

聚氨酯树脂的研究与应用

李祥龙 (滨州通渤工程技术有限公司, 山东 滨州 256600)

摘要: 聚氨酯树脂一般指聚氨酯, 它是大分子链中含有氨基酯型重复结构单元的一类聚合物, 它不像 PE、PP 那样具有十分清楚的结构, 而通常指含有特定基团的一类聚合物。因两种合成单体的种类及组成不同, 可分成线型的热塑性 PU 和体型的热固性 PU 两类, 以前一直以泡沫塑料为主, 目前弹性体的发展速度十分迅速, 用途也越来越广。

关键词: 聚氨酯; 热塑体; 热固体

1 概述

聚氨酯是一类用途十分广泛的合成材料, 其工业化生产主要是由多元有机异氰酸酯和各种氢给予体 (通常如含端羟基多元醇化合物) 反应而制得。聚氨酯传统工艺由多异氰酸酯与聚醚型或聚酯型多元醇在一定比例下反应的产物, 为了避免使用高毒性多异氰酸酯, 加上“清洁生产工艺”的提倡, 人们也尝试其他的方法来合成聚氨酯。在这个领域已经开展了大量工作, 提出了聚碳酸酯的思路, 并取得了很大进展。

2 聚氨酯合成方法

2.1 预聚体法也称二步法

首先由异氰酸酯与多元醇生成末端带有异氰酸酯的低分子预聚体, 然后加入其他添加剂, 进一步反应成最终制品。此法常用于聚醚型泡沫塑料制品。

2.2 半预聚体法

将异氰酸酯与部分多元醇反应生成末端带有异氰酸酯的低分子预聚体, 然后加入另一部分多元醇及其他添加剂, 进一步反应成最终制品。此法常用于硬质和半硬质泡沫塑料制品。

2.3 一步法

将参加反应的所有单体和添加剂等一起加入, 一次反应完成。因工艺简单、投资少而普遍采用。

3 聚氨酯树脂的应用

3.1 聚氨酯弹性体

PU 弹性体是一种 PU 的密实制品, 其性能介于橡胶与塑料之间, 具有高回弹性、吸震性、耐磨性、耐油、耐撕裂、耐化学腐蚀及耐辐射等性能。由于其加工方法越来越简单, 应用越来越广泛, 已发展成为 PU 的主导制品。

3.1.1 PU 弹性体的结构

PU 弹性体的种类很多, 化学结构也时十复杂, 但都是由聚酯或聚醚二元醇与二异氰酸酯反应生成的软段和由低分子二元醇和二异氰酸酯反应生成的硬段构成的嵌段聚合物。不同 PU 弹性体的差别在于柔性链段与刚性链段的比例、连接和排列方式不同, 从而导致整体性能的差异。

3.1.2 PU 弹性体的性能

PU 弹性体的性能介于塑料和橡胶之间。不同类型

多元醇合成的 PU 弹性体的性能稍有差异, 聚酯型 PU 的力学性能高、耐油性好, 但耐水性较差; 聚醚型 PU 的耐低温性及耐水解性优于聚酯型, 但耐油性、力学性能稍差一点。

3.1.3 PU 弹性体的加工

浇铸型 PU 弹性体 (CPUR): CPUR 的成型极为方便, 将液体反应物注入模具中, 经加热即可固化形成复杂制品, 特别适合大型 PU 制品的制造。CPUR 的加工可用一步法、预聚体法和反应注塑成型法 (RIM)。一步法为将聚酯二元醇、二异氰酸酯和扩链剂等一起充分混合后浇入模具中, 待尺寸稳定后进行后交联, 条件为 100℃、3~24h。一步法 CPUR 制品的性能一般, 只有在聚醚多元醇的控基数和多异氰酸酯的 85-NCO 数大于 2 时, 用一步法才最合适。预聚体法适合于聚酯多元醇的羟基数和多异氰酸酯的 -NCO 等于 2 使用。具体方法为: 预聚物的合成、预聚物和交联剂充分混合、浇入模具中升温交联。交联剂为多胺类和多醇类, 两者搭配使用效果好。

3.1.4 PU 弹性体的应用

PU 弹性体可代替天然橡胶、丁脂胶及氯丁胶, 还可代替塑料和金属用于许多方面。①汽车工业: 汽车用热塑性弹性体以聚酯型为主, 一般常用 RIMPUR, 并在其中加入 6%—8% 玻璃纤维或玻璃微球增强。具体产品有: 保险杠、挡泥板、方向盘、阻流板、行李箱盖、门把手、扶手、仪表盘及防滑链等。PU 弹性体因具有弹性大、承载力大、耐磨好、耐切割等优点, 制成的轮胎可用于低速行驶的车辆, 具体有实芯轮胎、马车胎、叉车胎、小平车胎及自行车胎等; ②建筑材料: 主要用于运动场人造跑道、地下管密封件、防水材料、建筑混凝土墙壁和天花板浮雕的模板等; ③制鞋工业: 利用 PU 弹性体的耐磨性、高弹性、弯曲强度高、耐低温性好等优点, 广泛用于高档鞋底材料如运动鞋、冰鞋及爬山鞋等; ④合成革: 用 PU 制成的合成革材料具有最接近天然革的性能, 手感好、透气性高、柔软适度, 广泛用于服装、皮鞋、家具、箱包及车辆座椅等; ⑤医疗器材: 利用 PU 弹性体的生理相容性和抗血栓性的优点, 可用于绷带、心脏助动器、血泵、人造血管、人工肾及人造心室等; ⑥其他方面: 用浇铸 PU 弹性体可制造轧

辊,可用于高承重和高耐磨的钢铁及造纸工业中;PU弹性体86还可用于油田、采矿和冶金工业中高耐磨和高强度的结构材料,具体有油田旋转除砂器、选煤筛网、浮选机、螺旋选矿机、矿砂输送管和传动带。

3.2 聚氨酯泡沫塑料

PU泡沫塑料为PU最主要的品种,约占整个PU的一半以上。PU泡沫塑料按制品的性能可分为软质、半硬和硬质三种。

3.2.1 软质PU泡沫塑料

软质PU泡沫塑料俗称“海绵”,开孔率达95%,用量占整个泡沫塑料的60%以上。软质PU泡沫塑料的配方为:多元醇为相对分子质量2000~4000、官能度为2~3的聚醚型,异氰酸为TDI、用量为多元醇的1.1倍以下,发泡剂为水和物理发泡剂,催化剂为胺、锡并用,软质PU泡沫塑料可用一步法和预聚体法成型,但以预聚体法为主。生产工艺为块状连续生产法和间歇模塑生产方法。软质PU泡沫塑料的具有轻度的交联结构,其相对密度为0.02~0.04,回弹性高。

3.2.2 半硬质PU泡沫塑料

半硬质PU泡沫塑料相比用量很少。其配方设计为:多元醇为相对分子质量1000~2000、官能度为3~4的聚醚型,异氰酸为TDI或MDI、用量为多元醇的一倍以下,发泡剂为水和物理发泡剂,催化剂为胺、锡并用。半硬质PU泡沫塑料与软质PU泡沫塑料相似,开孔为90%,交联度高于软质PU,并具有更高的压缩强度。半硬质PU泡沫塑料主要用于防震缓冲材料和包装材料如汽车头枕及保险杠。

3.2.3 硬质PU泡沫塑料

又称为“黑料”,用量为40%左右。其配方设计为:多元醇为相对分子质量400~800、官能度为3~4的聚醚型,异氰酸为TDI、MDI和P/UDI,用量为多元醇的1.3~1.5倍左右,发泡剂为水和物理发泡剂,催化剂为胺、锡并用,硬质PU泡沫塑料为高度交联结构,基本为闭空开孔率为5%~15%;它的热导率为0.008~0.025W/(m·K),是一种优质的绝热保温材料;它可在200~150℃的温度范围内使用,耐化学稳定性好,但不耐强酸及强碱。硬质PU泡沫塑料的冲击强度较低,常用聚氨酯十环氧树脂十有机纤维体系进行改进。硬质PU泡沫塑料的成型加工可用预聚体法、半预聚体法和一步法。对绝热保温材料,用铸塑发泡成型和现场喷涂成型两种方法;对结构材料,用反应注塑成型。

硬质PU泡沫塑料的应用如下:①绝热致冷材料用于冰箱、冷藏柜、冷库等以及输送冷、热介质管道的保温材料;②建筑材料主要用于屋顶隔热保温材料;③结构材料具有木材可刨、可锯、可钉的特点,称为聚氨酯合成木材。主要用于椅子骨架、桌子、门框及窗框等。

3.3 聚氨酯树脂涂料油漆

涂料一般由成膜物质、颜料/填料、分散介质和助

剂四大类物质经过一定工艺生产加工而成,主要是化工材料制造行业(包括石油化工行业和精细化工行业)。涂料行业在国民经济多个行业中起到服务和配套的重要作用,广泛应用于机械制造、交通运输、轻工、化工、建筑等行业,是不可或缺的功能材料。油漆是一种能牢固覆盖在物体表面,起保护、装饰、标志和其他特殊用途的化学混合物涂料。涂料一般由成膜物质、填料(颜填料)、溶剂、助剂等四部分组成。根据性能要求有时成份会略有变化,如清漆没有颜填料、粉末涂料中可以没有溶剂。属于有机化工高分子材料,所形成的涂膜属于高分子化合物类型。按照现代通行的化工产品的分类,涂料属于精细化工产品。现代的涂料正在逐步成为一类多功能性的工程材料,是化学工业中的一个重要行业。

①调和漆是一种高级油漆,一般用做饰面漆,它不需现场调配,可直接用于装饰工程施工的涂料;②乳胶漆是目前比较流行的内墙、外墙装修涂料。它是以水为介质进行稀释和分解,无毒无害不污染环境;它有多种色彩、光泽可以选择,装饰效果清新、淡雅;③真石漆又称石质漆,干结固化后坚硬如石,看起来像天然花岗石、大理石一样。它附着力强、黏结性好、防污性好,耐酸碱,且修补容易,耐用10年以上;④防锈漆主要用于金属装饰构造的表面,其油脂的渗透性、湿润性较好,结膜后能充分干燥,附着力强,柔韧性好;⑤防火涂料,一般涂刷在木质龙骨构造表面,也可以用于钢材、混凝土等材料上,提高使用的安全性;⑥防水涂料,具有优异的防水性能和耐老化性能;⑦硅藻涂料,目前主要用于住宅、酒店客房的墙面涂装,具有良好的装饰效果而且非常环保。

4 结束语

前瞻预计,未来几年,世界聚氨酯消费量将保持5%以上的增速增长,保持快速增长一方面是由于能够替代木材、金属、橡胶等多种材料,另一方面是发展中国家市场消费不断增加。聚氨酯是各种高分子材料中唯一一种在塑料、橡胶、泡沫、纤维、涂料、胶粘剂和功能高分子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。除了广泛应用在如涂料、保温材料外和垫材等传统领域外,聚氨酯材料凭借其优越的性能,在高铁、城铁,新能源等新兴领域也具有广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] 钱伯章.节能减排——可持续发展的必由之路[M].北京:科学出版社,2008.
- [2] 赵晓江,刘宾元,王献红,赵大庆,王拂松.稀土配合物组合催化剂的制备方法:中国,CN98125654.6[P].1998-12-24.