

第 1 章 绪 论

1.1 聚氨酯树脂的发展史

聚氨酯树脂制成的产品有泡沫塑料、弹性体、涂料、胶粘剂、纤维、合成皮革以及铺面材料等品种。它广泛应用于机电、船舶、航空、车辆、土木建筑、轻工以及纺织等部门，产品与品种逐年递增，在材料工业中占有相当重要的地位，因此，各国都竞相发展聚氨酯树脂工业。

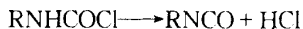
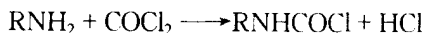
聚氨酯树脂主要原料之一是异氰酸酯，最早是由德国化学家 Wurtz 于是 1849 年用硫酸烷基酯与氰酸钾进行复分解反应制得烷基异氰酸酯：



1850 年 Hofmann 用二苯基草酰胺（diphenyl oxamide）合成了苯异氰酸酯。



1884 年 Hentschel 用胺或（铵）盐类与光气反应制成异氰酸酯，从而为异氰酸酯的工业化奠定了基础：



1937 年，德国 I. G. Farben 公司（Bayer 公司的前身）的 O Bayer 教授及其同事们首先对二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与聚脲化合物，但没有实用价值。

1933 年美国 DuPont 公司的 Carothers 发明了尼龙 66，刺激了德国 I.G. 公司，随即组织了以 Bayer 教授为中心进行研究工作，利用 1,6-己二异氰酸酯和 1,4-丁二醇的加聚反应制成线型聚氨酯树脂，该树脂具有热塑性、可纺性，能制成塑料和纤维。这种聚氨酯

树脂命名为 Igamid U，由这种树脂制成的纤维称为 Perlon U，这种纤维 1944 年仅达到 25t/月的产量。

德国 Bayer 公司在第二次世界大战期间，进一步研究了二异氰酸酯与羟基化合物的反应，制得了硬质泡沫塑料、涂料以及胶粘剂等产品，在 1941~1942 年间建成了 10t/月的聚氨酯树脂制品试验车间。

第二次世界大战后，1945~1947 年，美国有关企业看了 PB 报告中有关聚氨酯树脂的报道，引起了重视，特别是与空军有关的工业更有开发兴趣。1947 年，DuPont 和 Monsanto 公司建造了 2,4-甲苯二异氰酸酯试验车间，在 Good Year Aircraft 公司和 Lockheed Aircraft 公司开始进行硬质聚氨酯泡沫塑料的生产。

日本的星野、岩仓等于第二次世界大战期间也研究了二异氰酸酯的反应，成功的合成了聚六亚甲基四亚甲基氨基酯（polyhexamethylene tetramethylene urethane），并命名为 Poluran，但没有工业化生产。日本于 1955 年从德国 Bayer 公司与美国 DuPont 公司引进技术后才开始聚氨酯树脂的生产。

1952 年 Bayer 公司报道了聚酯型软质聚氨酯泡沫型塑料的研究成果，从而改变了聚氨酯树脂因价格高、不能进一步发展的局面。软质聚氨酯泡沫塑料具有质量轻、密度低、比强度高优点，为聚氨酯工业应用打下了基础。1952~1954 年，Bayer 公司又完成了用异氰酸酯和聚酯多元醇为原料，采用连续法生产出聚酯型软质聚氨酯泡沫塑料，并将该软质泡沫塑料命名为 Moltoprene 商标，申请了专利，在世界上出售这种专有技术。它以甲苯二异氰酸酯、聚己二酸酯多元醇为原料，叔胺为催化剂，离子型乳化剂作泡沫稳定剂，以水为发泡剂，制成的聚酯型软质聚氨酯泡沫塑料具有优良的机械性能以及耐油和耐溶剂性能，但耐湿热老化性能较差，原料成本也较高。

1954 年，美国 Monsanto 公司和 Bayer 公司进行技术合作，成立 Mobay 化学公司，从此在美国开始了聚氨酯原料的生产，泡沫市场也开始慢慢地发展。1957 年，Wyandotte 化学公司制备成功环

氧丙烷-环氧乙烷嵌段共聚醚的聚氨酯泡沫塑料，并实现工业化，由于石油工业提供了价格低廉的环氧丙烷类的聚醚多元醇原料，促使聚醚型聚氨酯泡沫塑料的成本大幅度降低，该制品的耐老化性能均比聚酯型聚氨酯泡沫体有显著提高，是聚氨酯泡沫塑料工业化的突破。1958年，Mobay公司和Union Carbide公司采用了高活性的三乙烯二胺（Dabco）和有机锡作为聚氨酯泡沫塑料的新型催化剂，使聚氨酯发泡工艺由二步法改为一步法，更进一步促进了聚氨酯泡沫塑料的发展。同年，DuPont公司用一氟三氯甲烷（CFC-11）发泡剂制备成功硬质聚氨酯泡沫塑料。可见，美国的聚氨酯工业在世界上占有重要的地位。

英国ICI公司于1957年开发了二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）为原料的聚酯型硬质聚氨酯泡沫塑料，后又用MDI制成聚酯型软质聚氨酯泡沫塑料和聚醚型聚氨酯泡沫塑料，到1964年软质聚氨酯泡沫塑料的产品已超过45 000t。

1961年，用聚合多异氰酸酯即多苯基多亚甲基多异氰酸酯（PAPI）制备硬质聚氨酯泡沫塑料，提高了制品的性能，减少了施工时的毒性。另外，还用PAPI制备成聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬质泡沫塑料，该泡沫塑料具有优良的耐热性能，于1967年投入市场。1969年，Bayer公司首先报道用高压碰撞混合法生产聚氨酯泡沫塑料，展出第一台具有自清洁和循环混合头的反应注射成型（RIM）设备。1974年，美国大量采用RIM工艺生产大型聚氨酯制件。1979年，用玻璃纤维增强的聚氨酯RIM生产汽车挡泥板和车体板。1980年，玻璃纤维增强的结构反应注射成型（SRIM）聚氨酯产品问世。1987年，联合国制定《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》后，聚氨酯泡沫塑料使用的氟氯烃（CFC）发泡剂替代问题，经10余年的努力，已取得显著进展。

1950年，Bayer教授发表了混炼型聚氨酯弹性体的论文，1953年，Muler研究成功液体浇注型聚氨酯弹性体。他们都是采用各种聚酯多元醇与萘-1,5-二异氰酸酯（NDI）反应制成具有不同性能的弹性体，这种类型的弹性体称为Vulkollan。1953年，DuPont公

司将四氢呋喃进行开环聚合制得聚氧四亚甲基二醇，以后制得耐水解、耐低温性能优良的聚氨酯弹性体。1958年，美国 Goodyear Tire & Rubber 公司的 Schollenberger 报道了热塑性聚氨酯弹性体，这种弹性体可采用塑料注射成型、挤出成型的加工方法制成部件，并于 1960 年实现工业化生产，使聚氨酯弹性体的用途更加广泛。

1951年，美国用干性油及其衍生物与甲苯二异氰酸酯反应制得油改性聚氨酯涂料，以后研究成功双组分催化固化型聚氨酯涂料与单组分湿固化型涂料。

1940年，I. G. Farben 公司的研究人员发现异氰酸酯具有特殊的粘合性能，将三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯成功地用于金属与丁钠橡胶的粘接，在第二次世界大战中使用到坦克履带上，为聚氨酯胶粘剂工业奠定了基础。

1958年，人们致力于研究聚氨酯弹性纤维。1959年，DuPont 公司开始生产聚醚型聚氨酯弹性纤维，牌号为 Lycra。1960年美国橡胶公司制成聚酯型聚氨酯弹性纤维，牌号为 Vyrene。

1963年6月，DuPont 公司研究成功聚氨酯合成革，其外观与手感类似于天然皮革，牌号为 Corfam。1964年，日本仓敷人造丝公司也相继制成牌号为可乐丽娜（Clarino）的聚氨酯合成革。

20世纪60年代中期，各国相继研究成功聚氨酯铺面材料以及防水材料，从而使聚氨酯树脂在土木建筑工程中获得应用。

1.2 我国聚氨酯工业的发展史

我国聚氨酯工业起始于20世纪50年代末，至今已有40多年的发展史。1958年大连染料厂开始研究甲苯二异氰酸酯，1962年建成年产500t甲苯二异氰酸酯（TDI）生产装置，为我国聚氨酯工业奠定了基础。1959年上海市轻工业研究所开始聚氨酯泡沫塑料的研究。同期，江苏省化工研究所也进行了聚氨酯树脂以及原料的试验研究。

1964年江苏省化工研究所与南京塑料厂协作，聚醚型聚氨酯软质泡沫塑料投入中试生产。1966年江苏省化工研究所与南京橡

胶厂协作，混炼型聚氨酯弹性投入中试生产。天津化工研究院和天津油漆厂在国内最早开展聚氨酯涂料的研究，直到 1965 年后，在天津、上海等地才有少量聚氨酯涂料生产。上海合成树脂研究所研究成功双组分聚氨酯胶粘剂，1966 年由上海新光化工厂投入工业化生产。1976 年江苏省化工厅组织江苏省化工研究所等单位进行聚氨酯跑道的技术攻关，于 1978 年开始铺设大面积的聚氨酯跑道和各种类型体育场地。1981 年广州人造革厂建成了我国第一套聚氨酯人造革生产装置，山东烟台合成革厂引进日本技术，于 1983 年生产聚氨酯合成革，1984 后开始生产与聚氨酯合成革配套的原料及其浆料。1974 年北京建筑工程研究所开始研究聚醚型聚氨酯防水材料，并进行应用试验。江苏省化工研究所开发成功聚氨酯防水与灌浆材料，于 1982 年在淮阴有机化工厂投入工业化生产，为我国聚氨酯树脂在土木建筑应用领域打下基础。山东烟台氨纶厂引进日本技术，于 1989 年 10 月建成我国第一家氨纶丝生产厂。

我国聚氨酯工业在 1978 年前有一定规模的小工业装置生产，在相当长的一段时间内，由于原料配套工业以及应用开发等工作基础薄弱，发展缓慢，当时聚氨酯树脂总生产能力仅为 1.1 万 t，产量仅 5000t 左右，品种仅有 30 余种，这一阶段是我国聚氨酯工业的初始开创阶段。

1984 年 10 月成立了“全国聚氨酯行业协作组”，协作组下设聚醚、异氰酸酯、泡沫塑料、弹性体、胶粘剂、涂料 6 个专业组，并设立《聚氨酯工业》期刊编辑部，定期出版行业刊物（季刊）。行业协作组经常进行行业情况调查、学术研讨和技术交流，研究行业发展方向，并与国际聚氨酯行业建立联系，组织学术交流等活动。1994 年 12 月经国家批准，中国聚氨酯工业协会正式成立。行业活动开展以来，促使聚氨酯行业发生了巨大变化。

自从 20 世纪 80 年代我国经济政策的改革开放以来，山东烟台合成革厂从日本引进 1 万 t/年 MDI/PAPI 装置，于 1984 年投产，这是我国第一套利用当代先进技术生产 MDI 的装置，使 MDI 生产满足国内市场的需要。银光化学工业公司引进德国技术和设备，于

1990年建成投产 TDI 2 万 t/a 装置技术先进，产品质量好。1987 年沈阳石油化工厂从意大利引进 1 万 t/a 聚醚多元醇装置投产，1989 年天津石化公司三厂和锦西化工总厂各自从日本引进 2 万 t/a 聚醚多元醇装置先后投产。这三套装置自动化程度高，技术先进，产品满足国内市场用户要求。由于既建立了聚氨酯原料生产装置，又引进了生产聚氨酯制品的先进设备，特别是 90 年代随着经济政策的改革开放搞活以来，更加快了聚氨酯工业的迅猛发展，无论产量、品种、技术水平都成倍地增长、提高，产量年平均增长率保持在 15%~17%，1998 年聚氨酯树脂总产量达到 77 万 t。这一阶段可称为我国聚氨酯工业欣欣向荣的上升发展阶段。

1.3 国外聚氨酯树脂的生产与市场

聚氨酯树脂具有可发泡性、弹性、耐磨性、粘接性、耐低温性、耐溶剂性以及耐生物老化性等。因此用途广泛，它是发展较快的一种高分子合成材料，聚氨酯工业已形成较大规模，1998 年后世界聚氨酯树脂产品 770 万 t，2000 年将超过 860 万 t，一般年增长率为 4%~5%，最高达 13%。

聚氨酯树脂的主要原料多元醇、TDI、MDI 已成为国际化商品，其生产技术与设备较为复杂，产品竞争相当剧烈。长期发展的结果使生产相对集中，世界聚氨酯原料生产能力参看表 1-1 和表 1-2。聚氨酯树脂制品种类多，分布较广，生产规模大小并存。世界规模的聚氨酯工业集团主要在美国和西欧，其所在地区也是当今聚氨酯工业最发达的地区，其次是日本。

聚氨酯树脂原料的生产向规模化发展，新建的工厂规模多在 10 万~20 万 t/a。聚醚多元醇、TDI、MDI 等主要原料 80% 左右的生产能力集中在 Dow、Arco、Bayer、BASF、ICI、Shell 等公司。上述公司中有的既生产多元醇又生产异氰酸酯产品，对整个行业的影响很大。聚氨酯树脂的原料生产除大型化外，在工艺上采用连续化、自动化。美国 PAPI 与 MDI 联产的单元生产能力为 9 万 t/a，日本年产 7200t 的 TDI 的工厂只需 20 名操作人员。聚氨酯树脂制

表 1-1 1997 年世界聚氨酯主要原料生产能力 / 万

地区	公司或国别	环氧丙烷(PO)	TDI	MDI
北美	Bayer	—	12.4	16.5
	BASF	—	13.0	12.0
	ICI	—	3.5	17.6
	Dow	89.0	14.0	16.5
	Arco	105.0	13.6	—
	Huntsman	18.0	—	—
	合计	212.0	56.5	62.6
西欧	Bayer	13.5	19.0	29.3
	BASF	10.0	4.0	23.3
	ICI	—	—	23.0
	Dow	42.0	—	21.0
	Arco	49.5	12.0	—
	Enichem	6.0	11.0	9.0
	Shell	17.0	—	—
	其它	4.0	—	4.0
	合计	142.0	46.0	109.6
亚洲	日本	36.9	18.7	28.7
	韩国	13.0	6.6	13.5
	中国	18.0	2.0	1.9
	印尼	14.0	—	—
	合计	81.9	27.3	44.1
其它地区		30.9	9.8	2.7
总计		466.8	139.6	219.0

表 1-2 世界各地聚醚多元醇生产能力 / 万 t

地 区	1995 年	1998 年
美洲	160	180
西欧	142	162
亚太	63	79
其它	35	43
合计	400	464

品的生产中采用电子计算机进行程序控制, 对生产过程中出现的制品质量问题, 由电脑反馈, 调整物料温度、流量、压力等工艺参

数。这就能确保制品的质量，降低原料消耗定额及次品率，提高劳动生产率。

聚氨酯树脂变成消费品需经过三个加工步骤：①用原料化学合成多异氰酸酯和多元醇；用多异氰酸酯和多元醇生产泡沫体、弹性体以及非泡沫材料；③用聚氨酯材料制成家具、垫子、汽车部件、冰箱以及鞋等聚氨酯树脂的制品。

聚氨酯树脂制品应用领域多种多样，但主要分布在以下四个市场：①家具和床垫工业，消耗于该市场的软质聚氨酯泡沫，主要用于生产装饰家具（垫子、靠背、扶手）和床垫；②汽车工业，软泡沫产品的 25%、半硬泡以及整皮半硬泡大部产品均用于生产汽车座垫和内外部件，约占硬质泡沫产量 10%的硬泡用于冷藏货车和拖车以及填充客车空腔中的保温材料，汽车工业还正在采用聚氨酯弹性体制成各种专用部件；③建筑业，硬质聚氨酯泡沫主要用于建筑和工业生产厂家的保温材料，近年来聚氨酯铺地材料及防水材料在土木建筑应用市场发展很快；④设备制造工业，硬质泡沫体其它应用领域是冰箱、冷冻与冷却设备。

聚氨酯树脂产品中，泡沫塑料所占的比例最大，约占 75%，非泡沫占 22%。但在聚氨酯树脂产品中，泡沫塑料所占的比例正在缓慢地下降，被统称为 CASE（涂料、胶粘剂、密封剂、包封材料等）的产品比例不断上升。在发达国家，泡沫塑料所占的比例小一些，例如欧洲为 56%，而在亚太地区则达到 65%。世界各地区在聚氨酯树脂产品的用途分配方面有较大的区别，并且历年的用途分配也在变化。1996 年世界聚氨酯树脂产品消费情况见表 1-3。

表 1-3 1996 年世界聚氨酯树脂产品消费分配情况

消费市场	产品数量/万 t	比例/%
家具、床垫	208.5	30
汽车	104.5	15
建筑	90.5	13
家电	69.6	10
涂料	55	7.9

续表

消费市场	产品数量/万 t	比例/%
鞋类	25	3.6
其它	142.8	20.5
合计	695.9	100

美国聚氨酯树脂产品中硬质泡沫增长较快，年增长率为 5.5%，1997 年产量为 62 万 t，预计 2000 年将达到 73 万 t。软质泡沫增长率较低，约为 4.1%，1997 年产量为 94 万 t，预计 2000 年将超过 100 万 t，RIM（反应注射成型）产品将以每年 4.8% 的速度增长，2000 年产量达 18.4 万 t。以上三类产品的增长得益于近年美国汽车工业的复苏以及建筑业的新的增长。

近年来，欧洲聚氨酯工业发展速度放慢了一些，软质泡沫的年增长率仅为 2.1%，1997 年的消耗量为 80 万 t，预计 2000 年约为 84 万 t。硬泡的增长率略高于软泡，约为 3%，1997 年的消费量为 56.8 万 t，2000 年为 62 万 t。CASE 类产品的年增长率为 4.9%，其中以胶粘剂的增长最快，达到 12.8%，主要原因是胶合板的需求较大。农村产品加工中的下脚料经粘合制成的胶合板成本低，受到建筑与家具产业的欢迎。

日本自 1997 年受亚洲金融危机的冲击，聚氨酯工业也受到一定影响。日本的聚氨酯软泡沫主要应用在汽车工业上，比例高达 60% 以上。由于近期汽车制造业的不景气，软泡生产量下降趋势，从 1990 年高峰时的 21.2 万 t 降至 1996 年的 15.6 万 t，6 年来平均增长率为 -6%。聚氨酯硬泡沫情况较好，1990 年产量为 10.9 万 t，1996 年达到 13.4 万 t，而且发展势头很好。但总体来说，由于日本近年来聚氨酯树脂需求显得疲软，聚氨酯原料的生产能力过剩，因此，日本加强了原料出口。

1.4 国内聚氨酯树脂的生产与市场

我国聚氨酯树脂的生产一直保持高速发展，但原料增长跟不上制品发展的需求。聚醚多元醇引进多套装置相继投产，产品质量不

断改进，目前基本能够满足国内市场的需要。1998年国内聚醚多元醇生产能力见表1-4。

表 1-4 1998年国内聚醚多元醇的生产能力 / 万 t

公 司	环氧丙烷	聚醚多元醇
天津石化公司化工三厂	—	4.0
上海高桥石化公司化工三厂	4.0	4.0
锦化化工集团公司	3.0	2.8
金陵石化公司化工二厂	3.0	2.5
山东东大集团公司	2.0	2.0
沈阳石油化工厂	0.3	1.0
浙江太平洋化学公司	2.0	2.0
九江化工厂	2.0	2.0
其它	5.5	3.1
总计	22.8	23.4

Shell公司等正在筹划与我国合资建设20万t/a级聚醚多元醇生产厂，实现后我国聚醚多元醇的供应状况将会有较大的改善。

我国异氰酸酯生产与需求有巨大差距，近几年已引进4套TDI生产装置，形成7万t/a的生产能力，但至今未达到预期的目标。烟台万华合成革集团有限公司对原先引进的MDI生产装置进行技术改造，生产能力提高50%以上，目前达2万t/a左右。由于异氰酸酯原料缺口较大，因此TDI和MDI90%左右靠进口。1998年进口14万t，1999年进口25万t。ICI公司和BASF公司已决定与我国华谊集团合资在上海漕泾化工园区建设16万t/a的MDI生产厂和13万t/a的TDI生产厂。该项目将在2003年建成，2004年正式投入生产。另外，今后在该化工园区拟建3万t/aIPDI和1万t/aHDI衍生物项目。因此，下世纪初国内异氰酸酯的供应状况将会大大改观。

我国聚氨酯工业，包括从基本原料到制品生产、应用已具有相当规模和一定的技术基础。聚氨酯树脂的制品1998年已达77万t，预计2000年达92万t。我国聚氨酯产品生产量见表1-5。

表 1-5 我国聚氨酯产品的生产量 / 万 t

年 份	1995 年	1997 年	1998 年
软质泡沫体	19.0	22.0	24
硬质泡沫体	10.3	13.0	15
弹性体	3.8	5.5	13.8
涂料	12.7	11.0	11.4
胶粘剂	2.3	4.5	5.0
总产量	48.1	56.0	77 ^①

其中皮革和织物涂饰剂 7.8 万。

软质泡沫在聚氨酯产品中仍占首位，我国曾经历了软泡生产遍地开花式的发展阶段，目前厂家数已缩小，估计仍还有 1200 家左右。据不完全统计，现有机械连续发泡生产线 120 余条，箱式发泡装置上千台。硬质泡沫发展的速度更快，用于冰箱、冷柜、冷藏集装箱等等硬泡约占硬泡总消耗量的 56%，这部分泡沫由产品生产厂家自行发泡制造。较大型的硬泡管材生产企业有 10 余家，主要生产集中供热保温用及冷冻绝热用管材。大型的硬泡板材企业有 30 余家，用于房屋建筑材料。CASE 类产品在我国有着巨大的潜在市场，聚氨酯涂料主要品种为木器家具涂料、地板漆、汽车修补漆、防腐蚀涂料和特种涂料，聚氨酯胶粘剂的发展很快，主要用于复合薄膜的复合、鞋用胶粘剂等。为适应环保要求，急需开发水分散型、反应热熔型以及无溶剂的胶粘剂。另外，聚氨酯弹性体、鞋底原液、聚氨酯合成革浆料以及氨纶纤维发展非常迅速。

我国聚氨酯工业已有相当规模，但与发达国家相比仍有很大差距，主要是产量仍不很大，应用普及程度仍不高，技术水平较低。特别是人均消费量差距更大，1998 年美国消耗聚氨酯软泡 101.6 万 t，硬泡 67.3 万 t，其人口 2.6 亿左右；而我国 12 多亿人口仅消耗聚氨酯软泡 24 万 t、硬泡 15 万 t。我国人均消费量均仅为美国相应人均消费量的 15% 左右。此外，产品品种较少，性能较差，许多特种原料、助剂、半成品、加工设备等还需进口。特别是基本原料有较大缺口，如 TDI、MDI 90% 左右靠进口，聚醚多元醇也只能满足需求的 50% 左右。但最近国家和企业都有引进和改扩、新

建聚氨酯原料的宏大计划，因此，我国聚氨酯树脂的基本原料在 21 世纪初会得到解决。

1.5 聚氨酯树脂的技术发展动态

发达国家对于聚氨酯树脂新技术的开发都很重视，除基本原料大型化外，对制品的工艺技术及其先进的设备不断地在市场上出现，新原料和新品种的开发，更促使聚氨酯树脂工业发展，下面对近年来聚氨酯工业发展的新技术作一归纳。

1.5.1 低不饱和度聚醚多元醇

General Tire 公司首先开发成功了低不饱和度降到 0.005mol/kg 以下的聚醚多元醇，Arco 化学公司取得许可证。选用的催化剂是六氟钴酸锌络合物，催化剂用量在 10^{-6} 级，制得的聚醚多元醇分子量非常接近理论值，不但使聚醚多元醇的质量进一步提高，而且使后处理工艺简化。由它制得的聚氨酯产品具有更好的物理性能。低不饱和度聚醚多元醇制得聚氨酯弹性体，其性能大幅度提高，尤以伸长率的提高最为显著，达到 1000% 以上，比一般聚醚型弹性的伸长率提高 1 倍。这种类型弹性体与聚四氢呋喃聚氨酯弹性体相比，性能上各有特点，在很多场合可以替代使用，而前者价格比较低廉。该低不饱和度聚醚多元醇制得聚氨酯密封剂具有优秀的物理性能，甚至可以与其它类型的高档密封剂媲美，而价格又低，因此应用前景很好。

1.5.2 真空绝热板

ICI 公司开发成功硬质聚氨酯开孔泡沫，泡沫开孔率为 100%，泡孔之间连通，通过抽真空脱除内部的气体。加入气体吸附剂并以保护膜密封，板材具有优良的绝热性能，其绝热效率四倍于传统聚氨酯或三聚异氰酸酯泡沫体。这种真空绝热板，内压降至 0.5Pa 时，导热系数低达 $7\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。该产品有效寿命能达到 15 年。该真空板用于冰箱绝热，结合浇注硬质聚氨酯泡沫，使之充满空隙，形成复合的绝热结构，在原冰箱结构设计不变的情况下，采用真空绝热板替代 35% 的浇注硬泡，可使能耗降低 25%。

1.5.3 液态二氧化碳发泡技术

Cannon 公司首先开发成功制备软质聚氨酯泡沫的一种新方法，是把液体二氧化碳作为物理发泡剂，引入多元醇中后，在改进的设备上成功地生产出低密度的软泡沫，该方法是以二氧化碳为基础的，称“CarDio”法。其工艺过程是把活化剂掺入多元醇后进入标准的 Maxfoam 混合头，在这里预混合，接着把掺合物转移到 CarDio 容器，在这里掺入二氧化碳，然后把掺合物转移到 CarDio 混合头，加入 TDI 这种反应性混合物以后通过叠置的装置（laydown device），将混合物在降落板（fall plate）上起泡。该方法用二氧化碳发泡，除环保方面具有重要意义外，也是发泡技术一种重大改进。该方法较好地解决生产软泡中低密度品种的质量问题，目前已能生产 14kg/m^3 低密度的软泡沫，而且能够保证该泡沫的均匀性及良好的综合性能。

1.5.4 喷涂聚脲弹性体

喷涂聚脲弹性体（SPUA）技术是近十年来为适应环保需求的研制开发的一种新型绿色涂装技术，它是在反应注射成型（RIM）技术的基础上发展起来的，其主要原料是美国 Texaco/Huntsman 公司首先开发的端氨基聚氧化丙烯醚（端氨基聚醚），商品牌号为 Jeffamine。由端氨基聚醚、液态胺扩链剂、颜料、填料以及助剂组成色浆（R 组分），另一组由异氰酸酯与低聚物二元醇或三元醇反应制得（A 组分）。A 组分与 R 组分通过美国 Gusmer 生产的 H 系列主机和 GX-7 系列喷枪进行喷涂或浇注聚脲弹性体。

喷涂聚脲弹性体优点如下。

不含催化剂，快速固化，可在任意曲面、斜面及垂直面上喷涂成型，不产生流挂现象，快至 5s 左右可凝胶，1min 即可达到步行强度。对水分及混合不敏感，施工中不受环境温度、湿度的影响。② 100% 固含量，无污染。③ 优异的柔韧性、耐磨性以拉伸强度等物理性能。④ 具有良好的热稳定性，可在 150℃ 下长期使用，可承受 35℃ 的短时间热冲击。⑤ 可加入各种颜料、填料，制成不同颜色的制品。⑥ 调配方，其制品硬度可从邵氏 A30 到邵氏

D65 间调节。⑦ 组分中可加入短切玻璃纤维增加制品强度。⑧ 使用成套喷涂、浇注设备，施工方便，效率高。设备配有多种切换模式，可以变换体积比进行喷涂或浇注，一次施工达到厚度要求。因此，喷涂聚脲弹性体的应用前景是很广阔的。

1.5.5 改性聚氨酯弹性体

耐性聚氨酯弹性体是国外许多公司投入大量人力、物力进行试验研究的项目，主要研究方法是在分子主链上引入噁唑烷酮及异氰脲酸酯结构。目前日本已在电器和电子工业中将以此技术工业化。德国 Bayer 公司采用新型硅灰石纤维增强的 RRIM 技术制得聚氨酯复合挡泥板，能耐 190 °C 高温。

以 1,4-亚苯基二异氰酸酯（para-phenylene diisocyanate，简称 PPDI）为基合成的聚氨酯弹性体，具有突出的动态力学性能，与 MDI 为基合成的弹性体相比，在较高的温度（150℃）下仍能保持优良的回弹性和挠曲性。DuPont 已使该产品商品化，商品名为 Hylene-P 的产品，其重要的性能甚至优于以 NDI 为基的 Vulkollan。Uniroyal 公司也开发了 PPDI 基聚酯和聚醚预聚体，制得的浇注型弹性体具有优良的综合物理性能，使浇注型聚氨酯弹性体的性能达到了一个新水平。

1.5.6 氟氯烃化合物（CFC）替代技术

1987 年联合国环境计划署在加拿大蒙特利尔召开国际会议，制订了控制 CFC 的法规，即《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》，及其后来制订的修正案，要求发达国家的生产厂家在 1995 年底以前禁止使用 CFC 产品，而发展中国家在 2005 年底以前禁止使用。

聚氨酯泡沫体中使用的 CFC 发泡剂替代技术，经过 10 年的探索与实践逐步成熟，不同国家和地区根据自身的实际情况，在选择替代品和替代路线方面有差别。

软质泡沫生产中的 CFC 替代大部以二氯甲烷路线作为过渡，在零臭氧消耗值（ODP）替代路线中，以二氧化碳发泡方面的技术进展最快。自结皮聚氨酯泡沫以一氟二氯乙烷（HCFC-141b）和二

氟一氯甲烷 (HCFC-22) 作为过渡替代路线, 目前正在向零 ODP 替代转换。发达国家已开发成功全水发泡自结皮生产技术, 并投入生产。对导热系数要求不是特别严格的硬质泡沫, 采用全水发泡是一种较为简便的方法。欧洲地区已选定环戊烷路线, 该地区除了考虑 ODP 为零的基本条件外, 还重视使地球变暖的综合因子 (TEWI 值), 环戊烷是能同时满足这两方面要求的替代物质。日本现在已有 60% 的冰箱生产线采用环戊烷替代路线。目前, 我国也已引进了多条采用环戊烷替代路线。美国重点发展零 ODP 的氢氟烃 (HFC) 类物质作为最终替代品经过遴选试验, 目前集中选用 1, 1, 3, 3, 3-五氟丙烷 (HFC-245fa) 和 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷 (HFC-365mfc) 两个替代产品。

参 考 文 献

- 1 Saunderson J H, Frisch K C. Polyurethanes Part I Chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc. 1962
- 2 李绍雄, 朱吕民. 聚氨酯树脂, 南京: 江苏科学技术出版社, 1992.1~4
- 3 李绍雄, 刘益军. 聚氨酯胶粘剂北京: 化学工业出版社, 1998.1~11
- 4 胡忠伟, 聚氨酯工业. 1999, 14 (1): 1~7
- 5 G. 厄特尔, 阎家宾, 吕梁贤等译校 聚氨酯手册. 北京: 中国石化出版社, 1992. 1~5
- 6 吴持生. 聚氨酯中国'95 国际会议论文集 北京: 1995.1~3
- 7 Frisch K C. 聚氨酯中国'95 国际会议论文集北京: 1995.4~15

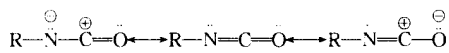
第 2 章 聚氨酯化学

2.1 异氰酸酯的基本反应

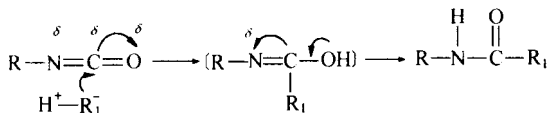
2.1.1 异氰酸酯的反应性

2.1.1.1 异氰酸酯的反应机理

有机异氰酸酯化合物含有高度不饱和键的异氰酸酯基团 (NCO, 结构式 $\text{—N}=\text{C}=\text{O}$), 因而化学性质非常活泼。一般认为, 异氰酸酯基团的电荷分布如下, 它是电子共振结构:



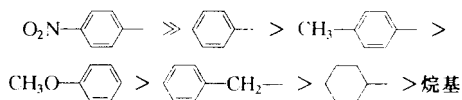
由于氧和氮原子上电子云密度较大, 其电负性较大, NCO 基团的氧原子电负性最大, 是亲核中心, 可吸引含活性氢化合物分子上的氢原子而生成羟基, 但不饱和碳原子上的羟基不稳定, 重排成为氨基甲酸酯 (若反应物为醇) 或脲 (若反应物为胺)。碳原子电子云密度最低, 呈较强的正电性, 为亲电中心, 易受到亲核试剂的进攻。异氰酸酯与活泼氢化合物的反应, 就是由于活泼氢化合物分子中的亲核中心进攻 NCO 基的碳原子而引起的。反应机理如下:



2.1.1.2 异氰酸酯结构对 NCO 反应活性的影响

(1) 诱导效应 上述示意式中, 连接 NCO 基团的 R 基 (即异氰酸酯化合物的“核基”) 的电负性对异氰酸酯的反应活性影响较大, 若 R 是吸电子基团, 它能使 NCO 基团中 C 原子的电子云密度更低, 能提供类似于共轭的稳定性, 使 C 原子具有较强的正电性, 更容易与亲核试剂 (或亲核中心) 发生反应, 所以含吸电子基的异

氰酸酯与活泼氢化合物的活性大。反之，若 R 为给电子基，它会增加 NCO 基团中 C 原子的电负性（即 C 原子电子云密度增大），使其与活性氢化合物的反应活性降低。异氰酸酯的反应活性随 R 基团的性质有下列由大到小的顺序：



由于芳香族二异氰酸酯中来两个 NCO 基团之间相互发生诱导效应，促使芳香族二异氰酸酯反应活性增加。因为第一个 NCO 基团参加反应时，另一个 NCO 基团起吸电子取代基的作用，这种诱导效应对于能产生共轭体系的芳香族二异氰酸酯则特别明显。

含与 NCO 基相连苯环的几种芳香族异氰酸酯与羟基化合物反应的反应速率常数见表 2-1。

表 2-1 芳香族异氰酸酯与醇反应的相对速率常数

反 应 程 度	10%	50%	90%
苯异氰酸酯	1.2	1.1	1.1
邻甲苯异氰酸酯(<i>o</i> -PDI)	—	0.88	—
间苯二异氰酸酯(<i>m</i> -PDI)	6.0	4.4	2.5
对苯二异氰酸酯(<i>p</i> -PDI)	5.7	3.7	1.6
2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)	2.0	1.2	0.22
2,6-甲苯二异氰酸酯(2,6-TDI)	0.8	0.32	0.12
4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)	1.7	1.3	0.9
3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯	0.11	0.11	0.10

表 2-1 中，对苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯的初级反应活性比苯异氰酸酯高约 5~6 倍，2,4-TDI 反应活性比邻甲基苯异氰酸酯高，但诱导效应受邻位甲基的位阻效应而减小，故 2,4-TDI、2,6-TDI 的反应活性没有对苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯活性大。

从表 2-1 看出，在与羟基反应的不同阶段，芳香族二异氰酸酯表现出的反应活性不同，如 2,4-TDI，开始反应程度 10% 时，反应速率常数为 2.0，50% 时为 1.2，90% 为 0.22，所有芳族二异氰酸酯的反应活性都随反应程度的增大而减小，这是由于当二异氰