

# 聚氨酯弹性体

## 手册

第二版

山西省化工研究所 组织编写

刘厚钧 主编



化学工业出版社

# 聚氨酯弹性体 手册

第二版

山西省化工研究所 组织编写

刘厚钧 主编

（此处文字模糊，疑似为ISBN或定价信息）



化学工业出版社

· 北京 ·

# 《聚氨酯弹性体手册》(第二版) 编写委员会

主任：温卫东

副主任：刘厚钧 贾林才

委员（按姓氏笔画排序）：

刘 树 刘厚钧 刘凉冰 李 汾 李公民

李汉清 李振柱 张旭琴 郁为民 郑凤云

宫 涛 赵雨花 贾林才 温卫东

# 序

由山西省化工研究所组织技术骨干编写的第一版《聚氨酯弹性体手册》自 2001 年 1 月出版，已过去了整整 10 年。这 10 年也是我国聚氨酯工业飞速发展的时期，各种新的原材料、助剂进入市场，新的设备和新的工艺不断地得到开发和应用。鉴于此，业界读者热盼全面反映聚氨酯弹性体最新进展的专著问世。

应化学工业出版社之邀，山西省化工研究所组织第一版的作者对原版的《聚氨酯弹性体手册》进行了修订。在第一版的总体框架和基础上尽其所能将涉及聚氨酯弹性体的原材料、助剂、生产工艺、设备、应用技术等方面的新成就、新进步编入新的手册中。在章节上，第二版增加了“防护与环境”一章，完善了附录内容，对部分章节进行了删减和扩充。

第一版作者绝大部分已入古稀之年，有的已经作古，他们是我国聚氨酯弹性体发展的奠基者、开拓者和见证人，他们能克服种种困难，将自己多年积累的实践经验和心得体会倾注于该手册，实属难能可贵，可敬可佩。

期冀该书的出版发行能对我国聚氨酯弹性体的发展和技术进步起到积极的作用。

温卫东

2012 年 3 月

# 第一版序

山西省化工研究所从事聚氨酯合成材料及其制品的研发已有近 40 年的历史，在聚氨酯合成材料尤其是聚氨酯弹性体的配方设计、合成工艺、加工成型、分析测试等方面积累了丰富的实践经验，完成了多项科研成果，创新了不少实用技术并开发出一系列国民经济各部门急需的新产品，为我国聚氨酯工业的兴起和发展做出了不可磨灭的贡献。

在这世纪之交，千年更迭之际，应化学工业出版社之邀，我们组织所内聚氨酯研究领域的技术骨干，竭尽我们的所知所能编写了这部《聚氨酯弹性体手册》，该书理论联系实际，资料翔实，数据可靠，既有广泛的实用性，又有一定的理论参考价值。它是广大科技人员心血的结晶、集体智慧的凝聚和多年经验的总结，也是我们山西省化工研究所奉献给全国聚氨酯行业同行们的一份珍贵礼物。

在此书出版之际，我作为山西省化工研究所的现任所长，乐为之序，以示我对参与该书编写的我的同事们的衷心感谢和热烈祝贺。

安孟学

二〇〇〇年十月二十六日

## 第二版前言

聚氨酯的发展走过了 70 多年的里程。由于该类合成材料综合性能出众，而且几乎能用高分子材料的所有加工方法成型，所以应用广泛，发展十分迅速。1998 年全球聚氨酯的消费量还只有 770 万吨，到了 2010 年，达到 1690 万吨，12 年年均增长约 7%。而同期我国聚氨酯的消费量由 77 万吨，约占全球的 10%，迅速攀升到约 500 万吨，约相当于全球的 30%，年均增长率超过 18%。我国经济的高速增长给我国聚氨酯工业的发展带来了难得的机遇。但是，到世纪之交我国聚氨酯的主要原料仍然基本依赖进口，MDI 和 TDI 的扩建及升级改造困难重重，氨纶等聚氨酯的主要原料 PTMG 国内还不能工业生产，浇注用聚氨酯预聚物生产和销售还没有形成市场规模。现在这一被动局面已基本改变。我国不仅已成为全球第一大聚氨酯生产大国，而且是全球聚氨酯主要原料生产大国。无疑，反映近十年来这些巨大变化和进步成为《聚氨酯弹性体手册》再版的主要原因。

山西省化工研究所（原化工部太原化工研究所）自 1964 年成立以来，一直秉承原化工部指示精神，把聚氨酯弹性体和三大合成材料加工助剂作为我所研究开发的两大方向。1985 年由我所组织编写，化学工业出版社出版发行的《聚氨酯弹性体》一书问世。15 年之后，山西省化工研究所应化学工业出版社之约又组织编写了《聚氨酯弹性体手册》，该书自 2001 年 1 月出版发行后，深受业内人士欢迎和读者好评。之后又先后印刷过两次，各地书店早已销售告罄。为了满足读者需求，山西省化工研究所遵照化学工业出版社关于该手册再版的建议和指示精神，迅速成立了以所长温卫东同志为主的编委会，并拟定了编写计划和要求。虽然该手册原作者中有宫涛、赵雨花和张旭琴三位同志荣调先后离开研究所，但原版作者都乐意继续承担任务，并立即开展工作。

第二版不仅增加了近十多年来聚氨酯弹性体领域取得的新进展、新成就，而且主要原料和预聚物的国产品牌成为该书推介的重点。同时，删节了与书名关系不大的部分内容，并再次对保留内容进行了认真修改补充。力争做到概念清楚，重点突出，表述深入浅出，尽量避免各章节内容重复，使该手册第二版在系统性、实用性和准确性方面明显提高，成为业内技术人员手头必备的参考书。但因水平所限，不足之处仍在所难免，恳望读者不吝指正。

刘厚钧

2012 年 3 月

# 第一版前言

聚氨酯的发展走过了 60 多年的里程，由于该类合成材料综合性能出众，而且几乎能用高分子材料的所有加工方法成型，所以应用广泛，发展十分迅速。1998 年全世界聚氨酯的消费量达到 770 万吨，过去 5 年其年均增长率几乎比同期世界 GDP 的年均增长率高了 1 倍，而其中尤以聚氨酯弹性体增长最快。我国聚氨酯的研究和开发比国外晚了约 20 年，但改革开放以来发展迅猛，产量节节上升，1997 年总产量达到 56 万吨，1982 年至 1997 年 15 年间的年均增长率达到 28%，是全球增长最快的地区。而且预计今后仍将保持 15%~17% 的高增长率。

为适应这一强劲的发展势头，我们应化学工业出版社之邀，组织编写了这本《聚氨酯弹性体手册》。该书的编写宗旨是：

- 综合国外的文献资料，结合国内的科研和生产实践，力求全面地反映国内外聚氨酯弹性体发展的情况和水平；

- 对专业技术和理论的阐述力求概念清楚，文字简练，便于理解；

- 较多地介绍了国外大公司的产品牌号、规格、性能、加工和应用，以期扩大读者视野，促进我国产品质量的提高和升级；

- 以数据图表为主，为读者提供大量需要而手头一般难以找到的参考资料和数据。

为了顺利完成本手册的编写工作，我们专门成立了编委会。参加编写的主要成员均长期从事聚氨酯弹性体研究开发，在掌握大量文献资料的基础上，结合自己多年的实践和体会，力求使手册内容在系统性、实用性和准确性方面有所进步。本书初稿完成后，由教授级高工刘厚钧同志对全书进行了统编和审定工作。由于编写时间短促和水平所限，错漏之处在所难免，欢迎读者指正。

编者

二〇〇〇年十月

# 目 录

<b>第 1 章 概述</b> .....	刘厚钧	1	3.1.3 与水的反应 .....	64
1.1 引言 .....		1	3.1.4 与酚的反应 .....	64
1.2 发展与现状 .....		1	3.1.5 与羧酸、酸酐的反应 .....	64
1.3 结构特征 .....		6	3.1.6 与酰胺的反应 .....	65
1.4 合成与加工方法 .....		7	3.1.7 与环氧化合物的反应 .....	65
参考文献 .....		8	3.1.8 与脲的反应 .....	65
<b>第 2 章 原料和配合剂</b> .....	刘厚钧	9	3.1.9 与氨基甲酸酯的反应 .....	66
2.1 低聚物多元醇 .....		9	3.2 交联反应 .....	66
2.1.1 聚酯多元醇 .....		9	3.2.1 硫黄的交联反应 .....	66
2.1.2 聚醚多元醇 .....		14	3.2.2 过氧化物的交联反应 .....	66
2.1.3 其他低聚物多元醇 .....		22	3.2.3 甲醛的交联反应 .....	68
2.2 蓖麻油 .....		24	3.3 异氰酸酯的聚合反应 .....	68
2.3 端氨基聚醚 .....		25	3.3.1 加聚反应 .....	68
2.3.1 脂肪族端氨基聚醚 .....		25	3.3.2 异氰酸酯的缩聚反应 .....	69
2.3.2 芳香族端氨基聚醚 .....		26	3.4 反应历程 .....	70
2.4 多异氰酸酯 .....		26	3.4.1 NCO 基的电子结构 .....	70
2.4.1 合成方法 .....		27	3.4.2 异氰酸酯与活泼氢化合物的反应 .....	70
2.4.2 重要的多异氰酸酯 .....		28	3.5 反应速率 .....	71
2.5 扩链交联剂 .....		38	3.5.1 化学结构对反应速率的影响 .....	72
2.5.1 二胺 .....		39	3.5.2 催化剂对反应速率的影响 .....	78
2.5.2 小分子多元醇和醇胺 .....		45	3.5.3 溶剂对反应速率的影响 .....	81
2.6 配合剂 .....		48	参考文献 .....	81
2.6.1 催化剂 .....		48	<b>第 4 章 聚氨酯弹性体性能与结构的</b>	
2.6.2 水解稳定剂 .....		52	<b>关系</b> .....	刘厚钧 82
2.6.3 阻燃剂 .....		54	4.1 影响性能的结构因素 .....	82
2.6.4 溶剂 .....		55	4.1.1 分子量和交联点分子量的影响 .....	82
2.6.5 脱模剂 .....		57	4.1.2 主链分子结构的影响 .....	82
2.6.6 着色剂 .....		57	4.1.3 侧基和交联的影响 .....	83
2.6.7 填充剂 .....		58	4.1.4 氢键的影响 .....	83
2.6.8 防霉剂 .....		59	4.1.5 物理结构的影响 .....	83
2.6.9 抗静电剂 .....		59	4.2 力学性能与结构的关系 .....	84
2.6.10 抗氧化剂和光稳定剂 .....		59	4.3 耐热性能与结构的关系 .....	86
2.6.11 增塑剂 .....		60	4.4 低温性能与结构的关系 .....	88
2.6.12 其他配合剂 .....		61	4.5 耐水性能与结构的关系 .....	88
参考文献 .....		61	4.6 其他性能与结构的关系 .....	89
<b>第 3 章 聚氨酯化学</b> .....	刘厚钧	63	4.6.1 耐油性和耐化学药品性 .....	89
3.1 与活泼氢化合物的反应 .....		63	4.6.2 介电性能 .....	90
3.1.1 与醇的反应 .....		63	4.6.3 回弹性、阻尼性和内生热 .....	90
3.1.2 与胺的反应 .....		63	4.6.4 光稳定性 .....	90
			参考文献 .....	91



<b>第 5 章 聚氨酯弹性体的聚集态</b>	
<b>结构</b> .....	刘树, 刘凉冰 92
5.1 TPU 的氢键 .....	93
5.1.1 概况 .....	94
5.1.2 影响因素 .....	94
5.1.3 氢键的作用 .....	99
5.2 TPU 的结晶 .....	101
5.2.1 微相结构 .....	101
5.2.2 软段相的结晶 .....	103
5.2.3 硬段相的结晶 .....	104
5.3 TPU 的取向行为 .....	108
5.3.1 结构因素的影响 .....	108
5.3.2 外界因素的影响 .....	110
5.3.3 取向的结果 .....	111
5.3.4 结论 .....	112
5.4 TPU 的聚集态 .....	113
5.4.1 微相结构 .....	113
5.4.2 硬段相形态 .....	115
5.4.3 影响因素 .....	117
5.4.4 形态参数 .....	121
5.4.5 形态与性能 .....	124
参考文献 .....	136
<b>第 6 章 聚氨酯弹性体的特性与应用</b>	
.....	刘厚钧 138
6.1 聚氨酯弹性体的特性 .....	138
6.1.1 硬度 .....	138
6.1.2 力学性能 .....	138
6.1.3 耐油和耐药品性能 .....	145
6.1.4 耐水性能 .....	148
6.1.5 耐热和耐氧化性能 .....	150
6.1.6 低温性能 .....	151
6.1.7 吸振性能 .....	151
6.1.8 电性能 .....	152
6.1.9 耐辐射性能 .....	153
6.1.10 耐霉菌性能 .....	154
6.1.11 生物医学性能 .....	154
6.2 聚氨酯弹性体的应用 .....	154
6.2.1 浇注类制品 .....	155
6.2.2 注射、挤出、模压和压延制品 .....	156
6.2.3 涂覆和黏合制品 .....	156
6.2.4 发泡制品 .....	156
6.2.5 聚氨酯弹性纤维——氨纶 .....	156
6.2.6 水性聚氨酯 .....	156
参考文献 .....	156
<b>第 7 章 聚氨酯化学计算</b> .....	刘厚钧 158
7.1 化学量计算 .....	158
7.1.1 当量 .....	158
7.1.2 胺值 .....	160
7.1.3 异氰酸酯指数 .....	160
7.1.4 分子量 .....	160
7.1.5 交联度 .....	162
7.2 配方计算 .....	163
7.2.1 聚酯配方计算 .....	163
7.2.2 聚醚和聚内酯配方计算 .....	164
7.2.3 端异氰酸酯(基)预聚物配方 计算 .....	165
7.2.4 成品胶配方计算 .....	167
参考文献 .....	169
<b>第 8 章 浇注型聚氨酯弹性体</b>	
.....	贾林才, 赵雨花 170
8.1 概述 .....	170
8.2 原料及配合剂 .....	170
8.3 分类 .....	171
8.4 合成方法 .....	171
8.4.1 预聚物法 .....	171
8.4.2 半预聚物法 .....	171
8.4.3 一步法 .....	172
8.5 生产工艺 .....	172
8.5.1 低聚物多元醇脱水 .....	173
8.5.2 预聚物合成 .....	173
8.5.3 制品生产 .....	178
8.5.4 一步法配方及其制品 .....	182
8.5.5 影响产(制)品性能的因素 .....	182
8.5.6 主要生产设备 .....	204
8.5.7 典型产(制)品 .....	213
8.6 预聚物品种规格介绍 .....	225
8.6.1 山西省化工研究所 .....	225
8.6.2 山东东大一诺威聚氨酯有限 公司 .....	226
8.6.3 日本聚氨酯公司 .....	230
8.6.4 法国博雷公司 .....	235
8.6.5 德国拜耳公司 .....	242
8.6.6 美国科聚亚公司 .....	243
8.6.7 意大利科意公司 .....	249
8.6.8 美国 Mobay 公司 .....	251
8.6.9 美国 UCC 公司 .....	252
8.6.10 美国 Conap 公司 .....	253
8.7 封闭型聚氨酯 .....	253
8.7.1 封闭型 PU 的特点 .....	254
8.7.2 封闭型 PU 的制备 .....	254
8.7.3 封闭剂的选择 .....	255
8.7.4 封闭型 PU 的配方设计 .....	255

8.8 CPU 与金属的黏合 .....	256	10.2.3 TPU 的结构参数 .....	288
8.9 CPU 的着色 .....	257	10.2.4 TPU 配方的计算 .....	290
8.10 模具设计 .....	257	10.2.5 TPU 的合成方法 .....	292
8.10.1 模具设计的要求 .....	258	10.3 TPU 的性能 .....	298
8.10.2 模具材料 .....	258	10.3.1 力学性能 .....	299
8.10.3 分型面的选择 .....	259	10.3.2 物理性能 .....	314
参考文献 .....	260	10.3.3 环境介质性能 .....	324
<b>第 9 章 混炼型聚氨酯弹性体</b>		10.4 TPU 的加工工艺 .....	348
..... 李公民, 郝为民	262	10.4.1 TPU 颗粒的熔融加工 .....	348
9.1 生胶的合成 .....	262	10.4.2 TPU 的溶液加工 .....	360
9.1.1 主要原材料 .....	262	10.5 TPU 的应用 .....	363
9.1.2 生胶的合成方法 .....	263	10.5.1 工业方面 .....	363
9.1.3 合成工艺 .....	264	10.5.2 医疗卫生 .....	364
9.1.4 生胶的贮存 .....	264	10.5.3 体育用品 .....	365
9.2 加工成型工艺 .....	264	10.5.4 生活用品 .....	365
9.3 混炼型聚氨酯弹性体硫化体系 .....	265	10.5.5 军用物资 .....	365
9.3.1 异氰酸酯硫化体系 .....	265	10.5.6 其他行业 .....	366
9.3.2 过氧化物硫化体系 .....	267	10.6 TPU 的品种牌号 .....	366
9.3.3 硫黄硫化体系 .....	269	10.6.1 Estane .....	366
9.4 影响 MPU 性能的因素 .....	270	10.6.2 Pellethane .....	367
9.4.1 低聚物多元醇结构及分子量的影响 .....	270	10.6.3 Irogran .....	368
9.4.2 异氰酸酯结构和用量的影响 .....	271	10.6.4 Desmopan .....	369
9.4.3 异氰酸酯指数的影响 .....	271	10.6.5 Texin .....	371
9.4.4 扩链剂的影响 .....	272	10.6.6 Elastollan .....	372
9.4.5 硫化点位置的影响 .....	272	10.6.7 Pearlthane .....	374
9.4.6 硫化体系的影响 .....	272	10.6.8 WHT .....	375
9.4.7 填充剂的影响 .....	273	参考文献 .....	376
9.5 MPU 的主要特性及应用 .....	273	<b>第 11 章 水性聚氨酯</b>	
9.6 MPU 品种牌号介绍 .....	274	..... 李汉清, 赵雨花	379
9.6.1 Urepan .....	274	11.1 概述 .....	379
9.6.2 Genthane S、SR .....	275	11.2 原料 .....	380
9.6.3 Vibrathane .....	275	11.2.1 软段 .....	380
9.6.4 Elastothane .....	276	11.2.2 硬段 .....	380
9.6.5 Adiprene C、CM .....	277	11.2.3 中和剂 .....	380
9.6.6 HA-1 .....	278	11.2.4 溶剂 .....	380
9.6.7 HA-5 .....	279	11.2.5 其他辅助材料 .....	380
9.6.8 南京-S 胶 .....	280	11.3 合成方法 .....	382
9.6.9 广州 UR101 .....	280	11.3.1 溶液法 .....	383
参考文献 .....	281	11.3.2 预聚物混合法 .....	383
<b>第 10 章 热塑性聚氨酯弹性体</b>		11.3.3 熔体分散缩合法 .....	383
..... 刘树, 刘凉冰	282	11.3.4 酮亚胺-酮连氨法 .....	384
10.1 绪论 .....	282	11.3.5 直接分散法和倒相分散法 .....	384
10.2 TPU 的合成工艺 .....	284	11.3.6 阳离子型水性聚氨酯的合成 .....	384
10.2.1 合成 TPU 的原料 .....	284	11.3.7 阴离子型水性聚氨酯的合成 .....	385
10.2.2 合成 TPU 的基础反应 .....	286	11.3.8 两性离子型水性聚氨酯的合成 .....	386
		11.3.9 非离子型水性聚氨酯的合成 .....	387

11.3.10 水性聚氨酯的交联 .....	388	12.2.6 RIM 材料的性能 .....	432
11.4 生产工艺 .....	390	12.3 聚氨酯鞋底 .....	436
11.4.1 生产工艺流程 .....	390	12.3.1 概述 .....	436
11.4.2 水性聚氨酯的合成工艺 .....	390	12.3.2 原材料 .....	437
11.4.3 影响因素 .....	390	12.3.3 生产工艺 .....	439
11.5 水性聚氨酯分散液的物理化学 .....	392	12.3.4 产品与性能 .....	440
11.5.1 分散液的形成、粒子尺寸和分散液的稳定性 .....	392	12.4 其他典型制品 .....	443
11.5.2 产品组成的统计分布 .....	394	12.4.1 减震制品 .....	443
11.5.3 离子浓度对粒子数目的影响 .....	395	12.4.2 空气滤清器 .....	444
11.5.4 离子型水性聚氨酯中分散粒子的结构和边界层 .....	395	12.4.3 自结皮实芯轮胎 .....	445
11.6 WPU 的结构与性能的关系 .....	396	12.4.4 低密度密封条 .....	445
11.6.1 WPU 的结构 .....	396	参考文献 .....	445
11.6.2 WPU 的性能 .....	398	<b>第 13 章 主要原料、预聚物和弹性体的分析</b> .....	李振柱, 郑风云 447
11.6.3 影响 WPU 性能的因素 .....	402	13.1 概述 .....	447
11.7 WPU 的品种牌号和性能 .....	411	13.2 异氰酸酯 .....	447
11.8 水性聚氨酯的改性 .....	414	13.2.1 纯度与 NCO 含量 .....	447
11.8.1 共混改性 .....	414	13.2.2 总氯 .....	449
11.8.2 共聚改性 .....	414	13.2.3 水解氯 .....	449
11.8.3 有机硅改性 .....	417	13.2.4 酸度 .....	449
11.8.4 纳米改性 .....	417	13.2.5 异构比 .....	450
11.9 WPU 的应用 .....	417	13.2.6 其他分析项目 .....	452
11.9.1 鞋用胶黏剂 .....	417	13.3 聚醚多元醇 .....	452
11.9.2 真空吸塑胶 .....	418	13.3.1 酸值 .....	453
11.9.3 复膜用胶黏剂 .....	419	13.3.2 羟值 .....	453
11.9.4 在纺织工业的应用 .....	419	13.3.3 过氧化物 .....	456
11.9.5 在 PVC 手套生产中的应用 .....	419	13.3.4 其他分析项目 .....	456
11.9.6 在皮革涂饰剂方面的应用 .....	419	13.4 聚酯多元醇 (PES) .....	456
11.10 发展现状及趋势 .....	420	13.4.1 酸值 .....	457
11.10.1 国内水性聚氨酯生产企业简况及市场消费情况统计 .....	420	13.4.2 羟值 .....	458
11.10.2 发展趋势 .....	421	13.4.3 反应指数 .....	460
参考文献 .....	421	13.4.4 水解稳定性 .....	460
<b>第 12 章 微孔聚氨酯弹性体</b> .....	宫涛, 李汾, 张旭琴 423	13.4.5 其他分析项目 .....	460
12.1 概述 .....	423	13.5 端异氰酸酯预聚物 .....	461
12.1.1 加工方法分类 .....	423	13.5.1 异氰酸酯基含量 .....	461
12.1.2 微孔弹性体的性能 .....	423	13.5.2 游离异氰酸酯含量 .....	462
12.1.3 微孔弹性体的应用 .....	424	13.6 聚氨酯弹性体 .....	463
12.2 RIM 聚氨酯 .....	424	13.6.1 初步检验和试验 .....	463
12.2.1 定义 .....	424	13.6.2 红外光谱分析 .....	464
12.2.2 发展沿革 .....	424	13.6.3 色谱法 .....	471
12.2.3 RIM 技术特点 .....	425	13.6.4 热分析 .....	471
12.2.4 原材料 .....	426	13.6.5 核磁共振谱分析 .....	472
12.2.5 RIM 工艺及特性 .....	430	13.6.6 PU 水解及其水解产物的分离和鉴定 .....	475
		13.6.7 溶剂和添加剂的分析 .....	477
		参考文献 .....	478

<b>第 14 章 防护与环境</b> .....	刘厚钧	481	<b>附录</b> .....	刘厚钧	486
14.1 异氰酸酯的防护 .....		481	附录 1 常用分析测试方法标准号 .....		486
14.2 其他有害物质的防护 .....		483	附录 2 硫化橡胶主要物性测试方法要点 (整理) .....		487
14.2.1 二胺 .....		483	附录 3 部分常用计量单位与 SI 单位换算 关系 .....		487
14.2.2 有机溶剂 .....		484	附录 4 聚氨酯文献常用英文略语 .....		488
14.2.3 重金属 .....		484	附录 5 聚氨酯文献常用专业英语词汇 .....		491
14.3 聚氨酯弹性体废品及边角料 .....		484			
参考文献 .....		485			

# 第 1 章 概 述

刘厚钧

## 1.1 引言

所谓弹性体是指玻璃化温度低于室温，扯断伸长率 $>50\%$ ，外力撤除后复原性比较好的高分子材料。而玻璃化温度高于室温的高分子材料称为塑料。在弹性体中，扯断伸长率较大( $>200\%$ )， $100\%$ 定伸应力较小，弹性较好的可称为橡胶。所以，弹性体是比橡胶更为广泛的一类高分子材料，当然这种区别是相对的。实际上在各国标准中，弹性体和橡胶两词的定义并无明确区别，在一定程度上是可以通用的。

聚氨酯弹性体是弹性体中比较特殊的一大类，其原材料品种繁多，配方多种多样，可调范围很大。聚氨酯弹性体硬度范围很宽，低至邵尔 A10 以下的低模量橡胶，高至邵尔 D90 的高抗冲击弹性材料，弹性模量可高达数百兆帕，大大超出了其他橡胶的弹性模量 ( $0.2\sim 10\text{MPa}$ )。所以聚氨酯弹性体的性能范围很宽，它的硬度和弹性模量范围下限超出了橡胶，上限几乎覆盖塑料。除了传统的 CPU、TPU、MPU 材料外，氨纶、防水和铺装材、微孔弹性体、PU 革树脂、软泡和大部分胶黏剂等 PU 材料，从其体物性来看，都可归属于弹性体范畴，只是产品成型工艺和应用不同而已。

聚氨酯弹性体制品的加工方法多种多样。有的采用普通橡胶加工设备成型，有的采用热塑性塑料加工设备成型，有的采用液体浇注成型。除了这三种传统的加工成型方法以外，随着合成工艺和加工应用技术的不断改进和发展，20 世纪 70 年代以后，反应注射模塑 (RIM) 和喷涂聚脲等新的加工成型技术相继问世。聚氨酯弹性体的研究开发，使橡胶和塑料加工的差别进一步缩小。同时应用方面，橡胶、塑料、涂料、胶黏剂相互交叉，在改性方面互相依靠，使橡胶、塑料、涂料等多种材料的加工工艺逐渐结合起来。

## 1.2 发展与现状

聚氨酯的发展经历了 70 多年，如果从异氰酸酯的合成算起，几乎还要往前推一个世纪。早在 1849 年德国化学家伍尔兹 (Wurtz) 就制得了脂族异氰酸酯。1850 年德国化学家霍夫曼 (A. W. Hoffman) 合成了苯基异氰酸酯。但是，直到 1937 年后德国法本公司 (I. G. Farben, Bayer) 的奥托·拜尔 (Otto Bayer) 博士才首先将异氰酸酯用于聚氨酯合成。他用六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 和 1,4-丁二醇反应制得了被命名为 Igmid-U 的聚氨酯纤维。并用甲苯二异氰酸酯和各种多元醇反应得到了聚氨酯弹性体。1942 年德国化学家皮廷 (H. Piten) 首先报道了被称为“i-Rubber”的异氰酸酯橡胶。该种橡胶是由聚己二酸多元醇酯和二异氰酸酯合成的，具有氨基甲酸酯交联结构。据称，同年英国 ICI 公司采用聚酯和 MDI 制得了被命名为瓦尔卡普伦-A (Vulcaprene-A) 的混炼型聚氨酯橡胶。聚氨酯的工业化也是从德国首先开始的。1941~1942 年 Bayer 公司开始中试生产 TDI，并建立了月产 10 吨的装置，生产硬泡、涂料和胶黏剂等聚氨酯产品。1947 年开发了首台生产聚氨酯泡沫塑料的机器。1950 年后开始生产混炼型聚氨酯 (MPU) 和浇注型聚氨酯 (CPU)，商品牌号为 Vulkollan。所以，可以说德国为

世界聚氨酯的发展奠定了化学和工业的基础。

美国在 20 世纪 40 年代初期就开始异氰酸酯和聚氨酯合成研究,并取得了进展,但应用开发没有引起重视。直到第二次世界大战结束,美国对德国的技术和情报进行考察后,这一新领域才引起美国科学家和企业家的极大兴趣。从此加快了开发步伐,并不断取得丰硕成果。1952 年固特异 (Goodyear)、纳赫 (Lackhead) 和杜邦 (Du Pont) 三家公司合作实现了 TDI 的商品化,为聚氨酯的开发创造了条件。1953 年实现了软质聚氨酯泡沫塑料生产。次年便开始用一步法生产软泡,以取代床垫和坐垫中的乳胶泡沫。随后,Goodyear 公司研制成功异氰酸酯硫化的聚氨酯混炼胶 Chemiquon<sup>®</sup>-SL。1954 年和 1959 年 Du Pont 公司相继推出了四氢呋喃聚醚型混炼胶 Adiprene<sup>®</sup>-B 和浇注胶 Adiprene<sup>®</sup>-L,并逐渐用 CPU 替代硬质橡胶。在此期间,通用 (General) 轮胎与橡胶公司开发出另一种混炼胶 Genthane<sup>®</sup>-S。1959 年四氢呋喃聚醚和 MDI 进入市场。随后,MDI 型混炼胶、浇注胶和热塑胶实现了商品化。1960 年古德里奇 (Goodrich) 首先实现了热塑性聚氨酯 (TPU) 的工业生产,其商品牌号为 Ethane<sup>®</sup>。1961 年 Mobay 公司实现了半热塑性聚氨酯的商品化,其牌号为 Texin<sup>®</sup>。20 世纪 60 年代初该公司还首先开发出 MDI 型预聚物及其浇注胶,其商品牌号为 Multrathane<sup>®</sup>-F。随着 MDI 和 CFC 的问市,用模塑发泡生产整皮泡沫制品的技术开发成功,加快了聚氨酯微孔弹性体的开发和应用。总之,到了 20 世纪 60 年代,美国从原料生产到聚氨酯及其制品的开发与加工逐渐形成了一个完整的工业体系,并在世界聚氨酯工业中取得了领先地位。

日本聚氨酯工业主要是通过技术引进和与外国公司合资发展起来的。20 世纪 60 年代初开始生产聚氨酯。1990 年日本聚氨酯消费量达到 62.5 万吨。之后,年消费量不仅没有增长,反而在下降。1996 年降至 40.62 万吨。后缓慢增长。1998~2005 年日本年消费量徘徊于 60 万吨上下。2004 年为 61.7 万吨,比 1998 年仅增加了 2%。

20 世纪 70 年代后,聚氨酯的研究开发进入了以高性能、高效率、低污染和节能为目标的新时期,环保安全和绿色技术成为当今社会经济发展的主流,也是聚氨酯材料研发的重点,并不断取得重大技术进步。其中在聚氨酯弹性体领域最引人注目的成就如下。

① 1970 年开始采用液体注射模塑 (LIM) 和反应注射成型 (RIM) 生产聚氨酯微孔弹性体制品。1974 年美国开始大量采用 RIM 技术生产汽车保险杠和内饰件等大型聚氨酯制品,并于 1980 年后相继开发成功玻璃纤维增强反应注射模塑 (RRIM) 和结构反应注射模塑技术 (SRIM)。这是能量消耗最低的工艺技术之一,扩大了聚氨酯弹性体的应用领域和 MDI 在弹性体领域的应用。

② 20 世纪 70 年代初 Bayer 公司首先将水性聚氨酯 (WPU) 用于皮革涂饰剂,并实现了商品化。水性聚氨酯不燃、无毒、无污染、节能、环保,现在 WPU 的研究开发和应用已扩展到鞋用胶黏剂、合成革、人造革和涂料等领域。

③ 碳化二亚胺和异氰脲酸酯改性的异氰酸酯用于聚氨酯新产品开发,以其优异的耐水解、耐热、阻燃等性能赢得了市场,促进了聚氨酯的发展。

④ 美国 Du Pont 公司和 Uniroyal 等公司实现了对苯二异氰酸酯 (PPDI) 及其弹性体的商品化。用 PPDI 合成的弹性体,其动态力学性能和耐热性能比 NDI 型的 CPU (Vulkollan<sup>®</sup>) 还要好。近年来 NDI、PPDI 型聚氨酯弹性体已成功应用于汽车和高铁减振等领域。

⑤ 美国 ARCO 公司和德国的 Bayer 公司采用新型 DMC (MMC) 催化剂开发成功低不饱和值 (0.005mmol/g 以下) 聚醚 (PPG) 系列产品。该产品的一元醇含量极低,分子量分布窄,能赋予聚氨酯产品良好的物理机械性能和加工成型性能。该工艺节能、降耗、环保、生产效率高,是 20 世纪 60 年代以来 PPG 生产技术的重大突破。我国大型聚醚生产企业已采用国产高效催化剂生产低不饱和度聚醚。在此基础上为了克服间歇法生产效率低等弊端,我国在

研究连续法合成 DMC 基聚醚多元醇新工艺上取得突破, 2007 年上海高桥石化聚氨酯事业部率先实现了 DMC 基聚醚连续化工业生产。该工艺可解决小分子起始剂透导难度大的问题, 大大提高了生产效率, 降低了能耗。此外, 近年国外用过氧化氢氧化丙烯直接生产环氧丙烷 (HP-PO 法) 已实现工业化。与原有氯醇法相比, 废水可减少 70%, 能耗降低 35%, 投资还可减少 25%, 是环氧丙烷生产技术的重大进步。

⑥ 低游离 TDI 含量的预聚物进入市场。据 Uniroyal 公司报道, 20 世纪 60 年代这种预聚物中游离 TDI 的含量约为 0.5%, 90 年代已降至 0.1% 以下。这种预聚物结构规整, 气味小, 毒性低, 贮存稳定, 与 MOCA 混合时黏度增长较慢, 凝胶时间较长, 而脱模时间缩短, 成品率高, 制品的动态力学性能显著提高。此外近年来 Bayer 还推出了贮存期为半年的 NDI 预聚物, 解决了 NDI 预聚物必须现产现用的弊端。

⑦ 一些新的胺类硫化剂进入市场。如美国 Ethyl 公司和 Lonza 公司分别开发了芳族二胺: 3,5-二乙基甲苯二胺 (DETDA)、3,5-二甲硫基甲苯二胺 (DMTDA) 和 4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺) (M-CDEA), Polaroid 公司开发了 Polacure-740M。这些芳胺毒性低, 无致癌之嫌, 可赋予制品较好的性能, 为新产品新技术的开发提供了更多的选择。另据报道, 间苯二酚双( $\beta$ -羟乙基)醚 (HER) 用作 MDI 预聚物硫化剂制备 CPU 弹性体, 其工艺性能和最终产品性能比其异构体 HQEE 更具优势, 并已在 Idespec 化学公司工业生产。近年苏州市湘园特种精细化工公司也开发生产商品牌号为 XYlink 的新型扩链剂系列产品。

⑧ 20 世纪 70 年代 Bayer 等公司推出了无溶剂喷涂聚氨酯弹性体技术。在此基础上, Texaco (即现在的 Huntsman) 公司于 20 世纪 80 年代中期开发成功喷涂聚脲弹性体技术。与前者相比, 该材料不含催化剂, 能快速凝胶固化, 对水分不敏感, 施工时不受环境湿度和温度的影响, 可一次喷涂成型。涂层性能与组成类似的聚氨酯相比, 耐介质、耐热老化更具优势。该技术弥补了原有聚氨酯弹性体难以在立面、斜面、曲面施工成型的不足。它集塑料、橡胶、涂料、玻璃钢诸多功能于一身, 突破了传统环保涂料技术的局限, 具有广阔的应用前景。1995 年开始, 我国青岛海洋化工研究院在黄微波教授的领导下, 开展了该技术的研发。2002 年, 江苏省化工研究所研制成功端氨基聚醚。后来与扬州晨化科技集团有限公司合作生产。但聚脲技术对喷涂设备的要求非常高, 是该技术推广应用的关键。

⑨ 德国 Bayer 和法国 Rhodia 已采用新型气相光气化法制 HDI 和 IPDI。2007 年 BMC (拜耳材料科技公司) 在德国首先建成 3 万吨新型气相光气化生产 TDI 装置, 2010 年 Bayer 在上海建 30 万吨气相光气化生产 TDI 装置。该法可大幅度降低溶剂和能量消耗, 节省投资。

⑩ 20 世纪 90 年代日本日清纺公司实现了熔纺氨纶生产技术。与干法纺氨纶相比, 生产过程不需溶剂, 是一种最为经济、对环境友善的氨纶生产技术。

⑪ 用旋转法浇注成型胶辊。这种成型方法称为 Ribbon Flow (带状流) 技术。它是在高速旋转离心成型片材、管道衬里和齿型胶带的基础上发展起来的。它不需要胶辊模具和高温加热。通过电脑控制, 使辊芯旋转速度、浇注速度和固化速率协调一致, 可成型不同大小的胶辊。后加工量少, 节省能量, 生产效率高, 生产成本降低。

⑫ 生物基多元醇的开发和应用不断取得实质性进展。目前我国的技术已处国际领先水平。北京化工大学在国内率先开发植物油基聚醚多元醇, 并与山东莱州金田化工公司合作, 建成了万吨级生产装置。

除此之外, 20 世纪 70 年代以来在聚氨酯弹性体改性及应用方面, 如 IPN (互穿聚合物网络) 技术、纳米技术、液晶聚氨酯、形状记忆聚氨酯、汽车轮胎胎面胶和生物医学等领域的应用都取得了新成就, 在此就不一一介绍了。

世界对聚氨酯需求不断扩大, 增长速度比预计的还要快。1956 年全球聚氨酯的总产量还

只有 3600t, 1967 年达到 27 万吨, 年均增长率约 20%。1975~1979 年上半年受世界经济衰退和二次能源危机的影响, 不仅没有增长, 反而下降了 1.5%。1983 年下半年恢复增长。1984 年达到 330 万吨, 1996 年上升到 686 万吨, 12 年间年均增长率超过 6%。其中北美约 229.5 万吨, 欧洲约 240 万吨, 亚太(含日本)约 200 万吨。在此期间美国和欧洲的市场增速减慢, 趋于 GDP 增长线。而亚太地区的消费呈强劲增长趋势, 超过 GDP 增长。到 2005 年全球聚氨酯的产量达到 1375 万吨, 1996~2005 年的年均增长率上升到 8%。2010 年全球聚氨酯的产量达到约 1690 万吨, 这 5 年的年均增长率为 4.2%。其中增长最快的是亚太地区, 尤其是中国。2005~2010 年中国聚氨酯消费量年均增长率达到 15%, 远高于 GDP 增长。中国已成为全球最大的聚氨酯生产国(约占全球的 30%), 形成了中国、欧洲、北美三足鼎立的格局。而且可以预见, 几年之后, 中国聚氨酯的产量和消费量将遥遥领先于世界各国。表 1-1 列出了全球聚氨酯产量增长的数据和各地区所占的份额, 可供参考。

表 1-1 全球聚氨酯产量增长的数据和各地区所占的份额

项 目	1956 年	1975 年	1983 年	1990 年	1996 年	2000 年	2005 年	2010 年 <sup>①</sup>	2012 年 <sup>①</sup>
全球产量/万吨	0.36	200	300	500	686	992	1375	1690	1870
产量分布/%									
亚太地区 <sup>②</sup>					22		14	14	12
欧洲					35		27	26	28
北美洲		41.6(美国)	27.4(美国)	29.6(美国)	33		28	20	15
南美洲							3	3	4
中东、非洲							6	7	7
中国					7	9	21	30	34

① 为预计数据。

② 不包括中国。

聚氨酯产品仍以泡沫塑料为主, 占总产量的 55%~60%。而非泡聚氨酯(CASE)占 35%以上, 是增长最快的产品。胶黏剂所占份额很小, 且不断下降。因为大量使用的胶黏剂和兼具黏合剂功能的鞋用聚氨酯胶黏剂、合成革、人造革、涂料等都属 CASE 产品, 不在胶黏剂之列。表 1-2 列出相关数据可供参考。

表 1-2 全球聚氨酯产品类别及份额

产品类型	2000 年		2005 年		2007 年		2012 年(预计值)	
	产量/万吨	份额/%	产量/万吨	份额/%	产量/万吨	份额/%	产量/万吨	份额/%
软泡	367.0	37.0	494.4	36.0	510.0	32.0	579.0	32.0
硬泡	229.0	23.1	342.3	24.9	372.0	23.4	445.0	23.8
CASE	348.5	35.1	479.2	34.9	667.0	41.9	793.0	42.4
黏合剂	47.6	4.8	59.2	4.3	40.0	2.5	30.0	1.6
总计	992.1		1375.1		1589.0		1847.0	

我国聚氨酯研究开发是新中国成立后起步的, 至改革开放前约 30 年基本上是靠自力更生, 在闭关自守的环境下进行的。虽然在 20 世纪 60 年代中期也引进了三套产能各为 3000t 的聚氨酯连续发泡装置, 但所用原材料和技术大都是本国的。总体来说, 不论从聚氨酯原料的品种和质量, 聚氨酯生产加工技术, 产品的质量和数量以及聚氨酯研究开发水平, 我国远远落后于发达国家, 基本上没有形成规模生产, 没有实现全系统工业化。1977 年, 全国聚氨酯的年生产能力仅 1.1 万吨, 实际产量不到 5000t。之后, 我国聚氨酯的发展才步入自力更生和引进外国先进技术相结合的正确轨道。从 20 世纪 80 年代初开始, 不断从国外引进原料和聚氨酯制品的生产技术, 并开始进行合作和技术交流。1984 年, 烟台合成革厂分别从大日本油墨和日本聚



氨酯公司引进的 3200t/年聚酯多元醇、300 万平方米/年聚氨酯合成革和 1 万吨/年 MDI 装置相继投产。沈阳石油化工总厂、天津石化三厂、上海高桥石化三厂、锦西化工总厂等企业引进环氧丙烷聚醚装置，于 1987 年后陆续投产。兰州银光化学材料厂从德国 BASF 公司引进 2 万吨/年 TDI 装置于 1992 年投产。天津市塑料制品厂于 20 世纪 80 年代先后引进平顶发泡、垂直发泡、火焰复合、夹芯板材、汽车模塑坐垫、鞋底和保温套管等 8 条生产线，形成了年产 1 万吨聚氨酯制品的生产能力。1984 年之后，南京橡胶厂、山西省化工研究所等单位先后引进了 10 多台浇注机和多台卧式离心成型机以及其他聚氨酯及制品生产加工设备。随着国外原材料和生产技术的进口，大大加快了我国聚氨酯的发展，提高了我国聚氨酯研究开发和工业化的整体水平。1990 年我国聚氨酯的消费量达到 11.7 万吨，1993 年上升到 27 万吨，1997 年猛增到 56 万吨，已超过当年日本的产量。7 年间年均增长率达到 25%。之后发展速度未减，2000 年达到 90 万吨，2010 年猛增到约 600 万吨。

我国经济的高速发展给我国聚氨酯工业的发展带来了难得的机遇。但是，到了世纪之交，我国聚氨酯的主要原料 MDI 和 TDI 的产量仍远远不能满足国内需求，MDI 和 TDI 基本依赖进口的局面没有改变。氨纶的主要原料 PTMG 国内还没有工业生产，国产聚氨酯预聚物的生产和销售还没有形成市场规模。这些严重制约了聚氨酯工业的发展，成为影响我国聚氨酯工业发展中的最大瓶颈。在此情况下，烟台万华 1 万吨 MDI 装置亟待扩建和升级，而外国不卖给我国技术。20 世纪 90 年代，甘肃白银、山西太原、河北沧州和上海先后引进的 4 套共 7 万吨产能的 TDI 生产装置也问题重重，不能正常运转。在此严峻关头，他们没有退缩和等待，而是坚定信心，迎难而上，决心走自主研发创新之路。烟台万华攻克了道道技术难关，终于掌握了年产 10 万吨以上 MDI 生产的核心技术，成为继德国、美国、日本三国之后第四个拥有 MDI 生产技术自主知识产权的国家。他们在宁波大榭岛新建的 16 万吨装置于 2005 年投产。在烟台扩建的 12 万吨 MDI 装置于 2006 年投产。2009 年底甘肃银光化工集团有限公司也终于有了自己 10 万吨 TDI 的生产技术。同年，我国 PTMG 的产能达到 23.5 万吨，产量 12 万吨。2010 年山东淄博东大一诺威聚氨酯公司生产的聚氨酯预聚物和铺装材料产销量达到 3 万吨，占据了国内大部分市场。在此背景下，许多外国大公司也不愿失掉我国这个大市场，纷纷来中国合作建厂。2006 年 BASF、Huntsman 和上海华恒集团合资在上海漕泾新建 24 万吨 MDI 装置和 16 万吨 TDI 装置投产。2008 年 Bayer (中国) 公司在上海漕泾独资新建 35 万吨 MDI 和 16 万吨 TDI 装置投产，并准备上 2 万吨 HDI 生产装置。到 2008 年我国 MDI 的产能达到 109 万吨，产量 50.3 万吨，当年消费量 81.4 万吨，自给率上升到 60% 以上。TDI 产能达到 39 万吨，产量 22 万吨，当年消费量 39.4 万吨，自给率超过 55%，改变了长期依赖进口的被动局面。加上未来 5 年还将新建产能 85 万吨，届时我国异氰酸酯的产能将达到 234 万吨，基本可以满足国内需求，并有望成为全球最大的异氰酸酯生产和消费大国。表 1-3 收集了部分数据可供参考。

2005 年我国聚氨酯产量为 226.7 万吨。其中软泡 60 万吨，占 26.5%。硬泡 55 万吨，占 24.3%，软硬泡共占 50.8%，低于全球的比例。此外 CPU 6 万吨，占 2.65%。TPU 12 万吨，占 5.3%。防水和铺装材 10 万吨，占 4.42%。氨纶 16 万吨，占 7.1%。鞋底原液 20 万吨，占 8.84%。合成革浆料 19.5 万吨（干树脂），占 8.62%。涂料 11.7 万吨（干树脂），占 5.2%。胶黏剂和密封胶 8 万吨（干树脂），占 3.54%，详见表 1-4。

我国聚氨酯产品种类的分布，泡沫占的比重约 50%，低于全球平均水平（约 60%），而与百姓生活密切相关的行业，如服装、革制品、制鞋等产业所消费聚氨酯的比重比发达国家要大得多。我国人口多，是劳动密集型产业高度集中的国家，是全球日用品加工大国。庞大的需求无疑会大大促进我国氨纶、PU 革、鞋底原液、鞋用 PU 胶黏剂的快速增长。2009 年我国氨纶