

译文丛刊

# 聚氨酯选编

## 第十七集

化工部塑料情报中心站聚氨酯泡沫塑料情报协作组

江苏省化工研究所情报室

一九九〇年四月

## 目 录

1. 聚氨酯制品在汽车工业上应用进展.....	1
2. 聚合物多元醇制备技术.....	16
3. 软质聚氨酯块料泡沫生产中减少氟氯烃的要求.....	34
4. MDI 在软质泡沫——篇有关世界发展情况的报导.....	50
5. 用于软质聚氨酯泡沫的仲胺扩链剂.....	67
6. 泰—1·5—二异氰酸酯(HDI)——高性能聚氨酯弹性体 的结构单元.....	85
7. 软质模塑用的水型脱模剂.....	109

## 聚氨酯制品在汽车工业上应用进展

范 星 河 编 译

随着汽车工业的发展，为实现汽车轻量化，提高汽车的舒适性和安全性，近年来，各国汽车用塑料制品的用量日益增多。国外车辆70年代基本实现了软饰化，如座椅靠背及座垫、仪表板、顶棚内衬、门板内衬、前后围、地毯、扶手等零件。70年代末到80年代初，为实现汽车轻量化而大力发展大型壳体结构件，使每辆汽车用塑料达到100公斤左右。美国轿车上塑料使用情况如下：1990年预计分配为，内装件55，外装件98，机能结构件64（单位：公斤／辆）。塑料在轿车用材料中所占比例一般为3～5%，预计10年后其用量将增加到9～10%。

聚氨酯泡沫塑料主要用于汽车内饰和吸收振动的零部件上。其制品有：仪表板、后视镜框、保险杠、座椅软垫、头枕、转向盘、控制箱、仪表板防振垫、前、后支柱装饰、中间支柱装饰、前顶衬里、窗框架、顶棚与侧顶架装饰、门衬板、遮阳板、后顶架装饰等。

聚氨酯泡沫塑料与其它塑料相比有以下特点：

只要通过简单地改变制品配方，可以得到极软到极硬范围的聚氨酯泡沫塑料制品。其成型工艺方便、快速。

软质聚氨酯泡沫塑料的开孔率达95%，韧性好，压缩永久变形小，回弹快。与聚氯乙烯相比，耐化学性好。拉伸强度高20%，抗撕裂强度高100%。

半硬质聚氨酯泡沫塑料是开孔性的，所制成的产品具有良好的回弹性，使人接触后感觉舒适，并且能吸收50～70%的冲击能量。

它一般可分为普通型和自结皮型。

普通型半硬质聚氨酯泡沫塑料制品，其密度可根据需要从60公斤／米<sup>3</sup>调整到150公斤／米<sup>3</sup>，这样有利于汽车轻量化。同时，它又可以采用预制花纹表皮真空成型，制成各种曲面及线条美观的成品。

自结皮型半硬质聚氨酯泡沫塑料制品，其制品是低发泡的微孔泡沫塑料，在其表面产生0·5~3毫米厚的表皮，拉伸强度为0·98 MPa，伸长率为68%，密度为550~800公斤／米<sup>3</sup>。因此，其耐磨性和其它性能可以与橡胶制品媲美。另外，自结皮半硬质泡沫塑料可根据不同曲面、形状、线条和不同花纹、颜色要求，调整发泡配方组成，注塑成型。它能在±60℃的温度下循环多次仍不粘手、不单裂如不变形，具良好的气候适应性。

在汽车软饰件上，聚氨酯制品占有绝对的地位。从最初开发的聚氨酯纤维和塑料，到二次大战时开发的硬质聚氨酯泡沫塑料、胶粘剂、涂料以及弹性软质聚氨酯泡沫塑料，进入80年代后又成功地开发、应用了整体自结皮技术和根据汽车的需要发展的RIM及RRIM成型法。所有这些技术更加扩大了聚氨酯泡沫塑料在汽车上的应用范围。目前汽车上使用的聚氨酯塑料制品如下表所示。

汽车用聚氨酯塑料制品

种 类	应 用 范 围
块状软质PUF切片	遮阳板、顶棚衬里、门板内衬、中心支柱、装饰条、隔音板、三角窗装饰条。
软质模塑PUF	座 垫、靠 背。
半硬质PUF	仪表板填料、门柱包皮、控制箱、喇叭座垫、扶手、头枕、遮阳板、保险杠。

续表

种 类	应 用 范 围
硬质 PUF	顶棚衬里、门板内衬
整体自结皮 PUF	扶手、门柱、控制箱、喇叭座垫、转向盘、空气阻流板
弹性 RIM 制品	保险杠、挡泥板、发动机罩、侧后支柱、车门把手、行李箱盖
刚性 RIM 制品	散热器格栅、暖风壳、前阻流板、挡泥板垫、挡泥板、门板、发动机罩、行李箱盖、小车地板
烧铸弹性体	防尘密封、滑动轴承套、转向节衬套、钢板弹簧吊耳衬套、锁头零件、门止块、电缆衬套
热塑性弹性体	减震垫块、钢板弹簧隔垫、弹簧线圈护套、齿轮传动装置罩、格栅、顶棚、车身部件
涂 料	涂刷在保险杠或其它外装件上
复合结构材料	座垫套、隔音、吸震片、门内衬、保险杠、覆盖件、顶棚

### 一、聚氨酯泡沫塑料在汽车座垫上应用

汽车座垫由支撑物即骨架、弹性物和外包皮三部份组成。早期弹性物是钢丝弹簧和少量海绵橡胶。目前国外基本上已全部采用聚氨酯软质泡沫塑料。座垫的主要部件是缓冲垫，它的性能影响到对座垫的性能。现在，汽车上座垫普遍采用软质聚氨酯泡沫塑料成型方法。它比块料切割法更经济，而且能够比较容易得到形状复杂的制品。同时，模塑成型法可以镶嵌骨架，适于制造形状复杂的汽车零部件。

模塑成型法分为冷熟化和热熟化两种。汽车上常用的聚氨酯软质泡沫塑料缓冲垫的物理性能如下表所示。

聚氯酯软质泡沫缓冲的物理性能

物 理 性 质	单 位	热 熟 化 泡 沫			冷 熟 化 泡 沫	
		高 硬 度	中 硬 度	低 硬 度	高 固 弹	标 准
密 度	kg/m <sup>3</sup>	33-35	27-29	27-29	50-58	35-40
回 弹 率	%	40-45	40-50	40-50	60-70	55-60
25% TLD 硬度	N(314 cm <sup>2</sup> )	137-157	118-157	69-88	167-225	127-167
拉伸强度	MPa	0.12-0.15	0.12-0.15	0.08-0.10	0.2-0.24	0.13-0.16
伸 长 率	%	150-170	160-170	140-160	130-140	130-140
撕裂强度	N/cm	5.0-7.0	5.0-7.0	5.0-7.0	6.0-8.0	6.0-8.0
压缩50%永久变形	%	3-6	3-6	4-7	3-6	5-7
压缩90%永久变形	%	8-12	8-12	8-15	8-11	13-16
压缩50%湿热永久变形	%	6-10	6-10	7-11	8-11	13-16

目前，在日本和欧洲，熟熟化法仍占主导地位。这主要是它利用廉价的聚醚多元醇，得到具有低密度、高伸长率、压缩永久变形小的制品。但是，为了适应耗能少、弹性高、耐燃化等方面的技术要求，冷熟化方法使用逐步得到进一步推广。美国和联邦德生产的聚氨酯软质泡沫塑料，75%的制品采用冷熟化方法。现在，国外在生产聚氨酯冷熟化法中，多数使用聚合物多元醇，EO含量为10~15%，分子量为5000~6000，苯乙烯/丙烯腈含量20%。

与熟熟化相比，冷熟化法制造的座垫，省能量、省时间，制品滞后曲线坡度较小，同时其阻燃性能也较好。

座椅骨架目前还是以金属材料为主。

座椅表面材料，70年代以后，逐步使用编织物包皮，主要是以尼龙或聚酯为原料。表皮和缓冲泡沫垫的结合可以采用缝合、火焰层合或模内一体成型的方法。

聚氨酯泡沫塑料在座垫上应用发展方向是使用全MDI的新的快速熟化体系。按照新方法，座垫和头枕分别在2分钟和1分钟内就能脱模。

随着汽车工业的发展，对座垫的各部位物理性质和硬度的要求有所不同。欧洲一些车上座垫的压缩硬度分布，中央部位为5KPa，两边侧部位为13KPa。这种不同硬度的泡沫塑料垫可以通过几种途径实现。最为简单的方法是将不同硬度的泡沫塑料用胶粘剂接合；其次是发泡某种塑料时，加入其它种类的塑料成品，这时可以镶嵌织布、薄膜、玻璃球等填料；目前较先进的技术是采用可以同时发泡不同品种的泡沫体的方法，即使用一个或几个混合头的设备，发不同配方或者只是改变异氰酸指数来达到制造部份异硬度座垫的目的。

的。

最近开发的方向之一是采用热熟化或冷熟化法使座垫整体成型为不同厚度，如臀点保持最大壁厚而其它部位大幅度减薄。

当前比较实用的座垫制造方法是在玻璃纤维增强尼龙伸压成型片材制造的箱型框架上，嵌入厚度120毫米，密度45-50公斤/米<sup>3</sup>、25%ILD硬度约245N/314厘米<sup>2</sup>的聚氨酯泡沫垫，之后用线固定。

## 二、聚氨酯泡沫塑料在汽车仪表板及其它部件上应用

仪表板是汽车主要内饰件之一。从安全角度出发，要求仪表板具有吸收冲击能，防眩和耐燃性。

仪表板、扶手、头枕由半硬质聚氨酯泡沫的原液，在聚氯乙烯等外皮里面发泡而成型。制造仪表板时，在下模中放置表皮材料，上模中固定金属板，其间注入原料液发泡，然后在炉中或直接加热熟化。扶手、头枕也是在外皮内部放入嵌零件，注入原料液发泡而成。表皮材料大部分采用ABS改性的聚氯乙烯膜，也有使用其它复合膜的。表皮与发泡材料一体成型时，应注意二者之间粘得牢固，不应产生空隙。

仪表板和头枕的半硬度聚氨酯泡沫塑料物理要求如下表所示。

## 汽车内装用的半硬质聚氨酯泡沫塑料性能

物理性质	单位	仪表板	头枕
密 度	$\text{kg/m}^3$	140	65
拉伸强度	$\text{kPa}$	588	225
伸长率	%	55	155
撕裂强度	$\text{N/cm}$	19.6	9.8
25%压缩强度	$\text{MPa}$	0.115	—
回弹率	%	—	30
25%硬度	$\text{N/(28.14 cm}^2)$	—	246
压缩 25%永久变形	%	—	7

其它软部件应用包括门内饰板、车顶棚内衬里和地毯。

1. 门内饰板由基体板材和填充材料及表皮材料经过叠、接、焊等加工成一体。填充材料大都使用源的聚氨酯泡沫塑料片，表皮材料大部分为聚氯乙烯，也有使用织物的。

### 2. 车顶棚内衬里

目前国外汽车大都采用成型顶棚衬里，由基材、填充材料和表皮材料层叠一体成型。填充材料为聚氨酯或聚烯烃树脂泡沫材料。粘贴型顶棚是把填充材和表皮层压成型之后，直接粘到顶棚上。

### 2. RIM 法及其在汽车上应用

RIM 法是根据汽车工业发展的需要而开发的一种新成型方法。RIM 的成型速度快，用聚氨酯树脂时，一个周期需要 2~3 分钟，成型压力约为  $294 \text{ kPa}$ 。现在又开发了 RRIM，即把玻璃纤维加到树脂液中成为泥浆的原液再按 RIM 法进行反应成型。但应注意防止

玻璃纤维沉降，堵塞管道和节流孔，加快零件磨损等方面的问题。

PU-RIM 法通常采用两组份，生产过程中还需要脱模剂。其制造设备包括可以调整原液温度的储池，计量供给设备，发泡机，模具和夹紧设备。

在欧洲，首先在菲亚特 126 和伏克斯瓦根 GOLF 车型上的汽车保险杠以及 FERRARI 车的减振器补强材料使用 PU-RIM。其制品完全满足美国 FMVSS No 215 中规定的有关保险杠的法规 PART 581 条，而且设计自由，产品美观，生产成本低。

另外，PU-RIM 制品用于 GM 81 年型奥斯莫比尔运动车的挡泥板，82 年型欧米加 ESC 的挡泥板，83 年型考威特的前端部等。大批量生产的是 82 年型奥尔斯弗劳伦斯的前端部。

### 耐燃软质聚氨酯泡沫塑料进展

软质聚氨酯泡沫塑料是一种可燃烧的有机聚合物，其内部体积大，密度小，广泛用作汽车座垫，隔热材料等。而耐燃软质聚氨酯泡沫塑料是当今科研人员急需解决的问题。

要使软质聚氨酯泡沫塑料耐燃的一种最常用手段是添加阻燃剂。常用的阻燃剂有：

三聚氰胺。

含磷化合物。

卤化物等。

按照成本一效果选择开发用于汽车内泡沫的阻燃剂必须通过有关阻燃标准。

### 一、耐燃高回弹聚氨酯泡沫塑料的化学组分：

#### 1. 羰基多元醇

高分子量高活性多元醇。

高固含量的聚合物多元醇。

改性耐燃高活性多元醇。

#### 2. 二乙醇胺作为TDI发泡的交联剂，同时起到稳定泡沫的作用。与硅油一起作为稳定剂。

#### 3. 锡催化剂

辛酸亚锡，较常用的是二月桂酸二丁基锡作为发泡催化剂。

#### 4. 阻燃剂

采用有关防火剂，再加上三聚氰胺阻燃剂可发挥其防火阻燃的特性，并且能符合有关标准。

#### 5. 异氰酸酯指数

建议TVI指数不要超过115。

#### 6. 硅油表面活性剂

采用硅碳键形式匀泡剂。

#### 7. 胺催化剂

采用低催化活性叔胺催化剂。

### 二 典型配方

#### 1. 低密度( $20\text{kg/m}^3$ )车用泡沫

组 份	Foremaite r 836	TDCP
BASE 3000 MW 多元醇	100	100
水	4·5	4·5
胺催化剂	0·22	0·22
匀 泡 剂	1·0	1·0
50% 辛酸亚锡	0·39	0·4
F - 11	9	9·5
TVI(110指数)	57·74	57·74
阻 燃 剂	8	10
物理性能:		
密度 Kg/m <sup>3</sup>	19·9	20·0
气流 升/分	195	187
25% ILD, kg	11·8	10·9
65%	24·9	23·1
MVSS 302		
燃烧平均值	距离 cm 时间 秒	0·8 4·2
		1·8 9·3

## 2、中密度车用泡沫

组 份	重 量 份
E727 多元醇	100
三聚氯胺	100
水	3·25

组 份	重量份
二乙醇胺	1·4
L-T 307	1·0
胺催化剂	0·35
TCEP	5
防水剂 101	5
TDI 指数	115
密度 kg/m <sup>3</sup>	48
拉伸强度 MPa	75
伸长率%	86
抗撕强度 N/M	265
抗压变形 %	59
火焰扩散系数	<100

高固含量的聚合物多元醇能增加泡沫的硬度，改良伸长率、抗撕裂及拉伸性能。为了达到制品不同的耐燃要求，可采用不同的多元醇体系。典型配方如下：

### 3. 垂直发泡，密度 24 kg/m<sup>3</sup>

#### (1) 配方

聚合物多元醇	75
三聚氰胺	50
R-T 0366	1·0
7 - 9	4·0
阻燃剂 101	4·0

水	3·5
胺催化剂	0·25
二乙醇胺	5·42
TDI	47·08

(2) 机器操作情况

搅拌速度(周/分)	4000~4800
混合头压力(KPa)	100
注气速度(升/分)	2
多元醇温度(℃)	19
三聚氰胺温度(℃)	23
TDI温度(℃)	20
发泡时间(秒)	140
泡沫尺寸(米)	1·65×1·06

(3) 物理性质:

密度(kg/m <sup>3</sup> )	24~26
硬度	50~70
抗拉强度(KPa)	>50
伸长率%	>150
最大压缩变形(%)	10

2. 配方:

(1) 聚合物多元醇	65
三聚氰胺	30
Y-10366	1·0
T-9	1·15

阻燃剂 101	4·0
F - 11	2·0
水	2·4
胺催化剂	0·25
二乙醇胺	4·12
TDI	34·61
(2) 机器操作情况:	
搅拌速度(周/分)	400~4800
混合头压力( KPa )	100
注气速度(升/分)	2
多元醇温度( °C )	19
三聚氰胺温度( °C )	23
TDI 温度( °C )	20
泡沫尺寸(米)	1·65×1·06
(3) 物理性质:	
密度( kg/m <sup>3</sup> )	36~38
硬 度	80~100
抗拉强度( KPa )	>50
伸长率( % )	>160
压缩变形( 最大, % )	8
4. 水平发泡 密度 22kg/m <sup>3</sup>	
(1) 配方:	
聚合物多元醇	62
三聚氰胺	>6

Y - 10366	1·0
T - 9	0·1
阻燃剂 101	4·0
水	4·54
胺催化剂	1·94
TDI	59·1

(2) 机器操作情况

输送带速度(米/分)	3·8-4·0
搅拌速度(周/分)	4000-4300
混合头 压力(KPa)	100
注气速度(升/分)	2
多元醇温度(℃)	22

(3) 物理性能:

密度(kg/m <sup>3</sup> )	22-24
硬度	60-90
抗拉强度(KPa)	≥ 50
伸长率(%)	≥140
压缩变形(最大, %)	12

(2) 水平发泡 密度 4Bkg/m<sup>3</sup>

(1) 配方:

聚合物多元醇E - 727	100
三聚氰胺	200
Y - 10366	1·0
D - 22	0·15
TOEP	5·0

阻燃剂 101	5·0
水	3·25
胺催化剂	0·35
二乙醇胺	1·4
TDI	45
(2) 物理性能:	
密度 (kg/m <sup>3</sup> )	48
倾斜因子	2·72
抗拉强度 (KPa)	75
伸长率 (%)	85
撕裂强度 (N/M)	265
压缩变形 (50%, %)	35