



# 聚氨基酯涂料

丛树枫  
喻露如  
编著



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

# 聚氨酯涂料

丛树枫 喻露如 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

聚氨酯涂料/丛树枫, 喻露如编著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 7

ISBN 7-5025-4690-1

I. 聚… II. ①丛…②喻… III. 聚氨酯-涂料  
IV. TQ633

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 061128 号

---

聚氨酯涂料

丛树枫 喻露如 编著

责任编辑: 顾南君

责任校对: 凌亚男

封面设计: 蒋艳君

\*

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

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 9 $\frac{3}{4}$  字数 257 千字

2003 年 9 月第 1 版 2003 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4690-1/TQ·1784

定 价: 24.00 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

## 前 言

聚氨酯是一种发展很快的多功能高分子合成材料，由于原料品种的多样性以及大分子结构的可调节性，可制成泡沫塑料、弹性体、涂料、黏合剂等多种产品形式，用途极其广泛。聚氨酯树脂经过原料及配方的调节和变换，可设计出适合各种材料的保护和装饰涂层以及各种不同用途的多种类型的聚氨酯涂料。聚氨酯涂膜具有优良的柔韧性、耐冲击性、耐化学药品性、高光泽保护性，特别具有优异的耐低温性和耐磨性。

我国聚氨酯涂料的研制和开发始于 20 世纪 50 年代，从 80 年代以来尤其是近 20 年来得到突飞猛进的发展。聚氨酯涂料在产品产量上跃居涂料行业的第三位，仅次于醇酸树脂漆和酚醛树脂漆。聚氨酯涂料之所以能异军突起，是因为它具有许多独特的性能，被广泛地应用于汽车、火车、飞机、船舶、自行车、摩托车、机床、电子、仪表、电器、建筑、桥梁、木器家具以及居室装潢等领域和工业部门的装饰及保护，同时也大量用于石油设施、化工设备、管道、海上平台、海港设施、重型机械等的防腐和装饰。

全书共分十一章，写法上力求具体实用，简洁明确，理论联系实际，着重实际应用的叙述。全书尽量拾取各家之所长，添加笔者点滴之见，为引导读者研究和开发聚氨酯涂料的设计新思路，起到抛砖引玉之目的。全书较全面地介绍了聚氨酯改性油涂料、单组分聚氨酯涂料、双组分聚氨酯涂料、弹性聚氨酯涂料、水性聚氨酯涂料、聚氨酯粉末涂料、聚氨酯的新进展以及聚氨酯涂料的分析和施工应用等。本书不仅适用于从事聚氨酯涂料研究、生产、施工应用的工程技术人员，也可供大专院校师生教学参考。

在本书编写过程中，初稿整理打字等繁琐工作由卞建华、蒋玲

虎、丛晶等同志鼎力协助，最后由卞建华同志编排、文字修订以及校对排完稿，在此一并予以致谢。限于作者水平，错误之处在所难免，敬请读者批评指正，不胜感谢。

编者 于江苏常州

2003年05月01日

# 目 录

第一章 概论 .....	1
第一节 聚氨酯涂料的发展概况 .....	1
第二节 聚氨酯涂料的特点、分类及用途 .....	5
一、特点 .....	5
二、分类 .....	7
三、用途 .....	10
第二章 制备聚氨酯涂料的主要原料 .....	12
第一节 多异氰酸酯单体 .....	12
一、异氰酸酯的命名和分类 .....	12
二、甲苯二异氰酸酯 (TDI) .....	16
三、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) .....	21
四、多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI) .....	25
五、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) .....	26
六、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) .....	27
七、苯二亚甲基二异氰酸酯 (XDI) .....	28
八、三甲基六亚甲基二异氰酸酯 (TMDI) .....	29
九、二聚酸二异氰酸酯 (DDI) .....	30
十、赖氨酸二异氰酸酯 (LDI) .....	31
十一、反丁烯二酸二乙酯二异氰酸酯 (FDI) .....	32
十二、甲基环己基二异氰酸酯 (HTDI) .....	32
十三、二环己基甲烷二异氰酸酯 (HMDI) .....	32
十四、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯 (TMXDI) .....	33
十五、重要异氰酸酯的毒性数据 .....	33
第二节 含活泼氢化合物 .....	34
一、聚酯多元醇 .....	34
二、聚醚多元醇 .....	43
三、油脂类 .....	46

第三节	溶剂	48
一、	聚氨酯涂料用溶剂的类型	49
二、	聚氨酯涂料中“氨基溶剂”概念	50
三、	溶剂的表面张力对聚氨酯涂料性能影响	51
第四节	颜料	52
一、	填充颜料	53
二、	白色颜料	54
三、	彩色颜料	54
四、	合成有机颜料	55
五、	工业生产中颜填料除去微量水的方法	56
第五节	助剂	57
一、	催化剂	57
二、	紫外光吸收剂和抗氧剂	62
三、	流平剂	64
四、	消泡剂	66
五、	增稠剂	66
六、	其他助剂	67
<b>第三章</b>	<b>聚氨酯涂料化学</b>	<b>68</b>
第一节	异氰酸酯的反应活性	68
一、	异氰酸酯的反应机理	68
二、	多异氰酸酯结构与反应活性	69
三、	催化剂对异氰酸酯反应活性的影响	74
四、	温度及溶剂对反应速率的影响	79
五、	氨基键的反应及其聚氨酯涂料的泛黄性	81
第二节	异氰酸酯的一般化学反应	85
一、	异氰酸酯和羟基化合物的反应	85
二、	异氰酸酯和 $-NH_2$ 及 $-SH$ 基化合物反应	86
三、	异氰酸酯的自聚与加聚反应	86
四、	异氰酸酯的其他反应	88
第三节	制备聚氨酯涂料的基本化学反应	88
一、	异氰酸酯与含羟基化合物反应	89
二、	异氰酸酯与水反应	89
三、	异氰酸酯与胺反应	90

四、异氰酸酯与羧酸反应 .....	91
五、异氰酸酯与脲反应 .....	91
六、异氰酸酯与氨基甲酸酯反应 .....	91
七、异氰酸酯与酰胺反应 .....	92
八、异氰酸酯的高温催化反应 .....	92
九、异氰酸酯与酸酐反应 .....	93
十、异氰酸酯与环氧基反应 .....	93
十一、异氰酸酯与芳香族二胺及氯代醋酸乙酯反应 .....	95
十二、异氰酸酯的二聚反应 .....	95
十三、异氰酸酯自聚成三聚体 .....	96
第四节 活泼氢化合物的反应性 .....	96
第五节 聚氨酯涂料化学中的某些特性常数及其计算 .....	100
一、聚氨酯涂料中某些常用原料的当量计算 .....	100
二、异氰酸酯当量和羟基当量的计算 .....	102
<b>第四章 单组分及催化固化聚氨酯涂料 .....</b>	<b>104</b>
<b>第一节 氨基甲酸酯改性油涂料 .....</b>	<b>104</b>
一、反应原理及配方设计原则 .....	104
二、氨基酯油的生产工艺流程及设备 .....	107
三、氨基酯油制备实例 .....	109
<b>第二节 单组分湿固化聚氨酯涂料 .....</b>	<b>114</b>
一、潮气直接固化型聚氨酯涂料 .....	115
(一) 醇解物型单组分湿固化聚氨酯涂料 .....	116
(二) 聚酯型单组分湿固化聚氨酯涂料 .....	127
(三) 聚醚型单组分湿固化聚氨酯涂料 .....	130
二、潜固化型湿固化涂料 .....	132
<b>第三节 封闭型聚氨酯涂料 .....</b>	<b>137</b>
一、苯酚封闭 TDI/TMP 加成物的制备 .....	139
二、苯酚封闭 TDI 三聚异氰脲酸酯反应 .....	140
三、脲封闭的缩二脲多异氰酸酯 .....	141
四、影响封闭的因素及典型封闭实例 .....	141
五、封闭型聚氨酯涂料的特点及应用 .....	144
<b>第四节 催化固化型双组分聚氨酯涂料 .....</b>	<b>144</b>
一、反应性催化剂 .....	145



二、非反应性催化剂 .....	145
三、催化固化聚氨酯清漆的制备实例 .....	146
第五节 湿固化聚氨酯预聚物的计算方法 .....	147
<b>第五章 NCO/OH 型双组分聚氨酯涂料</b> .....	149
第一节 多异氰酸酯组分 (甲组分或 A 组分) .....	150
一、多异氰酸酯加成物 .....	151
二、HDI 缩二脲多异氰酸酯 .....	160
三、三聚多异氰酸酯 .....	162
四、多异氰酸酯预聚物 (亦称预聚体) .....	167
第二节 多羟组分 (乙组分或 B 组分) .....	175
一、蓖麻油及其衍生物 .....	175
二、聚酯树脂 .....	176
三、聚醚树脂 .....	182
四、羟基丙烯酸树脂 .....	182
五、环氧树脂组分 .....	185
六、羟基醇酸树脂组分 .....	189
七、羟基有机硅树脂组分 .....	192
八、其他羟基树脂组分 .....	195
第三节 NCO/OH 型双组分聚氨酯涂料的配制 .....	195
一、成膜原理 .....	195
二、影响涂膜性能的因素 .....	197
三、配方计算 .....	198
四、NCO/OH 型双组分聚氨酯涂料的施工 .....	204
<b>第六章 弹性聚氨酯涂料</b> .....	206
第一节 弹性聚氨酯涂料化学原理 .....	207
一、原料组成 .....	207
二、弹性聚氨酯预聚物的合成反应 .....	208
三、弹性聚氨酯涂料固化成膜反应 .....	210
第二节 弹性聚氨酯涂层交联结构形式 .....	212
一、弹性聚氨酯涂层线型或网状结构模型 .....	212
二、弹性聚氨酯涂膜交联结构模型 .....	212
第三节 弹性聚氨酯涂层结构与物性关系 .....	214
一、分子链段结构与弹性 .....	214

二、交联结构与机械强度的关系 .....	215
三、交联结构与耐温性能 .....	216
四、交联结构与耐候性 .....	218
五、涂层结构与耐水性 .....	219
六、涂层结构与抗霉菌性 .....	220
七、其他性能 .....	221
第四节 弹性聚氨酯涂料的制备 .....	221
一、聚酯型弹性聚氨酯涂料的制备 .....	221
二、聚醚型弹性聚氨酯涂料的制备 .....	225
三、弹性聚氨酯有机硅飞机雷达罩涂料的制备 .....	232
第五节 弹性聚氨酯涂料的应用 .....	237
一、耐油抗渗涂料 .....	238
二、体育运动场地铺面材料 .....	238
三、聚氨酯弹性防水材料 .....	238
四、飞机雷达罩及薄壁油箱涂料 .....	240
五、建筑密封材料及其他方面的应用 .....	241
第七章 聚氨酯粉末涂料 .....	242
第一节 聚氨酯粉末涂料的分类 .....	242
第二节 聚氨酯粉末涂料的特点 .....	242
第三节 聚氨酯粉末涂料的制备 .....	243
一、封闭型聚氨酯粉末涂料的制备 .....	243
二、含有其他官能基团的聚氨酯粉末涂料 .....	248
三、用水乳化型聚氨酯制备聚氨酯粉末涂料 .....	249
第八章 水性聚氨酯涂料 .....	250
第一节 水性聚氨酯的分类和特性 .....	250
一、水性聚氨酯的分类 .....	250
二、水性聚氨酯涂料的性能特点 .....	252
第二节 水性聚氨酯制备用原料 .....	253
一、低聚物多元醇 .....	253
二、多异氰酸酯 .....	253
三、扩链剂 .....	253
四、水 .....	253
五、亲水性扩链剂 .....	254

六、成盐剂 .....	255
七、溶剂 .....	256
八、乳化剂 .....	256
<b>第三节 水性聚氨酯的制备方法</b> .....	257
一、外乳化法 .....	257
二、自乳化法 .....	258
三、熔融分散法 .....	261
四、封端—NCO 乳化法 .....	261
五、转相乳化法 .....	261
六、丙酮法 .....	262
七、酮亚胺/酮连氮法 .....	262
<b>第四节 水性聚氨酯涂料的制备</b> .....	263
一、热塑性水性聚氨酯涂料 .....	263
二、热固性水性聚氨酯涂料 .....	264
三、水溶性聚氨酯涂料 .....	266
<b>第五节 水性聚氨酯涂料的应用与展望</b> .....	270
一、水性聚氨酯涂料的应用 .....	270
二、水性聚氨酯涂料的发展趋势 .....	271
<b>第九章 聚氨酯涂料生产中的工业卫生与环保</b> .....	272
一、聚氨酯涂料生产中的毒性表现 .....	272
二、聚氨酯涂料生产中的废气处理 .....	274
三、聚氨酯工业生产的卫生管理 .....	275
<b>第十章 聚氨酯涂料的新进展</b> .....	279
一、发展聚氨酯涂料的基本原料 .....	279
二、聚氨酯涂料新品种 .....	279
三、涂料用新型聚氨酯聚合物 .....	281
四、大力进行多异氰酸酯预聚物和加成物后处理工艺的研究与开发 工作 .....	282
<b>第十一章 聚氨酯涂料的分析方法</b> .....	283
一、碱溶液的配制及标定 .....	283
二、酸溶液的配制及标定 .....	284
三、酸值和碱值的测定 .....	285
四、羟值的分析 .....	286

五、异氰酸酯的纯度分析 .....	287
六、异氰酸酯预聚物中—NCO基含量的分析 .....	288
七、苯酚封闭的预聚物中有效异氰酸酯含量的分析 .....	288
八、芳香族与脂肪族聚氨酯的鉴别法 .....	288
九、TDI凝固点的测定 .....	289
<b>参考文献</b> .....	<b>290</b>
<b>附录一 国内多异氰酸酯原料主要生产厂家的</b> .....	<b>293</b>
<b>附录二 国外多异氰酸酯原料主要生产厂家的</b> .....	<b>294</b>

# 第一章 概 论

以聚氨酯树脂作为主要成膜物质，再配以颜料、溶剂、催化剂及其他辅助材料等所组成的涂料，称为聚氨酯涂料。

聚氨酯树脂的大分子结构中含有重复的氨基甲酸酯链节，即氨

酯键  $\text{-(}\overset{\text{N}}{\text{|}}\overset{\text{H}}{\text{||}}\text{-C-O)-R-}$ ，故全称是聚氨基甲酸酯树脂，简称为聚氨酯。

聚氨酯是由多异氰酸酯与多元醇（包括含羟基的低聚物）反应生成的。但聚氨酯涂料中并非一定要含有聚氨酯树脂，凡是用异氰酸酯树脂或其反应产物为原料的涂料都统称为聚氨酯涂料。

在聚氨酯涂料所形成的漆膜中，除含有大量的氨酯键外，还可能含有酯键、醚键、缩二脲键、脲基甲酸酯键、异氰脲酸酯键，以及油脂的不饱和键等。在大分子键之间还存在氢键。所以这种树脂用作涂料具有优异的性能，如较强的耐磨性，优良的附着力，优良的耐油、耐酸碱、耐水以及耐化学药品性。

聚氨酯涂料不但具有良好的物化性能，而且具有施工温度范围广的特点。选用不同结构的多异氰酸酯和多元醇化合物反应以改变长链的结构，利用不同的反应条件来调节其分子量的分布和大小、嵌段链的长度与分布，以及交联密度等因素，就可以在很大的范围内变化其特性，以满足不同用途的需要。

到目前为止，还没有哪种聚合物能像聚氨酯那样可在塑料、橡胶、合成纤维、涂料、黏合剂及防水灌浆材料等各个方面都可取得如此广泛的应用。

## 第一节 聚氨酯涂料的发展概况

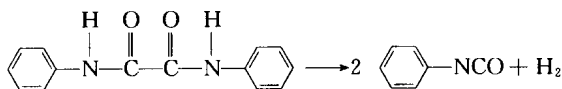
聚氨酯涂料是随着聚氨酯合成化学的发展及聚氨酯材料的广泛

应用而迅速发展起来的。最早出现的异氰酸酯化合物是 1849 年由武尔兹 (Wurtz) 采用烷基硫酸盐和氰酸钾进行复分解反应而制得的:

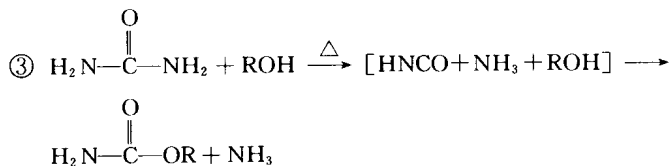
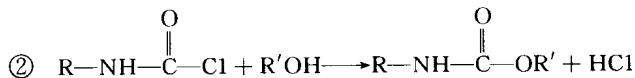
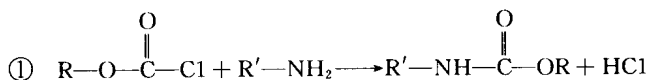


式中 R——烷基。

此后, 于 1850 年美国化学家霍夫曼 (Hofmann) 采用联苯酰胺制得苯基异氰酸酯:



1884 年德国亨切尔 (Hentschel) 等人采用胺或铵盐和酰氯反应, 合成制得异氰酸酯化合物。该反应为异氰酸酯化合物的工业化生产奠定了理论基础。其基本反应为:



在工业上具有实用价值的还有 1937 年德国拜耳 (Otto Bayer) 等公司所研究的异氰酸酯与醇加成的路线。利用多异氰酸酯与多元醇化合物进行的加成聚合反应, 制得了聚氨酯高分子化合物, 此法获得了德国专利。

1993 年, 美国尼龙-66 纤维问世。为了与之抗衡, 争夺纤维市场, 德国卡洛泽斯 (Carothers) 等人于 1941 年, 采用丁二醇和六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 进行加成聚合反应, 制得了聚氨酯纤维。但在性能上赶不上尼龙。在合成纤维领域内, 除了弹性纤维外收获不大。然而, 却发现聚氨酯高分子化合物, 可以用于黏合剂、

涂料、泡沫塑料、橡胶、纺织、皮革等，尤其作为泡沫塑料，在 20 世纪 50 年代逐渐获得推广与发展，成为聚氨酯高聚合物中最主要的用途。

第二次世界大战以后，英、美等国从德国获得了有关聚氨酯树脂的制造技术，经消化吸收后，于 1950 年前后相继开始工业化生产。

日本从德国 Bayer 公司和美国 Du Pont 公司引进该技术，于 1955 年开始了聚氨酯树脂的工业生产。

聚氨酯树脂发泡材料于 1940 年左右问世后，聚氨酯弹性体也开始开发出来了。随后，Bayer 等人研制成功两罐装聚氨酯涂料，该涂料的多异氰酸酯组分牌号为 Desmodur，多羟组分牌号为 Desmophen。1953 年后，德国 Bayer 公司首先开发成功无毒性的多异氰酸酯组分，其牌号为 Desmodur L。1985 年 Bayer 公司研制成功耐候性的脂肪族多异氰酸酯——HDI 缩二脲。

1951 年美国利用干性油及其衍生物与甲苯二异氰酸酯（TDI）反应，制得油改性聚氨酯涂料。以后研制成功双组分催化固化型聚氨酯涂料和单组分湿固化型聚氨酯涂料。聚氨酯树脂在 20 世纪 50 年代获得飞速发展。60 年代世界各国相继研究开发成功聚氨酯合成革、聚氨酯铺面材料及聚氨酯灌浆材料，从而使聚氨酯在土木工程中获得应用。

我国聚氨酯涂料发展始于 1956 年，当时大连染料厂首制成功甲苯二异氰酸酯，随即开展了实验室研究，并在 1958 年进行了聚氨酯涂料的试生产，直到 1965 年在天津、上海等地才有小批量商品涂料生产。当时因受原料、价格、生产工艺和施工等诸多方面的限制，一直发展很慢。20 世纪 60 年代末、70 年代初，随着涂料工业的发展，聚氨酯涂料的各项优异性能逐渐为涂料生产厂和广大用户所认识，原料也有所缓和。生产工艺和施工技术不断完善，为聚氨酯涂料的发展创造了条件，有力地推进了聚氨酯涂料的生产和应用。

在 1969 年以后的十多年里，我国先后成功地开发了六亚甲基

和十亚甲基二异氰酸酯单体的生产工艺，在上海、常州、重庆和大连等地进行了批量的原料生产，解决了脂肪族异氰酸酯涂料的无米之炊问题。在聚氨酯涂料的生产和应用方面取得了许多可喜的成果，如聚氨酯木器漆、环氧-聚氨酯尿素造粒塔防腐漆、聚氨酯油罐漆、脂肪族聚氨酯航空漆、弹性聚氨酯抗渗耐油涂料、聚氨酯改性过氯乙烯出口机床漆、聚氨酯塑胶跑道铺面材料及其标志划线漆等等。

早在 20 世纪 60 年代，我国大连染料厂、常州有机化工厂、太原化工厂和重庆长风化工厂就已建成了生产甲苯二异氰酸酯 (TDI)、多亚甲基多苯基异氰酸酯 (PAPI) 的中试装置，但直到 80 年代末，二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 装置和 TDI 装置先后在山东烟台合成革厂和甘肃白银银光材料厂投产之后，才为我国聚氨酯涂料 (PU 涂料) 工业的发展奠定了原材料基础。尤其进入 20 世纪 90 年代后，我国 PU 涂料以年均 65% 的增长率高速发展，1995 年产量达 127.85 kt，超过硝基漆、丙烯酸树脂漆、环氧树脂漆、油脂漆及天然树脂漆，成为第三大涂料品种，产量仅次于醇酸树脂漆 (363.04 kt) 和酚醛树脂漆 (212.99 kt)。聚氨酯涂料异军突起已成为我国涂料行业的热门话题。据有关资料统计介绍，我国聚氨酯涂料产量在 1980 年仅为 1.699 kt，到 1987 年达到 8.158 kt，1988 年达到 11.457 kt，1997 年达到 110 kt，加上非化工系统生产的数量，聚氨酯涂料的总产量于 1997 年可达 20 万余吨。聚氨酯涂料品种已达 60 余种，其中江苏、上海，湖北三省市的聚氨酯涂料产量占全国总产量的 87% 以上。表 1-1 为我国聚氨酯涂料占全国涂料总产量的比例。

表 1-1 我国聚氨酯涂料占全国涂料总产量的比例

年代	全国涂料产量/kt	聚氨酯涂料产量/kt	聚氨酯涂料所占比例/%
1980	485.43	1.70	0.35
1981	484.55	1.60	0.33
1982	525.56	1.42	0.27
1983	626.59	2.57	0.41



续表

年代	全国涂料产量/kt	聚氨酯涂料产量/kt	聚氨酯涂料所占比例/%
1984	723.44	4.63	0.64
1985	873.42	6.09	0.79
1986	748.29	8.31	1.11
1991	928.39	17.26	1.86
1992	1018.39	24.07	2.36
1993	1060.22	25.97	2.45
1994	1125.27	30.06	2.67
1995	1696.08	127.85	7.54
1996	1208.94	104.30	8.63
1997	1347.48	110.63	8.20

聚氨酯涂料在我国经过 30 多年的发展,已基本上能满足我国国民经济建设的需要。和世界先进国家相比,在品种、数量、技术装备水平等方面,差距还很大。要加快聚氨酯涂料的发展,首要的是加快多异氰酸单体原料的生产,制备出符合聚氨酯涂料内用和外用要求的各类多异氰酸酯单体:TDI、HDI、MDI、XDI(苯二甲甲基二异氰酸酯)、IPDI(异佛尔酮二异氰酸酯)、HTDI(六氢甲苯二异氰酸酯)、HMDI(二环己基甲烷二异氰酸酯)、PAPI(多亚甲基多苯基多异氰酸酯)等。其中 TDI、HDI、MDI、PAPI 的应用最多,尤其用于制造外用耐候性的聚氨酯涂料的各种脂肪族单体以及由此制备的缩二脲、三聚体等尚不能工业化生产,急需在工艺技术和合成装备上尽快加强技术开发,否则将严重影响我国聚氨酯涂料向耐候性、外用方向发展。

## 第二节 聚氨酯涂料的特点、分类及用途

### 一、特点

聚氨酯涂料有许多优良的特点,因此它被广泛地应用于工业部门的各个领域。在某些特殊条件下和较苛刻的环境中也可以得到较好的应用。

(1) 聚氨酯涂料成膜之后,因在大分子结构中含有相当数量的