总量的 80%;熔融纺丝法工艺流程简单、设备投资小、生产效率高且无须使用有机溶剂,是最为经济和无污染的技术。日本的日洛纺等公司已相继成功地开发出熔纺氨纶产品。国内的研制工作也已

起步并有实现工业化的趋势。用于制造熔纺氨纶的原料主要是聚酯型热塑性聚氨酯弹性体(TPU),其聚酯二醇为聚己二酸丁二醇酯,聚 ϵ -己内酯、聚碳酸酯等,异氰酸酯和扩链剂主要是 MDI 和 1,4-丁二醇(也有用 TDI 和 1,6-己二醇的)。采用 PTMG 合成的聚醚型 TPU,主要用于干纺氨纶,如要用于熔融纺丝,则应选用芳香族二醇作扩链剂,以提高其耐热性。实测数据表明,熔纺氨纶的断裂强度明显高于干纺氨纶,而弹性回复和断裂伸长率则是干纺氨纶优于熔纺氨纶。近年来,随着我国经济的快速发展和人民生活水平的提高,对氨纶的需求量已达 1 万 t/a 左右,而国内的实际生产能力仅为 6 000 t/a,不足部分尚需进口,因此我们应加大氨纶开发力度,扩大规模并增加新品种。

2.4 改性聚氨酯弹性体

2.4.1 以 1,4-亚苯基二异氰酸酯(PPDI)为基础的聚氨酯弹性体具有优良的动态机械性能,尤其可贵的是在较高的温度下仍能保持这种优良性能。美国 Du Pont 公司已将该产品商品化,商品名为 Hylene P,该产品的许多重要性能甚至优于以 NDI 为基的 Vulkollan。与此同时,Uniroyal 公司开发了 PPDI 的预聚物,以其制得的 CPUE 具有优良的综合性能,从而使浇注型聚氨酯弹性体的性能达到了一个新的水平。

2.4.2 合成低游离 TDI 的预聚体,以提高制品质量,改善操作环境。当前,我们所合成的预聚体中都含有质量分数 5% 左右未参与反应的游离 TDI,这部分游离 TDI,挥发性较大,在生产过程中对操作人员毒害很大。另外,在制备弹性体制品时,游离的 TDI 会与扩链剂迅速反应,致使反应物初期粘度明显升高,直接影响到预聚体的使用和制品的性能。降低预聚体中游离 TDI 的途径,主要是控制物料配比、反应温度、加料方式及制备工艺。美国 Uniroyl 公司报告并展示了以 PTMG 和聚酯二醇为基的低游离 TDI 预聚体 Adiprene,其预聚体中游离 TDI 的质量分数小于 0.2%,该预聚体与新型交联剂 M-CDEA[4,4'-亚甲基二(3-氯-2,6-二乙基苯胺)]组合,可制得高硬度(邵 D 70 左右)、比采用 MOCA 扩链体系工艺性能和力学性能更优的弹性体,特别适合于胶辊类制品。

2.4.3 改换扩链剂及其用量也可改善或调整聚氨酯弹性体的性能。间苯二酚双(羟乙基)醚(HER)用作弹性体的扩链剂,能最大限度维持弹性体的特

久性、弹性和可塑性,而同时把收缩性限制到最小。HER 与它的 1,4 异构体对苯二酚双- β -羟基醚(HQEE)都具有芳香族扩链剂的优点且不污染环境,但当使用温度稍微下降时,HQEE 有迅速结晶的趋势,因而限制了它的应用。HER 在常温下为白色或米色粉末或结晶,熔点 89℃。当用 HER 代替 1,4-BD 作扩链剂时,弹性体的耐热性能提高。为降低加工温度并延长操作有效时间,HER 与 HQEE 可在任何温度下混合使用,混用的结果对改善弹性体的机械性能也有利。据 Witco 公司报道,在聚酯型 PUE 中引入一部分 3 官能度的扩链剂,可使弹性体由不透明变为透明。美国 Albemarle 公司展出了 Ethacure 300 液体交联剂,据说该品低毒,可代替 MOCA 用于浇注型弹性体、涂料、RIM 制品和特种胶粘剂。

2.4.4 低不饱和度聚醚多元醇(PPG)用于弹性体的合成。近年来,围绕提高 PPG 产品性能和降低成本,进行了大量的研究开发工作。低不饱和度 PPG 的推出,是一项重大的成就,它使 PPG 的质量达到了前所未有的高水平,使由其制得的聚氨酯产品的性能提高了档次,扩大了应用领域。据国外报道在合成聚氨酯弹性体过程中采用低不饱和度 PPG 后(不饱和度低于 0.05 mmol/g),弹性体的性能有明显提高,特别是伸长率的提高接近 1 倍。该类弹性体与 PTMG-PUE 相比,性能上各有所长,在很多场合可以替代使用,而前者价格相对较低,应用前景较好。国内上海高桥、天津石化三厂等单位也已有小批量低不饱和度 PPG 生产,不少单位正在试用。

3 应用开发

3.1 在建筑和水利工程中的应用

黑色焦油型聚氨酯防水材料前些年已应用十分普遍,无接缝、防渗漏、耐老化而且价格低,是其主要优点。近年来,从环保和屋顶的美观多功能出发,人们研制出彩色非焦油型屋面防水材料,美观无异味、有弹性,可在楼顶散步或从事健身活动。飞机场跑道、高速公路及建筑物的嵌缝胶,运动场跑道、城市过街天桥的铺装材,网球场地面、水利工程上用的止水带和吸水膨胀材料,铁路及桥梁用的缓冲减震垫等,都是聚氨酯弹性体的用武之地,有着非常广阔的应用前景。其施工方法也在向多样化发展,既可涂刷、浇注、灌封,又可采用无溶剂喷涂新工艺。

100%固含量喷涂型聚氨酯弹性体是近年来发展起来的一种新型喷涂技术,其主要特点是:①无溶

剂、双组分、室温或加热下为低粘度液体;②反应速度快,凝胶时间通常小于 1 min,施工周期短,立面厚涂不流挂;③可以在短时间内反复喷涂,用于聚氨酯制品的无模具快速成型;④需采用专门设计的高压撞击混合喷涂设备。国内青岛海洋化工研究院已从美国购买了专用喷涂设备,正在开发多种中试产品。无溶剂喷涂型聚氨酯弹性体可广泛应用于屋面防水、建筑物装饰、地面涂层、大型水池和贮油池衬里、水泥制件的防护层、输油管道衬里、水轮机叶片包复及许多需要耐油、耐磨、耐气蚀、耐老化的设备或部件上。该喷涂系统已作为一个划时代的施用聚氨酯建材的方法,引起人们广泛的关注。

3.2 在制鞋业中的应用

我国是世界第一产鞋国,约占全球鞋产量的 42%,但目前聚氨酯在该产业的用量仅有 2.8 万 t/a,仅占鞋用总原料的 2%,而全世界制鞋业中聚氨酯的平均应用率为 6.8%,在经济发达的欧洲,这个比例高达 20%以上,这里存在一个产品档次的提升问题,市场潜力非常大。由于聚氨酯鞋既轻又耐磨美观,预计今年将有 4 万 t 聚氨酯用于我国的制鞋业。

制鞋业是劳动力密集产业,劳动力成本是制约鞋类生产厂命运的重要因素。近几年台湾和韩国的劳动力成本高,在市场上失去了价格的竞争力。台湾的许多条制鞋生产线已移到大陆。我国的劳动力成本普遍较低,这几年南部地区的劳动力价格增长速度较快,北部地区是发展制鞋业的最佳场所。新加坡与我国合资建设的 CEH-沈阳制鞋工业园将是一个世界级的综合的、成本效益好且面向 21 世纪的制鞋园。今年将建成 1.5 km² 的一期工程,在今后 15 年内将相继扩展到 20 km²,届时将能生产 1 800 万双运动鞋。

除了微孔聚氨酯弹性体用于制鞋外,热塑性聚氨酯弹性体(TPU)也是非常好的制鞋材料。TPU 具有柔软性好,质量轻和结实耐用的特点,它的抗滑性也很高,尤其在潮湿的地方。不仅如此,TPU 制鞋还可省却 2~3 道制鞋工序并减少易挥发有机化合物的排出,是一种省时省工的绿色环保材料。

3.3 在汽车制造业中的应用

聚氨酯工业的发展,在很大程度上依赖于汽车工业的发展。当代的汽车正在向高性能、低质量、舒适与安全的方向发展,橡塑合成材料正在逐步取代金属材料。

德国采用天然纤维网毡(质量分数为 60% 左右)与聚氨酯组料模压成型薄壁轻质复合材料,用于汽车车门等部件的制作,具有质轻、低成本、低烟雾的优点并可简化制品的热回收工艺。

美国 Goodrich 公司特种聚合物公司开发出第二代 TPU,其商品名为 Estaloc,它保持了第一代增强 TPU Estaloc 的特性,并采用中空玻璃球作填料,使制品的光泽度提高 15% 以上,该产品有 4 个牌号,都可用于制造汽车边板和减震垫等。

我国在 90 年代已完成聚氨酯反应注射成型技术及制品的开发任务,不仅 RIM 技术有了新的发展,而且生产出批量仪表板、方向盘、保险杠、扶手、轿车内饰顶棚等成套产品,为汽车工业配件的国产化作出了贡献。

3.4 在采矿、选煤及重型机械上的应用

金属矿山、煤矿对高耐磨、高弹性、高强度的非金属材料需求十分迫切。据介绍,目前开采 1 t 矿石至少要消耗 1 kg 钢铁,实际上是在用钢铁换矿石。聚氨酯弹性体是最符合矿山要求的非金属材料,用以取代部分金属材料是完全必要的。如选煤厂大型振动筛的金属筛板改用聚氨酯弹性筛板后,实现了长寿命、低噪音、质量轻、不堵塞的目标;矿用单轨吊车采用聚氨酯浇注胶包覆钢芯的驱动轮后,其外观和使用性能均达到国外同类产品水平,解决了原钢轮不耐磨、寿命短、经常要更换的问题;矿用喷浆机结合板是喷浆机上最易磨损的关键部件,传统采用钢板,极易破损。自从改用金属骨架上包覆聚氨酯浇注胶的结合板后,使用寿命延长数倍,用户十分满意;大型矿用电动轮自卸车是千吨级矿山联合开采的主要设备,已在大型露天煤矿广泛采用,该类车上的悬挂主密封圈、防尘圈、减震块等均已采用聚氨酯橡胶,多年来在南北方多处试用,均满足了设计要求。

3.5 在医学领域的应用

医用聚氨酯弹性材料不仅具有很好的物理机械性能,而且具有极好的生物相容性、血液相容性,材料本身无毒、无致畸变作用、无过敏反应、无局部刺激性,这是聚氨酯弹性材料受到医学界重视的主要

原因。目前医用聚氨酯弹性体主要用于人工心脏辅助装置、胃镜软管、气管套管、假肢、软骨、人造皮肤、分离膜、弹性绷带、输精管用可复性栓堵剂等方面。

德国 Bayer 公司不久前开发出医用热塑性聚氨酯 Texin 5590,主要用于医疗导液管材料。除了生物相容性外,还具有足够的弹性及耐撕裂性能。这种导液管对病人更安全,可降低病人因长期使用导液管而引起血栓症的危险性。

90 年代以来,随着胶乳制品的应用范围逐步扩大,特别是直接与人体接触和大量的医疗及卫生用品的采用,对制品的安全性要求日益提高。近些年来国际上对天然胶乳医用制品先后提出了“蛋白质过敏”和“致癌物亚硝胺析出”等问题,有些国家已开始采用聚氨酯薄膜制品替代部分天然胶乳制品,我国也应加紧开发聚氨酯医用手套、检查手套、计划生育用的安全套等,这类产品的国内外市场都很大。

参考文献

- 1 翁汉元. 1999 年亚洲聚氨酯技术国际会议(Utech Asia' 99)综述. 聚氨酯工业, 1999, 14(4): 1
- 2 王宝柱, 黄微波, 杨宇润, 等. 喷涂聚脲弹性体技术的应用. 聚氨酯工业, 2000, 15(1): 39
- 3 杨涛峰, 陈大俊, 李瑶君. 熔纺氨纶的制备方法及性能. 聚氨酯工业, 2000, 15(1): 1
- 4 喻春红, 陈强, 胡柏星. 形状记忆聚氨酯. 聚氨酯工业, 1999, 14(4): 12
- 5 胡忠伟. 国内外聚氨酯工业发展近况. 聚氨酯工业, 1999, 14(1): 1
- 6 王乐铭. 对加快发展我国胶乳制品工业的意见. 中国橡胶, 1999(24): 8
- 7 David Reed. 亚太聚氨酯行业正走向复苏. 氨基甲酸酯技术, 1999(7)
- 8 Joachim Julia, Daniel Salvatella. 热塑聚氨酯: 化学性研究开拓了新机会. 氨基甲酸酯技术, 1999(6)
- 9 David Reed. 铸塑聚氨酯弹性体行业稳定增长. 氨基甲酸酯技术, 1998(5)
- 10 Jan Berends. 当纤维的使用兴旺时, 全球弹性体行业也将稳定发展. 氨基甲酸酯技术, 1999(7)
- 11 Joseph de Aimeida. 二元醇扩链剂重新出现, 用于提高铸塑聚氨酯弹性体的质量. 氨基甲酸酯技术, 1999(6)

国内外 MDI 和 TDI 供需现状及预测

董志传

(烟台万华合成革集团有限公司 烟台 264002)

异氰酸酯是聚氨酯的重要原料,而 MDI 和 TDI 是世界上两种用量最大的异氰酸酯。MDI 主要用于聚氨酯硬泡、半硬泡、弹性体和其他非泡聚氨酯,TDI 主要用于聚氨酯软泡,在涂料等其他非泡聚氨酯方面也有一定的应用。

从发展趋势看,MDI 已逐渐成为聚氨酯生产中更为主要的异氰酸酯原料。70 年代,异氰酸酯工业以 TDI 为主。随着聚氨酯制品品种增多和生产工艺技术的发展,MDI 除用于硬泡、弹性体等方面外,也越来越多地用于软泡等 TDI 的传统应用领域。因此,异氰酸酯的应用已从以 TDI 为主逐渐地转为以 MDI 为主。

1988~1998 年的 10 年间,世界 MDI 年产量由 100 万 t 增加到 203 万 t,增长 103%,年均增长率为 7.3%,而 TDI 年产量由 81 万 t 增加到 118 万 t,增长 45%,平均年增长率为 3.8%。可见 MDI 在异氰酸酯中发展势头之强劲。

1 世界 MDI 和 TDI 供需现状及预测

1.1 世界 MDI 和 TDI 需求现状及预测(表 1)

表 1 世界 MDI 和 TDI 需求现状及预测 万 t

地区	1998 年		2005 年		年增长率/%	
	MDI	TDI	MDI	TDI	MDI	TDI
美洲	76	44	107	56	5.0	3.2
欧洲*	85	39	112	45	4.0	2.3
亚洲	42	35	67	57	6.8	7.3
合计	203	118	286	158	5.0	4.2

注: * 包括西欧、东欧、非洲和中东地区。

1.2 世界 MDI 和 TDI 生产能力现状及预测(表 2)

表 2 世界 MDI 和 TDI 生产能力现状及预测 万 t

地区	1998 年		2000 年		2005 年	
	MDI	TDI	MDI	TDI	MDI	TDI
美洲	85	70	111	82	114	84
欧洲	118	52	122	52	124	54
亚洲	38	26	41	33	60	46
合计	241	148	274	167	298	184

根据表 1 和表 2 中的世界 MDI 和 TDI 供需现状及未来预测,以及市场区域分布情况可以看出,国际上 MDI 和 TDI 的生产商虽然在纷纷扩大生产能力,但仍难于满足需求的增长。1998 年 MDI 和 TDI 生产装置开工率分别达到 84% 和 80% 即能满足需求,而 2005 年则预计 MDI 和 TDI 生产装置的开工率应分别达到 96% 和 86% 才能满足需求,尤其亚洲地区更显供不应求。所以目前国际大公司争相在亚洲尤其在中国建厂,其目的显而易见(据最新报道 BASF 公司将于 2005 年在韩国建成大型 TDI 装置和扩大 MDI 装置,未包括在本数据之中)。

2 国内 MDI 和 TDI 供需现状及预测

2.1 国内 MDI 和 TDI 能力现状与产量情况(表 3)

烟台万华集团引进的 1 万 t/a MDI 装置,经过一期改造达到 1.5 万 t/a,又经过二期改造后能力达到 2.0 万 t/a,目前又在继续进行扩建改造,预计 2000 年底前将达到 3.0 万 t/a 的能力水平。

银光化工公司 TDI 装置,由于 1999 年 9 月份的事故影响,至今仍在恢复之中。

表 3 国内 MDI 和 TDI 能力与产量

万 t

厂家	设计能力		实际产量					
			1999		2000 年			
	MDI	TDI	MDI	TDI	1~5 月份		全年预计	
烟台万华集团	2.0		1.5		1.18		2.2	
银光化工公司		2.0		0.37				
沧州大化集团		2.0				0.38		1.2
上海吴淞化工总厂		1.0						
太原化工厂		2.0						
小计	2.0	7.0	1.5	0.37	1.18	0.38	2.2	1.2
合计	9.0		1.87		1.56		3.4	

沧州大化集团 TDI 装置自 2000 年初全面试车

以来情况良好,运转比较稳定,综合运转负荷已接近

于 80%。该集团 TDI 装置运行成功的经验,将为我
国同类引进装置带来新的希望。

太原化工厂与上海吴淞化工总厂将借鉴沧州大
化集团的成功经验,有志在近几年内对原装置进行
改造,争取达到设计能力。

2.2 国内 MDI 和 TDI 需求现状及预测(表 4)

表 4 国内 MDI 和 TDI 需求现状及预测 万 t

品种	1998 年消费量	2005 年预测量
MDI	11.4	22~24
TDI	14.0	24~25
合计	25.4	46~49

表 4 中 1998 年 MDI 和 TDI 的消费量,是根据
1998 年国内各品种聚氨酯的总量测算出的 MDI 和
TDI 的消费量。如果根据国内 1998 年 MDI 和 TDI
的实际生产量与实际进出口量统计出来的 MDI 和
TDI 的表观消费量合计仅有 15.1 万 t,而与测算出
来的数值 25.4 万 t 相差 10.3 万 t,比统计数据高出
68%。这一数据说明国内异氰酸酯有相当一部分数
量不是通过正常渠道进口的,因而打击走私或变相

表 5 国内 MDI 和 TDI 生产能力发展预测 万 t

品种	能力		备注*
	2000 年	2005 年	
MDI	3.0	22.0	其中国外大公司建厂能力 16.0
TDI	4.0	21.0	其中国外大公司建厂能力 13.0
合计	7.0	43.0	其中国外大公司建厂能力 29.0

注: * 国外大公司系指 H-ICI(即 Huntsman-ICI)与
BASF 公司。

走私是保护我国民族工业的有力手段。

2.3 国内 MDI 和 TDI 生产能力发展预测(表 5)

由表 4 和表 5 可看出我国 2005 年前 MDI 和
TDI 的市场供需情况。在这期间,由于国外大公司
的介入,在我国建设世界级规模的 MDI 和 TDI 装
置,将使我国异氰酸酯供需情况发生重大改变。

2005 年前,我国自己的 MDI 生产能力将达到 6
万 t/a,TDI 的生产能力有望达到 8 万 t/a,总计异氰
酸酯能力将达到 14 万 t/a,均比现有水平翻一番。

在这期间,国外大公司 H-ICI 公司与 BASF 公
司将在中国上海控股建设 16 万 t/a MDI 装置与 13
万 t/a TDI 装置,并建成投产,总计异氰酸酯能力将
达到 29 万 t/a,将为我国自己的异氰酸酯生产能力的
2 倍以上。届时,在我国本土上的 MDI 能力将达
到 22 万 t/a,TDI 能力将达到 21 万 t/a,异氰酸酯总
计能力将达到 43 万 t/a。

预计 2005 年我国 MDI 年需求量将达到 22~
24 万 t/a,TDI 年需求量将达到 24~25 万 t,故 2005
年我国异氰酸酯年总需求量将达到 46~49 万 t。就
供求而言,2005 年以前在我国本土上生产的异氰酸
酯仍然满足不了市场需求,但已趋于平衡。另外应
考虑的,国际其他大公司如 Bayer 公司与 Dow 化学
公司等仍然要占领一部分中国市场。故在中国本土
上生产的异氰酸酯,不应只考虑在中国市场销售,必
须保证一定数量销往东南亚等国际市场,否则将出
现供大于求的现象。

聚醚多元醇发展近况

周正印 何秀梅 张淑琴

(锦化化工集团有限责任公司环氧丙烷工程指挥部 葫芦岛 125001)

摘要 介绍了国内外近年来聚醚多元醇的应用领域、生产情况、市场动态。

关键词 聚醚多元醇 聚氨酯 发展

近年来,国内外聚醚多元醇发展迅猛。国外生产聚醚多元醇的公司如 Lyondell、Dow chemical、Bayer、Shell、Synair、ICI 等以产量、规模跻身于国际市场,有一种不可阻挡之势。而国内几家生产厂也不甘示弱,开发新产品、改建、扩建,发展较快,但还远不能满足国内市场需求。要站稳中国及亚太地区市场,必须统一目标,联合起来以规模、产量、品种多元化跻身于国际诸强之林。

1 聚醚多元醇的应用领域

1.1 聚氨酯领域

聚氨酯是一种发展迅速的新型合成材料,广泛用于塑料、橡胶、纤维、涂料、粘合剂等领域,其应用可分为以下几个主要方面:

1.1.1 聚氨酯泡沫材料

①软泡:用于运输业、家具行业;

②硬泡:绝热材料,建筑材料、工业、运输、防潮仿木家具等。

1.1.2 聚氨酯非泡沫材料

①聚氨酯弹性体:RIM、非 RIM 聚氨酯,其他弹性体;

②聚氨酯合成革及人造革;

③聚氨酯纤维;

④聚氨酯胶粘剂;

⑤聚氨酯涂料及其他混料。

1.1.3 全球聚氨酯用途分配

全球聚氨酯消耗量近 800 万 t/a,我国年消耗量约 90 万 t,预计在今后 10 年内聚氨酯需求将以年均 10% 的速度增长,而我国目前聚氨酯年生产能力远远不能满足需求,还需大量进口。

世界各地的聚氨酯用途分配有较大区别。表 1、表 2、表 3 分别示出 1997 年世界聚氨酯用途分配、欧洲聚氨酯产品分类需求量、美国聚氨酯消费分类。

1.2 非聚氨酯领域

指的是刹车油、金属加工液、液压液、破乳剂等

表 1 1997 年世界聚氨酯用途分类

用途分类	质量分数/%
家具、床垫	27.7
汽车	15.7
家电	10.0
建筑	14.3
涂料	7.9
鞋类	3.4
其他	21.0

表 2 欧洲聚氨酯产品分类需求量 万 t

产品类别	1995 年	2000 年
密封胶	10.7	11.9
胶粘剂	6.5	11.9
粘合剂	2.8	3.1
弹性体	34.5	41.1
软泡	75.9	84.2
硬泡	53.4	62.1
涂料	45.7	49.3
总计	229.5	263.6

表 3 美国聚氨酯消费分类 万 t

市场类别	1996 年	1997 年
软泡(床垫、家具、地毯等)	93.4	94.2
硬泡(建筑泡垫、工业泡垫、家用及工业冷冻箱、包装、运输等)	58.6	62.6
RIM 弹性体(运输等)	7.0	6.5
浇注型弹性体	7.7	8.3
涂料	13.3	14.0
胶粘剂/填充剂	12.9	14.0
其他*	18.7	19.0
总计	211.6	218.6

注: * 热塑性聚氨酯、粘合剂、氨纶、密封胶。

非离子表面活性剂工业领域,这是聚醚多元醇高度专业化的特殊用途,占整个聚醚市场的 20% 左右,市场前景广阔。

2 国内外聚醚多元醇的生产情况

2.1 国内聚醚多元醇的生产情况

上海高桥化工三厂、天津石化三厂、锦化化工集