



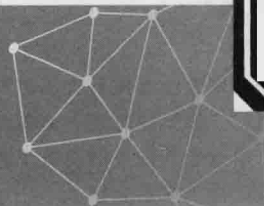
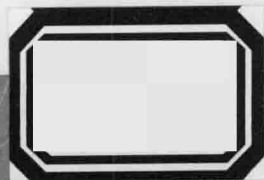
聚氨酯

制品生产手册

陈鼎南 陈童 编著



化学工业出版社



聚氨酯

制品生产手册

陈鼎南 陈童 编著



化学工业出版社

·北京·

本书首先对聚氨酯合成机理、原料与助剂、成型设备、成型模具等基础知识进行了介绍；然后对聚氨酯隔热保温制品、聚氨酯鞋底、聚氨酯跑道、聚氨酯软质泡沫制品、聚氨酯灌浆材料、聚氨酯防水材料、聚氨酯轮胎、聚氨酯筛板等的制备工艺、存在的问题等进行了详细论述；最后对聚氨酯的应用领域以及废料的回收利用进行了简单介绍。

本书可供从事聚氨酯科研开发和生产应用的技术人员参考。

聚氨酯

生产手册

图书在版编目 (CIP) 数据

聚氨酯制品生产手册/陈鼎南, 陈童编著. —北京: 化学工业出版社, 2014. 10
ISBN 978-7-122-21431-7

I. ①聚… II. ①陈…②陈… III. ①聚氨酯-化工生产-技术手册 IV. ①TQ323.806-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 168132 号

责任编辑: 赵卫娟
责任校对: 吴 静

文字编辑: 徐雪华
装帧设计: 孙远博

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 16 $\frac{3}{4}$ 字数 425 千字 2014 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元
京化广临字 2014—29 号

版权所有 违者必究

前言

PREFACE

聚氨酯是新一代人工合成高分子材料，其主要特征是分子链中含有多个重复的“氨基甲酸酯”基团，既有橡胶的弹性，又有塑料的强度和优异的加工性能。因其具有橡胶和塑料的双重优点，使其成为各种高分子材料中唯一一种在塑料、橡胶、泡沫、纤维、涂料、胶黏剂和功能高分子七大领域均有重大应用价值的合成高分子材料，产品渗透到国民经济的方方面面，已成为当前高分子材料中品种最多、用途最广、发展最快的特种有机合成材料。

聚氨酯是许多传统材料如橡胶、塑料、木材、金属、涂料、保温材料等的替代物和部分替代物，广泛应用于纺织、建筑、家电、交通运输等领域。聚氨酯替代天然橡胶时，具有优于橡胶的特性，如轻、防油、弹性好等。近几年聚氨酯鞋底冲击传统橡塑鞋底的趋势十分明显。聚氨酯的翻新轮胎比新的橡胶轮胎耐用度高许多而且环保。聚氨酯用作计算机机箱既防静电，又耐磨。聚氨酯家具替代传统塑料、木材家具，耐用度提高几倍。聚氨酯替代资源匮乏的天然木材十分理想。聚氨酯“人工木材”可锯、可刨，所以人们用它来作装饰线条、顶花、贴脚线条等家庭装饰材料。聚氨酯在建材领域十分活跃，特别是用于墙体保温，表现出非常好的市场前景。聚氨酯外墙涂料抗老化性能是传统涂料无法相比的。聚氨酯塑胶跑道、聚氨酯人体器官等在人们的日常生活中无处不在。

我国聚氨酯工业经过多年的发展，从基本原料到制品和机械设备，已具有相当大的规模。“十二五”期间聚氨酯及上游原料产品仍将有很大的发展空间。预计到2015年年末，我国聚氨酯工业产业规模将达900万~1000万吨，中国将成为世界最大的聚氨酯市场。

笔者根据多年的实际经验，总结了聚氨酯制品生产过程中的各种相关问题，选取有代表性的制品编写成《聚氨酯制品生产手册》，以供从事聚氨酯工业的相关技术人员参考。

由于作者水平有限，书中不当之处，敬请读者批评指正。

编者

2014年7月

目 录 CONTENTS

第 1 章 绪论	1
1.1 聚氨酯的概念	1
1.2 聚氨酯的合成原理	1
1.3 聚氨酯制品配方的基本组成	1
1.4 聚氨酯液体反应成型优势	2
1.5 聚氨酯工业的历史和发展趋势	3
1.5.1 聚氨酯工业的发展史	3
1.5.2 中国聚氨酯工业发展概况	3
1.6 聚氨酯制品的分类	5
第 2 章 聚氨酯制品的原料和助剂	7
2.1 有机异氰酸酯	7
2.1.1 异氰酸酯的分类	7
2.1.2 异氰酸酯主要品种	7
2.1.3 典型的异氰酸酯	12
2.2 有机多元醇	20
2.2.1 聚醚多元醇	20
2.2.2 聚酯多元醇	32
2.3 助剂	33
2.3.1 催化剂	33
2.3.2 表面活性剂	44
2.3.3 发泡剂	45
2.3.4 阻燃剂	64
2.3.5 扩链剂	69
2.3.6 脱模剂	76
第 3 章 聚氨酯制品成型设备	79
3.1 聚氨酯制品成型设备分类	79
3.1.1 聚氨酯设备和工艺	79
3.1.2 聚氨酯浇注设备分类	81
3.2 聚氨酯高压发泡设备	81
3.3 聚氨酯低压发泡设备	84
3.4 聚氨酯软质发泡设备	84

3.5	环戊烷发泡设备	87
3.6	变压真空发泡设备	88
3.7	聚氨酯喷涂设备	94
3.8	扩展机型	98
第4章	聚氨酯制品成型用模具	101
4.1	概述	101
4.2	母样	103
4.3	复杂分型处理	103
4.4	树脂模具的制作工艺	104
第5章	聚氨酯隔热、保温制品	108
5.1	概述	108
5.2	冰箱	109
5.2.1	冰箱发泡生产线	109
5.2.2	冰箱灌注工艺	115
5.3	聚氨酯保温管材	117
5.4	聚氨酯保温套	119
5.5	聚氨酯人工木材和板材	120
5.5.1	人工木材	120
5.5.2	聚氨酯板材	123
第6章	聚氨酯鞋底	129
6.1	聚氨酯鞋底特点	129
6.2	聚氨酯鞋底原料及配方	129
6.3	聚氨酯鞋底生产设备	134
6.4	聚氨酯鞋底成型工艺	137
6.5	浇注型聚氨酯鞋底(CPU)和传统注塑底的比较	140
6.6	制品成型中各影响因素的控制	141
6.6.1	如何满负荷使用流水线	141
6.6.2	模具温度	141
6.6.3	环境温度	142
6.6.4	配比问题	142
6.6.5	循环压力与“喷差”问题	144
6.6.6	浇注流量	145
6.6.7	鞋底浇注中的计量泵问题	146
6.6.8	泵的漏料问题	147
6.6.9	齿轮泵“窜气”问题	148
6.7	流水线生产工艺	149

6.8	无残料机头	153
6.9	连帮成型工艺	154
6.10	PU 鞋底生产流程	155
6.11	聚氨酯鞋底生产中的注意事项	155
第 7 章 聚氨酯跑道		
7.1	聚氨酯跑道概述	159
7.2	聚氨酯塑胶跑道的类型	159
7.3	聚氨酯跑道的结构	161
7.4	聚氨酯跑道的原料	162
7.5	聚氨酯塑胶跑道的技术要求	162
第 8 章 聚氨酯软质泡沫制品		
8.1	聚氨酯软质泡沫体分类	164
8.2	预聚体法	164
8.3	半预聚体法	165
8.4	一步法	165
8.5	常见配方及性能	171
8.6	发泡工艺与设备	173
8.7	软质模塑聚氨酯泡沫	179
8.8	热熟化模塑泡沫体	180
8.9	冷模塑泡沫	183
8.10	包装用聚氨酯泡沫	188
8.11	聚氨酯泡沫切割	191
第 9 章 聚氨酯建筑材料		
9.1	聚氨酯防水材料	197
9.1.1	防水材料分类	197
9.1.2	聚氨酯防水材料特点	198
9.1.3	聚氨酯防水材料的制备及施工	198
9.2	聚氨酯建筑密封胶	205
9.3	聚氨酯灌浆材料	208
9.3.1	聚氨酯灌浆材料的分类及性能	208
9.3.2	聚氨酯灌浆材料的施工及应用	211
9.4	聚氨酯屋面及墙体保温防水	217
9.4.1	国外硬泡聚氨酯防水保温一体化屋面技术发展情况	217
9.4.2	国内硬泡聚氨酯防水保温一体化屋面技术发展现状	217
9.4.3	聚氨酯屋面、墙体保温的特点	218
9.4.4	硬泡聚氨酯喷涂的施工工艺	218

第 10 章 其他聚氨酯制品	222
10.1 聚氨酯轮胎	222
10.1.1 低速轮胎	222
10.1.2 高速轮胎	223
10.1.3 轻型聚氨酯轮胎的设计	225
10.2 聚氨酯筛板	227

第 11 章 聚氨酯制品的应用	230
11.1 聚氨酯制品应用概述	230
11.2 聚氨酯在航空航天工业中的应用	230
11.3 聚氨酯在军事工业中的应用	231
11.4 聚氨酯在汽车工业中应用	233
11.5 聚氨酯在家具行业中的应用	235
11.6 聚氨酯床上用品	237
11.7 聚氨酯在铁路运输中的应用	238
11.8 聚氨酯在船舶工业中的应用	239
11.9 聚氨酯在纺织工业中的应用	241
11.10 聚氨酯在建筑业中的应用	242
11.11 聚氨酯在石油化工中的应用	246
11.12 聚氨酯在包装行业中的应用	249
11.13 聚氨酯在生活、运动、娱乐用品中的应用	251
11.14 聚氨酯在医药工业中的应用	252
11.15 聚氨酯在农业、林业中的应用	252

第 12 章 聚氨酯废料的回收利用	255
12.1 聚氨酯废料回收的物理方法	255
12.2 聚氨酯废料回收的化学方法	257

参考文献	259
-------------------	-----

第 1 章

绪论

1.1 聚氨酯的概念

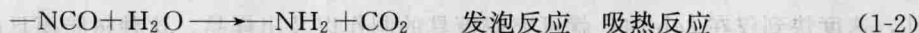
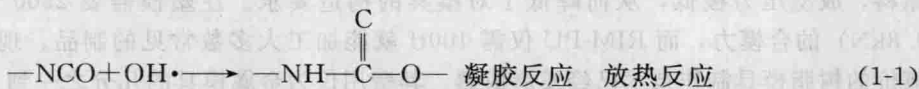
聚氨酯是新一代人工合成高分子材料。它的力学性能、物理化学性能十分特殊。选择不同数目的官能基团和不同类型的官能基，采用不同的合成工艺，能制备出性能各异的聚氨酯产品。如泡沫塑料、弹性橡胶、高光泽性的涂料、高回弹合成纤维、抗挠曲性能优良的合成皮革、粘接性能优良的胶黏剂等。

聚氨酯是聚氨基甲酸酯的简称。凡是在高分子主链上含有许多重复的 —NH—C—O— 基团的高分子化合物统称为聚氨基甲酸酯。

一般聚氨酯是由二元或多元有机异氰酸酯与多元醇化合物（聚醚多元醇或聚酯多元醇）相互作用而得。根据所用原料官能团数目的不同，可以制成线型结构或体型结构的高分子聚合物。当有机异氰酸酯和多元醇化合物均为二官能团时，即可得到线型结构的高聚物，若其中之一或两种，部分或全部具有三个及三个以上官能团时，则得到体型结构的聚合物。由于聚合物的结构不同，性能也不一样。利用这种性质，聚氨酯类聚合物可以分别制成塑料、橡胶、纤维、涂料、胶黏剂等。

1.2 聚氨酯的合成原理

聚氨酯双组分液体反应成型机理：



当然，完整的反应机理还有交联反应。但是，在设计聚氨酯设备及制品工艺过程中，须对上述两项反应有较深的体会与理解。特别是在设备设计和制品成型工艺中，如何运用及控制好这两项反应的热平衡条件十分重要。作为非化学专业人士，可以这样理解上述机理：无机化学中，酸和碱中和反应生成盐和水；有机化学中，醇和酸进行酯化反应生成聚氨酯（氨基甲酸酯）和气体（ CO_2 ）。异氰酸酯（NCO）带弱酸性，聚酯多元醇或聚醚多元醇（OH）带弱碱性。凝胶反应与发泡反应速率，可通过锡胺类催化剂来调节控制，也可通过料温、模温、环境温度进行一定的调节控制。泡孔的均匀度可通过硅油类匀泡剂调节。泡孔的多少与大小可通过外加发泡剂来调节。

1.3 聚氨酯制品配方的基本组成

聚氨酯制品采用的配方主要由下列原料组成。

- ① 聚醚、聚酯或其他多元醇——主反应原料；
- ② 多异氰酸酯（如 TDI、MDI、PAPI 等）——主反应原料；

- ③ 水——链增长剂，同时也是产生二氧化碳气泡的原料来源；
- ④ 交联剂——提高泡沫的力学性能，如弹性等；
- ⑤ 催化剂（胺及有机锡）——催化发泡及凝胶反应速率；
- ⑥ 泡沫稳定剂——使泡沫稳定，并控制孔的大小及结构；
- ⑦ 外发泡剂——汽化后作为气泡来源并可移去反应热，避免泡沫中心因高温而产生“焦烧”；
- ⑧ 阻燃剂——使泡沫塑料具有阻燃性；
- ⑨ 颜料——提供各种色泽；
- ⑩ 脱模剂。

1.4 聚氨酯液体反应成型优势

20世纪70年代初德国将聚氨酯双组分液体反应成型技术，即RIM-PU技术商品化才真正推动了聚氨酯工业的发展。RIM-PU技术的含义：双组分聚氨酯液体反应成型工艺改变了传统的注塑工艺，它不需将聚合物材料先制成颗粒原料，再经熔融注射到模具中二次成型（物理成型），而是直接由双组分液体原料浇注（注射）到模具中常温下一次完成凝胶、发泡反应。

聚氨酯双组分液体反应成型技术为什么会成为一项划时代技术？

（1）材料特性 聚氨酯材料本身具有许多传统材料如橡胶、塑料、金属、木材等无法相比的特性：轻、强度高、耐老化、耐磨、生物相容性好等。

（2）模具费用低 当今社会，实现工业化的多数产品都需要模具，模具既保证产品质量又提高生产效率。传统的模具多数为金属模具，其制作周期长、费用昂贵。而且，各类产品市场要求其外观及结构变化要快。对同一产品，又需多副模具来适应市场需求。其费用的昂贵、制作周期的漫长以及产品成本中模具费用摊销高昂等，阻碍了许多产品的发展。聚氨酯双组分液体反应成型技术较好地解决了这一难题。双组分液体反应成型工艺中，使用的液体原料，成型压力极低，从而降低了对模具的构造要求。注塑模需要2500~5000tf（1tf=9.8kN）的合模力，而RIM-PU仅需100tf就能加工大多数常见的制品。现在，一种快速、廉价的树脂模具制作技术已经发展成熟。其费用仅为金属模具的几分之一到几十分之一。并且，速度快到仅在24h内，就可完成模具的制作以及出样品。这种树脂模具的压缩强度可达到铝模的压缩强度。树脂模具制作的聚氨酯制品表面光洁度也是非常理想的。最近，还开发了一种聚氨酯自成模具技术，即第一次浇注聚氨酯弹性体料，形成聚氨酯弹性体模具型腔，第二次浇注聚氨酯硬泡料到弹性体模具型腔中，反应成型，取出即为聚氨酯硬泡制品。这种工艺不但快速，而且聚氨酯弹性体作模具型腔，取代硅胶类软性模具，费用省了许多，耐用度又提高了很多。不少产品的模具开发费用会大大超过设备投资费用。所以，树脂模具技术和聚氨酯弹性体模具技术在聚氨酯的发展史中有极为重要的作用。相对于传统模具技术，树脂模具技术及聚氨酯模具技术可以说是一次革命性技术。目前，在制鞋业、装饰建材业等领域用得比较成功。聚氨酯即使采用金属模具来做，模具质量也比一般注塑模具轻许多，费用仅为一般注塑模具的1/3~1/2。

（3）设备生产效率高、投资费用低 聚氨酯双组分液体反应成型过程中，双组分液体原料由浇注设备按一定的配比，经混合均匀后，浇注到模具型腔中去化学反应成型。一台浇注机配备一条模具流水线，可实现连续作业。比如：一条60工位的聚氨酯鞋底生产线3~5min即可完成120只模具的连续流程。这种连续流程包括：液体原料浇注进模具—合模—

脱模（取出制品）→喷脱模剂—液体原料浇注进模具。

聚氨酯轮胎的生产成本更低。通常，生产橡胶轮胎的过程很复杂，往往需要使用昂贵的设备，如密闭式混炼机、压光机、挤出机以及平板硫化机，而且其硫化过程长达30~40min。聚氨酯轮胎的加工工艺则完全取消了上述过程，它只需要一个简单的旋转注塑（或浇注）操作过程，且每3min就可以生产出1个新轮胎。与具有相同生产能力的传统轮胎工厂相比，尽管上述两种原材料所耗费的成本差不多，但凭借如此高的生产效率，可以使投资减少10%。

1.5 聚氨酯工业的历史和发展趋势

1.5.1 聚氨酯工业的发展史

有机异氰酸酯是一种不存在于天然界的化合物，最早是由德国化学家沃尔茨（Wurtz）于1849年用烷基硫酸盐与氰酸钾进行复分解反应合成烷基异氰酸酯。当时，没有给异氰酸酯找到合适的用途，更没有将异氰酸酯用于高分子化合物的合成。后来德国化学家拜耳（Bayer）及其同事们，对异氰酸酯的加聚反应进行了研究，发现可以生成各种聚氨酯及聚脲化合物，但实用性还不大。

在德国发展聚氨酯的同时，美国对异氰酸酯也进行研究，双方都在争取时间，希望获得专利权。德国在1941~1942年间，建成了10吨/月的试验车间。美国1946年后也开展了硬质聚氨酯泡沫塑料的研究工作。当时，聚氨酯的性能优良已被人们公认，但因价格高，经济过不了关，所以阻碍了工业应用。直到1952年聚氨酯泡沫体市场开始慢慢扩大。随着泡沫体生产的逐渐成熟，市场供应的不断扩大。聚氨酯工业又发生了一次重大的突破。

聚氨酯泡沫塑料自20世纪50年代工业化以后，一直以惊人的速度发展着，开发比较早的德国和美国名列前茅，特别在20世纪60年代，新品种、新技术、新工艺、新设备大量开发。其他如日本、法国、意大利等国家，首先依靠进口技术，建立聚氨酯工业企业，然后不断扩大生产，适应其他部门的需要，发展速度也很快。世界聚氨酯产量在1956年仅为3600多吨，到1967年已发展成27万多吨。而聚氨酯泡沫塑料在1972年已达125万吨，到1990年增长到450万吨。而1999年已达到800万吨，到2010世界聚氨酯产品产量达到1690万吨。

目前全球聚氨酯泡沫塑料的需求年均增长率一直保持在7%左右，聚氨酯制品中泡沫需求量最大，美国和欧洲聚氨酯泡沫均以软泡为主，占泡沫比例分别为60%和57%，硬泡占比分别为40%和43%。亚洲（尤其是中国）增长速度最快，到2010年，中国聚氨酯市场占全球份额由此前的21%上升到26%，中国将成为全球最大聚氨酯市场，也是全球聚氨酯制造和消费中心。

1.5.2 中国聚氨酯工业发展概况

（1）我国有望成为全球最大聚氨酯原料生产和消费市场 中国聚氨酯工业起步于20世纪50年代末，其后20年发展缓慢。20世纪90年代，随着国内万吨级大型异氰酸酯和聚醚装置的引进投产，中国PU工业步入了飞速发展阶段，至1998年PU原料产量达29.8万吨，制品总产量达65万吨，1989~1998年间PU原料产量年均增长达28.05%，PU制品产量年均增长达23.21%，原料和制品品种分别增加到200多种，质量、应用范围、科研开发水平和能力全面发展，部分达到或接近国际水平。

我国聚氨酯产业以惊人的速度发展，年均增长率达30%以上。中国聚氨酯原料2007年

产能达到 260 万吨/年，聚氨酯制品产量达到 340 万吨。2008 年我国聚氨酯产量约为 480 万吨，已占全球总量的 30% 左右。到 2010 年，我国聚氨酯产量约为 1600 万吨。

据英国 IAL 咨询公司的分析，中国 2006~2009 年聚氨酯 (PU) 产品产量年均增长率为 7.8%，生产量从 2004 年 270 万吨、2006 年 330 万吨增加到 2009 年 410 万吨。软泡 PU 生产量年增长率为 11.1%，达到 2009 年 84 万吨。在硬泡 PU 需求方面，保温材料增长。缺乏原材料将制约中国 PU 工业的发展。

英国 IAL 咨询公司分析显示，2010 年，中国就已超过美国，成为了世界第一聚氨酯生产国，并且成为聚氨酯消费品的重要消费国，消费量可达 1600 万吨。

(2) 中国 PU 原料工业的发展

① 异氰酸酯 (TDI、MDI) 近年年均增长速度为 25%，大大高于世界 3%、亚洲 8% 的增长速度，成为我国化工产品领域中发展最快的领域之一。中国 MDI 的生产始于 20 世纪 60~70 年代末，80 年代初，山东烟台合成革总厂 (现为山东烟台万华聚氨酯股份有限公司) 从日本聚氨酯公司引进 1 万吨/年生产装置，该装置是按 70 年代初 ICI 转让给日本的 2 万吨/年 MDI 装置缩小而成，技术水平属 60 年代末水平。但由于装置规模缩小带来的问题，因而从 1983 年 5 月投产到 1993 年，运转一直不正常，始终未能达到设计能力，最高产量为 8000t。后该厂与青岛化工学院合作，通过产学研相结合，共同进行 MDI 生产技术攻关，终于在 1996 年开发出 2 万吨/年 MDI 制造技术，并于 1998~1999 年实现产业化，后又开发出 4 万吨/年制造技术，并掌握了 8 万吨/年的核心技术。2001 年通过国家 4 万吨/年工业试验性装置的验收，烟台万华成为中国 MDI 的市场主导。烟台万华成为继巴斯夫、拜耳、亨斯迈、陶氏化学和三井武田之后第 6 个拥有 MDI 自主知识产权和制造技术的企业。2002 年烟台万华又开发出 16 万吨/年 MDI 工艺包，并得到国家的支持，于 2003 年在宁波大榭岛开始建设 16 万吨/年 MDI 生产装置。与此同时在老厂也对原装置进行改扩建，使装置能力提高到 13 万吨/年左右。2005 年，将 MDI 装置的生产能力由 16 万吨/年扩大至 (20~30) 万吨/年。2009 年 MDI 的装置能力达到 70 万吨/年。上海的联恒异氰酸酯公司在 2006 年 6 月底投产 24 万吨/年 MDI、16 万吨/年 TDI 以及苯胺和硝基苯等生产装置。2008 年再建一套 40 万吨/年 MDI 生产装置，2010 年投产。

另外，近年来世界各大公司为了增强竞争力，减少运输和降低成本，竞相在中国、韩国、印度及南亚各国和中国台湾等地扩大 MDI/TDI 生产能力。同时，世界大公司在亚洲各地区建立聚氨酯原料供货技术服务中心：如亨斯迈公司在上海、澳大利亚、印度、巴基斯坦和泰国建立了规模不同的聚氨酯原料供货中心；拜耳公司与金陵石化公司建立配制多元醇的合资公司，在新加坡建立面向亚太地区的聚氨酯原料供货技术服务中心；陶氏化学在广州黄埔工业区建立了聚氨酯原料供货中心，并且又购买了浙江太平洋化学有限公司中方的 50% 股权，成为独资公司，主要生产聚醚多元醇；巴斯夫公司在上海建立了聚氨酯原料供货中心；三井公司在中国、泰国、马来西亚及印尼建立了聚氨酯原料供货中心等。

TDI 的情况与 MDI 相比有所不同，因为自 2002 年以来，欧美地区 TDI 需求增长速度较平稳，目前是向高性能和高附加值方向发展，而水性聚氨酯涂料和木用聚氨酯胶黏剂是符合环保发展方向的产品，因此 TDI 还会有一定的发展，但因 TDI 毒性大，很多领域 TDI 有被 MDI 取代之势，估计今后世界 TDI 的发展速度会放慢。国内有 4 家 TDI 生产企业，它们是沧州大化、中国蓝星 (太原化工厂)、甘肃银光、烟台巨力。

我国异氰酸酯市场出现供过于求的局面在所难免。万华 2009 年建成投产，拜耳装置也

在2009年投产,到2009年中国MDI的生产能力上升到139万吨/年左右。2009年中国MDI的需求量大约在85万吨左右,中国国内的MDI处于供过于求的状态。

2010年联恒异氰酸酯公司第二套40万吨/年装置投产,则中国MDI的生产能力达到约180万吨/年,约占世界MDI生产能力的33%,即使有一部分产品出口,但仍将大大超过市场需求。

② 聚醚多元醇 目前中国聚醚多元醇生产能力已达500千吨/年以上,其中14套万吨级装置生产能力为400千吨/年,占总生产能力的81%左右。国内PU用低聚物多元醇主要有聚醚多元醇和聚酯多元醇两类。其中以聚醚多元醇为主,主要用于聚氨酯泡沫。除了环氧丙烷聚醚,还有环氧丙烷-环氧乙烷共聚醚、四氢呋喃聚醚等。目前国内聚醚从2官能度至8官能度,分子量从500至6000以上的各种牌号近百个产品,应用领域包括PU弹性体、软泡、硬泡等。目前国内主要万吨级装置由于引进了较先进的技术及装备,并且大部分配有环氧丙烷装置,解决了聚醚生产的原料质量和数量问题,国产聚醚质量有了较大的提高,已接近或达到同类进口聚醚的水平,基本满足了国内需求,并大大缓解了聚醚多元醇的供需矛盾。

③ 聚酯多元醇 国内现有聚酯多元醇生产厂几十家,大部分能力在千吨以下,总生产能力约100千吨/年。硬质泡沫塑料用的聚酯多元醇,国内用苯酐、涤纶纤维和聚酯薄膜下脚料为原料制造。江苏化工研究所开发了聚酯多元醇JSR801,在组合料中取代50%以上的聚醚多元醇。中国林业科学院林产化工研制成松香聚醚多元醇,并已在广东始兴县林产化工厂、江苏江都市东亚精细化工厂、江西丰城化学合成厂投产。

1.6 聚氨酯制品的分类

(1) 聚氨酯软质泡沫制品

① 聚氨酯软质泡沫制品的特点 材料在常温下质地柔软。

② 典型产品 运输工具(汽车、飞机、铁路车辆的坐垫、顶棚材等);生活用品(床、沙发等的垫材)等。图1-1所示为汽车坐垫和内饰采用聚氨酯软质泡沫的实物。



图1-1 汽车坐垫和内饰采用聚氨酯软质泡沫的实物

(2) 硬质聚氨酯泡沫制品

① 硬质聚氨酯泡沫制品特点 材料在常温下质地较硬。

② 典型产品 建筑材料(隔热);工业用材料(地面储罐设施等的隔热);生活用品(电冰箱等的隔热层、冲浪板等的芯材)。图1-2所示为建筑墙体采用喷涂硬质聚氨酯泡沫进行保温隔热处理剖面图。

(3) 聚氨酯弹性体制品

① 聚氨酯弹性体制品的特点 具有弹性,材料的耐磨性非常好。除了和一般橡胶材料相比较为优越之外,在低速重载情况下,其耐磨性可超过生铁几倍。

② 典型产品 工业用材料,如各种辊筒、软管、轮带、垫圈、齿轮、防振橡胶、轮胎等;电气制品,如绝缘体等;生活用品,如鞋底、实心轮胎等。图1-3所示为采用聚氨酯弹性体做的叉车轮胎产品。

第 2 章

聚氨酯制品的原料和助剂

2.1 有机异氰酸酯

2.1.1 异氰酸酯的分类

在聚氨酯工业中，主要使用的是含有两个以上的一NCO 特性基团的有机二异氰酸酯和有机多异氰酸酯。它们按分子结构基本可分为：芳香族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯和脂环族多异氰酸酯三类；按功能特点，则可分为：通用型多异氰酸酯、非黄变型多异氰酸酯、无机元素型多异氰酸酯及异氰酸酯三聚体衍生物、屏蔽型异氰酸酯衍生物等。

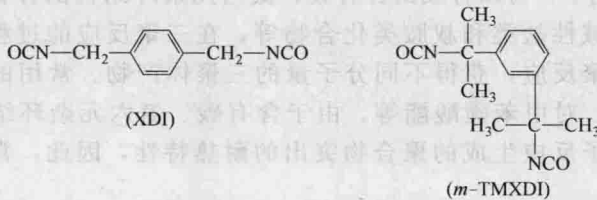
虽然，异氰酸酯三聚体和屏蔽型异氰酸酯衍生物没有一NCO 特征基团，但它们都是由异氰酸酯的一NCO 基团经过转化或屏蔽处理获得。

2.1.2 异氰酸酯主要品种

(1) 通用型有机异氰酸酯 该类异氰酸酯主要是指目前聚氨酯工业中产量大且广泛使用的异氰酸酯。主要有 TDI、MDI 和 PAPI（多苯基甲烷多异氰酸酯）等。这些异氰酸酯大部分品种都具备几十万吨以上生产规模的生产装备，工艺成熟，这类芳香族异氰酸酯均存在光照变黄的缺点。

(2) 非黄变型异氰酸酯 为改善传统芳香族异氰酸酯给聚氨酯材料带来的黄变性，扩大聚氨酯材料的应用领域，在要求色泽稳定的应用场合，应避免这类苯环共轭醌式结构生色团的产生，为此，除使用许多紫外线吸收剂、抗氧化剂等助剂外，人们研究开发了许多非黄变型异氰酸酯。

① 亚甲基型异氰酸酯 在异氰酸基团和芳环之间增加一些烃基，以阻止氨基甲酸酯基团与芳环形成共轭醌式结构。如苯二亚甲基二异氰酸酯（简称 XDI）、间或对 1,4-甲基苯亚甲基二异氰酸酯（简称 *m* 或 *p*-TMXDI）等。



从 XDI、TMXDI 的化学结构来看，在分子中保留了苯环，使聚氨酯材料具有较高的机械强度，同时，由于在苯环和 NCO 之间引入了烃基，使产品克服了黄变现象的发生，制品热效应小，适宜制备大型聚氨酯部件。另外，*p*-TMXDI 不会生成不溶性二聚物沉淀，贮存稳定性好，故广泛用于聚氨酯弹性体、涂料和高压反应注射成型（简称 RIM）聚氨酯材料的生产中。

② 脂肪族和脂环族异氰酸酯 根据对聚氨酯黄变机理的研究，人们合成了脂肪族异氰酸酯，如六亚甲基二异氰酸酯（简称 HDI）、2,2,4-三甲基己烷二异氰酸酯（简称 TMHDI）

等，以及脂环族异氰酸酯，如甲基环己基二异氰酸酯（简称 TDI）、二环己基亚甲基二异氰酸酯（简称 MDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）等。它们都不含芳基，不会产生苯环共轭醌式生色团，不会产生黄变现象，此类异氰酸酯主要用于涂料、纤维等对色泽稳定性要求较高的产品中。



③ 异氰尿酸酯 在聚氨酯材料的合成中，提供适宜的工艺条件，使其在分子结构中生成异氰尿酸酯环状结构，其环上的氧原子被异氰尿酸酯的六元环结构所稳定，环上的叔氮原子没有氢原子连接，在此处不会发生裂解，呈现化学性能稳定的环式结构。例如，苯二甲基二异氰酸酯形成的异氰尿酸酯结构，即使连接在异氰尿酸酯环上芳基的氨基甲酸酯键发生断裂，异氰尿酸酯环上的氮原子也能阻止醌式结构生色团的形成。因此，含有异氰尿酸酯环的聚合物，其耐光、耐热、抗氧化性能都有较大改善。

(3) 元素型异氰酸酯 随着聚氨酯产品应用领域日益扩大，为满足诸如耐高温、耐化学品、阻燃、低发烟量等性能的特殊要求，除了使用各种功能助剂以外，在聚氨酯主链中引入某些“无机”元素，无疑是有效的办法。在这种思路的指导下，在使用“无机”元素改性多元醇聚合物的同时，也开发出许多含有卤素、磷原子等的异氰酸酯，以提高聚氨酯产品的阻燃性；在分子结构中引入硅，硼等元素，提高聚氨酯产品的耐高温性能；在分子结构中引入氟等元素，提高聚氨酯产品的耐化学品侵蚀性能等。

(4) 异氰酸酯三聚化衍生物 人们在研究聚氨酯时发现，在聚合物主链上引入某些杂环结构，能有效地提高聚氨酯材料的耐热性能。异氰酸酯三聚化和引入噁唑烷酮基团等，都是一些提高聚氨酯产品使用温度的有效办法。

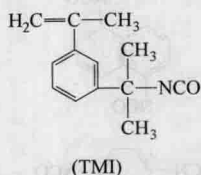
单独使用芳香族异氰酸酯、脂肪族异氰酸酯以及这两类异氰酸酯的混合物为原料，在适当的三聚催化剂的作用下，可以合成出含有碳、氮六元杂环结构的异氰酸酯，常用的三聚催化剂有三烷基磷、碱性盐类和叔胺类化合物等。在三聚反应的过程中，可在任意阶段加入阻聚剂，终止三聚反应，获得不同分子量的三聚体产物。常用的阻聚剂有硫酸二甲酯、磷酸、苯甲酰氯、对甲苯磺酸酯等。由于含有碳、氮六元杂环结构的产物具有较好的贮存稳定性，能赋予反应生成的聚合物突出的耐热特性，因此，常使用这种办法制备耐温型产品。

(5) 屏蔽型异氰酸酯衍生物 异氰酸酯具有高反应活性的—NCO基团，贮存条件严格。为适应异氰酸酯长期贮存、使用等要求，开发出屏蔽型异氰酸酯衍生物，它是利用某些化合物与活泼的—NCO基团反应，使活泼基团转化成为常温下稳定的酰氨基或氨基酯基等，而将高活性的—NCO基团“屏蔽”起来。在使用时，在一定的加热条件下，这些“屏蔽”基团将会立即解封分解，重新生成高活性的—NCO基团，恢复异氰酸酯原有的化学特性，与含活泼氢化合物反应，制备聚氨酯制品。

屏蔽型异氰酸酯衍生物主要用于单组分聚氨酯橡胶、胶黏剂、涂料、水分散聚氨酯体系

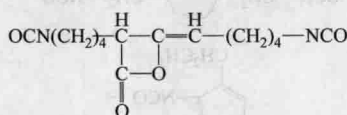
等制品的生产中。

(6) 特种化学结构的异氰酸酯 在聚氨酯生产、应用和性能拓展、提高的过程中,人们不断合成出一些新的异氰酸酯品种,例如乙烯异氰酸酯(TMI)、咪喃二异氰酸酯等。

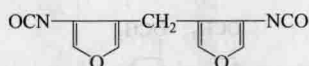


TMI的最大特点是在同一分子结构中,既有传统异氰酸酯具备的—NCO基团,又有可供进行聚合反应的乙烯双键。利用这两种不同的结构特性,既能合成出具有不饱和键的特种聚氨酯预聚物,又能通过乙烯双键进行均聚或共聚反应,对聚氨酯进行改性,提供某些新的生产、加工途径,如辐射硫化等。但在一般情况下,乙烯异氰酸酯中的不饱和键将首先进行反应,然后再由—NCO基团提供交联反应。目前,这种新型异氰酸酯主要用于湿固化型双组分聚氨酯涂料。

含有不饱和双键的新型异氰酸酯,还有下列结构的二异氰酸酯,这种异氰酸酯含有二烯酮结构,它在聚氨酯加成聚合反应中,首先,—NCO基团会与二元醇中的羟基反应,生成在主链上含有不饱和双键的聚氨酯低聚物,然后可使用 β -内酯类化合物与之反应,进行交联。



咪喃二异氰酸酯具有如下化学结构:



它与MDI相比,属低挥发性液态异氰酸酯,毒性较小,适宜制备聚氨酯浇注树脂和反

应注射成型工艺。使用低聚脲($\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$)反应,可以合成出下列结构的二异氰酸酯,它可以与低分子量或高分子量二元醇反应生成含有碳、氮杂环结构的聚氨酯共聚物或嵌段共聚物。其中,若与聚酯二醇共聚反应可以获得熔点较低的高聚物,若与聚醚二醇共聚反应,则能获得熔点较高的高聚物。

主要的异氰酸酯品种及性能见表2-1。

表2-1 主要的异氰酸酯品种及性能

类别	化学名称	结构式	—NCO 含量/%	熔点/°C	沸点/(°C /mmHg)
芳香族	甲苯二异氰酸酯(TDI)		48.2	21	118/10
	4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)		33.5	38	195/5