朱吕民　刘益军　等编著

聚氨酯泡沫塑料

第三版

Chemical Industry Press

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

聚氨酯泡沫塑料

第 三 版

朱吕民　刘益军　等编著

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

聚氨酯泡沫塑料/朱吕民，刘益军等编著. —3 版
北京：化学工业出版社，2004.8
ISBN 7-5025-6075-0

Ⅰ. 聚… Ⅱ. ①朱…②刘… Ⅲ. 聚氨酯-泡沫塑料
Ⅳ. TQ328.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2004）第 089580 号

聚氨酯泡沫塑料
第三版
朱吕民　刘益军　等编著
责任编辑：龚浏澄
责任校对：李　林
封面设计：潘　峰
*
化学工业出版社
材料科学与工程出版中心　出版发行
（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
北京永鑫印刷有限责任公司印刷
三河市东柳装订厂装订
开本 850mm×1168mm　1/32　印张 31½　字数 856 千字
2005 年 1 月第 3 版　2005 年 1 月北京第 6 次印刷
ISBN 7-5025-6075-0/TQ・2072
定　价：68.00 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
京工商广临字 2004—012 号

第三版　前言

聚氨酯泡沫塑料是聚氨酯合成材料中最大品种，其总产量约占聚氨酯材料的60%。自进入21世纪以来，聚氨酯的全球年产量已突破1000万吨，且每年仍以6%～9%的增长速度发展。我国聚氨酯产量近几年均以10%的速度增长。这一切，均依托于聚氨酯合成材料自身独特的化学性能和高科技应用。

随着我国改革开放的深入及国民经济实力的增强，我国加入WTO之后，近期又将陆续建成16万吨/年世界级异氰酸酯装置及聚醚生产线，这将极大地促进我国聚氨酯工业上一个新台阶。

CFC替代是聚氨酯泡沫塑料行业工作之重点。近十多年来，国内外在CFC替代发泡技术方面取得了许多进展，由此以及由其它的工业应用需求引发了一系列新技术、新工艺、新品种。

《聚氨酯泡沫塑料》1984年首次出版，修订后1994年发行第二版，至今已分别有20年和10年的时间，这期间中国的聚氨酯工业发生了令人注目的发展，书中的部分内容已不适应于快速发展着的形势。

鉴于以上情况，本次修订版在尊重原著的基础上进行了修订，其中部分章节内容作了较大幅度的修改或重写。新内容包括：新型发泡体系，例如全水发泡泡沫、环戊烷发泡泡沫、HFC发泡泡沫、液态二氧化碳发泡技术及变压发泡等新工艺；符合建筑和汽车工业要求的难燃级（氧指数高达32%）的泡沫塑料；符合汽车工业要求的低VOC值、湿热老化性能好的车用泡沫垫材等新品种等。

由于原著几位作者相继退休，现邀请从事聚氨酯泡沫塑料工作的几位新秀参与这次修订工作。具体分工如下：本人负责第1、2、6、9、11章及附录；刘益军负责第3、4、5、8章；苏醒负责第7章；陈荣虎负责第10章；徐标、邱志平负责第12、13章；宋聪梅

负责第14、15章。全书由本人补充和审定。刘益军参加审稿和统校，并作初步的编辑排版。

鉴于作者学术水平所限，内容难免有遗漏及不妥之处，敬请读者给予指正。作者最大的心愿是借此书的出版发行，以求我国PU泡沫工业与世界大公司接轨，进一步促进我国PU泡沫塑料工业的发展。也愿同行们以本书为入门引导，抛砖引玉，深入专题研究，光大聚氨酯工业。

朱吕民

2004年7月

第二版　前言

聚氨酯泡沫塑料是现代塑料工业中发展最快的品种之一，其特点是通过改变分子中链节的结构，能较大幅度地进行各种改性，并在改变工艺配方的情况下，可获得从软到硬、不同密度和性能的泡沫塑料制品。加上成型、施工的简便，从而广泛地应用于各种绝热、防震、隔音、轻质结构件和坐垫、包装、汽车内装饰件等方面。因此，聚氨酯泡沫塑料在世界塑料工业中占有重要的地位。

近年来，该品种在我国发展较快，其生产和应用范围正在迅速扩大和推广，已在国民经济各个领域的发展中发挥着越来越大的作用。为适应我国聚氨酯工业进一步发展的需要，我们结合自己多年的工作实践，并参照国内外有关文献，于 1984 年编著了《聚氨酯泡沫塑料》一书。并于 1987 年 9 月重印出版，共计发行 20300 册，仍未能满足国内需求。由于该书内容丰富，理论与实践结合，发行以来深受读者欢迎。从而获得全国“优秀著作奖”。随着聚氨酯科技的日新月异，及国内引进装置需要，这次修订是在原书各个章节基础上进行了必要的增添充实，着重增加了“反应注射成型”、“特殊聚氨酯泡沫塑料”、“聚氨酯化学和工艺中若干计算”和“聚氨酯发泡设备和装置”等 4 个章节。为帮助读者对国内外主要厂家和产品有所了解，书后列出这些厂家聚氨酯用的系列原料、助剂以及制造设备的牌号与规格。

本书是从事聚氨酯泡沫塑料工作近三十多年的几位高级工程师集体分工编著。具体分工如下：方禹声（第二、六章）；朱吕民（第三、四、八、十一、十三以及第九章中第二、三、四节）；秦志燕（第五、十四以及第九章中第一节）；方秀华（第七章）；钱泳源（第一、十二、十五章）；另外，特邀金陵石化公司塑料厂浦仁生高级工程师增写第十章。由于钱泳源同志工作变动，所以他在原版本

中选写的三章，分别由秦志燕（第一章）、方秀华（第十五章）、沈泽（第十二章）三人进行了部分修订、增补工作。而原版本中非法定计量单位，统一由缪仲夏同志换算、校正。全书仍由方禹声高级工程师（教授级）最后审阅定稿。

由于作者水平所限、内容难免有不当之处，敬请读者给予批评指正。

作者

1993 年 10 月

目　录

第 1 章　绪论 …… 1
1.1　概况 …… 1
1.2　历史沿革 …… 3
1.3　发展趋势 …… 8
1.3.1　行业的国际化，企业间并购、资产重组化 …… 8
1.3.2　合成“绿色”聚氨酯泡沫材料 …… 9
1.3.3　发展新技术、新工艺 …… 12
主要参考文献 …… 13
第 2 章　基本化学反应与泡沫塑料制造原理 …… 17
2.1　异氰酸酯的反应特性 …… 17
2.1.1　异氰酸酯和 NH 基反应 …… 20
2.1.2　异氰酸酯和 OH 基反应 …… 22
2.1.3　异氰酸酯和 SH 基反应 …… 26
2.1.4　异氰酸酯的二聚反应 …… 27
2.1.5　异氰酸酯的三聚反应 …… 28
2.2　聚氨酯泡沫塑料的合成原理 …… 31
2.2.1　基本反应 …… 31
2.2.2　泡沫体的形成 …… 34
2.2.3　泡沫塑料的基本配方及各组分的作用 …… 36
2.3　泡沫形成过程中的胶体化学 …… 42
2.3.1　泡沫的形成 …… 43
2.3.2　泡沫的稳定 …… 45
2.3.3　发泡过程中的黏弹性变化 …… 51
2.4　聚氨酯结构对性能的影响 …… 58
2.4.1　基本影响因素 …… 59
2.4.2　聚氨酯中各基团对泡沫塑料性能的影响 …… 62
2.4.3　交联度的影响 …… 65

第 3 章　多异氰酸酯 …… 72
3.1　概述 …… 72
3.2　伯胺-光气化法工艺 …… 76
3.2.1　光气化法的基本原理 …… 76
3.2.2　几种光气化工艺 …… 78
3.2.3　TDI 和 MDI 的光气化合成方法 …… 90
3.3　非光气化异氰酸酯合成工艺 …… 99
3.3.1　TDI 的羰基化合成工艺 …… 101
3.3.2　MDI 的羰基化合成工艺 …… 104
3.3.3　二氧化碳羰基化合成工艺 …… 109
3.3.4　其它方法 …… 110
3.4　重要的有机异氰酸酯 …… 110
3.4.1　甲苯二异氰酸酯及其衍生物 …… 110
3.4.2　二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）及液化 MDI …… 113
3.4.3　多亚甲基多苯基多异氰酸酯（PAPI） …… 117
3.4.4　其它异氰酸酯 …… 120
3.5　有机异氰酸酯的安全使用 …… 125
3.5.1　异氰酸酯的毒害作用 …… 126
3.5.2　操作注意事项 …… 127
主要参考文献 …… 129
第 4 章　多元醇 …… 130
4.1　概述 …… 130
4.2　聚醚多元醇 …… 133
4.2.1　聚醚多元醇的原料 …… 134
4.2.2　聚醚多元醇合成机理及物料计算 …… 147
4.2.3　通用聚醚多元醇的生产 …… 154
4.2.4　普通聚氧化丙烯多元醇 …… 170
4.2.5　低不饱和度聚醚多元醇 …… 183
4.2.6　特种聚醚多元醇 …… 198
4.2.7　聚醚多元醇的贮存与毒性 …… 219
4.3　聚酯多元醇 …… 219
4.3.1　聚酯多元醇的原料 …… 220
4.3.2　聚酯多元醇生产中的物料计算 …… 220

4.3.3 聚酯多元醇的生产 …… 223
4.3.4 己二酸系列脂肪族聚酯多元醇 …… 226
4.3.5 芳香族聚酯多元醇 …… 228
4.3.6 聚己内酯多元醇 …… 230
4.4 天然产物多元醇 …… 232
4.4.1 蓖麻油及其衍生物 …… 232
4.4.2 植物油多元醇 …… 233
4.4.3 松香酯多元醇 …… 234
主要参考文献 …… 238
第5章 助剂 …… 239
5.1 催化剂 …… 239
5.1.1 叔胺类催化剂 …… 241
5.1.2 有机金属盐类催化剂 …… 254
5.1.3 复合催化剂及延迟催化剂 …… 260
5.1.4 低散发催化剂 …… 261
5.1.5 软泡和硬泡的催化体系 …… 263
5.2 泡沫稳定剂 …… 264
5.2.1 泡沫稳定剂的分子结构及其合成方法 …… 264
5.2.2 匀泡剂在聚氨酯泡沫制造中的应用 …… 269
5.2.3 有代表性的泡沫稳定剂 …… 273
5.3 阻燃剂 …… 279
5.3.1 阻燃剂的种类和选择 …… 279
5.3.2 添加型阻燃剂 …… 280
5.3.3 反应型阻燃剂 …… 289
5.3.4 阻燃剂的选加作用 …… 291
5.4 发泡剂 …… 291
5.4.1 聚氨酯发泡剂的历史沿革 …… 291
5.4.2 HCFC 发泡剂 …… 293
5.4.3 HFC 发泡剂 …… 296
5.4.4 烷烃类发泡剂 …… 298
5.4.5 其它发泡剂 …… 301
5.5 其它助剂 …… 302
5.5.1 扩链剂和交联剂 …… 302

5.5.2 抗氧剂及光稳定剂 …… 303
5.5.3 颜料及染料 …… 304
5.5.4 填料 …… 306
5.5.5 脱模剂 …… 306
第6章 软质聚氨酯泡沫塑料 …… 308
6.1 概述 …… 308
6.2 软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法 …… 310
6.2.1 预聚体法发泡工艺 …… 311
6.2.2 半预聚体法发泡工艺 …… 320
6.2.3 一步法发泡工艺 …… 321
6.3 机械发泡工艺 …… 334
6.3.1 发泡机械 …… 334
6.3.2 块状泡沫制品的生产工艺 …… 338
6.3.3 模塑发泡工艺 …… 347
6.3.4 整皮模塑发泡工艺 …… 352
6.3.5 沫状发泡工艺 …… 355
6.3.6 液态 CO_2 发泡技术 …… 358
6.3.7 真空（减压）发泡技术 …… 362
6.4 软质聚氨酯泡沫塑料其它品种 …… 366
6.4.1 高回弹软质泡沫塑料 …… 366
6.4.2 阻燃型软质泡沫塑料 …… 377
6.4.3 半硬质泡沫塑料 …… 381
6.4.4 超柔软泡沫塑料 …… 386
6.4.5 高密度泡沫橡胶 …… 388
6.4.6 亲水性软质泡沫塑料 …… 390
6.4.7 抗静电软质泡沫塑料 …… 391
第7章 硬质聚氨酯泡沫塑料 …… 393
7.1 概述 …… 393
7.2 原料 …… 395
7.2.1 异氰酸酯 …… 395
7.2.2 多元醇 …… 398
7.2.3 发泡剂 …… 400
7.2.4 催化剂 …… 402

7.2.5 泡沫稳定剂 …… 404
7.2.6 阻燃剂 …… 405
7.2.7 其它添加剂 …… 406
7.3 发泡工艺与成型方法 …… 407
7.3.1 发泡方法 …… 407
7.3.2 浇注发泡成型 …… 409
7.3.3 喷涂发泡成型 …… 416
7.3.4 复合板材和管道绝热层的加工成型法 …… 420
7.3.5 结构泡沫与反应性注射模塑 …… 430
7.4 冰箱用硬质聚氨酯泡沫塑料 …… 435
7.4.1 流动性 …… 436
7.4.2 脱模性 …… 441
7.4.3 冰箱组合料及硬泡性能要求 …… 444
7.4.4 高压机械发泡与手工发泡比较 …… 445
7.5 硬质聚氨酯泡沫塑料 CFC-11 的替代技术 …… 446
7.5.1 CFC 在硬泡发展历史所起的作用以及对环境的影响 …… 446
7.5.2 硬质聚氨酯泡沫塑料 CFC-11 替代技术路线 …… 448
7.5.3 真空绝热板 …… 482
7.5.4 各国 CFC 替代状况 …… 486
7.6 硬质聚氨酯泡沫塑料组合料 …… 487
7.6.1 多元醇预混物不稳定的原因 …… 487
7.6.2 稳定化措施 …… 488
7.7 阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料 …… 494
7.7.1 阻燃技术概要 …… 494
7.7.2 添加型阻燃剂 …… 496
7.7.3 反应型阻燃剂 …… 505
7.7.4 其它阻燃方法 …… 510
7.7.5 抑烟技术 …… 511
7.7.6 CFC-11 替代品发泡的硬泡阻燃性 …… 513
7.8 聚异氰脲酸酯泡沫塑料 …… 514
7.8.1 制备聚异氰脲酸酯泡沫塑料的技术路线 …… 515
7.8.2 聚异氰脲酸酯泡沫塑料的原料 …… 517
7.8.3 聚异氰脲酸酯泡沫塑料的改性 …… 521

7.8.4 成型工艺和泡沫塑料性能 …… 525
7.8.5 聚酯型聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫 …… 530
7.8.6 应用 …… 534
7.9 单组分硬质聚氨酯泡沫塑料 …… 535
7.9.1 单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的固化反应 …… 536
7.9.2 单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的性能 …… 536
7.9.3 单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的特点 …… 538
7.9.4 单组分 PU 填充剂的用途 …… 539
7.9.5 施工要求 …… 539
7.9.6 使用方法 …… 539
7.10 增强硬质聚氨酯泡沫塑料 …… 542
7.10.1 玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的性质 …… 542
7.10.2 玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的生产 …… 547
7.10.3 玻璃长纤维单向增强泡沫塑料 …… 548
7.10.4 玻璃中空小球增强泡沫塑料 …… 549
7.10.5 增强聚异氰脲酸酯硬泡 …… 551
7.10.6 增强硬泡的应用 …… 551
7.11 硬质聚氨酯泡沫塑料的性能 …… 552
7.11.1 泡孔结构 …… 552
7.11.2 密度 …… 553
7.11.3 力学性能 …… 554
7.11.4 热导率 …… 558
7.11.5 吸水性 …… 561
7.11.6 高温和低温下的尺寸稳定性 …… 562
7.11.7 热膨胀系数 …… 563
7.11.8 耐化学性能 …… 563
7.11.9 电性能 …… 565
7.11.10 吸声性 …… 566
7.11.11 使用寿命 …… 566
第 8 章 反应注射成型工艺及泡沫制品 …… 568
8.1 概述 …… 568
8.1.1 RIM 聚氨酯的发展历史 …… 568
8.1.2 RIM 工艺特点 …… 570

8.2 RIM 工艺及设备 …… 572
8.2.1 RIM 工艺及工艺参数 …… 572
8.2.2 RIM 设备 …… 578
8.3 RIM 的原料体系 …… 581
8.3.1 异氰酸酯化合物 …… 581
8.3.2 聚醚 …… 583
8.3.3 助剂 …… 586
8.4 增强 RIM 工艺及聚氨酯制品 …… 590
8.4.1 RRIM 工艺及聚氨酯材料的特点 …… 590
8.4.2 增强材料及其对 RRIM 制品性能的影响 …… 592
8.4.3 SRIM 聚氨酯 …… 598
8.4.4 LFI 工艺 …… 599
8.5 RIM 聚氨酯配方及制品性能 …… 601
8.5.1 硬质 RIM 聚氨酯及结构泡沫塑料 …… 601
8.5.2 软质及半硬质 RIM 聚氨酯泡沫塑料 …… 605
主要参考文献 …… 611
第 9 章 特种聚氨酯泡沫塑料制品 …… 612
9.1 微孔聚氨酯鞋底 …… 612
9.1.1 发展概况 …… 612
9.1.2 原料 …… 613
9.1.3 生产工艺 …… 615
9.1.4 性能 …… 617
9.1.5 新品 …… 620
9.2 聚氨酯自结皮泡沫塑料 …… 624
9.2.1 前言 …… 624
9.2.2 制造技术 …… 626
9.2.3 应用与制品性能 …… 631
9.2.4 新进展 …… 635
9.3 网状泡沫塑料 …… 639
9.4 慢回弹泡沫塑料 …… 642
9.5 包装用聚氨酯泡沫塑料 …… 646
9.5.1 技术路线与典型配方 …… 647
9.5.2 影响因素 …… 648

9.5.3 泡沫性能与成型方法 …… 651
第 10 章 聚氨酯泡沫塑料生产及加工设备 …… 655
10.1 概述 …… 655
10.2 块状泡沫塑料生产机械 …… 656
10.2.1 块状泡沫塑料生产线的基本组成 …… 656
10.2.2 水平块料发泡机械 …… 666
10.2.3 垂直块料发泡机械 …… 682
10.2.4 箱式发泡机械 …… 685
10.3 软质泡沫塑料的加工机械 …… 687
10.3.1 泡沫塑料的切割加工机械 …… 688
10.3.2 软质泡沫塑料的压缩包装机械 …… 702
10.3.3 软质泡沫塑料复合机械 …… 703
10.4 模塑成型生产机械 …… 706
10.4.1 模塑成型生产线的基本组成 …… 707
10.4.2 模塑成型生产线 …… 717
10.4.3 环戊烷高压发泡模塑硬泡生产成套设备 …… 721
10.4.4 二氧化碳高压发泡模塑硬泡生产成套设备 …… 726
10.4.5 反应注射模塑生产线 …… 730
10.5 夹心板材生产机械 …… 733
10.5.1 连续夹心板材生产机械 …… 733
10.5.2 间歇夹心板材生产机械 …… 738
10.6 硬质泡沫塑料喷涂设备 …… 741
10.6.1 高压喷涂设备的原理 …… 742
10.6.2 高压喷涂设备主要构成及特点 …… 743
10.7 泡沫边废料的再生机械 …… 746
10.7.1 粘接机械 …… 747
10.7.2 填充再生机械 …… 748
第 11 章 聚氨酯化学与工艺中的若干计算 …… 750
11.1 概述 …… 750
11.2 聚氨酯化学方面的公式 …… 750
11.2.1 当量值 …… 750
11.2.2 异氰酸酯的需要量 …… 751
11.2.3 预聚体的合成 …… 755

11.2.4 分子量与官能度 …… 759
11.3 聚氨酯工艺方面的公式 …… 765
11.3.1 聚氨酯泡沫塑料的收率 …… 765
11.3.2 导热系数的校正 …… 766
11.3.3 泡沫厚度的计算 …… 767
11.4 聚氨酯制品的生产线设计依据 …… 772
11.4.1 模具数的确定 …… 772
11.4.2 生产能力的计算 …… 773
11.5 聚酯多元醇合成配方的计算 …… 773
11.5.1 聚酯多元醇单元链节分子量的计算 …… 774
11.5.2 合成预定分子量的聚酯多元醇所需的酸和醇的用量 …… 775
第12章 聚氨酯泡沫塑料的应用 …… 778
12.1 家具、床具及其它家用品 …… 778
12.1.1 沙发和座椅、靠背垫 …… 778
12.1.2 床垫和枕头 …… 779
12.1.3 仿木家具 …… 782
12.2 在交通运输业中的应用 …… 783
12.2.1 汽车制造 …… 783
12.2.2 飞机制造 …… 789
12.2.3 铁路车辆 …… 790
12.2.4 船舶制造 …… 792
12.2.5 冷藏车和冷藏厢 …… 793
12.2.6 聚氨酯硬泡在路基上的应用 …… 794
12.2.7 其它交通运输方面的应用 …… 795
12.3 在建筑业的应用 …… 796
12.3.1 绝热板材的应用 …… 796
12.3.2 屋顶及墙体喷涂硬泡 …… 797
12.3.3 单组分泡沫嵌缝材料 …… 800
12.3.4 铝箔贴面硬质聚氨酯板在空调风管上的应用 …… 801
12.3.5 房屋构件 …… 802
12.4 冷藏冷冻设备及冷库 …… 806
12.4.1 冰箱和冷柜 …… 806
12.4.2 冷库 …… 807

12.5 管道及罐体保温 …… 809
12.5.1 管道绝热 …… 809
12.5.2 贮罐的绝热 …… 811
12.6 穿着用品 …… 814
12.6.1 软泡复合材料 …… 814
12.6.2 鞋材 …… 816
12.6.3 衣服、鞋帽、手套 …… 817
12.7 包装材料 …… 817
12.7.1 直接浇注发泡封装技术 …… 818
12.7.2 泡沫填充包装 …… 819
12.7.3 夹层泡沫纸板 …… 820
12.7.4 抗静电泡沫包装材料 …… 820
12.8 运动和娱乐用品 …… 821
12.8.1 运动娱乐器具 …… 821
12.8.2 玩具 …… 822
12.9 军事及航天应用 …… 823
12.9.1 雷达天线罩 …… 823
12.9.2 军事防伪 …… 824
12.9.3 航天工业方舱保温材料 …… 824
12.9.4 减振器材 …… 825
12.9.5 深冷绝热材料 …… 825
12.9.6 吸波材料 …… 826
12.9.7 在低密度炸药制备中的应用 …… 826
12.9.8 其它军事应用 …… 827
12.10 农林和园艺业 …… 827
12.10.1 新型无土栽培基材 …… 827
12.10.2 人造花盆 …… 829
12.10.3 在农林业的其它应用 …… 829
12.11 声学材料 …… 831
12.11.1 在舰船上的应用 …… 833
12.11.2 室内吸声材料 …… 833
12.11.3 在其它噪音控制方面的应用 …… 834
12.12 其它应用 …… 834

12.12.1 热水器绝热材料 …… 834
12.12.2 电饭煲绝热材料 …… 835
12.12.3 煤矿锚固材料 …… 835
12.12.4 燃油箱防爆材料 …… 837
12.12.5 密封材料 …… 837
12.12.6 过滤材料 …… 838
12.12.7 三废治理 …… 839
12.12.8 结构硬泡壳体材料 …… 840
12.12.9 模型材料 …… 841
12.12.10 道具材料 …… 842
12.12.11 微孔抛光材料 …… 842
12.12.12 分析材料 …… 842
12.12.13 地毯底衬 …… 843
12.12.14 医疗材料 …… 844
12.12.15 功能材料 …… 844
第 13 章 聚氨酯废旧料的回收利用 …… 846
13.1 回收的意义 …… 846
13.2 聚氨酯废旧料的粉碎 …… 847
13.3 物理方法利用 …… 850
13.3.1 粘结工艺 …… 850
13.3.2 热压成型工艺 …… 855
13.3.3 作填充剂 …… 856
13.4 化学方法回收利用 …… 859
13.4.1 醇解法 …… 859
13.4.2 水解法 …… 866
13.4.3 碱解法 …… 867
13.4.4 热解法 …… 868
13.4.5 加氢裂解法 …… 868
13.4.6 氨解法 …… 869
13.5 异氰酸酯残渣的回收利用 …… 869
13.5.1 直接法 …… 870
13.5.2 溶液法 …… 870
13.5.3 分解法 …… 871

13.6 燃烧回收热能 …… 872
第 14 章 原料分析及成品性能测试 …… 874
14.1 原料和中间体分析 …… 874
14.1.1 聚醚（或聚酯）多元醇 …… 874
14.1.2 异氰酸酯和预聚体 …… 886
14.2 泡沫塑料成品性能测定 …… 892
14.2.1 表观密度 …… 893
14.2.2 拉伸性能 …… 894
14.2.3 撕裂强度 …… 896
14.2.4 压缩性能 …… 896
14.2.5 弯曲性能 …… 899
14.2.6 冲击强度 …… 900
14.2.7 回弹性能 …… 901
14.2.8 剪切强度 …… 901
14.2.9 开孔率与闭孔率 …… 903
14.2.10 热导率 …… 906
14.2.11 比热容 …… 906
14.2.12 线膨胀系数 …… 907
14.2.13 尺寸稳定性 …… 908
14.2.14 吸水率 …… 908
14.2.15 水蒸气透过性能 …… 909
14.2.16 平均泡孔尺寸 …… 910
14.2.17 滚动磨损特性 …… 911
14.2.18 耐化学药品性 …… 912
14.2.19 其他性能 …… 913
主要参考文献 …… 914
第 15 章 燃烧和毒性 …… 915
15.1 泡沫塑料的燃烧 …… 915
15.2 聚氨酯泡沫塑料燃烧及分解后的产物 …… 919
15.2.1 聚氨酯泡沫塑料的热分解 …… 919
15.2.2 软质聚氨酯泡沫塑料的热分解生成物 …… 920
15.2.3 硬质聚氨酯泡沫塑料的热分解生成物 …… 922
15.2.4 燃烧气中的氰化氢 …… 923

15.2.5 一氧化碳等有害气体的释出速率 …… 925
15.2.6 燃烧气的毒性 …… 927
15.2.7 聚氨酯泡沫塑料的燃烧发烟性 …… 928
15.3 泡沫塑料燃烧性能的测试方法 …… 931
15.3.1 水平燃烧法和垂直燃烧法 …… 932
15.3.2 氧指数法 …… 937
15.3.3 烟密度 …… 938
15.3.4 火焰贯穿试验 …… 940
15.3.5 Bulter 烟筒法 …… 941
15.3.6 建材燃烧性能试验方法 …… 941
15.3.7 汽车内饰材料燃烧试验方法 …… 944
15.4 软泡的自燃问题 …… 945
15.4.1 软泡自燃的原因 …… 945
15.4.2 影响软泡焦化和自燃的因素 …… 945
附录 …… 952
附录 1 南京金陵石化德赛化工技术有限责任公司系列产 …… 952
附录 2 江阴友邦化工有限公司 …… 964
附录 3 广东顺德容威合成材料有限公司系列产品 …… 966
附录 4 德国毕克化学有限公司（BYK-chemie GMbH）聚氨酯泡沫用助剂（Silbyk-系列） …… 967
附录 5 南京德美世创化工有限公司有机硅泡沫稳定剂系列产品 …… 969
附录 6 江苏缘源新材料有限公司 …… 971
附录 7 江都市大江化工厂主要产品 …… 974
附录 8 浙江省淳安助剂厂 …… 975
附录 9 厦门凯平化工有限公司聚氨酯助剂 …… 976
附录 10 康隆集团发泡机设备 …… 978
附录 11 温州飞龙机电设备工程有限公司 …… 979
附录 12 浙江省瑞安市飞达制鞋设备厂 …… 980
附录 13 温州市巨龙机电设备厂 …… 981
附录 14 乐清市乐成聚氨酯设备厂 …… 983
附录 15 温州向阳聚氨酯设备厂 …… 984

[General Information]
书名=聚氨酯泡沫塑料 （第三版）
页数=984
SS号=11408168

封面
书名
版权
前言
第1章　绪论
1.1　概况
1.2　历史沿革
1.3　发展趋势
1.3.1　行业的国际化企业间并购、资产重组化
1.3.2　合成“绿色”聚氨酯泡沫材料
1.3.3　发展新技术、新工艺
主要参考文献
第2章　基本化学反应与泡沫塑料制造原理
2.1　异氰酸酯的反应特性
2.1.1　异氰酸酯和NH基反应
2.1.2　异氰酸酯和OH基反应
2.1.3　异氰酸酯和SH基反应
2.1.4　异氰酸酯的二聚反应
2.1.5　异氰酸酯的三聚反应
2.2　聚氨酯泡沫塑料的合成原理
2.2.1　基本反应
2.2.2　泡沫体的形成
2.2.3　泡沫塑料的基本配方及各组分的作用
2.3　泡沫形成过程中的胶体化学
2.3.1　泡沫的形成
2.3.2　泡沫的稳定
2.3.3　发泡过程中的黏弹性变化
2.4　聚氨酯结构对性能的影响
2.4.1　基本影响因素
2.4.2　聚氨酯中各基团对泡沫塑料性能的影响
2.4.3　交联度的影响
第3章　多异氰酸酯
3.1　概述
3.2　伯胺－光气化法工艺
3.2.1　光气化法的基本原理
3.2.2　几种光气化工艺
3.2.3　TDI和MDI的光气化合成方法
3.3　非光气化异氰酸酯合成工艺
3.3.1　TDI的羰基化合成工艺
3.3.2　MDI的羰基化合成工艺
3.3.3　二氧化碳羰基化合成工艺
3.3.4　其它方法
3.4　重要的有机异氰酸酯
3.4.1　甲苯二异氰酸酯及其衍生物
3.4.2　二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）及液化MDI
3.4.3　多亚甲基多苯基多异氰酸酯（PAPI）
3.4.4　其它异氰酸酯
3.5　有机异氰酸酯的安全使用
3.5.1　异氰酸酯的毒害作用
3.5.2　操作注意事项
主要参考文献
第4章　多元醇
4.1　概述
4.2　聚醚多元醇
4.2.1　聚醚多元醇的原料
4.2.2　聚醚多元醇合成机理及物料计算
4.2.3　通用聚醚多元醇的生产
4.2.4　普通聚氧化丙烯多元醇
4.2.5　低不饱和度聚醚多元醇
4.2.6　特种聚醚多元醇
4.2.7　聚醚多元醇的贮存与毒性
4.3　聚酯多元醇
4.3.1　聚酯多元醇的原料
4.3.2　聚酯多元醇生产中的物料计算
4.3.3　聚酯多元醇的生产
4.3.4　己二酸系列脂肪族聚酯多元醇
4.3.5　芳香族聚酯多元醇

4.3.6 聚己内酯多元醇
4.4 天然产物多元醇
4.4.1 蓖麻油及其衍生物
4.4.2 植物油多元醇
4.4.3 松香酯多元醇
主要参考文献
第5章 助剂
5.1 催化剂
5.1.1 叔胺类催化剂
5.1.2 有机金属盐类催化剂
5.1.3 复合催化剂及延迟催化剂
5.1.4 低散发催化剂
5.1.5 软泡和硬泡的催化体系
5.2 泡沫稳定剂
5.2.1 泡沫稳定剂的分子结构及其合成方法
5.2.2 匀泡剂在聚氨酯泡沫制造中的应用
5.2.3 有代表性的泡沫稳定剂
5.3 阻燃剂
5.3.1 阻燃剂的种类和选择
5.3.2 添加型阻燃剂
5.3.3 反应型阻燃剂
5.3.4 阻燃剂的选加作用
5.4 发泡剂
5.4.1 聚氨酯发泡剂的历史沿革
5.4.2 HCFC发泡剂
5.4.3 HFC发泡剂
5.4.4 烷烃类发泡剂
5.4.5 其它发泡剂
5.5 其它助剂
5.5.1 扩链剂和交联剂
5.5.2 抗氧剂及光稳定剂
5.5.3 颜料及染料
5.5.4 填料
5.5.5 脱模剂
第6章 软质聚氨酯泡沫塑料
6.1 概述
6.2 软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法
6.2.1 预聚体法发泡工艺
6.2.2 半预聚体法发泡工艺
6.2.3 一步法发泡工艺
6.3 机械发泡工艺
6.3.1 发泡机械
6.3.2 块状泡沫制品的生产工艺
6.3.3 模塑发泡工艺
6.3.4 整皮模塑发泡工艺
6.3.5 沫状发泡工艺
6.3.6 液态CO2发泡技术
6.3.7 真空（减压）发泡技术
6.4 软质聚氨酯泡沫塑料其它品种
6.4.1 高回弹软质泡沫塑料
6.4.2 阻燃型软质泡沫塑料
6.4.3 半硬质泡沫塑料
6.4.4 超柔软泡沫塑料
6.4.5 高密度泡沫橡胶
6.4.6 亲水性软质泡沫塑料
6.4.7 抗静电软质泡沫塑料
第7章 硬质聚氨酯泡沫塑料
7.1 概述
7.2 原料
7.2.1 异氰酸酯
7.2.2 多元醇
7.2.3 发泡剂
7.2.4 催化剂
7.2.5 泡沫稳定剂
7.2.6 阻燃剂
7.2.7 其它添加剂
7.3 发泡工艺与成型方法

7.3.1 发泡方法
7.3.2 浇注发泡成型
7.3.3 喷涂发泡成型
7.3.4 复合板材和管道绝热层的加工成型法
7.3.5 结构泡沫与反应性注射模塑
7.4 冰箱用硬质聚氨酯泡沫塑料
7.4.1 流动性
7.4.2 脱模性
7.4.3 冰箱组合料及硬泡性能要求
7.4.4 高压机械发泡与手工发泡比较
7.5 硬质聚氨酯泡沫塑料CFC-11的替代技术
7.5.1 CFC在硬泡发展历史所起的作用以及对环境的影响
7.5.2 硬质聚氨酯泡沫塑料CFC-11替代技术路线
7.5.3 真空绝热板
7.5.4 各国CFC替代状况
7.6 硬质聚氨酯泡沫塑料组合料
7.6.1 多元醇预混物不稳定的原因
7.6.2 稳定化措施
7.7 阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料
7.7.1 阻燃技术概要
7.7.2 添加型阻燃剂
7.7.3 反应型阻燃剂
7.7.4 其它阻燃方法
7.7.5 抑烟技术
7.7.6 CFC-11替代品发泡的硬泡阻燃性
7.8 聚异氰脲酸酯泡沫塑料
7.8.1 制备聚异氰脲酸酯泡沫塑料的技术路线
7.8.2 聚异氰脲酸酯泡沫塑料的原料
7.8.3 聚异氰脲酸酯泡沫塑料的改性
7.8.4 成型工艺和泡沫塑料性能
7.8.5 聚酯型聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫
7.8.6 应用
7.9 单组分硬质聚氨酯泡沫塑料
7.9.1 单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的固化反应
7.9.2 单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的性能
7.9.3 单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的特点
7.9.4 单组分PU填充剂的用途
7.9.5 施工要求
7.9.6 使用方法
7.10 增强硬质聚氨酯泡沫塑料
7.10.1 玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的性质
7.10.2 玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的生产
7.10.3 玻璃长纤维单向增强泡沫塑料
7.10.4 玻璃中空小球增强泡沫塑料
7.10.5 增强聚异氰脲酸酯硬泡
7.10.6 增强硬泡的应用
7.11 硬质聚氨酯泡沫塑料的性能
7.11.1 泡孔结构
7.11.2 密度
7.11.3 力学性能
7.11.4 热导率
7.11.5 吸水性
7.11.6 高温和低温下的尺寸稳定性
7.11.7 热膨胀系数
7.11.8 耐化学性能
7.11.9 电性能
7.11.10 吸声性
7.11.11 使用寿命
第8章 反应注射成型工艺及泡沫制品
8.1 概述
8.1.1 RIM聚氨酯的发展历史
8.1.2 RIM工艺特点
8.2 RIM工艺及设备
8.2.1 RIM工艺及工艺参数
8.2.2 RIM设备
8.3 RIM的原料体系
8.3.1 异氰酸酯化合物

8.3.2 聚醚
8.3.3 助剂
8.4 增强RIM工艺及聚氨酯制品
8.4.1 RRIM工艺及聚氨酯材料的特点
8.4.2 增强材料及其对RRIM制品性能的影响
8.4.3 SRIM聚氨酯
8.4.4 LFI工艺
8.5 RIM聚氨酯配方及制品性能
8.5.1 硬质RIM聚氨酯及结构泡沫塑料
8.5.2 软质及半硬质RIM聚氨酯泡沫塑料
主要参考文献
第9章 特种聚氨酯泡沫塑料制品
9.1 微孔聚氨酯鞋底
9.1.1 发展概况
9.1.2 原料
9.1.3 生产工艺
9.1.4 性能
9.1.5 新品
9.2 聚氨酯自结皮泡沫塑料
9.2.1 前言
9.2.2 制造技术
9.2.3 应用与制品性能
9.2.4 新进展
9.3 网状泡沫塑料
9.4 慢回弹泡沫塑料
9.5 包装用聚氨酯泡沫塑料
9.5.1 技术路线与典型配方
9.5.2 影响因素
9.5.3 泡沫性能与成型方法
第10章 聚氨酯泡沫塑料生产及加工设备
10.1 概述
10.2 块状泡沫塑料生产机械
10.2.1 块状泡沫塑料生产线的基本组成
10.2.2 水平块料发泡机械
10.2.3 垂直块料发泡机械
10.2.4 箱式发泡机械
10.3 软质泡沫塑料的加工机械
10.3.1 泡沫塑料的切割加工机械
10.3.2 软质泡沫塑料的压缩包装机械
10.3.3 软质泡沫塑料复合机械
10.4 模塑成型生产机械
10.4.1 模塑成型生产线的基本组成
10.4.2 模塑成型生产线
10.4.3 环戊烷高压发泡模塑硬泡生产成套设备
10.4.4 二氧化碳高压发泡模塑硬泡生产成套设备
10.4.5 反应注射模塑生产线
10.5 夹心板材生产机械
10.5.1 连续夹心板材生产机械
10.5.2 间歇夹心板材生产机械
10.6 硬质泡沫塑料喷涂设备
10.6.1 高压喷涂设备的原理
10.6.2 高压喷涂设备主要构成及特点
10.7 泡沫边废料的再生机械
10.7.1 粘接机械
10.7.2 填充再生机械
第11章 聚氨酯化学与工艺中的若干计算
11.1 概述
11.2 聚氨酯化学方面的公式
11.2.1 当量值
11.2.2 异氰酸酯的需要量
11.2.3 预聚体的合成
11.2.4 分子量与官能度
11.3 聚氨酯工艺方面的公式
11.3.1 聚氨酯泡沫塑料的收率
11.3.2 导热系数的校正
11.3.3 泡沫厚度的计算
11.4 聚氨酯制品的生产线设计依据

11.4.1 模具数的确定
11.4.2 生产能力的计算
11.5 聚酯多元醇合成配方的计算
11.5.1 聚酯多元醇单元链节分子量的计算
11.5.2 合成预定分子量的聚酯多元醇所需的酸和醇的用量
第12章 聚氨酯泡沫塑料的应用
12.1 家具、床具及其它家用品
12.1.1 沙发和座椅、靠背垫
12.1.2 床垫和枕头
12.1.3 仿木家具
12.2 在交通运输业中的应用
12.2.1 汽车制造
12.2.2 飞机制造
12.2.3 铁路车辆
12.2.4 船舶制造
12.2.5 冷藏车和冷藏厢
12.2.6 聚氨酯硬泡在路基上的应用
12.2.7 其它交通运输方面的应用
12.3 在建筑业的应用
12.3.1 绝热板材的应用
12.3.2 屋顶及墙体喷涂硬泡
12.3.3 单组分泡沫嵌缝材料
12.3.4 铝箔贴面硬质聚氨酯板在空调风管上的应用
12.3.5 房屋构件
12.4 冷藏冷冻设备及冷库
12.4.1 冰箱和冷柜
12.4.2 冷库
12.5 管道及罐体保温
12.5.1 管道绝热
12.5.2 贮罐的绝热
12.6 穿着用品
12.6.1 软泡复合材料
12.6.2 鞋材
12.6.3 衣服、鞋帽、手套
12.7 包装材料
12.7.1 直接浇注发泡封装技术
12.7.2 泡沫填充包装
12.7.3 夹层泡沫纸板
12.7.4 抗静电泡沫包装材料
12.8 运动和娱乐用品
12.8.1 运动娱乐器具
12.8.2 玩具
12.9 军事及航天应用
12.9.1 雷达天线罩
12.9.2 军事防伪
12.9.3 航天工业方舱保温材料
12.9.4 减振器材
12.9.5 深冷绝热材料
12.9.6 吸波材料
12.9.7 在低密度炸药制备中的应用
12.9.8 其它军事应用
12.10 农林和园艺业
12.10.1 新型无土栽培基材
12.10.2 人造花盆
12.10.3 在农林业的其它应用
12.11 声学材料
12.11.1 在舰船上的应用
12.11.2 室内吸声材料
12.11.3 在其它噪音控制方面的应用
12.12 其它应用
12.12.1 热水器绝热材料
12.12.2 电饭煲绝热材料
12.12.3 煤矿锚固材料
12.12.4 燃油箱防爆材料
12.12.5 密封材料
12.12.6 过滤材料
12.12.7 三废治理

12.12.8　结构硬泡壳体材料
12.12.9　模型材料
12.12.10　道具材料
12.12.11　微孔抛光材料
12.12.12　分析材料
12.12.13　地毯底衬
12.12.14　医疗材料
12.12.15　功能材料
第13章　聚氨酯废旧料的回收利用
13.1　回收的意义
13.2　聚氨酯废旧料的粉碎
13.3　物理方法利用
13.3.1　粘结工艺
13.3.2　热压成型工艺
13.3.3　作填充剂
13.4　化学方法回收利用
13.4.1　醇解法
13.4.2　水解法
13.4.3　碱解法
13.4.4　热解法
13.4.5　加氢裂解法
13.4.6　氨解法
13.5　异氰酸酯残渣的回收利用
13.5.1　直接法
13.5.2　溶液法
13.5.3　分解法
13.6　燃烧回收热能
第14章　原料分析及成品性能测试
14.1　原料和中间体分析
14.1.1　聚醚（或聚酯）多元醇
14.1.2　异氰酸酯和预聚体
14.2　泡沫塑料成品性能测定
14.2.1　表观密度
14.2.2　拉伸性能
14.2.3　撕裂强度
14.2.4　压缩性能
14.2.5　弯曲性能
14.2.6　冲击强度
14.2.7　回弹性能
14.2.8　剪切强度
14.2.9　开孔率与闭孔率
14.2.10　热导率
14.2.11　比热容
14.2.12　线膨胀系数
14.2.13　尺寸稳定性
14.2.14　吸水率
14.2.15　水蒸气透过性能
14.2.16　平均泡孔尺寸
14.2.17　滚动磨损特性
14.2.18　耐化学药品性
14.2.19　其他性能
主要参考文献
第15章　燃烧和毒性
15.1　泡沫塑料的燃烧
15.2　聚氨酯泡沫塑料燃烧及分解后的产物
15.2.1　聚氨酯泡沫塑料的热分解
15.2.2　软质聚氨酯泡沫塑料的热分解生成物
15.2.3　硬质聚氨酯泡沫塑料的热分解生成物
15.2.4　燃烧气中的氰化氢
15.2.5　一氧化碳等有害气体的释出速率
15.2.6　燃烧气的毒性
15.2.7　聚氨酯泡沫塑料的燃烧发烟性
15.3　泡沫塑料燃烧性能的测试方法
15.3.1　水平燃烧法和垂直燃烧法
15.3.2　氧指数法
15.3.3　烟密度
15.3.4　火焰贯穿试验

15.3.5 Bulter烟筒法
15.3.6 建材燃烧性能试验方法
15.3.7 汽车内饰材料燃烧试验方法
15.4 软泡的自燃问题
15.4.1 软泡自燃的原因
15.4.2 影响软泡焦化和自燃的因素
附录
附录1 南京金陵石化德赛化工技术有限责任公司系列产
附录2 江阴友邦化工有限公司
附录3 广东顺德容威合成材料有限公司系列产品
附录4 德国毕克化学有限公司（BYK-chemie GMbH）聚氨酯泡沫用助剂（Silbyk－系列）
附录5 南京德美世创化工有限公司有机硅泡沫稳定剂系列产品
附录6 江苏缘源新材料有限公司
附录7 江都市大江化工厂主要产品
附录8 浙江省淳安助剂厂
附录9 厦门凯平化工有限公司聚氨酯助剂
附录10 康隆集团发泡机设备
附录11 温州飞龙机电设备工程有限公司
附录12 浙江省瑞安市飞达制鞋设备厂
附录13 温州市巨龙机电设备厂
附录14 乐清市乐成聚氨酯设备厂
附录15 温州向阳聚氨酯设备厂

第1章　绪　　论

1.1　概　　况

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—NHCOO—基团的高分子化合物通称为聚氨基甲酸酯。一般聚氨酯系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，可以制成线形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，即可得到线形结构的聚合物；若其中之一种或两种，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。近二十年来，聚氨酯在这几个方面的应用都发展很快，特别是聚氨酯泡沫塑料、聚氨酯橡胶、聚氨酯涂料发展更加迅速。

泡沫塑料是聚氨酯合成材料的主要品种之一，它的主要特征是具有多孔性，因而相对密度小，比强度高。根据所用的原料不同和配方的变化，可制成软质、半硬质和硬质聚氨酯泡沫塑料等几种；若按所用的多元醇品种分类又可分为聚酯型、聚醚型和蓖麻油型聚氨酯泡沫塑料等；若按其发泡方法分类又有块状、模塑和喷涂聚氨酯泡沫塑料等类型。

聚氨酯所用的主要原料为有机异氰酸酯、多元醇化合物和助剂。用于泡沫塑料的有机异氰酸酯，通常有甲苯二异氰酸酯（简称TDI）、二苯基甲烷二异氰酸酯（简称MDI）、多亚甲基多苯基多异氰酸酯（简称PAPI）等，以及少量作特殊用途的其它脂肪族和芳香族的有机异氰酸酯。多元醇包括聚酯和聚醚两大类。聚酯是

二元酸和二元或多元醇的缩聚产物。通常采用的二元酸有己二酸、苯酐、顺丁烯二酸、卤代苯二甲酸酐等有机酸。多元醇一般为乙二醇、丙二醇、一缩乙二醇、己三醇、三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇等。聚醚一般都是以多元醇、多元胺或其它含有活泼氢的有机化合物为起始剂与氧化烯烃开环聚合而成。常用的起始剂有乙二醇、乙二胺、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、木糖醇、甘露醇、蔗糖、山梨醇、葡萄糖、木质素等。助剂主要包括：催化剂、发泡剂、泡沫稳定剂、交联剂、阻燃剂、防老剂、填料、颜料等。

聚氨酯泡沫塑料具有优良的物理机械性能、声学性能、电学性能和耐化学性能，尤其是硬质聚氨酯泡沫塑料的热导率特别低，是一种优质的绝热保温保冷材料。聚氨酯泡沫塑料的密度大小及软硬程度均可以随着原料及配方的不同而改变，加上成型施工方面，使其它塑料品种无法与它相比。它不像聚乙烯、聚氯乙烯等聚合物那样，需先将单体聚合成粒后，才能加工成制品。聚氨酯直接从单体原料一次加工成聚合物制品，这就省去聚合、分离、精制、挤出成粒等中间工序。

聚氨酯合成时，又可以通过改变原料化学结构、规格、品种等调节配方组合，制出各种性能和用途的终端制品，如导电、导磁、耐高温、耐低温、耐磨、难燃、高回弹、慢回弹、高密度、低密度、网状泡沫、亲水泡沫等制品，满足国民经济中各个工业领域提出的各种技术要求。因此应用范围十分广泛，几乎渗透到国民经济各部门，特别在家具、床具、运输、冷藏、建筑、绝热等部门使用得十分普遍，已经成为不可缺少的材料之一。近年来，又在农业、医药卫生、三废治理、节能、宇宙飞行、国防军事尖端等领域开辟了新的用途，成为塑料中应用范围最广的品种之一。因此，自 20 世纪 50 年代工业化以来，它的发展一直非常迅速，到目前为止，除聚烯烃、聚氯乙烯、酚醛、氨基塑料等大吨位的塑料品种外，在某些工业发达的国家，聚氨酯泡沫塑料的产量已上升到第六、七位。世界总产量已超过 1000 万吨。

1.2 历史沿革

聚氨酯的开发历史应该追溯到有机异氰酸酯的合成。有机异氰酸酯是一种不存在于自然界的化合物，德国化学家沃尔茨（Wurtz）最早于1849年用烷基硫酸盐与氰酸钾进行复分解反应合成了烷基异氰酸酯：

$$R_2SO_4 + 2KOCN \longrightarrow 2RNCO + K_2SO_4$$

接着于1850年化学家霍夫曼（A. W. Hoffmann）由双*N*-苯基甲酰胺化合物成功地合成了苯异氰酸酯：

$$(C_6H_5—NH—\overset{\overset{O}{\|}}{C})_2 \longrightarrow 2C_6H_5NCO + H_2$$

1884年亨切尔（Hentschel）等人将胺类化学物与光气反应合成了异氰酸酯：

$$RNH_2 + COCl_2 \longrightarrow RNCO + 2HCl$$

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1933年，美国杜邦公司的卡罗瑟斯（W. H. Carothers）发明了尼龙，刺激了德国，想获得一种类似产品与其竞争，这就加速了拜耳对聚氨酯的研究工作，他们发现六亚甲基二异氰酸酯和1,4-丁二醇的加聚反应可以制得链状的聚氨酯，产品具有热塑性、可纺性，能制成塑料和纤维，具有毛刷的特性。当时在商业上将这种树脂命名为伊加密U（Igamid U），由这种树脂熔融纺丝制得的纤维称为贝纶U（Perlon U），这种贝纶U在德国市场的销售量也很少，到1944年仅达到25吨/月的能力，在美国还没有销售。

在德国发展聚氨酯的同时，美国，首先是杜邦的研究人员，也开始对异氰酸酯进行研究，双方都在争取时间，希望获得专利权。在1941年，首先被德国人利塞（T. Lieser）获得二异氰酸酯和二羟基化合物起反应的专利权。次年，美国杜邦公司的卡特林

（W. E. Catlin）、汉福德（Hanford）和霍姆斯（Holmes）等也得到了专利权。当时各专利的应用对象，大都作为塑料和纤维产品。

在第二次世界大战期间，日本的星野、岩仓等也研究了二异氰酸酯的反应，成功地合成了聚六亚甲基四亚甲基氨基甲酸酯，并将它命名为坡卢冉（Poluran），可是一直没有工业化。

德国拜耳实验室的人员，在第二次世界大战期间，进一步对二异氰酸酯及羟基化合物的反应进行研究，制得了硬质泡沫塑料、涂料和胶黏剂。在 1941～1942 年间，建成了 10 吨/月的试验车间。那个时候，美国及其它国家还不太关心。直到第二次世界大战以后的 1945～1947 年间，当美国对德国的几种科技和工业情报刊物调查之后，情况有了转变，激起了美国工业，特别是与空军有关工业的兴趣。1946 年后也开展了硬质聚氨酯泡沫塑料的研究工作。于 1947 年杜邦公司和孟山都公司建立了 2,4-甲苯二异氰酸酯的试验装置，在古德伊尔航空公司（Goodyear Aircraft Corp.）、洛克希德航空公司（Lockheed Aircraft Corp.）进行硬质聚氨酯泡沫塑料的制造。

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，拜耳公司报道了软质聚酯型聚氨酯泡沫塑料的研究成果，才改变了这种状况。软质聚氨酯泡沫塑料重量轻、密度低，有很高的比强度，这些特点给聚氨酯的扩大应用打下了基础，所以说 1952 年是聚氨酯工业开始的一年。

1952～1954 年，拜耳公司又开发了用异氰酸酯和聚酯树脂为原料，采用连续方法生产软质聚酯型聚氨酯泡沫塑料（包括相应的连续生产设备）的技术，并在世界上出售这种技术。1954 年美国孟山都公司和拜耳公司进行技术合作，成立莫贝（Mobay）公司，从此在美国开始了聚氨酯原料的制造，泡沫体市场也开始慢慢扩大。

随着泡沫体生产的逐渐成熟，市场供应的不断扩大，虽然聚酯型软质泡沫塑料性能优良，但由于成本较高，价格较贵，不适合某

些商品要求，因此促使了需要寻找比聚酯价廉的树脂来取代它。在纷纷进行研究后，美国杜邦公司首先用聚四亚甲基醚二元醇来代替聚酯制造软质泡沫塑料，这种泡沫体柔软，回弹性好，耐水解性优良，其价格接近于聚酯的价格。后来改用了以廉价的氧化烯烃、蓖麻油等为原料制备的聚醚树脂用于软质聚氨酯泡沫塑料的生产。用这种聚醚制得的制品，性能较好，价格较低，使聚氨酯工业又发生了一次重大的突破。随着各国研究工作的不断进行，新品种、新工艺不断开发，新设备不断创制，使聚氨酯泡沫塑料得到了全面的发展。可以这样说：聚氨酯泡沫塑料是由聚酯型开始，从聚醚型发展起来的。

在泡沫制品的制备工艺技术方面，生产聚醚型采用“一步法”发泡工艺，即将各种物料一次加入，搅拌均匀，使之发泡。在聚醚型生产初期，采用“二步法”工艺，即先制备成预聚体，然后再加入各种助剂。这种生产工艺比较复杂，在 1958 年底，美国莫贝公司和联合碳化物公司（Union Carbide Co.）采用了催化活性高的三亚乙基二胺（三乙烯二胺）作为发泡催化剂，并结合采用有机硅表面活性剂以后，开辟了至今一直采用的“一步法”工艺技术。以后在对各种催化剂的研究中，发现采用复合催化剂对聚氨酯反应更有效，最常用的有叔胺类和锡化合物，如辛酸亚锡、二丁基锡二辛酸酯、二丁基锡二月桂酸酯（即二月桂酸二丁基锡）等。在聚氨酯泡沫塑料的生产工艺中，配方是个重要因素，因此对配方的研究十分活跃，现在已能收集到的各种不同配方已达几万种，目前可以做到利用各种不同原料，通过改变配方，来制备各种不同密度、不同性能、满足不同应用的制品，软的可以赛棉花，硬的可以比木材，十分自如。

性能决定了应用，应用推动了发展。聚氨酯泡沫塑料起始于硬质，开始时用作飞机机件的包芯材料和填充材料、船舶浮力材料和绝热材料，以后逐步推广到其它各方面的应用。当软质泡沫出现后，性能超过了泡沫橡胶，作各种垫材和衬里十分合适，从而发展速度大大超过了硬泡，大量替代了木棉、棉絮和其它衬垫材料。

1961 年，采用蒸汽压较低的聚合多异氰酸酯制备硬质聚氨酯泡沫塑料，提高了硬质制品的性能和减少了施工时的毒性，大量地应用于现场喷涂工艺，使硬质泡沫塑料的应用范围得到进一步扩大。

我国聚氨酯工业起步于 1958 年，在 20 世纪 60～70 年代已初步形成规模。当时大连与上海均以聚酯多元醇为基合成聚氨酯软泡生产线，而江苏省化工研究所以方禹声教授为首的科研人员，开创了以聚醚多元醇为基合成聚氨酯软泡、硬泡、弹性体、胶黏剂等系列产品，并建成几个几千吨级原料生产线，如常州有机化工厂的 TDI 及 PAPI 生产装置，南京塑料厂的聚醚多元醇及软泡连续生产线，以及苏州前进化工厂的含磷阻燃聚醚、MOCA，常州向阳化工厂的以甘油、蔗糖、甘露醇、工业胺等为起始剂的系列聚醚装置等。

自 20 世纪 80 年代初期以来，我国先后引进万吨级 MDI 与 TDI 装置与技术，以及石化系统引进万吨级聚醚多元醇生产线，极大地促进了我国聚氨酯工业全面发展。

近年来，我国聚氨酯工业一直保持着高速增长的势头。而聚醚多元醇，随着引进装置的相继投产和对产品质量的不断改进，生产能力成倍增长，产品质量达到、有的甚至超过国外同类产品的水平，双金属氰化物络合催化体系合成的低不饱和度聚醚多元醇已获得自主专利。至 2001 年，国内大型聚醚厂的环氧丙烷（PO）及聚醚多元醇（PPG）的生产能力已分别达到 42.5 万吨和 43 万吨水平，详见表 1-1。

表 1-1　2001 年国内环氧丙烷及聚醚多元醇生产能力　　单位：万吨

公　司　名　称	PO	PPG
天津石化公司化工三厂	—	6.0
上海高桥石化公司化工三厂	8.0	8.0
锦西化工华团公司	12.5	11.0
金陵石化公司化工二厂	4.0	3.0
山东东大化工集团公司	4.0	3.0
浙江太平洋化工有限公司	4.0	4.0
九江化工厂	2.0	2.0

续表

公　司　名　称	PO	PPG
大沽化工厂	4.0	
广东容威合成材料公司	—	2.0
南京红宝丽化工有限公司	—	2.0
其它	4.0	2.0
总　　计	42.5	43.0

我国有机异氰酸酯的工业开发，起始于20世纪60年代，当时大连染料厂、常州有机化工厂以不到1000吨/年的小规模生产TDI。常州有机化工厂以江苏省化工研究所的技术为基础、设计能力为1000吨/年的PAPI装置也投入生产，以满足国内聚氨酯软、硬泡市场需求。进入20世纪80年代之后，原轻工部下属的烟台合成革厂，引进2万吨级MDI/PAPI联产装置。20世纪90年代中期，以烟台合成革厂为基础成立的烟台万华聚氨酯有限公司，依靠自己的力量，经过几次技术改革，不仅生产能力迅速提高，产品质量也有了较大幅度改进，到2002年生产能力已达到8万吨/年水平。目前万华公司正准备在浙江宁波建一套16万吨/年的MDI生产装置，具有世界级竞争能力。我国TDI装置原本引进4套装置，总计能力7万吨/年，其中只有甘肃银光化工公司（2万吨/年）和沧州大化集团（2万吨/年）装置开工正常，TDI国内缺口很大，主要依靠进口。由于中国及东南亚地区聚氨酯原料市场潜力巨大，国际跨国公司已竞相来华建厂，Huntsman公司和BASF公司已决定与我国华谊集团合资在上海建设16万吨级MDI和13万吨级TDI生产装置，Bayer公司也决定在上海建设23万吨级MDI和15万吨级TDI的生产厂。届时，国内有机异氰酸酯的供需状况将会改观。详见表1-2。

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。其它如日本、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，适应其它部门的需要，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。

表1-2　国内有机异氰酸酯生产装置的预计产量

品　种	厂　家	生产能力/万吨		
		2005	2006	2010
MDI	烟台万华	10	26	30
	Huntsman/BASF	16	16	20
	Bayer		23	25
TDI	银光化工	3	4	8
	沧州大化	3	13	15
	太原化工	2	2	4
	锦西化工	5	5	10
	Huntsman/BASF	13	13	15
	Bayer		15	20

历尽半个多世纪的发展，聚氨酯工业已形成了较大规模，1998年全球聚氨酯产量为770万吨，至2000年超过860万吨，目前全球PU产量已突破1000万吨。

1.3　发展趋势

聚氨酯泡沫塑料是一种新型的高分子合成材料。在半个多世纪的发展过程中，由于性能独特、应用面广泛，已经显示出强大的生命力。今后的发展趋势为：行业的国际化，企业间并购、资产重组化；生产规模的大型化、自动化及产品系列化；加紧开发低VOC值、零ODP“绿色”PU新品种；发展新工艺，采用新技术，扩大应用范围。

1.3.1　行业的国际化，企业间并购、资产重组化

直接影响聚氨酯泡沫塑料工业发展的是原料问题。在主要原料

有机异氰酸酯和多元醇化合物中，由于异氰酸酯的生产技术要求高，工艺复杂，设备条件苛刻，因此它的影响就更加重要。1972年成立了国际异氰酸酯协会（简称I.I.I.），它的主要任务是协调各国异氰酸酯生产企业，从而使聚氨酯工业出现了国际化的趋向。虽然它是一个非营利集团，但可以对有关异氰酸酯的制造、管理、安全、环境卫生、运输等方面的问题进行研究，对世界范围内异氰酸酯的情报进行收集、管理，以及对各领域内的应用进行开发和研究。20世纪70年代，工作开展最活跃的是安全问题，即异氰酸酯本身的安全问题和由异氰酸酯制得的聚氨酯泡沫塑料的安全问题，特别是燃烧和毒性。协会成员通过会议确定研究课题和安全场所，分工负责完成。如1975～1976年间确定了6个有关异氰酸酯的毒性和泡沫塑料燃烧等课题。这样的国际性组织有利于研究工作的加速进行，避免一些不必要的重复劳动，解决一些在聚氨酯工业的生产和应用中出现的迫切需要解决的问题，从而推动该工业的顺利发展。

国外聚氨酯工业正在规模重组、垄断化，目标瞄准亚太、拉美，特别是中国，要抢占中国市场。聚氨酯两大原料——异氰酸酯和聚醚多元醇，特别是异氰酸酯这一高难生产技术掌握在少数几家大公司手中，他们在世界各地通过收购、控股兼并，建立特大规模（数十万吨/年）的跨国垄断公司，控制着世界聚氨酯工业原料市场。如：Bayer公司的MDI的生产能力的MDI的生产能力80万吨/年，BASF公司的MDI的生产能力64万吨/年，Huntsman公司的MDI的生产能力63万吨/年，Dow化学公司的MDI的生产能力47万吨/年，占世界总生产能力98%以上。为了抢占中国市场，跨国公司独资或控股在中国建世界级大厂，如：BASF、Huntsman等公司在上海建16万吨/年MDI装置、13万吨/年TDI装置；Bayer公司建23万吨/年MDI和15万吨/年TDI装置；BASF公司在上海建8万吨/年四氢呋喃和6万吨/年四氢呋喃聚醚装置等。

1.3.2 合成“绿色”聚氨酯泡沫材料

合成“绿色”聚氨酯泡沫材料是当今技术发展总趋势，归纳起

来有如下几个方面。

1.3.2.1　开发及研究零 ODP 的 PU 发泡剂

根据蒙特利尔协议及随后的修正条款，目前替代 CFC-11 的过渡性发泡剂 HCFC-141b，在发达国家及地区（如美国、欧盟、日本等），在 2003～2004 年就要被禁用。这几年，西方国家集中人力物力，开发和研制零 ODP 及 GWP 很小的发泡剂，其中有价值的发泡剂有 HFC-134a、HFC-245fa、HFC-365mfc、环戊烷等（表 1-3）。

表 1-3　开发的几种零 ODP 发泡剂与 HCFC-141b 比较

项　　目	HCFC-141b	HFC-134a	HFC-245fa	HFC-365mfc	HFC-365/227	正戊烷	环戊烷	CO_2
相对分子质量	117		134	148		72.1	70.1	44
沸点/℃	32.2	−26.5	15.3	40.2	24	36.1	49.7	−78
蒸汽热传导率(25℃)/[mW/(m·K)]	10.1	13.6	12.2	10.6	11.1～11.6	15.0	12.1	16.3
闪点/℃	无	不适用	无	−25	无	−40	−37	无
ODP 值	0.11	0	0	0	0	0	0	0
GWP 值（以 CFC11 为 1）	0.145		0.205	0.21		<0.01	<0.01	<0.00025
（以 CO_2 为 1）	600		820	840		11	11	1

以上几种零 ODP 发泡剂中，HFC-134a 是已商业化的产品，但它常温是气态，在聚醚中溶解度不高，使用起来困难。然而 HFC-134a 较其它 HFC 系列产品价廉，产量大，由于它分子量小，所以发泡倍数高，美国 Atofina 公司采用多组分溶解（即 MDI 及聚醚分别溶解）及水助发泡法，已有效地克服低溶解度及高蒸汽压的问题。美国最看好 HFC-245fa，Honeywell 氟产品公司已于 2002 年在美国正式生产这种零 ODP 发泡剂。欧盟对环戊烷（CP）系列及 HFC-365mfc 看好，因 HFC-365mfc 为液体，它和 HFC-227ea（七氟丙烷）以 87/13 比例混合物的沸点为 23.3℃无闪点，被认为是最佳替代产品。该发泡剂，德国 Solvay 公司 2000 年中试，2002 年报产。CP 系列发泡剂在冰箱行业已全面

应用。

1.3.2.2　双金属络合催化剂制高分子量低不饱和度聚醚多元醇

以此络合催化剂制备的氧化烯烃聚醚系列产品，它的聚醚质量极大地超过以 KOH 为主体阴离子催化体系的聚醚产品质量：聚醚的不饱和度很低，分子量分布窄，黏度低，分子量可以很高等。由它制成的聚氨酯泡沫塑料大大超越 KOH 催化体系聚醚为基的 PU 质量，诸如：以双金属络合催化体系合成的高活性聚醚（M_n = 6000）为基制成的高回弹泡沫坐垫的回弹率可高达 80%，而普通高回弹泡沫的回弹率只处在 60%左右。它还可以替代昂贵的四氢呋喃聚醚，应用于弹性体及微孔制品。

该技术几年前由原 Lyondell 公司工业化，2000 年 4 月 Bayer 公司兼并了 Lyondell 公司的聚醚多元醇工业后，同时购买了此技术，现在比利时和美国各有一处间歇法装置，同时计划在美国得克萨斯州建此技术的连续法生产装置。此技术生产效率很高，间歇法可提高一倍，连续法将达 4 倍。据 Bayer 公司称，今后将逐步以此技术改造其在全世界的聚醚多元醇装置。

1.3.2.3　纳米级难燃聚合物聚醚多元醇

该聚醚多元醇是南京四寰合成材料研究所开发成功，它的独特之处是打破传统的在分子结构上引入磷、卤、锑等难燃元素的思路，在聚醚多元醇的结构上引入含氮杂环类化合物以提高耐温性，以引入氮元素达到难燃目的，并取代 POP（即苯乙烯、丙烯腈类接枝聚醚多元醇）在聚氨酯泡沫塑料之功能。由它为基础合成的高回弹泡沫难燃程度很高，氧指数高达 28%～30%，而其泡沫物性如回弹率（≥60%）、拉伸强度、压缩变定等性能不变，更为突出的是由该聚醚合成的泡沫在火焰中只放出白烟，其烟密度为国标的一半即 35%～45%。

纳米级难燃聚合物聚醚多元醇的制法及应用已获得国家专利，对增强消防观念，扩大聚氨酯应用领域，将起到很大作用。

现已在江苏江阴友邦聚氨酯有限公司建有一座 5000 吨规模工厂，其组合料已广泛应用到汽车、火车、航空、家具等行业。

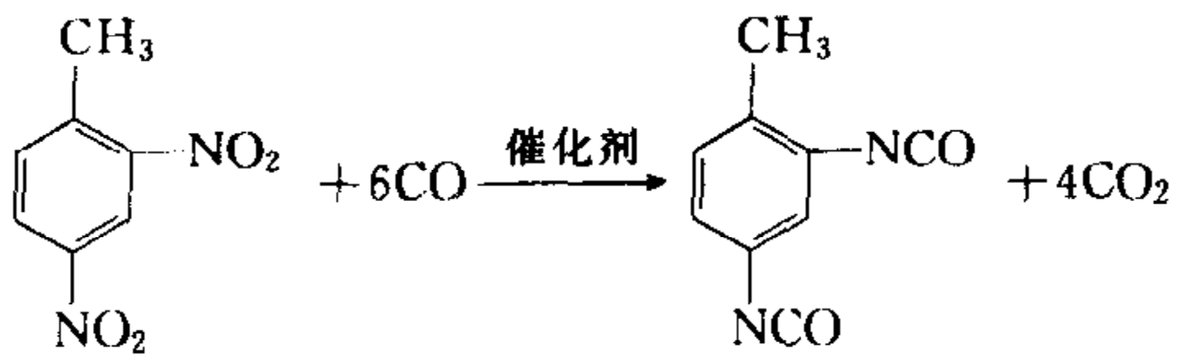
1.3.2.4 端氨基聚醚

这类极高反应活性的聚醚多元醇，在20世纪80年代已见报道，但近几年有发展很快的势头。它是由普通端羟聚醚多元醇为原料，经NH_3、H_2催化高压反应合成的聚醚端为NH_2的化合物，最大的特点是与异氰酸酯反应速度很快，可以导致其制品在低温尤其在<－20℃气温下施工成为可能。同时反应生成的聚脲化合物进一步改性聚氨酯。

1.3.3 发展新技术、新工艺

自20世纪50年代中期开始，聚氨酯泡沫塑料的各种工艺技术进行大量的开发，现已成熟应用的有：块状发泡技术、喷涂施工技术、浇注模塑成型技术、整皮泡沫发泡技术、沫状发泡技术、冷熟化技术等。最近几年来，在原料制备工艺及制品生产工艺上正在开发的有以下几种：

(1) 异氰酸酯一步合成法　这是对传统的光气化法合成异氰酸酯的改革。各国都在研究，因催化剂问题没有解决，进展不快。



(2) 液态CO_2发泡工艺　该技术起自不用二氯甲烷为软泡大块连续发泡的辅助发泡剂而引起的新技术。二氯甲烷属ODS化合物，对人体有毒性作用，所以在大块软泡发泡中必须解决替代物问题。而液态CO_2可作为泡沫塑料的发泡剂，代表性的工艺技术有Cannon-Viking公司的CarDio技术、Hennecke公司的NovaFlex技术等，采用该技术，泡沫质量很好，成本降低。意大利的Cannon公司不仅有连续法装置，而且有模塑法液态CO_2装置出售，欧美已有十几套生产线，国内也已引进数条生产线。

(3) 变压发泡技术　也有称减压发泡技术。它是由Recticel和Beamech公司开发的Prefoam技术。该工艺特点是在耐压容器中变

压（通常是减压）发泡，采用该技术不用辅助发泡剂制软泡，安全性好，作业环境优，在相同水发泡剂存在下，可以制成低密度海绵。

（4）强制冷却发泡技术　Cannon-Viking 公司的 Rapid Cure 技术以及 General-Foam 公司的 Enviro-Cure 技术，其特点是将软泡块状生产中产生的大量热量强制移出，保证泡沫塑料内部温度不超过 170～180℃，防止泡沫高温烧芯及自燃。在发泡中不用辅助发泡剂，通过强制冷却设备，加大通风能力，泡沫的熟化时间可缩短，但泡沫的压缩变定变差。

（5）低 VOC 值、湿热老化性好的海绵的开发　增强环保理念是各国主流，聚氨酯制品也不例外。2003 年欧洲聚氨酯年会上，世界各著名公司纷纷推出低雾化新型催化剂、低雾化新型有机硅表面活性剂等，尤其是 Dow 化学公司开发的具催化活性聚醚多元醇，由其合成的泡沫制品不仅 VOC 值低而且泡沫湿热老化性良好，其代表性产品是 Voranol Voractiv 聚醚多元醇，在生产泡沫制品时，可以降低胺催化剂的用量，这在降低 VOC 的理念上是一个突破。

长期以来，聚氨酯泡沫塑料的应用主要作为衬垫及绝热保温材料。现在的趋向是不断扩大应用领域，在农业上用于作物栽培，代替土壤，使农业生产工厂化，改造土壤，疏松土质，吸着肥料，提高肥料利用率；在运输业上作为车辆的安全防震缓冲材料；在三废回收治理中，作为油类、农药的吸附材料，保护环境；在医药上作为包扎材料，代替石膏；以及一些国防尖端、航空宇宙飞行中的特殊材料。此外，可用作包装材料、隔音防震材料、过滤材料以及抗菌除臭泡沫等。为了建筑物的节能，建设部已颁法节能措施，要求采用新型保温绝热材料，聚氨酯泡沫塑料夹层材料是推广应用的主要品种之一，因而将会进一步扩大聚氨酯泡沫材料的发展。

主要参考文献

1　李俊贤主编．塑料工业手册·聚氨酯，北京：化学工业出版社，1999

2　Gunter Oertel. Polyurethane Handbook. 2nd ed. Munich, Vienna, New York: Han-

ser Publishers，1994
3 岩田敬治主编．ポリゥレタン树脂ハンドブック．日本日刊工业新闻社，1987
4 徐培林，张淑琴．聚氨酯材料手册．北京：化学工业出版社，2002
5 G. 厄特尔编著．聚氨酯手册．北京：中国石化出版社，1992
6 Saunders J H，Frisch K C. Polyurethanes—Chemistry and Technology. 1962
7 李绍雄，刘益军．聚氨酯树脂及其应用．北京：化学工业出版社，2002
8 方秀华．中国聚氨酯工业协会第八次年会论文集．1996，6
9 Frisch Kurt C. 聚氨酯的最新技术进展．聚氨酯中国’95 国际会议论文集．4（中译本）. 1995
10 Paul F Bruins. Plyurethane Technology. 1969
11 平井宽．高分子［日］，1970，19（219）：536
12 材井惟德．有机合成化学协会志［日］，1971，29（5）：533
13 大卫·和．新型聚醚聚氨酯鞋底．聚氨酯中国’95 国际会议论文集．北京：1995. 339
14 李俊贤．反应注射成型技术及材料（讲座）．聚氨酯工业．1995，（4）：40；1996，（1）：36；1996，（2）：36；1996，（3）：46；1996，（4）：42；1997，（1）：47；1997，（2）：44；1997，（3）：45；1997，（4）：45
15 杨鼎文．国外非光气法制 TDI 和 MDI 动向．辽宁化工．1996，（1）
16 张福生．异氰酸酯 TDI、MDI 等合成技术．辽宁化工．1996，（2）：14～16
17 秦志燕，巴启仪．新型高分子量聚醚．聚氨酯工业．1996，11（4）：7
18 祝春蕾，杨培强，周宇清．低不饱和度聚醚在软泡中的应用研究．化学推进剂与高分子材料．2003，（2）：8～11
19 李茂元．聚合物多元醇的生产技术．见：Utech Asia/PU China 2002 深圳聚氨酯国际会议论文集．2002. 27～31
20 韩怀强．聚合物多元醇合成与应用．聚氨酯工业．2001，16（4）：1～5
21 Cornell M C. In：Gum W. F. et al. ed. Reaction Polymers，New York：Hanser Publishers，1992. 496～516
22 瀬川净一郎．プラスチツェージ，1990，36（2）：200
23 宣美福．化学推进剂与高分子材料，1998（2），10～13
24 董火成，宋文生，吴晓红．中国聚氨酯工业协会第十次年会论文集．上海：2000. 113
25 Gibala D，Rothacker A，张跃冬．聚氨酯工业，2001，16（2）：33～35
26 Tavern M，Bonansea A. InterWet—Polyurethane Co-Injection Technology. Society of the Plastics Industry，Polyurethanes EXPO′98. Texas of USA：1998
27 刘保成，刘锦春，王薇等．聚氨酯工业，1999，（2）：16
28 Felber G，et al. Low-emission Amine Catalysts for Flexible Polyurethane Foams.

UTECH 2003 Europe, March

29 Kometani H, et al. The Replacement of Tin Catalysts in Conventional Polyether Slabstock Foams. UTECH 2003 Europe, March

30 Rister E L, et al. Non-Fugitive Catalysts for CO2 Blown Foam—A Small Priced Toupee. Proceedings of the PFA Meeting. 2002

31 Aguirre F, et al. Elimination of Volatile Amine Catalysts in Flexible Slabstock Foams by Using Catalytically Active Polyols. UTECH 2003 Europe, March

32 Taguchi T, et al. New Comfort All-MDI Slabstock Foam. Polyurethanes Expo 1999. 293～300

33 Bert G G Klesczewski, et al. One Shot High Resilience MDI Slabstock Foams. UTECH 2003 Europe, March

34 Ghobary E H, Muller L. US Patent 6423756

35 Wilkes I, et al. NovaFlex-MultiFill: An Innovative Technology for Processing CO_2 Slabstock Foam with Fillers. Polyurethanes 2002 Conference, October, 377～379

36 Aguirre F, et al. Catalytically Active Polyols for VOC Emission Reduction in Flexible Slabstock Foams. Polyurethanes 2002 Conference, October. 387～392

37 Masakazu K, et al. Novel Low-resilience Slabstock Polyol. UTECH 2003 Europe, March

38 Kageoka M, et al. Low Resilience Polyurethane Slabstock Foam with Reduced Temperature Sensitivity. PU china 98. Shanghai

39 Torsten P, et al. Novel Delayed action Catalysts for Shoe Sole and Microcellular Applications. UTECH 2003 Europe, March

40 Cor W, et al. Low-VOC Catalysts for Water-blown Integral Skin Foam. UTECH 2003 Europe, March

41 Todoroski D. Improved Abrasion Resistance of Polyurethane Footwear. Polyurethanes EXP() 2003, October. 1-3, 412

42 朱吕民. 全水发泡聚氨酯泡沫塑料综述. 2003 中国聚氨酯行业整体淘汰 ODS 国际论坛论文集. 102～108

43 秦建兵等. 全水发泡低密度聚氨酯高回弹泡沫的研制. 2003 中国聚氨酯行业整体淘汰 ODS 国际论坛论文集. 335～337

44 朱吕民. 我国聚氨酯泡沫塑料工业当前面临的挑战和机遇. 第八次聚氨酯泡沫塑料交流会论文集. 2003. 1～14

45 Dimitroff M A. New Catalyst and Surfactant Additives Developed for Microcellular Polyurethane Foam Systems in Shoe Soling Applications. Plyurethanes 2002 Conference, October. 511～526

46 Giorgio Pallanza Vittorio Mariani. 运用控制压力技术（CPT）生产连续性和非连续

性产品．2003 中国聚氨酯行业整体淘汰 ODS 国际论坛论文集．国家环境保护总局环境保护对外合作中心，2003. 388

47 曾红，邱红历．我国聚氨酯无氟高压发泡模塑生产成套设备．2003 中国聚氨酯行业整体淘汰 ODS 国际论坛论文集．国家环境保护总局环境保护对外合作中心，2003. 360

48 颜剑，吴立．关于国内环戊烷发泡设备技术水平之探讨．2003 中国聚氨酯行业整体淘汰 ODS 国际论坛论文集．2003. 403

49 Ing. Nicola Schivo. 夹芯板生产线的介绍．2003 中国聚氨酯行业整体淘汰 ODS 国际论坛论文集．国家环境保护总局环境保护对外合作中心，2003. 416

50 Cannion 公司产品宣传资料

51 Gusmer 公司产品宣传资料

52 塑料标准大全——塑料基础标准和通用方法．北京：中国标准出版社，1998

53 化学工业标准大全——塑料与塑料制品（上)(下）．北京：中国标准出版社，1995

54 化学工业标准汇编——橡胶物理和化学试验方法．北京：中国标准出版社，1987

55 徐红岩．聚脲多元醇的现状及进展情况．聚氨酯工业．1993，(2)：36

56 张田林，杨东芳，李再峰．高活性阻燃聚醚多元醇的合成．聚氨酯工业．2003，18 (2)：14～17

57 董火成，林可君．化学推进剂与高分子材料，1998，(5)：16～19

58 刘远中，徐强，张宏娟．聚氨酯工业，1997，12 (2)：14～16

59 Rothacker A，Nalk B. Polyurethanes EXPO'96. USA：1996

60 Blackwell J，Quay J R. Polymer Engineering Science，1983，23 (15)：816

61 晨光化工厂编著．塑料测试．北京：化学工业出版社，1973

62 沈德言．红外光谱法在高分子研究中的应用．北京：科学出版社，1982. 118

63 胡冰等．聚氨酯工业，2002，(1)：41

64 吴美玉等．高分子学报，1998，(2)：149

65 毛志红等．分析化学，2000，(12)：1569

66 姜扬等．聚氨酯工业，1996，(3)：43

67 姜林．化学工程师，2003，(3)：25

68 俞晓薇，胡巧玲，傅晏彬等．聚氨酯工业，1997，(1)：44

69 姚丽年．金陵石油化工，1990，(1)：5～10

70 于剑昆．化学推进剂与高分子材料，1998，(6)：13～17

71 Mispreuve H，et al. Journal of Cellular Plastics，1995，31 (5)：414

因各作者参阅参考资料繁杂，此处仅列出了部分主要参考文献，还有部分重要参考文献可能漏列，谨向参考文献的作者表示歉意和感谢。

第 2 章　基本化学反应与泡沫塑料制造原理

聚氨基甲酸乙酯（简称聚氨酯）顾名思义是由异氰酸酯和羟基化合物反应生成氨基甲酸酯作为其特征链节而命名的。然而由于异氰酸酯的化学特性，它不但能和多羟基化合物反应生成氨基甲酸酯，而且还可以和其它具有“活性氢”的化合物反应生成各种相应的化学链节，从而改变聚氨酯的链节结构和性能。人们不断以这种方法作为聚氨酯的改性手段，有目的地引入各种链节和基团，来改变聚合物性能。因此聚氨酯类聚合物有“可缝制的聚合物”（tailored polymer）之称，日益受到人们的重视。

由于上述原因，我们有必要在叙述聚氨酯泡沫塑料的制造机理以前，全面地了解一下异氰酸酯的反应特性，以便作为制造过程中的工艺控制和改性手段，来获得所需的理想材料。

2.1　异氰酸酯的反应特性

异氰酸酯是一类反应性极高的化合物，这是由它本身的化学结构所决定的。它具有较多的不饱和基团—N ═C ═O，除能和许多化合物进行加成反应外，还可本身加热或在催化剂作用下发生自聚及脱羰等反应（详见表 2-1）。

表 2-1　异氰酸酯的基本反应

$RNCO+R'NH_2 \longrightarrow RNHCONHR'$
$RNCO+R'OH \longrightarrow RNHCOOR'$
$RNCO+ArOH \longrightarrow RNHCOOAr$
$2RNCO+HOH \longrightarrow RNHCONHR+CO_2$
$RNCO+R'SH \longrightarrow RNHCOSR'$
$RNCO+R'COOH \longrightarrow RNHCOR'+CO_2$
或 $\longrightarrow RNHCONHR+(R'CO)_2O+CO_2$
$RNCO+HCN \longrightarrow RNHCOCN$

续表

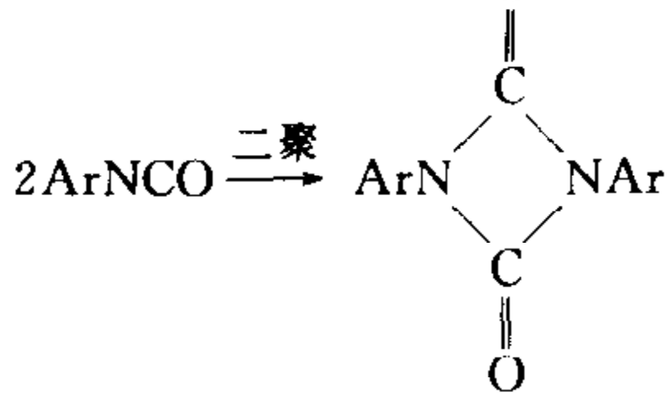
$RNCO+NH_2OH \longrightarrow RNHCONHOH$

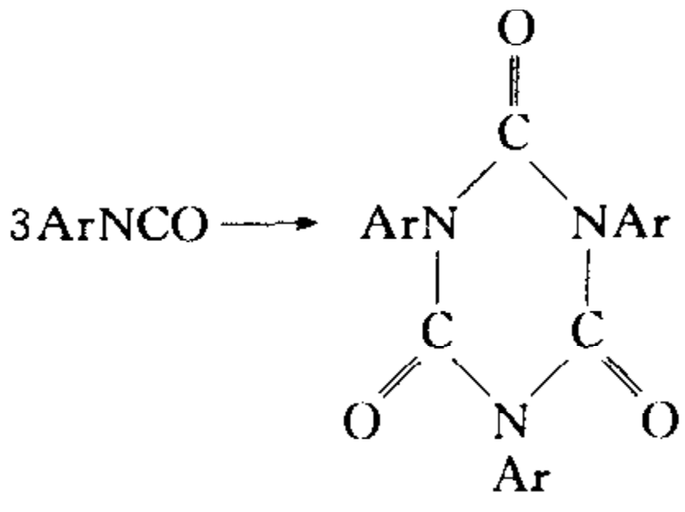
$RNCO+NH_3 \longrightarrow RNHCONH_2$

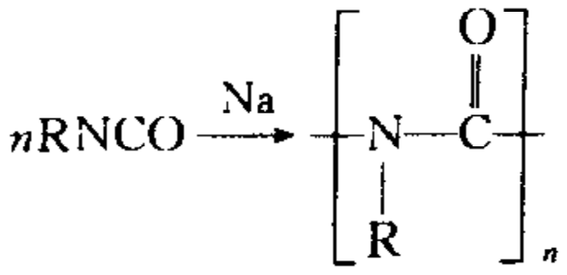
$RNCO+CH_2(CN)COOR' \longrightarrow RNHCOCH(CN)COOR'$

$RNCO+R'CH_2NO_2 \longrightarrow RNHCOCHR'NO_2$

异氰酸酯自聚及其它反应







$RNCO+ArNO \longrightarrow RN{=}OAr+NO_2$

$RNCO+ArCHO \longrightarrow RN{=}CHAr+CO_2$

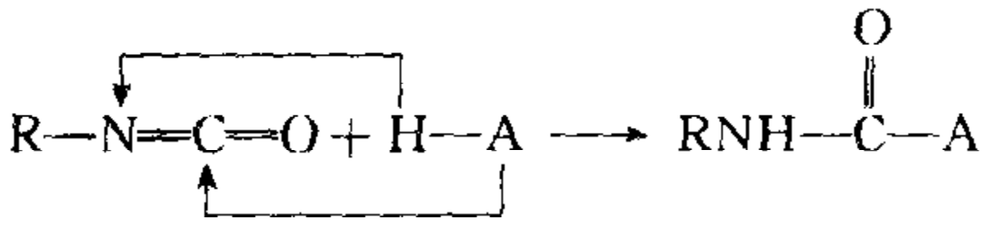
$RNCO+Ar_2CS \longrightarrow RN{=}CAr_2+COS$

$2RNCO \xrightarrow{\triangle} RN{=}C{=}NR+CO_2$

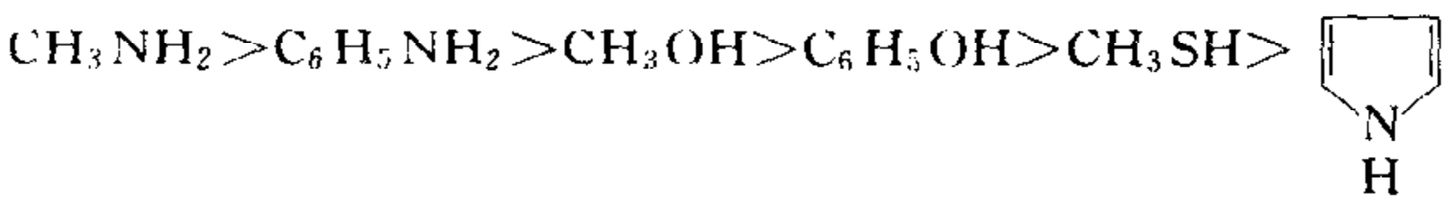
异氰酸酯的电子结构式也说明它本身具有较强的共振效应。

$$R-\ddot{N}-C^{+}=\dot{O}: \longrightarrow R-\dot{N}=C=\dot{O}: \longrightarrow R-\ddot{N}=C^{+}-\ddot{O}^{-}:$$

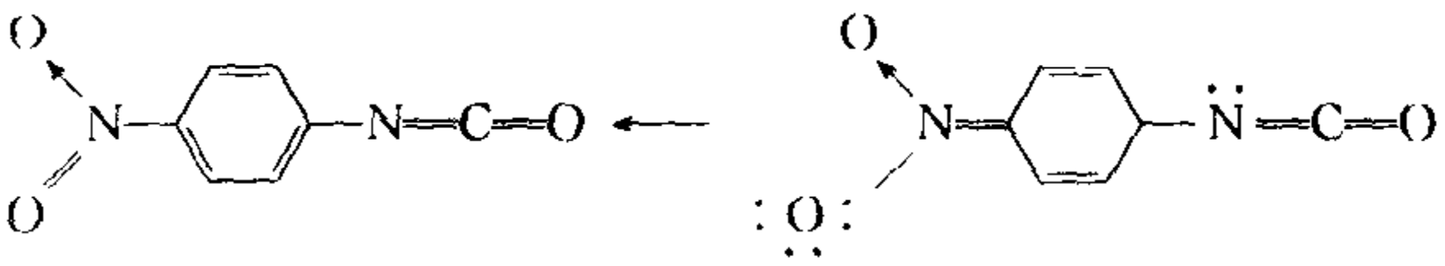
通常的反应主要是加成于碳-氮双键，在反应中，具有活性氢的化合物（所谓活性氢化合物，即是可以由金属钠取代氢原子的化合物）中所含活性氢原子首先进攻异氰酸酯中的氮原子，而和活性氢相连接的其它原子则加成于异氰酸酯羰基上的碳原子。



由于亲核试剂进攻电子云密度较小的碳原子，因此和异氰酸酯的加成反应很大程度上取决于进攻化合物的亲核性大小。它的反应能力大小的顺序为：



同时异氰酸酯本身的反应性亦受到电子吸引力大小的影响。一般说来，芳香族异氰酸酯的反应性要比脂肪族异氰酸酯为强。实验证明，在芳香族异氰酸酯中，凡芳环上带有负电荷取代基的异氰酸酯化合物，通常会加强该异氰酸酯反应性。如对硝基苯异氰酸酯，由于硝基的吸电子能力强，所以比没有硝基的苯基异氰酸酯反应活性大。



反之，带正电荷取代基的一侧会减弱异氰酸酯的反应活性。

苯环上不同取代基对苯基异氰酸酯的反应活性影响关系如下：

$$2,4\text{-}(NO_3)_2 > 3,5\text{-}(NO_3)_2 > 4\text{-}NO_2 > 3\text{-}NO_2 > 3\text{-}OCH_3 > 4\text{-}CH_3$$

同时需要指出的是，不论对异氰酸酯和活性氢化合物两者中任何一种反应物来讲，它们的位阻效应对反应速率的影响也是十分明显的。

由于空间位阻以及第一次反应生成物的影响，二异氰酸酯化合物中的两个异氰酸酯基团参与反应的能力也各不一样。二异氰酸酯与醇的加成反应，它的两个 NCO 的反应速率常数 K_1 和 K_2 也是不相同的（表 2-2）。

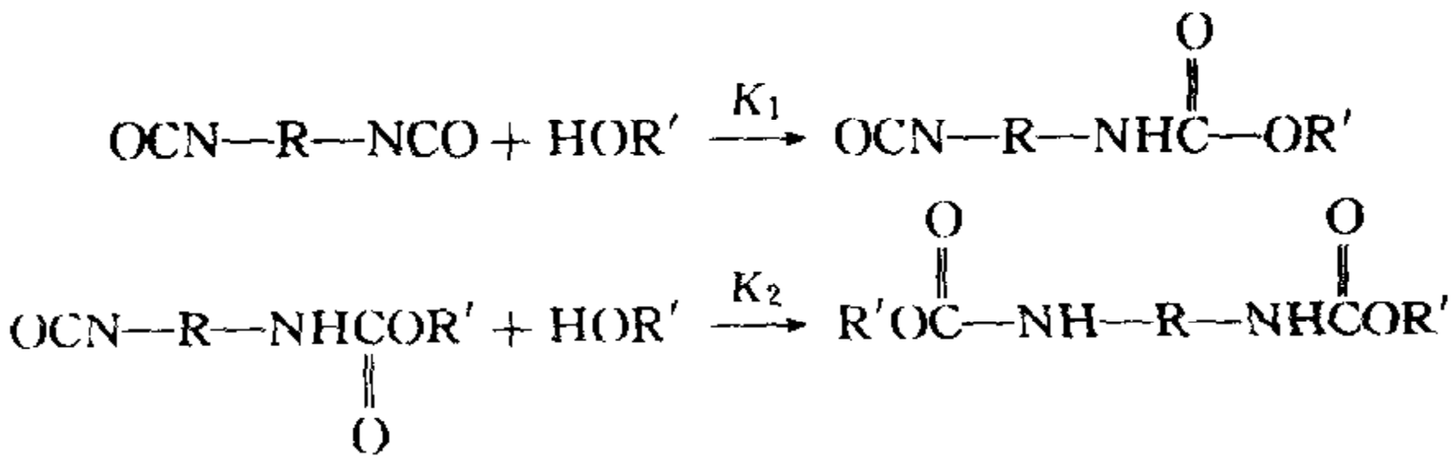
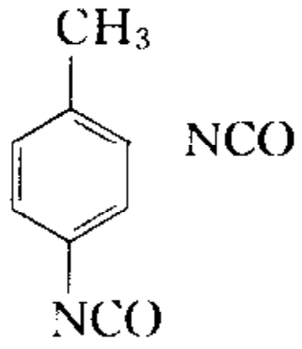
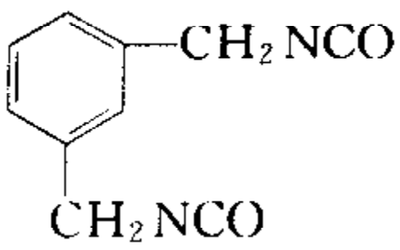


表 2-2　三种不同二异氰酸酯的相对反应速率常数

	K_1	K_2
	400	33
	27	10
$OCN(CH_2)_6NCO$	1	0.5

由表 2-2 可以看出，二异氰酸酯化合物的两个异氰酸酯基团的反应速率常数有所不同。而且芳香族二异氰酸酯的反应速率常数远大于脂肪族二异氰酸酯，脂环族则介于两者之间。

现将异氰酸酯的主要反应扼要叙述如下。

2.1.1　异氰酸酯和 NH 基反应

2.1.1.1　与胺基反应

凡有—NH_2 基团的化合物除具有较大位阻效应外，基本都能和异氰酸酯反应。其碱性越强的胺基化合物与异氰酸酯的反应能力也越强，例如脂肪族伯胺在 0～25℃能和异氰酸酯反应生成脲类化合物。

$$RNCO+R'NH_2 \longrightarrow RNHCONHR'$$

脂肪族仲胺和芳香族伯胺由于碱性没有脂肪族伯胺强，因而与异氰酸酯反应也就没有那么快，而芳香族叔胺则尤次之（详见表 2-3）。

表 2-3　不同胺和苯基异氰酸酯在乙醚溶液中反应时的相对活性（0℃时）

胺类化合物	相对活性	胺类化合物	相对活性
氨	1.00	正丁胺	9.17
乙胺	9.72	正戊胺	9.17
正丙胺	8.22	苯胺	0.53

总的说来，胺基与异氰酸酯的反应活性较其它一般活性氢化合物为高。

与胺基化合物具有同样强碱性的其它含氮化合物，例如联胺等，也能很快地和异氰酸酯反应生成相应的化合物。

$$RNCO+R'NH-NH_2 \longrightarrow RNHCONHNHR'$$

在聚氨酯制备中，胺基与异氰酸酯反应是较为重要的反应之一。

2.1.1.2　与酰胺基反应

异氰酸酯与酰胺基化合物反应生成酰基脲。

$$RNCO+R'CONH_2 \longrightarrow RNHCONHCOR'$$

由于酰胺基 N—H 基团上的氮原子带负电荷，这样就降低了与异氰酸酯的反应速率。因此与伯胺基化合物相比，酰胺基化合物反应能力较差，一般反应温度需在 100℃左右。例如有些酰胺基化合物和异氰酸酯反应时，在苯溶液的回流温度下反应 12～24h，一般收率在 85%～95%。就是在三氯化铝或氯化亚锡催化剂存在下，收率也不很高，三乙胺对该反应则基本不呈催化效应，因此在聚氨酯制备中，一般利用该反应的不多。

2.1.1.3　与脲基反应

此项反应是聚氨酯制造中，在高温条件下，涉及到较为重要的反应之一。异氰酸酯和脲基化合物反应生成缩二脲。

$$R'NCO+RNHCONHR \longrightarrow R'N(CONHR)CONHR$$

该反应在没有催化剂存在下，一般需在 100℃或更高温度下才能反应。大部分叔胺对此并不呈现较强的催化作用，而强碱和某些金属化合物则具有较强的催化效应。

2.1.1.4　与氨基甲酸酯反应

异氰酸酯和氨基甲酸酯的反应就没有异氰酸酯与脲基反应那样容易，当无催化剂存在下，一般反应需在 120～140℃之间才能得到较为满意的反应速率。在通常的反应条件下，所得最终产物为脲基甲酸酯。

$$RNCO+RNHCOOR' \longrightarrow RNCOOR'(CONHR)$$

此类反应类似异氰酸酯和脲基化合物的反应，一般叔胺类对它不呈催化效应，只有在强碱或某些金属化合物的存在下，才具有一定的催化作用。

在进一步升高温度，例如苯基异氰酸酯和氨基甲酸乙酯在140～160℃较长时间反应的情况下，除了生成脲基甲酸酯外，尚产生其它一些副反应。

$$ArNCO+ROCNH_2 \longrightarrow \begin{cases} \text{(a) } ArNHCNHCOR\text{(脲基甲酸酯)} \\ \text{(b) } ArNHCOR \\ \text{(c) 苯基异氰脲酸酯} \\ \text{(d) } ArNHCNHCNHCOR \end{cases}$$

2.1.2 异氰酸酯和 OH 基反应

2.1.2.1 与醇类反应

此类反应为聚氨酯制备中的主要反应。在通常条件下，凡和氧原子相连接的氢原子都能和异氰酸酯反应，其中最活泼的就是醇类化合物，它和异氰酸酯反应生成氨基甲酸酯。

$$RNCO+R'OH \longrightarrow RNHCOR'$$

醇类化合物和其它化合物一样，其化学结构中的位阻效应会对反应带来较大影响。在 25～30℃温度下，伯醇和异氰酸酯即能立刻反应，而同样情况下，仲醇的反应速率只有伯醇的 0.3，叔醇与异氰酸酯的反应速率则远为缓慢，仅为伯醇的 0.005。又如三苯基甲醇由于位阻效应更大，甚至和异氰酸酯不起反应。

一般的强碱和较为缓和的碱性化合物，以及许多金属化合物都能对此反应呈现较强的催化效应，而在酸性条件下则能减弱反应。

例如，苯基异氰酸酯和聚氧化丙烯二醇（相对分子质量为

2000）在甲苯溶液中反应，用红外光谱测定 NCO 含量，以 NCO 基团特征峰高减少 50%时所需的时间作为其反应速率依据，根据在不同催化剂存在下，其反应速率见表 2-4。

表 2-4　不同催化剂对异氰酸酯和羟基反应活性的影响

催化剂名称	反应达 50%时所需时间/min	催化剂名称	反应达 50%时所需时间/min
无	＞1600	辛酸亚锡	5
三亚乙基二胺	100	萘酸钴	31
二月桂酸二丁基锡	46	萘酸铅	6

注：异氰酸酯浓度为 0.01mol/L；分子量为 2000 的聚氧化丙烯二醇浓度为 0.005mol/L；催化剂浓度为异氰酸酯重量的 8.4%；反应温度为 30℃。

通常在聚氨酯泡沫塑料、弹性体、涂料等制备中，带有多羟基的低聚物和异氰酸酯反应时，不同酸、碱催化剂的相应催化效应也是十分明显的。如将 80/20 甲苯二异氰酸酯（TDI）和过量的聚己二酸-缩乙二醇酯（PDA）反应时，不同的酸、碱催化剂的影响见表 2-5。

表 2-5　不同催化剂对 PDA 聚酯和 TDI 反应的催化效应

催化剂名称	达到指定反应程度所需的时间/h			
	50	60	70	80
无	10	20		
对氯苯甲酰氯	14	28	—	—
甲基吗啉	7	10	17	27
二甲基乙醇胺	5	8	13	21
二乙基环已胺	4	7	10	15
三乙胺	2.5	4	7	11
萘酸钴	1	2	3	5

注：反应温度 28℃；催化剂用量为异氰酸酯的 5%（mol）。

此外，很多金属化合物对羟基和异氰酸酯反应呈现较高的催化效应。根据其催化活性不同，大致排列顺序如下：铋、铅、锡、三

乙胺、强碱、钛、铁、锑、铀、镉、钴、铝、汞、锌、镍、二烷基胺、锶、钼、钒、铜、锰、锆等化合物以及三烷基磷等。砷、硼、钙、钡等化合物对此则不呈现催化效应。

2.1.2.2　与酚类反应

酚类与脂肪族醇类相比，具有一定的酸度，因而和异氰酸酯的反应活性也远较醇类为弱。大部分异氰酸酯和酚类反应，在 50～75℃时极为缓慢，通常需加叔胺或其它催化剂来加速其反应。

$$RNCO+ArOH \longrightarrow RNHCOOAr$$

在苯环上带有负电荷取代基的酚类都能抑制它和异氰酸酯的反应，其主要原因是由于这些基团会减弱羟基的碱度，例如苦性酸(2,4,6-三硝基苯酚)，不单是酚的邻位基团（硝基）存在一定的位阻效应，而且硝基基团还带来一定的负电荷影响，因此该酚类化合物就是在加压和长期加热的情况下，也不能和异氰酸酯反应。

2.1.2.3　与水反应

异氰酸酯和水的反应活性与它与仲醇的反应活性相当，如果水和仲醇二者同时溶于反应介质和异氰酸酯反应，其活性几乎相等。然而异氧酸酯与水反应的生成物不如氨基甲酸酯那样简单，它第一步加成反应先生成不稳定的氨基甲酸，然后立即分解，放出二氧化碳，生成胺基化合物：

$$RNCO+H_2O \longrightarrow RNHCOOH \longrightarrow RNH_2+CO_2\uparrow$$

该胺基进一步和异氰酸酯反应生成取代脲类化合物。后者的反应速率甚至高于前者。

$$R'NCO+RNH_2 \longrightarrow R'NHCONHR$$

因此其真实反应是 2mol 的异氰酸酯基团和 1mol 水反应，生成 1mol 脲和放出 1mol 二氧化碳。

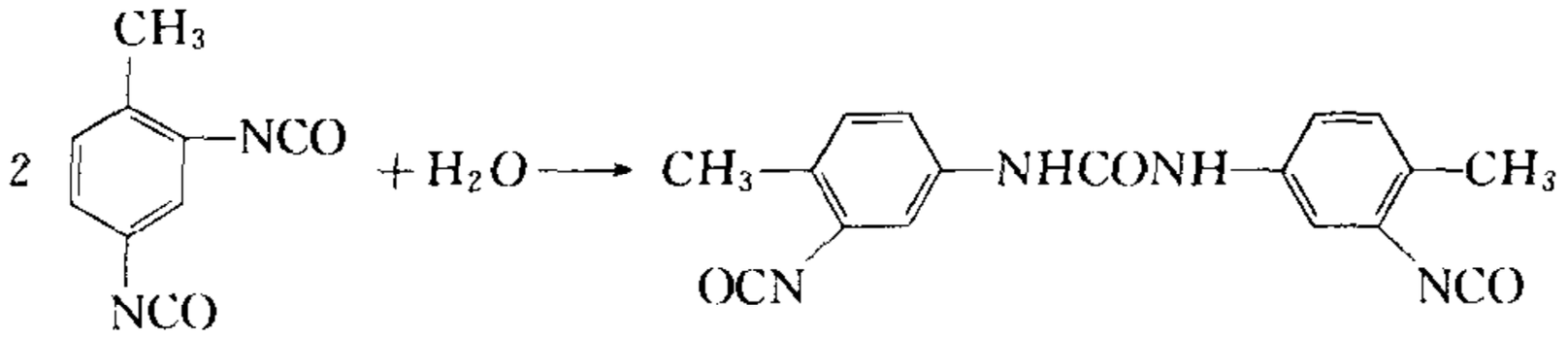
$$2RNCO+H_2O \longrightarrow RNHCONHR+CO_2\uparrow$$

这个反应是聚氨酯泡沫塑料制造过程中的关键反应之一，能使多异氰酸酯或两个以上端基带有异氰酸酯的预聚体进行链增长或交联反应，从而形成聚合物。同时，在反应中产生二氧化碳气体作为制造泡沫塑料的气泡来源。

叔胺、碱性物质以及某些金属化合物对此反应都有较强的催化作用。在聚氨酯的反应体系中，水和异氰酸酯是并不互溶的，因而二者反应时速度极慢，一般需在合适的溶剂或乳化剂存在下充分混合才能顺利进行反应。

大多数异氰酸酯都能和水生成脲。然而也有例外，例如苯环上带有硝基的芳香族异氰酸酯和水反应，则仅能生成胺而不容易得到脲。其主要原因是具有足够量的带有负电荷的硝基会减弱胺基的碱性，这样，胺基和异氰酸酯的反应活性远较水和异氰酸酯的反应为小。同时，在胺基的邻位上带有硝基，也会因位阻效应而降低反应速率。例如 3,5-二硝基苯异氰酸酯和水反应所得到的是相应的胺和脲的混合物，而 2,4-二硝基或 2,4,6-三硝基苯异氰酸酯和水反应仅能得到的是较高收率的胺，很少得到或基本上得不到相应的脲。

在邻位上带有正电荷的（如甲基）芳香族异氰酸酯和水反应，则会加强其反应选择性，例如 2mol 的甲苯二异氰酸酯和 1mol 水反应则能得到极高收率的相应取代脲。



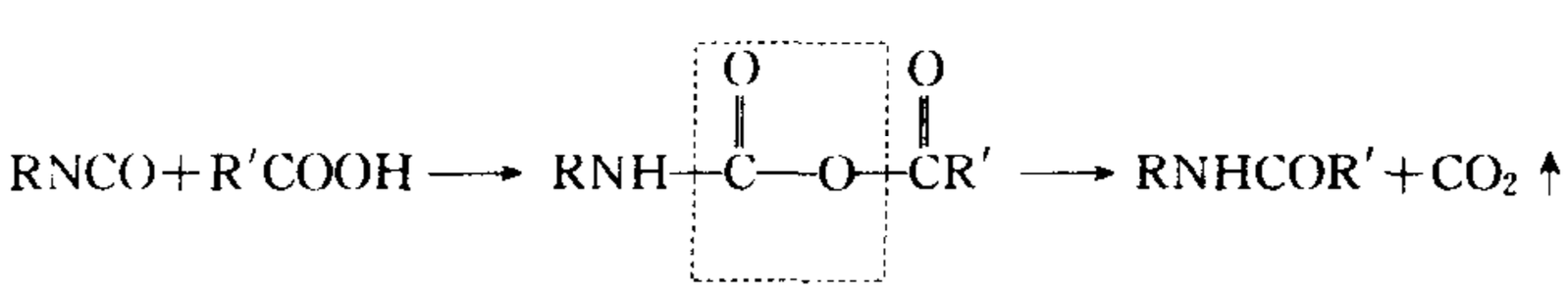
异氰酸酯和水的反应在聚氨酯化学中之所以重要，不仅是制造二氧化碳发泡型的泡沫中是必不可少的，同时，在贮藏过程中，也是需要避免的副反应。由于水对异氰酸酯反应极为敏感，因此必须把异氰酸酯密封贮藏，以免与空气中的湿气反应而变质。在制造过程中如果不希望产生二氧化碳和生成脲的反应时，必须严格使用高度干燥的反应装置，并采用含水量极低的原料、溶剂和填料。

2.1.2.4　与羧基反应

羧基 $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$ 中也具有—OH 基，因此亦能和异氰酸酯反应，其反应能力根据酸度的大小而不同，一般来说，它的反应活性较伯

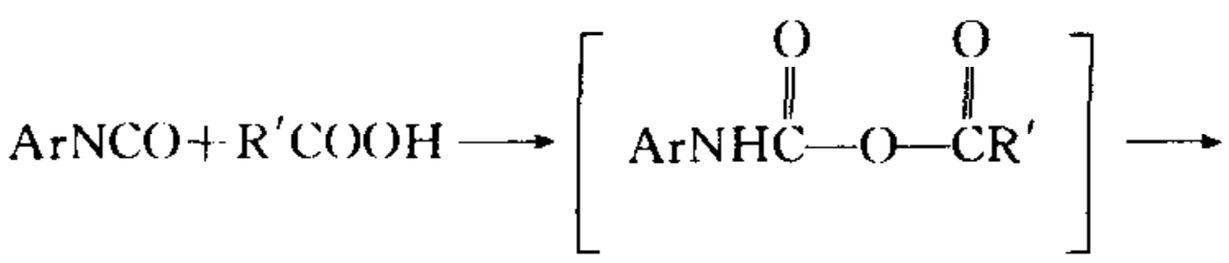
醇和水为弱。

羧基和异氰酸酯反应后，其加成中间产物的稳定性则根据其羧酸和异氰酸酯结构的不同而各异，脂肪族羧酸和脂肪族异氰酸酯反应后先产生混合羧酸酐，然后分解放出二氧化碳而生成相应的酰胺。



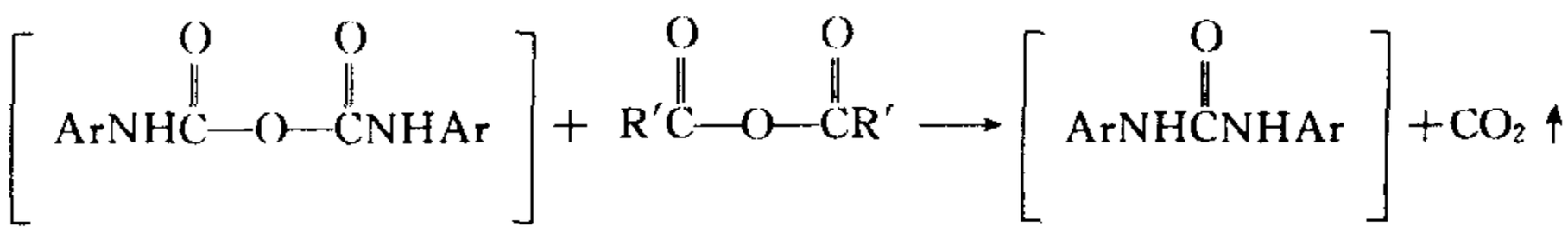
$$RNCO+R'COOH \longrightarrow RNH\text{—}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{—}O\text{—}\underset{\underset{O}{\|}}{C}R' \longrightarrow RNHCOR'+CO_2\uparrow$$

脂肪族羧酸或弱的芳香族羧酸与芳香族异氰酸酯在通常温度下反应，则生成羧酸酐、脲和二氧化碳。



$$ArNCO+R'COOH \longrightarrow \left[ArNHC(=O)\text{—}O\text{—}C(=O)R' \right] \longrightarrow$$

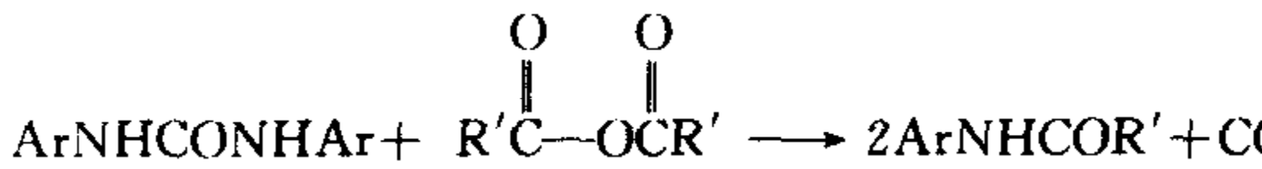
(a)



$$\left[ArNHC(=O)\text{—}O\text{—}C(=O)NHAr \right] + R'C(=O)\text{—}O\text{—}C(=O)R' \longrightarrow \left[ArNHCONHAr \right] + CO_2\uparrow$$

(b) (c)

当温度升至160℃时，脲和羧酸酐又能进一步反应生成酰胺，并放出二氧化碳。



$$ArNHCONHAr + R'C(=O)\text{—}OC(=O)R' \longrightarrow 2ArNHCOR'+CO_2\uparrow$$

芳香族异氰酸酯和某些羧酸所生成的混合酐可以分离出来，但在室温下能缓慢分解（在70～100℃时则能快速分解）生成碳酰替苯胺（b）和羧酸酐（c）。

叔胺、大部分碱和某些金属化合物对异氰酸酯和羧酸的反应都具有一定的催化效应。该类反应在聚酯型聚氨酯泡沫塑料中有所涉及。

2.1.3 异氰酸酯和SH基反应

带有活性氢的巯基化合物与异氰酸酯的反应基本和它的含氧同系物相似，只是其反应活性较为弱些。例如，硫醇或硫酚和异氰酸

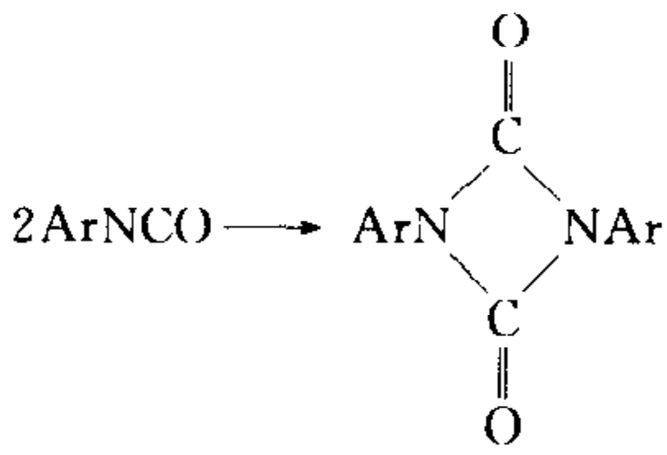
酯反应都可得到相应的硫代氨基甲酸酯。

$$RNCO + R'SH \longrightarrow RNHC(=O)-SR'$$

通常，叔胺化合物对含巯基化合物和异氰酸酯的反应具有强烈的催化效应。

2.1.4 异氰酸酯的二聚反应

芳香族异氰酸酯和不饱和化合物反应中的一个特例，就是它自身可发生加成反应，形成二聚体。这和乙烯酮的二聚反应有些类似，其反应式如下：



脂肪族异氰酸酯在一般条件下不生成二聚体而生成三聚体。

三烷基膦对二聚反应有强烈的催化作用；而叔胺，如吡啶等化合物，对二聚反应的催化作用较为缓和；某些芳香族异氰酸酯，如4,4′-二苯甲烷二异氰酸酯，即使在无催化剂存在下，长期放置过程中也能逐渐产生二聚体。而邻位具有取代基的大部分异氰酸酯则会阻碍其本身的二聚化。

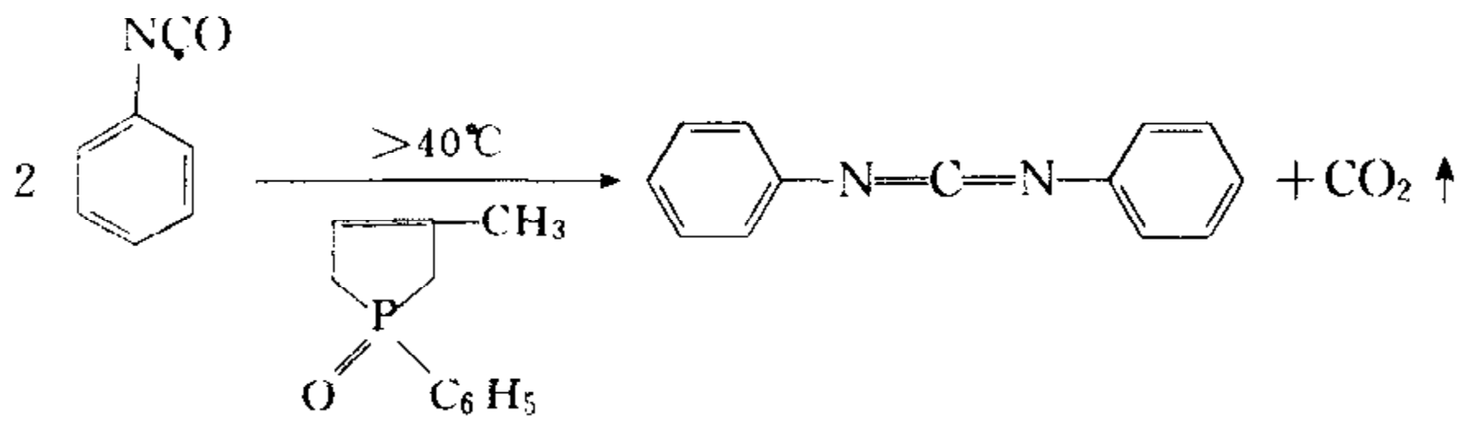
异氰酸酯二聚体在加热情况下，一般能分解成异氰酸酯单体，甲苯二异氰酸酯的二聚体就是一个较好的例子，它在加热至175℃，就是在无催化剂存在下，也能分解成甲苯二异氰酸酯单体。而在有三烷基膦催化剂存在下，当加热至80℃，在苯溶液中即能100%分解。此外，异氰酸酯二聚体还能和活性氢化合物直接反应，而其所用的催化剂和单体异氰酸酯所用的催化剂基本相同。

甲苯二异氰酸酯二聚体在聚氨酯制备中常用作交联剂，在常温下的贮藏稳定性远比单体异氰酸酯好，它可以和活性氢化合物在室温下混合，而在加热和催化剂存在下分解成异氰酸酯单体，进行所

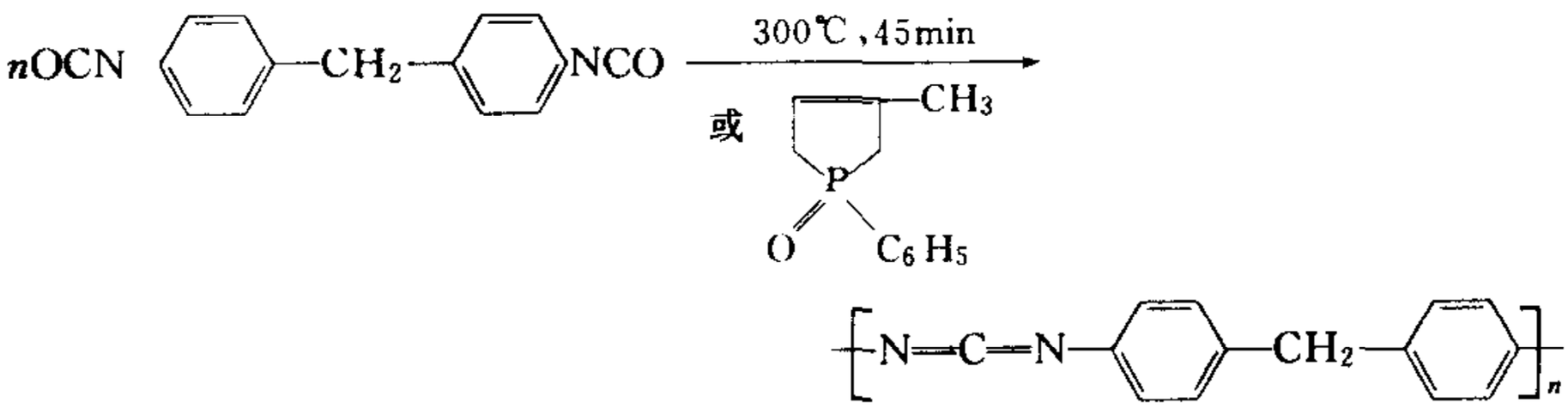
需的反应。

工业上制备二聚体通常在溶剂中进行，借以便于移去大量反应热。催化剂一般采用微量的膦化合物（吡啶亦可，但催化效应较弱，用量较多），膦化物中以三烷基膦为最强，而三芳基膦则几乎不呈催化效应。因而可以引入不同的取代基来控制其反应速率。通常都采用苯基二甲基膦作为催化剂，其活性较为适中，反应缓和，容易控制，但当在磷原子带有二个苯基时，催化效应有所降低，而三苯基膦则基本不具有催化效应。

另一种异氰酸酯的二分子缩合体引起人们较大兴趣，它是以2,4,6-三（二乙基胺基）对称三嗪等为催化剂，缩合后放出二氧化碳，生成碳化二亚胺。以苯基异氰酸酯为例，收率可达90%左右。



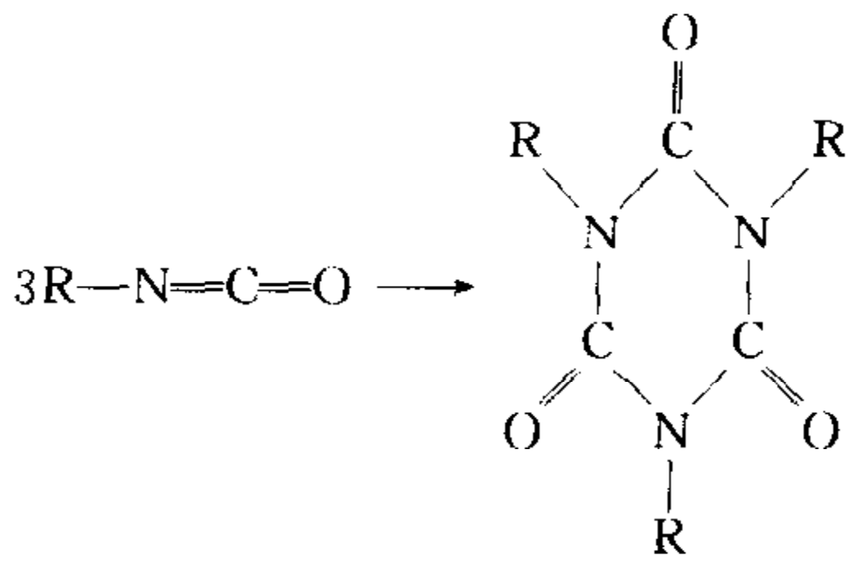
利用这个反应，可将常温下为固态MDI制得含有碳化二亚胺的液态MDI。由液态MDI制得的聚氨酯制品具有良好的耐焰性和低发烟密度，它可作为整皮模塑泡沫塑料的多异氰酸酯原料。



碳化二亚胺还能抑止聚酯的湿老化，提高聚酯型聚氨酯的耐水性，因此根据需要，可以在聚氨酯分子中引入碳化二亚胺链节，作为结构型的改性手段。

2.1.5 异氰酸酯的三聚反应

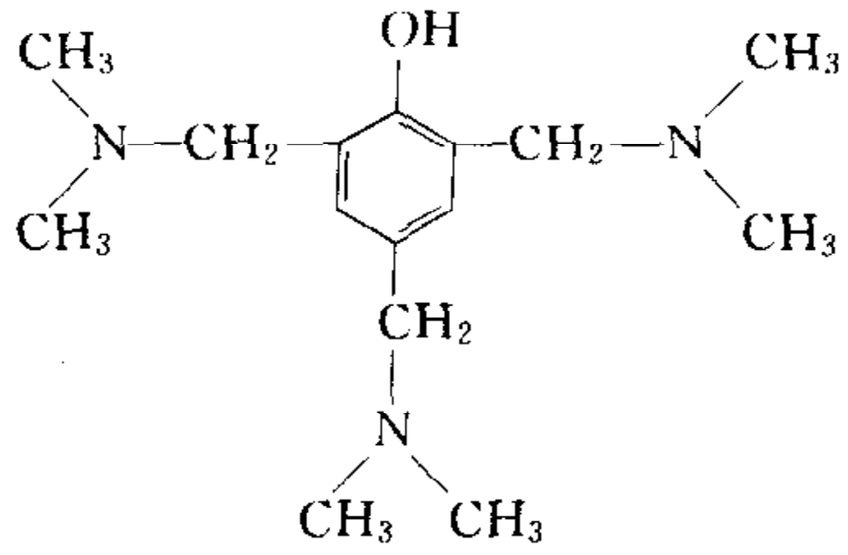
脂肪族和芳香族异氰酸酯在适当条件下都能形成三聚体，得到的是含有异氰脲酸酯环的衍生物。



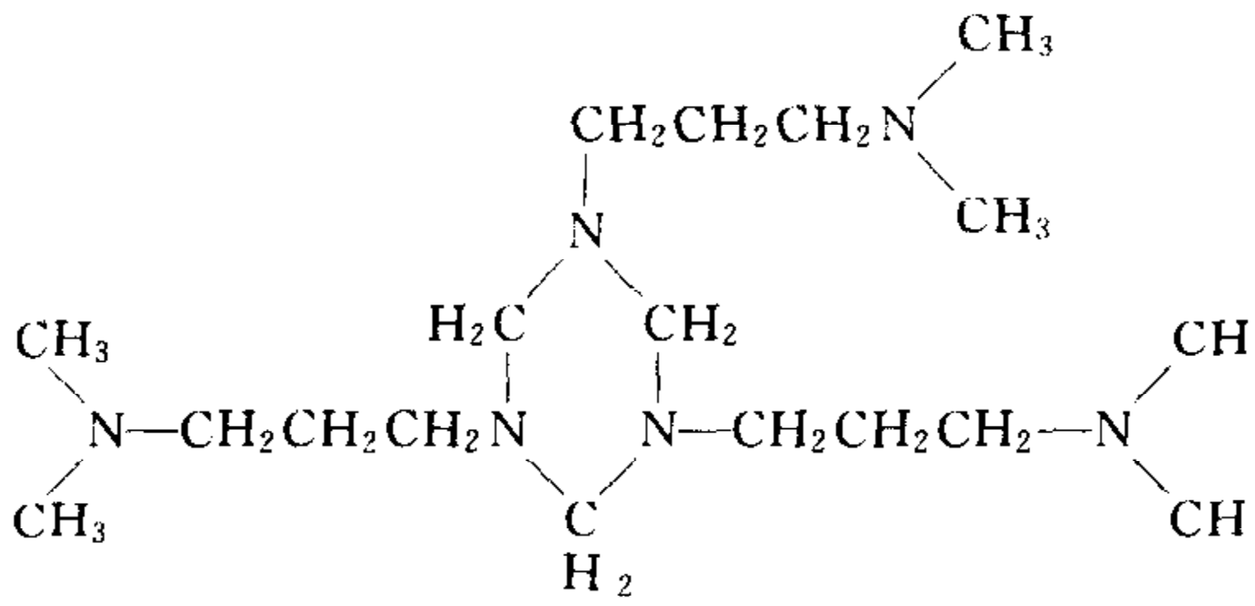
这类反应是异氰酸酯和不饱和化合物加成反应的另一特例，生成的异氰脲酸酯杂环很稳定，在150～200℃温度下不分解。异氰酸酯三聚反应的催化剂较多，对于芳香族或脂肪族异氰酸酯都有效的三聚催化剂有以下几种：

可溶性醇钠或钾盐　如辛酸钠、苯甲酸钾、水杨酸钾、酚钠、甲醇钠、草酸钠等。

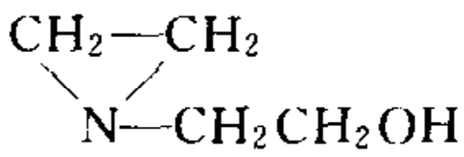
2,4,6-三（二甲胺亚甲基）苯酚



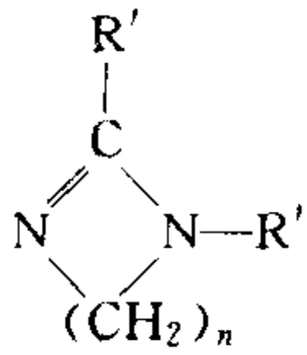
N'，*N''*，*N'''*-三（二甲胺丙基）六氢三嗪



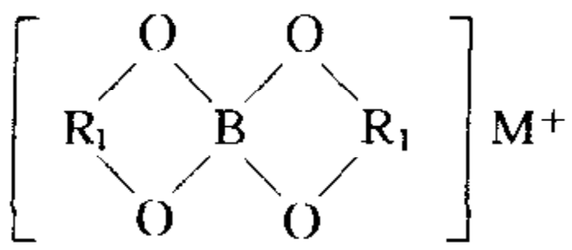
N-（α-羟乙基）亚乙基亚胺



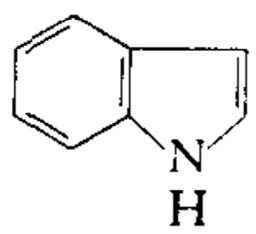
环脒



四价硼的结合物



吲哚



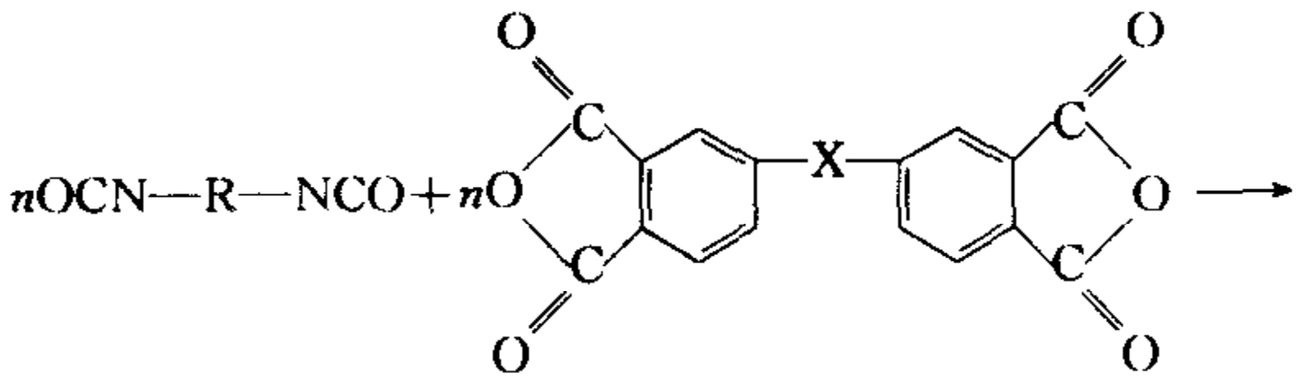
此外，大多数可溶性铁、镁、汞、镍、铜等盐类也都对异氰酸酯三聚反应呈催化作用。

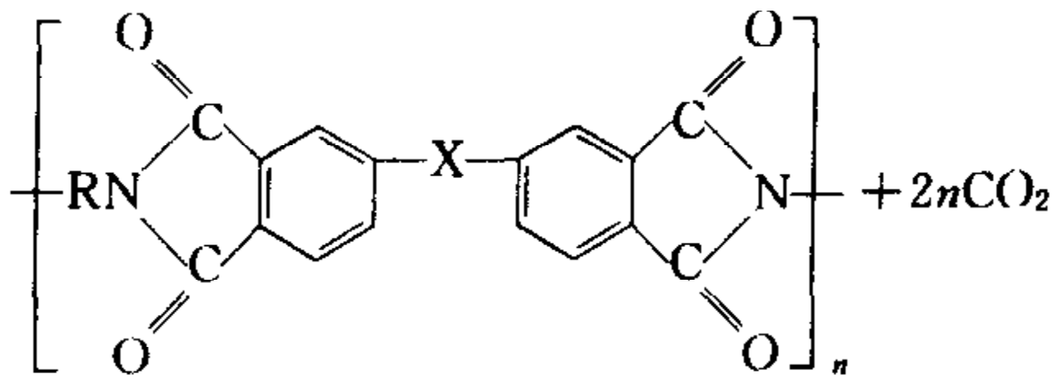
和其它反应一样，位阻效应对三聚反应也有较大的影响，如叔丁基异氰酸酯就不易形成三聚反应，甚至较强的催化剂亦不能催化它进行三聚反应。同样，芳香族异氰酸酯在邻位基团上有取代基也会大大降低三聚反应的趋势。

三聚反应在聚氨酯反应中是较为重要的。其主要原因是异氰酸酯三聚环化后形成的异氰脲酸酯链节，对热和大部分化学药品都比较稳定，同时三聚反应还可作为合聚物交联反应的手段。异氰脲酸酯链节具有优异的耐温性和尺寸稳定性，聚异氰脲酸酯泡沫塑料可在 150℃温度下长期使用，其热变形温度高，耐火焰贯穿性好，燃烧发烟量低，受到人们的重视，这将在硬质泡沫塑料一章中提及。

另有两个反应在聚氨酯改性方面亦有所应用。

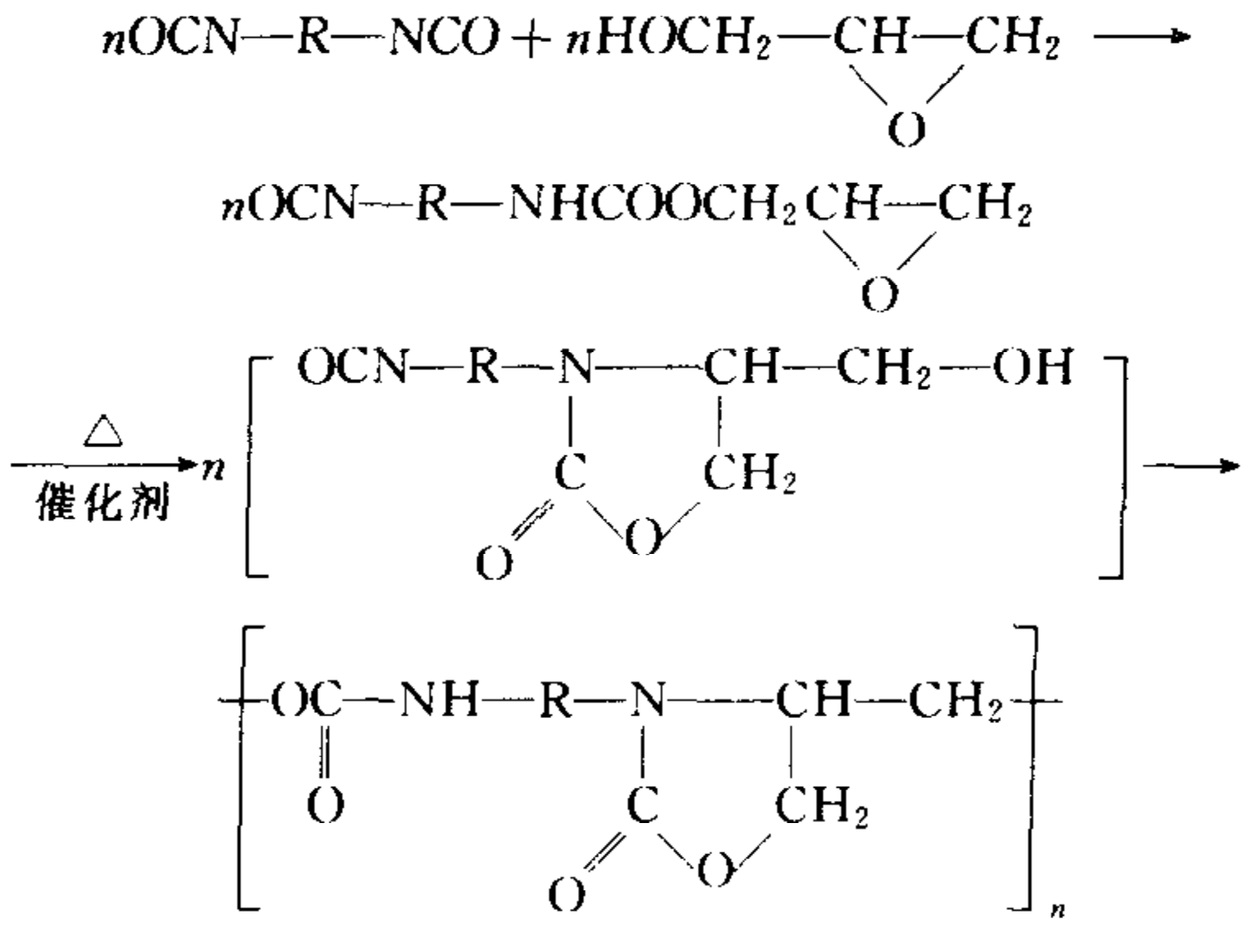
(1) 二羧酸酐和二异氰酸酯反应生成聚酰亚胺





聚酰亚胺耐温性较高，因而可以将聚酰亚胺引入聚氨酯结构，从而提高耐温性。

（2）环氧基与异氰酸酯在胺催化剂存在下生成噁唑烷酮化合物



聚噁唑烷酮氨基甲酸酯

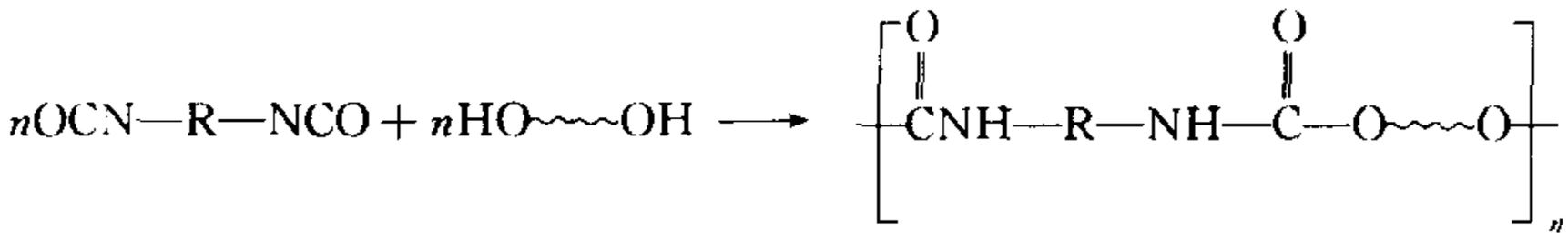
聚噁唑烷酮化合物热稳定性较好，采用引入各种不同的环氧树脂，可制取各种不同的耐高温聚氨酯泡沫塑料。

2.2 聚氨酯泡沫塑料的合成原理

2.2.1 基本反应

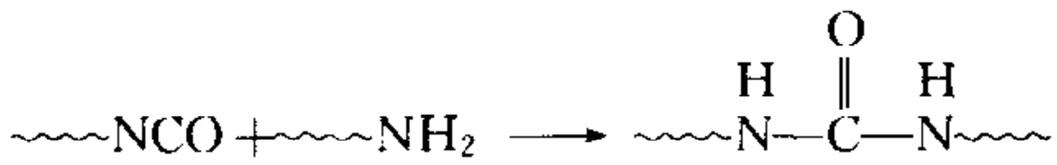
在聚氨酯泡沫塑料的形成过程中，主要的反应如下。

（1）异氰酸酯和羟基反应　多异氰酸酯和多元醇（聚醚、聚酯或其它多元醇）反应生成聚氨酯：



（2）异氰酸酯和水反应　带有异氰酸酯基团的化合物与水反应，先形成不稳定的氨基甲酸，然后分解成胺和二氧化碳：

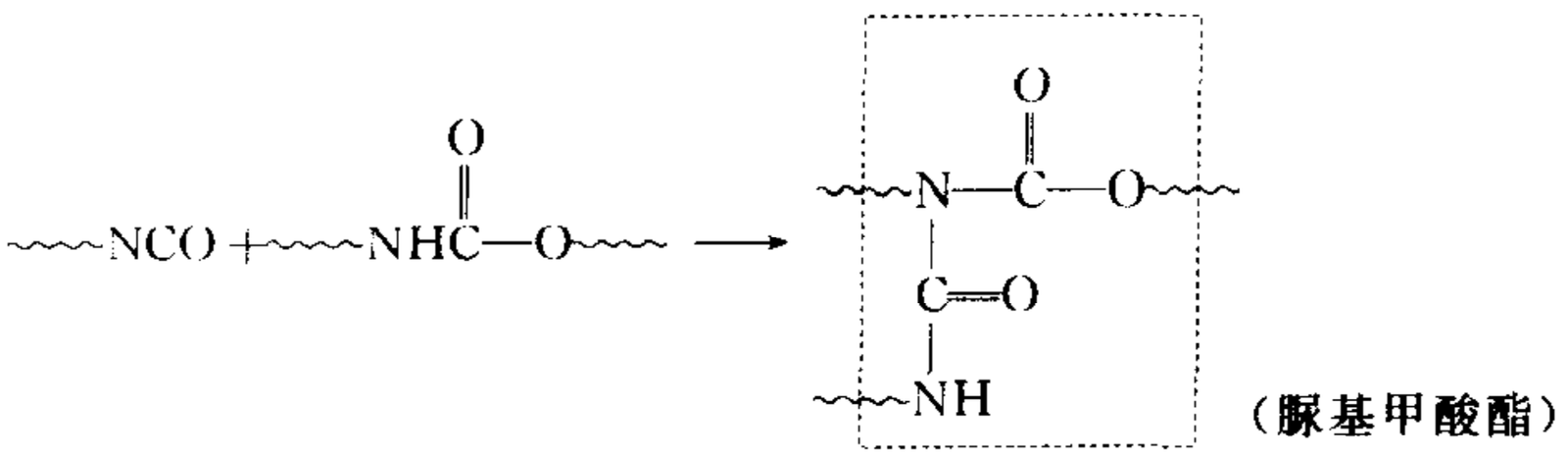
胺基进一步和异氰酸酯基团反应生成含有脲基的聚合物：



（取代脲）

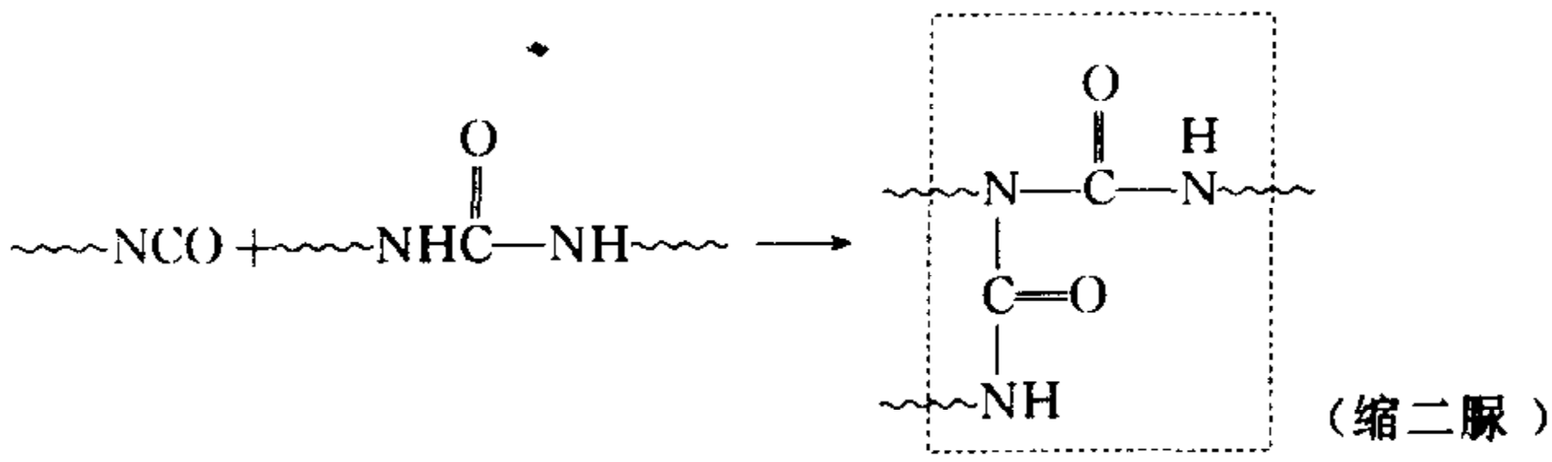
上述两项反应都属于链增长反应，后者还生成二氧化碳。因而既可看成是链增长反应，又可视作发泡反应。通常在无催化剂存在下，上述异氰酸酯和胺基反应速率是很快的，所以在反应中不但使过量的水和异氰酸酯反应，而且还能得到高收率的取代脲，且很少有过量的游离胺存在。这样，可以把上述反应直接看作是异氰酸酯和水反应生成取代脲。

（3）脲基甲酸酯反应　氨基甲酸酯基团中氮原子上的氢与异氰酸酯反应，形成脲基甲酸酯：



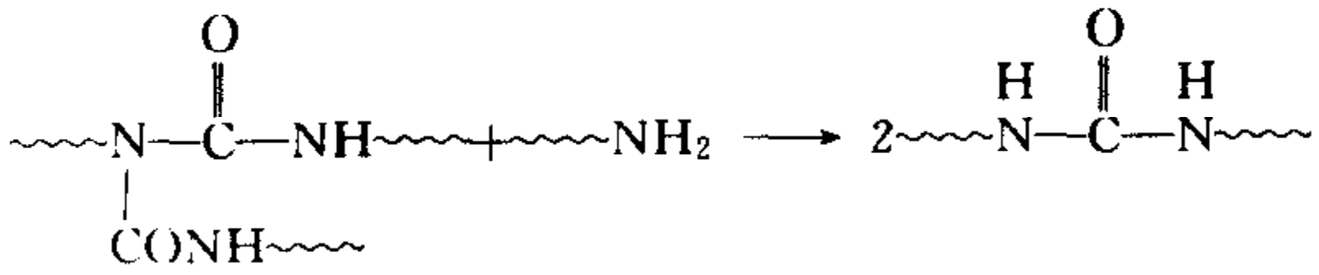
（脲基甲酸酯）

（4）缩二脲反应　脲基中氮原子上的氢与异氰酸酯反应形成缩二脲：

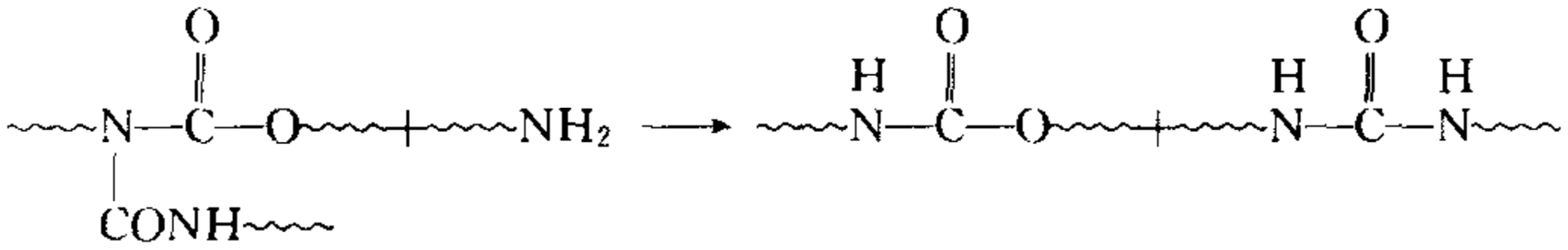


（缩二脲）

上述第（3）、第（4）两项反应均属于交联反应，一般说来，反应速率较慢，在没有催化剂存在下，需在 110～130℃下反应，在较高温度下，则反应速率较快。此外必须指出的是，缩二脲和脲基甲酸酯链节都不太稳定，在较高温度下又能和过量的胺基反应生成脲基和氨基甲酸酯。



（缩二脲）



（脲基甲酸酯）

综合上述四种反应，概括起来有下列三种类型，即：链增长反应、气体发生反应和交联反应。

在聚氨酯泡沫制造过程中，这些反应都是以较快的速度同时进行着。在催化剂存在下，有的反应甚至在几分钟内即能大部分完成。最后形成高分子量和具有一定交联度的聚氨酯泡沫体。

为了便于对比上述反应的相对速率，可以参考一下单体异氰酸酯和活性化合物的反应状况。例如，在无催化剂存在下，在稀溶液中苯基异氰酸酯和各种不同类型活性氢化合物的相对反应速率有很大差异，详见表 2-6。

表 2-6　异氰酸酯和各种活性氢化合物在 80℃ 时的相对反应速率

活性氢化合物	无催化剂情况下的反应速率 $K\times10^4$/mol·s	相对反应速率
苯氨基甲酸正丁酯	0.02±0.02	1
正丁酰替苯胺	0.28±0.05	14
二苯脲	1.48±0.60	74
正丁酸	1.56±0.33	78
水	5.89	295
正丁醇	27.5	1375

注：反应介质为二氧六环，反应物比例为 1∶1。

从表 2-6 中可以看出，在 80℃ 时，以醇与异氰酸酯的反应速率为最高，水则次之，苯氨基甲酸酯的反应速率最低。

通常，异氰酸酯和胺基在 0℃ 时就能起反应，异氰酸酯与醇、水和几种羧酸在 25℃ 左右就能得到较为满意的反应速率。而某些羧酸、脲、酰胺以及氨基甲酸酯在无催化剂存在的情况下，须在 100℃ 左右，甚至在 100℃ 以上才有相当高的反应速率。

由上述各种活性氢化合物与异氰酸酯的反应速率对比，可以看出在这些复杂的反应中，占优势的主要是异氰酸酯和羟基以及异氰

酸酯和水的两类反应。而其它反应的反应速率相差较大，如果需要，可以通过控制适当的反应条件或选择合适的催化剂体系来加以调节。从表 2-7 中可看出几种催化剂对不同反应的催化效应。

表 2-7　不同催化剂对异氰酸酯和活性氢化合物反应的影响

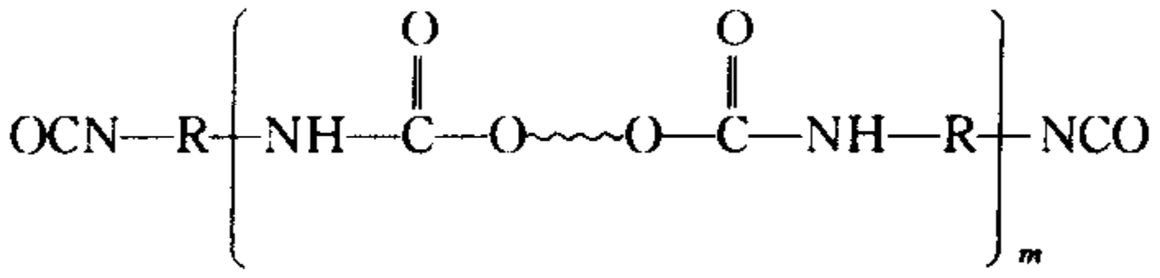
活性氢化合物	无催化剂存在下的相对反应速率	催化剂的影响		
		叔胺（三亚乙基二胺）	碱（NaOH 或醇钠）	有机锡（DBDL 或辛酸亚锡）
氨基甲酸酯	1	无	强	无
脲	100	无	强	弱
水	400	强	强	弱
醇	400	强	强	很强

2.2.2　泡沫体的形成

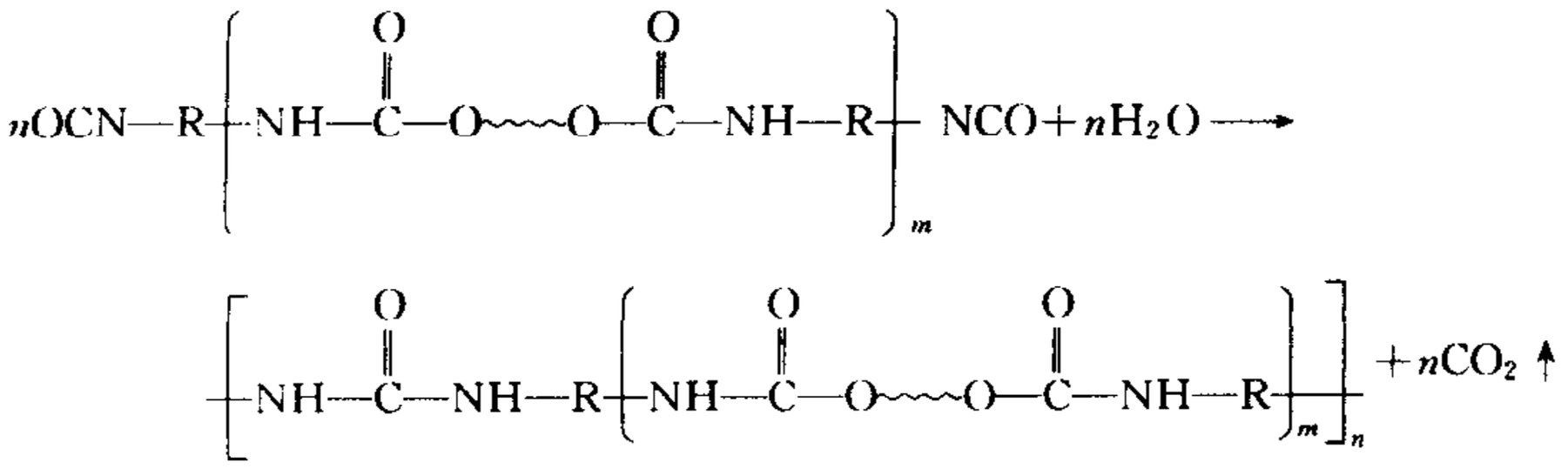
根据上述聚氨酯合成的有关基本反应，聚氨酯泡沫塑料在工业上有三种制造方法，即预聚体法、半预聚体法和一步法。现将制法有关机理分别简述如下。

（1）预聚体法　该法首先由异氰酸酯和多元醇（聚醚或聚酯多元醇）反应生成预聚体：

$$(m+1)R(NCO)_2 + mHO\sim\sim OH \longrightarrow$$



然后在预聚体中加入水及（预聚体）催化剂、表面活性剂等，使水和异氰酸酯基进行反应，在发泡的同时进行链增长（有时有部分交联反应），形成高分子化合物。



该法特点是由于预聚体已有一定黏度，涉及反应较为单一，故发泡时较易控制，但工艺较复杂。

（2）半预聚体法　该法是将一部分聚醚或聚酯多元醇和配方中全部异氰酸酯进行反应，形成末端带有异氰酸酯的低聚物和大量未反应游离异氰酸酯的预聚体混合物，该混合物再和剩余部分的聚醚或聚酯多元醇、水、催化剂和表面活性剂混合进行发泡。其特点是可以调节发泡体系中的物料黏度。该法早期用于制造以 MDI 为基的硬质泡沫塑料。

（3）一步法　一步法发泡即是将聚醚或聚酯多元醇、多异氰酸酯、水以及其它助剂如催化剂、泡沫稳定剂等一次加入，使链增长、气体发生及交联等反应在短时间内几乎同时进行，在物料混合均匀后，1～10s 即行发泡，0.5～3min 内发泡完毕并得到具有较高分子量并有一定交联密度的泡沫制品。要得到泡沫孔径均匀和性能优良的泡沫体，必须采用复合催化剂和控制合适的条件，使这三种反应得到较好的协调。该法的特点是工艺较简单。

上述三种不同制造方法的基本反应是相同的，只是先后次序的不同而已。

制造聚氨酯泡沫体既可以用水与异氰酸酯反应生成脲放出二氧化碳作发泡气体来源，也可以利用多元醇或其它活性氢化合物和异氰酸酯反应的大量反应热使物理发泡剂（低沸点惰性溶剂）汽化而作为发泡气体来源，同样也可以在链增长的同时进行发泡反应。这两种发泡方法可根据制品性能和不同发泡工艺要求而定，也有采用两种方法并用的。前者由于分子链中生成脲基，可以提高泡沫体的强度和刚度。发泡中产生的气体越多，泡沫制品的密度越小，因而可以通过调节异氰酸酯和水的用量或物理发泡剂的用量来控制泡沫制品的不同密度。

根据工业的不同需要，可以使用不同羟基官能团数的聚醚或聚酯多元醇和多异氰酸酯反应，生成不同交联密度的网状高分子材料，从而获得不同软硬的泡沫塑料。一般来说，交联密度越大，泡沫塑料越硬。例如采用三官能团聚醚即可和多异氰酸酯形成一定交

联度的网状结构。

2.2.3 泡沫塑料的基本配方及各组分的作用

在聚氨酯泡沫塑料的实际发泡过程中，采用的配方主要由表2-8所示的原料组成。

表 2-8 聚氨酯泡沫塑料发泡配方原料及作用

原 料 名 称	主 要 作 用
聚醚、聚酯或其它多元醇	主反应原料
多异氰酸酯(如 TDI、MDI、PAPI 等)	主反应原料
水	链增长剂，同时也是发生二氧化碳气泡的原料来源
交联剂	提高泡沫的机械性能，如弹性等
催化剂(胺及有机锡)	催化发泡及凝胶反应
泡沫稳定剂	使泡沫稳定，并控制孔的大小及结构
发泡剂(如 HCFC-141b、环戊烷、液态 CO_2 等)	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”
防老剂	提高热、氧老化、湿老化等性能
阻燃剂	使泡沫塑料具有阻燃性
颜料	提供各种色泽

此外，根据需要，还可添加抗静电剂、填料等添加剂。

以上原料涉及到主要化学反应的原料是聚醚（或聚酯）多元醇、多异氰酸酯、水以及催化剂等。关键助剂为泡沫稳定剂，而其它助剂如外发泡剂、防老剂、阻燃剂、抗静电剂等另在“助剂”一章加以叙述。

2.2.3.1 聚醚或聚酯多元醇的影响

聚氨酯泡沫塑料所用的多元醇品种很多，主要有聚醚及聚酯两大类，不下数百种，除了通用聚氧化烯烃类聚醚多元醇及己二酸聚酯多元醇以外，还发展了内酯型聚酯、接枝聚合物多元醇、高活性聚醚、亲水性聚醚以及各种含卤素含磷阻燃型多元醇等特种性能多元醇。这些多元醇的分子量及羟基官能团数也各有不同，我们可以

根据制造泡沫塑料性能的需要加以选用，也可以根据要求加以合成。

一般说来，凡硬质泡沫塑料所采用的多元醇大都是官能团多、羟值高、分子量较低的聚醚（或聚酯）多元醇，它和多异氰酸酯反应后，其分子中网状结构多（即交联点多且稠密），所得泡沫塑料硬度大、压缩强度较高、尺寸稳定性及耐温性也较好。反之，软质泡沫塑料如需要制品具备较好的柔软性和弹性，则常采用官能团较少、羟值较低、分子量较高的多元醇。如相对分子质量为 2000 的二官能团、相对分子质量为 3000 的三官能团聚醚或聚酯多元醇等，这样所形成的聚氨酯分子中交联点之间的平均相对分子质量在 1000 左右。而硬质泡沫塑料需要多元醇的羟基官能度在 3～8，平均相对分子质量大约在 400～800 之间，其羟值当量约在 100 左右（羟基当量＝相对分子质量/羟基官能度），这样形成的聚氨酯分子中的交联点之间的平均相对分子质量在 100～150 之间。而半硬质泡沫塑料所采用的聚醚或聚酯多元醇，其官能团数及分子量介于两者之间或采用上述两种不同羟值多元醇的混合物。

聚醚或聚酯多元醇与异氰酸酯的反应速度随其结构不同而各异，其中伯羟基反应最快，仲羟基次之，叔羟基最慢。这主要是由于多元醇中活性氢原子转移难易程度不同的缘故，从图 2-1 中可以看出上述关系。

同一级羟基聚酯或聚醚多元醇的反应性，也因微量酸碱的存在、基团的浓度、NCO/OH 摩尔比以及羟基位置等因素不同而不同。如在同一条件下，官能度相同的聚醚或聚酯多元醇，凡相对分子质量小的，其反应活性亦高，如图 2-1、图 2-2 所示。相对分子质量 3000 的聚醚的反应速率就比相对分子质量 5000 的聚醚的反应速率为高。

在工业生产中所用己二酸型聚酯多元醇及四氢呋喃型聚醚多元醇的末端羟基均为伯羟基；而环氧丙烷型聚醚多元醇等，一般均属仲羟基。对比它们和多异氰酸酯的反应速率，前者要比后者大得多。在一步法发泡工艺中，如采用仲羟基的环氧丙烷型聚醚多元醇时，均需添加催化剂，以加速仲羟基与异氰酸酯的反应，使链增长

反应跟得上发泡反应，使物料黏度和凝固速率急速增加，避免导致泡沫缺乏足够强度，以致泡沫并泡或倒塌。

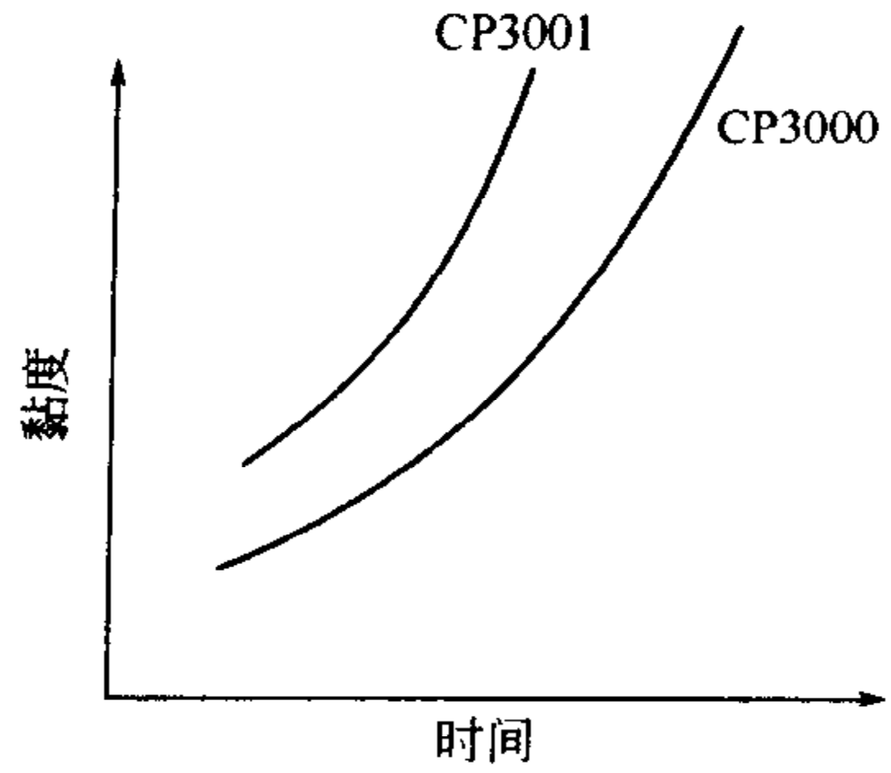


图 2-1　伯羟基和仲羟基聚醚的不同反应性

CP3001—伯羟基聚醚；CP3000—仲羟基聚醚

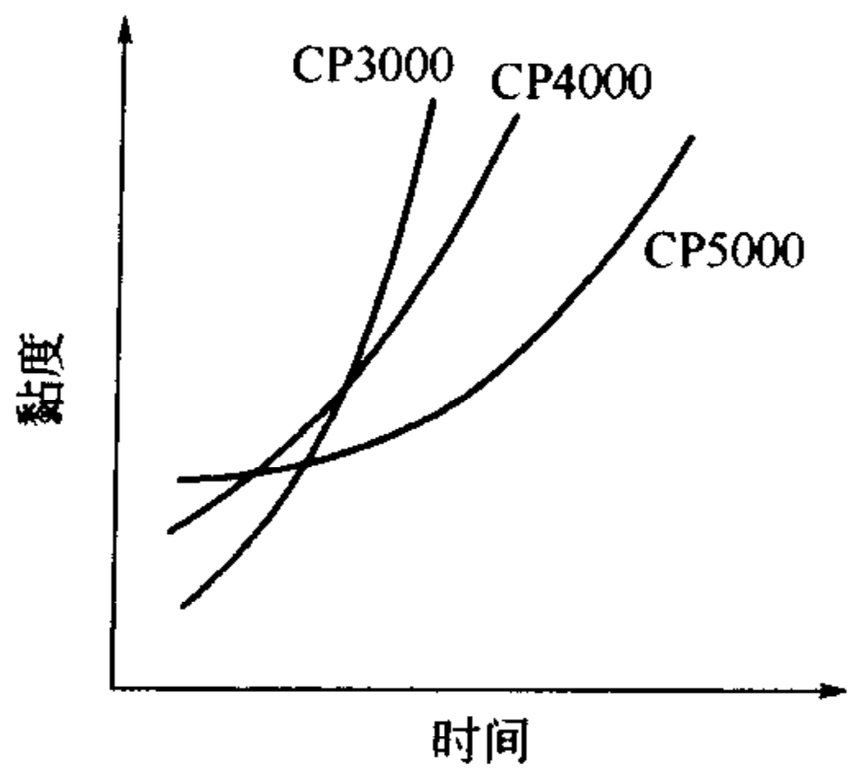


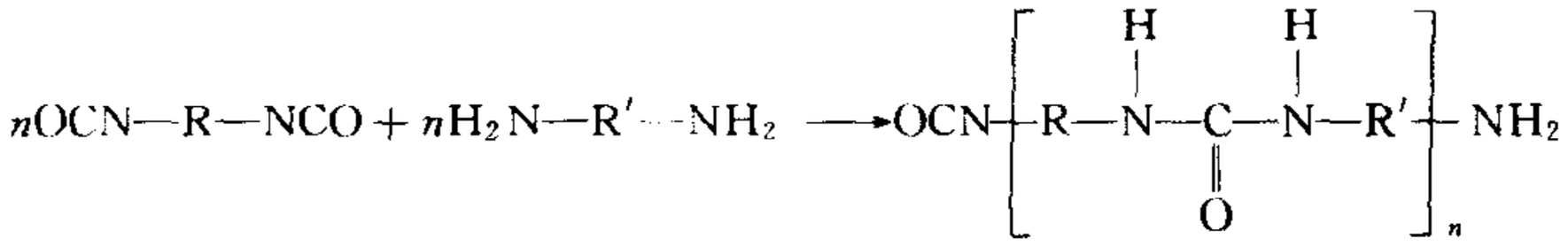
图 2-2　聚醚分子量对反应速率的影响

CP3000、CP4000 和 CP5000 的相对分子质量分别为 3000、4000 和 5000

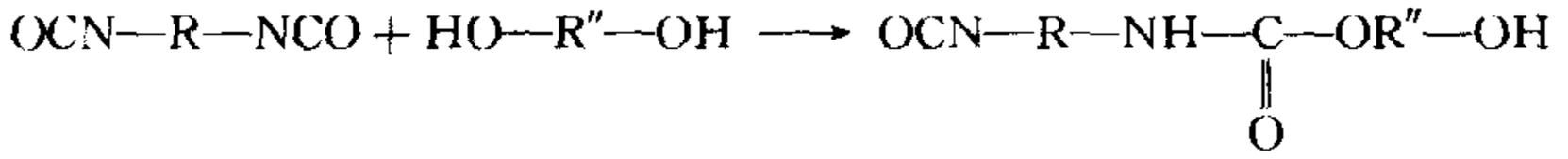
近年来，为了适应新品种和加工工艺（如冷熟化工艺、整皮模塑以及快速反应模塑成型等新工艺）的需要，在聚醚多元醇等方面，相应发展了高活性聚醚、聚合物多元醇、聚脲多元醇等品种。所谓高活性聚醚，即在环氧丙烷型聚醚多元醇的仲羟基末端接以环氧乙烷，使之成为伯羟基，从而提高多元醇的反应活性。

20 世纪 70 年代，为满足生产高回弹软泡、高承载能力软泡、半硬泡等聚氨酯制品的要求，开发了接枝多元醇，即聚合物多元醇。这种多元醇是以丙烯腈、苯乙烯等为乙烯基单体与聚醚三醇进行接枝反应而成的，是一种稳定的分散体。由于引入高分子量、大体积侧基，增加了分子链的旋转位垒和内摩擦力，即增加分子链节的刚度，从而使制品显出较高的硬度和承载性。分散体中的聚合物微粒，类似于有机填料，对泡沫制品起增强作用，提高了泡沫制品的回弹性和压缩负荷性能。

聚脲多元醇是另一类具有有机填料结构的多元醇，它是由异氰酸酯和多胺在聚醚多元醇中反应制得的：



同时，还发生以下反应：



由于引入脲键，能生成很强的氢键，使制品具有优异的性能。同理，聚脲多元醇也能用于高回弹、高负荷软泡等领域。

2.2.3.2　异氰酸酯的影响

在泡沫塑料中常用的异氰酸酯有甲苯二异氰酸酯（TDI）、二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）、多亚甲基多苯基异氰酸酯（PAPI）等。这些虽然都是芳香族异氰酸酯，但由于异氰酸酯基在分子中位置不同，其反应活性也有所不同。以 TDI 来说，它具有两个主要异构体，即 2,4-TDI 和 2,6-TDI。

在 40℃以下时，4-位上异氰酸酯基团要比 6-位上异氰酸酯基团的反应速度快 5～10 倍，当温度升至 100℃左右时，两者活性几乎没有什么差别，而在凝固反应末期，当聚合物分子量已经增长到一定程度的情况下，这时 2,6-TDI 比 2,4-TDI 更有利于凝固反应的完成。这主要是因为 2,6-TDI 分子中官能团的位置显示较有利于生成线形结构，它的活性位置的空间有效性较高，从而有利于更快地凝固；而 2,4-TDI 则因空间位阻较大，大分子链不易与它反应所致。在工业生产中，一般不进行 TDI 异构体的分离而采用两种异构体的混合物，如 2,4-TDI 和 2,6-TDI 的异构比分别为 80/20 或 65/35，直接应用于泡沫塑料，而其活性主要依靠催化剂来加以调节。

在硬质泡沫塑料中，由于制品要求具有较高的刚度和较好的尺寸稳定性，一般采用芳环密度较高的芳香族异氰酸酯是有利的，因而在工业上常采用粗制 MDI、PAPI 或 TDI 低聚物。而在软质泡沫塑料则采用 TDI 为主。

考虑到卫生安全，近年来已日益推广全 MDI 软泡，尤其涉及

汽车内饰件制品，推广低 VOC 值制品，全 MDI 软 PU 内饰件将替代 TDI 制品。

2.2.3.3　催化剂对反应的影响

在聚氨酯泡沫塑料制备中，催化剂起着重要的作用。催化剂不仅能加速反应速率，而且是发泡工艺的重要控制手段。选择恰当的催化剂体系能使在链增长反应（羟基-异氰酸酯反应）和发泡反应（异氰酸酯-水反应）二者之间建立较好的平衡，使聚合物的形成和气体的发生速率互相协调，在发气反应的同时，泡沫壁（即聚合物）具有足够的强度，将气体有效地包囊在泡沫体内。此外还希望在发泡完毕后，聚合物能较好地凝固，使泡沫不致倒塌和收缩。这种聚合速率和发气速率的调节，很大程度依靠选择合适的催化体系。

为了选择不同的催化剂，人们作了大量的研究工作。在聚氨酯泡沫塑料中，应用较为普遍的催化剂是叔胺和有机锡化合物。例如在表 2-9 中可以看出几种不同叔胺和有机锡化合物对异氰酸酯和不同活性氢化合物的催化效应。

表 2-9　不同催化剂对苯基异氰酸酯和活性氢化合物的相对反应活性的影响

催　化　剂	相对反应活性		
	正丁醇	水	二苯脲
无	1.0	1.1	2.2
N-甲基吗啉	40	25	10
三乙胺	86	47	4
四甲基-1,3 丁二胺	260	100	2
三亚乙基二胺	1200	380	90
三丁基锡醋酸酯	80000	14000	8000
二丁基锡二醋酸酯	600000	100000	12000

注：0.25mol 异氰酸酯和等当量的活性氢化合物在二氧六环溶剂中反应，温度 70℃，催化剂浓度 10%。

由表 2-9 可以明显地看出：叔胺类催化剂（如三乙胺）对异氰

酸酯和羟基（正丁醇）的相对反应活性为 86，而对异氰酸酯和水的相对反应活性为 47，二者之比约为 1.83；而二丁基锡二醋酸酯对同样两种反应之比约为 6∶1。因而相对说来，有机锡化合物对异氰酸酯和羟基化合物有较强的催化效果，而叔胺类催化剂则有利于异氰酸酯和水的反应。同时从表 2-9 中可以看出：在有二丁基锡二醋酸酯和无催化剂的相对情况下，对异氰酸酯和羟基反应来说，两者反应速率相差达 60 万倍；而在有无叔胺类催化剂存在的对比情况下，对异氰酸酯和水的反应速率仅相差数百倍。因而调节有机锡和叔胺两种催化剂的用量比例，就可以调节和控制泡沫塑料的链增长速率（即聚合速率）和发泡速率。

此外，还可以抑制副反应的生成。例如在上述系统中，当无催化剂时，异氰酸酯分别和醇、水及取代脲的反应速率几乎相等，而采用二丁基锡二醋酸酯时，其相对活性比约为 50∶8∶1，这样可以大大抑制不必要的支化反应发生（即异氰酸酯和脲的反应）。这对保证泡沫塑料的最终质量是有利的。

因而在工业上的一步法发泡体系中，通常选择的催化剂为有机锡和叔胺类化合物的混合体系。

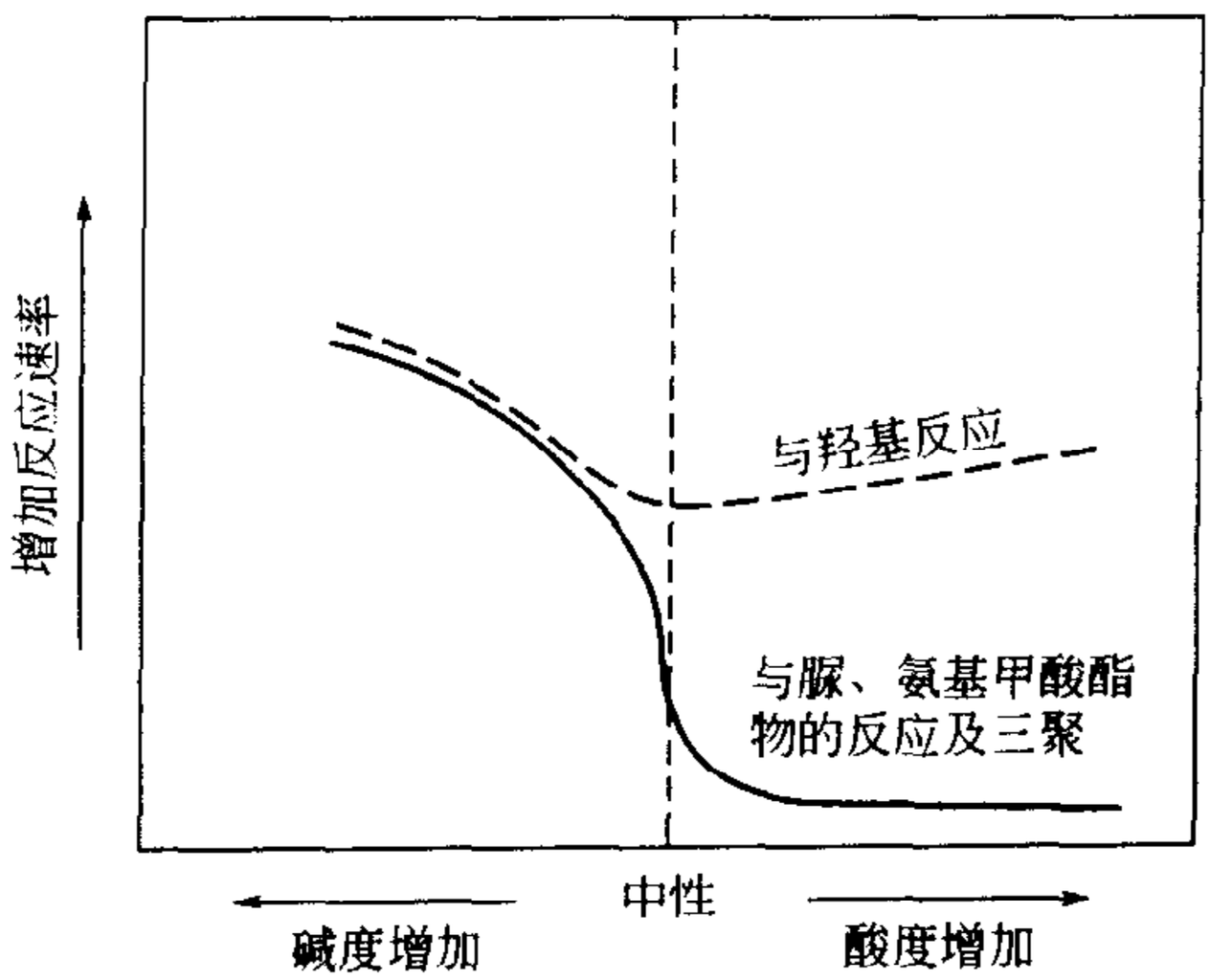


图 2-3　酸碱对异氰酸酯反应的催化效应

2.2.3.4 酸、碱对反应的影响

碱和许多可溶性重金属化合物一样，对异氰酸酯的反应都是较强的催化剂，而酸通常只对某些异氰酸酯反应具有较弱的催化效应。在实际应用中，某些酸常常用于作为异氰酸酯体系的稳定剂，这主要是由于中和了聚醚聚合过程中所带来的微量碱或使某些金属催化剂失去活性，从而达到稳定的效应。从图 2-3 和图 2-4 中可以看出酸碱对各种异氰酸酯反应的催化效应。

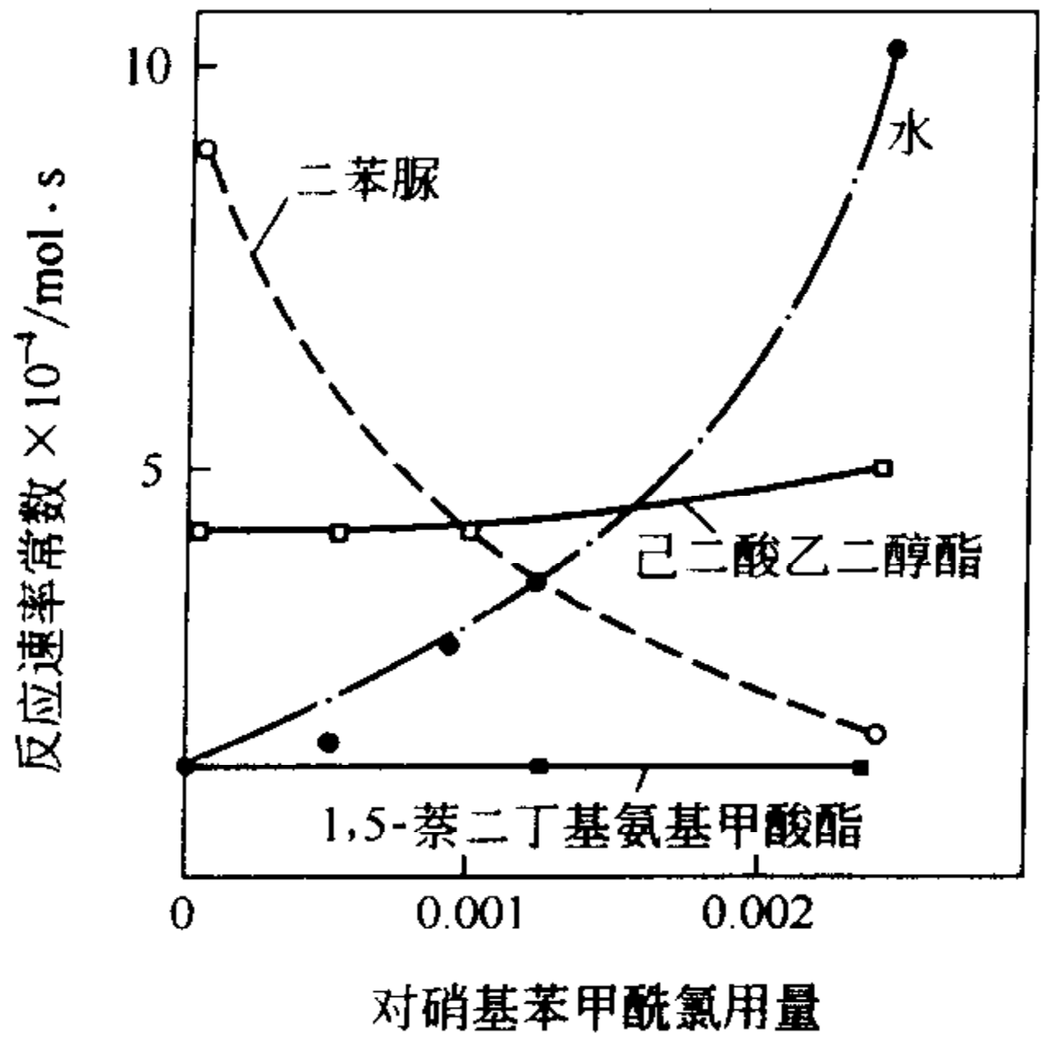


图 2-4 酸性抑制剂对苯二异氰酸酯与有关化合物反应的影响

二异氰酸酯和聚醚二元醇都是二官能团化合物，当两者反应时，不同的温度和采用不同催化剂，就可使反应向不同的方向进行。例如，在需要制备线形聚合物时，较低的温度和微酸性的条件，这样可以避免或减少缩二脲、脲基甲酸酯或三聚产物的生成；而在微碱性条件下正好相反，且使分子链形成支链或交联。在工业生产上，一般采用中性或微酸性，如果需要分子链中形成交联或支链，都是选用三官能团以上的反应物，选用有利于 NCO-OH 反应的催化剂，因这样形成的交联聚合物的热稳定性通常比缩二脲或脲基甲酸酯所形成的交联的热稳定性好。

2.3 泡沫形成过程中的胶体化学

聚氨酯泡沫塑料的制造过程是随着聚合反应的进行和分子量的不断增长，同时液相中不断产生气泡，形成泡沫的过程。因此如何研究在发泡过程中气泡的形成、增大和稳定等技术，对泡沫塑料制造者来说是十分重要的。由于在试验时，体系中的物料从液态变为固态极为迅速，这样就很难细致地测定在发泡过程中液-气相胶体

体系的有关定量数据。因此，通常把胶体概念仅应用于泡沫塑料制造过程中发泡最初阶段的变化（即物料混匀后的 10～30s 短暂时间内的变化）。因该阶段的发泡体系还处在胶体状态，而且一般说来，物料充分混匀后的最初 30s 的变化就基本可以决定是否能形成良好的泡沫体，以至是否可以得到理想的气孔形状和孔径。

实验证明，泡沫的形成一般通过几个阶段。首先在液相中产生气体，该气体在溶液中达到其饱和溶解度以后，逐渐在溶液中开始逸出而形成气泡，这种微细气泡的生成过程，我们称为核化过程。这种形成第二分散相的现象正像结晶过程中产生晶核一样，形成不同的相表面。气体刚生成时，它呈圆球状分散在较黏稠的液相中。随着反应的进行和发泡剂不断汽化，新的气泡不断增加，新产生的气体从液相扩散到已生成的气泡中去，气泡体积不断增大，致使泡沫体积增大，物料的液相变得更薄。随着液相变薄，气泡逐渐失去其圆球形，变成由聚合液薄膜所组成的几个平面体，最后由于表面张力的关系，相互形成网络状结构的开放式微孔。从聚酯型聚氨酯软泡的截面放大图可看到，大部分泡孔为网络状五面、六面体的形状。事实上，大部分聚氨酯软质泡沫塑料的最终泡孔结构都是以网络状为主，而较少呈薄膜状。硬质泡沫塑料多用于保温，要求不透水，故一般控制凝固速度，使其保留大部分泡孔薄膜，提高泡孔闭孔率，然而两者历程是相同的。

下面将泡沫的形成和稳定以及发泡过程中的影响因素简述如下。

2.3.1 泡沫的形成

泡沫塑料的发泡过程可以分为几个阶段，如图 2-5 所示。在区间Ⅰ内，首先由异氰酸酯和水反应生成二氧化碳或由于外发泡剂（低沸点溶剂）因受反应热而突然汽化，从而使反应物料中气体浓度很快增加，当气体浓度增加到超过一平衡饱和浓度后，溶液中即开始形成微细的气泡，这个过程通常称为核化过程。

这种自行核化过程（在Ⅱ区）一直进行到气体浓度达到一定的

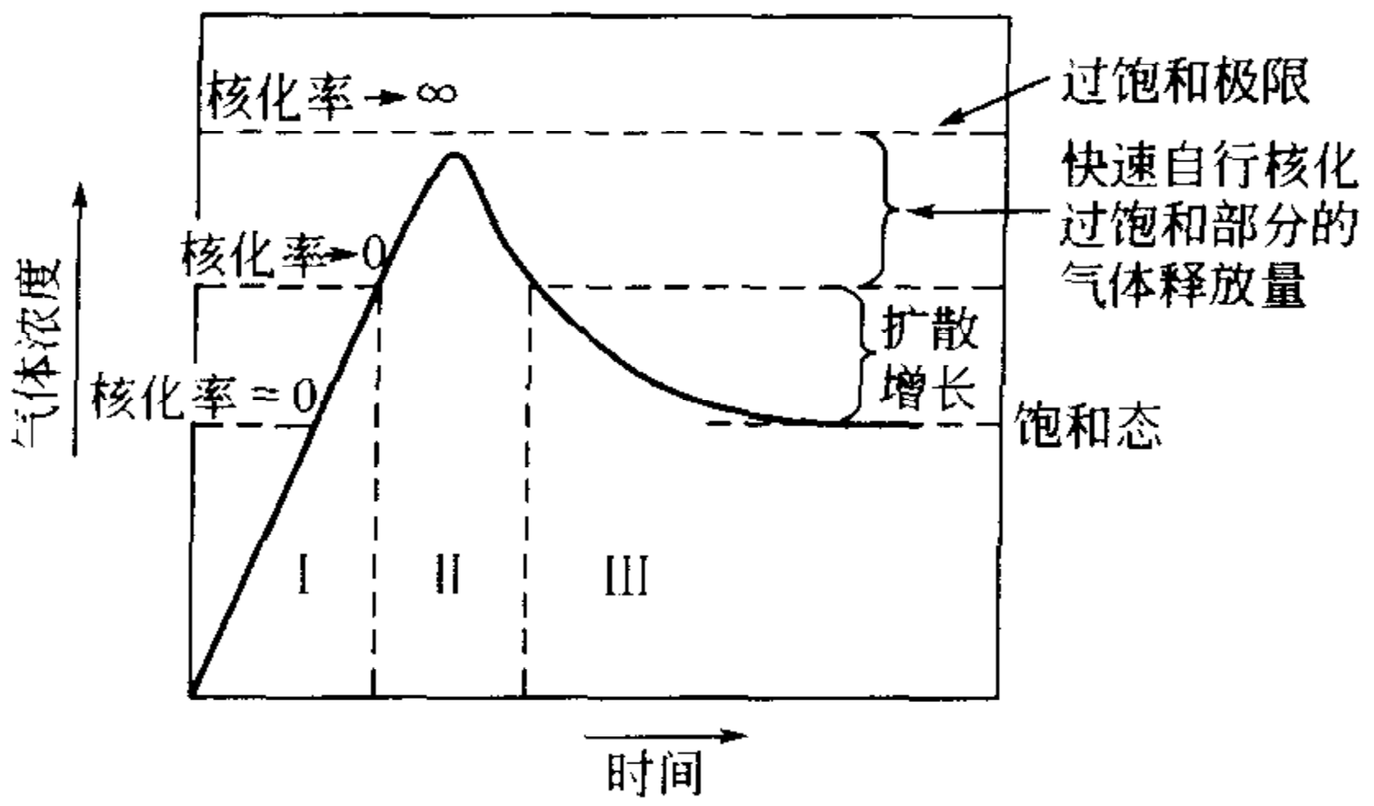


图 2-5　溶液中气体浓度的变化对核化
及泡沫气孔增长的相互关系

范围为止。当核化进行至不再生成微泡时，溶液中气体浓度仍在进一步减少，主要是通过扩散，气体逸至已形成的微泡中去（Ⅲ区）。在逐步减少至不再有气体发生时，溶液中的气体即达到平衡饱和浓度。在此阶段以后，新的气泡就不再发生，而只有通过气体扩散，小泡的气体并入大泡，形成并泡或由于气泡中气体受热而膨胀。

第Ⅱ区间的开始可以从发泡过程中反应物料发白的变化中看出。这样，第Ⅰ区间的时间大致和发泡过程中的乳白时间（cream time）相当，这个间隔时间一般在 10s 左右。第Ⅱ区间的持续时间究竟多少，较难明显地加以确定，但可视作少于发泡上升时间（即发泡至体积最大时所需的时间）。在通常的发泡配方体系中，发泡上升时间约在 60～120s 之间。当发泡完成时，第Ⅲ区间也就几乎结束了。

在大部分发泡配方中均加入某些泡沫成核剂，例如加入某种分散性良好的硅油。这在聚醚型聚氨酯泡沫塑料的发泡过程中效果较为明显。成核剂的作用是：在气体过饱和程度较低时，使“核化”能迅速而连续地进行，这样，泡沫塑料的泡孔既致密而又均匀。

此外，在反应物料中预先溶解一定的气体，对发泡来说是有益的，且有利于及早“核化”。例如，在工业发泡机的混合头中常注入微量的空气以调节泡孔大小。同样，在混合头装一较大的孔板以

使混合头产生负压；或在混合头套筒中增加空隙，使空气便于吸入，这样也能改善泡孔。

相反，在聚醚型预聚体发泡体系中，将一般工业生产的预聚体进行发泡，如在发泡前先行真空脱泡，去除溶解的气体，然后用同样标准配方进行发泡，发现不管加入多大浓度的硅油（成核剂），在发泡时，经脱气后的预聚体只是沸腾翻泡，泡孔不断破裂，最后无法得到所需的泡沫塑料。而在同样的预聚体中，如在发泡前预先加入二氧化碳、空气、氮气、丁烷或分散性良好的固体微粒（如石英粉等），结果均能得到泡沫均匀的塑料制品，其主要原因是上述的这些添加剂均有利于泡沫的核化。

在图 2-5 中，气体浓度变化对核化及泡沫气孔增长的相互关系，也同样可以说明为什么强发气性催化剂（即对异氰酸酯和水反应有强烈催化作用），例如四甲基-1,3-丁二胺，在预聚体发泡中和乙基吗啉相比较，得到的泡孔较好，其原因是较强的催化剂能迅速提高物料中的气体浓度，以加快进入自行核化区，使之快速核化和得到较多的气泡，从而得到满意的泡孔。

加入硅油或其它添加剂以降低液体表面张力也是十分重要的，它可以在低气体浓度时较未降低表面张力的物料更易自行核化。

2.3.2 泡沫的稳定

聚氨酯泡沫塑料在发泡过程中，其初期所形成气泡的特性和肥皂水溶液体系所形成的气泡是极为相似的。当然，这种假设不能类推至气泡生成的后期，这主要是随着聚合反应的进行，液相的黏度和弹性增长较快，这和肥皂水相体系所形成的气泡有很大的不同。

有人对水相泡沫体系中的气泡机理作了研究，认为在一定体积的液相中分散一定体积的气体，使之形成气泡，如果要得到较为理想的微细泡孔，必须在体系中加入一定量的自由能。其关系式如下：

$$\Delta F = rA$$

式中　ΔF——自由能；

r——表面张力；

A——总的气泡界面面积。

从关系式中可以看出，如果不给足够的能量，液相泡沫体系总是有减少界面面积即形成并泡或使气泡破裂等趋势。除非采取措施来加以避免，如在并泡或在泡孔破裂前使泡沫迅速固化等。也可加入硅油以降低表面张力，这样可以在同样的能量（ΔF）条件下，获得较大的气泡界面面积 A，从而有助于制得较为细密的微泡。

发泡后，在物料未凝固前，泡沫气孔的形状通常是随着时间而变化，主要原因是由于液相中溶解的气体逐渐扩散至气泡中以及气泡中气体的相互扩散而引起并泡。一般说来，在圆球状泡孔内的气体内压比气泡周围液体的压力为大，其压差的关系式为：

$$\Delta P = 2r/R$$

式中 R——气泡的半径；

r——表面张力。

通常，小气泡中气体压力比大气泡中气体压力大。两种不同半径气泡的内压差为：

$$\Delta P^2 = 2r[(1/R_1)-(1/R_2)]$$

在液相中由于两种不同半径气泡的内压差，导致小气泡中的气体逐渐扩散到大气泡中去，造成小气泡逐渐消失而大气泡不断增大，这也是在多分散相中随着时间的加长气泡不断变化和增大的原因。

同时可以看出，降低表面张力有利于减少不同大小气泡间的压力差，从而有助于气泡的稳定和获得较为均匀的泡孔。

在聚合物未凝固以前，如何防止泡孔破裂，这对制造泡沫塑料是十分重要的。当物料尚在液体状态时，可以大致视作以下概念。

不管液体表面张力如何，任何纯净的液体都不可能得到稳定的泡沫，要得到一相对稳定的泡沫，必须具备以下条件：一是在体系内至少具有两种以上组分；二是要能被优先吸附在气泡表面。其表面张力是由吸附溶质的类型和数量所决定的（Gibbs 原理）。

$$\mathrm{d}r = -\sum \Gamma \mathrm{d}\mu$$

式中　μ——该组分的化学电位；

Γ——该组分的表面过剩量。

当在限定数量溶质的情况下，增加表面面积将减少过剩量 Γ，因此提高表面张力 r 将导致阻碍表面进一步伸展。这种相互关系将阻止面积的增加或是气孔膜的减薄，而阻止气孔膜的减薄对泡孔的稳定是有利的。

另一影响泡孔稳定的因素是温度，提高温度势必减少表面张力，这将促使气孔膜减薄，加速气泡的破裂。

此外，由于毛细管作用，在气泡壁内的排液现象（drainage）也是影响泡孔稳定的因素之一。气泡壁的部分放大截面可参见图 2-6。

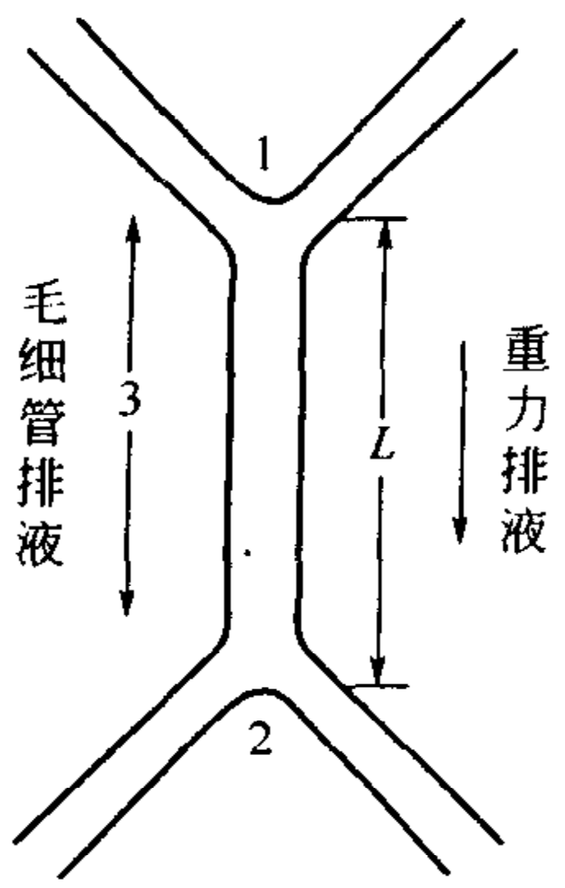


图 2-6　泡沫形成初期孔壁的毛细管排液作用

拉派莱斯和杨氏理论指出，由于毛细管作用，在 1、2 两处的压力较气泡壁 3 处的压力低，这将必然导致由 3 处向 1、2 处方向排液。向 1 处排液方向恰恰和重力方向相反，因此由于重力因素，一般都有利于向 2 处排液，其排液量和距离 L 的平方成正比。排液的结果使气泡壁减薄。上述两种排液都会由于物料黏度的增加而减慢，因此增加黏度对泡孔的稳定是极为有利的。

由于泡沫破裂的活化能极小，因而泡孔一旦破裂开始，常会进一步加速，使整个泡沫并泡而倒塌。

电性双壁效应对此影响较小。如果在气泡膜的两边表面聚积电荷，例如有离子型表面活性剂在两面进行定向，电荷就向各方面排斥，有助于限制气泡膜的减薄。这种效应在低介电常数的有机介质中比在水相体系中的影响小得多。

另一抵偿气泡壁膜电斥性的因素是在薄膜表面的范德华力，当气泡壁膜变为较薄时，一表面的范德华力就会吸收分子的另一表面。这种吸引将促使气泡膜进一步减薄。

综上所述，阻止气泡膜减薄和稳定泡沫的因素有以下几点：

① 增加气孔的表面面积即增加一定的自由能；

② 降低表面过剩量，使其增加表面张力；

③ 增加物料黏度；

④ 电化双壁效应对气泡膜壁的减薄影响较小。

与上述相反，能使泡孔膜壁减薄和泡孔破裂的因素则有以下几个方面：

① 由于毛细管效应所产生的排液；

② 由于重力所产生的排液；

③ 任何能使系统中降低表面张力的各种因素，例如系统中热点或消泡剂的存在；

④ 在气泡膜壁表面间的范德华力将促使膜壁进一步减薄。

由于上述种种因素，因此在制造聚氨酯泡沫塑料中常采用的措施是：

① 加入表面活性剂以减小表面张力，这将有助于制得均匀的微泡（$\Delta F = r\Delta A$），同时有助于稳定泡孔和减少气体扩散（$\Delta P = 2r\left[(1/R_1 - 1/R_2)\right]$）；

② 较快地使物料黏度增加，有助于减少气孔膜壁的减薄，从而稳定泡孔；

③ 增加膜壁和泡孔经络的强度；

④ 减少外界杂质的混入，避免泡孔局部表面张力降低而引起局部泡沫倒塌造成空洞。

从上面的讨论可以看出，硅油和其它表面活性剂在聚氨酯泡沫塑料中的作用是十分明显的。当在聚氨酯预聚体中加入0.1%二甲基硅油（黏度为50mPa·s）后，其表面张力从36×10^{-5}N/cm下降至$(26\sim27)\times10^{-5}$N/cm，几乎接近聚醚本身的表面张力，因此通常在聚醚型预聚体发泡中，一般加入0.5%～1.7%硅油。然而在此范围内，气泡孔径也相应有所变化，硅油用量较低时，孔径较大，泡沫不易稳定；用量较高时，泡沫孔径相应变小，增加泡沫表面积。这主要是由于表面张力和核化效应二者因素所造成的。如果

硅油用量过多，物料发泡至最高顶点时，也会使泡沫倒塌。这种倒塌的原因是由于泡沫过多，气泡膜壁太薄，其强度不足以支持泡沫张力而造成气泡膜壁破裂所致。

在预聚体发泡中，硅油用量和泡沫体特性之间的关系详见图 2-7。

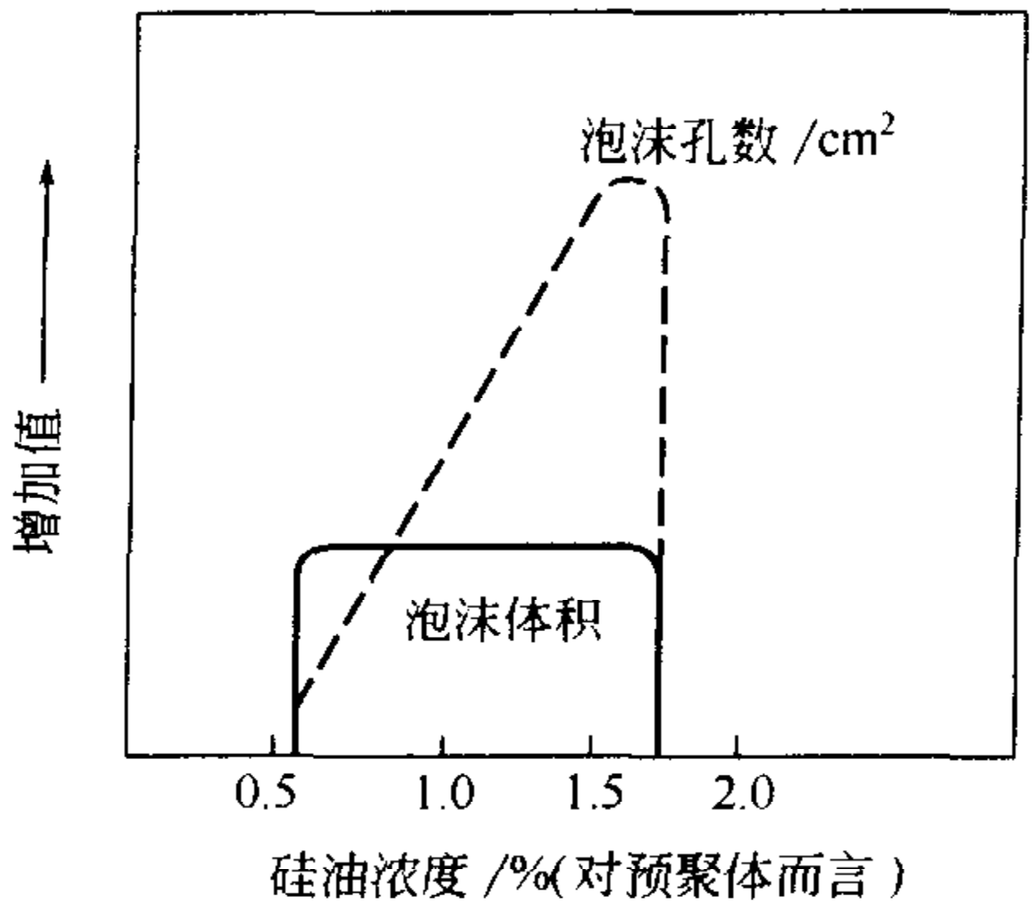


图 2-7　预聚体法聚醚型泡沫塑料硅油用量对泡沫稳定和孔径的关系

有研究在透明塑料模具中进行发泡试验，在透明模壁侧面用高速照相机拍摄照片，观察软质聚醚型 PU 泡沫塑料发泡过程中气泡增长和泡孔结构变化的情况，可以清楚地看到早期生成的细微圆球状气泡在照片上是较为模糊的，之后随着气泡增大，开始形成多边形结构，最后形成多边网络状的气孔结构。聚酯型聚氨酯泡沫塑料的最终气孔结构也基本与此相同。

同样，在聚醚型聚氨酯预聚体发泡体系中，将硅油用量降低至塌泡点（又称沸腾点）以下时，即可很明显地看到在发泡时气泡并泡和塌泡的过程。这种气泡不稳定的现象在发泡开始阶段就很明显，很多微细泡孔很快就并泡成为大的气孔。有时在制造“人工海绵”时，需要制造这样的大孔，但必须很严格地控制配方的比例和发泡条件，能精确地平衡发泡过程中各种效应，既能获得大的气泡而又要不使并泡过多而造成塌泡。同时要使在发泡时随着聚合的进行，黏度不断增加，使气泡膜壁破碎后留下一定数量的聚合物经络，这种调节要求也是较为严格的。

在发泡中，物料的起始黏度是较为重要的。例如在一步法聚酯型 PU 泡沫塑料发泡体系中，聚酯一般室温黏度为 10～20Pa·s，故不一定需要加入硅油作为泡沫稳定剂（但可作为孔径调节剂）。同样，聚醚型 PU 预聚体的室温黏度为 10～30Pa·s 时，发泡时也

不需要添加硅油，但当室温黏度在 8～10Pa·s 时，就必须加入硅油作泡沫稳定剂。

然而在一步法聚醚型泡沫塑料发泡体系中，黏度影响就不太明显。聚醚黏度一般在几百毫帕斯卡秒。二甲基硅油虽在聚醚型 PU 预聚体发泡体系中较为合适，但在一步法发泡中是完全不适宜的，相反还会引起塌泡。在一步法发泡中所以能够排除起始黏度较低的影响，主要是采用了有机锡和三亚乙基二胺等高效催化剂，使物料黏度急速增长，同时采用了聚硅氧烷-聚氧化烯烃共聚物新型泡沫稳定剂，可弥补物料起始黏度的不足。因此可以说，这类新型泡沫稳定剂和有机锡高效催化剂的发现，为开拓一步法聚醚型 PU 泡沫塑料发泡工艺创造了有利条件。

十多年来，很多科学家对软质聚氨酯泡沫塑料的成型过程进行了较深入的研究。他们采用红外光谱技术，对发泡过程各个阶段的中间产物作了追踪分析。

异氰酸酯和水反应，首先生成中间体脲。这种脲能溶于聚醚多元醇中，它们的羰基未与氢键缔合，红外光谱上的吸收峰在 1710cm^{-1}处。随着反应进行，生成了脲低聚物。它们的 NH 和 C═O 基间通过氢键缔合起来。这种经缔合脲的羰基，红外吸收峰位置在 1645cm^{-1}处。脲低聚物不再溶解于泡沫基体中，并沉淀出来。由于缔合作用较强，可把这种不溶性脲视作一种变性结晶。从可溶性脲到不溶性脲的相转变过程，中间产物可能是无定形脲，红外光谱吸收峰在 1660cm^{-1}处。

在上述研究基础上，对比了两组用通用软泡配方进行发泡的泡沫，水用量均为聚醚多元醇的 4%。一组配方中加入泡沫稳定剂，另一组则不加。这两组泡沫的高度与温度的关系如图 2-8 所示。未加入泡沫稳定剂的泡沫，当产生聚脲沉淀，即在红外光谱中出现 1645cm^{-1}吸收峰后，发生塌泡现象。由此可见，析出的聚脲有消泡作用。这现象与微分散性极性固体颗粒，如二氧化硅微粒有消泡功能相似。加入泡沫稳定剂时，情况就不同了，不发生塌泡现象。泡沫稳定剂具有消除固体脲消泡作用的功能，从而防止泡沫发生塌

泡现象。这样，发泡过程能继续进行，泡沫则达到正常的高度。

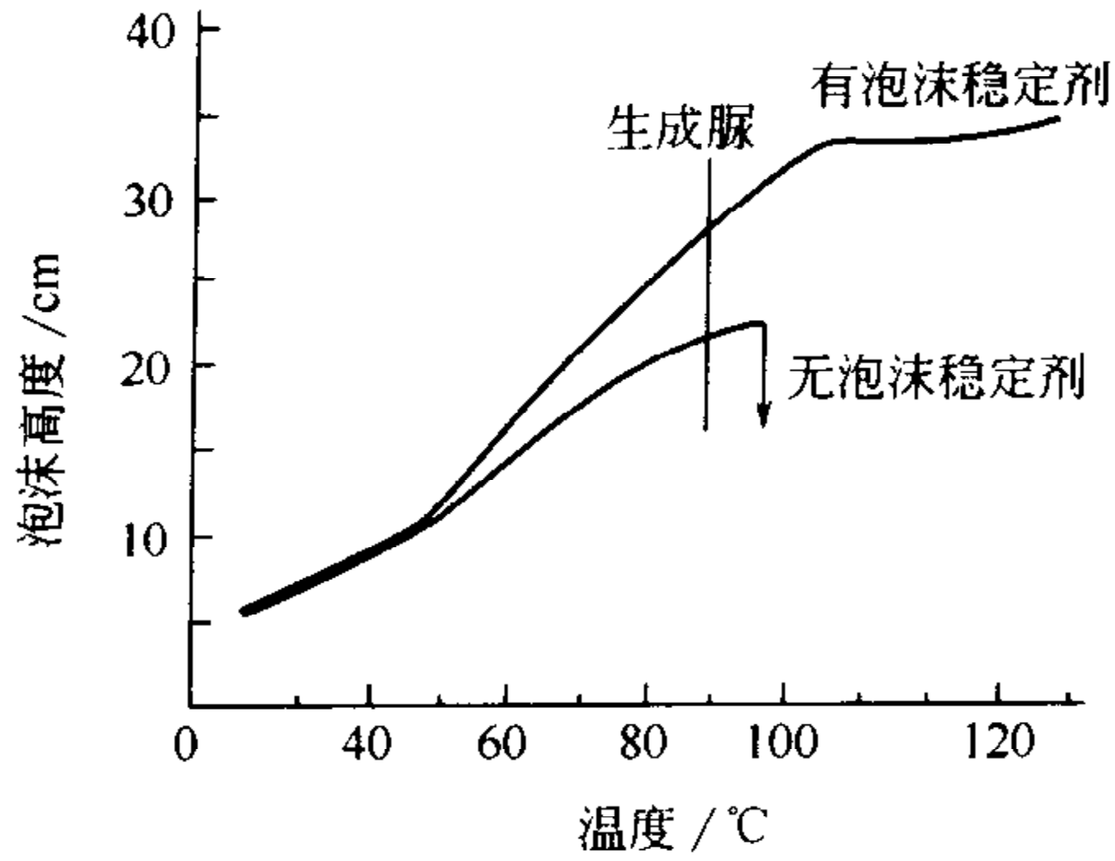


图 2-8　有或无泡沫稳定剂时泡沫高度与温度的关系

所以，泡沫稳定剂不但有降低表面张力，使原料成分很好乳化及成核等作用，而且能使反应过程中产生的不溶性脲分散到泡沫基体中去，增强泡沫基体的支撑力，促进泡沫开孔的重要功能。

2.3.3　发泡过程中的黏弹性变化

在泡沫塑料的制造过程中，除了研究化学反应及气体分散于聚合物介质中所形成的胶体特性以外，还必须了解泡沫塑料形成过程中的黏弹态变化。在软质泡沫塑料制造过程中，液态物料逐渐通过凝胶化最后成为高弹态聚合物。在硬质泡沫塑料体系中，同样在发泡时可以看到液态反应物逐渐通过凝胶化最后成为热固性的硬质聚合物。而这种黏弹性的变化在软质泡沫中尤为重要。

2.3.3.1　黏弹态变化对泡孔结构、中空和泡沫倒塌的影响

在发泡过程中，随着聚合物的分子量迅速增大，气体不断产生，最后形成一具有一定交联网状结构的聚合物。从高分子机理来看，其起始液态原料首先通过反应成为热塑性、可溶性、高黏度和具有中等分子量的聚合物，最后聚合物中的一些支链随着逐步交联形成不溶性聚合物。当分子量达到较高值时，在交联点之间有相当长度的分子链节，使聚合物赋予较高的弹性。这样的网状结构在理

想状态下是没有黏度特性的，因此其动力黏度几乎接近于零。

在图 2-9 曲线中，可以看到在发泡过程中的黏弹性变化、泡沫的自然开孔及其物理性能变化过程。

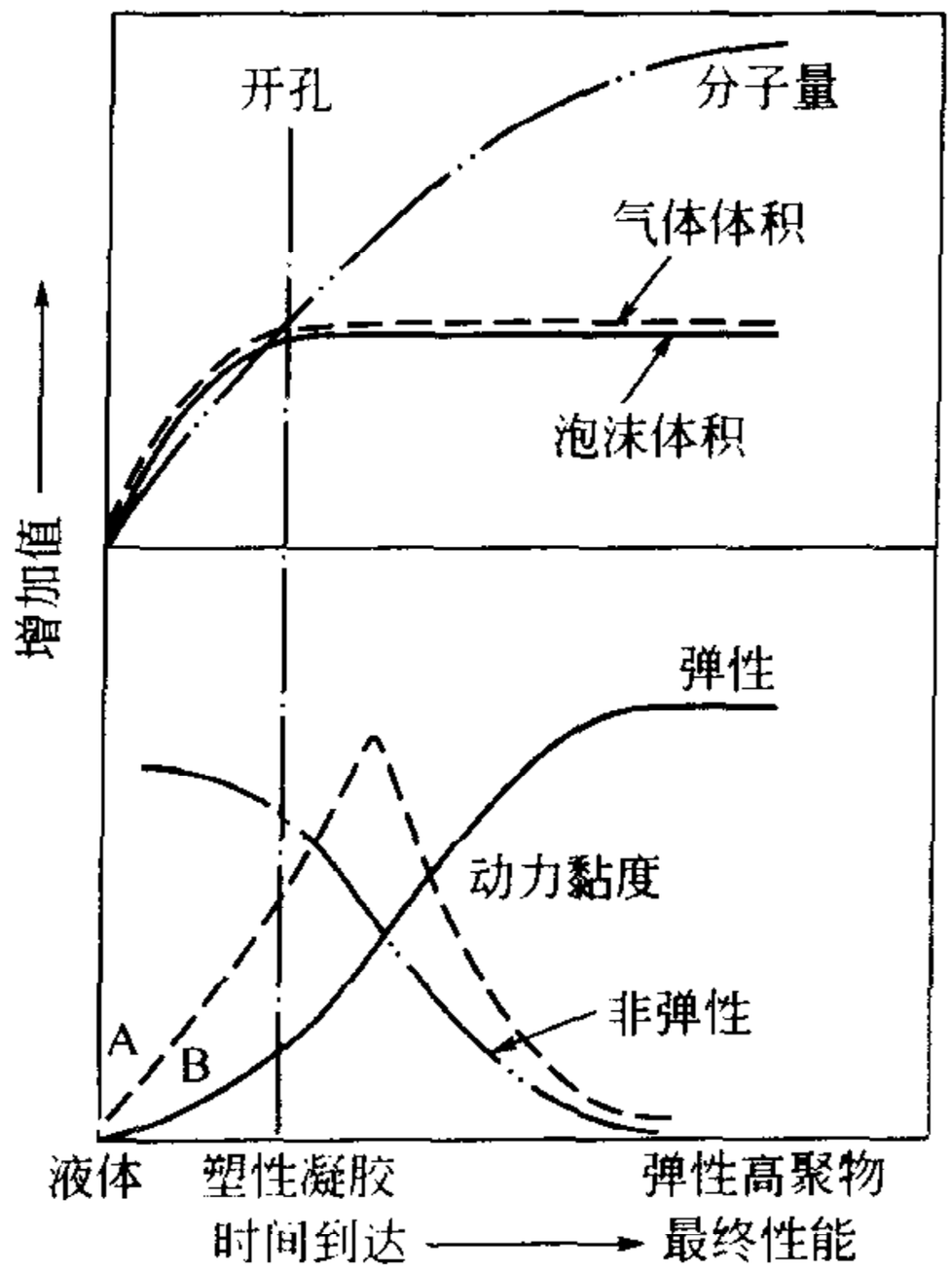


图 2-9　软质泡沫塑料在发泡过程中不同时间的性能变化

采用摆动式共振弹性仪测定的聚醚型 PU 预聚体发泡体系中的黏度和弹性变化曲线，虽然其时间、数据和工业发泡所测得的有所不同，但从图中仍可看出：发泡达到最大高度的时间约为 7min（而实际生产软质泡沫塑料约为 2min），到达最大动力黏度时约为 10min，随后下降。而至最高弹性时间约需 100min 左右。

在生产软质泡沫塑料中重要的是如何控制泡沫的开孔，当泡沫上升至最大值时，在大部分气泡开孔的同时，物料随即很快凝固。图 2-9 是根据实验中用排水法测得的发气速率以及泡沫体积增长速率的数据画制的。从该曲线中可以看到，在大量气体产生的最终阶段，气泡大部分已呈开孔状，这时气泡膜壁的黏度极大，但弹性较低。这样在气泡中气体压力不断增长的情况下，由于膜壁黏度较大，无法流动，同时弹性较低，无法承受膜壁的拉伸，从而造成气泡破裂、气体逸出，这种现象即形成“开孔”。

如果在气体大量发生时，泡沫膜壁破裂，泡孔的经络和骨架没有足够的强度去阻止这种破裂，破裂将进一步蔓延，这样就会使整个泡沫塌泡。如果破裂蔓延至一小部分即行停止，则也将造成泡沫塑料局部中空或开裂。

如果在气体大量发生终了时，气泡膜壁并不破裂，所得的气泡

大部分为闭孔，当这些气泡冷却时，气泡内气体压力下降，则会导致软质泡沫塑料收缩变形。气泡不破裂一般存在两种情况：一种是物料黏度不高，气体大量发生造成体积增长时，气泡也同时胀开；另一种是气泡膜壁弹性较大。

这种自然开孔的假设和在发泡时观察到的现象是一致的。例如在一步法发泡时，采用胺催化剂来调节异氰酸酯与水的反应（主要是发气反应和链增长反应）和用有机锡催化剂来调节异氰酸酯与羟基反应（聚合物链增长反应），以控制泡沫塑料的孔径和开孔率。减少锡催化剂用量，往往可以降低分子链增长速度，在发气高峰时气泡膜壁弹性降低，使闭孔气泡减少。同样，如果增加有机锡催化剂或降低胺催化剂用量，都可以在气体大量发生时，增加聚合物气泡膜壁强度，从而减少或改善泡沫体发生中空和开裂现象。

另一种造成闭孔的例子是由于在发泡关键时刻，物料黏度太高、泡沫稳定性较好所致。在某些情况下，如果有机锡催化剂用量过低也会造成泡沫中空，只要略为增加有机锡催化剂用量就能使之形成开孔微细泡沫体。如果在此基础上再行增加有机锡催化剂至一定数量时，将又会造成闭孔，这主要是在发泡关键时刻，泡沫膜壁强度太高所致。

有人采用相对分子质量 3000 的聚醚三元醇，在一步法发泡过程中仔细观察了不同浓度的催化剂辛酸亚锡（T-9）对泡沫开孔特性的影响，结果见图 2-10。如将胺催化剂用量固定，逐渐增加锡催化剂用量，很明显地可以看到泡沫塑料从内部发生中空，逐步变为良好的开孔泡沫，最后形成闭孔。同时从图 2-10 可以看到，要取得孔结构良好的开孔泡沫，大孔径泡沫塑料的有机锡催化剂可控范围较比小孔径泡沫塑料的可控范围为狭。这是因为细孔泡沫的气泡膜壁较薄，和大孔泡沫的较厚的气泡膜壁相比，要有较高的熟化度才能造成闭孔。

另一种假设证实也是正确的，即闭孔的形成和聚合物的聚合度及支化度有关。简单地从端基反应的概率来看，在一给定的异氰酸

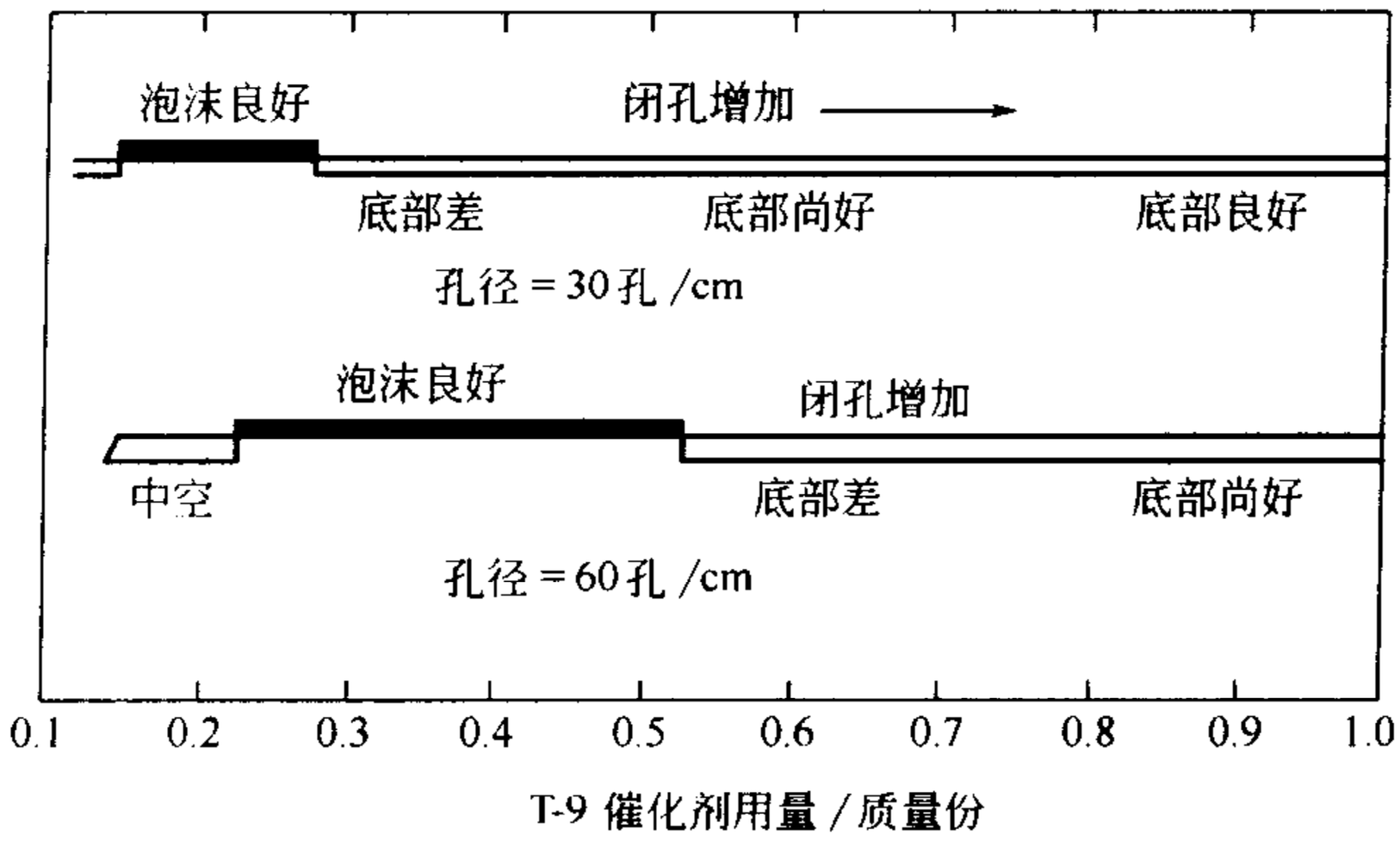


图 2-10　催化剂 T-9 对泡沫开孔性能的影响

酯与羟基反应中，官能度较高的原料形成网状结构较快，增加分子弹性的概率要比低官能度为高。这样，在其它条件都一样的情况下，增加多元醇分的官能度将导致泡沫塑料形成较高的闭孔率。相对地，如聚合多元醇固定，异氰酸酯的活性增加，亦会增加泡沫塑料的闭孔率。在工业上通常看到半硬质泡沫塑料常因闭孔率较高而带来制品的收缩，其原因也是由于在半硬质泡沫塑料所采用的多元醇一般平均官能度较高，气孔膜壁的弹性增长较快所致。

另一工业上的实例是在美国聚氨酯早年发展史中曾遇到的。德国的聚酯型泡沫塑料的发泡配方中应用的聚酯是 Multron R-18，甲苯二异氰酸酯（TDI）的 2,4-/2,6-异构比为 65/35。美国引入该技术后，发现很多问题，因美国所用大部分的甲苯二异氰酸酯的 2,4-/2,6-异构比为 80/20，这样在同一配方中以 TDI80/20 代用 TDI65/35，发现泡沫塑料由于闭孔率较高而使制品严重收缩。后来改用了支化度较低的聚酯（Multron R-68），收缩问题才得到了解决。这主要是 TDI80/20 具有含量较多而活性较高的 2,4-异构体，与聚酯反应时生成的气泡膜壁弹性增长较快，导致生成闭孔较多，而采用支化度较低的聚酯可以补偿 TDI80/20 的活性增加。

图 2-9 中较为细致地描述了软质泡沫塑料在发泡过程中黏弹性

变化对制品形成闭孔、中空和泡沫倒塌的各种影响因素。

① 动力黏度的增长速度对泡沫有所影响，如增加太大（提高图 2-9 中曲线 A），将使泡沫膜壁加厚，强度增加，导致闭孔率较高。

② 稍微降低动力黏度增长速率（降低图 2-9 中曲线 A），在气泡膜壁继续保持流动状态下，制品也会获得闭孔，但黏度降低太大，将使气泡膜壁太薄，强度不够，膜壁过早破裂，气体不能保住，导致泡沫塌泡。

③ 增加气泡弹性增长速率（提高图 2-9 中曲线 B）也会使闭孔率提高。

④ 降低气泡弹性增长速率（降低图 2-9 中曲线 B），将导致由于气泡膜壁和经络强度不够而造成气泡破裂，形成中空或塌泡。

上述关系同样也适用于硬质泡沫塑料，而大部分硬质泡沫塑料需要闭孔，因此在发泡体系中必须很好地控制，使气泡膜壁具有较高的强度，在发气过程中保持不破裂。然而在硬质泡沫塑料制造时还必须注意如何在保持高闭孔率的情况下而不收缩，在气泡中气体冷却时仍能保持原有形状。而往往在一般水（或二氧化碳）发泡体系中二氧化碳渗出气泡的速率大于空气渗入内部的速率，这种压力损失常使泡沫塑料制成后慢慢收缩。由于这些原因，硬质泡沫塑料必须采用高度交联结构，使泡沫膜壁有足够的强度来防止收缩，获得尺寸稳定性较好的制品。另一方法是采用氟代烷烃的发泡体系，由于氟代烷烃的渗透速率较低，不易渗出泡沫制品，为此采用该发泡体系的制品往往尺寸稳定性和保温性均较好。

2.3.3.2 孔结构和性能的关系

泡沫塑料的气孔形状直接影响到制品的性能，不同的开孔率，其性能也有差异。在硬质泡沫塑料中，高闭孔率将使制品具有较低的吸水率、较好的气密性和保温性。同样，在软质泡沫塑料制品中，开孔率的大小将涉及回弹性的优劣。

在自然开孔的软质泡沫塑料制品中，大部分聚合物较为完好地分布在泡沫的经络内，因而强度较好。而人工挤压开孔的泡沫制品

的一部分聚合物的气泡膜壁及经络已经断裂，因而制品的强度也相应较差。这也是为什么自然开孔的泡沫制品比人工挤压开孔的泡沫制品强度和回弹性较高的原因。

从图 2-11 的数据比较中可以看出，在一步法聚醚型软质泡沫塑料中，当采用较为合适的锡催化剂（T-9）用量时，在自然开孔范围内不管挤压与否，其落球回弹率都是较高的。在随着锡催化剂用量的增加，闭孔率逐渐增高的情况下，未经人工挤压开孔的制品，其落球回弹率会相应降低，这种效应主要是由于较为完整的气孔膜壁比开孔泡沫的经络具有更高的不可压缩性。当闭孔率很高或几乎完全闭孔的情况下，这时气垫效应逐渐占主要地位，因而回弹率又逐渐上升。

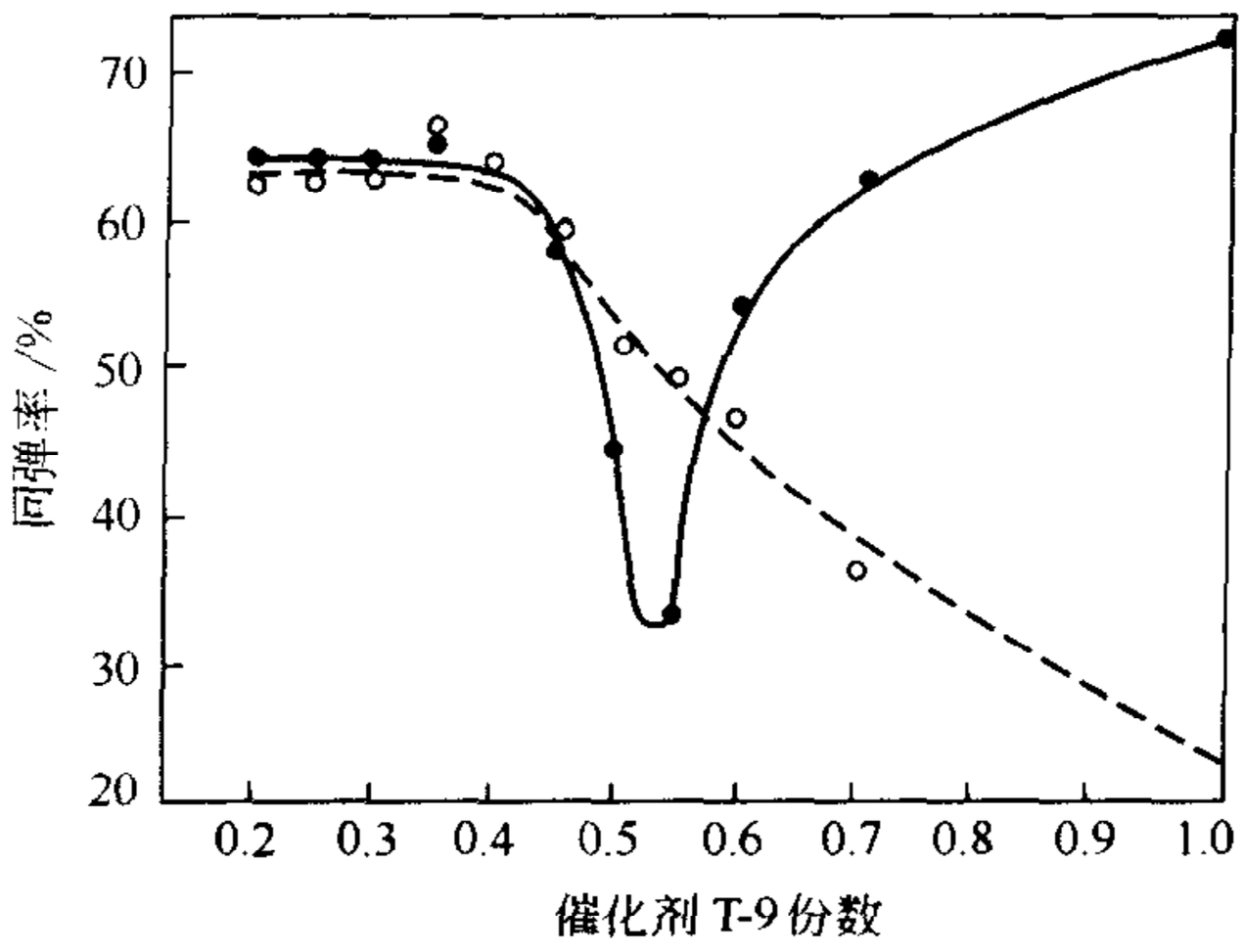


图 2-11　一步法聚醚型 PU 软泡中催化剂浓度对回弹性的影响

开孔结构：●—23.6 孔/cm，未挤压；○—23.6 孔/cm，挤压的

一般说来，人工挤压开孔使制品的回弹率有所降低，在未挤压以前，由于闭孔中气体的气垫效应，制品具有较高的回弹性，挤压开孔后，气泡膜壁破裂后导致气垫效应的丧失，同时它又不像自然开孔那样，聚合物分子都自然地从泡沫膜壁集中至经络部分而仍能保持较高的强度和回弹。这样，人工挤压开孔的软质泡沫制品的回弹性一般都较自然开孔的为低。

同样，自然开孔的软质泡沫制品的拉伸强度和伸长率也较人工

挤压开孔的为高。而细孔泡沫制品的拉伸强度则较大孔的泡沫制品为高。如图 2-12 和图 2-13 所示。

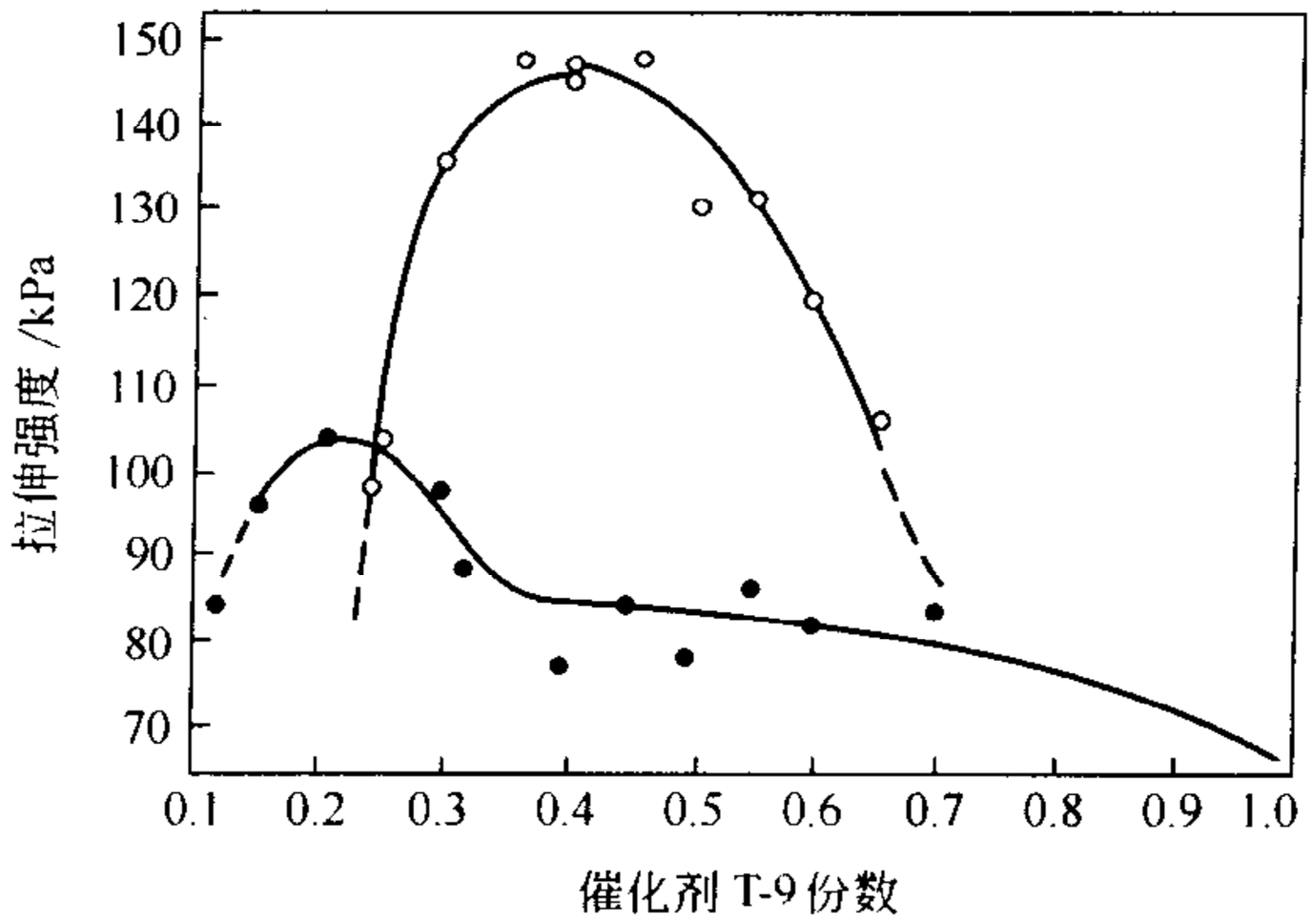


图 2-12　一步法聚醚型软质泡沫塑料中催化剂浓度对大小孔径泡沫制品拉伸强度的影响

●—11.8 孔/cm，未挤压；○—11.8 孔/cm，挤压的

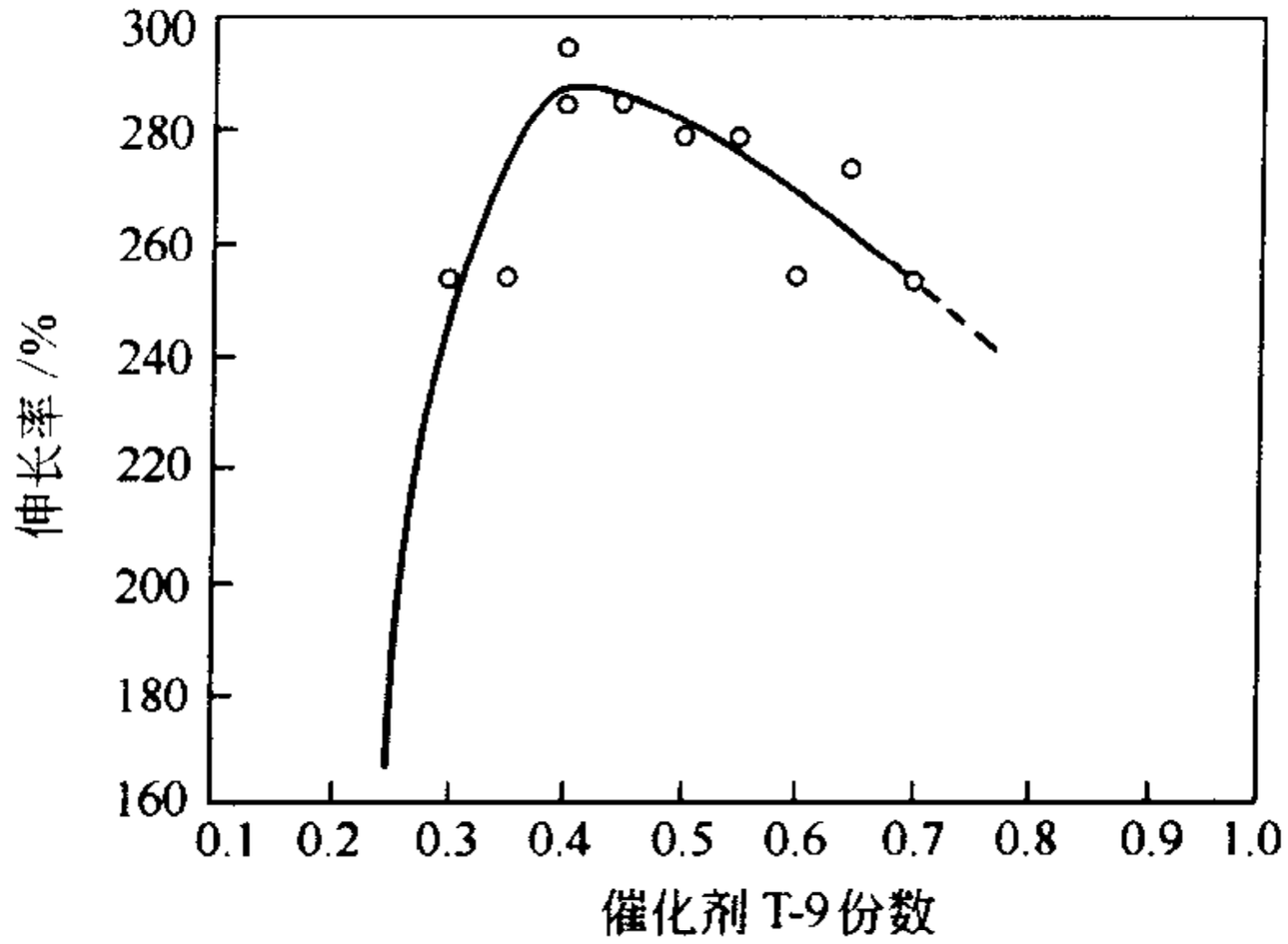


图 2-13　一步法聚醚型软质泡沫塑料中催化剂浓度对制品伸长率的影响

○—23.6 孔/cm

在图 2-14 中也表明自然开孔的泡沫制品的压缩负荷值也比人

工挤压的泡沫制品为高。在中等到高浓度催化剂配方中，所有这些现象其原因都在于大部分聚合物能均匀地分布在自然开孔泡沫的经络中，从而导致性能的改善。反之，在催化剂浓度非常低的情况下，一些泡孔经络较细，有的已被破坏断裂，因而制品强度也较低。

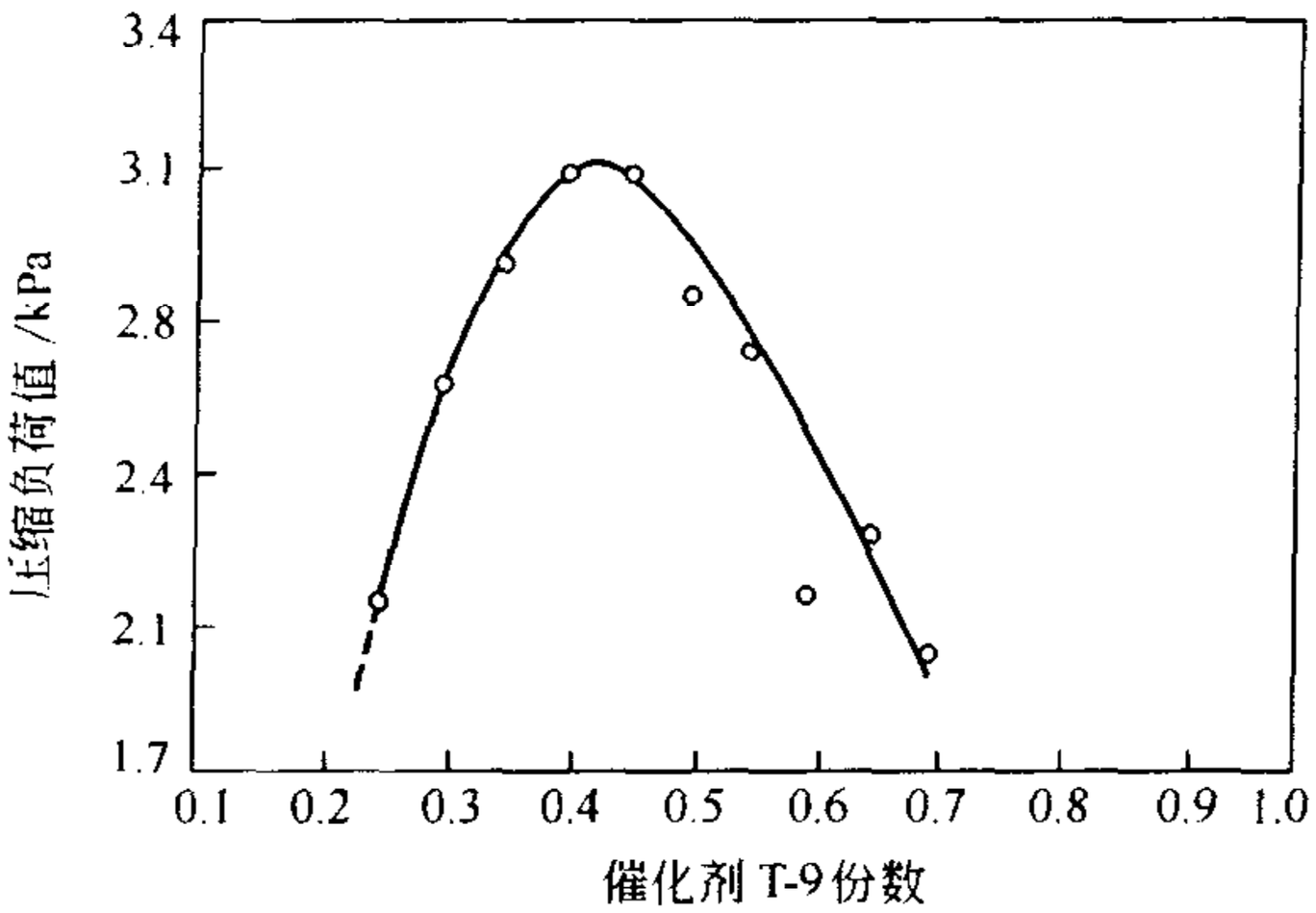


图 2-14　一步法聚醚型软质泡沫塑料中催化剂浓度对制品压缩负荷值（变形 25%时的荷重）的影响

○—23.6 孔/cm

大孔的泡沫制品的拉伸强度和伸长率较细孔泡沫制品低的另一解释是细孔泡沫之间所存在的裂缝较大孔泡沫的裂缝小。

2.4　聚氨酯结构对性能的影响

聚氨酯内存在着多种基团，除氨酯基外，尚有脲基、酯基、醚基和芳环等。有时，氨酯基的数目甚至小于其它基团的。人们利用这种结构上的多样性，改变不同基团间的构成，可制成各种不同性能的制品。因此研究聚氨酯各种不同结构对性能的影响，不单是理论的问题，而且还具有十分重要的现实意义。很多研究工作者对聚氨酯弹性体和泡沫塑料进行了一系列工作，初步确定了结构和性能之间的关系，为聚氨酯泡沫塑料的生产技术和新品种开发奠定了有利的基础。

聚氨酯和其它聚合物一样，其性能首先取决于它的分子大小及形式、分子间的有效引力、分子链节的柔性和交联度等。

2.4.1 基本影响因素

2.4.1.1 分子量的影响

大部分聚合物的性能随着分子量的增加而提高，例如拉伸强度、伸长率、硬度和玻璃化温度等都随着分子量的增加而上升。溶解度则相反，随着分子量增加而下降。这种关系在分子量提高至一定值后变化就不太显著。

对聚氨酯来说，一般的聚合物分子量是足够高的，特别是聚氨酯泡沫塑料的分子结构绝大多数都是交联型的，它和通常的聚氨酯纤维的线形结构不同，因而分子量的大小不是影响聚氨酯泡沫塑料性能的主要因素。

2.4.1.2 分子间引力的影响

大分子间引力通常产生于分子间偶极的相互作用，它的大小取决于分子中的氢键、极化度和偶极矩。

这些分子间的作用力都是一种物理吸引力，称为次价力或范德华力。它与发生化学作用而结合的主价力不同。一般说来，次价力要比主价力小得多，而且受温度和应力影响较大。例如构成大分子链的主价力，C—C 键的键能为 347.4kJ/mol；C—H 键为 414.4kJ/mol。而次价力一般较小，以分子中最强的静电力——氢键来说，其能量也只有 20.9～41.8kJ/mol，而一般极性分子的静电力只有 8.4～20.9kJ/mol，非极性分子的诱导力只有 6.3～12.6kJ/mol，色散力则更低，一般只有 0.8～8.3kJ/mol。

然而虽然次价力较小，但在高分子中却起相当大的作用，因聚合物分子量较大，若链上每个结构单元产生的次价力等于一个单体分子的次价力，则上百个结构单元构成的大分子的全部次价力就接近于主价力了。

高分子的分子间引力往往受下列因素的影响，如分子电荷的排斥、笨重的侧链或基团、吸引基团的几何配合、中等或高度的交联

密度、外加增塑剂等。同时次价力受温度影响较大。

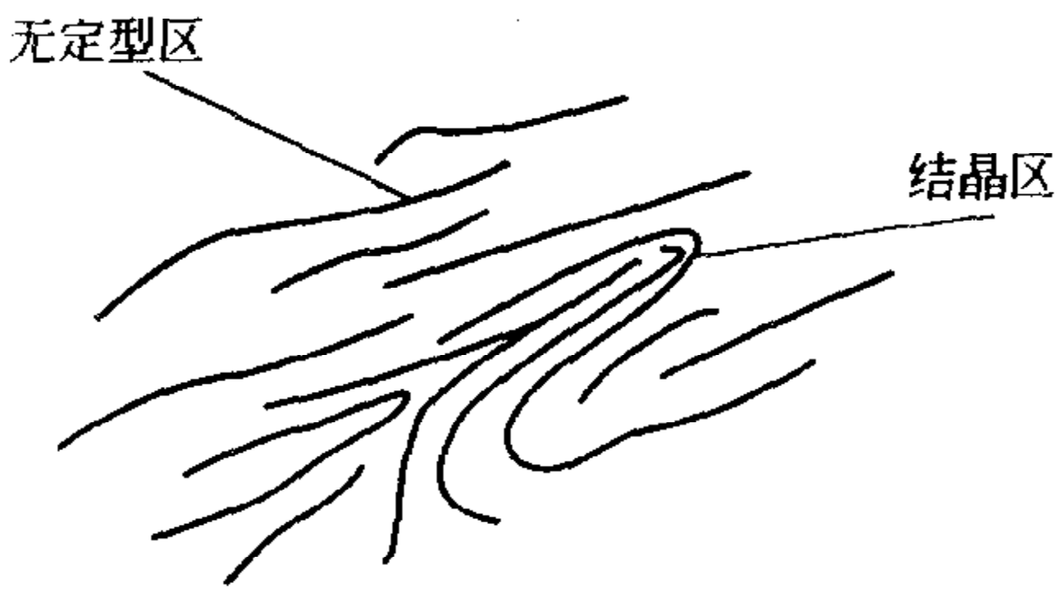
大分子间的作用力在很大程度上可以影响聚氨酯某些物理和化学性能，如强度、弹性以及化学反应活性等。

2.4.1.3　链节单元的刚性

聚合物中具有不易旋转的链节单元，导致聚合物链节变硬，其中较为典型的是苯环和其它芳杂环。这些都属于刚性链节，引入这些刚性链节将有利于提高聚合物的玻璃化温度、硬度和强度，同时降低弹性和溶解度。相反，如果分子中引入较为柔软的链节，将降低聚合物的玻璃化温度，提高柔软度、弹性和挠曲性。其中最为典型的柔性链节为醚键（ ~~~O~~~ ）和硫醚键（ ~~~S~~~ ），其次为脂肪烃键（ ~~~CH_2—CH_2—CH_2—CH_2~~~ ）。聚氨酯泡沫塑料通常由分子中各种不同柔性和刚性链节单元组成，从而形成不同需要的软硬塑料制品。

2.4.1.4　结晶度

聚合物的结晶度很大程度上取决于该聚合物的线性度、链节之间的紧密和有效程度、分子间引力的大小和链节单元的刚性如何。线性度越高，排列越规整，链节之间几何配合的越有效；分子间引力越大，链节单元刚性越大，聚合物就越易结晶。结晶度增加将使聚合物得到较高的强度、硬度和熔点，但降低了柔软性、弹性、伸长率和溶解度。由于构成结晶的分子间的结合力和真正聚合物交联的化学键能不同，聚合物的结晶部分常会在加热熔融时被暂时性瓦解，因而在聚氨酯泡沫塑料制造中一般都不采用提高结晶度方式而采用化学交联。



2.4.1.5 交联度

一般聚合物分为线形、支链和交联三种类型，见下图。

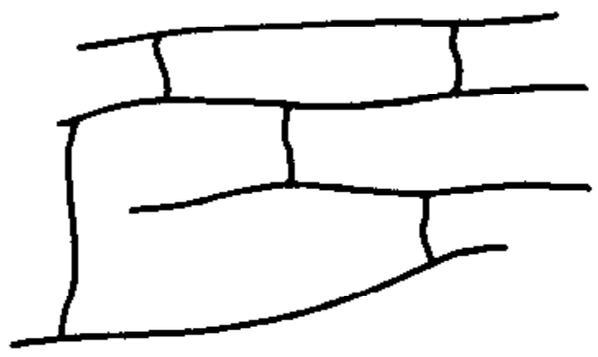
线形　　支链　　交联

所谓线形结构，在聚氨酯系统中是由两种或两种以上的二官能团反应物缩合的结果。支链状结构往往是在上述线性反应中主链上挂有一定的支链。这两类都属于可溶、可熔性热塑性聚合物。而交联状聚合物则是由两个或两个以上的多官能团反应物使聚合物形成网状结构。衡量交联的程度可以交联度来表示，即在单位体积的交联分子数来表示或以每交联点之间的分子量即 M_c 来表示。如制备聚氨酯时，在反应性基团等摩尔比的情况下，在 1000g 二官能团反应物中含有 0.25mol 三官能团反应物，假定反应完全后，则其交联点之间的相对分子质量 $M_c=1000/0.25=4000$。

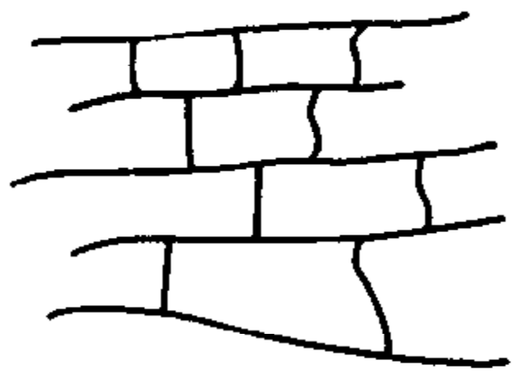
聚氨酯泡沫塑料大部分是交联聚合物，和其它聚合物一样，交联度是决定性能的重要因素之一。对无定型聚合物而言，高度交联将使聚合物更加坚硬，同时将提高聚合物的软化温度和弹性模量，降低制品的伸长率和在溶剂中的溶胀度。对高度结晶型聚合物而言，少量交联将导致聚合物的结晶度降低，减弱分子链节的定向度，使原有高熔点、坚硬的结晶态聚合物变成较具有弹性和柔软的无定型聚合物。如果交联度进一步增加，其效果又和上述无定型聚合物的效应基本相同。

一般说来，交联度大的（即 M_c 较小）聚氨酯泡沫塑料通常是硬质的，而交联度小的（即 M_c 大）聚氨酯泡沫塑料绝大多数是软质、弹性的。软质和硬质聚氨酯泡沫塑料交联密度示意图如下：

由上述一般原则可以看出，影响聚氨酯泡沫塑料性能的有关分子结构因素主要是分子间引力、链节组成单元的刚性及交联度等几个方面。



软质聚氨酯分子网络结构
（交联密度小）



硬质聚氨酯分子网络结构
（交联密度大）

2.4.2 聚氨酯中各基团对泡沫塑料性能的影响

前已指出，聚氨酯是一种由各种基团组成的聚合物。而各种基团对分子内引力相应的影响可以用组分中各种不同基团在小分子中的分子内聚能来加以表示，数值高的则具有较强的吸引力。

从表 2-10 中可以看出，脂肪烃和醚基的内聚能最低，氨基甲酸酯和酰胺基的较高。脲基在表中虽未列入，然而其分子内聚能较氨基甲酸酯还要高。例如在合成纤维中各种基团的内聚能从纤维的熔点中可以看出（图 2-15）。一般说来，内聚能越高，熔点越高，结晶度亦越高。在图 2-15 中数据表示聚脲类纤维熔点最高，说明脲基具有比氨基甲酸酯及酰胺基团更高的分子内聚能。

表 2-10 各种有机基团的分子内聚能

基　　团	内聚能/(kJ/mol)
—CH_2—(脂肪烃)	2.8
—O—(醚)	4.2
—COO—(酯)	12.1
—C_6H_4—(苯环)	16.3
—CONH—(酰胺)	35.6
—OCONH—(氨基甲酸酯)	36.6

这些基团所以有较大的分子内聚能，主要是氢键效应所致。

从图 2-15 的聚脲、聚酰胺、聚氨酯纤维体系中还可以看出，其熔点都是随着强极性基团含量的减少而降低。而聚酯则不同，酯基的含量对熔点影响较小。这种特性主要是酯基中存在着 C—O—C 链节，而该链节较为柔软的缘故，因而它可以抵消酯基中等强度的内

聚能。正因为C—O—C链节的柔软性，在等当量结构中聚氨酯的熔点比聚酰胺为低。

虽然酯基浓度对聚酯的熔点相对影响较小，然而在聚酯型聚氨酯或聚脲中则发现不同的结果。在这些混合型聚合物中均含有较强的氢给予体基团，它比纯聚酯分享较多的氢键，在聚酯型聚氨酯中增加酯基浓度将提高聚合物的强度。

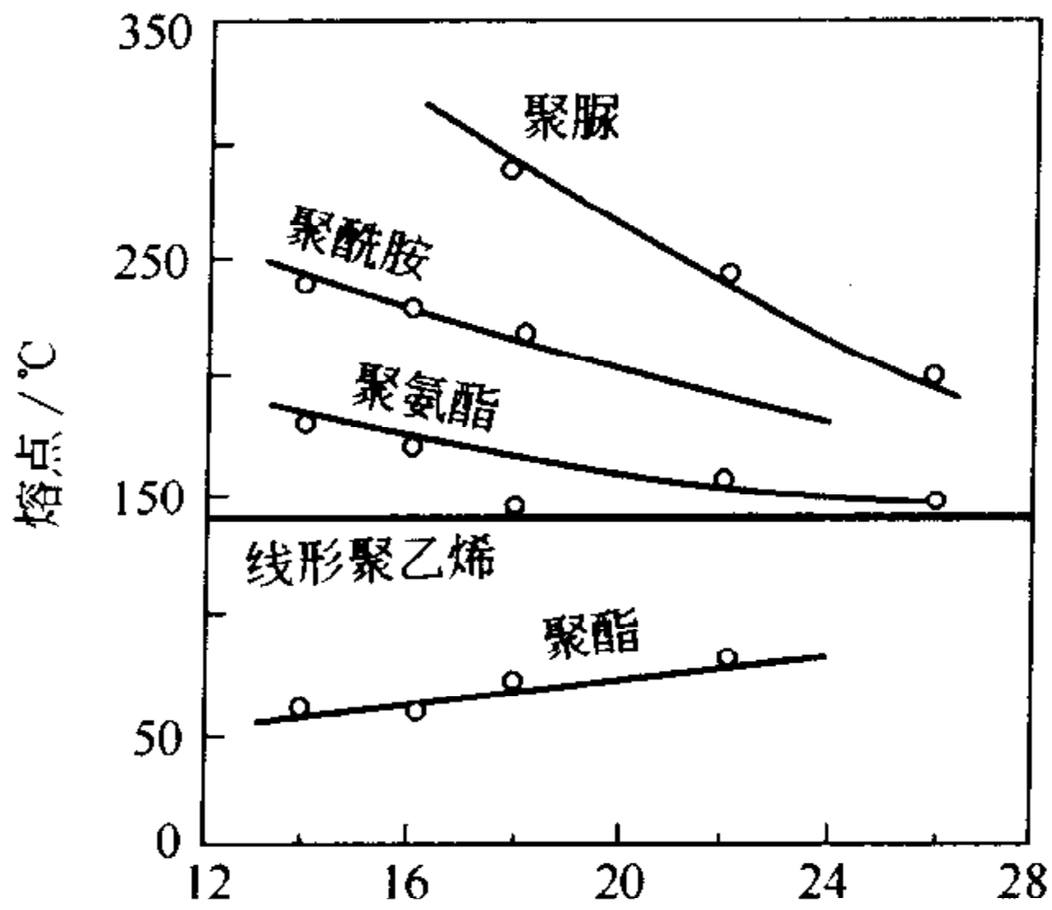


图 2-15　各种聚合物的熔点趋势

C—O—C基的柔软特性在聚氧化乙烯醚（即聚乙二醇）的熔点上也有所表示。虽然该基团的内聚能（1.00）较亚甲基（0.68）为高，但聚醚的熔点仅55～70℃，而聚乙烯的熔点可达110℃或者更高，这种链的柔软特性不同，主要是C—O—C键比C—C键旋转位阻较小的缘故，例如乙烷的C—C键的旋转能为12.6kJ/mol，主要是由于甲基上的氢原子和另一甲基上氢原子相互排斥所致。当这两个甲基中间为一醚氧键所隔离时，两个甲基上的氢原子就相距较远，这样，链的旋转就较为方便。

从表2-11就可以看出醚基对聚氨酯熔点的影响，同样是聚氨酯，含有醚键或硫醚键的聚氨酯就比脂肪烃的聚氨酯熔点低。

表 2-11　各种醚键对聚氨酯熔点的影响

二醇种类	聚氨酯熔点/℃
$HO(CH_2)_5OH$	151
$HO(CH_2)_2O(CH_2)_2OH$	120
$HO(CH_2)_2S(CH_2)_2OH$	129～134
$HO(CH_2)_9OH$	147
$HO(CH_2)_4O(CH_2)_4OH$	124
$HO(CH_2)_4S(CH_2)_4OH$	120～125

注：聚氨酯由表中的二醇与六亚甲基二异氰酸酯（HDI）反应而得。

然而芳环的存在与醚键恰恰相反，对聚合物链节的刚性有较大的影响，具体表现在聚合物的熔点提高，增加聚合物硬度和尺寸稳定性等，见表 2-12。

表 2-12　芳环对聚氨酯熔点的影响

聚合物组成		熔点/℃
二异氰酸酯	二元醇	
$OCN(CH_2)_8NCO$	$HOCH_2$—C₆H₄—CH_2OH	168
$OCN(CH_2)_8NCO$	$HO(CH_2)_6OH$	153
m-$C_6H_4(NCO)_2$	$HO(CH_2)_6OH$	230
$OCN(CH_2)_4NCO$	$HO(CH_2)_6OH$	180

上述数据虽然是在非发泡性的线形聚氨酯中所获得的结果，但在泡沫体中这样趋势是同样存在的。例如在聚醚型 PU 硬质泡沫塑料中采用芳香族聚醚多元醇或芳香族多异氰酸酯，一般耐温性及尺寸稳定性均较高。又如以三羟甲基丙烷为起始剂的三官能团聚醚（脂肪族-3 型）、以山梨醇为起始剂的六官能团聚醚（脂肪族-6 型）和以含有苯环的三官能团聚醚（芳香族-3 型）分别与 TDI 及 MDI 制成聚氨酯泡沫塑料，其软化温度各有不同（表 2-13）。从表 2-13 可以看出，在同样官能团数的羟基当量的情况下，芳香族聚醚比脂肪族聚醚所制成泡沫塑料的软化点高。而且同样的聚醚，MDI 比 TDI 所制成泡沫塑料的软化温度高，这主要是 MDI 在泡沫塑料中的苯环密度较高所致。

表 2-13　不同原料组分对硬质泡沫塑料软化点的影响

聚醚多元醇	脂肪族-3 型		脂肪族-6 型		芳香族-3 型	
异氰酸酯	TDI	MDI	TDI	MDI	TDI	MDI
泡沫塑料软化温度/℃	85	95	120	150	90	120

杂环型聚醚如甲基葡萄糖甙-氧化丙烯聚醚多元醇所制得的泡沫塑料和同样是四官能团的季戊四醇聚醚多元醇所制得的泡沫塑料

相比，在异氰酸酯指数相同的情况下，前者杂环型的聚氨酯软化点远比后者脂肪族聚醚为基础的聚氨酯的高，这也说明杂环基团的刚度也比脂肪烃基团高得多。

2.4.3 交联度的影响

聚氨酯的主要性能除了分子中链节组分的影响以外，在分子结构方面的因素主要是交联度。交联度的大小直接影响到泡沫制品的性能，而它的大小与使用的原料多元醇和多异氰酸酯的分子量及官能度有关，其中尤以多元醇最为重要，因它不但品种多，选用余地较大而且用量也较多，因而只要调节不同原料的分子量和官能度就能控制制品的交联密度，从而可以制得从软质到硬质不同性能的泡沫制品。

经验证明，一般软质泡沫塑料所用的多元醇的官能度为 2～4，分子量 M 与官能度 f 的比（旧称当量）为 1000 左右，个别的超柔软制品可达 1000～1500。硬质泡沫塑料所用的聚醚多元醇的官能度为 3～8，M/f 在 100～150。半硬质泡沫塑料使用的聚醚多元醇的 M/f 和官能度则介于上述二者之间或使用两种多元醇的混合物。

在软质制品方面，不同交联密度对泡沫制品性能也有一定影响。有人用不同配比的二官能团和三官能团聚醚多元醇与 80/20TDI 制成软质泡沫塑料，从而研究其不同交联密度、不同苯环、氨基甲酸酯、脲基等基团的密度对泡沫制品性能的影响，见表 2-14。

表 2-14 聚醚聚氨酯泡沫塑料的结构和性能的关系

聚醚品种	三醇	三醇	三醇	三醇	三醇	三醇	三醇和二醇	三醇和二醇
交联点相对分子质量 M_c	1650	2175	3375	3900	5175	6525	10225	15185
芳环质量分数/%	16.2	14.9	12.6	11.2	11.0	11.0	14.6	12.3
氨酯质量分数/%	10.5	8.3	5.3	4.5	3.4	2.7	7.9	6.0
脲基质量分数/%	7.9	7.6	6.6	6.6	6.7	6.6	6.6	7.0
泡沫密度/(kg/m^3)	38.4	35.2	40.0	40.0	44.8	38.4	35.2	35.2

续表

聚醚品种	三醇	三醇	三醇	三醇	三醇	三醇	三醇和二醇	三醇和二醇
拉伸强度/kPa	206.9	114.8	124.0	137.3	151.9	103.4	105.5	144.8
100%拉伸模量/kPa	—	110.3	82.7	69.0	48.3	41.7	—	—
伸长率/%	100	130	155	200	295	340	270	375
压缩强度/kPa								
25%	13.1	6.2	3.4	3.4	3.4	2.1	3.4	2.8
50%	19.3	9.0	4.8	4.8	4.8	2.8	4.8	2.8
75%	57.2	29.6	14.5	13.1	11.0	13.1	11.7	6.8
50%压缩变定/%	7	3	4	3	—	14	3	6
回弹率/%	16	15	44	49	42	—	25	—
Yerzley 氏回弹率(30%变形)/%	—	—	47	63	50	—	21	—
压痕复位时间①/s	7100	130	1	1	1	—	—	—
体积溶胀指数(在 DMF 中)/%	145	170	237	240	350	—	390	—

① 压痕复位时间：即将直径 2.87cm 的圆棒压入泡沫体中约 5min，压入深度为 90%，拿走圆棒后泡沫恢复至原样的时间。

以不同配比的二官能团和四官能团聚醚制造的泡沫制品，其性能关系也得到同样的趋势。当交联密度低（M_c 值高）及苯环、氨基甲酸酯、脲基等基团的密度下降时，泡沫制品较为柔软，拉伸强度及压缩负荷也较低，但伸长率有所上升，低温挠曲性能也较好。在同样交联密度的情况下（M_c 值分别为 3375 和 3385，二者基本相同），且分子中苯环密度、氨基甲酸酯和脲基等基团的含量提高时，制品变硬，高温时的机械模量增加。在同样的苯环密度和氨基甲酸酯、脲基含量的情况下，两种不同交联密度的泡沫制品相比，低交联密度（即 M_c 值较高）的泡沫制品具有较好的低温柔软性，反之，高交联密度泡沫制品的扭曲刚度也会增加。

另以不同配比的三羟基和四羟基聚醚和甲苯二异氰酸酯以一步法发泡制得泡沫制品，从图 2-16 中可以看出其交联密度（用 M_c 表

示）对拉伸模量、伸长率和在二甲基乙酰胺中溶胀度之间的关系。在交联度较大（即 M_c 值较小）时，其泡沫制品较硬，定伸强度较高，伸长率和体积溶胀率都较低。随着 M_c 值增大，伸长率及溶胀率亦上升，而定伸强度则下降。

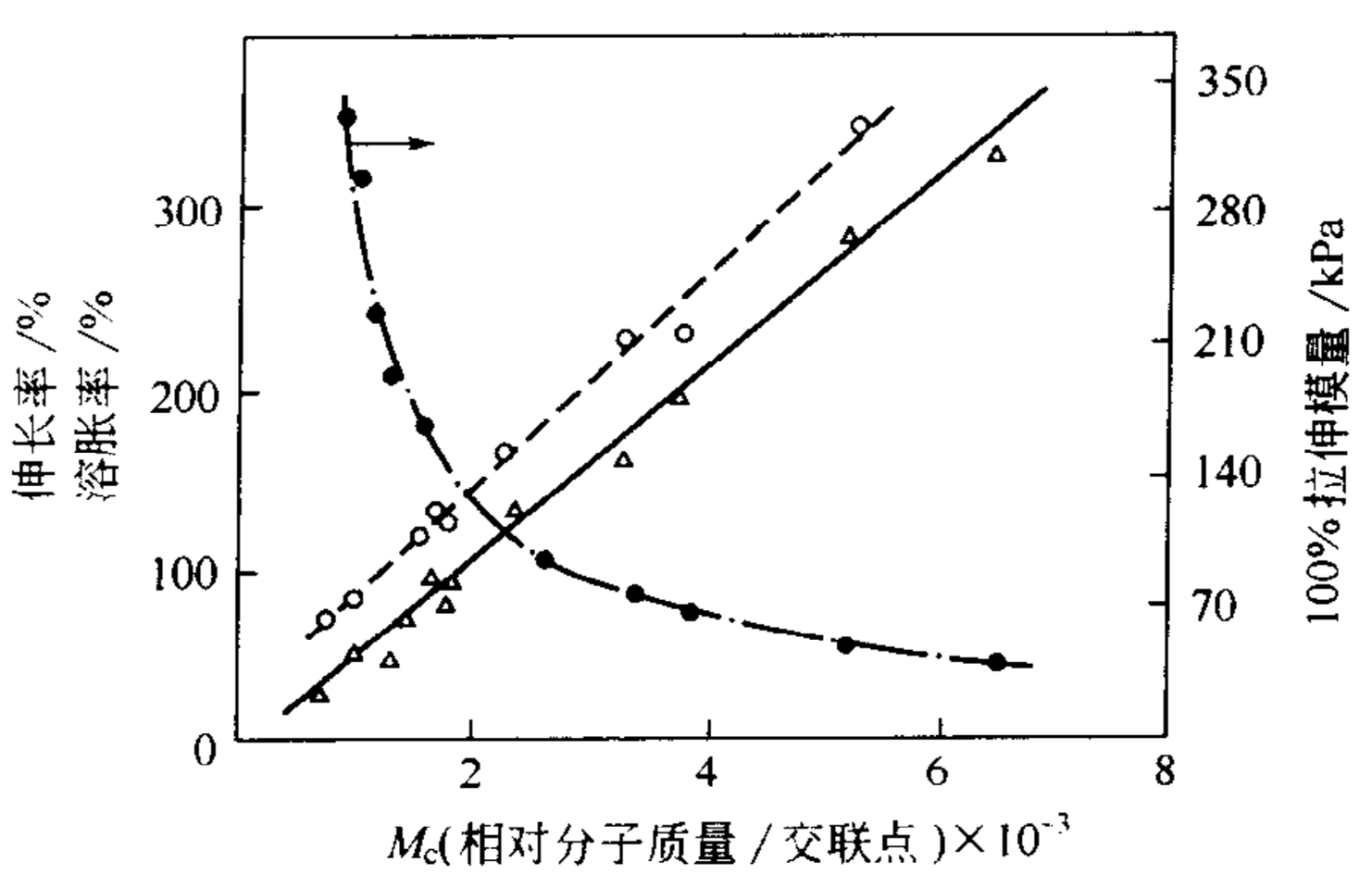


图 2-16　聚醚型聚氨酯泡沫塑料的 M_c 值（计算值）和性能的关系

以密度为 35.2～40.0kg/m^3 的软质泡沫制品为例，交联度对压缩强度（压缩负荷）的影响可见图 2-17。其 M_c 值与压缩强度的倒数值基本上是一直线关系。在图上曲线有些偏差主要是由于泡沫中苯环及氨基甲酸酯的含量有所不同而造成。在高密度泡沫制品中也得到同样关系。

压缩变定值是代表泡沫制品弹性回复性能的重要指标，即将泡沫制品压缩到它原有厚度的 1/2 高度，在 70℃下处理 22h 后，在室温下恢复 30min 再测定其温度，其高度变化百分比即为压缩变定值，该值越大，性能越差。而交联度对压缩变定值有较为明显的影响。聚醚型

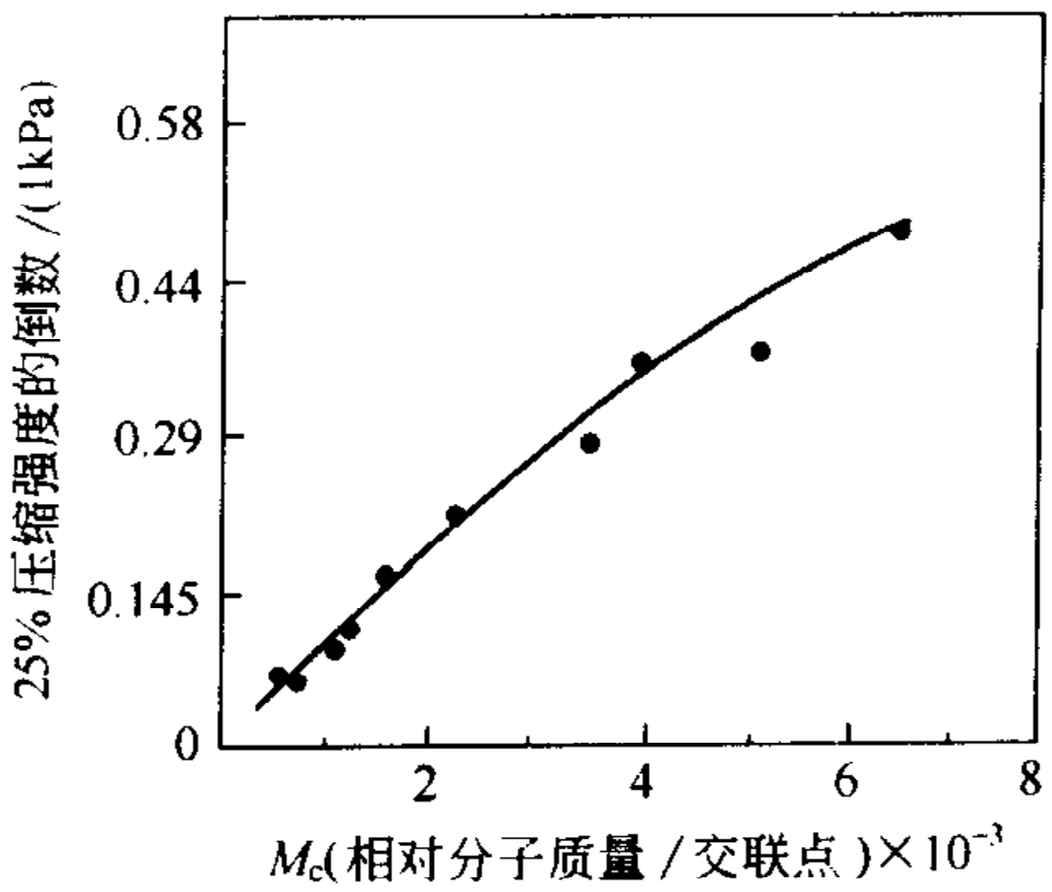


图 2-17　M_c 值和压缩强度倒数的关系

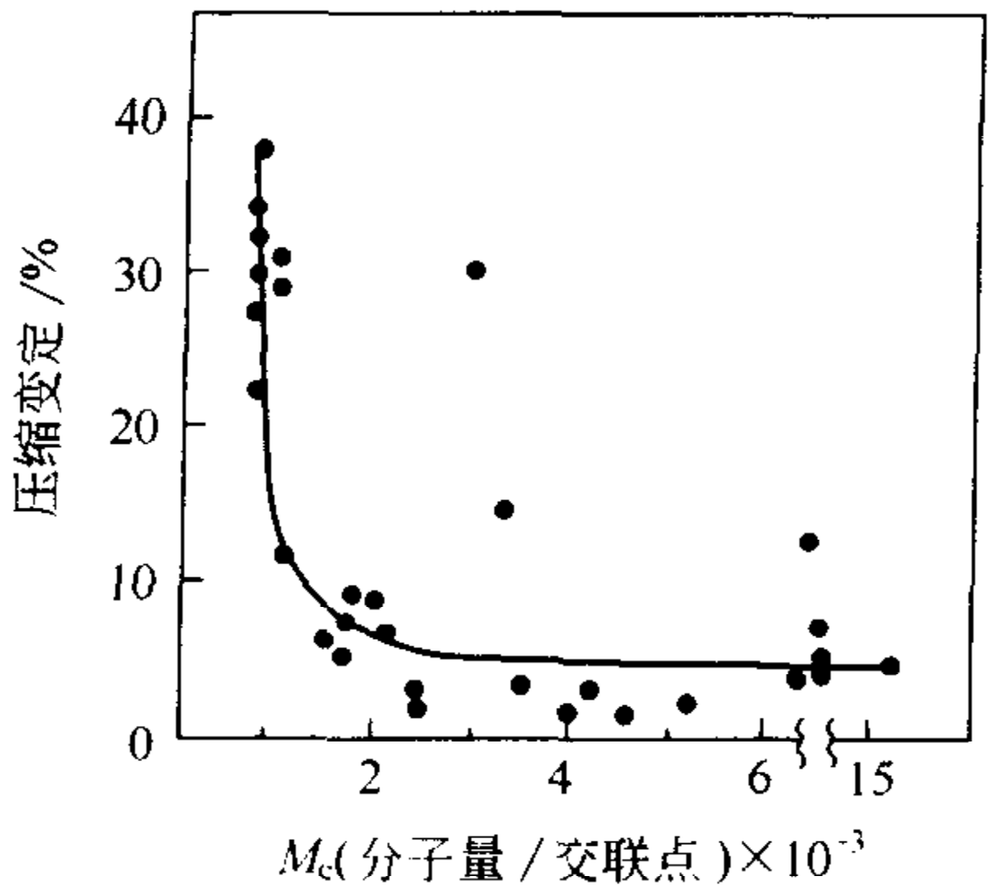


图 2-18　M_c 和软泡压缩变压值的关系

聚氨酯泡沫塑料中 M_c 计算值和压缩变定值的关系见图 2-18。试验证明，在 M_c 值小于 1200 以下时，压缩变定值较差。

加入交联剂的高回弹泡沫与一般聚氨酯软泡相比，在结构上有所差异（图 2-19～图 2-21），因而泡沫性能有所不同。前者，由于引入交联剂，如二乙醇胺，形成新的交联点，后者则无。实验证明，二乙醇胺用量对泡沫性能有明显影响，如回弹率明显增高（图 2-22）。

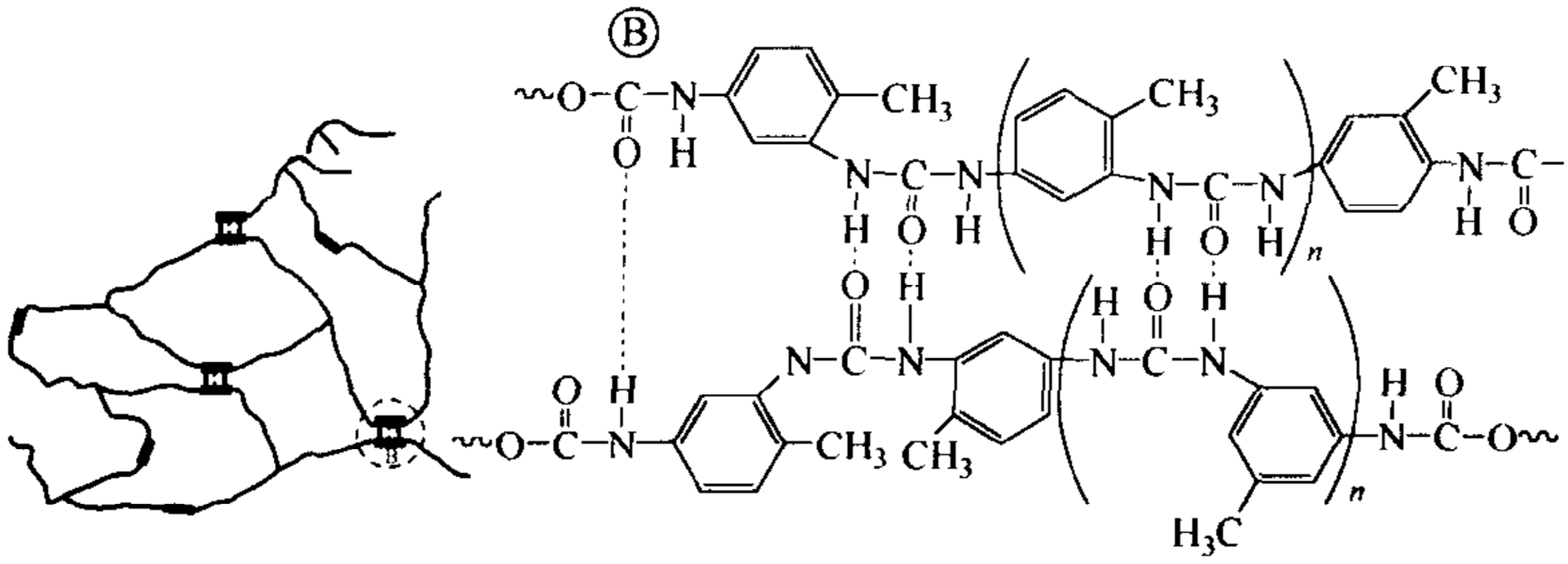


图 2-19　通用软泡结构

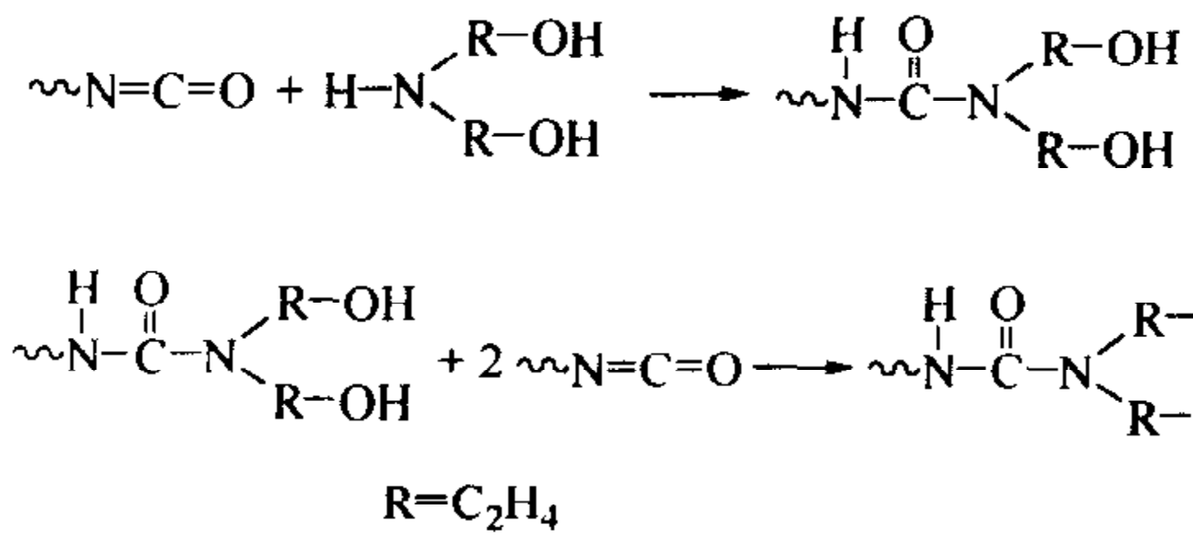


图 2-20　高回弹泡沫中二乙醇胺的作用

硬质泡沫塑料的交联度和性能关系的趋势基本与上述相似。当交联密度增加时，制品的压缩强度上升，耐温性、尺寸稳定性及透

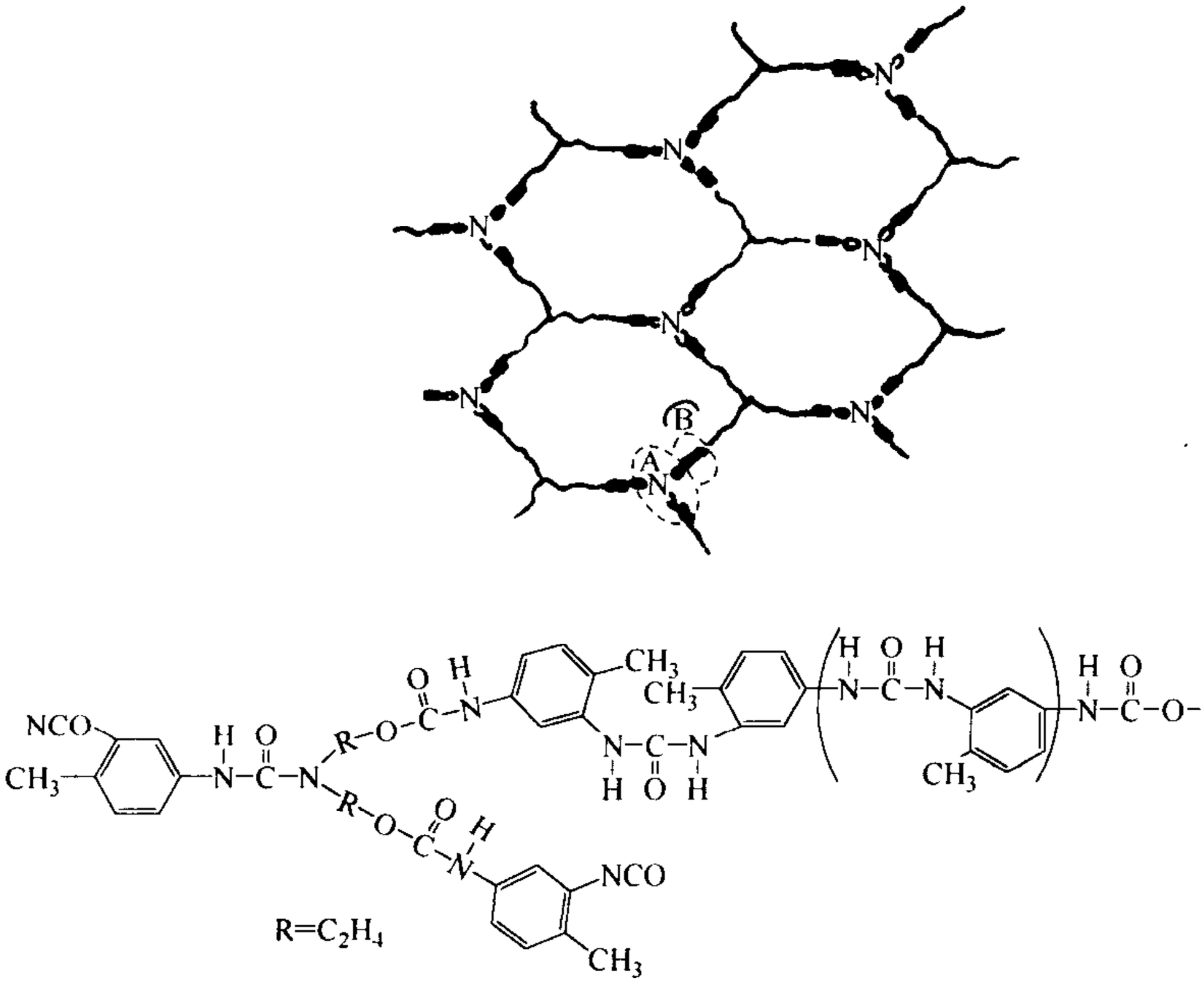


图 2-21　用二乙醇胺的高回弹泡沫结构

水汽性都有所提高，但其拉伸强度及伸长率则相应下降。在交联密度过大或多元醇的 M/f 值过低时，制品将发脆，同时在一步法发泡过程中反应放热量过大，对工艺操作带来不利。而且需要相应的异氰酸酯量增多，提高了成本（因一般多元醇的价格都较异氰酸酯为低）。因而通常不使交联度过高，采用多元醇的 M/f 值一般在 75～150 之间。

温度对高分子形态的影响也是明显的，每种高分子都有其特性曲线。例如图 2-23 表示了一种典型聚合物的模量-温度曲线。图 2-23 中，在 A'点温度以下，聚合物为玻璃态。A'点即为玻璃化温度。在 A'点以上，分子链开始能够旋转，模量迅速下降，材料呈橡胶态。温度进一步加热至 C 点时，聚合物模量再次突然下降，说明分子已呈流动态。这时如对交联聚合物来讲，在此温度下链段已开始断裂。

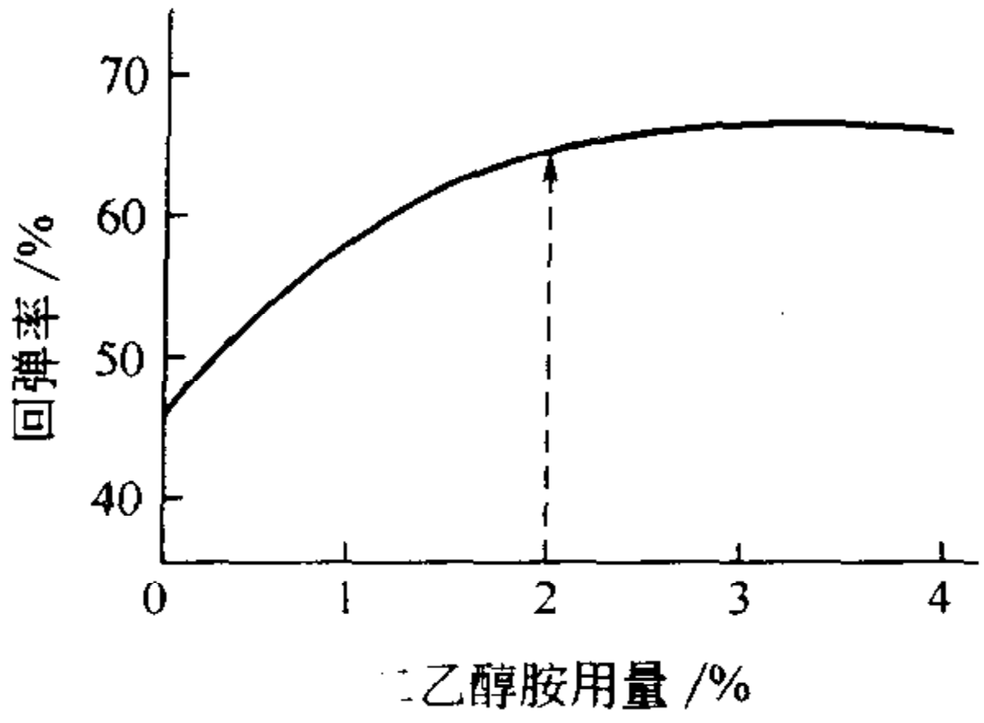


图 2-22　回弹率与二乙醇胺用量的关系

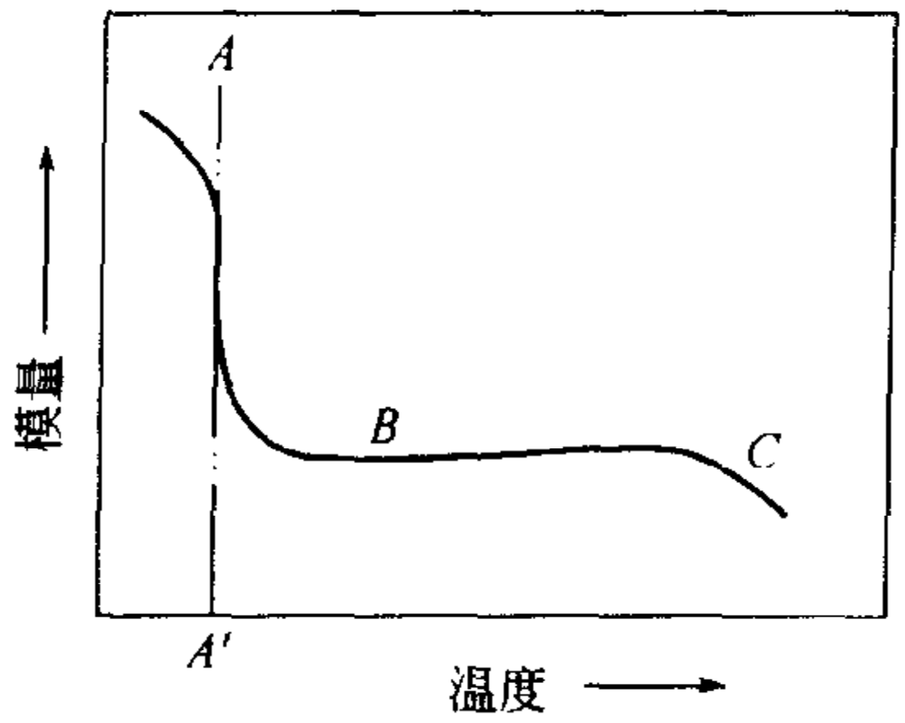


图 2-23　典型聚合物的模量和温度关系

对一理想的硬质聚氨酯泡沫塑料来讲，玻璃化温度必须在室温以上。弹性体及软质泡沫塑料的玻璃化温度一般在室温以下。其结构在三种温度区间内对物性的影响因素可简单地用表 2-15 来加以表示。

从表 2-15 中可以明显地看出各种结构在不同温度下对性能的影响。如果需要硬质泡沫塑料具有较好的耐化学性、高模量和较好的耐温性，就必须采用高官能度和具有较高芳环含量的反应组分；但耐低温性及伸长率有所下降。软质泡沫塑料如需较好的高温性能，就必须采用由三元醇与异氰酸酯所生成的强化学交联。

表 2-15　聚氨酯的结构对性能-温度曲线的影响

结构形态	对图 2-23 曲线中各温度区间中物性的影响					
	A	*B*			*C*	
	低温	中温			高温	
	柔软性	模量	撕裂	弹性	模量	蠕变
1. 交联						
强($f=3$ 以上多元醇与多异氰酸酯)	↓	↑(↓)①	↓	↑②	↑	↑
弱(缩二脲、脲基甲酸酯)	↓	↑(↓)②	↓	↑②	↑	↑
2. 分子内引力						
“几何形状匹配”	↓	↑	↑	↓	↑	—
脲键	↓	↑	↑	↓	↑	—
氨酯	↓	↑	↑	↓	↑	—

续表

结构形态	对图 2-23 曲线中各温度区间中物性的影响					
	A	*B*			*C*	
	低温	中温			高温	
	柔软性	模量	撕裂	弹性	模量	蠕变
酯	↓	↑	↑	↓	↑	—
芳环	↓	↑	↑	↓	↑	—
填料	↓	↑(—)①	↑	↓	↑	—
3. 链节刚度						
刚性(芳环)	↑	↑	↑	↓	↑	—
柔性(醚、脂肪烃)	↓	↓	↓	↑	↓	—

① 表中括号内是对内引力较高的聚酯型聚氨酯弹性体的特殊效应。

② 当高度交联时，弹性会有所下降。

总之，根据上述聚氨酯的各种结构对性能影响的规律可以预测或设计各种不同需要的软质、硬质泡沫塑料制品。

第 3 章　多异氰酸酯

3.1　概　　述

在分子结构中含有异氰酸酯基团（NCO）的有机化合物，统称为有机异氰酸酯化合物，其结构式为 $R(NCO)_n$，其中 R 代表烷基、芳基等，n 为整数。有机异氰酸酯化合物广泛应用于农药、医药、染料、塑料、橡胶、胶黏剂、涂料、纤维等领域。

由于异氰酸酯基团的化学活泼性质，这类化合物不存在于天然产物中，是人工合成的化合物。

异氰酸酯的研究已有 150 年左右的历史，早在 1849 年，德国化学家 Wurtz 用硫酸烷基酯（或有机卤代物）与氰酸钾进行复分解反应，制得了有机异氰酸酯化合物。

$$R_2SO_4 + 2KNCO \rightleftharpoons 2R-NCO + K_2SO_4$$

异氰酸酯化合物的制备可采用多种合成路线，如：间歇光气化法、连续光气化法、高压连续光气化法、一氧化碳与硝基化合物合成法，等等。据不完全统计有 27 种之多。

自德国 Hentschel 于 1884 年发现伯胺盐与光气反应制成异氰酸酯，并且在德国于 20 世纪 40 年代开始工业化以来，直至目前，世界各国还是采用该方法生产异氰酸酯。

$$RNH_2 + COCl_2 \longrightarrow RNCO + 2HCl$$

异氰酸酯化合物又分脂肪族异氰酸酯与芳香族异氰酸酯，而芳香族多异氰酸酯采用价格低廉的石油下游产物——苯和甲苯为原料，因此发展很快，聚氨酯泡沫塑料所用的多异氰酸酯原料基本上是芳香族多异氰酸酯。

作为聚合物的原料，一般要求官能度为 2 或 2 以上。聚氨酯泡沫塑料同样要求有机异氰酸酯化合物分子内有 2 个以上的异氰酸酯

基团。

多异氰酸酯在聚氨酯泡沫塑料的制备中发生两种最基本的反应：

① 多异氰酸酯与多元醇反应，生成聚氨基甲酸酯，是所有聚氨酯泡沫塑料制备中都存在的反应。因为泡沫原料采用多官能度原料，得到的是交联网络，这使得发泡体系能够迅速凝胶。这个反应即发泡过程的“凝胶反应”。反应式如下：

$$n\text{OCN—R—NCO}+n\text{HO—R}'\text{—OH}\longrightarrow[\text{CONH—R—NHCOO—R}'\text{—O}]_n$$

② 在有水存在的发泡体系中，例如聚氨酯软泡发泡体系、水发泡聚氨酯硬泡体系，多异氰酸酯与水的反应不仅是生成脲的交联（凝胶）反应，而且是重要的产气发泡反应，即“发泡反应”。异氰酸酯与水反应放出二氧化碳，起到发泡剂的作用。

$$\text{OCN—R—NCO}+\text{H}_2\text{O}\longrightarrow[\text{—R—NHCONH}]+\text{CO}_2\uparrow$$

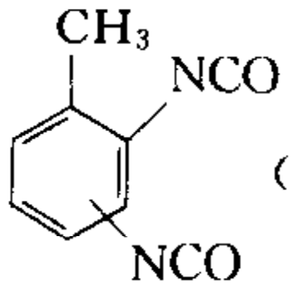
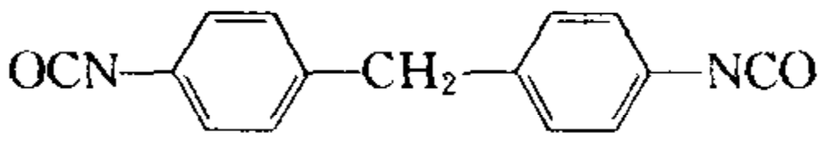
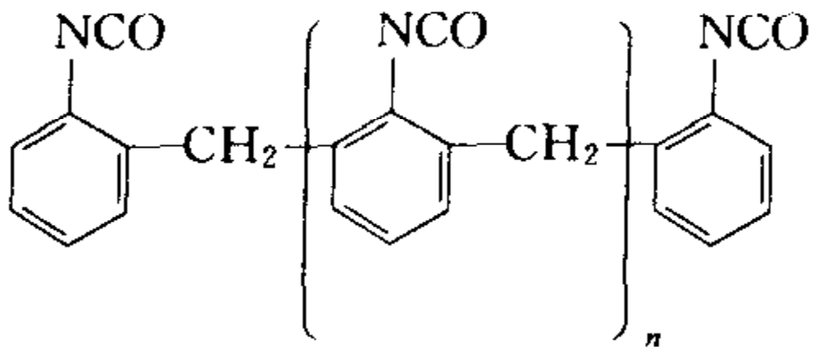
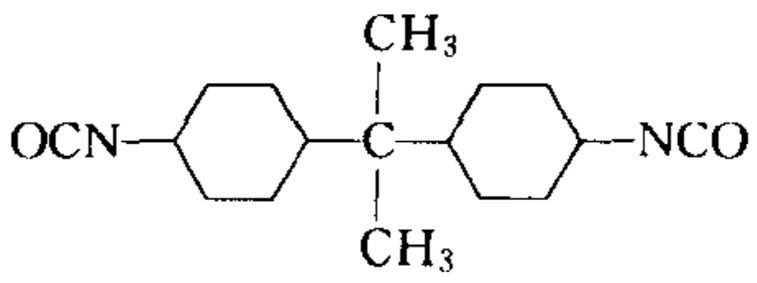
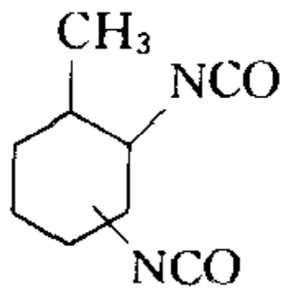
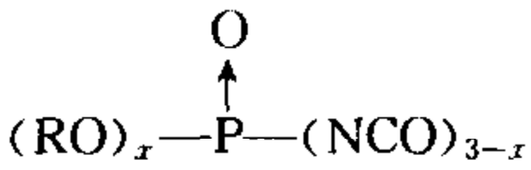
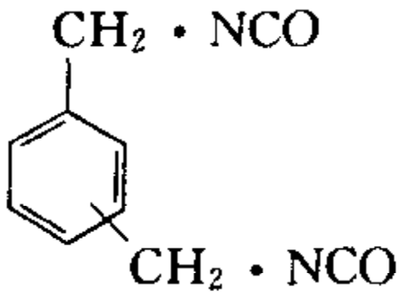
多异氰酸酯化合物是聚氨酯泡沫塑料两大主要原料之一，其用量约占聚氨酯泡沫塑料总质量的 28%～50%，而在聚异氰脲酸酯泡沫塑料中占总量的 60%以上。

多异氰酸酯化合物可分为芳香族和脂肪族（包括脂环族）两大类。其中芳香族多异氰酸酯是在异氰酸酯的分子结构中 NCO 与苯环等芳环直接相连，在制成的聚氨酯中，由于苯环上的氨基甲酸酯基受到氧化后，与苯环易形成醌类结构等共轭结构，而发生黄变现象。在脂肪族和脂环族异氰酸酯（即使是含苯环的）中，由于与 NCO 相连的是烷基，生成的聚氨酯不会产生醌等发色基团，不易产生黄变现象，属于“不黄变”异氰酸酯。

理论上，官能度为 2 以上的芳香族、脂肪族（包括脂环族）多异氰酸酯都可用于聚氨酯泡沫塑料的制备，在一些文献以及实际上的特殊泡沫塑料中也用到脂肪族等不黄变异氰酸酯，甚至还有含 P、Br 等特殊元素的特殊异氰酸酯。但作为聚氨酯泡沫塑料的多异氰酸酯原料，最常用的是甲苯二异氰酸酯和多苯基多亚甲基异氰酸酯等。

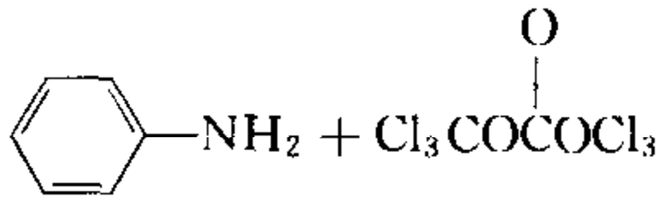
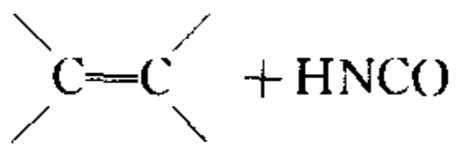
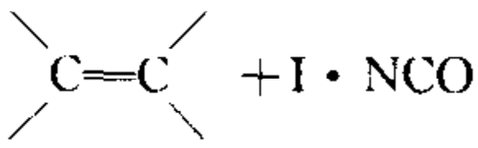
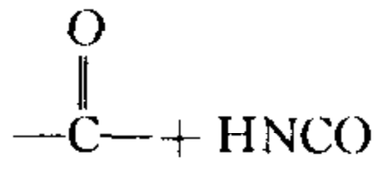
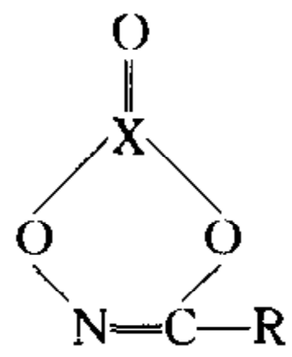
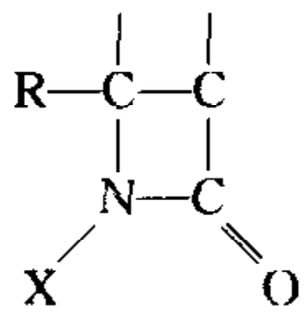
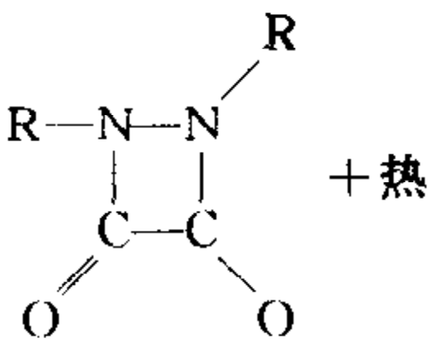
部分异氰酸酯的品种和结构见表 3-1。

表 3-1　几种多异氰酸酯的品种与结构

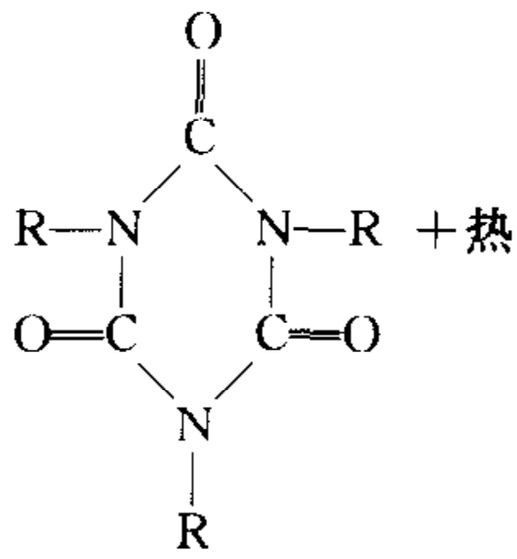
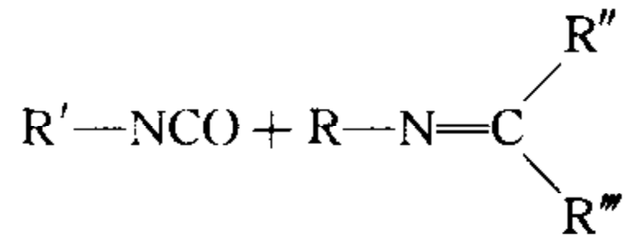
化学名称	化学结构	用途
甲苯二异氰酸酯	 （含 2,4-、2,6-两种异构体）	软泡，半硬泡，硬泡等
MDI、胺化 MDI	 以及含碳二亚胺的改性 MDI 等	半硬泡、高回弹泡沫、微孔聚氨酯弹性体
多亚甲基多苯基多异氰酸酯	 $n=1,2,3,\cdots$	硬泡
1,1-异亚丙基亚(环已基异氰酸酯-4)		不变黄泡沫制品
甲基环已烷二异氰酸酯(氢化 TDI)		不变黄泡沫制品
含磷异氰酸酯		耐燃泡沫制品
混合苯二亚甲基二异氰酸酯		不变黄泡沫塑料

有机异氰酸酯的合成方法已有 27 种以上，如：伯胺或其盐的光气化反应制异氰酸酯的方法，硝基化合物与一氧化碳反应直接合成异氰酸酯，异氰酸与烯烃反应合成异氰酸酯，等等，其中光气化方法是最具工业化的重要方法，其它方法大多处于实验室和小规模试验阶段，尚未工业化。表 3-2 列出合成有机异氰酸酯的 20 多种方法。

表 3-2　有机异氰酸酯的合成方法

反　　应	反　应　式
1. 光气化法	$R—NH_2+COCl_2$
2. 硝基化合物与一氧化碳	$R—NO_2+CO+C_2H_5OH$
3. 胺与二烷(苯)基碳酸酯	$R—NH_2+(RO)_2CO$
4. 胺与一氧化碳氧化	$R—NH_2+CO+C_2H_5OH+\frac{1}{2}O_2$
5. 芳胺与二(三氯甲基)碳酸酯	
6. 烯烃与异氰酸	
7. 烯烃与碘化异氰酸盐	
8. 酰叠氮分解	$R—CON_3+$热
9. 酰胺与草酰氯	$R—CONH_2+(COCl)_2$
10. 胺与草酰氯	$R—NH_2+(COCl)_2$
11. 氯化物与异氰酸	$R—Cl+HNCO$
12. 氨基甲酰氯的分解	$R—NHCOX+$热
13. 酸酐与异氰酸	$(R'CO)_2O+HNCO$
14. 羰基化合物与异氰酸	
15. 氯化物与氰酸钠	$R—Cl+NaOCN$
16. 有机含氯金属氧化物与尿素	$(R—MCl)_nO+H_2NCONH_2$
17. 异腈的氧化	$R—NC+O$
18. 腈的亚硫酸酯、腈的碳酸酯的热分解	
19. β-内酯的转移	
20. 胺与亚胺基甲酰氯	$R—NH_2+Cl—CO—NR_2$
21. 1,2-二氮丁啶酮的热分解	

续表

反　　应	反　应　式
22. 异氰脲酸酯的热分解	
23. 胺与 $SOCl_2$ 反应后再光气化	$R—NH_2+SOCl_2 \longrightarrow R \cdot NSO$
	$R \cdot NSO+COCl_2$
24. 莱森(Lessen)转移	$R—CONHX+碱$
25. 二氯代异氰化物的水解	$R—N—CCl_2+H_2O$
26. 叠氮与一氧化碳	$R—N_3+CO$
27. 胺与异氰酸酯的交换	

3.2　伯胺-光气化法工艺

3.2.1　光气化法的基本原理

伯胺与光气（碳酰氯）反应合成异氰酸酯是最重要的异氰酸酯合成方法，目前大型异氰酸酯装置一般都采用光气化生产工艺。

光气合成：一氧化碳与氯气经净化、干燥处理后，按为 CO：Cl_2＝1.1∶1 的摩尔比，混合后输入至管状反应器。以活性炭为催化剂，温度为 100℃左右，转化率高达 98%～100%，反应热用循环热水或循环油排除。

最初采用一步高温光气法反应制备异氰酸酯，由于副反应多、收率低，此工艺已淘汰。后来发展成二步光气化反应，即首先冷光气化，然后热光气化。

冷光气化反应是在 0～70℃稳定范围内进行，其间主要发生如下反应：

$$R—NH_2+COCl_2 \longrightarrow R—NHCOCl+HCl$$

$$R—NH_2+HCl \longrightarrow R—NH_2\cdot HCl \quad 以上2个为主反应$$

$$R—NH_2+R—NHCOCl \longrightarrow R—NH_2\cdot HCl+R—NCO$$

$$R—NH_2+R—NCO \longrightarrow R—NHCONH—R$$

热光气化反应是将冷光气化反应液在80～200℃稳定范围内进一步与光气反应，其间主要发生如下几种反应：

$$R—NHCOCl \longrightarrow R—NCO+HCl$$

$$R—NH_2\cdot HCl+COCl_2 \longrightarrow R—NCO+3HCl \quad 以上2个为主反应$$

$$R—NH_2\cdot HCl+R—NCO \longrightarrow R—NHCONH—R+HCl$$

$$R—NHCONH—R+COCl_2 \longrightarrow 2R—NCO+2HCl+焦油状物质$$

从光气化反应过程看，副反应生成的脲类化合物进一步消耗光气，形成焦油状废料，降低了异氰酸酯的收率。因此，为了减少在冷光气化过程中形成脲类化合物，提高异氰酸酯产品收率，一般是在冷光气化之前，将胺类化合物先与盐酸或二氧化碳生成胺的盐酸盐或碳酸盐，尤其是脂肪族类化合物更是如此。

芳香族异氰酸酯的工业制造方法，各公司不同的装置水平采用的工业虽有差异，但基本上遵循如下几个步骤。

① 胺类化合物溶解在氯苯、邻二氯苯、甲苯等惰性芳香族溶剂中，光气也与相同的溶剂组成光气溶液（或以气态形式），二者在冷光气化反应釜中70℃以下反应。

② 冷光气化反应釜中出来的浆状物输送到1～3只串联的热光气化釜中，各反应釜温度逐步提高，一般控制在100～200℃范围（温度上限主要取决于所选溶剂的沸点）并补通光气几个小时。

③ 从最后一只热光气化釜中输出的反应混合物经惰性气体如氮气或甲烷吹气几小时，以脱除反应副产的HCl及未反应的残余光气。然后分馏出溶剂、异氰酸酯产品及残渣等。异氰酸酯的收率一般在85%～95%之间。

光气法生产工艺有以下五种：釜式间歇法生产工艺，釜式连续化生产工艺，高温一步法生产工艺，加压法生产工艺，塔式连续化生产工艺。

3.2.2 几种光气化工艺

3.2.2.1 釜式间歇法生产工艺

釜式间歇法是异氰酸酯工业化生产初期采用的工艺。其特点是流程简单，工艺易掌握，适于小批量生产，但设备利用率低，周期长，产品收率不高，质量不稳定，原料消耗定额高，劳动强度大，安全防护条件差。

该工艺流程如图 3-1 所示。由图 3-1 看出，该流程中主要由四部分组成：冷光气化系统、热光气化系统、蒸馏系统以及过量光气回收与破坏系统。

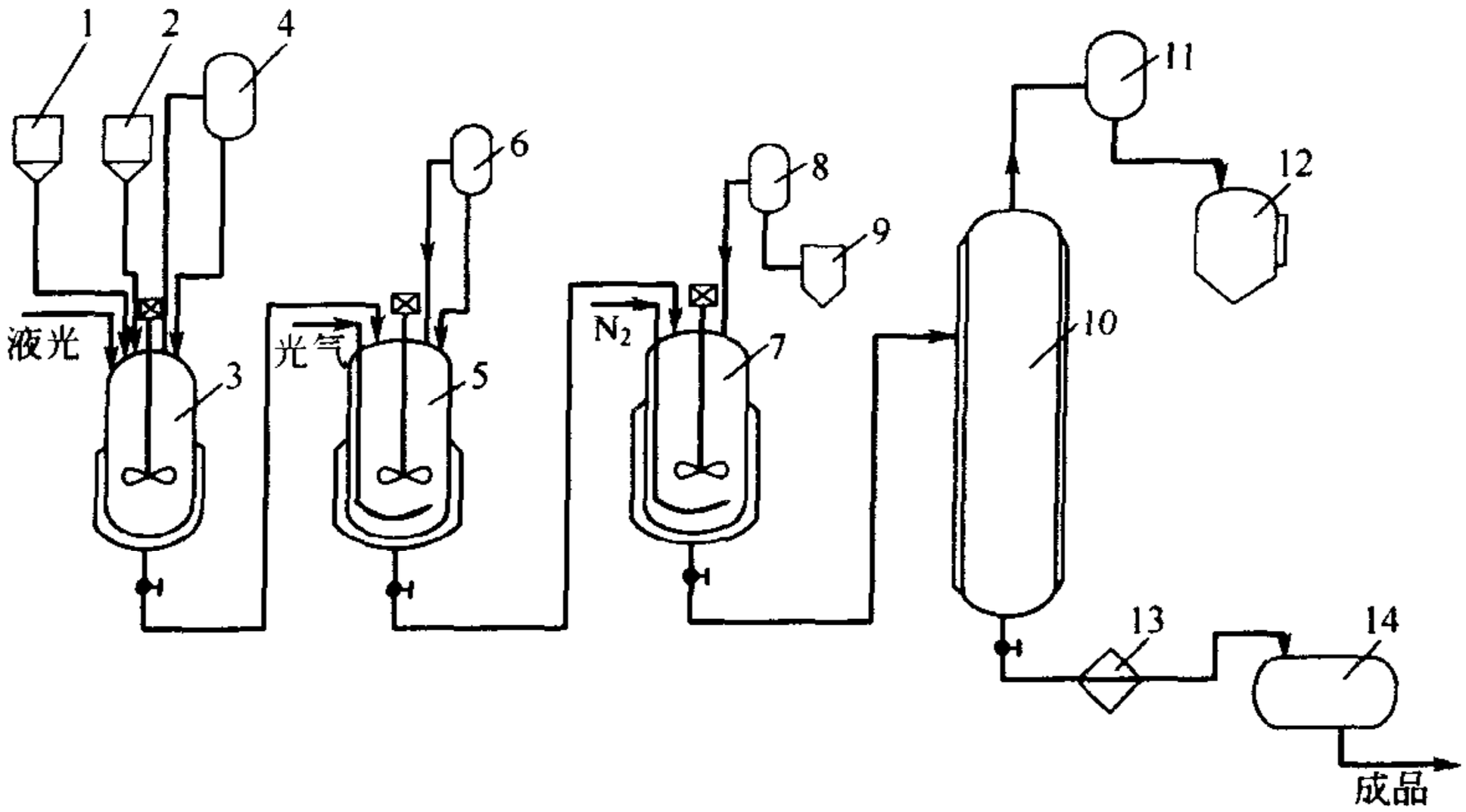


图 3-1 釜式间歇法生产工艺流程图

1—芳胺-氯苯溶液高位计量槽；2—氯苯高位计量槽；3—低温光气化釜；4，6，8，11—冷凝器；5—热光气化釜；7—吹气釜；9，12—氯苯贮槽；10—蒸馏塔；13—过滤器；14—成品贮槽

另一种间歇法工艺流程中将冷光气化反应与热光气化反应合并在一个反应釜中进行，为的是克服冷光气化反应生成的黄色浆状物输送的困难。但是这种流程，因“冷-热”在同一釜中进行，所以能量的损耗比较大。

间歇法生产工艺一般按以下几步进行。

（1）胺类溶解与光气溶液的制备　将二胺或多胺化合物溶于溶剂中，一般选用氯苯、邻二氯苯、甲苯、二甲苯等芳香烃惰性溶剂，大多采用邻二氯苯为溶剂。因为邻二氯苯沸点高，热光气化温度也可相应提高，以加快反应速度。溶剂用量为胺类化合物的5～10倍（质量计）。光气经低温溶剂吸收后，组成约20%～25%的溶液。温度在0℃以下。

（2）冷光气化反应　在冷光气化釜中先置有0℃以下的20%～25%光气溶液。光气与胺的摩尔比为1～5，然后于70℃以下的温度内滴加胺类溶液，搅拌，维持反应约30min。生成的反应物是氨基甲酰氯及胺的盐酸盐等黄浆状物。胺与光气低温反应是放热反应，反应速度极快，瞬间集中放出大量热。必须有足够的热交换设备将反应热及时移出，保证冷光气化反应顺利进行。低温反应阶段的放热量约为8.368 kJ/mol胺。同时，为保证低温反应时减少脲类衍生物的产生，必须采用稀溶液、强搅拌及光气过量多等措施。物料的分散度与细度等因素也将直接影响后序热光气化反应以及产品总收率。

（3）热光气化反应　将冷光气化反应物料输至热光气化釜中，在强搅拌下，逐步升温并补通光气（必要时），维持反应物料温度在100～180℃约1～2h，直至浆状物质完全分解，反应物变成透明的褐色液体。反应温度视所选用溶剂的沸点而定，一般控制在溶剂的沸点以下。若以氯苯为溶剂时，热光气化的最终温度为120℃。

热光气化期间，升温速度很重要，一般控制在2 h内缓慢地将温度升温至100℃左右。升温速度过快，将使大量光气损失，直接影响到铵盐化合物与光气进一步反应，降低收率，难溶物沉淀增多，即使后期补通大量光气也难以使反应液由浊变成透明。

为克服热光气化过程中大量光气因汽化而损失，在实际操作中也有将热光气化釜冷凝器后面的出气阀关小，使热光气化釜带压操作，提高光气沸点，使光气回流而将氯化氢不断排出，保证反应有足够光气。但带压操作时对设备的安全性要求将更高。

（4）赶气与精馏　用惰性气体（氮气或甲烷等）在溶剂沸点以下温度范围内（100～200℃）赶除反应液中残余的光气与反应生成的部分 HCl 气，一般是常压操作，但也有带压操作，即是将赶气操作压力增至 0.26～0.28MPa（指以氯苯为溶剂），赶气温度 175～180℃。实践证明，带压赶气操作有很多优点：氮气量减少，酸度低、达 0.03%以下（以 HCl 计）。换言之，因赶气温度高，带压操作比常压操作赶除光气与氯化氢气体较为彻底。

除去光气与氯化氢之后的光气化液送至真空蒸馏系统。以除溶剂，精制异氰酸酯产品。一般最终异氰酸酯总收率以胺计约为 90%左右。

3.2.2.2　釜式连续化生产工艺

釜式连续化生产工艺是在釜式间歇生产工艺基础上发展起来的。该工艺的特点是产量大（与间歇法比较），设备利用率高，便于仪表集中控制，产品质量较为稳定。但仍存在着光气用量大、产率不高、脲类等副产物多、光气回收工序多等缺点。

所选用的溶剂仍为邻二氯苯、氯苯等惰性溶剂，溶剂用量是有机胺的 5～10 倍（重量计）。光气与胺的摩尔比为 2～3。在第一个冷光气化釜中约需 1.25mol 以上的光气。物料在第一个光气化釜中的停留时间约为 30～60min。在第二个热光气化釜中再补通 0.75mol 以上光气，物料在其中停留时间为 60～120min。

釜式连续化生产工艺流程见图 3-2。由图 3-2 看出，物料在各釜的流向是由釜底进入，经搅拌混合之后，在釜的上部溢流出来。一般对釜型的设计，要求采用高径比大一些为好。但由于釜型本身结构的局限性以及搅拌下出现物料返混现象，以致反应中生成的异氰酸酯基团（NCO）与原料有机胺或其盐酸盐之间相互接触而形成脲类化合物，从而降低成品的收率。

工艺过程大致如下：多胺溶液由贮罐 1、光气溶液由贮罐 5 按比例送入冷光气化釜 3 中，冷光气化釜的温度由冷冻盐水蛇管 6 控制在 100～160℃，光气与胺的摩尔比为 1.1～1.4，反应生成的氨基甲酰氯等浆状物溢流至中间贮罐 7。由泵先输至高温釜 12 中，

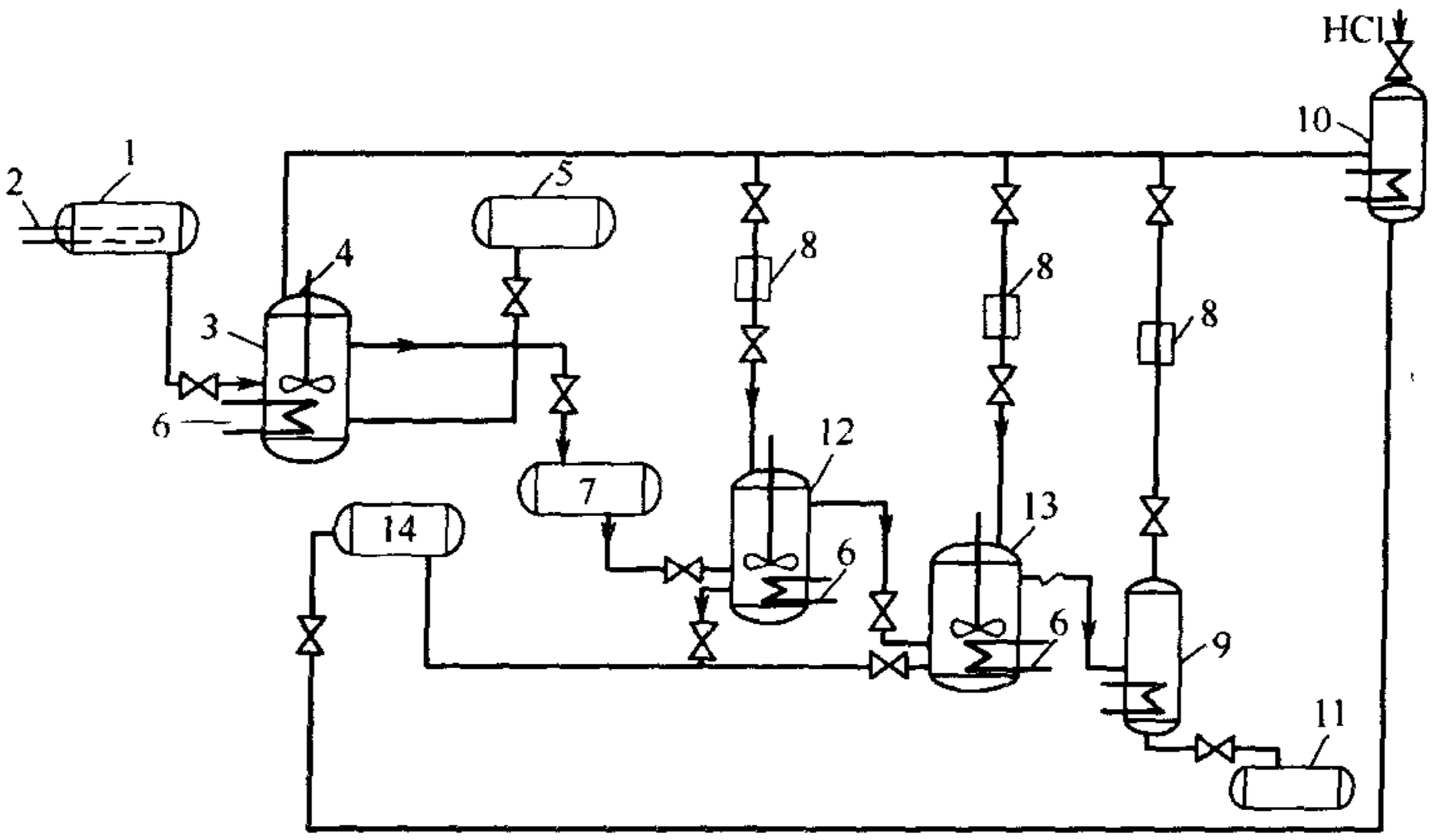


图 3-2　釜式连续化生产工艺流程图

1—胺溶液贮罐；2—加热器；3—冷光气化釜；4—搅拌器；5—光气溶液贮罐；6—冷冻盐水蛇管；7—中间贮罐；8—氯苯冷凝器；9—脱气釜；10—光气冷凝器；11—半成品贮罐；12—高温热光气化釜；13—热光气化釜；14—贮槽

温度控制在 100～160℃，30～60min，搅拌并补通光气，其用量为送入的氨基甲酰氯盐酸盐的 1～2mol。然后再进入热光气化釜 13 中，搅拌并补通光气，光气量为 0.1～0.5mol，温度可比高温热光气化釜的温度高，约在 130～160℃，为时 30～50min。反应中所产生的溶剂蒸汽经冷凝器回流，氯化氢气体及残余光气经冷冻盐水冷凝器（低温冷凝器）10 回收液态光气送至贮罐 14 中循环使用，从热光气化釜排出的透明反应液至脱气釜 9 中脱除残存的 HCl 与光气。11 是半成品贮罐，进而输至蒸馏工段处理。

在 3.2.1 小节中已叙及，有机胺与光气在冷光气化反应阶段主要生成的产物是有机氨基甲酰氯及有机铵盐化合物，热光气化反应阶段主要生成异氰酸酯化合物。为减少副反应，提高产率，关键是避免反应过程中有机铵盐与异氰酸酯接触，防止物料在流动过程中出现返混现象。所以有的厂家在釜式连续化工艺流程中将高温热光气化釜改成细而长的热光气化塔结构，取消搅拌装置。如图 3-3 所

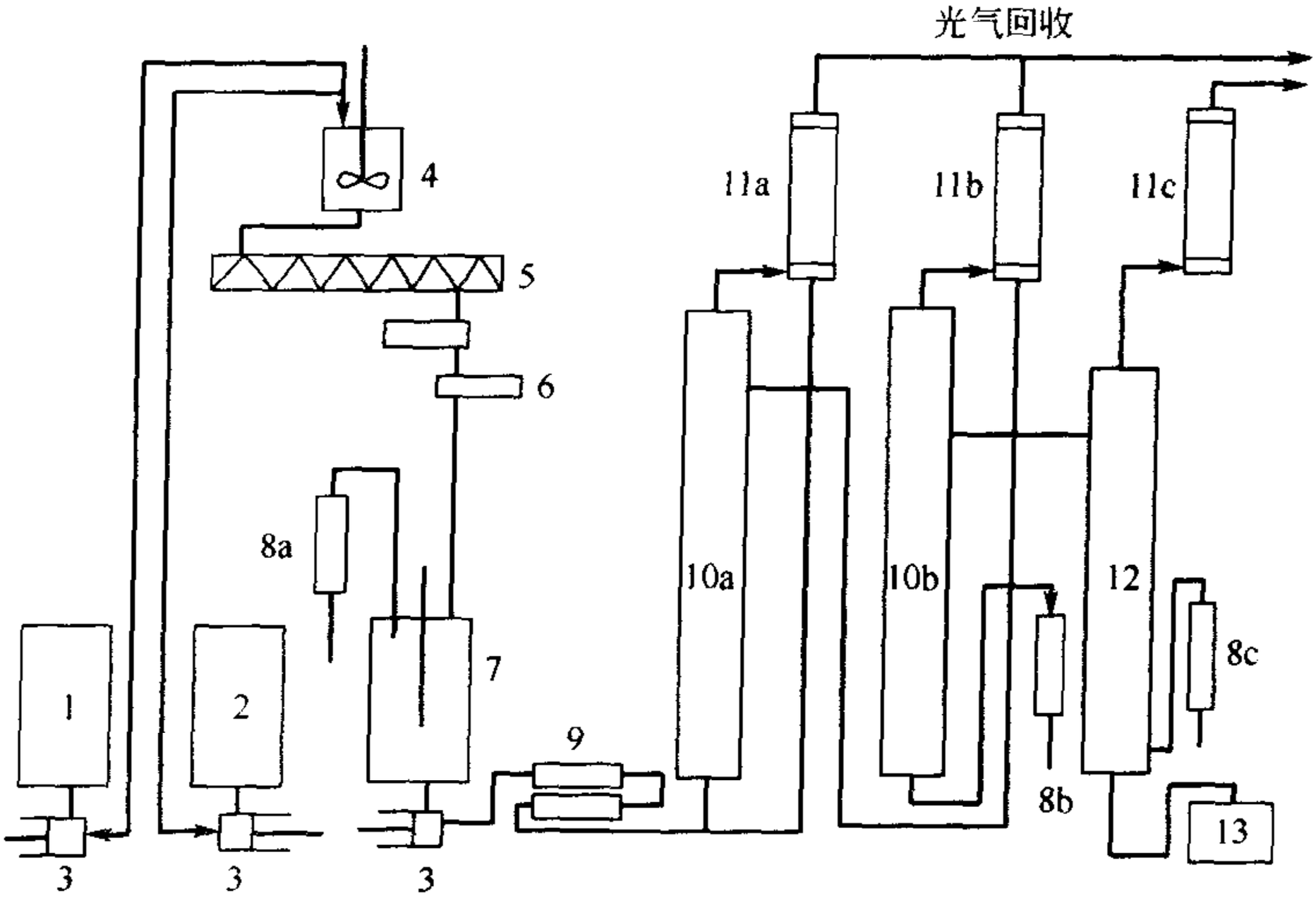


图 3-3　光气化反应流程图

1—二胺贮槽；2—邻二氯苯贮槽；3—计量泵；4—溶解槽；5—冷却器；
6—分散器；7—冷光气化釜；8a，8b，8c—流量计；9—预热器；
10a，10b—热光气化器；11a，11b，11c—冷凝器；
12—脱气塔；13—二异氰酸酯贮槽

表示的流程。

该流程的特点是：低温光气化时，因考虑到物料在低温区黏度大，混合困难，采用釜式冷光气化；高温光气化时，又考虑到物料返混所生成的脲类沉淀现象，选用塔式热光气化。这样改进后的流程就较为合理，从而使产品中固体沉淀物和焦油状物质少，产品质量与产率都相应提高。

3.2.2.3　高温一步法生产工艺

有机伯胺与光气反应一般采用二步法，即低温光气化与高温光气化。低温光气化的目的是使有机伯胺类化合物在低温情况下（即＜70℃）先生成铵盐（盐酸盐）及氨基甲酰氯化合物，减少副反应。但低温光气化后生成的中间体是黄色浆状物质，黏度大，输送相当困难。低温光气化又是放热反应，将释放出约 155kJ/mol 热量，为

维持低温状态，就需用大量冷冻盐水以排除反应热，才能确保低温光气化的正常进行。所以，二步法工艺的缺点是需要消耗大量的能量与输送黏稠液的计量泵。

高温一步光气化工艺就可以取消低温光气化工段，提高了反应速度，从而缩短了反应周期。

一般，氨基甲酰氯在70℃以下是稳定的，但温度超过80℃后，氨基甲酰氯即可分解成异氰酸酯及HCl：

$$R-NHCOCl \longrightarrow R-NCO+HCl$$

而有机铵盐亦可在80℃以上直接与光气反应生成有机异氰酸酯：

$$R-NH_2 \cdot HCl+COCl_2 \longrightarrow R-NCO+3HCl$$

鉴于以上反应原理，一步高温法必须控制反应温度在80℃以上，一般在120～200℃的范围，可得到较高收率。而所需光气用量较一般工艺少，如果采用两个串联反应器进行光气化，则光气过量较少，约5%～20%。

该法能连续地在两个可加热的耐酸钢质反应器里进行。反应器装有叶轮式搅拌器，并具有一光气与胺溶液的入口，以及一个移去反应混合物的出口，还附有一回流冷凝器，以除去在反应过程中产生的氯化氢与残余光气。

该工艺的具体过程是：先将15%浓度的胺溶液预热到100℃，与光气同时按比例送至第一个反应器中，控制反应温度在120～160℃之间，光气用量为有机胺所需的理论量。在第一个反应器中，当转化率达到75%～88%时，物料就溢流到第二个反应器中，控制温度与第一个反应器相同，并补通光气，其用量为理论量的5%～20%。在第二个反应器中，当转化率为93%～96%时，反应混合物自第二个反应器转入收集器，并用干燥氮气赶除HCl及光气。

用这个方法制得的异氰酸酯纯度很高，用真空蒸馏除去少量杂质与溶剂后，异氰酸酯纯度可达到99%以上。含有少量异氰酸酯的初馏溶剂就循环用于第一反应器，不需分离清洗装置，从两个反

应器分离出来的过量光气可在除去 HCl 后循环使用。

如在一个容量为 28.5L、具有一回流冷凝器与叶轮搅拌器的耐酸反应器中已置有预热到 160℃的邻二氯苯光气饱和液。预热到 100℃的 2,6-甲苯二胺溶液以 6g/min 的速度，光气以 9.6g/min 的速度同时进入反应器进行反应。反应物料自第一反应器溢流至第二反应器中，按 1.9g/min 速度补通光气，控制第二个反应温度为 160℃。用于氮吹气之后，真空蒸馏，得到的 2,6-甲苯二异氰酸酯其得率为 94%（以胺计），纯度为 99%。

另一种一步高温法制异氰酸酯的工业生产流程，见图 3-4 所示。

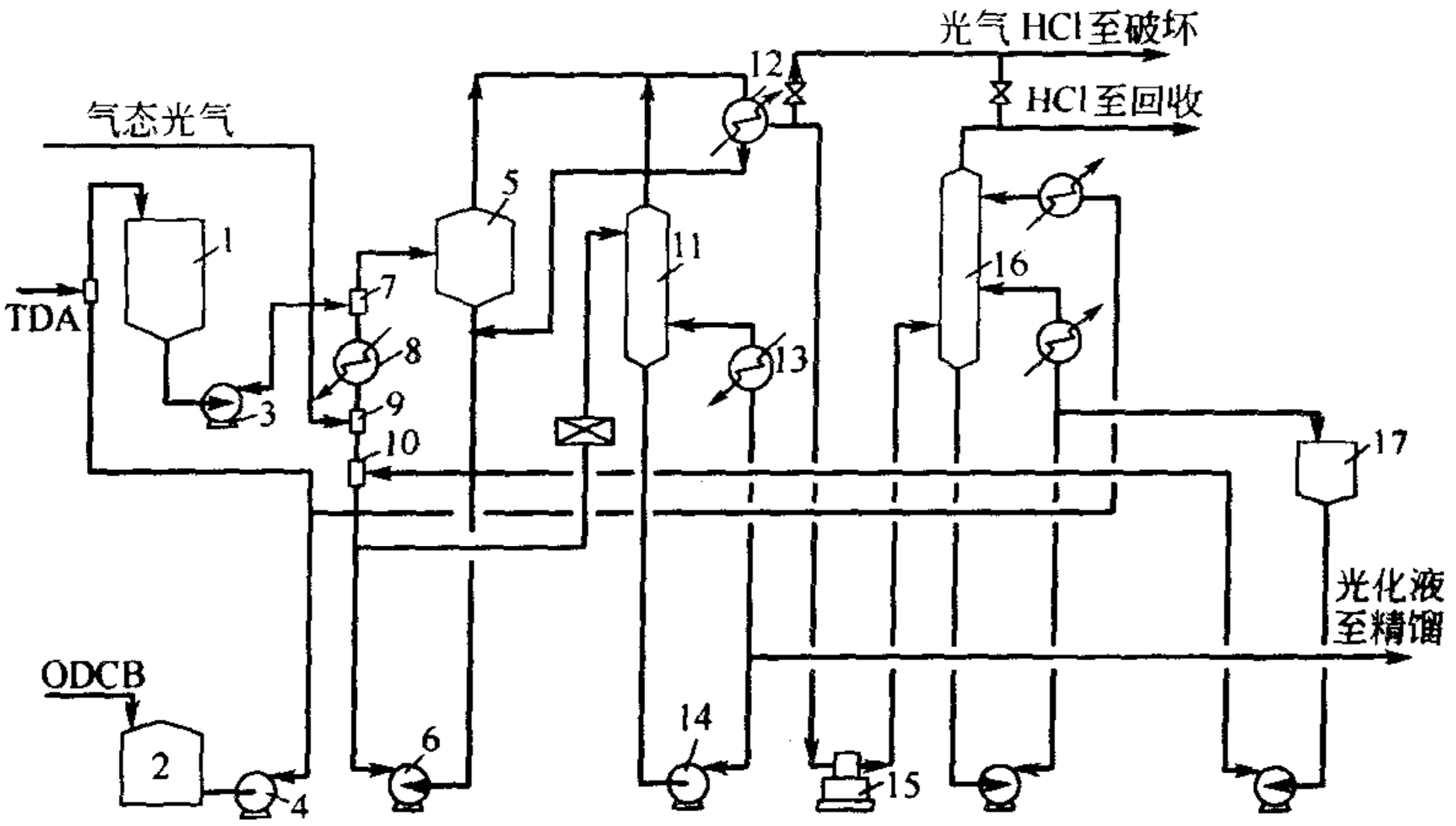


图 3-4　一步高温法工业生产工艺流程

1—胺溶液贮槽；2—二氯苯贮槽；3，4—计量泵；5—分离器；6，14—循环泵；7，9，10—混合器；8—加热器；11—脱气塔；12—冷凝器；13—再沸器；15—压缩机；16—光气吸收塔；17—贮槽

该工艺过程的特点是：光气化反应是在管道中进行（温度 150℃，高速循环），光气化液采用高温脱气法除残余光气与氯化氢，光气回收则采用加压法常温吸收进行。

甲苯二胺与邻二氯苯组成质量分数为 16%溶液，贮于贮槽 1

中，由计量泵 3 输入到混合器 7。气态光气与光气回收溶液（含 25%光气）分别进入混合器 9、10 后，被加热器 8 加热到 150℃以上，迅速与二胺溶液混合进入一种特殊结构的管道，此时，组分的温度 150℃，压力 0.1MPa，反应过程中生成的 HCl 气，从分离器 5 顶部排出。其它物料由循环泵 6 高速循环，物料在管道中的流动雷诺数在 10^6 以上，整个循环量是排出 TDI 半成品量的 50～100 倍。光气化液从光气化反应区输出进入脱气塔 11 塔头，脱气塔温度 150～200℃，压力 0.1MPa，物料在脱气塔内停留时间 30min 至 1h，由脱气塔塔顶排出光气、溶剂、HCl 的混合气再经冷凝器 12 冷凝，有 10%溶剂回流到反应区，从脱气塔 11 底部放出的甲苯二异氰酸酯-邻二氯苯溶液中水解氯已下降到 0.03%。

未经冷凝器 12 冷凝下来的光气-HCl 气经压缩机 15 增压到 0.5MPa 后，从光气吸收塔 16 底部进入，吸收塔温度 20℃，塔内物料因吸收光气放热，使塔底温度上升到 50℃，因此，为保持塔内温度，使用 10℃冷水循环冷却。由塔底排出的吸收液含光气 25%，进入贮槽 17，未经吸收的光气从塔顶排出后再次冷冻回收，冷冻器的温度 0～5℃。此时，排出的 HCl 中只含 10mg/kg 光气，送至制盐酸工段。

3.2.2.4　加压法生产工艺

如前所述，有机胺与光气反应制取有机异氰酸酯一般在常压下分两步反应进行：

$$R-NH_2+COCl \rightleftharpoons R-NHCOOCl+HCl \quad (3\text{-}1)$$

$$R-NHCOCl \longrightarrow R-NCO+HCl \quad (3\text{-}2)$$

从反应（3-1）看出，气体混合物中光气与 HCl 的体积没有变化，提高压力不会使反应（3-1）从左到右的反应产生任何不利情况。反应（3-2）的情况就不同，只有在常压或真空下，及时地移去反应所生成的 HCl 气体，才有利于氨基甲酰氯分解成异氰酸酯。

然而，与此相反，不论是反应（3-1）还是反应（3-2），在操作压力于 1.0～5.0MPa 之间进行，将得到较高收率的异氰酸酯。在理论上大量增高压力会引起反应（3-2）的逆反应，阻碍了异氰

酸酯的形成。高压法能增加收率，主要原因可能是在加压下能使光气在高温时的溶解度增加。

加压法的其它特点如下。

① 在高压下，减少了从氯化氢中分离过剩光气的问题。因光气在高压下易于冷凝回收，从而使光气回收设备缩小，且产生的氯化氢不含或少含光气，操作上也较安全。

② 高压下进行，在第二步反应中，可使反应物料中有较高的异氰酸酯浓度，提高了蒸馏效率。

③ 可用低沸点的溶剂作为稀释剂，这样只要通过简单的精馏就可分出异氰酸酯，节约能源。

加压法生产异氰酸酯的流程见图 3-5 所示。由该流程生产，将获得较好的收率。所用光气必须过量，一般为理论量的 100%或较高(150%～350%)；反应温度控制在 80～115℃；压力为1.0～5.0MPa。

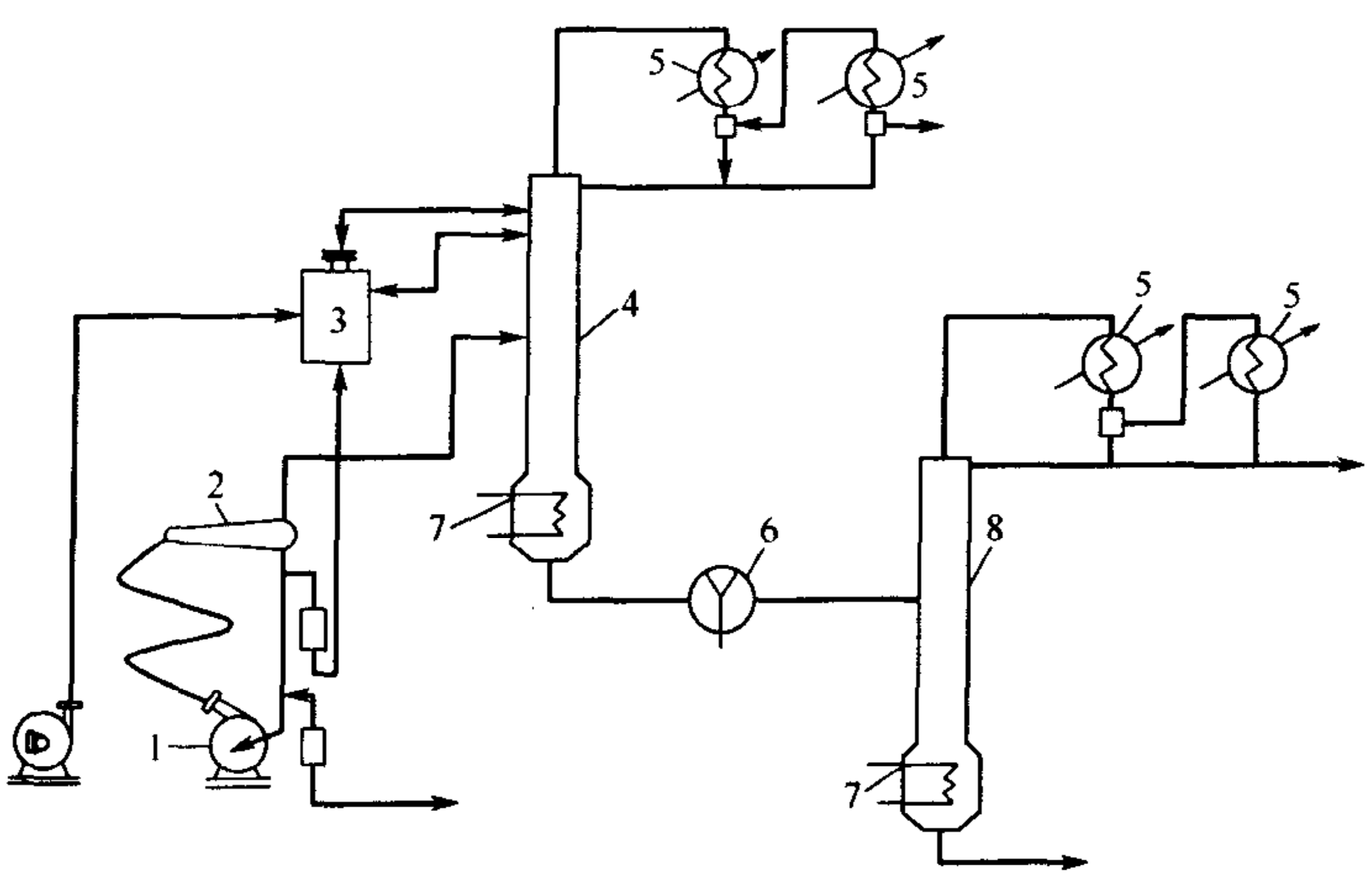


图 3-5　加压法生产有机异氰酸酯流程

1—循环泵；2—分离器；3—平衡槽；4—高压光气化塔；

5—冷凝器；6—泄压阀；7—加热器；8—常压操作塔

有机胺溶液经管道进入反应循环区内，光气也自管道经平衡槽3、按比例进入液体循环泵 1、分离器 2（最好是由卧式锥形倾析器

组成的反应区内高速循环反应，其循环速率是单位时间内所加入的物料总体积的 20～30 倍。用文丘里装置代替反应圈 1、2、3、4 的作用也可以）。第一步反应的混合物料自分离器出去，然后经管道进入高压光气化塔 4 的中部。该塔操作压力为 1.0MPa 以上，塔底温度 145℃，塔顶温度 80℃。反应所生成的 HCl 气经二级冷冻回收光气后排出，生成的异氰酸酯、溶剂及光气则经泄压阀 6 送到常压操作塔 8 中部作进一步处理，反应产品从管道输出至脱气、精馏工段。

如反应系统总体积为 15L。溶于异丁基异丁酸酯的 12.75%甲苯二胺溶液以 94kg/h 速度连续通入，液态光气的通入速度为 48.6kg/h，即光气用量超过理论量的 150%。系统中液体循环量为在同时间内进入液料总量的 20 倍，在反应区的温度保持在 110℃，压力为 1.5MPa。

反应混合物以 142.6kg/h 速度通过管道，从反应区流出进入高压光气化塔 4，该塔高 1.5m，内径 35cm，内装拉希环。塔内温度用 33kg/h 的蒸汽通过加热器 7 加热，保持塔底温度为 145℃，塔顶温度为 82℃，塔内的压力为 1.5MPa。反应所产生的 HCl（100mol HCl 中含 2.5mol 光气）从塔 4 顶部经 20℃的冷凝器 5 及－20℃的冷凝器 5 冷凝回收光气后排出。由塔 4 底部排出的反应物料组成如下：

甲苯二异氰酸酯	16.5kg/h
异丁基异丁酸酯	82kg/h
光气	20.2kg/h

塔 8 是常压操作，底部温度为 158℃，顶部温度约为 70℃。甲苯二异氰酸酯与溶剂从管道排出，然后用一般工艺处理制得纯二异氰酸酯，收率为 96.6%。

3.2.2.5　塔式连续化生产工艺

塔式连续化工艺是目前制备有机异氰酸酯较为先进的生产工艺。该工艺体现了光气消耗定额低、产量大、收率高、产品质量稳定、可实现自动化、大型化等特点。

塔式连续化生产工艺中关键设备是光气化塔、吹气塔以及薄膜蒸发器。其中光气化塔的高径比为 5～30∶1，最好 5～10∶1。内装拉希环填料或接触板式塔，以增加气液间的接触。光气化塔的温度分布由塔顶 40℃向下逐步增高，到塔底 180℃。塔底的温度取决于溶剂的沸点，若以氯苯为溶剂时，则塔底温度为 130℃；若以邻二氯苯为溶剂时，则塔底温度为 180℃。一般塔内温度分两段，塔的上部温度为 40～100℃，塔的下部温度为 100～180℃。吹气塔控制温度一般在溶剂沸点之下，塔底进干燥氨气或甲烷等惰性气体，以排除自光气化塔出来的反应物料中存在的 HCl 与 $COCl_2$。薄膜蒸发器可采用竖式、卧式、降膜式或升膜式均可，其作用是真空蒸除溶剂及低馏分物质。

塔式连续化工艺流程如图 3-6 所示。

由该流程看出以下优点。

① 多胺氯苯溶液直接进塔反应，无需添置多胺成盐设备，克服了多铵盐酸盐浆状物黏度高、难以输送的困难。

② 物料在光气化塔内流动方向，采用连续对流方式。这样有利于及时排除反应生成 HCl 气体，光气得到充分利用，不需补通光气。

③ 采用刮板式薄膜蒸发器，产品受高温作用时间短，形成聚合物少，产品黏度低。

④ 全流程管路出口部分均由干燥器闭合，可防止湿气进入系统以引起设备腐蚀、产品交联聚合等情况。

⑤ 全流程各控制点集中控制操作，可实现自动化生产。

工艺条件如下：

① 多胺氯苯溶液浓度　5%～20%；

② 光气/胺基物质的量之比　1.1～1.2；

③ 压力　常压或稍高；

④ 物料在光气化塔内停留时间　小于 2h；

⑤ 温度分布：

塔顶部温度 40～50℃；

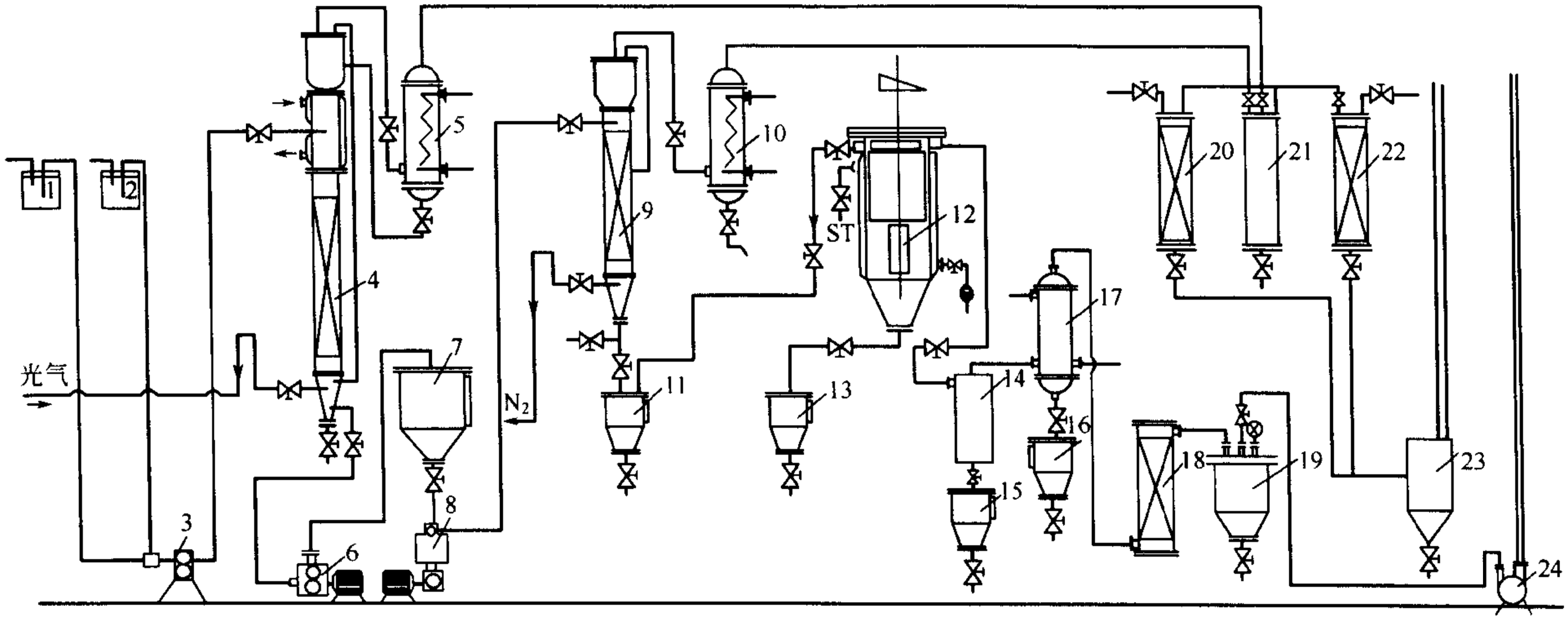


图 3-6 塔式连续光气化新工艺制多异氰酸酯流程

1—胺溶液高位槽；2—氯苯高位槽；3，6—齿轮计量泵；4—光气化塔；5，10，17—冷凝器；7—光化液贮罐；8—活塞计量泵；9—吹气塔；11—吹气塔贮罐；12—刮板式薄膜蒸发器；13—成品贮罐；14—气液分离器；15，16—氯苯贮罐；18—干燥器；19，21—缓冲罐；20，22—催化分解破坏塔；23—气液分离器；24—真空泵

塔中部温度 100～110℃；

塔底部温度 120～130℃；

⑥ 溶剂为氯苯，含水量＜100mg/kg。

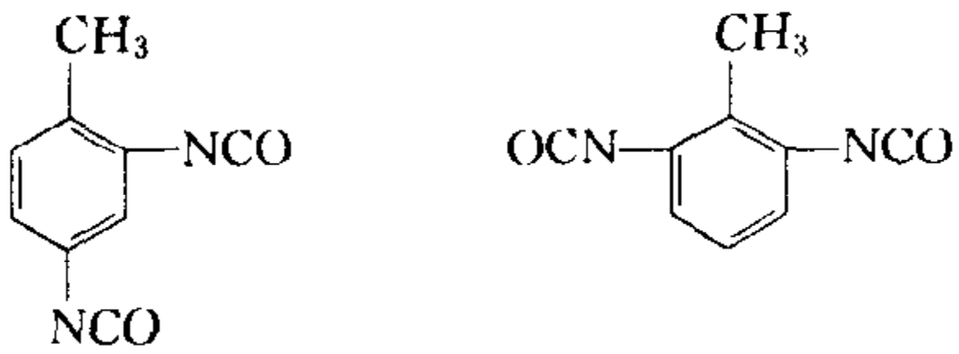
工艺过程大致如下：有机多胺溶液经计量泵 3 自塔的上部进入，光气由塔的底部进入。光气用量为有机胺所需的理论光气量或过量 10%～20%。在光气化塔 4 中反应生成的 HCl 气体与残余光气从塔顶经冷凝器回流氯苯后排出，反应产品从塔底排至中间贮罐 7。带有微量 HCl 及 $COCl_2$ 的反应粗产品，经计量泵 8 进入吹气塔 9 的上部，干燥氮气由塔底进入，控制温度 130～180℃，以赶除盐酸和光气。从吹气塔 9 底部出来的异氰酸酯溶剂经真空薄膜蒸发器 12 蒸出溶剂。溶剂由冷凝器 17 冷凝回收循环使用。从真空薄膜蒸发器底部出来的是粗异氰酸酯或 PAPI 产品。若需精品 MDI，则还要作进一步精馏处理。

3.2.3 TDI 和 MDI 的光气化合成方法

下面以聚氨酯泡沫塑料最常用的 TDI 和 MDI 为例，介绍光气化方法合成异氰酸酯的工艺过程。

3.2.3.1 TDI 的合成

甲苯二异氰酸酯（简称 TDI）一般有两种异构体，即 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯：



2,4-TDI　　2,6-TDI

由于合成路线或原料规格不同，可制得含量不同的三种异构体产品：纯 2,4-甲苯二异氰酸酯，商品名称为 TDI-100；2,4-甲苯二异氰酸酯含 80%和 2,6-甲苯二异氰酸酯含 20%的产品，商品名称为 TDI-80；2,4-甲苯二异氰酸酯含 65%和 2,6-甲苯二异氰酸酯含 35%的产品，商品名称为 TDI-65。三种 TDI 异构体的生产工艺流

程见图 3-7。

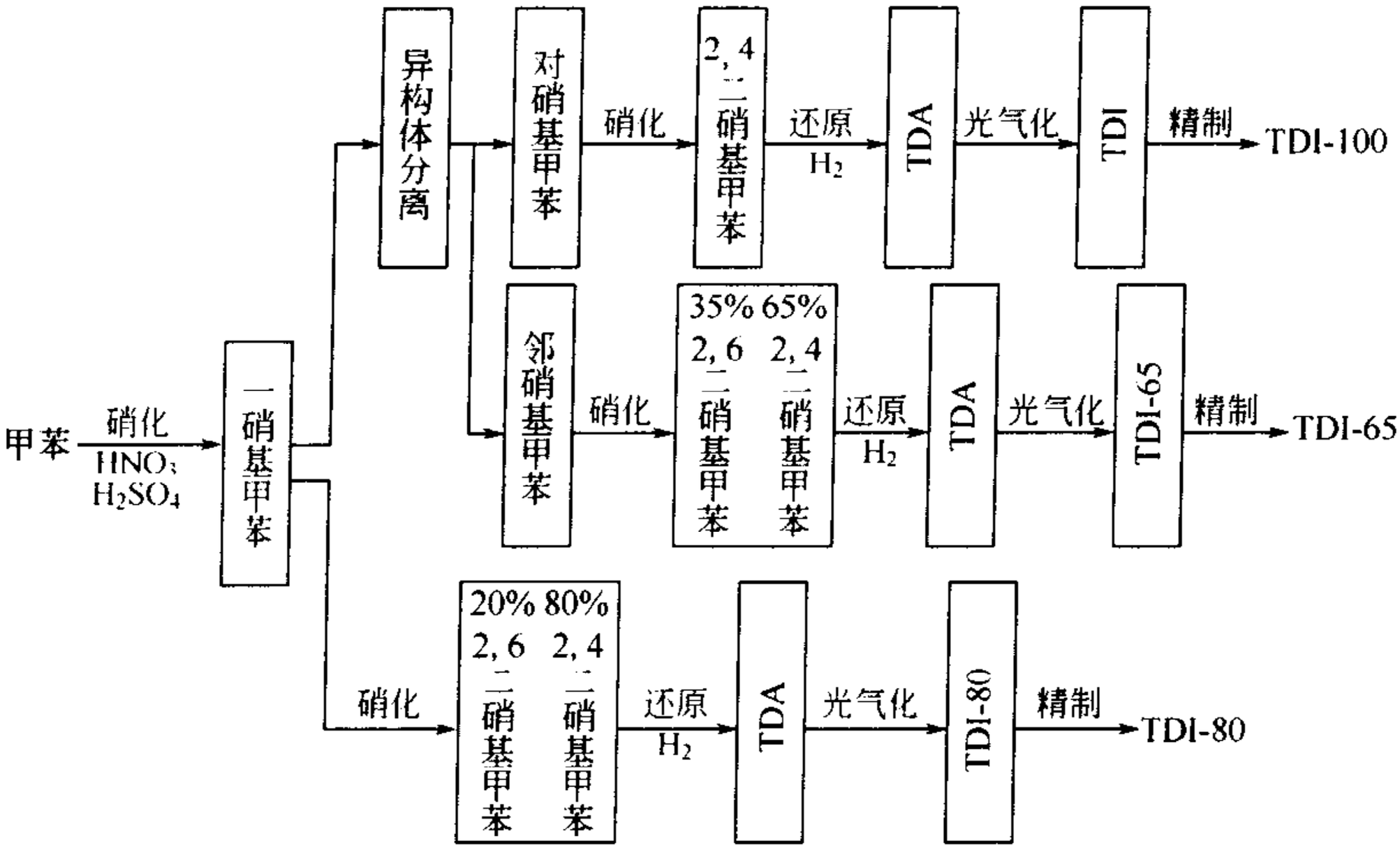
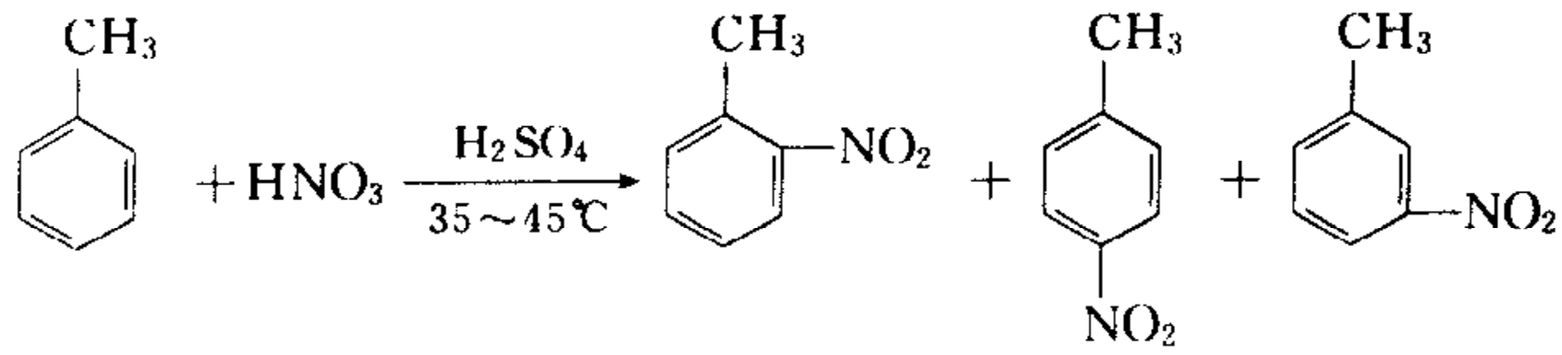


图 3-7　三种 TDI 异构体产品的生产工艺流程图

甲苯二异氰酸酯是由甲苯二胺与光气所合成，而甲苯二胺由二硝基甲苯加氢还原合成，二硝基甲苯由甲苯进行硝化反应而得。

（1）二硝基甲苯的合成　二硝基甲苯（DNT）的合成有两种方法：第一种方法为二次二硝化法，第二种方法为一次二硝化法。先介绍第一种方法。

以甲苯为原料，采用 25%～30%硝酸和 55%～58%硫酸的混酸，在 35～45℃下进行硝化，得到硝基甲苯混合物，其中对硝基甲苯含量为 35%～40%，邻硝基甲苯含量为 55%～60%，间硝基甲苯含量为 2%～5%。混合物可分离，得到三种较纯的硝基甲苯异构体。反应式为：



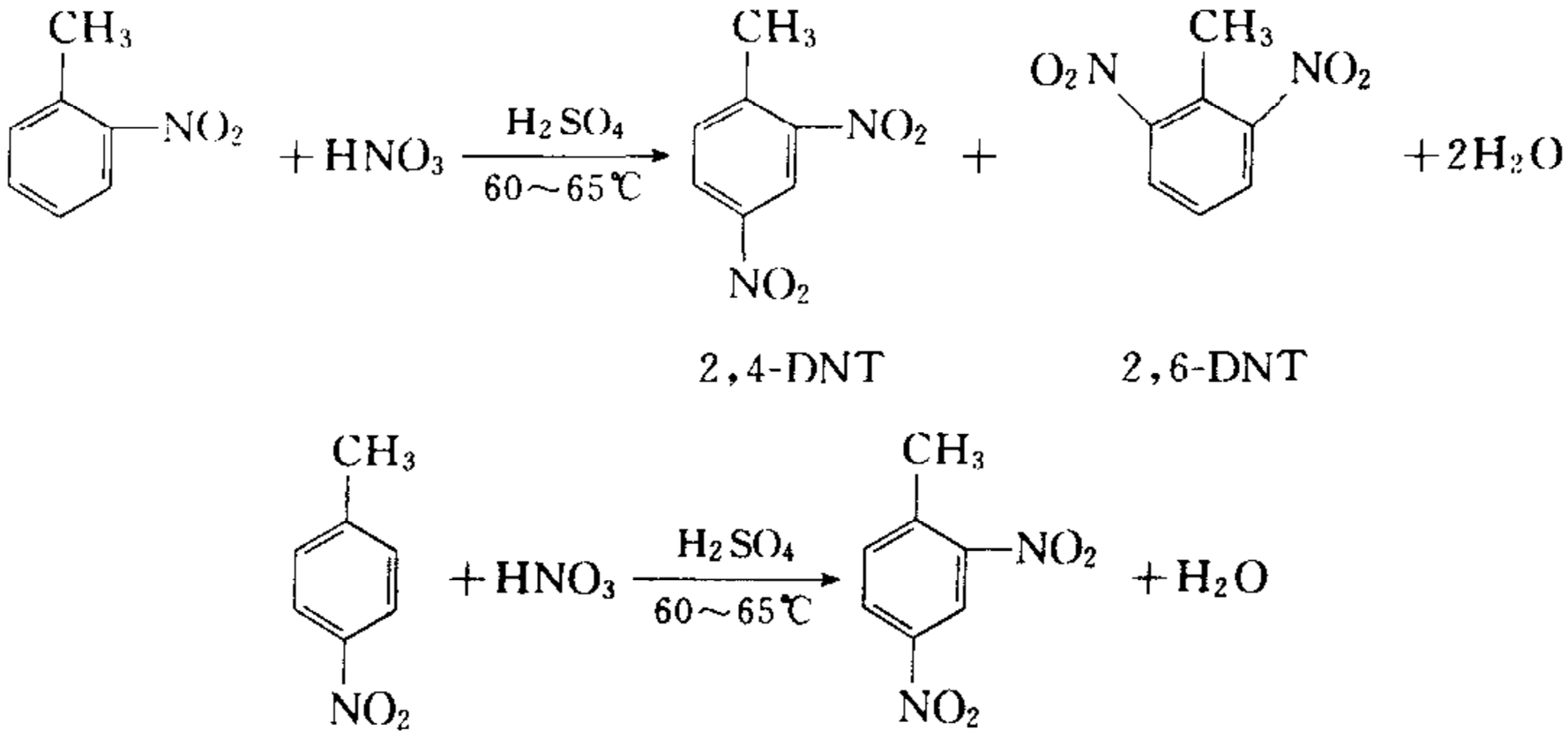
若是生产 TDI-80，则上述硝基甲苯混合物不经分离，进一步

用含 60%硝酸与 30%硫酸的混合液进行二次硝化，制得二硝基甲苯，其异构体比例为：2,4-DNT 占 80%，2,6-DNT 占 20%。然后粗产物 DNT 经水洗（无离子水）、碱洗（氨水）和水洗三个串联的洗涤塔洗涤。采用氨水及无离子水的目的是精制，使 DNT 中没有重金属等杂质，不影响还原工段加氢催化剂的活性与寿命。

若是生产 TDI-65，则对上述混合物分离所得的邻硝基甲苯用 60%硝酸和 30%硫酸所组成的混酸在 60～65℃下进行二次硝化，得 2,4-二硝基甲苯含量为 65%、2,6-二硝基甲苯含量为 35%的混合物。

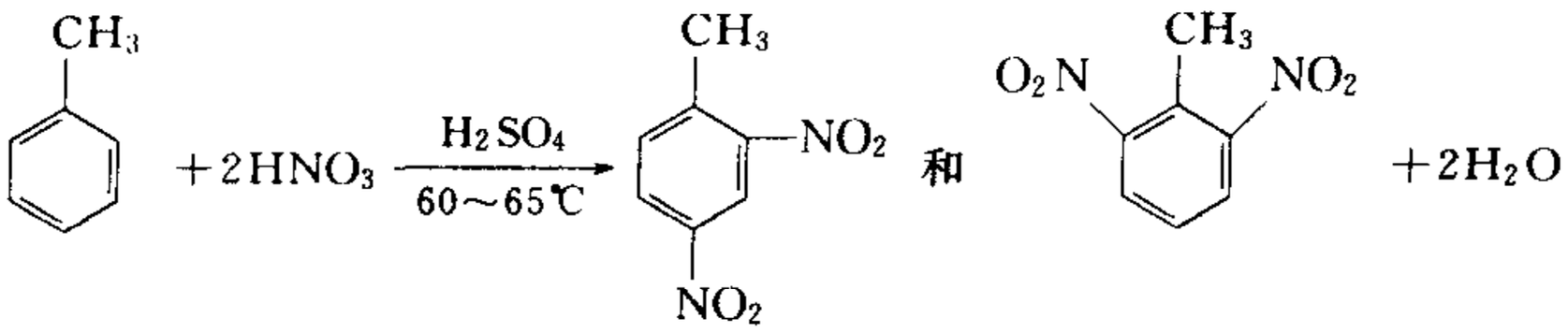
若是生产 TDI-100，则采用同样条件，对上述混合物分离所得的对硝基甲苯进行二次硝化，得 100% 2,4-二硝基甲苯。

二次硝化反应式为：



2,4-DNT　　2,6-DNT

甲苯的一次二硝化法方法为：采用由 64.0%硫酸、27.2%硝酸、8.8%水组成的混酸，在 60～65℃下，对甲苯进行硝化，得到二硝基甲苯混合物，其中 2,4-二硝基甲苯含量为 80%，2,6-二硝基甲苯含量为 20%。反应式为：

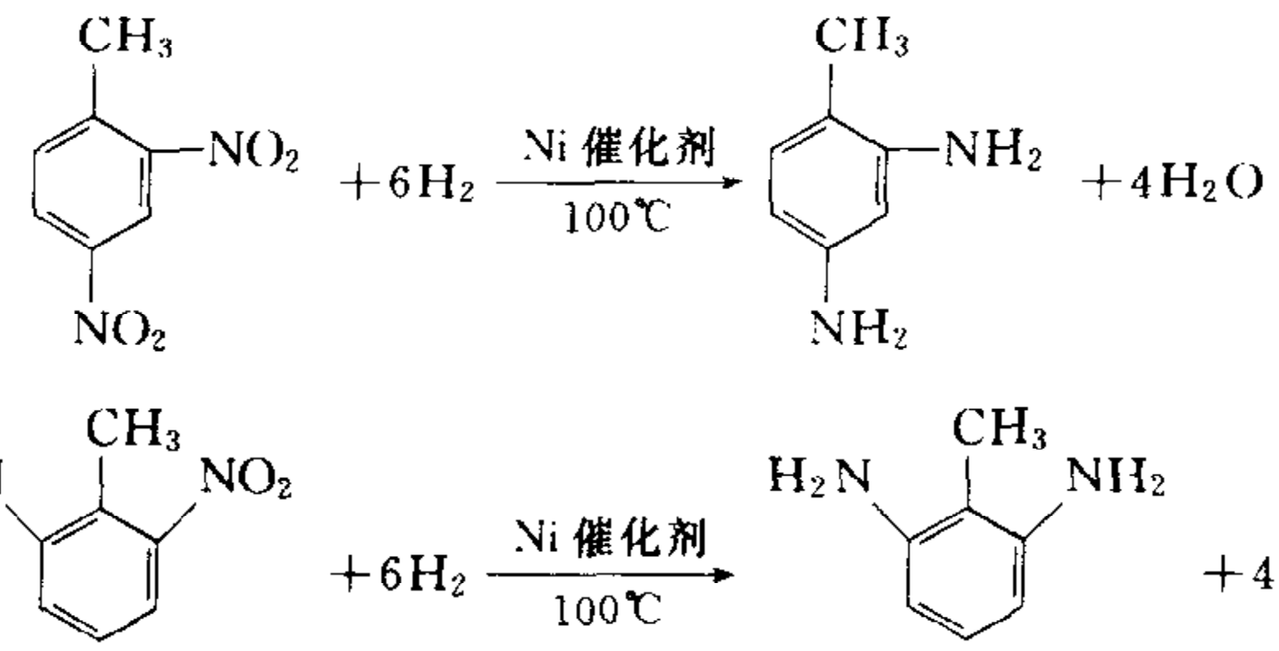


2,4-DNT　　2,6-DNT

（2）还原反应　将 DNT 配成甲醇溶液，添加 2%（质量）的

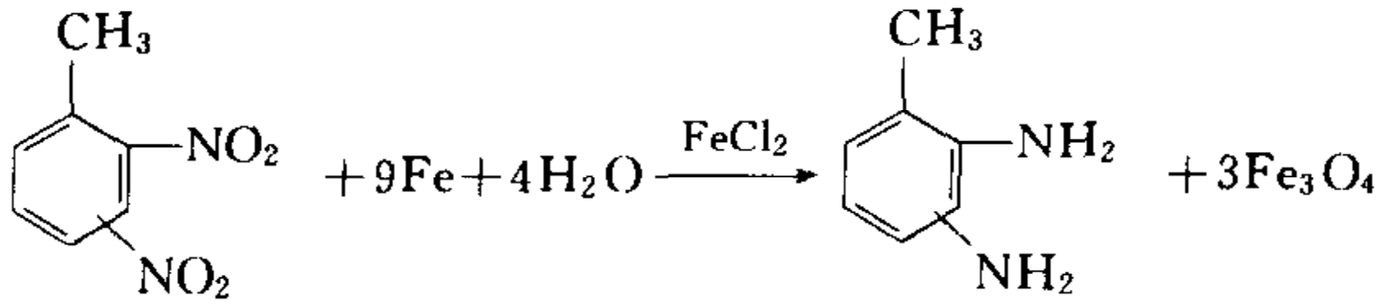
雷尼镍（Raney Ni）催化剂，连续地加入反应塔中，氢气压力为15～20MPa，反应温度为100℃，反应生成液的一部分循环用，其余部分除去催化剂后蒸馏得甲苯二胺（二氨基甲苯，简称TDA），催化剂的消耗在0.3%以下。产品TDA中含有2,3-异构体和3,4-异构体时，将直接影响光气化工段的产品收率，因这些异构体在光气化阶段会形成煤油树脂状物，使TDI成品总收率降低。为此需进行化学处理或用蒸馏法除去。

若采用钒-碳催化剂，则分无溶剂、水或醇等方法。加氢还原反应的条件是压力1.0MPa，温度10～140℃，工艺条件较为温和。



加氢催化剂选用Pd、Pt/C体系，加氢条件更加温和：温度100℃，压力1.0～2.0MPa，催化剂粒度40μm，用量只有DNT的18万分之一，可见催化活性是很高的。选用加氢催化剂不同，工艺条件也不一样，总的趋势是向常压、低温、高效催化发展。

也可采用铁粉还原，制得甲苯二胺：

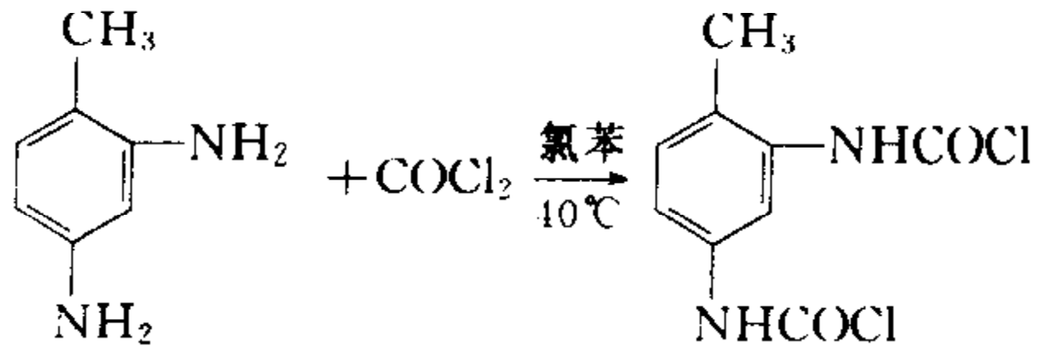


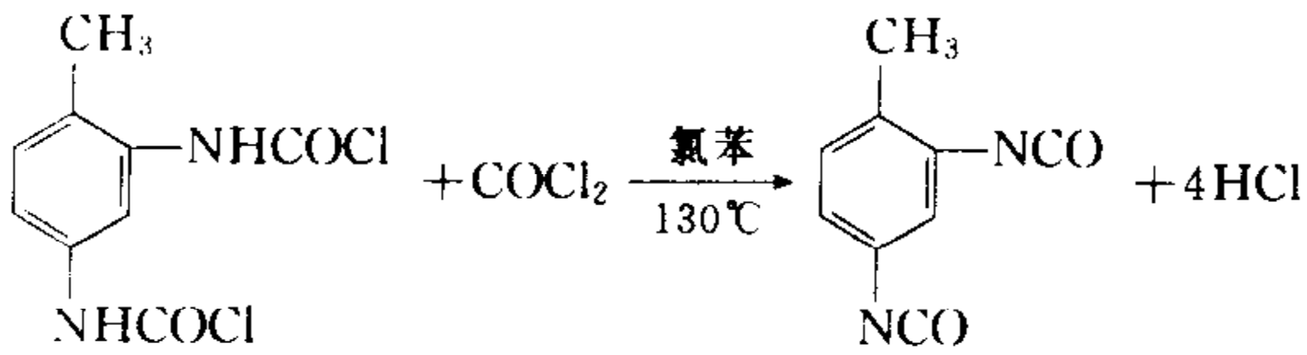
（3）光气化反应　二胺与光气反应合成二异氰酸酯化合物可采用釜式、塔式、加压法或一步高温法等工艺，详细情况已在3.2.2节介绍。光气由氯气和一氧化碳合成。

光气化过程中选用的溶剂，视产品而异，工业上采用的是一氯化苯或邻二氯苯这两种惰性氯代芳烃。一氯化苯沸点比邻二氯苯

低，在蒸馏回收时热能损失少。邻二氯苯虽然沸点高给蒸馏带来热耗大，但对光气化反应，可在较高温度反应，使反应速度加快。

首先将熔融的二氨基甲苯溶于氯苯中，在 35～45℃下与光气进行低温反应，再在 130℃以下与光气进行高温反应，反应完毕后，用氮气赶出氯化氢，即得甲苯二异氰酸酯成品。以 2,4-TDA 为例，光气化反应式为：





(2,4-TDI)

为提高产品得率，减少副反应，可采用成盐法，即是将二胺化合物在光气化之前，与干燥 HCl 气反应生成含 75%左右的二胺盐酸盐类浆状物，然后再经光气化。这样可使异氰酸酯的得率提高到 97%。反应中所需的光气，可采用气态或液态两种形式。一般来讲，气态光气较安全，液态光气纯度较高。光气用量是 TDA 的理论用量的 2～3 倍。光气用量过多对反应有利，但增加回收光气的工作量。

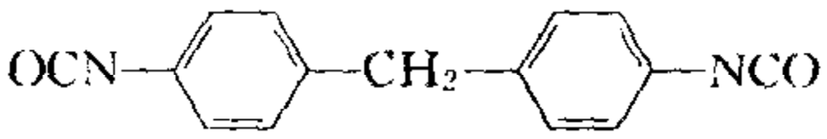
对于年产万吨级的 TDI 工厂，每生产 1 吨 TDI 所消耗的其它原材料指标如下：

甲苯	652kg（产率按理论量的 81%计）
硝酸(98%)	921kg
氯气	944kg
氢气	956m³
一氧化碳	313m³
邻二氯苯	10kg

对生产甲苯二异氰酸酯所用各种原料规格，有较为严格的要求。因硫化物、重金属等杂质影响催化剂活性，水分影响光气质量并腐蚀设备等，从而进一步影响产率。

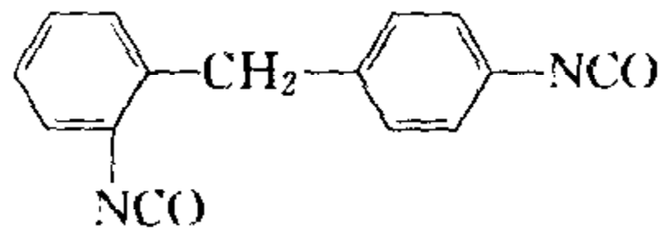
3.2.3.2 MDI的合成

二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）一般有4,4′-、2,4′-和2,2′-MDI三种异构体，而以4,4′-MDI为主。



4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯

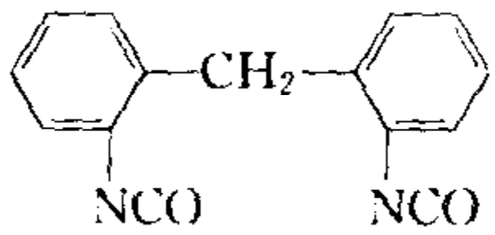
(4,4′-MDI)



2,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯

(2,4′-MDI)

(2,2′-MDI)



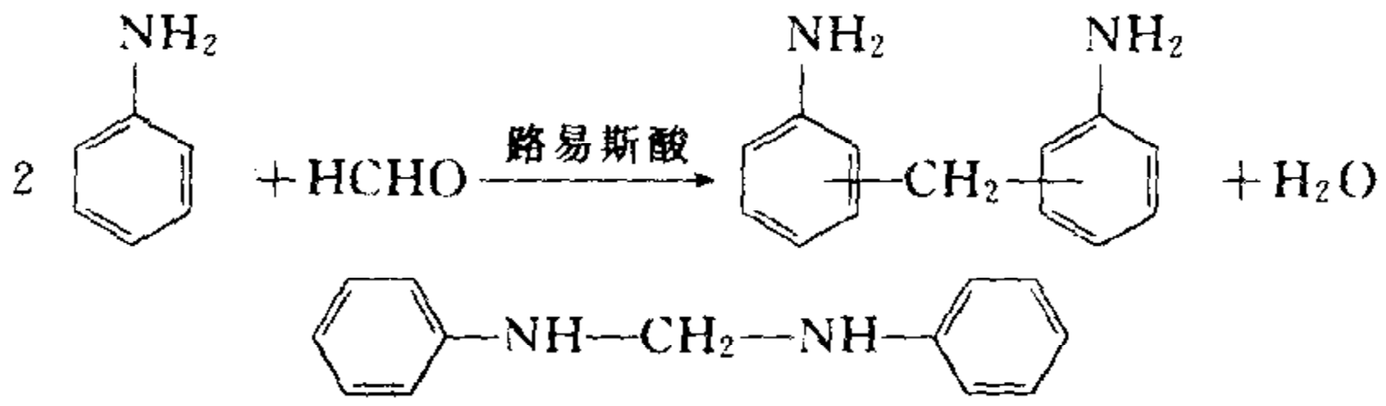
2,2′-二苯基甲烷二异氰酸酯

(2,2′-MDI)

在聚氨酯泡沫塑料中最常见的是聚合MDI以及改性MDI。

MDI的合成过程分两步进行：二苯基甲烷二胺（MDA）的缩合及二胺的光气化反应。

（1）二苯基甲烷二胺的缩合　苯胺与甲醛缩合反应有两种中间产物，第一种是苯胺上的伯胺直接与甲醛缩合脱水生成亚甲基：



最可行者是以硝基苯作原料，经烷氧基碳基化制备烷基本基氨基甲酸酯，再进一步反应生成MDI。

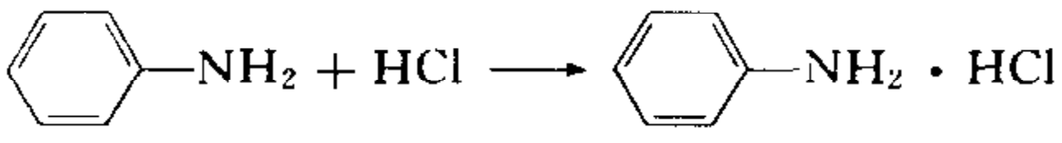
第二种是苯胺的苯核上的氢原子与甲醛缩合成亚甲基。随着反应条件的不同，即催化剂种类、性质、反应温度、搅拌情况等不同，出现以上两种反应中间体的比例也不一致。一般，胺基上的氢原子较活泼，易与甲醛在低温缩合，所以在缩合反应之后尚需升高温度进行分子转位重排。同时，随着原料配比的变化制得的二胺化合物中含有一定数量的低聚合物，即三聚、四聚等缩合物。

为合成二胺含量高的化合物，工业上大都采用路易斯酸为催化

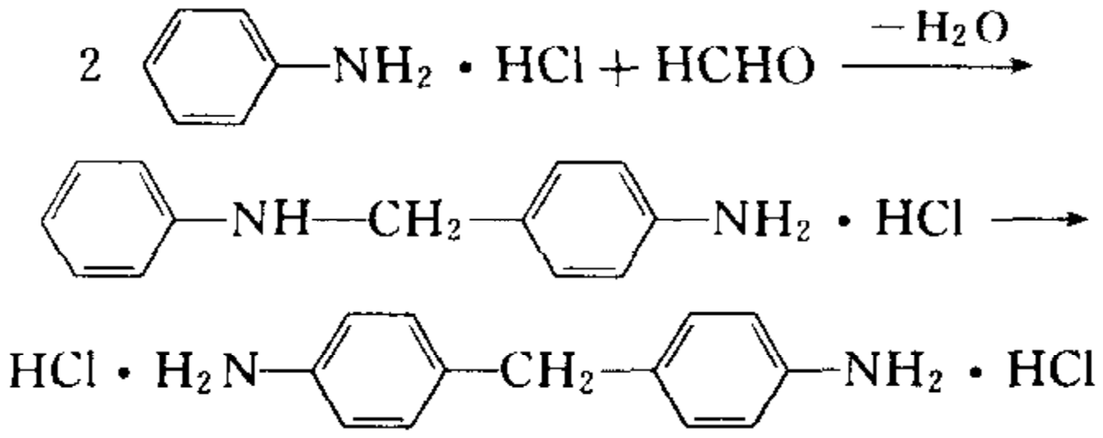
剂，通常以盐酸为催化剂。缩合温度控制在 50～80℃，转位重排温度控制在 90～150℃，苯胺对甲醛的摩尔比值控制在 2～3 的范围内，苯胺与水的质量比调节到 1～6。

二胺的间歇法制备工艺：苯胺与 25%～35%盐酸反应先生成苯胺盐酸盐溶液，然后滴加 37%左右的甲醛水溶液，于 80℃下缩合反应 1～2h，再于 100℃左右转位重排 1h，用苛性钠水溶液中和，使中和产物偏碱性。分层，水洗至中性，油状物再用水蒸气蒸馏或减压蒸馏除去微量水与残余苯胺，即得含一定量多官能团的二胺混合物。

苯胺与盐酸反应生成苯胺盐酸盐的反应为放热反应，反应热 $\Delta H=49.4\text{kJ/mol HCl}$。



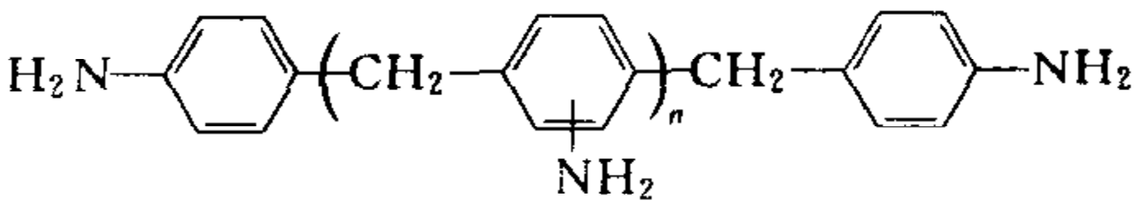
缩合反应也是放热反应，其反应热 $\Delta H=155.7\text{kJ/mol}$ 甲醛。



二胺连续化生产工艺流程见图 3-8。

从图 3-8 看出，原料苯胺与催化剂盐酸按比例进入混合器 1 中，生成苯胺盐酸盐，然后于 60～80℃在混合器 2 中加入甲醛水溶液，经泵 3 打入连续缩合反应器 4，保持温度在 110～150℃，反应时间 15s～5min，压力 70 kPa。反应物料自排出阀 5 输入中和槽 6 中，再用苛性钠水溶液中和，经分离器 7 分出盐的水溶液。然后，反应粗制品再经管式蒸馏器 8 和分离器 9 分出微量水与苯胺，剩下部分即是二苯基甲烷二胺（MDA）粗品。

（2）二苯基甲烷二胺的光气化　在合成 4,4′-二苯基甲烷二胺的过程中，尚有副产物 2,4′-二苯基甲烷二胺及部分低聚物。



$n=0,1,2,3$

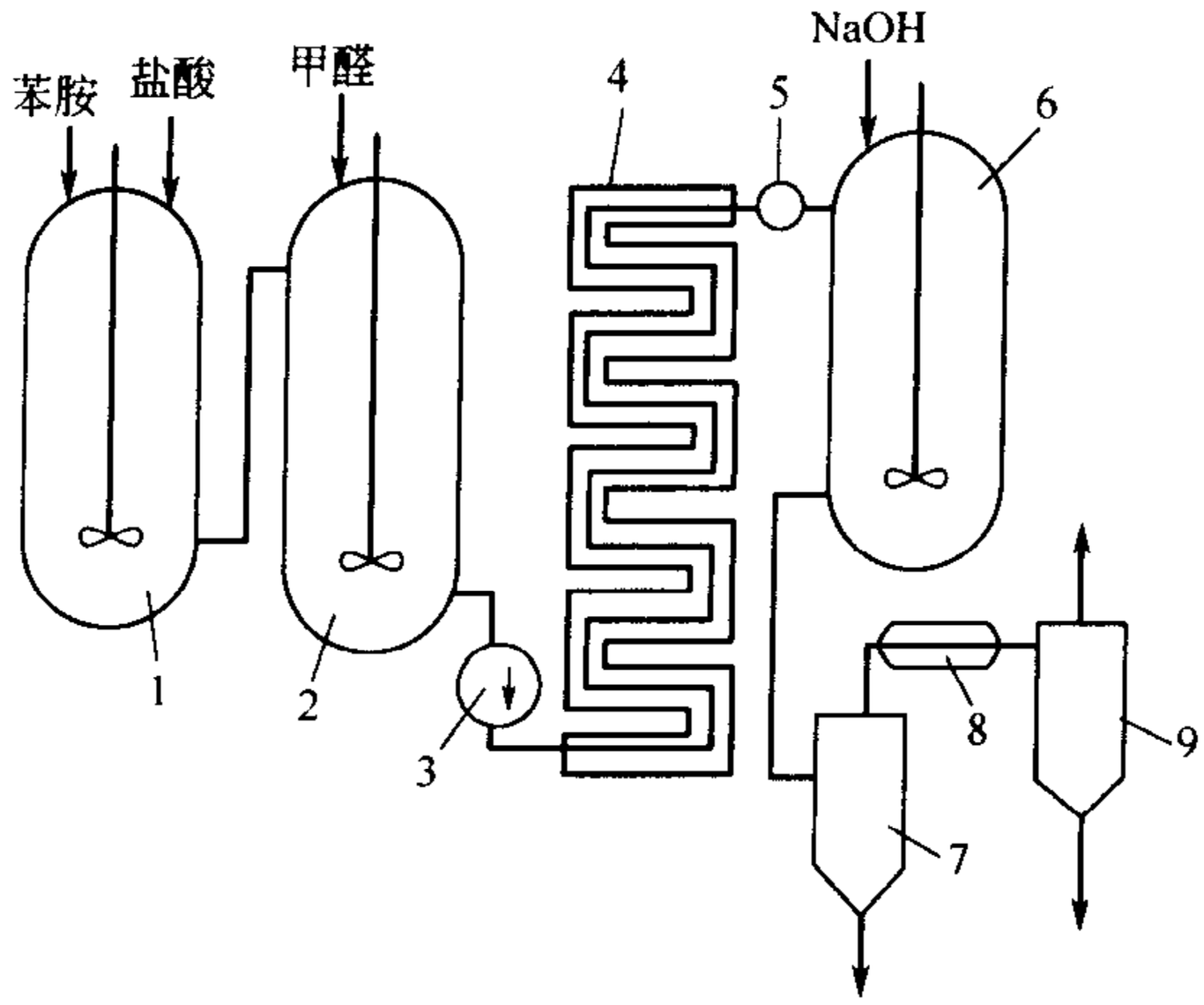


图 3-8　连续化制二苯基甲烷二胺的流程图

1—苯胺与盐酸混合器；2—苯胺盐酸盐与甲醛混合器；3—泵；4—带夹套管的连续缩合反应器；5—排出阀；6—中和槽；7—分离器；8—管式蒸馏器；9—分离器

这些副产物的数量，取决于合成条件与原料配比。一般，在制备 4,4′-MDI 时，二胺类化合物不事先进行提纯分离工作，可直接用于光气化反应。在光气化之后，将产物进行减压蒸馏，得到精制的 4,4′-MDI。

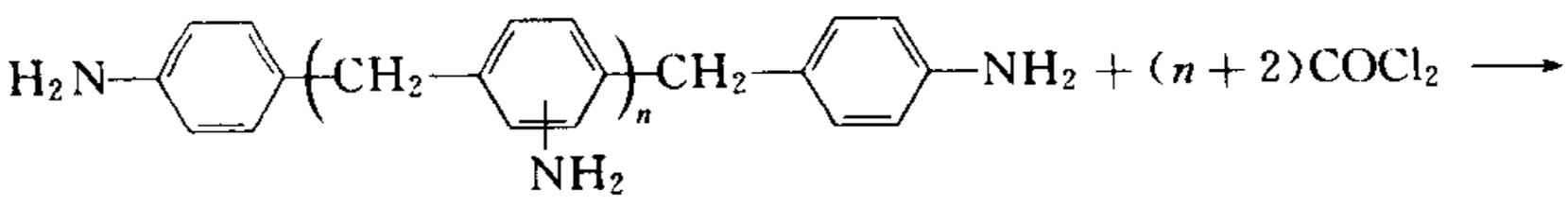
若真空蒸馏分离出部分纯 MDI 与部分含多官能度的异氰酸酯，即一次蒸馏可得两种产品的方法，称为联产法。

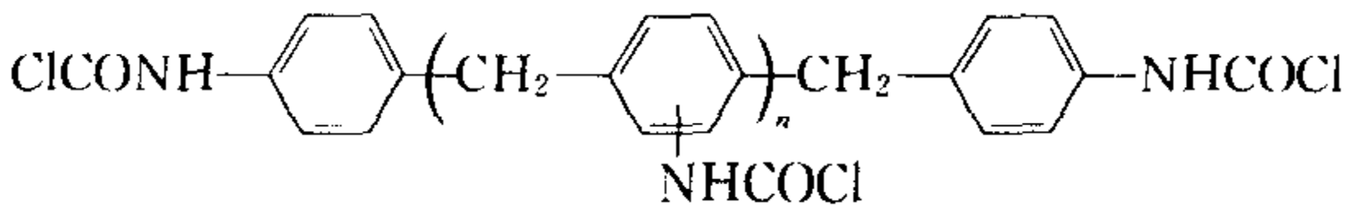
胺类化合物光气化原理与工艺在 3.2.2 节已叙述，现只举例说明。

二苯基甲烷二胺的光气化分低温反应与高温反应两步。

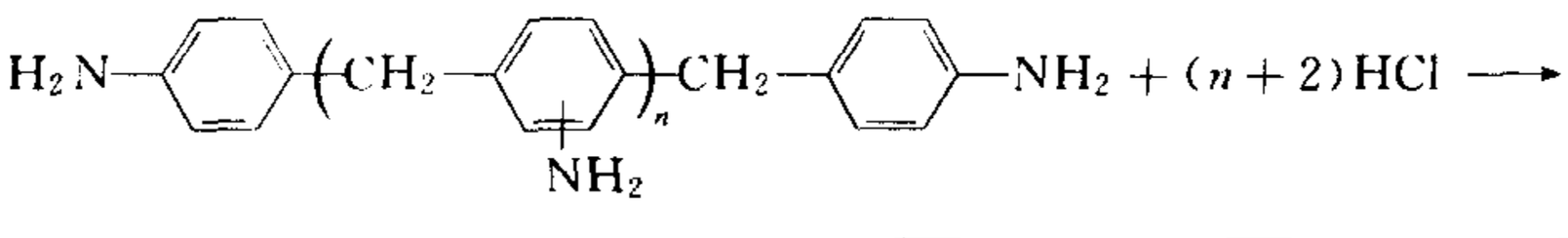
在低温反应段的主反应如下：

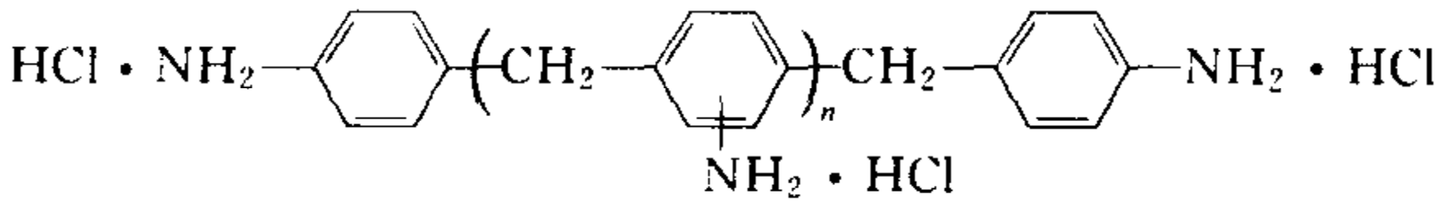
① 二胺（多胺）与光气反应生成氨基甲酰氯



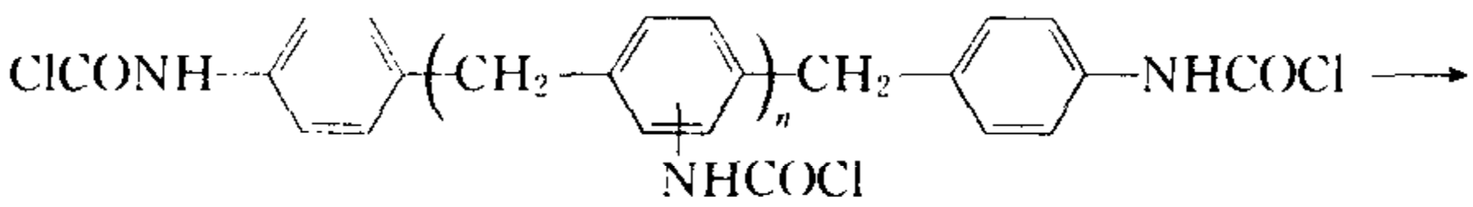


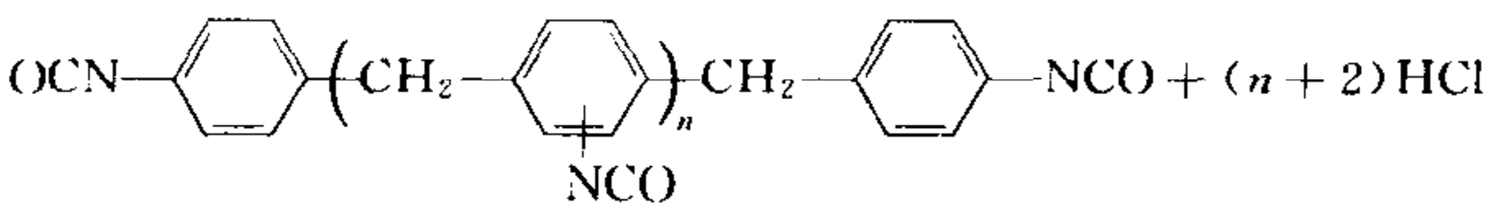
② 二胺（或多胺）与氯化氢反应生成二胺（多胺）盐酸盐，为放热反应：

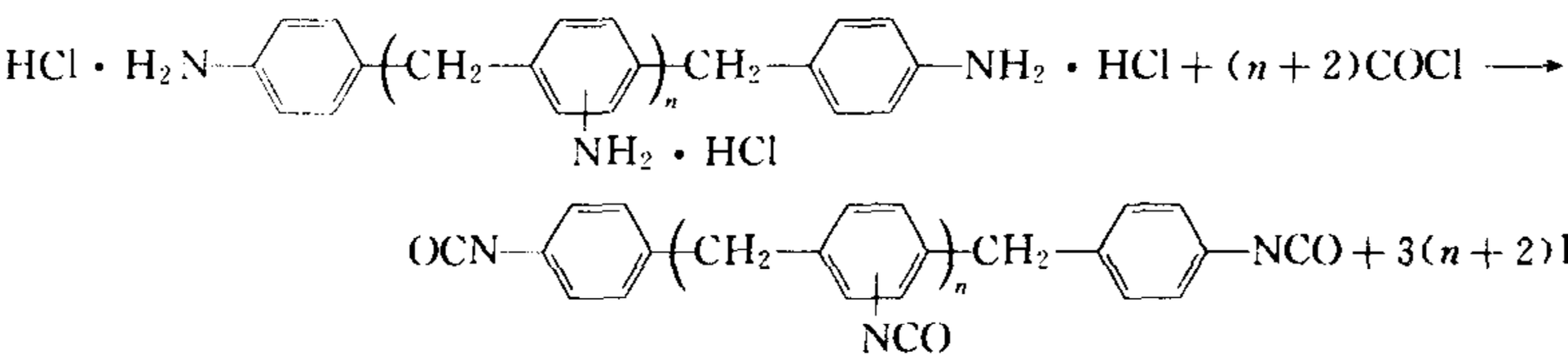




在高温反应段的主反应如下。高温反应是吸热反应。







例如：把 200 份二胺类化合物溶于 1200 份氯苯中，将胺的氯苯溶液于 20～50℃温度范围内慢慢滴加到 350 份光气与 1900 份氯苯组成的光气氯苯溶液中，搅拌下生成浆状反应物料。浆状物料被逐步升温，于 2h 内温度升至 110℃。在升温的同时，补通光气，直至反应物料中固体消失为止，总需光气约 650 份。然后加热，光化液中残存的 HCl 和光气用 N_2 或甲烷等惰性气体鼓泡排除。被赶除光气和氯化氢之后的半成品经减压蒸馏，除去溶剂与少量低沸物（如苯异氰酸酯等），即制得粗品 MDI。

如果精制纯 MDI 产品，还需将以上粗产品用高真空度蒸馏法分离提纯。MDI 的沸点与真空度的关系如下：

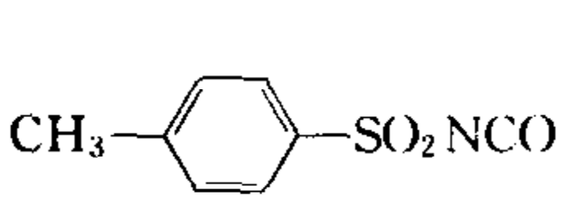
160℃/0.1kPa，180℃/0.36kPa，190℃/0.8kPa，160℃/1.07kPa

由于异氰酸酯是一种热敏性化合物，精馏 MDI 的过程中，必

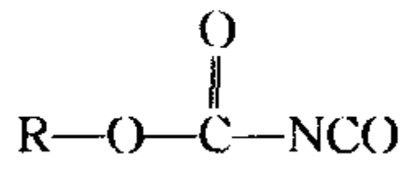
须严格控制釜内温度不超过250℃，高温下长时间作用会引起自身的聚合反应或热分解，使NCO含量降低。所以，在分离MDI-PA-PI的设备上采用闪蒸类蒸馏设备为宜。工业上已采用的有高真空薄膜蒸发器。这类蒸发器有升膜式、降膜式、自转盘膜式、卧式或竖式刮刀薄膜蒸发器。

作为合成氨纶用纤维级纯MDI产品，要求其酸度与水解氯含量很低。同时，为保证安全，增加产品得率，在高真空蒸馏之前，尚需添加酸性物质、水解氯处理剂（乙酰丙酮铜及二氧化铁等）及热稳定剂（2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚）。其用量分别在0.1%左右。

纯MDI在贮藏过程中还会形成二聚体等不溶物，还出现产品色泽变深、性能降低等现象，并将严重地影响聚氨酯制品的物理性能。为此，在成品包装之前，还需添加贮藏稳定剂，如磷酸三苯酯、甲苯磺酰异氰酸酯或碳酰异氰酸酯化合物。



甲苯磺酰异氰酸酯



碳酰异氰酸酯

3.3 非光气化异氰酸酯合成工艺

现行光气化法生产TDI、MDI等异氰酸酯，存在如下缺点：光气剧毒且有腐蚀性；副产大量HCl；生产过程比较复杂；残留的微量可水解的氯化物，影响聚氨酯聚合和制品质量。因此几十年来，工业生产上除采用传统的光气路线来制取TDI和MDI外，许多公司对非光气合成法进行了大量的研究，有的工艺已有小规模工业化装置。

在开发的非光气化法工艺中，最重要的是羰基化工艺，又包括了不同的羰基化方法。

羰基化合成方法是指硝基化合物（或氨基化合物）与一氧化碳（或其它羰基化试剂）在催化剂的作用下合成异氰酸酯，它是一种有工业化前途的异氰酸酯合成方法。

羰基化合成路线，分一步法和两步法。

一步法指硝基化合物与一氧化碳在催化剂存在下直接合成异氰酸酯。

两步法的第一步是由胺类化合物或硝基化合物与一氧化碳（或碳酸二酯等其它羰基化试剂）合成氨基甲酸酯化合物，第二步是将氨基甲酸酯进行热催化分解。工业化路线以两步法为主。在这些步骤中都需使用催化剂，特别是第一阶段，一般需采用贵金属或其化合物催化剂。在氨基甲酸酯的分解阶段为了降低分解温度、抑制副反应，也需使用催化剂和抑制剂。

氨基甲酸酯类化合物的热分解反应是可逆反应，高温对生成异氰酸酯有利。为此通常热分解反应在高温下进行。由于反应条件苛刻而使得异氰酸酯并发各种不可逆的副反应，容易生成酰胺类、羰基二酰亚胺类、尿基醇类和异氰酸酯物质。这些副反应不仅降低了目的产物异氰酸酯的选择率，而且有时因产生高沸点副产物而使反应器和排管堵塞引起设备的长期运转。为此，提出了各种防止副反应的方法，例如采用适当的催化剂，用尽可能短的时间使热分解反应结束后来将异氰酸酯提取出来，还可添加溶剂等方法来防止副反应、利于提纯产品和分离副产物。专利介绍了：用碱土金属及其无机化合物在溶剂中作催化剂；用铜族、锌族、铝族、钛族等元素的单体及它们的氧化物或者硫化物作非均相催化剂；有机磺酸及其它的碱金属盐在溶剂中作催化剂。但对于氨基甲酸酯类的热分解反应具有催化活性的许多金属、金属化合物以及有机磺酸化合物，对副反应也显示了催化作用，因此在热分解中只用催化剂，很难得到副反应少的满意的结果。

对于氨基甲酸酯类的热分解，为了抑制副反应生成，有些专利提出了采用稳定剂的方法。特开昭 57-123159 号中提出的是用羟酸的氯化物、磺酸酯、烃基化剂等作稳定剂；特开平 1-125359 号中提出的是用亚磷酸三酯类作稳定剂；特开平 9-87239 中提出的是用芳香族磺酸酯或者是芳香族磺酸胺类作稳定剂；特开 2000-86613 提出在硫脲类、硫醚类、噻唑类化合物中选择一种以上化合物作为稳定剂，取得了良好的效果。

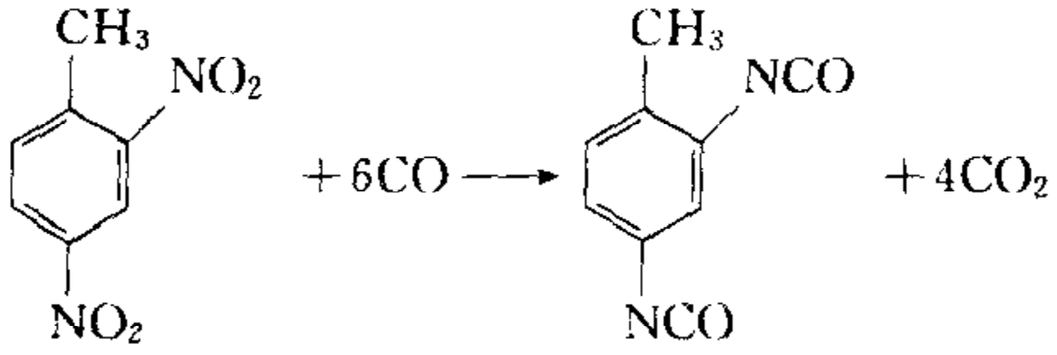
芳香族和脂肪族异氰酸酯都可通过羰基化方法合成。下面就以有关文献披露的 TDI 和 MDI 合成例介绍几种非光气法合成工艺。

3.3.1 TDI 的羰基化合成工艺

由二硝基甲苯与一氧化碳合成甲苯二异氰酸酯，可分为一步法和两步法。

3.3.1.1 一步法

20 世纪 70～80 年代，美国、日本、原联邦德国和比利时等国都开展一步法的研究。由二硝基甲苯与一氧化碳合成甲苯二异氰酸酯的反应式如下：



反应时，多采用连续多槽型反应器。反应大都在液相中进行。该法的关键是选择合适的催化剂，反应催化剂是 Pd、Rh、Pt、Ru、Ir、Re、Cs、Ag、Au 等贵金属的氯化物或氰化物的络合物。一般采用氯化钯、氯化锗、氯化钒、氯化铑等卤代金属的络合物。溶剂为邻二氯苯，压力为 28MPa 左右，温度 190℃，反应时间为 4～5h。二硝基甲苯的转化率为 98%，甲苯二异氰酸酯的收率为 46%，存在一些副产物如全异氰酸酯、2-硝基-4-异氰酸酯基甲苯、4-硝基-2-异氰酸酯基甲苯。

此外，为了提高二硝基甲苯（DNT）的转化率和 TDI 收率，可加硼酸类、吡啶、甲酸、少量的水以及氨基甲酸酯和酰基氟等助催化。

除上述液相反应外，还有气相反应的报道。银载在浮石或锰载在氧化铝上，CO 和 DNT 在 195℃下通过催化剂层，TDI 产率为 42%；用 $PdO\text{-}MoO_3\text{-}Fe_2O_3$（2～6/1/1）载在 $\gamma\text{-}Al_2O_3$ 载体上，在 210℃和 30MPa 下反应，TDI 的产率为 32%～35%。

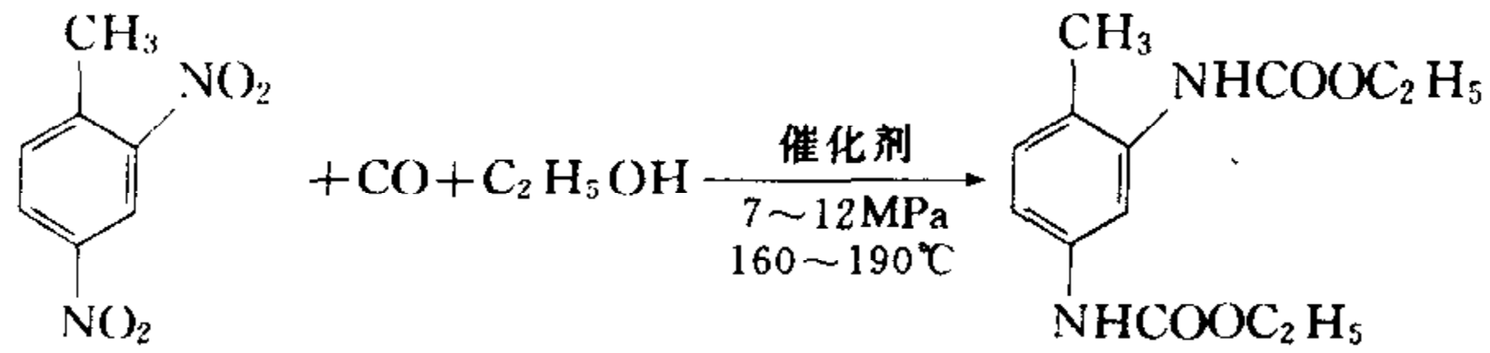
一个合成例为：将二硝基甲苯（10%）、催化剂（氯化钯、异

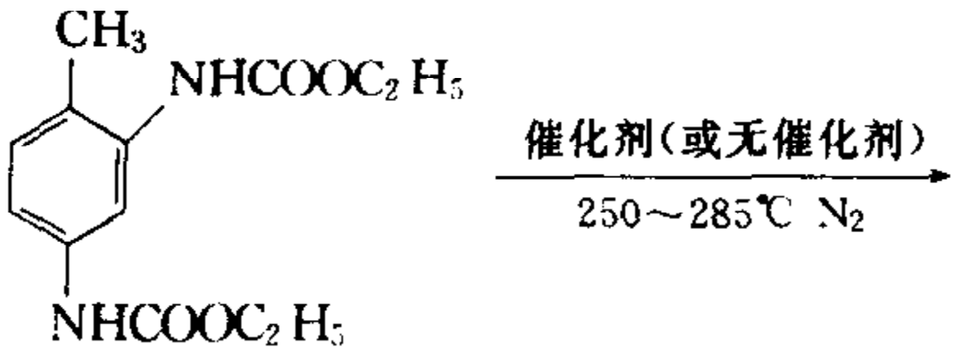
喹啉络合物，质量分数 4%）以及助催化剂三氯化钼（1%）一起加入到装有邻二氯苯溶剂的三槽连续反应器中，通入 CO，在 200℃和 20MPa 的压力下反应 1h，得到的 TDI 收率为 75.2%，转化率 99.1%，产物除 TDI 外，还有 4.7℃的单异氰酸酯。

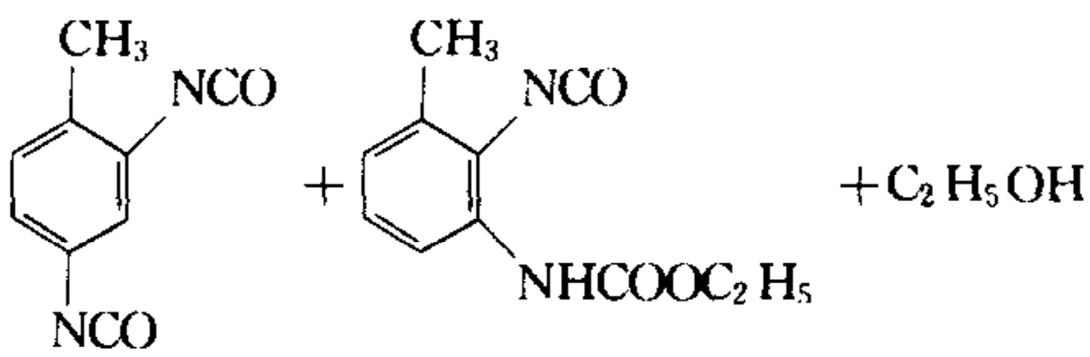
3.3.1.2　一氧化碳两步法

1977 年，日本三井东压化学公司开发成功了非光气法制 TDI 新工艺。1978 年，该公司与美国氰化物公司合作，在日本九州大井建成了 500 吨/年中试装置，以验证此法用于工业生产的可能性。当时计划投资 70～80 亿日元建一座 5 万吨/年 TDI 工业生产装置，而用光气法建同样规模的装置需投资 200 亿日元。后来因各种因素，建厂计划不定期推迟。

三井东压法是以芳族硝基化合物和 CO 为原料，在乙醇的存在下，第一步反应是在高压和高温下生成甲苯-2,4-二氨基甲酸二乙酯［简称 $TDC(Et)_2$］；第二步将生成的 $TDC(Et)_2$ 热裂解或催化热裂解（可简称催化裂解）制得 TDI 和乙醇，乙醇可循环使用。其反应式如下：







第一步羰基化反应是关键，其使用的催化剂和一步法羰化合成中所用的催化剂类似，一般是贵金属氯化物或其络合物。日本三井东压公司发表了一系列用于芳族硝基化合物制 $TDC(Et)_2$ 催化剂的专利。

为了缩短反应时间，使高价的催化剂用量减少，三井东压公司在反应系统中加入少量水。但水过量对 $TDC(Et)_2$ 收率明显降低，其量对 2,4-DNT 量来说，以摩尔分数 10%～50%为宜，而其水量对反应器没有腐蚀。另外，该公司对把络合催化剂循环使用进行了探讨。有载体的络合催化剂的回收量约为加入量的 2/3 左右，在循环过程中补充 $FeCl_3$ 和吡啶的量，约占使用量的 5%～10%。

第二步反应是 $TDC(Et)_2$ 热裂解或催化裂解成 TDI 和乙醇，乙醇可循环使用。

热裂解法：先将 $TDC(Et)_2$ 溶解在四氢呋喃中，保持其浓度不高于 0.12g/mL，然后通入氮气，并加入到高沸点溶剂十六烷中，在 95～100℃，反应 1.5h，TDI 收率 95%。

催化裂解法：其法类似于热裂解法。用 Mo、V、Fe 和 Co 等氧化物或有机络合物作催化剂，以正十六烷为溶剂。$TDC(Et)_2$ 溶解在四氢呋喃中，在高压釜中反应。反应时通入一定量 N_2。添加四氢呋喃和通 N_2 的目的是防止 TDI 和乙醇在气相中再重新被酯化成酯类。操作可在常压或加压下进行。

三井东压公司采用回流式裂解法。该法用环烷酸锌作催化剂时，压力 2.7kPa (20mmHg)、温度 250℃，TDI 产率为 91%。以醋酸锌作催化剂时，TDI 产率可达 94%。

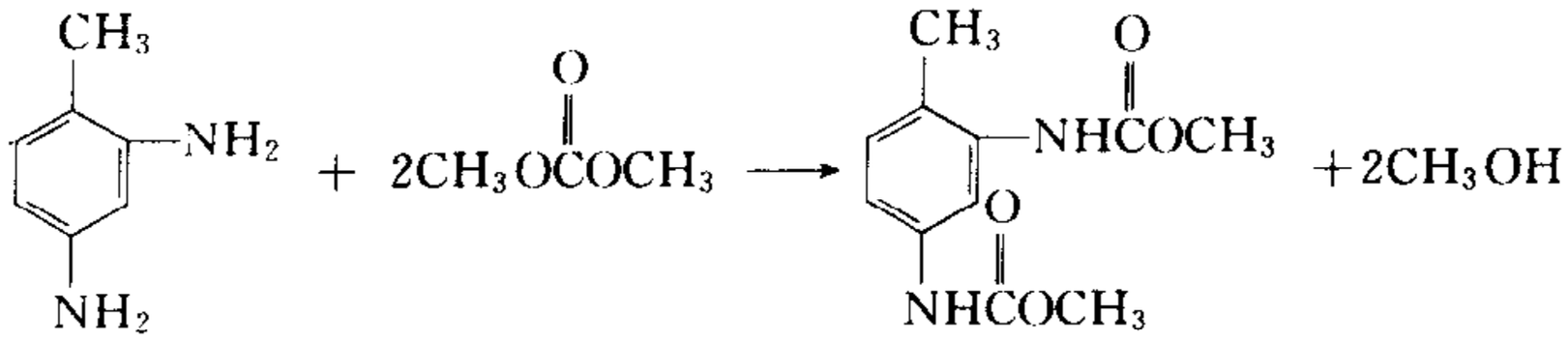
$TDC(Et)_2$ 裂解后，塔底馏出物中含 $C_{10\sim13}$ 单烷基苯溶剂 74.9%、TDI 0.52%、甲苯单异氰酸酯和单氨基甲酸酯 2.6%、$TDC(Et)_2$ 1.38%、四氢呋喃及其它副产物 2.6%。美国 Arco 公司曾在 1972 年开始研究非光气法制 TDI，该公司采用每 50 份塔底馏出物用 150 份二甲苯稀释，在 290℃下加热 2h，全部高沸点溶剂从塔顶馏分中被回收。

3.3.1.3　碳酸二甲酯两步法

用碳酸二甲酯（或二乙酯）对芳香族或脂肪族胺进行羰基化，得到氨基甲酸酯，再热解，也是比较重要的非光气化异氰酸酯合成方法。

Enichem 公司开发了生产甲苯二异氰酸酯（TDI）的新方法。

DMC 与甲苯二胺（TDA）反应，制备相应的甲苯二氨基苯甲酸乙酯（或称二氨基甲酸酯基甲苯，简称 TDU），TDU 再热裂解为 TDI 和甲醇，甲醇很易回收，用于循环生产 DMC。反应式为：



【实例】 2,4-和 2,6-TDA 的 80∶20 混合物与过量 DMC（摩尔比 13.2∶1）和醋酸锌催化剂（摩尔分数 2.96%），在 160～175℃、0.25MPa 下反应，TDU 选择性产率为 94%，TDA 转化率为 99%。多余的 DMC 用蒸馏方法去除。TDU 最后通过管式反应器，在 450℃左右热解为 TDI（选择性产率 93.5%），TDU 转化率为 73.5%。

在催化剂存在下，二氨基甲酸酯基甲苯可于 200～250℃进行热分解反应，得 TDI 产品。

碳酸二甲酯法同样适合于制造 MDI 等二异氰酸酯品种。

3.3.2 MDI 的羰基化合成工艺

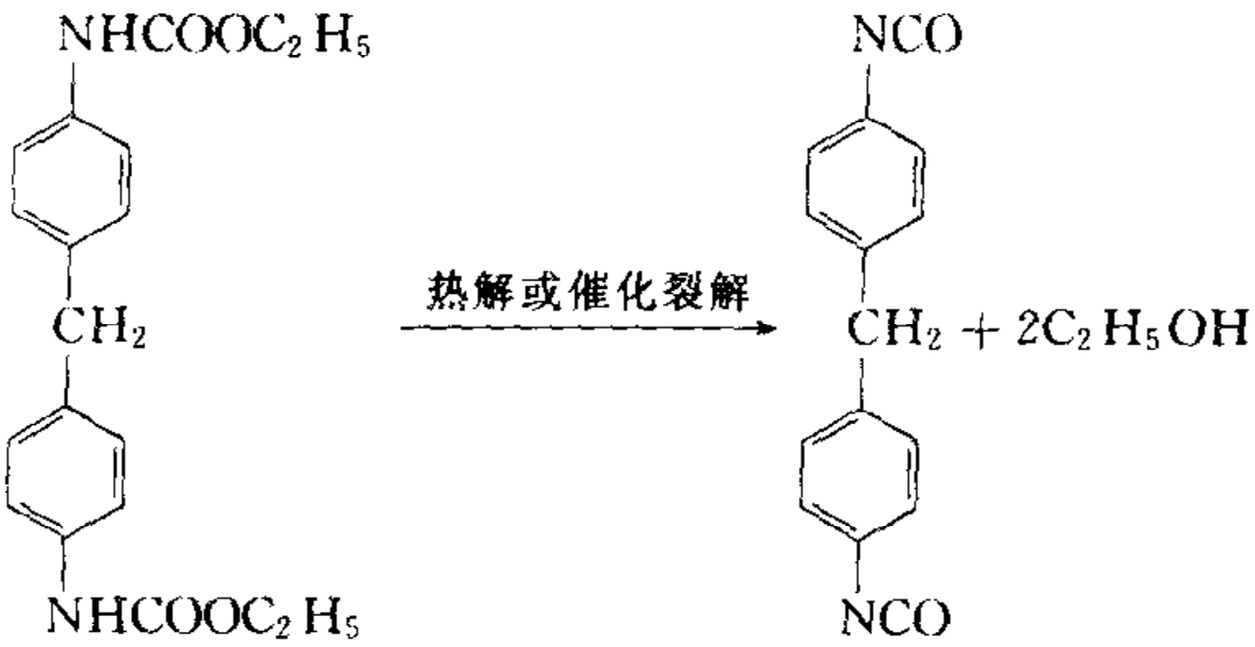
3.3.2.1 硝基苯羰基化工艺

美国 Arco 公司在 1977 年开发成功了与 TDI 相类似的非光气液相两步法合成 MDI 工艺，申请了专利。该公司当时也计划 1981 年在美国得克萨斯州建 6.8 万吨/年非光气化 MDI 装置，计划第一步只生产粗 MDI，开工两年后再生产纯的 MDI。

该工艺比 TDI 工艺多了甲醛缩合步骤，其反应式如下：

第一步：

第二步：



Arco公司开发的MDI工艺，最关键是第一步反应，而催化剂是核心问题。该公司对催化剂发表了一系列专利。发表较多的是以硒和钯为催化剂，其苯基氨基甲酸乙酯可达96%。苯氨基甲酸乙酯与甲醛水溶液的缩合反应，是在较低温度（60～70℃）和氯化锌催化剂存在下生成4,4′-二氨基甲酸二乙酯。

三井东压公司也发表了硒和钯作催化剂的专利。在乙醇溶液中，硝基苯在 $PdCl_2$-$FeCl_3$-NH_3 催化剂存在下，CO增压至10MPa，在160～180℃下反应30min，苯基氨基甲酸乙酯收率为92%。用硒作催化剂，其产率可达98%。

苯氨基甲酸乙酯与甲醛缩合生成的二苯基甲烷4,4′-二氨基甲酸二乙酯，可用与3.3.1小节所述三井法制TDI类似的热解法或催化裂解法来制备MDI。其热解最适宜温度为200～300℃。催化裂解使用的催化剂是铝、锰、铁、钒等的氯化物或有机络合物等，最适宜温度是230～285℃。

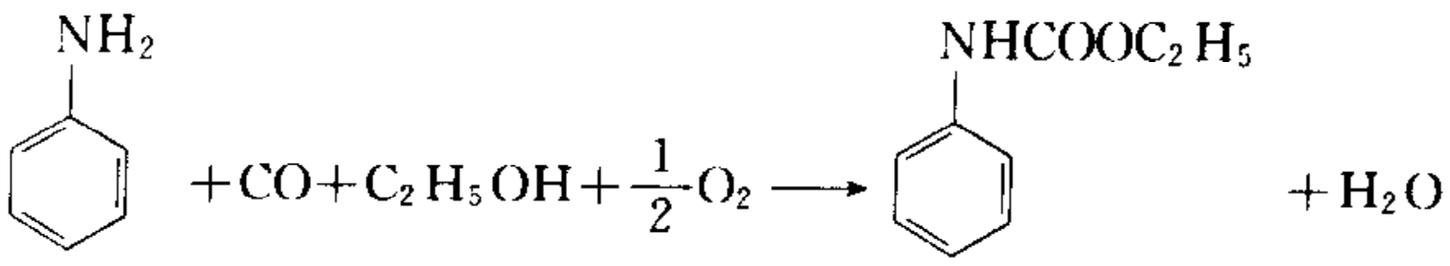
对于反应物中MDI和乙醇的分离方法较多，有效的方法是用惰性气体或适宜的溶剂，使其带到气相中，用连续分馏或部分冷凝的方法。惰性气体用 N_2，溶剂用烷基苯、正十六烷、正十八烷等。

3.3.2.2　苯胺氧化羰基化工艺

20世纪80年代中期，日本旭化成公司采用苯胺为原料和钯-碘化合物催化体系改进了非光气法。目前这种方法已成为非光气法开发的一个重要方向。

（1）羰基化　苯胺和一氧化碳、乙醇和氧进行催化氧化羰基

化，制得苯基氨基甲酸乙酯（EPC）。



（苯胺）　　（EPC）

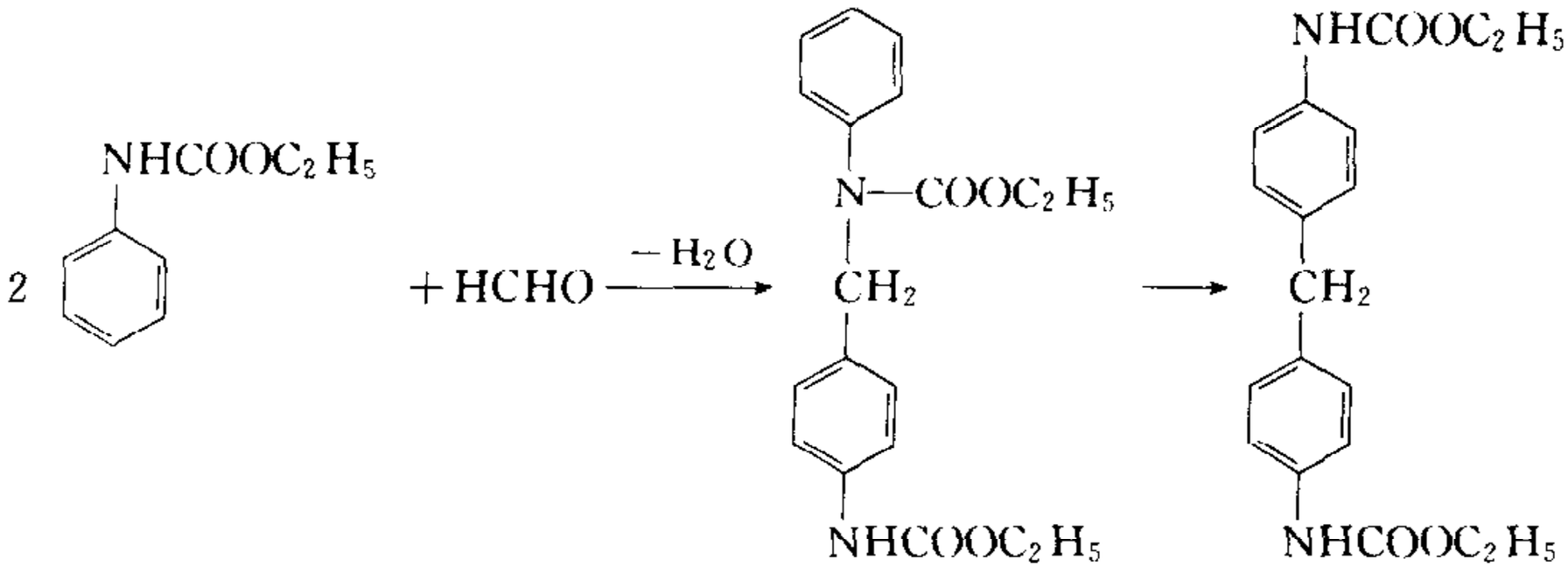
关于氧化羰基化催化体系的报道很少。旭化成公司开发了带有金属钯（主催化剂）和碘化合物（助催化剂）的非均相催化体系。这种催化体系能使苯胺催化烷氧化碳基化，生成产率很高的苯基氨基甲酸烷基酯，并且选择性很高，不会产生大量的难以分离的副产物。

在金属或和碘化物（如 NaI）存在下，羰基化反应于 150～180℃和 5～8MPa 条件下进行，停留时间 2h，EPC 产率＞95%，选择性＞97%。用水逆流萃取，很容易把碘化物回收。

而由硝基苯还原羰基化反应的传统方法，用氯化钯（主催化剂）和路易斯酸（助催化剂），路易斯酸必定含有氯离子和一种金属（如 FeOCl、$FeCl_3$ 或 $CuCl_2$），从而可进行还原氧化反应。采用 $PdCl_2$ 和 $FeCl_3$ 进行反应时，钯和铁都既存在于固相又存在于液相之中，溶解的钯阳离子被还原成钯金属，随即被 $FeCl_3$ 氧化成钯离子，而 $FeCl_3$ 被还原成 $FeCl_2$，部分成为金属铁。反应混合物呈暗黑色，不仅含金属及金属化合物，且含非常难于分离的副产物，从反应混合物中分离 EPC 和回收催化剂都很困难。

（2）缩合　EPC 与甲醛水溶液催化缩合制得二苯核的亚甲基二苯基二氨基甲酸乙酯（MDU）。反应过程分缩合和重排两段进行。第一步含两种分散的液相之间的界面反应，两相为有机相（含 EPC）和水相（含甲醛和硫酸），反应后产生带有亚甲基-氨基键的中间产物，如 *N*-苄基化合物。这时虽有 MDU 大量产出，但反应不完全，还保留中间产物。这个问题的产生与所用催化剂种类无关，就是说必定有中间物，这些中间产物生成异氰酸酯，对下一步热分解有十分不利的影响。为消除这些化合物，有人提出采用分子内部重排的方法，但是此法要用很强的酸，如浓硫酸或三氟甲烷磺

酸，这些都是难以分离的东西。旭化成公司采用中间体与 EPC 的分子间转移反应所构成的第二步，用液体羧酸将其很容易地迅速转变为 MDU，所用羧酸其 pK_a 值最好不低于 4。

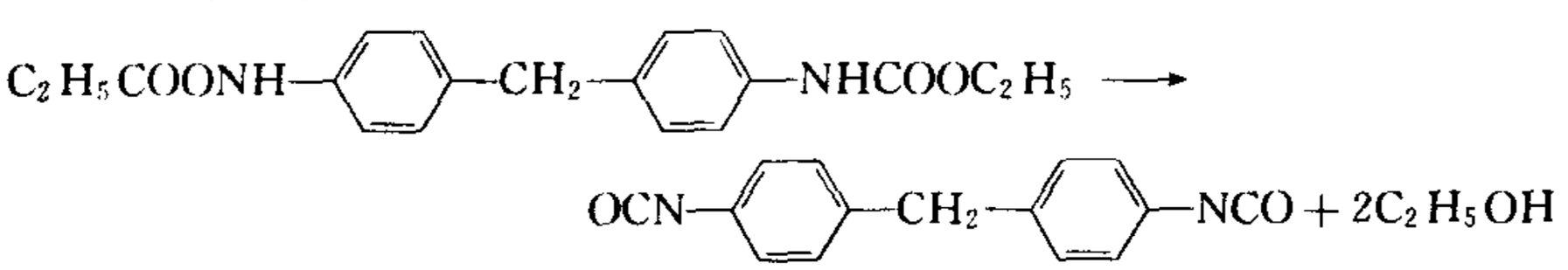


（EPC）　　（*N*-苄基化合物）　　（MDU）

缩合反应第一阶段以 40%～60%硫酸为催化剂，在温度 60～90℃及常压条件下进行。40%以上 EPC 转变成 MDU（65%～75%）、中间物（20%～30%）和三个苯核的氨基甲酸乙酯（3%～5%）。反应流出液易于分层为两相：含产物有机相和催化剂水相。

在缩合第二阶段，中间体与 EPC 分子间转移反应是在羧酸存在下于 60～90℃进行。反应 30min 后中间物几乎全部转变成 MDU，因此，MDU 的选择性达到 95%以上。羧酸用蒸馏方法易于回收。

（3）分解　MDU 经热分解得到 MDI 和乙醇，乙醇循环用于羰基化。分解反应按以下历程分段进行：从 MDU 释放出一半数量乙醇，得到单氨基甲酸乙酯单异氰酸酯（MMI）；继之，从 MMI 释放出剩余的醇，使 MMI 转变成 MDI。最好采用不溶解于反应混合物的固体催化剂。



热分解在一种溶剂中于 230～280℃和 1～3MPa 下进行。反应 20min 后，缩合产物（主要含 MDU）转变成 93%～95%MDI、2%～3%三苯核异氰酸酯（MTI）和 3%～4%碳化二亚胺（HN═C═NH）化合物。乙醇几乎全部回收，回用于羰基化反应。

这种热分解步骤的特点如下：获得纯 MDI 的产率高；没有副反应发生，副产物少；反应快，进行完全，没有剩余的氨基甲酸乙酯。

用苯胺作原料，由于羰基化过程是氧化羰基化反应而不是还原羰基化反应（后者以硝基苯为原料），因此反应速度快；在配比方面，苯胺的相对分子质量仅相当于硝基苯的 1/1.32，因此用量少，经济上可行。

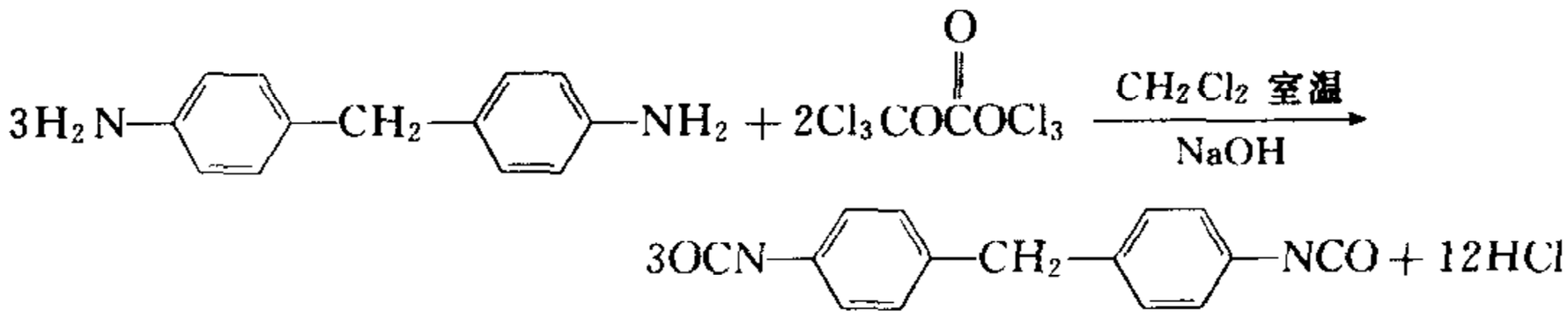
苯胺法还有如下特点：每一反应步骤的产率和选择性都很高；由于二异氰酸酯浓度超过 93%，生成 MDI 的选择性很高；催化剂分离、回收都很容易。

旭化成公司所得 MDI 产品中，NCO 质量分数为 32%～33%，50℃黏度 8～11 mPa·s，外观淡黄色。引人注目的是产物中 MDI 含量在 93%～95%，而聚合 MDI 很少。MDI 中有 92%～97% 4，4′-MDI 和 3%～8% 2,4′-MDI。产物含少量分解时脱羧基化作用形成的碳化二亚胺化合物（3%～4%）。与光气法相反，本法另一特点是产物中不含有可水解的氯化物。

3.3.2.3　MDA-BTC 羰基化工艺

二（三氯甲基）碳酸酯（BTC）是一种白色晶体，熔点 81～83℃，能与乙醚、四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷、氯苯、甲苯、硝基苯以及多种醇、酮、酯等互溶。由于它是一种固体，不仅便于生产过程中的运输和反应过程中准确的化学计量，而且更重要的是它具有很高的化学稳定性（热分解温度大于 300℃）和较低的蒸气压，可以代替光气进行羰基化反应，是一种安全稳定的、环境友好的绿色化工基础原料。

例如，二氨基二苯甲烷（MDA）与二（三氯甲基）碳酸酯在二氯甲烷溶剂和碱液的存在下可得到 4,4′-二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）。该法反应条件温和，适合于实验室常温常压合成。



$$3H_2N-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NH_2 + 2Cl_3COCOCl_3 \xrightarrow[NaOH]{CH_2Cl_2\ 室温} 3OCN-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-NCO + 12HCl$$

实验操作如下：在室温下，在 1000mL 盛有 4,4′-二氨基二苯甲烷（29.7g，0.15mol）的二氯甲烷（300mL）溶液的三颈瓶上装有两只滴液漏斗，其中分别盛有 BTC（29.6g，0.1mol）的二氯甲烷（200mL）溶液和 NaOH（24g，0.6mol）的水溶液(200mL)，慢慢地滴加 BTC 的二氯甲烷和 NaOH 的水溶液到剧烈搅拌着的 4,4′-二氨基二苯甲烷的二氯甲烷溶液中，反应体系微有发热。控制两只溶液漏斗中溶液的滴加速度，使整个反应过程中维持反应体系的 pH 值在 11～12 之间。将反应瓶浸没在冷水浴中，维持反应体系在室温左右，待溶液滴加完毕后，继续在室温下反应 2h。反应结束后，在分液漏斗中将水层和二氯甲烷层分离，水层用 2×20mL 二氯甲烷萃取，合并有机层，用无火硫酸镁干燥后除去大部分溶剂，参与物在硅胶柱色谱上用二氯甲烷/轻石油醚（7/3）作淋洗剂进行分离，得到浅黄色产物 28.45g，产率 87%，熔点 40～42℃。

MDA 可由苯胺和甲醛按常规方法合成，BTC 由碳酸二甲酯与氯气在紫外光照射下合成。此法由 MDA 和 BTC 合成 MDI 反应的关键是控制 pH 值，以获得最高的收率。

3.3.3 二氧化碳羰基化合成工艺

美国孟山都公司已发表了专利，采用胺、二氧化碳和脱水剂等非光气法生产 TDI 和 MDI。反应在近乎常压和较低的压力下先生成氨基甲酸酯，再用五氧化二磷和三乙胺作脱水剂脱水生成异氰酸酯。

据最近的报道，中国科学院兰州化学所、甘肃聚氨酯工程技术中心、甘肃银光化学工业公司合作研究开发成功非光气法制 1,6-己二异氰酸酯（简称 HDI），通过了小试鉴定。该课题采取 1,6-己二胺与二氧化碳反应生成相应的己二氨基甲酸盐，然后通过使用三氯氧磷等合适的脱水剂与氨基甲酸盐反应，得到相应的异氰酸酯的生产工艺，进行非光气 HDI 的制备，可得到较高收率和纯度的产品。该方法与现有使用光气的工艺比较，避免了使用

剧毒的光气带来的危害；直接使用二氧化碳作为羰化剂，价格低廉，易操作，所制产品主要质量指标达到国外同类产品的水平。

3.3.4 其它方法

合成异氰酸酯有许多方法，其中一些非光气化方法如今仍用于单异氰酸酯的合成，用于农药等领域。

如烯烃-异氰酸合成法、卤代物-异氰酸合成法、氯代物-氰酸盐合成法，如今已很少见与合成官能度为 2 个或 2 以上的有机异氰酸酯，在这里不作介绍，有兴趣的读者可参阅《聚氨酯泡沫塑料》第 2 版相关内容。

有一种以胺与氯代甲酸酯为原料合成异氰酸酯的方法，在40～300℃和 0.02～20MPa 下，在溶剂中，在催化剂（用 0.1%～0.5%金属氯化物浸渍过的活性炭及无机碱或叔胺）存在下反应，也可制得包括二异氰酸酯在内的异氰酸酯。TDI、HDI 的收率可达94%～95%。

3.4 重要的有机异氰酸酯

3.4.1 甲苯二异氰酸酯及其衍生物

3.4.1.1 甲苯二异氰酸酯（TDI）

用于聚氨酯泡沫塑料的 TDI 工业品以 2,4-与 2,6-异构体质量比 80∶20 的混合物（TDI-80 或称 TDI-80/20）为主，并且主要用于软质聚氨酯泡沫塑料，TDI-80 是软泡生产中用量最大的异氰酸酯。少量 2,4-与 2,6-异构体质量比 65∶35 的混合物（TDI-65 或称 TDI-65/35）产品也用于高承载软质泡沫，但主要用于聚酯型软泡。早期 TDI 曾用于制备聚氨酯硬泡，但因 TDI 的 NCO 质量分数高达 48%，会使泡沫体产生过多的热量，且发泡时气味大，现已不用于聚氨酯硬泡的生产，仅很少量的 TDI 以预聚体形式、粗 TDI 形式用于硬泡。TDI 基泡沫塑料制

品的优点是弹性好，配方类似的 TDI 基泡沫塑料的密度比 MDI 基泡沫塑料低。

TDI 的结构式、光气化合成路线详见 3.2.3.1 小节，非光气化合成路线见 3.3.1 小节。

常温下 TDI 为无色或淡黄色有特殊刺激性气味的透明液体，在 10℃以下长期放置会产生白色结晶。TDI 中 2,4-和 2,6-异构体的比例影响它的物性，如凝固点、黏度。TDI 的物理性质见表 3-3。随着 2,4-异构体含量的增加，TDI 产品的凝固点上升，见图 3-9。

表 3-3　TDI 的物理性质

项　　目	数　　值
酸度(以 HCl 计)/%	0.003±0.001
水解氯/%	0.006±0.002
凝固点/℃	
TDI-65	4～7
TDI-80	12～14
TDI-100	20～22
相对密度(20℃/4℃)	1.22
沸点(100kPa)/℃	251
蒸气压(20℃)/Pa	1.333
闪点(开杯)/℃	132
蒸发热/(kJ/kg)	336(120～180℃)
比热容/(kJ/kg)	1.57
折射率(20℃)	1.569

甲苯二异氰酸酯的黏度与密度随着温度的上升而下降，见图 3-10 和图 3-11。在室温下 TDI 很小，比水的黏度稍大，黏度为水的 3 倍。

2,4-TDI 和 2,6-TDI 的异构体可以通过测定它们的红外吸收光谱中波长 12.25μm 和 12.75μm 的峰高来测定。

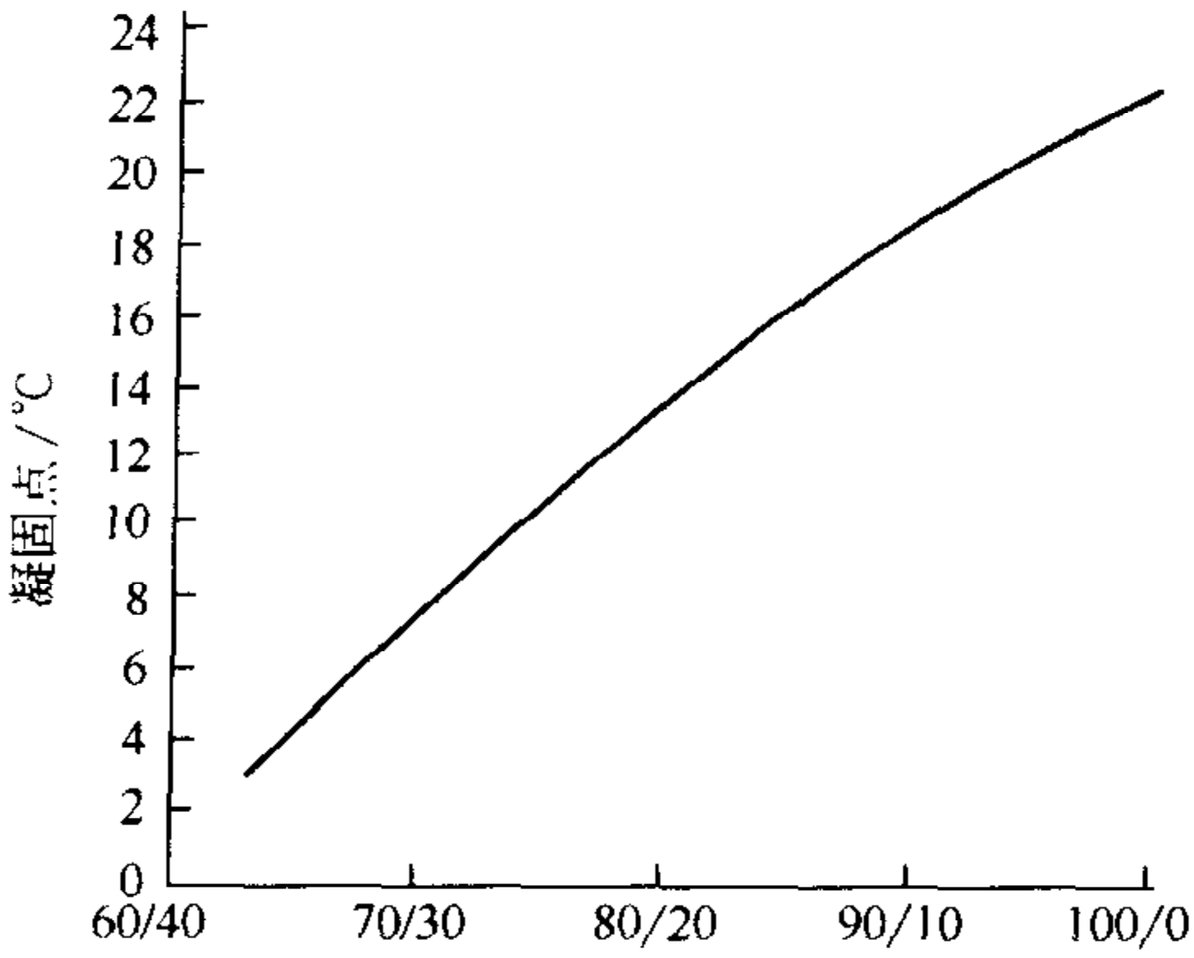


图 3-9　TDI 异构体比例与凝固点的关系

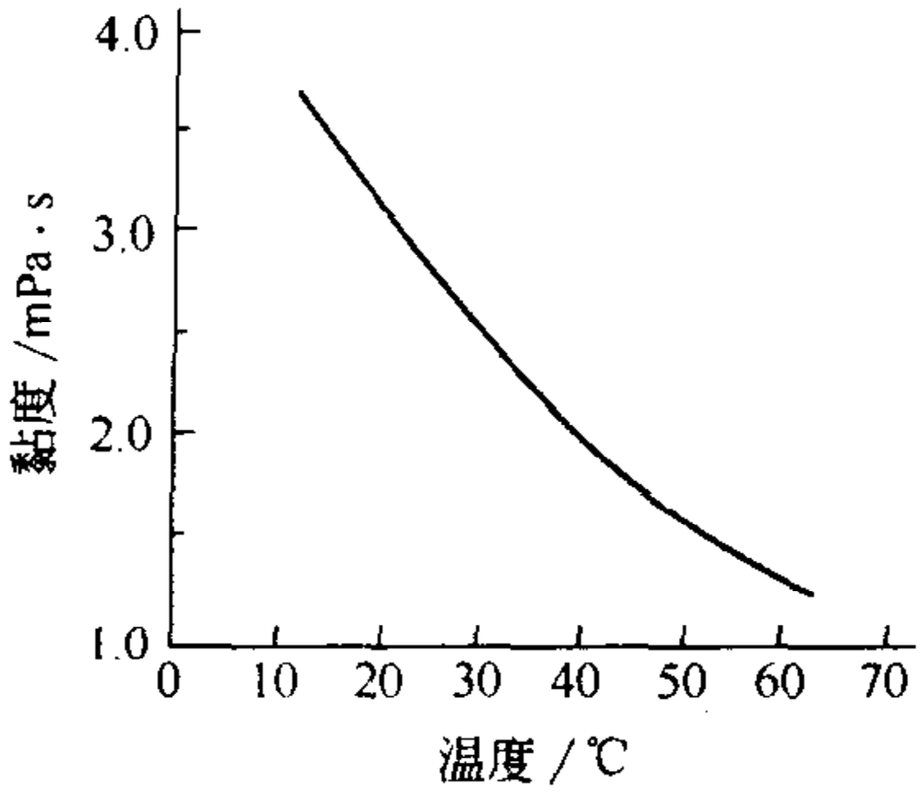


图 3-10　TDI-80 黏度与温度关系

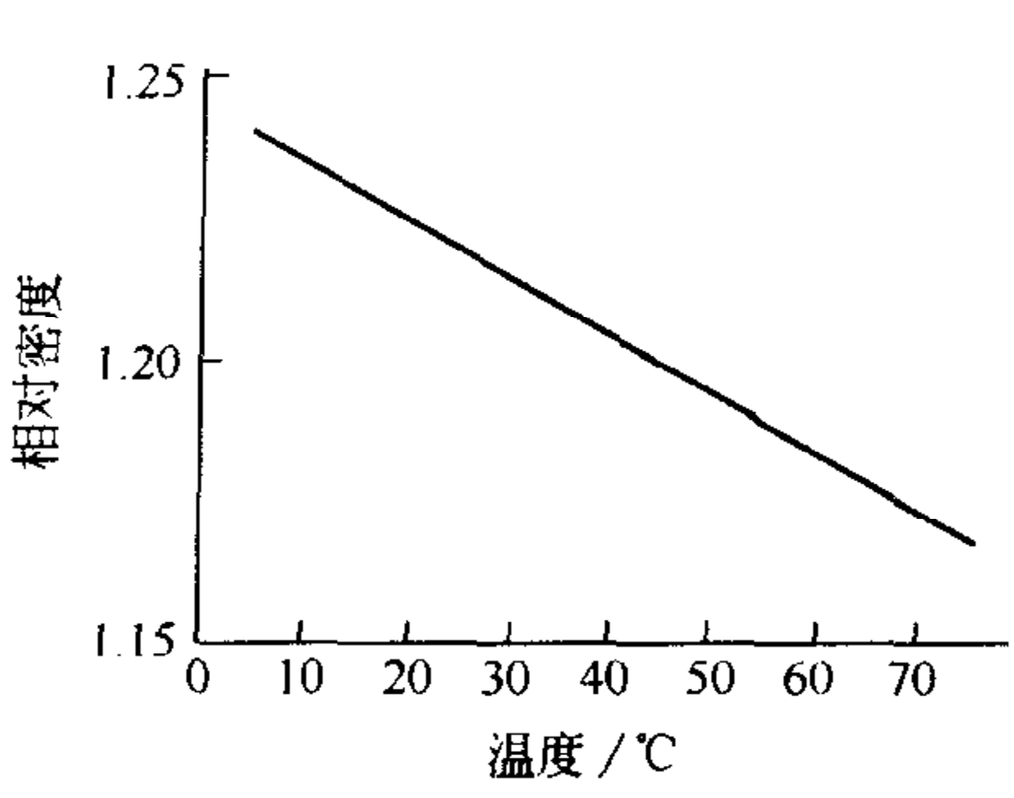


图 3-11　TDI-80 相对密度与温度关系

3.4.1.2　改性 TDI 和 TDI 三聚体

TDI 的氨酯改性主要是 TDI 的 4-位 NCO 发生反应，生成含氨酯结构的 TDI 预聚体及 TDI 的混合物。氨酯改性 TDI 在软泡中的应用，早期主要是两步法制备软泡。它也可用于冷熟化模塑泡沫和自结皮软泡：采用一部分多元醇与所有或部分 TDI 预聚的方法，提高异氰酸酯组分的黏度，以改善泡沫物料的互溶性，另外可以降低 TDI 的挥发，改善工作环境。

改性的目的是在保持低黏度的前提下增加 TDI 官能度，提高泡沫塑料交联度。早期在制造 HR 泡沫塑料中，常采用改性 TDI 提高泡沫塑料弹性和承载性。

过量 TDI 与乙二醇或聚醚二醇反应先生成低分子量端 NCO 预聚体，然后在催化剂（如乙酸丙酮锌）存在下于较高温度下反应，可制得脲基甲酸酯改性 TDI。其平均官能度一般在 2.2～2.3 之间。加入少量烷基化试剂（如硫酸二甲酯、甲基苯磺酸甲酯及苯基磺酸酯）可减少异氰脲酸酯和脲丁二酮等副反应。使用脲基甲酸酯改性 TDI，可提高泡沫塑料硬度，尤其适合于低密度高承载汽车坐垫和冷熟化模塑泡沫。

在催化剂如 2,4,6-三（二甲基胺基）苯酚的存在下，TDI 在较低温度下发生三聚反应，制得异氰脲酸酯改性 TDI（TDI 三聚体）。当温度高于 60℃时，催化剂分解，失去活性。可在反应结束后加少量酸使催化剂失活。其平均官能度一般在 2.3 左右。异氰脲酸酯三聚改性 TDI，在提高泡沫塑料强度的同时，还可改善泡沫塑料的阻燃性。

3.4.2 二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）及液化 MDI

MDI 及液化 MDI 的反应活性比 TDI 高，结构比 TDI 规整，挥发毒性很低，可用于高强度泡沫塑料，如微孔聚氨酯弹性体。总的来说，纯 MDI 及其改性物在泡沫中用量较少。

3.4.2.1 二苯甲烷二异氰酸酯

二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）分子结构中含有两个苯环，相对分子质量为 250.26，比 TDI 大；蒸气压很低，挥发性较小，对人体的毒害相对较小，是用于聚氨酯树脂合成的一种重要的异氰酸酯。MDI 主要应用于各类聚氨酯弹性体的制造，但也应用于微孔聚氨酯弹性材料（鞋底、实心轮胎、自结皮泡沫、汽车保险杠、内饰件等）的制造。

一般的纯 MDI 主要是指 4,4′-MDI，即含 4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯 99%以上的 MDI，又称 MDI-100。常温下它是白色至浅

黄色固体，熔化后为无色至微黄色液体。加热时有刺激性臭味，折射率 n_D^{50} 1.5906，闪点（开式）202℃，可溶于丙酮、四氯化碳、苯、氯苯、硝基苯、二氧六环等。MDI 以 4,4′-MDI 为主要成分，此外它还有少量 2,4′-MDI 和 2,2′-MDI 两种异构体，2,2′-结构的 MDI 含量很小。MDI 的光气化合成路线见 3.2.3.2 节。

高 2,4′-MDI 含量的 MDI 产品与 4,4′-相比具有较低的反应活性和熔点。在 MDI 的制造过程中，苯胺与甲醛缩合时，采用固体酸性硅酸铝等催化剂，可把 2,4′-MDA 异构体质量分数提高到 94%，而 4,4′-MDA 异构体只占 6%，光气化后则成为液态的 MDI。一般，当 MDI 中 2,4′-异构体占 25%（质量组分）时，在常温下就是液态。

烟台万华聚氨酯股份有限公司的 MDI-50 即是高 2,4′-异构体含量的 MDI。MDI-50 为 2,4′-MDI 与 4,4′-MDI，室温下呈无色至微黄色透明液体状态。由于 2,4′-体与 4,4′-体 MDI 反应活性的差异，MDI-50 为模塑制品的生产提供了更好的流动性能，并可作为 TDI 的替代品应用于软质聚氨酯泡沫的生产，减轻环境污染，改善操作条件。

烟台万华聚氨酯有限公司的纯 MDI 基本物理指标列于表 3-4。

表 3-4　MDI 主要物理性能指标

项　　目	MDI-100	MDI-50
外观	白色晶状固体	无色透明液体
纯度/%	≥99.6	≥99.6
熔点(凝固点)/℃	38.5～39	≤15
相对密度(50℃/4℃)	1.19	1.22～1.25
黏度(50℃)/mPa·s	4.7	3～5
沸点(5×133.32Pa)/℃		196
水解氯/%	≤0.005	≤0.005
环已烷不溶物/%	≤0.3	≤0.3
2,4′-异构体含量/%	≤1	50±5
色数(APHA)	≤30	≤30
比热容/[J/(g·K)]	1.38	1.38

续表

项　　目	MDI-100	MDI-50
熔化热/[J/g]	101.6	101.6
燃烧热/[kJ/g]	29.1	29.1
闪点①/℃	213	213
燃点①/℃	>220	>220
蒸气压(40℃)/Pa	0.0133	

① 用克利夫兰（Cleveland）杯按 ASTM D 92 测试。

MDI 的蒸气压比 TDI 低，对呼吸器官有刺激性。动物试验证明，MDI 比 TDI 毒性弱。空气中允许浓度为 0.02×10^{-6}。MDI 于室温下易于生成不溶解的二聚体，MDI 需要在 15℃以下保存，最好是在 5℃以下贮藏，尽早使用。

3.4.2.2　液化 MDI

纯 MDI 常温下是固体，使用不方便。4,4′-MDI 在贮存过程中，还容易产生二聚物，贮存稳定性差。在使用之前必须加热熔化成液体才可使用。反复加热将影响 MDI 的质量，而且使操作复杂化。故聚氨酯泡沫塑料一般不直接使用 MDI。液态 MDI 是 20 世纪 70 年代发展起来的一种改性 MDI，它克服了以上缺点，可适用于制造特殊性能要求的聚氨酯整皮模塑制品，增加制品的耐燃度等性能。在泡沫生产中，MDI 一般经液化改性或先制成预聚体后使用。

除了上述的在 MDI 制造过程中通过增加 2,4′-MDI 比例而使 MDI 成为液态，还可通过掺混 TDI、粗 MDI 等制得含 MDI 较多的混合物，有的异氰酸酯生产商有这种异氰酸酯供应。

最常用的 MDI 液化技术，是通过在工业上普遍可得到的 4,4′-MDI 中引入氨基甲酸酯或碳化二亚胺基团，得到液态的 MDI 改性物。

液态 MDI 由于改性的方法不同，使所制得的液态 MDI，品种亦有所区别。具体有如下 4 个品种：

① 氨基甲酸酯改性的 MDI，官能度为 2.0；

② 碳化二亚胺改性的 MDI，官能度为 2.0；

③ 二氮环丁酮亚胺改性的 MDI，官能度为 2.2；

④ 氨基甲酸酯和二氮环丁酮亚胺改性的 MDI，官能度为 2.1。

(1) 氨酯改性 MDI　将 MDI 和少量二醇混合反应，可制得氨酯改性 MDI。例如相对分子质量为 600 的聚醚二醇，投料比按 NCO/OH 摩尔比 10∶1，升温至 50～60℃，搅拌反应 5h 即可液化。

$$2OCN—Ar—NCO + HO—R—OH \rightarrow 2OCN—Ar—NHCOO—R—OCONH—Ar—NCO$$

日本聚氨酯工业公司的聚醚改性液化 MDI 的产品规格见表 3-5。

表 3-5　聚醚改性的液化 MDI 规格

品　　种	NCO 质量分数 /%	黏度(25℃) /mPa·s	典型应用领域
Coronate-1040	22.6～23.6	400～600	RIM，冷熟化，自结皮泡沫
Coronate-1046	22.6～23.6	500～1600	RIM 保险杠制品
Coronate-1050	22.6～23.6	400～800	高硬度 RIM 保险杠制品
Coronate-1041	25.5～26.5	120～140	RIM，冷熟化，自结皮泡沫
Coronate-1043	25.6～26.6	140～180	RIM，冷熟化，自结皮泡沫
Coronate-MR-P	28.0～28.5	250～500	阻燃型硬质泡沫塑料

(2) 碳化二亚胺改性 MDI　使 MDI 液化，得到使用方便、贮存稳定的液体 MDI，进行碳化二亚胺改性是一种重要方法。一般在微量有机膦催化剂（如三乙基磷酸酯）的存在下，将纯 MDI 加热到一定温度后，MDI 自身结构发生变化，形成部分含碳化二亚胺基团（—N═C═N—）的液态混合物。典型的有机膦催化剂是 1-苯基-3-甲基-1-亚磷基氧化物。反应结束后必须除去混合物中磷化氧催化剂，可加入失活剂如路易斯酸、磺酸酯和磷卤化物等使催化剂失活。碳化二亚胺改性的 MDI 溶液在冷却和贮存过程中，MDI 的 NCO 加成到碳化二亚胺基上，生成三异氰酸酯官能度的二氮环丁酮亚胺（简称酮亚胺），因此这种改性

MDI的平均官能度通常为2.15～2.20，NCO含量通常为28%～31%。它可用于软泡的制造。若需制备低官能度的碳化二亚胺改性MDI，即不含酮亚胺结构的、官能度约为2的碳亚胺改性MDI，可加入特殊物质抑制MDI与碳化二亚胺的加成反应。

实例：340g二苯基甲烷二异氰酸酯（熔点37～41℃，含4,4′-MDI 90%、2,4′-MDI 10%）与5g三乙基磷酸酯加热到200℃，搅拌25min后，反应物料冷却至室温（25℃），放置48h。将少量固体物过滤掉，滤液即是清澈透明的液态异氰酸酯。于25℃放置8周也无固态物析出。

我国烟台万华聚氨酯股份有限公司的液化MDI（碳化二亚胺-脲酮亚胺改性）系列产品，NCO质量分数均在28%～30%范围，外观均为淡黄色液体，黏度均不大于60mPa·s，凝固点不大于15℃，密度（25℃）均在1.21～1.23g/cm^3，酸分（以HCl质量分数计）不大于0.04%。其特性及用途见表3-6。

表3-6　万华公司液化MDI产品的特性及用途

牌　　号	推荐特征	用　　途
MDI-100HL	高4,4′-体含量,高效催化剂	微孔泡沫、整皮泡沫
MDI-100LL	高4,4′-体含量,低效催化剂	微孔泡沫、整皮泡沫
MDI-50HL	高2,4′-体含量,高效催化剂	高回弹泡沫、整皮泡沫
MDI-50LL	高2,4′-体含量,低效催化剂	高回弹泡沫、整皮泡沫

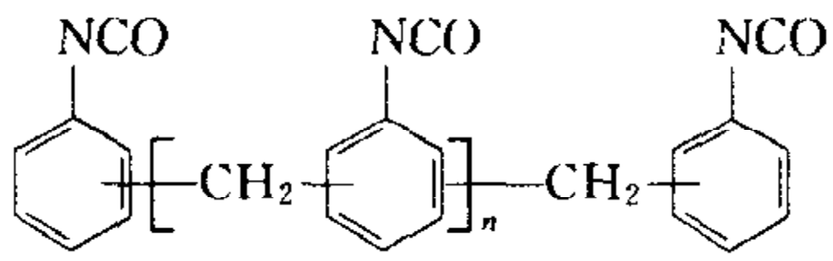
可将两种液化MDI混合使用，也可将MDI先经乙二醇改性后再经部分碳化二亚胺改性。

3.4.3　多亚甲基多苯基多异氰酸酯（PAPI）

多亚甲基多苯基多异氰酸酯简称PAPI，又称粗MDI、聚合MDI。它大量用于硬质聚氨酯及聚异氰脲酸酯泡沫塑料的制造，也有部分用于聚氨酯半硬泡、模塑软泡。

PAPI实际上是一种含有不同官能度的多亚甲基多苯基多异氰

酸酯的混合物。通常要求 MDI 占混合物总量的 50%左右。其余均是 3 官能度以上的低聚异氰酸酯。其化学结构式如下：



$n=0,1,2,3\cdots$

国内聚氨酯泡沫塑料行业，特别是聚氨酯硬泡行业，在原料购销和生产中，有人把 PAPI 统称作 MDI，这一点是初入门者需注意的。

PAPI（粗 MDI）的生产方法与 MDI 相同，只是苯胺与盐酸的摩尔比小一些。PAPI 的合成与 MDI 一样，分两步进行。先由苯胺与甲醛溶液（福尔马林）在路易斯酸作用下，缩合成含一定量二胺的多胺混合物，然后这类多胺化合物经光气化反应则得 PAPI。在合成多胺化合物时，要控制二胺的含量在 50%左右。一般可通过调节苯胺与甲醛两种原料的投入量即摩尔配比关系来实现。经实验确定，当苯胺与甲醛的投料摩尔比值为 1.75 时，合成的多胺化合物中约有 50%二胺存在。所以，原料组分配比关系，一般使苯胺与甲醛的摩尔比 1.6～2.0 范围内变化，多胺合成的其它操作条件似 MDA 的操作条件。

对于联产法制 MDI 与 PAPI 的生产工艺所要求的多胺，必须是含 60%～75%二胺的多胺化合物，其关键也是通过改变苯胺与甲醛的投料摩尔配比来实现。当苯胺/甲醛摩尔比 4/1.4 的情况下，合成的多胺约含有 75%左右二胺化合物。多胺的光气化工艺条件与 MDA 的没有特别之处，故不再叙。

通常，采用 MDI 与 PAPI 联产的工艺。目前各国生产异氰酸酯都朝大型化、连续化、自动化的方向发展。国外 MDI 与 PAPI 联产装置，其生产能力已达 9 万吨/年的水平。

PAPI 中含有 40%～50%的纯 MDI，其余为 3～6 官能度的多异氰酸酯和少量高分子量的多异氰酸酯。

PAPI 的基本规格见表 3-7。

表 3-7　PAPI 的基本规格

项　　目	指　　标
外观	深棕色液体
NCO 质量分数	30%～32%
密度(25℃)	1.22～1.25g/cm^3
蒸气压(40℃)	小于 0.0133Pa
酸分(以 HCl 质量分数计)	≤0.2%

根据产物黏度及 NCO 基团平均官能度的差异，PAPI 又可分成一系列牌号。各种 PAPI 产品的区别主要在于所含的 4,4′-MDI 和 2,4′-MDI 以及各种官能度的多亚甲基多苯基多异氰酸酯的比例不同，因而平均官能度、反应活性不同。表 3-8 为几种粗 MDI 产品的组成数据，其中 MR、SUP-5005J 及 PM-200 为烟台万华聚氨酯有限公司的粗 MDI 老牌号及新产品。

表 3-8　MR、SUP-5005J 及 PM-200 的测定值

项　　目	MR	PM-200	SUP-5005J
外观	深棕色液体	棕色液体	浅棕色液体
NCO 质量分数/%	30.9	31.1	31.3
酸分(以 HCl 计)/%	0.022	0.017	0.015
水解氯/%	0.15	0.07	0.04
铁分/μg·g^{-1}	20～30	15	2～8
黏度(25℃)/mPa·s	190	210	225
各组分的质量分数/%			
2,4′-MDI	0.5	6.1	2.3
4,4′-MDI	57.4	45.2	57.3
三官能度 PAPI	29.8	33.1	22.6
四官能度 PAPI	6.8	6.9	7.4
五官能度 PAPI	2.0	4.3	3.4
六官能度及以上 PAPI	3.2	3.4	5.7

按黏度不同可分为高黏度、标准级和低黏度 PAPI。软泡中仅使用标准级和低黏度聚合 MDI，高黏度及普通级的 PAPI 用于硬泡。标准级 PAPI 的平均官能度约 2.7，黏度 100～300mPa·s，NCO 质量分数约 31%～32%，约含 50%（质量分数）的 MDI，其

中大部分为 4,4′-MDI。这类聚合 MDI 大量用于非水发泡的自结皮软泡和半硬泡，以及与 TDI 和液化 MDI 混用制造冷熟化高回弹泡沫塑料。黏度低则官能度小，例如低黏度 PAPI 的平均官能度一般在 2.5～2.6 之间，主要用于高密度软泡、自结皮泡沫塑料等领域。

表 3-9 为烟台万华聚氨酯股份有限公司的 PAPI 的性能和用途。

表 3-9　烟台万华聚氨酯股份有限公司聚合 MDI 性质

牌号	NCO 质量分数/%	黏度(25℃)/mPa·s	平均官能度	用途(特点)
PM-100	30.0～32.0	150～250	2.7	各种硬泡、半硬泡、HR 泡沫、黏合剂等
PM-200	30.5～32.0	150～250	2.6～2.7	浇注硬泡、喷涂硬泡(流动性好)
PM-300	30.0～32.0	250～350	2.8	喷涂硬泡、其它硬泡、HR 泡沫等
PM-400	30.5～32.0	350～700	2.9～3.0	连续法 PIR 板材及其它 PU 硬泡
PM-130	30.5～32.0	150～150	2.4～2.5	半硬泡、结构泡沫、HR 泡沫、整皮泡沫

注：以上产品酸分（以 HCl 质量分数计）除 PM-100（即老牌号 MR）≤0.2%外，其它 4 种≤0.05%。

MDI 系列产品包括 PAPI、改性 MDI，其蒸气压比 TDI 低得多，使用 MDI 较 TDI 安全，并且整体反应活性比 TDI 高，这在泡沫工艺性能上体现为 MDI 基泡沫固化速度快、模塑温度较低、脱模时间短，而且泡沫体性能好。MDI 基软质泡沫塑料的特点是硬度高、承载性好。故 PAPI、改性 MDI 广泛用于快速成型的反应注射成型（RIM）模塑制品和要求高承载性的汽车坐垫。国外模塑软泡所用的异氰酸酯有由 TDI 体系向全 MDI 体系发展的趋势。

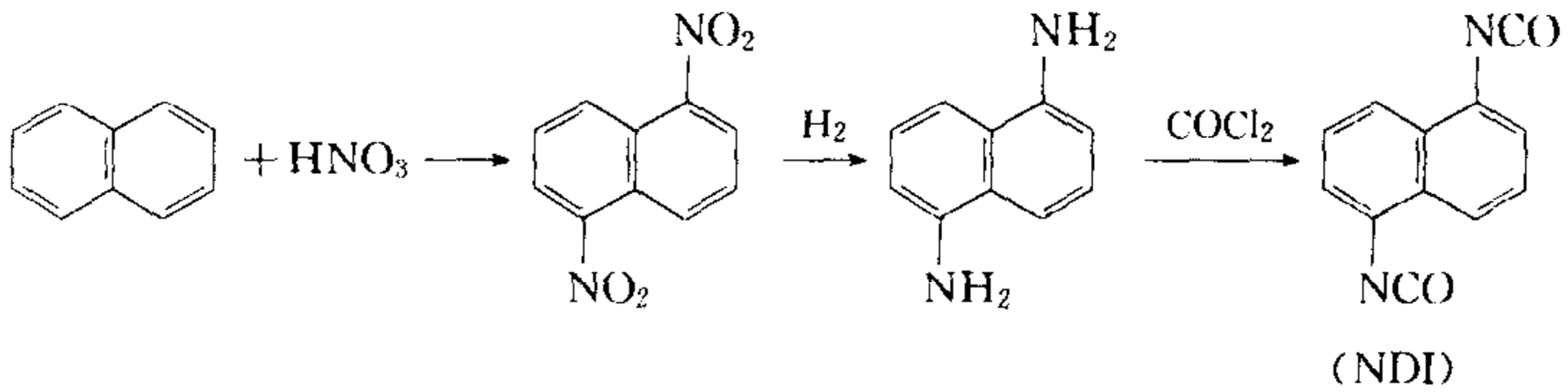
3.4.4　其它异氰酸酯

在聚氨酯泡沫塑料行业使用的多异氰酸酯以 PAPI、TDI 为主，不过在上述特种泡沫塑料制造时也用到一些特殊的小品种异氰酸酯，如萘二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等。

3.4.4.1　萘二异氰酸酯（NDI）

萘-1,5-二异氰酸（简称 NDI）是用萘与硝酸经两次硝化制得

二硝基萘，再还原得二胺基萘，再经光气化制得。反应式如下：



(NDI)

萘-1,5-二异氰酸酯用于制造高弹性和高硬度的聚氨酯弹性体，以及具有优异动态力学性能的微孔聚氨酯弹性体。这种特殊微孔聚氨酯材料主要用于汽车减震缓冲部件。德国 Bayer 公司与日本三井东压化学公司均有产品。NDI 的物性指标见表 3-10。

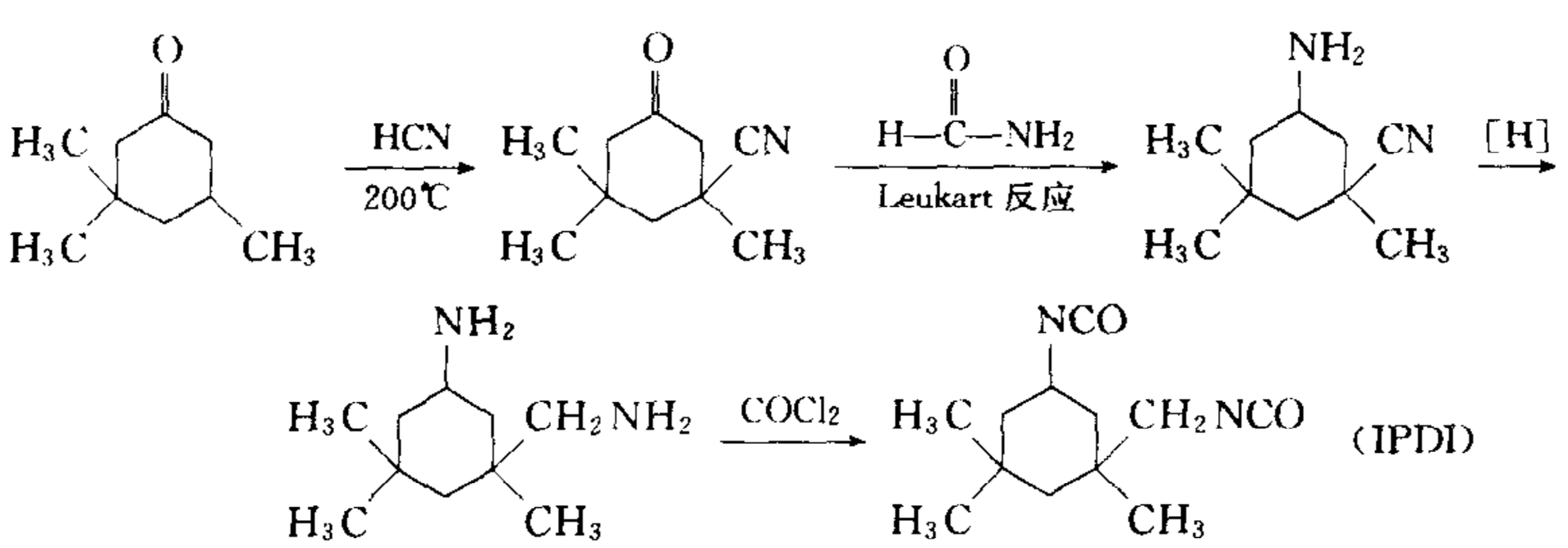
表 3-10　NDI 的物性指标

项　　目	指　　标	项　　目	指　　标
分子量	210	密度(20℃)/(g/cm³)	1.42
外观	白色蜡状固体	凝固点/℃	126～127
纯度/%	99.5	沸点/℃	
水解氯/%	≤0.01	5×133.32Pa	167
总氯/%	≤0.1	10×133.32Pa	183

3.4.4.2　异佛尔酮二异氰酸酯

异佛尔酮二异氰酸酯学名为 3-异氰酸酯基亚甲基-3,5,5-三甲基环己基二异氰酸酯，简称 IPDI。IPDI 外观为无色或浅黄色液体，分子式为 $C_{12}H_{18}N_2O_2$，相对分子质量为 222.3，NCO 质量分数约 37.8%。

其合成路线为：由丙酮三聚制成异佛尔酮，再与氢氰酸反应制成氰化异佛尔酮，在甲酰胺作用下加氢还原，制得异佛尔酮二胺，最后经光气化反应而成。反应式如下：



(IPDI)

IPDI的工业产品是含顺式异构体（占75%）和反式异构体（占25%）的混合物。IPDI是不变黄脂肪族异氰酸酯，反应活性比芳香族异氰酸酯低，蒸气压也低。IPDI制成的聚氨酯树脂具有优秀的耐光学稳定性和耐化学药品性，一般用于制造高档的聚氨酯树脂，也可用于制造不黄变微孔聚氨酯泡沫塑料。IPDI的物理性质见表3-11。

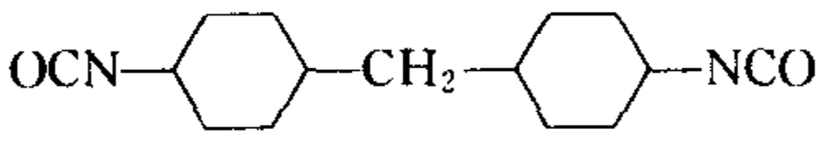
表3-11　异佛尔酮二异氰酸酯的物理性质

项　　目	指　　标	项　　目	指　　标
纯度/%	99.0以上	总氯	≤0.05
密度(20℃)/(g/cm³)	1.058	蒸气压/Pa	
折射率 n_D^{25}	1.4829	20℃	0.04
沸点(10×133.3Pa)/℃	158	50℃	0.9
熔点/℃	约−60	黏度/mPa·s	
闪点(封闭)/℃	155	0℃	37
水解氯/%	≤0.02	20℃	15

3.4.4.3　二环已基甲烷二异氰酸酯

4,4′-二环已基甲烷二异氰酸酯又称氢化MDI，缩写名为H_{12}MDI或HMDI。它在化学结构上与4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯相似，以环已基六元环取代苯环，属脂环族二异氰酸酯。用它可制得不黄变聚氨酯制品。

H_{12}MDI的相对分子质量为262，在室温下为液体，黏度20～40mPa·s，凝固点10～15℃，蒸气压（25℃）0.0933Pa，相对密度（25℃/4℃）1.05～1.09，沸点160～165℃（106Pa）。

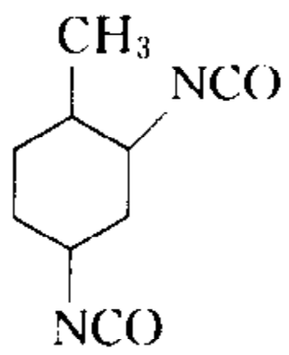


H_{12}MDI的合成方法和MDI相似，也是以4,4′-二氨基二苯基甲烷为原料，不同的是在光气化前把MDA的苯环进行加氢。在钌系催化剂存在下，于溶剂中进行高温催化加氢制得4,4′-二氨基二环已基甲烷，然后再经过光气化反应制得H_{12}MDI。

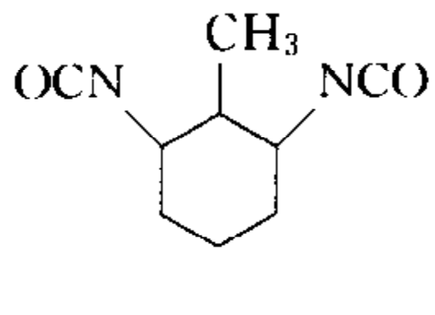
例如，在高压反应釜中加入 125g 二氨基二苯基甲烷、75mL 二氧六环、25g 氨和 5% 钌-碳催化剂，在反应温度 190℃ 和 34.5MPa 压力下进行加氢反应 25min，泄压后过滤去除催化剂，滤液经蒸馏去除溶剂和低沸点物后获得 4,4′-二氨基二环己基甲烷，经传统低、高温两段光气化反应后，经吹气、蒸馏后获得 $H_{12}MDI$。

3.4.4.4　甲基环亚己基二异氰酸酯

甲基环亚己基二异氰酸酯是属脂肪族环化物，由于结构中不存在苯环，所以对光的作用稳定，可用于制备不变黄的聚氨酯制品。它的结构是由环己基代替 TDI 分子结构中的苯环，系苯环进行氢化而得，又称氢化 TDI，缩写 HTDI。HTDI 的相对分子质量为 180。



2,4 异构体



2,6 异构体

HTDI 的合成分两步进行：先将甲苯二胺的各种异构体在催化剂作用下加氢生成甲基环亚己基二胺；然后与光气反应制得相应的二异氰酸酯。

加氢作用有各种方法，有氨存在下加氢的工艺；也有以铑为催化剂、二氧六环为溶剂的加氢工艺。例如，将 80% 2,4-、20% 2,6-的甲苯二胺异构体混合物约 44 份与 225 份乙醇置于不锈钢热压釜中，然后加入 10 份含 5% 铑的铑-Al_2O_3 催化剂，于 50～150℃、压力 0.34～10.3MPa 下导入氢气，直至反应物料不吸收为止，约需 8h。泄压，将反应物料移至玻璃瓶中，过滤除催化剂，减压蒸除乙醇，制得粗品甲基环亚己基二胺的混合物。

将上述制得的二胺约 128 份溶于 1100 份邻二氯苯中，并于 90～95℃用二氧化碳饱和，当不吸收 CO_2 之后继续于 90～95℃搅

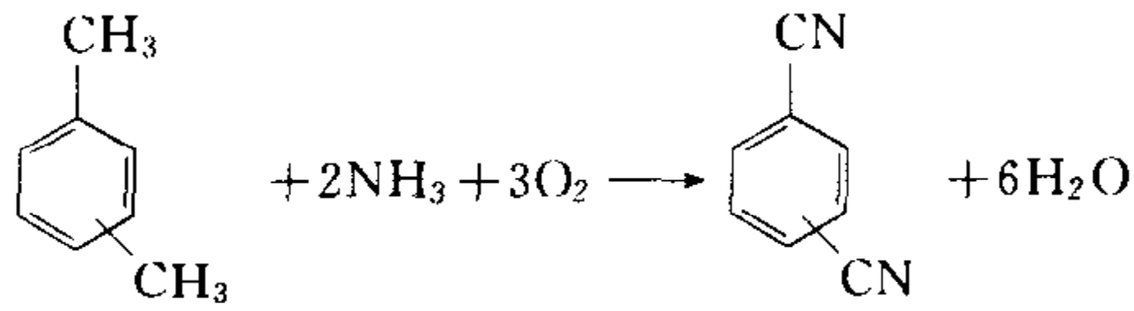
拌 1h，然后冷至 0℃以下，通入气态光气约 360 份，保温搅拌30～60min 后将温度逐步缓慢加热至 160℃，同时补通光气直至反应物料变清透明为止。未反应的过量光气与 HCl 用惰性气体吹赶 30min，半成品于 160～165℃/107kPa 下真空分级蒸馏，制得精品 HTDI。HTDI 沸点为 87～90℃/(133.32Pa)。

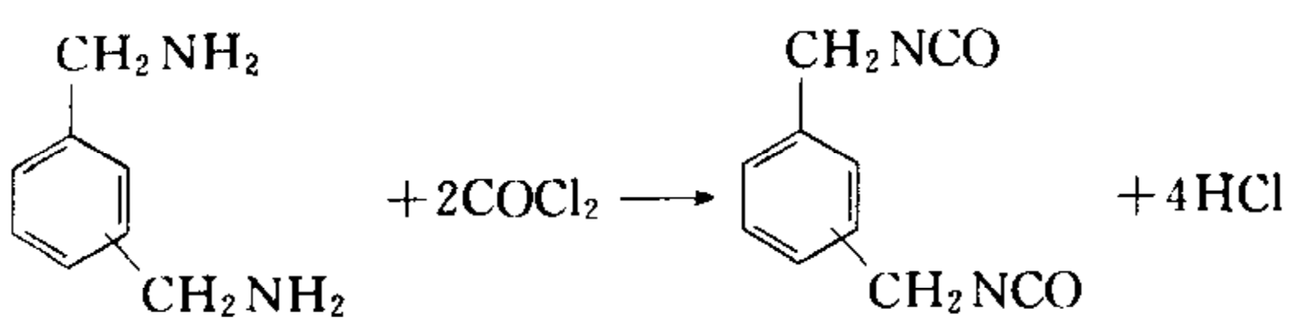
3.4.4.5　苯二亚甲基二异氰酸酯

苯二亚甲基二异氰酸酯，简称 XDI。相对分子质量 188.2，*m*-XDI 70%～75%＋*p*-XDI 30%～25%混合物常温下为无色透明液体，凝固点约 6℃，沸点（800Pa）151℃，密度（20℃）1.20g/cm^3，蒸气压（20℃）0.8Pa。

由于分子结构中异氰酸酯基团不直接与苯环相连而被次甲基相隔，这样阻止了苯环与异氰酸酯基团之间产生共振现象，使得 XDI 及其聚氨酯制品对光稳定，不变黄。

工业上合成 XDI，直接采用石油化工产品——混合二甲苯（间位/对位约为 70/30）为原料，在 370～500℃、39～206kPa 下经空气氨氧化成苯二腈，然后将苯二腈加压氢化成苯二亚甲基二胺异构体混合物，再经光气化制得 XDI。反应式如下：





(XDI)

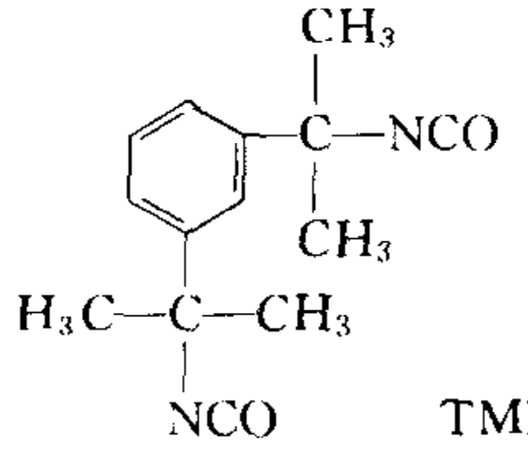
混合苯二亚甲基二胺的光气化反应与上述的一样，现举例说明。

将 68 份 XDA 的 25%邻二氯苯溶液，滴加到－5℃ 400 份的 50%光气-邻二氯苯溶液中，搅拌均匀，并于 2h 内升温到 170℃，在升温的同时，补通光气直至溶液透明为止。经脱气、蒸馏以除邻二氯苯及约 3.5 份低沸物，即制得粗成品 XDI。

将上面制得的粗制品 XDI 在分馏塔内进行提纯。分馏塔的塔板数为 40 块，直径 180mm，高 4.4m。操作条件：温度 160℃，回流比为 9，塔底温度为 130℃，在 140℃/4MPa 下可制得精品 XDI，产率 95%。XDI 纯度可达 99.5%，水解氯 0.01%。

3.4.4.6　其它脂肪族及脂环族异氰酸酯

四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯（TMXDI）的 NCO 基团在与苯环相连的次甲基上，因此，它具有脂肪族和芳香族两者的特点，制得的弹性体部件柔软。TMXDI 相对分子质量 244.3，常态为无色液体，凝固点－10℃，沸点（400Pa）150℃，密度（20℃）1.05g/cm^3，黏度（20℃）9mPa·s，蒸气压（25℃）0.39Pa。



TMXDI

六亚甲基二异氰酸酯（HDI）又称 1,6-己二异氰酸酯，是一种脂肪族多异氰酸酯，制得的聚氨酯制品同样具有不黄变的特点。由于 HDI 不含芳环，使弹性体的硬度和强度都不太高，且 HDI 蒸气压低、气味大，一般多以三聚体、缩二脲的形式用作涂料固化剂。

还有少量特殊的二异氰酸酯，可用于特殊聚氨酯泡沫塑料。因这些特种二异氰酸酯价格较贵，这在很大程度上限制了它在聚氨酯泡沫塑料中的应用。它们仅用在特殊性能要求的领域。

3.5　有机异氰酸酯的安全使用

作为聚氨酯的重要原料，有机异氰酸酯得到了广泛的应用。如何正确地使用有机异氰酸酯，对保障操作人员的安全、避免环境污

染等甚为重要。

3.5.1 异氰酸酯的毒害作用

有机异氰酸酯是一种有毒的化学药品。它对人体的伤害有两条途径：一是挥发在空气中的蒸汽对人呼吸道和眼睛的刺激作用；二是异氰酸酯液体接触到身体皮肤和黏膜所产生的损害。

许多种多异氰酸酯用于聚氨酯行业，其中有些液体二异氰酸酯具有较高的挥发性，例如在软质聚氨酯泡沫塑料制造中常用的甲苯二异氰酸酯（TDI），在涂料行业常用的六亚甲基二异氰酸酯（HDI），都有较高的挥发毒性，在加热时挥发性更大。TDI 在 20℃的蒸气压约为 1.33Pa，在 120℃的蒸气压高达 1330Pa，所以在连续法软泡生产线附近的 TDI 蒸汽毒害尤其严重，必须做好防护措施。相对而言，MDI 和 PAPI 的蒸气压很低，25℃的蒸气压仅为 2.1×10^{-7}Pa。

二异氰酸酯原料、预聚体半成品和刚从生产线切割下来的软泡产品，散发出来的有毒二异氰酸酯气体，能够刺激眼部和呼吸系统。一般症状为流泪、口干及喉痛，受毒较深者，咳嗽厉害并觉胸闷。在某种特别情况下，异氰酸酯的气体可引起敏感性气喘。当甲苯二异氰酸酯的浓度超过 0.05mg/m^3 时，对人体呼吸道分泌液作用就能引起咳嗽。当人体感到甲苯二异氰酸酯的臭味时，其浓度已超过 0.4mg/m^3，嗅觉敏锐的人其感觉浓度为 0.05～0.1mg/m^3。短期接触者可恢复健康。若身体组织吸收到有机异氰酸酯，对人体内脏器官有影响，起到障碍作用。异氰酸酯对人体的造血功能有伤害，部分从事聚氨酯生产和科研人员的血小板数减少。

为了避免异氰酸酯蒸气对人体的危害，各国均规定了空气中二异氰酸酯的最高允许浓度。国际上对 TDI 的允许浓度规定为 0.02×10^{-6}。美国国家职业安全防护学会（NIOSH）则更严格规定工作场所的 TWA（按每周 40h 工作）的浓度极限值为 5×10^{-9}，即每立方米大气中含 TDI 极限为 35μg、MDI 为 50μg、HDI 为 35μg、IPDI 为 45μg、HMDI 为 55μg。我国规定车间空气中 TDI

的最高允许浓度为 0.2mg/m^3，并将甲苯二异氰酸酯列为对人体健康具有高度危害的物质。

为此，对生产与使用有机异氰酸酯的车间要搞好通风条件与设施，严格安全操作。

甲苯二异氰酸酯等有机异氰酸酯具有较强的化学活性，极易和水分和蛋白质结合，黏附在皮肤或黏膜上。特别是 TDI 等芳香族有机异氰酸酯，呼吸进气管和肺部，经过与水分反应、水解，可产生芳香族胺，据称芳香族胺有一定的致癌可疑，所以长期接触异氰酸酯的职工更应加强自我防护意识。

3.5.2 操作注意事项

为了生产安全和人体的安全，在操作有机异氰酸酯时要注意以下几点。

① 异氰酸酯有极强的反应性，所以在操作时必须十分谨慎。由于异氰酸酯和胺、醇、水等含有活泼氢钠化合物极易反应，因此在操作和贮存中必须严格避免与这些物质接触。

异氰酸酯接触潮气会变质，生成不溶性的脲类化合物并放出二氧化碳，造成容器鼓桶（若容器中有水分且已密闭）并致黏度升高。异氰酸酯中的 NCO 实际含量减少会影响化学计量准确性。长期接触水分的异氰酸酯会凝固、报废。因此在贮存过程中，必须保证容器的严格干燥密封并充干燥氮气保护。用完后要盖紧容器。操作容器、反应设备等必须保证干燥。

② 在操作时应小心谨慎，防止其与皮肤的直接接触及溅入眼内，请穿戴必要的防护用品（橡胶手套、防护镜、工作服等）。一旦溅到皮肤上或眼内，应立即用清水冲洗。皮肤用肥皂水洗净；当溅到眼睛时，则应用水洗 15min，使其洁净后，请医生查验。当皮肤接触到异氰酸酯时，建议先用乙醇和含乙醇的丙酮溶剂擦洗，然后用肥皂洗。如不及时处理，异氰酸酯会与皮肤结合固化，固化后很难清洗。

③ 由于 TDI 等异氰酸酯的挥发毒性，对皮肤或黏膜（眼睛和支

气管）有刺激作用，所以在操作中，遇到异氰酸酯加热挥发性增加时，工作人员需带防护口罩或防毒面具和呼吸器。在轻微感到有异氰酸酯挥发的场合，操作人员也应做好防护，并注意风向，避免吸入过多异氰酸酯蒸汽。如果吸入时间很短，应立即到空气新鲜的场所；若吸入的量大而中毒时，则应进行人工呼吸或输氧，请医生急救。

④ 当有异氰酸酯溢出时，可立即用废棉花、废纸擦去。如有异氰酸酯泼洒在地面，可用配制的由乙醇 50%、水 45%和浓氨水 5%组成的液体处理剂或稀氨水清洗，或用固体处理剂覆盖 5～10 min 后再清理。操作时同样需注意个人防护。液体处理剂和固体处理剂可预先配制，装于密封容器内，以备随时取用。

用于异氰酸酯清理的固体处理剂配方如下：

木屑	23.0 份
白土(硅藻土)	38.5 份
乙醇	19.2 份
三乙醇胺	3.8 份
浓氨水	3.8 份
水	11.5 份

⑤ 异氰酸酯与衣物接触，会粘附在纤维上并固化，需及时用上述含乙醇的处理剂洗涤，然后用水漂洗。

车间内必须安装排风设备，及时将已被异氰酸酯污染的废气排出车间外。排出的废气还必须再经过一定的处理手段以清除排出的有毒成分，否则仍将严重污染车间周围的环境。其处理办法有如下几种：燃烧处理，水处理，活性炭吸附处理，重油吸收及其烧却处理，水蒸气处理，等等。

对于废弃的异氰酸酯，也有如下三种方法可供选择处理。

① 用过量的废聚醚等活性聚合物与其反应发泡，然后焚烧或埋掉；

② 用过量的 8%氨水溶液在开放的容器中搅拌反应，48h 后埋掉；

③ 与一般有毒化学药品的处理办法一样烧掉。

主要参考文献

1　国外非光气法制 TDI 和 MDI 动向（辽宁化工 1996）

2　姚丽年．以钯-碘化合物为催化剂的非光气化法 MDI. 金陵石油化工，1990，（1）：5～10

3　张福生．异氰酸酯 TDI、MDI 等合成技术．辽宁化工，1996，(2)：14～16

第4章　多　元　醇

4.1　概　　述

有机多元醇化合物是聚氨酯泡沫塑料的两大主要原料之一。有机化合物分子内含有两个以上羟基（OH）的化合物，均称有机多元醇化合物。用于聚氨酯合成的多元醇一般是指相对分子质量在数百到数千范围的液体齐聚物（低聚物）多元醇。多元醇分子的羟基（OH）与多异氰酸酯分子的异氰酸酯基（NCO）反应生成氨基甲酸酯。

作为聚氨酯泡沫塑料的原料，通常要求低聚物多元醇分子中的羟基官能度大于2。属于这类有机多元醇化合物的品种很多，但在聚氨酯泡沫塑料行业最常用的主要有聚醚多元醇与聚酯多元醇两大类。

由聚酯多元醇为基础的聚氨酯泡沫塑料，通常具有力学机械性能好、耐油性能等特点，但聚酯的耐水解性能较差，聚酯型聚氨酯软泡低温柔顺性差，其制品的手感，尤其是低温时的手感不如聚醚多元醇基聚氨酯柔软。聚酯多元醇的内聚能较大，室温下多为蜡状固体，加热熔融后的黏度较大，它们与聚氨酯合成中所用的其它原料组分的互溶性远不如聚醚多元醇好，而且价格相应也较高些。目前，普通低羟值的脂肪族聚酯多元醇主要用于聚氨酯弹性体、合成革、胶黏剂以及少量软质聚氨酯泡沫塑料产品的生产中；高羟值芳香族聚酯多元醇只用于耐燃的硬质聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫塑料。

聚醚多元醇在分子结构中的醚键内聚能较低，并易于旋转，故由它制备的聚氨酯材料低温柔顺性能好，耐水解性能优良，虽然力学性能不如聚酯型聚氨酯，但原料体系黏度低，易与异氰酸酯、助

剂等组分互容，加工性能优良。

在聚氨酯工业发展初期，聚氨酯泡沫塑料所用的有机多元醇主要是以煤化学为基础的聚酯多元醇，由此制备的聚氨酯力学性能较好，但价格较高。后来曾采用以农副产品为基础的蓖麻油等多羟基化合物原料，虽然价格低廉，但性能较差，使聚氨酯产品的应用受到了一定限制。20 世纪 50～60 年代，石油化工的发展提供了大量的氧化烯烃（氧化乙烯、氧化丙烯、四氢呋喃等），以这些氧化烯烃和小分子多元醇为原料，人们开发了聚醚多元醇。聚醚多元醇不仅原料易得，成本低廉，而且合成的聚氨酯泡沫塑料性能好，从而奠定了聚氨酯工业高速发展的原料基础。聚醚多元醇是聚氨酯泡沫塑料业用量最大的多元醇原料，特殊用途的泡沫也采用聚酯多元醇作为原料。聚醚多元醇的用量占整个聚氨酯泡沫塑料多元醇总量的 90%以上。

除通用聚醚多元醇（即用常规碱催化工艺制备的聚氧化丙烯多元醇）外，还有具有高伯羟基含量或端氨基的高活性聚醚多元醇，含有各种元素或芳、杂环结构的特种功能性聚醚多元醇，分子量分布极窄的低不饱和度高分子量聚醚多元醇等。这些聚醚的开发和使用，使聚氨酯产品性能获得极大改善，使产品的使用范围得到更大的拓展。

为了增加软质泡沫塑料的硬度，人们开发了以聚醚多元醇为基础的聚合物多元醇和聚脲多元醇等有机聚合物填充多元醇。用于泡沫塑料的聚合物多元醇多以聚醚多元醇为基础聚醚，可单独或与普通聚醚多元醇结合使用，用于要求一定的承载性能的聚氨酯泡沫垫材和半硬泡。

除了聚醚多元醇和聚酯多元醇这两类常见的低聚物多元醇，还有一些特殊的多元醇可用于聚氨酯泡沫塑料的制备。一类是含不饱和键的低聚物多元醇，如具有端羟基的均聚或共聚丁二烯，它常用于聚氨酯弹性体或电器绝缘材料，也可用于特殊的软质泡沫塑料；另一类是蓖麻油等天然产物，蓖麻油含仲羟基甘油酯结构，与异氰酸酯反应较慢，因此大多是作为交联剂使用。蓖麻油制得的聚氨酯

因具有较长的脂肪酸链，故有较好的水解稳定性，价格较低。蓖麻油的主要应用领域是聚氨酯涂料和胶黏剂，也用于聚氨酯泡沫塑料的制备；以大豆油、棕榈油等为基础进行化学反应制得的植物油多元醇，充分利用自然资源，主要用于聚氨酯泡沫塑料的制造；以松香为基础，进行酯化反应等改性的松香聚酯多元醇也用于聚氨酯泡沫塑料的制造。

与其它聚合物一样，低聚物多元醇一般不是分子量和分子结构均一的化合物，而是由不同聚合度的同系物构成的混合物，其平均分子量是根据对各种大小不同的分子用统计学平均分布法进行计算的。

一般，通过改变多元醇化合物的官能度、分子量以及分子结构等，可以分别制得不同性能、不同用途的聚氨酯制品。软质聚氨酯泡沫塑料用的多元醇化合物官能度一般为 2～3，羟值比较低(25～60mgKOH/g)，相对分子质量大（2000～7000）。硬质聚氨酯泡沫塑料使用的多元醇化合物则要求官能度大（3～8），羟值比较高（400～600mgKOH/g）。耐燃聚氨酯泡沫塑料所需的多元醇化合物分子则一般内含卤素、磷、锑等阻火元素。

多元醇的羟值（或羟值分子量）、官能度以及分子结构对聚氨酯制品有直接的影响。多元醇制造中可以采用不同的类型、不同配比的原料，不同的制造条件以及不同的聚合度而制成不同的多羟基组分，以满足各种聚氨酯制品的需要。通常，多元醇化合物官能度大、羟值高，则制得的泡沫塑料硬度大，机械物理性能较好，耐温性佳。但这种多元醇黏度太大，与异氰酸酯等原料组分的混合性就差，给发泡工艺带来困难。对于具有特殊性能的多元醇化合物，如含有阻燃元素氯、溴、磷、锑等的多元醇，在其它条件相同的情况下，与一般泡沫塑料相比，虽然提高了阻火性能，但其机械性能与耐温性能都要差些。聚醚多元醇与聚酯多元醇相比，其所制得的泡沫塑料制品虽然耐水解性、电学性、手感等优良，但其机械性能、耐温性、耐油性就较为逊色。为此，对多元醇化合物的选择，应根据成型工艺、制品物性、原料来源等因素全面考虑。

在制备聚氨酯泡沫塑料制品时，除考虑多元醇化合物的原料来源、成本因素外，还应注意到制品的成型工艺、性能等对多元醇的要求。其中主要有如下几项：多元醇化合物的官能度；多元醇化合物的黏度；与异氰酸酯、发泡剂等组分的互溶性及贮存稳定性；多元醇化合物的分子结构与反应活性；泡沫制品物性所需要的特殊要求。

4.2 聚醚多元醇

聚醚的分子主链由醚链（—R—O—R′—）组成，主链上的烃基由醚键连接。分子端基（或/及侧基）含羟基（OH）的聚醚称为聚醚多元醇。用于聚氨酯泡沫塑料的聚醚多元醇是以氧化丙烯、氧化乙烯等环氧化合物为聚合单体，以多羟基和胺类化合物为起始剂开环均聚和共聚反应所合成的相对分子质量不超过1万的低聚物多元醇。

A. Wurtz 于 1895 年首次合成环氧乙烷后，制得聚氧化乙烯二醇，作为高聚物的中间体在润滑剂、消泡剂、脱模剂以及化妆品等方面获得应用。1951 年后，将聚醚多元醇作为原料，生产聚氨酯泡沫制品。20 世纪 60 年代聚醚多元醇开始获得迅速发展。

聚醚多元醇是以低分子量多元醇、多元胺或活泼氢的化合物为起始剂，与氧化烯烃在催化剂作用下开环聚合而成：

$$YH_x + nCH_2\text{—}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}\text{—}R \longrightarrow Y\left[\left(CH_2\text{—}CH(R)\text{—}O\right)_nH\right]_x$$

式中 n——聚合度；

x——官能度；

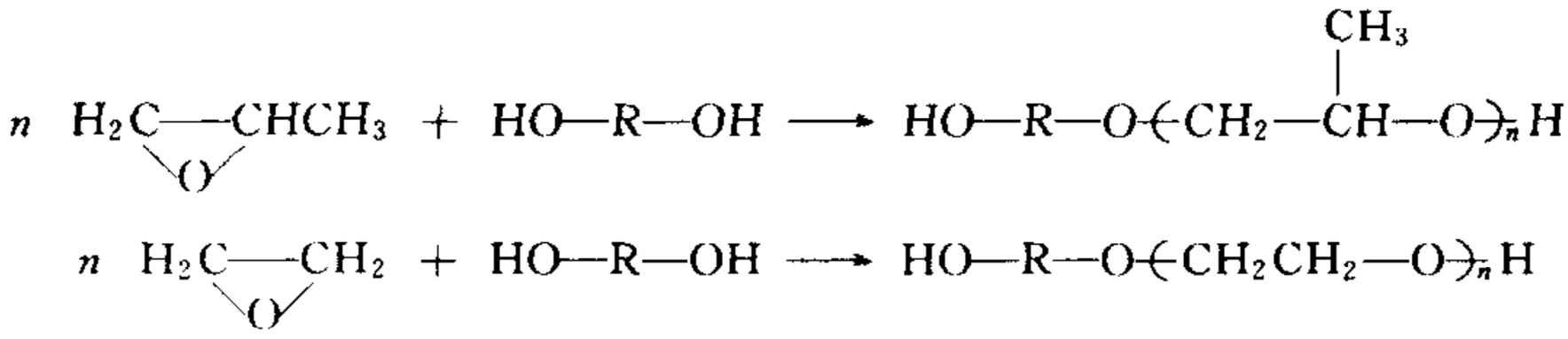
YH——起始剂主链；

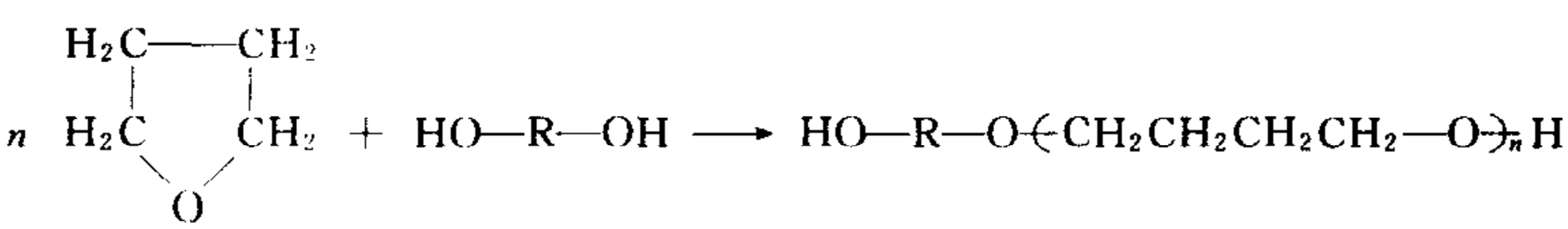
Y——起始剂核基；

R——烷基或氢。

根据聚氨酯材料不同应用的需要，选择不同的起始剂和聚合工艺条件，可以合成出不同分子量和官能度的聚醚多元醇。目前，在聚氨酯生产中，使用最多的是由环氧丙烷和少量环氧乙烷为基础的

聚氧化丙烯醚多元醇（简称 PPG）和由四氢呋喃开环聚合生成的聚四氢呋喃醚多元醇（简称 PTMEG）。前者多用于生产聚氨酯泡沫塑料产品，后者多用于生产聚氨酯弹性体、纤维等高性能产品。





用于聚氨酯的聚醚多元醇以聚氧化丙烯多元醇为主，俗称通用聚醚多元醇。通用聚醚通常以氢氧化钾为催化剂，以丙二醇、甘油或蔗糖等小分子多元醇为起始剂，以氧化丙烯或者氧化丙烯和氧化乙烯的混合物为单体，在一定的温度及压力下进行开环聚合，得到粗聚醚，再经过中和、精制等步骤，得到聚醚成品。

通用聚醚多元醇的工业化制造技术早已相当成熟，国内外聚醚生产向大规模发展。国内大型聚醚厂家近年来纷纷扩产，品种牌号基本齐全。为了提高产品质量、降低成本，人们对生产工艺进行了技术革新，研制出许多种用于不同类型的泡沫制品的聚醚多元醇。

4.2.1 聚醚多元醇的原料

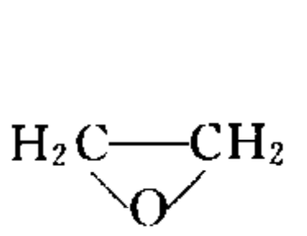
聚醚多元醇生产的原料有三种：环氧化合物，含活泼氢的起始剂，催化剂。起始剂和环氧化合物单体是构成聚醚多元醇的原料，而催化剂起催化作用，使环氧化合物在起始剂分子上聚合。

4.2.1.1 环氧化合物

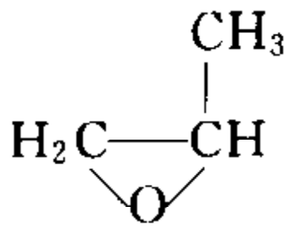
聚醚多元醇制备所用的聚合单体主要是环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷以及四氢呋喃等，它们属于α-氧化物。环氧丙烷与环氧乙烷可视为 1,2-乙二醇的内醚化合物，但与普通醚不同之处在于它们具有高度的反应能力，这是由于这种三元环的环应力很高和极性很强的缘故。它们在一定的工艺条件下都能发生 C—O 链断裂，

发生开环聚合反应，生成相应的聚醚多元醇。

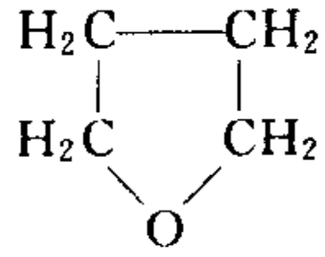
在聚醚多元醇生产中最重要的环氧化合物单体是环氧丙烷（PO）和环氧乙烷（EO），它们来源广泛。此外，三氯环氧丁烷等含卤素环氧化合物可用于制造阻燃聚醚多元醇，也受到关注。



环氧乙烷



环氧丙烷



四氢呋喃

在分子结构上与乙烯一样，氧化烯烃中含有的价键与烯烃类键相似，所以较一般的 C—C 键和 C—O 键不稳定。

1,2-环氧丙烷（又称氧化丙烯）是具有醚味的无色液体，沸点 34.2℃。它是泡沫塑料用聚醚多元醇的主要原料，全球大约 2/3 的 PO 用于生产聚醚多元醇。也可用于生产丙二醇、非离子型表面活性剂（如油田破乳剂、农药乳化剂及润湿剂）、阻燃剂等。

环氧丙烷反应活性没有环氧乙烷强。由于环氧丙烷分子的不对称，在酸性催化作用下，会使其开环后发生异构化反应。

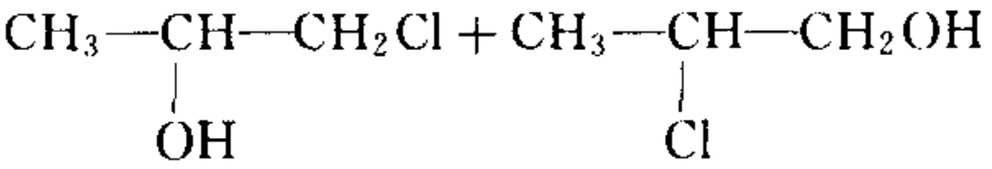
环氧丙烷以丙烯为原料，主要生产方法有氯丙醇法、过乙酸氧化法、乙苯过氧化物联产氧化丙烯及苯乙烯法（PO/SM）等。我国的聚醚厂以氯丙醇法生产工艺为主，而目前几个跨国公司如 Shell 化学公司、Lyondell 化学公司等的工艺以 PO/SM 联产法为主，单装置生产能力达数万到 20 多万吨/年。

环氧丙烷操作中的危险性虽然没有环氧乙烷大，但必须采取相同的安全措施。环氧丙烷工业化生产有氯醇法和哈康法。

（1）氯醇法　该法是将丙烯直接与氯气在水中反应制得。氯醇法是合成环氧丙烷的经典工业生产方法，迄今已有 50 多年的历史，在环氧丙烷生产中所占比例约为 60%。氯醇法生产环氧丙烷主要由氯醇化、皂化和精制三步组成。在氯醇化反应中，丙烯和氯在水中反应生产氯丙醇。

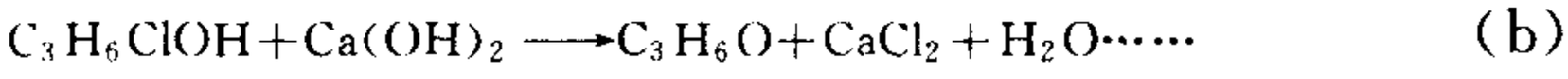
$$CH_3—CH=CH_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow C_3H_6ClOH + HCl \qquad (a)$$

丙烯　　氯　　氯丙醇　　盐酸



氯丙醇

反应压力为常压或略高于常压，温度控制在 40～90℃。副产物除盐酸外，主要为二氯丙烷、二氯二异丙醚和少量的氯丙酮。生成 1t 环氧丙烷约产生 0.11～0.2t 丙烯的二氯化物。生成的氯丙醇水溶液用石灰乳皂化生成环氧丙烷：



氯丙醇　　石灰乳　　环氧丙烷

副产物除氯化钙外，还有丙二醇和丙醛等。

每生产 1t 环氧丙烷，需耗用氯气 1.35～1.85t，副产二氯丙烷 50～150kg，约产生 2.1t 氯化钙废渣以及含有机物废水 40～80t。由于传统氯醇法用石灰皂化，所有的氯最终大多以氯化钙的形式消耗完，导致生成大量的含氯化钙和有机氯化物的污水，处理比较困难。美国已不再用石灰进行皂化，而代之以氢氧化钠，为此使环氧丙烷的生产装置与氯碱装置结合成一个整体，即所谓“改良氯醇法”。此法的基本思想就是重复使用氯。在改良氯醇法中，食盐电解生成的氯用于合成氯丙醇，并用电解产生的氢氧化钠与氯丙醇进行皂化反应。皂化生成的盐水经处理后返回电解池。

皂化生成的环氧丙烷用真空精馏提纯。

丙烯氯醇法环氧丙烷工艺技术成熟，生产工艺流程短，生产较安全，建设投资少，但存在副产物多、对设备腐蚀严重、对环境污染严重、单耗高、产品质量差等问题。国内为解决这些问题，2001 年底，国内开发了氯醇法环氧丙烷生产技术及装备优化技术，在中国环氧丙烷行业重点推广。应用该技术后，环氧丙烷生产量成倍增加，原材料消耗降低，特别是副产物二氯丙烷可由原来的 12%左右降低到 6%～8%。其关键技术是带静态混合的管式氯醇化反应器。国内某公司采用这一技术后，生产环氧丙烷的主要原材料丙烯的单耗从 0.850t/t 下降到了 0.815t/t；环氧丙烷质量达到了美国 Dow 化学公司的产品水平；皂化废水中有机氯化物，如二氯异丙

醚从 400mg/L 下降到了 40mg/L 以下。

（2）联产共氧化法　共氧化法工艺的本质是采用某种过渡金属催化剂使氧从氢过氧化物上转移到丙烯上，因而得到环氧丙烷。有机氢过氧化物共氧化法可用异丁烷、乙苯、异丙苯、环己烷等和氧反应分别制成乙苯氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物和环己烷的氢过氧化物，再以这些氢过氧化物使丙烯环氧化制得 PO。

联产共氧化法又称哈康法，该法是采用有机过氧化物，通过游离基催化的液相反应将其分子中的氧转移到丙烯上。采用该法的环氧丙烷产量已占世界环氧丙烷总产量的 30%。

这一生产工艺有异丁烷法和乙苯法两种，分别采用叔丁基过氧化物与乙基苯过氧化物作氧化剂反应后转化成叔丁醇和甲基苯甲醇，前者主要用作添加剂以增加燃料的辛烷值，后者须催化脱水转变为苯乙烯。

$$CH_3-CH=CH_2 + (CH_3)_3C-OOH \longrightarrow CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH}-CH_2 + (CH_3)_3C-OH$$

$$CH_3-CH=CH_2 + C_6H_5-\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}-OOH \longrightarrow CH_3-\underset{\diagdown O \diagup}{CH}-CH_2 + C_6H_5-\overset{H}{\underset{CH_3}{C}}-OH$$

异丁烷法以异丁烷为原料的共氧化法工艺由下面两步组成：异丁烷过氧化，生成叔丁基氢过氧化物和叔丁醇；叔丁基氢过氧化物在钼催化剂存在下，与过量丙烯在多级环氧化反应器中进行液相反应，得到环氧丙烷和叔丁醇。叔丁醇除可直接作为汽油掺合剂外，也可按需要经脱水成异丁烯或加氢为异丁烷后循环使用。在 1969 年实现工业化生产后的几年内，该法在两种共氧化法中占有优势。

目前国外装置以乙苯法为主。乙苯氢过氧化物法以乙苯和丙烯为原料生产环氧丙烷（PO）和苯乙烯单体（SM），常称为 PO/SM 法。在联产品苯乙烯有市场需求时，该工艺有较好的经济效益。每生产 1t 环氧丙烷联产 2.25～2.40t 苯乙烯单体。该法适合大规模连续化生产，生产成本低，产品质量高。

PO/SM 法生产步骤和异丁烷法基本相同，可分为过氧化、环氧化和脱水三步。在过氧化反应中，在温度 130～160℃、压力

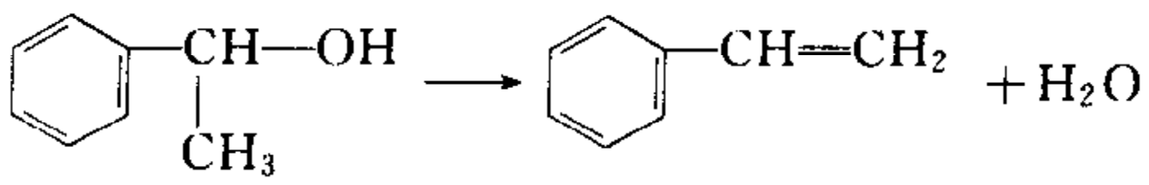
0.3～0.5MPa 下向液体乙苯内通入空气，使之自动氧化成乙苯的氢过氧化物。同时生成少量的 α-苯乙醇、苯乙酮和苯甲酸。

$$C_6H_5CH_2CH_3 + O_2 \longrightarrow C_6H_5CH(OOH)CH_3$$

过氧化反应生成的乙苯氢过氧化物在钼络合物催化剂存在下，与丙烯反应生成环氧丙烷和 α-苯乙醇。在反应温度 100～130℃、压力 1.7～5.5MPa 下进行，接触时间为 1～3h。乙苯氢过氧化物的转化率为 99%，以丙烯计的环氧丙烷收率为 95%。副反应是乙苯氢过氧化物直接生成 α-苯乙醇和苯乙酮。

$$C_6H_5CH(OOH)CH_3 + C_3H_6 \longrightarrow C_3H_6O + C_6H_5CH(OH)CH_3$$

在环氧化过程中生成的苯乙醇可经液相或气相脱水生成苯乙烯：



反应在催化剂存在下进行，产生的副产物是乙苯和一些聚合物。反应温度一般为 250～300℃，最低可为 150℃。苯乙醇的转化率为 98%以上，苯乙烯的选择性最高可达 98%以上。在环氧化和苯乙醇脱水时，生成的苯乙酮在一定温度下可催化加氢，使之成为苯乙醇，然后再脱水得到苯乙烯。

环已烷的氢过氧化物也能使丙烯环氧化，因联产的环已醇和环已酮是尼龙 66 单体的原料，而使该法具有吸引力。

（3）无联产产物的共氧化法　住友化学公司的新工艺采用钛基催化剂的固定床反应器，丙烯通过丙烯过氧化物中间体转化为 PO，不产生副产物。该工艺采用过氧化氢异丙苯（CHP）为氧化剂。CHP 使丙烯环氧化得到 PO 和二甲基苄醇，后者脱水为 α-甲基苯乙烯，然后再加氢生成异丙苯，异丙苯氧化成 CHP，循环使用。该环氧化反应使用高铼酸盐催化剂，可获得高收率的环氧化物。该工艺具有技术和经济上的优点，不产生副产物，因无需联产苯乙烯所需的附加设备，装置投资费用比 PO/SM 联产法低 1/3，也无需基于氯的氯醇法工艺所需的防腐设备。住友化学公司已投资 1 亿多美元，在日本千叶建设 20 万吨/年环氧丙烷装置，可望于

2002 年投产。

（4）过氧乙酸法　1969 年日本大赛尔公司用该法建成了一套 12kt/a 的环氧丙烷装置。该装置在 1980 年曾一度停产，但今年一直在运行。采用这一方法在生产 1t 环氧丙烷的同时，得到 13t 乙酸。这一生产方法以乙醛为原料，经氧化生成过氧乙酸后，与丙烯反应得到环氧丙烷和乙酸。

$$CH_3CHO+O_2 \longrightarrow CH_3COOOH$$

$$CH_3COOOH+C_3H_6 \longrightarrow C_3H_6O+CH_3COOH$$

环氧化反应在铁催化剂存在下进行。由于过氧乙酸溶液中有少量乙酸存在，且过程联产乙酸，所以除了与丙烯及环氧丙烷接触的设备外，其余设备都需要采用耐腐蚀材料。

我国生产环氧丙烷以氯醇法为主。氯醇法生产环氧丙烷的投资较少，但副产物多，产品质量以及生产成本受到制约；共氧化法的优点是原料价格低，所用设备为一般碳钢，成本低，公害少，缺点是对原料质量要求高，需平衡大量联产品。为解决氯醇法的环境问题和共氧化法的联产副产品问题，近年来又开发了一些新工艺。

（5）过氧化氢直接氧化法　该工艺使用过氧化氢（HP）作氧化剂，直接氧化丙烯制环氧丙烷。与氯化醇工艺相比，无副产物或含氯废物；与环氧丙烷/苯乙烯和环氧丙烷/叔丁醇联产工艺相比，无联产品。HP-PO 工艺的技术关键是采用稳定的、高活性和选择性的硅酸钛多相催化剂，同时利用直接生成的过氧化物溶液为原料以降低成本。

BASF 公司和 Dow 化学公司正在合作开发和改进直接法环氧丙烷生产路线。BASF 公司和 Dow 公司的合作包括新工艺的研究开发，改善 HP-PO 工艺，加速商业化进程。将在近两年内决定建一座新的世界级规模 HP-PO 厂。2002 年 5 月，BASF 公司与 Solvay 公司也宣布要合建 HP-PO 法生产装置，初建产能约为 20 万吨/年。Dow 化学公司的投人主要基于其 2001 年 5 月购自 EniChem 聚氨酯业务部门的 HP 法工艺。BASF 公司的 HP-PO 项目从 1995 年开始，已经为这种工艺生产一种拥有专利权的非均相催化剂 Ti-Silicalite。

BASF 公司 HP-PO 工艺要点为：用过氧化氢使丙烯环氧化生产环氧丙烷，可使用化学级丙烯，与过氧化氢的反应在甲醇溶剂中进行；使用管式反应器，在中温、低压和液相条件下操作；过氧化氢完全耗用掉，丙烯转化率接近定量值，未反应丙烯可用于其它过程或回收；生产环氧丙烷后，排气（丙烯）、粗环氧丙烷和甲醇从反应器出口物流中用蒸馏方法分步分离；废水流在检查乙二醇属微量后排向处理单元，甲醇溶剂循环至反应中，粗环氧丙烷进一步蒸馏提纯至工业规格。

Degussa 公司和 Krupp Unde 公司以及我国大连化学物理研究所均在开发使用过氧化氢使丙烯催化环氧化生成环氧丙烷的新工艺。该工艺的吸引力在于简化了装置设计，并且是环境友好的清洁生产系统，无副产品产生。

大连化物所的研究人员发现了一种含钨的催化剂——$[C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3[PO_4(WO_3)_4]$，它起初不溶于有机溶剂，但在现场发生的过氧化氢作用下，它形成可溶性的活性物质，使丙烯催化环氧化。当过氧化氢用完，催化剂又成为不可溶性，使其回收工艺得以简化。反应产品仅为环氧丙烷和水。典型的运转条件为 65℃、6h。环氧丙烷产率为 85%，催化剂回收率为 90%。经数次反应循环后，催化剂仍保持催化性能。该工艺已申请了专利，约 4～5 年可推向工业化应用。

这项新技术的最大优势就是没有联产物，与现有方法相比，新技术生产成本低，生产效率高，省去了联产品的复杂处理问题。除没有联产品外，HP-PO 法还有另外一些优势：例如生产工艺灵活，没有联产品市场需求的平衡问题，它的基建投资比现有方法小，占地较少，设备费用也较低等。HP-PO 法的一个缺点就是需要相当量的过氧化氢，需要配置比现有 H_2O_2 装置产能大 50%的 H_2O_2 装置，因而成本受过氧化氢价格影响较大。

近年，德国 Degussa 公司和 Krupp Unde 公司就在过氧化氢氧化丙烯来生产环氧丙烷新工艺方面进行了联手开发。一套 20 万吨/年世界级规模环丙装置每年要耗用 13 万吨过氧化氢。开发了新的

工艺降低了过氧化氢的用量：将管式逆流反应器与2台同流搅拌釜式反应器相组合。42%含水过氧化氢和悬浮在甲醇（体积比1：2.5）中的2.0%硅酸钛催化剂（TS-1颗粒）送入搅拌釜式反应器，而丙烯喷入与之相连的管式反应器。所有反应器在65℃、1.5MPa压力下操作，丙烯保持比过氧化氢过量。得到环氧丙烷产率为90.3%，过氧化氢转化率为98.6%，环氧丙烷选择性为94.5%。副产品为异构的甲氧基丙醇和1,2-丙二醇。直接氧化法的中试装置已试车成功。

（6）空气直接氧化法

空气直接氧化法制备PO的工艺，是在氢气、任意稀释剂和催化剂存在下，使丙烯与氧反应生成PO。空气直接氧化法制备PO的工艺技术虽是发展方向，但尚处于探索中。

环氧乙烷又名氧化乙烯（EO），常温下为无色气体，在加压或冷却时可液化为透明液体，沸点10.4℃，与空气混合可形成爆炸性混合物，爆炸极限为3%～100%（体积），可溶于水，容易和含活泼氢的化合物发生反应。环氧乙烷反应活性高，反应过程强烈放热，因此，使用环氧乙烷时必须多细心操作，并注意环氧乙烷有毒、易燃、瞬间聚合、高温分解等特性，采取安全措施。

环氧乙烷制备方法有氯醇法和氧化法两种：目前工业化生产主要是氧化法；乙烯在银的催化作用下直接气相氧化，反应温度230～270℃，反应压力0.5～2.5MPa。

$$CH_2=CH_2+\frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\alpha\text{-}Al_2O_3\text{-}Ag} C_2H_4O$$

环氧乙烷开环聚合时，生成端基为伯羟基的聚氧化乙烯多元醇。氧化乙烯链节具有亲水性，所以用环氧丙烷和少量环氧乙烷共聚，生产含少量氧化乙烯的聚氧化丙烯-氧化乙烯共聚醚多元醇，有两个目的：一是可得到有一定亲水性的通用聚醚多元醇，改善与配方中水的亲和性，制得性能良好的泡沫塑料；二是制得有一定伯羟基含量的软泡聚醚多元醇，加快发泡速度，这种方法用于制造高活性聚醚多元醇。

环氧丙烷和环氧乙烷的技术规格见表 4-1，其中水分与醛含量两个技术指标很重要。水分过高，影响聚醚分子量与官能度；醛含量过高，影响聚合速度，使聚合时间过长，甚至不能进行。

表 4-1　环氧乙烷与环氧丙烷技术规格

项　　目	环 氧 丙 烷	环 氧 乙 烷
外观	无色透明液体	无色透明液体
色度(APHA)	＜10	＜10
水分/%	≤0.01	≤0.05
醛含量(丙醛)/%	≤0.01	≤0.01
含量/%	≥99.5	≥99.5

四氢呋喃是无色透明液体，有醚似的气味，熔点为－108.50℃，沸点 64～65℃，相对密度 0.888，能与水、乙醇、酮、酯、醚等多种有机溶制相混溶。四氢呋喃工业化生产有三种方法：

① Rappe 法　将乙炔与甲醛反应生成 2-丁炔-1,4-二醇，加氢生成 1,4-二醇，再经催化脱水制得四氢呋喃；

② 糠醛法　将糠醛脱羰基，生成呋喃，再加氢制得四氢呋喃；

③ 马来酸酐法　将马来酸酐催化加氢生成 γ-丁内酯中间体，再进一步加氢制得四氢呋喃。用该法制得四氢呋喃质量较好。

由于四氢呋喃价格较高，并且聚四氢呋喃低温为固态，所以由四氢呋喃开环聚合制得的聚醚很少用于聚氨酯泡沫塑料。只有在制造有特殊要求的微孔聚氨酯制品时，才使用之。

4.2.1.2　起始剂

在聚醚生产中，起始剂是一类含活泼氢原子的化合物，它们和自由基聚合中的引发剂（英文单词均为 initiator）不同，聚醚的起始剂是聚醚链段的开端，环氧丙烷等氧化烯烃在起始剂上进行链增长。

作为聚醚多元醇合成的起始剂，种类较多，品种繁杂，但按起始剂的活性基团性质区分，用于聚醚多元醇合成的起始剂主要有含羟基化合物及含胺基化合物两大类，是含 2 个以上活泼氢的小分子多元醇、多元胺或多元醇胺化合物。最常用的起始剂有丙二醇、三

羟甲基丙烷、丙三醇、甘露醇、山梨醇、季戊四醇、蔗糖、木糖醇、乙二胺、三乙醇胺、甲苯二胺等。为了得到合适的官能度及黏度等性质的聚醚多元醇，有时采用混合起始剂生产聚醚。

起始剂是聚醚多元醇的重要原料，它可控制聚醚多元醇的官能度和分子量。

① 控制生成聚醚多元醇分子量的大小。聚醚多元醇大分子由起始剂和氧化烯烃构成。在氧化烯烃总量不变的前提下，起始剂用量越多，所合成的聚醚多元醇分子量越低；起始剂用量少则合成的聚醚多元醇分子量大。

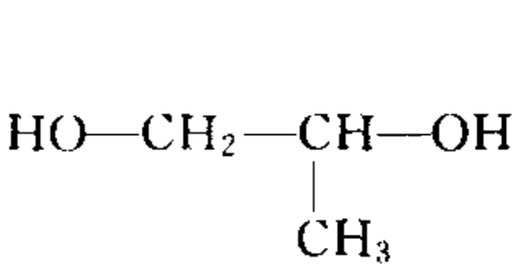
② 利用起始剂所含活泼氢原子数的不同，合成不同官能度的聚醚多元醇。

部分起始剂及环氧化合物的物性参数见表 4-2。

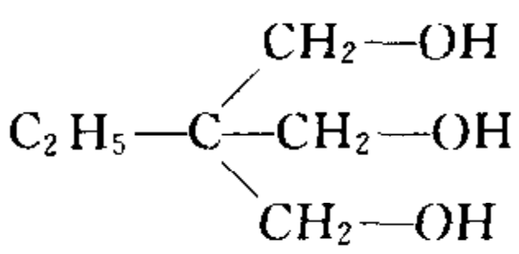
表 4-2　部分起始剂及环氧化合物的物性参数

化合物名称	分子量	官能度	外观形态	沸点/℃	熔点/℃
环氧乙烷(EO)	44.1	—	无色液体	13～14	−111.3
环氧丙烷(PO)	58.1	—	无色液体	35	
环氧氯丙烷(ECH)		—	无色油状液	115	−58
四氢呋喃(THF)		—	无色透明液体	66	−65
丙二醇(PG)	72	2	无色黏稠液体	187	
甘油(G)	92.1	3	透明黏稠液体	290	
三羟甲基丙烷(TMP)	134	3	结晶或粉末	292	61
季戊四醇	136	4	白色结晶粉末	276/4kPa	262
木糖醇	152	5	白色结晶体	215～217	61
山梨醇	182	6	白色结晶粉末		93～97
蔗糖(Su)	342.3	8	白色晶体		160～186
三乙醇胺	149.2	3	浅黄色黏稠液体		分解
乙二胺(EDA)	60.1	4	无色碱性液体	116	8.5
甲苯二胺(TDA)	122.2	4			
二亚乙基三胺	103	5	黄色黏稠液体	207	−39

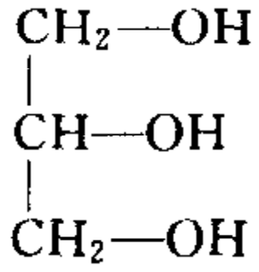
典型双官能团醇类起始剂有：乙二醇、一缩乙二醇、丙二醇。为制得具有支链的三官能团聚醚，甘油与三羟甲基丙烷是工业上使用的主要起始剂。制备更高支化度的聚醚，可用季戊四醇、山梨醇、甘露醇、葡萄糖甙以及蔗糖等为起始剂。淀粉、纤维素等分解产物也可用作聚醚多元醇的起始剂。常用的多元醇起始剂结构如下：



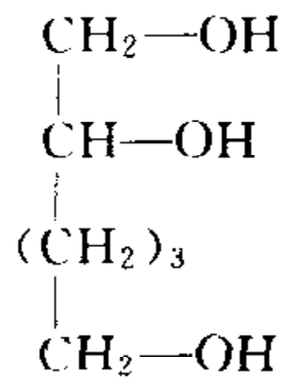
1,2-丙二醇



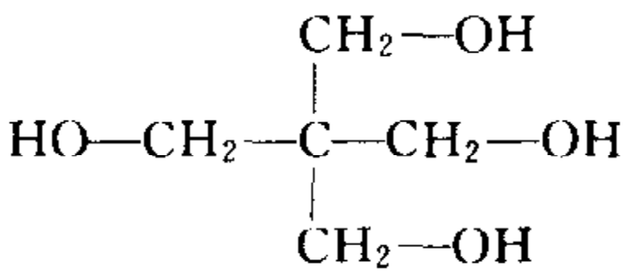
三羟甲基丙烷



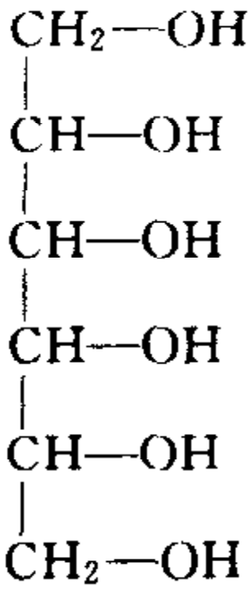
甘油



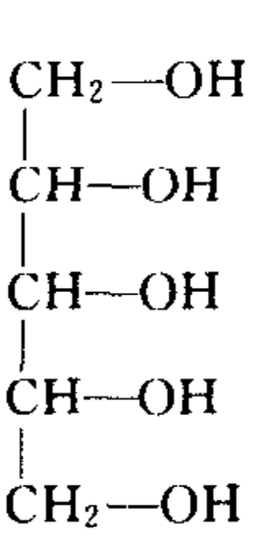
1,2,6-己三醇



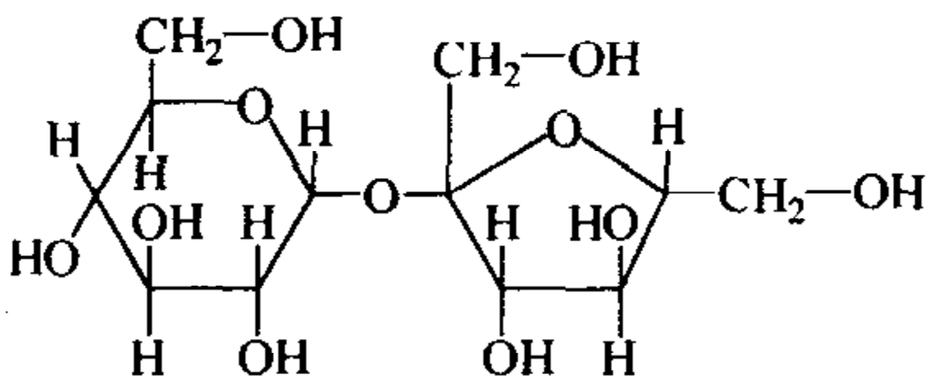
季戊四醇



山梨醇



木糖醇



蔗糖

木糖醇一般是通过农副产品玉米芯等经水解、加氢，结晶提纯后所得，资源丰富，价廉。

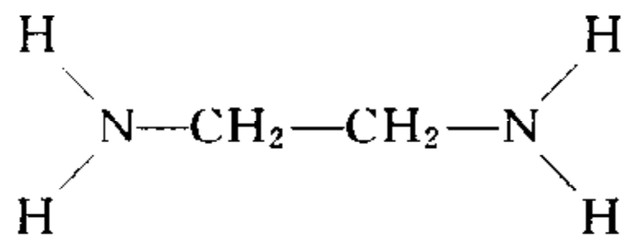
水是起始剂，它提供 2 个官能团，实际上是环氧化合物先与水

反应生成二醇，这种二醇具有起始剂的作用。所以起始剂必须严格除水，否则少量的水作为杂质，影响最终聚醚多元醇的官能度。

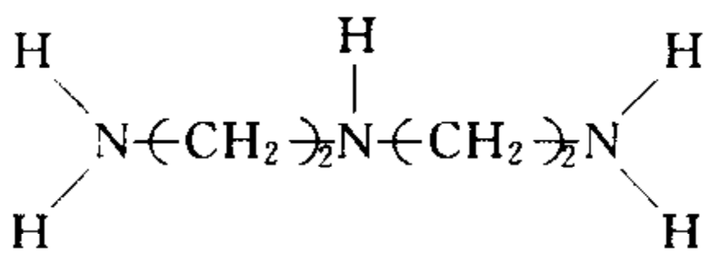
胺类起始剂能制得特别活泼的碱性叔胺基聚醚，常用有烷基胺（如乙二胺）、烷基醇胺（如三乙醇胺）、芳胺（如甲苯二胺）等。

多元胺起始剂中每一个直接与 N 相连的 H 原子都能作为聚醚多元醇的起始链，即所有与 N 相连的 H 的个数就是聚醚的官能度。例如，由乙二胺为起始剂制备的聚醚多元醇具有四官能度；以二亚乙基三胺（二乙烯三胺）为起始剂制备的聚醚多元醇具有五官能度。这种含叔胺基的聚醚多元醇俗称“胺醚”，含有一定的叔胺碱性，具有一定的催化作用，反应速度较快，多用于聚氨酯硬质泡沫塑料的现场喷涂施工配方中。

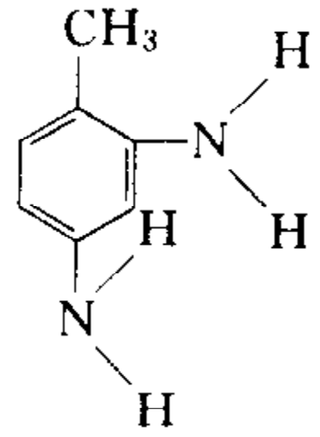
几种可用作聚醚起始剂的多元胺的结构如下：



乙二胺



二亚乙基三胺



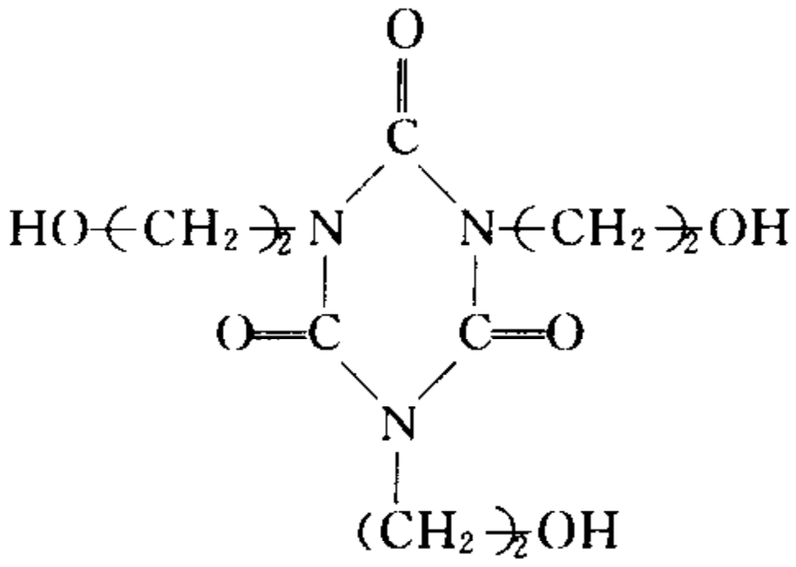
甲苯二胺

除使用普通烷基醇类化合物或胺类化合物作起始剂外，还可以选用含其它元素或结构的起始剂，使制备的聚醚多元醇获得一些特殊性能。例如，由三氯氧磷和甘油反应，生成官能度为 3 并含有磷的磷酸二甘油酯，它作为真正的起始剂，将会使生成的聚醚多元醇含有磷元素，由此能赋予聚氨酯材料一定的阻燃性能。

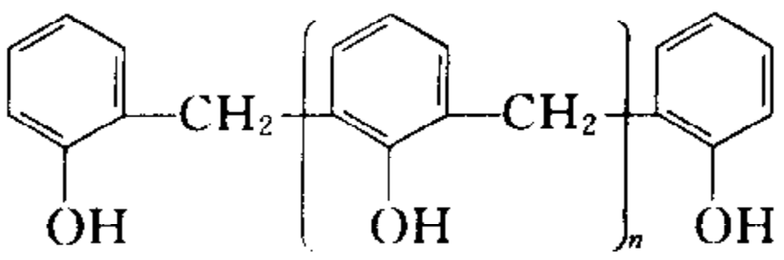
酚类和多元羧酸也用作起始剂。

在聚醚的合成中，若使用芳香族或杂环系多元醇或多元胺为起始剂时，则会在生成的聚醚多元醇结构中引入芳香环或杂环结构，它能使生成的聚氨酯材料具有较好的尺寸稳定性，耐热、耐燃。这类起始剂常用的有双酚 A、双酚 S、甲苯二胺、三（2-羟乙基）异氰脲酸酯以及苯酚-甲醛缩合物、苯胺-甲醛缩合物等。下面是几种

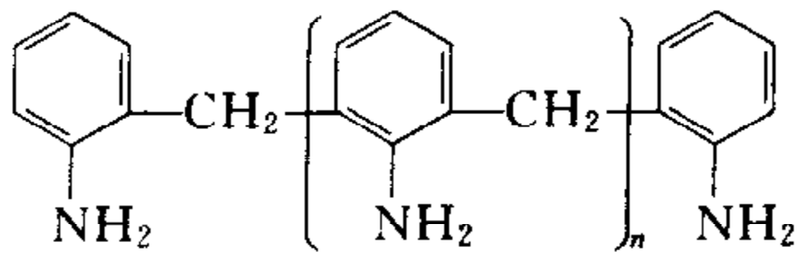
特殊起始剂的结构式：



三（2-羟乙基）异氰脲酸酯



苯酚-甲醛缩合物



苯胺-甲醛缩合物

起始剂用量为长链聚醚质量的 1%～5%，约为短链聚醚重量的 20%～40%。

4.2.1.3　开环聚合催化剂

环氧化合物的开环聚合催化剂有碱金属氢氧化物、路易斯酸、金属烷基氧化物、金属烷氧化物＋金属卤化物、金属烷基化物、活化三氧化铝、硅酸铝＋金属烷基化物、碱金属碳酸盐、氟硼酸酯等。常用的环氧丙烷、环氧乙烷等氧化烯烃的开环聚合催化剂可分为阴离子型催化剂、阳离子型催化剂以及金属络合物催化剂等三种主要类型。

在用于聚氨酯的聚醚低聚物生产中，主要使用的是阴离子型催化剂的碱金属氢氧化物和阳离子催化剂的路易斯酸。前者多用于制备分子量较低的普通聚醚多元醇，后者则多用于制备高分子聚醚多元醇及四氢呋喃开环共聚合的特种聚醚多元醇。金属络合物催化剂，则多用于制备超高分子量等规聚醚多元醇，目前，在聚氨酯用聚醚多元醇的合成中仅有少量应用。

（1）阴离子聚合催化剂　阴离子型催化剂有氢氧化钾、氢氧化钠、醇钾以及醇钠等。氢氧化合物是最常用的碱性催化剂，制得聚醚多元醇的分子量较低。最常使用的碱金属氢氧化物是氢氧化钾和氢氧化钠，且以氢氧化钾最受欢迎，因为它的用量少，其大多链端形成羟基，仅有少量端基为烃氧基金属盐，在这两种端基间发生质

子交换时，离子电荷从一个增长着的链向另一个链转移时，总是优先转移到较短的链上，因此，所生成的聚醚多元醇产物的分子量分布相对较窄。当然，聚醚多元醇分子量分布的宽窄，还受到起始剂和单体品种以及合成工艺条件的影响。工业上用的加聚反应的催化剂几乎全部是强碱，用量为总投料量的 0.1%～1.0%，反应温度 100～120℃。

另外少量特殊的胺也可用作聚醚合成的催化剂，如二甲胺等。

（2）阳离子聚合催化剂　常用的阳离子型催化剂的路易斯酸为 $FeCl_3$、$AlCl_3$、$SnCl_4$、BF_3-乙醚络合物、氯磺酸以及氟磺酸等。酸性催化剂的缺点是：在聚醚多元醇合成中，容易产生副反应，生成二氧六环及二氧戊环，而且存在羟基被酸性阴离子取代的可能性。该聚合反应在 0～20℃的低温下进行。工业上这类酸性催化剂用在以四氢呋喃制聚四亚甲基醚二醇的聚合反应中。

（3）金属络合物催化剂　有许多金属离子络合物可用作环氧丙烷聚合催化剂，尤以双金属氰化物催化剂（DMC）催化活性最高。目前最成功的催化剂体系是锌钴氰化物络合物系列，其用量仅需为聚醚的十万分之几。

双金属氰化物（如六氰钴酸锌）络合物一般适用于制备高分子量的等规聚醚多元醇。近年来，低不饱和度高分子量的聚醚受到人们重视，因该类聚醚多元醇不饱和度低、平均官能度高以及分子量分布很窄的特点，制成的软质聚氨酯泡沫及弹性体具有较好的性能。

4.2.2　聚醚多元醇合成机理及物料计算

4.2.2.1　聚醚多元醇的合成机理

采用不同类型催化剂，氧化烯烃的开环聚合生成聚醚，有不同的反应历程。

氧化乙烯、氧化丙烯等有机 α-氧化物的聚合机理有几种说法。早期有人认为 α-氧化物的聚合是氢原子转移的反应机理。这种解释，不能说明以下两种聚合现象：

其一，在 H^+ 和 OH^- 离子存在下，氧化烯烃开环聚合活化能降低；

其二，随着催化剂酸性或碱性的增强，可制得高分子量的聚醚。

目前已经很清楚，氧化乙烯、氧化丙烯等氧化烯烃的开环聚合属离子型反应机理。

按离子反应机理，无论是阴离子型还是阳离子型催化路线，聚醚多元醇的聚合过程包括引发、链增长与链终止三阶段。

(1) 阴离子型催化合成机理　对于环氧丙烷、环氧乙烷为原料的开环聚合反应，主要是按阴离子聚合机理进行的。反应历程可分为三步：

第一步的链引发是由醇类（或胺类）起始剂与强碱催化剂形成负氧离子，使环氧化物的三节环易于断裂，并迅速与起始剂连接在一起。环氧丙烷用碱性催化剂催化开环聚合时，由于位阻效应，亲核试剂易于进攻环中取代基少的碳原子，几乎生成端基都是仲羟基的聚醚。以最常见的氢氧化钾催化环氧丙烷聚合合成聚氧化丙烯二醇为例，反应式如下：

$$HOCH(CH_3)CH_2OH + K^{\oplus}\,OH^{\ominus} \rightleftharpoons HOCH(CH_3)CH_2O^{\ominus}\,K^{\oplus} + H_2O$$

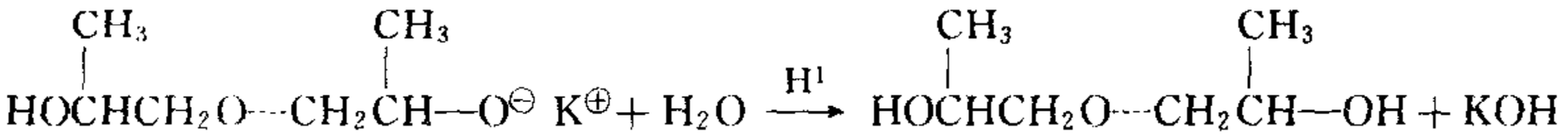
$$HOCH(CH_3)CH_2O^{\ominus} + \underset{\delta^- \quad \delta^-}{CH_2(CH_3)-CH_2}\text{(环氧)} \longrightarrow HOCH(CH_3)CH_2OCH_2CH(CH_3)-O^{\ominus}$$

第二步为链增长。这一历程是通过阴离子电荷的传递而产生的，并伴随大量热量放出。

$$HOCH(CH_3)CH_2OCH_2CH(CH_3)-O^{\ominus} + n\ CH_2(CH_3)-CH\text{(环氧)} \longrightarrow$$

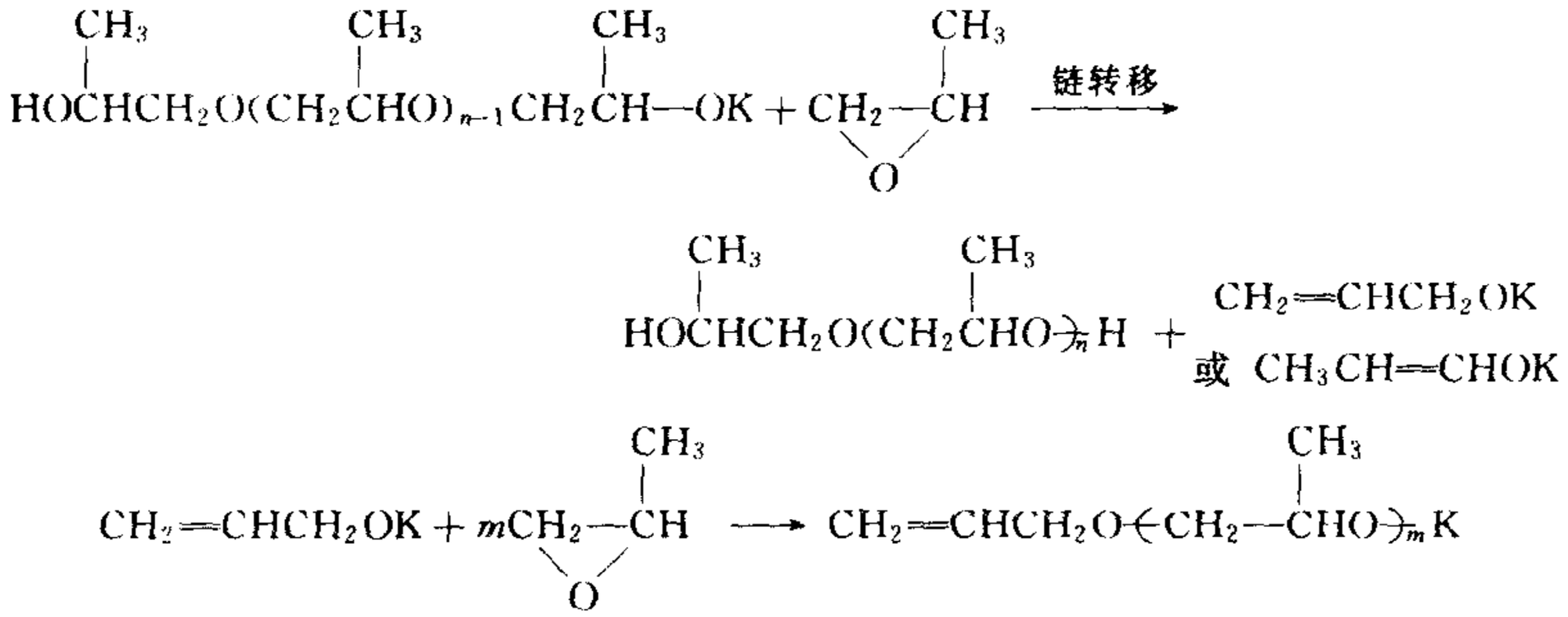
$$HOCH(CH_3)CH_2O(CH_2CH(CH_3)O)_nCH_2CH(CH_3)-O^{\ominus}$$

第三步为链终止。当达到预期链增长长度后，可以通过质子交换或加入水或酸，将链端电荷中和而使反应终止。

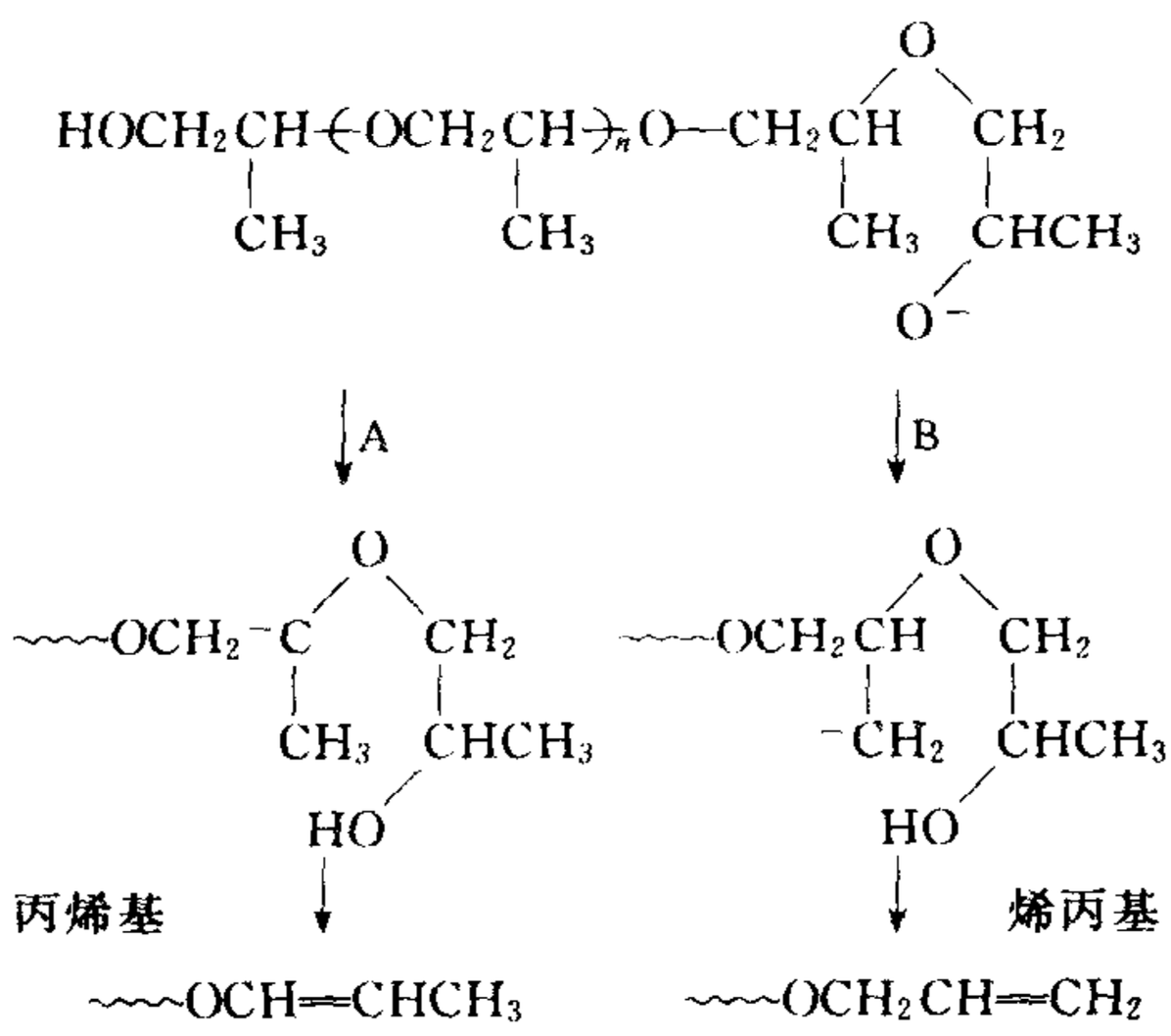


上述反应式只是表示丙二醇为起始剂一端羟基在 KOH 催化下的聚合历程，实际上起始剂上每个羟基和胺基 N 上的 H 都能同时发生链引发和链增长反应。

碱性催化剂不仅催化氧化丙烯在起始剂分子上的加聚反应，而且也有催化副反应——氧化丙烯异构成丙烯醇（$CH_3CH{=}CHOH$）或烯丙醇（$CH_2{=}CHCH_2OH$）的作用。丙烯醇又作为一种单官能度起始剂，在 KOH 的催化下进行丙氧基化加成，产生了低相对分子质量的聚醚一元醇杂质。



此外，聚合过程中的分子链负离子活性中心可能发生重排反应，生成一个端基为丙烯氧基（或烯丙氧基）的聚醚。



因此强碱催化制得的聚氧化丙烯多元醇（通用聚醚）分子量分布较宽，双键含量高，官能度较低，并且难以制得较高分子量的聚醚（每羟基相对分子质量 2000 以上）。这种聚醚虽已大量用于对聚醚质量要求不高的聚氨酯泡沫塑料的制造，但对于需要高分子量聚醚的聚氨酯软泡制品，就不能满足要求。后来人们开发了金属络合物催化剂，可制得低不饱和度高分子量聚醚。

（2）阳离子型催化合成机理　以 1,4-丁二醇为起始剂、三氟化硼乙醚络合物为催化剂来说明其开环聚合反应历程。

首先，路易斯酸催化剂与起始剂生成带有羟基络合的负离子和正碳离子，氧化烯烃单体（如四氢呋喃）与正碳离子发生开环反应并引发链增长，最后到一定聚合程度可加氨水等终止反应。

$$HORCH_2OH \xrightarrow{BF_3\cdot(Et_2O)} HOR\overset{\oplus}{C}H_2\cdot(BF_3:OH)^{\ominus}$$

$$HORCH_2^{\oplus}\cdot(BF_3:OH)^{\ominus}+n\ CH_2(O^{\delta-})CH(R') \longrightarrow$$

$$HORCH_2\leftarrow OCH(R')CH_2\rightarrow_n OCH(R')\overset{\oplus}{C}H_2\cdot(BF_3:OH)^{\ominus} \longrightarrow$$

$$HORCH_2\leftarrow OCH(R')CH_2\rightarrow_n OCH(R')CH_2OH+BF_3$$

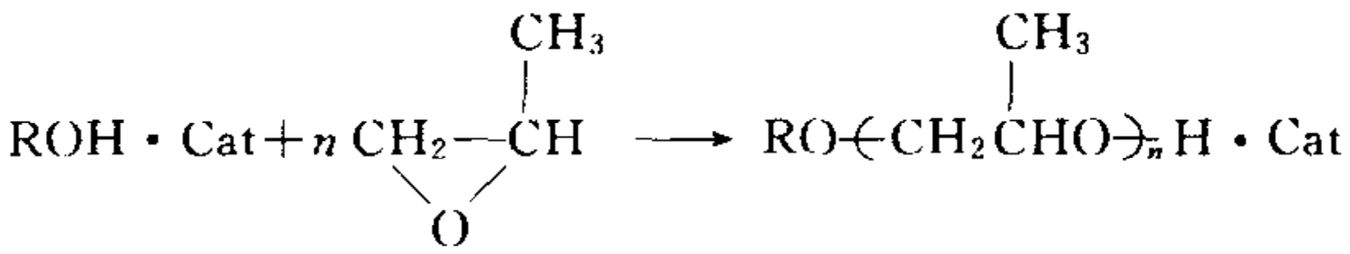
优先选用的路易斯酸有三氟化硼、氯化铝或氯化铁与亚硫酰二氯的复合酸。氧化丙烯阳离子加聚反应得到的聚醚，其端基既有伯羟基又有仲羟基。

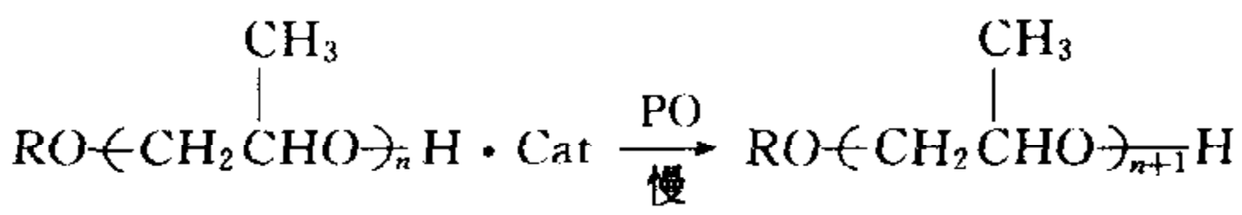
酸性催化剂的缺点是副反应较多，可能生成二氧六环及二氧戊环，而且羟基可能被酸性阴离子取代。该聚合反应在 0～20℃的低温下进行。在工业上，酸性催化剂一般用于以四氢呋喃为原料制聚四亚甲基醚二醇的聚合反应中，环氧氯丙烷及三氯环氯丁烷的聚合反应也采用酸性催化剂。

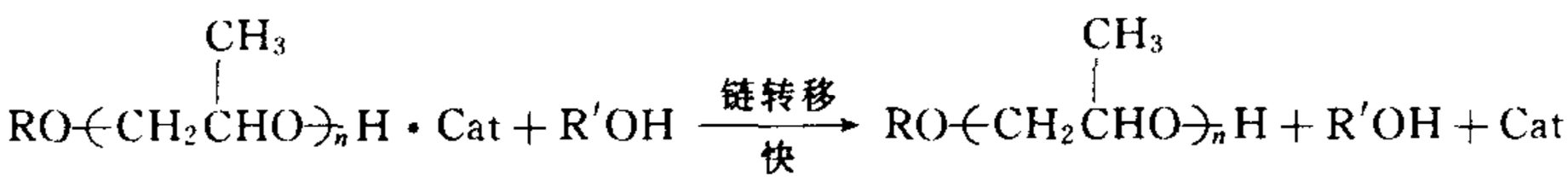
（3）金属络合物催化合成机理　通过对聚合反应机理的研究，认为锌-钴双金属氰化络合物催化环氧丙烷的聚合是一个活性聚合体系，聚合的真正活性中心是 5 个氧原子配位的锌离子，聚合物的

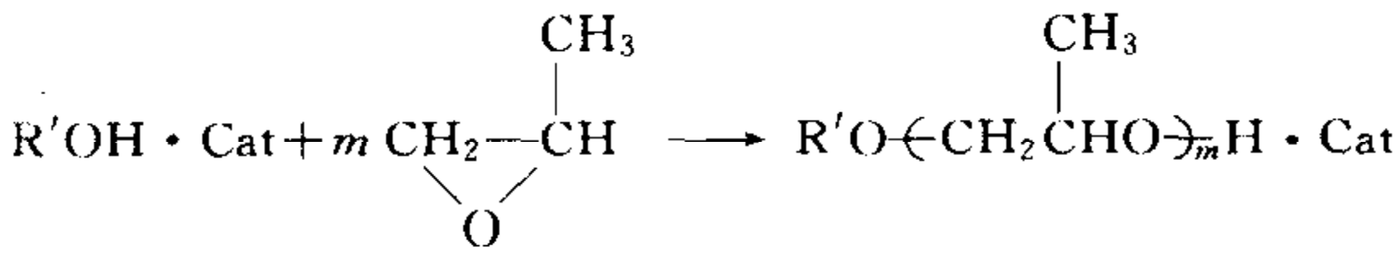
分子量只取决于环氧丙烷与引发剂的摩尔比，而与催化剂的用量无关。

环氧化合物的聚合过程中，双金属氰化物催化剂（DMC）首先在环氧丙烷的作用下被激活，与起始剂形成活性结构，与氧化烯烃反应促成分子链的增长。然后起始剂与环氧丙烷和催化剂形成的活性结构之间发生置换反应，且置换反应的速率高于活性链的增长速率。即体系中若有低分子醇，则链转移非常快，链转移不会产生歧化反应，如此保证所有的起始剂都同时发生链增长，得到分子量分布很窄的聚醚多元醇。









4.2.2.2 聚醚多元醇合成中的计算

聚醚多元醇以起始剂和氧化烯烃为主要原料，聚醚合成可采用单一或混合起始剂，可采用单一的氧化丙烯或氧化烯烃混合物。以下简单介绍在聚醚合成中涉及的原料配比计算与聚醚结构基本参数的计算方法。

（1）基本物理量之间的关系　羟值 Q 与分子量 M、羟基官能度 f 的关系式为：

$$M=\frac{56100f}{Q}$$

对于复合起始剂体系，复合起始剂的平均分子量

$$M_1=\sum M_i n_i$$

M_i、n_i 分别为各个起始剂的分子量与摩尔分数。不同的起始剂有不同的官能度，则聚醚的平均官能度

$$f=\sum f_i n_i$$

f_i、n_i 分别为各个起始剂的官能度与摩尔分数。

在聚氨酯配方计算中，操作者过去经常用到“当量”一词，聚醚的当量 N 即是其平均分子量除以平均官能度而得：

$$N=M/f$$

欲制备分子量较大的聚醚多元醇，宜采用分段聚合的方法，即以起始剂和少量氧化烯烃反应、脱水，先制备部分烷氧基化的起始剂，作为中间体贮存，再以它为起始剂继续合成较高分子量的聚醚。

(2) 计算举例

① 单一起始剂聚醚配方的计算

【实例 1】 以环氧丙烷 PO 和乙二胺 EDA 为原料生产硬泡聚醚多元醇。假设要求摩尔比 EDA：PO＝1：6，每釜生产量 2000kg，计算 PO 和起始剂 EDA 的投料量、聚醚产品分子量及理论羟值。

计算如下：

EDA 与 PO 投料质量比：

m(EDA)：m(PO)＝(1×60.1)：(6×58.1)＝1：5.80

EDA 投料量＝2000/(1＋5.8)＝294 (kg)

PO 投料量＝294×5.80＝1706 (kg)

聚醚理论相对分子质量＝60.1＋58.1×6＝409

理论羟值＝(4×56100)/409＝549 (mgKOH/g)

“K 值”＝PO 摩尔数/f＝6/4＝1.5

【实例 2】 一软泡聚醚以甘油为起始剂，以 PO 和少量 EO 共聚合，设计成品相对分子质量为 3000，EO 质量分数为 10%；每釜产量 10t，求各聚醚羟值、原料投料量、物料摩尔比。

该聚醚采用甘油起始剂，理论官能度为 3。计算如下：

聚醚羟值＝(56100×3)/3000＝56.1 (mgKOH/g)

甘油投料量＝(92.1/3000)×10000＝307 (kg)

甘油质量分数＝307/10000＝3.07 (%)

PO 投料量＝10000×(1－10%－3.07%)＝8693 (kg)

EO 投料量＝10000×10%＝1000 (kg)

甘油：PO：EO 摩尔比＝(307/92.1)：(8693/58.1)：(1000/44.1)＝1：44.9：6.8

② 复合起始剂体系

【实例 3】 一种硬泡聚醚的复合起始剂为甲苯二胺（TDA）、三乙醇胺（TEA），采用环氧丙烷（PO）和环氧乙烷（EO）共聚。假设起始剂质量比 m(TDA)：m(TEA)＝2：1、复合起始剂与复合单体质量比为 1：3、EO 质量分数 w(EO)＝3.67%，求复合起始剂的表观官能度及表观分子量、各组分投料量、产品分子量、羟值（每釜产量 16800kg）。

计算如下：

复合起始剂摩尔比（摩尔分数）：

n(TDA)：n(TEA)＝(2/122.2)：(1/149.2)＝0.71：0.29

复合起始剂的表观官能度：

$$f=4\times0.71+3\times0.29=3.71$$

复合起始剂表观分子量：

$$M_E=122.2\times0.71+149.2\times0.29=130$$

复合起始剂的总投料量＝16800×1/(1＋3)＝4200 (kg)

单体总投量＝16800×3/(1＋3)＝12600 (kg)

TDA 投料量 m(TDA)＝4200×2/(2＋1)＝2800 (kg)

TEA 投料量 m(TEA)＝4200×1/(2＋1)＝1400 (kg)

EO 投料量 m(EO)＝16800×3.67%＝616 (kg)

PO 投料量 m(PO)＝12600－616＝11984 (kg)

复合起剂与 EO、PO 摩尔比：

n(复合起始剂)：n(EO)：n(PO)＝(4200/130)：(616/44)：(11984/58)＝1：0.433：6.395

聚醚分子量 M_n＝130＋0.433×44＋6.395×58＝520

产品羟值＝3.71×56100/520＝400.2（mgKOH/g）

4.2.3 通用聚醚多元醇的生产

通用聚醚多元醇的工业化生产一般以负离子催化开环聚合为主。通常以氢氧化钾（或氢氧化钠）为催化剂，以甘油或蔗糖等小分子多元醇或其它含活泼氢化合物如胺、醇胺为起始剂，以氧化丙烯（环氧丙烷，简称 PO）或者氧化丙烯和氧化乙烯（环氧乙烷，简称 EO）的混合物为单体，在一定的温度及压力下进行开环聚合，得到粗聚醚，再经过中和、精制等步骤，得到聚醚成品。这类聚醚多元醇包括软泡和弹性体用长链聚醚、硬泡用短链多官能度聚醚，已广泛用于聚氨酯泡沫塑料及少量弹性制品。

通用聚醚多元醇的制备工艺过程可分为聚合与后处理两个部分。氧化烯烃与起始剂在催化剂的作用下经聚合反应得到粗聚醚多元醇。常规聚醚的聚合反应包括醇钾催化体系的制备以及氧化烯烃聚合反应。粗制聚醚多元醇的后处理一般由中和吸附脱色处理、脱水脱挥发物与过滤三工序组成。聚醚多元醇生产流程图见图 4-1。

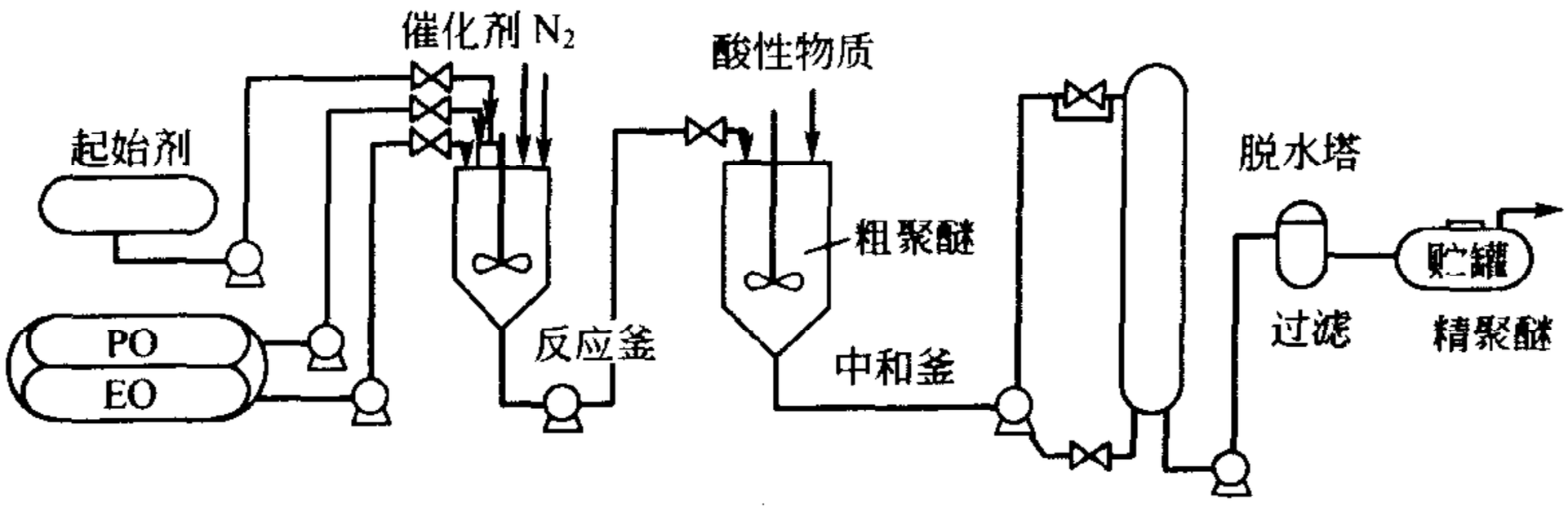


图 4-1 聚醚多元醇生产流程图

4.2.3.1 聚合阶段

环氧化合物的开环聚合是放热过程，环氧丙烷的聚合放热约为 1500kJ/kg，环氧乙烷的聚合放热约为 2100kJ/kg，因此聚合热压釜的结构必须有较好的加热/冷却能力，保证在氧化烯烃聚合过程中将聚合反应热及时移出。一般采用外夹套、内蛇管的冷却装置。热压釜具有推进式混合搅拌器、氮气导入管以及原料加料管。热压

釜材质为不锈钢，也可用碳钢，工业大型聚醚装置聚合釜体积在10～90m^3。设备可耐压1.5～20MPa。

另外，氧会对氧化烯烃聚合反应产生阻聚和氧化作用，故反应前一般需对聚合釜抽真空除氧，通入干燥氮气，置换出空釜内的空气。可充氮置换3次，以保证反应在无氧或在氮气氛中进行。在反应的过程中，也要保证隔绝氧气。

目前聚醚的生产以间歇法为主，采用连续法工艺的不多。

（1）催化体系的制备　起始剂与催化剂在常压不锈钢反应釜中进行搅拌熔化，熔化温度80～90℃。真空减压下，在110～120℃、1330Pa脱水1～2h，制成醇钾溶液。脱水过程很重要，这是因为水也是起始剂，生成2官能度聚醚，在合成软泡长链聚醚三醇和硬泡聚醚等多官能度聚醚时，若有水存在，会使聚醚的平均官能度小于3，影响泡沫制品的性能。

（2）聚合反应　一般来讲，在实验室装置以及小规模生产中，当起始剂与催化剂加入热压釜内脱水之后，可采用一次投料法，即一次将反应时所需的氧化丙烯等单体投入，抽空除氧，充氮，升温搅拌，进行聚合反应。这种投料方式操作简单，聚合时间短，产品质量稳定。但由于聚合热大，操作压力高，反应难以控制，对热压釜的结构要求更严格。若反应热移除不及时，有可能使反应速度过快，热量过于集中，引起爆聚的可能。对于一次投料法聚合，在工业操作上，按反应温度与压力的变化情况分类，又可分为等温操作与等压操作两种。等温操作是指聚合反应过程中严格控制反应温度不变，体系压力则随着反应的进行而变化。聚合后期，产物分子量增大，单体浓度降低，相应地体系压力下降，反应速度减缓，因而反应时间相对增长。然而，等温操作的最大特点是制得的聚醚醇分子量分布均一，不饱和双键含量低，产品色泽浅。等压操作主要是在反应后期，当体系压力开始下降时，升高物料温度，基本上保持压力不变，也可缩短反应时间，增强设备能力。其缺点是产品质量不如等温操作法。

在生产中为了安全操作，防止聚合热过分集中引起爆聚，采用

分批加料法与连续加料法进行生产。

分批加料法，是将氧化丙烯单体分多批投料。开始时加入一部分单体，待反应进行、压力开始下降时，陆续加入剩余数量单体。该方法的优点是聚合操作较为安全，反应热能及时移出，反应温度可较高；但其缺点是聚合时间稍长，产品质量不稳定，聚醚分子量分布较宽。逐步投料法适用于大规模工业间歇生产范围。分批加料法适用于起始剂常温下为固体（如季戊四醇、甘露醇、蔗糖等）、分子量较低的聚醚多元醇。如：蔗糖聚氧化丙烯醚的制备就是采用分批加料法。反应初期先将蔗糖与甘油等起始剂与氢氧化钾加入釜内，加温搅拌脱水，然后将实际参与反应的氧化丙烯分成 4～5 批陆续加入。这样可使聚合平稳、产品质量好。间歇法的特点是设备简单，同一设备可多品种生产，产品质量稳定，收率高。

连续加料法适用于制备分子量高的聚醚多元醇。如分子量在 3000～6000 之间的聚氧化烯烃共聚醚三醇，因聚醚分子量高，相对来说，氧化烯烃的用量远远超过起始剂的用量 40～50 倍，若不用连续加料法操作，聚合反应时可能出现爆聚。连续加料法的要点是将氧化丙烯单体用计量泵或氮压连续地输至聚合釜内，使输入单体的速度正好等于其聚合速度。这样就能保证釜内反应处于恒定状态进行反应，聚合操作条件受反应起始剂的种类、氧化丙烯的规格、设备结构及产品品种等的影响，一般反应温度 80～120℃，压力为 0.3～0.8MPa。连续法适用于大规模、单一品种的生产。

以氧化乙烯改性聚氧化丙烯醚可提高聚醚末端伯羟基含量。一般可通过间歇法制备，即在氧化丙烯聚合后期加入氧化乙烯继续反应。图 4-2 是氧化烯烃连续聚合制聚氧化丙烯-氧化乙烯醚的 3 万吨/年装置示意图。由图可看出，连续聚合原理与间歇法相似，所要求的是 2 个氧化烯烃连续聚合塔。

4.2.3.2 聚合阶段影响聚醚多元醇性能的因素

影响氧化烯烃聚合工艺的因素较多，其中以反应温度、催化剂、水分、醛含量等影响较大。

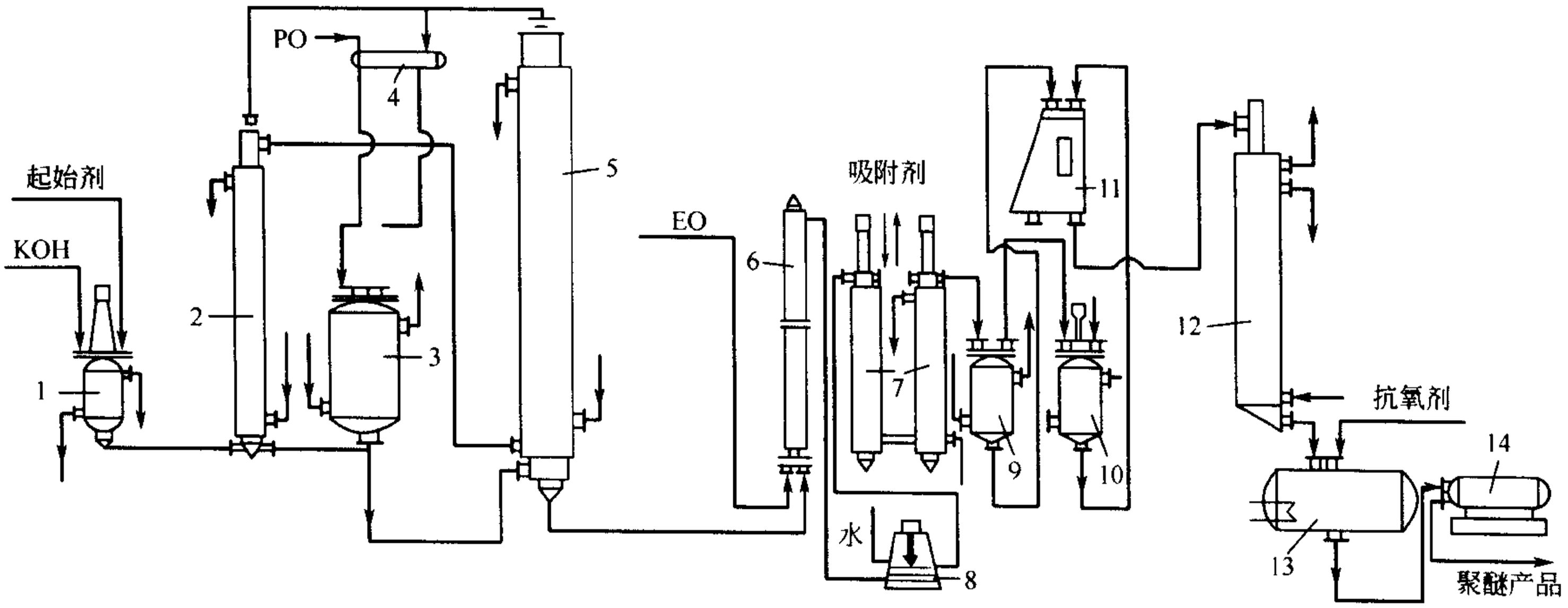


图 4-2　氧化丙烯 - 氧化乙烯共聚醚的连续化生产流程示意图

1—起始剂生产釜；2—预聚物反应釜；3—氧化丙烯贮罐；4—冷凝器；5—氧化丙烯聚合反应器；6—聚合反应器；7，8—混合器；9，10—受槽；11—过滤器；12—刮板薄膜蒸发器；13—受槽；14—过滤器图

（1）反应温度的影响　以各种小分子多元醇化合物（丙二醇、甘油、季戊四醇等）为起始剂，在一定量的催化剂（KOH）作用下，氧化丙烯开环聚合，聚合反应的温度对反应时间、反应速度以及聚醚的不饱和度等均有影响。

在制备聚氨酯泡沫塑料用的聚醚过程中，一般采用 80～120℃温度范围。随着聚合温度的提高，氧化丙烯聚合的时间缩短，聚合速度与聚醚不饱和度相应增大。

对于以丙二醇为起始剂、氢氧化钾为催化剂的条件下，氧化丙烯的聚合温度与聚合速度的对数和聚合时间的对数成反比例关系。也就是说，聚合温度与聚合速度和聚合时间的对数成直线关系。随着聚合温度的提高，反应速度相应增加，而聚合时间则缩短（见图 4-3）。

氧化丙烯聚合链增长过程中，在聚合链的末端产生烯丙基或丙烯基型不饱和双键，从而终止氧化丙烯聚合链的增长，影响聚醚的分子量。形成不饱和双键的过程，与反应温度有关。随着反应温度的提高，生成聚醚的不饱和度也随之增大。图 4-4 表示反应温度与聚醚不饱和度的关系。由图所示，生成聚醚的不饱和度与反应温度成正比。所以讲，在保证反应效率的前提下，以稍低的温度为佳。

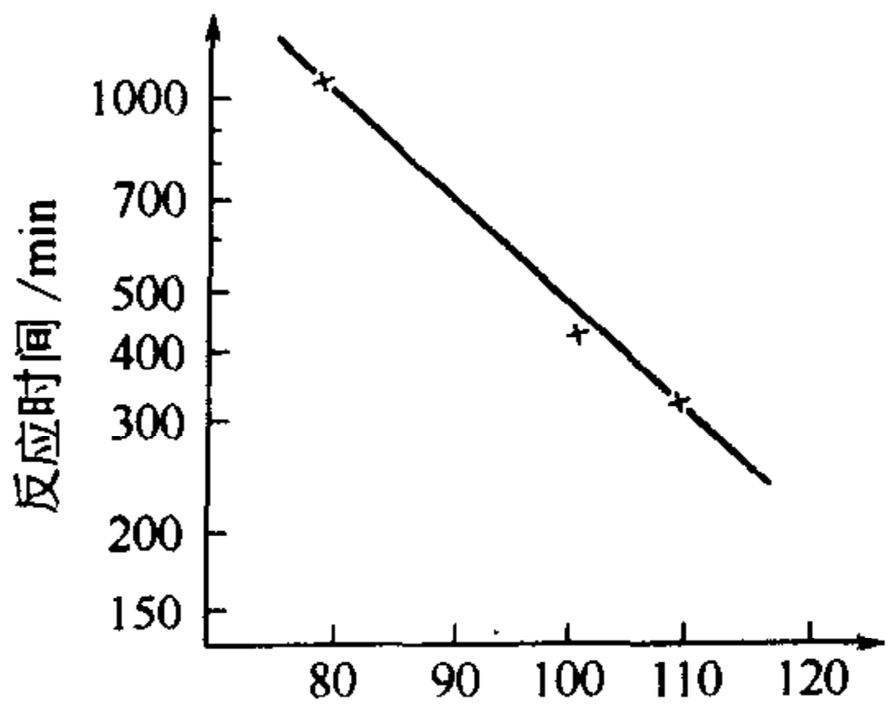


图 4-3　反应时间与反应温度的关系

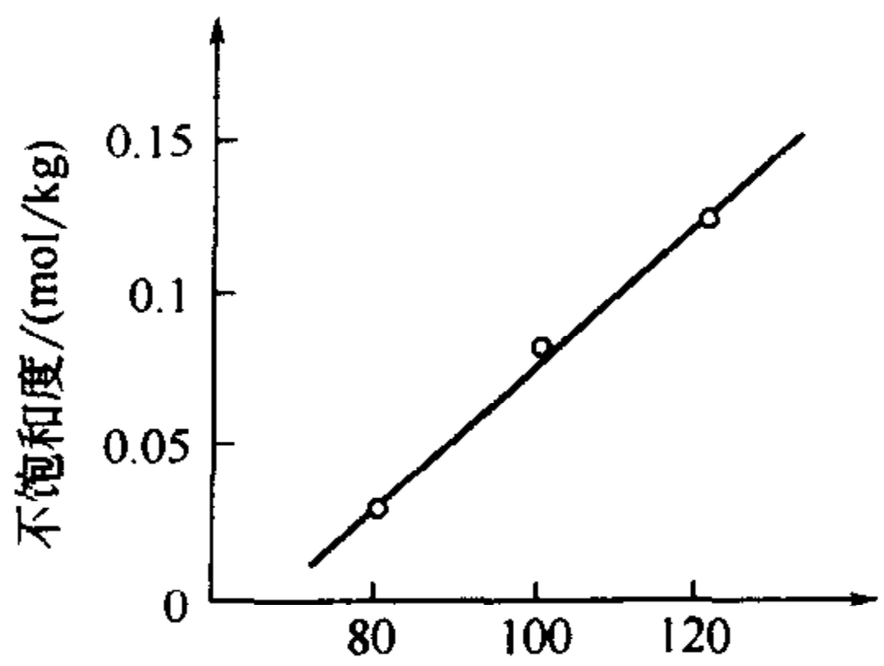


图 4-4　反应温度与聚醚不饱和度的关系

另外，聚合温度对生成聚醚的色泽和黏度等也有影响。一般规

律是：温度低，则聚醚色泽浅、黏度低。

（2）催化剂的影响　聚氨酯泡沫塑料用的氧化烯烃聚醚醇的制备催化剂，主要采用碱金属氢氧化物。而其中又以氢氧化钾为主。用量一般为0.1%～1%（以氧化烯烃计）。与一般催化剂的特性一样，随着氢氧化钾催化剂用量增加，氧化烯烃聚合速度相应提高。由图4-5看出，起始剂不同，反应速度增加的情况也不同。

生成聚醚醇的不饱和度如上节所叙，与聚醚链增长的活化中心有关。催化剂用量越多，聚醚链的活化中心的数量也越多，所以形成的不饱和度也越大，见图4-6。

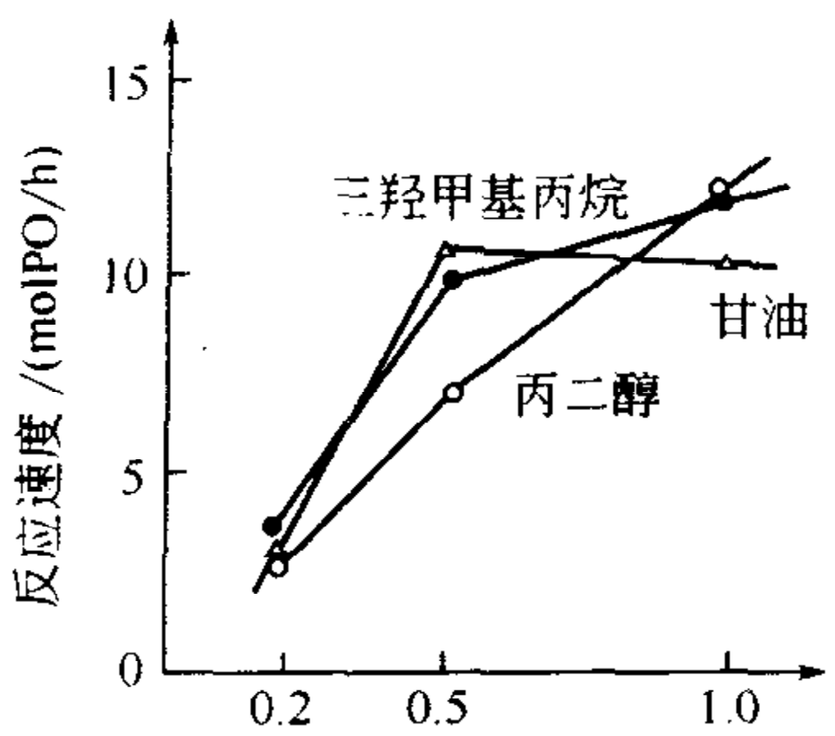


图4-5　催化剂量对反应速度的影响

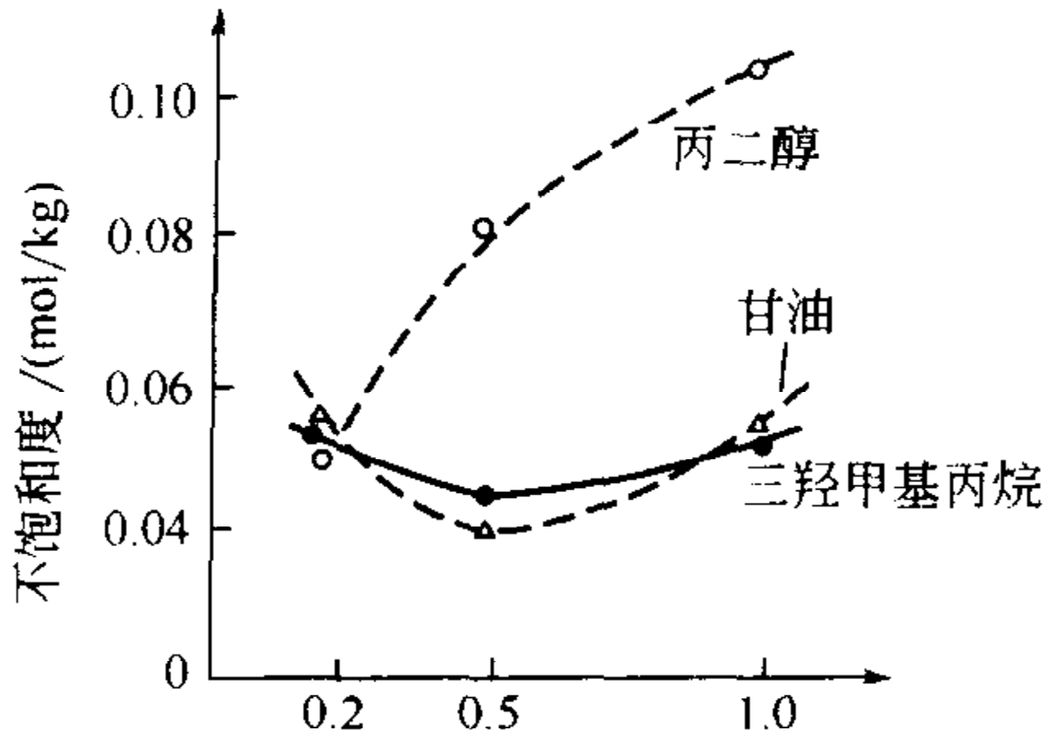


图4-6　催化剂浓度对不饱和度的影响

制备的聚醚，其平均分子量也受催化剂用量的影响。催化剂浓度对聚醚平均分子量的影响，如图4-7所示。

催化剂用量越多，聚醚的平均分子量越低。催化剂影响聚醚平均分子量的因素有两种：一种随着催化剂用量的增加，生成聚醚的不饱和度也增加，也就是说聚醚醇末端所含双键也越多，从而影响聚醚的平均分子量；另一种因素是催化剂KOH与起始剂在聚合初期，先生成醇钾与水，水又参与氧化烯烃反应，生成二元醇化合物。

$$ROH+nKOH \longrightarrow ROK+nH_2O$$

这样相当于增加了聚合体系二元醇起始剂的用量，从而聚合物

平均分子量降低。而对于以官能度 2 以上的多羟基化合物为起始剂时，则随着催化剂用量的增加，不仅影响制得聚醚的平均分子量，而且也增加了二羟基聚醚在其它多羟基聚醚中的含量，进而影响到聚氨酯泡沫塑料物理机械性能。

不同催化剂品种，对聚合工艺影响情况不同。如使用氢氧化钠代替氢氧化钾作催化剂时，亦能制得同样的聚合物，但聚合速度缓慢，单体的转化率亦低。这可从图 4-8 看出。

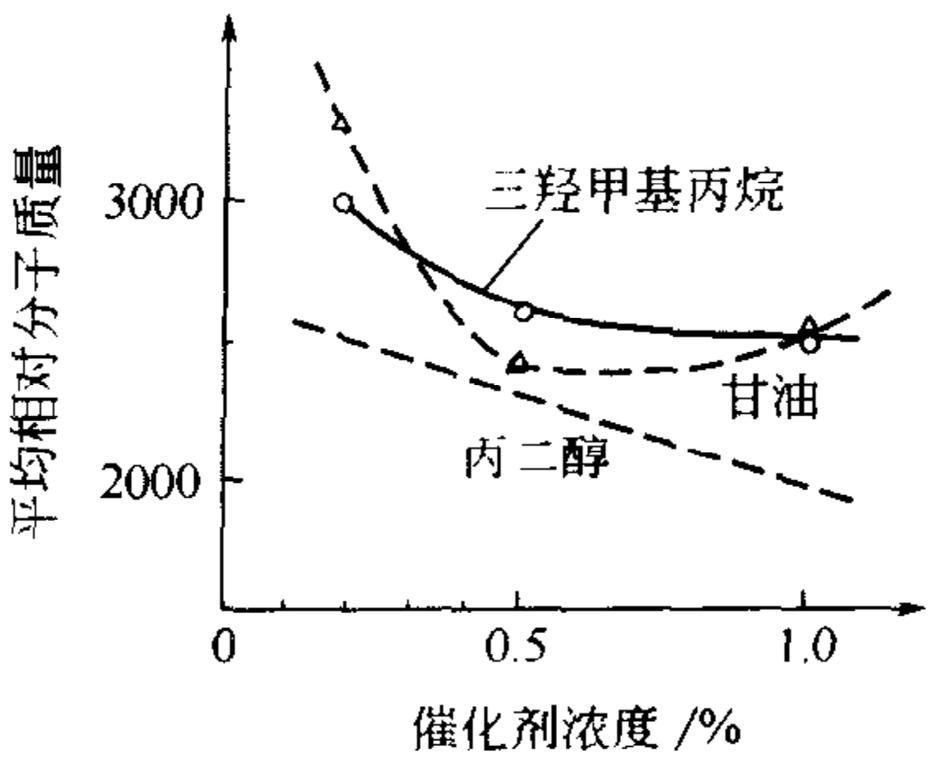


图 4-7　催化剂浓度对分子量的影响

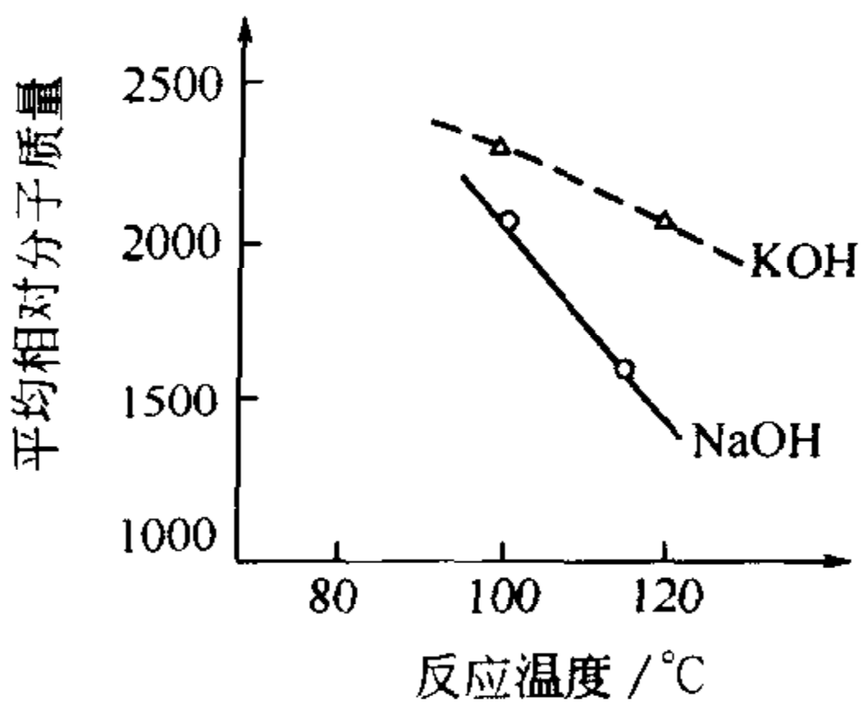


图 4-8　催化剂种类对聚醚合成的影响

(3) 杂质的影响

氧化烯烃聚合制备聚醚多元醇过程中，通过单体、起始剂与催化剂可夹带入一些微量杂质：水、醛类、氧以及其它多羟基化合物等。这些杂质对反应速度、聚合时间、分子量控制以及聚醚色泽等均有影响。

聚合体系中因催化剂反应所产生的微量水，也可从下例事实中得到证实：将氧化丙烯添加到由蔗糖 253 份、甘油 76.7 份和 KOH 44.6 份组成的混合物中，于 100～120℃、氮气氛下，反应制得羟值为 56mgKOH/g 的聚醚。粗聚醚经中和、过滤、脱泡等工序即得精聚醚 10000 份。经分析确定：精聚醚内含 59.2%的蔗糖聚醚、25%的聚氧化丙烯三醇和 15.8%的聚氧化丙烯二醇。聚氧化丙烯醚二醇在制得聚醚中所占比例正好接近于氢氧化钾在物料中反应所

生成的水进而转变成丙二醇所占的量。聚合体系中的微量水，除原料中夹带进来的以外，还有聚合反应初期，KOH 等碱性催化剂与起始剂作用所生成的水。如上面所述，水能与氧化丙烯等单体化合成二醇化合物；而且水作为增加的起始剂，破坏氧化烯烃与起始剂的配比，使得聚醚的平均分子量降低。这两者将影响所制得聚氨酯泡沫塑料的物理机械性能。水是一种链终止剂，若氧化烯烃原料中夹带较多的水，会影响开环聚合反应的正常进行。

为了排除水对聚醚合成的影响，一方面严格控制原料的规格（含水率）；另一方面可通过制备醇钾化合物取代氢氧化钾作催化剂的途径来解决。在制备工艺上，先将氢氧化钾与起始剂反应生成醇钾化合物与水，升温减压脱水后，再添加氧化烯烃进行聚合反应。

醛类化合物对聚合过程中的主要影响是延迟聚合诱导期，醛类化合物将会像自由基一样，在聚合反应中起到阻聚剂的作用，降低聚合速度，延长聚合时间。所以必须严格控制单体与起始剂（如合成甘油）的含醛量。一般要求含醛量低于 0.05%以下。

类似自由基在聚合反应中起阻聚剂作用的杂质还有氯化物，它能使正常的聚合链增长终止。

$$\sim\sim\sim OK + R'Cl \longrightarrow \sim\sim\sim OR' + KCl$$

氧对聚合过程的影响类似醛类化合物。同时微量氧还会使聚醚的色泽变深，黏度增大。

工业品起始剂等原料中还夹带着其它多羟基化合物。这种多糖类杂质直接影响到聚合速度、聚合时间、产品分子量以及产品的色泽等。以工业级木糖醇或甘露醇合成硬泡所需的 5～6 羟基聚醚的情况下，在甘露醇聚醚的合成过程中，聚合时间随着甘露醇的纯度提高而降低。甘露醇的纯度由 100%降到 80%时，聚合时间由 6h 延长到 9.5h。甘露醇中的多糖杂质还影响到合成聚醚的羟值。实践证明，在组分摩尔比相同的条件下，甘露醇纯度为 80%的聚醚羟值反而比纯度为 90%的羟值大，二者相差 50mgKOH/g 左右。

为了降低聚醚多元醇中的不饱和度，可在聚合过程中循环通入氮气等惰性气体，将碱催化过程环氧丙烷歧化产生的有挥发性的丙

烯醇在高温下随气流排出，通过蒸馏将冷凝的 PO 送回反应釜，将不饱和组分分离；或者将聚合釜中的液体连续或周期性送入熟化器以提高聚醚多元醇的产率，将液体混合物中的挥发性组分闪蒸出来，将未反应的 PO 送回聚合釜。如此蒸馏处理，可把聚醚产品的不饱和度降到 0.03mmol/g 以下。

多数情况聚醚多元醇的不饱和端基是烯丙基，可通过异构化催化剂作用转化为丙烯基，通过酸性离子交换树脂使聚醚的端丙烯基转化为羟基，同时生产丙醛。

4.2.3.3　后处理（精制）过程

氧化烯烃经聚合反应得到的粗聚醚多元醇是呈碱性的淡黄至茶褐色的黏稠状物，粉末氢氧化钾催化剂溶解或以醇钾形式存在，粗聚醚有些特殊气味（来源于氧化丙烯歧化产生丙烯醇聚醚重排产生的挥发性醛类化合物），并含有少量未反应氧化烯烃单体、水分、乙醛杂质及其低聚合物等。粗聚醚的精制过程很重要。

钾（钠）离子含量大小对聚醚的反应式以及制品的性能影响较大。碱金属离子能促进聚醚多元醇与多异氰酸酯的反应速度，且能催化异氰酸酯与氨基甲酸酯反应，形成脲基甲酸酯交联键。并且偏酸性的聚醚的色泽好，碱性大的粗聚醚稍有浑浊。因此粗聚醚多元醇必须经过后处理。

我国某些中小企业的聚醚多元醇产品与国外同类产品相比还存在一些差距。其中之一就是因为聚醚多元醇后处理的影响，它影响了聚醚多元醇产品的金属离子和水分的含量、pH 值以及色度等重要指标。所以，提高聚醚多元醇后处理技术水平，聚醚多元醇产品的质量也会随之提高。后处理工艺对软泡聚醚多元醇产品质量的影响更加明显。

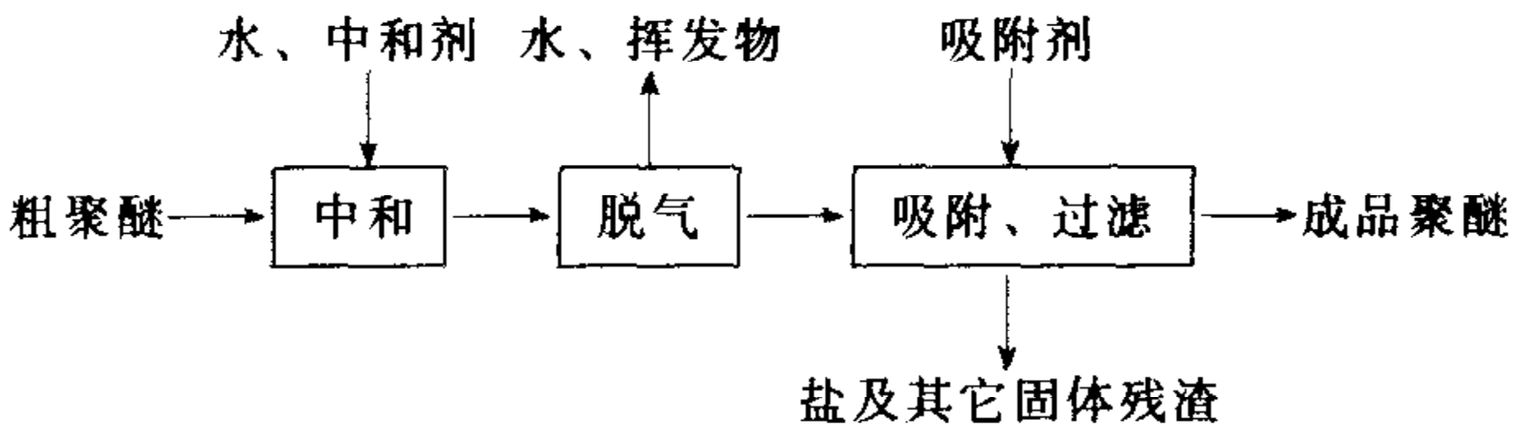
粗聚醚的后处理，工业上由以下几个步骤组成：用酸中和除去聚合反应的碱性催化剂，使生成相应的盐而被滤除；加入吸附剂脱色并使金属离子含量达到最终产品的要求；在减压条件下脱除水及低挥发物。

聚醚多元醇的精制主要有中和分离法、吸附法、中和-吸附法、

阳离子交换树脂法和萃取-吸附法。国内大多数生产软泡聚醚多元醇的厂家采用中和-吸附法。硬泡聚醚可采用酸性活性白土直接吸附法，少数引进国外技术的厂家采用萃取-吸附法。

（一）中和-吸附法

中和-吸附法工艺流程如下：



根据不同的情况，可先脱水再吸附，也可进行吸附，最后脱水。

（1）中和　中和就是利用酸性中和剂与氢氧化钾反应，生产不溶性无机盐，以达到除去钾离子和调节聚醚多元醇 pH 值的目的。

中和剂有很多，常用的中和剂有草酸、磷酸、稀硫酸、酸性活性白土等。具体的选择取决于工艺条件、生产规模、聚醚多元醇的规格以及原料的来源。但是最重要的是中和形成的钾盐在聚醚多元醇中的溶解度必须很小并容易分离。在工业生产中，可选用磷酸或焦磷酸氢二钠作为中和剂。因为它们与 KOH 形成的盐在聚醚多元醇的溶解度较低，脱水后容易以结晶的形式析出而被分离。

中和剂为焦磷酸氢二钠时的反应式：

$$KOH + Na_2H_2P_2O_7 \longrightarrow Na_2K_2P_2O_7 + H_2O$$

中和剂为磷酸时的反应式：

$$KOH + H_3PO_4 \longrightarrow H_2O + KH_2PO_4$$

在中和之前必须先在粗聚醚多元醇中加水并分散均匀，它的目的在于使氢氧化钾所形成的醇钾水解，将混在软泡聚醚多元醇上的钾离子吸出至水相，以便与中和剂反应。但是若采用焦磷酸盐作中和剂，水量过多会促使焦磷酸盐水解，使溶液偏碱性而降低中和效果，一般加水量控制在粗聚醚多元醇的 1%左右。如果用磷酸作为

中和剂，常规中和工艺加水量一般为粗聚醚的3%～5%，才能使生成的钾盐形成足够大的晶粒而易被过滤；若水含量低于2%，则中和时形成的盐颗粒很细，不易被过滤；但若在中和反应进行10～20min后加入微量无机盐水合物，如0.08%～0.2%的$MgSO_4 \cdot 7H_2O$，并提前加入抗氧剂BHT 0.15%～0.2%，则有利于大颗粒盐的形成，改善过滤效果，明显缩短过滤时间。

必须控制好中和温度。虽然温度对中和反应的影响不大，但是提高温度使聚醚多元醇的黏度降低，有利于水与它充分混合使醇钾水解和钾离子转移；温度太低不利于钾离子的转移，会影响中和反应的完全。但是若中和温度过高，聚醚多元醇容易分解生成醛类化合物等物质。

酸值对聚醚多元醇的色度以及聚氨酯的反应有一定的影响，因此在中和过程中，必须控制好pH值，以达到聚醚多元醇所要求的酸值（约0.03～0.05mgKOH/g）。当用磷酸为中和剂时，形成的盐偏酸性，当达到等当点时，pH值约为3.5，此时pH值应控制在3.5左右。当用焦磷酸氢二钠为中和剂时，形成的盐偏碱性，pH值应控制在7.3左右。所以，在中和过程中，应根据不同的中和剂来控制pH值，才能得到所要求的酸值。

中和剂可单独或混合使用。除硫酸中和剂在精制过程中产生特别臭味外，其它几种都是工业上经常采用的。每种中和剂均有特色，具体选用何种中和剂取决于工艺条件、生产规模、聚醚规格以及原料来源等因素。聚醚中少量因歧化重排生成的丙烯基和烯丙基醚在酸性处理剂作用下，部分分解，产生醛类化合物。

$$CH_3—CH{=}CH(OCH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HO)_nH + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2CHO + HO(CH_2—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HO)_nH$$

（2）脱水（过滤） 中和反应生成的盐分散于聚醚多元醇中，因此必须把盐从粗聚醚中分离出来。一般常用的方法是将已中和的粗聚醚多元醇先脱水，随着聚醚中含水量的减少，盐以结晶的形式析出，然后通过过滤的方法将其分离。单纯的中和法精制工艺即可到此为止。过滤过程一般在较高温度进行，此时聚醚多元醇黏度

小，过滤速度快。

当盐在聚醚多元醇中析出时，由于结晶状态的不确定性，一旦结晶颗粒过细，就会影响过滤速度，使聚醚多元醇长时间处于高温下，而影响它的色度质量指标。因此，在过滤之前可加入吸附剂或适当的过滤助剂以增加过滤速度。

通过抽真空除去中和而添加的少量水，同时也除去粗聚醚多元醇中含有的未反应的氧化烯烃、因中和时产生的醛类化合物以及分子量很小的低聚物。粗聚醚的脱气条件是 100～120℃，在低于 1.3kPa 的真空度下，通入氮气进行处理。

（3）吸附与过滤　通过用吸附剂对聚醚中的金属离子杂质进行吸附，能使聚醚多元醇的金属离子含量及色度达到最终产品的要求。因此吸附剂必须具有吸附金属离子、脱色的能力。

在粗聚醚的精制中也可仅采用吸附剂，一步法除去聚醚中的碱性催化剂。但吸附剂的用量很大，一般为聚醚的 5%～10%，在含水量 2%～5%的条件下进行吸附，再过滤，残留钾钠离子多。所以单独采用吸附剂的方法缺点颇多。

采用中和-过滤法，只需用少量的吸附剂吸附残余的微量钾离子，同时吸附剂还有调节 pH 的功能，吸附剂的用量在 0.05%～0.3%。

能用于聚醚多元醇精制的吸附剂有硅酸镁、硅酸铝、$2.5MgO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$、碱土金属碳酸盐等。

从国内应用的情况来看，吸附剂目前多为硅酸镁。不同厂家生产的吸附剂的使用效果差别较大。这是因为吸附剂的硅/镁的比例、粉末颗粒的微观结构等对它的使用效果有较大的影响。硅酸镁的硅/镁比例不同，所形成的硅酸盐的分子结构和固体颗粒的微观结构也会发生变化，对金属离子的吸附能力也不同。无定型六硅酸镁能获得比较大的比表面积，它吸附钾离子的能力比三硅酸镁强。固体颗粒的形式（晶体或非晶体）对吸附剂的比表面积也会产生影响。无定形六硅酸镁、六硅酸镁和三硅酸镁的组成及吸附钾离子的能力见表 4-3。

表 4-3　几种硅酸镁的化学组成及对 K^+ 的吸附能力

项　　目	组成/%		吸附 K^+ 能力/(mg/g)
	SiO_2	MgO	
三硅酸镁	45～50	20～23	83～98
六硅酸镁	≥65	13.5～17	105～125
无定型六硅酸镁	≥65	13.5～17	139

当采用无定型六硅酸镁作为吸附剂时，形成的是可压缩性滤饼，因此为了提高过滤速度，可使用过滤助剂，将其预涂在过滤机上或加入需过滤的液体中。在吸附剂中加入过滤助剂硅藻土，可以提高过滤速度。而且硅藻土还起到了脱色的作用，脱色效果较好(见表 4-4)。

表 4-4　加入硅藻土对过滤速度及聚醚色度的影响

项　目	聚醚过滤能力①/(t/h)	K^+ 含量/$\times10^{-6}$	色度 APHA
加入硅藻土	≥4	≤3	≤15
不加硅藻土	≤2.5	≤3	15～25

① 实际生产中过滤机的过滤能力。

盐的结晶析出过程不易控制，一旦形成结晶颗粒过细，就会延长过滤时间，而影响聚醚质量。当加入硅藻土后，过细的结晶会吸附在其上面，减少了微细钾盐颗粒对滤网的堵塞，从而提高过滤速度。但是采用不同方法生产的硅藻土，过滤速度不同。一般，直接法生产的硅藻土其二氧化硅含量较低，不能作为过滤助剂；而熔剂煅烧法生产的硅藻土二氧化硅的含量较高，并且加入熔剂后，使硅藻土的结构发生了变化，提高了过滤速度。一般可选用二氧化硅含量大于 85%、粒度范围在 30～40μm 和添加熔剂法生产的硅藻土作为聚醚多元醇的过滤助剂。

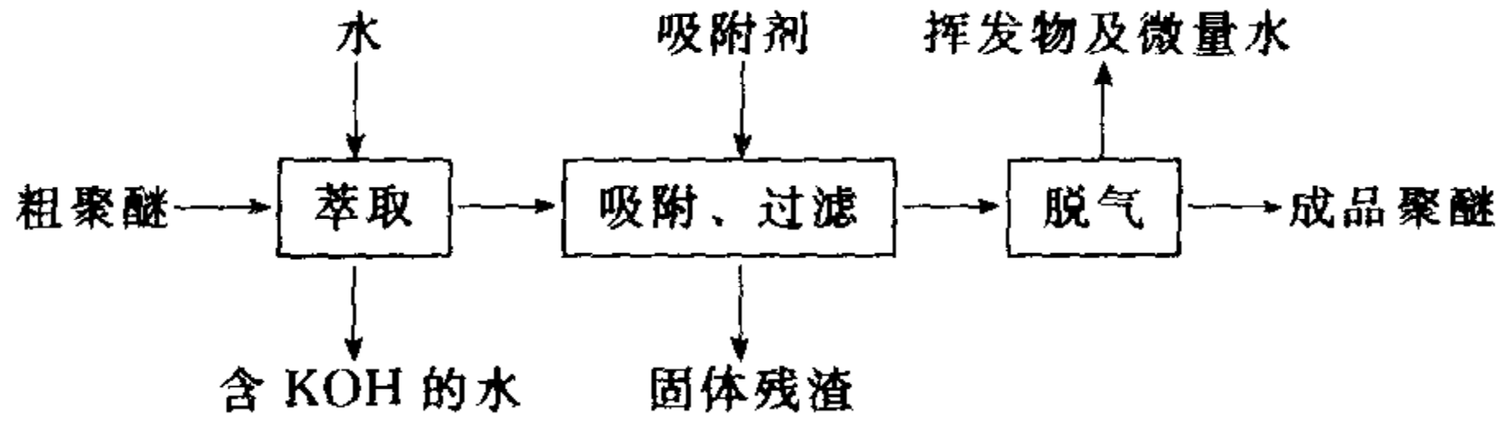
过滤的目的是除去吸附剂，以及酸类中和剂与 KOH 等反应生成的盐类。对草酸、二氧化碳、硫酸等中和剂，过滤一般安排在脱气、脱水之后，这样，可以使聚醚因微量水的排除而较彻底地析出盐并滤去。对于酸性活性白土或阳离子交换树脂，对过滤与脱挥发

物的顺序，没有多大要求。

吸附和过滤是同一个过程，必须考虑温度同时对它们产生的影响。首先，吸附能力除了吸附剂本身的特性外，也受到温度的影响，提高温度会降低吸附能力。从另一方面说，随着温度的提高，聚醚多元醇的黏度降低，有利于吸附剂和聚醚多元醇的均匀混合。另外，过滤速度除了受过滤助剂的影响外，也会受到温度的影响，因为随着温度的提高，过滤时阻力就会随之降低。因此，必须综合上述的因素来确定一个合理的操作温度。一般控制在100℃左右。

（二）萃取-吸附法

K^+分离的另一种方法是不经中和，而直接用水萃取。它是根据氢氧化钾在聚醚多元醇中的溶解度和在水中的溶解度不同，以及利用聚醚多元醇和水的密度不同而进行分离。萃取-吸附法的工艺流程如下：



萃取法比较少见，后处理过程大致如下。

① 来自反应釜的粗聚醚多元醇与定量的水在管道混合器中混合，送至连续微分萃取器萃取，初步分离氢氧化钾。萃取器底部排出含氢氧化钾的水，经减压浓缩后送回反应釜回收利用。而闪蒸出的水蒸气经冷凝后，作为萃取剂返回萃取器。

② 萃取器顶部排出的聚醚多元醇送至混合器，加吸附剂和过滤助剂，经过过滤，除去残留的钾离子和固体残渣。

③ 最后，聚醚送至脱气塔脱除低挥发物及水。

萃取法工艺流程的主要特点有。

① 不需要中和过程，减少了中和形成的固体废渣的排放；

② 萃取残液中氢氧化钾可回收，实际生产中氢氧化钾的回收率在80%以上；

③ 回收氢氧化钾后的萃取液可作为萃取剂重新利用，因此几

乎没有废水产生；

④ 减轻了过滤机的负荷。

(1) 萃取　当在粗聚醚多元醇中加入水混合后（加水量根据不同的聚醚型号而定，一般大于 8%），氢氧化钾将会移向水相。但是这还是一种液-液分散体系，必须使分散相（水）凝聚才能达到萃取分离的目的。凝聚速度的快慢在实际操作中是非常重要的。

改变两相间的密度差可以改变液滴的凝聚速度。由于聚醚多元醇与水的密度差随着温度的上升而增大，所以提高温度有利于聚醚相和水相的分离。但是温度不能过高，过高会增加两相间的互容性，影响分离。通常温度控制在 120℃之内。

根据不同溶液对某些固体表面润湿性能的不同，可以提高其分离效果。当聚醚多元醇和水通过固体金属氧化物填料时，就为它们提供了活化界面，使聚醚多元醇和水对固体金属氧化物表面产生不同的润湿特性，固体表面有相同润湿性能的液滴互相靠拢，然后接触并破裂而形成大液滴而提高分离能力。但是所选的金属氧化物在此系统中必须具有稳定的化学性质和物理性质。

由于填料的直径小于其临界直径时所形成的液滴直径与填料尺寸和形状有关，并且流量对其影响较大。因此当较小的液滴凝聚比较困难时，有时可使其通过一层填料并控制一定的流速可使液滴长大。

通过萃取初步分离，可使聚醚多元醇中金属离子含量低于 6×10^{-5}。在此基础上可进一步精制，降低 K^+ 的含量。但必须注意：在精制过程中，吸附剂对聚醚多元醇的含水量有一定的要求，一般控制在 1.2%以下。如果萃取后水分达不到要求，可通过减压脱水来满足精制的要求。

吸附与过滤过程同 4.2.3.3（一）小节。

(2) 脱挥发物　脱气的目的是除去粗聚醚多元醇中的水分、未反应的氧化烯烃单体、乙醛及低聚合物等。通常是加热到一定的温度然后抽真空脱除。粗聚醚的脱挥发物也是一项很重要的工作。脱

挥发物设备最理想是在刮板式蒸发器中进行，聚醚受高温时间短，产品色泽浅。如果使用降膜式蒸发器作为汽提塔，效果会更好，可将聚醚多元醇中的水分质量分数降低到0.03%以下。为了提高脱气的效果，可通入一定量的氮气，可起到汽提的作用。

脱气时间对产品质量有影响。一般讲，经30min之后，粗聚醚的水分与醛含量已达到性能指标要求。而脱气处理对产品的不饱和度没有多大影响。可在中和工序中采取一定的措施使聚醚的不饱和双键下降。

为考察脱气处理对粗聚醚质量的影响，将未经中和、过滤的聚氧化丙烯二醇粗聚醚，直接于100℃、1.3kPa减压下通入氮气处理，其结果列入表4-5之中。由表4-5看出，脱气时间对水分与醛含量影响大，而对不饱和度无明显影响。

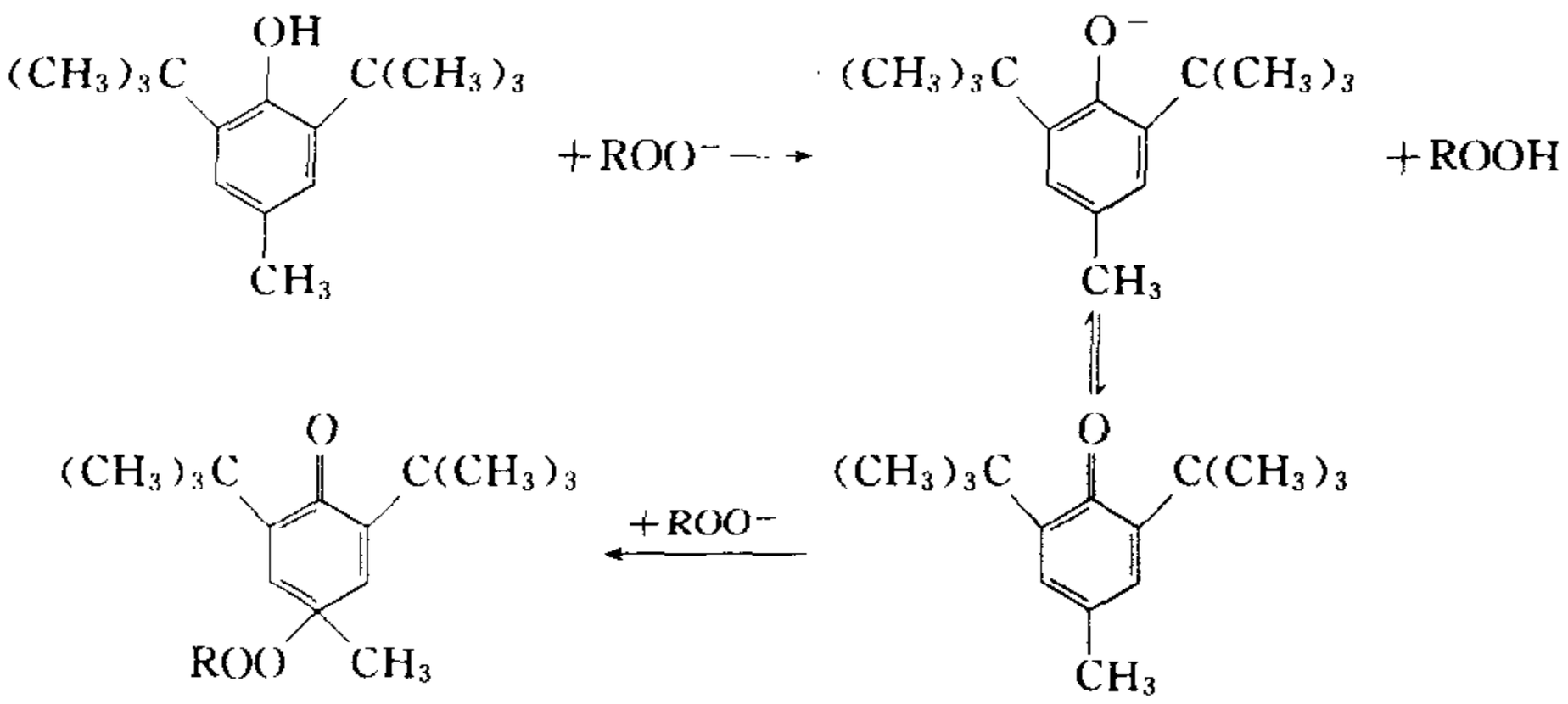
表4-5　脱气处理对聚醚质量的影响

脱气时间/min	水分/%	乙醛/%	不饱和度/(mol/kg)
0	0.22	0.28	0.165
30	0.01	0	0.164
60	0.01	0	0.160
90	—	0	0.153
120	—	0	0.151
180	—	0	0.143
240	—	0	0.141

要求甚高的特种聚醚也可以采用离子交换法进行处理，该法不仅能有效地去除聚醚多元醇中的金属离子，同时还能除去聚醚中的有色、有毒物质。它与传统的中和吸附法配合使用，能生产出品质很高的聚醚多元醇。但离子交换工艺比较复杂，成本较高，目前，主要用于实验室和小规模特种聚醚多元醇的生产。

聚醚在生产后应立即加入抗氧剂，不加保护的聚醚会逐渐被氧化而生成过氧化物。尤其在大块泡沫塑料的生产中，过氧化物会引

发泡沫熟化前期的热降解，造成泡沫烧芯甚至自燃。广泛使用的抗氧剂是空间位阻酚，例如 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。还常加微量吩噻嗪，后者与空间位阻酚有协同效应，可抑制软泡制造过程的高温氧化。由于 BHT（丁基化羟基甲苯类抗氧剂）气味大、可使泡沫发黄，近年来国外一些聚醚厂商纷纷推出采用低挥发性抗氧剂的无 BHT 的聚醚多元醇。



除空间位阻酚类抗氧剂外，常加 20～25mg/kg 的吩噻嗪，后者与空间位阻酚有协同效应。它不仅可保护聚醚，而且可抑制软泡沫塑料在固化过程中的高峰温度下氧化。吩噻嗪的作用机理仍不大明了，一种可能是它可以吸附抗氧剂的自由基，产生共振稳定作用，故提高优氧效力；也可能是它能有效地与具有催化氧化能力的痕量金属产生络合之故。

4.2.4 普通聚氧化丙烯多元醇

4.2.4.1 聚醚多元醇在泡沫塑料中的用途

聚醚多元醇是一大类分子主链中含醚键的多元醇，用于合成聚氨酯制品的聚醚多元醇，其官能度范围在 2～8 之间，相对分子质量范围在 200～8000 之间。采用不同的起始剂单独或组合使用，环氧丙烷单独聚合或者与环氧乙烷以不同的比例共聚，控制氧化烯烃与起始剂的配比，可生产出各种官能度和分子量的聚醚多元醇。

用于聚氨酯软泡及硬泡的典型聚醚多元醇见表 4-6。

表 4-6　聚醚多元醇的种类和用途

官能度	起 始 剂	氧化烯烃	相对分子质量	用　　途
2	水、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇等	EO PO PO/EO THF/PO	200～4000	PU 弹性体类材料，软质、半硬质泡沫塑料等
3	丙三醇、三羟甲基丙烷、三乙醇胺等	PO PO/EO	400～7000	软质、半硬质泡沫塑料及弹性体类材料等
4	季戊四醇、乙二胺、甲苯二胺等	PO PO/EO	400～800	硬泡、半硬泡、软泡
5	木糖醇、二乙烯三胺等	PO PO/EO	500～800	硬泡
6	山梨醇、甘露醇、α-甲基葡萄糖甙	PO PO/EO	1000 以下	硬泡
8	蔗糖	PO PO/EO	500～15000	硬泡、高负荷软泡

聚醚多元醇的性能与起始剂关系密切，也与分子中氧化烯烃链长度及排列结构有关。聚醚多元醇的官能度取决于合成时所选择的起始剂的种类及其活泼氢的数目。在应用于聚氨酯泡沫塑料生产的实际配方中，往往采用几种不同官能度、不同分子量的聚醚多元醇掺混使用，通过掺混种类及比例的调整，可制备具有不同物性的聚氨酯泡沫制品。

环氧丙烷进行负离子聚合制得的聚醚多元醇基本上是仲羟基为端羟基。在氧化烯烃开环聚合中引入环氧乙烷链段，可提高聚醚多元醇的亲水性及与水、多异氰酸酯的混溶性，尤其是部分 EO 被引入分子主链的末端，提高聚醚中的伯羟基含量，因而提高聚醚与异氰酸酯的反应活性，可降低聚氨酯制品特别是聚氨酯软泡的熟化温度，甚至可室温发泡成型和熟化。

不同性能与用途的聚氨酯泡沫塑料对聚醚多元醇有不同的要求。

用于软泡的聚醚多元醇一般是长链、低官能度聚醚。软泡配方中聚醚多元醇官能度一般为 2～3，平均相对分子质量在 2000～

6500之间。在软泡中用得最多的是聚醚三醇，一般以甘油（丙三醇）为起始剂，由1,2-环氧丙烷开环聚合或与少量环氧乙烷共聚而得到，相对分子质量一般在3000～7000。聚醚二醇主要作为辅助聚醚，与聚醚三醇在软泡配方中混合使用。

早期用量最大的软泡聚醚是相对分子质量为3000左右的聚氧化丙烯三醇，这类聚醚的端羟基主要是反应活性较低的仲羟基。后来基本上已采用PO和EO共聚醚。相对分子质量为3000～3500、含少量氧化乙烯链节及伯羟基的聚醚用于普通热熟化软泡；相对分子质量在5000～6500、伯羟基含量高（摩尔分数70%以上）的聚醚，俗称“高活性聚醚”，主要用于高回弹软泡，也可用于半硬泡等泡沫制品。这类聚醚与水和异氰酸酯的混溶性较好，反应活性适宜，泡沫工艺稳定性大大改善。另外，泡沫熟化时间缩短，也降低了生产成本。

近年来，国内外开发了双金属氰化物络合物催化体系生产低不饱和度、高分子量聚醚多元醇的技术。国外已工业化生产这种聚醚，国内技术上也基本成熟，正在推广使用之中。采用这种新型催化聚合体系生产的高分子量聚醚多元醇，相对分子质量甚至可高达1万以上，且分子量分布范围很窄，可用于柔软泡沫的生产，降低TDI的用量。

用于硬泡配方的一般是高官能度、高羟值聚醚多元醇，如此才能产生足够的交联度和刚性。硬泡聚醚多元醇的羟值一般为350～650mgKOH/g，平均官能度在3以上。一般的硬泡配方多以两种聚醚混合使用，平均羟值在400mgKOH/g左右。

以甘油为起始剂的聚醚多元醇，一般使得硬泡发泡物料具有较好的流动性。以胺类化合物为起始剂的聚醚多元醇具有自催化作用，与多异氰酸酯的反应活性较高，可减少胺催化剂的用量。以芳香族二胺类化合物为起始剂的聚醚多元醇，发泡后期固化较快，生成的泡沫塑料强度高、热导率小。起始剂的价格对聚醚多元醇生产成本影响较大。基于价格因素，通用的硬泡聚醚多元醇大多是以蔗糖及其混合物为起始剂。

4.2.4.2　各种聚醚概述

（一）聚醚二醇

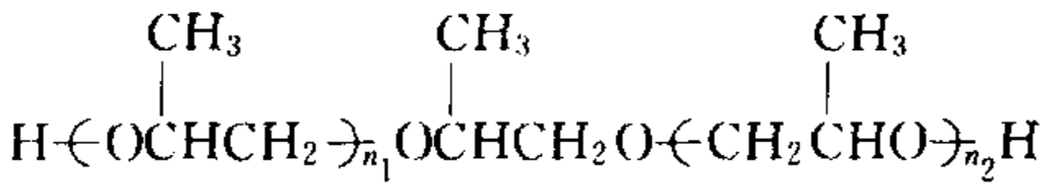
最常见的聚醚二醇有聚氧化丙烯二醇、聚四氢呋喃二醇、聚氧化乙烯二醇，以及环氧丙烷与环氧乙烷、四氢呋喃、含卤素环氧化合物的共聚物二醇。

凡含 2 个活性氢的化合物，如乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、二缩三乙二醇、1,4-丁二醇等均可作聚醚二醇的聚合起始剂。

在聚氨酯泡沫塑料中应用较多的聚醚二醇是聚氧化丙烯二醇（简称 PPG），旧称聚丙二醇。在实际生产中，一般采用 1,2-丙二醇为聚氧化丙烯二醇起始剂。前面已述，聚醚的分子量由环氧丙烷与丙二醇的投料比决定，随丙二醇对氧化丙烯摩尔比的增大，所合成的聚醚相对分子质量降低，羟值增大。对于相对分子质量为 2000 的 PPG，起始剂丙二醇与单体环氧丙烷的摩尔比值约在 1.2%～1.3%。

聚醚二醇主要应用于制备聚氨酯软泡、弹性体、胶黏剂、纤维、合成革等。由于二羟基聚醚与二异氰酸酯反应生成线形直链聚氨酯，所以起到增加泡沫柔软程度、延长拉伸性能的作用。聚醚的分子量越大，制品的柔软度、伸长率也越高。中等相对分子质量（如 2000）的聚醚二醇主要作为辅助聚醚，可和聚醚三醇配合用于生产聚氨酯软泡。

传统的制造方法：将起始剂（1,2-丙二醇或一缩二丙二醇）和催化剂（氢氧化钾）的混合物加入制备催化剂的釜内，加热升温至 80～100℃，在真空下除去催化剂中的水分，以便促使醇钾的生成。然后将催化剂转入聚合反应釜中，加热升温至 90～120℃，在此温度下将环氧丙烷通入聚合釜中，使釜内压力保持 0.07～0.35MPa。在此温度和压力下，环氧丙烷进行连续聚合，直至到达一定的分子量。蒸出残存的环氧丙烷后，将聚醚混合物转入中和釜，用酸性物质进行中和，然后经过滤、精制，加入稳定剂得到产品。其结构式如下：



不同分子量的通用聚醚二醇性质见表 4-7。

表 4-7　不同分子量的通用聚醚二醇的典型物性

平均相对分子质量	羟值/(mgKOH/g)	相对密度(20℃)	不饱和度/(mmol/g)	黏度(100℃)/mPa·s
150	750	1.025	—	3
250	450	1.011	—	3.4
400	280	1.008	—	5
750	150	1.006	0.01	7.6
1000	112	1.005	0.01	11.5
1200	93	1.004	0.015	13.7
1850	61	1.003	0.03	—
2000	56	1.003	0.04	23
3000	37	1.002	0.09	48
4000	28	1.002	0.11	74
2000(含 EO)	56	1.014	0.03	31

天津第三石油化工厂的一些聚醚二醇产品的技术规格见表 4-8。

表 4-8　天津第三石油化工厂聚醚二醇产品的技术规格

产品名称	羟值/(mgKOH/g)	酸值/(mgKOH/g)	pH 值	K^+/(mg/kg)	不饱和度/(mmol/g)	黏度(25℃)/mPa·s
TDiol-400	270～290	≤0.05	5～7	≤3	—	100～200
TDiol-700	156～165	≤0.05	5～7	≤3	—	100～200
TDiol-1000	109～115	≤0.05	5～7	≤3	≤0.04	100～300
TDiol-2000	54.5～57.5	≤0.05	5～7	≤3	≤0.04	270～370
TDiol-3000	35.5～38.5	≤0.05	5.5～7.5	≤3	≤0.07	460～600
TED-28	26.5～29.5	≤0.05	5～7	≤3	≤0.08	700～1000
TED-2817	26～30	≤0.05	5～7	≤3	≤0.08	700～1000
TED-37A	35.5～38.5	≤0.05	5.5～7.5	≤3	≤0.07	460～600
TDB-2000	54.5～57.5	≤0.035	6～8	—	≤0.006	<550
TDB-3000	36～39	≤0.035	6～8	—	≤0.006	<750
TDB-4000	26.5～29.5	≤0.035	6～8	—	≤0.006	<1200
TDB-6000	17～20	≤0.035	6～8	—	≤0.006	<2500
TDB-8000	12.5～15.5	≤0.035	6～8	—	≤0.006	<4500

注：产品所有水分≤0.05%；TDB 低不饱和度系列色度≤30；其它聚醚色度≤50。

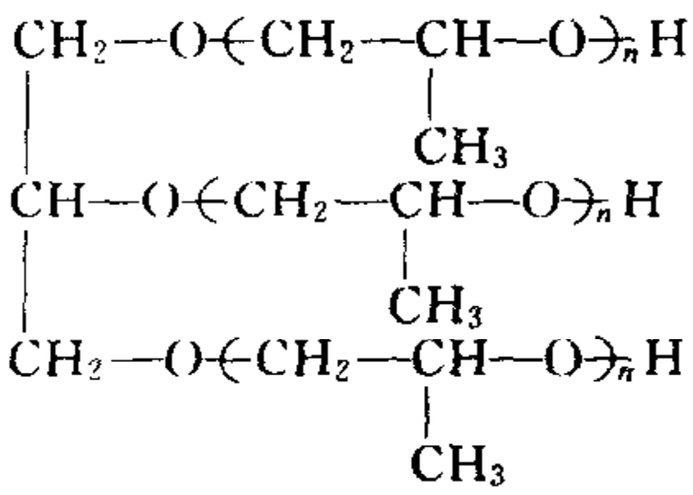
（二）聚醚三醇及高活性聚醚

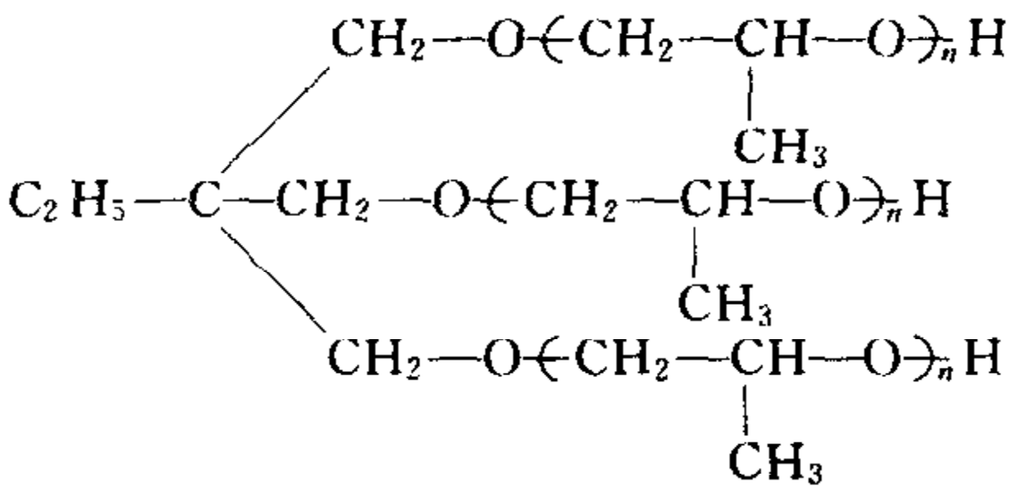
聚醚三醇一般以甘油（丙三醇）、三羟甲基丙烷等为起始剂生

产，是聚氨酯软泡、半硬泡和硬泡的基础原料。聚氨酯软泡和硬泡对聚醚的相对分子质量或羟值要求不同。用于软泡的聚醚多元醇一般是长链、低官能度聚醚，聚醚的相对分子质量为 3000 左右，羟值约 56mgKOH/g；硬泡要求聚醚相对分子质量在 300～400 范围内，羟值约 450～550mgKOH/g。表 4-9 为几种不同分子量的聚醚三醇的典型物性。

表 4-9　三羟甲基丙烷-氧化丙烯聚醚三醇的典型物性

平均相对分子质量	羟值/(mgKOH/g)	相对密度(20℃)	不饱和度/(mmol/g)	黏度(25℃)/mPa·s
300	561	—	0.005	
400	422	—	0.005	625
700	240	1.027	0.005	325
1500	112	—	0.02	290
2500	67	1.005	0.04	440
4000	42	1.004	0.07	670
4500(含 EO)	37	—	0.08	500





凡含有 3 个活性氢原子的化合物，如甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇以及三乙醇胺等，均可作聚醚三醇的起始剂，其中甘油与三羟甲基丙烷是常用的起始剂。在软泡中用得最多的是聚醚三醇，一般以甘油（丙三醇）为起始剂，由 1,2-环氧丙烷开环聚合或与环氧乙烷共聚而得到，相对分子质量一般在 3000～7000。

制备聚醚三醇时，于热压釜中，催化剂 KOH 为 0.5%、反应温度 100℃的情况下，随着起始剂与环氧丙烷摩尔比值的增大，合成的聚氧化丙烯三醇的平均分子量减少，见图 4-9。

当起始剂与环氧丙烷的摩尔比值在 1.21 左右时，所合成的聚醚相对分子质量约为 3000。实际合成聚醚的分子量比理论分子量

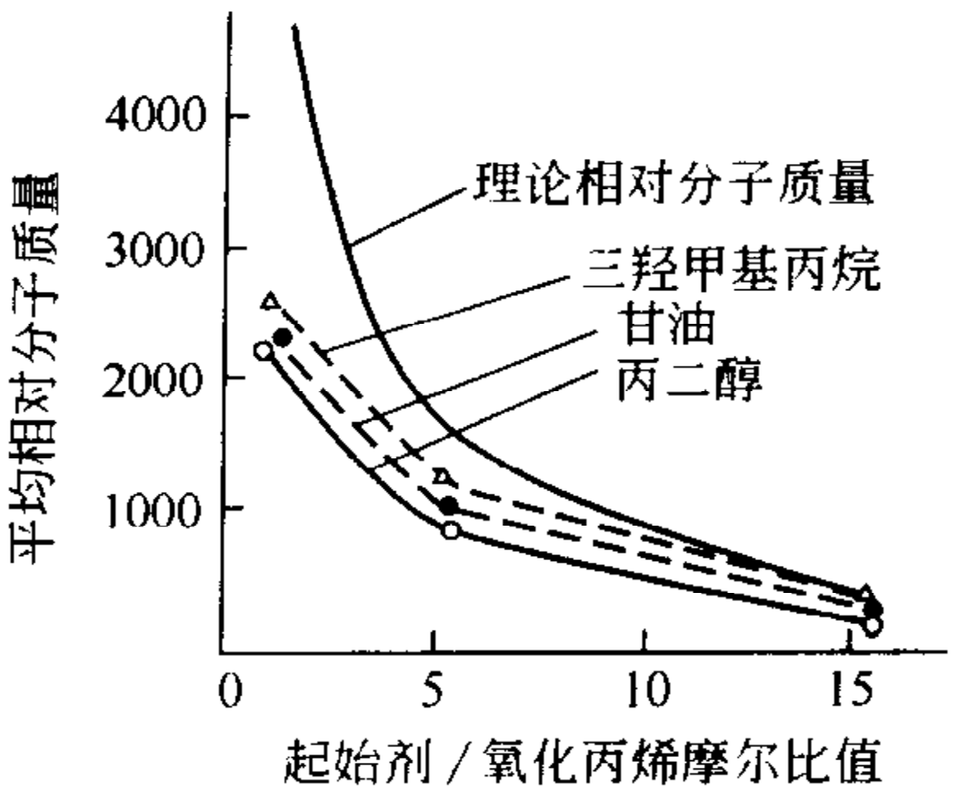


图 4-9　起始剂对聚醚分子量的影响

偏低，其主要原因是催化剂与温度的影响作用。催化剂 KOH 与起始剂在反应初期先生成醇钾与水，水作为二官能度起始剂，消耗部分环氧丙烷，使得聚醚的实际分子量比理论设计值低。所以增加催化剂用量，虽然可以提高反应速度，但聚醚的分子量降低，且与理论分子量的偏差加大。

反应温度的高低，直接影响聚醚产物的不饱和度。聚醚端基在反应过程中形成不饱和双键之后就失去反应活性，链增长终止，从而影响聚醚的分子量。

以甘油与三羟甲基丙烷为起始剂，KOH 为催化剂，于热压釜中合成，其配比、反应温度、压力、时间以及粗聚醚的物理常数见表 4-10。由表 4-10 看出：聚醚的平均分子量可通过改变起始剂与氧化丙烯的摩尔比值来控制，且随着催化剂浓度的降低而增大。

表 4-10　聚氧化丙烯三醇的制备条件与物性

编号	环氧丙烷/g	KOH对环氧丙烷/%	起始剂对环氧丙烷摩尔分数		反应温度/℃	最高压力/MPa	反应总时间/min	粗聚醚收率/%	粗制聚醚的物理常数						
									实测分子量	理论分子量	转化率/%	不饱和度/(mmol/g)	折射率(25℃)	水分/%	pH
1	50	0.5	甘油	1.20	120	0.65	475	84.7	2417	4924	49.1	0.040	1.4507	0.14	6.51
2	100	0.2	甘油	1.21	102.5	0.61	1665	99.1	3312	4892	67.7	0.056	1.4501	0.06	5.90
3	99	1.0	甘油	1.22	102	0.62	480	97.5	2488	4853	51.3	0.054	1.4500	0.02	5.87
4	98	0.5	甘油	5.13	102	0.60	650	97.3	1063	1224	86.8	0.009	1.4521	0.08	6.50
5	96	0.5	甘油	15.78	102	0.54	435	98.8	455	460	98.9	0.005	1.4548	0.07	5.80
6	50	0.5	TMP	1.20	102	0.68	505	98.1	2615	4966	51.3	0.043	1.4501	0.04	5.54
7	99	0.2	TMP	1.22	103	0.62	1475	96.0	3000	4965	61.3	0.052	1.4503	0.07	6.30
8	99	1.0	TMP	1.23	103	0.65	410	96.0	2500	4856	51.5	0.053	1.4499	0.09	6.50
9	100	0.5	TMP	5.02	101	0.59	690	97.1	1141	1291	88.4	0.011	1.4519	0.05	6.31
10	95	0.5	TMP	15.88	102	0.56	420	98.5	474	500	94.8	0.005	1.4560	0.13	5.59

几种常见聚氧化丙烯三醇产品的性能见表 4-11。

表 4-11　聚氧化丙烯三醇产品的性能

产品名称	羟值 /(mgKOH/g)	黏度(25℃) /mPa·s	不饱和度 /(mmol/g)	用途及备注
N-330	53～59	445～595	≤0.05	纯 PO 聚醚，用于弹性体、软泡
GEP-560S	54～58	350～550	≤0.05	块状软泡、汽车坐垫、床垫、家具
GMN-3050	54～58	400～600	≤0.04	通用软泡聚醚
MN-4000	40～44	600～800	—	软泡聚醚
TEP-240	21.5～24.5	1200～1800	≤0.10	整皮泡沫、RIM、弹性体、黏合剂

注：1. 与高桥石化公司化工三厂 GMN-3050 类似产品：三井武田 Actcol MN-3050，锦西化工总厂 JH-3030，天津第三石油化工厂 TMN-3050，金陵石化公司化工二厂 ZS-2801。

2. 钾离子含量小于 5×10^{-6}。

3. 高桥石化公司化工三厂 GEP-560S 为由甘油与 PO 和 EO 制得的聚醚三醇。

环氧丙烷在 KOH 等碱性催化剂催化下进行聚合时，生成的聚醚分子中的羟基几乎都是仲羟基。用聚醚制备聚氨酯泡沫塑料时，聚醚末端羟基的活性是重要的，将直接影响到发泡速率与催化剂用量。由于伯羟基的活性约为仲羟基的 3 倍，因而具有伯羟基的聚醚在发泡成型时可缩短熟化时间，增加机械设备的周转率，且生成泡沫体的热老化性能较好。

为提高聚氧化丙烯三醇的伯羟基含量，增加聚醚活性，同时增加聚醚与水或异氰酸酯的混溶性，工业上主要采用环氧丙烷和 10%～15%的环氧乙烷共聚醚，或无规共聚，或嵌段共聚。相对分子质量 3000～3500、环氧乙烷封端量低的聚醚用于普通软泡；相对分子质量 5000～6500、环氧乙烷封端量高的高活性聚醚用于高回弹软泡。氧化乙烯-氧化丙烯无规共聚或嵌段共聚醚三醇已广泛应用于软质与半硬质聚氨酯泡沫塑料的生产中。

高活性聚醚是 20 世纪 70 年代发展起来的一类具有较高反应活性的聚醚多元醇，其制备原理是在氧化丙烯聚醚反应结束后，再加

入所需环氧乙烷单体继续反应，在聚氧化丙烯端基引入氧化乙烯链段，将仲羟基转变为伯羟基，从而提高反应活性，使软泡可冷熟化。由于受半成品聚醚的结构组成、反应条件及环氧乙烷均聚等的影响，很难做到将仲羟基100%转变为伯羟基。最常用的高活性聚醚多元醇多用三羟基甲基丙烷为起始剂，属聚醚三醇，相对分子质量一般为4500～6500，伯羟基含量为70%～90%。总的氧化乙烯含量为10%～20%。比较经典的高活性聚醚有相对分子质量5000（羟值36mgKOH/g）和6000（羟值28mgKOH/g）两种。

高活性聚醚多元醇自被开发以来，利用它推出了冷熟化工艺、反应注射成型（RIM）等新工艺技术以及整皮泡沫塑料、高回弹泡沫塑料等泡沫塑料产品。高活性聚醚多元醇是制备高回弹、冷热化泡沫塑料、整皮模塑泡沫塑料以及RIM微孔弹性体的基础材料，近年发展很快，用途广泛，用量也较大，也逐渐属于通用聚醚的一个类别。由于该类聚醚的合成中在聚氧化丙烯链上嵌入聚氧化乙烯基团，因此使聚醚多元醇同水以及二异氰酸酯的相溶性得到大的改善。然而，由于KOH催化的高分子量聚醚的副反应明显，产生二元醇和单元醇，使得官能度远小于3。采用双金属氰化物络合物催化合成低不饱和度高分子量聚醚的方法，可使聚醚的官能度提高，性能大大提高。

高活性聚醚多元醇的技术规格见表4-12。

表4-12　高活性聚醚多元醇的技术规格

产品名称	羟值 /(mgKOH/g)	黏度(25℃) /mPa·s	不饱和度 /(mmol/g)	用途及备注
TEP-551C GEP-551C	54～58	400～600	≤0.03	热模塑聚氨酯泡沫，甘油起始剂，活性较高
GEP-330N TEP-330N	33.5～36.5	800～1000	≤0.03	典型高活性聚醚，使用范围广

注：酸值≤0.05mgKOH/g；水分≤0.05%；pH值5～7，$K^+ \leqslant 5\times10^{-6}$；色度APHA≤50。

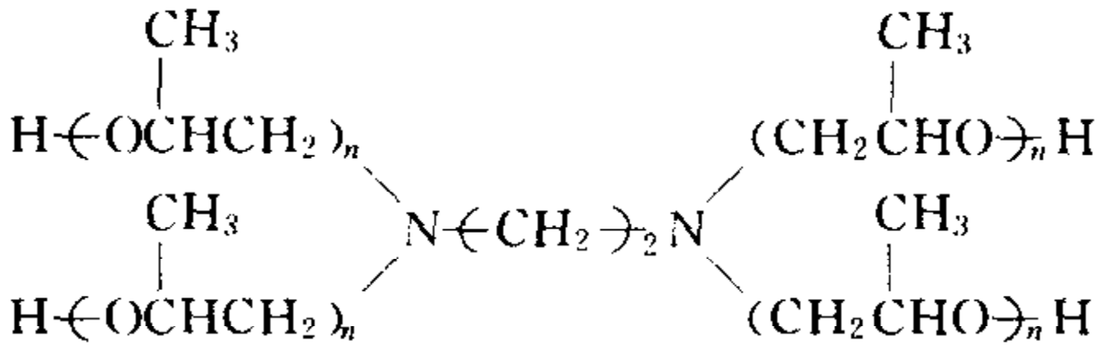
以甘油为起始剂的硬泡聚醚多元醇，相对来说官能度较低，形成交联网络的速度比高官能度聚醚多元醇慢，使得硬泡发泡物料具

有较好的流动性。

（三）聚氧化丙烯四醇

由于所采用起始剂种类的不同，聚氧化丙烯四醇（四羟基聚醚）通常有乙二胺基聚醚多元醇和季戊四醇基聚醚多元醇两类。

以乙二胺为起始剂，在无催化剂条件下，环氧丙烷于100～110℃开环聚合所制得的四羟基聚醚是一种“胺醚”。这种含氮聚醚多元醇具有一定的叔胺碱性和多羟基性，因此能加快与异氰酸酯的反应速度，多应用于硬泡现场喷涂配方中，作为具有催化作用的多元醇原料。



乙二胺在聚氧化丙烯四醇的合成过程中不仅是起始剂，而且也是一种碱性催化剂。随着聚合反应的进行，分子量增加到一定程度，催化活性下降。如果要制备较高分子量的聚醚四醇，需进一步添加KOH碱性催化剂。当环氧丙烷与乙二胺质量比为100/(3.7～4.0)，KOH用量0.5%～1.0%，可制得羟值280～320mgKOH/g、相对分子质量700～900的乙二胺聚醚；当环氧丙烷与乙二胺质量比为100/(2.0～2.1)，KOH用量0.7%，可制得羟值85～93mgKOH/g、相对分子质量2400～2600的乙二胺聚醚四醇。由于含极性叔胺基和大量羟基，乙二胺聚醚四醇的黏度很高。

季戊四醇基聚醚多元醇的制备条件基本上与甘油聚醚多元醇的制备条件相似，由于季戊四醇是固体结晶，与环氧丙烷互溶性差，所以聚合初期的反应诱导期较甘油作起始剂的长。羟值相对分子质量400、500和600（羟值分别为560mgKOH/g、448mgKOH/g和374mgKOH/g）的季戊四醇聚醚黏度分别约为2800mPa·s、1500mPa·s和1140mPa·s。季戊四醇基聚醚多元醇主要应用于一般硬泡配方中，由于季戊四醇聚醚比三羟基聚醚官能度大，所以相应制得的硬泡耐热性与尺寸稳定性较好。

代表性的两类聚醚四醇的技术规格见表4-13。

表 4-13　四羟基氧化聚醚的技术规格①

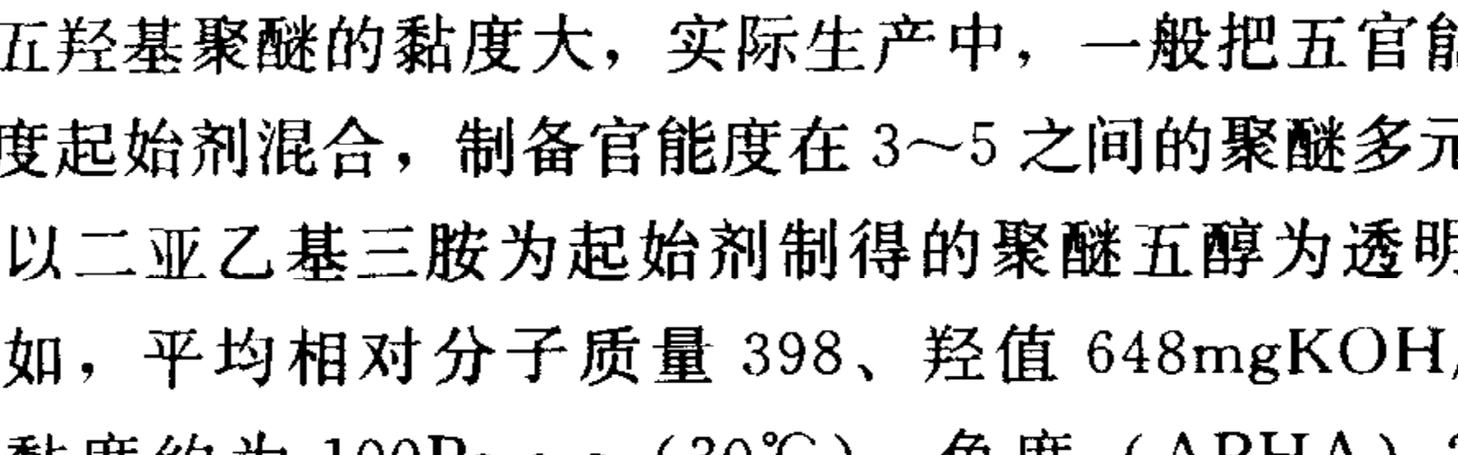
品　　种	乙二胺聚氧化丙烯 (TAE-300)	季戊四醇聚氧化丙烯 (TEP-3033)
起始剂	乙二胺	季戊四醇
羟值/(mgK()H/g)	745～775	32.5～35.5
酸值/(mgK()H/g)	≤0.1	≤0.05
水分/%	≤0.1	≤0.05
pH	10～12.5	5～7
黏度(25℃)/mPa·s	45000～55000	900～1200
K^+ 质量分数/%	—	$\leqslant 3\times10^{-4}$
C═C 含量/(mmol/g)	—	≤0.07
色度(APHA)	≤100	≤50

① 天津第三石油化工厂产品。

（四）聚氧化丙烯五醇

五羟基聚氧化丙烯醚也有两种，一种是以二亚乙基三胺（二乙烯三胺）为起始剂，与氧化丙烯聚合生成五羟基含氮聚醚，具有自催化作用；另一种是以含 5 个羟基的木糖醇为起始剂，经催化与氧化丙烯聚合，生成五羟基聚醚。这两种聚醚均适用于硬质聚氨酯泡沫塑料。由于五羟基聚醚的黏度大，实际生产中，一般把五官能度起始剂与低官能度起始剂混合，制备官能度在 3～5 之间的聚醚多元醇。

（1）以二亚乙基三胺为起始剂制得的聚醚五醇为透明均一黏稠液体。例如，平均相对分子质量 398、羟值 648mgKOH/g 的聚醚五醇，其黏度约为 100Pa·s（30℃），色度（APHA）200 以下，水分 0.1%以下。这种黏度很高。由于这种聚醚结构含有叔胺，所以可用于硬泡、半硬泡的具催化作用的交联剂，与三羟基或四羟基等低官能度聚醚混合使用，可制得尺寸稳定、压缩强度较高的硬泡，且特别适宜于现场喷涂发泡配方。



（2）五羟基木糖醇聚氧化丙烯的制备条件与甘油聚氧化丙烯相

似，由于木糖醇吸水性强，在合成聚醚前必须进一步减压脱水，否则将严重影响聚醚质量。由 100 份环氧丙烷、40～42 份木糖醇在 0.5 份氢氧化钾催化下，于 100～110℃下进行聚合反应，可制得羟值（500±20）mgKOH/g、平均相对分子质量 550±50、酸值低于 0.15mgKOH/g、水分低于 0.1%的木糖醇聚氧化丙烯五醇。该聚醚多元醇外观为浅黄色黏稠液体。五羟基聚木糖醇-氧化丙烯主要用作硬泡的基础原料，其特点是制得的硬质泡沫塑料耐高温（150℃）性好，尺寸稳定性好。

聚醚五醇制得的硬泡具有比甘油、季戊四醇聚醚为基的硬泡更高的耐温性和尺寸稳定性。

（五）高官能度聚醚

以山梨醇、甘露醇等六羟基化合物为起始剂，与氧化丙烯在 KOH 催化剂作用下，100～110℃加压聚合，可得六羟基聚醚。这类聚醚因含有 6 个羟基，官能度高，所以制得的聚氨酯硬泡交联度大，制品的耐油性、耐热氧化性及尺寸稳定性均较好。我国有丰富的山梨醇、甘露醇资源，尤其甘露醇（纯度 80%～90%）是海藻制碘工业中的一种联产品。甘露醇为起始剂的六羟基甘露醇聚氧化丙烯的合成方法与六羟基山梨醇聚氧化丙烯相同。表 4-14 为几种甘露醇聚醚六醇的聚合条件及聚醚物性。

表 4-14　甘露醇聚醚六醇的聚合条件及聚醚物性

n(PO)/n(ML)	起始温度/℃	反应周期/h	羟值/(mgKOH/g)	黏度(25℃)/mPa·s
8.7	25	10.7	495	30
8.7	59	8.2	450	5.5
8.6	50	7.2	490	—
12.0	40	11.7	445	8
16.2	24	14	345	2
11.6	45	9.2	400	2.2
16.2	68	12.7	330	0.86

注：1. n(PO)/n(ML) 为环氧丙烷与甘露醇摩尔比值。

2. KOH 用量约 0.5%；反应温度约 100℃；氮气压力 0.08～0.25MPa；反应最高压力 0.57MPa。

质量好的甘露醇聚醚，制得的硬质聚氨酯泡沫塑料耐热达 180℃。

羟值分别为 654mgKOH/g 和 488mgKOH/g（平均理论相对分子质量分别为 514 和 691）的山梨醇聚氧化丙烯六醇的黏度分别为 134Pa·s 和 131Pa·s，色度 APHA 分别为 240 和 200，水分 0.02%，不饱和度 0.02 mmol/g。

六羟基聚醚由于官能度高，黏度较高，因此与其它发泡组分（异氰酸酯、发泡剂、催化剂等）互溶性差，给发泡施工造成很大困难。为降低聚醚黏度，在工业制备上通常采用混合起始剂，如采用山梨醇-甘油混合起始剂，控制甘油的用量可合成各种黏度、不同组分的聚氧化丙烯。制得的聚醚实际官能度在 3～6 之间。

若完全由蔗糖为起始剂，进行氧化丙烯开环聚合，则得到官能度为 8 的蔗糖聚醚。它是一种高黏度浅棕色液体，制得的聚氨酯硬泡耐热性好、抗压强度大、尺寸稳定。在制备八羟基蔗糖聚醚过程中，由于蔗糖是结晶体，与氧化丙烯不互溶，同时纯的蔗糖聚醚官能度高、黏度大，与其它发泡组分相溶性差，因此在实际聚合中也一般采用混合起始剂。例如采用甘油与蔗糖混合作起始剂，或采用其它低官能度多羟基化合物与蔗糖混合作起始剂。蔗糖-甘油聚醚实际上是八羟基和三羟基聚氧化丙烯的掺混物。混合起始剂中甘油用量对聚氨酯硬泡的物性有较大的影响，为了制得尺寸稳定性好、耐热性高的硬泡，在制备蔗糖-甘油聚醚多元醇时，一般控制甘油与蔗糖的摩尔比值在 0.5。

两种混合起始剂合成的聚醚多元醇的技术规格见表 4-15。

表 4-15　混合起始剂制得的蔗糖聚醚的技术规格①

牌　　号	TNR-410	THS-700A
起始剂	蔗糖、甘油、三乙醇胺	蔗糖、甘油
羟值/(mgKOH/g)	405～425	455～475
酸值/(mgKOH/g)	—	—
水/%	≤0.1	≤0.1

续表

牌　　号	TNR-410	THS-700A
pH	9～12	4.5～6.5
黏度(25℃)/mPa·s	1500～5500	18000～25000
K^+ 质量分数/%	—	$\leqslant 8\times10^{-4}$
色度(APHA)	10(GD)	≤200

① 天津第三石油化工厂产品。

高官能度聚醚多元醇主要用于制造聚氨酯硬泡的原料。但也有报道，采用高官能度起始剂制备平均官能度高于 3 的较高分子量的聚醚多元醇，用作聚氨酯软泡及半硬泡的原料。

4.2.5　低不饱和度聚醚多元醇

4.2.5.1　低不饱和度聚醚的特点和发展

低不饱和度、高分子量聚醚多元醇生产技术是聚醚生产技术的重大突破，正在特殊的聚氨酯软质泡沫制品和弹性材料领域获得应用。

传统的聚氧化丙烯多元醇（通用聚醚多元醇）一般以氧化丙烯为主要原料，以氢氧化钾为催化剂。碱性催化剂不仅催化氧化丙烯在起始剂分子上的加聚反应，而且也有催化副反应——氧化丙烯异构成丙烯醇（$CH_3CH{=}CHOH$）或烯丙醇（$CH_2{=}CHCH_2OH$），丙烯醇又作为一种单官能度起始剂，在 KOH 的催化下进行丙氧基化加成，产生了低分子量的单羟基聚醚。此外，聚合过程中的分子链负离子活性中心可能发生歧化（链转移）反应，生成一个端基为丙烯氧基（或烯丙氧基）的聚醚，聚醚的实际官能度比理论值小。一元醇含量越高，则官能度越低（偏离理论值越远）。聚醚多元醇中的一元醇与二异氰酸酯或端 NCO 基预聚体反应会引起聚氨酯分子链增长反应的中止，产生分子量较低的聚合物，从而导致了较低的机械强度和其它物性的下降。

为减少 KOH 催化体系中副反应的发生，制造低不饱和度聚醚

多元醇，人们开发了许多开环聚合催化剂，如碱土金属化合物、金属卟啉络合物等。其中一类双金属氰化物催化剂脱颖而出，受到国内外普遍重视。早在 20 世纪 60 年代，美国通用轮胎橡胶公司就开发出双金属氰化物催化剂，但由于经济上缺乏竞争力，当时没有工业化。但这种催化剂技术为美国的 Lyondell 公司（原 Arco 公司）所买断，并进一步改进，于 20 世纪 90 年代初，用双金属氰化物络合物为催化剂，工业化生产了系列低不饱和度高分子量聚醚多元醇（牌号为 Acclaim）。与此同时，美国 Dow 化学公司也推出了用双金属氰化物络合物制备的低不饱和度高分子量 HPP 系列聚醚多元醇，旭硝子、Olin、BASF 等公司都推出了相应产品。近两年来，国内有上海高桥石化公司化工三厂、金陵石化公司研究院和化工二厂、黎明化工研究院、天津石化公司第三石油化工厂等，相继研究和开发出同类低不饱和度高分子量聚醚多元醇。上述公司制造出相对分子质量为 1000～15000 的低不饱和度聚醚多元醇。其中相对分子质量 6000 以内的聚醚其不饱和度在 0.005mmol/g 以下，高分子量聚醚其不饱和度在 0.01mmol/g 以内，金属离子含量小于 3×10^{-6}。

低不饱和度聚醚多元醇一般以双金属氰化物络合物（DMC）为催化剂，通过对聚合过程的控制，使氧化丙烯的加成反应大大快于异构化反应。此法制成的大多数聚氧化丙烯多元醇的不饱和度（或一元醇含量）极低、分子量分布窄，不饱和度低于 0.02mmol/g。如美国 Lyondell 公司（原 Arco 公司）的 Acclaim 系列聚醚的不饱和度只有 0.005mmol/g。

例如，相对分子质量为 2500 的传统碱催化法聚氧化丙烯二醇（PPG）的官能度在 1.91 左右，而 BASF 公司的低不饱和度 PPG 聚醚的官能度为 1.96；相对分子质量为 6200 的常规及低不饱和度聚氧化丙烯三元醇的官能度分别为 2.15 和 2.53。

常规聚醚采用 KOH 作催化剂聚合时，随着聚醚分子量的增加，丙烯醇异构化反应变得十分显著，在聚醚端基处生成不饱和键的机会增加，以至不易制得高分子量聚醚。相对分子质量 6200 的常规聚醚三元醇不饱和度高达 0.1mmol/g 左右。有实用价值的常

规聚醚三醇，其相对分子质量一般在 6000 以内。采用新型 DMC 催化体系可制得相对分子质量达数万的高分子量聚醚，在聚氨酯泡沫塑料中有实用价值的聚醚多元醇相对分子质量在 1 万以内。这种高分子量聚醚具有较低的不饱和度。

以低不饱和度高分子量聚醚多元醇为基础的聚氨酯泡沫和弹性体制品所表现的物理性能，较常规聚醚多元醇有较大的提高，有利于制得柔软的泡沫制品。例如用于高回弹软泡制品（包括大块软泡和模塑软泡），当用水量相同时，可比常规聚醚多元醇的配方减少 TDI 用量，泡沫有更好的舒适感，其手感近似乳胶泡沫。

4.2.5.2　双金属络合物催化剂

双金属络合物催化剂（DMC）有很高的活性。在制造聚醚多元醇时，DMC 的最低加入量以制成的聚醚多元醇质量计，为 $(20\sim300)\times10^{-6}$，而常规聚醚多元醇制备工艺中 KOH 催化剂的加入量为 $(1000\sim3000)\times10^{-6}$。DMC 的催化活性较 KOH 催化活性高 10～150 倍。

由于 DMC 的加入量很少，当 DMC 加入量小于 25×10^{-6} 时，成品聚醚多元醇中的金属离子 Zn^{2+} 和 Co^{3+} 残留量低于 5×10^{-6}（即 5μg/g），这样的聚醚多元醇不需要精制就可以直接用于聚氨酯的生产。因此在聚醚多元醇的制造过程中就可以免除催化剂的后处理工序。后处理工序的免除，不但可节约一半的生产时间，物耗和能耗也节省很多。可以说 DMC 催化制聚醚多元醇的工艺较 KOH 催化剂制聚醚多元醇工艺有巨大的改革，这可给聚醚多元醇制造厂家带来可观的经济效益。

（1）DMC 的结构式　双金属氰化物催化剂的基本结构通式是 $M_3[M'(CN)_6]_2$。美国通用轮胎橡胶公司先后对几十种双金属氰化物进行了评价，结果表明，单一的双金属氰化物 $M_n[M'(CN)_6]_m$ 催化活性很低，为使 DMC 能有最佳的活性，还需采用有机化合物配位，制成双金属氰化物络合物催化剂。DMC 络合物的结构通式为：

$$M_3[M'(CN)_6]_2 \cdot xA \cdot yB$$

式中 M 表示金属离子，优选 Zn^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}；$M'(CN)_6$ 表示金属氰化物盐，其中 M' 代表 Co^{2+}、Co^{3+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Cr^{2+}、Ir^{3+}、Ni^{2+} 等金属离子；A 为碱金属或碱土金属的氯化物、氢氧化物、硫酸盐、碳酸盐、氰酸盐、草酸盐、硫氰酸盐、异氰酸盐、硝酸盐、异硫氰酸盐；B 为络合剂，可用易溶于水的醇、酮、醚、酯、酰胺、脲、腈、硫醇和它们的混合物。通常 M 选用 Zn^{2+}，M' 选用 Co^{3+}，A 选用 $ZnCl_2$，B 选用乙二醇二甲醚（glyme）或叔丁醇（简称 *t*-Bu）。

20 世纪 80 年代中后期，双金属氰化物络合催化剂的研究工作日趋成熟，尤其是 Arco 化学公司改进了传统 DMC 催化剂的制备工艺，获得了基本非晶态的高效能钴锌 DMC 催化剂。目前最常见的 DMC 络合物催化剂的结构式为：

$$Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xZnCl_2 \cdot y\text{glyme} \cdot zH_2O$$

经过大量的实验，用此类催化剂能够合成出低不饱和度、窄分子量分布、平均官能度高的高分子量聚醚。考虑到 Fe 的价格远低于 Co，已见用铁氰化物替代钴氰化物制备 DMC 并进一步催化环氧丙烷开环聚合的报道，但在催化活性上铁锌催化剂要低得多。

（2）DMC 的制备

① DMC 浆液的制备　将过量的 $ZnCl_2$ 水溶液和六氰基钴酸钾 $[K_3Co(CN)_6]$ 的水溶液，在有机络合剂叔丁醇或乙二醇二甲醚的存在下有效混合，反应成浆状物。在制备 DMC 浆状物过程中，上述三种物料的混合次序和搅拌强度关系到所制备 DMC 的催化活性，浆料的混合反应温度和时间也是很关键的。这就需要通过条件试验选取最佳的工艺条件。有机络合剂一般后加入。

② DMC 浆液的过滤　可采用常规过滤方式，将 DMC 沉淀与滤液分离。

③ 固体 DMC 催化剂的洗涤　可用水及络合剂配成络合剂水溶液作为洗涤液。洗涤后仍用过滤方法将 DMC 固体与洗涤液分开。洗涤液可重复使用。可对 DMC 固体洗涤数次。洗涤液的浓度、用量、时间及搅拌强度均需通过试验选取最佳条件。

④ 真空干燥　干燥温度一般在 60℃左右，真空度控制在 8kPa 以下，直至产物为恒重。为了使 DMC 的催化活性更高，往往在制备 DMC 浆液时加入 15%～60%的聚醚。

电镜测试结果表明，这种催化剂具有很高的比表面，为片状六方体结构，晶体厚 0.5～2μm，直径 75～200μm，比表面 50～200m^2/g，孔体积为 1.5～3.0mL/g。配体乙二醇二甲醚和 DMC 结合非常紧密。催化剂在 175～225℃条件下仍有活性。

(3) 催化剂的制备工艺进展　国内外开发高效 DMC 催化剂方面的手段概括为以下几种：

① 采用非晶态 $Zn_3[Co(CN)_6]_2$　这种方法通过控制 $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ 的沉淀过程，使之形成非晶沉淀，从而增加表面积，提高了催化剂的活性。据报道用这种方法制备的催化剂，用于聚醚多元醇的制备时，最终聚醚中催化剂含量可在 10mg/kg 以内，制得的相对分子质量为 8000 的聚醚，其不饱和度为 0.0076mol/kg，分子量分散系数 $D=M_w/M_n=1.15$。

② 选择不同的配体　配体是决定催化剂活性的关键，选择了适当的配体，可以大大提高催化剂的活性。例如专利报道，使用叔丁醇和相对分子质量小于 500 的聚醚多元醇为配体，制备的高活性的催化剂，活性大于 1kg PO/[(gCo)·min]，催化剂用量小于 25×10^{-6}，不饱和度小于 0.007mol/kg。另外，以叔丁醇和相对分子质量大于 5000 聚醚多元醇为配体的催化剂、以 glyme 和 HCl 为配体的催化剂和二乙二醇二甲醚为配体的催化剂都具有很高的活性。

③ 通过载体负载催化剂可提高催化剂的活性　使用活性氧化铝和硅胶作载体，可以提高催化剂的比表面积，提高催化剂和被催化体系的接触机会，从而可以提高催化剂的活性。有报道以泡沫作 DMC 催化剂粉末的载体，诱导期降低了 30%以上，聚醚中的催化剂在简单过滤后就可回收再利用。这种方法的另一个好处是，负载的催化剂很容易回收再利用，从而大大降低了生产成本。

④ 由于高非晶态的 DMC 催化剂已由 Arco 公司申请专利，金

陵石化公司研究院的科研人员经过两年多的反复摸索，终于在催化剂的合成上闯出一条新路，采用多活性中心和多配位技术，制备出高效的 DMC 系列催化剂，称为 MMC。在催化剂的生产工艺上，一改传统方法中需多次沉淀、多次过滤和反复混合络合的步骤，首创连续化生产工艺，不仅提高了催化剂的收率，简化了生产工序，减轻了劳动强度，而且批次间的质量可控、稳定。特别值得一提的是新工艺批量生产的 MMC 催化剂对非晶态无特定要求，可以在极低的使用浓度下合成高相对分子质量低不饱和度聚醚多元醇，具有活性高、诱导期短等特点。该研究院完成了年产 2000kg 新型聚醚催化剂的中试项目，这是国内首次将高效聚醚催化剂工业化生产。

4.2.5.3　低不饱和度聚醚的制备

采用 DMC 催化聚合生产低不饱和度聚醚多元醇的工艺过程与常规的碱催化工艺相似，但也有不同点。

DMC 催化聚合体系普遍存在的一个缺点是：聚合时不直接以丙二醇、丙三醇等小分子起始，否则反应的初始阶段有较长的诱导期。一般需要由碱催化而来的低分子量聚醚（M_n＝300～1000）作起始剂。

DMC 的另一个缺点是在制造含氧化乙烯（EO）链节聚醚多元醇的过程中，对环氧乙烷（EO）的嵌段催化聚合不理想。DMC 虽能很好地催化环氧丙烷（PO）进行均聚反应，但在聚氧化丙烯多元醇的分子结构中需引入聚氧化乙烯嵌段或用 EO 进行封端时，因 DMC 催化活性很高，在加入 EO 后，因 EO 的链增长速度快于链转移速度，结果使聚醚多元醇成品有的聚氧化乙烯支链很长，有的链段上 EO 链节很少，甚至没有。这样造成分子链的长短不均，分子中含 EO 的数量差别很大，不能得到高伯羟基含量的共聚醚多元醇。

下面分别对 PO 均聚醚及端伯羟基 PO/EO 共聚醚聚合工艺过程进行简单地介绍。

（一）聚氧化丙烯多元醇

聚醚多元醇的制备过程可分为升温脱水、催化剂激活、聚合反

应等工序。

（1）升温脱水工序　DMC 和起始剂（小分子多元醇或 M_n 为 500 左右的低分子量聚醚多元醇）同时投入反应釜中，以氮气置换数次后，升温至 105～120℃，减压脱除微量水分。

（2）催化剂激活（诱导）工序　向脱水合格的 DMC 和起始剂的混合料中投入起始剂质量的 1/10～2/10 的 PO，釜内压力很快升高。在 105～150℃一段时间之后，DMC 开始被活化，釜内的 PO 的蒸气压力迅速下降，同时伴随温度升高，表示诱导完成，PO 开始聚合。

（3）聚合反应工序　向釜内投入剩余的 PO，进行聚合反应，釜内压力可维持 0～0.6MPa 正压。因 DMC 催化活性高，甚至可在接近零压力下通入 PO。反应温度可在 105～150℃范围。当反应釜内 PO 压力恒定时，表示 PO 已反应完毕，降温出料。

早期研制的 DMC 活性不高，用量在万分之几，不但诱导期较长，而且制得的粗聚醚中的金属离子较高，还需通过类似通用聚醚生产工艺的精制工序去除。

在合成聚醚多元醇时，增加起始反应压力会缩短诱导期，但对所得聚醚多元醇物性不利。可在诱导阶段采用缓慢地通入 PO 的方法维持低压，有利于提高最终聚醚多元醇产品质量。适当提高诱导期温度，并采用不断补加 PO 的方法低压力进料，能得到性能较理想的聚醚多元醇。

下面举例说明合成过程的影响因素。

表 4-16 为合成聚醚三醇 N330 中 DMC 用量（基于所合成聚醚产品的总量）的影响。

表 4-16　催化剂用量对诱导时间及聚醚多元醇物性的影响

催化剂用量/$\times10^{-6}$	15	30	50	70
诱导时间/min	66	17	9	4
羟值/(mgKOH/g)	59.88	57.76	57.20	58.60
双键含量/(mol/kg)	0.0049	0.0048	0.0047	0.0050
黏度(25℃)/mPa·s	580	525	520	560
M_w/M_n	1.38	1.13	1.13	1.26

注：以 N305 为起始剂；起始压力 0.25MPa；反应温度 130℃。

由表 4-16 看出，诱导时间随催化剂用量增加而明显缩短，而对聚醚物性影响却不明显。实验中发现，当催化剂质量分数为70×10^{-6}时，所制得的聚醚多元醇中有少量凝胶产生，这是因为在起始压力高的情况下，随着催化剂用量增加，反应速度过快，不能及时链转移而使部分分子链增长过快。此时如减慢 PO 加入量，结果会有所好转。

以前的大部分文献报道中，诱导温度较低，一般为 105℃，PO 压力较高，如在 0.65MPa。金陵石化公司研究院研究人员用低分子量聚醚多元醇 N305 作起始剂，在 0.25MPa 的起始压力下，加入质量分数为 30mg/kg 的该院开发的高效 DMC 催化剂，对不同起始温度进行诱导反应，并对产品物性进行考察。起始反应后保持反应温度约 130℃，进料压力为 0.07MPa，至此理论量的 PO 全部加入完毕反应结束。聚醚物性指标见表 4-17。

表 4-17　不同诱导反应温度下合成的聚醚多元醇物性

反应温度/℃	105	120	130	145	155
诱导时间/min	58	39	17	5	5
羟值/(mgK()H/g)	59.02	58.36	57.76	58.56	58.62
双键含量/(mol/kg)	0.0042	0.0047	0.0048	0.0059	0.0074
黏度(25℃)/mPa·s	610	570	525	545	545
M_w/M_n	1.22	1.16	1.13	1.19	1.21

实验发现，在低温进行诱导反应时，诱导期较长，所得聚醚黏度稍大，分子量分布稍宽。在压力相同情况下，低温（如 105℃以下）液相 PO 相对较多，一旦反应引发后会使釜温不易控制，造成局部过热；而在起始压力偏高（0.25MPa）的情况下，反应非常迅速，实际操作中不易控制。故在生产中起始温度可控制在 130～145℃之间，而起始压力应尽可能低。

表 4-18 为诱导阶段不同的 PO 起始压力对诱导时间及其聚醚多元醇物性的影响。

由表 4-18 看出，增大 PO 的起始压力对缩短诱导期有利，但聚醚质量稍有下降。在起始压力超过 0.4MPa 时，制得的聚醚多元

醇中往往有超高分子量的杂质。原因是合成聚醚多元醇时催化活性中心依赖 PO 激活，所以釜内 PO 压力或含量越大，诱导期越短，但在诱导过程中催化活性中心还没达到最大的量，此时较大的 PO 浓度又是产生超高分子的根源。

表 4-18　PO 起始压力对诱导时间及聚醚多元醇物性的影响

PO 起始压力/MPa	0.07	0.15	0.25	0.40
诱导时间/min	39	31	17	13
羟值/(mgKOH/g)	57.60	57.45	57.76	59.60
双键含量/(mol/kg)	0.0040	0.0048	0.0058	0.0058
黏度(25℃)/mPa·s	510	525	560	560
M_w/M_n	1.11	1.13	1.17	1.28

注：以 N305 为起始剂；催化剂质量分数为 30×10^{-6}；诱导阶段温度 130℃。

（二）EO 封端的聚醚多元醇

用于高回弹聚氨酯软质泡沫的聚醚多元醇的分子结构中必须含有相当数量的 EO，要求伯羟基达到 70%。这就需要用环氧乙烷对 PO 聚合的聚醚进行封端，制得伯羟基封端的高活性聚醚多元醇。目前为满足高回弹聚氨酯软泡聚醚多元醇分子结构中对 EO 数量的要求，一般是在 DMC 催化反应之后，仍需用 KOH 进行封端或嵌段聚合。在 DMC 催化反应之后，可以不从反应液中除去 DMC，只需向反应液中加入一定量的 KOH 就可以使 DMC 钝化，从而按正常 KOH 催化工艺进行 EO 的开环反应，制出含有 EO 封端的聚醚多元醇。但是采用 KOH 催化剂钝化的方法制得的含 EO 的聚醚多元醇，其不饱和度会相应地增加，可能要超过 0.01mmol/g。尽管如此，它也比只用 KOH 催化制得的聚醚多元醇的不饱和度低很多。

文献报道，在一定温度下，用一定量的金属钠、金属钾、氢氧化钠、氢氧化钾处理含有双金属催化剂的聚醚多元醇，使催化剂转变为不溶性盐，并使聚醚端仲羟基成为烷氧基金属化合物，再通入环氧乙烷进行反应，使仲羟基转变为伯羟基，产物伯羟基摩尔分数分别可达 77%。而用氢氧化铵、三氟化硼、甲醇锂或甲醇钠，产

物伯羟基摩尔分数可达89%。

还有文献报道，首先用一定量的过氧化物（质量分数为30%的H_2O_2）处理含有DMC催化剂的聚醚多元醇，使DMC催化剂形成不溶物而去除；再用氢氧化钾（在聚醚中的质量分数为0.15%）处理多元醇，然后再与环氧乙烷（质量分数为10%）反应，从环氧乙烷封端的多元醇中除去催化剂，得到环氧乙烷封端的多元醇，伯羟基摩尔分数为75%。

制造低不饱和度高活性聚醚多元醇的工艺过程为：采用上述方法制备低不饱和度PO聚醚。然后在制得的低不饱和度聚醚中投入少量KOH（或其它碱金属催化剂），在40～120℃温度下进行处理，使双金属催化剂失活，将聚醚的羟基转变为烷氧基，加入环氧乙烷进行封端反应，压力控制在0.4MPa以下，温度控制在105℃左右。当规定量的EO投完，进行“老化”反应，然后转入精制工序。

精制工序：经后处理，即酸中和、吸附、过滤后，制得高活性聚醚多元醇成品。成品的伯羟基摩尔分数65%～95%，不饱和度小于0.01mmol/g。

黎明化工研究院的研究人员采用了一种三元复合碱金属化合物使DMC工艺制得的聚醚中双金属催化剂失活，然后加入环氧乙烷反应，制得的粗聚醚，首先用一定量的中和剂调节pH≈7，再加入一定量的吸附剂进行吸附，最后过滤除去固体残渣，经脱水后制得精高活性聚醚。外观为淡黄色透明液体，长时间贮存不混浊，各样品的Zn^{2+}、Co^{2+}金属离子总的质量分数均小于10μg/g（即小于0.001%），酸值为0.02～0.04mgKOH/g，不饱和度低于0.008mmol/g。

环氧乙烷用量的增加不仅能提高聚醚的伯羟基含量，而且使聚醚的分子量增加，并增加聚醚的亲水性，可能使最终的软泡制品吸湿性过高，所以需控制环氧乙烷的加入比例。EO用量对基于同一种仲羟基基础聚醚的三官能度聚醚（$M_n=6000$）伯羟基摩尔分数的影响见表4-19。

从表 4-19 可以看出，环氧乙烷质量分数为 20%时，能制得伯羟基摩尔分数为 90%左右的高活性聚醚。

表 4-19　环氧乙烷用量对伯羟基含量的影响

w(E()) /%	羟值 /(mgK()H/g)	不饱和度 /(mmol/g)	伯羟基含量 /%
5	28.42	0.007	26
8	27.14	0.007	60
11	26.95	0.006	70
15	27.45	0.007	75
18	27.00	0.007	80
20	26.93	0.007	90

金陵石化公司研究院研究人员采用聚醚混合法制备高活性聚醚多元醇，该方法为：在仲羟基低不饱和度聚醚多元醇粗品中加入质量分数为 25%～45%的用传统的 KOH 作催化剂所制备的粗聚醚，利用碱催化粗聚醚中的碱使得 DMC 失活；再通入适量环氧乙烷进行反应，直到达到预定的加入量后，脱除未反应的单体，得到粗聚醚。

粗聚醚精制过程为：

① 在聚醚中加入占聚醚质量 1%的 H_2O_2，把聚醚加热到 100℃，进行脱色；

② 110℃搅拌下滴加 50% $H_4P_2O_7$ 进行中和，使 pH＝6（需 30min）；

③ 在 110℃减压脱水（需 120min）；

④ 110℃加 1%吸附剂吸附金属离子（需 120min）；

⑤ 110℃的聚醚用板框式过滤设备循环过滤，得到高伯羟基含量的低不饱和度聚醚。

所制备的高活性聚醚二醇（羟值约 28mgKOH/g）、聚醚三醇（羟值约 35mgKOH/g），伯羟基摩尔分数大于 65%左右，不饱和度低于 0.010mmol/g。

用 KOH 使低不饱和度聚醚中双金属络合催化剂失活的方法，由于 KOH 与羟基反应有微量水生成，若在环氧乙烷封端反应之前

没有减压脱水或脱水不干净，则因水是二官能度起始剂，可在碱催化下发生环氧乙烷均聚反应，生成少量聚氧化乙烯二醇，使得聚醚产品浑浊，并且伯羟基含量偏低。

PO/EO 无规共聚醚多元醇的制备工艺与 PO 均聚醚工艺相似。诱导阶段通入环氧丙烷，结束诱导期后，按配方通入 PO 和 EO 的混合物，进行无规聚合。可制得不饱和度 0.003～0.01mmol/g、伯羟基摩尔分数 35%左右的共聚醚多元醇。

4.2.5.4　低不饱和度聚醚的性能及应用

低不饱和度聚醚多元醇低官能度杂质含量少，分子量分布规整，主要用于弹性聚氨酯材料的原料。它可以用于聚氨酯软泡、浇注型弹性体、密封胶、胶黏剂、铺装材料、防水材料等；在泡沫塑料领域，可用于高回弹（HR）泡沫塑料、微孔聚氨酯、超软泡沫塑料等。

1989 年 Arco 公司在美国 32 届聚氨酯技术市场年会报道的采用 DMC 催化剂制备的低不饱和度高分子量聚醚的性能见表 4-20。用 DMC 催化工艺制得的高分子量聚醚代替常规聚醚制造软泡，可节省 TDI 用量。

表 4-20　高分子量聚醚的性能比较

催化剂/设计相对分子质量	KOH/8000	DMC/6050	DMC/11300
羟值/(mgKOH/g)	26.9	26.6	15.1
以羟值计算的 M_n	6250	5680	11200
GPC 法得到的 M_n	4530	5030	11400
分散系数	1.55	1.31	1.66
不饱和度/mol/kg	0.064	0.013	0.007
平均官能度	2.22	2.75	2.70
黏度(25℃)/mPa·s	1230	1320	4800

1993 年 Dow 公司开发了称为 HPP 的高分子量低不饱和度聚醚，相对分子质量分别为 6000 和 8000，是专门为高回弹泡沫研制的。

日本旭硝子公司的用于高回弹泡沫塑料的聚醚多元醇和聚合物

多元醇见表 4-21，常规多元醇与低不饱和度多元醇制得的模塑 HR 泡沫的性能比较见表 4-22。

表 4-21　用于表 4-22 高回弹泡沫试验的聚醚多元醇

多元醇牌号	相对分子质量	官能度	不饱和度 /(mol/kg)	黏度(25℃) /mPa·s
XF-5745(PPG)	6000	3	0.06	1300
EL-910(POP)	5000	3	—	3100
PML-7012(PPG)	10000	3	0.03	3500
PML-9802(POP)	10000	3	—	11500
PML-7009(PPG)	800	3	0.02	2900
PML-7014(PPG)	10000	4	0.02	3300
PML-9031(POP)	8000	3	—	7000

注：1. PPG 表示聚醚多元醇，POP 表示聚合物多元醇。

2. XF-5745/EL-910 是常规聚醚多元醇/聚合物多元醇。

3. PML 系列表示低不饱和度聚醚剂基于低不饱和度聚醚的 POP。

表 4-22　高回弹聚氨酯泡沫的物性比较

多元醇(PPG/POP)	XF-5745 /EL-910	PML-7012 /9802	PML-7009 /9031	PML-7014 /9031
整体密度/(kg/m^3)	60.1	60.3	59.8	60.7
压陷硬度/($N/314cm^2$)	189	185	191	201
回弹率/%				
整体泡沫	60	69	66	68
芯泡沫	68	78	73	75
撕裂强度/(N/cm)	5.7	6.1	5.9	5.6
拉伸强度/kPa	119	128	122	118
伸长率/%	108	115	110	105
压缩变定/%				
干	3.8	2.5	2.4	2.8
湿	11.4	5.6	5.6	7.2
共振频率/Hz	3.60	2.95	3.10	3.00
振动传递率/%	3.85	4.55	4.30	4.10
6Hz 下传递率/%	0.75	0.30	0.50	0.45

表 4-21 中组合聚醚配方为：聚醚多元醇 70 份，聚合物多元醇 30 份，交联剂 DEOA 1 份，交联剂 A（羟值 450）4 份，水 2.5～4.0 份，催化剂 Dabco 33LV 0.60 份，催化剂 Niax A-1 0.05 份，有机硅匀泡剂 1 份。异氰酸酯为 TDI-80 与粗 MDI 的混合物 TM-20，异氰酸酯指数 105。采用 350mm×350mm×100mm 铝合金模具，模温 60℃左右，高压发泡机注料，料温 25℃，泡沫在 80℃熟化 7min。

由表 4-22 可见，低不饱和度聚醚制得的高回弹泡沫塑料的物理性能高于传统聚醚多元醇的，尤以回弹率和压缩变定性能更为明显，从而提高坐垫的舒适性和耐用性。并且回弹率高，泡沫的振动性能优异，因此低不饱和度聚醚可用于高质量汽车坐垫。

据报道，聚醚分子量的分散系数 D 对泡沫的回弹性有明显的影响。$D=1.6$ 的高活性聚醚三醇制得的泡沫，回弹率可高达 67%；而 $D=2.2$ 的高活性聚醚型，因聚醚中含有较多的低分子量二官能度聚醚，回弹率仅为 58%。

表 4-23 是高桥石化公司化工三厂生产的用于聚氨酯软泡的两种聚醚三醇的产品规格，其中 GSE-3048 为低不饱和度聚醚多元醇，GEP-560S 为常规聚醚多元醇。它们由甘油为起始剂，PO 与少量 EO 共聚而得。

表 4-23　两种软泡聚醚多元醇的产品规格

项　　目		GSE-3048		GEP-560S	
		一级品	合格品	一级品	合格品
羟值/(mgKOH/g)		48±2	48±2	56±2	56±3
酸值/(mgKOH/g)	≤	0.05	0.05	0.08	0.1
水分/%	≤	0.05	0.05	0.05	0.08
不饱和度/(mol/kg)	≤	0.01	0.015	0.05	0.08
K^+ 含量/%	≤	—	—	3	5
色号(APHA)	≤	50	100	50	150

表 4-24 和表 4-25 分别为采用不同的聚醚，由箱式发泡和连续发泡制得的聚氨酯软泡的性能比较。

表 4-24　不同聚醚箱式发泡聚氨酯软泡性能比较

聚醚品种	GSE-3048	GEP-560S
发泡配方(质量份)		
聚醚多元醇	100(GSE-3048)	100(GEP-560S)
水	4.1	4.1
匀泡剂	1.3	1.3
二氯甲烷	5.5	5.5
TDI	54	55
TDI 指数	105	105
泡沫性能		
芯密度/(kg/m³)	19.30	19.32
落球回弹率/%	40	38.7
拉伸强度/kPa	66	65
伸长率/%	300	265
撕裂强度/(N/cm)	3.37	2.64
压陷硬度(50%)/N	31.5	31
压陷系数	2.81	2.52

注：发泡参数：聚醚温度 24℃；TDI 温度 20℃；乳白时间 12s；上升时间 95s。

表 4-25　不同聚醚制得的连续法聚氨酯软泡性能比较

性　　能	基于 GSE-3048 的泡沫	基于 GEP-560S 的泡沫
芯密度/(kg/m³)	25.1	25.0
落球回弹率/%	52.0	47.1
拉伸强度/kPa	84.0	90.8
伸长率/%	280	164
撕裂强度/(N/cm)	3.76	2.87
压陷硬度/N		
25%	78.4	89.9
65%	186	227
压陷系数	2.37	2.52

由表 4-24 和表 4-25 可见，采用低不饱和度聚醚制得的聚氨酯软块泡，与常规聚醚制得的软泡相比，回弹率、撕裂强度、伸长率有明显的提高。

表 4-26 是天津第三石油化工厂两种聚醚三醇的技术指标。

表 4-26　低不饱和度聚醚三醇指标

牌　　号		TMD-3000	TMD-5000
羟值/(mgKOH/g)		54.5～57.5	32～35
酸值/(mg/KOH/g)	≤	0.035	0.035
水分/%	≤	0.05	0.05
pH 值		6～9	6～9
黏度(25℃)/mPa·s	<	700	700
不饱和度/(mmol/g)	≤	0.01	0.01

表 4-27 为 Arco 公司（现归 Lyondell 公司）开发的以低不饱和度聚醚多元醇为基础的鞋底原液制得的制品与普通同硬度聚酯型聚氨酯鞋底的性能比较。

表 4-27　聚醚型与聚酯型鞋底性能比较

聚氨酯类型	聚醚型	聚酯型	聚醚型	聚 酯 型
密度/(g/mL)	0.40	0.40	0.55	0.55
硬度	Asker C 60	Asker C 60	邵 A62	邵 A62(Asker C 81)
拉伸强度/MPa	2.21	2.96	3.72	4.41
伸长率/%	371	420	320	450
撕裂强度/(kN/m)	3.33	—		
撕裂强度(C 模)/(kN/m)	14.7	13.1	18.4	22.8
压缩变定/%	<20	<25	10	15
备注	中底	中底	单底	单底

由表 4-27 可见，聚醚型聚氨酯的强度与聚酯型的相差不大。但聚醚型聚氨酯鞋底具有比聚酯型聚氨酯鞋底优越的耐水解性能，低不饱和度聚醚具有比通用聚醚优良的物性，可应用于微孔聚氨酯鞋底材料。

4.2.6　特种聚醚多元醇

聚氨酯泡沫塑料及其它制品的发展，对聚醚多元醇原料也提出了各种各样的要求，人们发展了许多具有特种功能的特种聚醚。特

种聚醚多元醇是具有特殊性能与用途的聚醚，主要有聚合物多元醇、聚脲多元醇、阻燃聚醚多元醇、耐热聚醚多元醇等。

聚合物多元醇、聚脲多元醇等聚合物-聚醚分散体属有机填充聚醚多元醇，用于制备高承载或高模量软质和半硬质聚氨酯泡沫塑料制品。部分采用或全部采用这种有机填充聚醚代替通用聚醚多元醇，可生产密度低而承载性能高的泡沫塑料，既达到硬度要求，又节省原料，所以很受厂家欢迎。

4.2.6.1　聚合物多元醇

乙烯基聚合物接枝聚醚多元醇俗称“聚合物多元醇”，简称POP。POP是以通用聚醚多元醇（一般以通用软泡聚醚三醇、高活性聚醚）为基础聚醚，加丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯、氯乙烯等乙烯基单体及引发剂，在100℃左右和氮气保护下进行自由基接枝聚合而成。目前它是模塑及块状软质及半硬质聚氨酯泡沫塑料用多元醇的一类重要品种。

聚合物多元醇外观一般为白色或浅乳黄色。聚合物多元醇是一种含有机填料的多元醇，可取代无机填料，不仅能使聚氨酯泡沫具有较高的承载能力和良好的回弹性能，还使泡沫的泡孔结构、物理机械性能得到改进。

研究表明，聚醚分子中的$—CH_2—CH_2—O—$链节较$—CH_2—CH(CH_3)—O—$链节具有更高的接枝效果，因此基础聚醚多元醇一般是环氧丙烷-环氧乙烷共聚醚，根据最终用途不同，选用不同端EO含量和不同相对分子质量（3000～6000）的聚醚。基础聚醚可以是单一聚醚多元醇，也可以是混合聚醚多元醇。实际应用的聚合物多元醇多以聚醚三醇为基础聚醚，以苯乙烯-丙烯腈混合单体为接枝单体。

工业上常用的引发剂是偶氮二异丁腈（AIBN）和过氧化苯甲酰（BPO）。以BPO为引发剂的体系单体转化率低，且BPO分解产物使接枝聚醚产品酸值增加、发泡时间延长和泡沫强度降低等缺点，影响了它的使用范围。AIBN尽管存在有毒、在普通有机溶剂中溶解度较低、分解速度较慢、分解温度高等缺点，但它具有以下

优点：

① 在接枝聚合的100～125℃温度范围内有较为合适的半衰期；

② 引发效率高，对苯乙烯和丙烯腈分别为80%和100%；

③ 分解后只生成一种自由基；

④ 分解过程中不产生酸，对产品的酸值无影响，分解物无难闻气味，可得到低黏度聚合物多元醇产品；

⑤ 单体转化率高，收率达98%以上；

⑥ 来源广，价格低。

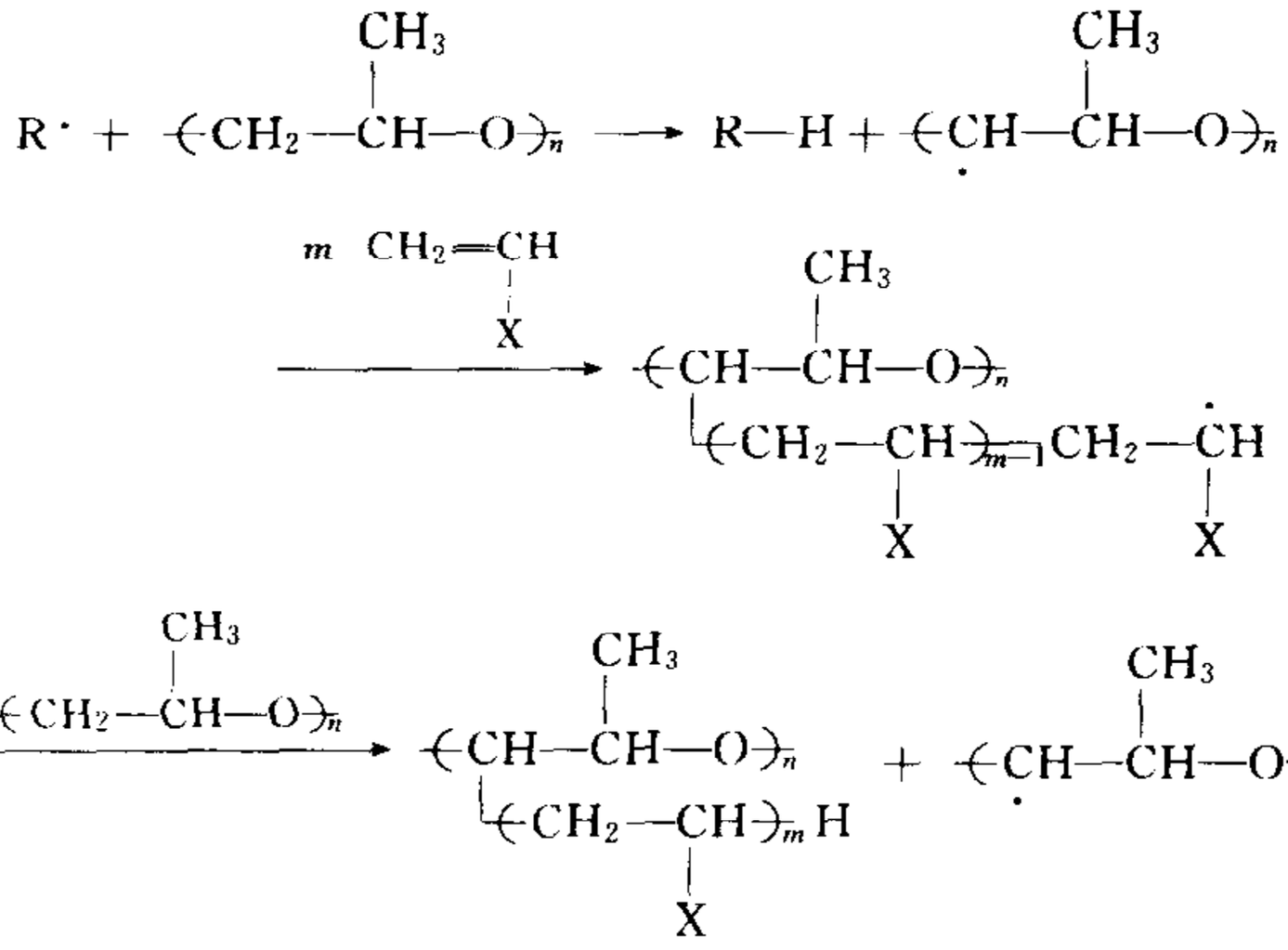
因而AIBN是制备POP首选的引发剂。

在POP合成体系中，通常在基础聚醚中加入一定量的含烯键的多官能度聚醚（如烯丙基聚醚、马来酸酐与聚醚的反应产物），它与乙烯基单体通过原位聚合形成接枝共聚物。这种聚醚接枝聚合物起分散剂作用，是制备稳定POP的关键组分。它是一个典型的具有界面保护作用的两亲聚合物，其中憎液的乙烯基聚合物链段对分散的聚合物有一些特殊亲和力，它可吸附及/或键合在POP体系中悬浮固体粒子的表面；而亲液的聚醚链段则溶在基础聚醚里，围绕聚醚连续相，形成一个避免聚合物粒子之间黏附、聚集、沉降的保护屏障，起到位阻稳定作用。另外，它在一定范围内又能控制分散体微粒的大小，影响聚合物多元醇的黏度。

在POP的合成中，一般要用适量的链转移剂，其作用就是在聚合物多元醇分散体系形成期间，使高分子活性链发生链转移，控制乙烯基聚合物的分子量，避免交联现象的发生，提高乙烯基聚合物在基础聚醚中的溶解性，从而可显著地改善POP体系的分散稳定性。常用链转移剂包括：异丙醇、异丁醇等烷基醇，十二烷基硫醇，卤代烃等。链转移剂的品种及用量依据单体种类及单体混合物中单体的摩尔比而定。链转移剂的用量还决定乙烯基聚合物的玻璃化温度。

接枝聚合反应是自由基引发活化的链加成反应，在烯烃单体聚合过程中，通过自由基转移的方式，将正在增长的聚合物链转移到聚醚链上进行接枝，从而得到乙烯基聚合物接枝的聚合物多元醇。

反应机理如下：



X 表示 CN、苯基等基团

聚合物多元醇是一种混合物，含有三类聚合物：未参加反应的聚醚（基础聚醚），乙烯基共聚物接枝改性的聚醚，呈微粒状分散的乙烯基聚合物（或共聚物）。接枝到聚醚上的乙烯基共聚物量通常很少。聚合物多元醇中的聚合物接枝聚醚量虽少，但它是聚合物多元醇中的重要组成部分，改善了分散体系中固液相间的相容性，阻碍了聚合物颗粒本身的凝聚和黏附作用，保证了分散相微粒的规整性和均一性，使产品粒度和体系黏度变小，起稳定作用。整个分散状聚合物出于部分接枝的缘故，分散体较为稳定。

聚合物多元醇的开发和应用基于两方面因素：采用低价的苯乙烯等乙烯基单体对聚醚改性和填充可降低多元醇成本；在软泡配方中使用聚合物多元醇可明显提高泡沫塑料的承载能力。

聚合物多元醇的发展经过了丙烯腈接枝、丙烯腈-苯乙烯（或丙烯腈-甲基丙烯酸甲酯）共聚物接枝改性等几个阶段，技术逐渐完善。

聚合物多元醇最早是由美国联合碳化物公司（UCC）研究开发的。UCC 在 1964 年建立了第一套聚合物多元醇生产装置。早期工业化生产聚合物多元醇是以质量分数为 5%～20%的丙烯腈为单一乙烯基单体聚合生产的，用平均相对分子质量为 3000 的聚氧化

丙烯三醇作接枝母体聚醚，这种聚合物多元醇称为“第一代聚合物多元醇”。虽然丙烯腈与聚醚的混溶较好，接枝反应容易进行，改进了泡沫制品的承载性和拉伸强度，但单纯丙烯腈接枝得到的改性聚醚黏度大、颜色发黄、贮存时易结块，并且气味大，而且接枝量受限制。由于丙烯腈聚合超过 3 个链节，就形成一个发色基序列长度，它通过内环化反应产生了含发色的共轭聚亚胺结构的“梯形”聚合物，该聚合物吸收可见光，使产品颜色发黄，同时导致了产品黏度的增大，限制了接枝量的提高。并且产品热稳定性差，用它生产大体积的块状泡沫及低密度水发泡泡沫时，易产生焦芯现象。

20 世纪 70 年代中期，人们发现引入苯乙烯等乙烯基单体与丙烯腈进行接枝共聚，可克服上述缺点，制成的聚合物多元醇产品黏度较低，颜色较白。第二单体苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯的存在，阻止丙烯腈生成环状物。丙烯腈和苯乙烯原料易得，价格便宜，有较好的反应活性，用其制得的 POP 能满足软质聚氨酯泡沫塑料压陷硬度、阻燃性、回弹性等最终制品性能。因此，丙烯腈和苯乙烯成为目前 POP 工业生产上常用的乙烯基单体。这种聚合物多元醇中乙烯基聚合物固含量通常为 20%～30%，苯乙烯与丙烯腈质量比为 30/70～70/30，称为“第二代聚合物多元醇”。国外有时称这种聚合物接枝改性的聚醚多元醇为“共聚物多元醇”。

在聚合物多元醇的合成中，除了丙烯腈和苯乙烯在聚醚上的接枝反应外，还存在丙烯腈、苯乙烯的共聚和均聚反应。因此，只有选择最佳工艺条件，在一定比例的接枝体存在下，才能控制好分散聚合物的粒度，从而确保体系稳定，不发生相分离。

聚合物多元醇的合成主要有间歇和连续两种工艺。对于聚醚大厂，间歇工艺使用得较少。

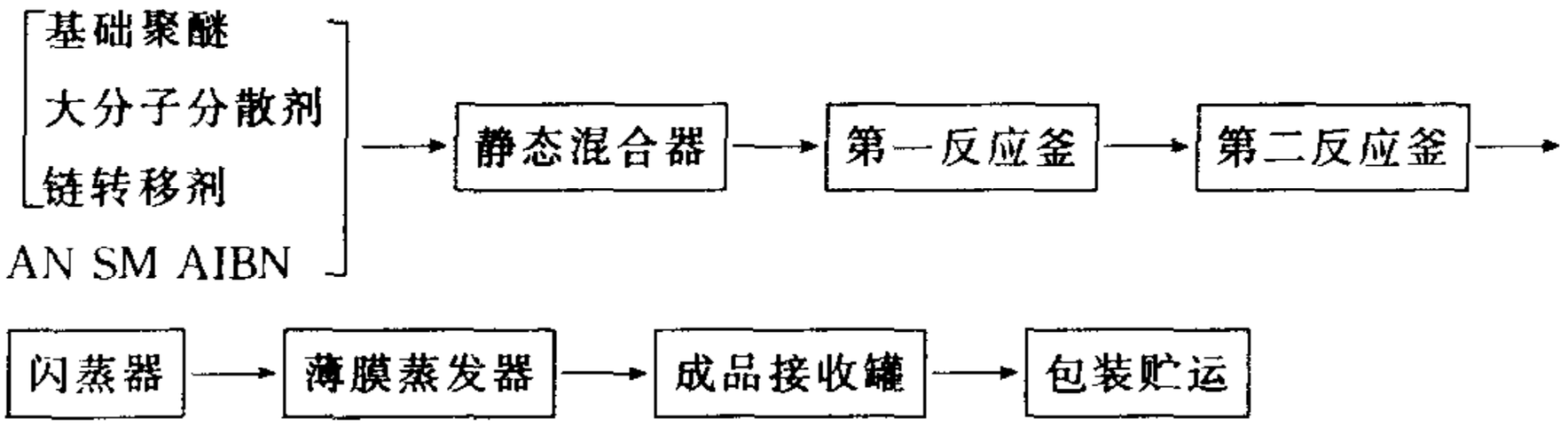
在间歇工艺中，一般是将部分基础聚醚与乙烯基单体、引发剂、链转移剂等混合物料缓慢滴加到有分散剂和部分基础聚醚混合物的搅拌着的反应器中。间歇工艺在每釜配料时将基础聚醚分为釜底料（釜底预先加入的少量基础聚醚和全部分散剂，以便能够得着搅拌）和釜顶料两部分。在合成聚合物多元醇中，控制单体加入速

度是关键，一般是将乙烯基单体混合料缓慢地滴加到反应釜内。间歇法停留时间（物料反应完全所需时间）较长。该工艺不利于生产低黏度、高固含量产品。

有时在间歇工艺中采用连续工艺所制备的接枝多元醇产品为“晶种”，生产粒径分布宽、固含量大于30%的POP。

连续工艺是将所有原料混匀后连续加入反应器中。由于连续工艺中存在粒子的增大和新粒子的形成及粒子在反应器中连续出料、反混，一般生产出粒径分布宽的稳定分散体系。在制备POP过程中，连续工艺可保证滴加混合料中乙烯基单体浓度最低且恒定，促使单体快速转变成接枝共聚物和非接枝共聚物，减少均聚现象，减少了乙烯基聚合物在反应器中的停留时间，确保POP中聚合物粒子直径基本上都小于30μm，避免乙烯基聚合物在反应器内结垢。因此，该工艺有利于降低产品黏度，生产高质量的高固含量POP产品。

连续工艺多采用双釜流程。双釜流程是指在POP制造工艺中装2台串联的反应釜，其工艺流程如下：



① 配料工序　配料工序有两种方式：一种是单流配料，即全部物料在10℃左右混合均匀，通入反应系统；另一种是分双流物料配制，第一股物料是AN、SM、AIBN在10℃左右混合，第二股物料是基础聚醚多元醇、大分子分散剂、链转移剂在60℃左右混合均匀。双流物料的两股组分同时按比例进入静态混合器后，再进入聚合工序。

② 反应工序　第一反应釜内设搅拌、测温、测压、换热装置，温度控制在120℃左右，压力控制在0.1～0.5MPa，当换热面积不够时，设外循环换热器。惰性气体从反应釜的顶部排出，通入气体

废气吸收塔。物料在此停留时间为0.5～2.5h。物料自第一反应釜流出后进入第二反应釜底部，第二反应釜的结构与第一反应釜相同，工艺条件也相同。

③ 单体回收工序　有闪蒸器单元和薄膜蒸发器单元。经过2个反应釜后，单体自由基聚合的转化率一般在98%，还有2%游离单体必须回收。闪蒸器在常压下操作，顶部蒸出的未反应的单体经冷凝器回收。粗POP自闪蒸器底部流出后进入薄膜蒸发器，进一步将残存的单体蒸出。蒸发器温度为100℃左右，真空度为−0.098MPa。蒸出的单体进入冷凝器冷凝回收。2个回收装置中未被冷凝下来的单体进入废气吸收塔。精制POP产品从薄膜蒸发器底部流入成品接收罐。精制POP产品中的单体含量可达0.01%以下。

④ POP出料工序　POP产品接收工序设一组接收罐，因接收成品是在真空下操作的，故需交替使用。接收罐中的POP产品用泵打到贮罐。可用泵将贮罐里的POP产品装入槽车或用自动罐装机装桶。

在制备固含量相同的聚合物多元醇时，间歇反应滴加的混合料中乙烯基单体浓度比连续反应的高，工艺条件比连续工艺难控制。但是，无论是间歇工艺还是连续工艺，保持釜内反应混合物中低的乙烯基单体浓度，可通过调整自由基聚合引发剂用量、反应温度、混合条件和搅拌情况等来进行控制。

在接枝聚醚的整个反应过程中，物料的混合效率对聚合黏度的影响较大，混合效率越低，接枝聚醚的黏度越大。加快搅拌速度有利于混合效率的提高。另外，对于长形反应釜增加釜外循环能显著提高物料的混合效果。

聚合物多元醇的制备一般在氮气等惰性气氛下进行，维持正压可限制反应混合物中乙烯基单体的挥发，促使反应进行。反应温度范围一般在115～125℃。连续工艺的停留时间范围最好是30～120min，间歇工艺的停留时间最好控制在4h左右。延长反应时间将导致产品黏度增加。反应结束后一般需减压脱除未反应的单体，

减轻聚合物多元醇的气味。

在相当长的时间内，聚合物多元醇的固含量一般在20%，接枝单体中苯乙烯量在50%以下。近年来聚合物多元醇技术的研究重点是开发高接枝量、高苯乙烯比例的新型聚合物多元醇。提高苯乙烯比例的目的主要在于增加阻燃性和减轻制品泛黄程度。目前，国内外已成功开发固含量高达45%左右的聚合物多元醇。高固含量聚合物多元醇中通常苯乙烯与内烯腈的质量比以2.0～2.2为宜。

天津第三石油化工厂和高桥石化公司化工三厂的聚合物多元醇产品的技术规格见表4-28。

表4-28　聚合物多元醇产品的技术规格

产品名称	羟值 /(mgKOH/g)	黏度(25℃) /mPa·s	用　　途
TPOP31/28	26～30	≤5000	HR/半硬泡/整皮/RIM
TPOP36/28	25～29	≤3500	HR/半硬泡/整皮/RIM
TPOP36/42	40～45	≤2500	高硬度软块泡/热模塑 HR
TPOP36/45	39～44	≤2500	高硬度软块泡/热模塑 HR
TPOP93/28	23～28.5	≤4000	HR/半硬泡/整皮/RIM
TPOP C-28	39～43.5	≤3100	半硬泡/整皮/热模塑 HR
TPOP36/25	48～52	≤1000	HR 软质块泡
TPOP C-42	30～34	5000～6500	高硬度块泡/热模塑 HR
GPOP-36/45	38～45	≤3500	软质热模塑泡沫
GPOP-36/28G	25～29	≤4000	高回弹软泡、自结皮泡沫等
GPOP-96/30	21～27	≤4000	高硬度高回弹泡沫等
GPOP-96/42	27～31	4000～6000	高硬度块泡，热模塑泡沫

注：1. TPOP为天津第三石油化工厂产品；GPOP为高桥石化公司化工三厂产品。

2. 大部分聚合物多元醇产品水分≤0.08，pH值范围5～9。

4.2.6.2　聚脲多元醇

二胺或肼和二异氰酸酯在聚醚多元醇中反应而生成的聚脲微粒分散于聚醚，即形成聚脲多元醇（德文中又称“PHD分散体”）。实际上它也是一种聚合物改性多元醇，用于提高泡沫塑料的承载能力。在生成聚脲的同时部分脲链上的端异氰酸酯基与聚醚羟基结合生成脲-氨酯共聚物。因此，聚脲改性多元醇中含有三种结构：未

改性聚醚、聚脲分散体和脲-氨酯聚合物。

由肼和 TDI 在聚醚多元醇中进行原位逐步聚合制备聚脲多元醇的步骤为：先将高伯羟基含量的多元醇加热，与肼水溶液在有搅拌的反应器中混合，加入相当于肼反应量的 TDI，利用反应热使其混合物回流，冷却反应器，真空脱除过量的水。聚脲多元醇的固含量（TDI 和肼在多元醇中的比例）一般为 20%。

最常用于合成聚脲多元醇的基础聚醚一般为 3 官能度、羟值约 34mgKOH/g、伯羟基摩尔分数大于 70%的高活性聚醚多元醇，文献中也有采用聚酯多元醇为基础多元醇的。乙二胺、己二胺、对苯二胺、肼、N,N'-二甲基肼等及其水合物可用于合成聚脲多元醇，不过工业化生产常用水合肼。由于聚脲微粒的密度较聚醚大，为了防止存放时沉淀，合成时可使异氰酸酯对于氨基稍过量，生成部分脲-氨酯共聚物，后者起稳定作用。

聚脲多元醇的制备可用间歇法，也可用连续法。间歇法是首先将二胺分散在聚醚多元醇中，然后在激烈搅拌下缓慢加入异氰酸酯，该方法反应时间长，控制困难，黏度较大，但易于普及生产。连续法中，异氰酸酯、多元胺及多元醇以一定比例通过泵输送到混合室迅速混合均匀。控制产品质量的关键是保证二胺在聚醚中的充分分散和控制氨酯反应程度，在与二胺分散体混合前，必须严格控制异氰酸酯与聚醚的接触时间。国外工业化的聚脲多元醇多用连续法生产。连续法生产设备投资较高。

国外典型的商品性能为：

羟值	28mgKOH/g	平均相对分子质量	约 6000
聚脲含量	20%	pH 值	8～9
黏度(25℃)	3～4Pa·s		

典型商品有 Multranol E-9151、E-9154、E-9128（Mobay Chem Co.）等。

聚脲多元醇可用于高回弹软泡、半硬泡、软泡及硬泡。当用于高回弹泡沫塑料时，与聚合物多元醇一样具有提高发泡体系稳定性、促进开孔、提高泡沫塑料承载能力的功能；它还使泡沫初始凝

胶速度增加，可降低催化剂用量，使泡沫具有阻燃性，甚至在不加阻燃剂的情况下，制品可达到自熄的阻燃性。

聚脲多元醇的生产成本较高，影响了其应用，其产量较小。

还有一种称之为 PIPA 的改性聚醚多元醇，是由聚醚多元醇与三乙醇胺（TEA）在 20℃混合后迅速加入 TDI 反应而成的聚氨酯改性聚醚多元醇，以二月桂酸二丁基锡为催化剂，反应在 3～5min 内完成。异氰酸酯添加量一般低于反应 TEA 的羟基需要量，TEA/TDI 大约为 1∶1。

4.2.6.3　阻燃多元醇

采用含磷、卤素、锑、氮、硼等阻燃元素的起始剂与氧化烯烃开环聚合，可得到一类特殊的聚醚多元醇。如：三（聚氧化烯烃）磷酸酯、三（聚氧化烯烃）亚磷酸酯、三（氰化多元醇）磷酸酯二溴戊二醇的聚醚多元醇溶液；溴化季戊四醇及四溴苯酐系列阻燃多元醇；三聚氰胺衍生物多元醇；以甘油、环氧氯丙烷为原料合成的氯代阻燃聚醚；以三氯环丁烷为原料制备的聚醚多元醇；等等。由这些聚醚制成的聚氨酯泡沫具有一定的阻燃性能。这类聚醚多元醇可称为“阻燃聚醚”。在聚醚多元醇中引入具有阻燃作用的元素而制得的阻燃聚醚也可归入为反应型阻燃剂，但总的说来属于聚醚多元醇。与添加型阻燃剂相比，由于阻燃聚醚多元醇参与反应，稳定地结合到聚氨酯基体中，不会在长期使用过程中析出而降低阻燃性能。

阻燃聚醚多元醇主要用于制造阻燃聚氨酯树脂制品，其品种较多，现介绍以下几种典型的阻燃聚醚多元醇。

（一）含磷聚醚多元醇和含磷含氯聚醚多元醇

含磷聚醚多元醇是一类常用于硬泡的阻燃聚醚多元醇，它一般以磷酸酯、五氧化二磷、三氯氧磷或四羟基氯化磷等为原料，与乙二醇、甘油等反应，作为起始剂，再与环氧丙烷、环氧乙烷或环氧氯丙烷反应，生成含磷（或及氯）元素的多元醇。

磷酸酯类聚醚多元醇中含有磷氧键。但这种含磷聚醚的耐水解稳定性差，在配制成的泡沫组合料中它水解产生的酸性物质可中和

部分叔胺催化剂，降低催化活性。为克服上述缺点，已研制出磷碳结构的含磷聚醚。含磷聚醚多元醇产品中的磷的质量分数一般在8%～12%之间。

一种磷酸酯聚醚多元醇是用三氯氧磷、甘油、环氧丙烷（或及环氧氯丙烷）于催化剂存在下分两步合成。其合成过程为：第一步是三氯氧磷与甘油反应，将三氯氧磷逐步滴加至已加热到70℃的丙三醇中，控制反应温度不超过90℃，滴加完后于80℃下，维持反应30min，减压脱除反应中放出的氯化氢气体，生成磷酸二甘油酯；然后进行第二阶段反应，以磷酸二甘油酯为起始剂，在75～90℃下，逐步滴加环氧丙烷或环氧氯丙烷进行开环聚合反应，再经减压等后处理程序，制得含氯、含磷的阻燃性聚醚多元醇，外观为浅黄色透明黏稠液。表4-29为几种含磷含氯聚醚多元醇的配方及性能。

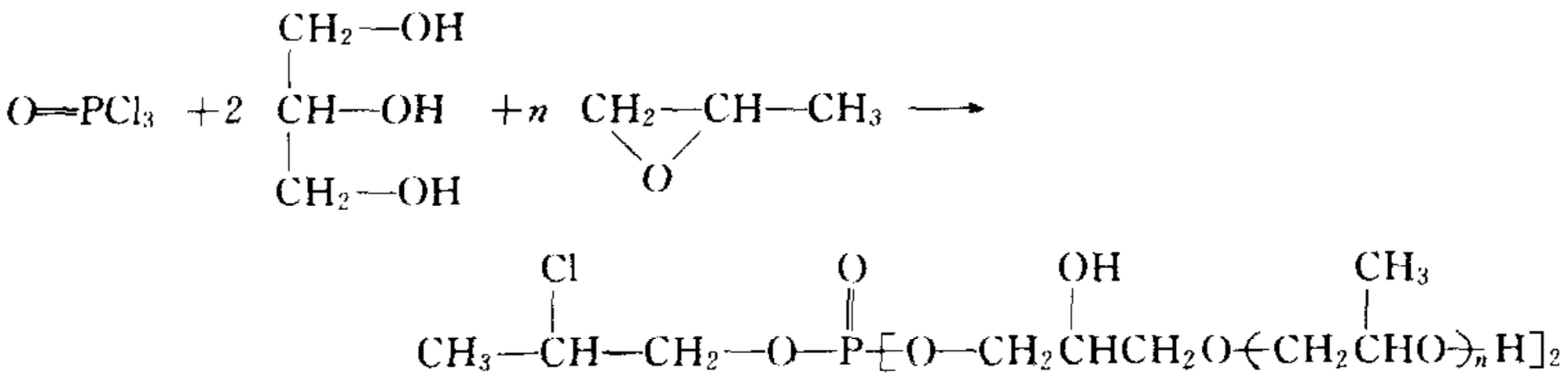
表4-29　几种含磷含氯聚醚多元醇的配方及性能

配方					物性				
三氯氧磷	甘油/mol	丙二醇/mol	氧化丙烯/mol	环氧氯丙烷/mol	羟值/(mgKOH/g)	酸度/(mgKOH/g)	水分/%	含磷量/%	含氯量/%
1	2.1	—	4.6	—	499	2.2	0.06	6.3	4.9
1	2.1	—	4	—	510+20	≤5	<0.1	～6	～6
1	2.2	—	2.5	2.5	500±30	<3	<0.1	>6	>25
1	2.2	—	—	7.0	480±30	≤5	<0.1	～2.5	>25
1	—	2.3	2.5	2.5	360±20	<2	<0.1	>8	>30

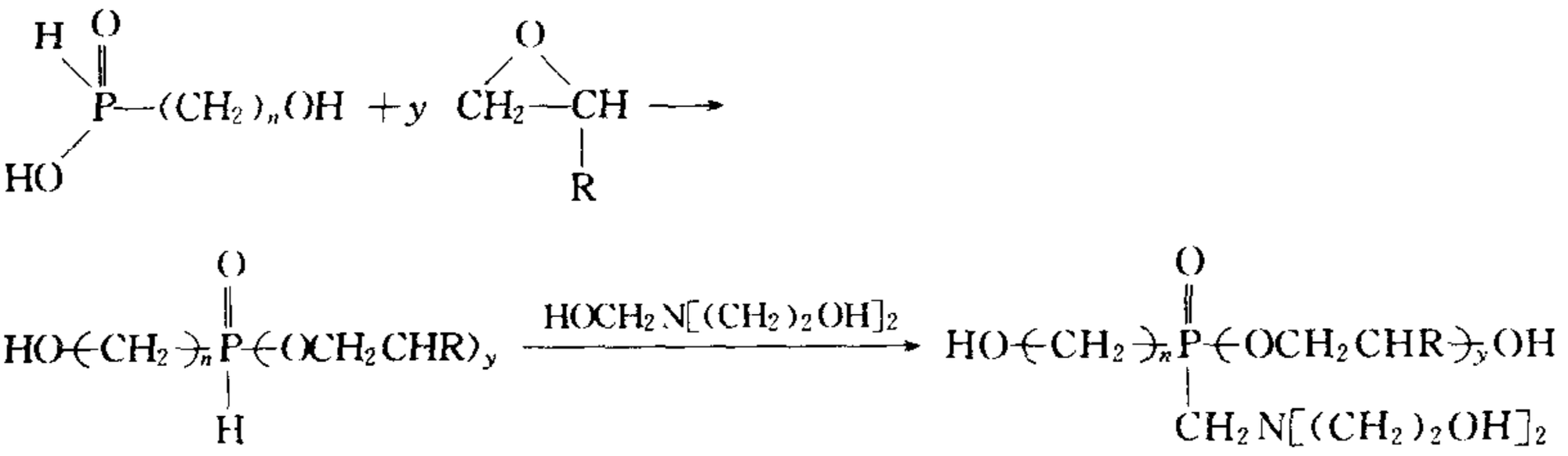
上述反应中需控制甘油与三氯氧磷的摩尔比值在2.1～2.2，否则聚醚产物的酸值过高。

为了降低该聚醚的黏度，可用丙二醇或二甘醇全部或部分代替甘油。若以山梨醇、季戊四醇代替甘油，则产品黏度增大，羟值增高，而且聚氨酯制品耐温性、尺寸稳定性也随之提高。

由三氯氧磷、甘油和环氧丙烷合成含磷含氯阻燃聚醚的反应式如下：



N,*N*-双（α-羟乙基）胺甲基膦酸酯类阻燃多元醇也是聚氨酯硬泡所用的一种高含磷、高羟值阻燃聚醚，其阻燃性能好，黏度低，贮存稳定。制备方法是：在一反应器中，置 51.5g（0.5mol）二乙醇胺，边搅拌边加入 40% 甲醛 0.5mol，使反应温度低于 50℃，得到羟甲基二乙醇胺；然后加入以过量环氧氯丙烷（或环氧丙烷）与羟亚甲基磷酸在 70℃以下反应所得产物，放热反应完毕后，在 70℃继续反应 1h，然后在 133Pa、70℃减压脱水，得到含磷聚醚。羟值约 510mgKOH/g，磷含量 9.7%～12.2%。反应式如下：

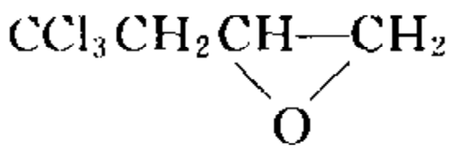


另一种含磷阻燃聚醚是用磷酸与五氧化二磷混合物与乙二醇等羟基混合物反应，再与环氧丙烷聚合而得。如将 3.09mol 磷酸、1mol 五氧化二磷和 2.68mol 乙二醇反应，得到酸值为 808mgKOH/g、磷含量为 27.7% 的羟乙基磷酸酯，然后将环氧丙烷逐步加入体系，控制反应温度不超过 113℃，保温反应 0.5h 后，减压除去挥发物，制得的含磷阻燃聚醚羟值 344mgKOH/g，磷质量分数约为 10%。

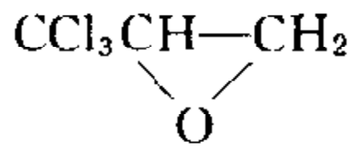
（二）卤代聚醚多元醇

含卤素阻燃多元醇中卤素的质量分数一般在 10%～20% 之间，最高可达 30% 以上。

一般以 4,4,4-三氯-1,2-环氧丁烷（TCBO）或 4,4,4,-三溴-1,2-环氧丁烷等卤代氧化烯烃为单体，采用路易斯酸催化剂，在开环聚合反应后即制得含氯或含溴聚醚多元醇。



4,4,4-三氯-1,2-环氧丁烷



3,3,3-三氯环氧丙烷

4,4,4-三氯-1,2-环氧丁烷（TCBO）相对分子质量 175.46，含氯约 61%，沸点 77～78℃/2.67kPa、108～113℃/1.24kPa，凝固点－9～－3℃，相对密度（20℃）1.423，折射率（25℃）1.4875，闪点（开杯）101.7℃。

TCBO 的合成分两步：首先由烯丙醇与四氯化碳在混合催化剂（Fe 粉、$FeCl_3$、$CaCO_3$ 和 $MgSO_4$）的作用下，于 75～90℃反应 6～8h，制得 2,4,4,4-四氯丁醇（TCBA），收率约 70%；第二步 TCBA 脱氯化氢，即得 TCBO。

以三氯环丁烷为原料制备的聚醚多元醇，使用较多的一种产品是 Thermolin RF-230，其氯的质量分数为 47%。该产品的阻燃效果较好，用于聚氨酯硬质泡沫，可达 ASTME-84 级。它的缺点是黏度偏高，使用不便，而且使硬质泡沫的表面发脆。

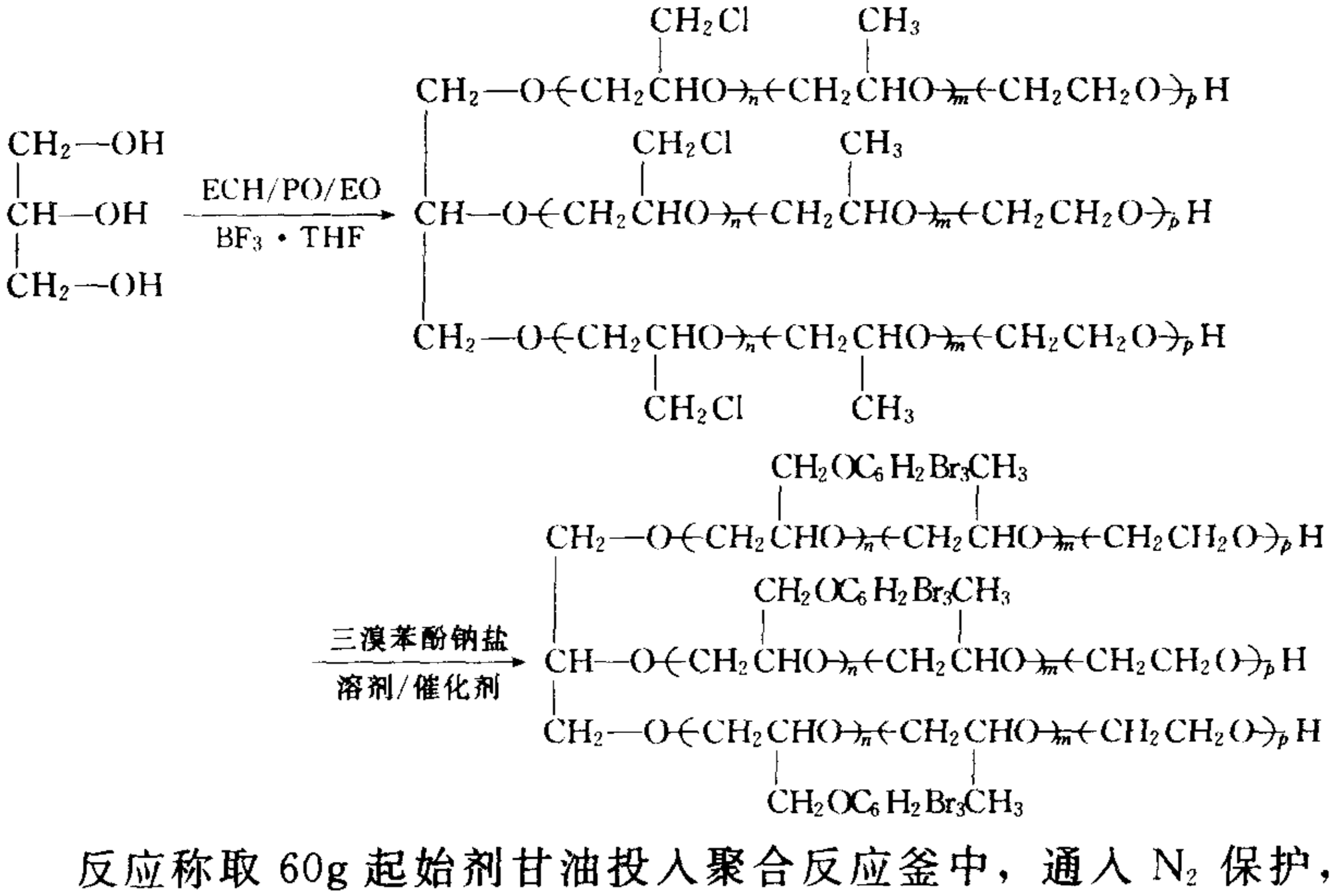
以三溴苯基缩水甘油醚与环氧丙烷共聚可合成含溴阻燃聚醚多元醇。

以上述卤代氧化烯烃为单体，可根据起始剂（如乙二醇、甘油、季戊四醇、蔗糖）的不同，分别合成不同化学结构与官能度的卤代聚醚多元醇，用来制备阻燃聚氨酯软泡、半硬泡以及硬泡。

例如，将 204 份季戊四醇于 140℃氮气气氛下溶解到 138 份甘油中，连续搅拌，加入 2.4 份三氟化硼乙醚催化剂。将 300 份 TBCO在 2.5h 内慢慢滴加到上述混合物中，每隔 30min 加入 6 份三氟化硼乙醚催化剂。在 TCBO 加完 30min 后，混合物温度逐渐降低到 100℃，继续搅拌 1h，制得的氯代聚醚的羟值约为 246mgKOH/g，酸值为 1.9mgKOH/g。

还可以氧化乙烯化蔗糖为起始剂合成含氯聚醚。

一种以甘油、环氧氯丙烷（ECH）、环氧丙烷、环氧乙烷和三溴苯酚盐为原料合成阻燃聚醚的反应式如下：



反应称取 60g 起始剂甘油投入聚合反应釜中，通入 N_2 保护，升温到 90℃，在搅拌下分别滴加 32g 三氟化硼四氢呋喃溶液和 690g 环氧丙烷与环氧氯丙烷的混合物，此后从聚合反应釜底缓慢压入 84g 环氧乙烷，2h 后结束聚合反应，降温后水洗，负压蒸馏回收挥发性物质，得到 801g 淡黄色透明液体含氯高活性聚醚多元醇（CHIROL），收率 96%。

由三溴苯酚和碳酸氢钠溶液采用气流喷雾干燥方法制得三溴苯酚钠盐 399g，再将其投入装有 801g CHIROL 和催化剂 CuCl 的聚合反应釜中，在 N_2 保护下升温至 80℃，搅拌反应 6h 后结束。降温后补加甲苯稀释粗产品，用 75%的碱性乙醇水溶液洗涤 3～5 次，减压蒸馏回收甲苯，即得淡琥珀色黏稠状的含溴高活性聚醚多元醇。其中一种阻燃聚醚产物羟值 237mgKOH/g，分子量 1360，溴质量分数 20.1%，黏度 790mPa · s；另一种阻燃聚醚产物羟值 132mgKOH/g，相对分子质量 1660，溴质量分数 24.6%，黏度 880mPa · s。制得的阻燃聚醚可用于阻燃聚氨酯软泡的制备。

（三）含锑含氯聚醚多元醇

卤代锑或三氧化二锑为原料，与各种卤代聚醚或通用聚醚反应制得的含锑含氯聚醚多元醇，是一种阻燃性能优越的反应型阻燃剂。

如：三氧化二锑 4.8g（0.16mol）、羟值 492mgKOH/g 的山梨醇聚醚 552g（0.8mol）、羟值 650mgKOH/g 的山梨醇聚醚 66g（0.2mol）、氯代丙烯三聚体（含氯 70%）343.4g（0.85mol），在 N_2 气下反应，慢慢加热至 180℃，保持 2h，可制得含锑含氯聚醚多元醇。该聚醚的羟值为 380mgKOH/g，含氯量为 15.23%，含锑 2.47%。这种含锑含氯聚醚和 PAPI 反应可制得不燃级硬质聚氨酯泡沫塑料。

三氯化锑的反应活性比三氧化二锑大，它可直接与聚醚多元醇反应，制备条件比较温和。必须防止三氯化锑吸湿潮解，影响聚醚的透明度。

（四）含磷、锑、氯的聚醚多元醇

一种含磷、锑、氯三种阻燃元素的阻燃聚醚多元醇的配方为：

三氯氧磷	1mol
甘油	3mol
环氧氯丙烷(或环氧丙烷)	7mol
三氯化锑	适量

聚醚物性：

羟值	400～500mgKOH/g
酸值	<5mgKOH/g
水分	<0.1%
含磷量	约 3%
含氯量	30%～40%
含锑量	10%～15%
外观	淡黄色透明黏稠液体

上述阻燃聚醚的一种制备工艺为：在甘油中加入三氯化锑，升温搅拌，当温度升到 60～70℃时，三氯化锑全部溶于甘油；在 70～80℃逐步滴加三氯氧磷，随着反应的进行，物料颜色变深，当三氯氧磷滴加结束后，在 80～90℃保温 1h，减压除 HCl，至物料

酸值约为 300mgKOH/g；滴加环氧氯丙烷或环氧丙烷，温度控制在 110～120℃，保温 1～2h，减压除挥发物后，得到低酸度的阻燃聚醚。

还有一种合成方法是在先制得含磷聚醚之后再加三氯化锑与之反应。从聚醚贮存稳定性、反应活性及制得的泡沫塑料质量看，以先加三氯化锑的合成方法为好。

由于这种聚醚含有三种阻燃元素，而磷、氯、锑元素具有阻燃协同效应，使得由含这些阻燃元素的阻燃聚醚制得的聚氨酯材料具有优异的阻燃功能。它既具备磷、锑元素在火焰中材料表面能生成一层致密的“炭化防护层”，阻止火焰向内部进一步燃烧；同时，还具备卤素聚醚高温下能分解出卤化烃类气体，隔绝外部空气中的氧，达到良好的阻燃目的。

（五）含氮软泡阻燃聚醚

江苏省江阴友邦化工有限公司开发的接枝型难燃聚醚多元醇，系在高活性聚醚中引入含氮杂环结构单元而制成。不含卤素、磷、锑等元素；外观为乳白色黏稠液体；颗粒平均粒径 0.2μm；黏度约 2000mPa·s；酸值低；可用于配制组合聚醚；贮存期大于 6 个月；用其制成的泡沫制品氧指数可达 26～28，最高可达 30 以上；燃烧时气味小，发烟量低，烟密度≤60%。可应用于有阻燃需求的各种座椅、家具及包装材料。

聚脲多元醇、聚异氰脲酸酯多元醇等杂环多元醇也具有阻燃性质。

由于多种阻燃元素之间操作协同效应，为了提高制品的阻燃性能，一些阻燃聚醚采用两种或两种以上的阻燃元素。例如 Solvay 公司的一种阻燃聚醚 Ixol B251，其含有的溴的质量分数为 32.5%、氯的质量分数为 6.5%，由它制得的聚氨酯硬泡的氧指数可达 29%。

多数阻燃聚醚为高羟值低分子量多元醇。端羟基有仲羟基和伯羟基两种。伯羟基聚醚属高反应性阻燃聚醚多元醇，与多异氰酸酯反应快。

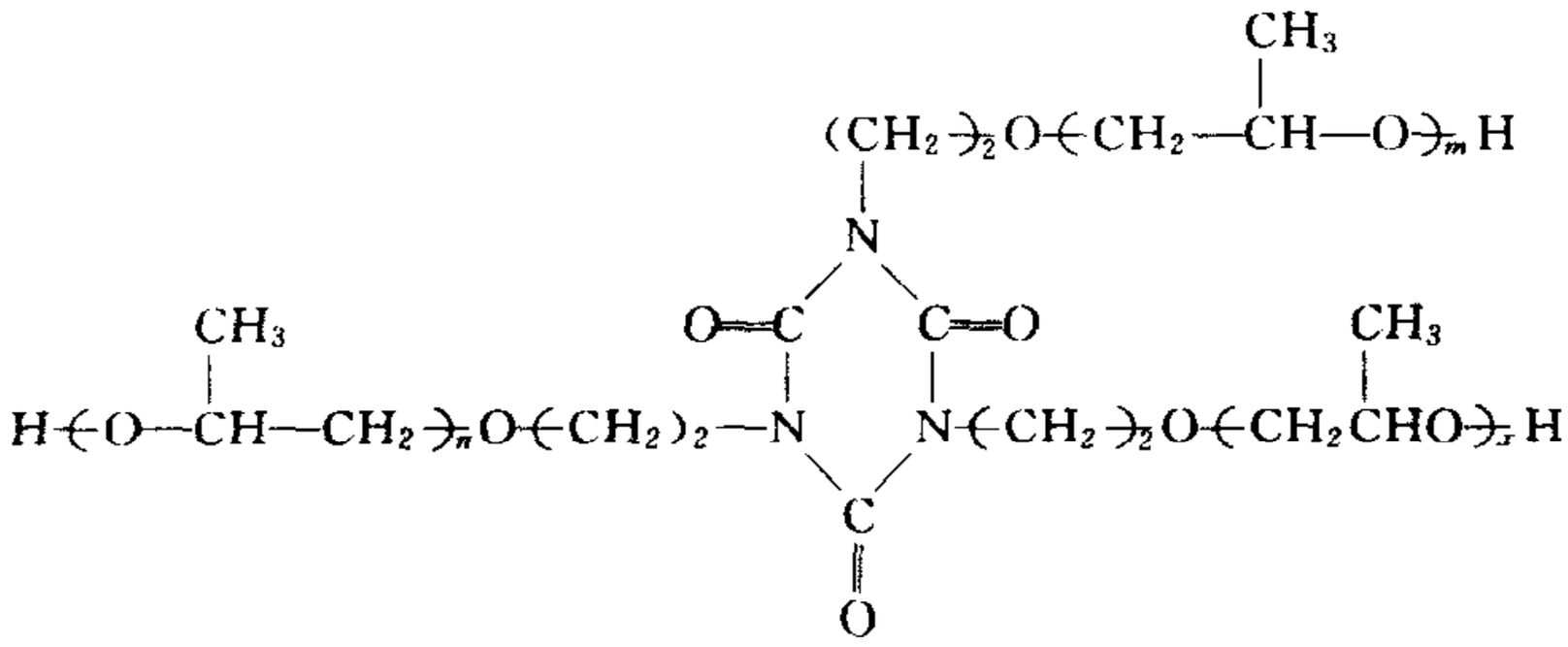
4.2.6.4 芳香族及杂环聚醚多元醇

一般通用聚醚采用饱和烷烃多元醇为起始剂，是脂肪族多元醇。芳香族或杂环聚醚多元醇则是采用芳香族或杂环多元醇作起始剂而合成的聚醚多元醇。以芳香族聚醚、杂环聚醚为基础的聚氨酯硬泡具有较高的耐热性、耐燃性、尺寸稳定性和压缩强度。耐高温聚醚大多含苯环或杂环。用于这类聚醚的起始剂有双酚 A、双酚 S、苯酚-甲醛齐聚缩合物、甲苯二胺、苯胺-甲醛齐聚物、三（羟乙基）异氰脲酸酯（THEIC）等化合物，或其与普通起始剂的混合物。若分子中含叔胺结构，聚醚还具有一定的自催化性，制得的聚氨酯硬泡泡孔细密，导热系数较小。

一种以甲苯二胺为起始剂的聚醚多元醇，羟值为 320～340mgKOH/g，黏度（25℃）5640mPa·s。

以三（羟乙基）异氰脲酸酯为起始剂合成的杂环聚醚多元醇不仅具有较高的耐热性，而且由于异氰脲酸酯六元含氮杂环的存在，具有一定的阻燃性能。若含异氰脲酸酯聚醚与含磷聚醚配合使用，所制得的聚氨酯硬泡的阻燃性更加优异，1000℃丙烷火焰贯彻时间可高达 120min。

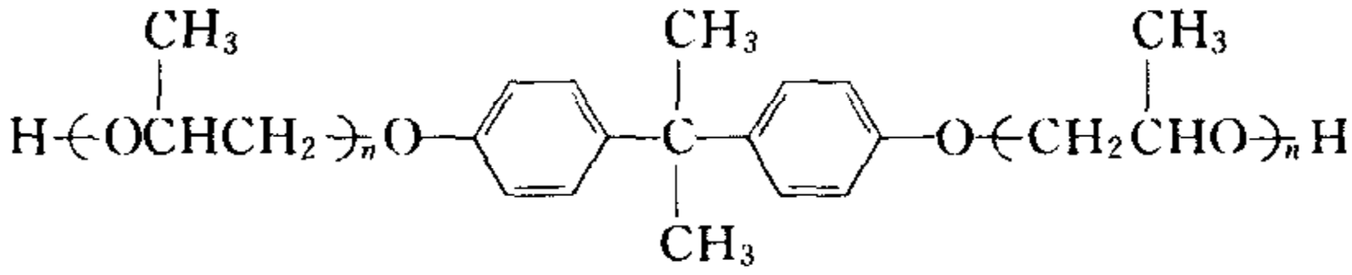
三（2-羟乙基）异氰脲酸酯起始剂（熔点 130～134℃）是异氰脲酸与氧化乙烯反应制得。由三（2-羟乙基）异氰脲酸酯与环氧丙烷制得的含异氰脲酸酯环的聚醚结构如下：



含异氰脲酸酯环的聚醚合成方法为：在装有温度计、滴液漏斗、回流冷凝器和搅拌器的反应烧瓶中加入三（2-羟乙基）异氰脲酸酯 261g、甲苯 260g、三氟化硼乙醚 1g，温度上升到 50℃时，开

始滴加环氧丙烷共 200g，反应升温，在 120℃保温 1h。减压除去甲苯等挥发物，得到黄色透明黏稠液体聚醚 450g，羟值约为 374mgKOH/g。

苯酚聚醚多元醇（BEP）是用双酚 A 作为起始剂，与氧化丙烯聚合而制得。其结构如下：



高羟值 BEP 聚醚与异氰酸酯反应制得的硬质聚氨酯泡沫塑料，耐热性高，尺寸稳定性和阻燃性也高。日本保土谷化学公司的 BEP 多元醇的技术规格见表 4-30。

表 4-30　苯酚类多元醇技术规格

牌　　号	BEP-200	BEP-1000	BEP-2000
外观	黄色液体	浅黄色液体	黄色液体
羟值/(mgKOH/g)	270±10	580±50	470±30
水分/%	<0.2	<0.3	<0.3
相对密度(25℃)	1.18	—	—
pH(甲醇中)	5.6	6.2	5.6
黏度(25℃)/Pa·s	30±5	1.5±0.4	9±2

为提高软泡的压缩强度，可采用低羟值长链双酚 A 聚醚或双酚 S 聚醚多元醇。苯酚-甲醛齐聚物、双酚 A-甲醛齐聚物都可作为合成聚醚的起始剂。

例如，双酚 A 228g (1mol)、37%甲醛溶液 244g (3mol) 和三乙胺 5g 在 70℃反应 3h，再加入甘油 92g (1mol) 反应 30min 后，70℃减压脱水至水分为 8%左右，得到的多羟基酚类化合物与环氧丙烷 522g 在 80～100℃加压反应 3h，除去未反应的环氧丙烷，可得到水分在 0.01%以下的黏稠含芳环聚醚，羟值 568mgKOH/g。

以上高羟值聚醚可在 KOH（5.2g）作用下于 110℃与 1590g 环氧丙烷反应，粗聚醚经中和精制后，得到羟值为 48mgKOH/g 左右的软泡聚醚，黏度（25℃）700mPa·s。

4.2.6.5　无 CFC 发泡体系专用聚醚多元醇

对于环戊烷及异戊烷、全水发泡发泡体系，为了解决戊烷等发泡剂在聚醚中的溶解问题，往往除采用专用的有机硅泡沫稳定剂等表面活性剂外，对聚醚的结构适当地进行改进。对于戊烷发泡体系，需提高低极性烷烃发泡剂在聚醚中的溶解度。并且，由于戊烷类发泡剂在聚醚中的溶解度毕竟有限，发泡剂用量较 CFC、HCFC 体系少，一般还采用少量水作化学发泡剂；在低发泡用量配方，由于常规硬泡聚醚黏度大，使组合聚醚的黏度较大，不适合于新发泡体系，因此用于这类发泡体系的聚醚还必须具有较低的黏度。

特别在全水发泡硬泡体系，由于完全不用物理发泡剂，组合聚醚不存在用发泡剂作溶剂的降黏作用，聚醚的黏度必须相当低，以符合发泡设备及工艺对组合聚醚黏度的要求。所以，在这些无 CFC 发泡体系，往往需采用部分不同于 CFC 体系的特殊聚醚多元醇。

目前，用于烷烃发泡体系、全水发泡等无氟发泡体系的聚醚品种已有许多。它们的特点是不仅与各相应的发泡剂具有良好的相容性，而且一般具有较低的黏度。

例如，江苏省化工研究所开发的用于全水发泡的聚醚多元醇 PE600 的技术指标，如表 4-31 所示。

表 4-31　PE600 系列聚醚多元醇的理化性能

项　　目	指　　标	
	PE600-1	PE600-2
外观	半透明、棕褐色液体	
羟值/(mgK()H/g)	300±30	
酸值/(mgK()H/g)	≤0.10	
水分/%	≤0.15	
黏度(25℃)/mPa·s	1000～1600	800～1300

无 CFC 聚醚多元醇多以芳香族胺（如甲苯二胺）为起始剂或混合起始剂中的一种。用于水发泡体系的聚醚多元醇中必须含一定

量的氧化乙烯链节，以与水有良好的混溶性，但若 EO 含量高，则会使得泡沫塑料制品吸水率过高，湿热良好性能变差。

例如，上海高桥石化公司化工三厂的 GNE410 主要采用脂肪胺和芳香胺等作为起始剂，其芳香胺中的苯环可提高泡沫的强度，从而提高了制品的尺寸稳定性。同时芳香胺与异氰酸酯的互溶性较好，能改善泡孔的均匀性，降低泡沫的热导率。脂肪胺的加入又促进聚醚组合料与环戊烷的相溶性，因此，GNE410 聚醚广泛适用于 HCFC-141b 和环戊烷作发泡剂的硬泡组合聚醚中。GNE410 聚醚的技术指标是：羟值为（410 ± 20）mgKOH/g，酸值≤0.5mgK()H/g，水分≤0.15%，黏度为（3000±1000）mPa·s。用该聚醚生产的组合料，流动性好，脱模时间短，泡沫不酥脆。

4.2.6.6　聚四氢呋喃多元醇

相对于聚氨酯泡沫塑料中常用的聚氧化丙烯多元醇及聚氧化丙烯-氧化乙烯多元醇，聚四氢呋喃二醇（聚四亚甲基醚二醇、四氢呋喃聚醚，简称 PTMEG）是一种非通用聚醚多元醇，在早期的聚氨酯泡沫塑料研究中曾被使用，目前偶尔可见用于特种微孔泡沫中。

PTMEG 是端伯羟基的线形聚醚二醇，化学结构式为：$H[O(CH_2)_4]_nOH$，系由四氢呋喃经阳离子催化开环聚合而制得。PTMEG 是生产高性能嵌段聚醚型氨酯弹性体类材料的重要原料。其制品具有耐磨、强度高、柔韧性好、耐老化、耐水解以及弹性好等特点。

目前工业法生产 PTMEG 采用引发体系有均相及非均相催化两类。均相催化体系主要有醋酸酐-高氯酸法、氟磺酸法和发烟硫酸法三种。但此种方法存在设备腐蚀、三废污染严重等问题。20 世纪 80 年代中后期开始研究杂多酸与杂多酸盐（简称 HPA）作为四氢呋喃聚合催化剂。这类引发剂常用的有 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 和 $H_3PW_{12}O_{40}$，通常是它们的结晶水合物。用 HPA 阳离子聚合催化剂进行 THF 聚合，取得很好的效果。该催化剂克服了均相催化剂的缺点，催化剂可重复使用，腐蚀性低，不需中和，环境污染小，

同时还保留了均相催化剂的高催化引发效率、窄的分子量分布的优点。

PTMEG 因为结构规整，容易结晶，常温下一般为蜡状固体。常用的 PTEMG 相对分子质量为 1000 和 2000，凝固点分别为 18～22℃和 22～25℃。

4.2.6.7　其它特殊聚醚

（1）催化活性聚醚多元醇　含叔胺基的硬泡聚醚（如乙二胺聚醚）本身因含叔胺而具有催化作用。但软泡聚醚中含叔胺基的聚醚很少。最近，为了减少汽车座垫等领域模塑聚氨酯泡沫塑料制品中胺的散发，具有催化功能的软泡聚醚多元醇受到重视。Dow 公司的 Voranol Voractiv 多元醇就是使催化剂接枝到聚醚中而得。Dow 公司称，催化活性聚醚将大大降低在发泡工艺中需要加入的胺催化剂的用量，因此降低聚氨酯泡沫塑料中挥发性有机化合物的释放，能够将软泡制品的胺挥发减少 50% 以上。Dow 公司称，它的 Voranol Voractiv 多元醇还能在更好的加工条件下，生产出均匀一致的泡沫。

（2）木粉聚醚多元醇　国内有报道称，以锯末、刨花、木屑粉碎而成的木粉和多元醇，在常压及 90～125℃合成木粉聚醚，合成聚氨酯泡沫塑料，可降低成本，并且泡沫具有一定的生物降解性能。

（3）端胺基聚醚　端胺基聚醚实际上不是多元醇，是聚醚多元胺。但它具有聚氧化丙烯主链，是由聚醚多元醇为原料制得，是端羟基被胺基取代的聚氧化丙烯醚。美国 Texaco/ Huntsman 公司首先开发该聚醚多元醇，牌号为 Jeffamine。该聚醚是由含伯羟基和仲羟基的聚醚在氢和氢化/脱氢催化剂存在下反应而成。反应温度 200～300℃，氢化压力为 20MPa。氢化/脱氢催化剂有雷尼镍、雷尼钴、硅藻土镍和硅藻土钴等。也有专利报道，将端羟基聚醚在 85～150℃、强碱存在下与邻氯苯基乙酸酐［$NH_2C_6H_4(CO)_2$］反应生成端芳胺基聚醚。

由于胺基与异氰酸酯的反应活性比羟基大，使得制品的脱膜时

间缩短，制品强度、脱膜性、耐高温性、耐溶剂性均得到提高，而且在许多应用配方中还可不用催化剂。因此端胺基聚醚主要用于反应注射成型（RIM）等聚氨酯泡沫塑料，还用于无溶剂喷涂聚脲弹性体等领域。

4.2.7 聚醚多元醇的贮存与毒性

聚醚多元醇贮存用的容器可用钢、铝、聚乙烯或聚丙烯制造。贮存温度不应超过 70℃，通常应注意的是聚醚多元醇的吸湿性与氧化性，故建议在贮器中充填氮气。聚醚多元醇不受可燃性液体贮存法规的限制，但应采取适当措施避免进入地下水或地表水，因为聚醚多元醇特别是高分子量聚醚，不易被微生物所降解。

一般中性聚醚多元醇摄入口腔或与皮肤、眼睛、黏膜接触的毒性可以忽略，故使用中不必有个人防护措施。只有胺醚多元醇因其碱性会刺激皮肤和眼睛，故在操作这类聚醚多元醇时要戴上安全镜和手套等防护用品。

4.3 聚酯多元醇

我们知道，用于聚氨酯合成的聚酯与聚酯塑料切片、聚酯纤维是不同的。聚酯塑料、聚酯纤维一般是由对苯二甲酸（酯）与乙二醇（或丁二醇）合成的高分子量、高熔点、高结晶性的聚合物。而用于聚氨酯材料的聚酯是一类主链含大量酯基（—COO—）低聚物多元醇，这类聚酯的端基为羟基，分子量通常在数百到数千，平均官能度在 2～3 之间。

聚酯多元醇通常是由有机二元羧酸（酸酐或酯）与多元醇（包括二醇，下同）缩合或由内酯与多元醇聚合而成。

在聚氨酯制品中常用的聚酯多元醇是脂肪族聚酯多元醇，随着对制品要求的提高以及原料来源的丰富，芳香族聚酯多元醇也越来越多地应用于聚氨酯泡沫塑料、胶黏剂和弹性体的制备。低羟值的聚酯二醇或稍带支化的聚酯二醇用于合成聚酯型聚氨酯软泡，高羟值、低分子量的芳香族聚酯多元醇和松香聚酯多元醇、棕榈油聚酯

多元醇等脂肪族聚酯多元醇用于合成聚氨酯硬泡。

4.3.1 聚酯多元醇的原料

常规聚酯是由有机二元羧酸（酸酐或酯）与过量的多元醇（包括二醇）缩聚而得。

合成泡沫塑料用聚酯多元醇的二元羧酸原料有邻苯二甲酸酐（苯酐）、对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯、己二酸、卤代苯二甲酸等。常用的小分子多元醇有乙二醇（EG）、一缩二乙二醇（DEG）、1,2-丙二醇（PG）、甘油、1,4-丁二醇（BD）、新戊二醇（NPG）、一缩二丙二醇（DPG）、三羟甲基丙烷（TMP）、季戊四醇等。

在聚氨酯泡沫塑料中，要求聚酯多元醇具有较低的黏度，并且控制聚酯多元醇的成本不能太高，所以，在聚氨酯泡沫塑料中最常用的原料也就是己二酸、苯酐、一缩二乙二醇、乙二醇及丙二醇等几种。可两种（或两种以上）酸（包括酸酐）和两种以上的多元醇配合制备聚酯多元醇。

4.3.2 聚酯多元醇生产中的物料计算

4.3.2.1 线性聚酯二醇

聚酯二醇合成的反应式为：

$$(n+1)\mathrm{HO{-}R{-}OH}+n\mathrm{HOOC{-}R'{-}COOH}\longrightarrow$$

二元醇　　二元酸

$$\mathrm{H{-}[O{-}R{-}OCO{-}R'{-}CO{-}]_n{-}O{-}R{-}OH}+2n\mathrm{H_2O}$$

聚酯二醇

$$M_r = nM_A + (n+1)M_G - 2\times 18$$

式中　$(n+1)$，n——分别为以 mol 为单位计的二元醇和二元羧酸的投料量，合成 1mol 聚酯二醇，二元醇原料必须比二元羧酸多 1mol；

M_r，M_A，M_G——分别为聚酯二醇、二元羧酸、二元醇的分子量；

18——水的摩尔质量。

若用 x 表示醇/酸投料摩尔比，则

$$x=n_G/n_A=(n+1)/n, n=1/(x-1)$$

因此，

$$M_r=\frac{M_A+xM_G-36}{x-1} \tag{a}$$

$$x=\frac{M_r+M_A-36}{M_r-M_G} \tag{b}$$

式（a）表示可由醇/酸投料摩尔比计算所制得的聚酯的理论分子量。式（b）表示若知道所设计聚酯二醇的分子量，通过计算就可得到醇/酸投料的摩尔比。

另外，$x=n_G/n_A=(M_A m_G)/(M_G m_A)$

则

$$m_G=xM_G m_A/M_A$$

$$=\frac{(M_r+M_A-36)m_A M_G}{(M_r-M_G)M_A} \tag{c}$$

式中 m_A，m_G——分别为二元酸和二元醇的投料量（g 或 kg）。

式（c）说明，若确定了聚酯的分子量及二元酸的投料量，就可通过两式计算得应投入二元醇的质量。同样，已知二元醇的投料量，可计算出二元酸的投料量。

如果是由二元醇和碳酸二酯合成聚碳酸酯二醇，或由二元醇和二羧酸酯通过酯交换合成聚酯二醇，根据投料量计算理论分子量，或根据设计的分子量计算原料投料量，则计算方法同上。因为副产物是醇（如甲醇），上面几个公式中水的分子量由醇的分子量代替。

若采用两种或两种以上的二元羧酸（酐、酯）或二元醇制备聚酯二醇，则计算要复杂一点。如用两种二元酸，且混合二元羧酸摩尔比为 $n_{A1}:n_{A2}=r_{A1}:(1-r_{A1})$，$r_{A1}$ 为第一种二元羧酸（酐、酯）的摩尔分数。则混合二元羧酸的平均分子量为：

$$M_A=r_{A1}M_{A1}+(1-r_{A1})M_{A2}$$

同样，两种二元醇的平均分子量为：

$$M_G=r_{G1}M_{G1}+(1-r_{G1})M_{G2}$$

用 M_A 或（及）M_G 代替式（b）和式（c）中的 M_A 及/或 M_G，就可由某些已知量求得未知量。

【实例】 由对邻苯二甲酸酐（PA）和己二酸（AA）、乙二醇（EG）和一缩二乙二醇（DEG）合成聚酯二醇。已知 PA 投料量 1mol，AA 投料量 2mol，EG 与 DEG 摩尔比 1∶3，设计聚酯相对分子质量 2000，求 EG、DEG 的投料量 n_{EG}、n_{DEG}（以摩尔表示）。计算如下：

$$M_A=(1/3)M_{PA}+(2/3)M_{AA}=(1/3)\times 148.1+(2/3)\times 146.1$$
$$=146.8$$
$$M_G=(1/4)M_{EG}+(3/4)M_{DEG}=(1/4)\times 62.1+(3/4)\times 106.1$$
$$=95.1$$

1mol 苯酐与二元醇完全反应会产生 1mol 水，1mol 己二酸与二元醇反应产生 2mol 水，则每 1mol 上述混合二元羧酸产生的副产物水的质量为：

$$(1/3)\times M_{水}+(2/3)\times 2M_{水}=(5/3)\times 18=30(g)$$

则依式（b）：

$$x=\frac{2000+146.8-30}{2000-95.1}=1.111$$

$$x=\frac{n_G}{n_A}=\frac{n_{EG}+n_{DEG}}{n_{DMT}+n_{AA}}=\frac{n_{EG}+3n_{EG}}{1+2}=(4/3)n_{EG}$$

$$n_{EG}=0.83\text{mol},\ n_{DEG}=2.50\text{mol}$$

4.3.2.2 支化聚酯多元醇

由二元醇（G）、少量三元醇（T）及二元羧酸（A）合成支化聚酯，可以推导出聚酯分子量的计算公式为：

$$M_r=\frac{M_A+x_GM_G+x_TM_T-36}{x_G-x_T-1}$$

式中 M_A、M_G、M_T——分别为二元羧酸、二元醇、三元醇的分子量；

x_G、x_T——分别为二元醇/二元酸摩尔比、三元醇/二元酸摩尔比。

$$y=\frac{2x_G+3x_T-2}{x_G+x_T-1}$$

当 $x_G=1$，支化度 $y=3$，即制得聚酯三醇；$x_G>1$，则 $2<y<$

3，这是合成支化聚酯的大多数情况，即在原料中加入极少量的三元醇；当 $x_G<1$，$y>3$，由于此时为了得到端羟基聚酯，x_T 就必须大，而大量的三元醇，又会使合成过程中易产生交联，一般这种情况比较少。

由于合成聚酯的常压、减压脱水过程中有少量挥发性二元醇原料随副产物水而蒸发损失，以及减压脱低分子化合物时失去的醇占较大比例，实际生产中二元醇用量要比所计算的投料量多一点，并根据具体反应设备情况，由经验决定。

4.3.2.3　开环聚合合成聚己内酯二醇

由二元醇为起始剂，ε-己内酯开环聚合制备聚己内酯。

$$HO—R—OH+n[(CH_2)_5COO]\longrightarrow HO[O(CH_2)_5CO]_{n_1}O—R—O[CO(CH_2)_5O]_{n_2}H$$

起始剂　　ε-己内酯(单体 M)

制得聚己内酯的分子量计算公式为 $M=M_I+nM_M$，$n=n_1+n_2$ 实际上为单体/起始剂的摩尔比值。

$$n=\frac{m_M M_I}{m_I M_M}$$

式中　m_I、m_M——分别为起始剂、环状单体的投料量。

由上式可知，所合成的聚己内酯二醇 M 与 M_I 成正比，与 m_I 成反比。假若设定要合成的聚己内酯的分子量为 M，如单体投料量也已知，则可算出起始剂用量 $m_I=m_M M_I/(M_n-M_I)$。反之，由起始剂用量求出单体用量。

4.3.3　聚酯多元醇的生产

聚酯多元醇采用间歇法生产。工业上生产聚酯多元醇的方法主要有三种，其原理基本相同。第一阶段把羧酸与二元醇加入反应器中，迅速加温进行脱水；第二阶段进一步加热进行缩聚反应，除去过量的二元醇和副产物。

多元醇（含二元醇）与二元羧酸、二元酸酐或二元羧酸酯在140～200℃进行酯化和缩聚反应，常压蒸除生成的水、甲醇，在反应后期减压除去水，使反应向生成低酸值聚酯多元醇的方向进行，

有人称之为“真空熔融法”。也可持续通入氮气等惰性气体以带出水，称为“载气熔融法”；也可以加入甲苯等，在甲苯回流时用分水器将生成的水缓慢带出，此法称为“共沸蒸馏法”。

一般通过测量产品酸值控制反应进程。酸值是一个重要的质量指标，一般要求聚酯多元醇的残留酸值小于 2mgKOH/g。但泡沫用聚酯多元醇对酸值的要求没有弹性体对酸值的要求严格，有的产品酸值高达为 5mgKOH/g，甚至更高，仍能制备满意的泡沫塑料产品。不过酸值大可能消耗胺类催化剂，并且对泡沫塑料的性能有影响。目前质量较好的泡沫用聚酯，羟值已控制在 2mgKOH/g 以下，甚至在 0.5mgKOH/g 以下。

4.3.3.1　真空熔融法

将计量的二元羧酸与二元醇投入反应釜中加热，通入氮气，于 140～160℃开始反应，生成低分子量聚酯多元醇，并生成副产物水，通过分馏柱将水慢慢蒸出。随水分的蒸出，釜内温度逐渐升高，在 170～230℃下，真空度逐步降到 500Pa 左右，将过量的二元醇和少量副反应产物（低分子聚酯、醛及酮）与反应中的残留水一起蒸出。

国内生产聚氨酯树脂用的聚酯多元醇一般都是用真空熔融法制备的，该法适合于中小规模的厂家。因为该法设备投资费用少，规模小，品种多。使用聚酯多元醇的厂家可自行生产聚酯多元醇，以降低产品成本。

真空熔融法生产聚酯多元醇的设备由反应釜（导热油加热或电加热）、机械密封搅拌器、分馏塔、冷凝器、水接收槽、缓冲器以及真空泵组成。为避免痕量金属对聚酯多元醇的污染，设备结构材料必须对酸性反应介质及蒸馏液具有高度的耐腐蚀性。关键设备采用不锈钢材料制造。真空熔融法生产聚酯多元醇的工艺流程见图 4-10。

操作工艺　先将二元羧酸投入反应釜，然后加入二元醇，关紧加料盖，加热升温，待反应物料熔融后开动搅拌器，加入适量催化剂，通入氮气。釜内温度达到 150℃左右开始出水，控制分馏塔顶温度 100～102℃，继续加热反应釜，釜内温度达 220℃左右时，蒸

出的水的重量一般能够达到理论出水量。根据反应釜的大小不同以及管道口径、分馏效率等的不同，出水时间一般在5～12h之间。出完水后保温2h，遂即停止通入氮气。取样分析酸值（一般为20～30mgKOH/g）。开始分段抽真空，逐步提高真空度，例如真空表压－0.02MPa减压0.5h、－0.04MPa减压1h、－0.06MPa减压1h、－0.08MPa减压1h，可取样分析酸值与羟值。然后开始抽高真空，表压－0.099～－0.1MPa，釜内温度控制在220～230℃，视聚酯多元醇分子量要求的大小，高真空缩聚时间为2～6h。高真空期间聚酯分子量增加很快，需不断地分析酸值与羟值，达到要求后就出料。

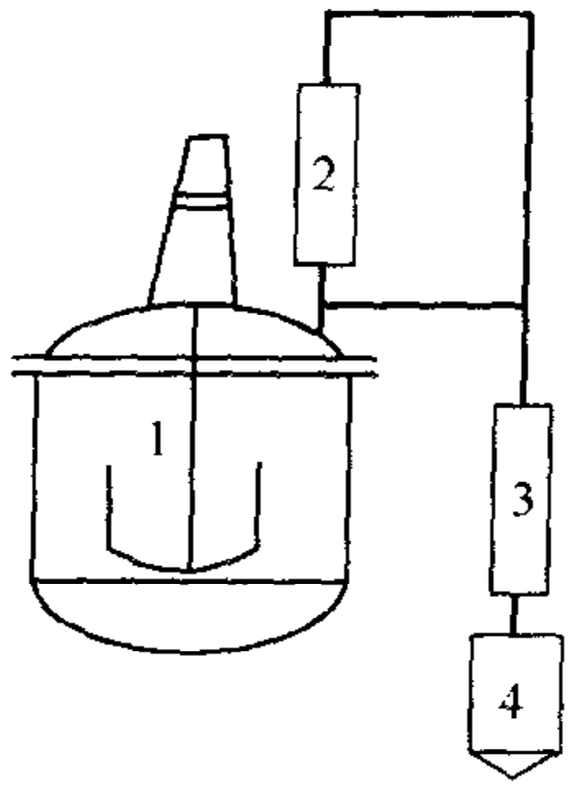


图4-10　真空熔融法生产聚酯多元醇工艺简图
1—反应釜；2—分馏塔；3—冷凝器；4—水接收槽

制备聚酯多元醇时加入催化剂可促使缩聚反应时间缩短，有利于工业化生产。但催化剂的加入在聚酯中不容易除去，对下一步聚氨酯反应有不良的影响。在催化剂用量不大的情况下，对下一步聚氨酯反应无影响。无机物三氧化锑和有机钛化合物等都可用作缩合催化剂，添加量范围为$(15\sim300)\times10^{-6}$。

在常压脱水阶段和减压脱水阶段，都有少量二元醇随水蒸出或在减压阶段被蒸出，所以在计算投料量时，相应根据反应釜和反应工艺的实际情况酌情多加少量二元醇。

4.3.3.2　载气熔融法

将惰性气体（氮气、二氧化碳）鼓泡通入羧酸与二元醇的混合物中，在高温缩合反应过程中产生的水汽跟随气体从反应器放出。采用这种工艺，少量二元醇也被气体带出，所以同样需考虑二元醇的挥发损失，在投料时多加少量易挥发的二元醇。该法适合于规模较大的生产厂家。

4.3.3.3　共沸蒸馏法

该法使用一种能通过循环返回反应釜的共沸溶剂及反应过程中

生成的水夹带出反应釜。甲苯或二甲苯等惰性溶剂是常用的共沸剂。例如，甲苯与水形成共沸蒸汽，在通过冷凝器冷凝后水和甲苯分层，水重，沉在分水器下层被分批排出，上层的甲苯溶剂溢流流回反应釜。该法在常压和较低温度（145～190℃）下进行。最后蒸出共沸溶剂，聚酯多元醇中残留的溶剂用减压蒸馏方法除去。尽管这种方法的反应条件温和，但在工业上不及前面两种使用普遍。

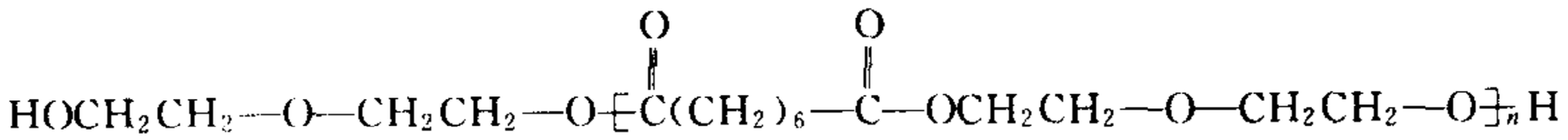
上述三种方法在工艺控制中都需要严格地监测酸值、羟值以及黏度的变化，以确保生产出合格的聚酯多元醇。聚酯多元醇一般都采用间歇法生产，目前也出现适合于大规模生产的连续法。

4.3.4 己二酸系列脂肪族聚酯多元醇

用于聚酯型聚氨酯软质泡沫塑料的聚酯多元醇一般由己二酸与一缩二乙二醇（或一缩二乙二醇与其它二醇的混合物）缩合制得，可加入少量三元醇（如三羟甲基丙烷、甘油）替代二醇制得轻度支化的聚酯，其相对分子质量为 2000 左右。也有使用少量甘油和季戊四醇代替二醇制支化聚酯的。通过改变多元醇的类型和用量可以控制产品的支化度和官能度，官能度提高时，聚酯的反应活性增大，泡沫固化速度加快，但柔软性变差。

己二酸与 DEG、DEG/EG、DEG/PG（或含少量 TMP）制备的羟值在 45～60mgKOH/g 之间的聚酯多元醇，黏度（25℃）一般在 5～20Pa·s，可用于高伸长率、高拉伸强度聚酯型聚氨酯软泡以及微孔聚氨酯弹性体。除了用于制造软质聚氨酯泡沫塑料，己二酸系聚酯二醇还广泛应用于制造聚氨酯弹性体、合成革、胶黏剂和涂料等。

聚己二酸一缩二乙二醇酯二醇（PDA）是由己二酸、一缩二乙二醇（二甘醇）经缩聚反应制成。其结构式如下：



两种商品聚己二酸一缩二乙二醇酯二醇的物性指标见表 4-32。

表 4-32　聚己二酸一缩二乙二醇酯二醇的物理性质

项　　目	PDA	支化 PDA
外观	浅黄色黏稠液体	浅黄色黏稠液体
平均相对分子质量	约 2750	约 2400
羟值/(mgKOH/g)	38～45	57～63
羟基含量/%	1.1～1.3	1.7～1.9
酸值/(mgKOH/g)	≤1.0	≤1.5
黏度(75℃)/mPa·s	700～800	925～1075
水分/%	≤0.1	≤0.1
密度(75℃)/(g/cm^3)	约 1.12	约 1.15
折射率 n_D^{20}	1.4770±0.0003	1.4774±0.0003
倾点/℃	−9	−12
平均比热容/[kJ/(kg·K)]	2.07	1.84
传热系数/[W/(m·K)]	0.198	0.186

注：德国 Bayer 公司产品。

市场常见几种聚酯多元醇的物性见表 4-33。

表 4-33　常见聚酯多元醇的物性

聚酯组成	相对分子质量	羟值/(mgKOH/g)	熔点/℃	黏度(75℃)/mPa·s	常用牌号
AA/EG	2000	53～59	40～50	400～700	CMA-24
AA/EG/BG	2000	53～59	25～35	650～800	CMA-244
AA/EG/DEG	2000	53～59	30～40	500～800	CMA-254
AA/EG/DEG	2000	53～59	小于 5	500～750	MX-2016
AA/DEG/TMP	2000	57～63	小于 0	1000～1600	MX-2325
AA/EG/PG	2000	53～59	50～60	500～800	ODX-218
AA/BG	2000	53～59	40～50	450～750	CMA-44

注：相同内容水分＜0.03；酸值 0.1～0.8；外观乳白蜡状固体；色度 APHA 小于 180。

高羟值的己二酸系聚氨酯多元醇也可用于制备硬质聚氨酯泡沫塑料，但其尺寸稳定性和耐热性不如芳香族聚酯多元醇的。

4.3.5 芳香族聚酯多元醇

硬泡用聚酯多元醇，多以芳香族二元羧酸（或酸酐、酯）与二元醇（或及多元醇）为原料。聚酯的原料有对苯二甲酸、邻苯二甲酸（酐）等，与多元醇，如一缩乙二醇、丙二醇等。从聚酯黏度、成本和性能等方面考虑，芳香族聚酯多元醇一般用己二酸和苯酐按一定比例混合作二元羧酸原料。加入少量三元醇可使聚酯多元醇分子有支链结构。20 世纪 80 年代初期，以涤纶聚酯废料、残渣等原料制得的聚酯多元醇发展较为迅速，由于价格低廉故颇有竞争力。以这类聚酯多元醇为基的硬质泡沫塑料，其阻燃性优于聚醚多元醇为基的泡沫塑料。早期，用于聚氨酯硬泡的聚酯多元醇多采用多官能度的，但聚酯多元醇的黏度本来就比聚醚多元醇高出许多，官能度越高，聚酯黏度很大，带来常温下的操作不便。后来人们发现低官能度聚酯多元醇的黏度相对较低，用于 PIR 等泡沫塑料同样具有良好的性能。

业内多以芳香族聚酯多元醇替代聚氨酯和聚异氰酸酯硬质泡沫塑料配方中的部分或全部聚醚多元醇。芳香族聚酯多元醇特别适宜用于聚异氰脲酸酯泡沫，泡沫塑料中含大量苯环，既提高了泡沫的耐热性，同时又改善了制品的耐燃性。国外将芳香族聚酯多元醇广泛用于制造建筑用夹心泡沫板材生产和建筑业现场喷涂施工。

这种含有聚酯的聚氨酯硬泡除了基本具有聚醚型聚氨酯硬泡的性质外，还具有韧性好、耐燃性能优良、价格低等原因。聚酯多元醇含大量的伯羟基，活性高，还可降低催化剂用量。

芳香族聚酯多元醇可与高官能度聚醚多元醇混合，制备聚氨酯硬泡。

表 4-34 是美国 Stepan 公司生产的用于聚氨酯及聚异氰脲酸酯（PIR）硬泡的芳香族聚酯二醇的性能。由于采用纯度高的原料生产，聚酯多元醇具有低色度、低黏度和均匀一致的性能，水分≤0.15%。这些聚酯二醇具有高芳香族含量，使得泡沫具有坚硬度和耐热性。大部分聚酯黏度低，易于混合。

表 4-34　用于硬泡的 Stepanol 芳香族聚酯多元醇性能

聚酯种类	羟值 /(mgKOH/g)	酸值 /(mgKOH/g)	平均相对分子质量	黏度(25℃) /mPa·s	密度(25℃) /(g/cm³)
PA/DEG	315±15	2.0～3.0	355	2500	1.24
含 PA	240±10	1.9～2.5	468	2000～4500	1.24
PS-2352	240±10	0.6～1.0	468	2000～4500	1.19
PS-2502A	240±10	2.0～3.0	468	2000～4000	1.20
PS-2402	250±10	2.0～3.0	448	8000	1.25

图 4-11 为一种芳香族聚酯二醇的温度-黏度曲线。

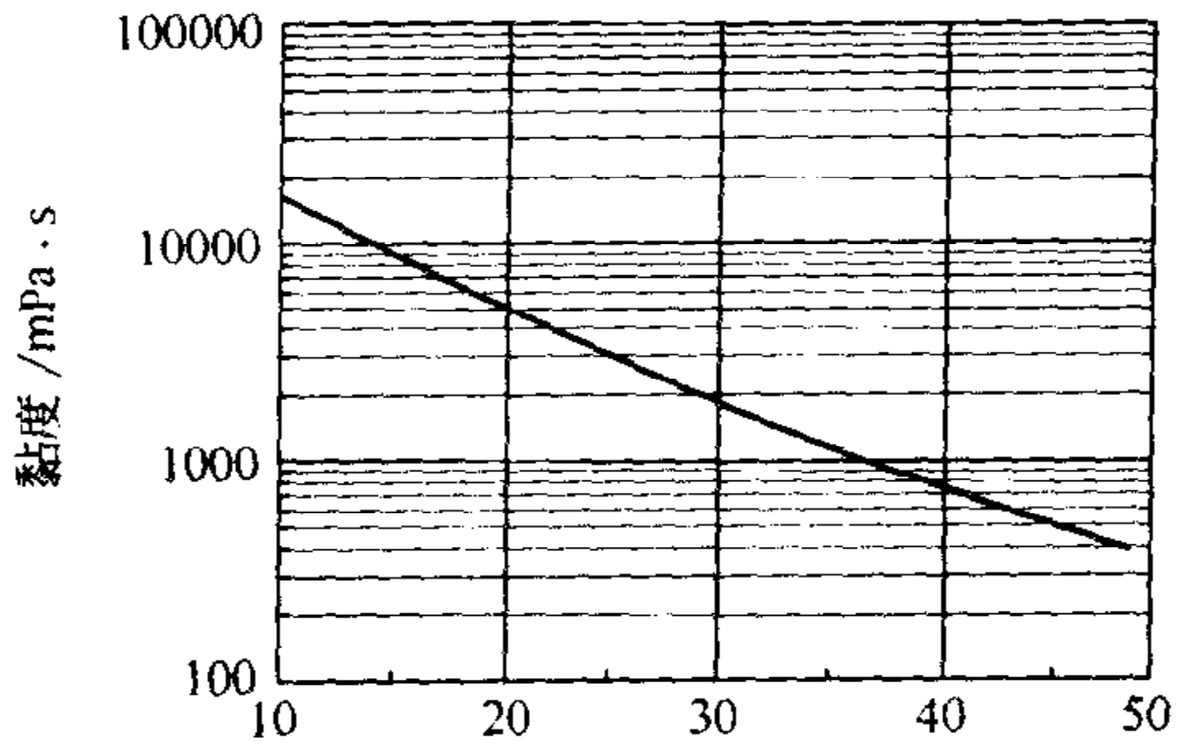


图 4-11　一种芳香族聚酯二醇的温度-黏度曲线

这些聚酯二醇用于制备硬质聚异氰脲酸酯（PIR）板材以及聚氨酯硬泡（低密度浇注喷涂、高密度泡沫、包装泡沫）的扩链剂。

国内沈阳某外资企业生产的用于硬泡的带支链的芳香族聚酯由苯二甲酸、己二酸和乙二醇等制成，聚酯多元醇羟值 310mgKOH/g，酸值小于 3，色度（Hazen）小于 250，25℃黏度约为 20Pa·s；179# 聚酯多元醇羟值 56mgKOH/g，酸值小于 3，色度（Hazen）小于 18G，水分低于 0.1%，25℃黏度约为 17Pa·s。

一种苯酐聚酯多元醇的羟值为 360～400mgKOH/g，酸值≤2.0mgKOH/g，水分≤0.1%，黏度≤4.0Pa·s。

20 世纪 80 年代初期以来，以涤纶聚酯废料、残渣等原料制得的聚酯多元醇发展较为迅速。由于价格低廉故颇有竞争力。一种以 PET

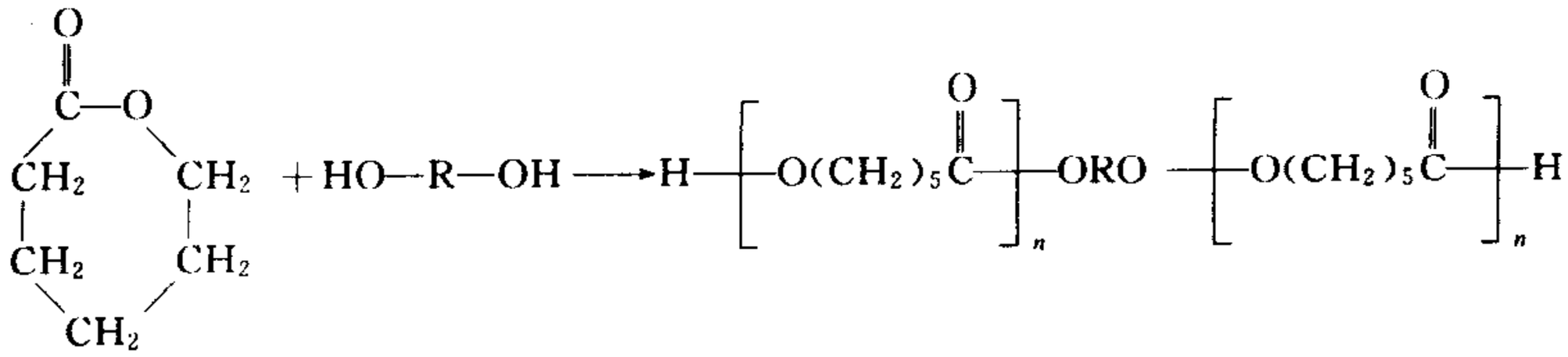
残渣和二乙二醇为原料制备的芳香族聚酯多元醇羟值为（400±50）mgKOH/g，黏度 2.0～4.0Pa·s，酸值≤5.0mgKOH/g，水分≤0.2%。

近年，法国 TBI 公司用聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）废料生产芳香族聚酯多元醇（APP）的生产能力为 1.5 万吨/年的新工厂已投产。该工厂是用大批压扁的 PET 废瓶经醇解工艺直接生产低黏度的芳香族聚酯多元醇。聚酯黏度为 700mPa·s，其中小分子游离二元醇质量分数低于 5%，具有良好的贮存稳定性。这种芳香族聚酯多元醇可用于建筑用阻燃性聚异氰脲酸酯硬泡板材，也可用于生产保温产品、聚氨酯隔音材料等。

4.3.6 聚己内酯多元醇

除己二酸系列聚酯多元醇外，高性能微孔聚氨酯和聚氨酯软泡也用到聚己内酯多元醇（PCL）。PCL 是由 ε-己内酯在二醇（多元醇）起始剂存在下经催化开环聚合而成。其官能度取决于所用多元醇起始剂的官能度。

和聚醚多元醇的制备一样，PCL 的分子量和官能度可通过采用不同的起始剂种类和用量，合成适合于聚氨酯软泡、半硬泡、硬泡所需的 PCL。以乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷为起始剂的中等分子量的 PCL 用于弹性体和软泡，例如相对分子质量为 3000 的聚己内酯三醇可用于合成聚氨酯软泡。



例如，由二甲基-ε-己内酯 169 份、乙二醇 4.8 份、催化剂二丁基氧化锡 0.09 份，在氮气存在下，于 170℃聚合 4.5h，可得到羟值 48mgKOH/g、酸值 2.1mgKOH/g 的无色黏稠液体 PCL。

由聚己内酯为基础合成的聚氨酯产品，除具有传统聚酯基聚氨

酯材料的高机械强度，优异的耐磨、耐油等性能外，同时还兼备了聚醚聚氨酯产品优越的耐水解性和低温柔顺性。聚己内酯二元醇的黏度比己二酸系聚酯低得多，使用方便，而且可以改善泡沫的耐低温性、耐水解性和尺寸稳定性。但聚己内酯价高，目前已很少单独用于制备聚氨酯泡沫塑料，仅用于有特殊要求的聚氨酯软泡和微孔聚氨酯弹性体。它可与己二酸系聚酯混合使用，或者用己内酯对后者进行改性，使聚酯具有良好的耐低温性和耐水解性。

改性混合聚酯的合成例为：由己二酸 730 份、ε-己内酯 570 份和乙二醇 357 份，在氮气气氛中加热到 160℃，逐步蒸除缩合水，当温度升到 180～190℃后，减压保持一段时间，制得浅褐色黏稠状聚酯，羟值 40mgKOH/g，酸值 1.4mgKOH/g。

以季戊四醇、山梨醇为起始剂合成的低羟值高官能度聚己内酯多元醇可用于制备聚氨酯硬泡。由于这些多羟基起始剂大多数为固体，聚合困难，为此必须添加溶剂才能顺利地进行聚合。例如，季戊四醇 1160 份、ε-己内酯 2580 份、苯 200 份混合后，在 N_2 的保护下搅拌加热，然后加入苯甲酰氯 2 份，在 190℃左右保温，直到酸值小于 2mgKOH/g。减压除去溶剂和未反应的 ε-己内酯单体，即得 PCL 多元醇。几种硬泡用 PCL 多元醇的合成配方及物性见表 4-35。可以看出，羟值越高（分子量越低），黏度越大。

表 4-35　硬泡用 PCL 多元醇的物性

ε-己内酯用量 /mol	起始剂及用量 /mol	羟值 /(mgKOH/g)	酸值 /(mgKOH/g)	黏度 /Pa·s
6.75	α-甲基葡萄糖甙 4.5	600	4.0	400(77℃)
9.65	山梨醇 3.0	600	3.5	22(77℃)
6.00	季戊四醇 3.0	600	2.0	7(77℃)
12.0	季戊四醇 3.0	363	0.99	2.3(25℃)
9.0	季戊四醇 3.0	474	1.12	3.0(25℃)
6.0	季戊四醇 3.0	560	1.05	3.8(25℃)
12.5	TMP 5.0	387	1.24	1.3(25℃)
7.5	TMP 5.0	548	0.59	2.5(25℃)
3.00	TMP 4.0	750	2.0	2.5(77℃)
10.0	甘油 5.0	510	1.08	0.73(25℃)

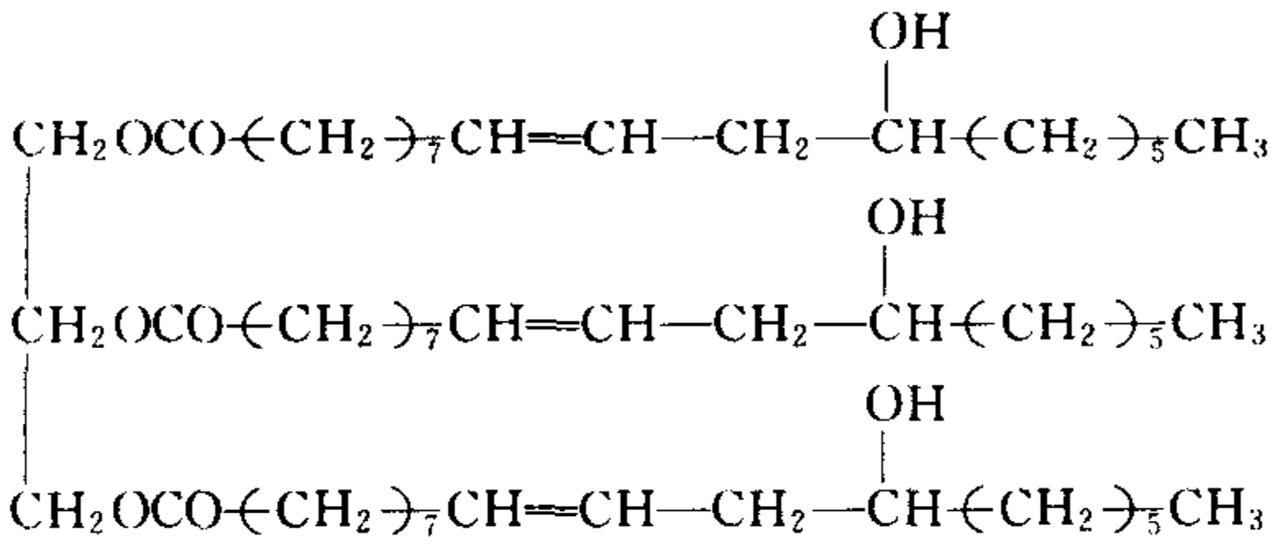
由 PCL 制得的聚氨酯硬泡还具有良好的耐温性能。例如，由 TMP 为起始剂的 PCL 与 PAPI 反应制得的聚氨酯泡沫塑料，在 204℃维持 24h 失重仅 3%，312h 其失重为 17%；在 149℃压缩强度为 1.49MPa，在 204℃压缩强度为 0.63MPa。

4.4 天然产物多元醇

4.4.1 蓖麻油及其衍生物

天然农副产品蓖麻油是一种含多个羟基的化合物，在油漆涂料工业中已广泛应用。在聚氨酯工业发展初期，曾普遍使用蓖麻油及其醇解衍生物作为聚氨酯泡沫塑料的多元醇原料。目前在泡沫塑料配方中使用蓖麻油已不普遍。

蓖麻油是脂肪酸的甘油酯，其中含 70%左右的甘油三蓖麻油酸酯和 30%甘油二蓖麻油酸酯单亚油酸酯。即脂肪酸中含 90%蓖麻油酸（9-烯基-1,2-羟基十八酸），还有 10%是不含羟基的油酸和亚油酸。蓖麻油酸上含有 1 个羟基。蓖麻油的结构式如下：



从蓖麻油的化学结构看，它是一种多羟基化合物，具有长链脂肪基，因此制得的聚氨酯制品具有良好的耐水性及柔韧性。

蓖麻油的羟值为 163mgKOH/g，羟基含量为 4.94%，分子量与官能度之比（当量）为 345。按羟值推算，可以认为蓖麻油含 70%的三羟基甘油酯和 30%的二羟基甘油酯，羟基平均官能度为 2.7。经活性白土漂制后的蓖麻油无色或浅黄色透明，酸值 1～2mgKOH/g。

通过加入乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇甚

至是低分子量聚醚多元醇进行醇解和酯交换，可得到不同羟值、官能度和分子量的蓖麻油衍生物。酯交换反应一般在 200～220℃温度范围，加催化剂促进醇解的进行。

例如，蓖麻油与甘油进行醇解（酯交换）反应，可得到甘油单蓖麻油酸酯和甘油双蓖麻油酸酯。酯交换反应得到的蓖麻油衍生物，不仅增加了羟值和官能度，而且因为伯羟基含量的增加，提高了产物的反应活性。

这些蓖麻油醇解产物多元醇已广泛应用于涂料，可用于聚氨酯硬泡和半硬泡。纯蓖麻油与异氰酸酯反应一般可制得半硬泡；为了能用于聚氨酯硬泡，一般需增加蓖麻油衍生物的官能度，得到高羟值产物。

4.4.2 植物油多元醇

通常，在植物和动物中天然存在的油及脂肪是不溶于水的疏水性化合物，主要是脂肪酸甘油酯，即甘油三酸酯。天然油脂中复杂的甘油三酸酯混合物在合适的条件下经过一系列化学反应如水解、酯交换、皂化、加氢、环氧化以及胺化反应，油脂即转化为聚氨酯的一种原料。

植物油是自然资源，近年来，国外少数公司充分利用价格比较低廉的植物油如大豆油、棕榈油为原料，开发了一系列植物油多元醇，代替石油化工资源的聚醚多元醇，主要用于聚氨酯硬泡的原料。

美国的大豆资源比较丰富，研究人员采用大豆油为原料，进行环氧化和羟基化，制备了具有足够高的羟值、而分子量和黏度不是太高的大豆油多元醇，并用它制备了用于绝热、建筑隔音隔热的聚氨酯硬泡。这种大豆油多元醇价格与以石化产品为基础的普通聚醚多元醇相近。

成立于 1998 年的美国 Urethane Soy Systems Co. （USSC 公司），开发了由大豆油制得的多元醇 SoyOyl，其应用范围几乎与由石油衍生物生产的聚醚多元醇相同，年生产能力达 20 多万吨。

据说已用于模塑卡车扶手等的软质泡沫部件，并有望用于屋顶及建筑硬泡。据称采用这种多元醇能降低软泡及硬泡材料成本的5%。

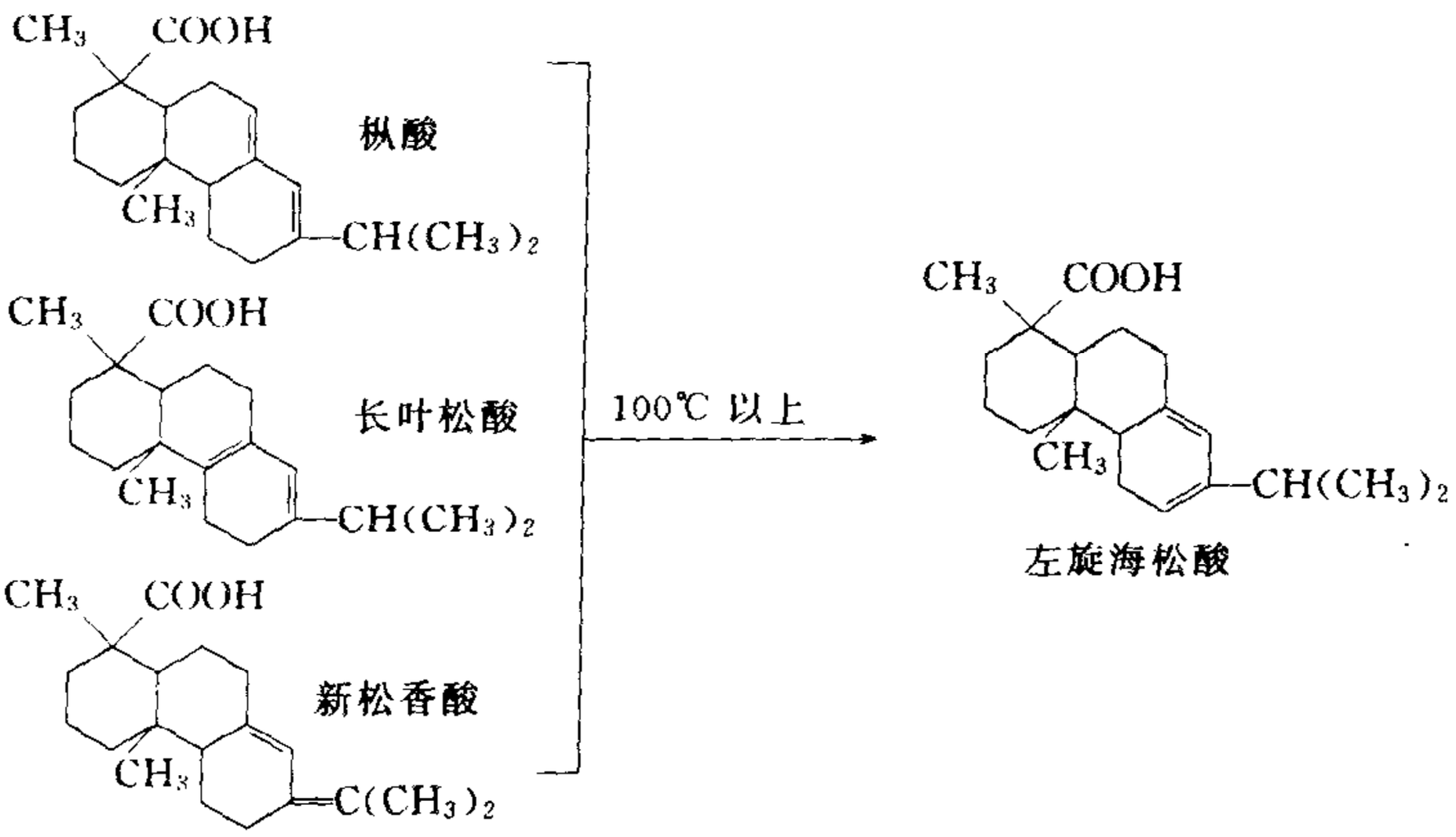
马来西亚是全球最大的棕榈油生产地，该国研究人员将棕榈油进行改性，采用了成本效率和革新的多元醇生产工艺，制得了一系列棕榈油多元醇，增加了资源利用效率。在这种天然油多元醇生产中，省能、无危险性、无废物产生，使得该工艺成本更低、效率高，并对环境无污染。例如马来西亚 Maskimi 公司开发了称之为“天然油多元醇”（NOP）的棕榈油多元醇。目前 Maskimi 公司的 NOP 产品，其官能度范围为 2.5～3.0，更高官能度的 NOP 也在开发；并把其天然油多元醇应用于聚氨酯硬泡领域，包括电冰箱、建筑、绝热板材、喷涂泡沫、预制轻质屋顶、装饰/结构泡沫、大块泡沫、管道保温隔热、船舶水上等，还用于胶黏剂、弹性体等。正在力图合成基于棕榈油的具有足够高分子量的聚酯多元醇，以用于生产软泡。

还有由植物油及海产油与其它产品结合制低聚物多元醇的报道。这些油化学多元醇具有刚性结构和合宜的羟值，用于制备硬质聚氨酯泡沫塑料时，CFC、HCFC 及戊烷容易溶解在这些多元醇中。

4.4.3 松香酯多元醇

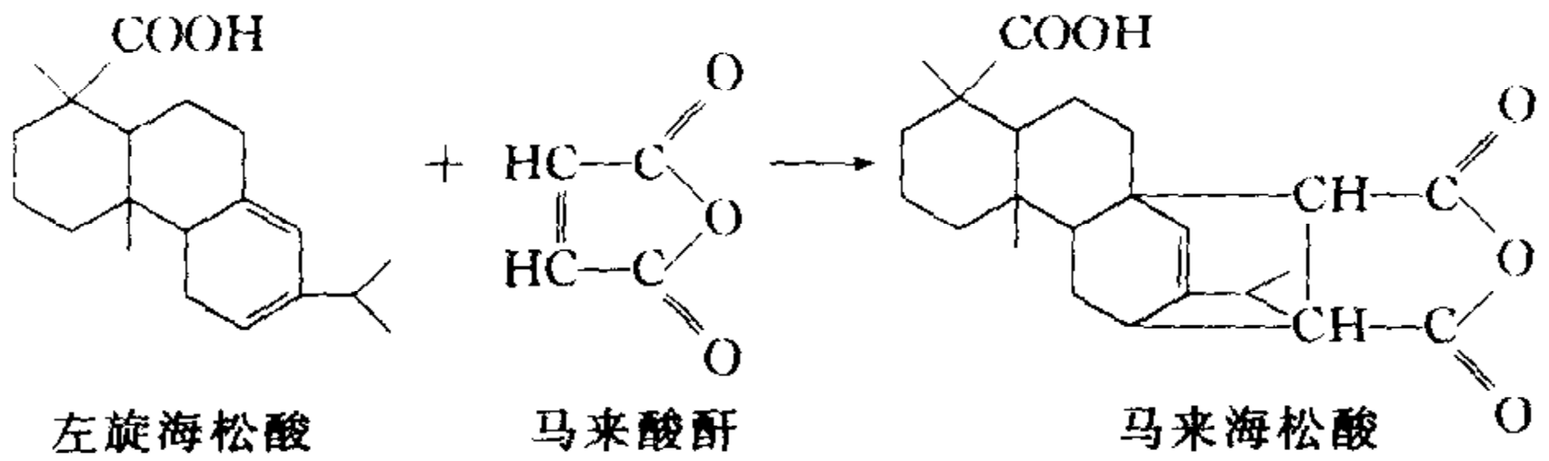
以林产品天然松香树脂为原料的松香酯多元醇也可作为聚氨酯硬质泡沫塑料的原料，泡沫塑料性能与聚醚多元醇为原料的相当，价格上也有竞争力，在硬质泡沫塑料中有一定的应用。

松香是一种组成很复杂的稠合杂环天然化合物的混合物，大部分松香分子结构中含一个羧酸基团，其中只有含量很少的左旋海松酸能在室温下与顺丁烯二酸酐反应，生成马来海松酸。当温度升高至 100℃以上时，枞酸型松香（包括枞酸、长叶松酸、新松香酸）发生异构化反应，生成左旋海松酸，反应式如下：

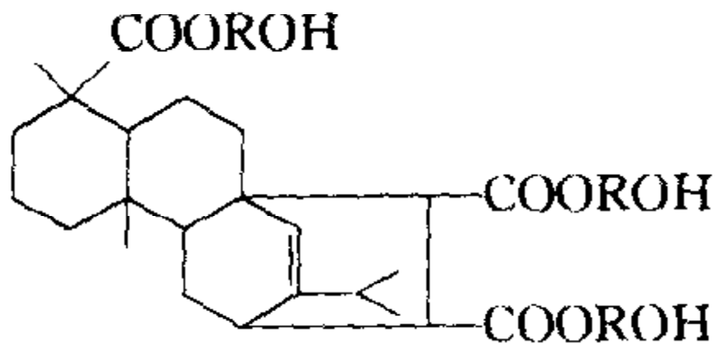


生成的左旋海松酸与马来酸酐（顺丁烯二酸酐）发生 Diels-Alder 加成反应，生成以马来海松酸为主要成分的马来酸酐改性松香（马来松香酯）。马来海松酸分子中有 3 个羧基官能团，与过量二醇发生反应，制得松香酯多元醇，有时也称为“松香聚酯多元醇”。

在松香与顺丁烯二酸酐的摩尔比为 1∶(0.75～1)，反应温度为 180℃，反应时间 3h，反应达到平衡。



马来松香与多元醇在氮气保护下进行酯化反应，当酸值降到 5mgKOH/g 时，停止反应。通过改变马来松香与多元醇的比例及多元醇的组成可得到不同羟值的马来松香酯多元醇。



松香与马来酸酐的反应，以及酯化反应可连续进行。例如，将

脂松香在氮气保护下熔化，加入一定量的马来酸酐，在160～200℃下进行加成反应。待反应结束后，向反应体系中加入过量的二甘醇和催化剂，在200℃左右反应，当酸值小于2时，减压回收过量的二甘醇，即得马来松香二甘醇酯多元醇。实际上所得的松香酯多元醇中除了马来松香二甘醇酯多元醇，还含少量二甘醇的三环二萜单酸酯及少量中性物，是一种复杂的混合物。

由不同的配方制备的马来松香二甘醇酯多元醇的性质见表4-36。

表4-36　不同配方制备的端羟基马来松香酯的性质

羧基/羟基摩尔比	羟　　值	黏度/Pa·s
1∶2.72	258	31
1∶2.77	337	48
1∶3.0	361	18
1∶3.14	365	32
1∶3.3	418	28

此法还可制备马来海松酸N210聚醚酯多元醇。

由于松香含稠合杂环结构，马来松香酯多元醇本身具有良好的耐热性能，200℃温度不失重。见图4-12。

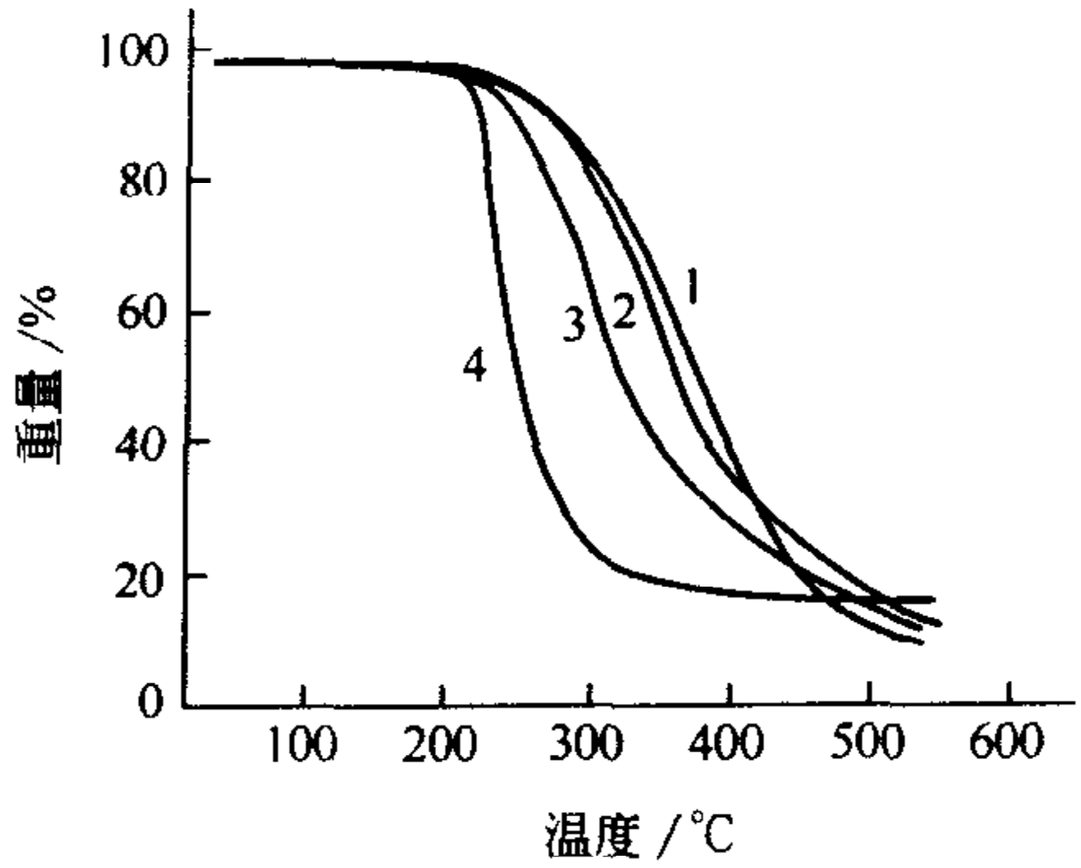


图4-12　不同结构类型多元醇的热失重曲线

1—纯马来海松酸二甘醇酯；2—马来松香二甘醇酯；3—松节油马来酸酐加成物二甘醇酯多元醇；4—聚醚多元醇635

由上述松香酯多元醇单独作为多元醇原料，或者与普通 635 蔗糖聚醚多元醇混合作为多元醇原料，制得的聚氨酯硬泡及 PIR 硬泡具有优异的耐热性能。马来松香酯多元醇能改善聚醚多元醇体系聚氨酯硬泡的耐热性。研究表明，合成马来松香酯多元醇中的二元醇分子量越小，所得聚酯及聚氨酯硬泡的耐热性越好。

分别以马来海松酸与乙二醇、二甘醇、三甘醇和 N210 聚醚反应制得的多元醇为基，与 PAPI 反应制备一系列马来海松酸酯型硬质聚异氰脲酸酯泡沫塑料（PAPI 指数为 3）。它们的热失重曲线见图 4-13。

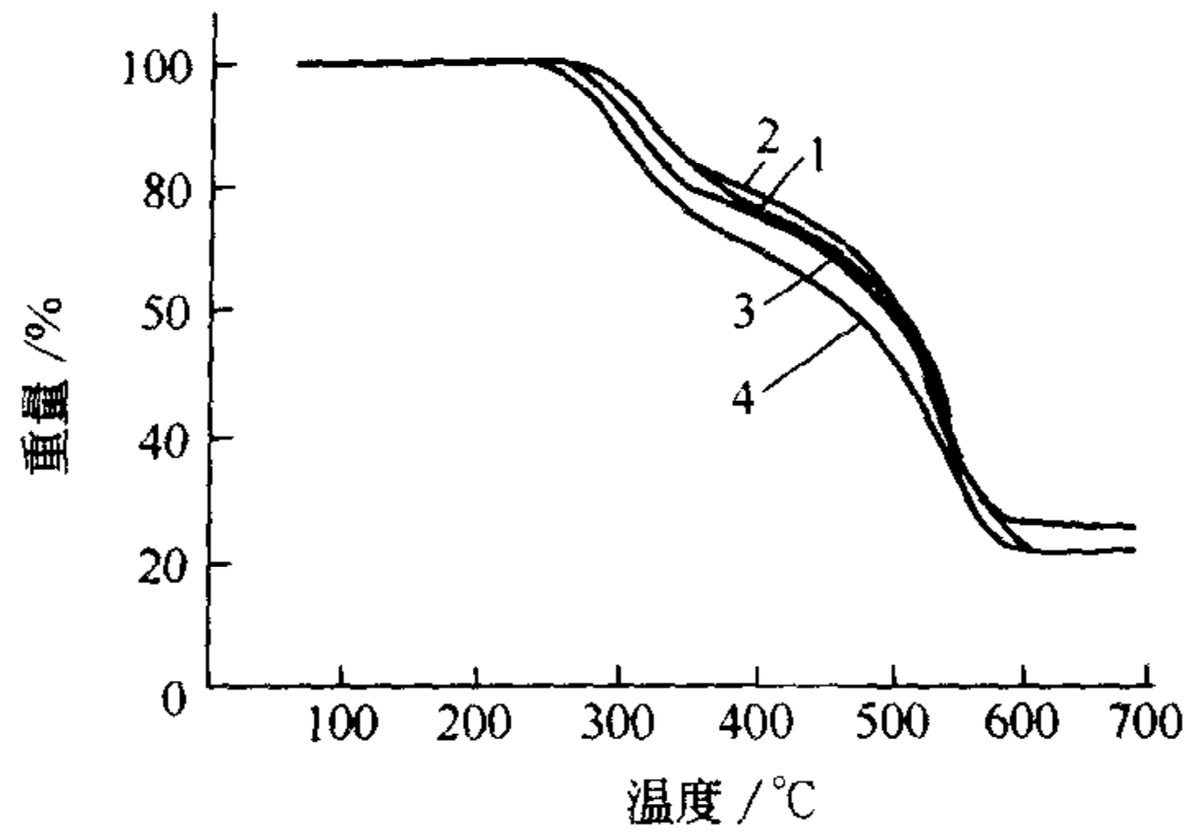


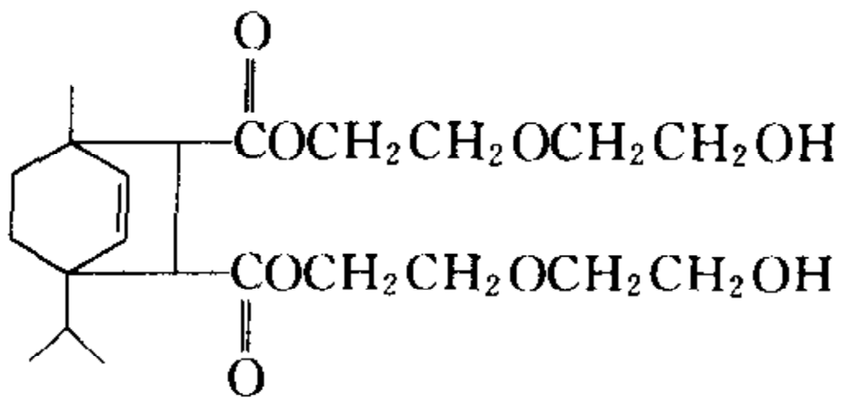
图 4-13　马来海松酸酯基 PIR 硬泡的热失重曲线

1—马来海松酸乙二醇酯；2—马来海松酸二甘醇；

3—马来海松酸三甘醇酯；4—马来海松酸 N210 聚醚酯

由图 4-13 可以看出，以热稳定性最好的马来海松酸乙二醇酯多元醇制备的硬泡的热稳定性也是最好的。而马来海松酸聚醚 N210 酯多元醇制得的硬泡，由于分子中含有较多的热稳定性较差的醚氧键结构，导致了以它为基的硬泡的热稳定性相对最差。由图 4-13 还可以看出，每个曲线都呈现两个不同阶段序热失重过程，其中第一阶段的热失重主要是由多元醇组分热分解所致，而第二阶段热失重则主要由多异氰酸酯组分热分解所控制。

松节油马来酸酐加成物二甘醇酯多元醇也是一种复杂的混合物，具有双环二酸酯结构，其主体结构为：



由于杂环少、官能度低，由松节油与马来酸酐和二甘醇合成的酯多元醇的耐热性低于松香酯多元醇的耐热性。

主要参考文献

1 于剑昆．国外低不饱和度聚醚多元醇的制备概况［J］．化学推进剂与高分子材料，1998，(6)：13～17

2 秦志燕，巴启仪．新型高分子量聚醚［J］．聚氨酯工业，1996，11 (4)：7

3 Mispreuve H，et al. Journal of Cellular Plastics，1995，31 (5)：414

4 宣美福．高回弹聚氨酯泡沫的改进［J］．黎明化工，1998，(3)：4

5 秦志燕，巴启仪．新型高分子量聚醚．聚氨酯工业，1996，11 (4)：7

6 祝春蕾，杨培强，周宇清．低不饱和度聚醚在软泡中的应用研究．化学推进剂与高分子材料，2003，(2)：8～11

7 大卫·和．新型聚醚聚氨酯鞋底［A］．聚氨酯中国'95国际会议论文集［C］．北京：1995，339

8 李茂元．聚合物多元醇的生产技术．Utech Asia/PU Chima 2002 深圳聚氨酯国际会议论文集，2002，27～31

9 韩怀强．聚合物多元醇合成与应用．聚氨酯工业，2001，16 (4)：1～5

10 蒋树会．高固含量接枝聚醚质量影响因素探讨．聚氨酯工业，2001，16 (3)：41～44

11 徐红岩．聚脲多元醇的现状及进展情况．聚氨酯工业．1993，(2)：36

12 张田林，杨东芳，李再峰．高活性阻燃聚醚多元醇的合成．聚氨酯工业，2003，18 (2)：14～17

第5章　助　　剂

聚氨酯泡沫塑料是由液体原料通过在较短的时间内反应转变成最终制品的，为了制得合乎要求的制品，除了聚醚（或/及聚酯）多元醇、多异氰酸酯主原料，配方中一般采用多种助剂，包括催化剂、泡沫稳定剂（表面活性剂）、发泡剂、阻燃剂、抗氧剂以及颜料等。这些助剂用量虽不大，有些却是必不可少的，对制品的性能影响较大。

5.1　催　化　剂

在聚氨酯泡沫塑料发泡体系中，存在多种化学反应，这些反应可同时进行，也有先后进行，非常复杂。不但有异氰酸酯和多元醇、水等活性氢物质的反应，而且还可以存在异氰酸酯的自聚合反应（一般在PIR硬泡制造中）。

有机异氰酸酯化合物含有高度不饱和键的异氰酸酯基团（—N=C=O），因而化学性质非常活泼。氧和氮原子上电子云密度较大，其中氧原子电负性最大，是亲核中心，吸引氢原子而成羟基；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。催化剂对异氰酸酯与含活性氢的化合物的催化机理比较复杂。其中叔胺催化剂的催化机理可认为是：碱性的叔胺化合物对C^+离子进行亲核性进攻，形成活性过渡化合物，这个过渡化合物很容易与活性氢化合物反应，碱性催化剂从过渡化合物上脱离，继续与另一个异氰酸酯分子形成活性过渡化合物。

在泡沫塑料生产中，异氰酸酯与多元醇以及异氰酸酯与水的反应是主要反应，均产生大量的热量，使反应体系的温度升高，促使泡沫塑料的固化。其中泡沫塑料主体原料异氰酸酯与多元醇的反应是链增长主反应，又称凝胶反应，使得液体物料黏度急促变大直至

固化。示性反应式如下：

$$RNCO+R'OH \longrightarrow RNHCOOR'$$

异氰酸酯和水的反应又称发泡反应，产生的二氧化碳是软质聚氨酯泡沫塑料及部分硬质聚氨酯泡沫塑料的泡孔气体的来源。

$$2\ R{-}NCO+H_2O \longrightarrow RNHCONHR+CO_2$$

异氰酸酯和水反应，生成二氧化碳和取代脲。这个反应的第一步是生成一个不稳定的中间体——氨基甲酸；第二步，氨基甲酸分解生成二氧化碳和取代脲。水和异氰酸酯的反应与仲羟基和异氰酸酯的反应速度相当。而氨基甲酯的分解速度在 100℃ 以上大大加快。

在泡沫塑料制造中，必须使这两个反应达到平衡，才能制得性能优良的制品。如果发泡反应先于凝胶反应进行，而黏度增长过慢，大部分气体在凝胶反应完成之前产生，这将导致小泡并成大泡并逃逸，轻则影响泡沫制品的强度和撕裂等性能，重则导致反应过程的泡沫塌泡，得到的是密度较大的非均匀固结物。另一方面，若凝胶反应大大快于发泡反应，则黏度增长过快，在产生足够的气泡之前物料就凝胶固化了，将导致泡沫塑料密度较高，也同样得不到满意的泡沫塑料。

从泡沫塑料的性能要求来说，必须使这两个主要反应达到这样的平衡，即发泡反应完成的时候也就是泡沫网络骨架树脂的强度达到足以使小气泡包陷在内的程度。一般需用催化剂对复杂的反应进行调整，使它们得以达到某种程度的平衡。另外，催化剂也促进各种反应的进行，可以使泡沫塑料生产的周期缩短。

在模塑发泡中，物料的黏度在初期不能增长太快，以使得物料能流到模腔的每个角落；而物料膨胀充满整个模子时，凝胶反应应该完成。即凝胶反应要起始慢而结束快，催化剂在这里是关键因素。

催化剂在聚氨酯泡沫塑料的制造中是非常重要的助剂。为了调节反应速度，不论采取何种工艺，在聚氨酯泡沫塑料制造中都必须使用催化剂。因为异氰酸酯和聚醚（聚酯）多元醇及异氰酸酯和水

的反应在常温下反应速度较慢，而在聚氨酯泡沫塑料制造过程中发泡反应和凝胶反应一般需在短期内达到平衡，以使泡沫塑料成型，就必须用催化剂加速反应。并且由于不同种类的催化剂对不同反应的催化活性不同，一般需采用2种甚至2种以上的催化剂控制各种反应的程度，以满足不同的制造工艺、不同品种的需要。

可用作聚氨酯的催化剂品种很多，按其化学结构类型基本可分为叔胺类催化剂和金属有机化合物类两大类，在聚氨酯泡沫塑料生产中使用的催化剂主要是叔胺类催化剂和有机金属锡催化剂。通过大量的研究证明，叔胺类催化剂对发泡反应的催化效力大于对凝胶反应的效力，有机锡类催化剂对凝胶反应的效力更明显些。

5.1.1 叔胺类催化剂

5.1.1.1 品种及催化活性

叔胺类催化剂是聚氨酯泡沫塑料最常用的一大类催化剂，大部分叔胺催化剂对聚氨酯泡沫合成中的异氰酸酯与水和异氰酸酯与多元醇这两个主要反应都有催化作用，但不同的胺类化合物其催化活性不同。

作为聚氨酯催化剂的叔胺类化合物品种很多，根据其化学结构，可分为脂肪胺类、脂环胺类和芳香胺类等几类。

脂肪族胺类催化剂有：*N*,*N*-二甲基环已胺、双（2-二甲氨基乙基）醚、三亚乙基二胺、*N*,*N*,*N*′,*N*′-四甲基亚乙（或丙、丁）基二胺、*N*,*N*,*N*′,*N*″,*N*″-五甲基二亚乙基三胺、三乙胺、*N*,*N*-二甲基苄胺、*N*,*N*-二甲基十六胺等。

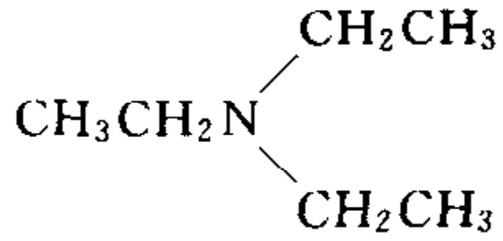
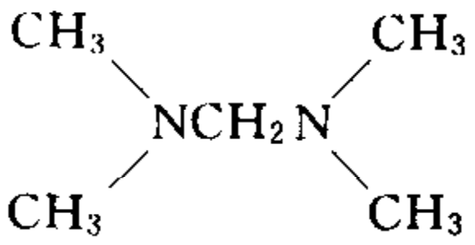
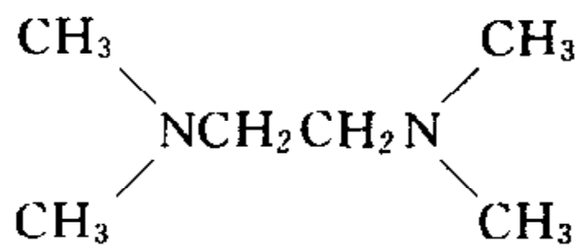
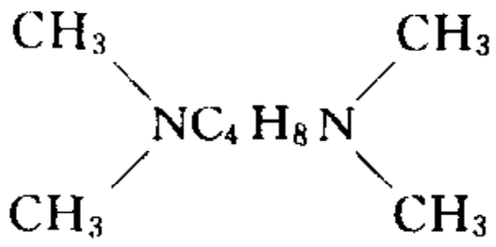
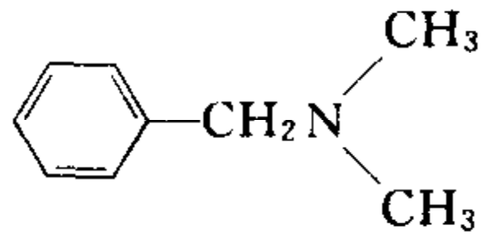
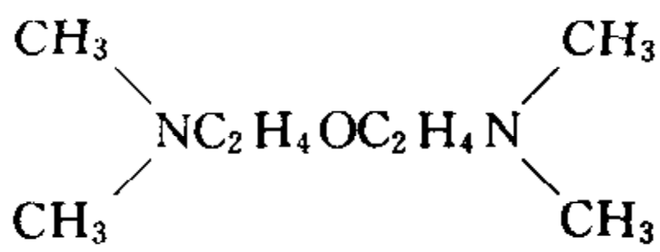
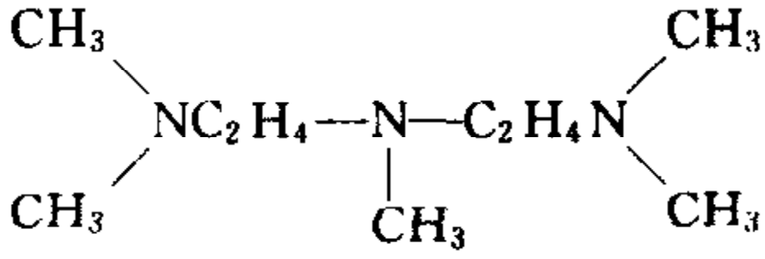
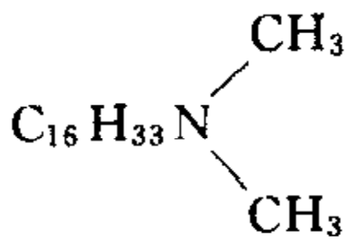
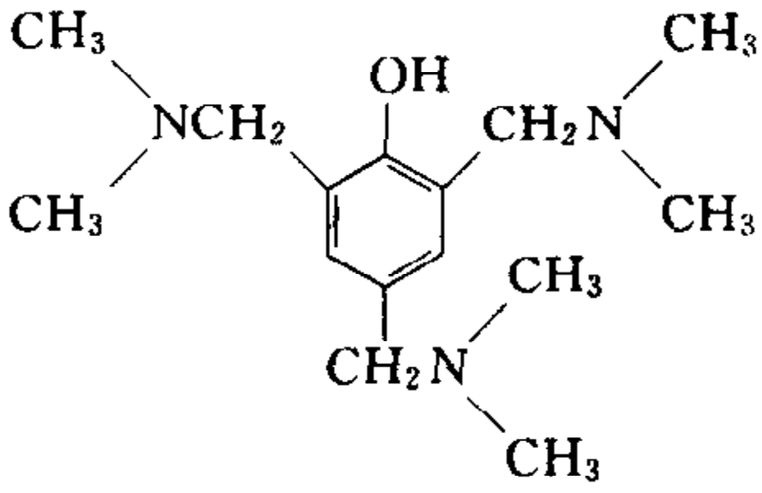
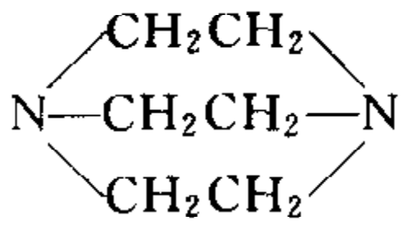
脂环族胺类有：三亚乙基二胺、*N*-乙基吗啉、*N*-甲基吗啉、*N*,*N*′-二乙基哌嗪、*N*,*N*′-二乙基-2-甲基哌嗪、*N*,*N*′-双-(α-羟丙基)-2-甲基哌嗪、*N*-2-羟基丙基二甲基吗啉等。

醇胺类化合物催化剂有三乙醇胺、*N*,*N*-二甲基乙醇胺等。醇胺是一类反应型催化剂，可与其它高活性催化剂配合使用。三乙醇胺同时还是模塑泡沫交联剂。

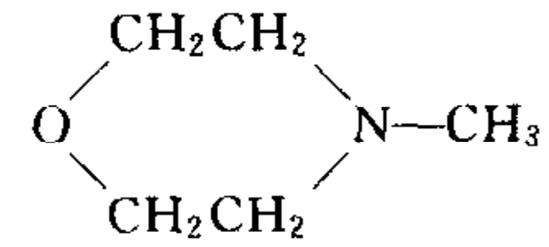
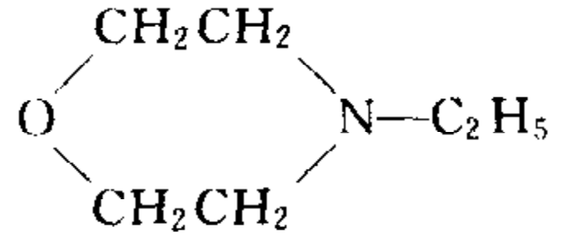
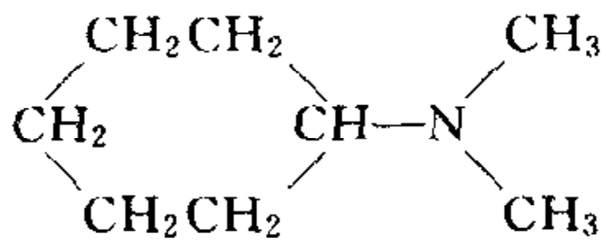
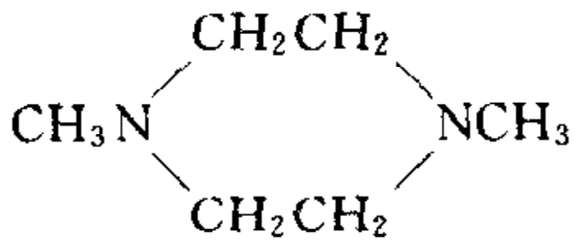
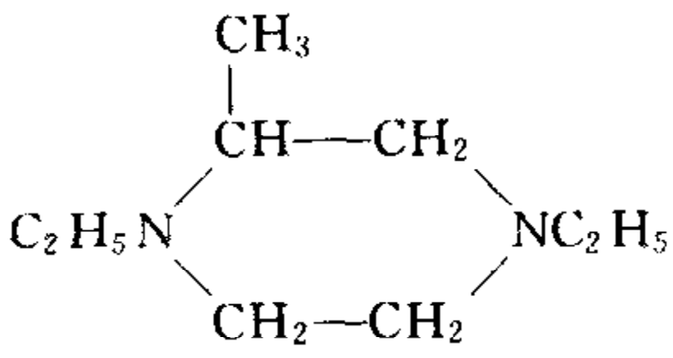
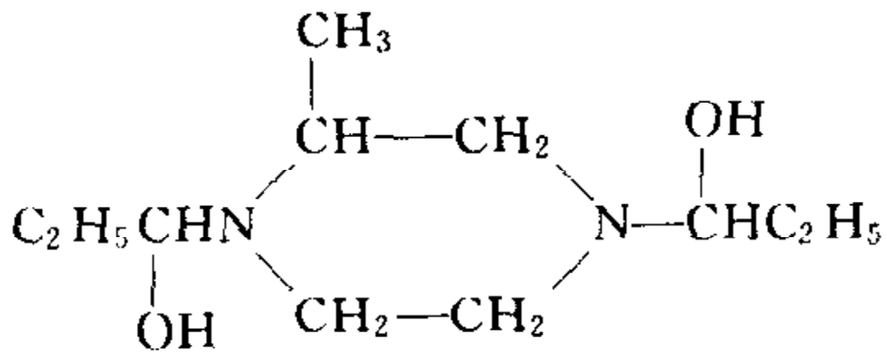
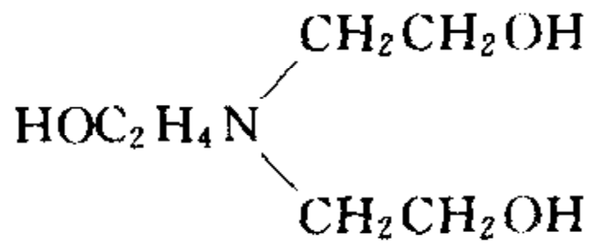
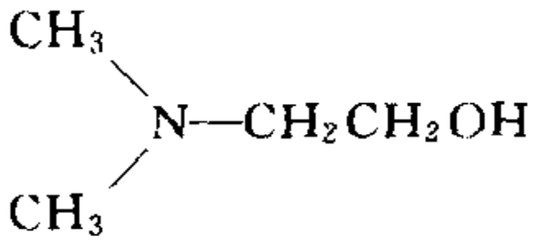
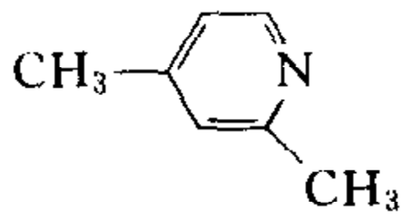
芳香族胺类有吡啶、*N*,*N*′-二甲基吡啶。

部分叔胺类催化剂的结构式列于表5-1中。

表 5-1　叔胺催化剂的结构式

化学名称	结构式
三乙胺	
N,*N*,*N*′,*N*′-四甲基亚甲基二胺	
N,*N*,*N*′,*N*′-四甲基亚乙基二胺	
N,*N*,*N*′,*N*′-四甲基亚丁基二胺	
二甲基苄胺	
双(2-甲基氨基乙基)醚	
N,*N*,*N*′,*N*″,*N*″-五甲基二亚乙基三胺	
N,*N*-二甲基十六烷基胺	
2,4,6-(二甲氨基甲基)苯酚	
三亚乙基二胺	

续表

化学名称	结构式
N-甲基吗啡啉	
N-乙基吗啡啉	
N,*N*-二甲基环己胺	
N,*N*′-二甲基哌嗪	
N,*N*′-二乙基-2-甲基哌嗪	
N,*N*′-双(α-羟丙基)2-甲基哌嗪	
三乙醇胺	
二甲基乙醇胺	
二甲基吡啶	

特别是反应初期的催化效力对于聚氨酯泡沫塑料工业化生产是很有利的。我们知道，软质聚氨酯泡沫塑料的生产工艺对催化剂的

依赖性很大，因为它的反应物的官能度比较低，产物的交联度较硬质泡沫塑料小，相对硬泡来说，软泡泡孔网络达到一定强度所需的时间比较长，而泡沫塑料的开孔率很高。因此需催化剂促进NCO—OH 和 NCO—H_2O 反应，使得聚合物的分子量迅速增长，同时反应产生气体，聚合物黏度很快上升，泡沫体积也迅速膨胀并固化定型。

催化剂活性可以从泡沫体上升时间及反应放出的热量等来评价。

叔胺的分子结构和碱性对催化活性有很大影响。影响叔胺类催化剂对聚氨酯反应的催化作用的因素主要有：碱性，N 原子上取代基的空间位阻，用量。

研究发现，异氰酸酯和活性氢化合物的反应能被碱性物质所催化。碱性越大，催化活性越高。当胺分子带有推电子取代基时，会使氮原子上的电子云密度增加，碱性增加，离解常数负对数 pK_a 增加，催化活性增加；反之，当 N 原子连接吸电子取代基时，则会使氮原子的电子云密度下降，碱性降低，催化活性降低。有的研究者认为，可以把胺类催化剂的碱性作为衡量胺类催化剂活性的主要标准。图 5-1 显示出 6 种催化剂的浓度和 pH 值对催化活性的影响。

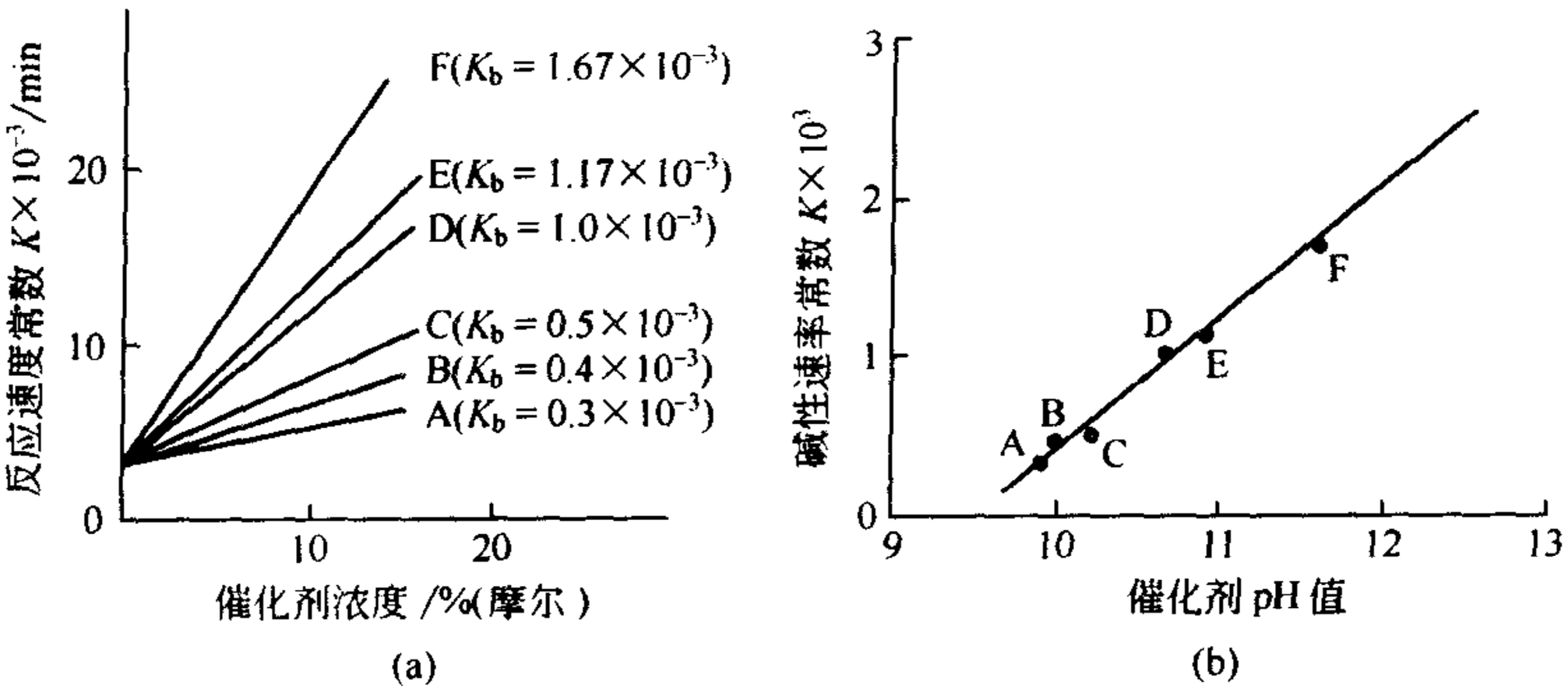


图 5-1　催化剂浓度和 pH 值对反应速率的影响

A—*N*-(α-羟丙基）二甲基吗啉；B—*N*-甲基吗啉；C—*N*,*N*′-双（2-羟丙基)-2-甲基哌嗪；D--*N*,*N*″-二乙基-2-甲基哌嗪；E—二甲基乙醇胺；F—三乙胺

除了胺的碱性以外，胺的分子结构对催化活性也有很大影响。叔胺化合物分子的 N 原子上所带取代基的空间位阻越小，催化活性越高；若 N 原子上连有位阻较大的基团，其催化活性降低，这可能是由于位阻较大的基团使得 N 原子不易接近 NCO 中的羰基。

国外有个早期的研究，将苯基异氰酸酯和 1-丁醇在甲苯中于 40℃反应，研究了几种催化剂的相对催化活性，位阻和碱性综合作用对催化活性的影响见表 5-2。从表 5-2 可以看出，虽然 *N*,*N*,*N*′,*N*′-四乙基亚甲基二胺的离解常数负对数（pK_a）高于其它催化剂，但由于氮原子上 4 个乙基的空间位阻作用，使它的催化活性大大下降。三亚乙基二胺是具有特殊化学结构的叔胺，它的 2 个氮原子连接在 3 个亚乙基上，形成结构非常紧密且对称的双环分子的笼式构造，完全暴露的氮原子上的一对空电子更容易接近 NCO 基团，生成极不稳定的络合物，对异氰酸酯的反应起到强烈的催化作用。

表 5-2　胺类结构对催化剂活性的影响

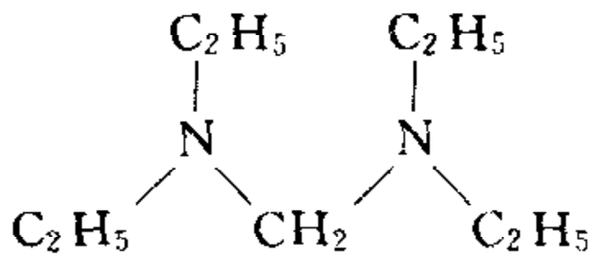
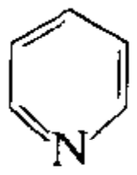
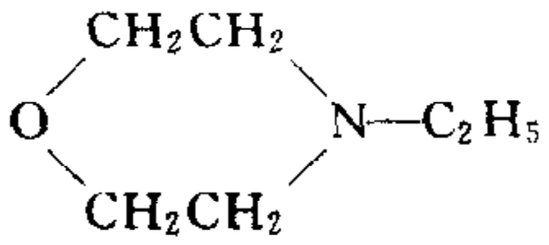
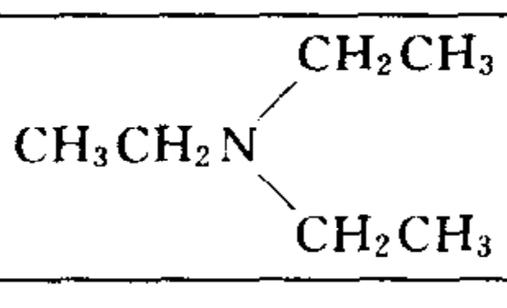
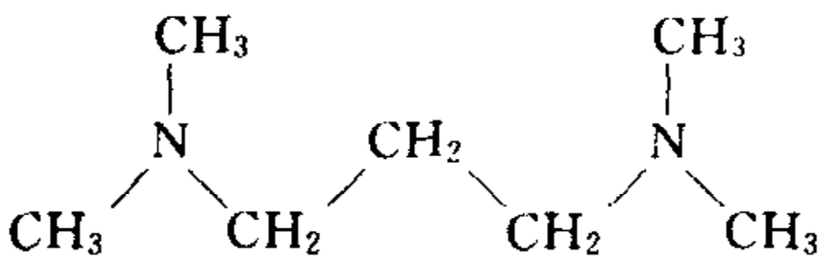
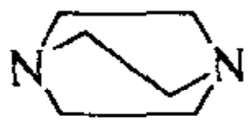
催化剂名称	化学结构式	碱的离解度常数	相对活性
N,*N*,*N*′,*N*′-四乙基亚甲基二胺		10.8	0.085
吡啶		5.29	0.25
N-乙基吗啉		7.70	0.68
三乙胺		10.65	3.32
N,*N*,*N*′,*N*′-四甲基丙二胺		9.8	4.15
三亚乙基二胺		8.6	23.9

表 5-3 为几种催化剂在常温（23℃）下对苯基异氰酸酯和水有机溶液以及苯基异氰酸酯和乙基己醇溶液的催化活性比较。由表 5-3 可知，三亚乙基二胺的催化活性最高。

表 5-3　苯基异氰酸酯和水及乙基己醇的反应速度常数

催 化 剂	pK_a	2-乙基己醇-苯	水-二氧六环
无	—	0.14	0.006
三乙胺	3.36	1.9	0.24
三亚乙基二胺	5.40	7.8	0.64
N,*N*′-二甲基哌嗪	5.71	1.56	0.23
N-乙基吗啉	6.49	0.58	0.12

注：苯基异氰酸酯 0.072mol；2-乙基己醇 0.072mol；水 0.036mol；催化剂相对于异氰酸酯的摩尔分数为 2%。

在剂量很小时，当催化剂用量增加，即其在物料中的浓度增加，则反应速度明显增加。但催化剂用量增加到某一程度，再增加用量对反应速度的加快作用不大。考虑到催化剂的价格一般比主料的价格高，所以一般根据反应需要选择一个较为合适的用量。

采用相同的主原料、不同品种和用量的催化剂，得到的聚氨酯泡沫塑料物性可能相差很大。所以一般需通过复杂的筛选试验，确定合适的催化剂。除了催化活性和对泡沫性能的影响外，选用催化剂还要考虑其蒸汽压、在物料中的溶解度、气味、价格、在泡沫中的残留是否影响性能等。

5.1.1.2　重要的胺催化剂及其用途

催化剂对改变工艺参数起着很大的作用，因为改变异氰酸酯和聚醚的品种远不如改变催化剂的品种来得方便，而胺类催化剂品种繁多，选择的范围较宽。表 5-4 列举了一些常用的胺催化剂及其在各类泡沫制品中的用途（以美国气体化工产品公司等的牌号为例）。

表 5-4　重要的胺催化剂品种及用途

品　　种	模塑软泡	聚醚软块泡	半硬泡	硬泡	鞋底及CASE	产　品　描　述
双(2-二甲氨基乙基)醚(A-1)	○	○	○	○		发泡催化剂，70%双(二甲氨基乙基)醚与30%二丙二醇(DPG)的混合物。美国气体产品公司牌号 Dabco BL-11，OSi 公司牌号 Niax A-1，Nitroil 公司牌号 PC Cat NP90
A-1 延迟催化剂	○	○	○			延迟性发泡催化剂，酸封闭的 A-1。气体公司牌号 Dabco BL-17
Dabco BL-22	○		○	○		发泡催化剂，促进开孔泡沫
Dabco BLV		○				平衡性催化剂，Dabco 33-LV 与 Dabco BL-11 的 3/1 混合物，用于连续法软块泡
三亚乙基二胺	○	○	○	○	○	强凝胶催化剂，晶体。气体公司的经典催化剂，牌号 Dabco；Nitroil 公司牌号 PC Cat TD100
Dabco 33-LV	○	○	○	○	○	多用途凝胶催化剂，33% Dabco固体＋67%二丙二醇(DPG)。Osi 公司牌号 Niax A-33，Nitroil 公司牌号 PC Cat TD33
Dabco CS90		○				平衡性催化剂，用于连续法软块泡
Dabco R-8020	○	○	○	○		凝胶催化剂，20% Dabco 固体＋80% Dabco DMEA
Dabco S-25			○	○	○	凝胶催化剂，25% Dabco 固体＋75% 1,4-丁二醇
Dabco 8154	○	○	○	○		Dabco 基延迟反应凝胶催化剂

续表

品　　种	模塑软泡	聚醚软块泡	半硬泡	硬泡	鞋底及CASE	产　品　描　述
Dabco EG			○	○	○	强凝胶催化剂，33% Dabco 固体＋67%乙二醇
二甲基乙醇胺	○	○	○			弱平衡催化剂，提供较早乳白时间。简称 DMEA
N-乙基吗啉		○				用于聚酯块泡，牌号 Dabco NEM、PC Cat NEM
N-甲基吗啉		○				用于聚酯块泡，牌号 Dabco NMM、PC Cat NMM
二吗啉基二乙基醚			○		○	单组分泡沫、CASE 及湿固化泡沫体系。Nitroil 公司牌号 PC Cat DMDEE
N-甲基咪唑	○	○	○	○	○	适用于各种交联反应，特用于延迟起发泡沫及改善固化。Nitroil 公司牌号 PC Cat NMI
1，2-二甲基咪唑	○	○	○	○	○	Nitroil 公司牌号 PC Cat DMI。作用同 NMI
1，4-二甲基哌嗪	○	○				在模塑块泡中有利于表皮形成，也用于聚酯块泡。Nitroil 公司牌号 PC Cat DMP
Dabco T	○	○	○			发泡催化剂，低烟雾及低污染 PVC
Dabco TMR			○	○		胺系三聚催化剂
Dabco TMR-2			○	○		胺系延迟性三聚催化剂
Dabco TMR-3			○	○		胺系延迟性三聚催化剂
Dabco TMR-4			○	○		用于现场灌注的三聚催化剂，提供优异流动性的早期乳白
Dabco TMR-30			○	○		胺系三聚催化剂

续表

品　　种	模塑软泡	聚醚软块泡	半硬泡	硬泡	鞋底及CASE	产　品　描　述
Dabco XDM	○		○			低气味表面固化催化剂，吗啉衍生物
Dabco 1027			○		○	非酸封闭，控制活性催化剂，37%有效成分＋EG，用于EG扩链的聚酯及聚醚体系
Dabco 1028			○		○	有效成分30%（与1027同）＋BD，用于BD扩链体系
Dabco 8264		○				用于连续软块泡的平衡性催化剂
五甲基二亚乙基三胺			○	○		发泡催化剂。Nitroil公司牌号PC Cat PMDETA，气体公司牌号Polycat 5
二甲基环己胺			○	○		凝胶催化剂，简称DMCHA。气体公司牌号Polycat 8，Nitroil公司牌号PC Cat DMCHA，高活性且经济。PC Cat NP33R为低气味DMCHA
四甲基亚乙基二胺	○	○	○	○		较温和的发泡和交联催化剂。Nitroil公司牌号PC Cat TMEDA
四甲基亚己基二胺				○		交联辅助催化剂。Nitroil公司牌号PC Cat TMHDA
N，*N*′-二甲基苯胺				○		前期流动性、泡孔结构好。Nitroil公司牌号PC Cat NP60
DMP-30［学名：2，4，6-三（二甲胺基甲基）苯酚］				○		三聚催化剂。Nitroil公司牌号PC Cat NP30

续表

品　　种	模塑软泡	聚醚软块泡	半硬泡	硬泡	鞋底及CASE	产　品　描　述
DBU[学名：1，8-二氮杂环-双环(5,4,0)十一碳-7-烯]				○		Nitroil 公司牌号 PC Cat DBU。另外，PC Cat DBU TA 为延迟反应催化剂
Polycat 9	○		○	○		用于硬泡及模塑泡沫的低气味平衡催化剂
Polycat 12	○	○	○	○		模塑泡沫所用表皮固化共催化剂，在聚醚块泡场合增加硬度
Polycat 17			○	○		低烟雾，平衡性催化剂
Polycat 33			○	○		低气味平衡性催化剂，用于硬泡及模塑泡沫
Polycat 41			○	○	○	1，3，5-三（二甲氨基丙基）-六氢化三嗪，三聚催化剂，在含水发泡体系具有优良的发泡能力。Nitroil 公司牌号 PC Cat NP40
Polycat 43			○	○		用于双面层压夹心板的复配三聚催化剂
Polycat 58	○		○		○	用于模塑泡沫的低气味表皮固化催化剂
Polycat 77	○	○	○	○		凝胶及发泡平衡性催化剂，制开孔泡沫

注：有“○”标记的表示催化剂可应用于该泡沫类型。

下面介绍几种最常用的叔胺催化剂。

（一）三亚乙基二胺

三亚乙基二胺正式学名为 1,4-二氮杂双环［2,2,2］辛烷，行业中俗称三乙烯二胺，其结构式为 $N(CH_2CH_2)_3N$，是一种双杂环结构的叔胺催化剂。其常态为白色结晶状固体，相对密度（28℃）为 1.14。纯品熔点 154℃，沸点 174℃，易升华，易吸潮，可溶于

多种溶剂。微有胺味，气味较大多数叔胺催化剂小。其蒸汽压50℃时为533Pa，100℃时为7.7kPa。它的碱性并不大，其pK_a值为5.4，在水中的溶解度很大，25℃时100g水中可溶解46g。

在叔胺类催化剂中，三亚乙基二胺是最重要的一个品种，不论在软质、半硬质，还是在硬质聚氨酯泡沫塑料中都被广泛使用。在一步法发泡工艺中，三亚乙基二胺的重要性尤其显著。一步法发泡工艺的开发成功与这个催化剂的发现和研究有密切的关系。一方面由于它的活性高，用量较小；另一方面是它对凝胶反应和发泡反应都有较强的催化作用。

三亚乙基二胺的化学结构很独特，是一种笼状化合物，2个氮原子上连接3个亚乙基。这个双环分子的结构非常密集和对称。从结构可以看出，N原子上没有位阻很大的取代基，它的一对空电子易于接近。在发泡体系中，异氰酸酯首先和它反应生成活性络合物，络合物的性质很不稳定，一旦氨基甲酸酯键生成后，它就会游离出来，有利于更进一步催化。由于这个原因，虽然三亚乙基二胺不是强碱，却对异氰酸酯基和活性氢化合物表现了极高的催化活性，这可从上面的表5-2和表5-3中看出。

三亚乙基二胺在室温时为晶体，使用不方便。在工业生产中，往往将它配制成小分子醇溶液，可用的二元醇有丙二醇、一缩丙二醇、二甘醇、乙二醇等。通常预溶于一缩二丙二醇（或其它小分子醇）中配成质量分数33%的溶液使用。该产品美国气体产品公司的牌号为Dabco33-LV，它是33%的三亚乙基二胺与67%的一缩丙二醇所配制成的叔胺溶液。其它含三亚乙基二胺的催化剂如Dabco R-8020、Dabco EG等，其组成和用途可见表5-4。

这类叔胺-二醇溶液黏度低，不仅加料、与多元醇物料混合方便，而且可使催化剂避免潮解吸水。由于二醇是反应活性成分，若催化剂用量可观，则在计算异氰酸酯用量时需考虑催化剂溶液中少量的二醇消耗异氰酸酯的用量。

在一步法发泡工艺中，三亚乙基二胺的重要性尤其显著。由于它的活性高，用量较小，一般不超过1%；其次它对链增长反应和

发泡反应都有效果。它可以使物料的初期黏度迅速增长，有利于泡沫生长形成网络。

三亚乙基二胺催化剂最早由美国气体产品（Air Products）公司推出，注册商标为 Dabco。在其对该类催化剂系统深入地研究、开发的基础上，该公司推出了几十种以 Dabco 商标注册的叔胺类催化剂。

（二）双（二甲基胺基乙基）醚

双（二甲基胺基乙基）醚［结构式$(CH_3)_2NCH_2CH_2OCH_2CH_2N(CH_3)_2$］是重要的胺类催化剂之一，外观为淡黄色透明液体，闪点64℃，密度（25℃）0.85g/cm^3，可溶于水，它对发泡反应有极高催化活性和选择性。美国联碳公司最早研究开发了双（二甲基胺基乙基）醚，牌号 Niax A-1，后来由美国康普顿公司有机硅（OSI）部门沿用此牌号。它可配成质量分数为 70%的一缩二丙二醇溶液，气体产品公司的产品牌号为 Dabco BL-11。国内 A-1 催化剂也是含双（二甲基胺基乙基）醚 70%的一缩二丙二醇溶液，黏度 4.0～5.5mPa·s，折射率（25℃）1.4346，密度 0.902g/cm^3。

A-1 催化剂主要用于软质聚氨酯泡沫塑料的生产。A-1 对水的催化效力特别强，因此可使泡沫密度降低。它用于控制产生气体的反应的功效约占 80%，用于控制凝胶反应的功效约占 20%。Niax A-1 催化剂的功效大部分用于产气反应，故比较接近于理想的胺催化剂的模式。如果要调节化学反应速度时，改变它的用量，对发气反应的影响大大高于凝胶反应的影响。如果这种改变在锡催化剂的宽容度范围之内，锡催化剂的用量则可完全不用改变就能保持两个化学反应的平衡，从而生产出优质的软质泡沫塑料。这就是说，Niax A-1 能使泡沫塑料的生产宽容度明显的提高，确保在生产中不致因操作不小心或计量系统的微小误差而导致不必要的质量问题。

（三）二甲基环己胺和二甲基乙醇胺

① 二甲基环己胺　二甲基环己胺是一种低黏度的中等活性胺类催化剂，密度（25℃）0.85g/cm^3，闪点 48℃，黏度（25℃）

2mPa·s，不溶于水。目前主要用于硬质聚氨酯泡沫塑料的生产，能对硬泡的发泡反应和凝胶反应提供较平衡的催化性能。但这种催化剂臭味较大。

② 二甲基乙醇胺　二甲基乙醇胺是硬泡常用的催化剂。其结构式为 $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$，在它的分子中有一羟基，能与异氰酸酯基反应，因此它可以结合在聚合物分子上不致像三乙胺那样易挥发。它为液态，密度（25℃）0.85g/cm³，闪点 44℃，黏度（25℃）6mPa·s，羟值 638mgKOH/g。二甲基乙醇胺的催化活性很低，对泡沫上升和凝胶反应影响很小。但它的碱性较强，可以有效地中和发泡组分中的微量酸，特别是异氰酸酯中的酸值，因而就保住了体系中其它有机胺。它的这种低活性和高中和能力好比缓冲剂，在和三亚乙基二胺配合使用时特别有利，这样用低浓度的三亚乙基二胺就可以达到所需的反应速度。可以采用高比例的混合系统，如 80%二甲基乙醇胺和 20%三亚乙基二胺的混合物（即Dabco 8020），在经济上是很合算的。但是它对后期反应的催化作用很小，只适于硬质泡沫塑料的生产。

二甲基乙醇胺作为中等活性的叔胺催化剂，曾大量用于软块泡生产，目前已逐渐被三亚乙基二胺取代。

（四）*N*-乙基吗啉

乙基吗啉是一个中等强度的叔胺催化剂，特别适用于聚酯型软质聚氨酯泡沫塑料的生产。聚酯聚氨酯软泡在衣着、织物片层，鞋制品，高承载耐溶剂的车辆衬垫等领域占有较大市场。由于聚酯多元醇反应活性较强，而且黏度较大，因此只能选用活性较低的催化剂。*N*-乙基吗啉、*N*-甲基吗啉能在泡沫上升达到最高点之后仍能对凝胶反应有较强的催化作用，使泡孔扩至最大程度；而且发泡反应和凝胶反应速度不会因催化剂的浓度不同而有显著的改变；但它的缺点是臭味大。市场上有替代乙基吗啉的聚酯型 PU 软泡催化剂，如美国气体产品公司的 Dabco 2039 是一种含 1,2-二甲基咪唑的、用于聚酯型 PU 软块泡的低气味凝胶胺催化剂，活性是 *N*-乙基吗啉的 2 倍。

（五）胺类三聚催化剂系列

有些胺类催化剂还是良好的异氰酸酯三聚催化剂。三聚催化剂品种较多，包括胺类和有机金属类等类型，其中胺类三聚催化剂是很常用的，这类三聚催化剂用于制造异氰脲酸酯泡沫。异氰脲酸酯泡沫有很好的阻燃性，特别可贵的是在泡沫燃烧时，发烟量较低，因此在建材用泡沫塑料中使用较多。异氰脲酸酯改性的泡沫是解决阻燃性的有效途径之一。

常见的胺类三聚催化剂有：2,4,6-(二甲氨基甲基）苯酚（牌号 DMP-30)、三甲基-*N*-2-羟丙基己酸（牌号 Dabco TMR)、TMR 系列、1,3,5-三（二甲氨基丙基)-六氢化三嗪（牌号 PC Cat NP40、polycat 41）等。

胺类催化剂种类很多，例如五甲基二亚乙基三胺是一种强发泡催化剂，四甲基亚乙基二胺是中等活性发泡催化剂，可用于软泡及半硬泡。*N*,*N*′-二乙基哌嗪、*N*,*N*′-二乙基-2-甲基哌嗪可用于软泡及模塑泡沫。

叔胺类催化剂的供应商较多，国外比较知名的公司及牌号有：美国气体产品公司（Dabco 及 Polycat 系列)、美国康普顿公司有机硅（OSI）特殊品部门（A 系列)、日本东曹公司（Toyocat 系列）等；国内厂家有：江苏溧阳蒋店化工厂（LCA 及 LCM 系列)、江苏金坛助剂厂（Am 系列)、江苏高邮助剂厂（生产 A-1）等。

5.1.2 有机金属盐类催化剂

5.1.2.1 品种及活性

许多有机金属化合物，如铅、锡、钛、锑、汞、锌、铋等的烷基化合物及羧酸盐，对异氰酸酯-羟基之间的反应都具有催化活性。但是，在聚氨酯泡沫塑料生产中重要的是锡有机化合物，特别是辛酸亚锡和二月桂酸二丁基锡。有机锡化合物一般用于软质聚氨酯泡沫塑料，它们对凝胶反应的催化活性远远大于对发泡反应的催化活性。

碱金属和碱土金属盐类化合物，由于其碱性较强，也能作为聚

氨酯合成反应的催化剂。这类化合物有甲醇钠、异辛酸钾、油酸钾等。例如，醋酸钾、油酸钾是一类聚异氰脲酸酯泡沫塑料催化剂。

一些最有实用价值的有机金属催化剂列于表 5-5 中。

表 5-5　有机金属催化剂

催　化　剂	性　能　描　述　及　用　途
辛酸亚锡	软块泡的标准锡催化剂。聚醚型软泡块泡，聚酯型块泡
二月桂酸二丁基锡	强凝胶锡催化剂。微孔泡沫塑料，硬泡、半硬泡、RIM，两组分模塑体系
二乙酸二丁基锡	HR 泡沫塑料(因有味现很少用)，喷涂硬泡沫塑料
硫醇二丁基锡	具有良好水解稳定性的强凝胶催化剂。尼特罗公司牌号 PC Cat T120，气体公司牌号 Dabco 120
硫酸二丁基锡	RIM 用迟延催化剂及 HR 泡沫塑料
二马来酸二丁基锡	RIM 及冷熟化用的均匀凝胶速率催化剂
类似上述二甲基锡	活性最高的催化剂
硫醇二辛基锡	稳定性极好，自结皮，RIM 用延迟催化剂
硫酸二辛基锡	延迟催化剂，特别适合大型 RIM 模塑料
乙酸钾-乙二醇溶液(30%～50%)	异氰酸酯三聚催化剂。硬泡、半硬泡等。气体公司牌号 Polycat 46
异辛酸钾-二丙二醇溶液(50%～70%)	聚异氰脲酸酯泡沫三聚催化剂，用于硬泡、半硬泡等。气体公司牌号 Dabco K-15
油酸钾溶液(30%)	聚异氰脲酸酯泡沫三聚催化剂

有机锡化合物的品种很多，按连接于锡原子上的碳原子数以及和锡原子相连的杂原子可分为若干类，如二月桂酸酯二丁基锡、辛酸亚锡、油酸亚锡、二-2-乙基己酸二丁基锡、氯化三丁基锡、三氯化丁基锡等。

锡催化剂的活性是和它的分子结构有关的，其顺序基如下：

R_2SnX_2，R_2SnO，$R_2SnS > RSnX_3$，$RSnOOH$，$R_3Snx > R_4Sn$

其中不同基团使得有机锡催化剂的活性不同，R：$CH_3 > C_4H_9 > C_6H_5$；X：$OH > OC_4H_9$，SC_4H_9，$OCOCH_3 > Cl > F$。

有机锡类化合物的催化作用，源于它可以作为路易斯酸而与反应物的碱性中心起作用，即以其金属锡原子的空电子轨道，与多元醇羟基氧原子或异氰酸酯基上的氧原子的电子对以π键结合，形成多元醇或异氰酸酯配位络合物，提高了多元醇羟基氧原子的亲核性能，或提高异氰酸酯基上正C原子的亲电性能，从而加速反应。由于多元醇的羟基后面有一个较大的供电子基，醇羟基的电子云密度比水高，它与锡原子空轨道的配位能力比水强，因此，有机锡对异氰酸酯与多元醇反应的催化作用强于异氰酸酯与水的反应。

有机锡化合物在催化NCO—OH之间的反应比催化NCO—H_2O之间的反应要强得多，这是它的很重要的一个特点，在生产实践中特别有用。表5-6为有机锡类和胺类催化剂对异氰酸酯反应的相对活性。

表5-6　有机锡类和胺类催化剂对异氰酸酯反应的相对活性

催化剂	浓度/%	NCO—OH反应的相对活性	NCO—H_2O反应的相对活性
无	—	1.0	0
四甲基丁二胺	0.1	56	1.6
三亚乙基二胺	0.1	130	27
二月桂酸二丁基锡	0.1	210	1.3
辛酸亚锡	0.1	540	1.0

异氰酸酯和羟基与水之间的反应从本质上来说都是异氰酸酯的活泼氢原子的反应，因此大多数催化剂对这两个反应都是有作用的，而且活性相差无几。但在实际生产中，由于原料、工艺、设备等方面的因素，常常要求这两个反应以不同的速度进行，要能够自由地调整。叔胺催化剂很难做到这点。有机锡化合物的这种特性使得采用混合催化系统变为一种很方便的手段。

锡催化剂和胺催化剂不同，当泡沫体生成后，锡催化剂残留在泡沫体内，它能随时间的延长而发生化学变化。例如二价锡化合物氧化成四价锡化合物或发生水解反应。二月桂酸二丁基锡虽是聚氨酯泡沫的有效催化剂，但它对聚醚型聚氨酯泡沫塑料的热老化性能有影响。研究发现，含二月桂酸二丁基锡的聚醚型聚氨酯软泡长期

暴露在140℃左右的空气中，会发生热降解反应。由于这个原因，泡沫体性能会引起下降。在隔绝空气情况下不发生降解。而聚醚型聚氨酯硬泡因是闭孔结构，阻止了空气和湿气在泡沫中的流通，热降解作用不如软泡显著。为此，在聚氨酯泡沫体系中若采用二月桂酸二丁基锡催化剂，需要加入稳定剂（如2,6-二叔丁基对甲酚等抗氧剂）来阻止这种作用。

而二价锡化合物如辛酸亚锡对泡沫物性无明显影响。有人认为，如二价锡化合物易被氧化成四价锡化合物，它在聚氨酯泡沫体内具有一定的防老化作用，可以适当延长泡沫体制品的使用寿命。在140℃时，催化剂对软质泡沫塑料的老化作用可在表5-7中看出。

表5-7　锡催化剂对泡沫塑料老化作用的影响

泡　沫　类　型	催化剂及用量	140℃老化2h后载荷保留率/%
预聚法聚醚型聚氨酯软泡	胺催化剂2%	82
一步法聚醚型聚氨酯软泡	二丁基锡盐0.2%	0
一步法聚醚型聚氨酯软泡	二丁基锡盐0.15%＋抗氧剂0.05%	96
一步法聚醚型聚氨酯软泡	辛酸亚锡0.5%	100
一步法聚酯型聚氨酯软泡	二丁基锡盐0.2%	100

5.1.2.2　重要的锡催化剂

锡催化剂的种类虽然很多，但实际应用的品种并不多。最重要的就是二月桂酸二丁基锡和辛酸亚锡。

（1）二月桂酸二丁基锡　二月桂酸二丁基锡（DBTL）也可称为二丁基锡二月桂酸酯，它是最早使用的有机锡催化剂，至今在泡沫塑料的生产中仍占有重要地位。

二月桂酸二丁基锡结构式为 $(C_4H_9)_2Sn(OCOC_{11}H_{23})_2$，相对分子质量631.56，它的物理性质如下：

外观　淡黄色透明液体；

凝固点　≤－10℃；

相对密度（25℃）　1.025～1.065；

锡含量　(18.6±0.6)%；

色泽（Gradner 法）　≤8；

黏度（25℃）　40～50mPa·s；

折射率（n_D^{20}）　1.479±0.009；

溶解性　溶于一般增塑剂及溶剂，不溶于水。

二月桂酸二丁基锡制造工艺较复杂，一般采用碘丁烷与金属锡在微量镁催化下，以丁醇为溶剂直接反应合成碘丁基锡，再经水解成氧化二丁基锡，它再和月桂酸进行酯化反应从而得到二月桂酸酯二丁基锡的工艺路线。

该催化剂的毒性较大，操作时应注意劳动防护。

市场上二月桂酸二丁基锡主要生产商及产品牌号有：北京化工三厂，Air Products 化工公司（Dabco T-12），德国 Degussa 集团 Goldschmidt 公司（Kosmos 19），Crompton 集团 Osi 特殊化学品部（Niax D-22），Nitroil 特殊化学品公司（PC Cat T12）等。

(2) 辛酸亚锡　辛酸亚锡是 2-乙基己酸亚锡的简称，实际上是异辛酸亚锡。它主要用于软质泡沫塑料的生产中。其结构式为 $[C_4H_9CH(C_2H_5)COO]_2Sn$，相对分子质量 405.1，物理性质如下：

外观　淡黄色液体；

锡含量　(28±0.5)%；

亚锡含量　(占总锡量的) 96%以上；

相对密度　1.25±0.02；

折射率（n_D^{20}）　1.495±0.005；

黏度（20℃）　≤500mPa·s；

溶解性　可溶于多元醇类及大多数有机溶剂，不溶于醇及水。

2-乙基己酸与氢氧化钠反应生成 2-乙基己酸钠，然后与氯化亚锡在惰性溶剂中加热进行复分解反应制得 2-乙基己酸亚锡。原料 2-乙基己酸、氢氧化钠与二水合氯化亚锡摩尔比为 1∶0.516∶0.5。反应过程中加入少量抗氧剂-264，可提高 2-乙基己酸亚锡的含锡量和稳定性。

辛酸亚锡至少可存放 12 个月，但容器必须密封，须贮存于干燥荫凉处。辛酸亚锡无毒性与腐蚀性，可用于制造医疗用品。

辛酸亚锡是低密度块状软泡最常用的催化剂。软泡材料要求泡孔密度均匀，开孔率达 97%，而且具有强度和弹性；软泡生产效率极高，质量要求很高，否则产生废品，经济损失很大。所以，在进行大量生产前，必须进行小泡试验，找到各原料组分对辛酸亚锡的适应范围，即所谓“锡用量范围”，也称为“锡加工宽容度”。在一个特定的发泡配方中，逐渐减少辛酸亚锡的用量，到某一程度，泡沫就会破裂；但如果增加用量到某一程度，泡沫就会出现闭孔现象，此时该软泡的透气性和弹性极差，并且收缩。所谓“锡用量范围”的定义，就是生产出一定质量的泡沫塑料之最高和最低的辛酸亚锡用量。由于软泡的品种、类别和原料可以有多种变化，因此各个配方的锡用量范围是不同的。此外，锡用量范围与发泡机械设备所能承受的工艺参数变动范围也有关。找出锡用量范围是确保生产优质软泡的重要措施之一。由于它是两价锡化合物，本身易被氧化为四价锡化合物。发泡后留在泡沫体内起着一种防老剂的作用，对泡沫性能没有不利影响。所以，它目前代替了四价锡催化剂。

辛酸亚锡主要生产商及产品牌号有：Crompton 集团 Osi 特殊化学品部（Niax D-19），Air Products 化工公司（Dabco T-9），德国 Degussa 集团 Goldschmidt 公司（Kosmos29），Nitroil 特殊化学品公司（PC Cat T9）等。

辛酸亚锡易水解和氧化，不能用于组合聚醚（预混物）中。它的催化活性比二月桂酸二丁基锡高。

（3）其它有机锡催化剂　因为空间位阻对催化活性的影响随温度的升高而降低，用位阻较大的烷基代替位阻较小的基团，可使得有机锡化合物具有较高稳定性、抗水解以及具有延迟催化活性。例如：用二辛基锡代替二丁基锡，可起到延迟催化作用；用二烷基锡二马来酸酯、二烷基锡二硫醇代替二月桂酸二丁基锡，可以提高耐水解稳定性。含大基团的锡硫醇化物具有高稳定和延迟催化两种功

能，如硫酸二辛基锡等。

5.1.3 复合催化剂及延迟催化剂

在泡沫的研究和生产中，可以明显地观察到两种催化剂共同使用时，催化效果会大大加强，也即它们之间存在着催化剂的“协同效应”。因此在生产中为了获得各种反应的平衡，往往都采用两种或两种以上的催化剂，组成复合催化体系，使得用最小量的催化剂而达到最大效果。人们可以根据所采用的原料、工艺过程和生产设备等，调节各类催化剂的用量得到优质产品。“协同效应”可以从表 5-8 中看出。不仅锡、胺两类催化剂之间有“协同效应”，就是不同的胺，例如四甲基丁二胺和三亚乙基二胺之间也有这种效应。

表 5-8 胺类和有机锡催化剂的协同效应（对 NCO—OH 反应）

催 化 剂	浓度/%	相 对 活 性
无	—	1
四甲基丁二胺(TMBDA)	0.1	56
四甲基丁二胺	0.5	160
三亚乙基二胺(TEDA)	0.1	130
三亚乙基二胺	0.2	260
三亚乙基二胺	0.3	330
辛酸亚锡	0.1	540
二月桂酸二丁基锡(DBTL)	0.5	670
辛酸亚锡＋TMBDA	0.1＋0.2	1000
辛酸亚锡＋TMBDA	0.1＋0.5	1410
辛酸亚锡＋TEDA	0.1＋0.5	1510
DBTL＋TMBDA	0.1＋0.2	700
DBTL＋TEDA	0.1＋0.2	1000

基于催化剂的协同效应的原理，以及为了方便生产者使用，专业催化剂生产商推出了不少的复合催化剂产品。

在某些发泡反应，特别是在模塑形状比较复杂的聚氨酯泡沫时，为确保产品的成品率，物料的黏度在初期不能增长太快，以使得物料能流到模腔的每个角落。一般可采用延迟催化剂来延长泡沫的乳白时间，使物料膨胀充满整个模具。它们在泡沫物料温度已上

升到一定程度时才有显著催化活性。国内外一些催化剂专业厂商以及部分泡沫厂已研制了多种延迟催化剂，一般以叔胺类催化剂为主成分。延迟性胺类催化剂主要属于季铵盐类。胺催化剂的部分或全部用酸中和，形成季铵盐，在低温下失去活性。泡沫成型的中后期，体系放出的热量使季铵盐分解，叔胺开始起催化作用，使后期反应加快。异氰酸酯可与羧酸反应，促使胺的释放。用于中和叔胺的酸有甲酸、醋酸、HCl 等。还有一种不常见的热敏性胺催化剂，如 DBU 及其盐类，这种胺在室温下的活性很低，但随着温度的提高，其催化活性迅速增强。

为提高生产效率，希望采用高活性催化剂或增大催化剂用量，以缩短泡沫塑料熟化时间，但由此造成乳白时间过短、物料流动性差。为解决这个问题，也是采用延迟性催化剂。

5.1.4 低散发催化剂

汽车制造商对车用材料的性能要求较高，除了材料机械性能、阻燃性、乘坐舒适性等指标，近年来，车内的环境尤其是车体内的气味和烟雾被列为一项判断舒适与否的新标准。汽车座椅等采用的聚氨酯软泡，在生产中采用的叔胺类催化剂，在车内小环境内可产生胺臭味，并且在车内温度较高时可产生挥发，部分挥发物凝聚在车窗玻璃上，使玻璃模糊（即雾化）。所以，聚氨酯行业近年来出现了低挥发（又称低雾化、低散发）催化剂、匀泡剂等助剂。

低挥发性胺类催化剂或无散发性的胺类催化剂通常是较高分子量（高沸点）的或者是反应性的催化剂。反应性催化剂含羟基等活性氢基团，在泡沫反应成型过程中结合到聚氨酯树脂中，从而无挥发性。国外一些专业聚氨酯助剂公司，如美国气体产品公司、德国 Nitroil 公司、美国 GE 有机硅公司 Osi 聚氨酯助剂部、日本东曹公司、美国 Huntsman 聚氨酯公司等都有低挥发性、反应性催化剂出售。

反应性催化剂品种有：2-(2-二甲胺基-乙氧基)-乙醇、双-(3-二甲基丙胺基）胺、三甲基羟乙基丙二胺、三甲基羟乙基乙二胺、

N,*N*-双（二甲胺丙基）异丙醇胺、*N*,*N*,*N*′-三甲基-*N*′-羟乙基双氨乙基醚、*N*-(二甲胺基丙基）二异丙醇胺、*N*-甲基 *N*′-羟乙基哌嗪、双（二甲胺基)-2-丙醇等。

美国气体产品公司的反应性低散发催化剂牌号有：Dabco DMAEE、Dabco DMEA、Dabco T、Dabco VP-137、Polycat 15、Polycat 17、Polycat 58、Dabco NE1060、Dabco NE200、Dabco NE400、Dabco NE500、Dabco NE600 等。

日本东曹公司的 Toyocat-RX20、RX21 是无散发性的反应性催化剂，在 HR 软泡中的散发性数据见图 5-2。

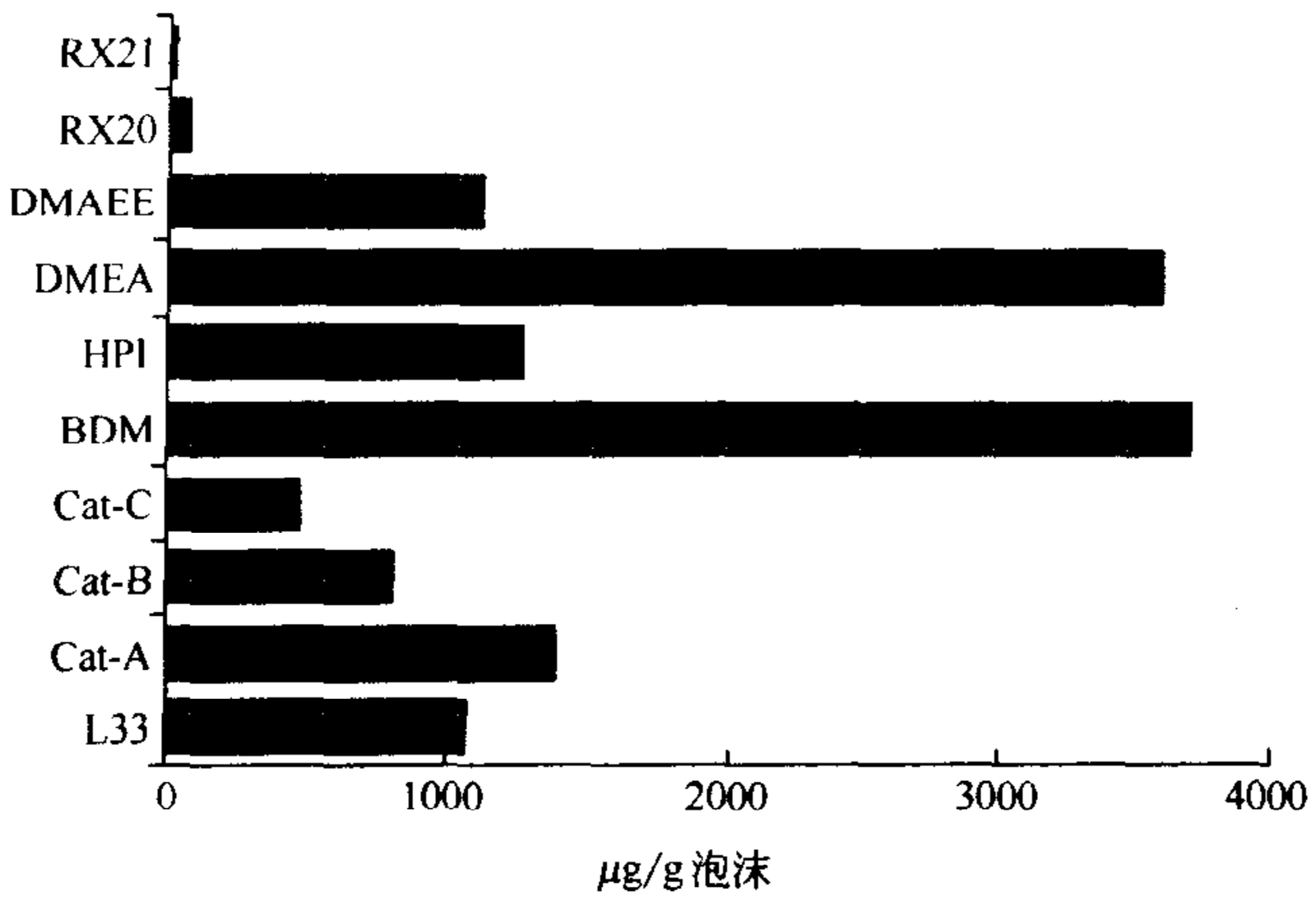


图 5-2　在高回弹泡沫中几种催化剂的挥发性

OSI 部门的低雾化催化剂有凝胶性胺催化剂 Niax EF-600、EF-602 和 UAX-1180 等，其中 Niax EF-602 是一种中等活性的延迟催化剂；叔胺类发泡催化剂有 Niax EF-708、EF-705 和 EF-700 等。据称这些催化剂不仅能够延迟反应和提高泡沫的开孔性，而且使发泡产品的湿老化性能也得到了保持或提高。采用 Daimler Chrysler PB VW 709L 的方法，对模塑泡沫进行了挥发性性能的测试。对 MDI 基和 TDI 基配方泡沫产品的测试结果表明：使用传统催化剂（A-1、A-33）的配方，泡沫制品中挥发胺的质量分数为

232×10^{-6}；而使用低雾化组合催化剂 EF-602 和 EF-708 的配方，则未检测到挥发的胺。

5.1.5 软泡和硬泡的催化体系

在聚氨酯软泡成型过程中，要求泡沫物料具有前期流动性好和后期快速凝胶的特性，需要选择合适的催化剂以协调发泡反应与凝胶反应之间的平衡。早期的聚酯型和预聚体法聚醚型软泡，主要使用活性较低的二甲基烷基胺类催化剂，例如 *N*,*N*-二甲基环己胺和 *N*,*N*-二甲基十二烷基胺等。但对一步法聚醚型软泡，单独使用这类催化剂已不能满足要求，因为聚醚多元醇的黏度低，而且聚醚的端仲羟基反应活性低，泡沫体的链增长反应慢，其初期强度很差，泡沫体容易破裂倒塌，因此需采用催化活性较高的三亚乙基二胺。但单独采用三亚乙基二胺工艺过程难以控制。1958 年，美国 Mobay 化学公司首先发现了有机锡类高效凝胶催化剂，研究表明二烷基锡对凝胶反应的催化效力比叔胺高 10 倍。早期一步法普通聚醚型 PU 软泡主要使用三乙烯二胺和二月桂酸二丁基锡的混合物，但后者在高温下（140℃以上）会加快聚醚软泡的氧化降解，故很快被辛酸亚锡所代替。在中密度软泡中，通常加入廉价的二甲基乙醇胺中和掉泡沫物料中的酸性杂质，以减少较贵催化剂的用量。

目前，聚醚型软质聚氨酯泡沫塑料中应用最广的是三亚乙基二胺、双（二甲基胺基乙基）醚、辛酸亚锡和二甲基乙醇胺。在普通软泡中，三亚乙基二胺主要作为发泡催化剂而与有机锡类催化剂并用；而在高回弹软泡则作为凝胶催化剂与 A-1 配合使用。

近年来，国外对反应性催化剂的开发日益重视，因为对汽车泡沫坐垫、床垫等制品的气味的要求越来越严格，而且要求汽车泡沫低雾化，也就要求挥发成分越少越好。反应型催化剂分子中引入了能与异氰酸酯反应的基团，将催化剂固定在聚氨酯树脂上。

硬质聚氨酯泡沫塑料一般也采用复合催化剂体系，通常采用叔胺催化剂。和软泡模塑体系相似，也可采用延迟催化剂。在 PIR

硬泡配方中，一般还需使用三聚催化剂。三聚催化剂有金属有机化合物和叔胺（季铵盐）两类。

配合 CFC 替代发泡技术，美国气体产品公司等公司开发了一些新型专用催化剂。

5.2 泡沫稳定剂

生产聚氨酯泡沫塑料时，泡沫稳定剂（或称匀泡剂）是一个不可缺少的组分。它起着乳化泡沫物料、稳定泡沫和调节泡孔的作用。它增加各组分的互溶性，有助于气泡的形成，控制泡孔的大小及均匀性，促使泡沫泡孔凝胶张力的平衡，使泡孔壁具有弹性，以留住气体，防止泡沫崩塌。它的用量虽然不大，但对泡沫体的泡孔大小和结构、物理性能、制造工艺都有着重大影响。

泡沫稳定剂属于表面活性剂一类，有非硅系化合物以及有机硅化合物两类。目前使用的泡沫稳定剂多属于有机硅表面活性剂，它的主要结构是聚硅氧烷-氧化烯烃嵌段共聚物。在共聚物中，聚氧化烯烃是极性链段、聚硅氧烷是非极性链段，因此它们可以把各组分很好地混合、乳化在一起，成为均相体系，使反应物料充分接触，各种反应也能较平衡地进行。聚硅氧烷的表面张力比烷基和其它有机表面活性剂小，因此对降低体系的表面张力是很有利的；而聚氧化烯烃醚又具有优越的乳化性能，二者结合成为效果极佳的泡沫稳定剂。在实际应用时，为了获得最好效果，可以调节聚硅氧烷的分子量和共聚醚的组成和分子量。

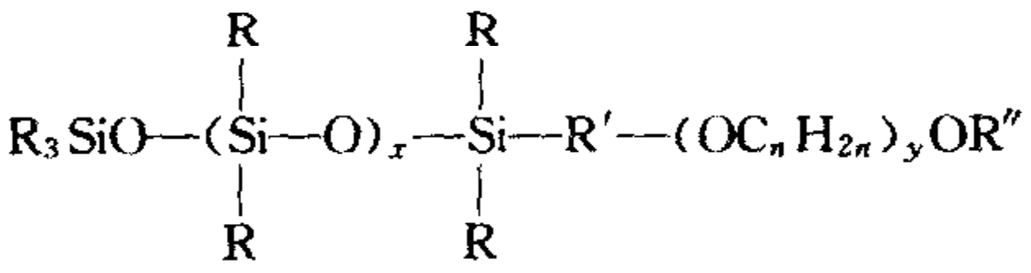
5.2.1 泡沫稳定剂的分子结构及其合成方法

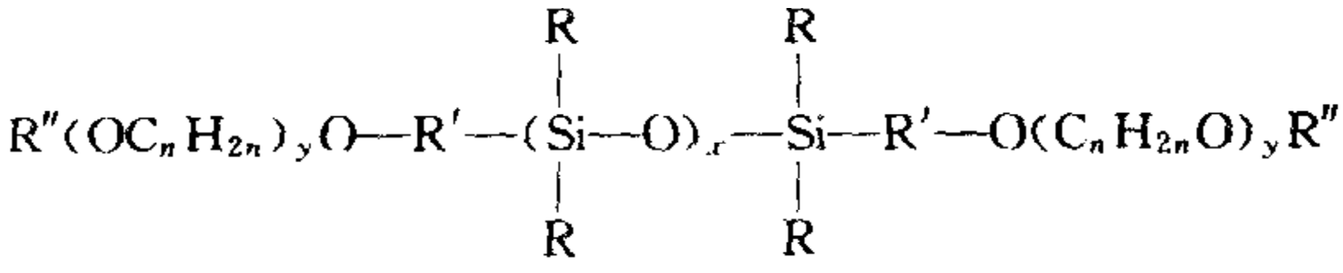
聚氨酯泡沫塑料用泡沫稳定剂可分为非离子型和离子型两大类，也分有机硅化合物以及非硅系化合物两类。在早期的泡沫塑料，特别是在聚酯型聚氨酯软泡的生产中，使用不含有机硅的离子型和非离子型表面活性剂，如磺化蓖麻油醇酸酯、烷基磺酸盐、聚氧化乙烯脂肪酸酯（如聚氧化乙烯山梨糖醇油酸酯，即吐温-80）等。20 世纪 50 年代，美国联碳公司合成出聚硅氧烷-聚氧化烯烃

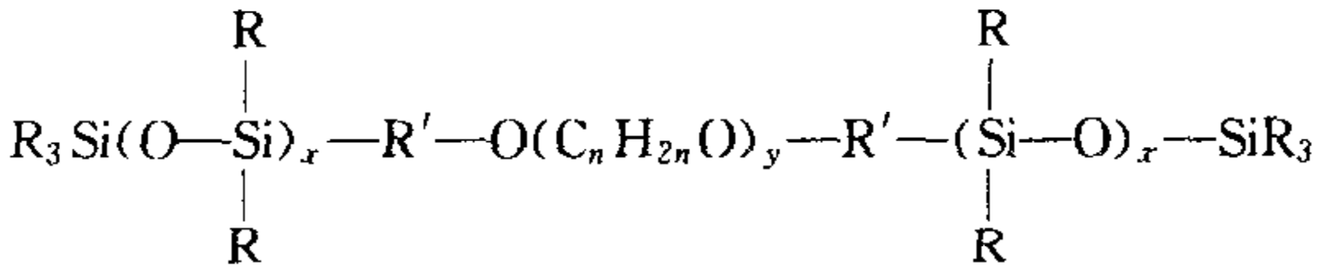
醚共聚物，并首先作为表面活性剂用于聚氨酯泡沫塑料生产中。20世纪60年代，江苏省化工研究所、南京大学化学系以及南京塑料厂协作攻关，研制了水溶性有机硅泡沫稳定剂“发泡灵”，并在国内首先成功应用于一步法聚醚型聚氨酯软泡生产工艺。聚硅氧烷-聚氧化烯烃醚共聚物表面活性剂的一个很大优点，是可以通过分子量、官能度和聚醚共聚物的变化而改变其最终性能，以满足不同的生产要求。由于这类非离子型表面活性剂结构组成变化范围广，使用效果良好，目前聚氨酯泡沫塑料已广泛采用有机硅系表面活性剂作为泡沫稳定剂。

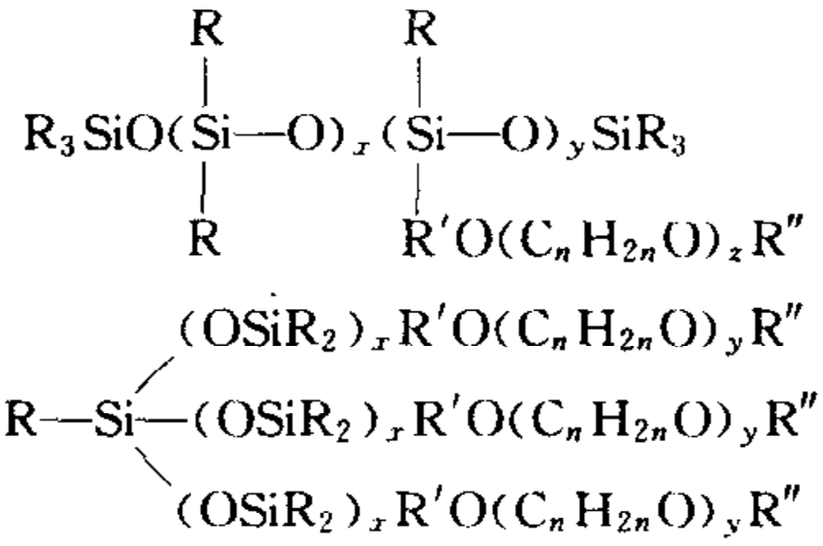
有机硅泡沫稳定剂的结构有多种，用于不同软泡、硬泡及高回弹（HR）泡沫发泡体系的匀泡剂结构是不同的，但一般含有重复的二甲基硅氧烷链节、氧化乙烯链节、氧化丙烯链节。硅氧烷与聚氧化烯烃的连接结构有多种多样，例如有AB型线形嵌段结构、ABA型线形嵌段结构、单支链型和多支链型结构，氧化乙烯和氧化丙烯无规共聚物也有各种组成比例和分子量。氧化乙烯-氧化丙烯共聚物的化学组成，以及与有机硅氧烷的连接方式等因素，影响匀泡剂的稳定性和表面性能。氧化烯烃聚合时，可以用不同的低分子一元醇作起始剂，分子量可以任意控制，而且和聚硅氧烷相连时可有不同方式，得到各种类型的泡沫稳定剂。泡沫形成过程中，不溶性聚脲的析出会破坏泡沫的稳定，聚醚硅氧烷类表面活性剂的一个重要作用是可使聚脲分散，增大聚脲与泡沫基体的相容性，它的这种功能是通过其聚醚链段实现的。增大聚醚链中的氧化乙烯含量，可以提高聚脲在泡沫混合物中的溶解性。

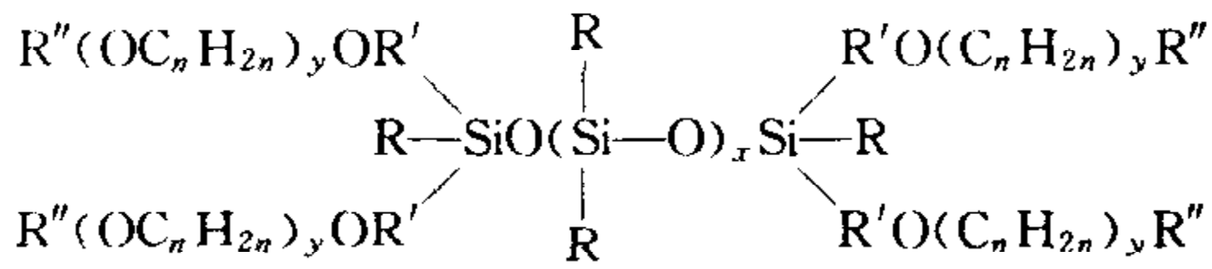
下面为有机硅表面活性剂的几种结构式：











上面各结构式中　R——为 H、CH_3、C_2H_5 等，但大多数为甲基；

R″——为 H 或有机基团；

$(C_nH_{2n}O)_y$——通常为氧化乙烯（CH_2CH_2O）和氧化丙烯［$CH(CH_3)CH_2O$］的无规共聚物；

R′——为烷基或没有基团；

x、y、z——整数。

根据连接聚硅氧烷链段和聚氧化烯烃链段的化学键的性质，即根据硅、氧、碳原子连接的方式，有机硅表面活性剂可分为 Si—O—C（硅—氧—碳链）型和 Si—C（硅—碳链）型。例如：当式中 R′不存在时，硅原子与氧化烯烃以 Si—O—C 键相连；当 R′为亚烷基时，硅原子与氧化烯烃以 Si—C 键相连。

Si—C 键不发生水解，产品可长期贮存也不易变质。

Si—O—C 型有机硅表面活性剂是最早开发和生产的有机硅泡沫稳定剂，优点是原料易得，制造工艺较成熟，泡沫稳定效果好。但 Si—O—C 键在强酸或强碱条件下易水解，采用这种连接方式制得的泡沫稳定剂不宜用于配制组合料，因为它与叔胺催化剂和水的混合物贮存一段时间后，则会因 Si—O—C 键的水解而使产品失去稳定泡沫的作用。它的缺点是 Si—O—C 键不稳定，在酸和碱的作用下会分解。

$$\rightarrow Si-O-C\leftarrow + H_2O \xrightleftharpoons{H^+、OH^-} \rightarrow SiOH + \rightarrow -OH$$

这种变化用一般的物理化学方法不易检测出来。但实际上，由于分子中的结构改变了，分子量分布也改变了，它们能较强地改变稳定剂的效果。由于它们被分裂成硅氧烷和聚醚，因而体系互不相溶现象加重了，严重时会出现相分离现象，完全失去了稳定剂的作用。

故用于硬泡、半硬泡、高回弹泡沫塑料的匀泡剂一般为 Si—C 型。由于块状软泡生产时，各个成分包括匀泡剂组分通常单独同时加入，有机硅匀泡剂是否属 Si—C 型并不太重要，不过目前的有机硅匀泡剂仍是 Si—C 型结构为主。

Si—O—C 型有机硅表面活性剂的合成方法是：先分别合成聚氧化烯烃低聚物和聚硅氧烷低聚物，两者之间的活性基团再进行反应，得到目的产物。当然，如上所述，需控制环氧乙烷与环氧丙烷的比例来控制聚氧化烯烃的亲水性、羟值，控制硅氧烷低聚物中的活性基团含量，并控制两者中间体的分子量。反应过程是：

$$\xrightarrow{催化剂} RO\left(CH_2CH_2O\right)_x\left(CH(CH_3)-CH_2O\right)_yH \quad (a)$$

① 将一定比例的氧化丙烯、氧化乙烯和起始剂在催化剂的作用下进行开环聚合反应，生产工艺与普通聚醚多元醇的合成工艺相似，合成出端基为羟基的聚氧化烯烃醚多元醇齐聚物。氧化乙烯和氧化丙烷的比例将直接影响合成出聚醚多元醇的结构比例以及其端羟基的活性高低。

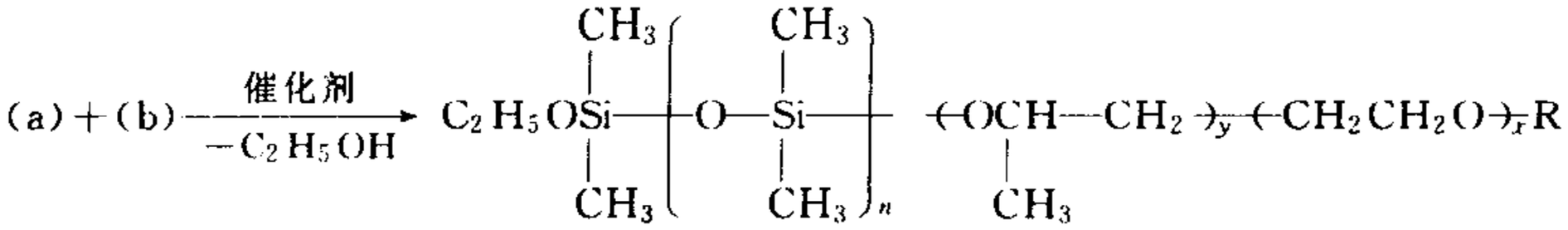
$$x\ \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} + y\,CH_3CH\underset{\diagdown O \diagup}{-CH_2} + ROH$$

② 采用卤代硅烷或硅酯与二甲基硅氧烷单体 D_4 反应，制备硅氧烷低聚物。聚硅氧烷可带特殊的官能团。例如：

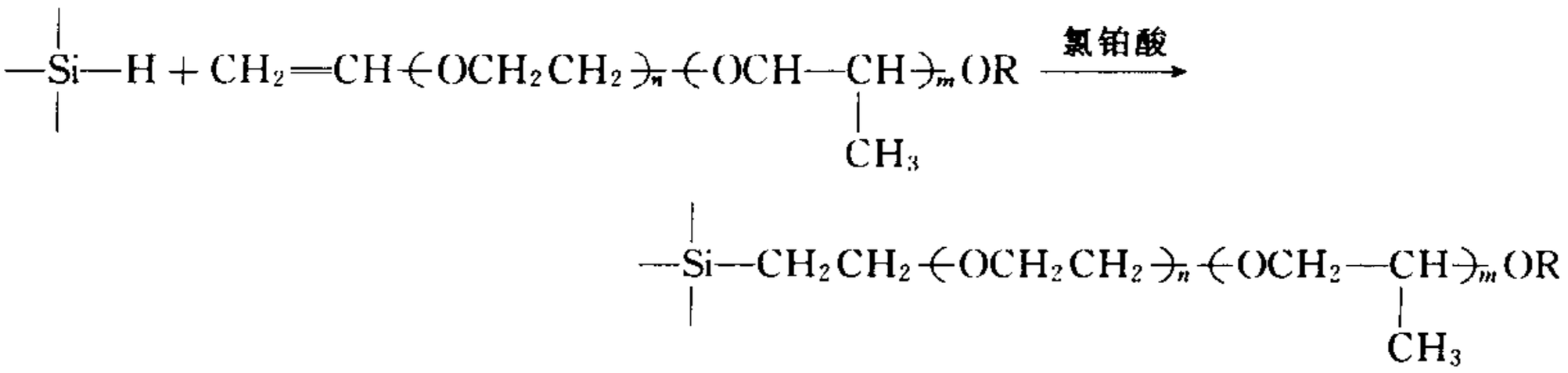
$$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2 + \frac{1}{4}nD_4 \longrightarrow C_2H_5O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-\left(O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}\right)_n-OC_2H_5$$

③ 将上述两个低聚物在催化剂作用下进行酯交换反应，最后

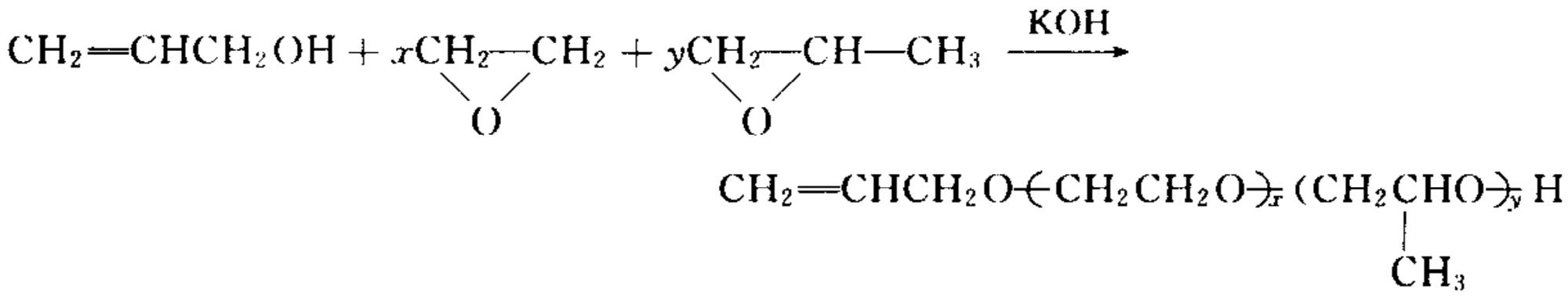
得到泡沫稳定剂。



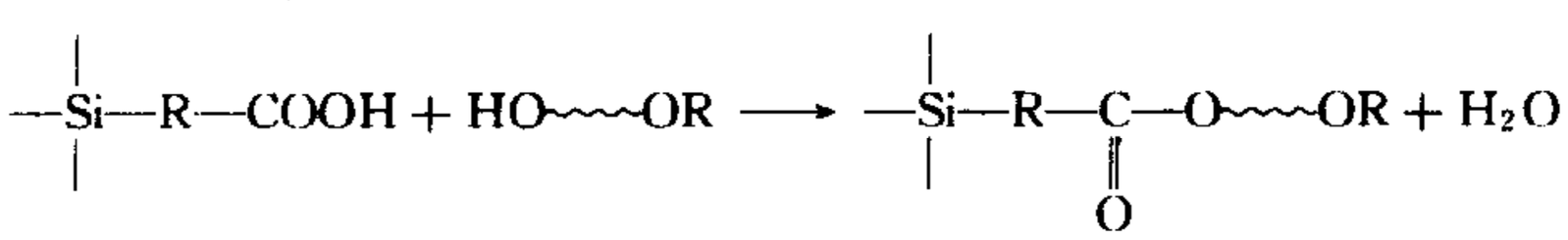
Si—C 型有机硅表面活性剂的制备方法，主要是由含氢甲基硅油与含双键的不饱和聚氧化烯烃醚（如端烯丙基聚氧化烯烃）在微量氯铂酸（H_2PtCl_6）催化剂存在下制备。



一种用于软泡匀泡剂的有机硅表面活性剂，采用α-烯丙基齐聚氧化乙烯-氧化丙烯甲醚为反应物，其制备路线为：



Si—C 型有机硅表面活性剂还可由含羧酸基硅烷与聚氧化烯烃多元醇的反应制备。



随着泡沫塑料品种不断出现以及发泡设备的改进，对泡沫稳定剂的要求也越来越专门化、精细化、系列化。

线性和有支链的聚醚-硅氧烷泡沫稳定剂原则上都可使用，但支链型有更好的稳定性。商品泡沫稳定剂绝大部分是支化结构，而

不是线形嵌段共聚物。

据研究证明，部分商品泡沫稳定剂不是由单一有机硅氧烷-聚醚共聚物组成，而是由两种甚至两种以上分子结构和分子量分布不同的有机硅氧烷-聚醚共聚物组成，有的含单独的聚氧化乙烯-氧化丙烯共聚醚组分。如此，可使泡沫稳定剂具有良好的配方适应性，提高对泡沫的稳定效果。

表面活性剂的聚醚部分随使用类型而定。改变氧化乙烯/氧化丙烯的比例及排列次序将改变表面活性剂在多元醇中的溶解度和它的亲水性。增大聚醚链段的分子量和氧化乙烯含量，可以提高其表面活性。

疏水的二甲基硅氧烷与大部分聚氧乙烯的垂悬链组合，使表面活性剂的表面活性最大。聚氨酯硬泡体系常用这类表面活性剂。而聚氨酯软泡配方使用的表面活性剂为共聚醚多悬挂型，以使泡沫塑料稳定。根据使用的多元醇类型、发泡工艺过程，共聚氧化烯烃中的氧化丙烯最大可达到 50%。美国威科公司的 L-580 及德国高斯米特公司的 B8110 是目前国内软泡沫塑料生产最常用的表面活性剂。用于聚酯型聚氨酯软泡的表面活性剂的活性应远低于用于聚醚型聚氨酯软泡的，因一般选用悬挂聚醚链分子量较低的有机硅-聚醚共聚物。冷熟化高回弹泡沫塑料体系以及微孔弹性体，由于采用高伯羟基含量的高活性聚醚多元醇，反应体系的黏度增长很快，因此所用的表面活性剂其垂悬的共聚醚支链也大大减少，以使泡沫不至于太过稳定而过度闭孔。

改变有机硅泡沫稳定剂中的聚硅氧烷链段结构，还可以改变软泡的阻燃性能，有的匀泡剂可降低阻燃剂用量 20%～30%而达到相同的阻燃效果。在聚硅氧烷链段中引入极性基团如烯丙基氰，可以提高燃烧时聚甲基硅油的溶解能力，降低表面活性物对熔融物流变性的不利影响，从而降低泡沫塑料的燃烧倾向。

5.2.2 匀泡剂在聚氨酯泡沫制造中的应用

聚氨酯泡沫塑料制备过程中的反应复杂。在催化剂作用下，各

液态原料之间反应速度很快，使聚合物分子链在短时间内快速增长，黏度迅速增加，很快地转变成固态。在反应同时，反应产生大量的二氧化碳，或/及低沸点物理发泡剂因反应热而气化产生大量气体，使得反应物料迅速膨胀。物料凝胶固化，气泡生成并分散包裹在黏性物料中，这两种过程必须获得平衡，才能得到泡孔均匀的泡沫塑料。在泡沫体形成的过程中，泡沫稳定剂对泡沫体的结构，泡孔的大小，开、闭孔率的高低等都有着举足轻重的作用。

泡沫稳定剂即匀泡剂之所以能起稳定泡沫的作用，在于它们具有独特的表面性质，如表面张力、界面定向能力等。在它的分子中，亲水结构和疏水结构并存，有界面定向的作用，可以把泡沫塑料中亲水性和疏水性相差很大的原料乳化成均匀体系。

在早期的二步法泡沫塑料生产中，用聚二甲基硅氧烷（二甲基硅油）作为稳定剂。它的侧链上排列着极性小而疏水性很强的甲基，所以大分子之间的引力小，经常低于体系内各组分自身的内聚力和各组分之间的引力。如果它们排列在体系表面，就会降低体系的表面张力。例如在表面张力是 0.36J/m 的预聚体中加入 0.1%二甲基硅油时，表面张力就会降低到 0.026～0.027J/m。但这类硅油分子中没有亲水部分，不能把各组分混合成均匀体，因而不适于一步法生产泡沫塑料。

疏水的二甲基硅氧烷与亲水性的聚氧化乙烯醚或聚氧化乙烯-氧化丙烯共聚醚结合，所组成的共聚物具有良好的表面活性作用，能使得高极性和低极性的组成混合均匀，使乳化态的混合物料充分反应；并对生成的聚氨酯、聚脲起稳定作用，使产生的气体分散均匀。所以，有机硅氧烷-聚醚共聚物成为聚氨酯泡沫塑料的标准泡沫稳定剂。

我们知道，气泡产生的过程会增加体系的自由能：

$$\Delta F=\gamma A$$

式中　ΔF——自由能增值；

γ——表面张力；

A——表面的总面积。

显而易见，体系表面张力小，气体分散所需要的自由能也小；体系自由能小，泡沫的稳定性就高。在气泡生成的过程中，表面活化剂能有效降低泡沫的表面张力，降低气体分散所需的自由能（ΔF），有助于生成均匀精细的气泡。

在体系中施加同样的自由能（ΔF）条件下，表面张力（γ）的降低，将可以获得更大的气泡界面面积（A）。相邻两个气泡之间的压力差（Δp）与表面张力和气泡半径（R_1、R_2）存在着下列关系：

$$\Delta p = 2\gamma\left(\frac{1}{R_1}-\frac{1}{R_2}\right)$$

由此可见，表面张力的下降，将有利于降低相邻气泡之间的压力差，利用其动态张力在界面上形成比本体相黏度要大的单层活化剂层，使气泡表面弹性增加，有效地阻止相邻气泡合并的趋势，有利于泡孔均匀细密的泡沫体。

共聚醚本身就是一种表面活性剂。聚醚分子中的环氧乙烷和环氧丙烷的比例对稳定剂的性能也很有影响，完全用环氧乙烷制成的聚醚链段并不能得到效果良好的泡沫稳定剂。聚环氧乙烷链段能提供亲水性和起泡性，而聚环氧丙烷链段则能提供一定程度的疏水性和渗透力，它对降低表面张力有较强的作用。调节环氧乙烷、环氧丙烷和硅氧烷的比例，制成适合各类聚氨酯泡沫塑料的稳定剂。

软质聚氨酯泡沫塑料的泡沫稳定作用是早期研究较多的一个领域。泡沫配方中各个组分的相容性并不好，并且聚氨酯软泡反应基团相对较少，黏度增长较高回弹泡沫和硬质泡沫体系慢，要求较高的开孔率，因此对泡沫稳定剂依赖性大。

在软泡发泡体系，首先需要具有较强乳化能力的表面活性剂将各组分乳化混匀，需要较高表面活性的匀泡剂。其次，聚氨酯软泡是用水作发泡剂的，水在配方中占聚醚质量的 3%～5%，水和异氰酸酯反应的速率较异氰酸酯与多元醇高，所以在发泡初期有大量的聚脲生成，聚脲极性大，易聚集，是一种消泡剂，可以帮助开孔及爆孔。开孔及爆孔是软泡发泡必须出现的阶段，否则便会出现闭

孔现象，致使泡沫性能下降。但开孔及爆孔必须在发泡反应和凝胶反应基本完成并达到平衡时出现，即在泡沫升至最高点而且泡沫的强度已能支撑自身质量之时，否则，若早期开孔，会导致泡沫下陷甚至塌泡。所以，软泡匀泡剂的另一作用就是在发泡初期使生成的聚脲良好分散在体系中，降低开孔作用，在发泡后期聚脲聚集能帮助开孔。

一般说来，若聚醚反应活性较低，例如是环氧丙烷均聚醚，可以采用高活性稳定剂，延长分散溶解聚脲时间。活性高的表面活性剂一般在配方中用量较少，但高活性匀泡剂操作范围较窄，易造成泡沫质量问题，需考虑与催化剂特别是辛酸亚锡用量范围之间的关系，即在选择时要特别注意其用量的“宽容度”。目前软泡体系多采用含少量氧化乙烯的聚醚多元醇，由于亲水性氧化乙烯链节的存在而使这种聚醚溶解聚脲的能力较强，所以适宜采用中等活性的匀泡剂。

在高回弹体系，因采用高活性聚醚，对表面活性剂的依赖性降低，一般采用低活性的表面活性剂。如采用聚合物多元醇等分散体，对表面活性剂的要求更低，不能采用一般的软泡匀泡剂，而应采用专用匀泡剂。

对于硬质聚氨酯泡沫塑料发泡体系，因聚醚多元醇高官能度、低分子量，体系的交联度较高，气泡容易稳定，并且硬泡多是用于模塑制品或是在受限制的腔体内发泡，所以物料的流动性是极重要的工艺参数，流动性不好会造成空缺，影响保温性能，所以对硬泡稳定剂的要求是：

① 乳化原料组分能力强；

② 具有较强的控制泡孔大小的作用；

③ 使物料有较好的流动性及密度分布均匀。

硬质泡沫塑料所需的原料经常以组合料形式供应，贮存性要求较高，在有效的贮存期内，稳定剂不失效。组合料常采用不易水解的硅—碳型稳定剂。

匀泡剂的性能评价一般从其活性高低及工艺宽容度这两个方面

考虑。工艺宽容度是指允许配方或工艺条件在一定范围内波动而不会影响泡沫性能。催化剂的用量存在一个适当范围，低于下限时泡沫容易开裂，高于上限时泡沫容易闭孔收缩。匀泡剂的用量范围一般在0.5%～2%的范围内，需根据实际配方试验其合适的用量。

匀泡剂用量虽然不大，但对泡沫体的泡孔结构、物理性能、制造工艺等都有重大影响。国外许多公司一直在进行这方面的研究，并不断有品种推出。

在聚氨酯泡沫塑料助剂中，还有一类特殊的助剂——泡沫开孔剂，它也起调节泡孔结构的作用，但一般需与匀泡剂配合使用。有的软泡配方采用现有的匀泡剂不能提供足够的开孔性时，加入少量开孔剂，可起增加开孔率的作用。使用开孔剂和特殊的多元醇原料，还能制造出开孔率在95%以上的硬质聚氨酯泡沫塑料。

石蜡油、聚丁二烯、二甲基硅油、聚氧化乙烯二醇、聚氧化丙烯-氧化乙烯等都可用作聚氨酯泡沫的开孔剂。目前，开孔剂多使用中、高分子量聚氧化烯烃类聚合物，分子含有一定比例的疏水基团，使它与聚醚多元醇不完全溶解；它含有亲水基团，与体系产生的聚脲具有亲和能力，在与普通表面活性剂配合使用中，当泡沫上升至最大时，能有效地降低泡膜强度，形成高的开孔效果。高施米特公司的Ortegol 501是一种硬泡开孔剂，它是液体有机聚合物，不影响孔径大小，因为它无泡沫稳定作用，必须配合有机硅匀泡剂一起使用。

5.2.3 有代表性的泡沫稳定剂

各泡沫稳定剂生产商为各种类型聚氨酯泡沫塑料开发了各种系列的泡沫稳定剂，有通用型的，也有专用的，品种繁多。而聚氨酯泡沫配方体系特别是硬质泡沫塑料配方多种多样，使用者一般需根据厂家的推荐和说明，进行配方试验，选择合适的品种和用量。

国内外的泡沫稳定剂生产商有多家。其中国内专业泡沫稳定剂生产商有南京德美世创化工有限公司；其它专业的软泡、硬泡、高回弹、微孔鞋底泡沫生产商也有多家，如江苏省化工研究所有限公

司、沧州东塑集团威达化工有限公司、南京铁路塑料助剂厂、宜兴市创新精细化工有限公司等。各跨国公司供应的泡沫稳定剂品种一般比较齐全，德国 Degussa 集团 Goldschmidt 公司的有机硅泡沫稳定剂用 Tegostab B 系列牌号；美国 Crompton 集团公司 OSI 特殊化学品部门的泡沫稳定剂用 Niax L 系列牌号；美国 Air Products 公司的泡沫稳定剂用 Dabco DC 系列牌号；德国 BYK 公司的泡沫稳定剂用 Silbyk 系列牌号。

近年来，为了配合聚氨酯泡沫无 CFC 体系、低密度体系、全水发泡体系等配方，厂家开发出多种匀泡剂产品。

Crompton 集团 OSI 特殊化学品部门的 Niax L-×××系列为用于软泡的匀泡剂，L-3×××和 L-5×××一般为模塑软泡、HR 泡沫的匀泡剂，L-6×××、部分 L-5×××以及 Y-10×××为硬泡匀泡剂。其中 L-580 泡沫稳定剂在国内最知名，它是一种广谱 Si—C 型高效软泡匀泡剂，主要用于低、中密度块泡，还可用于 CO_2 发泡大块软泡。该公司的 SC-154、SC-155 是专门用于液态二氧化碳发泡技术的匀泡剂；L-5770、L-635 是阻燃型硅油，用于推荐阻燃剂的软泡，具有较宽的工艺范围。用于模塑泡沫低雾化匀泡剂产品有：用于 MDI 技术模塑泡沫良好开孔性的表面活性剂 L-3415，用于 TDI-MDI 混合异氰酸酯模塑泡沫的中等稳定性表面活性剂 L-3151，以及用于 TDI 发泡模塑泡沫的高稳定性表面活性剂 L-3555。该公司新开发的无 CFC 发泡硬泡匀泡剂有 L-6920、L-6930、L5450 和 L-6988 等，其中 L-6988 可使戊烷发泡硬泡具有较低的导热系数。L-6164 用于开孔模塑硬泡。

德国 Goldschmidt 公司用于软块泡的匀泡剂有 Tegostab BF2370、BF2470 等，它们具有工艺宽容度大的特点，具有优良的成核作用，还可用于液态二氧化碳发泡工艺。近年来新开发的 BF2470 还能用于模塑软泡，避免充填缺陷和过稳定现象。该公司近年来推出的用于液态二氧化碳发泡的专用匀泡剂有 B8420、B8150 等；用于阻燃软泡的匀泡剂有 B8232、8228、B8238 等，它可降低配方中的卤代磷酸酯、三聚氰胺等阻燃剂用量，从而可生产

具有较高强度的软泡；用于 HR 模塑泡沫的匀泡剂有 B4113、B8715LF、B4690、B8719LF 等；用于 HR 块泡的匀泡剂有 B8716LF、8681LF 等。该公司为硬泡体系开发的牌号有 20 多种，如：Tegostab B8462、B8465 可用于要求物料流动性好的戊烷或 HCFC-141b 发泡硬泡配方，B8465 还可用于 HCFC-141b 喷涂硬泡；B8433 用于流动性好的水发泡硬泡配方；B8408 用于水发泡夹心板及硬块泡；B8476 用于戊烷发泡管道及冰箱泡沫配方；B8466 及 B8469 可用于戊烷发泡夹心板及块泡（包括 PIR 泡沫）；B8453 用于水发泡或 HCFC-141b 发泡喷涂配方；B8418 和 B8444 用于高密度模塑硬泡；B8870 用于低密度的热成型硬泡及水发泡低密度包装泡沫；B8454 和 B8455 用于建筑阻燃硬泡；B8934 和 B8935 用于开孔硬泡；B8870 用于低密度水发泡包装泡沫，当与开孔剂配合使用制备低密度热塑性硬泡；B8871/B8934 和 B8935 用于典型的热塑性泡沫。表 5-9 为德国高施米特公司的硬泡用有机硅泡沫稳定剂产品的物性，表 5-10 为部分 Tegostab 硬泡硅油的应用领域。

表 5-9　部分 Tegostab 系列硬泡硅油常规物性

牌号	黏度/mPa·s	相对密度	凝固点/℃	浊点/℃	备　　注
B8404	450±120	1.055±0.01	<−12	64±3	各种硬泡/高水量
B8462	1200	1.043	−25	53	低沸点 HCFC/HFC/烷烃发泡
B8433	910±220	1.06±0.01	−5	71±3	低 CFC 硬泡
B8444	970±150	1.075±0.01	<2	>90	水溶性，羟值275～315
B8863Z	2200±350	1.03±0.03	<−10	42±3	单组分硬泡/包装泡沫(高水/高活性聚醚)
B8453	760±200	1.05±0.03	−20	53±4	水/HCFC-141b/喷涂
B8454	190±50	1.06±0.03	−10	52±4	HCFC-141b/板材/硬泡块泡
B8465	950±200	1.04±0.03	−20	53±4	HCFC/HFC

注：pH 值和浊点均指其 4%水溶液而言。

表 5-10　部分 Tegostab 系列硬泡硅油的应用分类

发泡体系	流动要求高的配方（如冰箱）	PU 板材和块泡	PIR 板材和块泡	喷　涂
戊烷	B8467,B8461	B8466,B8469	B8466	—
HCFC-141b	B8462,B8461	B8465	B8457,B8471	B8453,B8465
水	B8433	B8408	B8450	B8453,B8460
低 CFC 配方	B8409,B8433,B8404	B8408,B8404	B8432	B8432,B8465

注：在流动性要求高的技术中常用环戊烷发泡剂；但在板材生产技术中则常用正戊烷和异戊烷。如果多元醇混合物中含有足够量的芳香族起始剂聚醚如 TDA，则 B8461 具有优势。B8471 配入异氰酸酯组分。

美国 Air Products 公司的 DC-193 是用于半硬泡、硬泡的广谱 Si—C 型匀泡剂，DC-198 是可用于软泡和硬泡的高活性匀泡剂。该公司的匀泡剂牌号也较多，就不一一列举。

表 5-11 为 BYK 公司的聚氨酯泡沫稳定剂。

表 5-11　BYK 公司的泡沫稳定剂

添加剂牌号	用　途	活性/泡沫性能
Silbyk 9000	通用标准软质聚醚型块状泡沫	中等/高活性
Silbyk 9001	通用软块泡，也适用于液态 CO_2 发泡泡沫	高活性
Silbyk 9020	通用软块泡	中等活性
Silbyk TP 3794	用于高密度及/或高活性软块泡体系	低活性
Silbyk 9700	HR 软块泡，SAN-体系	高活性，微细泡孔结构
Silbyk 9705	HR 软块泡，PHD-、SAN-体系	中等活性，中等-微细泡孔结构
Silbyk 9710	HR 软块泡，MDI-、PHD-体系	中等-低活性，中等-微细泡孔
Silbyk 9400	冷模塑 HR 泡沫，用于家具泡沫	良好流动性，光滑表皮，用于低模温发泡体系
Silbyk TP 3848	冷模塑 HR 泡沫，用于 TDI/聚合物多元醇体系	低烟雾及低 VOC

续表

添加剂牌号	用　　途	活性/泡沫性能
Silbyk TP 3849	冷模塑 HR 泡沫，用于 MDI 和 MDI/TDI 体系	低烟雾及低 VOC
Silbyk TP 3796	聚酯型聚氨酯微孔鞋底	微细泡孔，良好相容效果，低凝固点
Silbyk 9100	聚酯型软块泡，浴用海绵，过滤泡沫	非常细的开孔，亲水泡沫，低烟雾及低 VOC
Silbyk 9103&9105	织物复合聚酯型软块泡	非常微细泡孔，中等空气流动性，低烟雾及低 VOC
Silbyk 9110	阻燃聚酯型软块泡	不含有机硅，低烟雾及低 VOC
Silbyk 9115	聚酯型软块泡，易塌泡泡沫	闭孔结构，低烟雾及低 VOC
Silbyk 9120	通用聚酯型软块泡，半硬质泡沫	非常微细而均匀的泡孔
Silbyk 9200	层压板，硬质块泡，喷涂泡沫，气溶胶	烃类、HCFC、HFC 或水发泡聚酯型及聚醚型聚氨酯硬泡，也用于 PIR 泡沫，戊烷的优异配伍助剂
Silbyk 9201	金属饰面夹心板，冰箱等家电保温夹层，整皮泡沫	与异氰酸酯良好相容性，广谱，也适合于 PIR 配方
Silbyk 9210	热模压硬泡	开孔
Silbyk TP 3796	层压板，硬质块泡，喷涂泡沫	阻燃配方
Silbyk TP 3798	硬块泡	不含有机硅，良好乳化和流平性能
Silbyk TP 3799	硬块泡，层压板，喷涂泡沫	特别适合于 HCFC、HFC 及水发泡体系
Silbyk TP 3800	整皮硬泡，硬块泡，层压板，家电	特别适合于 HCFC、HFC 发泡体系
Silbyk TP 3801	金属饰面夹心板，家电泡沫，层压板	良好流动性，用于阻燃配方

续表

添加剂牌号	用　　途	活性/泡沫性能
Silbyk TP 3805	家电，硬块泡，金属饰面板	烃类发泡配方，微细闭孔结构
Silbyk TP 3806	层压板，硬块泡，喷涂	特别适合于阻燃配方
Silbyk TP 3811	层压板，家电泡沫，喷涂	HCFC、HFC 及烃发泡体系
Silbyk TP 3847	家电，保温管道	HCFC、HFC 及烃发泡体系

表 5-12 为国内知名聚氨酯泡沫稳定剂厂商南京德美世创化工有限公司的部分泡沫稳定剂的物性指标及其应用范围。

表 5-12　德美世创化工有限公司 AK 系列硬泡硅油常规物性

牌　号	黏度/mPa·s	相对密度	备　　注
AK-8801	600±200	1.07±0.02	低 CFC 配方
AK-8802	1300±300	1.04±0.02	环戊烷发泡配方
AK-8803	1200±300	1.05±0.02	HCFC-141b 体系
AK-8805	800±200	1.05±0.02	适用于 HCFC-141b、环戊烷、全水发泡体系，广谱匀泡剂
AK-8806	700±250	1.07±0.02	聚酯水/CFC 发泡体系
AK-8807	950±250	1.06±0.02	适用于全水发泡体系
AK-7701	370±100	1.03±0.01	高回弹，不溶于水
AK-7703	90±30	1.00±0.02	MDI 或 TDI-粗 MDI 混合体系，突出的开孔性，适用于高活性多元醇配方
AK-7705	390±100	1.02±0.02	MDI 或 TDI-粗 MDI 高回弹体系，好的开孔性，低收缩性
AK-7706	190±30	1.01±0.02	MDI 或 TDI-粗 MDI 体系，好的开孔性，低收缩性
AK-6601	1000±250	1.02±0.02	适用于箱式发泡及机械连续发泡
AK-6602	800±200	1.03±0.02	活性高、用量少，低中密度热模塑

5.3 阻 燃 剂

聚氨酯材料和其它有机聚合物一样是一种可燃性聚合物。聚氨酯泡沫塑料的密度小，比表面大，与非泡沫材料相比更容易燃烧，燃烧和分解产生大量有毒烟雾。特别是聚氨酯软泡开孔率较高，未经阻燃的聚氨酯软泡氧指数只有 17～18，燃烧时由于较高的空气流通性而源源不断地供给氧气，易燃且不易自熄。因此聚氨酯的阻燃问题显得很突出。聚氨酯泡沫塑料的许多应用领域如建筑材料、床垫、家具、保温材料、汽车坐垫及内饰材料等，都有阻燃要求。

业内熟知的 PIR 硬泡是通过使多异氰酸酯大幅度过量，同时采用三聚催化剂，使泡沫中产生异氰脲酸酯杂环结构，以提高材料的炭化倾向而降低其可燃性，但这种方法的应用是有限的。一般通过在生产配方中添加含氯、溴、磷、锑、氮、硼等元素的有机阻燃剂或/及无机阻燃剂，也可采用含阻燃元素的反应性阻燃剂为泡沫原料。阻燃剂的添加，提高了泡沫塑料的阻燃性，以延缓燃烧、阻烟甚至使着火部位自熄。

阻燃剂是聚氨酯泡沫塑料中助剂中用量较大的品种，约占整个助剂总和的 35%。而添加型阻燃剂是目前世界各国产量最大的阻燃剂，约占阻燃剂总量的 90%左右。

5.3.1 阻燃剂的种类和选择

阻燃剂必须具有以下一种或数种功能：能在着火温度或接近着火温度下吸热分解成不可燃物质；能与泡沫燃烧产物反应生成不易燃物质；可分解出能终止泡沫自由基氧化反应的物质。

人们发现，含磷、氮、卤素、锑、铝、硼等元素的化合物具有较好的阻燃性能。阻燃剂种类很多，常见的有氢氧化铝、氧化锑、聚磷酸铵等无机阻燃剂，以及磷酸酯、含卤有机物、卤代磷（膦）酸酯等有机阻燃剂。不少阻燃剂用于聚氨酯配方体系有良好的阻燃效果。

在燃烧体系，含磷阻燃剂主要在凝聚相发挥作用，磷化物可以

消耗泡沫塑料燃烧时分解出的可燃气体，使其转化成不易燃烧的碳化物，属于催化成炭阻燃技术，泡沫体中磷含量达1.5%左右时即可获得较佳的阻燃效果。

含卤素阻燃剂主要在气相中发挥作用，卤素是泡沫塑料燃烧反应的链终止剂，在泡沫塑料燃烧时生成卤化氢而抑制燃烧反应。

聚氨酯泡沫塑料是反应成型聚合物，阻燃剂有反应型和非反应型两大类。反应型阻燃剂是指含阻燃元素的多元醇或多异氰酸酯，从来源上看，目前的反应型阻燃剂是含羟基的化合物。与反应型阻燃剂相比，非反应型阻燃剂的应用更加广泛，它们属于添加型的，不参与反应，泡沫成型后残留在泡沫体中，起阻燃作用。

在聚氨酯泡沫塑料配方体系选用的阻燃剂，除了要求阻燃效果好、价廉易得，还需考虑以下几个因素：

① 与多元醇、异氰酸酯等原料体系有良好的相容性，在组合料中不分层、析出。在泡沫体正常贮存和使用过程中，不产生挥发和迁移。这是使阻燃剂具有较长的阻燃性能的首要条件。

② 在组合聚醚中有一定程度的贮存稳定性，不会引起反应活性的明显变化。

③ 加入阻燃剂后，不影响泡沫的成型工艺。固态阻燃剂因会沉淀，并且可能会堵塞发泡机喷嘴、磨损混合头，用得不多。

④ 阻燃剂还应具备良好的热稳定性和持久性。在聚氨酯泡沫体的生产中，尤其是大型块状泡沫体的生产中，泡沫体内部的温度较高，要求阻燃剂在此温度下，不产生分解，性质稳定。

⑤ 对聚氨酯产品原有的物理性能影响小。因此希望阻燃剂阻燃效率高、用量少。

⑥ 阻燃剂的毒性要小，燃烧时产生的烟雾要少。

5.3.2 添加型阻燃剂

在制造聚氨酯泡沫塑料时，添加一些和反应物不起反应的阻燃剂，如磷酸铵、氧化锑、有机磷酸酯、亚膦酸酯、含氯膦酸酯、含卤烃、含卤醇、含卤酯、含卤醚等，是提高材料阻燃性的较方便和

经济的有效方法。因为不含反应基团，这类添加型阻燃剂对泡沫体生成时的反应影响较小，制造工艺不必做很大的变动。不论是工厂生产和现场发泡都可以采用，阻燃效果显著，泡沫塑料的综合性能较好。

一般要求添加型阻燃剂有较好的化学稳定性，除了与聚氨酯原料组分不会产生化学反应，较高的要求是在组合聚醚中有良好的贮存稳定性，不影响组合聚醚的反应性和泡沫物性。

添加型阻燃剂可分为无机阻燃剂和有机阻燃剂：无机阻燃剂主要是锑、铝、硼、磷化合物；有机阻燃剂主要是磷-卤有机酯（卤代磷酸酯）、卤代脂肪烃、有机磷化合物等。可用于聚氨酯泡沫的阻燃剂通常以有机阻燃剂为主，主要是含磷、氯、溴元素的有机化合物。

5.3.2.1　卤代磷酸酯类阻燃剂

卤代磷酸酯类化合物是聚氨酯泡沫塑料中应用广泛、效果显著的一大类添加型有机阻燃剂，多数卤代磷酸酯常温下是液态，使用方便，与多元醇有良好的相容性，且价格适中。但用量过大易造成泡沫中心烧焦，引起性能显著下降。品种有：三（2-氯丙基）磷酸酯（TCPP）、三（2-氯乙基）磷酸酯（TCEP）、三（二氯丙基）磷酸酯（TDCPP）、三（二溴丙基）磷酸酯、四（2-氯乙基）亚乙基二磷酸酯、双［二（2-氯乙基）］二乙二醇磷酸酯、2,2-二甲基-3-氯丙基双（1,3-二氯-2-丙基）磷酸酯、2,2-二甲基-3-溴-丙基-β-溴乙基磷酸酯，等等。这些阻燃剂在高温产生的磷化物可以消耗泡沫塑料燃烧时分解出的可燃气体，使其转化成不易燃烧的碳化物；卤素是泡沫塑料燃烧反应的链终止剂，在泡沫塑料燃烧时生成卤化氢而抑制燃烧反应。

下面介绍几种卤代磷酸酯阻燃剂。

（一）卤代磷酸酯

（1）三（2-氯乙基）磷酸酯　三（2-氯乙基）磷酸酯又称磷酸三（2-氯乙基）酯、磷酸三（β-氯乙基）酯，简称 TCEP。它的分子式为$O{=}P(OCH_2CH_2Cl)_3$，相对分子质量为 286，无色液体，含

磷约 10.8%，含氯约 37.2%，密度（25℃）1.492g/cm^3，黏度（25℃）约 38mPa·s，沸点为 210～220℃（2.7kPa）。这是一个应用最早、最广也是最便宜的阻燃剂，由三氯氧磷和环氧乙烷反应制得。它具有较好的抗水解性和较高的阻燃效率，但容易挥发损失，阻燃持久性较差。

TCEP 在聚氨酯软泡、硬泡生产中都能使用，但以用于硬泡效果更好。它的缺点是用量较大，如果用量超过 15%时，泡沫塑料的物性则有下降现象。

（2）三（2-氯丙基）磷酸酯　三（2-氯丙基）磷酸酯简称 TCPP，为无色液体，密度（25℃）1.29g/cm^3，黏度（25℃）约 65mPa·s。它由三氯氧磷与环氧丙烷反应而得。它含 9.5%的磷，32.5%的氯。因为磷氯含量比三氯乙基磷酸酯低，因此它的阻燃效果比三（氯乙基）磷酸酯低，在用于软泡时持久性不好，但不会使泡沫发生焦烧现象，一般较多地用于硬泡中。

（3）三（二氯丙基）磷酸酯　三（二氯丙基）磷酸酯简称 TDCPP，无色至浅黄色透明黏稠液体，可由三氯氧磷和环氧氯丙烷反应制得。它的主要结构为 O═P(OCH(CH_2Cl)$_2$)$_3$ 和 O═P(OCHClCH_2CH_2Cl)$_3$，相对分子质量 428。含氯 49.3%、磷 7.2%。三（1，3-二氯-2-丙基）磷酸酯密度（25℃）为 1.52g/cm^3，黏度（25℃）约 1800mPa·s，凝固点 5℃，闪点 251.7℃，着火点 282℃，自燃温度 513.9℃，沸点大于 200℃(533Pa)；折射率 1.5019（25℃），起始分解温度 230℃。由于 TDCPP的含氯量较高，所以延迟燃烧的效果好，持久性较长，对泡沫的物理性能影响较小。它可用于各种聚氨酯泡沫塑料和其它树脂，多用于软泡生产。

另外，卤代单磷酸酯还有三（二溴丙基）磷酸酯、二-(2-卤代乙基)(3-溴代-2,2-二甲基丙基）磷酸酯、二（2,3-二溴丙基）二氯丙基磷酸酯、三（2-溴-3-氯丙基）磷酸酯等。

（二）卤代多聚磷酸酯

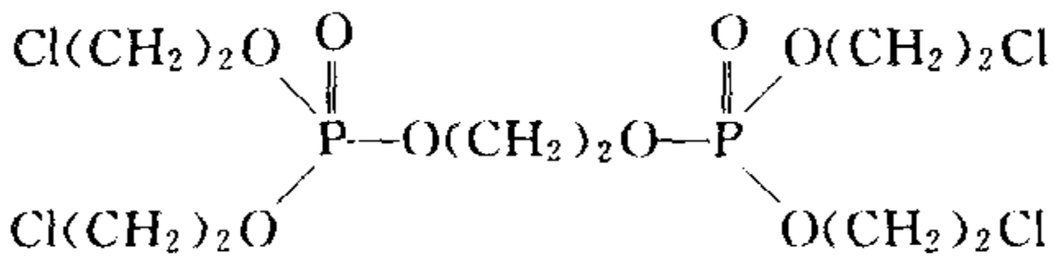
TCEP、TCPP 等氯代磷酸酯因分子量小，长久会慢慢挥发。

不少阻燃剂厂家以及研究人员开发了二聚及多聚卤代磷酸酯。为了减少液体阻燃剂在泡沫塑料中长期挥发损失，可选用较高分子量的卤代多磷酸酯。

（1）四（2-氯乙基）亚乙基二磷酸酯

四（2-氯乙基）亚乙基二磷酸酯即 1,2-亚乙基-四（2-氯乙基）二磷酸酯，是一种二聚磷酸酯。相对分子质量为 472，含磷约 13.1%，含氯约 30.5%。美国 Olin 公司的产品牌号为 Thermolin 101，国内有生产。它是一种低挥发的持久性阻燃剂，国内有生产和使用，可用于汽车内饰件聚氨酯软泡和硬泡的阻燃。

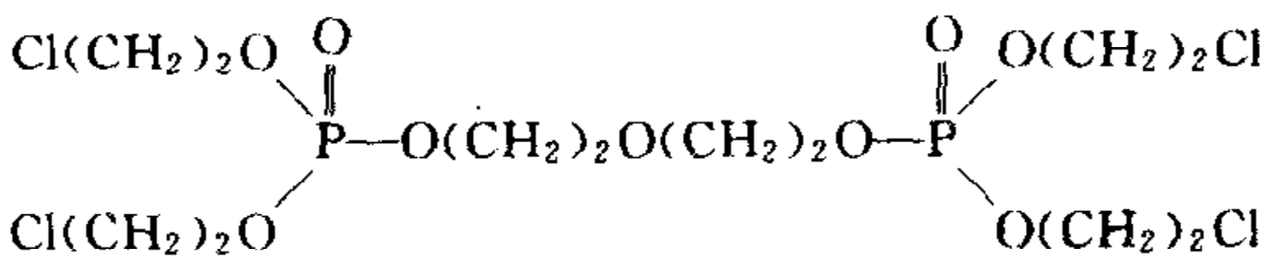
其结构式如下：



（2）四（2-氯乙基）二亚乙基醚二磷酸酯

四（2-氯乙基）二亚乙基醚二磷酸酯是最早开发的一种多聚磷酸酯，黏度 200～500mPa·s，加工性能好。相对分子质量为 516，含磷约 12%，含氯 27.0%～27.5%。日本大八化学株式会社产品牌号 CR-505，国内有生产。主要用于聚氨酯软泡的阻燃，其特点是分子量大，迁移性小，阻燃持久性好，产品黏度低，与聚氨酯原料混溶性好，能防止泡沫烧芯现象。该产品在软泡配方中添加 8～10 份（每 100 份聚醚），即可达到自熄。

其分子结构式为：



四（2-氯乙基）-2,2-二氯甲基-1,3-亚丙基二磷酸酯是含氯量较高的二聚氯代磷酸酯，相对分子质量 583，含磷约 10.6%～10.8%，含氯约 35.5%～36.5%，其密度（25℃）为 1.47～1.50g/cm^3，黏度（25℃）约 2200mPa·s，酸值≤0.3mg KOH/g。它是用于软质聚氨酯泡沫的高分子量阻燃剂，特别适用于汽车

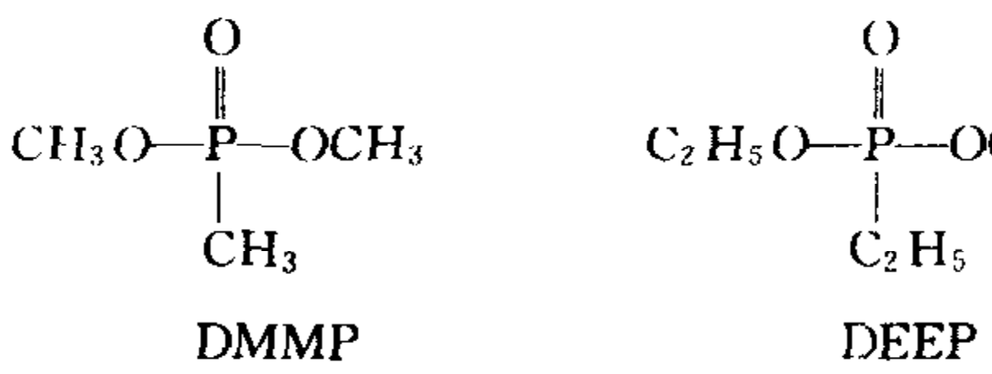
内饰件和家具用聚氨酯泡沫塑料。四（2-氯乙基）-2,2-二溴甲基-1,3-亚丙基二磷酸酯与四（2-氯乙基）-2,2-二氯甲基-1,3-亚丙基二磷酸酯具有相似的化学结构式，它含磷、氯和溴。

同系品种 Phosgard C-22-R 的含磷量 15%，含氯量 27%，相对密度 1.492～1.496，凝固点 5℃，300℃分解产生气体。在磷-氯系阻燃剂中，含磷量是最高的，具有良好的阻燃性和持久性。

一种用于软质聚氨酯泡沫的高分子量阻燃剂 FR-V6，磷含量 10.3%，氯含量 36.5%，具有良好的热稳定性和长时间阻燃性能，并能防止焦烧现象。浙江省淳安几家厂有生产。

5.3.2.2　磷酸酯类阻燃剂

不含卤素的磷酸酯（膦酸酯）阻燃剂不多。在聚氨酯泡沫塑料等生产中最常见的磷酸酯是甲基膦酸二甲酯（DMMP）、乙基膦酸二乙酯（DEEP）等。



DMMP　　DEEP

甲基膦酸二甲酯是无色或淡黄色透明液体，简称 DMMP。色度（APHA）≤10，相对分子质量 124，它是一种不含卤素的高磷液态阻燃剂，含磷 25%，相对密度（25℃）1.16，黏度约 175 mPa·s，酸度≤1.0mg KOH/g。其特点是含磷量高，阻燃性能优良，添加量少，价格低，使用方便，能与水和多种有机溶剂相混溶，黏度低等。另外，DMMP 的分解温度大于 187℃，所以热稳定性较好。它可用于软质和硬质聚氨酯泡沫塑料，阻燃效果很好。尤其适用于浅色及喷涂泡沫制品。

遇到火源时，添加于合成材料制品中的 DMMP 在高温下分解，先分解成磷酸，再失去水生成焦磷酸，继而生成偏磷酸和聚偏磷酸，从而形成不挥发性的磷酸层覆盖于燃烧面上，达到隔绝空气和热源，以迫使燃烧停止。另外，聚偏磷酸能促使高分子材料燃烧时趋于炭化，从而阻止氧化反应的进行，同时又有大量水产生。在

更高的温度下，DMMP 热分解生成五氧化二磷、二氧化碳和水，不仅可以起到稀释可燃性气体的目的，而且没有毒性气体产生，这是众多磷卤类有机阻燃剂所没有的优点。

在软泡中添加 5%～10%的 DMMP，可达到离火自熄的效果。在硬泡加入 5%的 DMMP，相当于加入 14%TCEP 或加入 18%磷酸三（2,3-氯丙基）酯所达到氧指数 24.5 的相似阻燃效果（见表 5-13），而添加 5%～8%DMMP 的硬泡材料的阻燃效果可达一级阻燃水平。

表 5-13　不同阻燃剂添加量的比较

阻燃剂品种	阻燃剂添加量/%
甲基膦酸二甲酯	4.80
三(2-氯乙基)磷酸酯	14.12
氯化石蜡	16.23
三(2,3-氯丙基)磷酸酯	18.05
五溴二苯醚	难达到

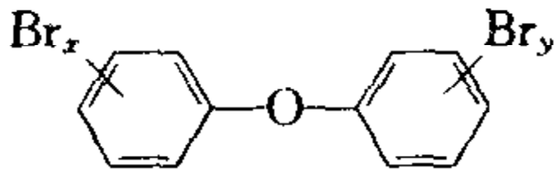
注：达到氧指数 24.5 所需的阻燃剂量。

另外，磷酸三甲酯、磷酸三甲苯酯、磷酸二苯基异辛酯等是具有增塑剂和阻燃剂作用的磷酸酯化合物。

5.3.2.3　卤代烃类及其它含卤阻燃剂

卤代烷烃和卤代芳烃阻燃剂也可用于聚氨酯泡沫塑料，与氧化锑并用有阻燃协同作用。

多溴代二苯醚的结构通式如下，在 2 个苯环的取代溴原子总数 $(x+y)$ 可为 5、8、10 等。

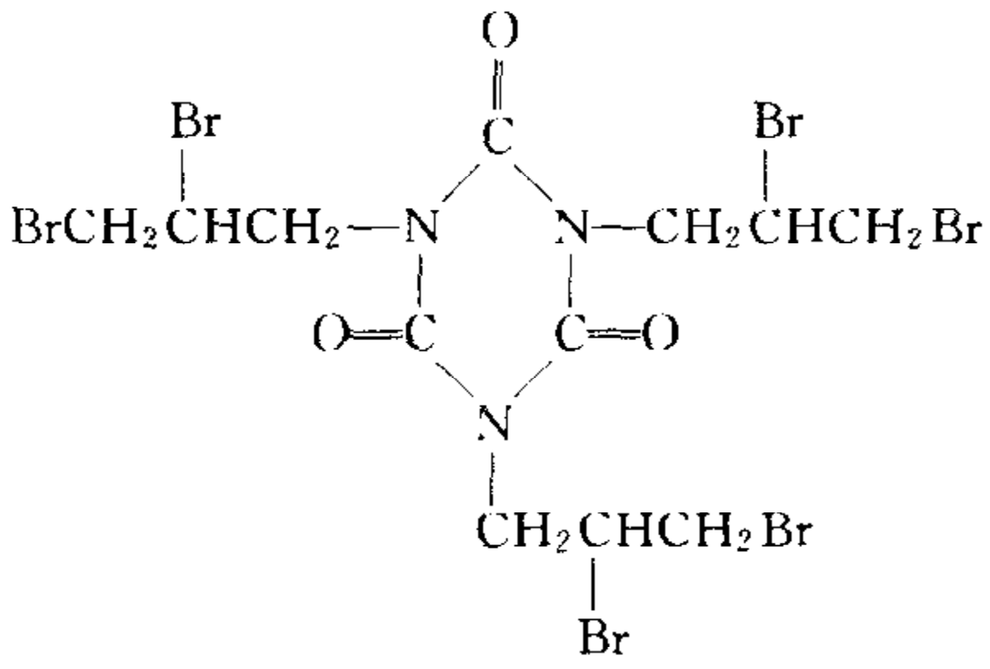


五溴二苯醚分子中含 5 个溴原子，其溴含量为 69%～72%，它是琥珀色高黏度液体，相对密度（25℃）约 2.26，黏度（15℃）2.0Pa·s。五溴二苯醚与含卤磷酸酯的混合物特别适用于软质聚氨酯泡沫塑料，这种混合物阻燃效率高，尤其是抗“焦化”。十溴二苯醚相对分子质量 959，其溴含量高达 82%～83%，阻燃效能高，热稳定性好。它是白色或微黄色自由流动状粉末，粒径一般小于

10μm，相对密度 3.2，熔点 300～310℃，分解温度 425℃。

聚二溴苯醚（PBO）分子式 $C_6H_3Br_2O(C_6H_2Br_2O)_n$，相对分子质量 400～1200（$n$=6～35），溴含量 62%，是灰色至浅棕色粉末聚合物，熔点 210～240℃，分解温度 360℃，热稳定性好，与许多树脂相溶性好，不降低树脂机械性能，可用于聚氨酯的阻燃。

三（2,3-二溴丙基）聚异氰脲酸酯简称 TBC、TAIC-6B，结构式如下：



淡黄至褐色油状液体，相对分子质量 678，溴含量 71%。折射率（25℃）1.5666。溶于芳烃、丙酮等有机溶剂，但不溶于水。

它是一种可用于聚烯烃、PVC、聚氨酯、不饱和树脂等多种塑料、合成橡胶和纤维聚合物的高效阻燃剂。它与聚合物具有良好相容性，低挥发，耐久性、耐光性、耐水性和无毒性。它的相对分子质量为 729，溴含量 66%。常温下为白色结晶粉末，相对密度 2.50，酸值小于 0.5mg KOH/g，熔点 100～110℃。

国内生产的一种阻燃剂 BP60 是含磷含溴添加型阻燃剂，可用于聚氨酯软泡和其它树脂，具有良好的阻燃性、热稳定性和耐水解性，溶于多元醇。其外观为黄棕色黏稠液体，酸值≤1.0mg KOH/g，溴含量 58%～60%，磷含量 1.1%～1.4%。

卤代物阻燃剂还有三（2,3-二溴丙基）硼酸酯、四溴双酚 A 双烯丙基醚（TBE）、五溴乙苯、十溴二苯乙烷、二溴苯基缩水甘油醚、氯化石蜡、溴化石蜡、溴氯化石蜡、八溴醚、三溴苯酚、五溴氯环已烷、六氯环戊二烯等。

5.3.2.4　三聚氰胺

三聚氰胺（蜜胺）是一种含杂环的白色粉状固体，含氮 66.6%，

相对密度 1.57，熔点 354℃。它是一种主要用于模塑聚氨酯泡沫塑料的固体阻燃剂，主要通过分解吸热发挥阻燃效果，在欧洲等国家和地区大量应用于聚氨酯泡沫塑料的阻燃。三聚氰胺研磨成微细颗粒，加入到聚醚多元醇中，进行发泡。它多用于软泡的阻燃。

5.3.2.5　无机阻燃剂

无机阻燃剂也可用于聚氨酯泡沫塑料，常用的有三氧化锑、氢氧化铝、硼酸盐、聚磷酸铵等。但无机阻燃剂一般是固体粉末，用于泡沫塑料的粉末越细越好，某些机械发泡不能用含固体粉末的发泡物料，所以无机阻燃剂在聚氨酯泡沫塑料中的应用有一定的局限性。

（1）三氧化二锑　三氧化二锑又称氧化锑、锑白，分子式 Sb_2O_3。它是白色粉末，平均粒径 1～3μm，相对密度 5.2～5.7，熔点 652～656℃。不溶于水、醇和有机溶剂，溶于浓酸和强碱溶液。氧化锑单独使用时阻燃效果较低，必须与含卤化合物阻燃剂配合使用才能达到较好的阻燃效果。当聚合物燃烧时，它产生分解而在材料表面形成密度较大的气体保护层，隔绝氧气，同时，它和卤化物在燃烧时生成卤化锑，能吸收大量燃烧热量，可适当降低材料的表面温度，达到抑制、延缓燃烧的目的。

三氧化二锑与聚氨酯树脂的密度相差很大，不易分散，一般在特殊场合才使用。

（2）氢氧化铝　氢氧化铝粉末是最常用的无机阻燃剂及填料，可用于多种聚合物。缺点是用量较大，添加后使物料的黏度增加。氢氧化铝水合物的变体很多，作为阻燃剂使用的氢氧化铝主要是 α-三水合氧化铝。其外观为白色细微结晶粉末，平均粒径 1～20μm，相对密度 2.42。

氢氧化铝中含有大量的结晶水（质量分数可高达 34%），结晶水在泡沫塑料生产过程中很稳定，但在泡沫塑料燃烧温度时将快速分解，在 200℃即脱出大量水，吸收燃烧热，降低材料表面温度，形成大量水蒸气，稀释燃烧区氧气，在火源和泡沫间形成不燃性的屏障，从而起到阻燃作用。同时，它也是一种烟气抑制剂，减少烟雾和有毒可燃气浓度。燃烧中生成氧化铝能促进聚合物表面生成炭

化保护层。作为聚氨酯泡沫塑料的阻燃剂，主要是以配方中添加方式和浆液浸渍方式（对于开孔软泡）实施。

氢氧化铝无毒，使用安全性好。

（3）磷酸铵和聚磷酸铵　磷酸铵和聚磷酸铵的含磷量高达30%～32%，含氮为14%～16%，在硬泡中有很高的阻燃性、尺寸稳定性、耐水解性和耐热性。这类阻燃剂最突出的特征是燃烧时的生烟量极低，不产生卤化氢，一氧化碳及氰化氢的生成量也比含卤聚氨酯泡沫塑料低得多。对硬质聚氨酯泡沫塑料的有毒和腐蚀性气体生成量，甚至可与未阻燃的同类材料媲美。

聚磷酸铵（简称 APP）是一种白色结晶或无定形微细粉末，系无分支的长链聚合物，随聚合度（n）的不同可分为水溶性（$n=10\sim20$）和水不溶性（$n>20$）两种。常用的结晶态 APP，热稳定性好，水溶性低，吸潮性小，相对密度小，分散性好，化学稳定性好，可与其它物质混合不起化学变化，消烟、毒性低。APP是一种使用安全的高效磷系非卤消烟阻燃剂，广泛应用于膨胀型防火涂料、聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、环氧树脂、橡胶制品、纤维板及干粉灭火剂等。

但由于磷酸铵和聚磷酸铵是固体粉末，机械发泡时混合头易堵塞，不适于块状软泡。

德国 Clariant 公司开发的粉末状 APP、APP 在多元醇中的稳定的触变性分散体、微胶囊包覆的 APP、APP 与含氮协效剂的混合物等形式的 Exolit AP 系列阻燃剂，多用于聚氨酯硬泡，也用于聚氨酯软泡。

（4）红磷　红磷的阻燃机理是：红磷受热分解，生成磷酸->偏磷酸->聚偏磷酸层，覆盖在可燃物表面起着屏蔽作用。由于磷酸、偏磷酸有强烈的脱水性，使聚合物脱水成炭，在聚合物表面形成玻璃状焦炭层，隔绝氧，在高温下稳定起到强有力的阻燃效果。因此红磷阻燃剂效果好，用量少、价廉、低毒，与常用含卤阻燃剂如 TCEP、DMMP 等有协同作用，在固相、气相发挥阻燃效果，与含氮化合物协效能进一步促进聚合物的炭化。因此红磷用作聚氨

酯泡沫阻燃剂，具有无毒、无味、低烟、阻燃效果好等特点。

采用包覆技术制成的超细包覆红磷阻燃剂，解决了吸湿问题，提高了耐火温度。国外的 Exolit RP 652 阻燃剂是一种以红磷为基的以蓖麻油为载体的触变性分散体。

(5) 其它无机阻燃剂　其它无机阻燃剂有硼酸锌、偏硼酸钡、氢氧化镁、氧化锑-氧化硅复合物等。

固态阻燃剂添加到液态原料中容易沉淀，一般在发泡前或发泡时加入。在组合聚醚中加入固态阻燃剂后一般需不停地搅拌，以使料液均匀。固态阻燃剂会使物料黏度增加，降低了泡沫物料的流动性，添加无机阻燃填料对泡沫性能有一定的负面影响。颗粒越细越有利于阻燃性能的发挥，并且减轻对泡沫物性的不利影响。表 5-14 为一磷氮复合固态阻燃剂颗粒粒径对聚氨酯软泡物性及氧指数的影响。

表 5-14　阻燃剂固体颗粒粒径对泡沫机械强度的影响

颗粒直径/mm	1.0	0.8	0.6	0.4
撕裂强度/(N/mm)	1.3	1.6	1.9	2.1
拉伸强度/kPa	84	92	108	125
断裂伸长率/%	80	96	112	120
氧指数/%	23	29	30	32

注：阻燃剂用量为聚醚多元醇的 30%。

由于固态颗粒的存在，某些情况不能采用混合头机械发泡。国内外有公司开发了特殊的可混合固体粉末填料的混合头。

5.3.3　反应型阻燃剂

聚氨酯所用的反应型阻燃剂多为各种液态及固态的含磷、氮或(和) 卤素的阻燃多元醇及含磷异氰酸酯等。反应型阻燃剂作为一种反应成分参与反应，使聚氨酯本身含有阻燃成分，具有对材料性能影响小、稳定等特点。

含磷元素、卤元素的异氰酸酯研究较少，几乎没有工业化的阻燃多异氰酸酯产品，所以泡沫塑料所用的反应型阻燃剂基本上都是

含羟基的阻燃剂。二溴新戊二醇、二（1-氯-2-羟丙基）亚磷酸酯、三（聚氧化烯烃）磷酸酯、三（聚氧化烯烃）亚磷酸酯、三（氰化多元醇）磷酸酯二溴戊二醇、溴化季戊四醇及四溴苯酐系阻燃多元醇、三聚氰胺衍生物多元醇，等等，都属反应型阻燃剂。

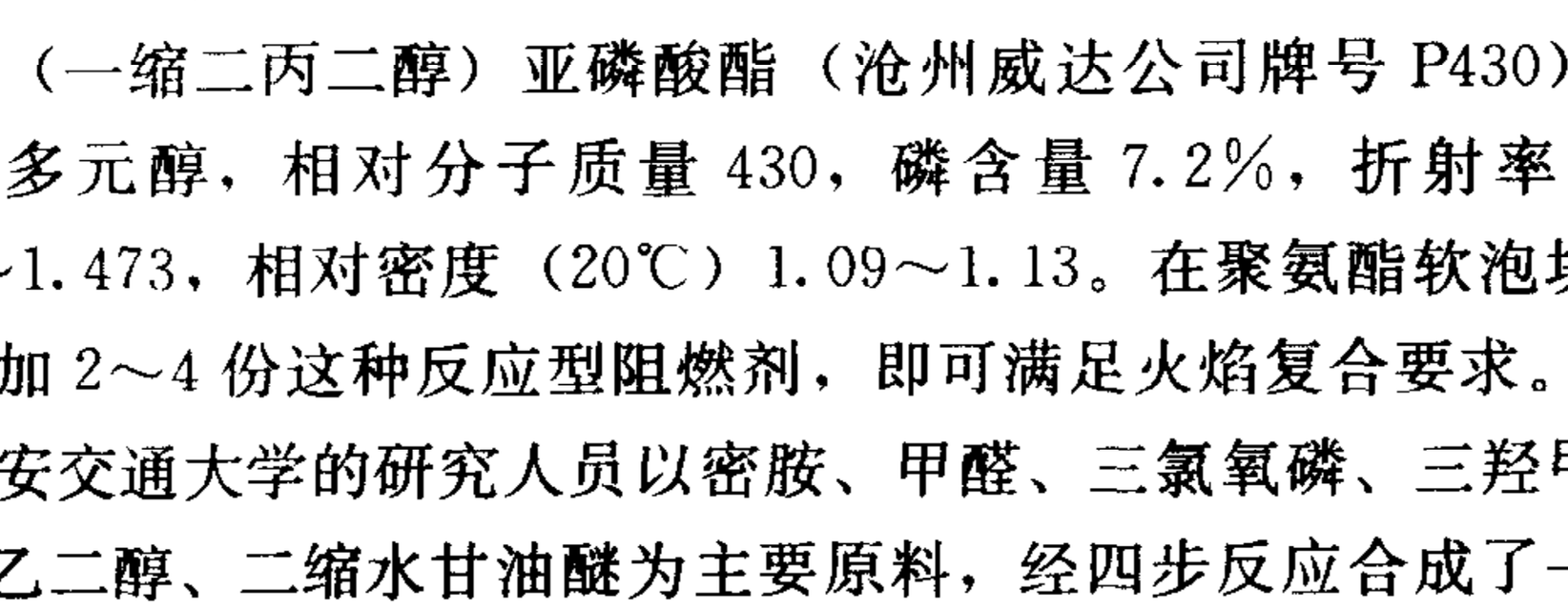
含阻燃元素的部分反应型阻燃剂已在 4.2.6.3 节介绍。本节再介绍部分反应型阻燃剂：三溴新戊醇、二溴新戊二醇、一缩二（二溴新戊二醇）等。

溴代新戊醇类反应型阻燃剂含溴量高，具有较好的阻燃性能，但常温下为固态粉末。为克服固体产品使用时的不便，可将溴代多元醇与其它化合物反应制得液态反应型阻燃剂。例如，陶氏化学公司开发的 FR-2000 是溴代新戊醇与蔗糖聚醚生成的液态阻燃剂，它的毒性小，与氟碳发泡剂相容性较好，阻燃性达到 ASTME—84 Ⅰ级和Ⅱ级。

N,*N*-二（2-羟乙基）氨甲基膦酸二乙酯是反应型阻燃剂，含磷约 12.1%，含氮约 5.5%，外观为琥珀色液体，密度（25℃）1.16g/cm^3，黏度（25℃）200mPa·s。

三（一缩二丙二醇）亚磷酸酯（沧州威达公司牌号 P430）是一种含磷多元醇，相对分子质量 430，磷含量 7.2%，折射率（n_D^{20}）1.469～1.473，相对密度（20℃）1.09～1.13。在聚氨酯软泡块泡配方中添加 2～4 份这种反应型阻燃剂，即可满足火焰复合要求。

西安交通大学的研究人员以密胺、甲醛、三氯氧磷、三羟甲基丙烷、聚乙二醇、二缩水甘油醚为主要原料，经四步反应合成了一种含有三嗪环和环状磷酸酯结构的新型阻燃聚醚多元醇。用该阻燃聚醚多元醇制成的软质聚氨酯泡沫塑料，最大极限氧指数（IOI）可达 30.3。



5.3.4 阻燃剂的选加作用

实践中发现，不同的阻燃元素、不同的阻燃剂复配使用，会产生良好的协同效应。如磷化物与含氮化合物等一起使用，有显著的协效作用。磷、卤阻燃剂共同使用时，阻燃效果更佳。固体阻燃剂三氧化锑（Sb_2O_3）粉末与卤化物配合使用才能发挥较好的阻燃效果。

为使泡沫获得较满意的阻燃性能，泡沫体中 Br 质量分数应达 12%～14%，或 Cl 质量分数达 18%～20%。当磷-卤联用时，由于存在一定的协同效应，故 0.5% P＋（4%～5%）Br 或 1% P＋（8%～12%）Cl 即可使聚氨酯泡沫具有自熄性。

5.4 发 泡 剂

聚氨酯泡沫塑料采用化学发泡剂和物理发泡剂发泡。化学发泡剂即水，水与多异氰酸酯反应生成 CO_2，CO_2 气体起发泡剂作用。为了降低密度或提高绝热效果，一般还采用物理发泡剂。绝热用低密度聚氨酯硬泡甚至可以不用水发泡，而完全用物理发泡剂发泡。而对于软质泡沫塑料，水是主要的发泡剂，物理发泡剂起辅助发泡剂作用。聚氨酯泡沫塑料所用的物理发泡剂不参与聚氨酯化学反应，也不像其它塑料用发泡剂那样在加热到一定温度时发生化学分解反应、产生气体而发泡。聚氨酯工业所用的物理发泡剂一般是低沸点氟代烃类或烃类化合物，它一般靠反应体系放热产生的热量而汽化、发泡。

发泡剂是聚氨酯泡沫塑料的重要助剂之一，特别是低密度聚氨酯硬泡体系，对物理发泡剂的依赖性非常强。

5.4.1 聚氨酯发泡剂的历史沿革

CFC-11（三氯一氟甲烷）在 20 世纪 20 年代末工业化。由于 CFC-11 具有不燃、沸点适宜、易于气化、气相热导率低、毒性低、与聚氨酯原料相容性好、无腐蚀性、价格低、发泡工艺简单等特

点，是聚氨酯泡沫塑料生产中非常理想的发泡剂。自 20 世纪 60 年代起，一直到 20 世纪 90 年代初，CFC-11 广泛用作聚氨酯泡沫塑料的发泡剂。

但在 20 世纪 70 年代，科学家发现散发在大气中的 CFC-11 可缓慢破坏臭氧层，引起了全球环保学家的重视。我们知道，大气臭氧层是地球的保护层，它挡住大部分由太阳射来的紫外线。研究表明：氯氟烃（CFC）类化合物具有较高臭氧消耗潜值（简称 ODP），化学稳定性高，在大气层中停留时间长达 40～150 年。当 CFC 被释放并上升到大气中，通过对流层达到同温层时，受到强烈的太阳高能紫外线的照射而发生分解，CFC 就会分解出 Cl·自由基，氯原子自由基与臭氧分子反应，消耗臭氧分子；同时 Cl·再生，这些自由基很快地与臭氧进行连锁反应，结果一个氯原子消耗成千上万的臭氧分子，使臭氧层破坏。科学家已发现大气层中有 CFC 存在，部分地区如南极的上空出现由于臭氧被消耗而产生的“臭氧空洞”。臭氧层破坏会使地球受强烈紫外光照射，并对全球气候产生不利影响。CFC 等卤代烃中的氯原子是引起大气臭氧层破坏的主要原因。

$$Cl\cdot + O_3^- \longrightarrow ClO\cdot + O_2$$

$$ClO\cdot + O \longrightarrow Cl\cdot + O_2$$

另外，卤代烃还对大气环境产生温室效应，缓慢地使地球变暖，具有较高 GWP（地球温暖潜值，或称地球温室效应值）。为了保护地球环境，必须禁止使用 CFC。为此，1987 年起，有关发达国家参与签订了涉及臭氧消耗物质（ODS）控制计划的“蒙特利尔议定书”，并且经常修订，对 CFC 等高 ODP 值的化学物质的使用进行限制，并开始寻找相应的替代物。

不同的 CFC 替代品，其主要特性如工艺性（沸点等）、绝热性能（气体热导率）、是否易燃、来源和价格、毒性、环保性能等，各有其优势和不利之处。到目前为止，还没有发现有一种发泡剂替代物的综合性能及经济性可与 CFC-11 媲美。即使如此，聚氨酯泡沫塑料工业取代 CFC 的行动已走在蒙特利尔协议规定的时间之前，

欧美日等发达国家 1996 年初之前已成功地禁止使用 CFC，2003 年开始淘汰过渡性的氢氯氟烃类发泡剂 HCFC-141b。发展中国家的 CFC 取代工作也取得了较大的进展，我国 CFC 禁用截止时间也计划由原定的 2020 年提前到 2010 年之前。

在我国，CFC-11 虽然还没有完全禁止使用，但产量和应用已严格受限，几年后将禁止使用。作为 CFC-11 的替代物的主要发泡剂类型有 HCFC（氢氯氟烃）、HFC（氢氟烃）、HC（烷烃）、液态 CO_2 及水等。

5.4.2 HCFC 发泡剂

在可以替代 CFC 的化合物中，氢氯氟烃（HCFC）类化合物含较少的氯原子，分子中含有氢，化学特性不稳定，通常在较低大气层中已开始分解。HCFC 化合物的臭氧消耗潜值（ODP）及地球温室效应潜值（GWP）比 CFC 低得多，对环境影响比 CFC 小。部分 HCFC 发泡剂与 CFC-11 的物理性质见表 5-15。

HCFC-141b 被认为是性能最接近 CFC-11 的替代发泡剂。HCFC-141b 沸点比 CFC-11 略高，发泡工艺特性与 CFC-11 相似，发泡效率比 CFC-11 稍高，相对于气态的 HFC（如 HFC-134a）或液态的可燃性戊烷类发泡剂来说，工艺操作上比较方便，可以在 CFC-11 发泡的生产设备上使用。另外，HCFC-141b 的气体热导率相对较低，与泡沫的两大主要原料多元醇和异氰酸酯相溶性好，泡沫性能与 CFC-11 的相近。

自 20 世纪 90 年代中期到 2002 年左右，在北美洲，冰箱、冰柜绝热泡沫及建筑、管道保温等聚氨酯硬泡中基本上都采用 HCFC-141b（1,1-二氯-1-氟代乙烷）为发泡剂。欧洲部分国家、日本等在部分聚氨酯泡沫塑料采用 HCFC-141b 发泡剂。HCFC-141b 多用于硬质聚氨酯泡沫塑料。目前在我国 HCFC-141b 是一种主要的硬泡发泡剂。

HCFC-141b 发泡的聚氨酯硬泡热导率比 CFC-11 体系略高，经过配方改进和密度增加 10%后，泡沫的绝热性能能够做到与

CFC 发泡体系的相近。相对于 CFC-11，HCFC-141b 对冰箱内胆材料 ABS 及 HIPS 有一定的长期溶解作用，需对塑料内胆进行保护。并且 HCFC-141b 发泡的聚氨酯硬泡如果要达到与 CFC-11 发泡硬泡相同的隔热效果，密度需稍加提高（10%左右）。

表 5-15　部分常见 HCFC 发泡剂与 CFC-11 物理性能对比

发泡剂	CFC-11	HCFC-141b	HCFC-22
分子式	CCl_3F	CH_3CCl_2F	$CHClF_2$
相对分子质量	137.4	116.9	86.5
沸点/℃	24	32	−41
密度/(g/cm³)	1.49	1.24	1.213
λ/[mW/(m·K)]	8.7	9.7	10.8
ODP 值	1.0	0.11	0.05
GWP 值	3300	300	1020
可燃性	无	无	无
大气层中寿命/年	65	7.8	15

发泡剂	HCFC-142b	HCFC22/142b	HCFC-123
分子式	CH_3CClF_2	40∶60	$CHCl_2CF_3$
相对分子质量	100.5	94.9	153
沸点/℃	9.5	−28	28
密度/(g/cm³)	1.14	1.18	—
λ/[mW/(m·K)]	12.9	12.1	10.4
ODP 值	0.06	0.056	0.02
GWP 值	1060	1036	约 400
可燃性	有	无	
大气层中寿命/年	19	16.6	

注：1. 导热系数 λ 为 25℃数据，温室效应 GWP 值以 CO_2 的 GWP=1 计。

2. 密度在 20℃测定，低沸点 HCFC 的密度为在加压液化后测定。

HCFC-123 是一种液态化合物，ODP 及 GWP 比 HCFC-141b 小，对多元醇有较好的相溶性，发泡工艺以及相同密度的泡沫塑料热导率与 HCFC-141b 发泡的相似。在 CFC 替代初期，曾对它在泡沫中的应用性能做了大量研究，曾和 HCFC-141b 一起被认为是

CFC 替代发泡剂。但相对于其它替代物，其毒性稍高，目前使用它为发泡剂的厂家不多。

HCFC-22（二氟一氯甲烷）是早已商品化的制冷剂。价格较低廉、不燃、低毒，作为发泡剂成本上具有竞争力。由于分子量较小，故用量较 CFC-11 少。HCFC-22 常温下是气体，用作聚氨酯发泡剂时，一般先溶于多元醇组分中。因 HCFC-22 有较高的蒸气压，容易从组合料中逸出，导致组合料中有部分发泡剂汽化所产生的气体压力，需对混合、贮存及发泡设备做一些改造。例如需增加一个能增加混合效果的静态混合器和一个用于多元醇与发泡剂预混合的耐压容器。HCFC-22 体系可采用通用的高压和低压发泡机发泡。所发的硬泡导热系数与 CFC-11 减量 50%体系的相当。

单纯采用 HCFC-22 有以下缺点。

① 由于沸点过低，极易产生沫状效应，使硬泡产生空洞。HCFC-142b 与 HCFC-22 的混合物，沸点比 HCFC-22 高得多，沫状效应问题也减缓许多。

② 表面凝固性与脱模性不够理想。

③ 制成的硬泡，在较高温度下老化时，热导率变化较快。与 HCFC-142b 混合发泡，则变化较小。

HCFC-142b（二氟一氯乙烷）的 ODP 值较 HCFC-141b 的低，但其 GWP 与气体热导率略高于 HCFC-141b 的数值。HCFC-142b 一般与 HCFC-22 混合使用。

采用 HCFC-22 与 HCFC-141b 或其它发泡剂掺混的方法，如 HCFC-141b/HCFC-22、HCFC-123/HCFC-22、HCFC-22/HCFC-142b 等混合物发泡剂体系，不但降低混有发泡剂的组合聚醚的气体压力，并降低发泡剂成本。使用混合物是鉴于这类原材料是工业上应用比较普遍的溶剂或制冷剂，生产技术成熟，价格适宜。

因氢氟氯烃类化合物（HCFC）分子中仍含有氯，臭氧消耗潜值（ODP）大于零，即对臭氧层仍有破坏作用，因此哥本哈根会

议对 HCFC 的生产和使用做出以下限制：以 1996 年数量为基准（即计为 100%），2004 年减少到 85%，2010 年减少到 35%，2015 年减少到 10%，2020 年减少到 0.5%，2030 年完全禁用。发达国家已开始提前限制使用 HCFC 发泡剂。HCFC-141b 只是聚氨酯泡沫塑料行业一种“过渡性”的发泡剂，因此最终将被禁用。美国在 2003 年禁用 HCFC 发泡剂。

5.4.3 HFC 发泡剂

HFC 化合物的 ODP 值为零，GWP 值很小，仅是 CFC-11 的 1.5%～3.0%，大多数 HFC 不燃、低毒。在聚氨酯硬泡的泡孔内它们具有较低的气体扩散速度，特别是液态 HFC 发泡的泡沫绝热性能较好。表 5-16 为常见的 HFC 发泡剂的物性。

表 5-16 可用于聚氨酯硬泡发泡剂的 HFC 化合物的物理性质

性　　能	HFC-152a	HFC-134a	HFC-356
分子式	CH_3CHF_2	CH_2FCF_3	$CF_3(CH_2)_2CF_3$
相对分子质量	66.05	102.0	166
沸点/℃	−24.7	−26.5	24.6
20℃蒸气压/kPa	515	572	84.1
λ(25℃)/[mW/(m·K)]	14.3	13.7	9.5(20℃)
爆炸极限(V%)	3.8～21.8	无	无
GWP(CO_2=1)	140	1300	530
大气层中寿命	1.5 年	14 天	154 天

性　　能	HFC-365mfc	HFC-245fa
分子式	$CH_3CF_2CH_2CF_3$	$CF_3CH_2CHF_2$
相对分子质量	148	134
沸点/℃	40.2	15.2
20℃蒸气压/kPa	47	124
λ(25℃)/[mW/(m·K)]	10.6	12.2
爆炸极限(V%)	3.5～9	无
GWP(CO_2=1)	840	820
大气层中寿命	10.8 年	7.4 年

经过多年的研究，从工艺性、毒性等因素考虑，液态 HFC—如 HFC-245fa（1,1,1,3,3-五氟丙烷）和 HFC-365mfc（1,1,1,3,3-五氟丁烷）这两种零 ODP 化合物极有可能成为第三代发泡剂。详细的毒性试验表明它们的毒性很低。经过配方优化，泡沫具有较好的性能。

HFC-245fa 由美国 Honeywell 公司（原联合信号公司）首先推出。HFC-245fa 不燃、低毒、气体热导率低，与多元醇相溶性较好，所发的硬泡性能也较好。由于 HFC-245fa 的沸点偏低（15℃），可以改善发泡过程泡沫料的流动性，应常温下在泡沫聚醚多元醇预混组分上方有较高的蒸气压，发泡设备需做变动。经配方调整，制得的泡孔微细均匀的泡沫塑料，其绝热性能与 HCFC-141b 发泡的泡沫的相当。

HFC-365mfc 在当前所有零 ODP 的 HFC 发泡剂产品中，是惟一沸点高于室温的液态发泡剂，设备无需大的改动。Solvay 氟化物公司力推 HFC-365mfc。HFC-365mfc 有一定的可燃性，与空气混合物可燃体积分数为 3.5%～9%。在 HFC-365mfc 中加入 5%非可燃性 HFC，如 HFC-134a、HFC-227ea（七氟丙烷，沸点 −16.5℃）或 HFC-245fa，可克服直接使用 HFC-365mfc 的可燃性。如 HFC-365mfc 与 HFC-245fa 质量比 95∶5 的混合物，以及与 HFC-134a 质量比 93∶7 的混合物均无闪点。另外，HFC-365mfc 与环戊烷的共沸混合物（沸点 32℃）有较低的气相热导率 [11.1mW/(m·K)]，所制得的泡沫塑料具有更好的性能，不足之处是有可燃性。HFC-365mfc 与正戊烷和异戊烷都有较低沸点的共沸混合物，沸点分别是 27℃和 22.5℃，热导率约为 13mW/(m·K)。

在 CFC 替代初期，当时已工业化生产的新一代零 ODP 制冷剂 HFC-134a（1,1,1,2-四氟乙烷）、HFC-152a（1,1-二氟乙烷）等 HFC 化合物被研究或部分作为发泡剂用于聚氨酯硬泡的生产。HFC-134a 和 HFC-152a 具有较短的大气层寿命，不破坏大气中的臭氧，并且对聚氨酯泡沫塑料基本无增塑效应。这两种发泡剂具有

较低的分子量和低沸点，常温为气态，操作上不便。虽然达到同样密度和相近物理特性泡沫体时，它们的用量要比 CFC-11 的用量少，并且性能也比较稳定。但它们的缺陷是热导率比较高，且在一般多元醇中的溶解度较低。

HFC-134a 是气体，因此必须使用耐压预混容器。它在聚氨酯原料中的溶解能力较弱，只在某些特制多元醇中才有足够的溶解度。在发泡前将组合聚醚、发泡剂和聚合 MDI 混合，立即发泡。它可与水或环戊烷共发泡。虽然 HFC-134a 的气体热导率比 CFC-11 高得多，但经过配方调试，可制得泡孔结构细腻的泡沫塑料，从而改善泡沫的绝热性能以及绝热老化性能。法国 Elf Atochem 公司认为，HFC-134a 是现成的可替代 HCFC-141b 和戊烷的较好的一种零 ODP 发泡剂。

国外曾对 HFC-356（1,1,1,4,4,4-六氟丁烷，即 HFC-356mffm）用作聚氨酯硬泡发泡剂做了大量研究。HFC-356 的沸点与 CFC-11 相近，在室温下的气相热导率仅比 CFC-11 约高 1.5mW/(m·K)，是已知的气相热导率最低的 HFC 化合物。与 CFC-11 和 HCFC 相比，它对冰箱内衬塑料的腐蚀性很小。其急性毒性试验结果表明毒性很低。但 HFC-356 分子量大，用量高；与 HFC-245fa 及 HCFC-141b 相比，HFC-356 发泡泡沫最低冷冻可稳定密度及最低填充密度比较高，泡沫密度大，引起成本增高。HFC-356 作发泡剂，也需要采用特殊的聚醚多元醇，以改善 HFC-356 在多元醇中的溶解度、降低泡沫密度。

HFC-152a 曾被试作发泡剂。它的沸点较低，室温下是气体，气体的热导率较高，与空气的混合气，其可燃浓度范围较宽。总之，弊端较多，目前很少使用。

5.4.4 烷烃类发泡剂

烷烃化合物因 ODP 值为零、温室效应很小、无毒、对环境影响极小而受到重视。戊烷发泡技术已被欧洲、亚洲等地区厂家采用。零 ODP 的烷烃达到“蒙特利尔协议”国际公约废除臭氧消耗

物质的生产和使用的要求，不足之处是具有可燃性。

常见烷烃发泡剂的物性指标见表 5-17。

表 5-17　常见烷烃发泡剂的物理性能以及与 CFC-11 的比较

化合物	分子式	相对分子质量	密度(20℃)/(g/cm³)	沸点/℃	λ_{25} /[mW/(m·K)]	蒸气压/kPa	爆炸极限(V%)
环戊烷	C_5H_{10}	70	0.74	49	12.0	34	1.4～8.0
正戊烷	C_5H_{12}	72	0.62	36	14.9	65	1.4～7.8
异戊烷	C_5H_{12}	72	0.62	28	15	80	1.3～7.6
异丁烷	C_4H_{10}	58	0.55	−12	15.9	294	—
正丁烷	C_4H_{10}	58	0.57	−1	15.3	208	—
CFC-11	CCl_3F	137.4	1.49	24	8.5	无	

注：λ_{25} 为 25℃气相热导率数据，蒸气压为 20℃时数据。

HC（烷烃）路线中最有实用价值的主要是戊烷类化合物发泡工艺。有实用价值的烷烃发泡剂主要是液态的环戊烷、正戊烷、异戊烷三种，可通称为“戊烷类发泡剂”。

与 CFC-11 及 HCFC-141b 相比，戊烷类化合物作为聚氨酯泡沫塑料的发泡剂需注意几个问题。

① 烷烃是一类易燃的挥发性有机化合物（VOC），需采取安全生产措施。

② 戊烷在聚醚多元醇中的溶解性较差，环戊烷在不同的通用硬泡聚醚多元醇中的溶解度在 10%～20%范围，而正戊烷及异戊烷的溶解度仅在 7%以内。为了使添加发泡剂达到一定的量，一般需采用特殊的和改进的多元醇及助剂。

③ 烷烃的气相热导率较高，因而制得的硬泡绝热性能不如 HCFC-141b 等的泡沫。

④ 戊烷在聚氨酯泡沫塑料中的扩散系数比 CFC-11 大，所以需注意对硬泡泡沫体进行保护。

⑤ 环戊烷沸点较高，容易发生冷凝现象，泡孔内环戊烷量将减少，随之二氧化碳及空气量进入泡孔，会导致泡沫塑料导热系数增大。一般环戊烷出现冷凝现象的温度接近 25℃。并且，

发泡剂冷凝引起泡孔内压力下降，影响泡沫塑料的尺寸稳定性。并且环戊烷对聚氨酯基体的溶解效应，影响泡孔强度。所以一般必须适当提高泡沫密度（如 38kg/m³），才能确保其尺寸稳定性。或者，对原料体系加以改进，增加泡沫的交联密度，改进泡孔结构，达到增强泡沫基材强度的目的，进而提高尺寸稳定性。正戊烷虽有可能发生冷凝，但其蒸气压较高，冷凝程度缓和得多。

研究开发初期，采用单一环戊烷或环戊烷-水共发泡发泡居多，后来采用沸点较低的烷烃如异戊烷、丁烷等与环戊烷混合，可改善因环戊烷沸点高而产生的部分问题。通过对原料和配方进行改良，可得到性能良好的泡沫塑料。表 5-18 是改良后硬泡的性能比较。

表 5-18　第二代环戊烷硬泡性能比较

性　　能	50%CFC-11 硬泡	第一代环戊烷硬泡	第二代环戊烷硬泡
主要原料(质量份)：			
组合多元醇	100	100	100
CFC-11	17	0	0
环戊烷	0	12	14
PAPI	148	148	142
冰箱箱体泡沫塑料性能：			
芯密度/(kg/m³)	30	35	32
压缩强度/kPa	130	150	200
尺寸稳定性(体积变化率)/%	0	0	0
热导率/[mW/(m·K)]	19.7	21.5	20.3

注：三体系采用不同品种的组合多元醇。

环戊烷的气相热导率在烷烃发泡剂中最低，它在聚醚多元醇中的溶解度相对较高，是用量最大的烷烃发泡剂。目前，世界上替代氟氯烃发泡剂的技术路线之一是使用环戊烷。环戊烷发泡硬泡作为电冰箱隔热材料。环戊烷具有许多优点：首先是价廉，在所有的氟氯烃替代物中它的单位替代成本最小；其次是环境效应最好，环戊

烷的臭氧消耗潜力（ODP）为零。此外，环戊烷使用中面临的主要问题——安全问题已经得到了很好的解决。据中国家用电器协会介绍，中国已决定采用环戊烷作为氟氯烃发泡剂的替代品。环戊烷不仅市场广阔，来源也十分丰富。环戊烷可以通过对乙烯裂解副产C5经分离、加工获得。

发达国家面临HCFC-141b的禁用，HFC发泡剂价格高，已有不少公司使用戊烷发泡体系来替代HCFC-141b体系生产用于冰箱保温等用途的硬质聚氨酯泡沫塑料。

5.4.5 其它发泡剂

二氯甲烷（MC）是低沸点（40℃）卤代烃，相对分子质量85，一般作溶剂。它主要用作低密度聚氨酯软泡中的CFC替代发泡剂。在软泡中水是主发泡剂，物理发泡剂是辅助发泡剂。由于MC沸点（40℃）比CFC-11高，气化较迟，并且MC对聚氨酯树脂基体有一定的溶解、溶胀作用，应注意选择合适的催化剂等助剂。由于MC的ODP不为零，并且有一定的毒性，受到环保法规的限制，也仅是过渡性的发泡剂。

液态二氧化碳已成为一种特殊的发泡剂。它是高压罐装的液化气体，通过特殊的装置可在适当减压下混入聚氨酯反应料液中，起发泡剂作用。它主要用于低密度块状软泡，国外已有工业化装置，国内也已引进数台。在特殊的工艺中，液态二氧化碳也可用于聚氨酯硬泡的发泡剂。

丙酮等低沸点有机物也可用作聚氨酯泡沫塑料的发泡剂，但由于其对聚氨酯基体的溶解作用较强，不能单独使用，目前工业上已很少见。

氟代醚类化合物，如HFE-245mf（分子式为$CF_3CH_2OCHF_2$）和HFE-347mcf（分子式为$CF_3CF_3CH_2OCHF_2$），具有热导率小、使用安全、对环境影响程度小的特点，也被研究用作发泡剂。

全氟烷烃（PFA）也在20世纪90年代初被研究作为聚氨酯硬泡的发泡剂，可用的全氟烷有全氟戊烷（沸点30℃）、全氟己

烷（沸点 57℃）等。它们具有零 ODP、沸点适宜、不燃、无毒、热导率较低等特点，但也存在着在聚氨酯原料（多元醇和多异氰酸酯）中溶解度低、价格高、发泡效率低、温室效应较严重等问题。

5.5 其它助剂

5.5.1 扩链剂和交联剂

扩链剂和交联剂是某些聚氨酯泡沫塑料如高回弹泡沫、微孔弹性体、半硬泡等较常用的配合剂，它们对于改善和调节聚氨酯泡沫塑料的性能有很大作用。

扩链剂和交联剂大多是一些含有多官能团的活性氢化合物，如分子量较小的多元醇和多元胺类化合物。工业上广泛使用的是脂肪族多元醇，如 1,4-丁二醇、乙二醇、一缩二乙二醇（二甘醇）、丙二醇、一缩二丙二醇、三羟甲基丙烷等。二醇扩链剂多用于微孔聚氨酯弹性体、半硬质聚氨酯泡沫塑料、RIM 聚氨酯材料等。

含有氨基和含有叔氮原子的多元醇也可以作交联剂。它们对异氰酸酯和多元醇的反应还有一定的催化作用。例如乙醇胺、双-2-(羟丙基）苯胺、三乙醇胺以及哌嗪的烷基醇衍生物等。三乙醇胺、二乙醇胺等醇胺类化合物是高回弹泡沫和半硬泡等体系的常用交联剂。以小分子多元醇或醇胺为起始剂与氧化乙烯聚合而得的相对分子质量在数百的低黏度多元醇可用作 RIM 半硬泡等配方，以苯胺、甲苯二胺与氧化乙烯加成而得的低分子量芳香族多元醇活性高，也可用于 RIM 微孔弹性体、半硬泡等配方。

DETDA 是 3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺（75.5%～81.0%）与 3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺（18.0%～20.0%）两种异构体组成的，20 世纪 80 年代由美国 Ethyl 公司开发，牌号为 Ethacure 100；DMTDA又名二氨基二甲硫基甲苯（DADMT），是 3,5-二甲硫基-2,4-甲苯二胺与 3,5-二甲硫基-2,6-甲苯二胺两种异构体（80/20）混合物，牌号 Ethacure 300。这两种扩链剂都是液态位阻型芳香族

二胺，其中 DETDA 与 NCO 的反应速度比 DMTDA 快数倍，比 MOCA 快约 30 倍。快速成型的 RIM 工艺要求使用的二胺扩链剂反应速度快，脱模时间短，虽然开发了许多种二胺扩链剂，但 DETDA 反应速度快，制备的 RIM 聚氨酯脲在脱模时有较大的撕裂强度，脱模成品率高，后膨胀小，并提高制品强度、耐低温冲击性和耐热性。DETDA 在聚氨酯领域主要用于 RIM 工艺。

选择交联剂和扩链剂时，要根据对制品的要求，从性能、加工和价格等方面考虑。

由于扩链剂和交联剂的分子量小、链节短，所以增加它的用量，聚合物的玻璃化温度、硬度、拉伸强度都有所提高。但回弹性、柔软性下降。

5.5.2 抗氧剂及光稳定剂

和其它高分子材料一样，聚氨酯泡沫塑料在光、热等外界因素作用下会发生老化，发生黄变，材料的物理性能会下降。添加抗氧剂、紫外光吸收剂等防老化助剂会延缓这种作用。

在聚氨酯原料或配方中加入微量的抗氧剂即可起阻滞聚氨酯热氧化的作用。抗氧剂的作用在于阻止氧诱发引起的聚合物的断链反应和分解生成的过氧化氢。

受阻酚类化合物是最常用的聚氨酯材料的抗氧剂。例如：1,3,5-三甲基-2,4,6-三（3′,5′-二叔丁基）-4-羟基苄基苯、2-(2′-羟基-3′-叔烷基苄基）苯甲醚、四［β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸］季戊四醇酯（抗氧剂 1010）、β（3,5-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸十八酯（抗氧剂 1076）、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚（抗氧剂 264）等。亚膦酸酯抗氧剂也常采用，如亚磷酸三（2,4-二叔丁基苯基）酯等。

二苯甲烷二异氰酸酯等芳香族异氰酸酯原料，在贮存和使用过程中受光、热、氧和水分等因素的影响，颜色会变黄，而且还会发生化学反应，生成一些不熔物，使异氰酸酯含量下降。加入亚膦酸三苯酯、三壬基代苯基亚膦酸酯、亚磷酸三（2,4-二叔丁基苯基）

酯等抗氧剂和防老剂可以减少这种现象。膦酸酯与取代酚并用可提高聚氨酯的耐候性及耐紫外光性。上述膦酸酯抗氧剂也常和防老剂2246、抗氧剂300［4,4′-硫代双（6-叔丁基)-3-甲酚］等并用，效果较好。

聚醚多元醇在空气、热和水分作用下也可被氧化。长期贮存之后，聚醚多元醇颜色变黄，酸值会有所增加，这对于聚氨酯泡沫塑料特别是软泡生产是很不利的。加入防老剂后可将其起始氧化温度提高30～50℃，以改善原料及泡沫塑料制品的抗氧化性。常用的抗氧剂有2,6-二叔丁基对甲酚（BHT、抗氧剂264）和2,2′-亚甲基-双-(4-甲基)-6-四丁基酚，混合抗氧剂效果更好，用量约聚醚的0.1%～0.3%。2,6-二叔丁基对甲酚和4,4′-二叔辛基-二苯胺是制备聚醚型软质聚氨酯泡沫塑料最有效的抗氧剂，以减少泡沫塑料芯材的变色和自燃的危险。

光稳定剂（紫外光吸收剂）可以改善聚氨酯的光稳定性。光稳定剂的品种也有很多：二苯甲酮类光稳定剂，如2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮（UV-531）等；受阻胺类光稳定剂，如癸二酸双（2,2,6,6-四甲基-4-哌啶）酯等；苯并三唑类紫外光吸收剂，如2-(2′-羟基-3′-叔丁基-5′-甲基苯基)-5-氯代苯并三唑（UV-326)、二（2′-羟基-3,5-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑（UV-327）等。在泡沫塑料中加入量0.1%～0.5%。

抗氧剂和光稳定剂复合使用，可获得良好的协同作用。

5.5.3 颜料及染料

聚氨酯的染色性较好。通过添加染料或颜料色浆，聚氨酯泡沫塑料，特别是聚氨酯软泡可制成色彩鲜艳的制品。

除了利用颜色提供功能性的效果，对聚氨酯泡沫塑料染色还有以下作用。

① 利用不同的颜色区分不同密度和不同功能的聚氨酯软泡。不同颜色和深度代表不同的密度，或阻燃性海绵，或抗静电海绵。

② 可用棕色、红色、黄色或黑色来掩饰聚氨酯的变黄现象，

使聚氨酯制品的变黄现象不明显或不易察觉，从而降低软泡等颜色由发泡初的白色变成黄色所带来的负面效果。

需考虑某些颜料或染料能否适用于聚氨酯泡沫塑料，即要注意颜料中有无易和聚氨酯原料发生反应而失去着色效果的官能团或化合物，以及颜料的耐酸碱性、抗氧化性、耐热性、耐光性、着色力、耐水性、耐溶剂性和价格等。颜料要能很容易在组分中分散，并可经受加工温度，对材料性能的影响要尽可能地小，不发生色移和颜料析出。颜料用量范围可大也可小，调节方便。

为了使用上的方便以及染色效果更佳，一般把颜料或染料预分散和溶解在聚醚中。

可用于聚氨酯材料的颜料种类繁多，表 5-19 中介绍部分常用的颜料。

表 5-19　聚氨酯泡沫塑料常用的颜料

色　泽	颜料名称	效　果	色　泽	颜料名称	效　果
红色	硫化镉(红)	好	青色	群青	好
	镉汞红	好		绀青	不好
	氧化铁	好		钴青蓝	好
	吡唑啉酮红	一般		酞菁蓝	好
	色淀红 C	好		阴丹士林蓝	好
	硫靛红 B	好	绿色	氧化镉(绿)	好
	蒽醌红	不好		酞菁绿	不好
黄色	钛黄	好	黑色	钛黑	好
	黄色氧化铁	好		炭黑	一般
	铬酸铅	不好		苯胺黑	一般
	异吲哚啉酮系颜料	好			
			橙色	铬红	好
紫色	二噁嗪紫	好	珍珠颜料	氧化钛系	好

目前国外开发出反应型色料，例如美国 Milliken 化学品公司推出了商品名为“Reactint”的不同颜色的反应性染料，它们是均相液体，不同于普通颜料分散于多元醇所形成的色浆。新型色料是将染料（或颜料）和聚醚组分接枝反应，含有反应性

羟基的高分子链连接于发色基团，不同的发色基团将呈现不同的颜色。使颜料和原料结成一体，不仅使用方便，而且在聚氨酯反应过程中，将着色基团接入聚合物网络，色彩牢固，不会迁移褪色。

5.5.4 填料

为了降低泡沫生产成本，同时有时使泡沫改善硬度或其它性能，有时加入有机或无机填料。

三聚氰胺、植物纤维等有机填料可用于软质和硬质聚氨酯泡沫塑料；而碳酸钙、硫酸钡、高岭土、硅藻土、滑石粉等无机填料一般可用作聚氨酯软泡等的填料。每 100 份聚醚多元醇，填料用量可达的 50～150 份，甚至更高。

在 RIM 硬质、半硬质聚氨酯泡沫塑料以及微孔弹性体制品中，玻璃纤维等特殊填料已被广泛地使用。在 RIM 及微孔弹性体中采用合适的填料，能在相当大的温度范围内增加弹性模量，改善热稳定性，降低热膨胀系数。RIM 的增强填料可详见 RIM 一章。

需要指出的是，聚氨酯用的填料在使用前必须干燥。如用于水发泡体系时则须测定所含水量。

另外，聚合物多元醇中的乙烯基聚合物属于有机填料，是一种特殊的内填充多元醇。

5.5.5 脱模剂

聚氨酯泡沫与许多材料都有较好的黏结性，因此在模塑成型时，需在模具表面涂上脱模剂，以使泡沫整皮与模具中间形成很薄的隔离层，便于制品的脱模。脱模剂分内脱模剂和外脱模剂两种，前者加入到物料中。不过使用最多的是外脱模剂，主要成分可分为有机硅和石蜡两大类。

除了要求脱模剂具有良好的脱模性能，对于外脱模剂而言，在选择脱模体系时需考虑对制品的表面质量是否有影响等。例如熔点为 90℃或 110℃的石蜡在有机溶剂中的溶液或水分散液，聚乙烯蜡

烃类溶液、有机硅溶液等。

为了提高生产效率，内脱模剂作为 RIM 聚氨酯（脲）的重要助剂被开发。内脱模剂是加到配方中起脱模作用的助剂，内脱模剂类型有含活性有机基团的聚硅氧烷化合物，有脂肪酸聚酯、高级脂肪醇或胺与氧化乙烯的加成物、硬脂酸锌等。

第 6 章　软质聚氨酯泡沫塑料

6.1　概　　述

早期拜耳公司生产的软质泡沫塑料属于聚酯型，基本采用以65/35 甲苯二异氰酸酯、部分支链的己二酸系列聚酯、胺类催化剂、离子型表面活性剂等为原料。与此同时还解决了连续机械发泡的生产工艺，使生产技术有了较大的突破。1953 年，拜耳公司将该技术引人美国。1954 年，拜耳公司与美国孟山都公司合并为摩贝公司，使原有聚酯型泡沫塑料制造技术有了一定的提高。该厂采用价格较为低廉的 80/20 甲苯二异氰酸酯及一系列新型聚酯，对催化剂也做了一定改进，进一步促进了泡沫塑料的发展。

聚酯型软质泡沫塑料虽然强度较好，并具有抗氧老化、耐油、耐溶剂等性能，然而不适用当时美国急需的坐垫材料。它和泡沫乳胶相比，舒适性较差，主要是由于它在低变形时模量较高，回弹性亦较差，而且早期的聚酯型泡沫塑料的湿老化性能也不够理想，因而一直未能应用于家具坐垫以及其它工业。随着研究工作的进展，其性能得到一定的改善，不但改进了湿老化性能，而且柔软性和回弹性也有所提高，然而却始终未能像聚醚型泡沫塑料那样能够广泛地应用于坐垫工业。它优异的机械强度和独特的耐油、抗溶剂等性能，除了用作防震缓冲材料外，一部分还应用于织物衬里。

20 世纪 50 年代，美国还曾开发了以蓖麻油为原料的一系列软质泡沫塑料，其中有些还具有较好的柔软性和耐水解性，但在发泡过程中重复性较差，因而在刚转入工业化时就很快地为后来居上的聚醚型泡沫塑料所取代。

1954 年，美国怀安多特化学公司的海斯提出用环氧丙烷和环氧乙烷为原料，制备以乙二胺为基础的嵌段共聚醚，并发表用于制

备聚氨酯的研究，这引起人们较大的注意，之后，各公司纷纷竞相开展研究。该类聚醚所用原料为环氧丙烷，主要来自石油化工，不但原料易得，价格低廉，而且可以合成各种官能度和不同分子量的聚醚，以制成不同链节和不同交联密度的泡沫塑料。它和聚酯型相比，制品较为柔软、回弹性好、压缩变形小、湿老化性能良好，更重要的是它的变形曲线较为理想，适用于制造坐垫制品。同时在发泡技术上，随着发泡机械的进展以及一步法催化剂三亚乙基二胺和有机锡的出现，加快了这类聚醚型泡沫塑料的发展。它不但可以简化生产流程，而且可以根据需要来较大幅度地调节它的性能，因而很快地得到了发展。

20 世纪 60 年代至 70 年代期间，为了满足不同用途的需要，提高制品性能，进一步简化生产工艺和降低成本，进行了大量技术开发工作。在发泡工艺方面有矩形块状发泡、热模塑成型工艺以及沫状发泡和喷涂发泡等现场发泡工艺。之后，在此基础上又出现了整皮模塑聚氨酯泡沫塑料，不但可以减少而且甚至不用乙烯基表皮材料，因而大大简化了生产工艺。与此同时还开发了高回弹和冷熟化泡沫，不但提高了泡沫的回弹性能，提供了更为舒适的坐垫材料，而且降低了制造成本和能量消耗，改进了模塑性和制品手感。在块状发泡工艺上也有较大突破，为了减少块状泡沫生产中的边皮损耗，在 20 世纪 60 年代的 Unifoam 法基础上开发了 Foamax 法的平顶发泡工艺。

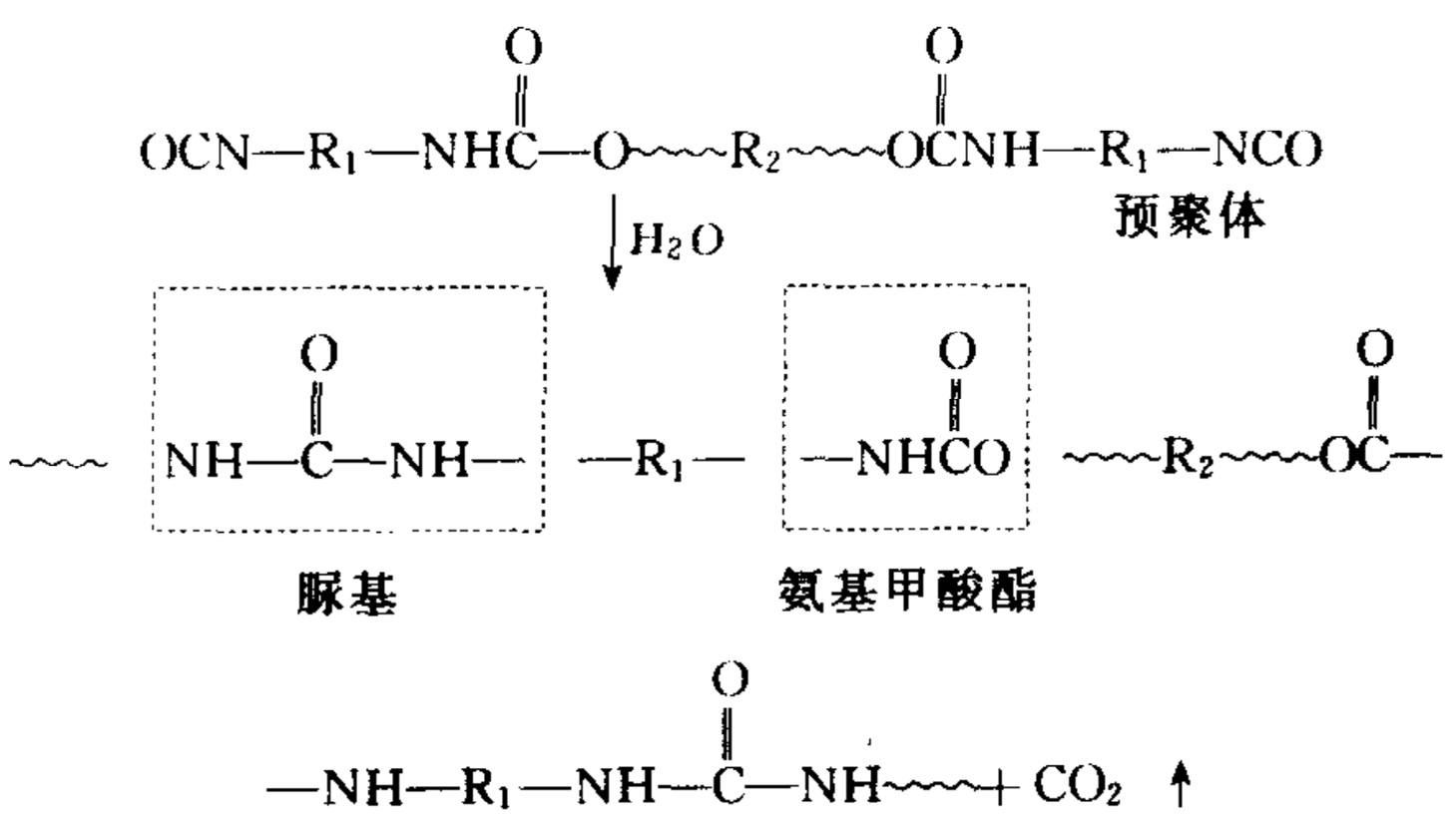
进入 21 世纪之后，为保护臭氧层，禁用 CFC-11 及二氯甲烷，意大利康隆集团及德国拜耳集团的亨内基公司相继开发了液态 CO_2 发泡技术，相应称之为“CarDio”技术、“NovaFlex”技术；Rectical/Beamech 公司开发了变压发泡技术（Prefoam）；Cannon-ViKing公司开发了强制冷却发泡（Rapidcure）工艺等。在新品种方面，有阻燃型泡沫、超柔软泡沫、低密度高回弹泡沫、亲油性泡沫、亲水性泡沫以及网状泡沫制品等，近几年，又相继出现低雾化、低湿热变形泡沫，超高回弹泡沫（回弹率≥70%以上），低烟、高阻燃高回弹泡沫，等等。这些新工艺和新品种的研究成功大大推

动了软质聚氨酯泡沫塑料的发展，进一步使聚氨酯泡沫塑料逐步成为国民经济中不可缺少的材料。

6.2 软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法

软质泡沫塑料的制造方法分为三种：预聚体法（又称两步法），半预聚体法，一步法。

预聚体法通常是将泡沫塑料的制造分为两步进行，故又称两步法。首先将聚合多元醇（末端带有两个以上羟基的聚醚或聚酯）和二异氰酸酯反应，制成末端带有异氰酸酯基团的低分子聚合物（预聚体）；其次将水在高速搅拌下加入预聚体，反应后生成脲基，形成高聚物。此外，由于在反应中生成二氧化碳，因而在形成链增长的同时进行发泡反应，最终制成泡沫塑料。在反应过程中，物料中还加入催化剂和表面活性剂以相应地调节反应速率和泡沫孔径。其发泡反应式简单表示如下：



半预聚体法即是将一部分聚合多元醇（带有羟基的聚醚或聚酯）和过量的二异氰酸酯反应，使之生成一定黏度的低分子量低聚物，然后将配方中余下的多元醇和水加入预聚体中，在催化剂和表面活性剂存在下，采用高速搅拌混合后进行发泡。这种方法较多地应用于硬质或半硬质泡沫塑料，而在软质泡沫塑料使用不多，其主要目的为调节物料黏度。

一步法即是将配方中聚合多元醇、二异氰酸酯及其它组分一次加入，在高速搅拌下进行发泡。这种方法最早使用于聚酯型泡沫塑

料，后来由于高效催化剂和有机硅泡沫稳定剂的技术突破，聚醚型泡沫塑料亦大量采用了一步法发泡工艺。一步法工艺具有流程简单，原料可不经加工直接使用，制品性能亦较优良，因而目前在软质泡沫塑料工业生产中已占主要地位。

6.2.1 预聚体法发泡工艺

预聚体法发泡工艺通常应用于聚醚型泡沫塑料。而聚酯型泡沫塑料因聚酯本身黏度较大，生成预聚体后黏度更大，在发泡时不易操作，一般都不用此法。

预聚体法发泡工艺即是将聚醚多元醇和二异氰酸酯先制成预聚体，然后在预聚体中加入水、催化剂、表面活性剂和其它添加剂，在高速搅拌下混合进行发泡，固化后在一定温度下熟化即成软质泡沫塑料。其流程示意如图 6-1。

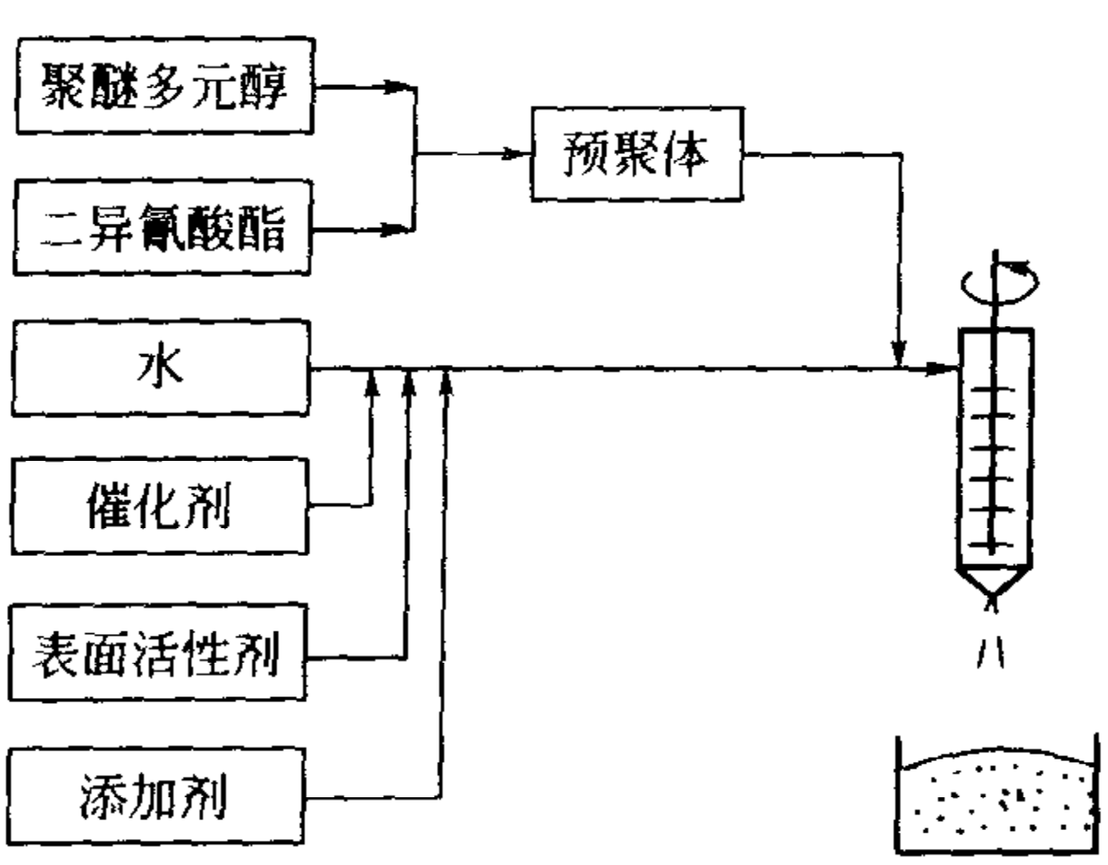


图 6-1　预聚体法发泡流程示意图

6.2.1.1 预聚体制备及其工艺

预聚体制备中，预聚体黏度是一重要指标。聚酯型预聚体的制备由于聚酯本身黏度大，故通常采取一次加料，即将配方中所需聚酯和异氰酸酯一次加入进行反应即可达到预聚体所需黏度。聚醚型预聚体制备则通常采用两步合成：第一步先将聚醚和一部分异氰酸酯进行反应，NCO 与 OH 的摩尔比一般采用 (1∶1)～(1∶5)，使之生成末端带有异氰酸酯基团和具有较高分子量的预聚体。

$$n\mathrm{R(NCO)_4}+(n-1)\mathrm{HO}\sim\sim\mathrm{R'}\sim\sim\mathrm{OH}\longrightarrow$$

$$\mathrm{OCN{-}R[NHCOO}\sim\sim\mathrm{R'{-}OOCNR]_{n-1}{-}NCO}$$

第二步即在该生成物中加入配方中剩余的异氰酸酯进行稀释，使最终产物的异氰酸酯含量在8%～10%左右。该法所制得的预聚体与一次反应法相比，具有较大的分子量分布。由于较高分子量的组分存在，因而预聚体的黏度有较大的提高，一般在10～50Pa·s之间(25℃时)。

在预聚体制备中如何控制支化度很重要，它涉及到生成泡沫的凝胶强度以及影响到制品的最终性能。支化度的形成往往来自以下条件。

① 在多元醇中由于少量水分与异氰酸酯形成脲基，最后与异氰酸酯反应生成缩二脲链节。

② 在相应的条件下（例如升高温度或延长反应时间等），过剩的异氰酸酯和氨基甲酸酯反应生成脲基甲酸酯链节。

③ 在二醇聚醚或聚酯中加入三元醇或四元醇，在预聚体反应中生成支链。

因此在工业制造中有三种不同支链类型的预聚体。

在预聚体制备时，既要保证反应物的末端都带有异氰酸酯基团和获得一定的黏度，同时要防止物料产生过多的交联而形成凝胶化。因而在严格控制原料质量的同时，还必须控制影响黏度和防止凝胶化的各种因素，例如反应系统中的总酸度、NCO/OH比例、水分含量、支化度数量以及反应温度和时间等。

(1) 原料控制　在预聚体制备中要使反应重复性较好，必须严格控制各种原料规格，例如聚合多元醇中的水分、羟值、pH值、金属离子含量等，以及聚酯多元醇中的酸值和聚醚多元醇中的不饱和端基含量等。在聚醚多元醇中往往在原料中加入少量抗氧剂（例如2,6-二叔丁基对甲酚等）防止在贮存时氧化，以避免进一步生成有害的羰基，增加过氧化值和酸值。异氰酸酯的总酸度对预聚反应亦有较大影响。

(2) 异氰酸酯和羟基比例（即NCO/OH比）的影响　聚合物的分子量和羟基和异氰酸酯的当量比有关，从理论上讲，在NCO/

OH 值在 1/1 时聚合物的分子量和黏度均为最大。

对预聚体发泡说来，物料的黏度是较为关键的，因而必须控制合适的物料黏度。在聚酯型发泡中，因聚酯的原有黏度较大，因而在预聚体制备中，一般将聚酯和配方中所用全部异氰酸酯进行一次反应，保证有足够过量的异氰酸酯存在，这样可使预聚体黏度不致过大，有利于发泡工艺。聚醚型预聚体制备则不同，因聚醚原有黏度不大，不能满足发泡工艺需要，故一般采用两步合成。第一步，先将二官能团聚醚和部分二异氰酸酯反应，使 NCO/OH 控制在 1.05/1～1.5/1，这样所得反应物黏度可达 10～50Pa·s（在 25℃时）；第二步，将余下的过量异氰酸酯加入，保证预聚体端基均为异氰酸酯基团并稀释在异氰酸酯中，这样所得预聚体黏度才适宜于发泡工艺的要求。如以 2000 分子量的聚醚二醇和 TDI 在 120℃反应 90min 的条件下，其不同 NCO/OH 值对预聚体的黏度影响可参见图 6-2。

（3）不同多元醇的影响　在软质泡沫塑料中所用的预聚体往往采用聚醚或聚酯二醇或二醇和多元醇的混合物，它们的当量值和生成预聚体的黏度有相当的影响，如以聚醚二醇为例，其不同当量值制成预聚体黏度的相应关系可见图 6-3。

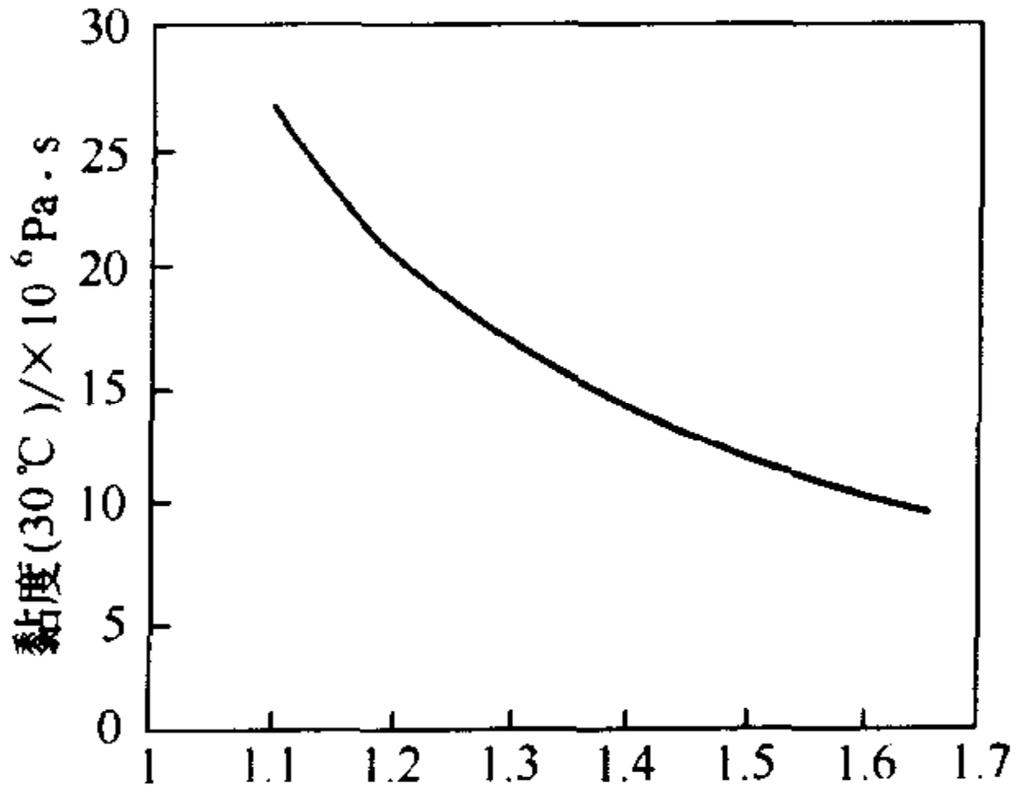


图 6-2　不同 NCO/OH 比例对预聚体黏度的影响

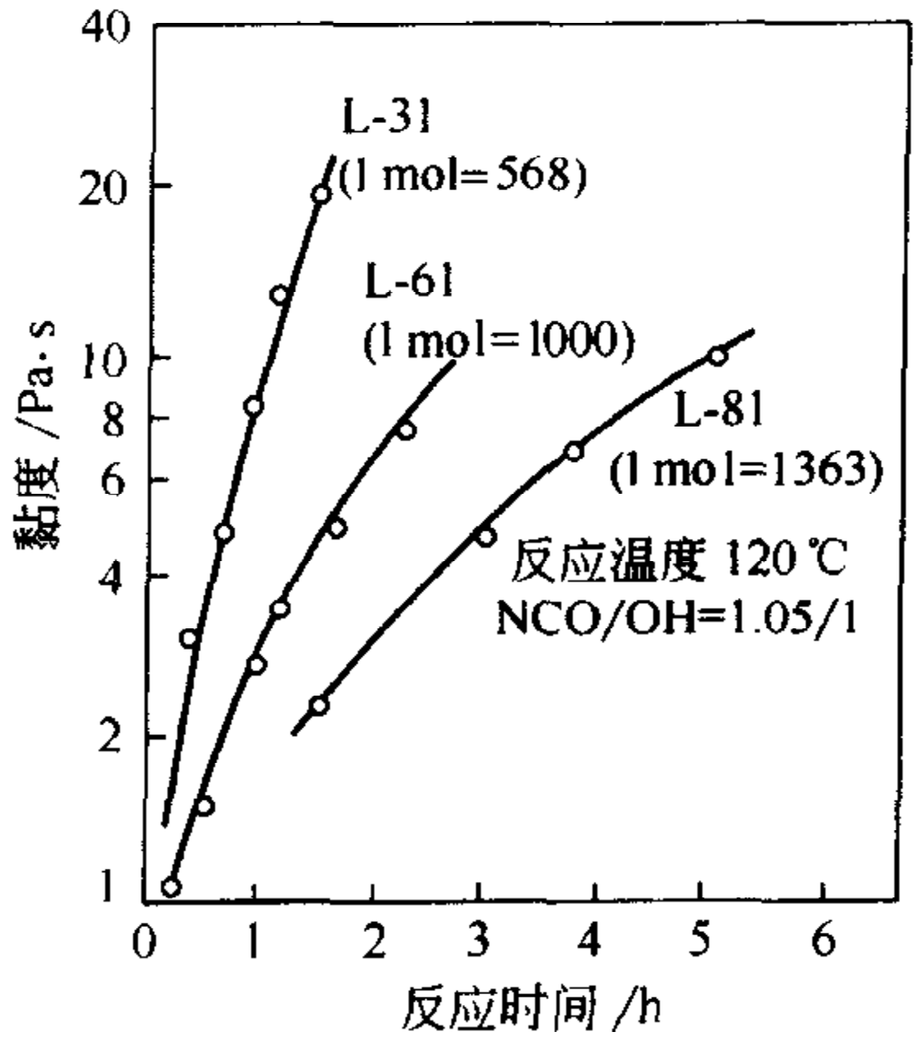


图 6-3　不同聚醚当量对黏度增长的影响

在预聚体制备中，当聚醚二元醇中加入三元醇或四元醇共聚时，将会增大预聚体黏度和在发泡时的泡沫凝胶强度。但加入过多，则会使预聚体产生交联，从而生成凝胶，以至固化。

(4) 反应温度和时间的影响　预聚体制备的反应温度和时间不但能影响预聚体的黏度，而且会影响预聚体的化学结构。在无催化剂存在和温度低于 100℃时，反应优先生成氨基甲酸酯链节，在有水存在情况下则优先形成脲基。当温度高于 100℃时，则会进一步反应生成脲基甲酸酯和缩二脲等链节，从而形成支链反应。

低温反应的预聚体所制成的泡沫塑料，一般说来强度较好；而反应温度大于 100℃时，强度（特别是高温强度）有所下降，但发泡时泡沫的凝胶强度较大，有利于发泡操作。因而在预聚体制备时，往往根据需要选择二者折中的操作方案。

反应温度和时间直接影响预聚体的最终黏度。图 6-4（反应体系为 121℃ 反应的聚丙二醇 2000-TDI）和图 6-5（反应体系为 Pluronic31-TDI，Pluronic31 为伯羟基聚丙二醇醚，相对分子质量 1125）表明不同反应时间和温度对预聚体黏度的影响。

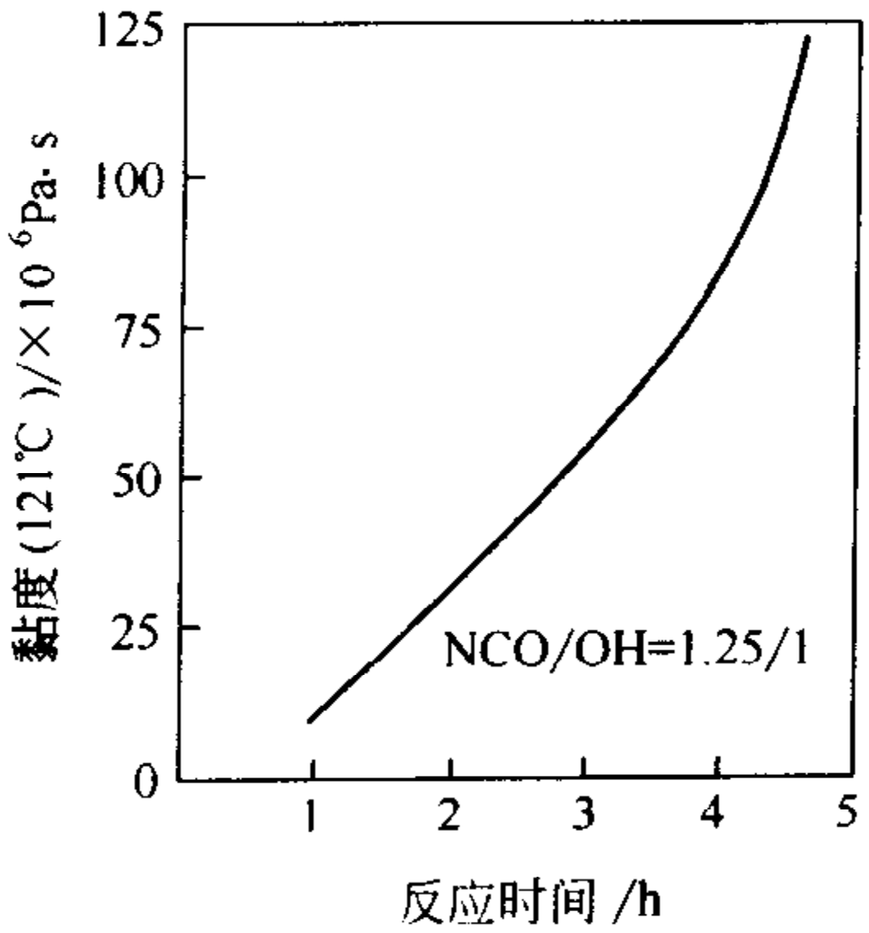


图 6-4　反应时间和黏度的关系

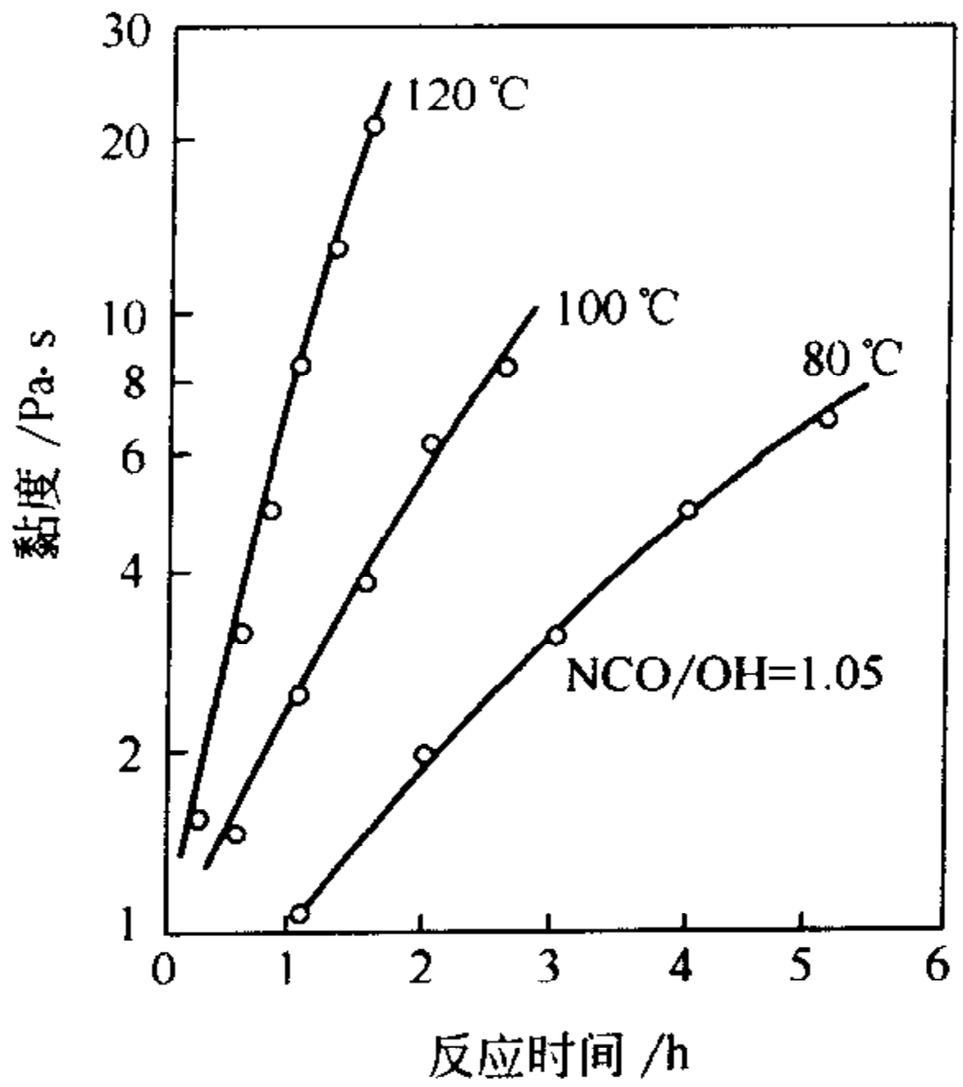


图 6-5　不同温度下反应时间和预聚体黏度增长的关系

预聚体黏度对发泡工艺性能有较大影响，但对制品最终性能的影响并不显著（除对制品的压缩负荷性能稍有影响外）。

（5）酸碱度的影响

通常在预聚体制备中，在酸性情况下有利于产生链增长反应，生成氨基甲酸酯和脲基，从而获得黏度相应较低的预聚体。在碱性情况下则有利于产生支链反应，生成脲基甲酸酯缩二脲和三聚反应，从而获得黏度较高的预聚体，甚至产生凝胶化。因而在预聚体制备中，控制反应物料中的酸碱度是反应的关键。

然而，在聚醚生产中常采用碱金属氧化物如 KOH 或 NaOH 作为催化剂，虽在后处理中以酸中和，但在聚醚中常会带来残留的碱金属离子和碱度。异氰酸酯中亦会带来残余的水解氯，从而使物料带有微量酸度。而这些杂质还会相互中和，造成反应体系中的酸度常不一致，导致生成预聚体的性状也不相同。如果在反应体系中没有足够的酸度来中和聚醚中带来的碱金属氧化物，常能使反应产生支链以致形成凝胶化，因而必须控制反应体系中的酸度在一定程度。故在工业制备时，有时加入微量苯甲酰氯等酸性物质来调节物料体系中的酸度。

除上述化学因素外，预聚反应釜的大小、形式和搅拌的转速等对预聚体黏度都有一定影响，搅拌效率高则有利于预聚体黏度的降低。

6.2.1.2　预聚体工业制法及其发泡工艺

（一）聚酯型预聚体制造及其发泡工艺

聚酯型预聚体制备较聚醚型为简单，可由异氰酸酯一次加入聚酯中进行反应，预聚体黏度可由不同的反应温度和时间加以控制。

聚酯型预聚体制法实例：在带有搅拌的干燥反应釜中加入聚酯，然后在室温下，在搅拌的同时加入异氰酸酯，由于异氰酸酯和聚酯的反应放热，因此必须根据釜的批量大小来控制异氰酸酯的加入速度，使反应温度不超过 90℃，加完后继续在 90℃温度下，保持反应 1h 左右，冷却后装入干燥容器中即为成品。在生产过程中

最好能始终通入干燥氮气，以排除系统中水分。

在预聚体制备中异氰酸酯的加入量根据聚酯的羟值和泡沫塑料所需密度而定。一般由于物料和系统中微量水分的存在，用量都超过理论量。当泡沫塑料所需密度在 32～48kg/m³ 时，每 100 份聚酯中加入异氰酸酯的相对量可参见表 6-1。

表 6-1　不同密度的聚酯型泡沫塑料与预聚体中 TDI 用量的关系

泡沫塑料密度/(kg/m³)	每 100 份聚酯所需 TDI 数	
	聚酯 R-18(羟值 57～63)	聚酯 R8(羟值 45～52)
32	50～53	47～49
48	40～42	39～41

如果不加外发泡剂而单一地以水和异氰酸酯反应生成的二氧化碳作为发泡剂，则所用预聚体的游离异氰酸酯含量以泡沫塑料密度的关系详见表 6-2。

表 6-2　聚酯型预聚体中不同 NCO 含量和泡沫塑料密度的关系

预聚体中 NCO 含量/%	泡沫塑料密度/(kg/m³)
13.5	32
11～13.5	48
8 左右	80

发泡工艺：实验室小量发泡一般采用手工发泡，即将预聚体、水、催化剂、表面活性剂及添加剂等一次加入，在高速搅拌 2～3s 后倾入模具内即行发泡。

在机械发泡中则将预聚体、水、催化剂、表面活性剂及添加剂等几种组分，分别由计量泵按比例送入一高速混合器，在高速搅拌混匀后连续注入一带式输送器，在带有垫纸的输送器上发泡后送入烘道中，熟化后即为泡沫塑料制品。

表 6-3 列举一般聚酯型预聚体法发泡配方及其泡沫塑料的性能。

表 6-3　聚酯型预聚体及其发泡配方

		Ⅰ	Ⅱ
聚酯 multron R-18(OH 值 57～63)		100	—
聚酯 muhron R-68(OH 值 45～52)		—	100
TDI		53.4	39
预聚体指标			
游离 NCO%		13.4	8.6
黏度/mPa·s	25℃时	11350	—
	73℃时		1250

发泡配方Ⅰ：		发泡配方Ⅱ：	
R-18 预聚体	100	R-68 预聚体	100
N-可可吗啉	28	*N*-乙基吗啉	1.1
添加剂 A-9	0.6	添加剂 A-3	0.7
添加剂 A-7	0.6	Witco77-86	0.7
水	2.1	水	1.8

泡沫塑料性能：	Ⅰ	Ⅱ
密度/(kg/m³)	36.8	64
拉伸强度/kPa	218	317
伸长率/%	9	56.5
压缩变定(70℃)/%	7.5	11
压缩强度(50%)/kPa	12.5	11.7

（二）聚醚型预聚体制造及其发泡工艺

工业上不同牌号的预聚体制法各有不同，大都是根据发泡工艺要求和制品的最终性能而定。一般除了原料、配方各自不同以外，在聚醚型预聚体的制造工艺方面有三种不同类型，即缩二脲支链型、脲基甲酸酯支链型和氨基甲酸酯支链型。

（1）缩二脲支链型预聚体　此类预聚体制法即是在聚氧化丙烯二醇中加入一定量水分（例如 0.4%）与异氰酸酯生成脲基后，再由异氰酸酯与其活性氢反应生成缩二脲支链，使之在发泡时提高凝胶强度。

较为典型的配方是将二官能团聚醚 100 份混以一定量水分，使总水分含量为 0.4%，在 35～40℃加热 30mim 备用。之后，根据聚醚的羟值和水量准确地加入第一批所需 TDI（加入量根据 NCO/

OH 为 1.25/1，NCO/H_2O 物质量的比为 1.0/1.0），混合后即开始放热，待放热反应结束后，将温度上升至 120℃，升温速率为 2℃/min，反应物在此温度下保持 90min，然后冷却降温至 80℃。加入第二批 TDI（加入量根据第一次反应物的 NCO 含量和发泡时所需预聚体的 NCO 含量而定，其量一般约为 25 份，使最终预聚体中 NCO 含量为 9.5%左右），搅拌均匀后，将预聚体冷却至 40℃，装桶密封即为预聚体。以下列举三种配方，可参见表 6-4。

表 6-4　缩二脲支链型预聚体的制备

配方及条件	A-1	A-2	A-3
聚醚二醇(相对分子质量 2000)	100	100	100
水分	0.4	0.4	0.4
TDI(第一次加入量) (NCO)/(OH) (NCO/H_2O)	 1.25/1.0 1.0/1.0	 1.25/1.0 1.0/1.0	 1.45/1.0 1.0/1.0
反应时间/min	90	15	75
温度/℃	120	140	120
冷却至/℃	80	80	
补加 TDI 量 (使最终产品的 NCO 含量为 9.5%)	25	25	25

(2) 脲基甲酸酯支链型预聚体　此类方法即是在预聚体制备中使异氰酸酯和主链上的氨基甲酸酯链节上的活性氢进行反应，从而形成脲基甲酸酯支链。

较为典型的制法列举如下：将聚氧化丙烯二醇 100 份和水（调配至水分含量为 0.15%）在 35～40℃下进行混合 30min 后，加入第一批 TDI（使 NCO/OH 为 1.5/1.0、NCO/H_2O 为 1.0/1.0）进行反应。反应放热后，将反应物升温至 120℃保持 2h，之后再加入第二批 TDI（约 25 份，使预聚体最终 NCO 含量为 9.5%），在 120℃反应 1h 后，冷却至 40℃即为脲基甲酸酯支链型预聚体。

此类预聚体所制得的泡沫塑料物理性能较好，然而在发泡时其

泡沫的凝胶强度没有缩二脲支链型预聚体好。

（3）氨基甲酸酯支链型预聚体　此种方法是在二官能团聚醚中加入少量多官能团（三官能团以上）聚醚和多异氰酸酯进行反应，通过形成氨基甲酸酯键而形成交联，从而增加发泡时的泡沫凝胶强度。这种全氨基甲酸酯支链型的预聚体可以采用高、低分子量或中性、碱性聚醚作为交联剂，以下列举几种不同的制造配方（反应后再补加 TDI 使总 NCO 含量为 9.5%）。

	C-1	C-2	C-3
二羟基聚醚(M_w=2000)	75	100	100
三羟基聚醚(M_w=2500)	25	—	—
三羟基聚醚(M_w=134)	0	3	—
碱性四羟基聚醚(M_w=294)	—	—	0.5
水	0.15	0.15	0.15
NCO/OH	1.05	1.05	1.05

发泡工艺：聚醚型泡沫塑料的发泡工艺基本和聚酯型相同。现将三种不同支链型预聚体根据下列配方进行发泡后，所得泡沫塑料的物性列于表 6-5。

配方：

预聚体(NCO 含量 9.5%)	100
硅油(DC-200)	0.5
N-甲基吗啉	1.0
三乙胺	0.3
水(理论量的 110%)	2.25

表 6-5　不同预聚体制成软质聚氨酯泡沫塑料的性能

配方类型	缩二脲支链型			脲基甲酸酯支链型		氨基甲酸酯支链型		
	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	C-1	C-2	C-3
预聚体黏度(30℃)/Pa·s	20	20	11	6.5	17	53	18	6.3
NCO 含量/%	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
发泡时凝胶强度	好	好	好	尚可	好	尚好	尚好	好
拉伸强度/kPa	138	131	110	124	124	103	83	131
伸长率/%	400	400	425	350	320	320	200	450

续表

配方类型	缩二脲支链型			脲基甲酸酯支链型		氨基甲酸酯支链型		
	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	C-1	C-2	C-3
压缩强度/kPa								
25%形变时	2.62	2.62	—	2.28	2.28	3.10	3.05	3.03
50%形变时	3.86	3.86	—	3.38	3.59	3.79	4.69	3.86
压缩变定/%								
50%变形	6	9.5	7.0	6	6	6	5	6
90%变形	8	8.0	8.0	10	15	8	8	20

注：压缩变定采用 ASTM A 法（70℃，22h）。

6.2.2 半预聚体法发泡工艺

半预聚体法的发泡工艺即是将部分聚醚或聚酯多元醇和二异氰酸酯先制成预聚体，之后将另一部分聚醚或聚酯多元醇、水、催化剂、表面活性剂或其它添加剂加入，在高速搅拌下混合进行发泡。其流程如图 6-6 所示。

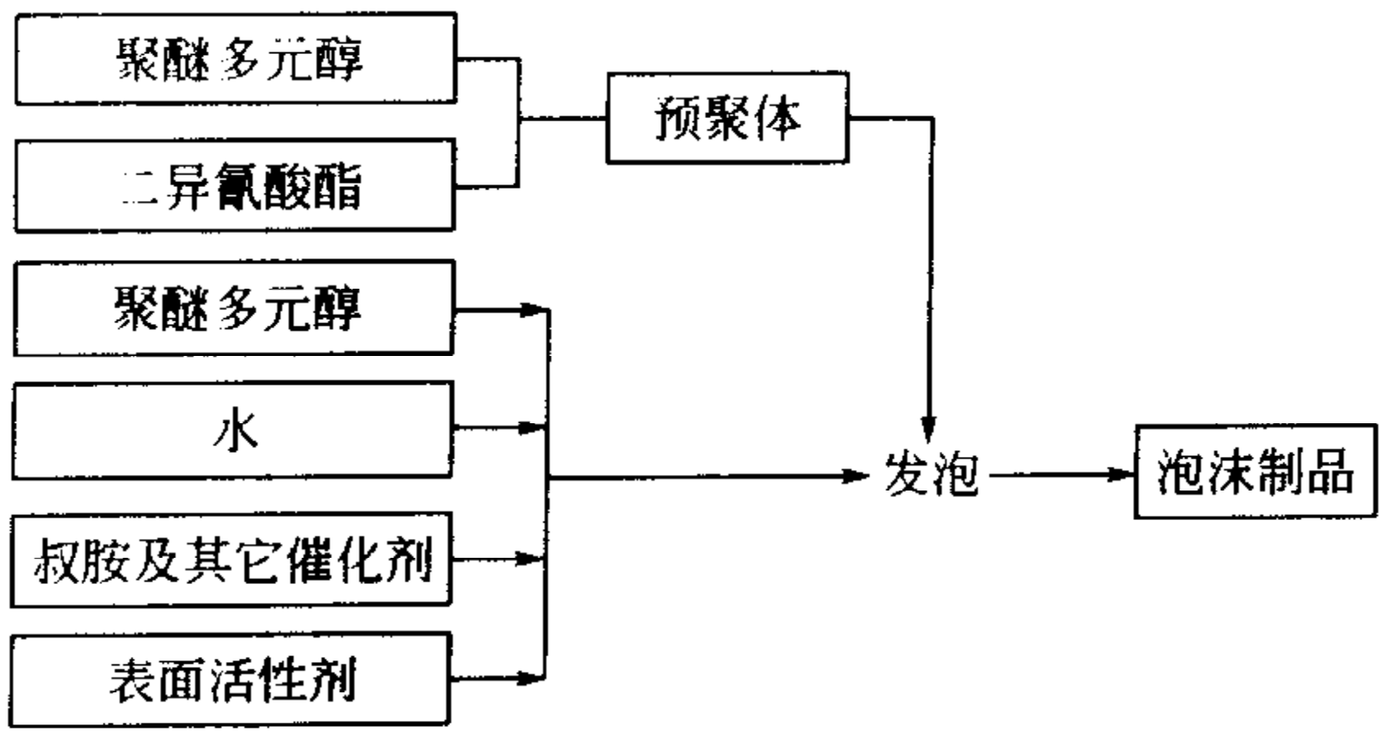


图 6-6 半预聚法发泡工艺流程图

半预聚体发泡工艺目前在一般软质泡沫塑料中采用较少，大部分应用于制造半硬质制品。目的为较好地调节物料黏度和泡沫凝胶强度。采用半预聚法制造半硬质泡沫塑料的工艺配方见表 6-6。

表 6-6　半预聚体法制造聚醚型半硬质泡沫塑料的工艺配方及制品性能

配方：	
预聚体(由 M_w3000 聚醚三醇和 TDI 制得 NCO 含量 20%)	103
M_w3000 聚醚三醇	40
M_w1000 聚醚二醇	20
胺基为起始剂的聚醚四醇	20
水	1.0
叔胺催化剂	0.15
制品性能：	
密度/(kg/m^3)	120
20%压缩强度/kPa	16
拉伸强度/kPa	190
伸长率/%	7.0
撕裂强度/(kN/m)	0.8
50%压缩变定/%	7.7

6.2.3　一步法发泡工艺

一步法发泡工艺是目前普遍采用的制造工艺，主要是将聚醚（或聚酯）多元醇、二异氰酸酯、水、催化剂、泡沫稳定剂及其它添加剂等原料一步加人，在高速搅拌下混合后即行发泡。由于使用有机锡等高效催化剂，反应速率较快，放热时温度较高，不需要在发泡后再行加热熟化，并采用有机硅泡沫稳定剂，因而就是在聚醚等物料黏度较低的情况下也能得到泡孔较为均匀的泡沫制品。加上不需要预聚体的反应装置，因而具有工艺简单、设备投资少、易于操作管理（不像预聚法中需进行预聚，同时已制备的预聚体在贮藏中易结块变质）等优点。由于物料黏度较小，对制造低密度和模塑成型制品尤为有利，因而目前绝大部分生产已采用一步法发泡工艺。其流程见图 6-7。

在一步法发泡工艺中聚酯和聚醚两种发泡体系基本相同，只是具体配方有所不同。

6.2.3.1　聚酯型软质泡沫塑料一步法发泡工艺

(1) 原料　聚酯原料一般采用己二酸一缩乙二醇聚酯或其它各种牌号的己二酸聚酯，个别的还有采用少量脂肪族二聚酸聚酯。异

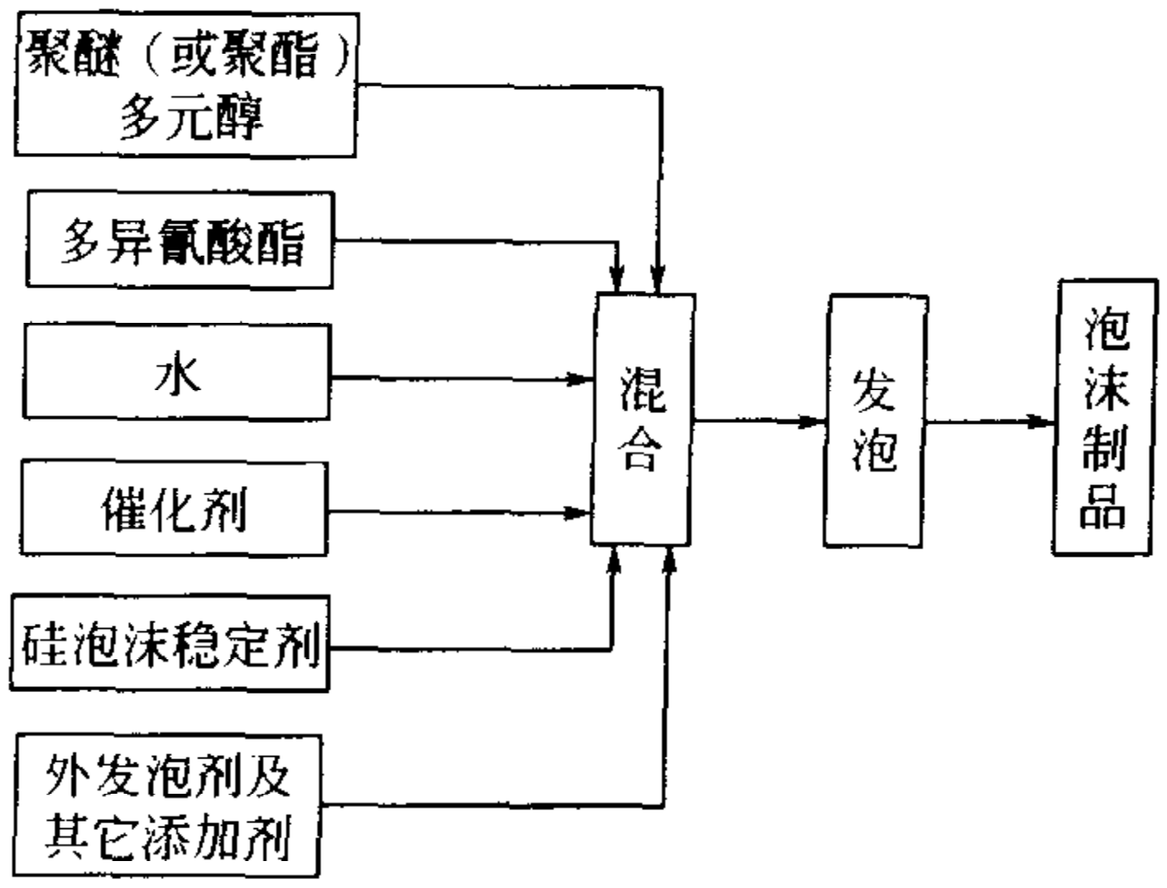


图 6-7　一步法发泡工艺示意图

氰酸酯通常采用 TDI 80/20 和 TDI 65/35。

（2）发泡配方　随着工艺和制品性能的要求不同而采用不同原料和发泡配方。中密度聚酯型软质泡沫塑料一步法发泡工艺的典型配方如下：

聚酯多元醇	100
水	1.5～3
非离子型表面活性剂	1.5～3.0
叔胺类催化剂	0.5～1.5
TDI 80/20 或 65/35	（NCO 指数为 1.03～1.07）

在一步法发泡过程中，一般将上述配方分为 2 个或 2 个以上组分，从贮罐中由几组精密计量泵分别按比例送入高速搅拌的混合头中，在高速搅拌下迅速混合均匀，注入带状输送器上（生产块状泡沫）或模具内（模塑成型）进行发泡。搅拌时间通常为 1～5s，模具内发白时间（即为开始发泡时间）为 4～6s，发泡时间一般为 40～80s。泡沫凝固后，在 100℃温度下熟化 2h 即为泡沫塑料成品。另可在室温下放置一星期，也可达到预计强度。

在配方中异氰酸酯实际用量数可由下式计算。

基准：100 份聚酯（或聚醚）

A＝TDI（用于聚酯或聚醚数）

＝[聚酯(或聚醚)羟值＋酸值]×[(87×100)/(56×1000)]

$$=(\text{羟值}+\text{酸值})\times 0.155$$

$$B=\text{TDI(用于水物质的量)}$$

$$=[\text{聚酯(或聚醚)中含水量}+\text{加入游离水}]\times\frac{174}{18}$$

$$=\text{总水量}\times 9.6$$

理论总 TDI 量$=A+B$。

实际 TDI 用量＝理论 TDI 量×TDI 指数

(3) 发泡过程中有关工艺因素

① 理论上 TDI 指数应为 100%。但在实际操作中由于副反应的存在，要消耗一部分 TDI，考虑到反应率同时为了改善制品性能，特别是湿老化性能，因此一般都控制 TDI 指数在 103%～110%之间。如超过 110%，易使泡沫成粗孔结构或导致泡沫制品开裂。

② TDI 异构比对发泡工艺性能也有一定影响，在同一配方中采用 65/35TDI，发泡时间较短，放热量较大（如 65/35TDI 的放热温度如为 100～102℃，则 100% 2,4-体的 TDI 为 87～92℃）。这主要是 2,4-TDI 的位阻较大所致。同时 2,4-TDI 比例增高则制品较柔软。然而这些因素可由配方中催化剂用量和聚酯分子量来加以调节。

③ 泡沫制品的柔软性可由聚酯的官能团数和分子量来调节，亦即控制聚合物分子中交联密度来加以调节。

④ 泡沫制品的密度可由异氰酸酯和水量或外发泡剂量来加以调节，用量越多则制品密度越小。例如在一步法发泡中，不同异氰酸酯和用水量对泡沫制品密度的关系可见表 6-7。

表 6-7　不同用水量对泡沫制品密度的影响

密度/(kg/m³)	27.2	32	40	56	64	96	160
水用量/份	3.8	3.6	3.1	2.5	1.8	1.0	0.5
TDI 用量/份	47.4	45.4	40.3	34.2	27.1	18.9	13.9
TDI 指数/%	105	105	105	105	105	105	105

⑤ 外发泡剂可采用一般低挥发性液体，如二氯甲烷、一氟三

氯甲烷等，其中一氟三氯甲烷最为理想。加入外发泡剂不但制品密度较小，而且较为柔软，此外还可在汽化时移去反应热，特别是大型块状泡沫制品生产时尤其如此。一般用量为5%～15%。随着外发泡剂增多，发泡时泡沫稳定性有所降低。考虑CFC-11对大气污染，可用HFC-141b或HFC-145fa等替代CFC-11等作外发泡剂。

⑥ 催化剂通常使用乙基吗啉、*N*-甲基吗啉、三亚乙基二胺、三乙胺、二乙基乙醇胺以及辛酸亚锡、二丁基锡、二月桂酸酯等金属化合物，也可采用复合催化剂。

⑦ 表面活性剂的作用主要在于增加物料的相互混溶性，使泡孔均匀，同时可以稳定泡沫，防止制品收缩。用量一般为聚酯的1%～2.5%，过多会引起泡孔变粗以至泡沫倒塌。

⑧ 在配方中也有加入其它添加剂的，如莫贝公司的A-3添加剂可提高物料的乳化性能防止收缩；A-7和A-9可延迟泡沫表面凝固时间以防止泡沫形成开裂。也有加入少量矿物油的，如商品牌号为Kaydol，用量为聚酯的0.05%～0.2%，主要用于制造微孔泡沫制品。

⑨ 在机械发泡中，不同混合头形式、搅拌剪切力、搅拌转速、停留时间、搅拌混合头的反压、混合头出口孔径等因素对泡沫制品的孔径和孔结构以及最终制品的性能都有较大的影响。一般说来，搅拌速度慢或停留时间不够常会形成粗孔、中空或裂缝。随着搅拌速度和停留时间的增加，制品泡径逐渐由粗变细。如这些因素增加至一极限值后，又会使在发泡时形成粗孔和塌泡。混合头的出料管径对泡沫孔径也有一定影响。当出料管径变小时有利于使泡沫孔径变细，但出料管径过小后又有可能导致泡沫形成开裂。

⑩ 在机械混合过程中，微量空气漏入搅拌混合头中可使泡沫孔径变细，但大量漏入后易使泡沫形成大孔。同时在发泡系统中混入灰尘或污物也会使泡沫形成大孔或针孔。

⑪ 为了使制品性能稳定和工艺操作具有较好的重复性，必须严格控制物料温度，建议物料温度一般控制在（24±3)℃。在实际操作中，经常控制在±1℃。

上述一些工艺控制因素仅是一般规律，在实际生产中常根据原料以及制品性能的要求不同，可以因地制宜地改变配方及工艺条件以满足要求。

块状聚酯型软质泡沫塑料配方如下：

聚己二酸一缩乙二醇酯(羟值 56)	100
水	2.8
吐温-80	3
三亚乙基二胺	0.1～0.2
二甲基乙醇胺	0.2～0.4
甲苯二异氰酸酯指数	105%

发泡条件：搅拌速度 3600r/min；搅拌时间 3s；发白时间 4～5s；发泡时间 60～70s。泡沫性能见表 6-8。

表 6-8　软质聚酯型聚氨酯泡沫塑料性能

性　　能	指　　标		
密度/(kg/m³)	37～41	36～42	32～36
拉伸强度/kPa	＞180	＞180	＞170
压缩强度(50%)/kPa	＞8	＞8	＞8
伸长率/%	250～450	250～400	200～350
弹性/%	＞24	＞25	＞22
压缩变定/%	＜8	＜8	＜10
孔数/(孔/cm²)	340～420	200～350	150～250
油内变形/%	＜15	—	—

表 6-9 为另一例国外聚酯型软质块状泡沫塑料发泡配方及性能。

表 6-9　国外聚酯型软质块状泡沫塑料发泡配方及性能

配　　方	Ⅰ	Ⅰ	Ⅱ	Ⅳ
聚酯 MuhronR-68	100	100	100	100
TDI 80/20	53.5	43	32.5	20.4
N-乙基吗啉	1.2	1.2	1.0	1.2
Armeen DM16D	0.5	0.5	0.5	0.5
乳化剂 A-3	1.0	1.0	1.0	1.0
乳化剂 Witco77-86	1.5	1.5	1.5	—
水	4.3	3.3	2.3	0.9

续表

泡沫性能	配方			
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
密度/(kg/m³)	24	32	48	64
拉伸强度/kPa	165～179	172～206	172～241	124
伸长率/%	250～300	250～300	300～400	235
压缩变定/%(50%,22h,70℃)	10～15	2～10	2～6	4
压缩强度/kPa				
10%变形	4.1～4.5	3.8～4.5	4.5～5.1	—
25%变形	4.5～5.1	4.5～5.1	4.5～5.1	5.9
50%变形	4.8～5.9	4.8～6.9	5.5～6.9	8.9
70%变形	7.6～8.9	9.6～17.2	10.3～17	27.6

注：1. Multron R-68 为美国 Mobay 公司生产的己二酸聚酯商品牌号。

2. 乳化剂 A-3 为美国 Mobay 公司的商品牌号，用于防止泡沫收缩。

3. Witco77-86 为美国 Witco 公司生产的乳化剂商品牌号。

6.2.3.2 聚醚型软质泡沫塑料一步法发泡工艺

(1) 原料　主要为聚醚多元醇、TDI（通常采用 80/20TDI）、有机硅泡沫稳定剂、催化剂和水等，根据需要还可加入外发泡剂、填料或其它添加剂等。

(2) 发泡配方　聚醚型泡沫塑料的发泡配方基本和聚酯型相似。由于聚醚黏度远较聚酯为小，因而必须加入高效泡沫稳定剂，通常采用聚硅氧烷—聚氧化烯烃镶嵌共聚物。同时因聚醚末端的羟基主要为仲羟基，反应活性较小，故一般采用活性较高的辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡和三亚乙基二胺等高效复合催化剂。

聚醚型软质泡沫塑料的一步法发泡典型配方如表 6-10 所示。

(3) 有关工艺因素

① 软质泡沫塑料所用聚醚多元醇一般官能团数在 2 以上，羟值当量约 1000 左右。通常以相对分子质量为 3000 的三羟基聚醚应用最多。而普通仲羟基三官能团聚醚相对分子质量超过 4000 以上，则所得泡沫制品泡沫孔径变大，回弹率有所降低，压缩变定值有所增加。伯羟基聚醚则不在此列。

表 6-10　典型聚醚型软质泡沫塑料一步法发泡配方

配方：	
甘油聚醚(羟值 56)	100
有机锡催化剂	0.1～0.3
有机硅泡沫稳定剂	1～2
三亚乙基二胺	0.2～0.5
防老剂	0.2～0.6
外发泡剂(二氯甲烷或 CFC-11)	1.0～2.0
水	2.7
TDI	37.5
泡沫制品性能：	
密度/(kg/m^3)	35～45
拉伸强度/kPa	≥10
伸长率/%	>150
压缩变定/%	<15
压缩强度/kPa	>0.3
回弹率/%	≥35

一般来说，聚醚官能团数增加后，泡沫制品的压缩模量也有所增加，但撕裂强度、拉伸强度及伸长率等都有所下降。相反，聚醚官能度降低后将导致压缩模量降低，其它性能有所增加。

通常使用的聚醚末端大部分为仲羟基。为了提高活性，以环氧乙烷进行封端，提高伯羟基含量，这不但能减少熟化时间，同时还能使压缩模量、拉伸和撕裂强度以及伸长率等指标稍有增加。

② 在一步法软质泡沫塑料中使用的大部分为 TDI80/20，TDI 指数一般控制在 103%～107%。指数过高虽然对制品的压缩模量有所提高，但易使泡沫形成大孔和闭孔；过低（例如 TDI 指数在 100%以下）时则泡沫制品的强度和回弹都会有所下降，而且泡沫出现细小裂缝，工艺重复性亦较差。表 6-11 为不同 TDI 指数对制品压陷硬度的影响。

表 6-11　TDI 指数对泡沫制品压陷硬度的影响

TDI 指数	100	104	108
变形 25%	213	167	176
变形 50%	201	260	274
变形 65%	309	372	382
变形 75%	510	549	588

TDI 指数过高还会使熟化时间延长。尤其在生产大型块状低密度泡沫制品时，TDI 指数过高，过量未反应的 TDI 会生成缩二脲和脲基甲酸酯，导致放热可延至数小时之久，使泡沫体中心温度长期过高而引起焦化，甚至起火。

③ 水量　在同样的 TDI 指数的情况下，增加水量将使制品密度有所降低，压缩负荷值亦相应降低。然而水量增加至一定值后，密度虽然相应下降，但其压缩负荷性能（即压陷硬度）却降低较少。如表 6-12 所示。这主要是由于水量增加，分子中脲基密度亦随之增加，而脲基的增加则提高了泡沫体的压缩负荷性能，这就抵消了由于制品密度下降而引起的压缩负荷性能降低。

表 6-12　不同水量对制品密度的关系

水的份数/100 份多元醇	密度/(kg/m^3)	压陷硬度(使厚度为 0.1m 的样品变形 50%的负荷值)/($N/0.032m^2$)
3.0	30.4	191
3.5	27.2	165
4.0	24.0	160
4.5	21.6	155

④ 外发泡剂　添加外发泡剂不仅可以降低泡沫制品的密度，提高制品柔软度，还可移去反应热，在大型块状发泡中防止泡沫体中心焦化。通常选用毒性低、不易燃烧、低沸点溶剂，如二氯甲烷、HFC-245fa 等。增加外发泡剂用量，则泡沫密度降低，压缩负荷减小。表 6-13 列出不同发泡剂 CFC-11 用量对块状泡沫体中心温升的影响。

表 6-13　不同发泡剂用量对块状泡沫体中心温升的影响

每 100 份多元醇发泡剂用量	块状泡沫体中心最高温度/℃	达到最高温度所需时间/s
0	106	200
2.5	105.5	260
5.0	101.7	300
7.5	99.5	300

然而随着外发泡剂的增加，催化剂亦应相应作适当增加，否则发泡剂用量过多亦会引起延迟泡沫制品的后熟化。

近年来，考虑 CFC-11 对大气臭氧层的破坏，禁用 CFC-11、二氯甲烷等。在块状聚氨酯泡沫生产中推广开发出液态 CO_2 发泡及变压发泡技术两种新工艺新技术，其目的都是在泡沫中不用 CFC-11 或二氯甲烷等发泡剂后，防止泡沫体中心焦化。

⑤ 催化剂的影响　一步法工艺较预聚体法需要活性更高的催化剂，通常均采用有机锡和叔胺类的复合催化体系。有机锡类催化剂过去一般采用二月桂酸二丁基锡，但该化合物易引起热氧老化，使醚键在加热情况下加速裂解而使高聚物分子降解，故目前大都采用亚锡化合物，如辛酸亚锡等。而且所得制品的压缩负荷值亦较大，见表 6-14 及图 6-8。

表 6-14　不同催化剂对聚醚型泡沫制品压缩负荷性能的影响

制品密度	28.8kg/m³ 配方			24kg/m³ 配方			20.8kg/m³ 配方		
聚醚三醇(M_w3000)	70	70	70	70	70	70	70	70	70
聚醚二醇(M_w2000)	30	30	30	30	30	30	30	30	30
三亚乙基二胺	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
N-乙基吗啉	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
硅泡沫稳定剂 L-520	1.3	1.3	1.3	1.7	1.7	1.7	2.0	2.0	2.0
辛酸亚锡	—	0.3	0.5	—	0.3	0.5	0.2	0.3	0.5
二月桂酸二丁基锡	0.25	0.05	—	0.25	0.05	—	0.25	0.05	—
TDI80/20	41	41	41	42.8	42.8	44	42.8	44.0	44
水	3.3	3.3	3.3	3.4	3.4	3.4	3.5	3.5	3.5
CFC-11	—	—	—	5	5	5	10	10	10

续表

制品密度	28.8kg/m³ 配方			24kg/m³ 配方			20.8kg/m³ 配方		
物理性能									
伸长率/%	400	310	390	300	270	250	450	300	380
拉伸强度/kPa	138	131	145	110	103	110	131	103	110
撕裂强度/(kN/m)	3.3	3.3	3.6	2.9	2.4	2.6	3.3	2.5	3.3
回弹率/%	42	43	43	40	43	42	41	42	42
压缩变定/%	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
压陷硬度/N									
25%变形	153	170	187	130	157	166	104	118	130
50%变形	210	249	270	178	214	231	139	157	178
65%变形	283	331	367	245	278	296	196	206	227

注：配方的 TDI 指数为 103。

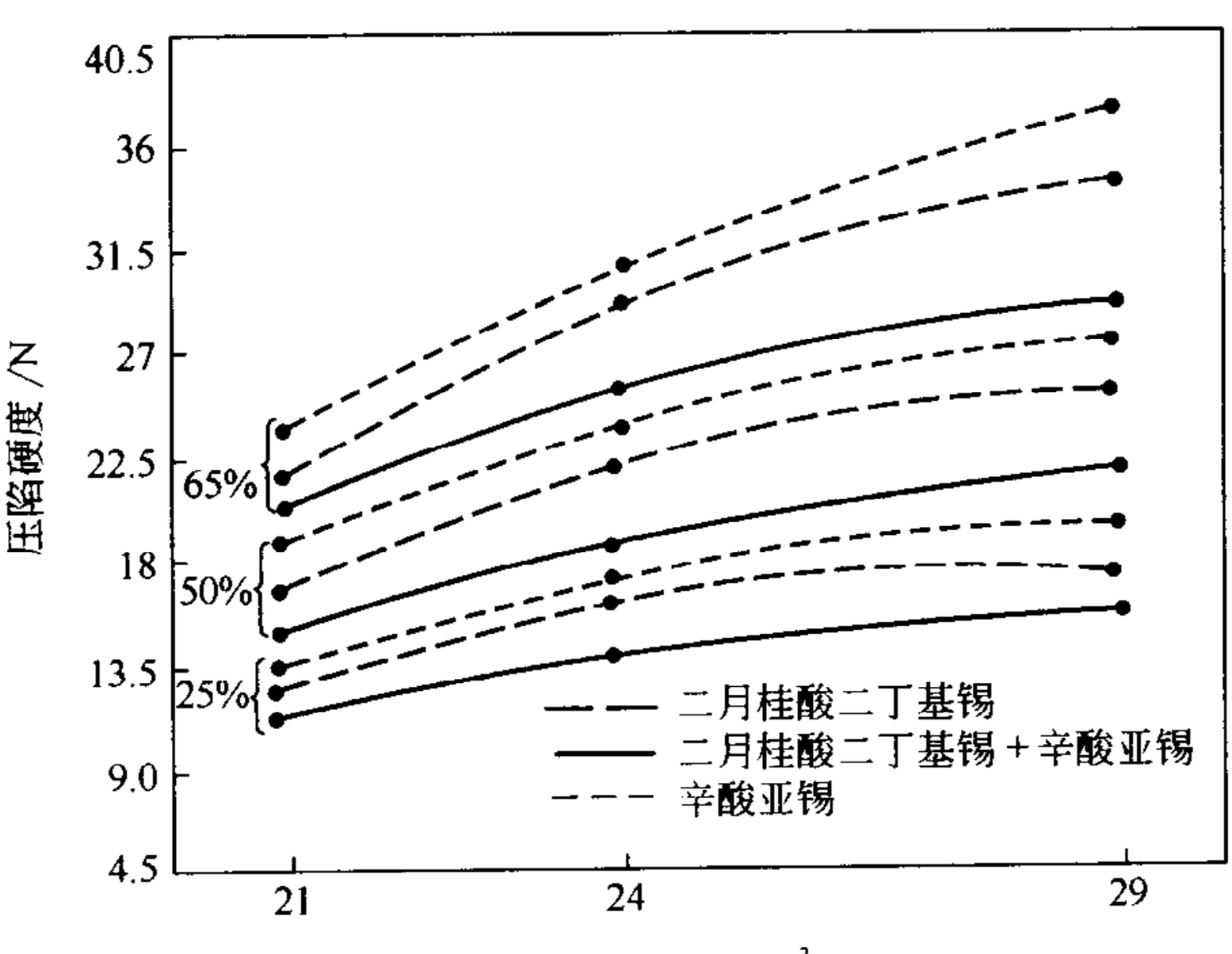


图 6-8　催化剂对一步法聚醚型 PU 软泡硬度的影响

有机锡催化剂有利于 OH—NCO 反应，而叔胺类催化剂有利于 NCO—H_2O 反应，因而控制不同锡-胺催化剂配比即可控制链增长和发泡反应。在一定的制品密度情况下，合适地选择

催化剂配比即可控制泡沫的开孔率和孔径大小及其压陷硬度。增加辛酸亚锡用量一般可以得到孔径细小的开孔泡沫，但用量过多后则会增加闭孔率，同时其压缩变定值亦将有所增加，因而必须通过试验，选择最适宜用量，使制品的各项性状达到最佳值。

⑥ 有机硅泡沫稳定剂　其作用主要为降低物料的表面张力，使泡沫膜壁具有弹性，防止泡沫破裂，直至分子链增长和交联反应进行至物料达到凝固，使泡沫皮膜能自行支撑为止；其次是控制泡沫孔径和均匀度。因而它是一步法聚醚型泡沫塑料生产中的关键原料。早期使用的聚硅氧烷-聚氧化烯烃的嵌段共聚物是 Si—O—C 连键，容易发生水解，特别在发泡时和其它原料长期共同存放中易引起水解。现在已有不少耐水解的 Si—C 连键结构的泡沫稳定剂产品（详见助剂一章）。

在聚醚型软质泡沫塑料制造中，有机硅泡沫稳定剂用量一般为聚醚的 1%左右，在调节配方时用量有所增减。如在配方中，水用量在 3.5 份/100 份聚醚以上时，每当水量增加 0.5 份，则有机硅泡沫稳定剂一般需增加 0.2 份；每当发泡剂增加 5 份时，泡沫稳定剂用量约需增加 0.25～0.5 份。

⑦ 填料和其它添加剂　加入填料是提高软质泡沫塑料压缩负荷性能的方法之一，如在泡沫塑料中加入沉淀碳酸钙或其它无机填料等。然而此法在生产实际中应用较少，其原因是由于填料补强的泡沫制品经长期曲挠疲劳后，最终制品仍会变软，这样加入填料的硬化效应也就失去了。

其它添加剂则根据泡沫制品的最终性能要求而加以选择，如各种防老剂、静电防止剂、阻燃剂、紫外线吸收剂以及颜料等。可参阅助剂一章。

聚醚型软质泡沫塑料由于其使用要求不同，如床垫、沙发、枕头、包装以及各种缓冲防震材料等，因而其发泡配方也各有不同。以下列举几种不同密度、不同压缩负荷和回弹性能的泡沫制品的一步法发泡配方，如表 6-15～表 6-19 所示。

表 6-15　高密度聚醚型软质泡沫塑料的发泡配方及性能

配　　方	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
聚醚三醇(分子量 3000)	100	100	100
有机硅泡沫稳定剂 SF-1034	1.25	1.25	1.25
三亚乙基二胺	0.15	0.15	0.15
辛酸亚锡	0.25	0.25	0.25
水	2.25	2.25	2.25
TDI80/20	32.5	35.3	38.3
TDI 指数	105	115	125
性　　能			
密度/(kg/m^3)	39.0	38.5	38.4
拉伸强度/kPa	120.5	116.4	102.7
伸长率/%	248	163	107
撕裂强度/(kN/m)	2.4	1.6	1.1
回弹率/%	51	55	53
压缩变定/%	5.1	4.5	5.5
压陷硬度(5cm 厚)/N			
5cm 厚 25%变形	139	174	178
5cm 厚 65%变形	284	339	364
10cm 厚 25%变形	178	218	236
10cm 厚 65%变形	371	443	491
65%/25%压陷因子(0.05m)	2.04	1.95	2.03

表 6-16　中密度软质块状泡沫制品的典型发泡配方及性能

原　　料	质量份	原　　料	质量份
聚醚三醇(分子量 3000)	100	辛酸亚锡	0.45
匀泡剂 L-520 或 SF-1034	1.0	水	3.3
N-乙基吗啉	0.4	TDI80/20	42.5
三亚乙基二胺	0.05	TDI 指数	104
项　　目	**数值**	**项　　目**	**数值**
密度/(kg/m^3)	28.8	压缩强度/kPa	
拉伸强度/kPa	137	25%变形	5.17
伸长率/%	258	65%变形	8.06
撕裂强度/(kN/m)	3.3	压陷硬度/N	
回弹率/%	48.5	25%变形	159
压缩变定(90%,22h,70℃)/%	3.6	25%变形压缩 1min 后数值	140
		65%变形	261
		65%变形压缩 1min 后数值	238

表 6-17　低密度软质聚醚型泡沫塑料的发泡配方及性能

原　　料	质量份	原　　料	质量份
聚醚三醇(分子量 3000)	100	匀泡剂 L-520	2.0
HFC-245fa	10	水	3.6
油酸亚锡	17.5	TDI80/20	42.5
N-乙基吗啉	0.5～1.0		

性　能	原始数值	212℃高压釜中老化 5h	140℃干燥烘箱中老化 36h
密度/(kg/m^3)	17.6	—	—
拉伸强度/kPa	62.0	58.6	—
伸长率/%	220	280	—
压缩变定/%			
90%,2h,70℃	4.5	6.7	—
90%,22h,70℃	7.0	—	—
50%,22h,70℃	3.5	—	—
压缩变形/kPa			
25%/25%R*	1.24/1.03	—	—
50%	1.45	—	—
75%	2.75	—	—
压陷硬度/($N/0.032m^2$)	0.05m 厚	0.1m 厚	0.1m 厚
25%/25%R*	40.1/39.2	61.1/56.6	43.6/39.2
50%/50%R*	61.1/52.3	87.2/78.4	61.1/56.6
65%/65%R*	80.7/70.0	118/109	91.5/82.3
75%/75%R*	129/109	187/16.9	144/126
抗剪切性能	差		
孔径大小/(孔/0.0254m)	30～35		

注：R* 为样品压缩 1min 后所测数据。

表 6-18　“超柔软”聚醚型软质泡沫塑料的发泡配方及性能

配　　方	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
聚醚(相对分子质量 3000)	0	25	50
聚醚(相对分子质量 1000)	100	75	50
辛酸亚锡	0.125	0.15	0.17
三亚乙基二胺	0.125	0.15	0.15
N-乙基吗啉	0.1	0.1	0.1

续表

配　　方	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
有机硅泡沫稳定剂	2.0	2.0	2.0
水	4.0	4.0	4.0
TDI80/20	47.7	47.7	47.3
TDI 指数	75	80	85
性　　能			
密度/(kg/m³)	25.6	24	24
拉伸强度/kPa	75.8	82.7	82.7
伸长率/%	200	190	200
撕裂强度/(kN/m)	1.7	2.0	2.2
回弹率/%	25	31	36
压缩变定(90%,22h,70℃)/%	15	15	15
压陷硬度(0.356m 厚)/N			
25%变形	61.1	69.8	87.1
50%变形	87.1	100	122
65%变形	113	130	157

表 6-19　高承荷性聚醚型软质泡沫塑料的发泡配方及性能

配　　方		性　　能	
聚醚三醇(分子量 3000)	85.0	密度/(kg/m³)	36.8
N,*N*,*N*′,*N*′-羟丙基乙二胺	15.0	拉伸强度/kPa	128.8
TDI80/20	47.5	伸长率/%	65
水	2.3	压缩变定(50%,22h,70℃)/%	7.9
匀泡剂 L-520 或 SF-1034	1.5	压缩强度/kPa	
N,*N*-二甲基哌嗪	0.9	25%	9.03
TDI 指数	100	25%R*	7.51
		50%R*	12.40
		75%R*	33.07

注：R* 为压缩 1min 后的测定值。

6.3　机械发泡工艺

6.3.1　发泡机械

在实验室中最为简单的是手工发泡，然而在大批量工业生产中

则全部采用机械发泡。随着采用的发泡工艺不同，如常用的块状发泡、模塑发泡、喷涂、灌注以及沫状发泡等工艺，因而其发泡机械也有所不同。发泡机械主要装置一般可分为三个主要部分，即物料贮罐、计量系统、机械混合部分等。如图 6-9 所示。

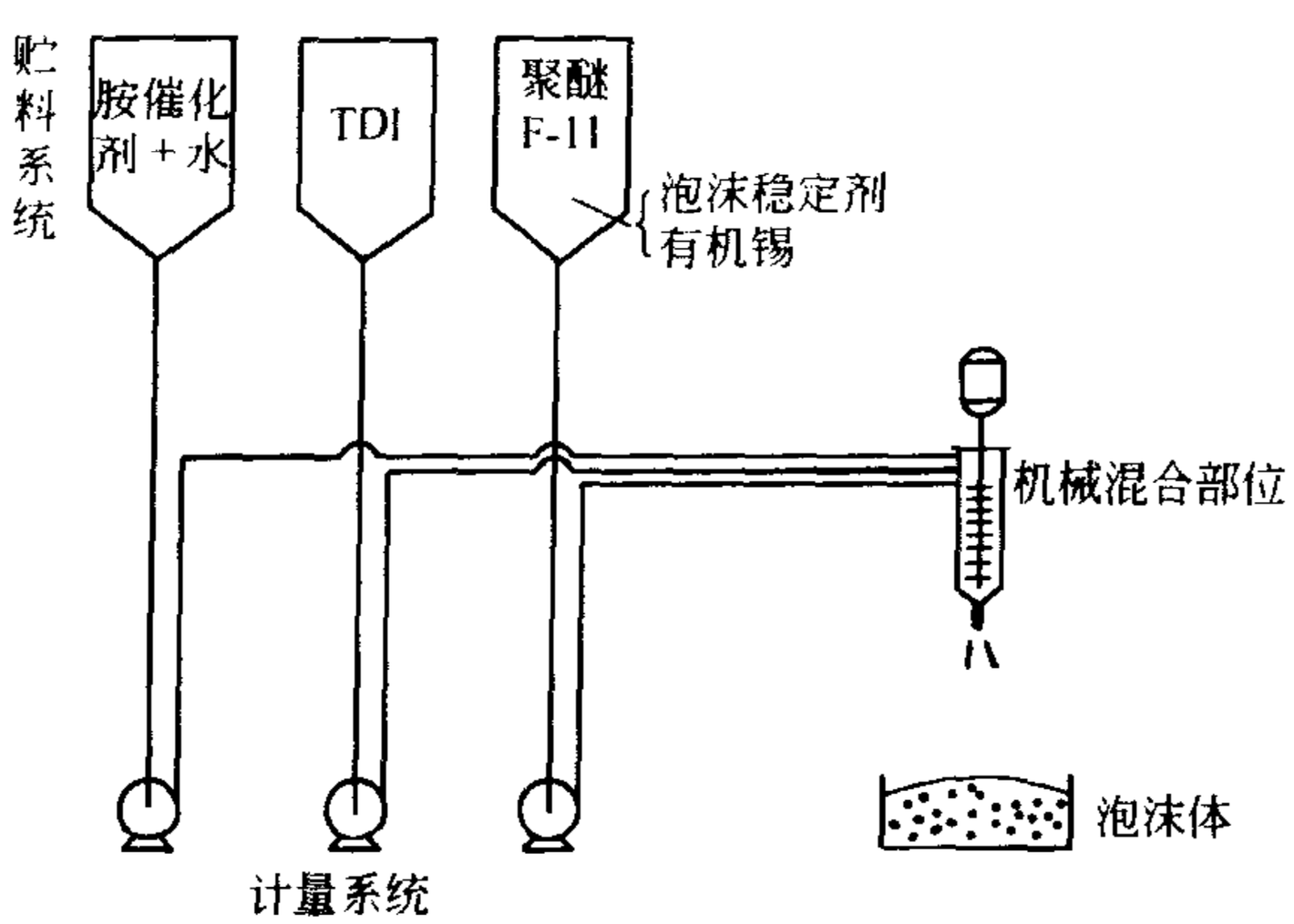


图 6-9　机械发泡示意图

6.3.1.1　物料贮罐部分

通常采用不锈钢衬里，并附有搅拌及夹套恒温装置的反应釜，亦有采用普通碳钢或搪玻璃反应釜。搅拌目的是为了防止不同相对密度的物料沉降而造成分层。恒温装置是为了使物料温度保持均一，使发泡工艺具有较好的重复性。

6.3.1.2　计量系统部分

计量是发泡设备的关键部分，它能确保发泡配方的高度准确性。计量装置是由各种类型的机械计量泵、无级变速器及可控硅电机所组成。

聚酯、聚醚及预聚体等黏滞物料通常采用齿轮式计量泵或环形活塞泵，其计量误差一般要求＜1%。

TDI 及其它低黏度组分物料的计量有两类计量泵。一类是适用于高压发泡工艺的高反压混合头的，通常采用的是一种 Bosch 式柴油喷射泵，可以通过调节活塞的冲程或电机的转速来控制流量，

调节幅度约为1～10，出口压力可达6.89～10.3MPa；另一类是用于低压发泡工艺，通常使用环型活塞泵，可以调节滑环间的空隙来变动流量。两类计量泵都可采用可控硅变速电机或机械无级变速器来调节转速，从而控制物料流量及比例。在装置中附有各种组分的精确流量计，随时可以表示和记录流量。泵和电机的连接则采用直接连接或通过链轮、齿轮等结构连接以防止滑动，确保计量的准确性。

6.3.1.3　机械混合部分

是发泡设备的重要部位，根据混合的机理可分为两大类。一类是内混合类型，即物料在混合头内先进行混合，然后通过机械搅拌将混合均匀的物料连续从混合头出口管嘴处排出，注于模板内进行发泡，如块状发泡及模塑成型等发泡工艺均采用该类混合装置。另一类属于外混合类型，即是将物料由计量装置按比例送入喷枪内，由压缩空气将物料从喷枪将物料喷出，在喷枪外混合后进行发泡，如喷涂发泡等。内混合型的混合头主要依靠机械搅拌进行混合均匀，它必须能在较大的流量幅度范围内适应不同黏度的物料，因此人们设计了许多不同形式的搅拌器。大体说来，一般可分为两类：一类是低剪切型，它是由一圆柱形筒体和内装有针刺状的搅拌棒所组成，该类搅拌适用于配合低压计量系统，但不易清洗，故适用于大型块状泡沫体的生产；另一类是高剪切型，是由一圆筒体和装有螺旋形搅拌器所组成（如图6-10所示），搅拌器和料筒间的空隙较小，配合公差极为精确，因而料筒内存料较少，容易用压缩空气进行清洗，故适用于模型成型发泡工艺，但混合头的反压较大，需配合高压计量系统。在工业上常用的搅拌器形式可见图6-11。

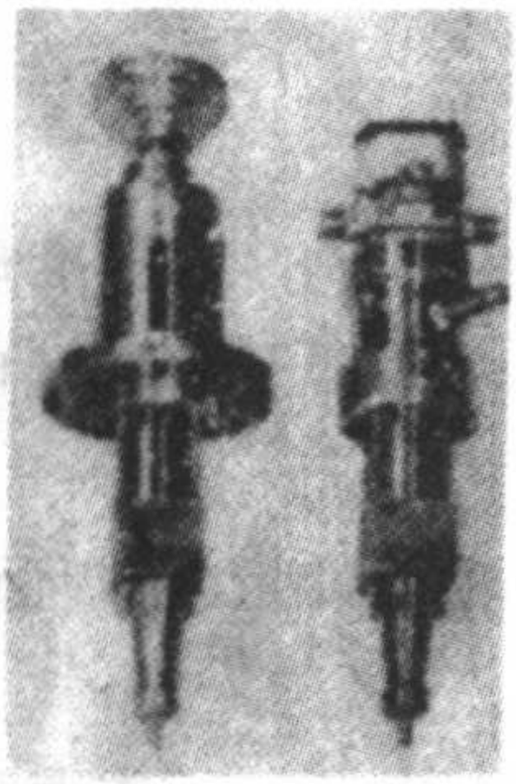


图6-10　高剪切型混合头外形

料筒出口的物料喷嘴的口径和长度是可以调节的，混合头内搅拌时间（即停留时间）可由计量系统的送料量的变动来加以调节。

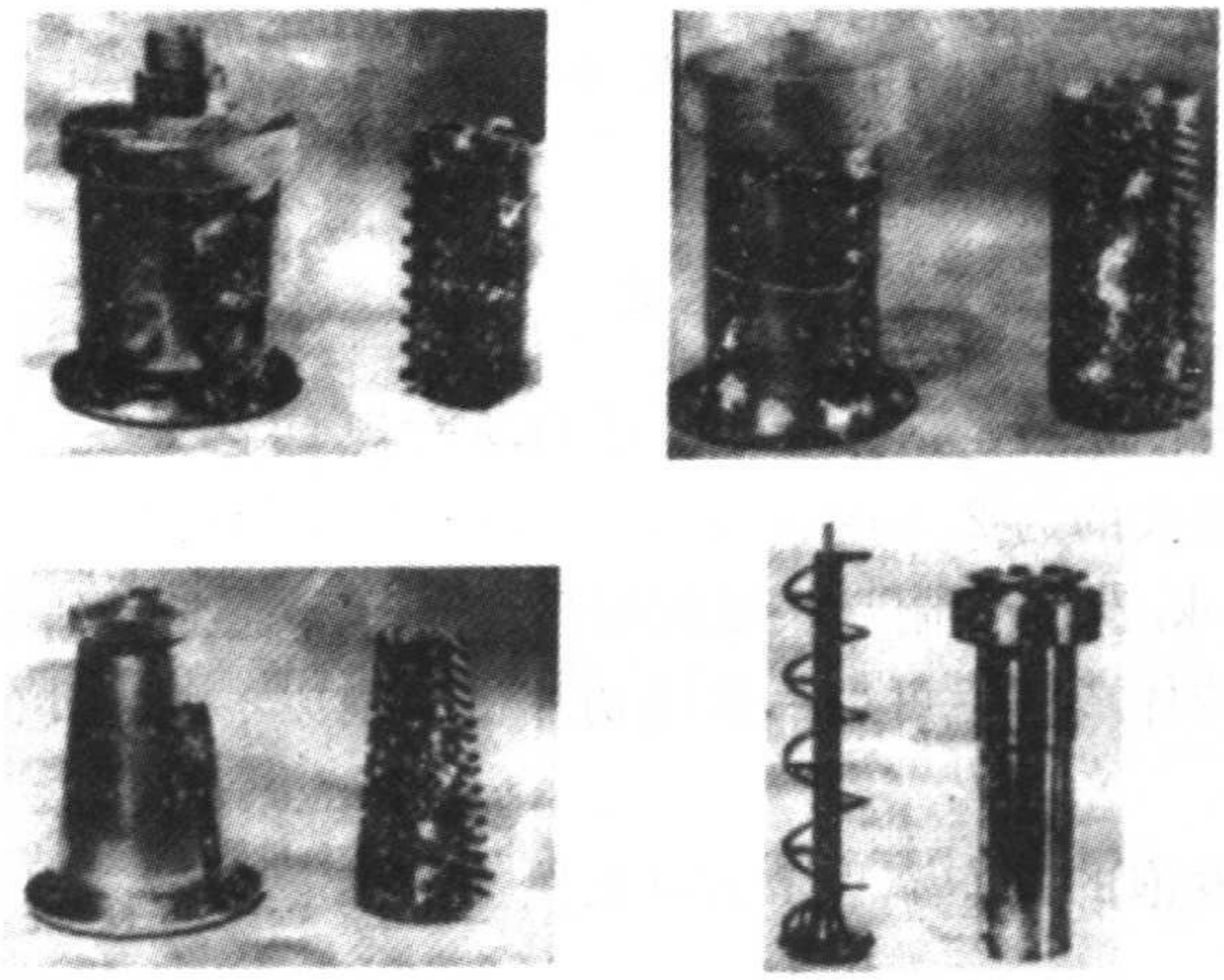


图 6-11　不同形式的搅拌器

在混合头部分，除注入物料以外，亦有装备可以注入微量空气的配合装置，通过注入微量空气以调节泡沫的孔径大小，特别是大型块状泡沫体的生产装置中备有该项配套机构。

软质泡沫塑料发泡机中物料分为几个组分，分别由 2～6 台计量泵送入混合头。一般来说，异氰酸酯因遇水及催化剂等物料容易变质，因而常单独作为一个组分。聚醚（聚酯）多元醇、外发泡剂、泡沫稳定剂、水及催化剂等可合并成一股或数股物料由计量泵分别按比例送入混合头。物料组分的配合原则主要视几种不同物料混在一起是否变质以及工艺操作是否方便等因素而决定的。

发泡机还附有其它配套设备。如块状泡沫制品生产时附有运输带的红外线或微波加热烘道、自动切割等装置；又如在模塑成型发泡机中还附有自动注模、加热熟化烘道、自动脱模以及模具自动清洗等配套装置等。

根据发泡工艺的不同以及能力大小，发泡机的规格和牌号很多。目前在块状泡沫制品生产中，块状发泡机最大产量已达

500kg/min，发泡制品尺寸可达 1.2m 高、2.4m 宽，长度可任意调节。最小的实验室用模塑成型发泡机的流量可在 675g/min，每次注料量为 1.5g。

6.3.2 块状泡沫制品的生产工艺

块状发泡设备的产量较大，适宜于大规模生产。大型矩形块状制品尺寸最大的为 2.4m×1.2m×10m。最大的设备每台机最高产量可达 500kg/min。制品长度根据厂房条件和需要可任意调节。矩形块状泡沫体成型后可进一步用切片机切割成各种需要的片状和块状制品。

块状发泡的生产流程示意可见图 6-12。

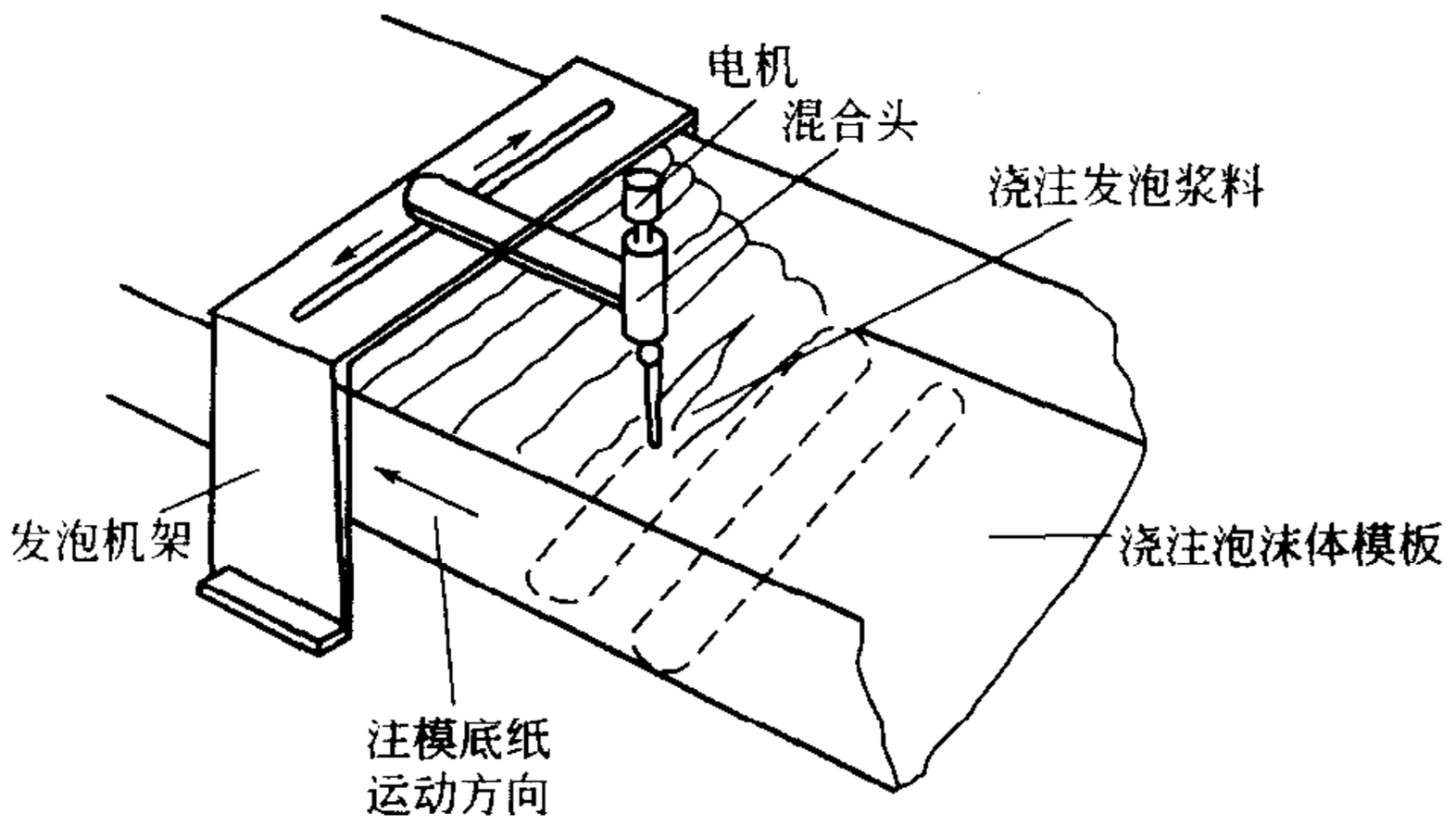


图 6-12 块状发泡机工作示意图

物料分别由料罐通过计量系统送入机械混合头，经搅拌均匀后注入衬有牛皮纸的皮带运输机上。物料在罐混合头经几秒钟后，即在皮带运输机上进行发泡，泡沫体经装有红外线（或其它热源）和排气装置的加热烘道中熟化成型后，由另一端连续送出，在出口处装有切割刀具，可根据需要将条块状泡沫体切成一定长度即为半成品，该半成品在室温下放置一个阶段进行熟化后，即可达到最终强度。泡沫体经切去表皮，切割成所需形状即为成品。由于切割表皮有一定损耗，泡沫体尺寸越小，边皮损耗较多，故近年来都生产大

型矩形块状泡沫体以相对地提高成品率。

生产块状泡沫体装置可参见第 10 章“聚氨酯泡沫塑料生产及加工设备”。

块状发泡装置的计量部分一般分五个组分，即：聚醚多元醇、泡沫稳定剂、发泡剂；TDI；水、三亚乙基二胺；有机锡、聚醚多元醇；颜料、聚醚多元醇。也有将上述五个组分合并计量的，这主要看各种组分混合后以不易变质和控制方便为原则。

矩形块状发泡装置的混合头一般采用低压式针刺型搅拌棒，当采用低剪切针型搅拌器时，搅拌的转速通常为 3000～6000r/min。在混合头中停留时间约 1s 左右。此外也有采用其它高剪切型搅拌器的混合头。

最终泡沫体孔径的大小可由混合头的输入能量来调节，与该能量有关的包括两个方面：一是与物料进入混合头的线速度有关；二是与搅拌的转速和剪切力有关。在低压高剪切发泡机械中，从混合头中注入微量干燥空气，对改善孔径有一定效果，而在高压低剪切发泡机械中则效果并不显著。混合头的物料排出孔的尺寸等以及混合头的背压大小对制品孔径也是有一定影响的。通常，背压降低、排出孔口径加大均有利于使泡沫孔径细密。

混合头出料口与物料倾注平面之间的距离越近越好，以避免物料飞溅，在飞溅的物料中往往夹杂着空气，在发泡后易在泡沫中形成针孔，有的上升至泡沫表面后，在表皮上形成大孔，影响表皮外观。底部衬纸必须平整，如有皱纹，易使形成的泡沫开裂和增加边皮切割废料。

运输带在注料口处必须有一倾斜角，以便使物料向单一方向移动，该倾斜角一般控制在 4°～9°。运输带线速度通常控制在 1.5～3.0m/min，线速度大小根据泡沫体产量和制品尺寸而定。

一般块状发泡配方的发白时间（即物料从混合头出口至开始发泡之间的时间）为 5～12s。发泡时间（即物料从混合头出口到发泡至最大高度之间的时间）一般约为 80～160s。发泡时间可由有机锡和胺催化剂的用量来加以调节。见表 6-20。

表 6-20　不同催化剂用量对发泡时间的影响

项　　目	1	2	3	4	5	6	7	8
四甲基丁二胺用量	0	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
辛酸亚锡用量	0.3	0.3	0.3	0.3	0.15	0.35	0.6	0.35
发泡时间/s	140	106	94	83	138	94	79	92
孔径/(孔/2.54cm)	60	60	45	60	30	30	30	60

由混合头喷嘴出口至发白线（即开始发泡的区域）的距离一般为 30～60cm。可以通过喷料量以及运输带角度和速度来加以调节。

发泡后在烘道内加热熟化至表面不粘手即可。熟化时间视配方而定，一般为 5～30min。

在预聚体法发泡工艺所得的半成品，有的还需要机械挤压使泡沫开孔；而在一步法发泡中则不需要进行机械挤压开孔，基本都能做到自然开孔。

下面是一个较典型的一步法发泡软质聚氨酯块状泡沫的配方：

聚醚三醇(分子量 3000)	100
有机硅泡沫稳定剂	1.0
有机锡催化剂	0.45
N-乙基吗啉	0.4
三亚乙基二胺	0.05
水	3.5
发泡剂	1.5
TDI80/20	42.5(TDI 指数＝104)

6.3.2.1　平顶式发泡工艺

平顶式块状发泡是块状发泡中较为常用的工艺。通常在手工发泡或机械块状发泡所得的泡沫制品顶部大都呈圆穹形。这主要由于发泡浆液本身表面张力以及泡沫物料两边与垫纸间的阻力较大所致。这样，由于穹形的存在使块状泡沫体切割边皮时增加了废边率，在常规的大型块状发泡机所得制品，其废边率有时可高达 15%（对成品而言），见图 6-13，因而损耗较大。

为了减少边皮废料，提高成品率，进行了很多的研究，主要着重于如何减少泡沫体顶部的隆起部分，使块状泡沫制品的截面形成

规整的矩形。目前平顶式发泡工艺有多种，如边缘滑动发泡法（即 Draka/Detzetakis 法）、顶部控制发泡法（Hennecke 法）、下移式发泡法（即 Maxfoam 法）等。其中以下移式发泡法最为理想，边皮率可下降至 8%。美国和日本等国都从欧洲引进技术并已先后投产。现将三种主要工艺方法简述如下。

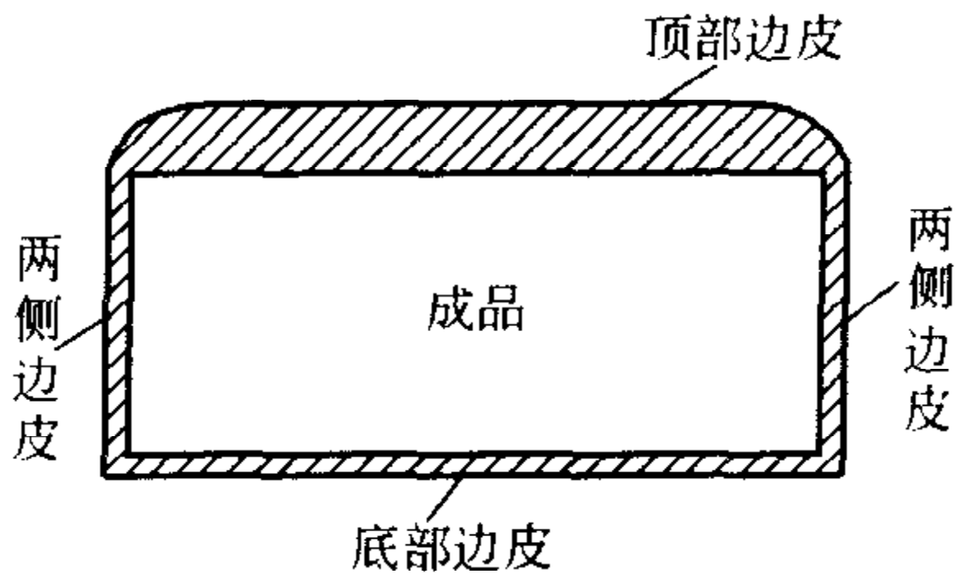


图 6-13　块状泡沫制品截面边皮切割示意图

（1）边缘滑动发泡法（Draka 法）　该法是在发泡过程中，在模腔的两边内侧加一层能向上滑动的垫纸，该纸可以随着发泡过程中泡沫升高而人为地向上移动，减少以至消除发泡浆液上升时的两边阻力，从而使得边上的泡沫高度和中心相平，获得其纵向截面为矩形的泡沫制品。其工艺原理示意见图 6-14。

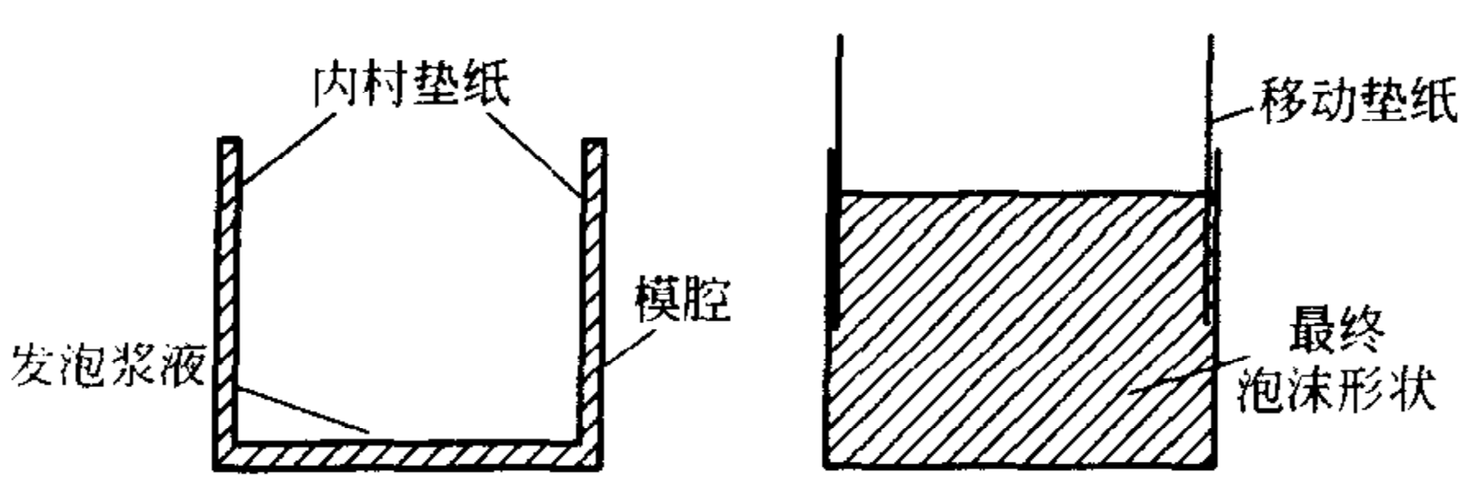


图 6-14　边缘滑动发泡法原理示意图

（2）顶部控制发泡法（Hennecke 法）　该法即在发泡过程中在顶部加一薄板，在发泡时随着发泡浆液的升高而将压板向上移动，待发泡至一定高度时停止，这样人为地使物料强迫流向块状边缘，使泡沫体顶部呈平面状。其工艺原理示意见图 6-15。

（3）下移式发泡法（maxfoam 法，又称 foamax 法）　该法是近年来最为流行的平顶发泡工艺。其工艺原理示意见图 6-16。首先将泡沫浆料倾于一矩形模腔内，当发泡至 30%（0.3H）左右高度后，将模具底部的底板下移，使余下 70%(0.7H) 的发泡高度的物料向下膨胀，这样最终可以得到纵向截面为矩形的块状泡沫体。

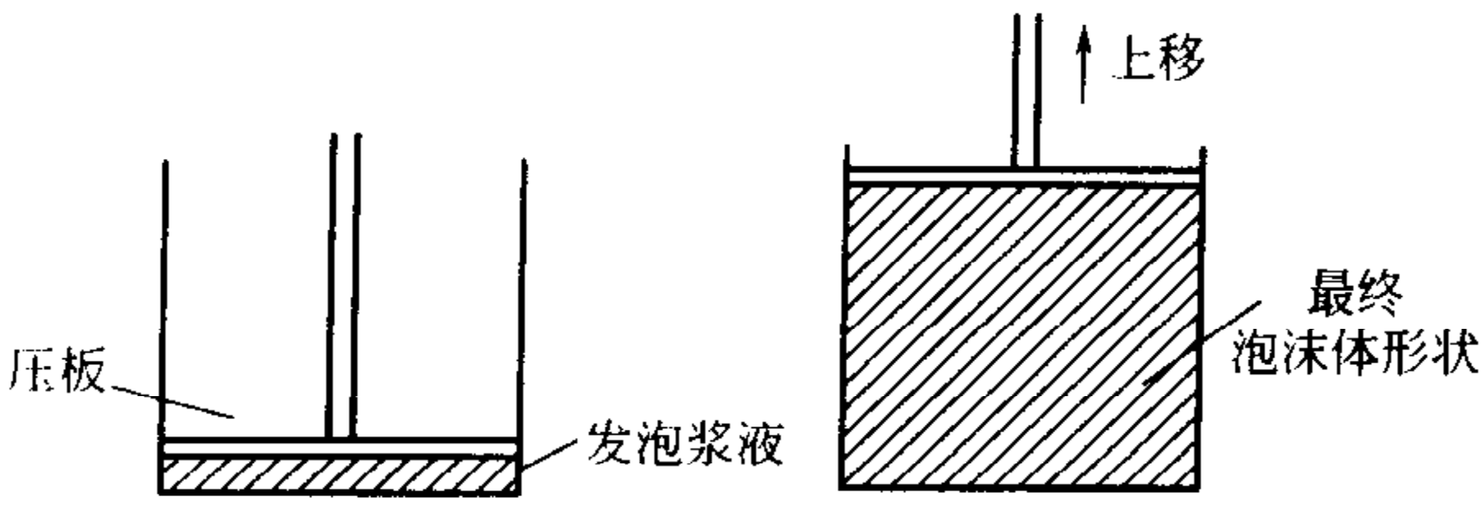


图 6-15　顶部控制发泡法原理示意图

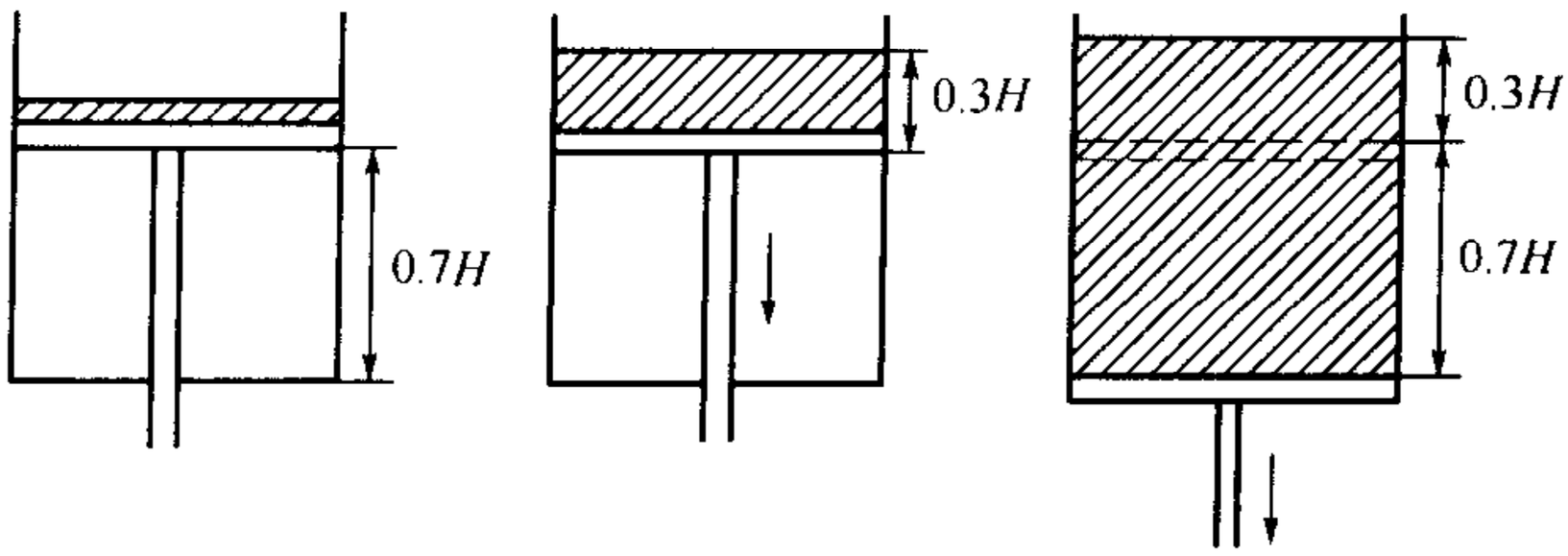


图 6-16　下移式发泡法原理示意图

上述三种方法以下移法最为理想。

下移法（foamax 法）的工业生产装置就是根据上述原理设计的，从其发泡机的示意图和常规发泡工艺设备对比中可以看出其特点。通常发泡机是将物料送至混合头，此混合头作横向来回运动，并将物料连续喷注在装有底纸的输送带上进行发泡，生成的泡沫制品从烘道连续地由输送带送走；为了不使液体倒流，因而输送带向下有一定的倾斜角，如图 6-17 所示。而下移法发泡机则不同，它的混合头和连接管都是固定的，连续将物料送入槽内，在槽内进行反应形成泡沫（发泡体积相当于总发泡体积的 30%），泡沫膨胀并不断溢出槽外，通过一个“堤坝”向下流至衬有底纸、并有一段向下倾斜的运输带上，同时在此带上继续进行发泡（发泡体积为总泡沫体体积的 70%），然后在发泡结束的同时进入一水平输送带；这样制成的块状泡沫体顶部表皮是平面的，纵向截面呈规整矩形，见图 6-18。

下移法与普通块状发泡工艺相比具有以下优点。

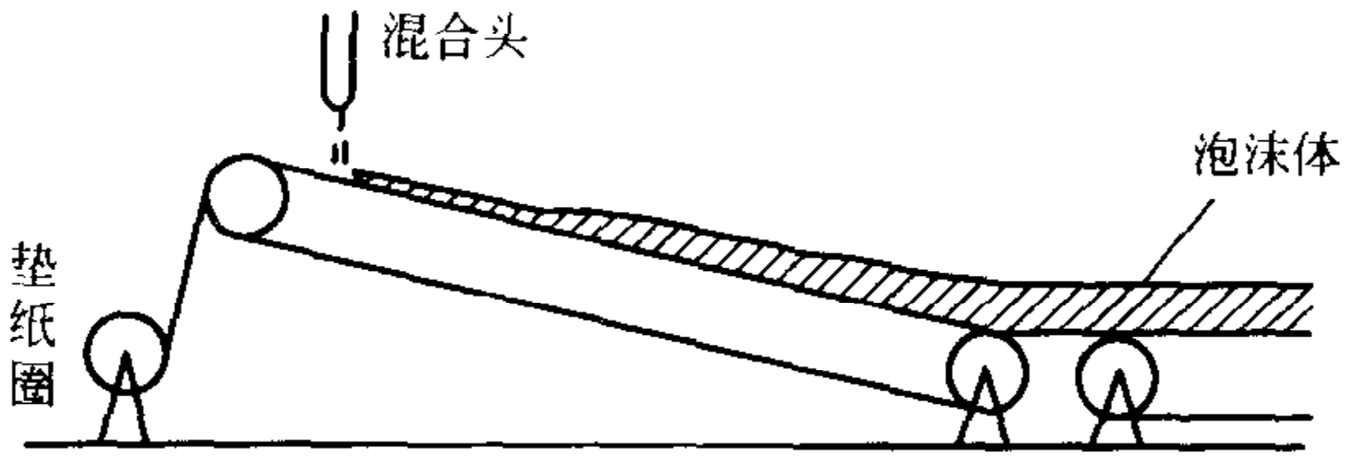


图 6-17　常规块状发泡机示意图

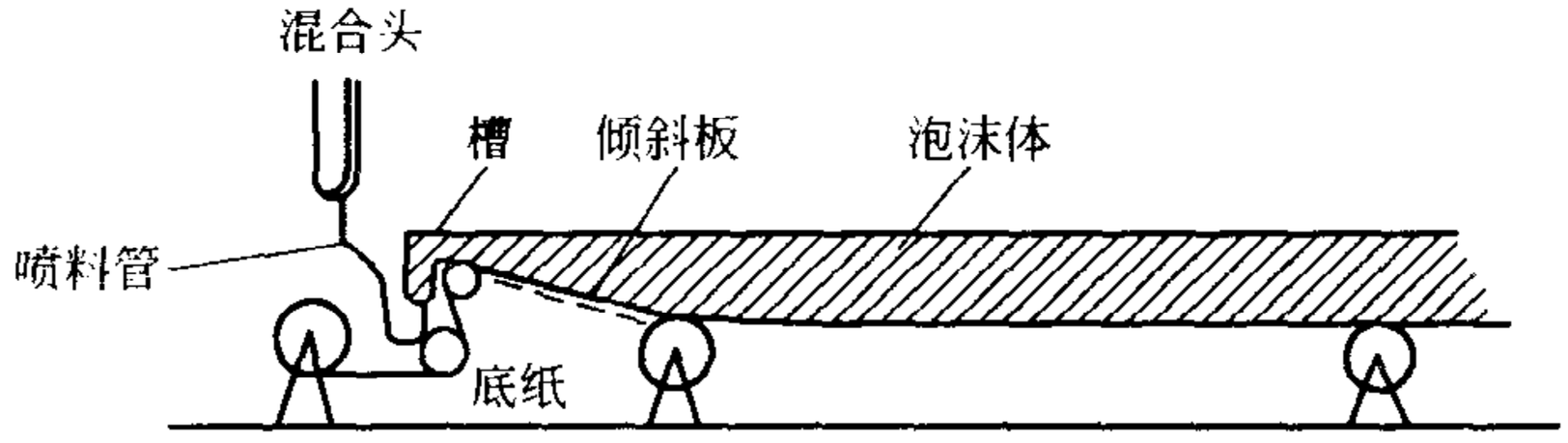


图 6-18　下移法（foamax 法）平顶式块状发泡机示意图

① 产品纵向截面呈矩形，消灭了由于泡沫圆弧形顶部所造成的切割边废料，使成品率大幅度提高。如常规块状发泡工艺的边废料约 15.5%，边缘滑动发泡法为 12%，而 foamax 法为 8%。

② 由于膨胀是在槽内开始的，所以衬底纸所吸收的化学药品数量大为减少，同时底部表皮的气泡塌陷现象也较少，底部只有很薄一层表皮，这就节约了原料，减少边废料。

③ 制品截面每部分的密度梯度均一，硬度变化小。

④ 下移法发泡工艺中有 70%发泡高度是向下倾斜的，因而下移法发泡机高度仅 4m，而常规发泡机的高度为 6～8m，故可大大降低厂房高度。

⑤ 在发泡机喷料负荷量相对较低的情况下，foamax 机的块料泡沫体高度可达 1.2m，而常规发泡机的块料泡沫体高度仅 1m。

⑥ 在发泡过程中 CO_2 和发泡剂损耗较少，因而得到同样的泡沫制品可用较少的 TDI 和发泡剂，也可适当减少催化剂和硅泡沫稳定剂，从而降低成本。

⑦ 下移法发泡机所用的混合头不需要来回移动，因而不像常

规发泡机那样需要各种软管连接，机械及自控装置故障较少。

⑧ 下移法发泡机因机器高度低，可以有较好密闭性，因此易于配置通风设备，有利于劳动保护。

下移法发泡机的缺点是泡沫制品的宽度不易任意调节。

下移法发泡工艺的特点是可以利用常规发泡机进行改装，制品宽度可以随时调节，然而边废率较下移法为高。

6.3.2.2 垂直法发泡工艺

垂直法连续生产 PU 软泡的工艺技术，则是英国 Hymon 国际有限公司于 20 世纪 80 年代开发并取得专利权的新技术。垂直法工艺之所以引起聚氨酯工业界的重视并取得迅速发展，是与其有突出的优点分不开的。该工艺的特点是：

① 占地面积大大减少，仅需 600m^2；

② 物料总流量降到 20～40kg/min；

③ 同一台设备可生产圆形泡沫块和矩形泡沫块，只需更换部分部件，即可交替生产；

④ 泡沫块的尺寸比较规整，修切的废料可降低至 4%～6%；

⑤ 在同一横断面上，泡沫物性分布均匀；

⑥ 减少了开/停车的损失，次品长度在 1m 左右，此工艺适合于年产量 500～4000t 的中小型工厂。同时投资费用低，节省劳力。

垂直法工艺过程，由原料贮存、计量、混合、输入、发泡、熟化、泡沫提升、切断、泡沫输送等几个步骤组成。

具体操作是先将各种化学原料经计量泵计量后，输入混合头混合后，再送入发泡托盘，开始发泡。发泡过程是在聚乙烯薄膜围成的袋子内进行，随着横截面积的增大，发泡方向沿水平方向进行，泡孔的长轴是在水平方向。在发泡室内，密度由下往上逐渐变小，有一个密度梯度。由于重力的作用，正在发泡的物料层与层之间不会返混，在同一个横断面上重力的影响是等同的，所以在同一横断面上物理性能基本一致。

经发泡后的泡沫体进入熟化段，熟化段有一个加热筒，加热筒外围有保温层，加热促使泡沫快速熟化。发泡之前先将加热筒预热到

65℃左右，正常运行之后，可停止加热，靠发泡热维持此温度。

熟化后的泡沫再进入提升段，由板条组成传送带，板条上有小针（针长约 1.5cm），小针刺入泡沫的外表皮，带着泡沫连续上升，由 10 条传送条围成一个圆形。

切割锯是按预先给定的长度切割泡沫，然后输送到熟化区，如图 6-19 所示。

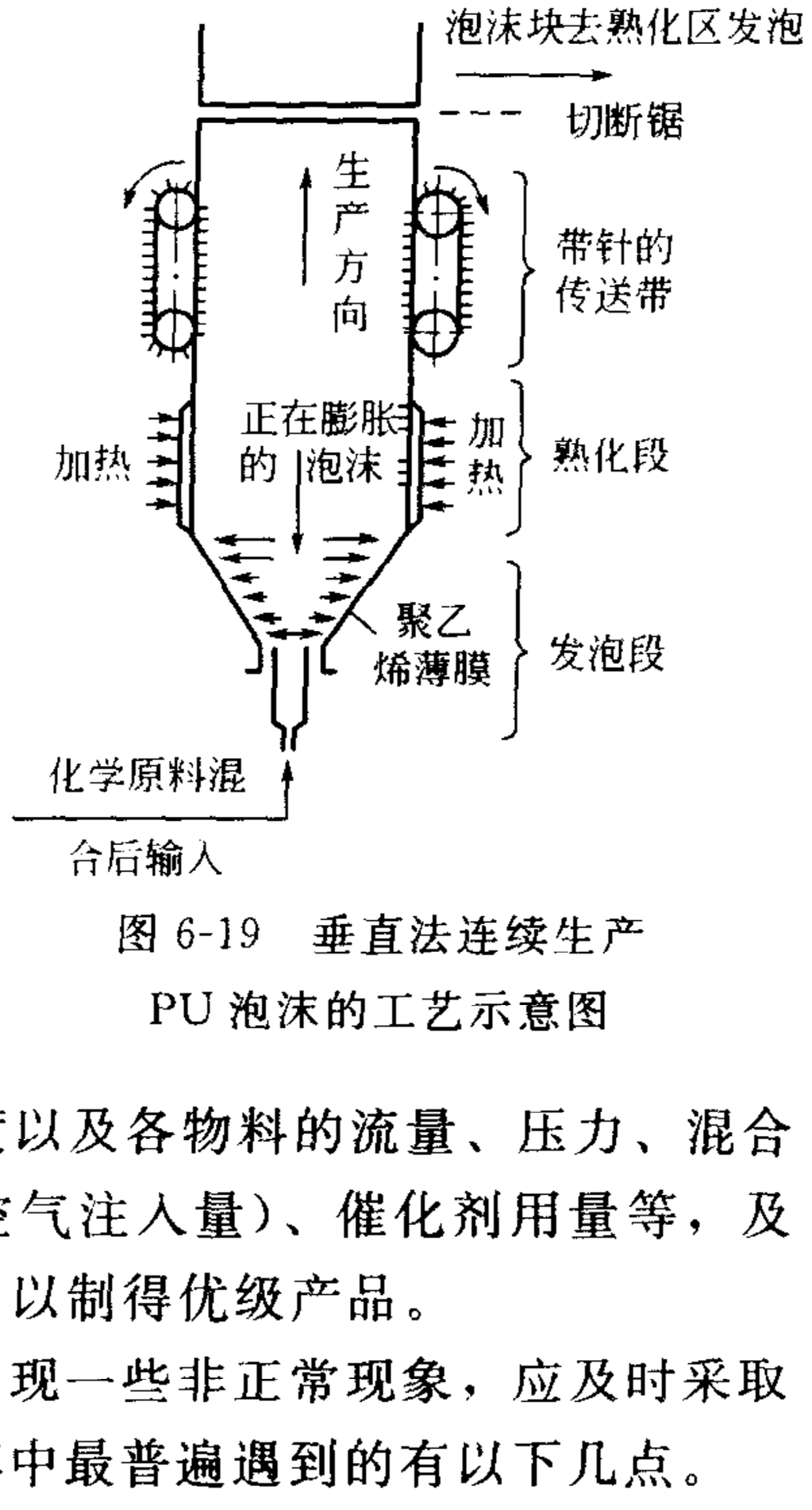


图 6-19　垂直法连续生产 PU 泡沫的工艺示意图

影响垂直法 PU 块状泡沫的工艺因素很多，但最重要的还是掌握好发泡机运行过程中配方的平衡与稳定性。应随时观察，了解原料温度、熟化温度、环境温度以及各物料的流量、压力、混合因素（搅拌速度、混合头压力、空气注入量）、催化剂用量等，及时在发泡过程中将以调整、控制，以制得优级产品。

垂直发泡机在运行过程中常出现一些非正常现象，应及时采取措施解决，才能保持正常生产。其中最普遍遇到的有以下几点。

（1）泡沫“发紧”或收缩　发泡时，当泡沫升起到最高点的时候，泡孔破裂，有吐泡现象，这是正常发泡，如果不是这种情况，泡沫就会“发紧”或者闭孔。这种原因主要是锡催化剂过量，凝胶快，孔壁结实；或泡沫稳定剂太多，泡孔过于稳定而吹不开，造成闭孔大。

（2）泡沫破裂　主要是运行配方有误，各计量泵出现误差，造成配方不准、失控。其中锡催化剂及泡沫稳定剂不足或活性下降均是造成泡沫破裂的主要原因。其它机械因素也会造成泡沫破裂现象，如泡孔过细、外来杂质、油污、传送带速度不平稳或波动、聚乙烯袋子的形状大小不合适等均会导致破裂泡沫。

（3）泡沫下滑　当针板传送带抓不住泡沫的时候就会发生这种

情况，一般是在“起动环”取掉的时候。泡沫停止上升，甚至下滑，在泡沫表面可以看到划印。分析原因有升起时间太长、熟化段温度太低、泡沫未充满整个截面、泡沫闭孔高、“发紧”、传送带速度太快或安装不合适都会引起泡沫下滑现象。

(4) 压缩线　是指泡沫块内有明显的白色分界面，在切开的横断面上就明显地出现白线。在白线上的泡沫强度很差，属于不合格产品。这种白线叫作压缩线。若传送带的速度太慢，就发生这种情况，或降低吐出量保持传送带的速度不变，或者逐渐增加传速带的速度，以排除这种压缩线。消除压缩线的做法是估计一下泡沫在全升起的时候进入熟化段有多远，如果是刚进入熟化段就全升起了，最好只增加传送带的速度；如果全升起时已进入熟化段较远了，最好减少吐出量，保持传送带速度不变。

造成块状泡沫在发泡过程中的缺陷原因是多方面的，其中有化学与机械方面的因素。现将块状发泡过程中出现的泡沫缺陷、大致原因及处理方法归纳入表 6-21 之中。

表 6-21　块状泡沫易产生的缺陷、原因及处理方法

泡沫缺陷	可能发生的原因	建议采用的处理方法
泡沫开裂	起泡后期，泡体发生速率超过凝胶速率	增加锡催化剂用量，加快凝胶速率
泡沫中间横向开裂	物料分布不均匀造成部分物料重叠	料液合理分布，传送的纸模要平正
泡沫表皮横向开裂	传送带的速率不适，造成发白区窄，物料重叠严重	注意发白情况，适当调整传送纸带速率
泡沫内部纵向开裂	①泡沫前后进行速率不一，造成泡沫搓纸 ②胺催化剂管道漏料，造成泡沫内局部催化剂过多	①调整泡沫行进速率，使之一致 ②经常检查各物料管道，防止漏料
泡沫收缩，同时发生闭孔	①搅拌速度太低 ②锡催化剂过多 ③加入空气量过小(尤其是物料温度低的时候)	①增加搅拌速度 ②减少锡催化剂用量 ③增大空气流量使开孔率增加

续表

泡沫缺陷	可能发生的原因	建议采用的处理方法
泡沫体发槽	①胺催化剂用量过大，各物料温度过高，反应中放热量过大 ②泡沫体发泡后过早地堆放，使内部热量不易散发	① 调整配方，减少胺催化剂，调整温度 ② 泡沫经预热化后，不能过早地堆放，要摆开放 2h 后才能后熟化。
条纹	①物料发白太快 ②造成发白区过窄，未发白前后无重叠，衔接不上 ③物料混合不均匀	①找出发白过早的原因（如催化剂过多、温度过高等），进行处理；另外加大白区，使未反应物有部分重叠 ②适当调整传送带速度，提高搅拌速度，检查混合头安装情况等
大气孔	①搅拌效果不佳，加入空气不能均匀分散 ②颜料沉淀 ③出料速度太快，冲击力过大，混入空气泡	①提高混合头混合效果，增加搅拌速度 ②增加颜料液的球磨时间 ③调整混合头速度与锐角大小
泡沫体不能成型	①物料温度太低（16℃以下） ②催化剂失效 ③聚醚质量不合格，如酸度过大	①提高温度在 20℃以上 ②检查催化剂活性 ③调整配方仍未解决，停车检查

6.3.3 模塑发泡工艺

模塑发泡工艺即是由计量泵将各种液态物料按配方比例，通过混合头混合均匀后定量地注入模具内，在模具内进行反应发泡，熟化后取出即为模塑泡沫制品。

模塑发泡与块状发泡工艺相比，不需要后切割加工，边皮损失

少，劳动生产率高，有利于自动化生产，制造成本低，特别是批量大而结构复杂的产品尤为合适，近年来发展较快。模塑发泡工艺的生产流程如图 6-20 所示。

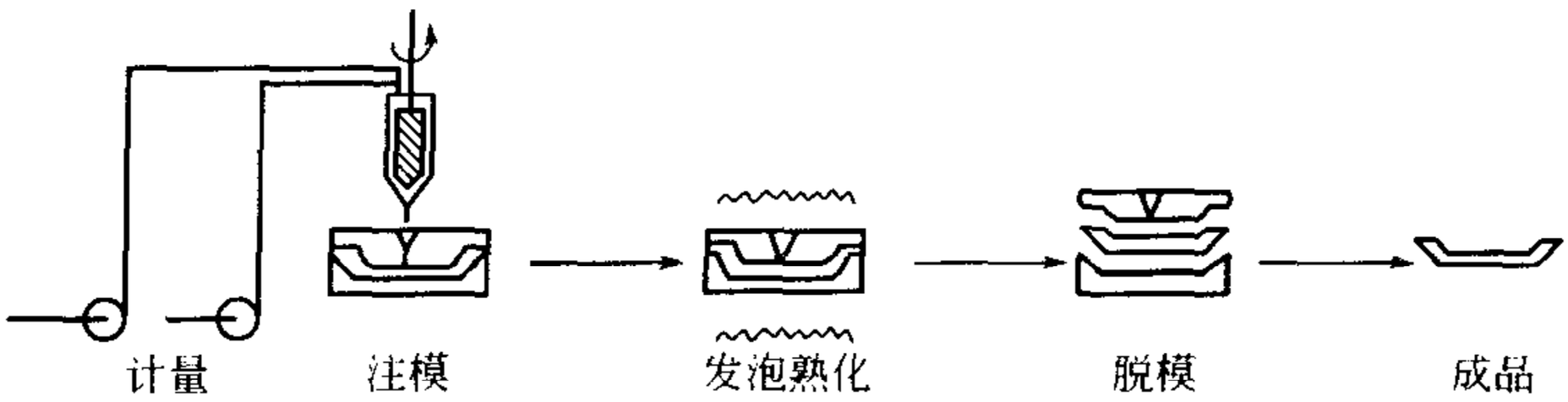
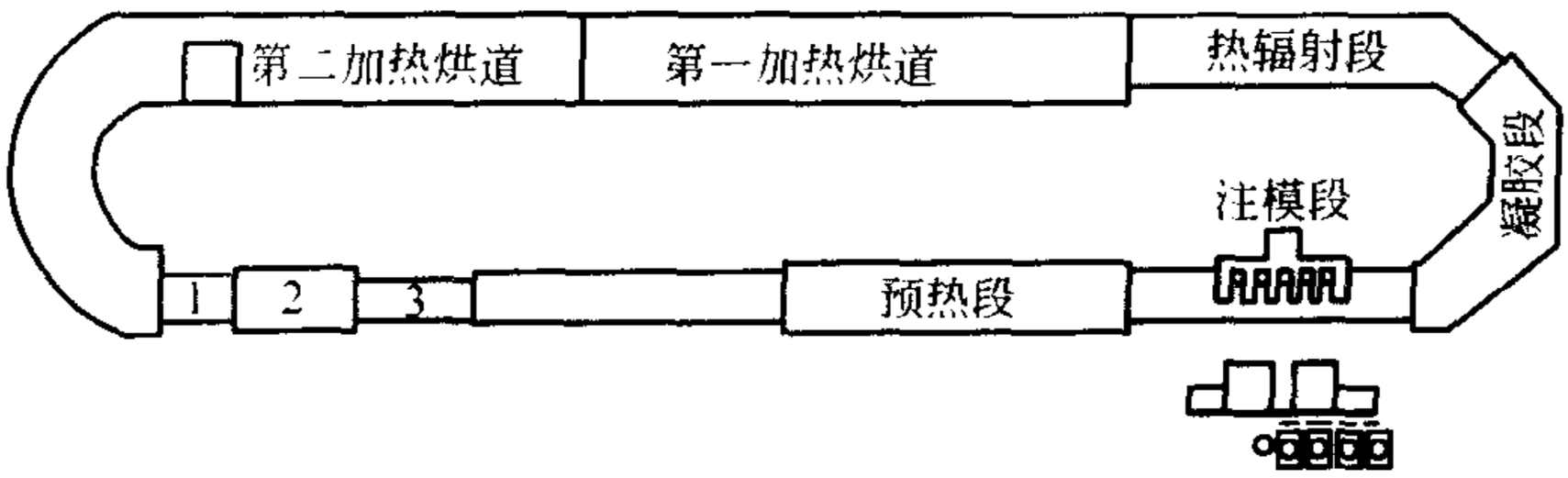


图 6-20　聚氨酯泡沫塑料模塑发泡流程示意图

其生产流水线及模塑发泡机的注模部位可参阅图 6-21。



1—脱模处；2—模具清洗工段；3—脱模剂涂布工段

图 6-21　软质泡沫塑料模塑发泡生产流水线示意图

模塑发泡工艺的配方原则大致和块状发泡工艺相似，只是在聚醚型模塑配方中所用的聚醚绝大部分采用的都是高活性聚醚（即伯羟基含量较高的聚醚），它不但可以缩短成型和熟化时间，同时所得泡沫制品具有较高的压缩负荷值。二官能团聚醚虽然使泡沫制品具有较高的抗张强度和伸长率，但凝固速度及熟化速度均较慢，因而一般很少单独使用，如需要可和高官能团数的聚醚混合使用。目前用于软质泡沫塑料的聚醚大部分为三官能团聚醚。

模塑发泡与块状发泡配方相比，在制造密度小于 32kg/m^3 以下制品时，有机硅泡沫稳定剂用量必须略有所增加或采用性能较好的泡沫稳定剂，以增加泡沫的稳定性。

下面是一个聚醚型热熟化模塑成型软质聚氨酯泡沫塑料的发泡

配方实例。

聚醚多元醇/聚合物聚醚多元醇	100
交联剂	1.0～3.0
水	2.3～5.0
胺催化剂	0.4～0.5
硅油表面活性剂	1.0～1.5
TDI80/20 指数	90～110

6.3.3.1　模塑发泡中的有关化学因素

① 在模塑过程中必须使物料在发泡时有较好的流动性，使其很好地充填到模具每一部分，特别是制造结构复杂的大型构件。为此必须严格控制有机锡和胺类催化剂的用量和比例，使发泡速度和凝固速度有较好的平衡。

② 为了改善在模塑过程中物料的流动性，也有在配方中采用聚醚三醇中掺用聚醚二醇或使用高分子量聚醚三醇来取得发泡速度和凝固速度的平衡。

③ 为了在模塑过程中使物料在非凝固状态下泡沫能够稳定，必须适当增加泡沫稳定剂用量或选用高效泡沫稳定剂。

④ 模温是模塑成型的关键因素，它直接影响到发泡速度和凝固速度，因此必须严格控制。

⑤ 在模塑工艺的配方中，异氰酸酯指数的控制也是十分重要的。TDI 指数太低，将带来压缩变定性能较差；当超过 110%时，又将延长凝固速度造成泡沫闭孔，同时由于凝固速度慢，常会引起在脱模时制品变形。

⑥ 助发泡剂用量直接影响到制品密度，当用量较多时，必须适当增加催化剂和泡沫稳定剂用量，以使泡沫具有较好的孔径结构，特别是制造密度小于 $32kg/m^3$ 的制品。

6.3.3.2　模塑工艺中的有关机械因素

模塑工艺一般是间歇注模的，因而其混合头的操作也是间歇的。为了使注入的物料在模具中分布均匀，在大型模具中，通常将物料在不同的部位分几次注模，而且在注射时必须协调一致并分布均匀，以免造成制品泡沫孔径不匀和密度有所差异，从而影响性能。

在每模注射后，混合头必须自动清洗一次以备下一次注射。如果清洗不净，混合头中积料将会使进料口堵塞，造成下一模进料比例失调。如果在混合头出口部分堵塞，亦会影响泡沫制品的孔径结构和最终性能，严重的还会使整个操作无法进行。因此混合头的清洗是设备的关键。在整个发泡设备中另有一套溶剂贮罐和附属泵的输送装置与混合头相连，一般先以溶剂喷入清洗，接着以压缩空气将残余溶剂吹干。

为了确保物料在进入混合头时一开始就有较为准确的混合配比，因而在混合头前装有滑阀装置。当注模开始时，滑阀在瞬间即由电磁装置拉开，在注射完毕时，由自控装置转动滑阀，切断物料，使物料分别输入各自回流管道送回贮料罐，同时将溶剂和压缩空气先后送入混合进行清洗混合头内剩余物料，以便下次模塑工序的顺利进行。

模具的每模注料量通常较制品质（重）量略为过量一些（一般过量<5%），以便保证模具全部充满，但余量过大，会使制品密度增加。

此外，合理选择混合头进口物料接管口的尺寸大小也是确保均匀注射的关键。

6.3.3.3　注模形式

在模塑发泡中，物料在模具中分布必须均匀，特别是大型和结构复杂的制件，如果分布不匀，将会给制品各个部位截面的孔径结构带来明显的不同。一般物料的体积约为最终泡沫体积的 1/30，而物料发泡往往在开始时是垂直向上发泡的，如果分布不匀，则由于模具的制约，易使物料挤至旁边而造成横向发泡，这样在发泡后期易造成泡沫的开裂和中空。此外，当有相当多的交联时，物料较快凝固，往往会造成模具内有局部压力过高的现象。同时，物料在模具中分布不匀，也会造成制品局部泡沫有闭孔，引起制品局部收缩。为了使物料有效地在模具中分布，在大型制件中往往在一个模具中分几处浇口注模。

6.3.3.4　模具设计

在泡沫塑料的模具设计中，除考虑通常的强度和结构等因素以

外，还必须考虑以下一些参数，即模具的耐热性和热机械性能、物料注模口的位置、放气孔的位置、模盖的质量、适应模塑物料的模具合理间隙和收缩余量等。

在工业上所用的泡沫塑料模具必须能承受周期性的骤冷骤热，同时要有优良的导热性能，并要求不易变形和清洗方便等。批量大的产品，其模具大都采用金属材质，其中最为适宜的为铝合金。亦有在制造大型板材中采用钢制模具。

非金属材料，例如某些热固性增强塑料——耐热性环氧或其它树脂的增强材料亦可用于制造泡沫塑料模具。它具有制作方便、热导率较低、易保温、因而热损失少等优点。缺点是传热差、易磨损，因而仅用于冷熟化模塑工艺和制造小批量产品。

模具的顶盖通常采用浮动式顶盖，但必须质量合适。如太轻，则物料在模具中未完全充满前就会将模盖顶起；如模盖太重，制品又会产生闭孔，造成泡沫的背压较高，因而造成制品的密度增大。

模具的出气孔一般越小越好，但必须保持出气孔通道畅通。

6.3.3.5　脱模剂

聚氨酯对大多数材料都有较强的黏合性，包括金属衬料在内，因此必须选择合适的脱模剂。通常使用的高熔点微晶蜡的溶液或水乳液以及聚乙烯分散液，也有采用长效性模具处理剂如各种硅、氟树脂等。

如在模具中存有制品的粘模残余物，必须清除干净，否则在有残余物的部位易引起下一次的粘模。

6.3.3.6　熟化

在热熟化模塑工艺中，能否得到满意的模塑制品很大程度上取决于有效的熟化条件。一般在发泡完毕后，模具必须在 1min 内迅速加热，以补充在模具表面的热量损失。但如果加热太快，易使泡沫带来不稳定因素，造成部分塌泡；同时，过多的热量易使脱模剂液化为泡沫体所吸收，造成在模具中表面粘模。如加热太慢，则影响熟化，造成脱模困难和影响制品的压缩变定性能。

加热热源可采用气体燃料或其它辐射加热等方式，加热后还需

在洞道中进行保温。

由于上述装置占地面积大，能量损耗亦很可观，目前热熟化模塑工艺大都采用微波加热。由于微波加热是通过物料分子的内部激化而使温度升高，具有加热速度快的优点（加热甚至在 1min 内即可完成）；同时，模具温度在较低的情况下，物料就能迅速熟化。设备紧凑，厂房占地面积少，能量消耗亦较少。

6.3.3.7 热模塑工艺

热模塑工艺的操作程序如下：

① 将混合物料注于模内，模温约保持 38℃；

② 闭模，装底座和夹子；

③ 升温．在 3min 内将模温升至 177℃；

④ 熟化．在 121～177℃下保持 12min；

⑤ 脱模、清模，并将模具冷却至 38℃；

⑥ 涂脱模剂后进行第二次模塑。

整个模塑发泡周期约 20min。

热模塑工艺由于需要加热和冷却，故能量消耗较大，而且需要大型烘道、复杂的传送系统和价格较高的金属模具。因而发展了冷模塑工艺，不但可以节约能量、提高了生产效率，而且可以采用廉价的非金属模具。由于上述优点，热模塑工艺已逐渐为冷熟化工艺所取代，有关冷熟化工艺在高回弹软质泡沫塑料一节介绍。

6.3.4 整皮模塑发泡工艺

软质泡沫塑料的模塑制品的表皮较薄，通常用于坐垫、头枕等，必须在泡沫体表面再加覆盖表皮，如采用 PVC 等作为表皮材料，因此整个工艺较为复杂，劳动生产率低，占地面积大。近年来发展了整皮模塑，即在模塑时，使低密度的中心泡沫结构和高密度的光滑表皮同时一次形成，这样就不需要另外粘结表皮，该类工艺称为整皮模塑。

典型的整皮模塑生产工艺包括模具准备、注模、预熟化、制品脱模、后熟化、制品清洗、涂漆等步骤。而要获得具有表皮强韧和

外观优良的模塑制品，必须选择适宜的配方和模塑条件。

整皮模塑和通常模塑成型配方的不同之点是表面必须保持光滑而没有气孔，因而一般不采用异氰酸酯和水反应生成的二氧化碳作为气泡来源，而只能用外发泡剂作为气泡来源。然而因配方中不加水，分子链中缺乏脲基，链节强度和刚度有所降低，为了弥补这个缺点，在配方中一般添加芳香族二胺、短链二醇或其它低分子交联剂，亦有以 MDI 代替 TDI 以增加刚性链节比例来改善强度。

在模塑过程中，模温控制极为重要，模温越低，表皮密度越大，皮层越厚。然而模温越低，模塑周期越长，熟化越差，并影响制品的压缩变定性能。为了克服这个问题，一般采用高导热系数的铝合金模具，并在热模表面采取闪激冷却的方式，将表面的反应热迅速移去，阻止在表面层发泡。形成表皮后，依靠物料中心反应温度进行发泡和熟化。这样既能提高制品质量，又能保持高效率生产。模温对表皮厚度的影响见表 6-22。

表 6-22　整皮模塑成型中模温对表皮厚度的影响

模温/℃	60	40	20	15
表皮层厚度	数微米	1mm	2mm	3mm

其次，脱模剂对制品表皮的光洁度影响较大，因此必须选择合适的脱模剂，既要求脱模容易，又不影响制品对涂料的亲和力，否则在制品涂漆工段将增加脱模剂清洗工序。

模温通常以 30～60℃为宜，物料温度以 20～35℃为宜。

整皮模塑的物料充填系数较一般模塑工艺为高，一般充填系数高的，成品率也较高，但密度相应增加，提高了成本，因而必须合理选择。

整皮模塑与常规模塑工艺相比具有生产周期短、产量高、工序及设备较简单、投资较少、劳动生产率高、产品质量好，但原料费用略高一些（因聚氨酯表皮比 PVC 表皮贵）。

下面列出了整皮模塑聚氨酯软泡的两个早期典型发泡配方。

配方 1：

Niax31/45 接枝型聚醚多元醇	85
三亚乙基二胺(33%溶液)	0.6
二月桂酸二丁基锡	0.05
有机硅泡沫稳定剂	0.075
Isonol 93	15
Isonate 143L(MDI)	35
CFC-11	18

配方 2：

伯羟基聚醚二醇	79
1,4-丁二醇	11
聚醚四醇	10
二氯甲烷	2.5
CFC-11	5
三亚乙基二胺(33%溶液)	1.5
Mondur MT40	44

由于禁用 CFC-11 等系列产品，现均以 HCFC-141b、戊烷(环戊烷、异戊烷等)或 HFC-245fa、HFC-365mfc 等环保型助发泡剂取代 CFC-11 作整皮模型 PU 制品的发泡剂。

应指出的是，HCFC-141b 是一种过渡性替代品，在我国尚有几年的存在期，国外于 2003 年已禁用。戊烷系列发泡剂国内已采用，是零 DOP 产品，值得推广，但切切要注意其安全性，防止火灾与爆炸。HFC-245fa 及 HFC-365mfc 虽然好，但价格贵。

考虑到以上因素，作者主张大力开发以水为整皮 PU 制品的发泡剂。虽然其技术难点大，但从聚醚品质及结构上进行改造，开发出新一代以水为发泡剂合成整皮模型制品是完全可行的。现推荐一个以水为发泡剂的低 VOC 值整皮模型制品的配方。

水发泡整皮模型标准配方：

Caradol MC36-09	100 质量份
MEG	10 质量份
Polyol Tpo8	3 质量份
水	0.5 质量份
PC CAT NP15	0.2 质量份
PC CAT T135	0.06 质量份
异氰酸酯指数	1.05

泡沫物性：

收缩率		0.2%
密度：	总	400kg/m³
	芯	325kg/m³
	皮	510kg/m³
弹性：	芯	190
	皮	205
邵 A 硬度（皮）：		60
拉伸强度：		
	芯	1.5MPa
	皮	3.5MPa

整皮模塑制品和通常聚氨酯泡沫制品的性能对比如表 6-23 所示。

表 6-23　整皮模塑和常规模塑制品的性能对比

物　　性	整皮模塑制品	常规泡沫制品
密度/(kg/m³)	169	252
压缩强度(25%CLD)/kPa	14	18
拉伸强度/kPa	513	134
伸长率/%	110	71
撕裂强度/(kN/cm)	3.4	—
50%压缩变定/%	5.6	15.4
湿老化耐负荷损失/%	23.0	25.7
干老化拉伸损失/%	9.5	—

聚氨酯整皮模塑表皮和乙烯基塑料表皮的物性比较如表 6-24 所示。

表 6-24　聚氨酯整皮模塑表皮和 PVC/ABS 表皮性能对比

物　　性	聚氨酯表皮	乙烯基塑料皮层（PVC/ABS 共混）
拉伸断裂负荷值/N(ASTM D412 Die C)	10.45	7.83
断裂伸长率/%	140	160
撕裂强度/N(ASTM D624 Die C)	4.05	4.02

6.3.5　沫状发泡工艺

沫状发泡工艺，又称二次发泡工艺，其特点是将低沸点溶剂或液体 CO_2 等加入发泡料中作为发泡气体来源。早期是采用 CFC-12

（二氟二氯甲烷），因 CFC 属禁用之列，现用环保型溶剂 HFC-134a 等。沫状发泡的特点是采用的低沸点发泡剂沸点较低，在常压下呈气体状态，为了在料罐中使发泡剂等保持液体进行计量，因而整个发泡设备在混合头以前部分都是在压力下操作的，当物料在混合头喷出时，压力突然泄至常压，低沸点发泡剂等首先汽化，使喷出物料呈沫状，即为一次发泡，发泡倍数为3～11 倍。当物料喷至表面后，同时由于化学反应的进行，反应热使配方中的 HCFC-141b 或环戊烷等汽化或反应中生成二氧化碳进行二次发泡，发泡倍数为3～6 倍，发泡结束后经熟化即为制品。沫状发泡与常规发泡工艺相比具有以下特点：

① 发泡总倍数比较大，因而制品密度较小，其密度可通过改变配方中 HFC-134a 和 HCFC-141b 或环戊烷或水量的比例来加以调节。

② 用沫状发泡工艺所得泡沫制品，其纵向和横向的抗压强度相差较小。

③ 沫状发泡工艺所得的泡沫制品，其中心密度和皮层密度相差较小。

④ 沫状发泡工艺对模具的耐压要求较低。

⑤ 沫状发泡工艺具有较为稳定的工艺性能。

其工艺流程见图 6-22。

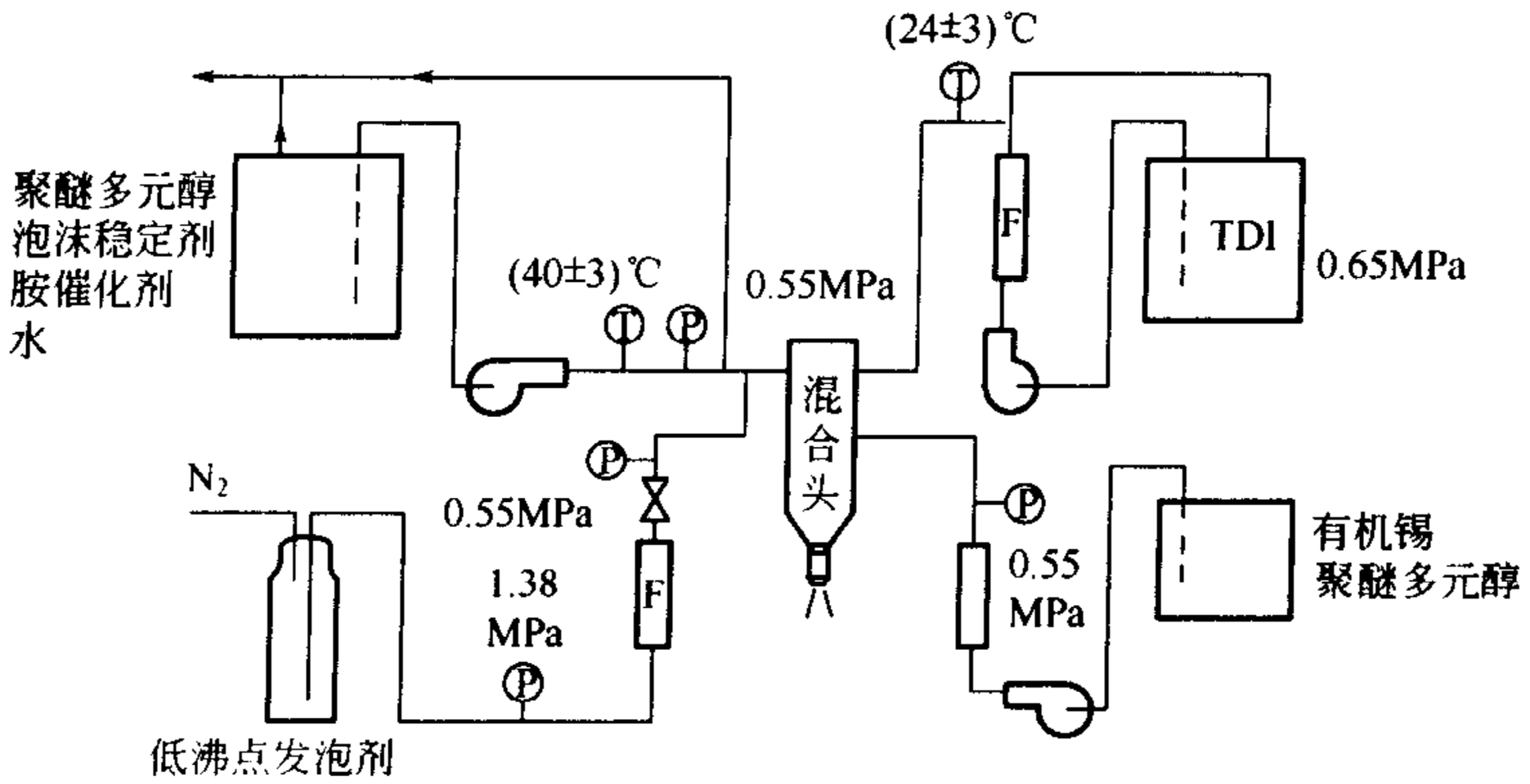


图 6-22　一步法沫状发泡工艺流程图

聚醚多元醇、表面活性剂、胺催化剂和水作为一个组分（料温约 40℃），以齿轮泵送入混合头；有机锡和聚醚多元醇作为另一组分，由泵经流量计连续送入混合头（料温约为 21～32℃）；TDI 和低沸点发泡剂等则分别作为单独组分由泵或氮压下经流量计送入混合头。所有物料在混合头中迅速搅拌均匀后喷至工作面，混合头内压力控制在 345～689kPa，以保持低沸点发泡剂等在液体状态，喷出物料经两次发泡、熟化后即为制品。

沫状发泡工艺的典型配方、工艺条件和制品性能可参见表6-25。

表 6-25　沫状发泡工艺的典型配方及工艺条件

项　　目	块状软质泡沫塑料	模塑软质泡沫制品
配方：		
聚醚三醇	95	95
硅泡沫稳定剂	3.0	3.0
三亚乙基二胺	0.1～0.25	0.15～0.30
水	3.6～4.5	4.0～4.75
辛酸亚锡	0.15～0.30	0.05～0.20
聚醚三醇	5.0	5.0
TDI(80/20)指数	103～105	103～105
CFC-12 总量/%	0.5～4.0	0.5～0.4
工艺条件：		
聚醚原料组分温度/℃	40±3	404±3
TDI 温度/℃	24±3	24±3
原料管线压力/MPa	0.55～0.62	0.55～0.62
压力控制装置的压力/MPa	0.34～0.41	0.34～0.41
输料总量/(kg/min)	5.4	5.4
沫状物料密度/(kg/m^3)	96～320	96～320
模温/℃	—	71
熟化条件	132℃，1h 24℃，24h	132℃，20min 预熟化 132℃，1h 后熟化 24℃，24h

沫状物料及最终制品的密度都可通过改变低沸点发泡剂等的用量来加以控制。

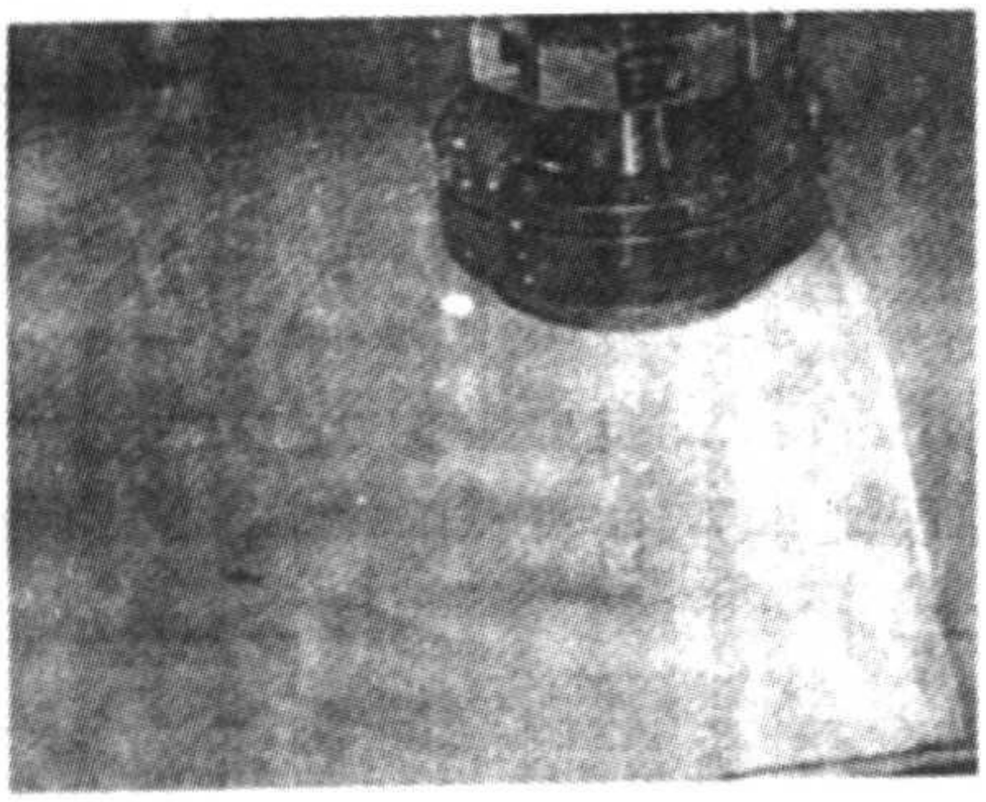


图 6-23　液态 CO_2 法生产连续块状泡沫的乳化物料

值得指出的是，近几年开发成功的液态 CO_2 块状发泡工艺也是属于沫状发泡工艺。众所周知，CO_2 在低温加压下才成液体状态，常温常压下即汽化，使输出的聚氨酯发泡物料成沫状液体流出（称为第一次发泡），经组分中水与异氰酸酯反应又生成 CO_2 气体，再次发泡（称为第二次发泡）。见图6-23所示。

德国亨内基机械公司开发的“Nova Flex”技术，正是沫状发泡工艺典范，其物料工作流程如图 6-24 所示，较详细的见下节介绍。

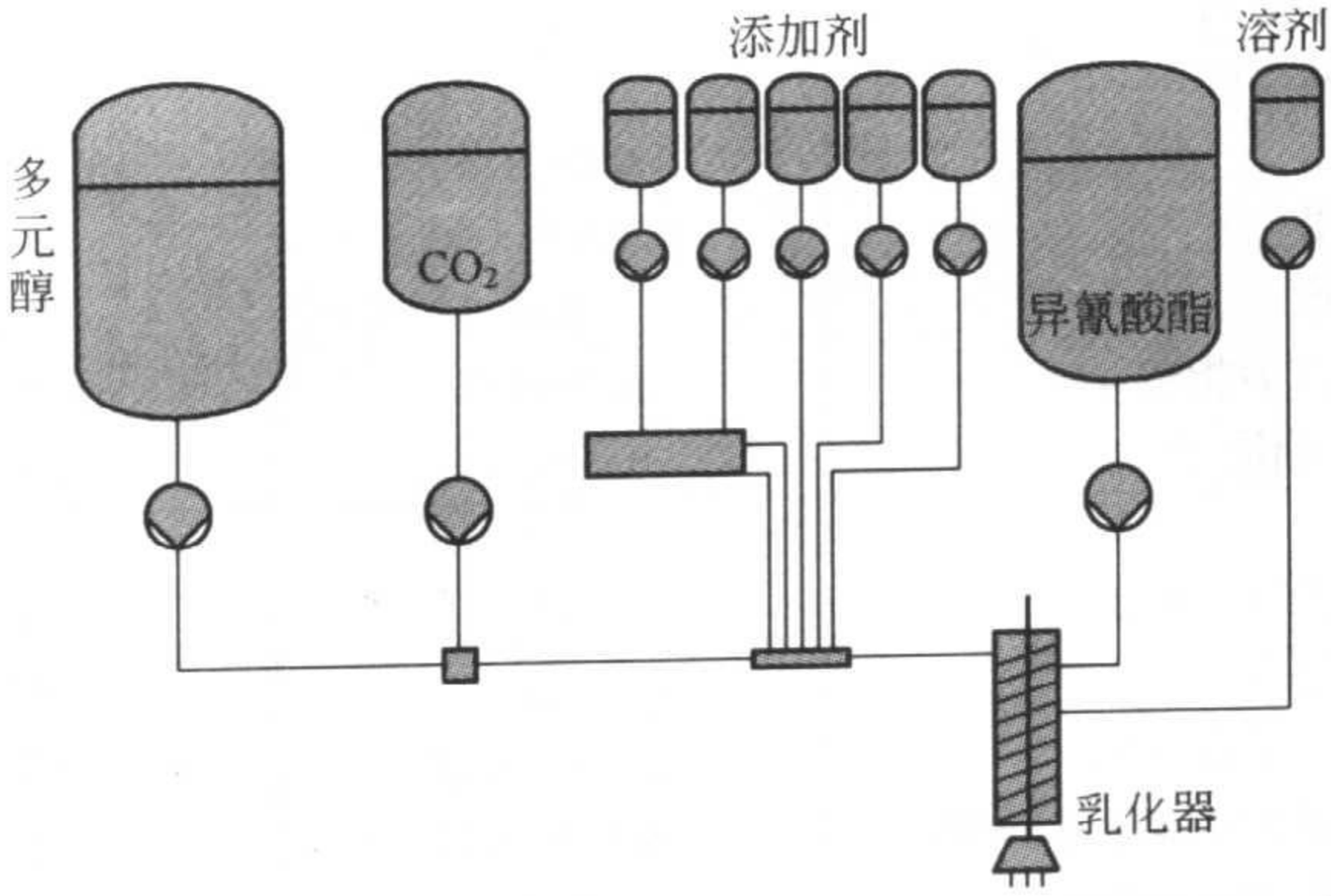


图 6-24　Nova Flex 技术工艺流程图

6.3.6　液态 CO_2 发泡技术

液体 CO_2 发泡技术，早期由意大利康隆集团公司开发，称之为“CarDio”技术；一年之后，德国拜耳集团公司的亨内基机械公司也相继开发成功，称之为“Nova Flex”技术。液态 CO_2 发泡技术之所以引起 PU 泡沫工作者兴趣，它不仅可替代软泡中的二氯甲

烷及 CFC-11 之助发泡剂的功能，而且液态 CO_2 的成本只有二氯甲烷的 1/4，但发泡效率高 3 倍多。

康隆公司这几年在“CarDio”技术方面的开发，其研究进展很快，它将现有“maxfoam”发泡机进行适当调整、改造，生产出泡沫密度约 14kg/m³ 的平顶连续泡沫。其泡沫为 2.2m 宽×1.2m 高的大块，发泡速率为 2～5m/min，国内已引进数条生产线。

CarDio 泡沫比以往的 maxfoam 泡沫有较柔软的感觉，高度的开孔结构和良好的回弹。

液态 CO_2 发泡技术不仅在配方上为获得优质软泡制品做相应的调整，而且必须在发泡装置上考虑液态 CO_2 的贮藏、汽化、数量及预混合四个环节。

众所周知，二氧化碳是天然化学品，其在配方中的用量并不改变反应的化学性质，也不改变泡沫性能。二氧化碳对聚合物无溶剂反应，并赋于较好的压缩复定机加弹性。

配方方面，尤其是软泡，高效率的表面活性剂的选用，胺类催化剂与锡催化剂的优化组合，是生产高品位泡沫的保证。通常，锡催化剂用量液态 CO_2 技术的比二氯甲烷技术的少，4 份液态 CO_2 相当于 13 份二氯甲烷所起的作用。而水量，要适当增加一些，以保证泡沫的硬度。

图 6-25 可以详细说明液态 CO_2/水发泡软泡密度和硬度之间的关系。

现列出 PU 连续块状发泡两组典型配方，加以比较，足以说明液态 CO_2 配方的特点。

聚醚 M706p#	100 质量份	100 质量份
水	5.26 质量份	6.10 质量份
二氯甲烷	13.0 质量份	—
液态 CO_2	—	4.0 质量份
TDI80/20	68 质量份	65.3 质量份
硅油 B4900	1.3 质量份	1.5 质量份
TDI 指数	112	112
泡沫密度/(kg/m³)	12.8	12.1
IFD/(N/324cm²)	102～120	107～124

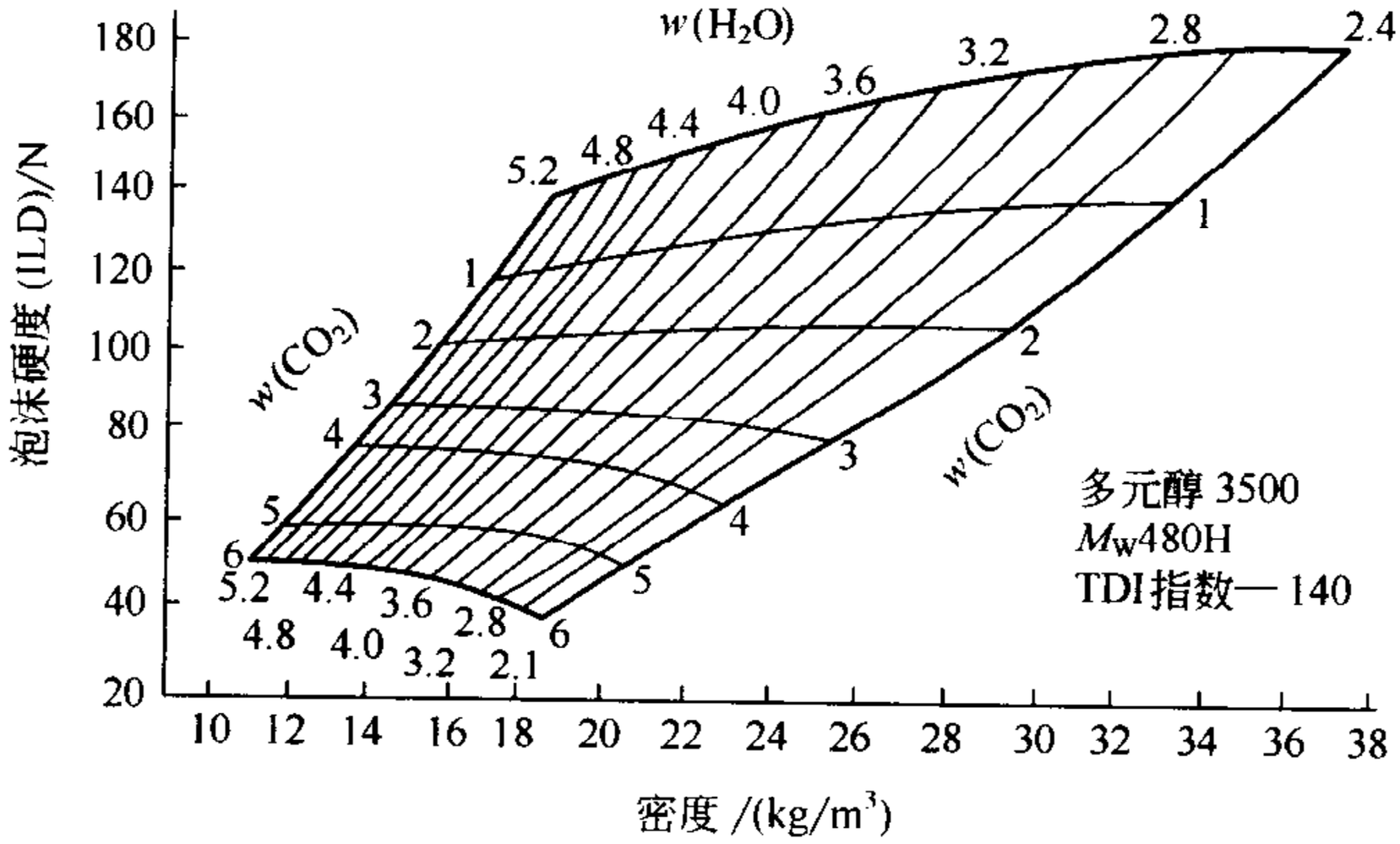


图 6-25　泡沫密度对硬度的关系

表 6-26 是以液态 CO_2 生产块状平顶连续发泡的配方。

表 6-26　以液态 CO_2 发泡生产块状平顶连续发泡的配方

制品密度	CDSS15　15kg/m³		CDSS18　18kg/m³	
	质量份/(kg/min)		质量份/(kg/min)	
多元醇(M_w4500)	100.00	80.00	100.00	80.00
TDI80/20(指数 110)	52.86	42.28	48.60	38.88
水	4.20	3.36	3.80	3.04
硅油 B8040	1.30	1.04	1.30	1.04
辛酸亚锡	0.19	0.15	0.19	0.15
液态 CO_2	5.60	4.48	4.60	3.68
(相当于 CFC-11 份数)	21.60	17.70	—	—

生产不同密度的泡沫所用水量和液态 CO_2 的用量见表 6-27。

表 6-27　制备不同密度聚氨酯软泡的水和 CO_2 的用量

泡沫密度/(kg/m³)	水(质量份)	CO_2(质量份)	等价二氯甲烷(质量份)
13.3	4.8	6.5	20.0
15.2	4.5	5.0	15.3
16.0	4.5	4.0	12.5
17.3	3.9	4.3	13.1
27.7	2.5	2.0	6.2

从以上参数看出，CO_2 对二氯甲烷的等价发泡比为 3.1∶1。由 CarDio 技术运行的 MaxFoam 泡沫工艺参数如下：

输送带速率	3.1m/min
块泡尺寸	2.2m×1.15m
块泡最大温度	161℃

品级	CDSS15	CDSS18

泡沫物性：

性　　能	CDSS15	CDSS18
密度/(kg/m^3)	15.3	17.3
拉伸强度/kPa	83	100
伸长/%	252	247
75%压缩变定/%	5.0	6.6
通气性(孔隙率)	非常高	非常高

注：CDSS——超软。

康隆公司近期又推出用于模型发泡的液态 CO_2 技术，以及相应的发泡机组："Cann Oxide" 及 "Easy Froth" 两种机型。因为在间歇发泡中应分步将 CO_2 混合进聚醚组分中，反应物与 CO_2 形成一种溶液，溶液的平衡压力远低于纯 CO_2 的蒸汽压，通常所用的 CO_2 量在溶液中生产 20×10^2kPa 的平衡压力，混合后的组分必须在此平衡压力以上贮存与处理。由于 CO_2 在聚醚组分中溶解性能较好，为此，用高效的静态混合器即可达到预混合的效果。图 6-26 是康隆公司 Easy Froth 机工作原理，图 6-27 是 Easy Froth 机预混合系统实际图片。

Easy Froth 模型机的工作原理是 CO_2 与聚醚组分预混合后进入贮存罐，然后像以往的高压机一样，A、B 组分高压撞击混合发泡。

值得指出，Easy Froth 机适用于低含量 CO_2 模型，而高含量（高含量 CO_2）应先用 Cann Oxide 机。Cann Oxide 机的工作原理是：液态 CO_2 不用预混合，而是在 A 组分进混合头之前混合，再 A、B 组分高压撞击发泡。

新近，Nova Flex 技术又有新的进展：推出可加填充料的液态

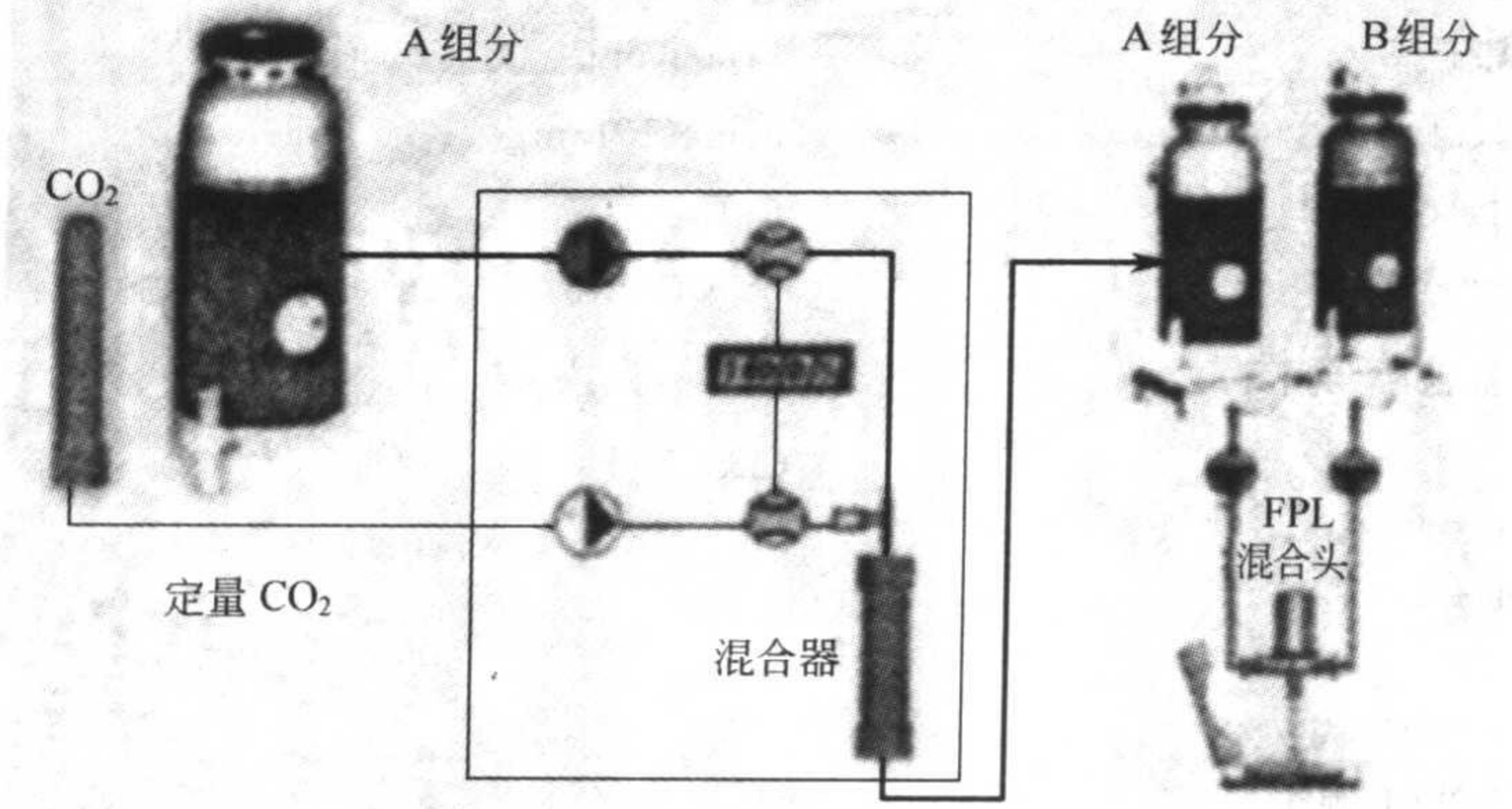


图 6-26　康隆公司 Easy Froth 机工作原理

CO_2 法，称之为“Multi Fill”工艺。因为各生产厂家为了降低成本，提高泡沫硬度，或合成阻燃泡沫，需要在液体 CO_2 基础上添加无机填料或密胺树脂粉。对于箱式发泡与连续发泡，“Multi Fill”的工作原理有所不同，如图 6-28、图 6-29 所示。

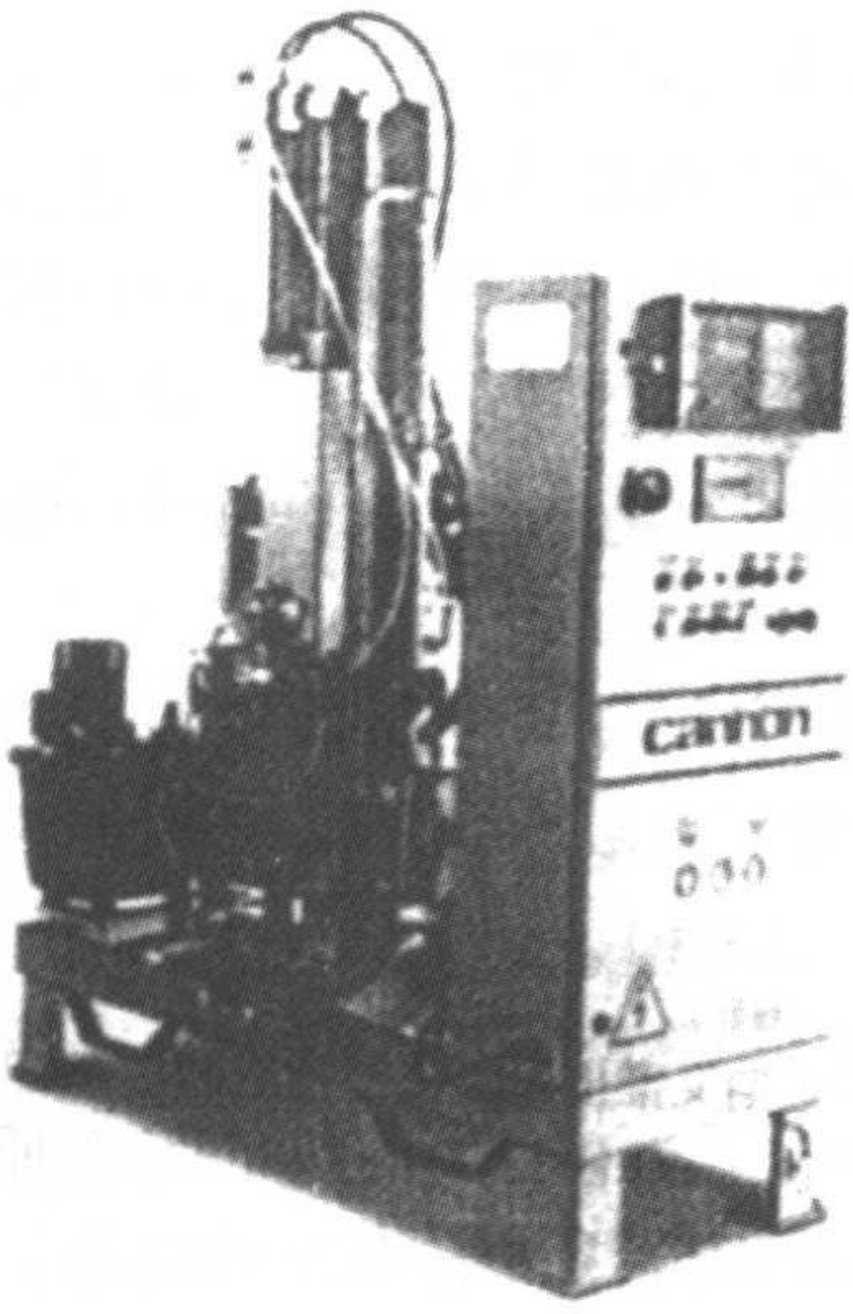


图 6-27　康隆公司 Easy Froth 机预混合系统

Multi Fill 机的关键部位是填料与聚醚混合组成泥浆状物料，其中特殊的混合设备是“Dyna Mix”，它的具体原理见图 6-30 所示。

6.3.7　真空（减压）发泡技术

一种发泡剂的膨胀作用，是基于在泡沫升起过程中作用于发泡中的泡孔内的压力超过施加于泡沫的外部压力。减少外部压力

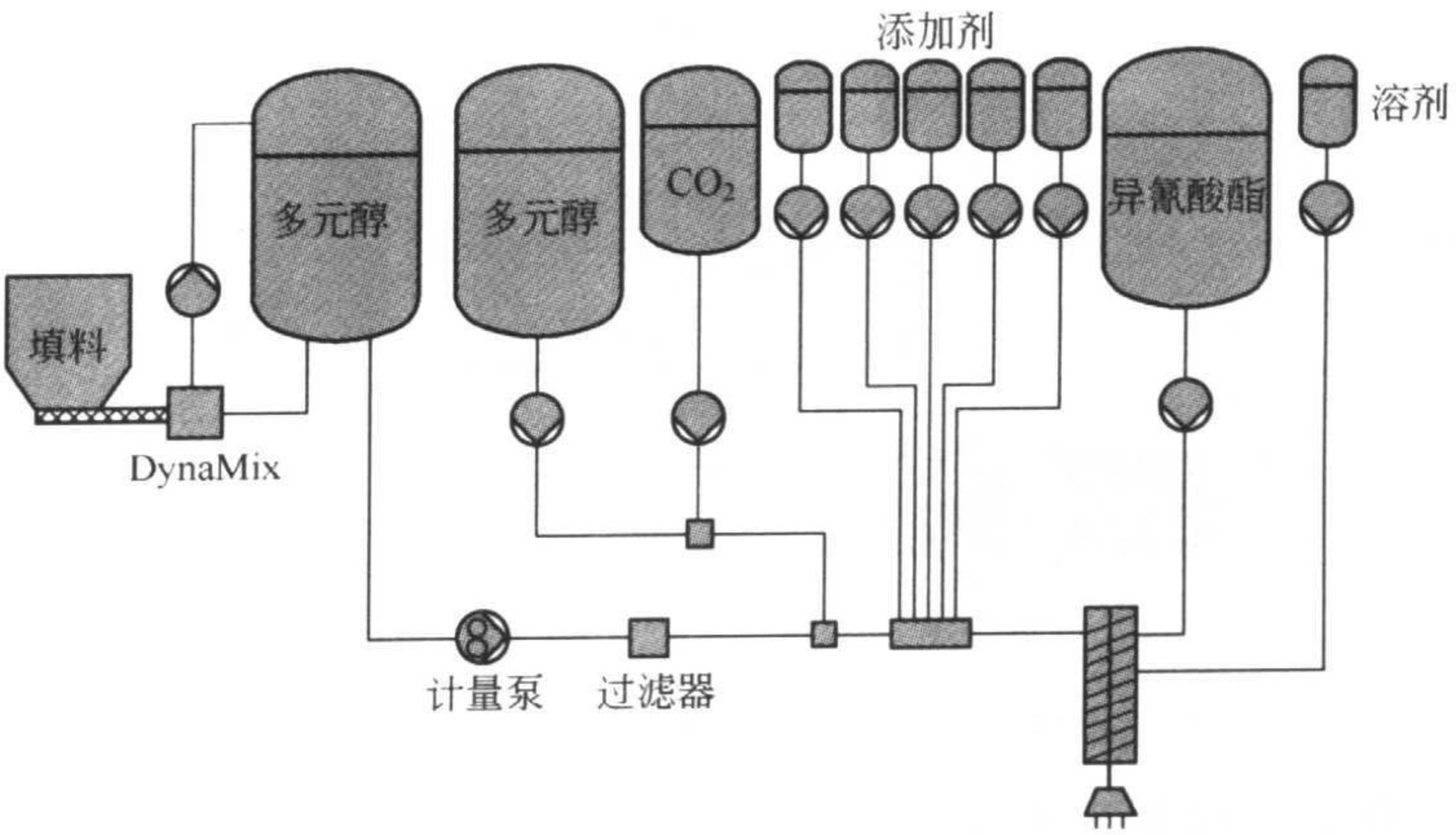


图 6-28　Multi Fill 箱式发泡机工作原理图

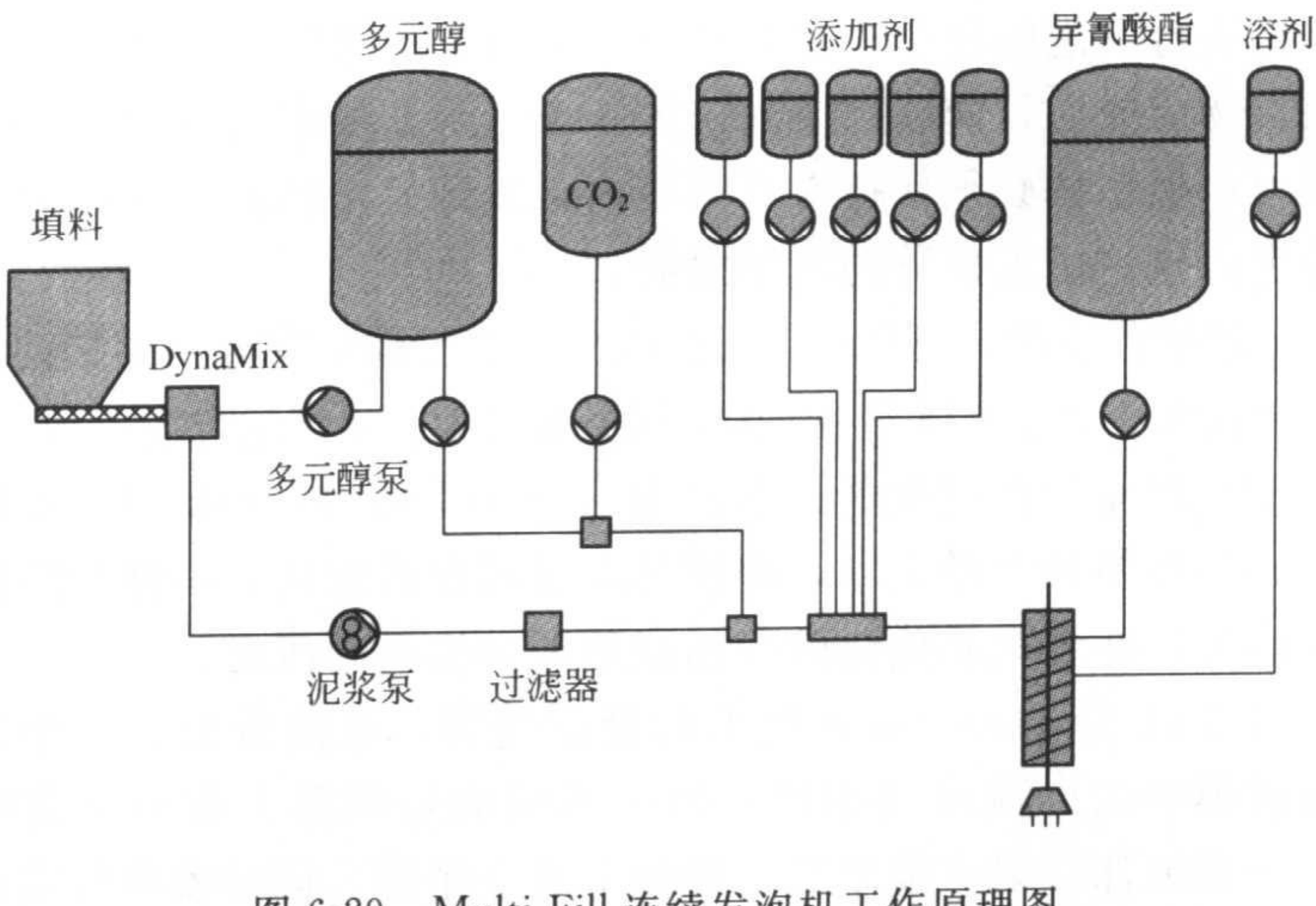


图 6-29　Multi Fill 连续发泡机工作原理图

可造成泡孔体积增大，从而使密度减少，对于利用这一作用，必须有一种方法得到较低的压力，即真空才能在不多加发泡剂的情况下，降低密度。

有两种方法可以用于在技术上实施模型件的低压生产：

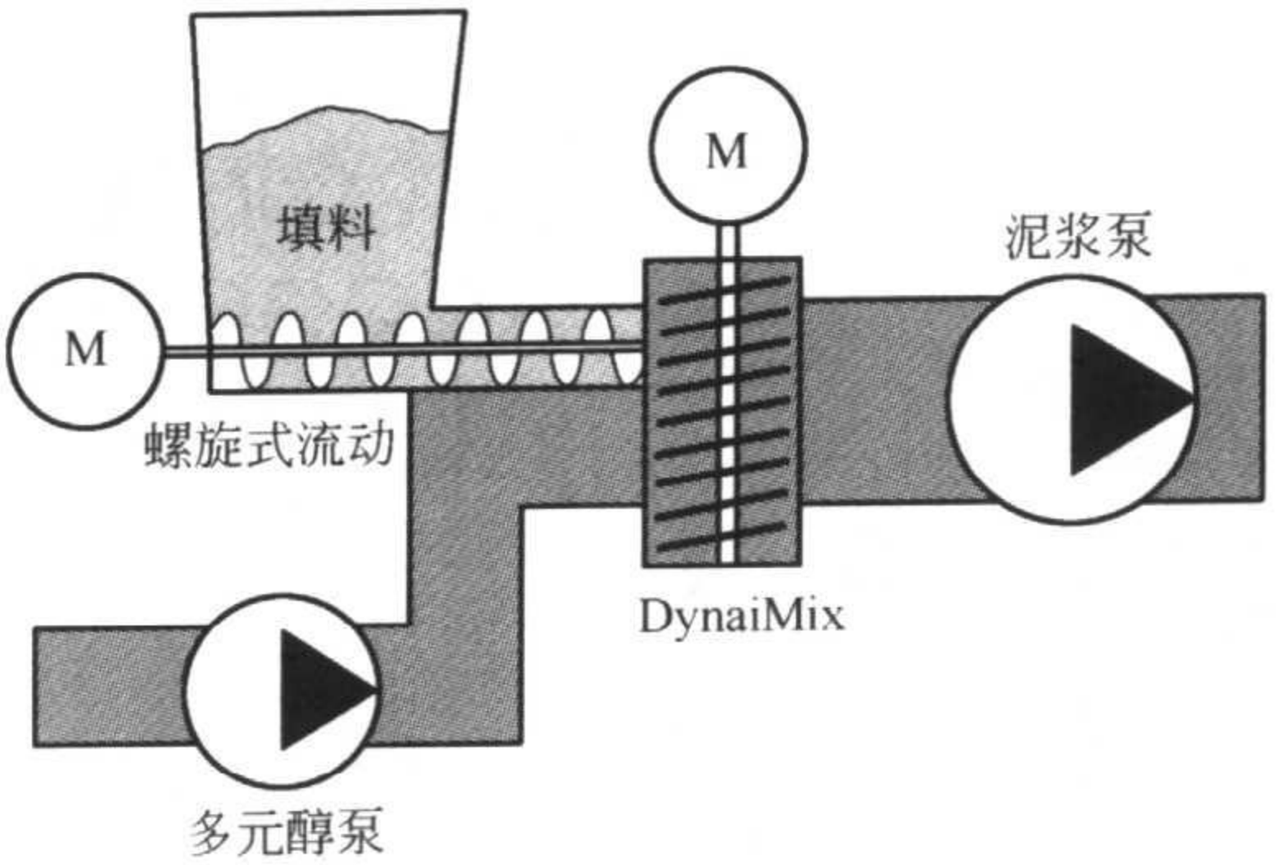


图 6-30　Dyna Mix 混合装置工作原理

① 真空区域内发泡；

② 以专用真空模塑技术发泡，称为“vaku foam”。

(1) 真空区域内发泡　在一个真空输送带上或真空发泡区域中，将进行发泡的整个模具置于一个压力保护外壳内。就在注射反应混合物前或后，向周围空间施加一个达到新要求的模型密度的较低压力，模型件必须保持在真空室内，直到模塑件的泡孔结构已非常稳定，这占了大部分的模塑时间。

若连续化生产，模塑件必须在进出真空段前后有真空闭锁门。这样一种技术，至今未被采用，因为设备投资大、生产泡沫成本高。

(2) 以专用真空模塑技术发泡（vaku foam）　vaku foam 技术之核心是在模具上做文章，即模具本身就是真空区，一种专门设计的模具可以在升起和熟化阶段精确地调整模具内压力。

图 6-31 是 vaku foam 技术的操作过程，从图看出，整个过程与普通模型生产流水线相似，惟一不同的是模具上有一个真空接头，一旦泡沫注射入模之后，即接上真空系统，调整模内所需压力（低压）即可。

图 6-32 是一张常规发泡与真空发泡的模具内压力变化情况，从此图看出，真空技术之所以达到低密度的原因所在。

从表 6-28 一组实例数据更有力说明，真空模塑的泡沫，不仅降低成本，而且达到低密度、保持物性不变的最佳目标。

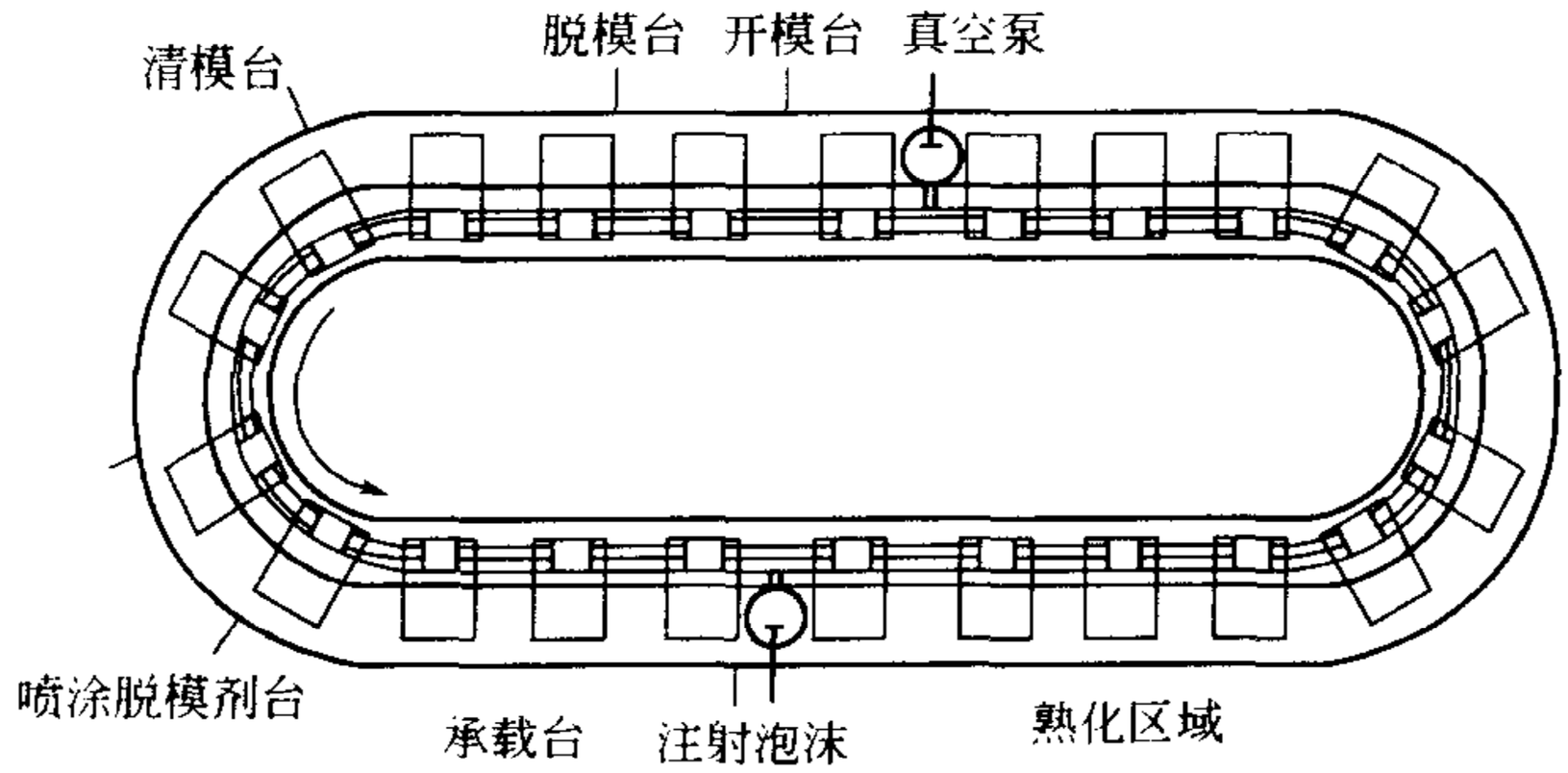


图 6-31　vaku foam 发泡流水线

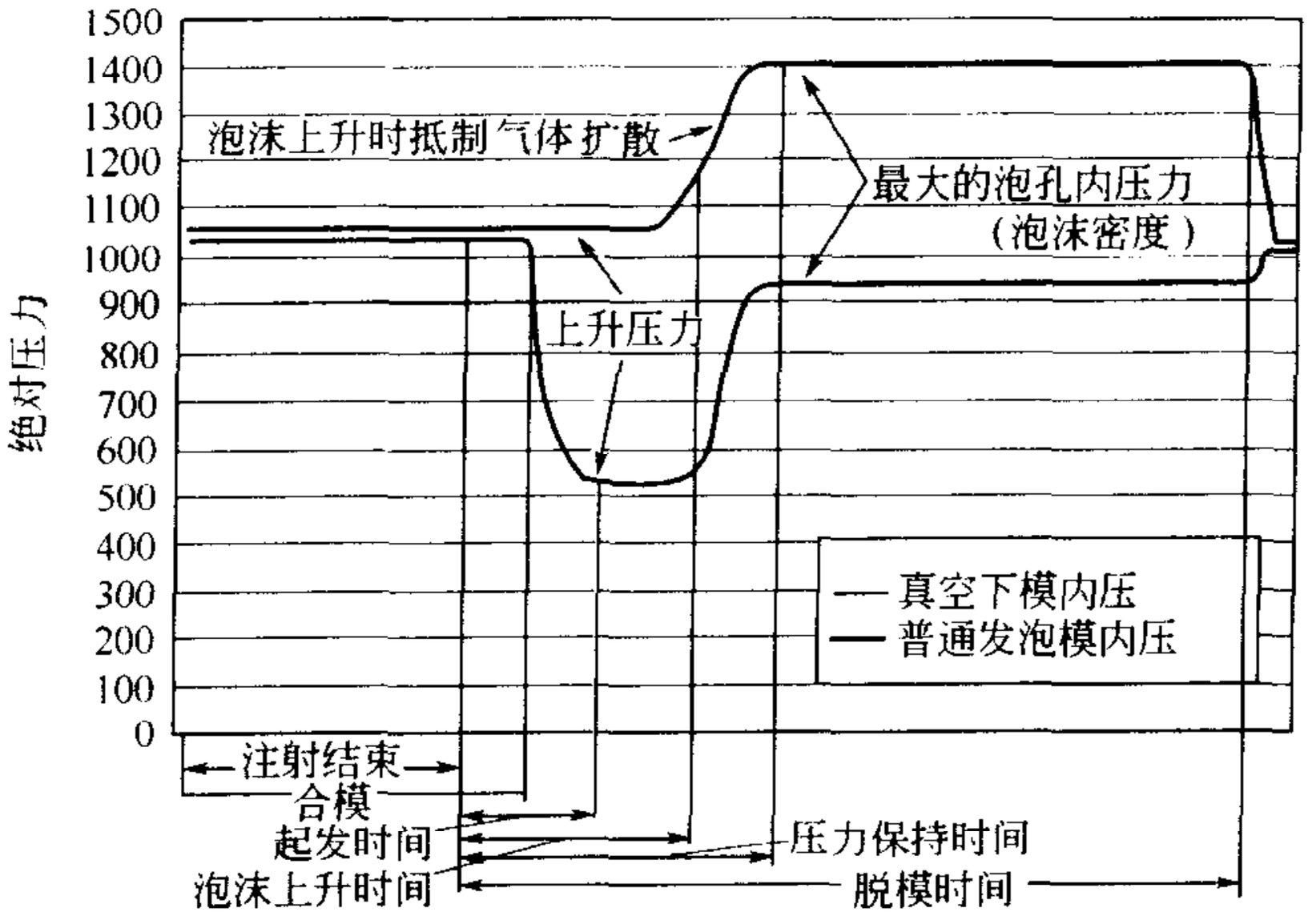


图 6-32　常规与真空发泡工艺的模内压力情况

表 6-28　真空技术泡沫与普通泡沫物性

物　　性	普通泡沫	真空技术泡沫
密度/(kg/m^3)	50	45
压缩强度/kPa	5.4	5.6
拉伸强度/kPa	158	190
断裂伸长率/%	125	102
压缩永久变形率/%		
50%	4.9	6.3
70%	5.9	7.9

6.4 软质聚氨酯泡沫塑料其它品种

6.4.1 高回弹软质泡沫塑料

高回弹软质泡沫塑料，又称“HR”泡沫（high resiliency foam）。由于这类泡沫制品可以冷熟化，加工工艺简单，物性优良，因而引起各个工业部门的重视，应用也日益广泛，国外称这类泡沫制品是聚醚型一步法工艺以后出现的新一代的聚氨酯软质泡沫塑料新品种。它和常规热熟化泡沫塑料相比具有诸多优点。

6.4.1.1 高回弹软质泡沫塑料的优点

（1）优良的机械性能　高回弹泡沫制品和一般制品相比，具有较高的弹性；低的滞后损失；较高的压缩负荷比值；类似乳胶表面的手感和良好的透气性。它和一般常规泡沫制品的性能对比可见表 6-29。

表 6-29　各类聚氨酯泡沫塑料回弹性和压缩负荷指数对比表

品　　种	密度/(kg/m³)	压陷因子	回弹率/%
聚酯型泡沫塑料	40	1.8	40～45
聚醚型泡沫塑料	86.8	2.0	40～50
聚醚填料型泡沫塑料	64.1	2.5	50～55
天然乳胶泡沫体	64.1	2.5	60～80
高回弹泡沫塑料	41.6	3.0	60～75

注：压陷因子（即压缩负荷指数）为 65%变形与 25%变形的压陷硬度比值。

（2）消耗能量低　高回弹泡沫塑料由于可以冷熟化，因而在生产中耗能低，生产 1kg 热模塑泡沫塑料耗能为 3600×10^3kJ，而生产 1kg 高回弹泡沫塑料仅耗 670×10^3kJ，二者相差 5.4 倍。具体比较见表 6-30。

表 6-30　高回弹泡沫塑料和热熟化模塑泡沫制品生产耗能对比表

单位：W·h/kg

项　　目	热熟化模塑泡沫制品	冷熟化高回弹模塑泡沫制品
聚醚多元醇搅拌	11	11
聚醚加温	27	27
异氰酸酯加温	10	10
循环和灌注混合	26	26

续表

项　　目	热熟化模塑泡沫制品	冷熟化高回弹模塑泡沫制品
混合原料	13	13
加热熟化	909	93
挤压泡沫塑料	5	5
总计	1001	185
生产 1kg 泡沫体所需能量/kJ	3600	670

由上表看出，如单以熟化所需能量相比，高回弹泡沫体仅为常规热熟化泡沫体的 1/10。

(3) 生产周期较短，节约投资　由于高回弹泡沫塑料固化速度快，同样规模所需模具少，设备效率高，因而成本低，投资少。HR 泡沫和通常热熟化泡沫的经济技术相比可见表 6-31。

表 6-31　热熟化与高回弹(即冷熟化)模塑泡沫塑料技术经济对比表

项　　目	热熟化模塑	高回弹模塑
模具数(76.2×66.0cm)	160 个	92 个
流水线费用/万美元	75	50
各道生产工艺所需时间		
其中:搅拌灌注/s	15	12
辐射加热/min	15	
熟化/min	15(149℃)	8(室温)
出模、清洗,上脱模剂/min	1.5	1.5
喷水冷却/min	2	
模温调节至 50℃/min	3	3
每周期所需时间/min	23	12.5

(4) 具有较好的耐燃性　高回弹泡沫塑料由于其特有的内在分子结构，因而比一般泡沫塑料有着较低的可燃性，不含或含少量阻燃剂的制品即可达到自熄级标准。如美国制订了机动车用耐燃的耐燃级规范，类似规范也适用于家具与床垫等制品，它规定高回弹泡沫制品无需加入阻燃剂即可符合规定。这样就降低了制造成本和减少了制品燃烧后产生的有害烟雾。

高回弹软质泡沫塑料由于上述几个优点，近年来获得广泛的

应用。

6.4.1.2　高回弹软质泡沫塑材的类型

目前生产方法大致分为两种类型：一是采用高活性高分子量聚醚多元醇加上各式交联剂与多异氰酸酯反应而成；二是采用化学接枝型聚醚与多异氰酸酯反应而成。两者均得到较好效果。

（1）高活性聚醚类型　此类高回弹泡沫塑料主要采用高相对分子质量高活性聚醚多元醇，适当添加交联剂，与多异氰酸酯反应而成。

制造高活性聚醚多元醇有两个途径，一是聚醚末端引进环氧乙烷，使端基变为伯羟基。一般说来，伯羟基活性比仲羟基大3～4倍，因而可以达到冷熟化的目的。通常冷熟化高回弹软质泡沫塑料要求的高活性聚醚相对分子质量约4500～6500，伯羟基含量为60%～85%（其制法可参阅多元醇一章）。其伯羟基不能达到100%的原因是由于：

① 基础聚醚的组成和构型造成的位阻效应；

② 已形成的伯羟基所导致反应竞聚率的影响；

③ 环氧乙烷使用量过高，聚醚与异氰酸酯的混溶性变差，而且所得泡沫制品吸湿性增大，因此必须选择合适的环氧乙烷比例。

另一种高活性聚醚是在聚醚末端引入胺基，即将聚醚多元醇与氨在加压下反应而成。胺基和异氰酸酯的反应速率最大，因而也可以达到冷熟化目的（胺基聚醚合成可详见聚醚多元醇一章）。然而由于氨化条件苛刻，因而在工业上较少应用，目前大部分以采用伯羟基型高活性聚醚为主。

高回弹泡沫塑料所采用的交联剂则随各厂而异，一般以芳胺为主，与其它类型交联剂对比见表6-32。

表6-32　高回弹泡沫塑料所用不同类型交联剂对发泡性能的影响

交联剂类别	发泡结果
脂肪族与脂环族二胺	反应速度太快 较难操作 硬度增加较小
芳香族二胺	反应速率适中

续表

交联剂类别	发泡结果
芳香族二胺	较易操作 可适当增加制品硬度
脂肪族与脂环族二醇	聚合太快 操作性能较差 不增加制品硬度

该类高回弹泡沫塑料的典型配方举例如表 6-33、表 6-34、表 6-35，其特性除回弹性较高外，其热老化、湿老化及动力疲劳性能也较好。

表 6-33　普通高回弹泡沫配方与物性

组　　分	质量份	物理性能	数　值
聚氧化丙烯-氧化乙烯三醇(()H32，伯羟 60%～70%)	100	乳化时间/s	5
		上升时间/s	80
		收缩性	无
二乙醇胺	6.4	密度/(kg/m³)	33.5
水	3.0	拉伸强度/kPa	80.5
三亚乙基二胺	0.3	伸长率/%	95
催化剂 A-1	0.15	撕裂强度/(kN/m)	31.4
N-甲基吗啉	0.4	落球回弹率/%	67
匀泡剂 B8681	0.3	压缩永久变形率/%	2.2
TDI80/20	48.5	燃烧级别	自熄
TDI 指数	97.6	燃烧距离/mm	39

表 6-34　模塑高回弹软泡配方与物性

发　泡　配　方		制　品　性　能	
高活性聚醚(羟值 35)	100	密度/(kg/m³)	40
水	2.1	回弹率/%	65
二乙醇胺	0.4	压陷硬度/(N/0.032)²	
Ortegol 204	3.0	25%变形	130
Dabco 33LV	0.1	65%变形	370
NiaxA-l	0.15	压陷因子	2.8
二月桂酸二丁基锡(DBTL)	0.03	拉伸强度/kPa	13.78
泡沫稳定剂 Tegostab B4113	1.0	伸长率/%	140
TDI80/20	38.2	90%压缩变定/%	5
TDI 指数	100	燃烧性(ASTM-D1692)	自熄

表 6-35　块状发泡工艺所用的高回弹软质泡沫塑料的发泡配方

	高硬型	通用型	柔软型
配方：			
高活性聚醚 Desmophen3900(羟值 35)	100	100	100
水	1.45	2.25	1.95
二乙醇胺	0.25	0.5	1.0
Ortegol 204	3.0	3.0	3.0
Dabco 33LV	0.1	0.1	0.4
Niax A-1	0.15	0.2	0.1
辛酸亚锡	0.18	0.15	0.2
硅泡沫稳定剂(Tegostab B4380)	1.0	1.0	1.0
HCFC-141b 或戊烷	—	—	10
TDI80/20	33.6	41.8	38.1
TDI 指数	110	105	100
泡沫性能：			
密度/(kg/m^3)	38.4	29.6	24
回弹率/%	65	65	65
压陷硬度/($N/0.032m^2$)			
25%变形	126	91.5	52.3
65%变形	345	253	132
压陷因子	2.8	2.7	2.6
拉伸强度/kPa	137.8	117.1	96.5
断裂伸长率/%	130	150	150
90%压缩变定/%	5	5	7
燃烧速率(ASTM-1692)	自熄	自熄	自熄

在上述列举配方中也可作适当调节，例如改变配方中的异氰酸酯指数、水分以及外发泡剂用量，从而获得不同密度和压缩负荷性能的高回弹泡沫制品。

在该类型高回弹泡沫塑料中，也有以部分三官能团异氰酸酯（例如部分三聚化 TDI 和粗制 MDI 等）来代替 TDI，这不单是降低了成本，同时也提高制品的压缩变定性能。

（2）接枝聚醚类型　该类高回弹泡沫制品是采用接枝型聚醚（或称聚合物多元醇）为原料。该原料是以丙烯腈或苯乙烯或两者混合接枝于聚醚而成，它可增加分子链节的刚度，从而提高制品的回弹性和压缩负荷性能。它具有发泡配方组分简单、操作较易、制

品具有较高的机械强度和优异的耐疲劳性能等优点。广泛用于坐垫、枕芯以及其它防震材料，可以根据配方的变动，生产不同密度和各种硬度的制品。表 6-36 列举几种基于接枝聚醚，用于家具、坐垫和床垫的不同中硬度高回弹泡沫塑料的发泡配方。

表 6-36　中硬度高回弹泡沫塑料的发泡配方

配　　方	A	B
聚合物多元醇 Niax XJ48	100	100
水	2.4	2.8
DEOA	1.0	1.0
催化剂 Niax A-1	0.08	0.08
泡沫稳定剂 L-5307	0.4	0.4
辛酸亚锡	0.15	0.15
TDI80/20(指数)	(110)	(110)
性　　能		
密度/(kg/m^3)	33.6	28.8
压陷硬度/($N/0.032m^2$)		
25%变形	104	104
65%变形	249	239
拉伸强度/kPa	79.2	96.4
伸长率/%	160	155
撕裂强度/(kN/m)	1.3	1.5
压缩变定/%	4	5
回弹率/%	63	62

低密度低硬度的该类型高回弹泡沫制品主要用于床具和椅背等；密度在 27kg/m^3 左右的 HR 泡沫制品一般用于椅背和背垫等；密度在 17.6kg/m^3 左右的超低密度泡沫制品主要用于制造枕头，以代替木棉或其它纤维填充的枕芯材料。两者发泡配方见表 6-37。

表 6-37　低密度低硬度高回弹泡沫塑料的发泡配方

配　　方	A	B
聚合物多元醇 Niax XJ-48	100	100
水	2.4	3.4
二乙醇胺	1.0	2.0
胺催化剂 Niax A-1	0.06	0.06

续表

配　　方	A	B
三亚乙基二胺	0.06	0.06
泡沫稳定剂 L-5307	0.4	0.4
辛酸亚锡	0.1	0.15
助发泡剂	5	15
TDI80/20(指数)	(103)	(103)
性　　能		
密度/(kg/m^3)	27.2	17.6
压缩强度/kPa		
25%变形	1.87	0.93
65%变形	4.7	2.3
拉伸强度/kPa	68.9	58.6
伸长率/%	160	180
撕裂强度/(kN/m)	1.4	1.8
压缩变定/%	8	13
回弹率/%	63	63

低密度高硬度（即高压缩负荷）高回弹泡沫制品的特点是：密度为 32～38.4kg/m^3 的制品在变形 25%时，其压陷硬度可达 140N 以上；在变形 65%时，其压陷硬度可达 320～360N。该类产品大都应用于制造要求承荷较大的坐垫和床垫，其发泡配方及性能见表 6-38。

表 6-38　低密度高硬度高回弹泡沫塑料发泡配方

配　　方	A	B
聚合物多元醇 Niax XJ-48	100	100
水	2.5	3.2
二乙醇胺	1.0	1.0
胺催化剂 Niax-1	0.08	0.04
泡沫稳定剂 L-5307	0.4	0.4
辛酸亚锡	0.9	0.9
TDI 65/35(指数)	(110)	(110)
性　　能		
密度/(kg/m^3)	32	38.4
压缩强度/kPa		

续表

性　　能	A	B
25%变形	4.35	4.70
65%变形	9.91	11.17
拉伸强度/kPa	100	103
伸长率/%	150	140
撕裂强度/(kN/m)	1.6	1.3
压缩变定/%	5	4
回弹率/%	61	62

上述两种类型的高回弹泡沫塑料的发泡配方及制品性能各有特点。高活性聚醚类型的优点是聚醚制造简单，价格较低廉，然而配方操作条件变动范围较窄，必须采用 TDI80/20，否则容易引起制品收缩，而且制品的机械性能不及接枝型聚醚优越。相对地，接枝型聚醚价格较高，发泡操作条件要求较低，TDI 可采用 80/20、65/35 及其混合异构物，所得泡沫制品强度较高，特别是应用于制造高压缩负荷制品时较为合适。两种不同制法的高回弹泡沫制品其性能对比见表 6-39。

表 6-39　两种不同方法所制得的高回弹软质泡沫塑料的性能对比

性　　能	高活性聚醚型	接枝聚醚型
密度/(kg/m^3)	24～48	24～48
拉伸强度/kPa	68.9～105	103～172
伸长率/%	100～130	150～250
压缩强度/kPa		
25%变形	0.95～3.00	1.63～4.77
65%变形	3.00～8.17	4.07～13.77
压陷因子	2.8～3.3	2.5～2.8
回弹率/%	65～70	60～65
压缩变定/%	8～6	5～20

为了适应汽车工业对聚氨酯软质泡沫塑料的日益严格的要求：低雾化、低 VOC、低密度化、高耐湿热老化性能的要求。世界 PU 研究人士近几年，尤其在高回弹泡沫塑料方面，开展了大量的科研工作。其中最为突出的是全 MDI HR 泡沫，低 VOC HR 坐垫，高耐湿热老化又低雾化 HR 泡沫等系列新产品陆续登场。

对低密度 HR 泡沫，是汽车工业轻量化、降低成本的要求，并且要保持泡沫性能不变。也就是说：HR 泡沫密度低，但物性仍符合汽车对泡沫坐垫及靠背的全方位性能要求。目前国外公司一般从合成特种聚醚多元醇出发以达到要求。

表 6-40 所示的性能要求，以现有聚醚或聚合物聚醚难以解决，一般采用新型催化剂——如双金属氰化物络合催化剂合成的低单官能

表 6-40　当今坐垫及靠背对 HR 泡沫的要求

要　　求	坐　　垫	靠　　背
重量减少	总密度<40kg/m³	总密度<30kg/m³
高回弹性	回弹率>72%	—
泡沫硬度	300～400 N/314cm²	300～400 N/314cm²

度含量的高分子量高活性聚醚，如 Actcol EP950 及 POP-36P5。低密度 HR 发泡配方例及工艺条件如下：

聚醚/聚合物多元醇　106

交联剂　1.0～3.0

水　2.3～5.0

胺催化剂　0.4～0.5

硅酮表面活性剂　1.0～1.5

异氰酸酯(TDI/C-MDI=80/20)指数　90～110

模具材质：铝合金；尺寸：400mm×400mm×100mm，400mm×400mm×70mm；料温：25℃，模温：65℃；脱模时间：6min。

低密度 HR 泡沫坐垫与靠背物性例见表 6-41。

表 6-41　低密度 HR 泡沫坐垫与靠背物性

物　性　名　称	坐　　垫	靠　　背
总密度/(kg/m³)	40.1	32.0
芯密度/(kg/m³)	36.0	28.6
25%ILD(N/314cm²)	205	106
拉伸强度/kPa	207	152
伸长率/%	102	108
撕裂强度/(kN/m)	5.9	5.8
50%干变定/%	3.3	4.4
50%湿变定/%	13.8	20.3
落球回弹率/%	69	67
异氰酸酯指数	105	110

为了满足汽车工业低 VOC 聚氨酯泡沫塑料的要求，Dow 公司相继开发成功具催化活性的聚醚多元醇：新的 Voranol Voractiv 多元醇。它可以减少 50%胺催化剂用量，而达到低 VOC 值。

从普通聚醚合成的汽车坐垫及以 Voranol Voractiv 催化活性的聚醚合成的坐垫产品，经色谱分析，其中普通聚醚合成的坐垫明显存在 A-33 及 A-1，而有机硅表面活性剂，催化活性聚醚坐垫也有，但数量少，详见图 6-33、图 6-34。

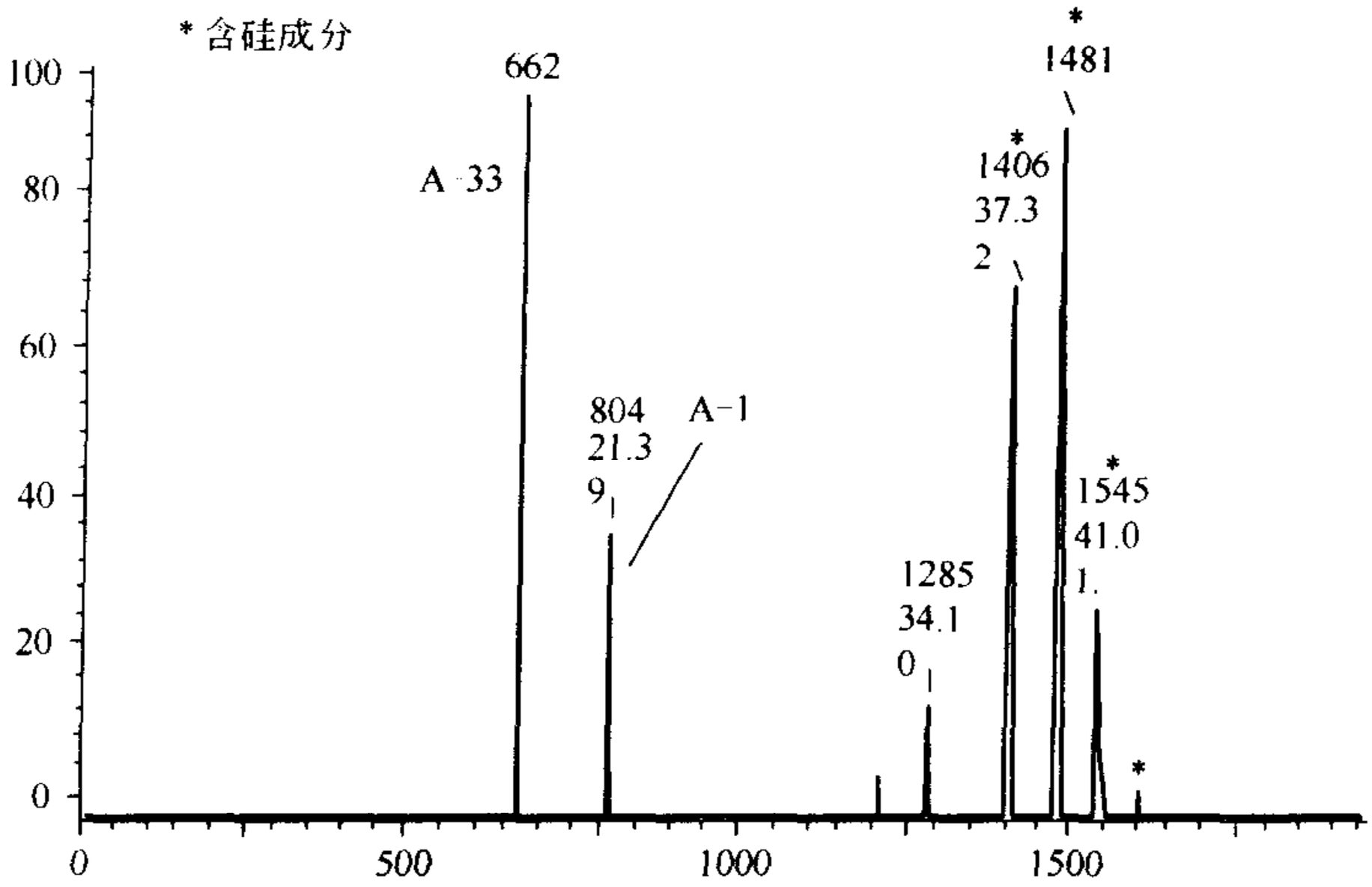


图 6-33　普通聚醚合成的聚氨酯车用坐垫 VOC 色谱图

Voranol Voractiv 聚醚多元醇共有三种规格，其羟值均处在 31～32mgKOH/g，所不同的是反应活性：聚醚 A 属中-高活性；聚醚 B 属高活性；聚醚 C 属中活性。以 Voranol Voractiv 聚醚多元醇为基础的泡沫的配方及工艺参数见表 6-42。

表 6-42　聚氨酯软泡配方及反应参数

牌　　号	配方 1	配方 2
Specflex NC632	70	0
聚醚 A	0	70
Specflex NC700	30	30
水	3.5	3.5
DEOA(85%)	0.8	0.8

续表

	配方 1			配方 2		
催化剂 Niax A-1	0.05			0		
催化剂 Dabco 33LV	0.40			0		
催化剂 Polycat 15	0			0.5		
匀泡剂 Niax L-3555	0.9			0.9		
TDI 指数	90	100	105	90	100	105
乳白时间/s	6	6	6	5	5	5
凝胶时间/s	59	59	58	58	60	63
上升时间/s	84	97	97	104	116	118
自由泡密度/(kg/m³)	31	29	29	28	28	27.6

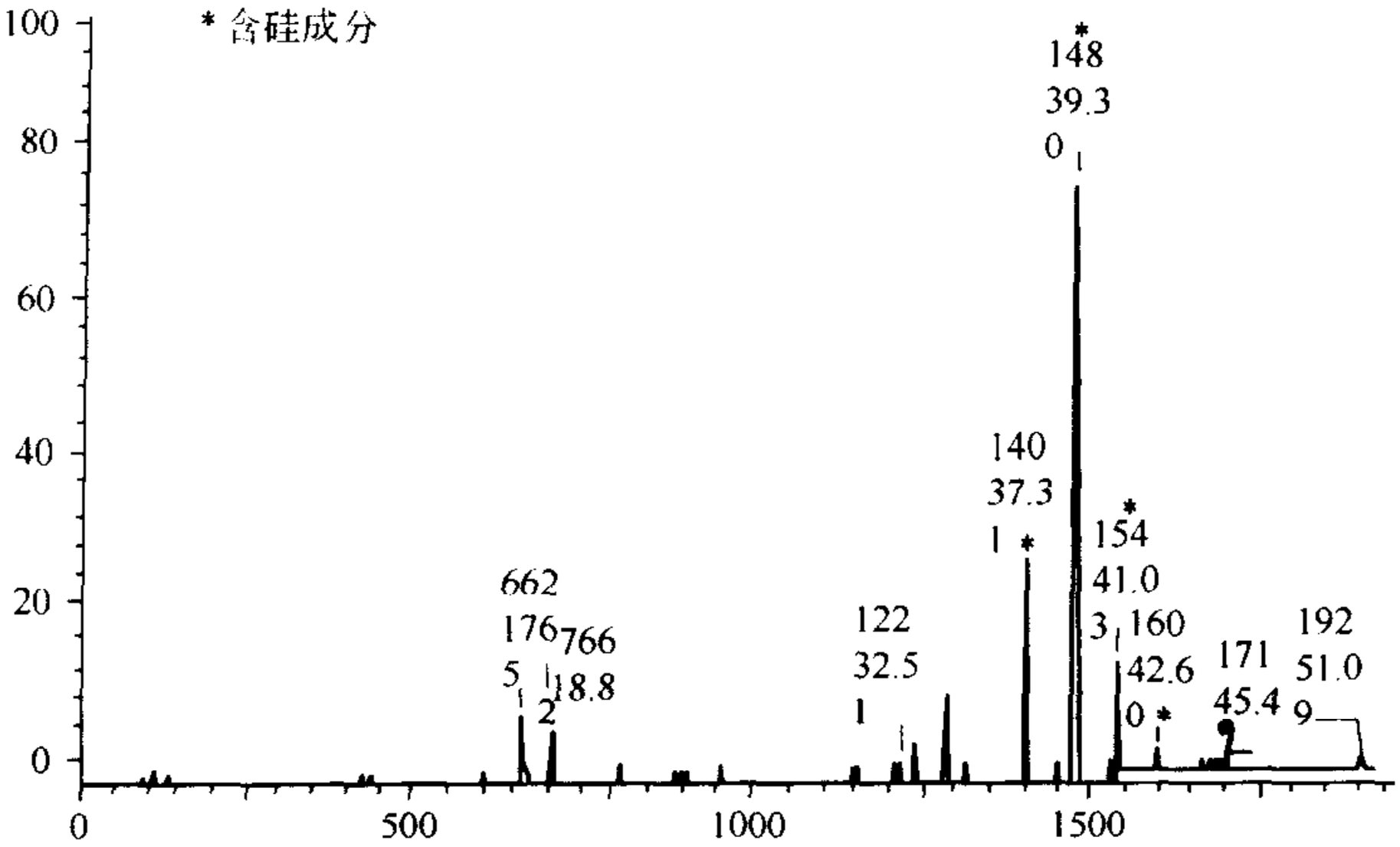


图 6-34　具催化活性聚醚合成的聚氨酯车用坐垫 VOC 色谱图

表 6-43 列出催化活性聚醚合成泡沫的物性。从表 6-43 可了解到，这种聚醚合成的泡沫物性其多项物性优于普通坐垫的。

表 6-43　不同聚醚体系的 MDI 基软质聚氨酯泡沫的物性比较

聚醚体系	MDI A		MDI B	
	普通	Voranol Voractiv	普通	Voranol Voractiv
密度/(kg/m³)	50	50	75	77
空气流量 m³/min	0.061	0.059	0.072	0.068
回弹率/%	53	56	63	62
CFD(40%)/kPa	7.6	7.2	9.4	9.4

续表

聚醚体系	MDI A		MDI B	
	普通	Voranol Voractiv	普通	Voranol Voractiv
拉伸强度/kPa	128	103	131	122
伸长率/%	106	105	86	82
撕裂强度/(kN/m)	202	215	234	202
50%压缩变定/%	6.4	6	5.5	5.5
湿老化后压缩变定/%	12	9.1	5.6	5.2
湿老化后 40%CFD 损失/%	−23	−23.5	−14.2	−22

6.4.2 阻燃型软质泡沫塑料

普通聚氨酯泡沫塑料都为可燃性聚合物。特别是软质泡沫塑料，开孔率较高（在 90%以上），密度较小，对空气接触面积大，因此较其它非泡沫聚氨酯更易燃烧。这给工业和生活用品的使用带来一定的局限性。特别是近年来各国对防火规范执行日益严格，要求更高，因此各国对阻燃性软质泡沫塑料的生产比例也日益增加。

一般将阻燃型软质泡沫塑料分为两种：一种是添加型，即在泡沫制品的发泡配方中加入阻燃性物质，如各种含磷、氯、溴、锑、硼等化合物，特别是几种阻燃物质的混合物，更可产生协同效应，从而提高制品的阻燃性能，也有加入含有结晶水的氧化铝和其它盐类；另一种是结构型，它是在聚醚（或聚酯）多元醇或多异氰酸酯中引入磷、氯、溴、锑、硼、氮等元素来达到阻燃目的。从效果来说，结构型的较添加型的为好。也有两者兼用，可以增加阻燃效果。

目前，在软质泡沫塑料中所用的阻燃剂品种较多，例如三氯乙基磷酸酯（TCEP）、三氯丙基磷酸酯（3PX）、三（二氯丙基）磷酸酯、三（二溴丙基）磷酸酯等。这在助剂一章中有较详细介绍，这里不再重复。结构型耐燃性多元醇则市场上也有较多产品。通用的耐燃性软质泡沫塑料的发泡配方见表 6-44 及表 6-45。

表 6-44　添加型-聚醚型耐燃软质聚氨酯泡沫塑料发泡配方及制品性能

配　　方	1	2	3	4
聚醚 Niax LG-56	100	100	100	100
阻燃剂 Phosgard C-22R	—	5	10	15
催化剂 Niax A-1	0.1	0.1	0.1	0.1
硅泡沫稳定剂 L-540	1.0	1.0	1.0	1.0
辛酸亚锡	0.30	0.35	0.35	0.20
TDI80/20	50.7	50.7	50.7	50.7
(TDI 指数)	(107)	(107)	(107)	(107)
制品性能				
密度/(kg/m^3)	23	24	24	25
拉伸强度/kPa	127	148	140	127
伸长率/%	210	260	250	200
撕裂强度/(kN/m)	1.406	2.038	1.98	1.617
压缩强度/kPa				
25%变形	280	230	230	230
65%变形	510	440	440	430
回弹率/%	49	46	44	39
90%压缩变定/%	5	10	15	20
湿老化后负荷损失/%	14	22	25	30
耐燃度	燃	燃	自熄	自熄
燃烧速度/(cm/min)	16.5	12.7	8.1	6.6

表 6-45　TCEP 型耐燃聚醚型聚氨酯软质泡沫塑料发泡配方及制品性能

配　　方	1	2
聚醚多元醇 SA-1258.1①	100	100
水	3.75	3.75
硅泡沫稳定剂 DC-190	1.00	1.00
三亚乙基二胺	0.05	0.05
辛酸亚锡	0.15	0.175
三(二氯丙基)磷酸酯	10	10
TDI(指数)	51.3(108)	51.3(108)
制品性能		
密度/(kg/m^3)	26.08	25.76
拉伸强度/kPa	123	99
伸长率/%	182	175
撕裂强度/(kN/m)	0.141	0.15
回弹率/%	45	44
压缩变定/%	6.7	7.6
滞后恢复/%	66	65
耐燃度(ASTM D—1962)	自熄	自熄

① SA-1258.1 为 Dow 化学公司商品牌号，含磷聚氧化丙烯三醇，羟值为69.5～82.5mgKOH/g，官能度为 3，酸度为 0.1mgKOH/g。

对含磷含氯等阻燃元素的阻燃泡沫，其致命的缺点是泡沫在火焰下会分解出黑色浓烟与有害气体。近几年国内外科学工作者集中力量解决 PU 泡沫具有高阻燃，又不产生或较少发生黑烟、有害气体的途径。

有报道，应用与聚乙烯醇部分反应的磷酸铵（PV-PNH_4）作反应型阻燃剂，其添加量在 0.1%～30%范围内。当 PV-PNH_4 量占泡沫质量的 10%以下时，用 20cm×2cm×0.5cm 泡沫试样，倾斜 45°，下端用本生灯火焰燃烧 20s，火焰蔓延少，燃烧距离 2cm 以下；若它含 10%以上，火焰移去即停止燃烧。

发泡配方：

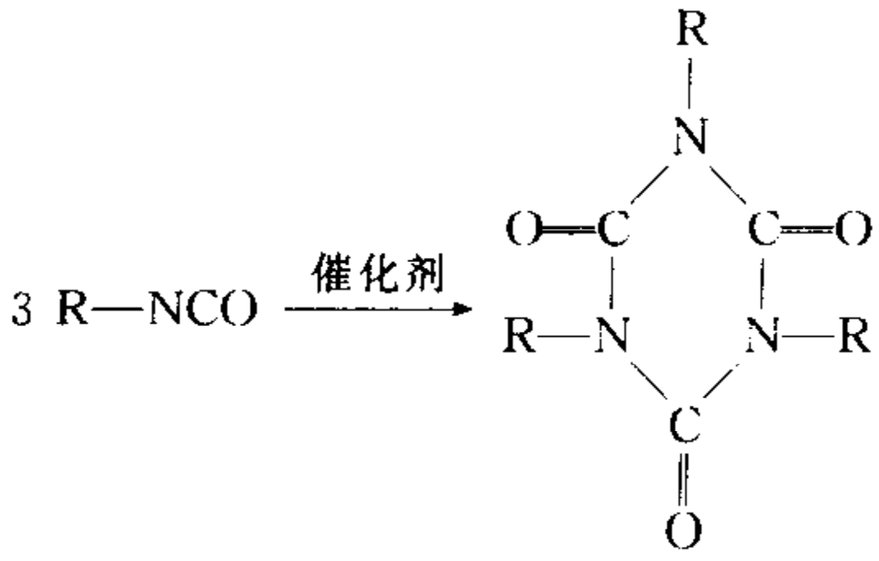
组分	质量份
TDI 80/20	38
聚氧化丙烯二醇(分子量 2000)	72
聚甘油-氧化丙烯三醇(分子量 2700)	28
催化剂 A-33LV	1
水	5
聚乙烯醇部分磷酸铵(PVPNH_4)	变量

以上组分经搅拌混合，注模发泡，于室温放置 15min，再于 120℃下熟化 15min，PV-PNH_4 的用量对燃烧性的影响如表 6-46 所示。

表 6-46　PV-PNH_4 的用量对燃烧性的影响

PVP	燃烧时间/s			
0	123	120	120	157
3	25	19	30	21
5	4	0	7	5
5	0	0	3	1
5	0	0	0	0

另外一种途径是在合成软泡时，设法将异氰脲酸酯环引入泡沫结构，使其具有阻燃性。异氰酸酯化合物在三聚催化剂作用下会形成异氰脲酸酯环化合物。



能起三聚催化作用的催化剂有 2,4,6-三（二甲基胺甲基）苯酚、辛酸钾、醋酸钾、N,N',N''-三（二甲丙基）对称六氢三嗪等。

在含三聚异氰脲酯酯环的泡沫体中再添加少量普通磷卤阻燃剂，其阻燃性能会显著提高，而且泡沫在燃烧时表面形成一层磷化层，这是其它阻燃泡沫所没有的。

异氰脲酸酯改性的阻燃软泡配方与物性如下：

配方：	质量份
聚氧化丙烯三醇(分子量 300)	180
水	6
泡沫稳定剂	2
辛酸亚锡	0.2
醋酸钠	4.4
聚 1,2-丁二烯醇开孔剂	22
TDI80/20	102
发泡工艺：	
乳化时间	14s
上升时间	100s
泡沫物理性能：	
密度	25.7kg/m^3
拉伸强度	62.7/kPa
撕裂强度	56.8N/cm
伸长率	118%
回弹性	30%
压陷硬度	
50%变形	61N
65%变形	119N
50%压缩变定	8.5%
阻燃性	自熄
碳化层	有

随着国民经济的飞速发展，各部门对泡沫制品的难燃要求越来越高，尤其是航空、轿车、高速客车以及宾馆、会馆等公共场所，均要求泡沫制品是难燃、低发烟量、无毒、低 VOC 值。

作者与同事们针对以上情况，研制出一种难燃聚醚多元醇，其技术核心是将含氮环状物引入具高活性聚醚特性的结构中去，以提高泡沫之耐温性，达到阻燃目的；同时，该聚醚开孔性好，替代 HR 泡沫中所用的 POP 原料。

该多元醇用于聚氨酯软泡难燃级别特别高（氧指数≥28%）、发烟量很低（国际标准为 74%，本制品只有 50%左右），而且 HR 泡沫的弹性、强度均未受影响，由于不存在阻燃剂，其 VOC 值很低。该难燃聚醚多元醇及其 HR 泡沫，已获国家专利证书。现难燃制品已大量应用于中国一汽等轿车生产企业，深受客户青睐。

以上述难燃聚醚多元醇为基础的一种难燃、低发烟量、低 VOC 高回弹泡沫实例如下：

配方：	质量份
难燃聚醚多元醇	100
水	2.4～2.6
链增长剂	1.5～3.0
催化剂(P716)	0.08～0.1
催化剂(H-1)	0.5～1.05
异氰酸酯 TM-30 指数	1.05
物性：	
泡沫密度	≥50kg/m³
压缩强度	≥5.5kPa
拉伸强度	≥124kPa
回弹性	≥60%
75%压缩永久变形(70℃，22h)	≤8%
氧指数(OI)	≥28%
烟密度	≤60

6.4.3 半硬质泡沫塑料

半硬质泡沫塑料是聚氨酯塑料的一大品种。该类制品的特点是具有较高的压陷硬度和较高的密度。它的交联密度远高于软质泡沫塑料而仅次于硬质制品，因而它不适用于制造柔软的坐垫材料，而

大量应用于工业防震缓冲材料和包装材料等，例如在国外有用于制造汽车保险杠，它可以在物体受撞击时吸收冲击能量而使之避免损伤。半硬质泡沫塑料的加工工艺通常是采取模塑成型，其中有较大多数是在乙烯基或其它塑料表面皮层内进行直接模塑发泡的。汽车保险杠的防震垫就是一例，它可以将乙烯基表皮层和内部金属部件同时很好地结合在一起，而这种截面较薄和结构较为复杂的构件，其它泡沫防震材料是无法制得的。

半硬质泡沫塑料的模塑成型中有关工艺问题和一般软质泡沫塑料基本相似。由于它的交联密度较高，因而熟化并不困难，相反却带来在模塑过程中物料的流动性问题。同时在快速熟化时，如何使之形成开孔结构以防止制品的收缩也是在工艺中需要注意的。为了妥善协调解决这些技术问题，需在发泡配方予以调节。半硬质泡沫塑料的发泡配方一般分为两种类型。

6.4.3.1　采用半预聚法发泡工艺

以较低相对分子质量的聚醚三醇和甲苯二异氰酸酯先制成预聚体，然后以高官能度低分子量聚醚作交联剂，采用水发泡体系进行发泡。其具体发泡配方例可见表 6-47。

表 6-47　半硬质泡沫塑料发泡配方实例

配方：	
预聚体(由 M_w 1000 的聚醚三醇和 TDI 制成，游离 NCO 值为 15.1%)	226.0
聚醚三醇(M_w=1000)	85.0
胺基为起始剂的聚醚多元醇(羟值为 700)	15.0
水	4.0
三亚乙基二胺	0.5
碳酸钙	30.0
制品性能：	
密度/(kg/m^3)	112
回弹率/%	51
压缩强度/kPa	
25%变形	10.3
50%变形	—
50%压缩变定/%	5.8
湿老化(121℃，5h，50%变形的损失率)/%	68.0

上述半预聚体法发泡配方具有以下特点。

① 提高发泡物料的黏度，在不加泡沫稳定剂的情况下以稳定泡沫，改善孔结构。

② 可以获得密度较一步法为大的泡沫制品。

③ 采用水发泡体系的目的是为了获得较多的脲基，从而提高制品强度、压缩负荷值和湿老化性能。

④ 降低发泡时的反应热，这在热塑性的乙烯基表皮材料内进行模塑发泡是至为重要的。

6.4.3.2　以聚合型 MDI（即 PAPI）为原料的一步法发泡工艺

采用高分子量聚醚三醇和聚合 MDI 为原料，在以水发泡体系的同时也可添加外发泡剂，有的还在发泡配方中添加低分子量的多官能团聚醚加以改性。其具体配方举例见表 6-48。

表 6-48　以聚合 MDI 为基础的半硬质泡沫塑料发泡配方

配方：	
高活性聚醚多元醇(M_w6500)	100
水	1.8
二月桂酸二丁基锡	0.18
N,N'-二甲基哌嗪	0.36
聚合 MDI(或 PAPI 官能度为 2.9)	40.0
(异氰酸酯指数)	(122)
制品性能：	
密度/(kg/m^3)	131.2
回弹率/%	58
压缩强度/kPa	
25%变形	34.45
50%变形	70.27
50%时的压缩变定/%	15.5
湿老化(5h/121℃,50%CLD 时的损失)/%	28.8
热老化(22h/140℃,25%CLD 时的损失)/%	74.0

上述两种发泡配方在机械发泡时都采用两组分体系，这样可以尽量减少计量误差。模塑制品的密度很大程度决定于模具的结构和充填系数。模塑周期则决定于模具大小和结构，以及后熟化温度。

半硬质泡沫塑料在汽车、拖拉机、坦克等制造方面已拥有特殊

地位，它的防震抗冲性能优于其它材料，同时由于反应性注射模塑（RIM）技术的发展，可以快速模塑制造大型制件，例如汽车前后挡板、扶手、防震垫等。在包装材料方面可以确保电子仪器或其它贵重物品的安全，不但防震、抗冲击，而且具有良好的阻尼作用；在环境保护方面，可以隔绝噪声。

表 6-49 列举两种防震抗冲半硬质泡沫塑料的发泡配方及制品性能。

表 6-49　防震抗冲半硬质泡沫塑料的发泡配方及制品性能

配方Ⅰ：		配方Ⅱ：	
伯羟基聚醚三醇(M_w4500)	100	伯羟基聚醚三醇(M_w 6500)	85
水	1.8	聚醚三醇(M_w150)	15
有机锡	0.1	有机锡	0.08
叔胺	0.1	三乙胺-乙基哌嗪	0.3
		CFC-11	15
MDI	41	甲苯二异氰酸酯	30
		MDI	70
制品性能：		制品性能：	
密度/(kg/m^3)	130	密度/(kg/m^3)	190
25%压缩强度/kPa	28	25%压缩强度/kPa	28
50%压缩变定/%	10	拉伸强度/kPa	160
		伸长率/%	140
		50%压缩变定/%	16

国内现有的应用于汽车仪表板之半硬质泡沫塑料均以双组分形式供发泡机组使用。这样，组分中就不能使用有机锡等易水解的金属催化剂，当今，CFC-11 已属禁用之列，现推荐两组配方（表 6-50），以供读者参考。

表 6-50　聚氨酯半硬泡之配方与物性

半预聚体法		一　步　法	
组　　成	质量份	组　　成	质量份
A 组分：		A 组分：	
预聚体(NCO 含量 15%)	100	C-MDI	50
B 组分：		B 组分：	
聚醚多元醇(M_w 4500)	180	聚醚多元醇(M_w 4500)	100

续表

半预聚体法		一 步 法	
组　　成	质量份	组　　成	质量份
胺系五醇(M_w 400)	10	胺系五醇(M_w 400)	3
水	2.5	水	1.8
叔胺催化剂	0.2	叔胺催化剂	0.4
物性		物性	
总密度/(kg/m^3)	15	总密度/(kg/m^3)	10
25%压缩强度/kPa	117.6	25%压缩强度/kPa	28.4
永久变形(50%)	15	永久变形(50%)	10.6

从表 6-50 看出，两组配方有如下共同点：

① 高活性高分子量聚醚多元醇；

② 交联剂；

③ 多官能度异氰酸酯（$f>2$）

④ 催化剂为叔胺催化剂（不用有机锡）；

⑤ 以水为发泡剂；

⑥ 一般不用有机硅表面活性剂。

值得指出的是，在制造汽车仪表板时，一定要选用对表皮 PVC 无变色或少变色的叔胺催化剂。加上近几年轿车要求应用低 VOC 类催化剂，所以 Tosoh 公司研发出一系列具反应活性的叔胺催化剂，其中 HX 系列产品对 PVC 变色及防老化方面有效，从表 6-51 数据看出，HX63-P 及 HX70-P 催化剂，可在水分增加后的低密度泡沫成型性能的改善上发挥效果。在反应催化剂与异氰酸酯生成的中间体，很容易热分离，即受热分解出标准的反应催化剂可二次攻击 PVC 并促进 PVC 变色。HX63-P 有明显热稳定性，但不如 HX70-P 催化剂，它显示出优异的防老化性及防 PVC 变色度。

表 6-51　反应性胺催化剂与 PhNCO 发生反应的产品热分解温度

模型化合物	TG-1/℃	TG-2/℃	DTA/℃
DMEA-P	61	181	186
DMAEE	103	170	166
TMAEE	67	147	157
HX63-P	118	178	178
HX70-P	151	219	205

注：TG-1—质量开始减少时的温度；TG-2、DTA—基线与切线之间交点的温度。

总之，选用适用的催化剂十分重要。

6.4.4　超柔软泡沫塑料

超柔软聚氨酯泡沫塑料的特点是密度小压缩强度低，一般都用于床垫、低负荷垫子和枕头芯等方面。其制法通常采用低异氰酸酯指数、高外发泡剂用量，从而降低制品刚度。较为典型的发泡配方例见表 6-52。

表 6-52　超柔软聚氨酯泡沫塑料发泡配方

配　　方	1	2	3	4
聚醚 Propylan 1	80	80	50	30
聚醚 Propylan 3	20	20	50	70
辛酸亚锡	0.05	0.08	0.10	0.18
水	3.6	3.6	3.6	3.6
三亚乙基二胺	0.2	0.2	0.2	0.2
硅油 L520	1.5	2.0	1.5	2.0
助发泡剂	10	20	10	20
甲苯二异氰酸酯指数	85	90	90～95	95
工　艺　参　数	1	2	3	4
混合速度/(r/min)	2250	3000	2250	3000
发泡时间/s	110～120	130～140	110～120	95～115
发泡温度/℃	22～24	22～24	22～24	22～24
制　品　性　能	1	2	3	4
密度/(kg/m^3)	22.4	18.9	21	17.6
压陷硬度/($N/0.032m^2$)				
25%变形	17.7	15.6	20.5	17.0

续表

制　品　性　能	1	2	3	4
50%变形	24.5	19.4	28.3	23.7
65%变形	36.3	28.3	41.5	33.1
拉伸强度/kPa	79	46	89	57
伸长率/%	225	220	207	205
撕裂强度/(kN/m)	0.57	0.22	0.23	0.24
压缩变定(70℃,22h)/%	5.6	6.0	4.75	7.85
落球回弹率/%	16.2	22.0	21.0	33.0

注：Propylan 1 为聚氧化丙烯三醇，羟值为 155～165mgKOH/g；Propylan 3 为聚氧化丙烯三醇，羟值为 53～59mgKOH/g。Lankro 化学公司产品。

通常将密度低于 20kg/m^3 的软泡称为超低密度泡沫。为使泡沫轻量化，提高经济效益，节省资源，还必须做到在不损害泡沫机械强度的前提下，低密度化，才有技术水平。

合成这种泡沫的关键并不是增加发泡剂用量，而是将聚醚分别合成带羟端基的预聚体及带—NCO 的端基预聚体。

先生成预聚体的目的是使聚氨酯链增长到一定程度，以保证生产泡沫的机械强度及发泡稳定性。

别外，还要求末端含—NCO 的预聚体中聚醚化合物结构里含有 15%以上的氧化乙烯链节，这样，预聚体的亲水性提高，有利于在大量水存在下乳化混合。

【实例】

羟端基预聚体的合成：将 100 份聚醚三醇（官能度为 3，羟值为 56mgKOH/g，相对分子质量 3000）与 3 份 TDI 80/20 在室温混合，90℃反应 4h，制成末端含 OH 的预聚体，称 A-预聚体。

NCO 端基预聚体的合成：由氧化乙烯与氧化丙烯（质量比 40/60）的氧化烯烃，与三醇聚合制成分子量为 3500 的聚醚三醇，再和 TDI 在 80℃反应 3h，制成含 NCO 质量分数为 7.7%的预聚体，称为 B-预聚体。

发泡配方	质量份	发泡配方	质量份
A-预聚体	60	水	15
B-预聚体	40	助发泡剂	25
三亚乙基二胺	0.8	MDI	160
二乙基乙醇胺	2.0		

以上配方制成的泡沫密度为 10kg/m^3，可用作床垫。

6.4.5 高密度泡沫橡胶

高密度泡沫橡胶，又称微孔软质聚氨酯泡沫塑料，其通常密度为 240～960kg/m^3，根据需要可制成开孔或闭孔型等各种制品。它与其它微孔橡胶相比，其特点是具有优异的物理性能，如较高的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能，它的避震性能也较好，承载负荷性能也优于一般通用橡胶。其典型的性能可见表 6-53。其承载负荷性能如图 6-35 所示。

表 6-53 高密度泡沫橡胶的性能

性　　能	A	B
密度/(kg/m^3)	400	592
拉伸强度/kPa	3.4	4.8
伸长率/%	400	400
撕裂强度/(kN/m)	316	574
压缩变定(70℃ 变形 50%)/%	6.5	7.5

由于高密度软质泡沫塑料（或称微孔橡胶）具有上述优良性能，因而广泛应用于制造避震缓冲材料、地毯背衬、鞋底材料等。

高密度软质泡沫塑料的制造通常可以采用两种工艺。

① 预聚体法　即将聚醚（或聚酯）先和二异氰酸酯制成预聚体，然后以二醇或二胺作链增长剂在外发泡剂、催化剂、泡沫稳定剂存在下进行发泡。

② 一步法　即将上述物料聚醚（或聚酯）、TDI 或 MDl、低分子量二醇或芳香族二胺、催化剂、外发泡剂、泡沫稳定剂等一次加入，搅拌混合进行发泡。

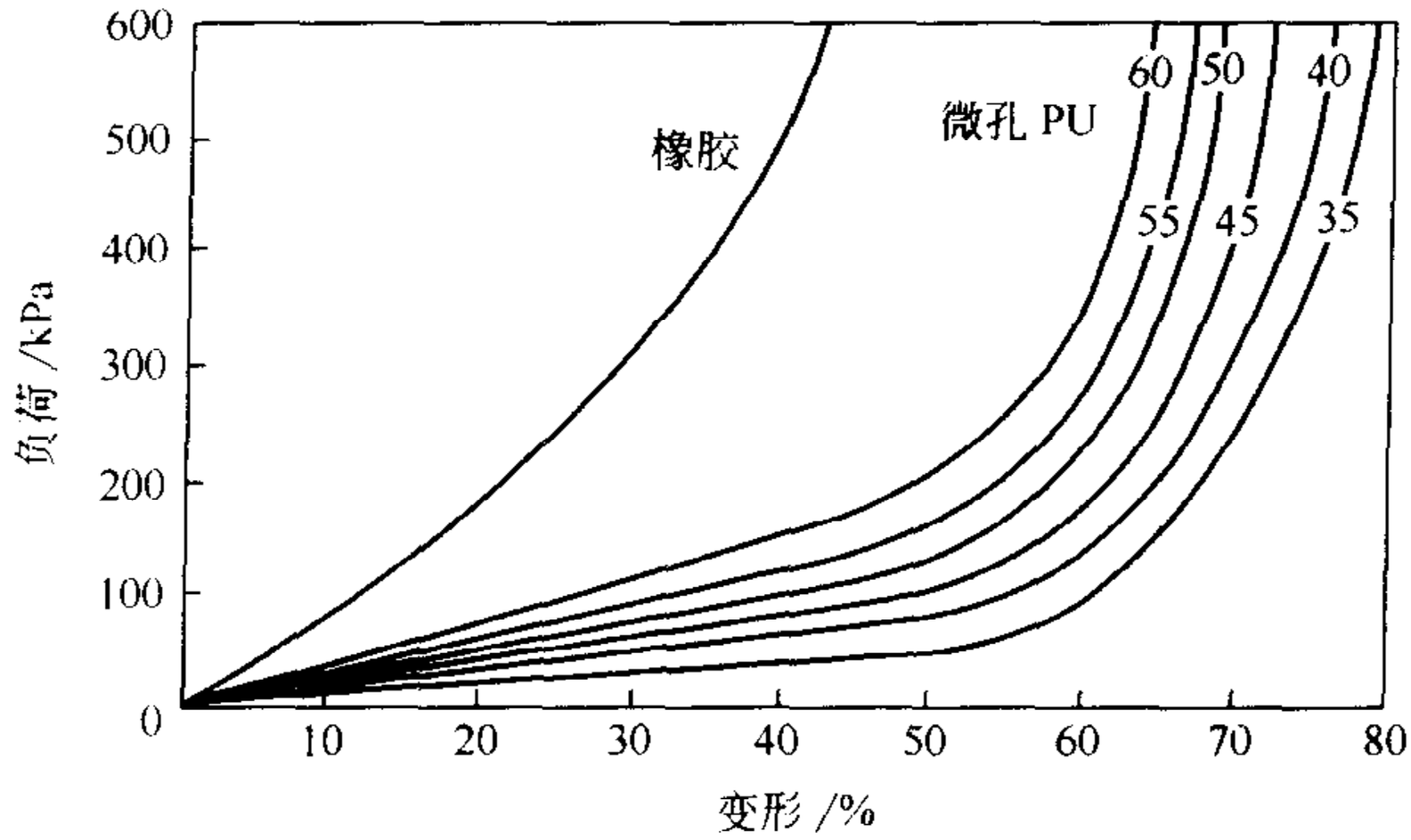


图 6-35　不同密度的聚氨酯泡沫橡胶的承载负荷性能

一种预聚体法高密度微孔橡胶发泡配方如下：

预聚体（TDI80/20 和 PTMEG 制成，NCO=6.3%）	100
二氯甲烷	8
有机硅泡沫稳定剂	5.5
异丙苯二胺	3.9
间苯二胺	2
颜料(黑)	

变动外发泡剂二氯甲烷用量，可以改变制品密度。不同密度的微孔橡胶性能见表 6-54。

表 6-54　不同密度的微孔橡胶性能

制　品　性　能	1	2	3	4
密度/(kg/m³)	304	480	640	800
孔结构	好/闭孔	好/闭孔	好/闭孔	极好/闭孔
拉伸强度/MPa	2.76	6.20	11.71	15.87
断裂伸长率/%	310	330	350	380
压缩变形/kPa				
10%变形	254.9	1033.5	1378.0	—
25%变形	392.7	—	3100.5	—
50%变形	640.7	—	—	—
撕裂强度/(kN/m)	517	862	1436	2011

表 6-55 列举了用于鞋底材料的高密度聚氨酯微孔橡胶的一步

法发泡配方及制品性能。

表 6-55　一步法高密度聚氨酯微孔橡胶的发泡配方及制品性能

配方：	
聚醚 Voranol EP-1900(羟值 59)	100
1,4-丁二醇	12
水(物料中含水)	0.10
助发泡剂	6
有机硅泡沫稳定剂 L5305	0.1
三亚乙基二胺	0.4
辛酸亚锡	0.03
Voranate M800(MDI 和聚醚的加成物)	70.3(指数 102)
模塑条件：	
采用低压模塑成型机	
铝模(200mm×200mm×10mm)温度/℃	45
组分温度/℃	25
出料量/(g/s)	60
搅拌速度/(r/min)	4800
脱模时间/min	3
制品性能：	
密度/(kg/m^3)	550
邵 A 硬度	65
拉伸强度/MPa	5.0
断裂伸长率/%	550
撕裂强度/(kN/m)	176.4
屈挠疲劳(室温)/次数	25×10^4

6.4.6　亲水性软质泡沫塑料

亲水性聚氨酯软质泡沫塑料大部分应用于制造海绵、地毯或织物衬里、耐火绝缘层等，最近更有在农艺、花卉种植方面用于人工土壤。它对水有较大的亲和力和较大的吸水率。

亲水性泡沫塑料的制造主要是在聚合物分子链内引入亲水链节或基团，例如在聚醚或聚酯分子链中引入氧化乙烯或三乙醇胺等各种亲水性链节，同时可以用改变亲水性链节的比例来调节泡沫塑料的吸水量。

【实例】

一种亲水性聚氨酯软质泡沫塑料的发泡配方如下：

聚醚 A	850
聚醚 B	150
水	36
Dabco WT	1
二月桂酸二丁基锡	2.1
硅泡沫稳定剂 BP 2270	8
TDI 指数	105

聚醚A　以一缩乙二醇为起始剂，EO：PO=3：1，羟值为 55（伯羟基含量为 43%）。

聚醚B　以三羟甲基丙烷为起始剂，EO：PO=450：3900，羟值为 36（伯羟基含量为 45%）。

发泡后，在 70℃熟化 15min，测定制品密度为 0.026g/cm^3，吸水率为 1.53g/g。

另有以聚氧化乙烯二醇和多异氰酸酯制成亲水性泡沫塑料，其吸水容量则更大。例如以聚氧化乙烯二醇和二异氰酸酯制成预聚体，然后进行发泡，其配方及制品性能可参见表 6-56。

表 6-56　亲水性聚氨酯软质泡沫发泡配方及制品性能

配　方		制　品　性　能	
预聚体(PEG-TDI)	100	密度/(kg/m^3)	172.8
聚氧化丙烯二醇	32	吸水率/%	870
PAPI	13	结合水/%	145
吐温-80	1	体积变形/%	+28
		压缩变定(24h)/%	67

6.4.7　抗静电软质泡沫塑料

聚氨酯和其它高聚物一样具有较大的静电效应，由于静电影响，制品极易吸灰、易脏。解决的办法有两种：一是将制成的泡沫制品浸渍于加有静电防止剂的溶液中，干燥后即为成品。另一种是将静电防止剂直接添加于发泡配方中，作为永久型抗静电制品。常用的静电防止剂品种较多，一般均可应用，以季铵盐为例，如$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_2C_2H_4OH]ClO_4$、$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]ClO_4$、

$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_2C_2H_4OH]Br$ 等。抗静电泡沫配方例见表 6-57。

表 6-57　抗静电聚醚型软质泡沫塑料发泡配方

组　　成	质量份	组　　成	质量份
聚醚三醇(分子量 3000)	100	水	5.0
N-乙基吗啉	0.4	硅泡沫稳定剂	1.5
三亚乙基二胺	0.1	*TDI*	65.0
辛酸亚锡	0.2	$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]ClO_4$	0～5.0
CFC-11	2.0		

由上述配方所得泡沫制品，静电防止效果是明显的。如在泡沫塑料施以高压电后，空白试验需 600s 后才行消失，而添加 0.5 份静电防止剂的仅 5s 即行消失，如图 6-36 所示。

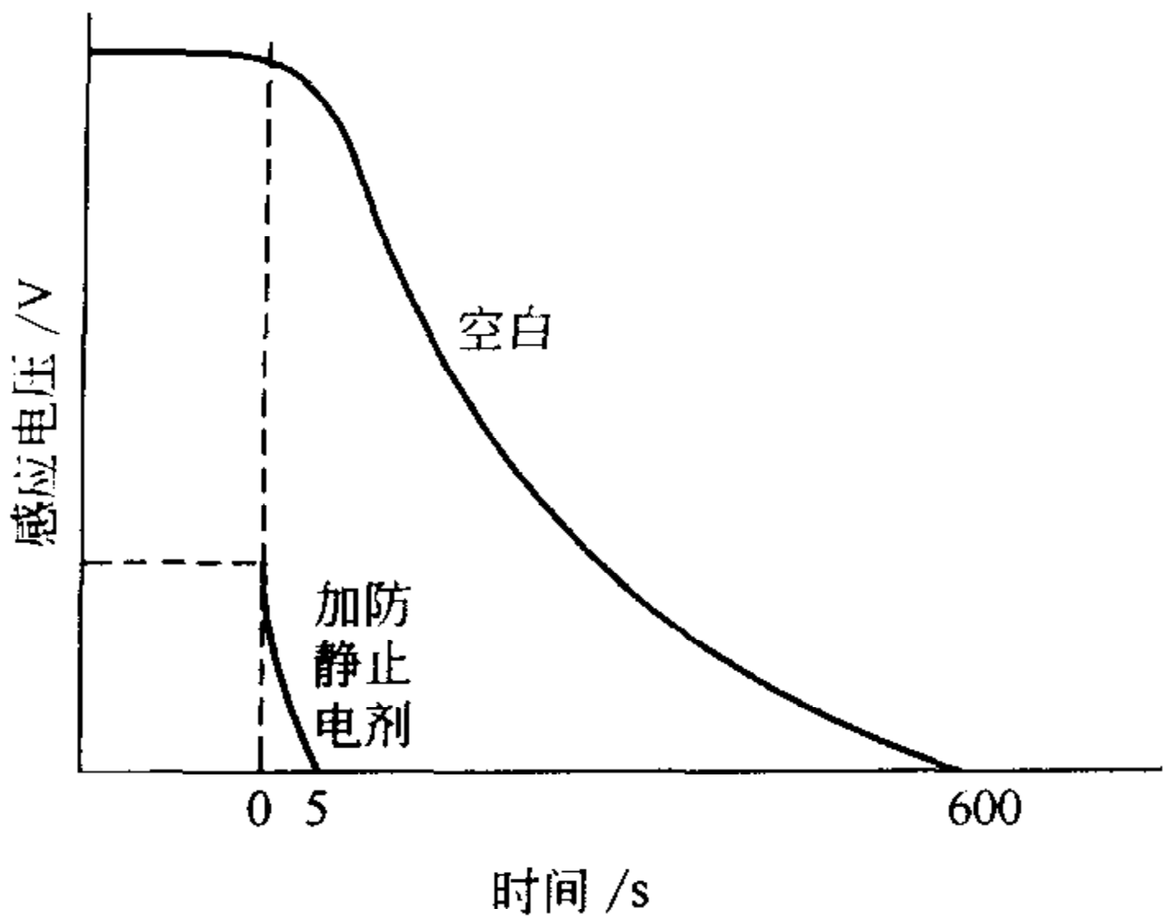


图 6-36　添加 0.5 份静电防止剂后与空白试验的效果对比图

不同静电防止剂用量的比较如表 6-58 所示。

表 6-58　不同用量的抗静电剂 $[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]ClO_4$ 对制品抗静电效应

$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]ClO_4$ 用量	0	0.1	0.5	2.5	5.0
密度/(g/cm^3)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
回弹率/%	30	40	40	42	43
感应电压/V	7000～8000	200～250	0	0	0

第 7 章　硬质聚氨酯泡沫塑料

7.1　概　　述

硬质聚氨酯泡沫塑料是指在一定负荷作用下不发生明显形变，当负荷过大发生形变后不能恢复到初始状态的泡沫塑料。它是一种性能优良的绝热材料和结构材料，在聚氨酯各类制品中，产量仅次于软质泡沫塑料。

20 世纪 40 年代初，以聚氨酯化学为理论依据的硬质聚氨酯泡沫塑料开始小规模的用作飞机夹层结构的芯材。20 世纪 40 年代末，随着甲苯二异氰酸酯（TDI）的工业化生产，TDI 与聚酯多元醇成为硬质聚氨酯泡沫塑料的基本原料。最初以一步法生产，但这很难控制发泡过程中大量热量的释放，因此多数以二步法（预聚体）成型。

硬质聚氨酯泡沫塑料在技术上取得突破性进展并大规模应用是在 20 世纪 60 年代。其原因是：

① 一氟三氯甲烷（CFC-11）用作发泡剂；

② 石油化学工业的发展提供了大量质优价廉的环氧丙烷和环氧乙烷，进而制成低成本、低黏度的聚醚多元醇；

③ 聚合 MDI 的开发应用；

④ 发泡机械的不断更新，操作简便、性能好、效率高的发泡机提高了硬质聚氨酯泡沫塑料的生产效率和经济性，有力地促进了泡沫塑料工业的发展；

⑤ 新品种的不断开发，能够满足各种不同用途的需要。

在 20 世纪 50 年代末，氟氯烷烃类发泡剂与化学发泡剂（水）联合使用生产出了具有较低密度的闭孔硬质聚氨酯泡沫塑料，它除了明显提高了材料的机械性能外，还具有其它泡沫

塑料无法比拟的极低的导热系数。到1960年前后，随着低蒸汽压聚合MDI的大规模工业化生产，以及聚醚多元醇的开发利用，易于操作的一步法生产工艺得以发展，满足了硬质聚氨酯泡沫塑料应用迅速扩大的技术和经济要求，有力地促进了泡沫塑料工业水平的提高。20世纪60年代中期，随着阻燃技术的进步使硬质聚氨酯泡沫塑料的应用范围进一步扩大，例如冰箱、冷柜、工厂设施（贮罐、管道）、液化天然气的运输、船体和建筑绝热等。在大多数情况下，人们除了考虑硬质聚氨酯泡沫塑料的低导热系数外，还有它优异的机械强度、黏结性等。此外，可在较大范围内调整的机械性能及其独特的发泡工艺，使硬质聚氨酯泡沫塑料能满足许多特殊领域的特殊要求。如今，经过几十年的努力，各种性能优良的聚氨酯泡沫塑料在工业、民用等各方面均获得广泛的应用，一大批新技术也相继开发成功。如低密度技术，对冰箱、冷藏、热水器等行业来说意义重大，降低密度而不影响压缩强度和尺寸稳定性等性能是该技术的特点。低热导率化也是一项新技术，如今热导率低于0.015W/(m·K)的泡沫已不是遥不可及了，特别是由开孔泡沫制成真空绝热板技术的日益成型。聚酯工业的下脚料及回收品（如胶片、瓶子）的综合利用，制成硬泡，也是一大技术成就。

然而，在1974年，莫利纳等科学家发现氟氯烃类化合物(CFC)对臭氧层有严重的破坏作用，使人类赖以生存的生态环境恶化，这引起了各国科学家的高度关注。1987年，30多个国家签署了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》，决定逐步消减、禁止使用这类化合物。此后，关于CFC类发泡剂的替代工作一直持续不断的开展，经过多年的努力，发泡替代技术已用于硬质泡沫塑料的生产中。这是聚氨酯硬质泡沫塑料发展史上重要的里程碑，其意义之深远是难以以经济价值来衡量的，它不但造福于当代人类，我们的子孙后代也将受益。

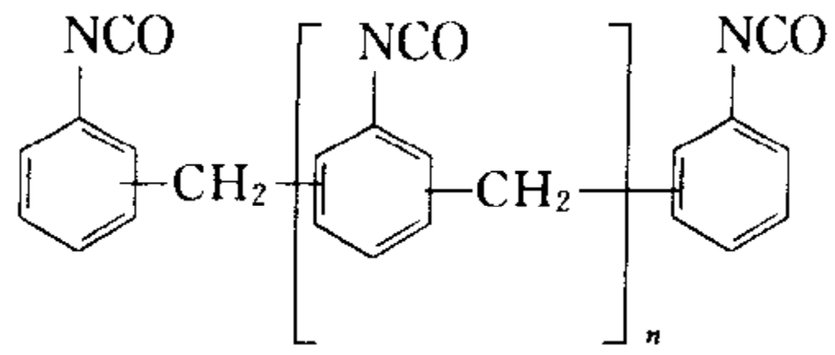
7.2 原　　料

7.2.1 异氰酸酯

异氰酸酯是硬质聚氨酯泡沫塑料的主要原料之一。聚合 MDI（PAPI）和 TDI 均可用作硬质泡沫塑料的原料，但目前 TDI 用得很少。

7.2.1.1 聚合 MDI（PAPI）

多苯基多次甲基多异氰酸酯，即粗制二苯基甲烷二异氰酸酯（粗 MDI），或称聚合 MDI，也称 PAPI。分子式可表示为：



其中主要成分随生产工艺条件不同而变化，例如：

二官能度（$n=0$）	4,4′-MDI	约 46%
	2,4′-MDI	约 3%
三官能度（$n=1$）		约 26%
四官能度（$n=2$）		约 5%
五官能度（$n=3$）		约 3%
高官能度		少量

因为各种官能度的多亚甲基多苯基多异氰酸酯的比例不同，因而平均官能度、反应活性也不同。

粗 MDI 的基本规格为：

项　目	指　标
外观	深棕色液体
NCO 质量分数	30%～32%
密度（25℃）	1.22～1.25g/cm^3
蒸气压（40℃）	小于 0.0133Pa
酸分（以 HCl 质量分数计）	≤0.2%

由于粗 MDI 具有较轻的生理危害性，且品种多样，能应用于

许多领域，故目前它是硬质泡沫中主要异氰酸酯成分。不同的PAPI，可用于不同的场合。在优先考虑流动性的场合，最好使用具有较低官能度的低黏度 PAPI。随着官能度和黏度的增高，流动性会相应地降低，生成的硬质泡沫塑料热稳定性较好，不易“烧芯”，减少泡沫开裂的倾向，同时压缩强度与阻燃性也会明显提高，泡沫熟化时间缩短，一般在块状泡沫体的生产中使用这类较高官能度的异氰酸酯。粗 MDI 官能度在 2.5～3.2 之间（以分子量方法计），25℃时的黏度大致为 50～2000mPa·s。官能度、黏度与NCO含量没有直接联系。制造块状泡沫也可用改性粗 MDI。25%～29%NCO 含量的预聚体因易于制备而颇受欢迎，它们易于同多元醇混合并能提高反应混合物的流动性和成品的韧性，这对于制造异氰脲酸酯改性泡沫具有重要的意义。

硬泡的一个重要的应用领域是冰箱行业。生产异氰酸酯的公司、集团就冰箱用异氰酸酯作了精心研究，不少优质产品问世。就官能度而言，发现高官能度异氰酸酯原料体系流动性较差，不适用于冰箱行业。平均官能度为 2.3 的异氰酸酯原料体系，其流动性比官能度为 2.7 的好。另外还发现，以一种低官能度异氰酸酯制得的硬泡，在－29℃左右，尺寸变化率并不大，约为 0.5%，完全能满足冰箱行业的要求。表 7-1、表 7-2 列出了一些聚合 MDI 的性质。

表 7-1　烟台万华聚氨酯股份有限公司聚合 MDI 性质

牌号	NCO 质量分数/%	黏度(25℃)/mPa·s	平均官能度	用途(特点)
PM-100	30.0～30.2	150～250	2.7	各种硬泡、半硬泡、HR泡沫、黏合剂等
PM-300	30.5～32.0	150～150	2.4～2.5	半硬泡、结构泡沫、HR泡沫、整皮泡沫
PM-200	30.5～32	150～250	2.6～2.7	浇注泡沫、喷涂泡沫(流动性好)
PM-300	30.0～32.0	250～350	2.8	喷涂泡沫、其它硬泡、HR 泡沫等
PM-400	30.5～32.0	350～750	2.9～3.0	连续法 PIR 板材及其它 PU 硬泡

表 7-2　日本聚氨酯工业株式会社粗 MDI 系列产品

品　　名	NCO 质量分数/%	黏度(25℃)/mPa·s	酸度(HCl)/%	用途(特点)
Millionate MR-100	30.5～32.0	150～250	≤0.04	喷涂发泡、板材
Millionate MR-200	30.5～32.0	150～250	≤0.04	通用型
Millionate MR-200s	31.0～32.5	100～200	≤0.04	注入型
Coronate 1350	29.5～31.0	240～350	≤0.1	涂料、硬质泡沫
Coronate 1400	29.0～31.0	400～700	≤0.1	高密度泡沫
Coronate 1107	30.5～32.5	100～200	≤0.1	涂料、硬质泡沫
Coronate 1110	30.8～32.5	80～130	≤0.10	喷涂发泡
Coronate 1130	31.0～32.2	80～130	≤0.03	喷涂发泡
Coronate 1132	31.0～32.0	60～100	≤0.05	喷涂发泡

7.2.1.2　TDI

早期的硬质泡沫塑料，以 TDI 为异氰酸酯组分，大多是 2,4-TDI 与 2,6-TDI 之质量比为 80∶20 的混合物，即 TDI-80。TDI 蒸气压较高，故对操作者健康危害较大。另外，若采用一步法发泡，反应放热较难控制；预聚法发泡，放热虽较缓和，但操作较烦琐。故现在 TDI 已经很少用于硬质泡沫塑料。

7.2.1.3　TDI 与粗 MDI 性能比较

① 粗 MDI 的蒸气压较小。表 7-3 是两者的蒸气压数据。发泡过程中，蒸气压小的原料产生的挥发气体少，对操作人员健康危害性小。这一点，对喷涂成型工艺是特别重要的。

表 7-3　粗 MDI 与 TDI 的蒸气压/Pa

温度/℃ / 品种	25	120	160
2,4-TDI	3.066	1033.22	—
粗 MDI	0.0133	—	66.66

由表 7-3 可知，2,4-TDI 的蒸气压是粗 MDI 的 200 倍左右。

② 由粗 MDI 制得的硬质聚氨酯泡沫塑料耐热性好。表 7-4 列出由几种异氰酸酯所制得的硬质泡沫塑料的贮存稳定性。

表 7-4　不同异氰酸酯制得的硬质聚氨酯泡沫塑料的尺寸稳定性

品　　种		粗 MDI	TDI	粗 TDI
密度/(kg/m³)		24	30	30
尺寸稳定性（体积变化）/%	70℃，RH100%，4 周	10	+25～50	+25～50
	100℃，一般环境，4 周	无变化	+25～50	+25～50

③ 以 TDI 为原料的硬质聚氨酯泡沫塑料，平行于发泡上升方向和垂直于泡沫上升方向的物理性能差别较小。

④ 当发泡剂用量和其它条件大体相当时，有 TDI 制得的泡沫塑料密度较小。

⑤ 制造高密度泡沫塑料中，以粗 MDI 为原料的制品脱模性好，表面光滑。

上述三种异氰酸酯，以粗 MDI 用得最广。在联产法生产异氰酸酯过程中，它是纯 MDI 的联产品，纯 MDI 可用于生产弹性体等聚氨酯材料。

7.2.2　多元醇

用于硬质聚氨酯泡沫塑料的多元醇有聚酯多元醇、聚醚多元醇和其它含羟基化合物。其中，以聚醚多元醇用量最大。多元醇的结构对生成的泡沫塑料性能影响很大。这里，主要考虑两个参数，即分子量和官能团数，这两个参数直接影响聚合物的交链度。交链度越高，聚合物的硬度越大。

7.2.2.1　聚醚多元醇

聚醚多元醇耐水解稳定性好，与配方中其它添加剂相溶性好。聚醚多元醇的性能与起始剂关系密切，也与分子中氧化烯烃链长度及排列结构有关。聚醚多元醇是由多官能团醇类或胺类与环氧丙烷反应制得的。常用的有：甘油-环氧丙烷聚醚、三羟甲基丙烷-环氧丙烷聚醚、季戊四醇-环氧丙烷聚醚、山梨醇-环氧丙烷聚醚、甘露

醇-环氧丙烷聚醚和蔗糖-环氧丙烷聚醚、蔗糖-甘油-环氧丙烷-环氧乙烷聚醚。

以甘油为起始剂的聚醚多元醇，一般具有较好的流动性。以胺类化合物为起始剂的聚醚多元醇，具有自催化作用，与异氰酸酯的反应活性较高。以芳香族二胺类化合物为起始剂的聚醚多元醇，发泡后期固化较快，生成的泡沫塑料强度高、热导率小。起始剂的价格对聚醚多元醇生产成本影响较大。因蔗糖在价格上独占优势，所以，通用的硬泡聚醚多元醇大多是以蔗糖及其混合物为起始剂。硬泡聚醚多元醇羟值一般为 350～650mgKOH/g，即分子量为 270～1200，25℃时的黏度一般为 300～35000mPa·s。图 7-1 表示它们的适用范围。

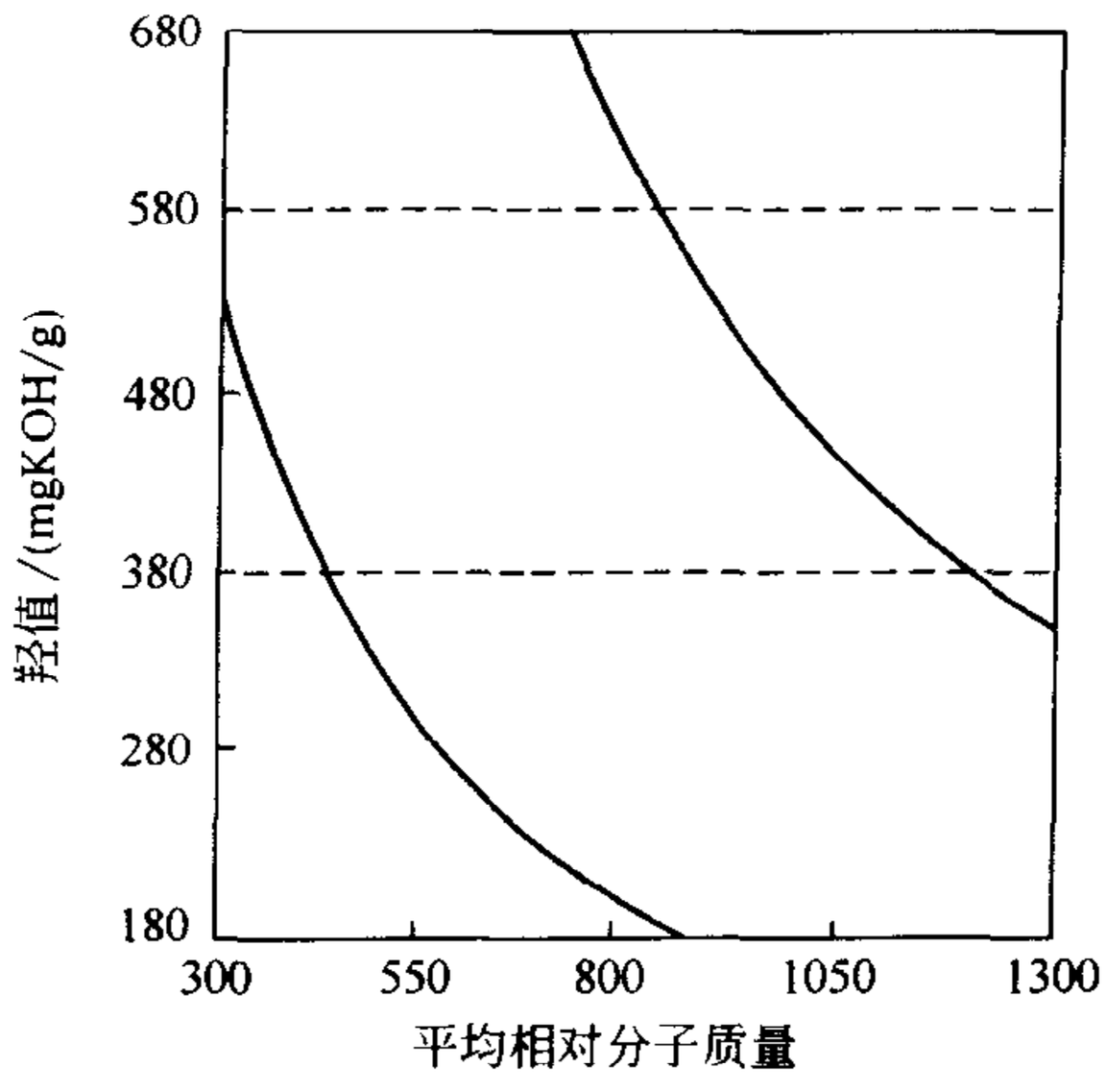


图 7-1　用于硬质聚氨酯泡沫塑料的聚醚的羟值和相对分子质量范围

7.2.2.2　聚酯多元醇

聚酯多元醇是由二元酸或酸酐与二元醇和多元醇反应制得的。二元酸有苯二甲酸、苯二甲酸酐、己二酸、卤代苯二甲酸等。二元醇及多元醇有乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。硬泡用聚酯多元醇的原料，酸或酸酐部分以芳香族酸或酸酐为主；醇则以二元醇为主，加入少量三元醇可使聚酯多元醇分

子具有一定量的分支链结构。聚酯型硬质聚氨酯泡沫塑料优点是强度高、闭孔率较高，黏合性好。但聚酯黏度大，操作不便，价格高，并且由聚酯所得泡沫塑料水解稳定性差，因而一度影响它的发展。

20 世纪 80 年代初期，以涤纶聚酯废料、残渣、苯酐等原料制得的聚酯多元醇由于价格低廉故颇有竞争力，发展较为迅速。以这类聚酯多元醇为基的硬质泡沫塑料，其阻燃性优于聚醚多元醇为基的泡沫塑料，普遍用于建筑材料。

以林产品天然树脂为原料的松香聚酯多元醇也可作为聚氨酯硬质泡沫塑料的原料，泡沫塑料性能与聚醚多元醇为基者相当，价格上也有竞争力。

农产品蓖麻油早期曾用于制造硬泡，现在已不太普遍了。木糖醇也可用于生产聚醚，由于木糖醇为五官能团多元醇，以它为基的硬泡性能优良。由苯酚制得的多元醇，使硬泡具有耐温、阻燃等优点。

氨基多元醇、改性氨基多元醇具有固化快，泡沫尺寸稳定性好，热导率小等优点。

7.2.3 发泡剂

7.2.3.1 氟氯烃类化合物（CFC）

几十年来，CFC-11 作为首选发泡剂广泛地用于聚氨酯硬质泡沫塑料，它具有以下优点：①沸点为 23.7℃，室温下是液体，操作方便；汽化热较小，在发泡过程中易汽化；②热导率低，因而生成的硬质泡沫塑料热导率也低；③不燃；④无毒；⑤对聚氨酯基材的腐蚀作用极微。

二氟二氯甲烷（CFC-12）的沸点为－29.8℃，用于沫状发泡成型工艺。因沸点低，须在一定压力下，加入到原料组分中去。三氟三氯乙烷（CFC-113）沸点 49.9℃，虽能用作硬质泡沫塑料的发泡剂，但由于沸点较高，发泡效果不理想。这两种发泡剂原先使用得就不多。随着氟氯烃类化合物的逐步淘汰和禁用，CFC-11 已被

其它发泡剂所替代，CFC-12 和 CFC-113 则彻底被淘汰了。

7.2.3.2　氢氟氯烃类化合物（HCFC）

硬质泡沫塑料的氢氟氯烃类发泡剂有 HCFC-141b、HCFC-123、HCFC-22 等。

HCFC-141b 的分子式为 CH_3CCl_2F，沸点 32.0℃，臭氧消耗潜值（(ODP）为 0.15。HCFC-141b 取代 CFC-11 作发泡剂，生产设备不需要做大的变动，泡沫塑料原料及工艺配方应加以调整。生成的泡沫塑料，热导率与 CFC-11 发泡的相近。

HCFC-123 的分子式为 $CHCCl_2F_3$，沸点 27.9℃，ODP 为 0.02。因有毒性，使用受限制。

HCFC-22 的分子式为 $CHCIF_3$，沸点 − 40.8℃，ODP 为 0.05。由于沸点较低，它在环境温度下是气体，须对发泡设备做改进。HCFC-22 是早已工业化的产品，价格较便宜。

HCFC-142b 的分子式为 CF_2ClCH_3，沸点 − 9.2℃。常与 HCFC-22 并用。

HCFC-141b 等氢氟氯烃类化合物对大气中的臭氧层仍有破坏作用，因此它们是过渡性替代发泡剂，2003 年开始在一些国家逐步禁用，2030 年停止使用。

7.2.3.3　氢氟烃类化合物（HFC）

氢氟烃类化合物分子中不含氯原子，ODP 为零，是一类很有竞争力的 CFC-11 替代品发泡剂。这类化合物中较受关注的品种有 HFC-134a、HFC-152a、HFC-356mffm、HFC-245fa、HFC-365mfc 等。它们的分子式和沸点列于表 7-5。

表 7-5　HFC 的分子式和沸点

品　种	HFC-134a	HFC-152a	HFC-356mffm	HFC-245fa	HFC-365mfc
分子式	CH_2FCF_3	CHF_2CH_3	$CF_3CH_2CH_2CF_3$	$CF_3CH_2CHF_2$	$CF_3CH_2CF_2CH_3$
沸点/℃	−26.5	−24.7	24.9	15.3	40

上述氢氟烃类化合物中，HFC-134a 和 HCF152a 沸点较低，室温下是气体，故对原有发泡设备要加以改造。HFC356mffm、

HFC-245fa 和 HFC365mfc 的沸点与 CFC-11 较接近，可用通用设备发泡。

7.2.3.4　戊烷

戊烷系碳氢化合物，ODP 为零，有三种结构：正戊烷、异戊烷和环戊烷，沸点分别为 36℃、28℃和 49℃，三种化合物气体的热导率均比 CFC-11 的高。三者相比，环戊烷气体的热导率最低。由于戊烷可燃，且能与空气形成爆炸性混合物，故对发泡设备要做改造，以保证生产安全。

这类发泡剂在成本方面有优势，正、异戊烷的价格尤为低廉。

7.2.3.5　二氧化碳

利用水与异氰酸酯反应生成二氧化碳的发泡方法又称水发泡。由于它能大大减少物理发泡剂的使用，因而日益受到人们重视。但二氧化碳气体的热导率远比 CFC-11 的高，而且二氧化碳从泡孔内逸出的速率远大于空气进入的速率，故生成的硬质泡沫塑料尺寸稳定性较差。欲制得尺寸稳定性较好的二氧化碳发泡的硬泡，一般说来必须提高密度。

近几年 Cannon 等公司已开发出液态二氧化碳作发泡剂的模塑硬泡设备。与水和异氰酸酯反应生成的二氧化碳相比，液态二氧化碳价格较低，只是发泡设备投资较大。

二氧化碳的 ODP 为零，不燃烧，使用安全。

尚有一些其它化合物进行替代试验的报道，如 HFC-E245 和 HFC-E356，分子式分别为 $CH_3CH_2OCF_2H$ 和 $CF_3CHFCF_2OCH_3$，是氢氟烃醚类化合物，沸点分别为 27℃和 58℃。

另外，还有关于全氟烃，如全氟戊烷、全氟庚烷用作硬泡发泡剂的报道。这类化合物 ODP 均为零。

7.2.4　催化剂

聚氨酯硬质泡沫塑料成型过程中，化学反应速度不仅受原材料的品种和温度的影响，而且受催化剂的影响。催化剂不但影响工艺过程参数，还影响生成的硬质泡沫塑料的性能。所以催化剂是一个

很重要的原料。针对各种硬泡成型方法，选择合适的催化剂是很必要的。

常用的催化剂分两类：一类是叔胺类化合物；另一类是有机锡类化合物。某些羧酸盐也具有一定催化活性。

叔胺类化合物有：三乙烯二胺、*N*,*N*′-二甲基环己胺、双-(2-二甲氨基乙基）醚、*N*-甲基-*N*′-(2-二甲基氨基）乙基哌嗪、*N*,*N*,*N*′,*N*′-四甲基-1,6-己二胺、*N*,*N*-二甲基氨基乙醇、*N*,*N*,*N*′,*N*″,*N*″-五甲基二乙烯三胺、*N*,*N*′,*N*′,*N*′-四甲基亚乙基二胺、三乙醇胺等。

叔胺类催化剂分子一般不含有能与异氰酸酯反应的基团，含羟基等的催化剂为反应性催化剂。后者由于参与反应，生成的泡沫不易产生胺臭味。

常用的锡类催化剂为二月桂酸酯二丁基锡、辛酸亚锡，油酸亚锡在硬质泡沫塑料中用得较少。

硬质聚氨酯泡沫塑料生产过程中，常常用两种或两种以上催化剂，这就是催化剂的协同效应。如三乙烯二胺与有机锡化合物混合使用，能有效调节链增长速度与交联速度间的平衡。

一般不同的叔胺类催化剂也可以一起使用。二甲基乙醇胺是一种催化活性较低的催化剂，但它能有效地中和原料、特别是粗MDI中微量酸性物质，以保护碱性较弱而催化活性较强的叔胺催化剂，如三乙烯二胺。这样，当原料的酸性强弱稍有变化时，这两种催化剂并用，能有效地保持发泡过程中的上升和凝固时间稳定，从而确保生产操作的稳定性。

为方便用户，生产催化剂的工厂，常常把某些固体催化剂配制成溶液。纯三乙烯二胺是白色晶体，一般将它溶于一缩二乙二醇或一缩二丙二醇中，使之成为液体状态，使用较为方便。三乙烯二胺也可溶于1,4-丁二醇或乙二醇中，这类三乙烯二胺催化剂，主要用于制造聚氨酯鞋底等制品，较少用于硬质泡沫塑料。这种催化剂，实际上是一种混合物，但因使用方便，很受用户欢迎。有时，生产厂在催化剂内加入增塑剂，如把苯二甲酸二丁酯加入辛酸亚锡

内。有时，在催化剂内加入稳定剂，如辛酸亚锡和油酸亚锡。

为了改进泡沫的成型加工性，开发了延迟催化剂。使用这类催化剂，反应物初期黏度增长较慢，有利于流动，但后期固化时间并不延长。叔胺催化剂如三乙烯二胺与有机酸反应生成的盐，即成为延迟催化剂。

制备聚异氰脲酸酯泡沫塑料时，一般选用 2,4,6-三（二甲氨基）甲基苯酚、N,N',N''-三（二甲氨基丙基）对称六氢三嗪、羧酸盐和季铵盐等化合物。这些催化剂对异氰酸酯基三聚反应有独特的催化作用。

CFC-11 禁用后，要根据不同替代品的特点选用催化剂。目前，催化剂生产商为适应各种发泡剂的需要，已开发了不少专用催化剂。但不同类型硬质泡沫塑料，应根据其配方组成及成型方法特点选择合适的催化剂。所以，催化剂必然向多样化、专用化方向发展。对硬泡来说，流动性好、固化快的品种较受欢迎。

7.2.5 泡沫稳定剂

泡沫稳定剂又称表面活性剂，在聚氨酯硬质泡沫塑料生产过程中所起的作用如下。

① 乳化作用　降低原料体系的表面张力，改善原料组分的混溶性。

② 成核作用　促进发泡初期气泡核的形成及稳定作用，调节泡孔结构、泡孔直径及其分布。这样所制得的制品泡孔细而均匀，性能良好。

③ 稳定作用　提高已膨胀泡沫塑料原料体系的稳定性及流动性，使泡沫塑料制品密度分布均匀、无空洞。

泡沫稳定剂用量是原料总重量的 0.1%～2%。聚醚型硬质聚氨酯泡沫塑料常用的泡沫稳定剂是有机硅类化合物，特别是聚二甲基硅氧烷-聚氧化烯烃共聚物甚为有效。采用这类泡沫稳定剂，泡沫塑料的孔径均匀，闭孔率高，绝热效果好。共聚物分子内含硅-氧-碳键，贮存和应用过程中容易水解而失效；含硅-碳键的泡沫稳

定剂不易水解。目前大多数泡沫稳定剂以后者为主。

泡沫稳定剂不但对发泡过程中原料混合、稳定上升、使泡孔细而均匀起作用，而且还能影响硬泡的其它性能。硬泡近年来开发工作焦点之一在于降低密度的同时，要提高尺寸稳定性、降低热导率、增加流动性。泡沫稳定剂对硬泡的这些性能有直接或间接的影响。有机硅泡沫稳定剂化学结构中下述因素对其性能有直接影响：

① 泡沫稳定剂总分子量和聚硅氧烷与聚氧化烯烃的比例；

② 聚硅氧烷和聚氧化烯烃的链长度和分子量；

③ 聚氧化烯烃部分氧化乙烯与氧化丙烯的比例及结合方式；

④ 泡沫稳定剂的支化程度（官能度）和支化链数；

⑤ 聚氧化烯烃封端基团的结构。

精心设计分子结构，改变上述可变因素，调节表面活性剂的乳化、成核及稳定作用的侧重及平衡，可制得适用于不同原料体系及加工成型过程的系列产品。当然，通过调整表面活性剂的化学结构，可强化乳化、成核与稳定作用三者之一，同时，其它两方面作用相应稍有减弱。一般来说，采用极性较大的表面活性剂，能够提高泡沫的尺寸稳定性，减少泡沫收缩，提高压缩强度及组合聚醚的存放稳定性；采用低极性表面活性剂则会得到更细、更封闭的泡孔，且发泡时泡沫的流动性更好，并降低泡沫的导热系数。

聚酯型硬质聚氨酯泡沫塑料的生产中，也可用不含有机硅的泡沫稳定剂，如磺化蓖麻油和聚氧化烯烃类化合物。

7.2.6 阻燃剂

为提高硬质泡沫塑料的阻燃性，原料组分中应加入反应型阻燃剂或添加型阻燃剂。前者参与形成聚氨酯的化学反应，所以泡沫塑料成型后，阻燃成分进入泡沫塑料化学结构。后者不参与化学反应，阻燃剂均匀分散在泡沫塑料中，但这种阻燃剂在泡沫基体中有一定的增塑作用，影响了泡沫的机械强度和尺寸稳定性。

两种类型阻燃剂大多是含磷、氯、溴元素的化合物，主要为有机化合物。有些无机化合物，如氧化锑、氢氧化铝也可用作阻

燃剂。

选择阻燃剂时，要求其阻燃性好，副作用少。具体说来，硬质泡沫塑料要不易着火；一旦着火，火焰传播速度要低，即不蔓延；烟量小；释放出有害气体少。

阻燃剂用量要适中，达到一定阻燃要求即可，且无过量。因为用量过多有可能影响泡沫塑料的物理性能，如强度、尺寸稳定性均会降低。另外，泡沫塑料燃烧时生成的烟和有害气体量也可能增加。

磷、氯、溴系阻燃剂大多为液体，一般与多元醇组分互溶并无多大困难。无机固体阻燃剂，不溶解于聚醚多元醇中，不能用一般的发泡机械发泡，故这类阻燃剂的使用范围很受限制。

7.2.7 其它添加剂

(1) 开孔剂　聚氨酯硬质泡沫塑料大多用作绝热材料，故泡沫的泡孔约90%为闭孔结构。但某些特殊用途如吸音材料、真空绝热板，则要求泡沫形成开孔结构。有些绝热要求不高的材料，如包装材料、农用无土栽培泡沫，不需要物理发泡剂，只用水即二氧化碳发泡剂即可。为防止二氧化碳发泡的低密度硬质泡沫塑料收缩，使泡沫开孔是有效途径。此外，最近几年，真空绝热板材技术发展较快，这种硬质泡沫塑料板材系开孔结构。所以，硬质泡沫塑料开孔技术是十分有用的，在这类泡沫塑料的原料中需添加开孔剂。

硬质泡沫塑料成型过程中，对开孔剂的开孔时间要求很严，过早、过迟均不行。过早发生作用，泡孔相并，使泡沫结构过于粗糙；若过迟，化学反应已形成强度较高的泡孔膜，此时，开孔剂已无法再起作用。理想的开孔过程是：泡沫稳定剂使泡沫稳定成长，膨胀到最后阶段开孔剂才控制体系开孔，稳定与开孔作用恰当组合是关键。德国 Goldschmidt 公司的 Tegostab B8919 和 Ortegol 501 均是有效地开孔剂。

(2) 防老剂　特种用途的硬质泡沫塑料，根据需要可加入防老

剂，包括抗氧剂和紫外线吸收剂。

（3）颜料　泡沫塑料若要上色，可在外层涂漆，也可以在原料组分中加入色浆或颜料。

7.3　发泡工艺与成型方法

7.3.1　发泡方法

生成硬质聚氨酯泡沫塑料有三种基本方法：预聚法、半预聚法和一步法。

预聚法是把全部的聚醚多元醇（或聚酯多元醇）和异氰酸酯反应，生成预聚体；在催化剂作用下，预聚体与水反应生成泡沫塑料。泡沫塑料的密度取决于游离异氰酸酯基（NCO）的含量和水的用量。预聚体黏度很高，室温下黏度可达 100Pa·s。由于预聚体黏度过高，预聚法在聚氨酯硬泡生产中实用性很小，即使采用，也是采用半预聚法。

半预聚法制备预聚体，首先把过量的多异氰酸酯和配方中的部分多元醇反应，所得预聚体的游离 NCO 含量范围在 20%～35%之间。发泡时，把预聚体和剩余的聚醚多元醇（或聚酯多元醇）、发泡剂、泡沫稳定剂、催化剂等混合，反应而得到泡沫塑料。半预聚法所用的多异氰酸酯，一般是甲苯二异氰酸酯，如 2,4-TDI 与2,6-TDI 质量比为 80∶20 的产品。异氰酸酯基和羟基的摩尔比通常是 4∶1。制备预聚体条件一般是：温度为 40～100℃，反应时间为 1～2h。预聚体制备与保存过程中，要注意干燥，否则，预聚体中的异氰酸酯基很容易和空气中的水分起反应，使预聚体失效。半预聚法制得的预聚体的黏度，一般在 10Pa·s 以下。该法在 20 世纪 50 年代聚氨酯硬泡开发初期曾广泛使用。

自从粗 MDI 工业化生产并用于硬质聚氨酯泡沫塑料，使用了有机锡化合物及三乙烯二胺等高效催化剂及有机硅泡沫稳定剂以来，一步法发泡，不论在聚醚或聚酯型聚氨酯泡沫塑料中均获得迅速的发展。

所谓“一步法”是指聚醚或聚酯多元醇、异氰酸酯、催化剂、泡沫稳定剂、发泡剂等原料经过计量全部混合在一起，发生化学反应后生成硬质泡沫塑料的方法。大部分的一步法发泡是在室温下进行的，所以，用于一步法的各种原料在室温下最好是液体，并要求各原料相互间的混溶性好。

硬质聚氨酯泡沫塑料最简便的成型方法是手工发泡。把各种原料精确称量后，置于一容器中，然后立即把这些原料混合均匀，注入到模具或需要充填泡沫塑料的空腔中去，立即发生化学反应并发泡后得到泡沫塑料。图 7-2 是手工发泡操作示意图。手工发泡，原材料利用率低，估计 5%～10%原料粘附在容器壁上。手工发泡只适用于现场临时施工或生产少量不定型的制品或制作一些泡沫塑料试样。一次手工发泡最大数量可达 20kg。

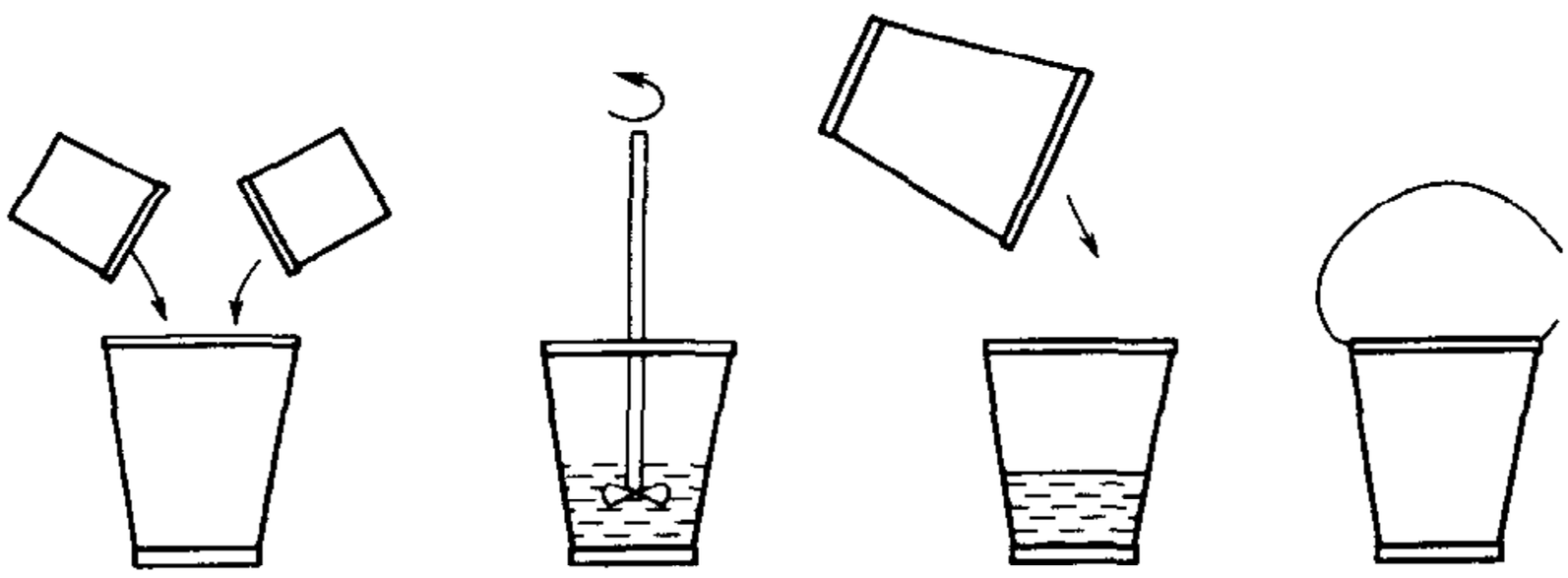


图 7-2　手工发泡操作示意图

硬质聚氨酯泡沫塑料成型方法，除手工发泡外，还有块状泡沫连续成型、注入发泡（或称浇注发泡）、喷涂发泡、复合板材的连续成型、沫状发泡等。

硬质聚氨酯块状泡沫连续成型方法与软质聚氨酯泡沫塑料很相似。各种原料经精确计量，充分混合，注射在纸面上，并在纸上发泡固化。运输装置带动纸张，均匀向前移动。块状泡沫可切割成一定形状，如薄片、凹凸异型制品，以满足特殊需要。由块状泡沫切割制品，泡沫塑料损失达 15%左右，所以，实际上很少采取这种成型方法。注入发泡、喷涂发泡和复合板材连续成型法是最常用的成型方法。

7.3.2 浇注发泡成型

浇注发泡是常用的成型方法。一半以上的硬质聚氨酯泡沫塑料是用此方法成型的。浇注发泡操作过程是：按配方比例，将各种化学原料均匀混合后，注入模具或制件的空腔（例如热水器内外壳体之间），在发生化学反应的同时进行发泡，制得硬质聚氨酯泡沫塑料。生产方法分为手工发泡与机械发泡。

块状硬泡手工浇注发泡的过程大致是这样的：将多元醇、发泡剂、催化剂等原料精确计量后置于一容器中预混合均匀，最后加入多异氰酸酯，立即充分混合。反应物料在达到乳白时间前注入模具，经化学反应并发泡后得到硬质泡沫塑料。在实验室，少量的低活性混合物可以用简单的搅拌器手工混合。但当物料多于500g时，最好用机械搅拌器混合。从设备供应商那里可以得到许多设计合理的螺旋或涡轮式搅拌器。它的选择取决于发泡反应混合物的多少和黏度。

在手工浇注生产块状泡沫中，一般也需使用搅拌器混合。搅拌器有螺旋桨式和涡轮式的。物料必须搅拌均匀才能注入模具，模具顶上常装有浮动盖板。浮动盖板的重量要合适，刚好能限制泡沫向上顶起就足够了。该工艺投资少，灵活性大，特别适用在配方经常改动或原料黏度比较大或原料体系需要加入填料的情况下的批量生产操作，原料中允许加入一定量的固体料或糊状物。这种简单工艺每小时每个模具可生产大约两块泡沫。而每块泡沫必须在泡沫上升终了以后至少留在模具中10～15min，以防止泡沫的强度不足而变形。通常还要保证3%～5%过填充量。这样，泡沫上升受到浮动盖板的限制，与自由发泡泡沫相比，泡孔结构更为均匀，各向异性程度减小。但这种工艺的缺点是原料损耗大，留在混合容器内的原料无法回收；劳动生产率低，劳动力费用高；手工操作化学原料，有一定潜在不安全因素。图7-3表示其生产过程。

要克服上述缺点，得用发泡机混合与浇注物料。高、低压发泡机均可。发泡机代替手工操作，把原料按比例混合并注入模具或空

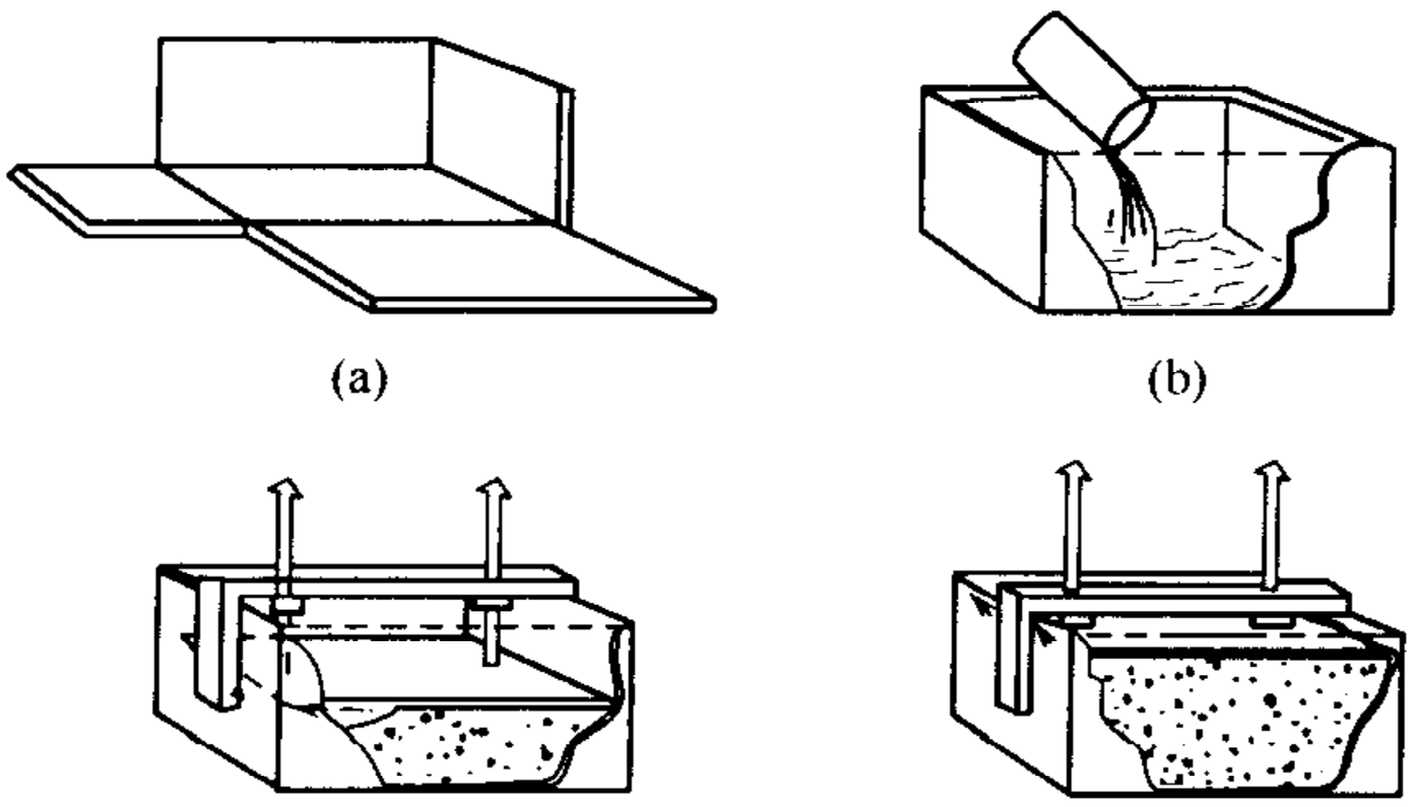


图 7-3　间歇法浮动盖板式块状硬泡制法

(a) 带铰链的模具，内涂蜡脱模剂或衬低聚乙烯膜；

(b) 浇入泡沫原料；(c) 泡沫正在浮动盖板下上升；

(d) 泡沫充满模具，浮动盖板在上，泡沫呈矩形

腔，成为机械浇注发泡。反应物料要充分混合，同样在达到乳白时间前浇入模具中。经过大约 10min（根据反应装置而定）固化后打开模具，取出泡沫块。通常，块状泡沫最少要熟化一周后再进行切割。机械发泡，反应物料乳白时间远比手工发泡短。因此，生产大块泡沫塑料，若采用高反应性原料体系，应选用大输出量发泡机。例如，若要生产密度为 30kg/m^3 硬质泡沫塑料，模具尺寸为 2m×1m×1m，需约 66kg 泡沫原料，若这些原料要在 20s 内注入模具，发泡机浇注量必须达到 200kg/min。由此可见，要求的输出量是很可观的。

较小输出量的发泡机同样能生产块状泡沫塑料，如图 7-4 所示，可用一移动分配管将反应液注入模具，模具略倾斜。如用这种改进方法生产截面积为 1m×0.5m、长达数米的泡沫塑料，机器输出量约 50kg/min 即可。此方法适用于聚氨酯及聚异氰脲酸酯硬泡，后者发泡过程乳白时间较短。泡沫塑料密度在 30～200kg/m^3 范围可调节。

由上可看出，机械浇注发泡的原理和手工浇注发泡原理很相

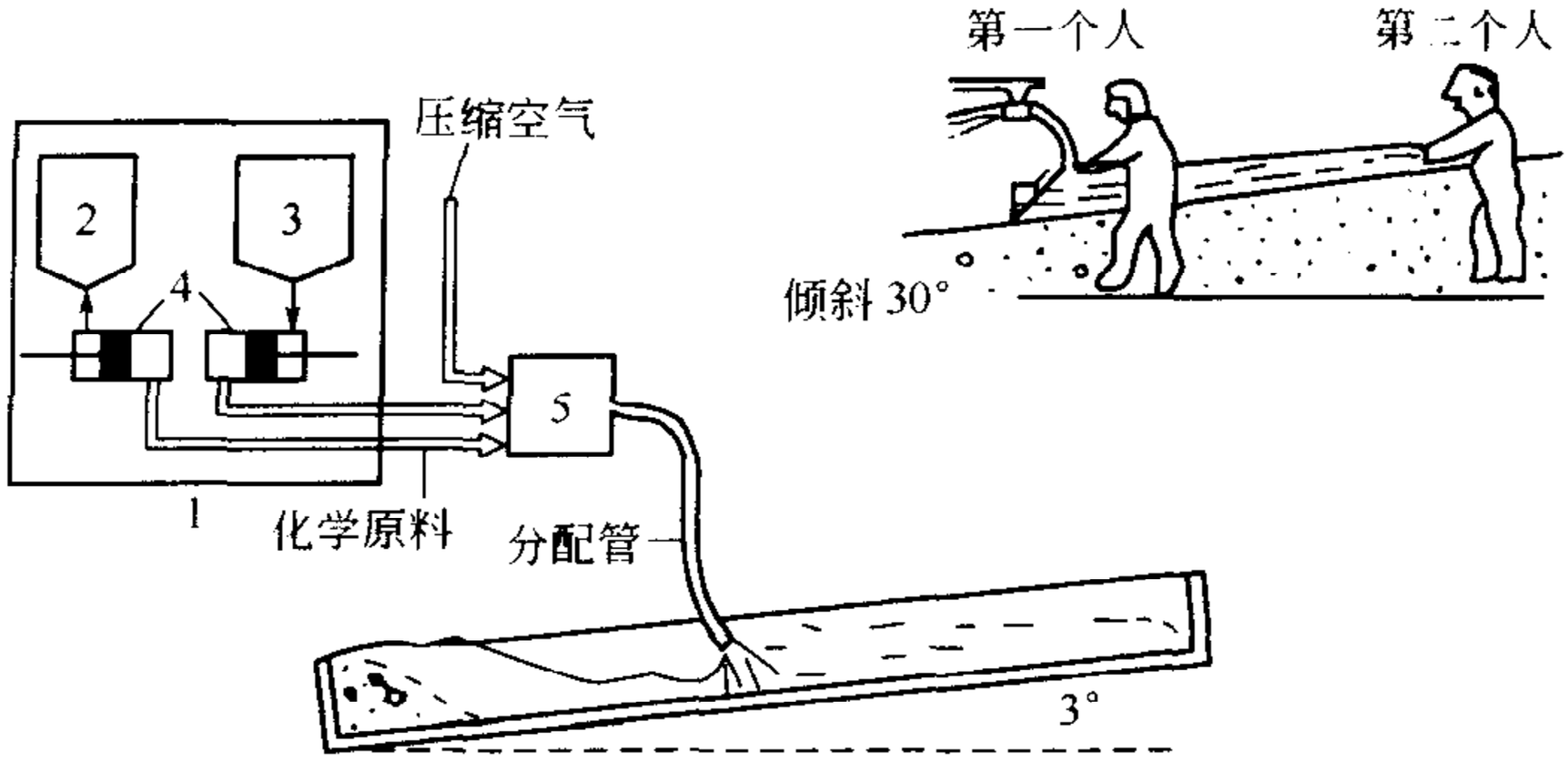


图 7-4　块状硬质泡沫塑料生产工艺

1--发泡机；2—多元醇贮罐；3—异氰酸酯贮罐；4—计量泵；5—混合头、

似，差别在于：手工浇注发泡是一次把各种组分化学原料称入容器中，而机械浇注发泡则是由计量泵按比例连续地把原料打入发泡机的混合室；手工发泡中，各原料采用间歇的搅拌方式，而机械发泡是各种原料在混合室中混合。

如果按对成品泡沫的处理方式分，浇注发泡还能被分成两种类型：一种是原料混合注入空腔发泡，不必把泡沫塑料从空腔中取出，如注入冰箱、热水器中的硬质聚氨酯泡沫塑料；另一种是把充分混合后的原料注入模具中去，发泡成型后，泡沫塑料需从模具中取出。有些熟化后要经过切割后才能使用；另外还有的泡沫塑料带有一层光滑、坚硬不发泡的表皮，这种方法也称模塑发泡。

7.3.2.1　浇注发泡成型中的原料和工艺因素

(1) 原料　聚醚和聚酯都能作为浇注发泡成型的原料，但应用较广的是聚醚多元醇。如甘油聚醚、三羟甲基丙烷聚醚、季戊四醇聚醚、木糖醇聚醚、山梨醇聚醚、甘露醇聚醚和蔗糖聚醚都能用于浇注发泡。多异氰酸酯原料一般使用粗 MDI（即 PAPI)。

由苯酐等原料或聚酯工业下脚料制得的聚酯多元醇，现已成为重要的聚氨酯硬泡原料。

多元醇与多异氰酸酯的配比是很重要的。按完全反应计，应控制异氰酸酯基与羟基摩尔比为 1.00，考虑原料中水分所消耗少量

异氰酸酯等因素，多异氰酸酯一般过量5%左右，即异氰酸酯指数是1.05左右。

配方中，如果多元醇偏多，所得泡沫塑料制品较软，高温下尺寸稳定性差；异氰酸酯指数过高，泡沫塑料硬而脆。

浇注发泡成型的催化剂是以叔胺类化合物为主体，也可适当加一些有机锡类化合物。延迟性胺类催化剂对浇注成型硬泡工艺甚为重要。这类催化剂可提高原料体系的流动性，但不影响其固化性。

浇注发泡成型时，以前多选用一氟三氯甲烷（CFC-11）为发泡剂，所制得的制品热导率小。现在，国内聚氨酯硬泡行业大多选用HCFC-141b、环戊烷等发泡剂取代CFC-11。

（2）温度　浇注发泡成型过程中，原料温度与环境温度的高低及恒定与否，直接影响泡沫塑料制品的质量。环境温度以20～30℃为宜。原料温度可控制在20～30℃或稍高一些。

温度较低时，化学反应进行缓慢，泡沫塑料固化时间长；温度高，则化学反应进行得快，泡沫塑料固化时间短。温度过高或过低，都不易得到高质量的制品。对于船舶、车辆等大型制品现场浇注成型，难以控制环境温度时，应适当控制原料温度，并调节催化剂用量。

（3）模具温度　羟基与异氰酸酯基反应是一个放热过程，放出的热量使发泡剂汽化而形成泡沫。模具温度的高低直接影响反应热移走的速度。模具温度低，发泡倍数小，制品密度大表皮厚；模具温度高则相反。为制得高质量的制品，一般情况下，模具温度控制在40～50℃范围内某一温度，并尽量予以恒定。

（4）熟化温度和时间　熟化是指泡沫塑料固化后，在一定温度下放置的过程，目的是让化学反应进行完全，得到良好的制品。在注入模具内发泡时，应在脱模前把制品与模具一起放在温度较高的环境中熟化。熟化温度越高，所需时间越短。熟化不充分，泡沫塑料强度达不到应有水平。原料品种与制件形状尺寸不同，所需的熟化时间与温度也不同。固化性能好的原

料，几分钟即可脱模。

（5）物料的混合　浇注发泡时，反应液在发泡机混合室内停留的时间是很短的，一般仅数秒。所以，混合效率是一个很重要的因素。根据反应液的性质（特别是黏度），选用合适的高效混合装置，以达到充分混合的目的。手工浇注发泡，搅拌器应有足够的功率与转速。反应液混合得均匀，泡沫塑料制品泡孔细而均匀；混合不好，泡孔粗而不均匀，甚至会在局部范围内出现化学配比失调的现象，大大影响制品质量。

（6）模具　硬质聚氨酯泡沫塑料发泡过程中产生一定的压力，模具应有足够的强度。下列几种材料适合制作模具。

① 金属　碳钢、铝合金等材料都可制作模具。金属模具较为常用，它的优点是寿命长，控制温度方便。若模具表面光洁度高，则制品光洁度也高。

② 环氧树脂　玻璃纤维增强的环氧树脂耐温性较高，这种材质的模具可用于生产聚氨酯硬泡制品。有时在树脂内加入铝粉以改善模具的导热性。环氧树脂模具的缺点是模具温度不容易控制，只适合小规模生产。

③ 硅橡胶　用硅橡胶比较容易制造出形状复杂的模具。发泡过程中，可不必使用脱模剂。硅橡胶模具重量轻，搬动方便。缺点是价格高，尺寸精密度差，使用寿命短。

模具内表面一般需涂脱模剂。

7.3.2.2　浇注发泡过程的发泡压力

浇注发泡成型中，发泡压力是一个值得注意的参数。经测定得知，硬质聚氨酯泡沫塑料的浇注发泡过程中，发泡压力是随着时间而变化的。反应原料注入后，压力逐渐上升，达到最高值后，逐渐降低。发泡压力随时间变化的趋势可参见图 7-5。

发泡压力受多种因素的影响。这些因素有：多元醇的官能度、羟值与分子结构，异氰酸酯品种，催化剂品种及用量，发泡剂品种及用量，原料温度，模具温度，制品尺寸和浇注次数等。在其它条件大体相同时，一般说来，采用芳香族聚醚多元醇的配方发泡压力

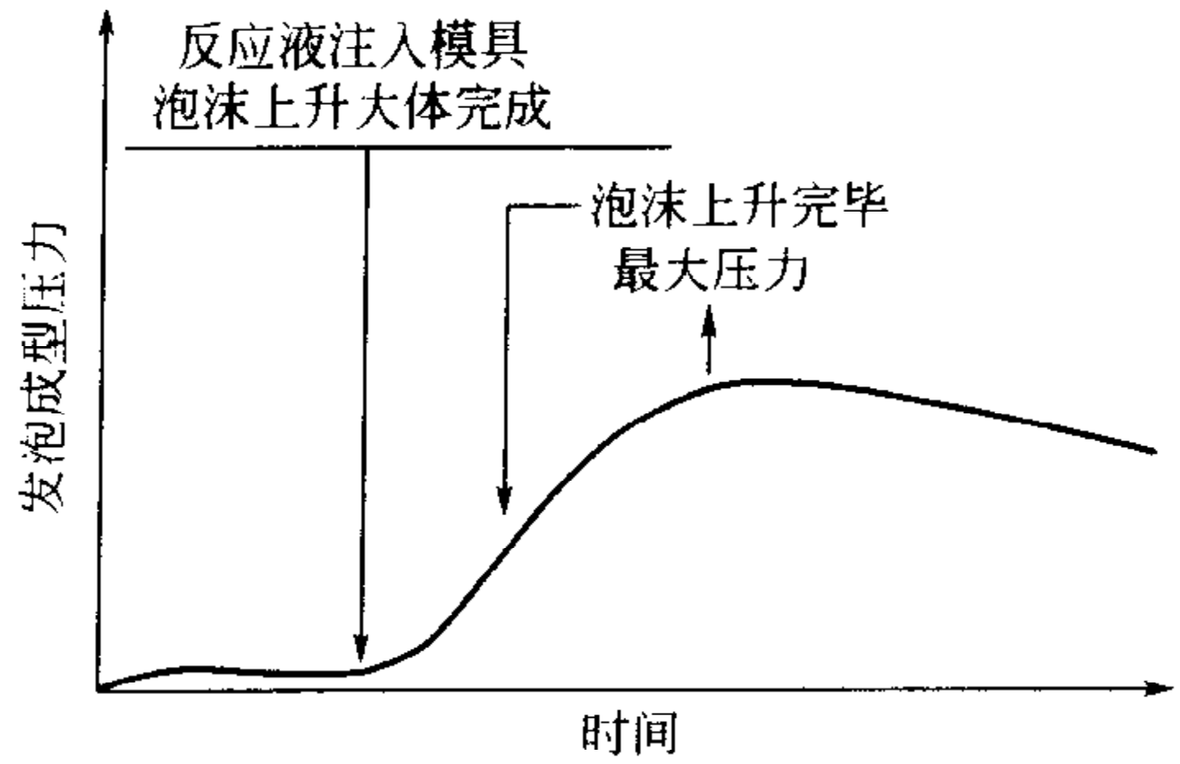


图 7-5　浇注发泡时的发泡压力变化

比采用山梨醇聚醚等脂肪族聚醚的为高；多元醇的羟值相等时，官能度高的原料发泡压力较高；粗 MDI 一步法发泡时的发泡压力大于由 TDI 制得的预聚体的发泡时的发泡压力；催化剂用量增大，发泡压力也随着增大。

模具温度对发泡压力的影响很明显。模具温度低，发泡压力小，反之，压力则大。表 7-6 列出同一配方 21℃与 50℃时的发泡压力。

表 7-6　模具温度对发泡压力与制品表面性质的影响

模具温度/℃	发泡压力/kPa	表面脆性
21	4.5	3～6mm 范围内较脆
50	14.1	不脆

一般说来，制品越大、原料用量越多，发泡压力越高。同样量的原料，一次浇注时，发泡压力较大，分多次浇注，压力较小。例如，在同样发泡条件下，一次浇注的发泡压力为 17.2kPa；而分 5 次浇注时，发泡压力为 4.6kPa。所以，多次浇注是降低发泡压力的有效方法。

此外，在反应液中加入少量酸性物质可降低发泡压力。但是，发泡过程中发泡压力过低，所得制品往往会出现明显收缩、表面发脆、湿老化性能差、表皮厚和泡孔质量差等弊病。

7.3.2.3 浇注发泡成型配方示例

化学配方是根据制品的性能要求确定的。由于硬质聚氨酯泡沫塑料应用范围很广，使用时，对它的性能要求各不相同，所以，很难用一个或几个化学配方来满足多种用途的需要。

[配方例 1]

配方	质量份
聚醚，羟值 410mgKOH/g，平均官能度 4.9	60
聚醚，羟值 470mgKOH/g，平均官能度 3.7	30
交联剂 R350X	5
泡沫稳定剂	2.0
水	0.9
复合催化剂	1.3
阻燃剂	8
HCFC-141b(后加)	22
泡沫塑料性能	
自由发泡密度/(kg/m^3)	32.4
芯密度/(kg/m^3)	55.7
热导率/[mW/(m·K)]	22.0
压缩强度/kPa	346
拉伸强度/kPa	475
尺寸稳定性/%	
低温(−30℃) 48h	0.05
高温(70℃) 95%RH，48h	1.8

[配方例 2]

配方	质量份
聚醚(芳胺、醇胺为混合起始剂)羟值 380mgKOH/g，平均官能度 4.9	100
交联剂 R350X	3
泡沫稳定剂	2.5
水	2
复合催化剂	1.3
阻燃剂	8
异戊烷	15
泡沫塑料性能	
密度/(kg/m^3)	31.6

热导率/[mW/(m·K)]	24.0
压缩强度/kPa	155
尺寸稳定性/%	0.2

7.3.3 喷涂发泡成型

喷涂发泡成型是指把硬质聚氨酯泡沫塑料的原料直接喷射到物件的表面，并在此表面上发泡的成型方法。各种聚氨酯泡沫塑料都可以用喷涂法成型，但是实际上，喷涂成型法主要用于硬质泡沫塑料。

喷涂发泡成型的优点是：

① 不需要模具；

② 无论是水平面、垂直面、顶面、形状简单或复杂的表面都可以喷涂；

③ 劳动生产率高若喷料速度以 2kg/min 计算，泡沫塑料密度是 30kg/m^3，1h 可喷 4m^3 泡沫塑料，大面积施工时，喷涂发泡成型的优越性更为突出；

④ 喷涂发泡所得的硬质聚氨酯泡沫塑料，无接缝，绝热效果好。

7.3.3.1 喷涂发泡成型工艺对原料的要求

用于喷涂发泡的原料，应具备以下几个条件。

① 毒性小　喷涂发泡时，原料喷散成很细的液滴。为减少对环境的污染，除发泡剂外，其它原料中的低沸点成分应严加控制。

② 黏度小　喷涂发泡时，黑、白料的黏度越小，越有利于在极短时间内混合均匀。另外，黑、白料的黏度差异过大也会影响混合效果。

③ 催化剂活性要大　喷涂发泡成型时，应用高活性催化剂，如乙烯二胺、辛酸亚锡、二丁基锡二月桂酸酯等。具有自催化作用的叔胺类多元醇，如由乙二胺与环氧丙烷反应制得的胺醚多元醇，常用于喷涂发泡。这样，能保证反应液混合、喷射到基材表面后，立即形成泡沫塑料。这一点对顶部喷涂显得十分重要。

7.3.3.2 喷涂发泡的环境与条件

（1）环境温度与待喷物体的表面温度　喷涂发泡较适合的温度范围是 15～35℃。有的施工单位把 5～8℃作为最低温度界限。温度过低，泡沫塑料容易从物体表面脱落，而且泡沫塑料的密度明显增大。图 7-6 表示温度与密度的关系，环境温度在 15～25℃范围内，泡沫塑料的密度没有明显变化；温度为 5℃时，密度明显升高。但环境温度过高，发泡剂损耗太大也会导致密度的增加。

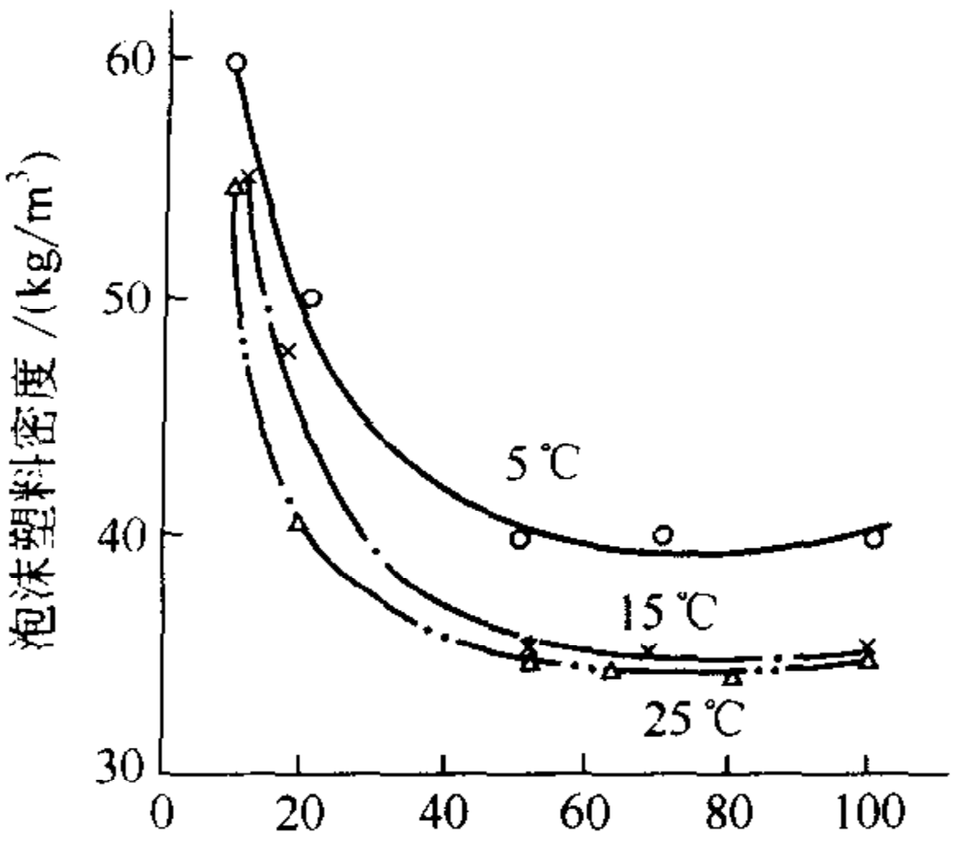


图 7-6　喷涂发泡中泡沫塑料的密度与温度的关系

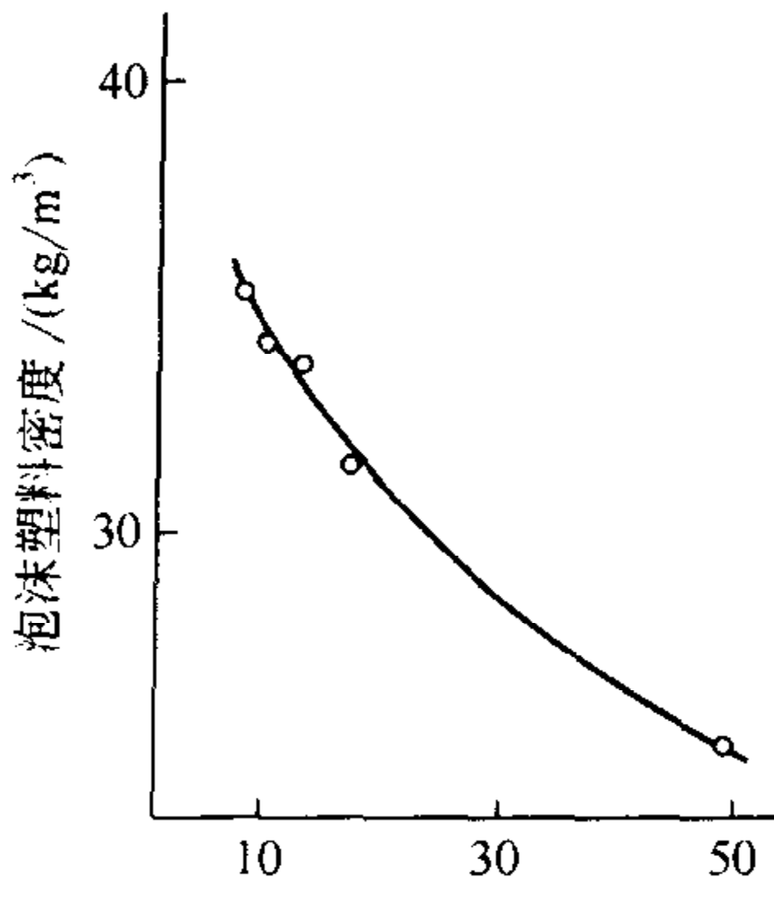


图 7-7　喷涂发泡中一次喷涂厚度与泡沫塑料密度的关系

（2）一次喷涂的厚度要适宜　厚度太薄，密度增大。图 7-7 是一次喷涂厚度与泡沫塑料密度的关系。

（3）水分　异氰酸酯很容易和水反应生成脆性的含脲基物质。待喷涂的物体表面若有露水或霜，应予以去除，否则会影响硬质泡沫塑料与物体的粘接性，同时也会影响泡沫的性能。

（4）风　在室外进行喷涂发泡，当风速超过 5m/s 时，热量损失太大，不易得到优质的泡沫塑料。风速过大，原料损耗也大。为防止喷涂反应液的细滴飞散，减少对环境的污染，必要时可用防风帷幕。

（5）待喷物体表面要无锈、无粉尘、无油污和无潮气　必要时，应预先清洗干净，达到上述要求。

（6）安全卫生问题　应注意劳动防护，避免吸入有害的化学原料。

7.3.3.3　喷涂发泡配方和泡沫塑料性能

喷涂发泡配方很多，这里举两个例子。

［配方例 1］

配方	质量份
含磷聚醚，羟值 350mgKOH/g	65
甘油聚醚，羟值 600mgKOH/g	20
乙二醇聚醚，羟值 780mgKOH/g	15
三乙醇胺	7
泡沫稳定剂	3.0
水	1.0
复合催化剂	1.3
阻燃剂	10
HCFC-141b	28
有机锡	0.15
泡沫塑料性能	
泡沫整体密度/(kg/m^3)	57.5
热导率/[mW/(m·K)]	23.0
压缩强度/kPa	380
拉伸强度/kPa	340
尺寸稳定性（120℃，48h)/%	0.49
吸水率/(kg/m^2)	0.117
阻燃性（自熄时间)/s	1.5

［配方例 2］

配方	质量份
聚醚 A，羟值 300mgKOH/g	50
聚醚 B，羟值 500mgKOH/g	50
交联剂	5
泡沫稳定剂	2.0
水	3.5
复合发泡催化剂	1.5
复合凝胶催化剂	2.0
阻燃剂	8

异氰酸酯指数	1.05
泡沫塑料性能	
泡沫密度/(kg/m³)	43.5
热导率/[mW/(m·K)]	26.4
压缩强度/kPa	317
拉伸强度/kPa	521
体积变化率/%	
−25℃ 24h	0.1
80℃ 24h	0.6
吸水率/%	3.9
水平燃烧速率/(mm/min)	86

7.3.3.4 高压无空气喷涂

喷涂发泡有两种，一种是有空气喷涂，另一种是无空气喷涂。

有空气喷涂是用压缩空气把反应液喷出，并在发生化学反应的同时发泡的方法。此法最大的缺点在于空气易带走反应液细雾，造成原材料损耗并污染环境。无空气喷涂是用高压发泡机发泡的。喷枪是高压喷涂机的关键部件。具有一定压力的原料进入喷枪内的混合室时，由于细长孔的节流作用，流速变得很大。混合室体积很小，物料由于高速撞击及剧烈地剪切旋转，混合很充分。高速运动的物料在喷枪口形成浓细雾状小滴，均匀地喷涂在被施工的构件上。高压无空气喷涂发泡与有空气喷涂发泡相比较，最大的优点是原料损失少，对环境污染大大减小。经测定，无空气喷涂发泡时，空气中异氰酸酯的浓度只有 0.01～0.02g/m³，达到安全范围。

喷涂发泡时，喷枪角度掌握要准确。喷枪与被喷物间距离以 0.8～1.5m 为宜。

用于无空气喷涂的原料，应具备以下几个条件。

① 多元醇和异氰酸酯等原料，低沸点的有毒成分要少，不然，失去了无空气喷涂的意义。

② 喷涂发泡时，常常把异氰酸酯作为一个组分，其它原料包括多元醇、发泡剂、催化剂和泡沫稳定剂等为另一组分。这两组分的黏度要相近，25℃黏度为 300mPa·s 左右较为适宜。

③ 原料内无机械杂质或固体微粒。无空气喷涂发泡成型的硬质聚氨酯泡沫塑料，密度可低达 30kg/m^3 左右。喷涂时，自下向上方向喷涂，70%～90%原料喷在物体表面上，向垂直面上喷涂，原料利用率达 90%以上。泡沫塑料泡孔细而均匀。

过去喷涂发泡成型过程所用的发泡剂主要是 CFC-11，其替代品主要是 HCFC-141b 和水。戊烷等低沸点烃类化合物不适宜于喷涂发泡，因为操作上不安全。

喷涂施工完毕后，硬质泡沫塑料外面应加防护层，以防止泡沫塑料受撞击或其它外力作用损坏。同时，可隔绝外界水汽，防止水汽进入泡沫。这一点，对所谓“保冷”，即贮罐内装有低于室温的介质时，特别重要。

无空气喷涂发泡机是高压发泡机，有空气喷涂发泡机是低压发泡机。前者价格略高于后者。

一般的喷涂发泡，都是操作人员手持喷枪，把聚氨酯反应液喷向物体表面。大面积喷涂发泡时，如大型贮槽的保温作业，为提高劳动生产率，保证泡沫塑料均匀地分配在贮槽表面，在发泡机上添加一些自动程序控制装置，使喷枪按需要的速度自动地向物体表面喷涂泡沫塑料。

7.3.4 复合板材和管道绝热层的加工成型法

聚氨酯硬质泡沫塑料板材重量轻、强度高、绝热效果好，是理想的建筑材料，用于屋面隔热、冷库等。这种板材大多覆有面层，故是以硬泡为芯材的夹心板材或称复合板材。面层用软、硬质材料均可。软质材料有牛皮纸、聚乙烯涂层牛皮纸、沥青纸、玻璃纤维织物、沥青玻璃纤维织物、铝箔等。硬质面材有钢板（平板及型材）、碎木料胶合板、粗纸板、灰泥板、增强水泥板、矿棉板、珍珠岩板、石膏板等。

复合板材加工方法大致分为连续复合成型法、非连续复合成型法、硬泡块料切割法等。连续法劳动力费用低、节能，是较先进的方法。

7.3.4.1 连续复合成型法

连续复合成型法生产硬质泡沫塑料板材，生产效率高。20 世纪 60 年代初已经工业化，产品主要用在建筑上，不仅绝热效果好，而且简化施工过程，大大节省劳动力费用。

连续复合成型法有如下几种类型。

(1) 水平复合成型法　水平复合成型法制复合板材的过程大致是这样的，复合成型机上有两个连续提供上、下面材的辊筒。泡沫塑料原料连续计量、充分混合后，送到匀速移动的底层面材上发泡。有的底层纸可弯折，使其横截面成矩形。泡沫逐渐上升，接近终止升高时，上面层面材合在未凝固的泡沫上。然后，新复合的泡沫被输送至加热区固化，使面材与泡沫很好粘接。

(2) 反面复合法　反面复合法适用于制作一面为硬质面材、另一面为软质面材的复合板材。泡沫塑料原料混合均匀后被送到上层软质面材的内侧并在此发生化学反应。反应到一定程度，软质面材反转，趁泡沫未凝固仍发黏时压在下层硬质面材上。上、下面材与泡沫结合为一体成为复合板材。

(3) 双金属面复合法　这种方法实质上是金属异型板材的加工与硬质泡沫塑料发泡成型两种操作的结合。首先把金属板加工成一特定形状的凹凸板，然后把硬泡原料混合均匀后注入上下金属板之间，发泡成型后得双金属面复合板。

金属面材通常为钢板、铝板，其中有一面可以是带彩色的金属板或镀锌板。由于金属面材已加工成一定凹凸形状，所以复合板材刚性较大，不易弯曲，适用于大型建筑屋顶绝热。为了确保硬质泡沫塑料与金属面材间牢固粘接，金属板要预热后才能送到发泡区。

双金属复合板材成型时，有一点要注意。因其面层高低不平，泡沫料液可能会分布不均匀。制造具有较深梯形凹槽断面的复合板材时，在特别深的凹陷部位，可采用预发泡方法，这样整个横截面上的物料分布较均匀。

(4) 增强复合板材的成型　为提高复合板材的强度，在成型过程中，加入增强材料是有效的方法。增强材料有钢丝网、天然纤

维、合成纤维、玻璃纤维。常用的增强材料是玻璃纤维。玻璃纤维除有增强作用外，还能提高复合泡沫塑料，特别是聚异氰脲酸酯泡沫塑料的阻燃性。聚异氰脲酸酯泡沫塑料置于高温火焰中，会炭化开裂，玻璃纤维能有效地防止裂缝继续加深。含玻璃纤维的复合板材耐冲击，韧性好。这种板材以水平连续复合机加工时，只要另安装一套玻璃纤维系统即可，玻璃纤维被连续地送到泡沫反应混合物中，玻璃纤维应预先经表面处理，以提高与泡沫的粘接性。

板材的连续复合成型生产中，反应物料分布一定要均匀。混合头简单地往返浇注物料，在板材宽约 1.25m 时，生产速度一般限于 9～10m/min。高于此速度，混合头移动换向时，反应物料在板材边缘处易过量。另外，往返速度过高，操作上不太安全。若用两个以上混合头联合注料，虽然减少每一个混合头的浇注量，但混合头间协调操作有些困难。高速连续复合成型过程，最好的浇注物料方法仍是用一个混合头，但混合头不往返移动，固定在中央，连接一个压料辊或其它能使物料迅速分布均匀的配料装置。高速连续复合成型生产过程对温度与泡沫料的反应速度非常敏感，特别是聚异氰脲酸酯泡沫体系。为减弱敏感程度，应采用高黏度规格的聚合 MDI。

7.3.4.2　非连续复合成型法

非连续复合成型法也称间歇法，适用于生产速率毋须太高或较厚的、尺寸较大、结构较复杂的板材加工。

(1) 压机注射法　图 7-8 表示压机注射法的原理。计量泵把化学原料打入混合头，混合均匀后，从模具注料孔把原料注入模具空腔。模具空腔内已事先安放了面材。发泡、熟化后，即可从模具中取出板材。

这种加工方法的优点是设备简单，适应多品种的生产。

根据应用需要，选用平面或凹凸形面材作复合板的面层，软硬面材均可，模具边框条在泡沫加工完毕后即卸去，可反复使用。其截面设计成凸缘和凹槽相配合的形状，这样，复合板材边缘也形成相应的凹凸形，装配时很方便，并能消除“冷桥”，提高绝热效果。

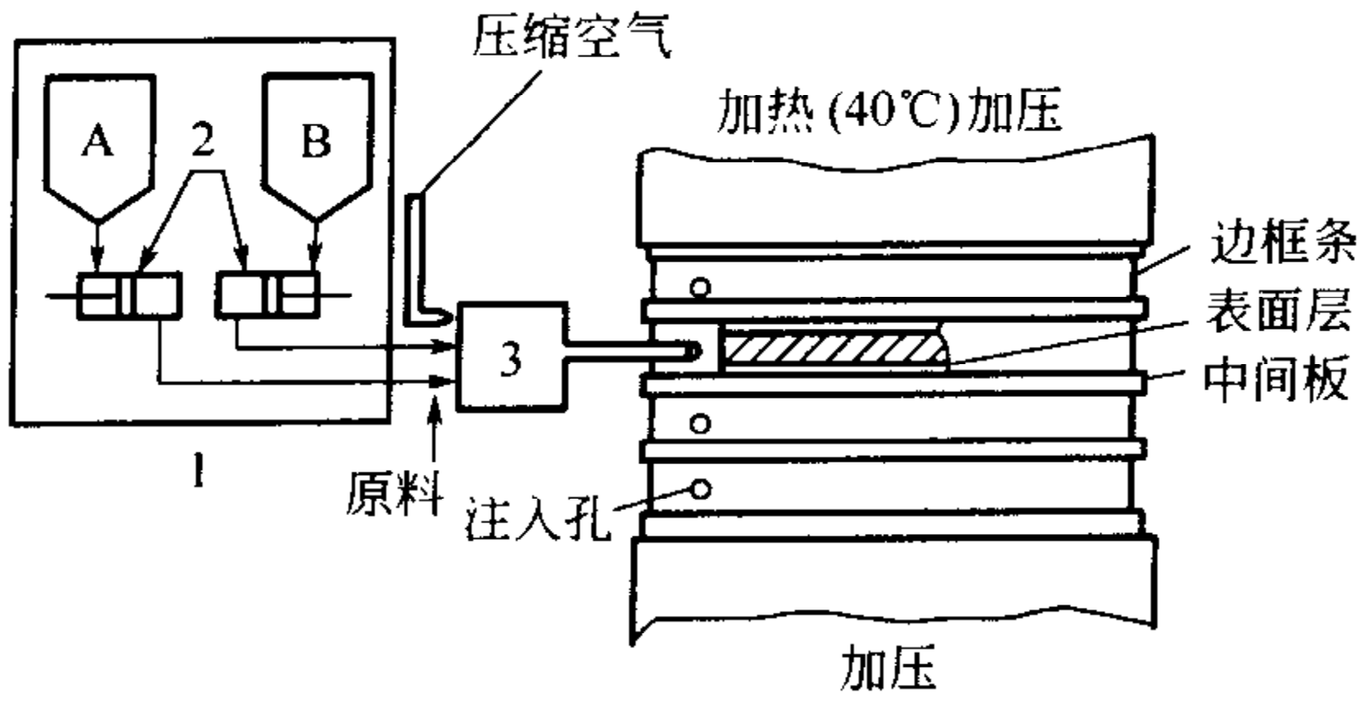


图 7-8　压机注射法工作原理

1—发泡机；2—计量泵；3—混合头

压机注射法的泡沫反应物料，过填充量一般为 10%～15%。压机的选择取决于生产效率。轻型压机夹紧力约 100kPa，才能满足大多数板材生产的需要。它还关系到硬泡的性能及泡沫与面层材料的粘接性。注料时，面层材料的温度以 30～40℃为宜。具体最佳温度范围取决于面层材料的导热系数大小及泡沫反应物料体系的特性。泡沫在压机中保持最大压力的时间，除与原料体系有关外，很大程度上取决于泡沫芯层的厚度及过填充程度。为防止板材离开压机后变形，一般说来，每 1cm 厚硬泡在压机中保压时间为 2～3min。生产中，对保压时间应留有一定的安全系数。因为生产环境条件很难绝对恒定，多少会有一些变化。如，泡沫厚为 50～75mm，板材尺寸为 3m×1.2m，生产周期约 15min，其中注料时间约 10s。另外，用这种方法生产板材时，要注意调节配方的发泡时间参数。对于不同长度的板材，要选用不同的配方。例如，对 1m 长的小型模塑泡沫板材，固化速度较快的配方，尚能满足成型工艺要求；但对较长的板材来说，快速固化的原料体系显然不适用了，因为，生产板材时，泡沫原料注入模具后，必须完全充满模腔后才能凝胶，否则难以制成泡沫密度均一的制品。这时，应选用乳白时间与凝胶时间间隔较长的配方。欲达到此目的，可选用延迟催化体系。聚醚多元醇品种也有一定影响。聚醚中杂质钾离子含量以低为宜。

对于较长的板材，如房屋侧墙板、大型冷藏车的侧壁板，还可用分区浇注法，每一分割区都有浇料口。发泡区大小以适合发泡机注料为前提。分区浇注法示意如图 7-9 所示。

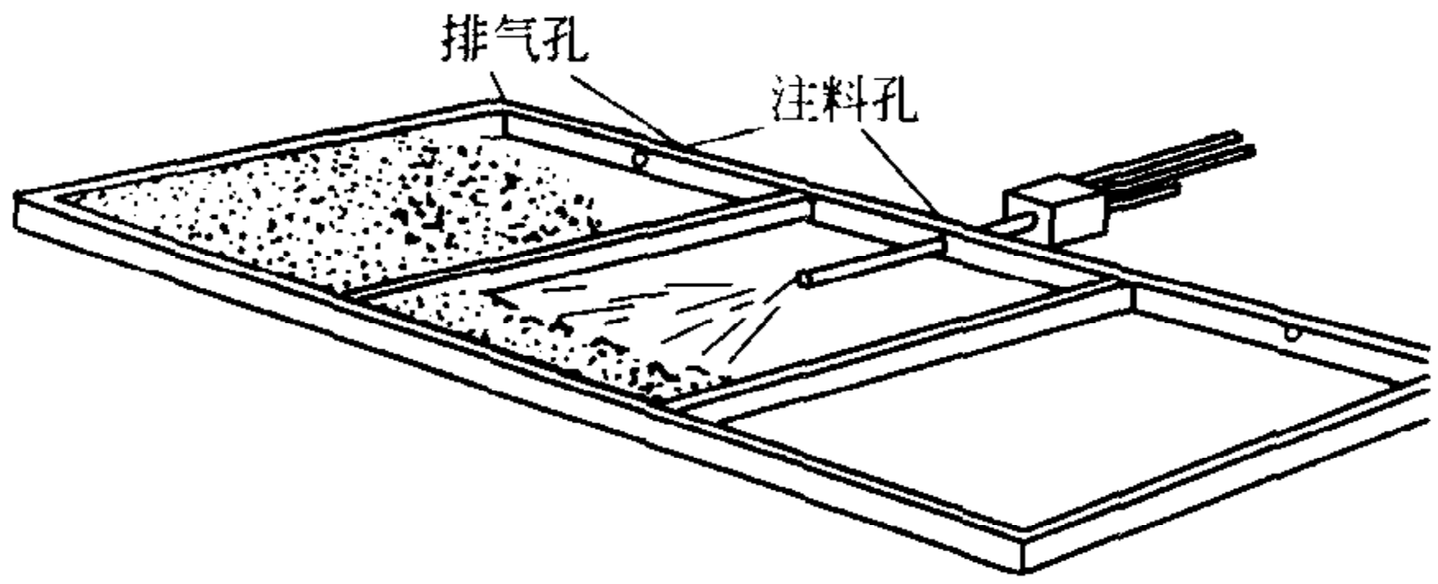


图 7-9　分区浇注法示意图

另一种方法也适用于生产较长的板材，即专门设计一扁平形状注料设备伸入模具腔内，其移动速度能自控（图 7-10）。板材长度可达 12m。

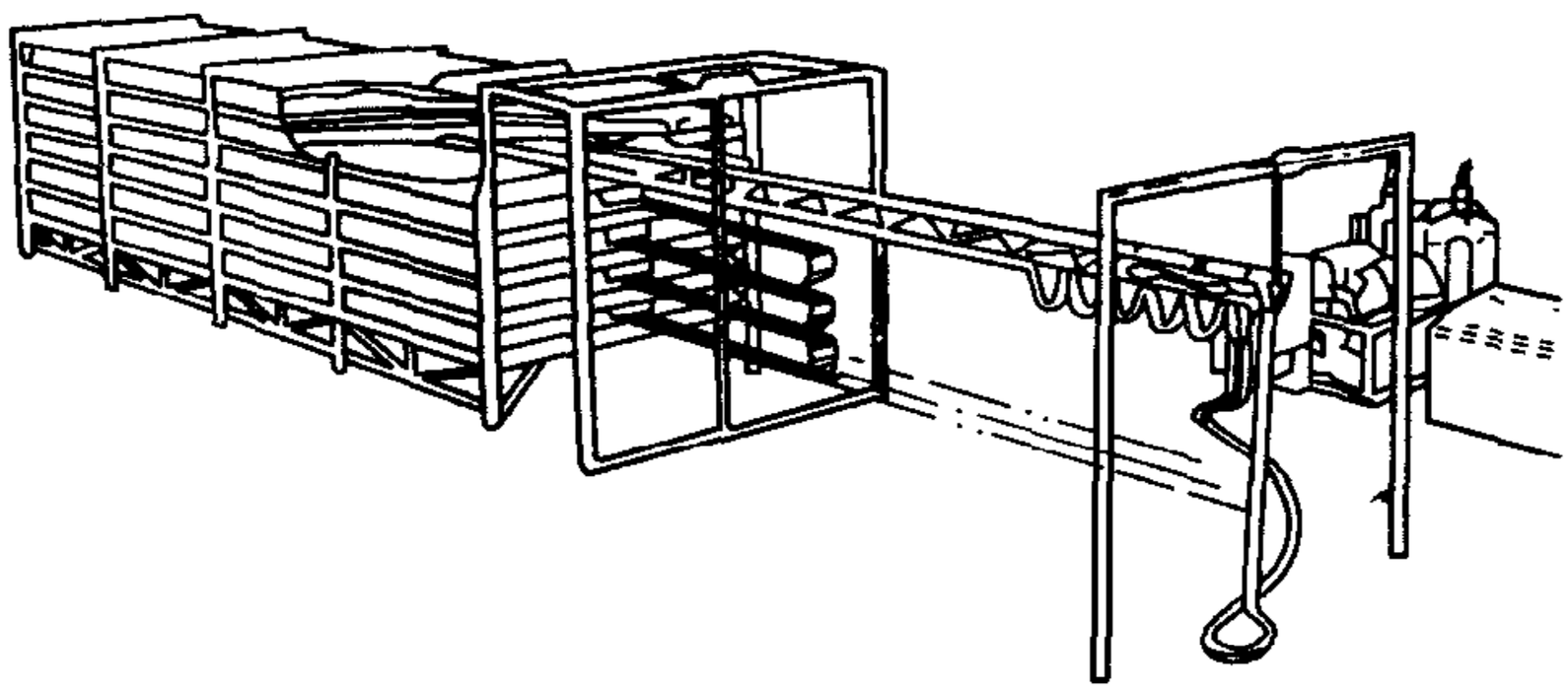


图 7-10　长板材压机注入法简图

(2) 垂直复合法　垂直复合法适用于制造大尺寸厚板材，如冷藏库所需的厚度大于 100mm 的复合板材。对于乳白时间较短、反应速度较快的泡沫塑料原料体系，垂直复合法不需要大输出量的发泡机。输出量为 40～150kg/min 的发泡机一般能满足生产要求，具体输出量视板材厚度和硬泡密度而定。

7.3.4.3　块料切割粘贴法

木工适用的锯、刨等加工方法均可适用于加工块状硬质泡沫塑

料。硬泡被加工成一定形状与尺寸后，粘贴上面层材料就成为复合板材。聚氨酯、环氧树脂、不饱和聚酯、聚乙酸乙烯等胶黏剂都能用于粘贴硬泡。粘贴前，要把硬泡表面切割时留下的粉尘除干净。减压吸除粉尘的方法较为有效。粘贴过程所加压力大小和加热程度随胶黏剂种类而异。有的胶黏剂内含溶剂，预先要鉴别这些溶剂是否会损坏硬泡和面层材料。玻璃纤维增强聚酯或环氧树脂等增强材料，能黏合于泡沫塑料上作面材。

块料切割粘贴的优点是：生产装置较简单，能制造曲面形板材，改变板材形状与尺寸均较方便与经济。制品常用作建筑物上曲线部分构件、船艇等运动器材。缺点是有边废料生成，浪费泡沫塑料坯料，增加一道粘贴工序比较麻烦，耗用劳动力费用较多。

7.3.4.4　复合板材的粘接性与绝热性

（1）泡沫塑料和面材的粘接强度　泡沫塑料和面材间的粘接强度的大小直接影响复合板材的使用效果。表 7-7 列出硬质聚氨酯泡沫塑料与面材的粘接强度。

表 7-7　硬质聚氨酯泡沫塑料与面材的粘接强度

泡沫塑料与各种面材的粘接强度/kPa	与面材相接触的泡沫塑料的密度/(kg/m^3)			
	30	80	160	320
铝	68.65	186.33	382.46	1078.73
玻璃	58.80	176.52	343.23	980.67
钢	78.45	196.13	431.49	1010.08
木材	117.68	196.13	421.69	1176.80

（2）复合板材的绝热效果　以钢板与硬质泡沫塑料复合为例，复合板材的导热性列于表 7-8。这里，面材钢板的厚度是 0.5mm。

表 7-8　钢板-硬质聚氨酯泡沫塑料复合板的导热性

复合板材总厚度/mm	热导率/[mW/(m·K)]
35	0.70
50	0.46
60	0.37
120	0.23

能用于生产板材的配方很多，现举一例。

配方	质量份
聚醚，芳香族二胺为起始剂，羟值 480mgKOH/g	93
蓖麻油	7
泡沫稳定剂	2.5
水	2.0
复合催化剂	0.4
阻燃剂	15
HCFC-141b(后加)	35
PAPI	180
泡沫塑料性能	
泡沫密度/(kg/m^3)	37.8
热导率/[mW/(m·K)]	25.2
压缩强度/kPa	208.5
拉伸强度/kPa	281.2
粘接强度/kPa	186.5
尺寸稳定性/%	
高温(100℃)48h	0.3
低温(−40℃)48h 长	−0.38
宽	−0.12
高	−0.22

7.3.4.5　管道绝热层

地区集中供热、石油输送等管道是由金属内管、硬质泡沫塑料绝热层和外套管（或保护层）组成的。外层可用聚乙烯、聚氨酯等材料制作。这种管道可在工厂预制，也可在现场加工。硬质泡沫塑料成型方法大致分为以下几类。

(1) 浇注　预制绝热管是由金属内管（输送管）和外管组成，并在两管之间以硬质聚氨酯泡沫作绝热层。制造这种地面绝热管的方法很简单，只需在内钢管和由聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯或石棉水泥制成的外套管之间的环状空穴里注入液体反应混合物发泡。

浇注成型是最普遍的方法，实际上是一种空腔内浇注硬泡原料液的方法。管道的内外管充当模具，故不必另备模具。图 7-11 是其制作原理。物料从一端注入，发泡时管道垂直、水平或倾斜放置

均可，微倾斜时效果最好。在这种状态下，反应物从下端灌进管内。实际生产中用这种方法可以加工长度达 16m 的管子。

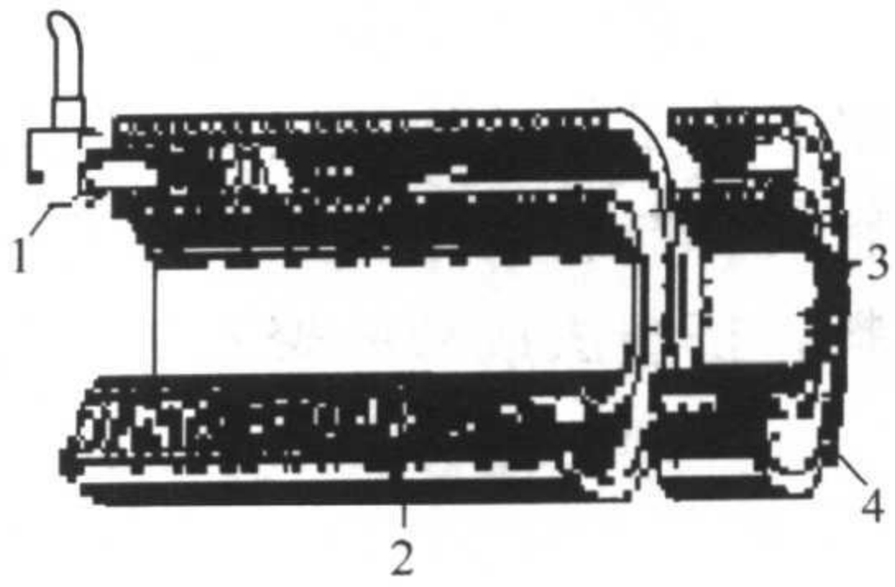


图 7-11　浇注法

1—混合头；2—反应混合物；3—内管；4—外管

对于较长的管道，宜采用所谓移动浇注法。这类成型方法，反应物料流经距离较短，能较均匀地分布在整个管道上，快速反应原料体系也能适用。通过移动混合头或拉动浇有反应物料的纸条来实现移动浇注（图 7-12 和图 7-13）。前一种在内外管空腔中伸入一小型能动的混合头，混合头均匀移动，硬泡原料均匀地注入腔内。后一种则是把反应物连续浇注到管外的纸条上，纸条均匀移入管内，这些原料随之进入空腔内发泡成型。

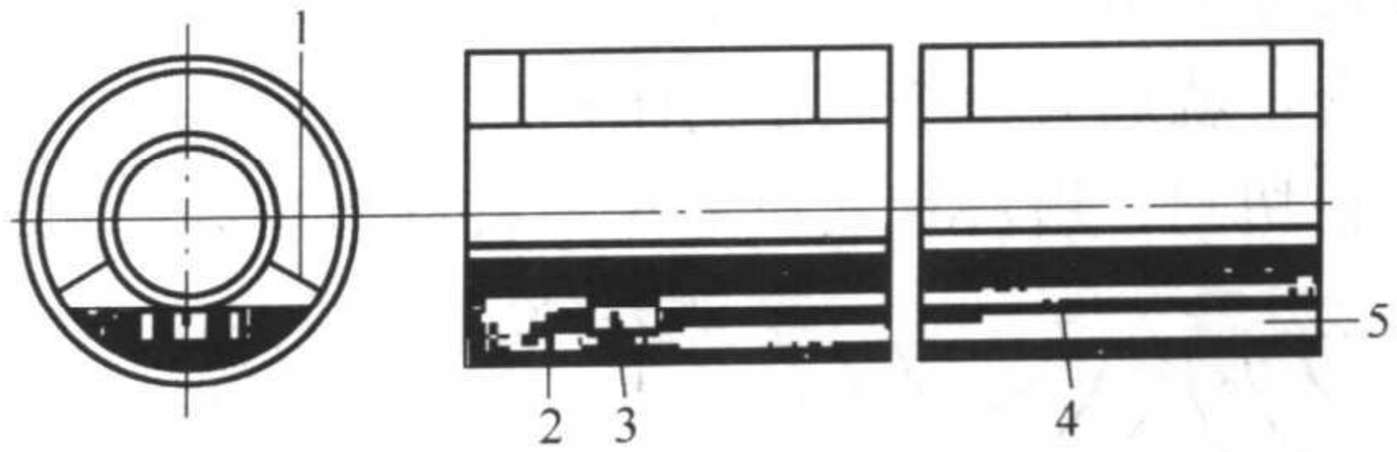


图 7-12　采用牵引式混合头的加工方法

1—间隔支架；2—排料管；3—混合头；4—供料管线；5—运动方向

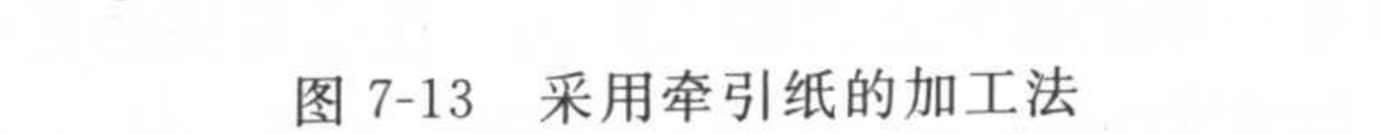


图 7-13　采用牵引纸的加工法

对于无外套管的管道，有一种较方便的连续发泡成型方法。管外有一条形金属或塑料片材，在片材卷合前，将泡沫塑料原料液浇注在片材上，片材卷合和发泡后，即成为具有硬泡绝热层的管道。

（2）喷涂　喷涂成型法适用于无外套管、大直径管道外制作硬

泡绝热层（图 7-14）。硬泡原料液喷在旋转着的管道外表面，混合头与管道沿轴向作相对运动。喷涂法制作的硬泡绝热层。表面不太平整。为了保护绝热层免遭损坏，必须用沥青绷带、玻璃纤维增强塑料复合材料或塑料涂层将其包覆起来。聚氨酯弹性体是很合适的材料，挤塑法成型的聚乙烯套管也能作保护层。

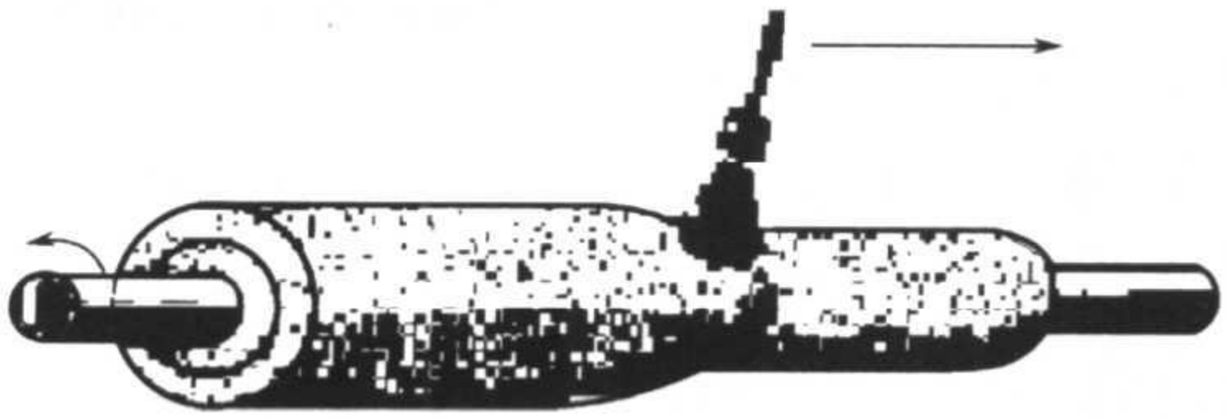


图 7-14　内管旋转而喷涂设备自动轴向运动的喷涂方法

（3）模塑半圆形预制件　用半圆形硬质泡沫塑料预制件作管道保温层是一种通用而简便的方法。生产厂按标准管径准备若干套模具，即可成批加工出一系列管径的预制件。使用时，把两个半圆形泡沫塑料对合，就成为一个完整的绝热套。

（4）块料切割　用块状硬质泡沫塑料可切割成一定尺寸的绝热层（图 7-15）。这种方法最大的缺点是泡沫塑料的损耗率高。为提高材料的利用率，可按直径大小如图 7-15 所示那样顺次排列切割。但是，不管如何排列，仍有一些材料不能很好利用。

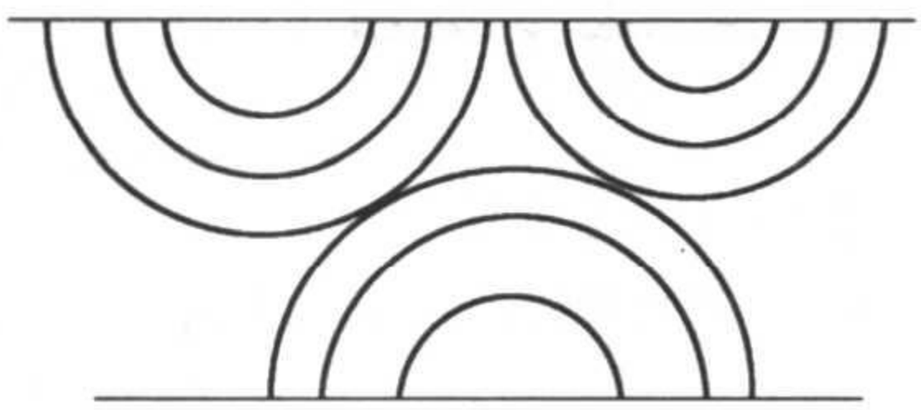


图 7-15　由块状泡沫塑料切割管道绝热层

（5）连续成型　管道绝热层的连续成型是一种比较先进的加工方法。连续成型的具体生产方式有若干种，但它们的基本原理是相似的。这里，举一个例子加以说明。

图 7-16 是硬质聚氨酯泡沫塑料管道保温层连续成型的示意图。由图 7-16 可以看到，泡沫塑料隔热层直径大小取决于心轴的直径。心轴上，连续地包上两层纸（即图上的内层纸），接缝处贴上密封

带。发泡机把原料喷注在薄膜或纸上后，带有反应液的薄膜或纸连续地包在内层纸外面，发泡后得到泡沫塑料隔热层。最外层，即泡沫塑料外面，套有一外套管，这样，泡沫塑料固化后能保持圆形和尺寸精确性。最后把制品送到切割机上，按应用需要，切成一定的长度。

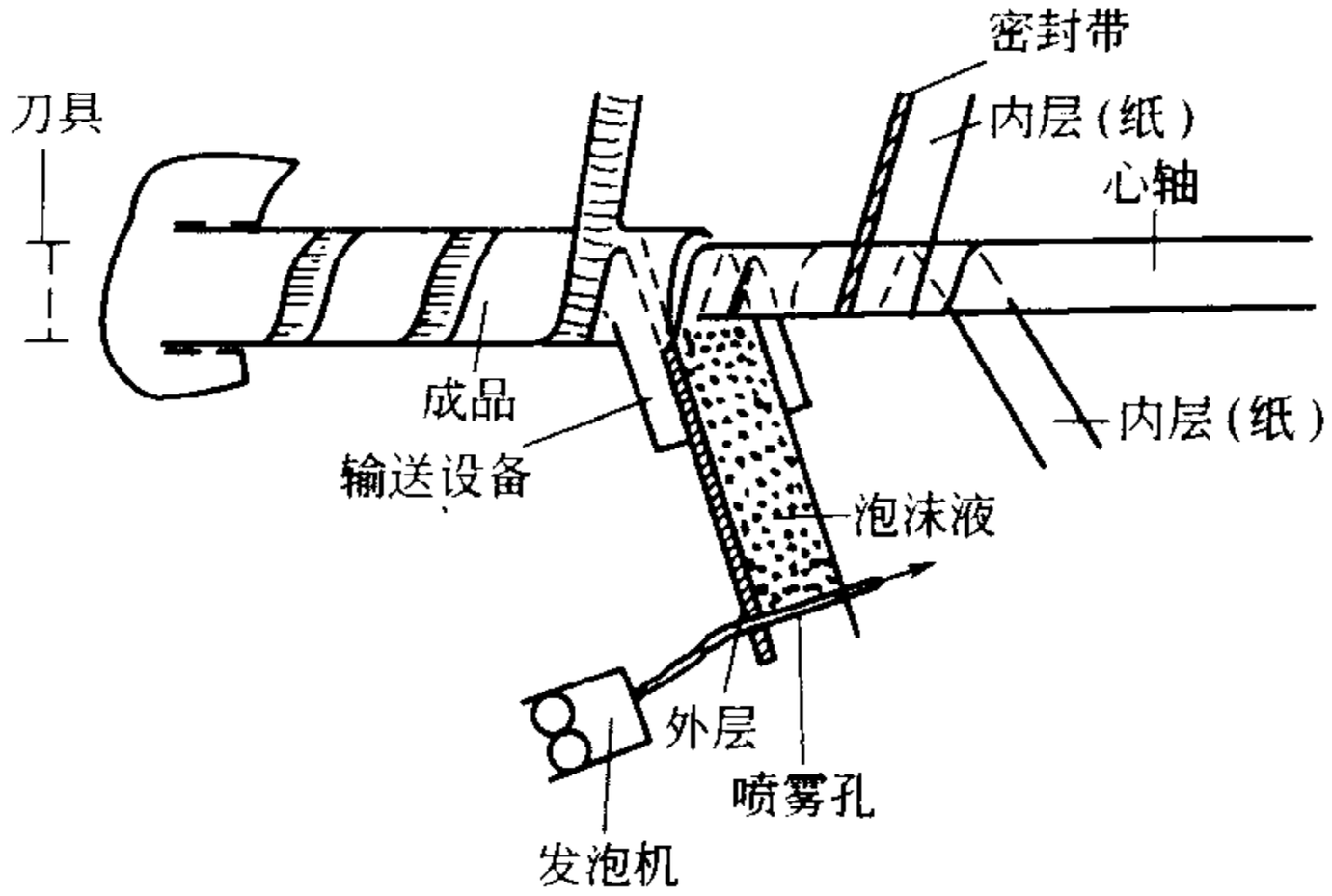


图 7-16　硬质聚氨酯泡沫塑料管道保温层的连续成型法

这种加工方法，每小时能生产 100～300m 制品，具体速度取决于泡沫塑料的厚度和管道直径。

除以上五种方法外，还有一些方法用于加工管道隔热层。如在两层套管间空隙中，注入泡沫塑料的原料，发泡后，空隙中充满泡沫塑料。这种套管式硬泡保温套，内层可是牛皮纸，外层是聚氯乙烯、铝箔等材料。套管断面处，一侧是劈开的，对面一侧则劈开一半，便于施工时很方便地将套管包扎在管道上。这种保温套管上还带有粘接带，包扎在管道上后，很容易粘成一个整体。

另有一种硬泡保温管道，是在被保温金属管道外，做上一层硬泡和一层保护层，如聚氯乙烯等。这样就成了带保温套的金属管道产品。

管道隔热层中硬质聚氨酯泡沫塑料的密度，是由应用上的要求确定的。根据应用时条件的不同，大致可分成两类。

① 地区集中供热系统的管道隔热层。人口密集的城镇采暖，

由热力系统集中供热较为适宜。这种地区集中供热系统，热水和130℃以下的过热水的管道都可用硬质聚氨酯泡沫塑料作为隔热保温材料。这种管道，相当大一部分埋设在地下，一部分则在建筑物内，考虑到地下管道承受地面车辆载荷的需要，同时，这种管道不能经常维修，要求使用寿命较长，所以，一般选用密度为 80kg/m^3 左右的泡沫塑料。

② 一般工厂，如化工厂的管道绝热保温层。这些管道不承受载荷，并有条件定期维修，对使用寿命的要求，相对地可以低一些。这种类型的管道绝热保温层的泡沫塑料密度一般在 30～50kg/m^3 范围。

7.3.5 结构泡沫与反应性注射模塑

硬质聚氨酯结构泡沫是指高密度、光滑而坚韧的外表皮与低密度泡沫芯同时形成整体的泡沫塑料。图 7-17 是它的密度分布情况。高密度表皮使结构泡沫具有良好的强度与硬度；低密度泡沫芯使它保留重量轻、导热系数小等优点。

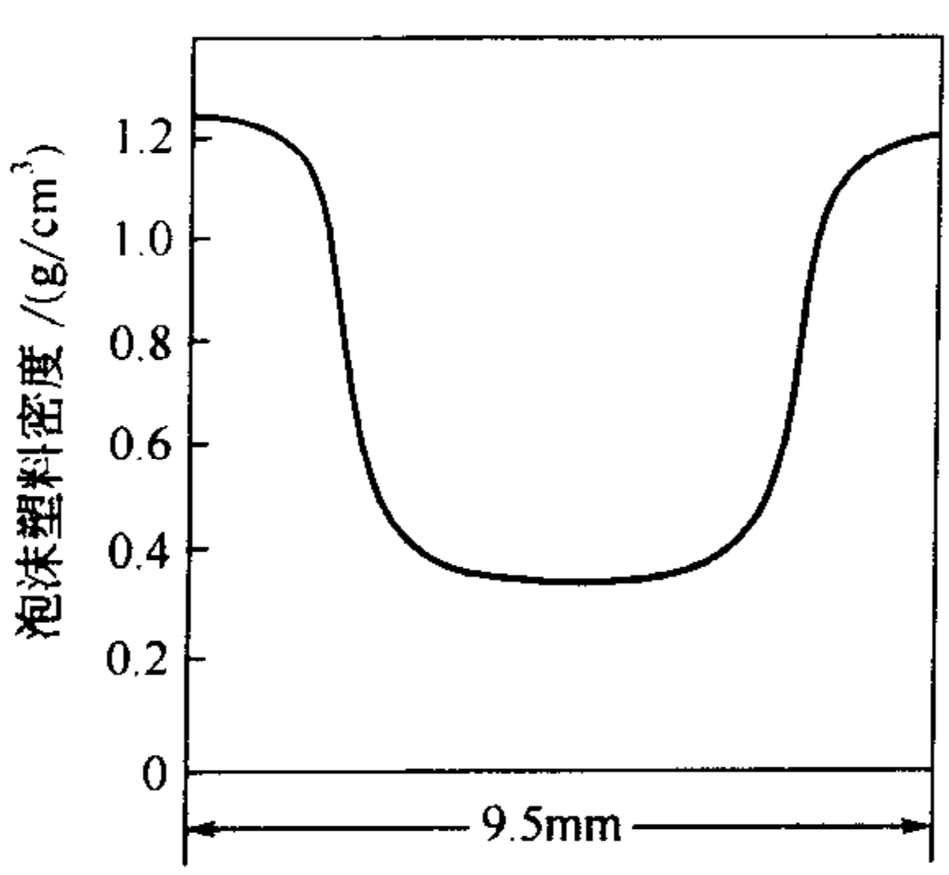


图 7-17 聚氨酯结构泡沫的密度分布

硬质聚氨酯结构泡沫可以部分代替木材、金属和其它塑料，制作家具，如椅子骨架、桌子；门框和窗框；收音机、电视机和打字机等办公用品的外壳以及运动器材，如雪橇等。它与木材比，不易腐蚀，成型容易；缺点是弯曲强度和冲击强度较差。与金属比，重量轻，隔热性好，不易生锈；缺点是能燃烧，强度差。与其它通用塑料比较，优点是加工设备费用低，能量消耗少，大型制件较易加工；缺点是原材料费用稍高一些。

硬质聚氨酯结构泡沫通常是用反应性注射模塑（简称 RIM）

加工成型的，就是把多种反应性较高的液体原料，通过混合头，注射到密闭的模具中去成型的方法。RIM 过程对原料要求是反应活性大，黏度小。

硬质聚氨酯结构泡沫的总体密度一般在 0.4～0.6g/cm^3 范围。

7.3.5.1　RIM 法生产硬质聚氨酯结构泡沫的优点

硬质聚氨酯结构泡沫和反应性注射模塑是现代塑料工业中极为重要的新产品和新工艺，有以下几个优点。

① 设备费用低　加工热塑性结构泡沫时，要把树脂加热熔化，并加入发泡剂，最适宜的成型压力是 167～343kPa。所以，若要生产大型制品，设备费用是很高的。硬质聚氨酯结构泡沫则在接近室温条件下发泡成型的，发泡压力为 392kPa 左右。所以，它的设备费用仅为热塑性结构泡沫的 1/2～1/3。

② 制件的密度在相当大的幅度范围内可以调节。

③ RIM 过程，一次注射量一般在 1g～50kg 范围，大型的可达 100kg，所以大小制品均能生产。而加工大型的热塑性塑料制件是很困难的。

④ 几分钟就可以脱模，劳动生产率高。

⑤ 生产过程中能量消耗少。

7.3.5.2　硬质聚氨酯结构泡沫的性能

硬质聚氨酯结构泡沫的性质取决于所用原料及制品的密度和厚度。它的典型性质列于表 7-9 和表 7-10。

表 7-9　不同密度的硬质聚氨酯结构泡沫的性能

泡沫塑料密度/(kg/m^3)	400	500	600
弯曲强度/MPa	22.1	31.7	41.4
弯曲模量/MPa	689	896	1103
压缩强度/MPa	5.5	12.4	19.3
拉伸强度/MPa	11.0	17.2	23.4
表面硬度(邵 D)	70	75	80
无缺口摆锤式冲击强度/(J/m)	213.4	298.2	384.0
热扭变温度(455kPa)/℃	82	89	96

表 7-10　不同厚度的硬质聚氨酯结构泡沫的性能

泡沫塑料厚度/mm	6.35	9.52	12.7
弯曲强度/MPa	35.8	38.6	41.4
弯曲模量/MPa	1379	1241	1103
压缩强度/MPa	13.8	16.5	19.3
拉伸强度/MPa	20.7	22.1	23.4
无缺口摆锤式冲击强度/(J/m)	346.7	373.4	380.0
热扭变温度(455kPa)/℃	83.9	90.0	96.0

注：泡沫塑料的密度都是 0.6g/cm³，表面硬度都是邵 D 80。

7.3.5.3　加工设备

硬质聚氨酯结构泡沫的主要加工设备是发泡机和模具，此外尚有模具开启和闭合装置、模具支撑和通风设备等。这里叙述一下发泡机和模具问题。

(1) 发泡机　低压型和高压型发泡机均能制造硬质聚氨酯结构泡沫。

低压发泡机设备虽然比较简单，但是原料在混合头内搅拌时间较长。射出后，必须用溶剂清洗混合头，操作不便。最近几年的发展趋势是以高压发泡机生产硬质聚氨酯结构泡沫。这种发泡机适合 RIM 成型。

高压发泡机内，原料进入混合头前是不断循环着，以确保温度的恒定。原料注入模具时，压力为 10～20MPa。高压发泡机的混合头体积很小，原料自身的高压能充分把各种原料混合均匀，然后，射入密闭的模具中去。注射完毕，混合头不必用溶剂清洗。人们称这种混合头为自清洁混合头。

高压发泡机中，原料的温度恒定在 20～40℃范围，具体温度应根据需要而定，但应精确到±1℃。计量精确到±1%。中小型发泡机的一次射出量是 0.5～12kg，大型发泡机的一次射出量是 10～100kg。

(2) 模具　模具设计的合理与否将直接影响制品的质量。设计与加工模具时，应考虑以下几个因素：

① 模具的材质与光洁度　钢、铝合金等材料适用于制造模具。

模具表面光洁度高的，制品表面光洁度也高。因此，根据制品的应用情况，模具表面应有足够的光洁度。发泡过程中，一般情况下，最高压力为 392kPa 左右。考虑安全因素，常常按 980kPa 计算设计模具。

② 脱模斜度和圆角　考虑到制品脱模时的方便，应设计脱膜斜度。一般情况采用 1.5°，如果可能的话，可采用 3°。

设计模具时制品的弯角绝对不能用尖角，应当设计成圆角。圆角的最小半径是 3mm，可能的话，还应适当加以放大。图 7-18 表示脱模斜度与弯角的正确与不正确两种情况。

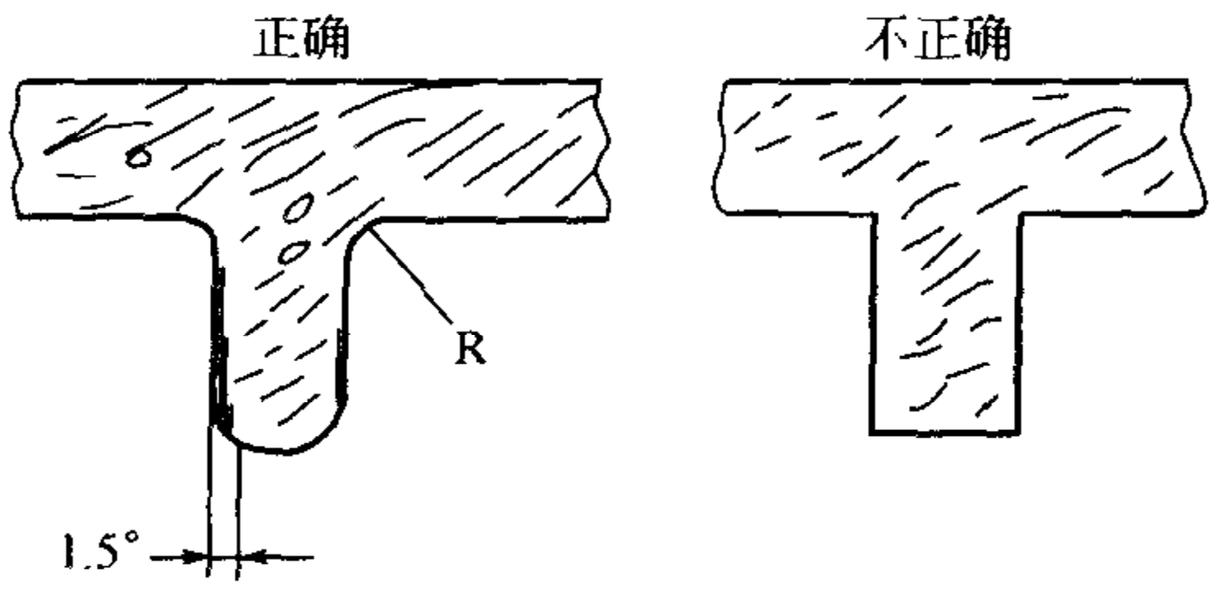


图 7-18　脱模斜度与圆角

③ 制品的厚度　根据生产实践经验，制品厚度过厚或太薄都不容易加工。大体上可以认为，最薄不要小于 4mm，最厚不要超过 30mm，一般制品的厚度都在 10mm 左右。同一件制品中，各部分厚度不要相差过大。

④ 加强肋　欲增高制品的强度与刚性，可增加制品的厚度。但是，这种方法必然导致制品重量加大，成本提高。实际上，不加大制件厚度，而加设加强肋是很有效的方法。加强肋的厚度不要超过制件的厚度。加强肋的位置应在泡沫上升方向，这样，不至于影响泡沫膨胀过程中气体的排出。图 7-19 中表示三种加强肋位置设计的正确与否。

⑤ 避免死角　原料进入模具后，不能发生乱流倒流现象，否则，不易得到高质量的制品。因此，模具中不能有死角，死角的存在将使原料返回，发生乱流现象。

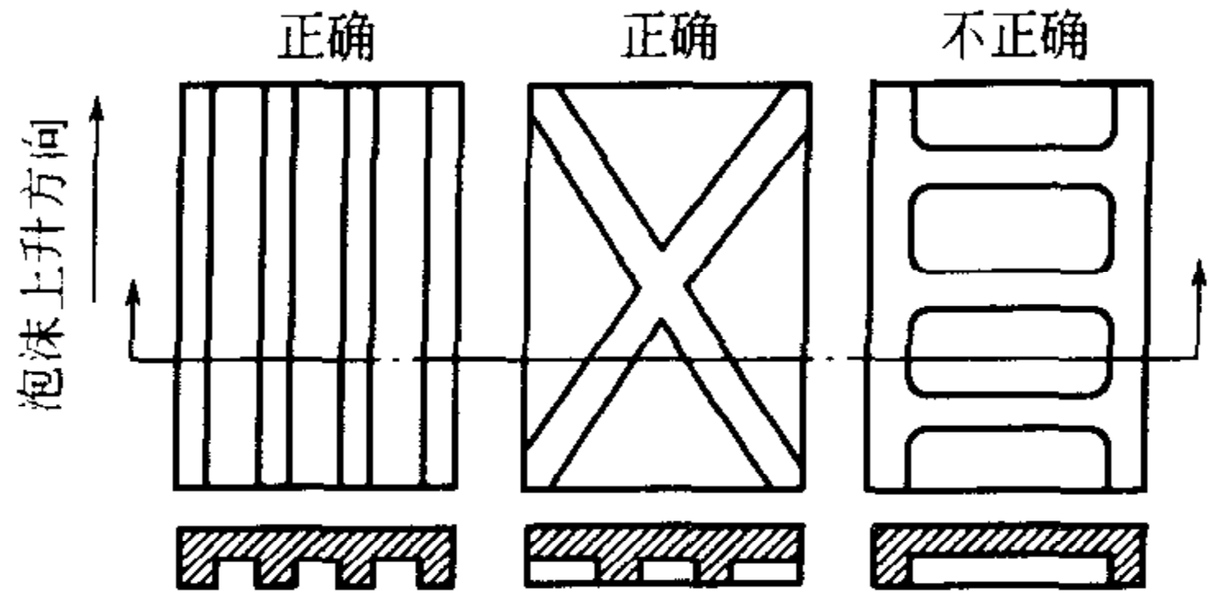


图 7-19　加强肋的位置

图 7-20 中，正确的模具设计，原料不发生倒流现象，不正确的设计，导致倒流现象的发生。

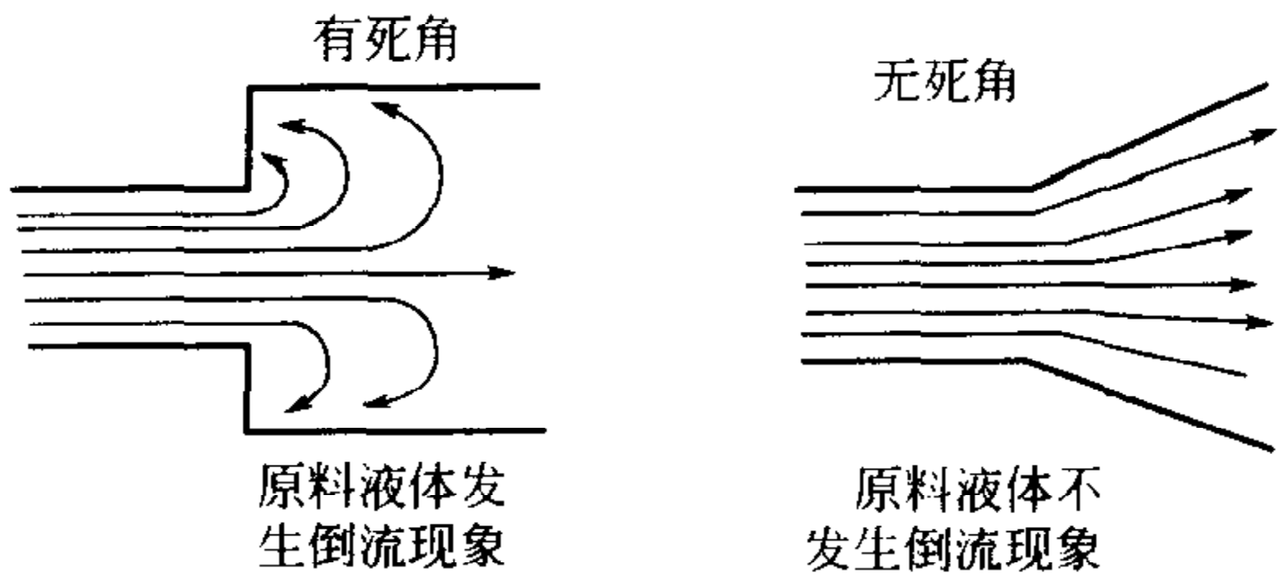


图 7-20　原料液体的流向

⑥ 其它　欲制得高质量的产品，模具温度的控制是极为重要的。模具内，可埋设温水管道。管道排列要均匀，不能过于稀少，否则，制品表皮不易平整。

此外，模具的注入孔和排气孔的位置与大小都是很重要的。这些，都要根据制品形状加以选择。排气孔可在模具的最高点或在模具的分开线上。另外，应注意选择合适的注入角度。

RIM 技术是 20 世纪 70 年代初开发并工业化的。它主要用于制造聚氨酯弹性体、微孔泡沫塑料和半硬质泡沫塑料，也用于制造硬质聚氨酯泡沫塑料制品。随后在 RIM 技术的基础上，开发了增强反应性注射模塑技术。在原料中，加入固体填料作增强剂，来提高制品的强度。这种第二代 RIM 技术和设备的开发，大大促进了硬质聚氨酯结构泡沫的发展。

7.4 冰箱用硬质聚氨酯泡沫塑料

早期，冰箱上所用的隔热材料是玻璃纤维之类的物质。后来，硬质聚氨酯泡沫塑料因隔热性能优异而得到应用，玻璃纤维被淘汰。表 7-11 列出了两种使用不同绝热材料、有效容量相等的冰箱的外部尺寸。

表 7-11 冰箱外部尺寸比较

内部尺寸		外部尺寸(包括门)	
		5cm 玻璃纤维保温	2.8cm 硬泡保温
高/cm	103	113	108.6
宽/cm	50	60	55.6
深/cm	46	58	53.5
体积/L	237	393	323

由此可见，用硬泡作隔热材料的冰箱，体积利用率较用玻璃纤维者高得多。

在能源日益紧张的当今社会，对绝热材料要求越来越高。作为冰箱生产的传统原料和配方都在不断的改进和调整。在异氰酸酯原料方面，它作为绝热材料的基本生产原料经历了三个阶段。最初，主要是用 TDI，但因 TDI 蒸气压大、挥发性强，在生产中对人体的毒性严重，故后来改用粗 MDI 和 TDI 混合使用。目前，绝热聚氨酯硬泡主要是用粗 MDI，使异氰酸酯毒性大幅度降低，成品刚性增加，初始强度和压缩强度提高，同时在生产中也有利于脱模。

在多元醇的选用上，现在主要使用黏度较低、官能度较高（达 3～5）的聚醚多元醇。这样既能满足强度和韧性的平衡要求，又能减少异氰酸酯的用量，使原料成本下降。

在保护臭氧层法规日益严格的今天，传统使用的氯氟烃发泡剂被禁用。目前取代 CFC-11 的全水发泡、戊烷发泡和 HCF 类发泡技术都已获得很大进展。美国在冰箱生产中主要侧重于使用 HCFC-245f 和其它 HCF 类发泡剂。欧洲主要侧重于使用戊烷类发

泡剂。

冰箱上所用硬泡，有特定的技术要求。以下就有关问题讨论。

7.4.1 流动性

从原料到硬泡，体积增大 30 倍左右。化学冰箱壳体夹层形状复杂，容积也越来越大，泡料从灌注点到冰箱的远端，需要流动很长一段距离，故原料体系应具有较高的流动性。随着化学反应的进行，反应混合物的黏度越来越大。泡沫必须在凝胶时间（又称纤维时间）前完全充满空间。一般认为，纤维时间的 90%是流动时间的上限。纤维时间后，泡沫若再上升，泡孔结构沿着上升方向伸长，性能劣化。

冰箱用硬泡的原料流动性也不能过高，流动性过高的弊病在于：初始黏度过低，容易泄漏；固化速率降低；发泡剂逸出过多，泡沫最终密度增高。

7.4.1.1 流动性测试法

实际生产过程要求泡沫流动性必须适中。某些冰箱生产厂，以在冰箱中实地灌注方法来评定原料的流动性。流动性良好与否以整个空间是否充满泡沫、泡沫的密度、压缩强度、热导率、尺寸稳定性等来决定。这种方法成本很高，因此，有必要建立实验性流动测试法。实验性流动测试法有几种，其原理基本相同。现分别介绍之。

（1）兰芝（Lanze）模测试法　兰芝模是 Bosch 公司设计的，又称 Brett 模，现已逐渐成为一种标准测试工具，专门用于冰箱原料的流动性。

模具内腔尺寸为 5cm×20cm×200cm。模具设有温度控制装置。评价实验时，模具垂直放置（即 200cm 为向上方向）。把温度恒定的 500g 泡沫原料注入模具，熟化后，取出泡沫。测定泡沫升起高度、上升方向几个高度横截面处泡沫的密度及整个泡沫的平均密度。密度分布均匀，泡沫上升高的体系则流动性好。流动性可以流动系数表示，即 H/G。H 为泡沫高度，G 为泡沫重量。所以，

H/G 数值高，则表示流动性好。另外，密度分布均匀程度可以分布系数 S 表示之，即

$$S=\sqrt{\frac{1}{n-1}\Sigma(X_i-X)^2}$$

式中 n——试样块数，自下而上每隔 10cm 锯开一块泡沫，共分成 19 块；

X_i——每块泡沫的密度；

X——整体泡沫的平均密度。

一种结构相似的垂直爬升模具结构示意图如图 7-21 所示。

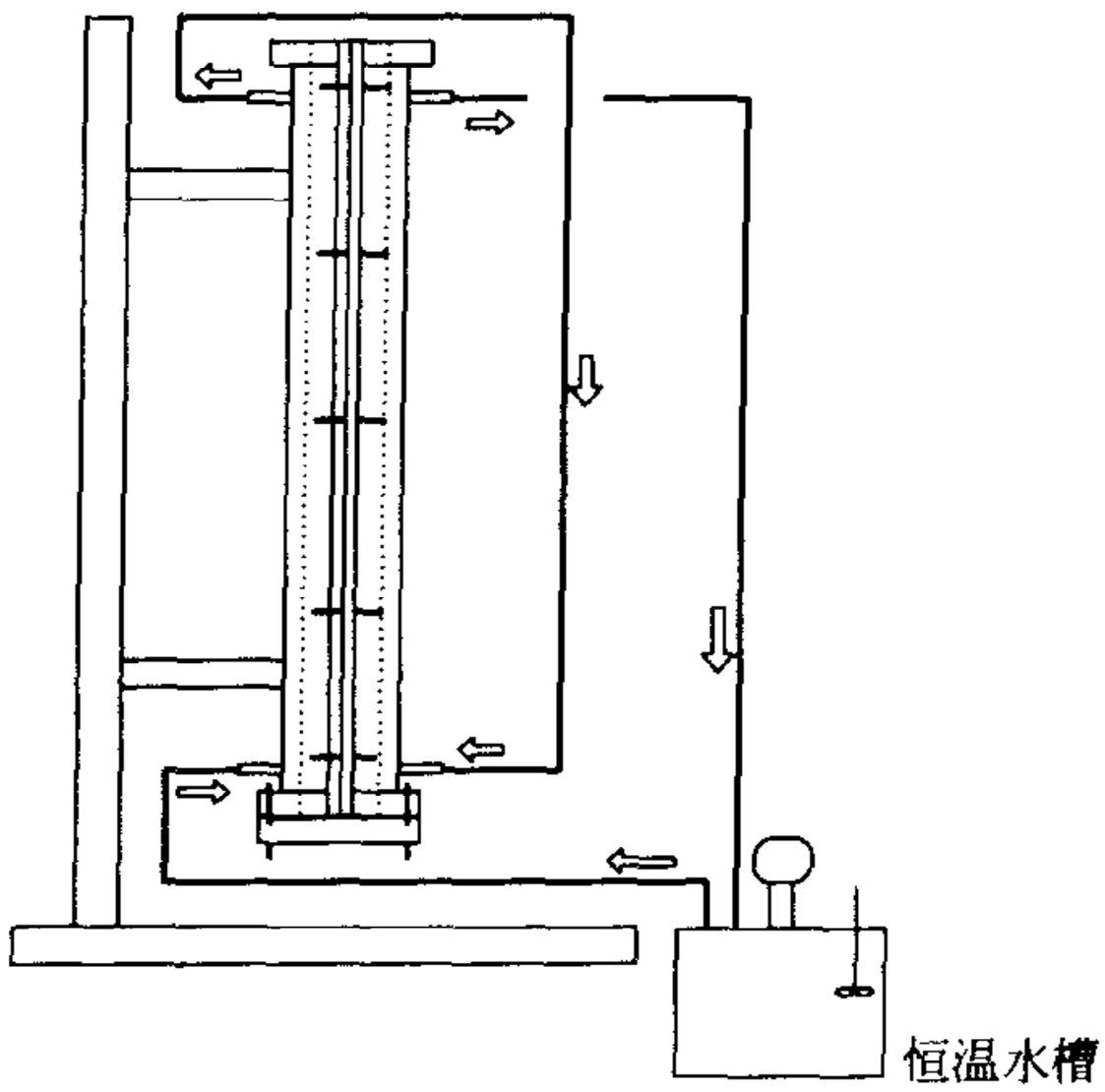


图 7-21 垂直爬升模具结构示意图

（2）倾斜模测试法 这是日本东曹公司所用的方法。模具、原料恒温于（40±1)℃。浇料及泡沫固化后，脱模。以泡沫长度，即流动距离来衡量泡沫体系的流动性。测定整块泡沫密度后，把泡沫沿着上升方向分成 10 块，每块均为 10cm 长。分别测定这些小块泡沫的密度，目的是求得密度分布。分布均匀者为流动性好的原料。试验样品尺寸见图 7-22。

（3）软性塑料管流动性测试法 如图 7-23 所示。这是一种简易的流动性测试方法。用于日常生产中的质量控制，较为简便。

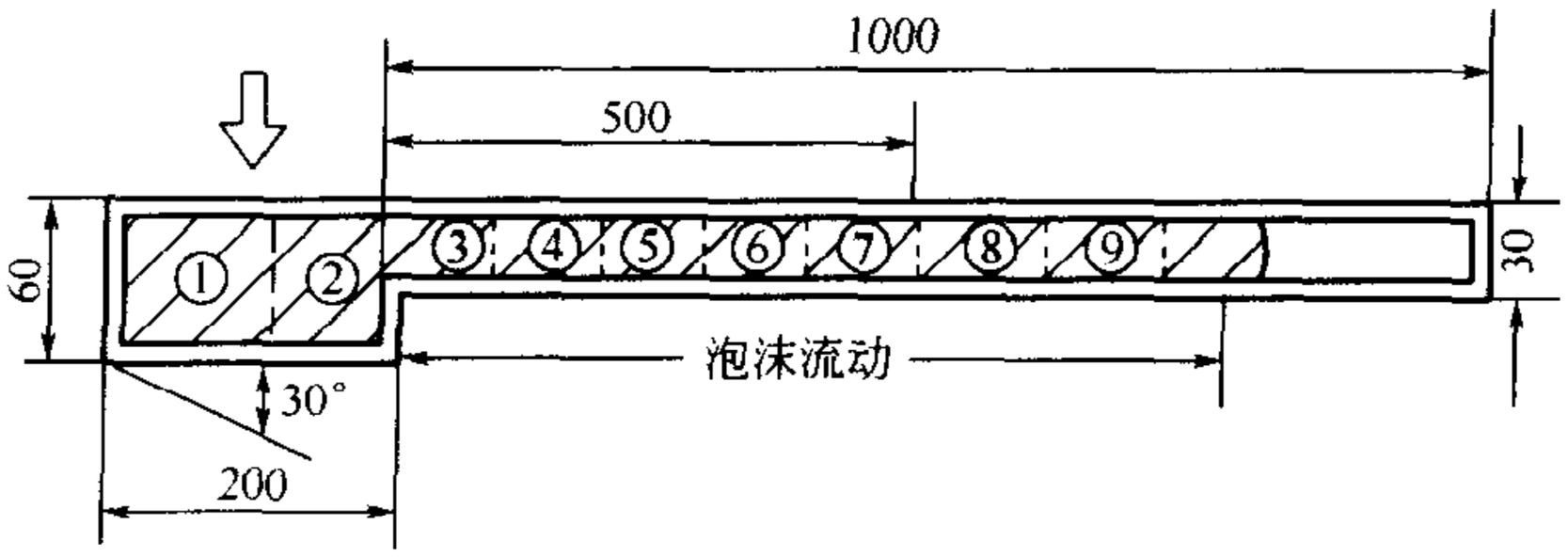


图 7-22　倾斜模流动性测试法

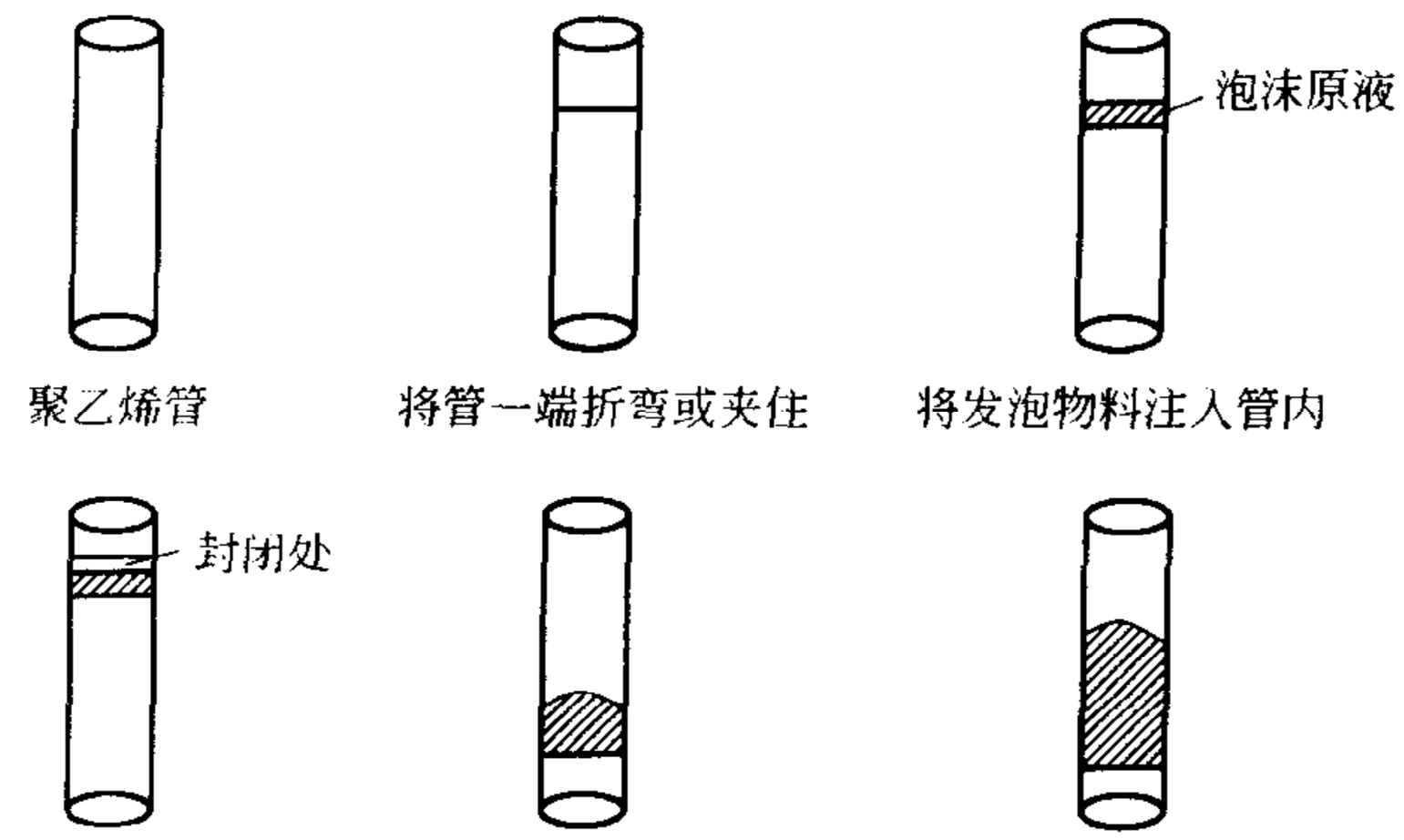


图 7-23　软性塑料管流动性测试法

用一直径约为 10cm、长 1.75m 的聚乙烯管，将管的一端折弯（或夹住），其上部撑开。将恒温在（21±2）℃的发泡原液倒入软管上部，封住上端，把管子倒转，泡沫沿管上升。

测定管中泡沫的质量 G 及高度 H，以 H/G 表示流动指数。

还有很多方法可测定流动性，如中间设置挡板的 L 形模；一侧装有透明板的模拟冰箱装置等。这些方法的原理与前面提到的三种方法相近。

7.4.1.2　影响流动性的因素

影响流动性的决定性因素是反应原液的化学特性。

现比较两体系原液：体系 1 原液一开始黏度较大，且黏度增长

很快。体系 2 则相反，初始阶段黏度增加很少，利于物料的流动及充满空腔；后阶段，黏度增长很快，泡沫流满空腔后即迅速固化。所以，体系 2 原料优于体系 1（图 7-24）。

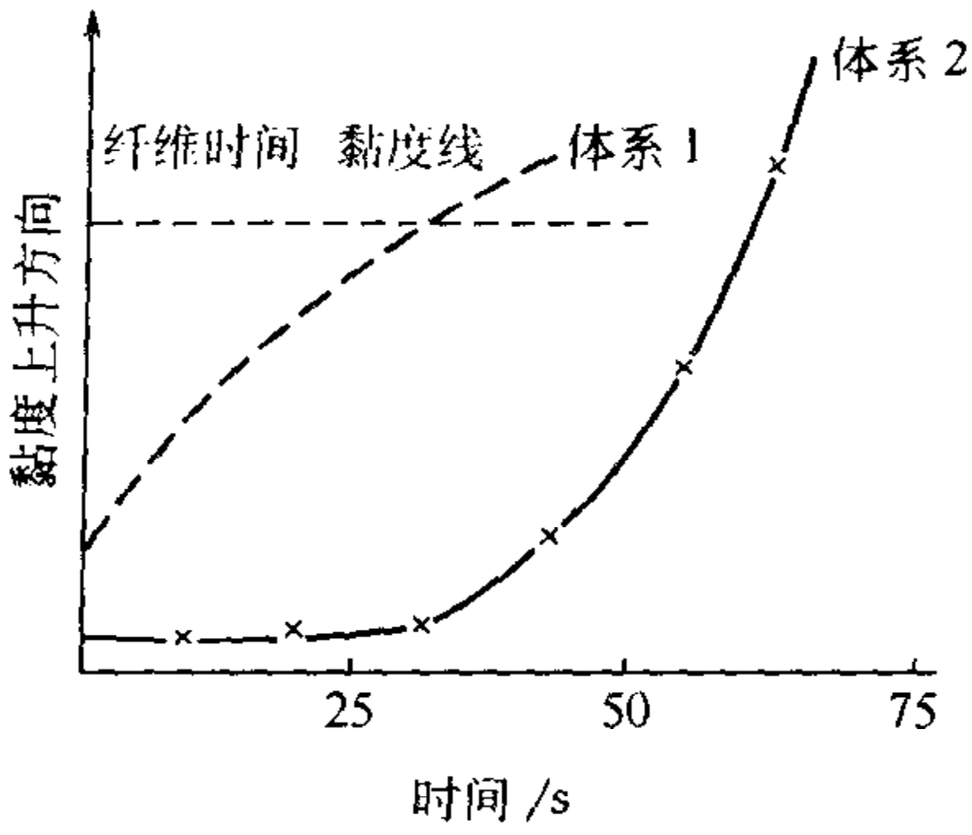


图 7-24 泡沫升起过程中的黏度变化

原料的化学特性取决于以下诸因素。

（1）聚醚多元醇 聚醚多元醇的性能是一关键性因素。聚醚的起始剂、分子量、环氧丙烷与环氧乙烷的含量及序列结构都有影响。它们不仅能影响发泡反应物料的初始黏度，而且还能加快发泡反应时物料的黏度，从而影响泡沫的流动性。在一定范围内，聚醚多元醇的官能度越大，黏度越高，与其它物料互溶性相对较差；而聚醚多元醇起始剂官能度较低时，泡沫流动性好，但压缩强度等性能相对较差。硬泡用聚醚多元醇的黏度随羟值的升高而增加，聚醚多元醇羟值高时，一般物料发泡时的初始黏度较高，发泡流动性不佳；羟值较低时，发泡流动性好，但泡沫制品的压缩强度较差。另外，由于起始剂的官能度和结构不同，所制得的聚醚黏度也大不相同，这也将是影响泡沫流动性的因素。有关生产厂商都有各自的关键技术。

例如，Dow 化学公司的聚醚 Voranol RST441 与 Voranol RST461，用于冰箱硬泡，泡沫塑料性能比较如表 7-12 所示。

表 7-12 不同聚醚制得的聚氨酯硬泡性能比较

聚醚多元醇种类	Voranol RST441	Voranol RST461
泡沫自由上升密度/(kg/m^3)	21.1	20.6
模塑泡沫密度/(kg/m^3)	29.0	29.0
密度分布系数	1.63	0.966
收缩性(−20℃)	微收缩	不收缩

上述两种泡沫，整体密度虽几乎相等，但由于流动性不同，造成密度分布系数不等，Voranol RST461 的泡沫密度分布数均匀，低温下不收缩，另一品种泡沫则收缩。

（2）粗 MDI　粗 MDI 是一种混合异氰酸酯，含 50%左右的 4,4′-MDI。4,4′-MDI 含量高者流动性好，平均官能度低者泡沫料液流动性好。

（3）泡沫稳定剂　泡沫稳定剂一般为 Si—C 键非水解型聚硅氧烷-聚醚共聚物。泡沫稳定剂结构中既存在亲水基团又存在疏水基团，它不仅能对聚醚、发泡剂和其它助剂的混合时提供乳化作用，而且对反应初期成核过程起稳定作用和改善作用，反应后期它还能使膨胀的气泡稳定，提高发泡剂气体的保留量，并使与流动性有关的性能达到最优。所以它能影响流动性。

泡沫稳定剂的分子量、聚硅氧烷与聚氧化烯烃的比例、分子结构、支化程度与泡沫原料流动性均有关。例如，随着聚硅氧烷-氧化烯烃嵌段聚合物分子量增加，开始时流动性增加，但增大到一定程度即无明显的影响。

值得注意的是：泡沫稳定剂的专用性很强。某种泡沫稳定剂适用于某一原料体系，未必对其它体系适用。当采用极性较小的匀泡剂时，流动性好，泡孔细腻，但泡沫压缩强度相对较差；当采用极性较大的匀泡剂时，泡沫压缩强度相对较好，但流动性较差。

（4）催化剂　发泡体系的流动性与催化剂密切相关，需要选择合适的催化体系以调整乳白到凝胶的时间间隔，改善物料的流动性。发泡过程一般可分为两个方面：一方面是化学反应，在发泡反应初期，主要是线性分子链增长，黏度相对较小，泡沫流动性好。出现凝胶时，也就是大分子开始交联，黏度陡然增大，泡沫流动性迅速降低，泡沫受腔壁的摩擦阻力，流动困难。另一个方面是物理过程，发泡剂吸收反应放出的热量而汽化，泡沫物料膨胀。如果发泡初期链增长反应放热量较大，发泡剂汽化快，使黏度较低的物料迅速发泡，在纤维时间出现之前充满模具，发泡流动性就好，泡沫密度分布均匀；相反，如果反应初期链增长反应放热量低，发泡剂

汽化慢，泡沫上升慢，当纤维时间出现时，泡沫还未充满模具，大量发泡剂在快凝胶时继续发泡，这时泡沫流动性很差，泡沫体密度分布就不均匀。图 7-25 是以倾斜模测试法比较各种催化剂对流动性的影响。试验时，除催化剂外，其它原料都相同。

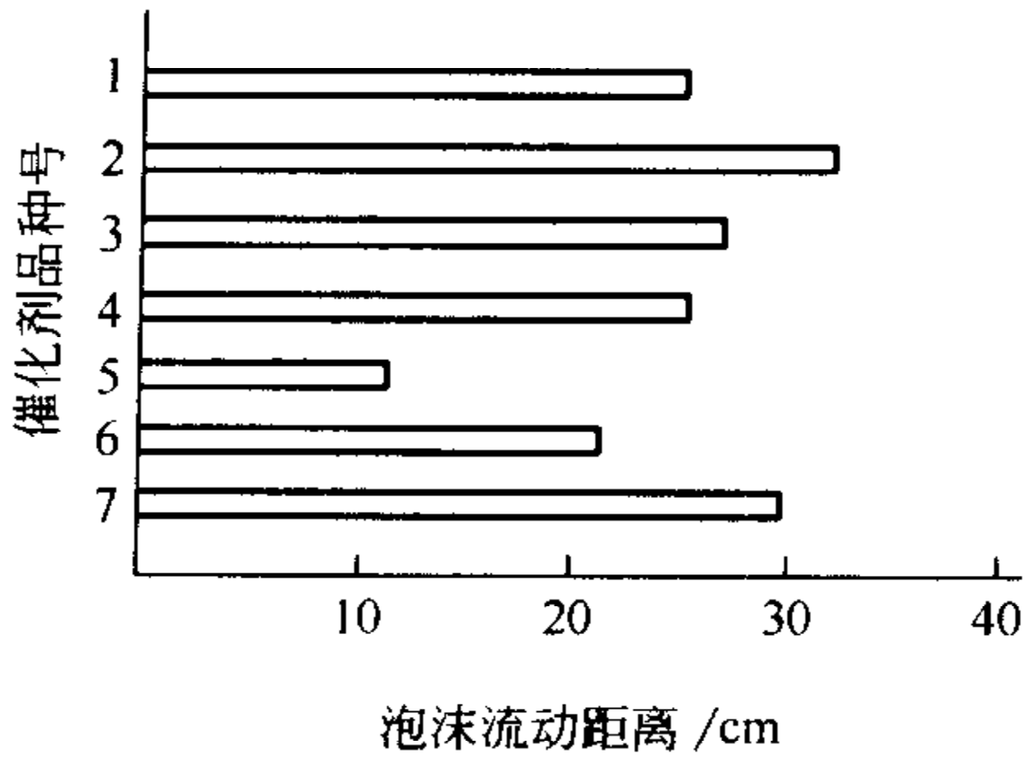


图 7-25　催化剂品种对流动性的影响

另外，延迟催化剂有延迟泡沫体系初始阶段黏度增高的作用，因而能提高泡沫的流动性。

(5) 发泡剂　发泡剂的用量对泡沫原液的流动性有明显的影响。各种发泡剂的情形各不相同。另外冰箱用硬泡原料中，常常加入少量水。水量在聚醚多元醇用量的 2%以内时，对流动性无明显的影响。

尚有其它一些因素也能影响流动性，不再一一细述。

7.4.2　脱模性

冰箱生产厂家为了提高生产效率，都希望冰箱生产时的脱模时间越短越好。目前冰箱生产厂家的脱模时间多在 6～7min，这就要求泡沫必须在 6～7min 内能够完全固化定型，否则会引起泡沫膨胀，使冰箱脱模后发生形变，从而影响产品质量。因此在冰箱和冷藏箱生产中，如何保持箱体尺寸、外观形状不变形，历来是个受人注意的问题。聚氨酯硬泡发泡过程中的膨胀作用将导致冰箱的内压升高。作用力若过大，特别在箱体过早离开夹具脱模情况下，泡沫的这种余压会使箱体尺寸变化。

脱模性这一概念包括脱模时间长短及箱体变形与否等因素。随着生产技术的进步，新式的生产线泡沫成型周期越来越短，脱模性就更加显得重要。脱模性受化学与工艺两方面因素所左右。

利用兰芝模，可评定脱模性。首先，用此模发泡，选出刚好充

满兰芝模且密度最小的试样。此密度称为最小填充密度。然后，把2m高的最小填充密度泡沫的上半段，分割成10cm高的一块块试样，这些小块试样密度并非一致。把各小块放在低温环境中，如−25℃冷冻。冷冻试验后，从这一块块试样中选出密度最小而不收缩的泡沫。这块泡沫的密度称为冷冻稳定密度。为评价泡沫体系的脱模性，须制作若干块冷冻稳定密度泡沫板。脱模后，定时测板厚度。以厚度变化大小来衡量脱模性。影响脱模性的因素很多，现分别加以讨论。

7.4.2.1　成型工艺参数

(1) 过填充率

各种原料体系都有其最小填充密度，但实际灌注冰箱时，都采用过填充浇料法。过填充量为10%～15%。过量的原因是：自由发泡时，泡孔沿上升方向拉长，与此呈垂直方向的压缩强度明显降低。而过填充时，泡孔拉长程度减轻，较接近球形，压缩强度的各向异性程度明显降低。另外，生成的泡沫密度不至于低于冷冻稳定密度。但过填充量也不能太高，因为在脱模时间相等时，过填充量大的泡沫板，厚度变形量大。详见图7-26。

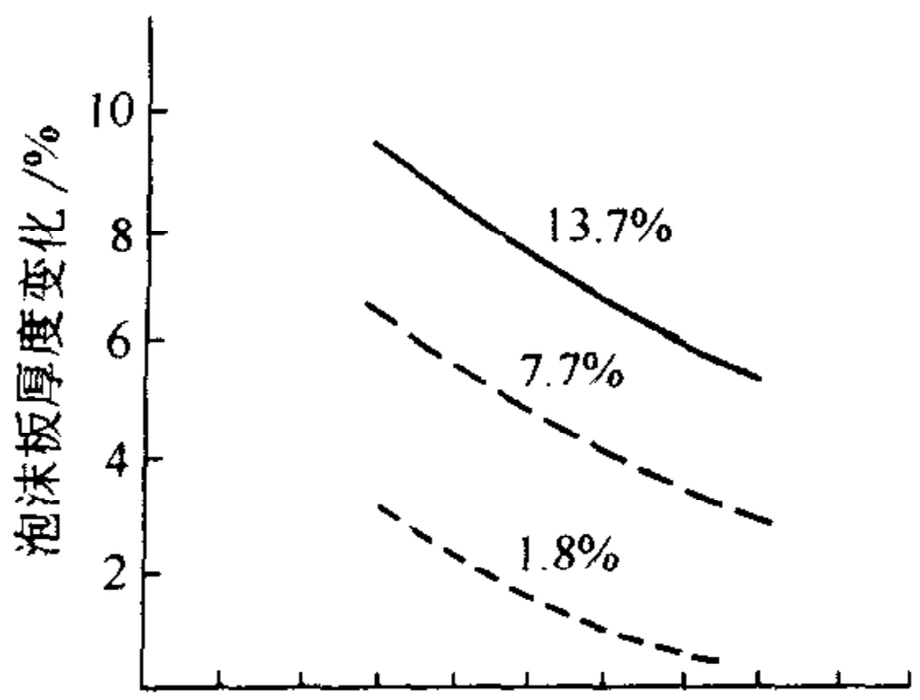


图7-26　过填充率对脱模性的影响

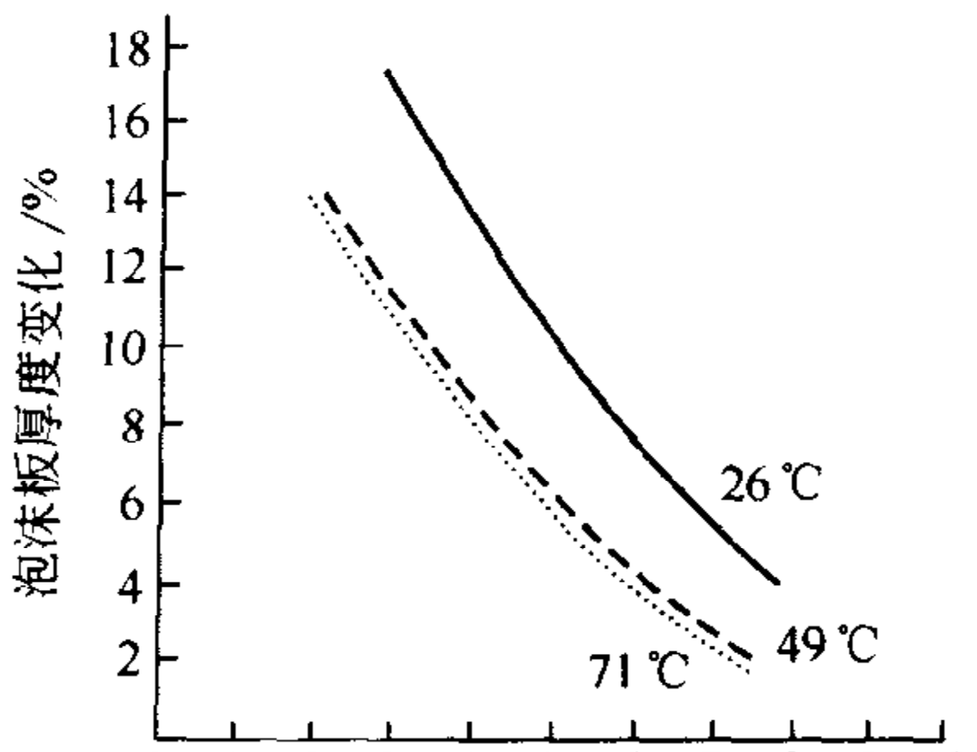


图7-27　温度与脱模时间的关系

(2) 泡沫厚度　用同样的方法，可研究泡沫厚度的影响。对于同一原料体系，当过填充率、脱模时间等相等时，板厚者尺寸变化

率大。因此，在较厚的腔体中发泡时，固化时间要长一些。

（3）模具表面温度　图 7-27 中三条曲线说明，模温由 71℃降至 49℃时，脱模性变化不大，但降至 26℃时，则板厚变化率明显增大。

上述讨论说明，冰箱生产中，除原料与环境温度宜保持恒定外（前者一般为 18～22℃，后者为（25±2)℃最理想），其它条件均应加以严格控制。夹具温度应尽量恒定于 35～40℃。过填充量可由高压发泡机计量装置控制。根据冰箱的厚度，确立合适的脱模时间。

由于过填充，对冰箱壳体会产生压力。压力大小究竟多少？说法不一。一般认为是 35～50kPa。为安全起见，设计夹具时应考虑耐受不小于 100kPa 压力。

7.4.2.2　化学因素

（1）聚醚多元醇　这是影响脱模性的一个关键性因素。不同品种聚醚所得泡沫，脱模时间相等时，板厚变化率差别很大。性能差的品种，泡沫甚至发软。冰箱生产中，应选用初始强度高的聚醚原料体系，如胺基聚醚多元醇类。

（2）异氰酸酯　粗 MDI 活性较高，所得泡沫易脱模。不少生产厂对冰箱用异氰酸酯做了精心研究。

（3）催化剂　催化剂对硬泡脱模性有一定影响。一般情况下，在不影响流动性的前提下尽可能缩短拉丝时间到固化时间的间隔。

其它因素，如发泡剂品种及用量也有一定影响。

为了快速测得所需的脱模时间，可对兰芝模做一定改进。以水压夹代替原螺栓夹，由仪表系统测得泡沫成型过程中的压力变化。发泡初始阶段，压力上升较快。后来，当泡沫强度超过发泡剂气体对气泡壁压力时，则模具所受压力降低。可以把压力降至最高值的 80％设为最短脱模时间。实际脱模时间可略延长一些（见图 7-28）。

试验证明，这种评价方法与实际生产情况相对应。

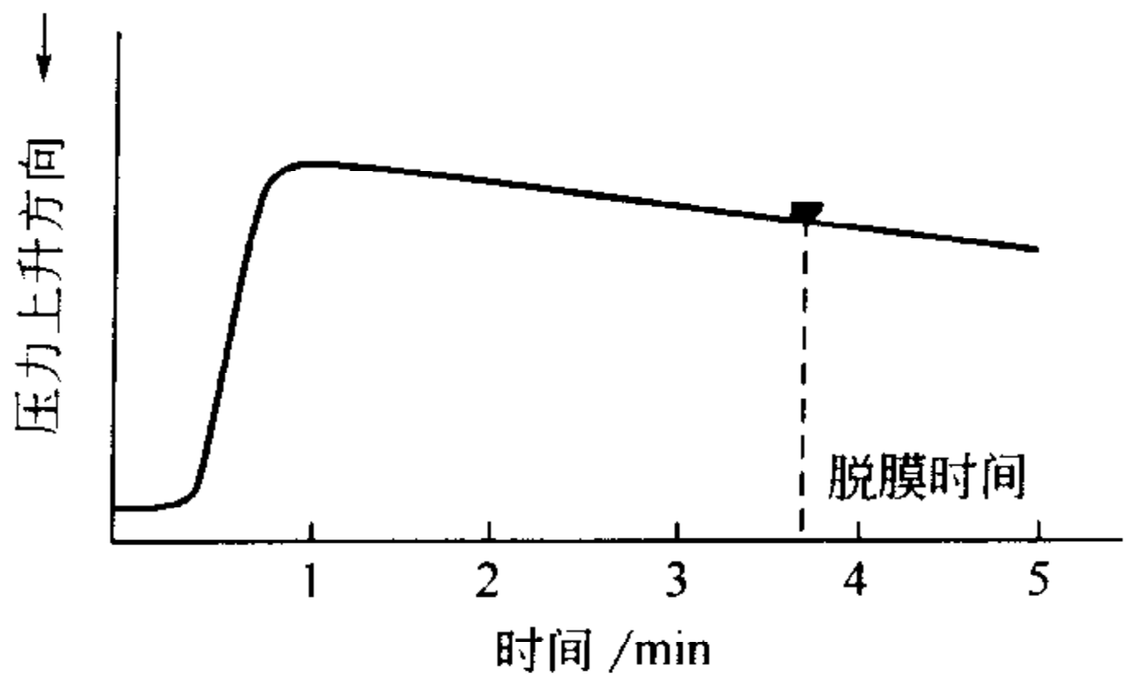


图 7-28　发泡压力与时间的关系

7.4.3　冰箱组合料及硬泡性能要求

7.4.3.1　组合料性能

冰箱结构特点和发泡机特性决定了对所用组合料（原液）的性能要求。前面讨论的流动性和脱模性就是这方面的要求。冰箱型号不同，对原料性能要求略有差异。用高压发泡机发泡时，原液的反应特性大致是：

乳白时间：8～11s　　纤维时间：45～75s

不黏时间：60～95s　　脱模时间：4～8min

聚醚组分（即组合聚醚）的黏度以 300mPa·s 左右为宜。

7.4.3.2　泡沫体性能要求

冰箱用硬泡的性能要求见表 7-13。泡沫与箱体钢板及内胆 ABS 塑料等材料粘接要牢固。要求泡沫塑料与冰箱壳体材料之间的粘接强度超过泡沫自身的破坏强度。

表 7-13　冰箱用硬泡的性能

项目指标	较先进水平		一般水平	
泡沫密度/(kg/m^3)	自由发泡 22～26	箱体浇注 30～34	自由发泡 26～30	箱体 34～39
压缩强度/kPa	＞150		＞100	
尺寸稳定性/%	0.1		＜1	
导热系数/[mW/(m·K)]	0.017～0.020		＞0.020	

注：尺寸稳定性指－25℃、168h 后的平均线性收缩率。

硬泡的粘接性如下：

粘接物：	着色钢板	不锈钢板	铅板	ABS塑料
粘接强度/kPa：	200	150	150	140

模具温度过低、料液注入量过少、设备计量误差大、配方失调、反应速度过慢、泡沫收缩等因素都会影响泡沫的粘接性，生产中应加以注意。

7.4.4 高压机械发泡与手工发泡比较

了解冰箱上硬泡性能好坏最直观的方法是破坏冰箱。然后，分若干测试点，测定性能。目前，已有冰箱厂采取这种办法。然而，这种办法代价昂贵，只适用于抽样检查。在新品种原料试验阶段，如何由手工自由发泡最有效地过渡到高压机械发泡，这是一个现实的问题。

有条件的话，应充分利用流动性、脱模性等试验装置。若无条件，就应注意比较高压机械发泡与手工发泡反应特性的差异。

手工自由发泡，一般在环境温度下，如25℃左右，把原料装在塑料烧杯里，以1500～3000r/min转速的搅拌机，搅拌8～10s，然后把料倒入模具内发泡。高压机械发泡时，贮罐内原料温度控制在20℃左右，误差范围为±1℃，模具为40℃左右，原料经高压撞击式混合（压力约为15MPa）后立即浇料，混合时间约为1s。采用同一原料，手工发泡与高压机械发泡的反应特性是有差异的。高压机械发泡比手工发泡反应时间有所缩短。一般来说，它们的差值为：乳白时间2～5s，纤维时间15～25s，不黏时间15～25s。

所以，欲满足高压发泡机上对原料的反应特性要求，手工小试发泡调节配方时，反应速度要相应减低。其主要原因在于：高压发泡机仪表上所指示的料温实际上是进混合头前的温度，物料输入混合头，经高压撞击式混合，动能转化为热能。经计算，料温可上升约7℃。另外，高压撞击式混合效果远远超过手工发泡中桨叶式搅拌的效果。物料分子间混合分散得好，则大大加快了反应进程。

综上所述，欲制得性能优良的冰箱用硬泡，化学、工艺、机械

等因素都是很重要的。

7.5 硬质聚氨酯泡沫塑料 CFC-11 的替代技术

7.5.1 CFC 在硬泡发展历史所起的作用以及对环境的影响

硬质聚氨酯泡沫塑料生产中，除用化学发泡剂水与异氰酸酯反应生成二氧化碳进行发泡，为了降低密度或提高绝热效果，一般还采用物理发泡剂。有些硬泡配方则完全靠物理发泡剂发泡。自 20 世纪 50 年代末期以来，一氟三氯甲烷（CFC-11）一直作为最理想的发泡剂。CFC-11 不燃烧、无腐蚀性、蒸汽热导率低、毒性低、沸点适宜、化学性能稳定，使用安全，所得的硬质泡沫塑料性能优异，机械强度高、尺寸稳定性高、导热系数低、加工成型性好。40 年来，还没有发现一种发泡剂，具备上述多项优点。然而，科学家们发现 CFC-11 有消耗大气层臭氧、破坏地球环境的问题，致使它必须退出历史舞台。

如果臭氧层被严重消耗，地球就将面临巨大的灾难：长期反复照射过量的紫外线将引起人体细胞内的 DNA 改变，细胞的自身修复能力减弱，免疫机能减退，皮肤发生弹性组织变性、角质化以至皮肤癌变，诱发眼球晶体发生白内障等；同时，还将使农作物产量下降，海洋生态系统破坏，渔业产量下降，对动物产生负面影响，以及对塑料制品产生更多的破坏等。

1974 年，美国加利福尼亚大学的科学家 Rowland 和 Molina 发表的论文“环境中的 CFC”指出，CFC 是一种臭氧消耗物质(ODS)，从此 CFC 的 ODS 的控制问题引起国际社会的重视。研究表明：CFC 等卤代烃中的氯原子是引起大气臭氧层破坏的主要原因。CFC 类化合物具有较高 ODP（臭氧消耗潜值），会缓慢破坏大气臭氧层，使地球受强烈紫外光照射，并对全球气候产生不利影响。

CFC 化学稳定性高，在大气层中停留时间长达 40～150 年。当 CFC 被释放并上升到大气中，通过对流层达到同温层时，受到强烈的太阳高能紫外线的照射而发生分解，CFC-11 就会分解出

Cl·自由基，氯原子自由基与臭氧分子反应，消耗臭氧分子。Cl·能再生，这些自由基很快地与臭氧进行连锁反应，结果一个氯原子消耗成千上万的臭氧分子，使臭氧层破坏。

$$Cl\cdot + O_3^- \longrightarrow ClO\cdot + O_2$$

$$ClO\cdot + O \longrightarrow Cl\cdot + O_2$$

科学家已发现大气层中有 CFC 存在，部分地区如南极的上空出现过由于臭氧被消耗而产生的“臭氧空洞”。另外，卤代烃还对大气环境产生温室效应，缓慢地使地球变暖，具有较高 GWP（地球温暖潜值，或称地球温室效应值）。为了保护地球环境，我们必须禁止使用 CFC。

20 世纪 70 年代中期以来，联合国环境规划署（UNEP）主持了臭氧层研究计划，召开了一系列保护臭氧层的国际会议。1987 年 9 月在加拿大蒙特利尔召开了有 40 多个国家参加的国际会议，24 个国家签署了有关限制 ODS 使用的“蒙特利尔议定书”，该公约规定控制包括 CFC-11 在内的 CFC 等消耗臭氧层物质的生产量和销售量，制订了有关国家废除 CFC 等 ODS 的时间表。后来，又有一些国家陆续加入了该协议。鉴于对臭氧层的调查结果表明臭氧的被破坏程度比制订“蒙特利尔协议”时所估计的严重，UNEP 分别在 1990 年伦敦、1992 年哥本哈根、1995 年维也纳召开的会议上进行了补充和修正，例如将发达国家聚氨酯泡沫塑料业CFC-11 完全废除期限从原规定的 2000 年提前到 1996 年 1 月 1 日。

鉴于此，硬质泡沫塑料生产中所用 CFC-11 必须被其它发泡剂替代。目前，已商品化的无 CFC-11 发泡体系主要有：以一氟二氯乙烷（HCFC-141b）为代表的氢氟氯烃发泡体系、以环戊烷为代表的烃类发泡体系、水（二氧化碳）发泡体系以及新发展的以 HFC-245fa 为代表的氢氟烃发泡体系。

世界各国对限制和禁止使用氟氯烃化合物均持积极态度，替代品发泡进展速度比 1987 年签订蒙特利尔议定书时预计的快得多。美国等国家已于 1996 年禁用 CFC、从 2003 年开始逐步禁用过渡性发泡剂 HCFC-141b。

我国在中国保护臭氧层领导小组的领导下，聚氨酯泡沫塑料行业积极开展替代品发泡工作。1996 年起，主要冰箱、冰柜生产厂已开始用环戊烷、HCFC-141b 作发泡剂。冰箱行业 CFC-11 替代发泡技术被普遍采用，在聚氨酯硬泡的其它应用领域，CFC-11 的使用量越来越少，在 2010 年前在聚氨酯泡沫塑料中的 CFC 将完全被淘汰。

7.5.2 硬质聚氨酯泡沫塑料 CFC-11 替代技术路线

在 20 世纪的 60 年代到 1990 年左右，在聚氨酯材料制造业，CFC-11 主要用于硬质聚氨酯泡沫塑料。发泡剂的用量通常达到聚氨酯硬泡配方总量的 5%～20%，特别是低密度聚氨酯硬泡，CFC-11发泡剂用量高达 15%～20%。硬质聚氨酯泡沫塑料的泡孔通常为闭孔结构，发泡过程大多数发泡剂保留在泡孔中，只有少量逸出到空气中。

在聚氨酯泡沫生产中废除 CFC，最终目标是完全采用零 ODP 的发泡剂。发泡剂替代物的选择，基本上是以 CFC-11 作参照的。废除 CFC，对于聚氨酯泡沫塑料行业是一个较大的冲击。为了废除 CFC-11，自 20 世纪 80 年代以来，各国聚氨酯材料研究人员及厂家在此领域做了大量的工作，对许多种可能的替代物进行了一系列的技术可行性、毒性级别及环保性能、经济可行性等的研究。但到目前为止，还没有发现有一种发泡剂替代物的绝热性、工艺性、经济性、非可燃性等方面可同时达到 CFC-11 的水平，且符合环保要求。

尽管如此，聚氨酯泡沫工业 CFC 取代工作取得了令人瞩目的成就，聚氨酯泡沫取代 CFC 的行动已走在蒙特利尔协议规定的时间之前。欧、美、日等发达国家和地区 1996 年初之前已成功地禁止使用 CFC，发展中国家 CFC 取代工作也取得了较大的进展。

在聚氨酯泡沫业废除 CFC-11，对不同的泡沫采取了不同的办法。主要的替代物类型有：HCFC（氢氯氟烃）、HFC（氢氟烃）、HC（烷烃）、液态 CO_2 或水。在聚氨酯泡沫发泡剂所有 CFC 替代品中，不同的候选物其主要特性如工艺性（沸点等）、绝热性能(气体热导率)、是否易燃、价格、毒性，各有其优势和不利之处。

泡沫发泡剂 CFC 取代工作比制冷剂、清洗剂的取代复杂得多。采用替代发泡剂，除考虑发泡剂本身的性质，一般还需对聚醚多元醇、匀泡剂、催化剂等原料体系进行适当的改善，使配方体系达到优化。已有不少的新型聚醚多元醇、专用匀泡剂、催化剂甚至异氰酸酯体系被开发。硬泡中采用替代发泡剂，除需考虑工艺性、成本，还需要考虑对泡沫性能特别是绝热性的影响。在聚氨酯硬泡中的 CFC 取代，已形成两个主流 CFC 替代路线：HCFC 过渡-HFC 路线和戊烷发泡路线。

7.5.2.1　CFC-11 减量方案

根据蒙特利尔协议提出的逐年削减 ODS 用量的要求，CFC 取代的初级阶段，在潜在替代物的综合效果确定之前，1990 年前后，国外泡沫厂把配方中 CFC-11 的用量减少（例如减少 50%），不足的发泡剂用水替代，这样，在泡孔中存在 CFC-11 和 CO_2 两种气体。由于 CO_2 的热导率较高、且容易透过泡沫孔壁与空气发生交换，而且 CO_2 从泡孔渗出的速度是空气反向渗入速度的 10 倍，因而由于二氧化碳的渗出，泡孔内产生负压，泡沫塑料制品可能发生变形和收缩，泡沫的尺寸稳定性及老化后导热系数均不及 CFC-11 体系泡沫。不过，对于封闭在腔体中、外有阻隔层的硬质聚氨酯泡沫塑料（如冰箱和泡沫层压板），CO_2 不易渗出，仅是绝热性比原有的全 CFC-11 发泡体系稍差一点。因此，在当时未找到合适的替代发泡剂状况下，CFC 减量办法有实用价值。我国 1993 年以后部分冰箱厂也采用了这类减氟泡沫体系。后来，经过大量研究，HCFC 及烃类发泡工艺趋于成熟，1994～1995 年发达国家的 CFC 基本上被完全废除。

7.5.2.2　HCFC 发泡路线

在可以替代 CFC 的化合物中，氢氯氟烃（HCFC）类化合物含较少的氯原子，分子中含有氢，化学特性不稳定，比较容易分解，通常在较低大气层中已开始分解。相对来说其化学稳定性比 CFC 低得多（例如 HCFC-141b 的大气层中寿命仅约 8 年，而 CFC-11 为 60 多年），对环境影响比 CFC 小。HCFC 化合物的

ODP 值及 GWP 比 CFC 的低得多，是 CFC 取代过程中的一类有价值的过渡性替代物。在这类化合物中，用作聚氨酯硬质泡沫塑料发泡剂的主要是 HCFC-141b，其次是 HCFC-22 等化合物。

(1) HCFC-141b　在 CFC 取代初期，尽管有人主张一步到位，采用 ODP 值为零的发泡剂（如用作制冷剂已商业化的气态 HFC、有易燃易爆性的戊烷等），但经过选择研究，综合物理性能、发泡工艺特性和价格、供应可能性，以及 20 世纪 90 年代当时尽快废除 CFC 的使用等因素，不少泡沫厂倾向于采用对其长期性能了解最充分的 HCFC-141b 作为一种过渡的替代发泡剂。

1994 年前后，HCFC-141b 已普遍被聚氨酯泡沫塑料行业承认，成为主要的第二代发泡剂被各国所接受。特别在美国，经过了减氟阶段，冰箱泡沫业 1994 年始已完全转用 HCFC-141b。因为美国对家电能耗（绝热）性能的严格要求，冷藏业绝热硬泡只能选择使用 HCFC-141b。有美国家用电器制造商协会（AHAM）发表的一项研究报告表明，用 HCFC-141b 发泡的冰箱要比相应的环戊烷发泡的冰箱节省耗能 10%左右。

HCFC-141b 常温下是液体，沸点比 CFC-11 略高，发泡工艺特性与 CFC-11 相似，相对于气态的 HFC（如 HFC-134a）或液态的可燃性戊烷类发泡剂来说，工艺操作上比较方便，可以在 CFC-11 发泡的生产设备上使用，无需对 CFC-11 发泡设备进行改造。另外从泡沫塑料的物理性能方面考虑，在所有的 CFC 替代候选物中，HCFC-141b 的气体热导率相对较低，与泡沫的两大主要原料多元醇和异氰酸酯相溶性好，泡沫性能与 CFC-11 的相近，并且在达到同样密度和相近物理特性泡沫体时，HCFC-141b 的用量在一般情况下约为 CFC-11 的 90%。这使 HCFC-141b 成为不少聚氨酯泡沫塑料厂家的最佳选择。但美国已决定在 2003 年 1 月起禁止使用 HCFC-141b，日本和欧盟也于 2004 年禁用 HCFC-141b。

与 CFC-11 相比，HCFC-141b 的缺点是极性较高，对聚氨酯基材有影响，对泡孔结构材料有软化增塑作用，导致硬质泡沫塑料压缩强度降低；同时 HCFC-141b 从泡孔中逸出扩散速度增加，使

得泡沫的尺寸稳定性降低。要克服这些缺点，对 HCFC-141b 发泡的原料体系要做改进，改进的办法有：

① 从聚醚结构上考虑，选择一些官能度高的聚醚，以增加泡沫的交联密度；

② 适当引入一些小分子多元醇交联剂，增加泡沫的刚性；

③ 提高异氰酸酯指数，加入三聚催化剂，把聚异氰脲酸酯基团引入聚合物中，增加聚合物链段的刚性。

表 7-14 所示为不同官能度聚醚多元醇所发硬泡的性能。

表 7-14　HCFC-141b 发泡的硬泡性质

泡沫性能	HCFC-141b		CFC-11
	普通聚醚	高官能度聚醚	
夹心板			
密度/(kg/m^3)	34.8	29.6	28.6
体积变化率(−25℃,24h)/%	0.2	0.2	0.4
热导率/[mW/(m·K)]	24.7	22.7	20.9①
冰箱			
密度/(kg/m^3)	36.5	32.6	31.7
体积变化率(−25℃,24h)/%	0.23	0.2	0.7
热导率/[mW/(m·K)]	20.3	19.9	19.4②

注：CFC 发泡的夹心板密度 29.0kg/m^3，冰箱密度 30.1kg/m^3。

HCFC-141b 发泡的聚氨酯硬泡热导率比 CFC-11 体系略高，与 CFC-11 减半体系相当。但经过配方改进后，泡沫的绝热性能能够做到与 CFC 发泡体系的相近。Mile 公司的研究结果见表 7-15。

表 7-15　低导热系数 HCFC-141b 体系泡沫塑料

性　　能	HCFC-141b 体系	CFC-11 体系
PAPI 用量(每 100 份组合料)	107.9	106.0
泡沫塑料密度/(kg/cm^3)	35.7	30.7
泡沫塑料热导率/[mW/(m·K)]	16.7	17

由表 7-15 可知，经改进，HCFC-141b 发泡体系硬泡，导热系数虽已降低，甚至比 CFC-11 发泡的硬泡更低，但密度增加了

16%，因而成本有所提高。经进一步改进，可以得到二者密度相同、热导率相近的硬泡，见表 7-16。

表 7-16　低密度 HCFC-141b 体系硬泡

性　　能	HCFC-141b 体系	CFC-11 体系
PAPI 用量(每 100 份组合料)	124.6	106.0
泡沫塑料密度/(kg/m^3)	30.8	30.8
泡沫塑料热导率/[mW/(m·K)]	18.1	17.8
脱模后泡沫塑料厚度增加率/%		
2.5mm	7.0	9.2
3.0mm	4.5	6.9
4.0mm	2.3	4.1
6.0mm	0.6	1.6
8.0mm	0.5	1.3

HCFC-141b 硬泡发泡过程中，催化剂对泡沫性能有一定的影响。因为 HCFC-141b 的沸点比 CFC-11 的高，汽化需要更多的热量，以催化剂调节初期反应速度，使形成均匀细密的泡沫结构，进而可提高硬泡的性能。表 7-17 所示为使用相同聚醚多元醇时，不同催化剂的影响结果。

表 7-17　催化剂对 HCFC-141b 体系硬泡性能的影响

泡沫塑料性能	第一组 HCFC-141b 用量			第二组 HCFC-141b 用量		
	20	27	35	20	27	35
密度/(kg/m^3)	31.3	26.2	23.8	32.2	27.5	24.3
压缩强度/kPa						
平行方向	259	189	139	>310	256	200
垂直方向	64	40	28	101	72	56
热导率/[mW/(m·K)]	17.0	17.1	17.4	16.9	16.6	16.7
尺寸稳定性(−30℃,24h)/%	−2.3	−34.5	−42.4	−1.0	−1.6	−29.1

注：1. 第一组催化剂为 *N*,*N*,*N*′,*N*′-四甲基己二胺，第二组为 Kaolizer KLP-200K，HCFC-141b 用量以聚醚多元醇为 100（质量份）计。

2. 聚醚多元醇为芳香胺聚醚、蔗糖聚醚和甘油聚醚混合物。

3. 水量为 1.5。

日本东曹公司曾对若干种不同凝胶与发泡活性的胺类催化剂进行研究发现，发泡时乳白时间短的催化剂，生成的硬泡密度较低。这是由于 HCFC-141b 沸点高和在多元醇中溶解度较高，使物料流动性变差所致。乳化时间短者，发泡活性增高，改善了流动性。

HCFC-141b 极性较强，对硬泡的原料，包括硅油表面活性剂均有较好的溶解性，因而对表面活性剂的活性有所抑制；另外，与 CFC-11 体系相比，HCFC-141b 体系中，对表面活性剂的乳化作用要求有所下降，成核作用则要强化。这样才能使泡孔结构均匀细密，并降低导热系数。所以，以 HCFC-141b 发泡时，要选用适合该体系特征的表面活性剂。再者，相对于 CFC-11，HCFC-141b 对冰箱内胆材料 ABS 及 HIPS 有一定的长期溶解作用，需对塑料内胆进行保护。

HCFC-141b 虽是过渡性发泡剂，但目前仍在普遍使用，对该体系硬泡的改进与提高工作也在不断进行。一般用于生产冰箱或冷冻柜的 HCFC-141b 型聚氨酯硬泡，欲达到与 CFC-11 体系料同样的隔热效果，泡沫体密度需提高 10%左右。Bayer 公司的改进结果，使泡沫塑料孔径减小 15%，使辐射传热降低。另外减少配方中水的用量，因而泡孔中热导率较高的二氧化碳也减少。这样，硬泡的初始导热系数可降低 3.4%。该公司的新型 HCFC-141b 体系硬泡，密度降低 8%。

Evans 等介绍了以 HCFC-141b 发泡的硬泡板材、管道绝热硬泡、喷涂硬泡的性能（见表 7-18、表 7-19、表 7-20）。

表 7-18　HCFC-141b 发泡非连续性板材性能比较

性　　能	Daltofoam MP52001	Daltofoam MP52002	Daltofoam TP12097
聚醚多元醇	100	100	100
HCFC-141b	19.8	19.8	—
CFC-11	—	—	35
PAPI(Suprasec5005)	148	140	135
自由发泡密度/(kg/m^3)	26.3	26.1	27.6

续表

性　　能	Daltofoam MP52001	Daltofoam MP52002	Daltofoam TP12097
板材整体密度/(kg/m³)	43	43	43
板材芯密度/(kg/m³)	34.7	34.6	34.5
板材压缩强度/kPa	162	158	153
热导率/[mW/(m·K)]	20.6	20.5	19

表 7-19　HCFC-141b 发泡的管道绝热硬泡性能

性　　能	Daltofoam MP52000	Daltofoam TP12073
聚醚多元醇	100	100
HCFC-141b	20	35
PAPI(Suprasec5005)	149	135
芯密度/(kg/m³)	34.0	31.4
压缩强度/kPa	173	147
热导率/[mW/(m·K)]	20.8	20.4
尺寸稳定性/%		
100℃,14d	0.89	3.23
−25℃,14d	−0.08	0.07
70℃,100%RH,14d	1.5	2.6

表 7-20　HCFC-141b 体系喷涂硬泡性能

性　　能	Daltofoam MS60232	Daltofoam MS60233
密度/(kg/m³)	32	48
压缩强度/kPa	123	285
闭孔率/%	>90	>90
热导率/[mW/(m·K)]	22	23
尺寸稳定性/%		
−25℃,14d	−0.1	0.3
70℃,14d	13.1	1.9

按照蒙特利尔协议修正案及国家 CFC 替代计划，我国 2005 年左右将禁止 CFC-11 在冰箱泡沫中的使用。采用 HCFC 发泡剂替代 CFC-11，对于中小型企业来说，转换成本较小，是一种良好的选择。而戊烷类发泡剂需进行较高的设备投资，适合于产量大的企业。

(2) 其它 HCFC 发泡技术　HCFC-123 是一种液态化合物，ODP 及 GWP 比 HCFC-141b 小，对多元醇有较好的相溶性，发泡工艺以及相同密度的泡沫塑料热导率与 HCFC-141b 发泡的相似。在 CFC 替代初期曾对它在泡沫中的应用性能做了大量研究，曾和 HCFC-141b 一起被认为是 CFC 替代发泡剂。但相对于其它替代物，其毒性稍高，目前使用它为发泡剂的厂家不多。

HCFC-22 是早已商品化的制冷剂。价格较低廉、不燃、低毒，作为发泡剂成本上具有竞争力。由于分子量较小，故用量较 CFC-11 少。HCFC-22 常温下是气体，用作聚氨酯发泡剂时，一般先溶于多元醇组分中。

HCFC-22 的加入方式主要是以气泡形式进入多元醇中。因 HCFC-22 有较高的蒸气压，故需要一个能增加混合效果的静态混合器和一个预混合耐压容器。在 HCFC-22 加入多元醇中之前，需将耐压容器提前抽真空。该容器需配备与精确的压力传感器相连的安全排气阀。多元醇先在一定压力下循环，接着打开多元醇组分与 HCFC-22 贮罐间的阀门，把所需加入量 HCFC-22 加到多元醇组分中去，再次循环，成为均匀的混合物。有一点应该注意：含 HCFC-22 的多元醇组分混合物循环压力应略高于 HCFC-22 的蒸气压，以防止计量泵出现气阻现象。目前用高压或低压发泡机能成功地生产 HCFC-22 作发泡剂的硬泡。

HCFC-22 可与多元醇形成氢键，在多元醇中的溶解能力超过 CFC-11。且和 CFC-11 一样，“稀释”多元醇，降低其黏度，这对发泡是有利的。如 21℃时，某一聚醚多元醇黏度为 8000mPa·s，加入 HCFC-22 后，可降至 2000mPa·s。

尽管 HCFC-22 自身的沸点较低、蒸气压较高，但因与多元醇

有很好的互溶性，故含 HCFC-22 的多元醇组分，其蒸气压并不很高。例如，聚醚多元醇混合物中溶有质量分数为 30%的 HCFC-22，21℃时的蒸气压，从单纯 HCFC-22 的 826.8kPa 降至 275.6～344.5kPa。多元醇品种不同，混合物的蒸气压也不同。如图 7-29 表明 HCFC-22 在聚醚多元醇中的蒸气压比在聚酯多元醇中低。如果单用 HCFC-22 发泡，其用量在聚醚多元醇中占 5%～10%时，发泡过程操作较正常。用量较多时，易出现沫状发泡现象，泡沫中极易形成由于 HCFC-22 突然汽化所致的空洞，影响泡沫性能。为避免出现这类弊病，可改用混合发泡剂，以减少 HCFC-22 用量。

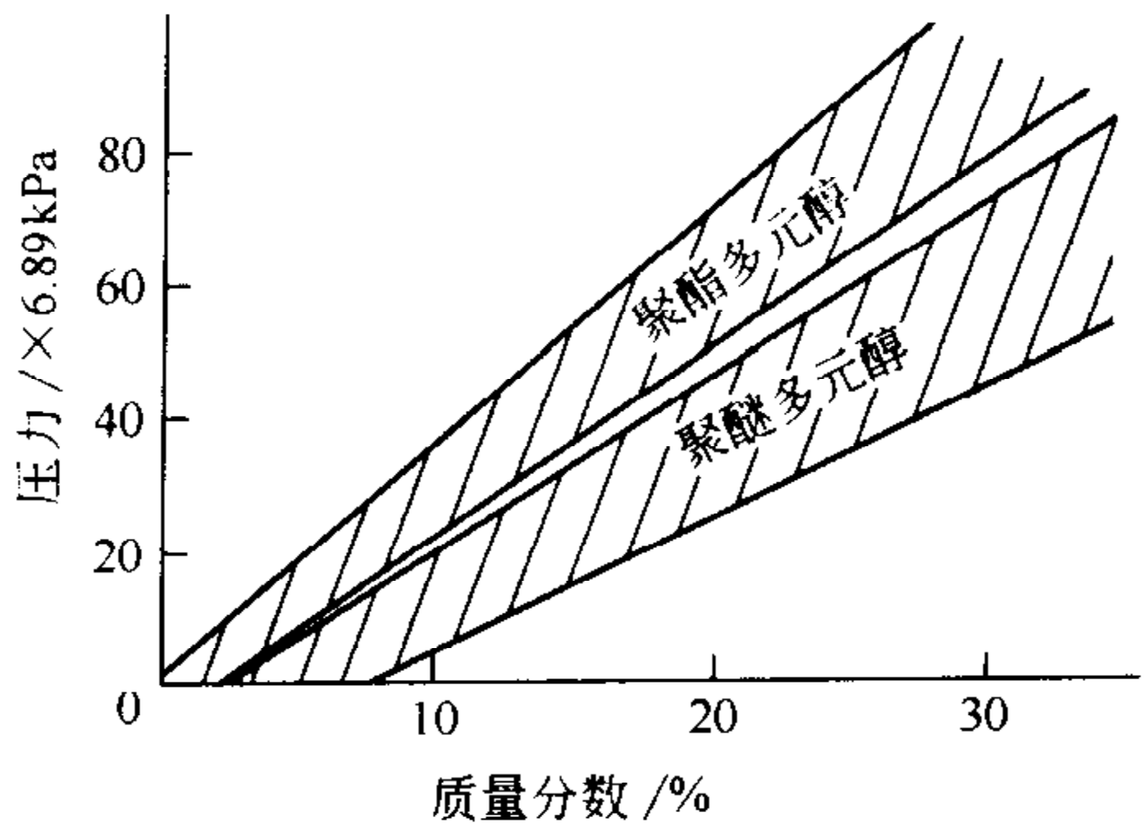


图 7-29　多元醇混合物中 HCFC-22 的质量分数

采用 HCFC-22 与 HCFC-141b 或其它发泡剂掺混的方法，如 HCFC-141b/HCFC-22、HCFC-123/HCFC-22、HCFC-22/HCFC-142b 等混合物发泡剂体系，不但降低混有发泡剂的组合聚醚的气体压力，并降低发泡剂成本。使用混合物是鉴于这类原材料是工业上应用比较普遍的溶剂或制冷剂，生产技术成熟，价格适宜。

HCFC-22/HCFC-141b（或 HCFC-123）混合发泡剂与单用 HCFC-22 相比，在多元醇中的溶解能力提高，最大压力下降。例如，某 HCFC-22/HCFC-123（36∶64）发泡体系的初始工作压力和正常工作压力分别为 350kPa 和 170kPa，而 HCFC-22 发泡体系的初始工作压力和正常工作压力分别为 700～800kPa 和 270kPa；混合发泡剂的 ODP、GWP、气相热导率均低于 HCFC-22，毒性和

成本均低于纯 HCFC-123，对通用冰箱衬里材料的腐蚀作用也大为减弱。表 7-21 为混合发泡剂发泡与 HCFC-22 发泡的配方和发泡特性的比较。图 7-30 给出了在 80℃加热老化条件下几种发泡体系的泡沫导热系数比较，可看出，混合发泡剂体系泡沫塑料的老化绝热性能优于 HCFC-22 发泡泡沫。这主要是因为混合发泡体系制得的泡沫泡孔结构更均匀。另外，HCFC-22/HCFC-141b、HCFC-22/HCFC-123 和 HCFC-22 发泡的泡沫塑料有着相近的物性。

表 7-21　混合发泡剂发泡与 HCFC-22 发泡的配方和发泡特性的比较

发 泡 体 系	HCFC-22/HCFC-141b	HCFC-22/HCFC-123	HCFC-22
组合聚醚用量/份	100	100	100
发泡剂用量/份	18	27	19
聚合 MDI 用量/份	140	125	147
泡沫密度/(kg/m^3)	23.8	24.3	24.0
热导率/[mW/(m·K)]	19.8	19.0	20.4

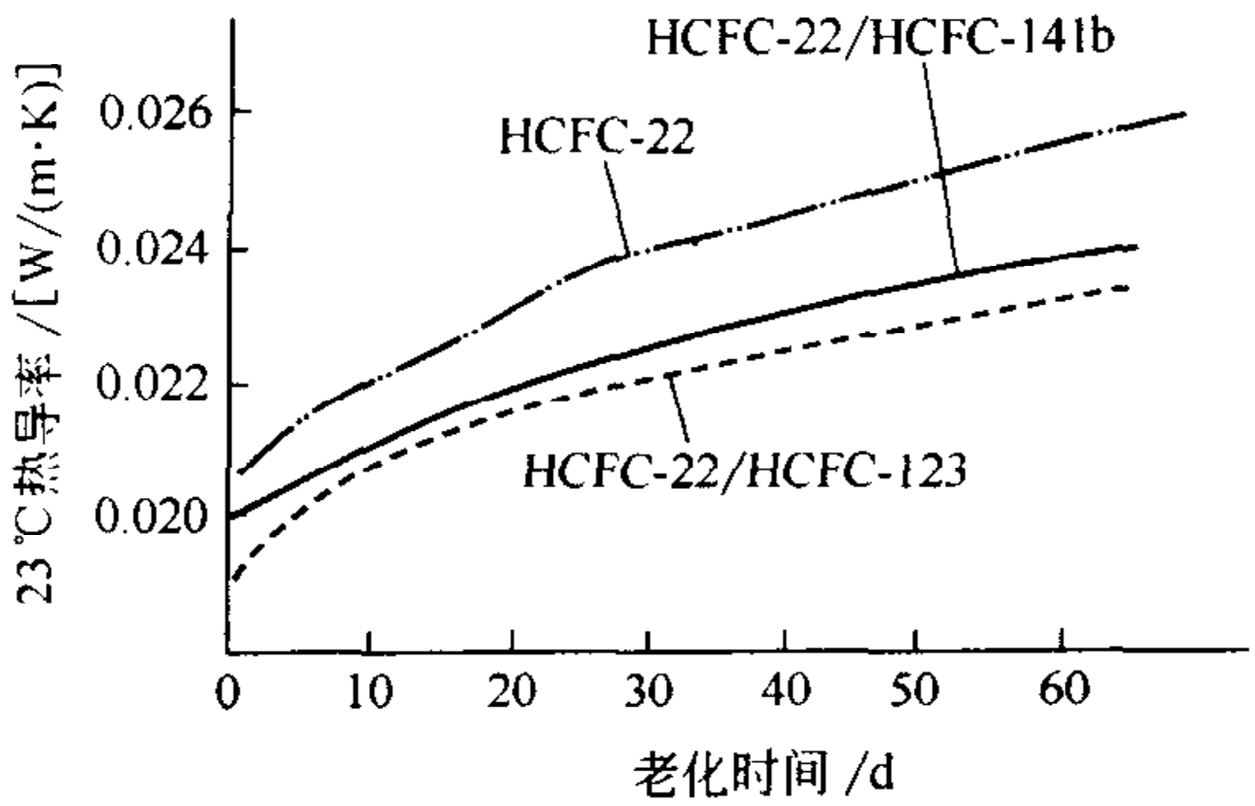


图 7-30　共混发泡与 HCFC-22 发泡泡沫在 80℃加热老化下导热系数比较

HCFC-22/水体系硬泡性能大致如下：密度 24.0kg/m^3，70℃、100%RH、老化 28 天的尺寸变化率为 4%～5%，－30℃、7 天则为－2%～2%。密度 32kg/m^3 时，压缩强度 120.6kPa；密度 32kg/m^3 时，压缩强度 155kPa。热导率初始值为 23.1mW/(m·K)，经 30 天老化则变为 28.8～30.3mW/(m·K)。

HCFC-142b（二氟一氯乙烷）的 ODP 值较 HCFC-141b 的低，但其 GWP 与气体热导率略高于 HCFC-141b 的数值。HCFC-142b 一般与 HCFC-22 混合使用。通过调整聚醚多元醇结构等方法改进脱模时的泡沫塑料开裂倾向，可以得到性能优良的泡沫塑料，见表 7-22。

表 7-22　改进型 HCFC-142b/HCFC-22 体系硬泡性能①

原料组分及性能	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
原料组成/质量份			
组合聚醚	100	100	100
HCFC-142b/HCFC-22②	15	15	13
异氰酸酯	135	114	97
硬泡性能			
自由上升密度/(kg/m^3)	24.5	25.0	26.5
最小充填密度/(kg/m^3)	30.0	30.5	33.0
过填充 10%密度/(kg/m^3)	33.1	33.7	36.3
平均密度偏差/(kg/m^3)	0.6	0.6	0.8
尺寸稳定性(－25℃)/%	0	0	0
压缩强度/kPa	138	135	140
热导率/[mW/(m·K)]	19.5	18.3	17.1
脱模性			
Cube 模(4min)/mm	5.0	6.0	7.0
Jumbo 模(10min)/mm	2.5	3.5	4.8

① 高压发泡机、Brett 模硬泡性能数据。

② HCFC-142b 与 HCFC-22 质量比为 60/40。

HCFC-22 或 HCFC-142b/HCFC-22 发泡剂曾在美国和欧洲某些地区大型食品冷冻箱泡沫中应用得较广泛。

另外，气态发泡剂 HCFC-124 等也曾被研究用于聚氨酯硬泡。

HCFC 是一种操作比较方便的暂时性 CFC 替代物。因为 HCFC 化合物分子内仍含有氯元素，ODP 不为零，对地球上空的臭氧层仍有破坏作用，最终必将淘汰，将被零 ODP 的发泡剂替代。目前大部分发达国家已经禁止 HCFC 类发泡剂的使用。

7.5.2.3　氢氟烃类化合物（HFC）发泡技术

HFC 类化合物的 ODP 值为零，GWP 值很小，仅是 CFC-11

的 1.5%～3.0%，大多数 HFC 不燃、低毒，被称为第三代发泡剂。在聚氨酯硬泡的泡孔内它们具有较低的气体扩散速度，因此泡沫的老化绝热性能好。在这类化合物中，早期被部分采用的有 1,1,1,2-四氟乙烷（HFC-134a）和 1,1-二氟乙烷（HFC-152a），1,1,3,3,3-五氟丙烷（HFC-245fa）和 1,1,1,3,3-五氟丁烷（HFC-365mfc）因优良的综合性能被看好，被视为 21 世纪最有希望的发泡剂。

（1）1,1,1,2-四氟乙烷（HFC-134a）和 1,1-二氟乙烷（HFC-152a） 在 20 世纪 90 年代，当时业界有把聚氨酯泡沫塑料发泡剂从 CFC-11 直接转换到 HFC-134a（1,1,1,2-四氟乙烷）、HFC-152a（1,1-二氟乙烷）的打算。HFC-134a 和 HFC-152a 是较早商品化的 HFC 化合物，具有较短的大气层寿命，不破坏大气中的臭氧，并且对聚氨酯泡沫塑料基本无增塑效应。它们主要用作新一代零 ODP 制冷剂。这两种发泡剂具有较低的分子量和低沸点，常温为气态，操作上不便。虽然达到同样密度和相近物理特性泡沫体时，它们的用量要比 CFF-11 的用量少，并且性能也比较稳定。但它们的缺陷是热导率比较高，且在一般多元醇中的溶解度较低。例如，HFC-134a 在芳胺聚醚中 10～15℃下的溶解度在 0～10%之间；在 Mannich 聚醚中的溶解度为 10%～20%；在蔗糖与蔗糖-胺聚醚中的溶解度较高，可达 20%～50%；在聚酯多元醇中溶解度为 5%～30%之间。因此加工含有 HFC-134a 和 HFC-152a 的组合聚醚相对比较困难，需改进设备以满足加工要求。

意大利 ECP/Enichem polimer 公司，采用特种多元醇对 HFC-134a 发泡性能进行研究。用尺寸为 60cm×60cm×5cm 模具在过充填量为 20%时，制得的硬泡性能如表 7-28 所示。脱模性比较见图 7-31。

表 7-23 与图 7-31 说明，HFC-134a 体系硬泡，其性能与 CFC-11 减量体系硬泡相近，脱模性不比 CFC-11 减量体系差，密度略高。

表 7-23　HFC-134a 发泡聚氨酯硬泡性能

性　　能	HFC-134a 体系	CFC-11 减量体系
密度/(kg/m^3)	31.6	28.6
压缩强度/kPa		
平行方向	192	181
垂直方向	151	122
脆性/%	4.3	1.6
热导率(23℃)/[mW/(m·K)]	20.5～21.0	20.4
尺寸稳定性(—29℃)/%		
长	0.01	0.00
宽	—0.02	0.00
厚	—0.08	0.00

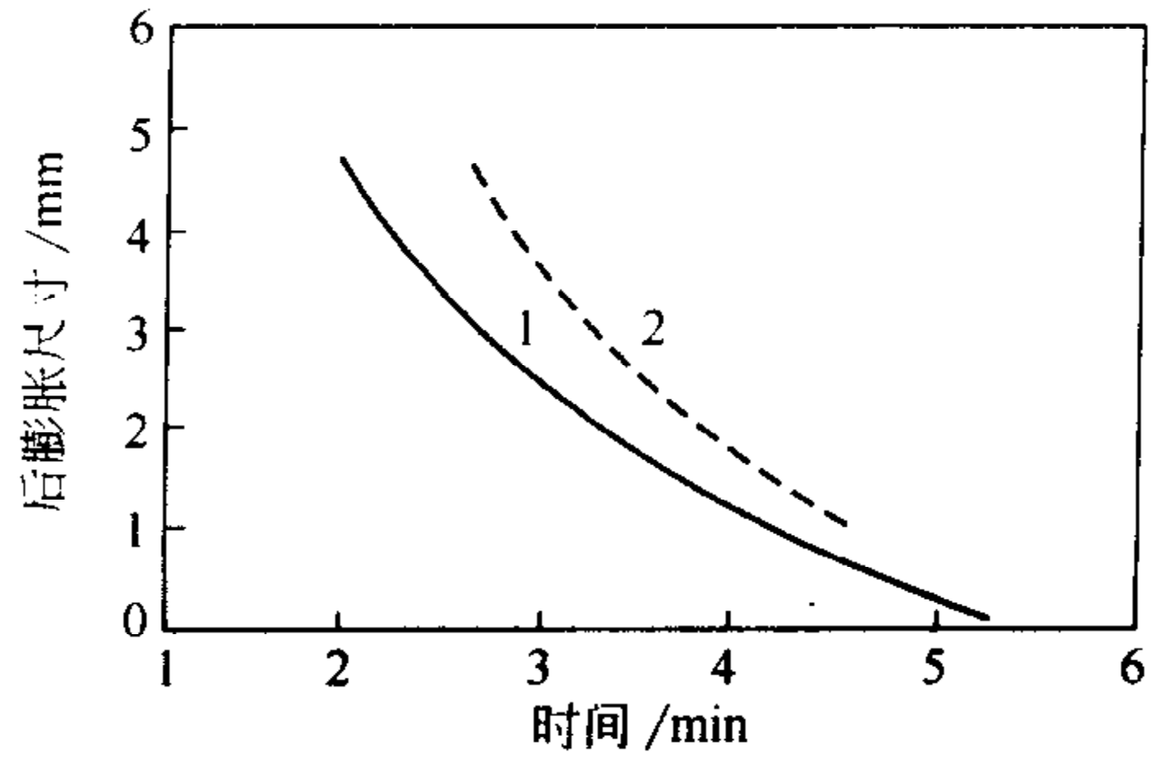


图 7-31　HFC-134a 发泡硬泡与 CFC-11 减量体系硬泡脱模性比较

1—HFC-134a 泡沫；2—CFC-11 减量泡沫

HFC-134a 在部分建筑板材硬泡生产中使用。但它室温为气体，操作困难。它在聚醚多元醇中不能充分溶解，所以必须与水一起使用。HFC-134a 与水的用量对硬泡性能的影响见表 7-24。

虽然 HFC-134a 的气体热导率比 CFC-11 高得多，但经过配方调试，可制得泡孔结构细腻的泡沫塑料，泡沫塑料的热导率比 CFC 减半体系仅稍高一点。有的研究表明，这两个体系泡沫塑料的热导率基本相同，为 19～20mW/(m·K)。泡沫塑料的 80℃热老化试验表明，热导率-时间老化曲线相似。因为通过改变配方来

改进泡沫聚合物的泡孔结构，减少发泡剂的渗透率，从而改善泡沫的绝热老化性能。

表 7-24　HFC-134a 发泡体系发泡剂用量对硬泡性能影响

性能 \ HFC-134a/水的用量/份	14/1.62	20/0.95
自由上升泡沫密度/(kg/m³)	31.0	34.0
过填充量为 20%模塑泡沫芯密度/(kg/m³)	40.5	45.9
压缩强度/kPa		
平行方向	264	280
垂直方向	199	229
脆性(磨耗)/%	3.4	3.4
闭孔率/%	92	95
热导率/[mW/(m·K)]	21.8～21.3	21.0～21.3
尺寸稳定性(−29℃)/%		
长	0.07	0.00
宽	0.04	0.00
高	−1.28	0.00

另外，还有关于 HFC-134a 与环戊烷混合发泡的报道。环戊烷沸点较高，会影响硬泡的尺寸稳定性，HFC-134a 对此有所弥补。所用的配方及泡沫塑料性能见表 7-25。

表 7-25　HFC-134a 与环戊烷混合物发泡的硬泡的配方和性能

配方		发泡参数	
脂肪族多元醇	46.3	乳白时间/s	8
芳香族多元醇	56.7	凝胶时间/s	38
		上升时间/s	68
表面活性剂	2.4	泡沫塑料性能	
催化剂	3.0	自由上升泡沫/(kg/m³)	20
HFC-134a	8.6	Brett 模过充填量 10%时最小充填密度/(kg/m³)	30
环戊烷	17.9	整体密度/(kg/m³)	33
水	0.6	压缩强度/kPa	200
聚合 MDI	202.9	热导率/[mW/(m·K)]	18.9～19.5

欧洲部分冰箱厂曾试图用 HFC-134a 作发泡剂。但因其价格高、在多元醇中溶解度低、发泡剂用量较高时需另投资设备及成型加工性等问题，在零 ODP 类发泡剂中，聚氨酯生产厂商并不认为 HFC-134a 是理想的 CFC-11 替代品。

HFC-152a 曾被试作发泡剂，它的沸点较低，室温下是气体，气体的热导率较高，与空气的混合气其可燃浓度范围较宽。总之，弊端较多。

(2) HFC-356　Bayer 等公司的研究人员曾经对 HFC-356 (1,1,1,4,4,4-六氟丁烷，即 HFC-356) 用作聚氨酯硬泡发泡剂进行了系统的研究。从手工发泡、高压发泡机 Bosch 模发泡，直到大型冷柜箱体试验。手工发泡数据见表 7-26。

表 7-26　HFC-245fa、HFC-356mffm 和 HCFC-141b 手工发泡硬泡性能

性　　能	HFC-245fa	HFC-356mffm	HCFC-141b
发泡反应参数[1]			
混和时间/s	5	4	5
乳白时间/s	6	5	7
凝胶时间/s	39	40	39
最小填充密度[2]/(kg/m³)	27.7	31.7	28.4
不收缩密度/(kg/m³)	31.1	33.6	31.2
板材过填充量/%	12	6	10
热导率/[mW/(m·K)]			
初始	18.0	18.6	17.0
3 月后	20.6	21.2	20.9
3min 脱模后厚度增加率/%	0.5	2.0	1.0

① 指自由上升反应速度。

② 模具尺寸为 61cm×33cm×5.1cm。

HFC-356 的沸点与 CFC-11 相近，可采用与 CFC-11 相似的发泡设备和工艺进行发泡。HFC-356 在室温下的气相热导率仅比 HCF-11 约高 1.5mW/(m·K)，是已知的气相热导率最低的 HFC 化合物。与 CFC-11 和 HCFC 相比，它对冰箱内衬塑料的腐蚀性很小。其急性毒性试验结果表明毒性很低。

虽然 HFC-356 气相热导率较低，但与 HFC-245fa 及 HCFC-141b 相比，HFC-356 发泡泡沫最低冷冻可稳定密度及最低填充密度比较高，泡沫密度大，引起成本增高。HFC-356 作发泡剂，也需要采用特殊的聚醚多元醇，以改善 HFC-356 在多元醇中的溶解度、降低泡沫密度。表 7-27 为 HFC-356 与 50%CFC 聚氨酯硬泡体系发泡性能的比较。其中多元醇 1 为一种用于 CFC 减半体系的商业化聚醚多元醇，HFC-356 在该聚醚中的溶解度为 10 份/100 份聚醚；多元醇 2 是专为 HFC-356 研制的聚醚多元醇，HFC-356 加入量达 29 份/100 份聚醚。由表 7-27 中数据可见，它们的泡沫性能相近。

表 7-27　HFC-356 与 CFC 减半体系发泡性能比较

发泡体系	HFC-356 多元醇 1	HFC-356 多元醇 2	CFC-11 多元醇 1
凝胶时间/s	38	32	48
自由法泡密度/(kg/m^3)	27.0	24.8	22.1
最小填充密度(Brett 模具)/(kg/m^3)	35.5	31.4	30.7
整体密度(Brett 模具)/(kg/m^3)	37.2	33.8	32.7
芯密度(Brett 模具)/(kg/m^3)	35.5	32.2	30.0
压缩强度/kPa	170	142	137
热导率/[mW/(m·K)]	22	20	20

另外，分子量较高的 HFC-356 用量较大。它可与气态 HFC 或戊烷混合，以降低成本。

(3) 液态 HFC-245fa 和 HFC-365mfc 发泡体系　随着过渡性发泡剂 HCFC-141b 被替代，对零 ODP 发泡剂，即所谓第三代发泡剂的研究日趋深入。理想的新一代发泡剂应具备以下条件：

① 室温或接近室温时是液体；

② 泡沫塑料加工性好，对现有发泡设备不必改造或稍加改造即可使用；

③ 不燃；

④ 无毒或低毒；

⑤ 泡沫的绝热性能好；

⑥ 经济上有竞争力。

目前在美国、日本等发达国家，以 HFC-365mfc 及 HFC-245fa 为代表的 HFC 类发泡剂被许多业内人士认为是当前 HCFC-141b 最理想替代产品。HFC-245fa 和 HFC-365mfc 已分别在 Honeywell、Solvay 等公司工业化生产。

HFC-245fa 由美国联信氟产品公司（现 Honeywell 公司）首先推出，联信、Bayer、Huntsman 聚氨酯公司等不少厂家一直在对它进行绝热硬泡方面的应用试验及毒性试验。它不燃、低毒、气体热导率低、与多元醇相溶性较好，所发的硬泡性能也较好。HFC-245fa 的气相热导率比 HCFC-141b 稍高但较接近，比戊烷的低。HFC-245fa 的分子量与 CFC-11 相近，在泡沫中的用量与 CFC-11 相近。与 HCFC-141b、戊烷等发泡剂相比，它具有较低的沸点和较高的蒸气压，可以改善发泡过程泡沫体的流动性，泡沫尤其具有较好的低温性能如低温绝热性能、冷冻稳定性。但由于 HFC-245fa 的沸点偏低（15℃），将它加入或混入聚醚组分时，宜在低于 15℃进行。常温下，在聚醚多元醇预混组分上方有较高的蒸气压，需改进某些设备如聚醚多元醇和发泡剂的预混装置。虽然 HFC-245fa 的气相热导率比 HCFC-141b 高，但泡沫塑料的导热系数不仅取决于发泡剂的热导率，还与泡孔的大小、密度及密度是否均匀等因素有关。经过改进的发泡配方，能生产出导热系数较低的泡沫。Dow 化学公司对泡沫的绝热性能试验表明，HFC-245fa 发泡的聚氨酯泡沫泡孔比较细密，其绝热性能与 HCFC-141b 发泡的泡沫的相当，能耗仅比 HCFC-141b 泡沫增加 2%。

Allied Signal 公司报道了“冰箱型”和“板材型”HFC-245fa 体系硬泡的性能，所用配方及手工发泡泡沫塑料的性能详见表 7-28 和表 7-29。

以上数据表明，以 HFC-245fa 发泡的硬泡，其性能与 HCFC-141b 的相当。前者的尺寸稳定性还略优于后者。对比了两种原料温度，发现泡沫塑料性能无很大差别，但泡孔结构略有差异。前者沸点较低，泡孔结构以 10℃者略好一些。

表 7-28 “冰箱型”HFC-245fa 体系硬泡配方及性能

发泡剂/质量份 性　能	HFC-245fa/40	HCFC-141b/35
自由发泡密度/(kg/m³)	29.5	32.5
压缩强度/kPa		
平行方向	219.8	239.8
垂直方向	106.8	83.4
闭孔率/%	93	93
尺寸稳定性(体积变化率)/%		
−40℃,24h	0.6	−5.3
70℃,24h	0.9	2.0
热导率/[mW/(m·K)]		
初始	23.8	24.1
7d	24.1	24.7
30d	25.1	26.8

表 7-29 “板材型”HFC-245fa 体系硬泡配方及性能

性　能	HFC-245fa		HCFC-141b	
原料混合前温度/℃	10	21	10	21
自由发泡密度/(kg/m³)	28.4	28.4	32.4	30.8
压缩强度/kPa				
平行方向	127.5	142.6	139.2	169.5
垂直方向	62.0	84.1	59.3	68.2
闭孔率/%	91	90	90	93
尺寸稳定性(体积变化率)/%				
−40℃,24h	−0.17	0.2	−1.8	1.4
70℃,24h	5.9	4.7	11.3	8.7
热导率/[mW/(m·K)]				
初始	25.4	27.7	25.4	26.5
7d	27.3	29.4	29.1	29.9
30d	29.6	31.7	32.0	33.3
泡孔结构	很好,均匀	好,均匀	很好,均匀	好,均匀

BASF 等公司用 HFC-245fa 发泡剂配制聚氨酯硬泡喷涂组合料，认为 HFC-245fa 体系在价格、性能上与 HCFC-141b 相当。HFC-245fa 喷涂泡沫工艺比 HCFC-141b 简便，泡沫外观更均匀，无倾陷蠕动现象。32℃下压力低于 HCFC-141b 体系，无起沫现象。与 HCFC-141b 相比，HFC-245fa 配制成的相同密度的泡沫赋予更细密的孔结构、针孔较少，且少蠕变。HFC-245fa 泡沫具有较高压缩强度；且因其沸点低，可提供较宽操作工艺范围。

HFC-365mfc 在当前所有零 ODP 的 HFC 发泡剂产品中，是惟一沸点高于室温的液态发泡剂，设备无需大的改动。HFC-365mfc 与 HCFC-141b 发泡的硬泡，其主要性能无多大差别。HFC-365mfc 的沸点稍高，用于建筑隔热用途较为适合。Solvay 氟化物公司对工业规模连续法生产的板材进行测试，结果见表 7-30。

表 7-30　HFC-365mfc 与 HCFC-141b 发泡的硬泡性能比较

发泡体系	HFC-365mfc	HCFC-141b
泡沫密度/(kg/m³)	36.0	37.1
压缩强度/kPa	180	189
闭孔率/%	92.2	92.2
热导率/[mW/(m·K)]		
24℃测，初始值	21.3	21.4
24℃测，室温存放 42d	23.3	22.3

HFC-365mfc 有一定的可燃性，可加入少量非可燃性 HFC 来克服。另外，HFC-365mfc 还可与环戊烷混合，以取得优良的性能与成本的平衡。

表 7-31 为 HFC-365mfc 混合物发泡剂发泡体系生产的聚氨酯硬泡层压板（纸面）的泡沫性能，及其与戊烷和 HCFC-141b 发泡泡沫的比较，泡沫配方中含少量水以达到所需泡沫密度。

表 7-31　不同发泡剂发泡体系聚氨酯硬泡的泡沫性能

发泡体系	365mfc/227ea 93/7	365mfc/正戊烷 58/42	365mfc/异戊烷 58/42	正戊烷	HCFC-141b
发泡剂用量	21.5	28	13	15	13
泡沫类型	PU	PIR	PU	PIR	PU
板厚度/mm	80	50	80	60	60
密度/(kg/m^3)	34	31	34	30.5	30
λ/[mW/(m·K)]	19.6	20.8	19.8	22.6	18.6

注：发泡剂用量以多元醇为 100 份计。初始热导率 λ 在 10℃测试。

HFC 发泡剂将普遍应用，其硬泡的老化性能特别是热导率随时间、温度的变化情况颇受关注。研究结果见图 7-32 和图 7-33。

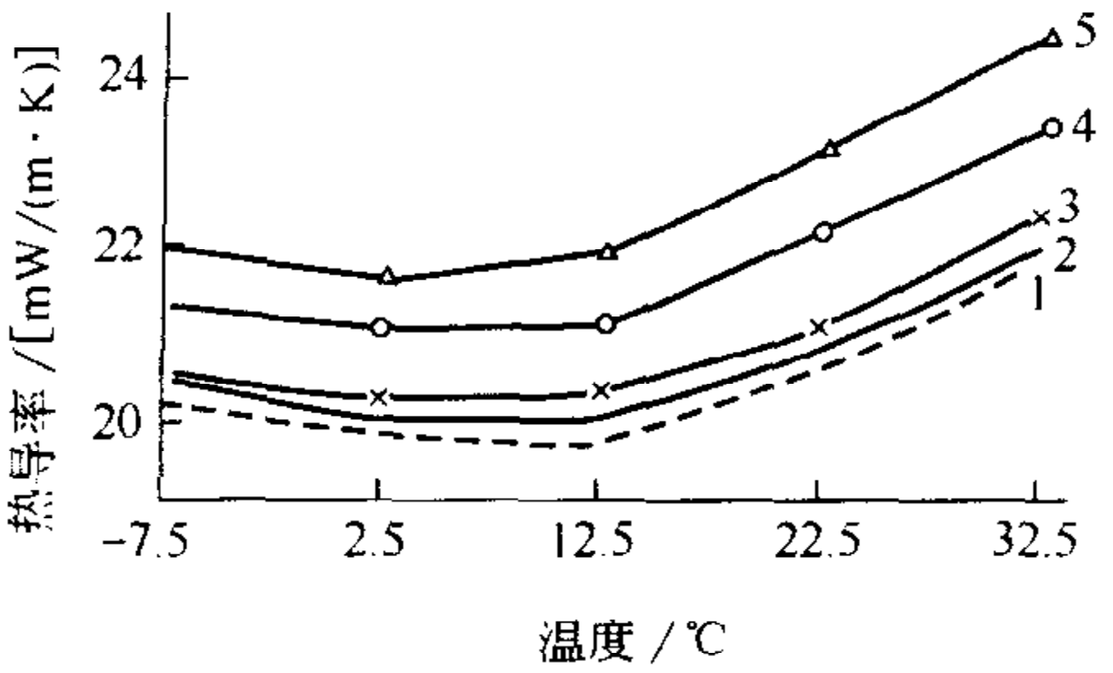


图 7-32　HFC-245fa 发泡泡沫热导率与老化温度、时间的关系

1—0d；2—1d；3—7d；4—28d；5—56d

美国 Oak Ridge 国家实验室和田纳西技术大学科研人员对此也进行了研究，他们模拟冰箱实际应用情况，将硬泡样品上下两个表面贴上 ABS 和高抗冲聚苯乙烯(HIPS) 塑料薄片，另以无表面塑料片者作对照样品，在 24℃左右测定硬泡的热导率。试验数据如下。

① 未老化时，与以 HCFC-141b 发泡的硬泡相比，以 HFC-134a、HFC-245fa 与环戊烷发泡硬泡的热导率分别高 21%、4% 和 13%。

② 经 2 年老化，四种硬泡热导率增高率数据见表 7-32。

实验数据表明：塑料薄片能减少硬泡热导率的变化程度，ABS 比 HIPS 效果更好；热导率的变化程度与老化温度有关，温度低时，变化则小。

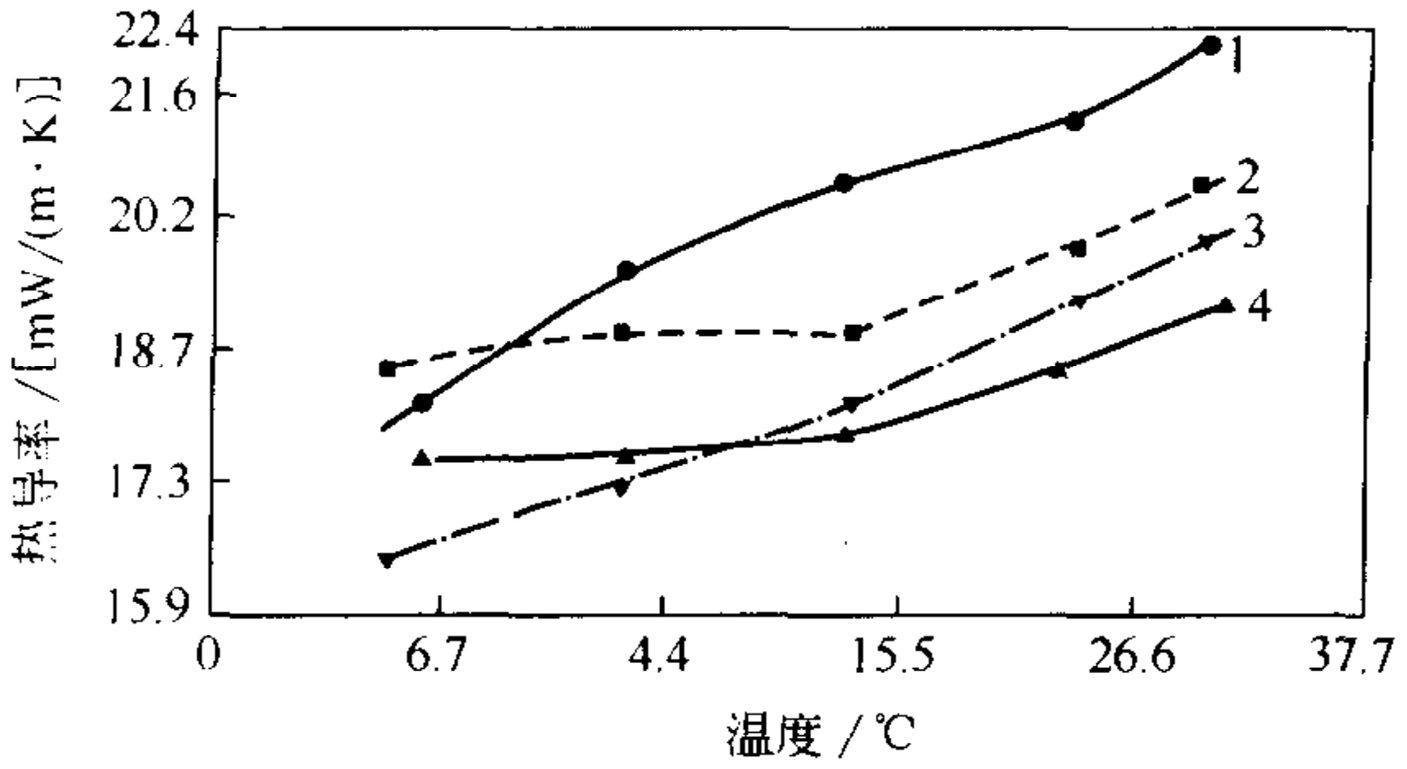


图 7-33　四种硬泡热导率与温度的关系

1—HFC-134a；2—HFC-356；3—HFC-245fa；4—HCFC-141b

表 7-32　不同发泡剂发泡的及不同面材的聚氨酯硬泡热导率增高率　单位：%

老化温度/℃	表层	HCFC-141b	HFC-134a	HFC-245fa	环戊烷
32.8	ABS	12	11	8	12
32.8	HIPS	22	17	14	18
32.8	无	23	23	21	27
4.4	ABS	8	7	7	7
4.4	HIPS	14	9	9	12
4.4	无	18	16	14	14
−23.3	ABS	2	3	3	2
−23.3	HIPS	4	4	3～4	5
−23.3	无		6	4～5	4

7.5.2.4　烷烃类化合物发泡技术

烃类化合物中，被用作聚氨酯硬质泡沫塑料发泡剂的有环戊烷、正戊烷、异戊烷。C_3 和 C_4 等低沸点烃也可用作辅助发泡剂。有实用价值的烷烃发泡剂主要是液态环戊烷、正戊烷、异戊烷三种，可通称为戊烷类发泡剂。

1993 年环戊烷作为 CFC-11 的替代品，在欧洲冰箱行业全面推广应用。1996 年初起，所有欧洲主要冰箱制造商均以环戊烷作发

泡剂。但环戊烷是可燃性物质，在美国，受有关挥发性有机化合物使用规范的限制，很少使用。日本对可燃性化合物的管理法规要求较严，若以环戊烷作发泡剂，必须花费高昂的代价，故使用不普遍，仅少数冰箱厂用作发泡剂。我国冰箱生产线，大多转向环戊烷发泡。

环戊烷作硬质泡沫塑料发泡剂，有以下优点：

① 对大气中臭氧层无破坏作用，温室效应很小，可以忽略，故环境性能较好；

② 资源丰富，价格较氢氟氯烃及氢氟烃类化合物低；

③ 室温下为液体；

④ 发泡时，物料流动性较好，脱模性与 CFC-11 发泡接近。

正、异戊烷价格较环戊烷低，室温下也是液体，沸点与 CFC-11 的接近，不破坏臭氧层。正、异戊烷主要用于软、硬面材复合板材、块状硬泡及家用电器中对泡沫塑料热导率无严格要求的产品。

与 CFC-11 及 HCFC-141b 发泡相比，烃类发泡剂有三个主要不利之处：

① 烷烃是一类易燃的挥发性有机化合物（VOC），需有安全处理设施，操作工艺需严格控制，以保证安全生产。因而设备成本较液态 HCFC、HFC 发泡体系的要高。

② 戊烷在聚醚多元醇中的溶解性较差，环戊烷在不同的通用硬泡聚醚多元醇中的溶解度在 10%～20%范围，而正戊烷及异戊烷的溶解度仅在 7%以内。为了使添加发泡剂达到一定的量，一般需采用特殊的和改进的多元醇及助剂（发泡剂与聚醚多元醇的相溶性对发泡效率、尺寸稳定性等泡沫特性具有较大的影响）。

③ 烷烃的气相热导率较高，因而制得的硬泡绝热性能不如 HCFC-141b 等的泡沫。

烷烃发泡剂分子量低，同样密度的泡沫所需的烃类发泡剂用量比 CFC-11 小。采用特殊和改进的多元醇及助剂，在泡沫组合料中戊烷已能够达到一定的溶解度。改进配方的环戊烷发泡泡沫，绝热

性与 HCFC-141b 发泡泡沫相近，仍可满足欧洲等地区国家对冰箱等家用电器绝热能耗要求。但戊烷发泡的冰箱绝热性能达不到美国1993 年制订的家用电器能耗标准的要求。

经过多年的研究，具有较好绝热性能的降低密度的戊烷类发泡配方已被开发，戊烷已被许多国家的聚氨酯泡沫塑料厂所接受。在欧洲，环戊烷主要用于冰箱等家电，正戊烷、异戊烷或其混合物用于复合层压板、块状泡沫及家用电器中对泡沫塑料热导率无严格要求的产品。在某些场合如喷涂硬泡、板材，用戊烷发泡体系不合适。

发泡剂与聚醚多元醇体系的相溶性对发泡效率、泡沫特性（特别是泡沫体尺寸稳定性）具有决定性影响，体系主要基于聚酯多元醇并含有阻燃剂时，烷烃发泡剂与聚酯多元醇体系的相溶性较差；当体系主要基于以胺为起始剂的聚醚多元醇时，烷烃发泡剂与聚醚多元醇体系的相溶性较好。

（1）环戊烷发泡体系　环戊烷的气相热导率在烷烃发泡剂中最低，它在聚醚多元醇中的溶解度相对较高，是用量最大的烷烃发泡剂。硬质聚氨酯泡沫塑料环戊烷发泡体系于 1993 年工业化，主要用于冰箱绝热材料。

环戊烷在常压下的沸点为 49℃，作为发泡剂，沸点偏高，发泡后泡沫泡孔内的总压总是低于大气压。由于泡孔中含水发泡产生的二氧化碳，在温度高于 25℃时仍为气态，但随着温度降低，环戊烷接近饱和蒸气压，开始出现冷凝并对聚氨酯基体起增塑效应，产生有一定程度的溶胀作用。此时，泡沫泡孔内的总压会急剧下降，因此，环戊烷发泡体系与 CFC-11、HCFC-141b 发泡体系相比，所发的泡沫更容易发生低温收缩。故为了达到泡沫稳定所需的最低压缩强度和绝热性能，泡沫的密度要比 CFC-11 发泡泡沫高 10%以上（在冰箱绝热层泡沫密度需在 38kg/m^3 以上），其热导率也较高。为了降低泡沫的密度及热导率，许多化学公司成功地开发了改良型环戊烷发泡体系，其性能与 CFC-11 降低 50%体系相仿，泡沫最低密度约 35kg/m^3，见表 7-33。

表 7-33　第一代和第二代(改良型)环戊烷硬泡性能比较

性　　能	50%CFC-11	第一代环戊烷	第二代环戊烷
配方/质量份			
复合多元醇	100	100	100
CFC-11	17	—	—
环戊烷	—	12	14
PAPI(Desmodur 44V20)	148	148	142
冰箱箱体泡沫塑料性能			
芯密度/(kg/m^3)	30	35	32
压缩强度/kPa	130	150	200
热导率/[mW/(m·K)]	19.7	21.5	20.3
尺寸稳定性(体积变化率)/%	0	0	0

表 7-33 数据表明，第二代环戊烷发泡的硬泡，芯密度比第一代下降了 $3kg/m^3$，热导率降低了 1.2mW/(m·K)，仍能保持良好的尺寸稳定性。与 50%CFC-11 体系相比，密度与热导率相近。第二代环戊烷发泡的硬泡，压缩强度较高，以大大超过 140kPa（能保持尺寸稳定性的最低压缩强度）。

环戊烷在不同聚醚或聚酯多元醇中的溶解度差别很大。当聚醚多元醇起始剂相同时，环戊烷的溶解度随羟值升高而降低。另外，在硬泡组合料中加入一定量的聚酯多元醇有利于泡沫的发起。因为环戊烷沸点较高，在溶解度较高的聚醚中不易起泡，加入聚酯多元醇则可改善发泡过程中的流动性，降低泡沫塑料的密度和热导率。

虽然烷烃化合物是可燃物质，不过对聚氨酯泡沫制品的燃烧性起决定作用的是聚氨酯的化学性质而不是发泡剂类型；烷烃发泡剂用量少，对泡沫燃烧性能影响很小。

环戊烷作为氟氯烃物质的替用品，其市场开发前景看好。

目前，世界上替代氟氯烃发泡剂的技术路线之一是使用环戊烷。欧洲的冰箱制造商已经在使用环戊烷发泡作为电冰箱隔热材料。环戊烷具有许多优点：首先是价廉，在所有的氟氯烃替代物中它的单位替代成本最小；其次是环境效应最好，环戊烷的臭氧消耗潜力（ODP）为零。此外，环戊烷使用中面临的主要问题——安

全问题也已经得到了很好的解决。据中国家用电器协会介绍，中国已决定采用环戊烷作为氟氯烃发泡剂的替代品。环戊烷不仅市场广阔，来源也十分丰富。环戊烷可以通过对乙烯裂解副产 C_5 经分离、加工获得。

目前，国内主要的聚醚及硬泡组合料生产企业已开发生产出环戊烷型无氟组合聚醚。许多著名的大型冰箱、冰柜生产厂家如海尔、科龙、新飞、长岭等已大批量使用环戊烷型组合聚醚作为冰箱、冰柜发泡原料。

(2) 环戊烷/低沸点烷烃发泡体系　在欧洲及我国，烃类发泡剂已得到了较为广泛的应用。在烷烃发泡技术中，为了维持泡沫尺寸稳定性，环戊烷发泡体系泡沫密度较 CFC-11 体系的大。因此许多公司将开发力度放在了烃类发泡剂的改进工作上。已有许多公司通过对配方的改进，用环戊烷与异戊烷或其它低沸点烃（丁烷、异丁烷）的混合物作发泡剂，可使冰箱绝热泡沫的芯密度降至 $31.5kg/m^3$，能量消耗行为与原先的环戊烷体系相似。

为了降低环戊烷发泡泡沫塑料的密度，进而降低泡沫成本，目前较实用的方法是利用低沸点的烃类化合物例如异戊烷、异丁烷或正丁烷等与环戊烷掺混，来增加泡孔内压，从而改进发泡时的泡沫流动性，同时可改善泡沫的尺寸稳定性，并降低泡沫的密度。从 1996 年起，欧洲许多电冰箱生产厂家在制造冰箱隔热层时逐渐开始选用环戊烷-异戊烷混合物发泡体系，越来越多的厂家倾向于使用环戊烷-异戊烷发泡技术。因为该体系利用异戊烷的低沸点、高蒸气压来增强泡孔压力，从而改善泡沫尺寸稳定性，达到降低泡沫密度和灌注量的目的。并且环戊烷-异戊烷混合物的安全性与环戊烷相同，可直接使用原有的环戊烷体系发泡生产线。

由于这些烷烃的热导率比环戊烷高，所以室温下泡沫的热导率高于环戊烷发泡泡沫。但由于戊烷或丁烷异构体的冷凝温度比环戊烷低，冰箱工作时（0℃以下）泡沫绝热性能比常温时好。以 25% 低沸点烃类化合物与 75%环戊烷混合发泡剂发泡，在过充填量为 10%时，冰箱箱体总密度为 $(34.0\pm0.5)kg/m^3$。表 7-34 列出有

关性能比较。

表 7-34　环戊烷-低沸点烃体系硬泡性质比较

性　　能	环戊烷-异丁烷硬泡	第二代环戊烷硬泡	环戊烷-异戊烷硬泡
主要原料/质量份			
多元醇	100	100	100
发泡剂	13	14.5	17
PAPI(Desmodur 44V20)	142	142	142
凝胶时间/s	42	40	38
箱体泡沫塑料性能			
芯密度/(kg/m^3)	30	32	32
热导率/[mW/(m·K)]	21.5	20.3	21.2
压缩强度/kPa	150	200	180
尺寸稳定性(体积变化率)/%	0	0	0

Huntsman 聚氨酯公司开发的基于环戊烷的低密度混合烃发泡技术，采用特殊的多元醇体系，箱体泡沫密度（10%过填充）35.6kg/m^3、10℃热导率为 20.3mW/(m·K)，而作为参照的环戊烷泡沫的密度和热导率分别为 37.6kg/m^3、19.8mW/(m·K)。

1996 年，Dow 公司用丁烷与环戊烷掺混以降低环戊烷泡沫密度，虽然丁烷热导率高、在聚醚多元醇中的溶解度低，但通过新型聚醚多元醇的开发，在保证压缩强度值在泡沫尺寸稳定性所需限度内，该公司已制得了密度约 33kg/m^3、热导率 21mW/(m·K)的低密度泡沫。1997 年，环戊烷/丁烷发泡技术已被欧洲冰箱生产厂采用。这一技术需在原有环戊烷发泡生产线的基础上对发泡剂与多元醇的预混装置进行改造，以使低沸点组分得以加入。

Huntsman 公司与我国的海尔公司合作进行了环戊烷/异戊烷共混发泡技术的实验及大规模生产，在泡沫的生产工艺条件和产品物理性能不变的情况下，减少了 8%的聚氨酯原料使用量，并提高了产品的脱模速度；拜耳公司则开发了低密低导热系统、超细泡孔化系统和混合烷烃发泡系统等三种发泡体系，通过不同的组合料，来解决传统环戊烷发泡剂热导率高、填充密度大等缺点，并减少了

聚氨酯材料的使用。国内已有多家单位研制成功环戊烷-异戊烷型组合聚醚。与环戊烷发泡体系相比，使用环戊烷-异戊烷发泡可降低原料使用量10%左右，降低了泡沫塑料生产成本，具有较强市场竞争力。烷烃发泡聚氨酯硬泡体系除用于冰箱、冰柜，还可用于建筑、石油、化工、交通运输等领域。

美国、日本等发达国家面临HCFC-141b的禁用、HFC发泡剂的不确定因素，已有不少公司使用戊烷发泡体系来替代HCFC-141b体系生产用于冰箱保温等用途的硬质聚氨酯泡沫塑料。

(3) 正/异戊烷发泡体系以及其它混合发泡体系

正戊烷和异戊烷的自然资源比较丰富，价格比环戊烷低。有研究表明，通过改进多元醇，增加戊烷的溶解度，可单独用异戊烷而得到性能良好的聚氨酯硬泡，如表7-35所示。

表7-35 异戊烷发泡聚氨酯硬泡体系发泡剂的用量与泡沫性能

配方号	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ
配方(质量份)					
多元醇	100	100	100	100	100
胺催化剂	2	2	2	2	2
二月桂酸二丁基锡	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
匀泡剂	2	2	2	2	2
水	4.0	2.5	2.0	1.5	1.0
异戊烷	0	8	10	13	15
PAPI	170	152	146	135	125
泡沫性能					
自由泡密度/(kg/m³)	30.9	31.2	31.6	32.0	31.4
压缩强度/kPa	172	164	160	163	165
尺寸稳定性/%	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
热导率/[mW/(m·K)]	32	28	25	24	23

正戊烷/异戊烷混合物主要用于建筑用聚氨酯硬泡的发泡剂。1994年始，Dow公司采用异戊烷/正戊烷（75/25）发泡体系，使泡沫最低稳定密度降低到32kg/m³，但热导率增加了约10%，不过由于戊烷混合物发泡泡沫密度分布均匀，绝热能耗仅比CFC-11体系增加了约2%～5%。Hunsman聚氨酯公司开发的正戊烷/异

戊烷（25/75）发泡体系也得到类似结果，箱体稳定密度约 34kg/m^3，而 10℃时泡沫热导率为 21mW/(m·K)，仅比环戊烷泡沫高 1mW/(m·K)。见表 7-36。

表 7-36　正戊烷/异戊烷与环戊烷发泡体系比较

性　　能	环戊烷	正戊烷/异戊烷
环戊烷用量	12.0	0
正戊烷/异戊烷用量	0	11.0
高压发泡机发泡参数		
乳白时间/s	6	5
凝胶时间/s	45	40
自由发泡密度/(kg/m^3)	23	25
Lanzen 模参数		
最小填充密度	33.0	31.0
脱模后膨胀性	0.7	0.7
热导率(10℃)/[mW/(m·K)]	20.0	21
箱体稳定密度/(kg/m^3)	38.3	34

注：发泡剂用量以多元醇为 100 份计。脱模后膨胀性是指过填充 11%时 4min 后的脱模后膨胀率。

由于正/异戊烷的气相热导率较环戊烷高，且在聚醚中溶解度小，在冰箱工业中很少单独使用。还有人研究了 HCFC 或 HFC 与戊烷类发泡剂的混合发泡剂，也可得到性能比较理想的泡沫。

（4）正戊烷发泡体系　欧洲连续法生产硬泡复合板材，大部分以正戊烷发泡。因正戊烷在聚醚多元醇中溶解度较小，故通常不在贮罐内与聚醚多元醇预混，以免预混物分层。一般在混合头附近用静态混合器与多元醇混合。

正戊烷发泡泡沫塑料配方与性能举例如下。配方：聚醚多元醇 97.9 份，催化剂 1.1 份，水 1.0 份，正戊烷 6 份，异氰酸酯 135 份。泡沫塑料性能：自由发泡密度 37kg/m^3，平均密度 43kg/m^3，压缩强度 170kPa，剪切强度 180kPa，粘接强度 120kPa。

表 7-37 列出了欧洲以正戊烷发泡的连续法生产硬面复合硬泡板材的性能。

表 7-37　连续法生产硬面复合硬泡板材的性能

性　　能	Daltofoam XTR 3303	Daltofoam XTR 02119	Daltofoam XTR 33002
正戊烷用量/%	3.9	2.1	2.8
泡沫塑料整体密度/(kg/m^3)	36.0	40.6	41.0
泡沫塑料芯密度/(kg/m^3)	32	37.7	36
压缩强度/kPa	164	197	190
粘接强度/kPa	193	210	220
尺寸稳定性(线性变化率)/%			
−25℃,2d	−1.6	0.1	−0.2
100℃,2d	0.2	−2.0	−0.5
热导率(23℃)/[mW/(m·K)]	22.4	23.5	22.5

目前，除北美以外的许多国家，戊烷类发泡剂已用于聚氨酯硬泡绝热材料的生产。

7.5.2.5　全水发泡及液态二氧化碳发泡

(1) 全水发泡　在 CFC-11 替代技术发展初期，为了减少 CFC-11 的用量，当时采取了减少部分（如 50%）CFC-11 用量，而用少量水作为发泡剂，取得了成功。其加工设备和发泡工艺与 CFC-11、HCFC-141b 体系无异，泡沫性能包括绝热性能已被各领域所接受。

水是聚氨酯泡沫中的化学发泡剂，水与多异氰酸酯反应生成二氧化碳气体，实际上是二氧化碳留在泡孔中，作为泡沫塑料的发泡剂。水及其所产生的 CO_2 气体的 ODP 为零，无 VOC，无毒，作为聚氨酯泡沫塑料的发泡剂，有环保上的优点。完全不使用物理发泡剂，能够制得聚氨酯硬泡。全水发泡发泡操作工艺简便，对发泡设备无特殊要求，成本低，代表了 CFC-11 取代的一条路线。

全水发泡的缺点如下。

① 在全水发泡聚氨酯泡沫塑料的制备过程中，水的用量小，不像常规物理发泡剂那样具有稀释作用，因此组合聚醚的黏度比较

大。并且，异氰酸酯与水的快速反应释放大量热量，以至于异氰酸酯与多元醇反应很快，反应混合物流动性很快降低，在浇注过程中无法充满整个模具。

② CO_2 分子小，从泡孔中向外扩散速度较快，而空气进入泡孔较慢（CO_2 从泡沫孔向外扩散的速度比空气进入泡沫孔的速度快 10 倍），这样使泡孔内压力低于大气压，因此泡沫体易收缩，尺寸稳定性降低。所以，为防止泡沫收缩，获得具有较好尺寸稳定性的泡沫塑料，需提高密度或采取其它手段加以改进。

③ 发泡压力与泡沫温度都较高，泡沫塑料与基材的粘接性变差。为了调节发泡与凝胶之间的平衡，可以配合使用三嗪类催化剂、碱金属盐等凝胶催化剂，改善全水泡沫的脆性，增强其对基材的粘接力。

④ 硬泡的热导率高。二氧化碳 25℃ 热导率高达 16.3mW/(m·K)，空气的热导率是 27mW/(m·K)。因此，全水发泡聚氨酯硬泡的绝热性能稳定性不佳，泡沫的热导率较大，不能用于对绝热性能要求高的场合。与 CFC-11 相比，欲得到同样的隔热效果，CO_2 发泡体系的泡沫体厚度必须提高至少 30%以上，导致泡沫的成本将大幅度提高。但经过配方改良，可使硬泡密度适当降低，能够制得较低密度的聚氨酯泡沫塑料。

全水发泡硬泡可用于地区集中供热管道保温、复合硬泡板材、喷涂绝热硬泡及对绝热性要求不高的应用场合。如自动冷藏饮料售货机、包装泡沫塑料、农用泡沫塑料、高密度结构泡沫塑料（仿木材）等。

对于常规发泡体系来说，物理发泡剂具有溶剂稀释效应，少量发泡剂的添加，能大幅度降低泡沫物料的黏度，有利于各组分的混合，因此普通发泡体系可采用高黏度聚醚多元醇。而在全水发泡体系，没有物理发泡剂降低黏度，故必须采用较低黏度的聚醚多元醇，并且与水、助剂有良好的混溶性。

全水发泡制备低密度硬泡时，由于水量较大，造成泡沫脆，强度、尺寸稳定性、绝热性能差，且消耗较多的多异氰酸酯。经过配

方改进，能够达到综合性能的平衡。见表 7-38。

表 7-38　冷冻集装箱用水发泡的硬泡及比较

配方及性质	全水发泡	HCFC-141b 发泡
配方(质量份)		
聚醚多元醇①	100	100
水	4.8	0.51
HCFC-141b	0	24.5
催化剂	0.53	1.42
异氰酸酯	0	131.5
异氰酸酯预聚体②	220	0
能耗比较③/%	119	105
泡沫塑料性能		
自由发泡密度/(kg/m^3)	35	35
平均密度/(kg/m^3)	65	65
压缩强度/kPa	350	400
剪切强度/kPa	500	300
拉伸强度/kPa	450	400
粘接强度/kPa	650	650
热导率/[mW/(m·K)]	25	20

① 全水与 HCFC-141b 发泡采用两种不同聚醚多元醇。

② 以 CFC-11 发泡的硬泡能耗为 100%计。

③ 目的是提高粘接强度与机械强度。

Dow 欧洲公司采用特殊聚醚多元醇，用水发泡，10 年前就生产具有金属饰面的泡沫夹层板。和某些其它的水发泡泡沫不同，这些产品的机械强度、黏附性、尺寸稳定性及热导率等能满足工业上的要求。它们可采用普通设备生产，操作简便。日本聚氨酯工业株式会社也开发了用于绝热板材的一种新型全水发泡聚氨酯泡沫，该泡沫具有微孔结构及较高的强度。它使用了高官能度多元醇的混合物来提高泡沫强度，用流动性好的多元醇以降低黏度，还采用了一种低黏度的聚合 MDI。该泡沫的密度与 HCFC-141b 发泡的相似，但具有良好的尺寸稳定性、低脆性及良好的黏合强度。表 7-39 列出一些水发泡非连续法生产的板材

的性能。

表 7-39　水发泡板材性能

性　　能	Daltofoam XTP 42002	Daltofoam TP 42053	改进型①
乳白时间/s	20	17	20
拉丝时间/s	200	107	90
不黏时间/s	170	180	170
整体密度/(kg/m³)	45～50	42	40～45
压缩强度/kPa	210～230	152	159
尺寸稳定性(线性变化率)/%			
−15℃，48h	<2	−0.6	<2
70℃，48h	<2	−3.2	<2
初始热导率/[mW/(m·K)]	23.5～24.5	24.8	24.2

① 阻燃性达到 ASTM E 84 Ⅰ级。

Huntsman 聚氨酯公司开发的一种全水发泡管道保温聚氨酯泡沫塑料组合聚醚 Daltofoam 44204 的指标为：外观淡黄色液体，黏度（25℃）550mPa·s，密度 1.05g/cm³，闪点＞100℃；与 PAPI 发泡时乳白时间 41s，拉丝时间 163s，自由发泡密度 39kg/ m³；泡沫密度 45kg/m³ 时，压缩强度≥260kPa，闭孔率 90%～92%，热导率约 27mW/(m·K)，吸水率约 15%，高温（120℃、48h）尺寸变化率 1.0%，低温（−30℃、48h）尺寸变化率≤0.2%。

CFC-11 禁用后，喷涂泡沫塑料的发泡剂，除 HCFC-141b 外，从安全角度考虑，戊烷发泡剂不合适，水发泡较安全。原 CFC-11 发泡，发泡剂能有效地降低聚醚多元醇组分的黏度；用水发泡，多元醇组分黏度会明显增高。因此，必须选用低黏度多元醇，并精心调配该组分配方。Huntsman 公司报道的全水发泡喷涂泡沫塑料性能如表 7-40 所示。Bayer 公司报道的喷涂泡沫塑料配方及性能见表 7-41。

表 7-40　全水发泡喷涂硬泡性能

性　　能	Daltofoam MS 60231	Daltofoam XTS 41001
密度/(kg/m³)	48	65
压缩强度/kPa	315	574
闭孔率/%	>90	93
尺寸稳定性(线性变化率)/%		
−25℃,14h	−0.9①	0.1②
70℃,14h	−1.6①	1.1②

① 体积变化率。② 最大线性变化率。

表 7-41　全水发泡喷涂硬泡配方及性能比较

配方及性能	全水发泡	HCFC-141b
配方(质量份)		
聚醚多元醇①	100	100
催化剂	2.2	1.2
水	4.4	1.5
HCFC-141b		15.3
异氰酸酯	181	118
泡沫塑料性能		
尺寸稳定性(体积变化率)/%	<1.5	<1.5
热导率/[mW/(m·K)]	3.4	23
闭孔率/%	92	93
吸水性/%	1.2	1.4

① 两种发泡体系，系分别采用不同的聚醚多元醇。

对于非绝热保温用硬泡或者绝热要求不太高的应用场合，为提高泡沫塑料的尺寸稳定性和降低密度，可采用开孔泡沫技术，在原料中，加入一定量开孔剂。开孔剂应不影响早期泡沫及泡沫成长过程的稳定性，待膨胀到最后阶段，能有效地控制开孔。德国 TH. Gold Schmidt AG 的 Tegostab B 8919 及 Ortegol 501 具有这种功能。

(2) 液态二氧化碳发泡　液态 CO_2 发泡，是最近几年开发的技术，目前主要用于软泡。对于模塑硬泡，也已进行研究。该技术开发的目的是克服由异氰酸酯和水反应生成 CO_2 发泡方法的缺点。水发泡缺点包括：

① 消耗聚合 MDI，6gMDI 与水反应才能生成 1g CO_2，使生产成本提高；

② 水与异氰酸酯反应放热，生产低密度模塑硬泡时，会延长脱模时间及增加着火危险性；

③ 分子中生成脲结构，使泡沫塑料发脆和影响它和基材的粘接性。

液态 CO_2 发泡技术克服了上述缺点，其优点是原料成本低、适用范围广、无着火危险、操作安全、对操作人员的健康无影响。液态 CO_2 是其它工业产品的副产物，不因其应用而加剧温室效应。但是要生产出性能良好的硬泡制品，发泡机要做改进。液态 CO_2 发泡与全水发泡的硬泡性能比较见表 7-42。

表 7-42　液态 CO_2 发泡与全水发泡的硬泡比较

性　　能	液态 CO_2	全水发泡
多元醇组分中水含量	2.70	3.68
多元醇组分中 CO_2 含量	3.9	0
异氰酸酯指数	110	110
乳白时间/s	沫状物	11
拉丝时间/s	93	72
不黏时间/s	175	180
自由泡密度/(kg/m^3)	34.4	31.8
Brett 模泡沫塑料性能①		
最小充填密度/(kg/m^3)	41.3	38.6
模塑密度/(kg/m^3)	44.7	42.6
初始热导率/[mW/(m·K)]	26	23.9
压缩强度/kPa	249	187
100mm 厚模具泡沫塑料性能		
模塑密度/(kg/m^3)	44.5	44
脱模时间/min	12	16
后膨胀/%	0.3	0.6

① 模温 45℃。

表 7-42 说明，在密度大体相等的情况下，以液态 CO_2 发泡的泡沫塑料，压缩强度较高，其它性能则大体相近。液态 CO_2 发泡

配方中，仍用少量水，估计是因水和异氰酸酯反应放热，有助于发泡反应正常进行，以补偿 CO_2 汽化吸收的热量。

液态 CO_2 发泡技术及在硬泡中应用工作，还在不断发展中。

7.5.3 真空绝热板

人们试图通过多种途径获得高绝热性材料，以聚氨酯硬质泡沫塑料为芯材的真空绝热板（PU-VIP）是其中之一。

硬质泡沫塑料的热传导作用由几个部分构成：泡孔内气体导热、泡沫塑料聚合物固体导热、泡孔内气体对流传热和辐射传热。泡孔孔径较小时，对流传热可以忽略不计。经过多年的研究，目前硬泡的绝热性较早年的产品大有提高。但是，无论做何改进，其热导率不可能小于泡孔内气体的热导率。真空绝热板则不然，如果硬泡是全开孔的，在理想状况下，其热传导仅由泡沫聚合物固体导热和辐射传热构成，这样，热导率可远远低于传统的硬泡。

聚氨酯真空绝热板制作过程大体分为几步：先制成开孔型聚氨酯硬泡芯材，再进行预处理，然后，在泡沫塑料外层覆上不透气的薄膜并抽真空密封。

7.5.3.1 开孔硬泡

真空绝热板用硬泡，应具备三项特性：无闭孔，即全开孔；泡孔孔径小；重量轻。

制备开孔硬泡有多种方法，如将通用型硬泡在 0.133～1.33Pa 压力下加热破孔开孔。这种方法仅适用于板材，无法用于浇注泡沫塑料。另外，破孔操作时间过长，无法大规模生产。比较有效的方法是在原料中加开孔剂，如硬脂酸钙。TH. Goldschmidt AG 公司推荐真空绝热板生产中，可加入 Tegostab B 8919 和 Ortegol 501 等开孔剂。

有资料报道，异氰酸酯种类对开孔泡沫塑料的性能有一定影响。表 7-43 中所示三种异氰酸酯分别为：A——通用型聚合 MDI，NCO 含量为 31%；B——聚合 MDI 与双酚 A-环氧丙烷加成物反应后的产物，NCO 含量为 28%；C——聚合 MDI 与乙二醇单甲基醚

的反应物，NCO 含量 25%。三种含 NCO 化合物生成的泡沫，其孔径不等，以异氰酸酯 C 制得的泡沫塑料孔径最小，因而真空绝热板的热导率也最低。

表 7-43　异氰酸酯对开孔泡沫塑料性能的影响

配　　方	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
配方(质量份)				
聚醚多元醇①	100	100	100	100
乙酸钾	1.0	1.0	1.0	1.0
表面活性剂 F-373	2.0	2.0	2.0	2.0
水	1.5	1.5	1.5	1.5
CFC-11	15	15	0	0
HCFC-141b	0	0	14	14
PAPI	A 198	B 218	B 218	C 247
异氰酸酯指数	150	150	150	150
泡沫塑料性能				
泡孔直径/μm	350	300	300	200
开孔率/%	10	100	100	100
热导率②/[mW/(m·K)]	8.1	7.0	7.0	5.8

① 聚醚多元醇系由甲苯二胺和乙二胺为起始剂，羟值 450mg KOH/g。

② 热导率是内压为 6.61Pa 的真空绝热板的数据。

表 7-44 列出以 PAPI 与乙二醇单甲基醚反应产物为异氰酸酯组分，配方经优化的开孔泡沫塑料的性能。

表 7-44　开孔硬泡的性能

配方(质量份)		泡沫塑料性能	
聚醚多元醇①	100	芯密度/(kg/m³)	52.0
辛酸钾	2.2	平均孔径/μm	140
表面活性剂 F-373	4.0	平行方向孔径/μm	205
HCFC-141b	23	垂直方向孔径/μm	75
硬脂酸钙	4.5	压缩强度/kPa	
异氰酸酯	210	平行方向	383
异氰酸酯指数	200	垂直方向	133
凝胶时间/s	34	开孔率/%	100
		热导率②/[mW/(m·K)]	4.4

① 聚醚多元醇系由甲苯二胺和二乙二醇为起始剂，羟值 450mg KOH/g。

② 热导率是内压为 6.61Pa 的真空绝热板的数据。

应该说明的是，列出表 7-43 与表 7-44 的数据，仅仅为了介绍有关实验结果。配方中所用发泡剂为 CFC-11 及 HCFC-141b，不符合长期环境保护要求。

Huntsman 公司已能生产出孔径小于 100μm、开孔率为 100% 的硬质泡沫塑料。开孔率测定精度在 0.2%～0.3%。

7.5.3.2　硬泡的预处理

维持 PU-VIP 内部真空度的长期稳定是保证其达到预期优异隔热性能的前提，而未经预处理的 PU-VIP 在使用过程中真空度很快下降，其原因如下：

① 芯材及封装材料本身逸出气体。由于泡沫芯材实际开孔率不是 100%，还存在少量闭孔。在真空环境中，闭孔泡沫中的气体会慢慢释放，并且泡沫壁中溶解的极少量发泡剂以及胺催化剂等挥发成分的逸出以及封装材料释放出的气体等都会导致真空度下降。另外在箱体发泡过程中，箱体的预热（约 50℃）使 PU-VIP 表面温度达 80～100℃，高温会加快上述气体的逸出，而使箱体壁的隔热性能恶化。

② 外部气体的渗透由于压差，有可能造成气体通过封装材料隔离膜渗入，而使真空度下降。

因此，针对以上可能发生的问题，封装前必须对芯材进行预处理。因此在真空板中硬泡制成后，包覆密封薄膜前必须进行预处理。预处理方法是在 150℃左右加热或室温下抽真空，使压力降至 66.6Pa。预处理与否，对真空绝热板的热导率影响较大。经 150℃ 加热 10min 的泡沫塑料，与未处理泡沫塑料试验结果表明，预处理前泡沫塑料的开孔率超过 70%者，在室温下抽真空 12h 后，泡沫塑料的开孔率才能达到 95%～97%。

7.5.3.3　包覆薄膜与抽真空密封

经预处理的开孔硬泡，外层要包覆金属-塑料复合薄膜并抽真空密封。资料报道抽真空时压力降至约为 6.61Pa。外层薄膜透气性要小，以防外界气体扩散入内；否则，真空绝热板难以保持长期优良的绝热性。另外可加入吸气剂吸收泡沫中逸出的挥发性物质，

以防止真空绝热板热导率的升高。包覆薄膜及加入吸气剂的功效见表 7-45。

表 7-45　薄膜种类及吸气剂对真空绝热板贮存后热导率的影响

薄膜种类	真空绝热板的热导率/[mW/(m·K)]			
	初始	6 个月后，无吸气剂	6 个月后，有吸气剂	15 年后，无吸气剂
A	5.9	8.1	5.8	5.8
B	5.8	12.0	5.8	6.1
C	6.2	6.6	6.1	6.1
D	7.2	7.5	7.2	7.4

目前，以聚氨酯硬质泡沫塑料为芯材的真空绝热板，其热导率能低达约 5mW/(m·K)。

7.5.3.4　应用前景

真空绝热板潜在的应用范围很广，如冰箱、冷柜、液化丙烷气和天然气贮罐绝热、液氢和液氧贮罐绝热、工业设备绝热。

关于用于冰箱，真空绝热板放入箱体后，箱体壁与真空绝热板间的空隙要用硬质泡沫塑料填充密封。这种泡沫塑料以 ODP 为零的发泡剂发泡，如 CO_2、环戊烷。填充间隙的泡沫塑料应达到以下要求：

① 由于间隙小，物料流动性要好；

② 反应放热不能过大，以免温度过高使泡沫塑料变形或影响真空绝热板包覆膜的性能；

③ 泡沫塑料生成反应过程压力不能过大，否则，芯材硬泡会变形或使真空绝热板移动；

④ 与箱体基材的粘接性要好。

目前，真空绝热板技术已有少量应用。美国、欧洲、日本个别公司已能提供用真空绝热板的冰箱样品。但是，总体说来，该技术与产品现仅列入中长期发展计划。真空绝热板能明显的提高冰箱、冷柜的绝热效果，不足之处在于：相对来说，制造成本较高，即使今后能大量生产，成本仍偏高；安装时得另外花费劳动力费用。今后，若制订更严格的能耗标准，预计届时该技术的应用将扩大。

7.5.4 各国 CFC 替代状况

蒙特利尔协议及其修正案规定发达国家（“第二条款”国家）在 1995 年年底之前必须在冰箱等行业废除 CFC 的使用，2015 年（原定 2020 年）废除 HCFC 的使用；发展中国家（“第五条款”国）在 2010 年停止使用 CFC-11 。

实际上，发达国家的 CFC 取代工作走在全球的前列。美国是决定最早废除 HCFC-141b 的国家，2003 年 1 月起在绝大部分聚氨酯硬泡（包括聚异氰脲酸酯泡沫）生产中禁用 HCFC-141b 发泡剂。加拿大计划 2010 年禁用 HCFC-141b。

西欧国家在 1994 年底前停止使用 CFC-11。据 2000 年资料的估计，在欧盟国家生产的 1120 万台冰箱中，发泡剂的使用构成为：戊烷发泡剂约 95%，HCFC-141b（包括少量 HCFC-142b/HCFC-22 混合物）约 5%。欧盟在 1999 年生效的 DG Ⅲ法规规定 2004 年废除 HCFC 在硬泡中的使用。

日本在 1995 年年底前停止在冰箱泡沫中使用 CFC-11 发泡剂；计划于 2003 年底（2004 年初）禁用 HCFC-141b，2010 年禁用 HCFC-142b。2000 年资料估计，日本和韩国的冰箱硬泡发泡剂中，HCFC-141b（包括少量 HCFC-142b/HCFC-22 混合物）发泡体系约占 40%，戊烷发泡体系占 60%。

另外，2000 年资料中还表明，澳大利亚、南非冰箱硬泡基本上采用 HCFC-141b 发泡体系；中东、北非冰箱硬泡中，戊烷发泡体系约占 50%，HCFC-141b 体系约占 35%，HFC-134a 体系约占 5%，CFC-11 发泡体系约占 10%；中国当时 1080 万台的冰箱年产量，CFC-11 发泡体系占 65%，HCFC-141b 体系约占 10%，戊烷发泡体系约占 25%；印度年产 220 万台冰箱，所用的绝热硬泡中 CFC-11 发泡体系占 80%。当然，随着各国 CFC 替代工作的进行，发泡体系的构成也在变化中，总的说来，戊烷发泡体系或 HCFC-141b 等零 ODP 或低 ODP 体系逐渐在替代 CFC 发泡体系，CFC 发泡体系越来越少。

图 7-34 为泡沫行业 CFC-11 消费量限制的计划。

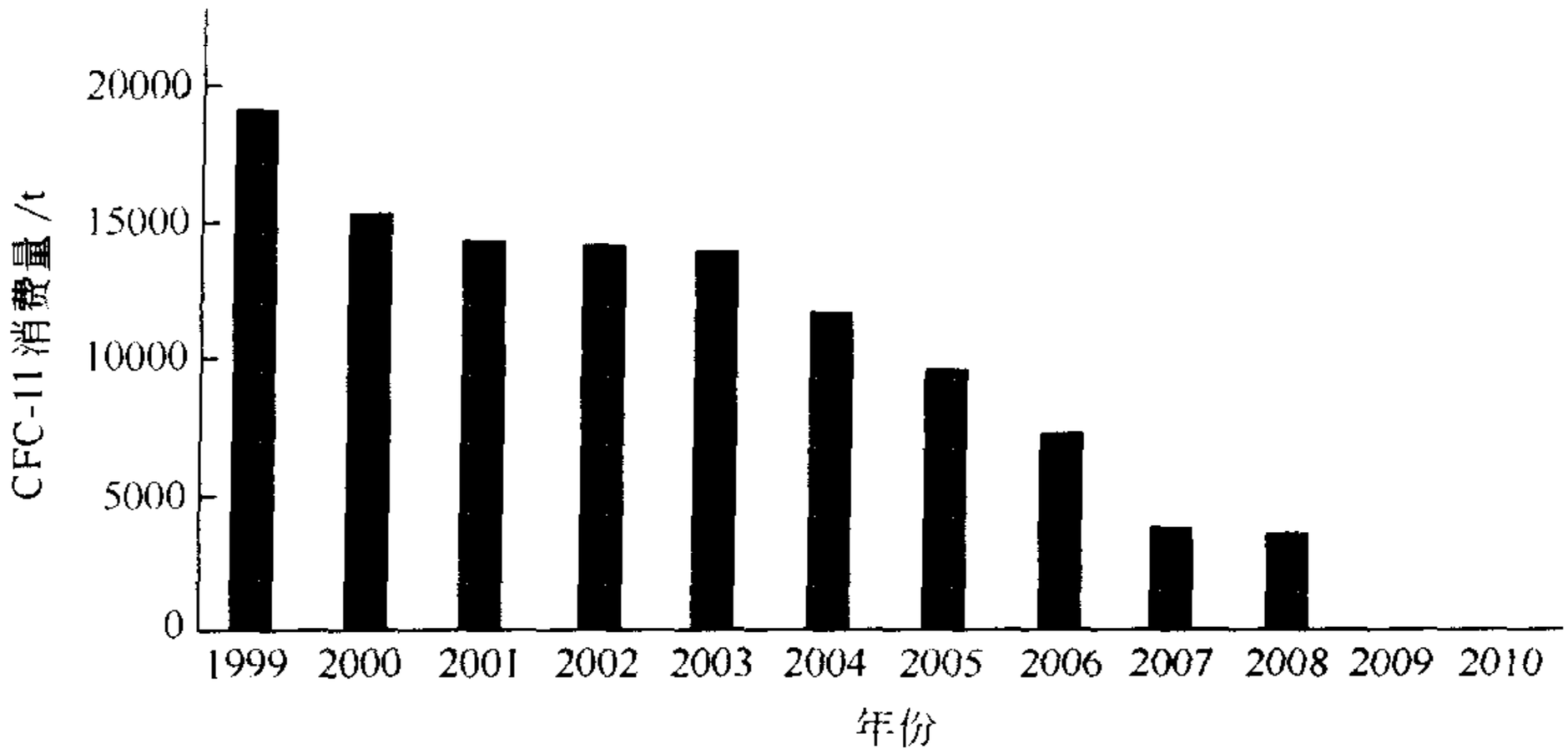


图 7-34　泡沫行业 CFC-11 消费量限制

7.6　硬质聚氨酯泡沫塑料组合料

目前，硬质聚氨酯泡沫塑料都用一步法生产，也就是把各种原料进行混合后发泡成型。但这样给施工单位带来很大的麻烦，特别是喷涂发泡成型，施工现场作业条件较差，施工队要带七、八种原料，到现场配料，操作烦琐，周期长，影响发泡成型作业的进度。为了生产的方便，现在不少厂家把聚醚多元醇或其它多元醇、催化剂、泡沫稳定剂、发泡剂等原料预混在一起，称之为“白料”，使用时与 PAPI（俗称“黑料”）以双组分混合发泡。因为在混合发泡之前没有发生化学反应，仍称之为“一步法”。采用双组分技术，能有效地缩短施工周期，简化操作手续，提高劳动生产率。所以这种方法目前被广大用户普遍采用。

7.6.1　多元醇预混物不稳定的原因

多元醇预混物不稳定、性能劣化，表现为：物料酸度增加，即 pH 值降低，黏度增加；色泽变深甚至发黑，产生令人不愉快的气味，与异氰酸酯的反应速度减慢，泡沫外观质量变差，泡孔变粗，泡沫密度增大。造成多元醇预混物不稳定的原因有以下三点。

① 发泡剂可能与含羟基化合物发生化学反应，产生酸、醛等物质。酸性物质能中和预混物中的胺类催化剂，使反应活性逐渐下降；醛能使多元醇混合物产生不愉快的气味。

② 预混物中若含磷酸酯类阻燃剂，这些物质遇水会分解，生成酸性产物。预混物中聚酯多元醇的水解稳定性也不太好。这些也是不稳定的原因。

③ 可水解的泡沫稳定剂逐渐失效也是造成多元醇预混物不稳定的一个因素。

7.6.2 稳定化措施

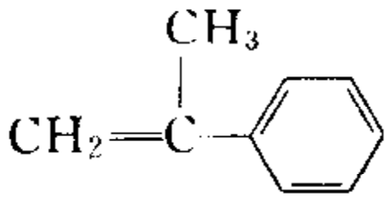
欲提高多元醇预混物的稳定性，可采取添加稳定剂和选用合适的催化剂这两种主要措施。

7.6.2.1 添加稳定剂

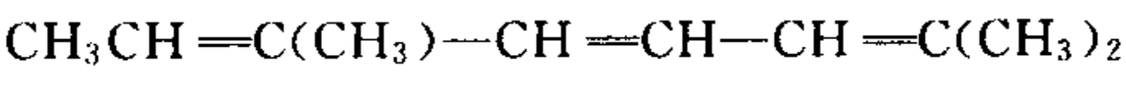
稳定剂能抑制发泡剂与多元醇预混合组分在贮存期间的有害反应。这些物质被认为起着清除酸性物质的作用。

作为稳定剂应具备以下性能：无酸性、毒性小、无腐蚀性、与组分不反应、无明显色泽与气味、用量小。

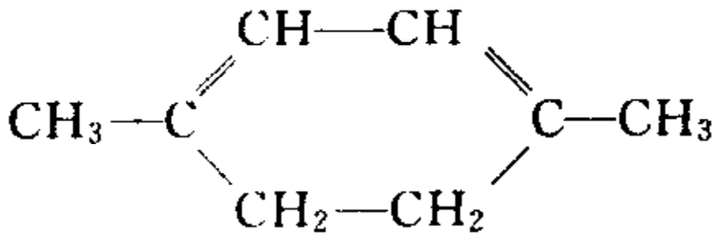
很多有机烯类化合物具有稳定作用，如α-甲基苯乙烯等，其结构式是：



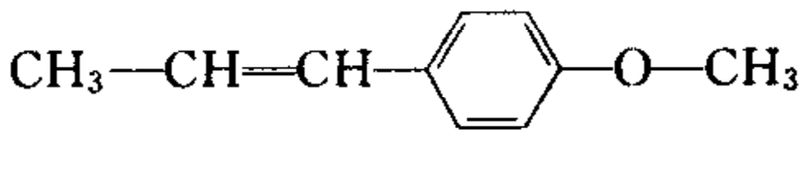
α-甲基苯乙烯



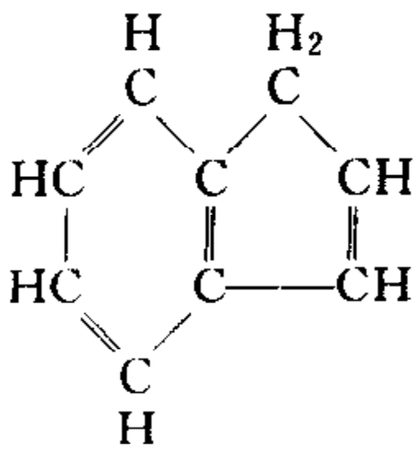
别罗勒烯



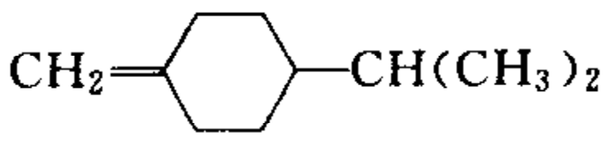
二戊烯



茴香脑



茚



β-萜品烯

稳定剂能有效地阻止白料各成分之间的反应。由图 7-35 可以看出，存放时间相同时，随着稳定剂用量的增加，与未加稳定剂者相比，组合料中 Cl^- 的含量迅速减小。当稳定剂用量大于 2%（以聚酯多元醇为 100%计）时，Cl^- 含量的变化很小。考虑到泡沫的性能指标和经济效益，稳定剂的用量一般为 2%。

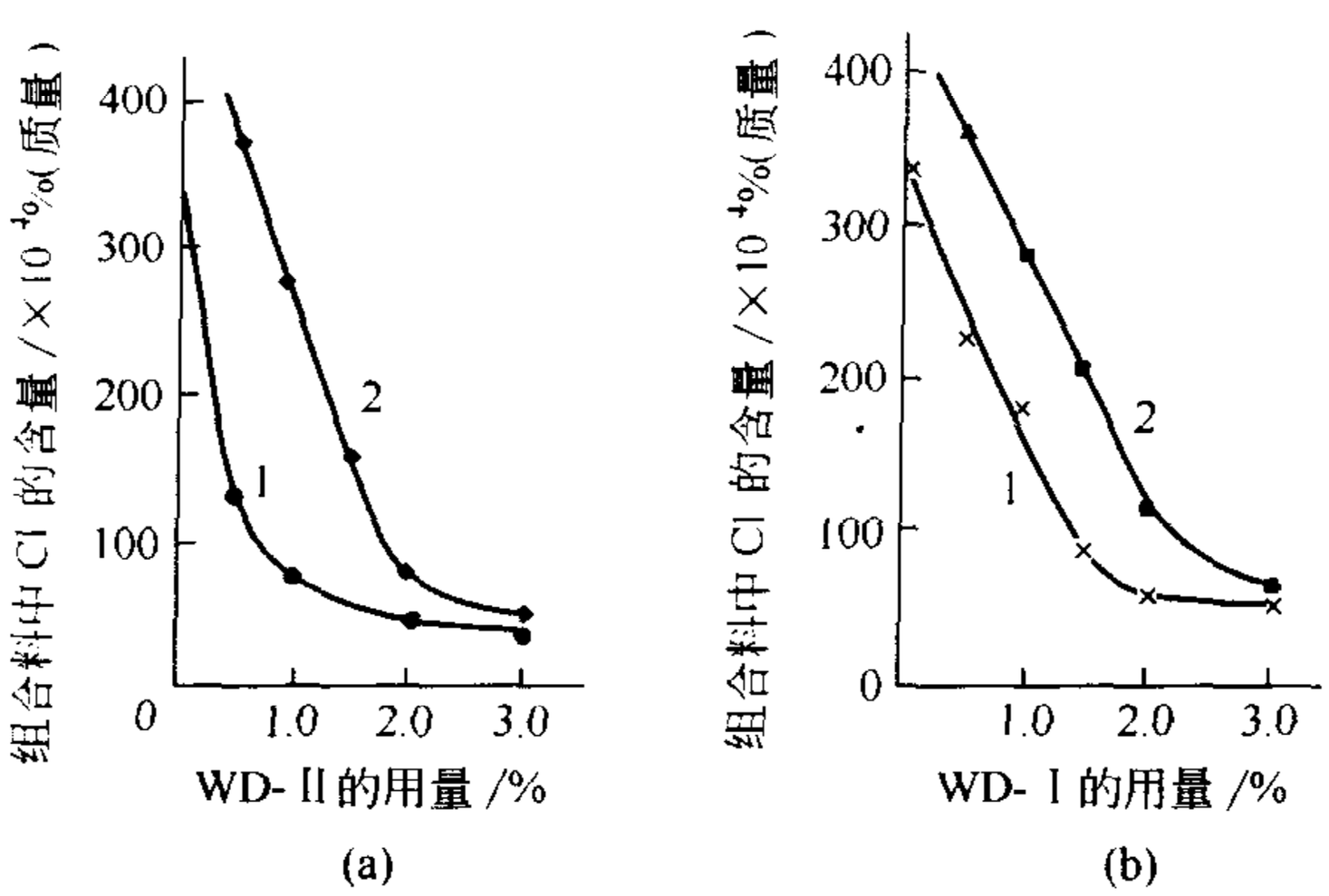


图 7-35　组合料中 Cl^- 含量与稳定剂 WD-Ⅰ/WD-Ⅱ用量的关系

1—(50±2)℃下存放 7d；2—(50±2)℃下存放 14d

配制不加稳定剂（Ⅰ）、加入 2%WD-Ⅰ（Ⅱ）、加入 2%WD-Ⅱ（Ⅲ）三种组合料（基础配方一样），进行稳定性试验。存放 14 天后，组合料Ⅰ中 Cl^- 含量急剧上升，酸值明显升高，黏度变大，颜色加深；而组合料Ⅱ、Ⅲ中游离 Cl^- 含量增加较少，酸值、黏度变化不大，颜色只略微加深。详见表 7-46 和图 7-36。

表 7-46　组合料存放前后的变化

存放时间/d	组合料Ⅰ		组合料Ⅱ		组合料Ⅲ	
	0	14	0	14	0	14
酸值/(mgKOH/g)	0.40	2.58	0.32	0.47	0.37	0.59
黏度(25℃)/mPa·s	375	510	375	385	403	430
外观	黄色	褐色	黄色	淡棕色	黄色	淡棕色
乳白时间/s	30	39	30	32	30	33
凝胶时间/s	150	185	135	130	145	133
固化时间/s	180	270	165	160	170	160

三种组合料存放前后分别进行发泡试验，测定其乳白时间、凝胶时间、固化时间，以表征其反应活性。由表 7-46 得到，添加稳定剂后，聚酯多元醇组合料贮存稳定性明显增加，可存放半年以上，而且，WD-Ⅰ的稳定作用优于 WD-Ⅱ。

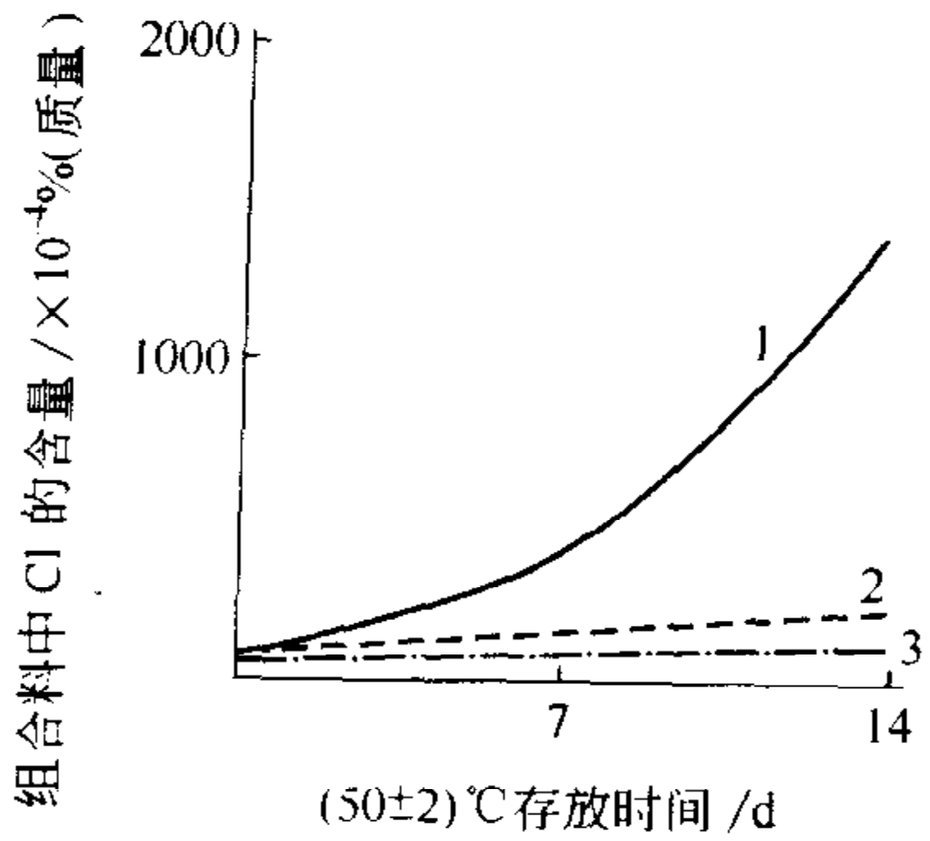


图 7-36　组合料中 Cl^- 游离的含量随时间的变化

1—组合料Ⅰ；2—组合料Ⅱ；3—组合料Ⅲ

现再以典型的含胺基多元醇的喷涂发泡组合料为例说明。把组合料分成三组，一组不含稳定剂，其它两组均有稳定剂。在 54.4℃环境中存放 6 个月后，发现情况大不相同。表 7-47 和图 7-37 和图 7-38 列出对比结果。无稳定剂的预混物，黏度逐渐上升，pH 值逐渐下降；有稳定剂者，黏度与 pH 值基本上无变化，反应活性也基本上无变化。

表 7-47　喷涂型预混物的存放稳定性

54℃存放时间	0	6 个月		
稳定剂	—	—	α-甲基苯乙烯	别罗勒烯
色泽	橙黄	棕红	橙黄	橙黄
气味	—	异味	—	异味
黏度(23℃)/mPa·s	450	900	480	480
pH 值	10.2	8.4	9.9	9.9
自由发泡反应时间				
乳白时间/s	10	15	11	11
凝胶时间/s	20	30	21	22
不黏时间/s	25	40	26	27
密度/(kg/m³)	32.0	30.4	30.4	30.4
闭孔率/%	92	90	92	92

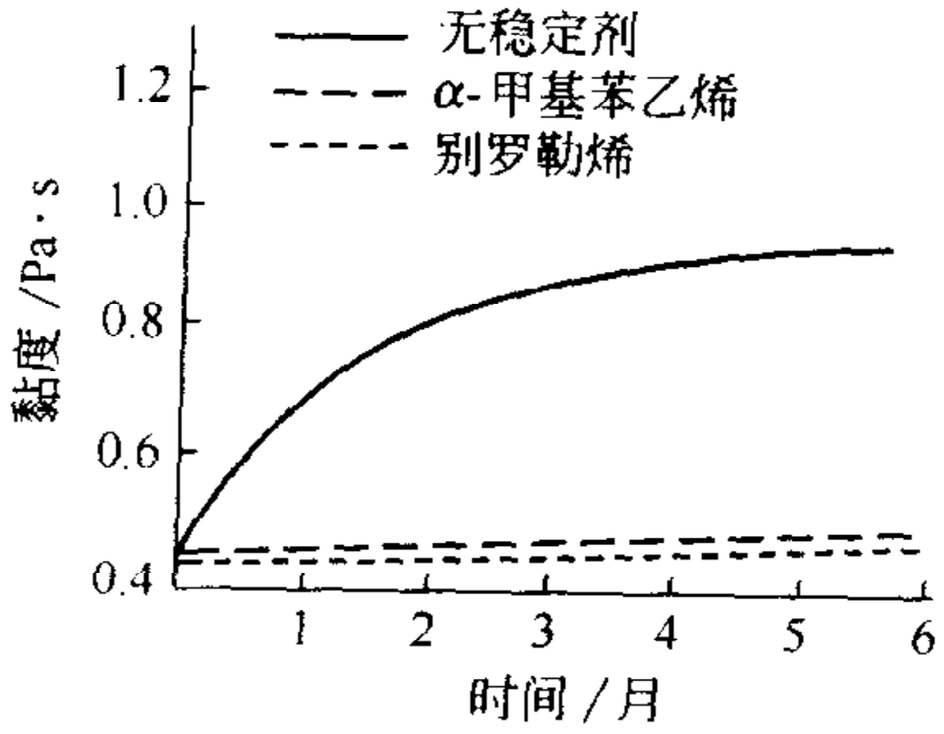


图 7-37　稳定剂对黏度的影响

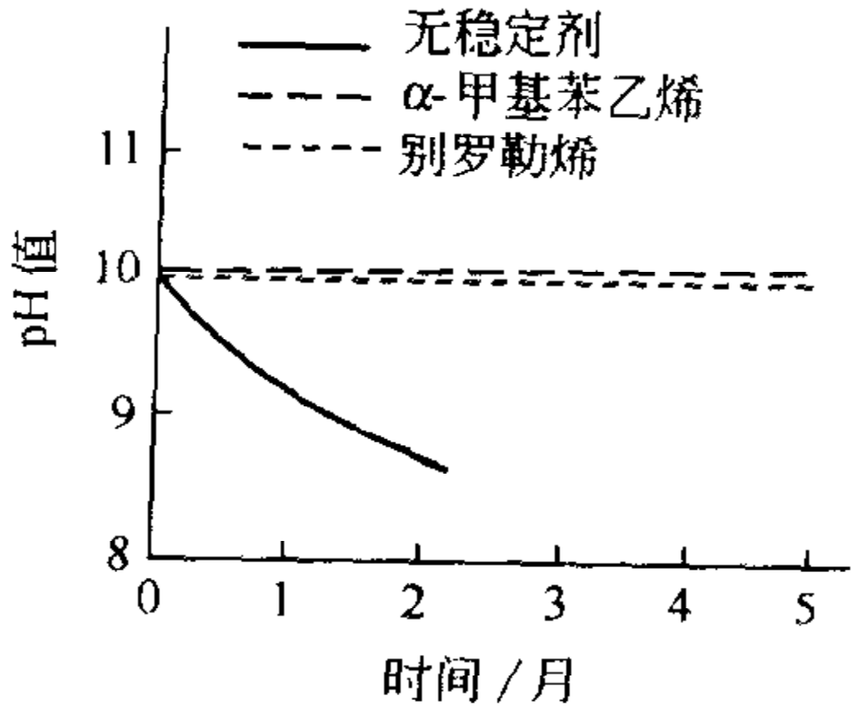


图 7-38　稳定剂对 pH 值的影响

对组合料有稳定作用的化合物很多，它们的化学结构差异很大。具有类似稳定作用的化合物有苯基缩水甘油醚、呋喃基缩水甘油酯、4-乙烯基吡啶、对异丙烯基酚盐、正硅酸乙酯、环烷酸铅、硝基甲烷、硝基乙烷、硝基苯、碘化苯、吩噻嗪和 1-甲基-4-丙烯基苯。这里再举一个含阻燃剂配方的例子，说明这些稳定剂的作用。

配方	质量份
蔗糖聚醚多元醇	90
N,N,N',N'-四(α-羟丙基)乙二胺	10
三乙烯二胺	0.7
二甲基乙醇胺	0.5
三-(β-氯乙基)磷酸酯	32
泡沫稳定剂	2
发泡剂	39
稳定剂	0.2

上述各原料混合后，在 50℃放置若干小时，测定它与异氰酸酯的反应活性（发泡时泡沫的上升时间），表 7-48 列出测定结果。

由表 7-48 可知，苯基缩水甘油醚类化合物对组合料有稳定作用。

7.6.2.2　选用适宜的催化剂

选择合适的催化剂，不另加稳定剂，也能达到同样的目的。催化剂品种不同，组合料的稳定程度有很大的差异。

表 7-48　三种稳定剂的效果

稳定剂品种	放置时间/h	上升时间/s
无	1	126
	2	308
	3	584
苯基缩水甘油醚	5	128
对-硝基苯基缩水甘油醚	5	131
4-氯-2-硝基苯基缩水甘油醚	5	130

表 7-49 的聚酯多元醇体系的反应性变化充分说明催化剂的影响。组合料的配方是（质量份）：

聚酯多元醇	100
泡沫稳定剂 L-5420	1.5
催化剂	变量
发泡剂	15.5
α-甲基苯乙烯	0.1

表 7-49　催化剂对组合料反应性的影响

催化剂编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
未贮存时											
乳白时间/s	23	23	18	23	21	24	23	23	25	19	20
凝胶时间/s	50	51	40	55	46	55	41	45	47	45	43
上升时间/s	60	70	50	60	58	66	50	55	55	55	53
49℃贮存 2 周后											
乳白时间/s	54	39	70	65	25	45	53	150	32	58	100
凝胶时间/s	130	70	180	150	52	85	120	315	60	170	260
上升时间/s	150	75	210	170	60	95	132	390	65	210	300
凝胶时间变化率/%	160	37	350	173	13	55	193	600	28	278	505

表 7-49 说明，除催化剂外，全部相同的组合料，经过存放，反应活性变化程度差异很大。以凝胶时间加以比较，含第 8 号催化剂的组合料，凝胶时间变化率高达 600%，即存放后凝胶时间为原先的 6 倍。5 号催化剂影响最小，仅变化 13%。

以下为含阻燃剂的例子。

配方(质量份)：

聚醚多元醇	100
含磷多元醇	44.0
发泡剂	57.4
泡沫稳定剂	2.8
四甲基丁二胺	适量

上述各原料混合后，与 177.3 份多异氰酸酯反应，发泡情况见表 7-50。

表 7-50　组合料的稳定性

存放时间/d	混合时间/s	泡沫上升时间/s
0	55	230
2	50	180
7	50	170
14	51	165
30	49	175
90	47	150
120	50	180

具有实用价值的组合料，反应活性一般应在 6 个月内没有明显变化，其它性质，例如色泽、黏度和 pH 值的变化均应限制在一定范围内。泡沫性能也应无明显变化。确切地说，只有具备这些条件的多元醇预混物，才能称作组合聚醚。

6.2.2.3　组合料及泡沫性能

生产与选用组合料时，首要的是了解使用要求。生产厂家应根据用途来确定组合料的配方，这样，用户才可选购到适用的组合料，发泡速度、泡沫性能都能满足要求。由于硬泡的用途是多种多样的，因此，生产厂所生产的组合料产品往往不是单一品种，而是系列化产品。BASF 公司的 Elastopor 系列组合料很有代表性。该公司按用途把泡沫的密度分为若干等级，然后按需要生产各种密度、各种用途的组合料供用户使用。密度为 30～40kg/m^3 的可用于电冰箱、冷藏柜、热水箱、带面层的隔热板、不带面层的板材、

喷涂泡沫用材；密度为 40～50kg/m^3 的可用于制作夹层构件，常带金属面层，制成屋顶、墙壁、门等；密度为 50～80kg/m^3 的可用于复合板材，用于冷藏车，远距离热水管、液化天然气设备就地发泡材料等；密度大于 80kg/m^3 的可用于受压物件的发泡成型、沙发护板等。

生产厂家为方便客户，一般都将异氰酸酯配套销售，成为配套的组合料。值得注意的是，所谓组合料，其反应活性并非绝对不变化，仅仅是在相当长一段时间内，如半年以内，没有明显变化而已。因此，用户购进组合料后，宜尽早使用。超期贮存，组合料活性降低，泡沫性能劣化。

另外，组合料有阻燃型与非阻燃型之分，一般用于冰箱、冷柜上的组合料为非阻燃型的。对于要求泡沫具有阻燃性能的使用场合，则宜选用阻燃型的。一般说来，阻燃型组合料更不宜超期贮存，所以，大部分厂家把阻燃剂作为第三组分配套使用，现用现配。

7.7 阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料

7.7.1 阻燃技术概要

硬质聚氨酯泡沫塑料工业化后，它的应用范围逐渐扩大。同时，人们逐渐认识到，提高泡沫塑料的阻燃性是极为重要的。很多国家对建筑、交通运输等部门，制定了材料的阻燃规范，具体规定了不同使用场合的阻燃标准。所以，硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃化是从客观需要出发的，否则，应用范围将大受限制。由于科学家们多年的努力，阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料发展很快，很多具有一定阻燃性的泡沫塑料品种已工业化。但是，硬质聚氨酯泡沫塑料毕竟是一种有机高分子材料，为易燃材料，其极限氧指数［O］一般在 17 左右，一旦着火，由于表面积大及热导率低，材料容易燃烧且不易自熄，它在火焰中不燃烧是不可能的。所以，所谓阻燃或难燃，实际是指达到某种规范或某个试验方法的一个具体标准。一般

只是对小火而言，在大火中，泡沫仍能燃烧。阻燃性能好的泡沫塑料遇小火能自熄，不易引起火灾；在火灾中，由于燃烧性能的降低，可降低火灾蔓延及产生刺激性有毒烟雾的危险。

阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料在硬质聚氨酯泡沫塑料中所占的比例逐年递增，目前已增加到70%～80%。阻燃化的具体要求是：不易着火；火焰传播性小，发烟最少；燃烧时生成的有害气体少。

硬质聚氨酯泡沫塑料的阻燃剂，应具备以下几个条件：

① 添加量少而效果好；

② 和原料的混溶性好；

③ 对泡沫塑料的性能影响小；

④ 无毒或毒性甚小，以确保安全使用；

⑤ 价格低廉；

⑥ 阻燃效果不随时间流逝而降低；

⑦ 液态的阻燃剂黏度不能过大；

⑧ 不腐蚀设备装置。

事实上，完全具备上述条件的阻燃剂是较难得到的。一般的阻燃剂只是大体上具备某些条件。

硬质聚氨酯泡沫塑料的燃烧过程和一般高分子物质的燃烧过程相似。泡沫塑料与火源接触，温度升高，达到分解温度时，产生可燃性气体。这种气体与空气中的氧气发生化学反应，达到比较激烈的程度，这就是燃烧。燃烧过程产生的热量，继续促使泡沫塑料分解，这样一直循环下去，直到泡沫塑料烧完为止。阻燃化措施的目的是切断或缓解燃烧过程。燃烧过程的必要条件是热、氧气和可燃性物质，要阻止燃烧，就得除掉这三个条件中的一个或全部，或者把这三个条件与泡沫塑料隔离。阻燃化方法可分为：不燃性气体生成法；可燃性气体稀释法；在泡沫塑料表面形成保护层，以隔绝氧气的方法；抑制可燃性气体发生法；提高泡沫塑料耐热性法。

硬质聚氨酯泡沫塑料阻燃化，具体方法有五种。

（1）引入反应型阻燃剂（又称结构型阻燃剂） 泡沫塑料的原

料中，引入具有阻燃作用的元素，如磷、卤素等。较常见的是在多元醇中引入阻燃元素；异氰酸醋分子中，也可引入阻燃元素，但不普遍。

（2）加入添加型阻燃剂　在原料中，添加不具有反应活性的但具有阻燃作用的物质。发泡成型后，阻燃性的物质分散在泡沫塑料中。

（3）引入阻燃结构　泡沫分子结构中，引入异氰脲酸酯、噁唑烷酮等具有一定阻燃性能的结构。

（4）防火涂层法　即在硬泡外层，再用防火涂料涂层。此法实际意义较大，但不属于泡沫塑料本身的阻燃化方法。

（5）浸渍法　把泡沫塑料浸于含阻燃剂的液体中，然后取出泡沫塑料，使它干燥。这种方法适用于开孔率较高的泡沫塑料。因硬泡大多闭孔，此法不适用于闭孔硬泡。

聚氨酯泡沫塑料的阻燃主要采用前四种方法。

这五种方法，前面已提到，浸渍法适用于开孔率较高的泡沫塑料。硬质聚氨酯泡沫塑料大部分是闭孔型的，闭孔率为90%左右，所以，浸渍法不太适用于硬质聚氨酯泡沫塑料。防火涂层法虽然实用意义大，但实质上，不属于泡沫塑料本身耐燃化方法。以下介绍的内容则限于添加型和反应型阻燃剂。阻燃剂必须具有以下一种或数种功能：能在着火温度或接近着火温度下吸热分解成不可燃物质；能与泡沫燃烧产物反应生成不易燃物质；可分解出能终止泡沫自由基氧化反应的物质。

7.7.2　添加型阻燃剂

添加型阻燃剂具有选择范围广，对泡沫生成反应影响小的特点，可以得到较平衡的物理机械性能。硬质聚氨酯泡沫塑料中，加入非反应型的阻燃剂，达到阻燃化的目的，是应用得最早、简便而经济的方法。

添加型阻燃剂可分为有机液态添加型阻燃剂和固态添加型阻燃剂。

7.7.2.1 有机液态添加型阻燃剂

有机添加型阻燃剂中，液态磷酸酯类，尤其是卤代磷酸酯类是使用得最多的一类阻燃剂，见表 7-51。它们具有阻燃效率高、黏度低、与多元醇相溶性好、热稳定性适中及抗“焦化”等特点。

表 7-51 有机添加型阻燃剂 单位：%

品　　种	P	Cl	Br
三(2-氯乙基)磷酸酯(TCEP)	10.8	36.7～37.2	
三(2-氯丙基)磷酸酯(TCPP)	9.4	32.5	
三(2,3-二氯丙基)磷酸酯(TDCPP)	7.1～7.2	49～49.5	
三(2,3 二溴丙基)磷酸酯	4.4		68.7～69
Phosgard 2XC-20	10～11	35～36	
Phosgard C-22-R	15	27	
CR-505	12	27	
Thermolin 101	13	30～31	
Antiblaze 19	21.5		
Fyrol 99			
二聚三(氯乙基)磷酸酯	11.5～12.1	32.3～32.5	
甲基膦酸二甲酯(DMMP)	25		
氯化石蜡		50～70	
溴化石蜡			46
溴氯化石蜡		27	32
五溴二苯醚			71
八溴二苯醚			79
十溴二苯醚			83

在聚氨酯泡沫中，含磷阻燃剂主要在凝聚相发挥作用，磷化物可以消耗泡沫塑料燃烧时分解出的可燃气体，使其转化成不易燃烧的碳化物，泡沫体中磷（P）质量分数达 1.5%左右时即可获得较佳的阻燃效果。

含卤素阻燃剂主要在气相中发挥作用，卤素是泡沫塑料燃烧反应的链终止剂，在塑料燃烧时生成卤化氢而抑制燃烧反应。同时它覆盖于泡沫塑料表面，起到隔绝氧气的作用。为使泡沫获得较满意的阻燃性能，泡沫体中溴（Br）质量分数应达 12%～14%，或氯(Cl) 质量分数达 18%～20%。当磷-卤联用时，由于存在一定的协同效应，故 0.5%P+(4%～5%)Br 或 1%P+(8%～12%)Cl 即可使聚氨酯泡沫具有自熄性。

由此可见，含卤素的阻燃剂，卤素含量越高，耐燃效果越好。一般说来，溴化物比氯化物效果好。这是由于碳与溴间化学键的离解能是 226.0kJ/mol，而碳与氯原子间化学键的离解能是 280.4kJ/mol，所以溴化物比氯化物容易分解。但含卤素的化合物，燃烧时产生强烈的刺激性气体。室外的隔热保温工程，泡沫塑料与水接触，含卤素的化合物易分解放出腐蚀性物质，故使用时应作慎重的选择。

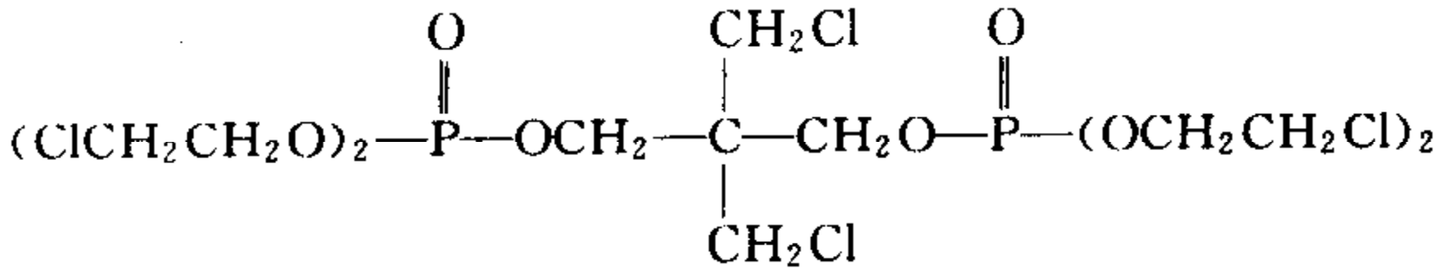
有机添加型阻燃剂品种很多，上表仅列举一些主要品种。

三（2-氯乙基）磷酸酯（TCEP）是一个老品种，目前仍在普遍使用。它具有黏度小、泡沫成型工艺性较好、价格低廉等优点；缺点是容易迁移和挥发，阻燃持久性较差。

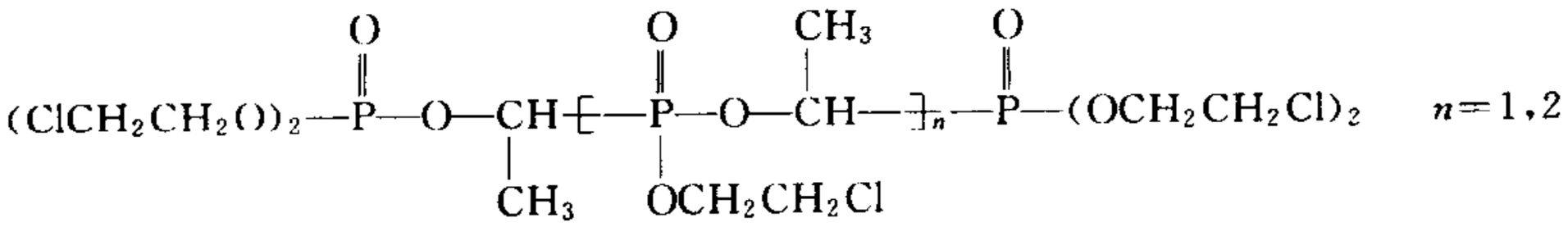
三（二氯丙基）磷酸酯和三（二氯丙基）磷酸酯与 TCEP 相比，较不易挥发。在硬泡配方中加入 20%以内的三（2,3-二氯丙基）磷酸酯，可使硬泡的氧指数达 26%。

三（2,3 二溴丙基）磷酸酯的阻燃效果很好，但它有致癌之嫌而退出市场。

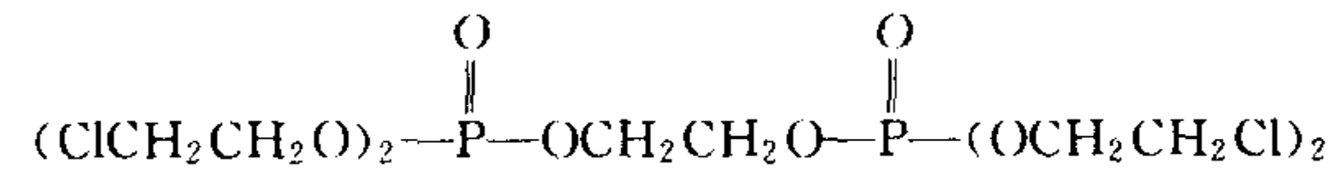
表中 Phosgard 2XC-20 的化学结构式如下：



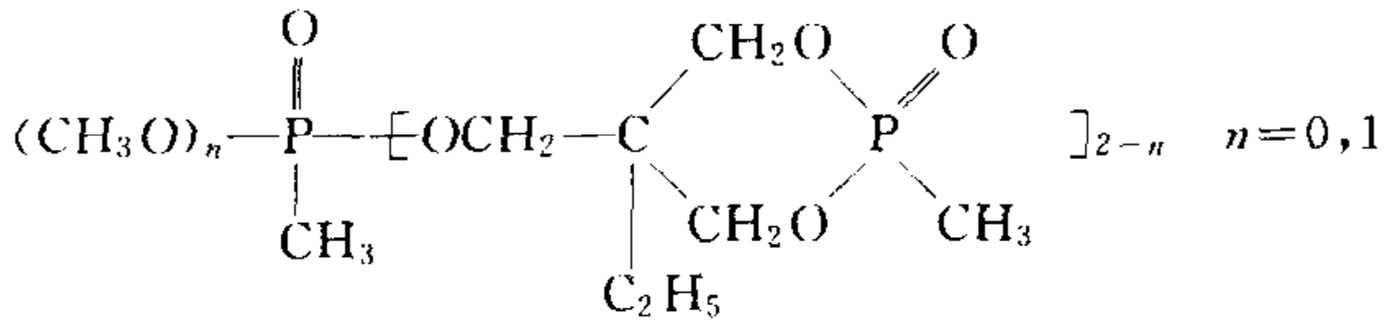
Phosgard C-22-R 的化学结构式如下：



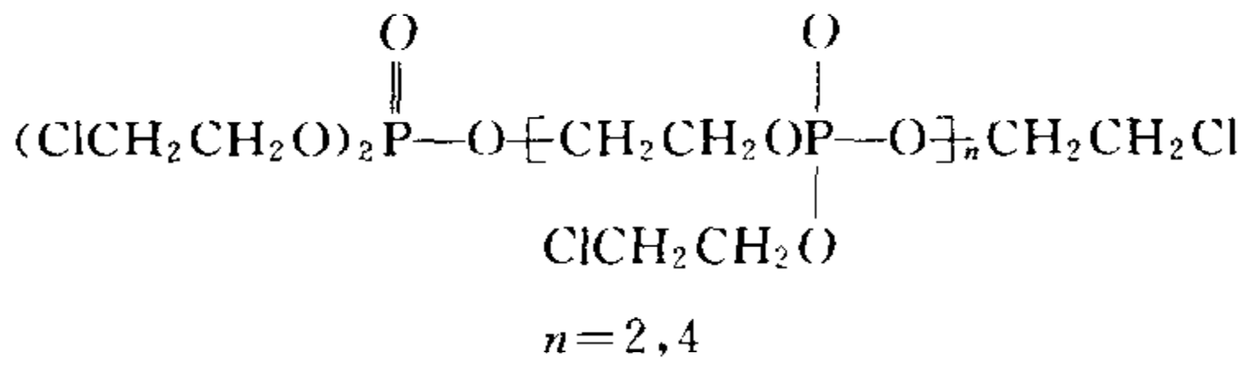
Thermolin 101（四（2-氯乙基）亚乙基二磷酸酯，美国）为二聚磷酸酯，分子中同时含有氯、磷两种元素，由于协同效应，阻燃效果好，而且挥发性低，较耐水解，热稳定性较好。化学结构式如下：



Antiblaze 19 的化学结构式如下：



Fyrol 99 的化学结构式如下：

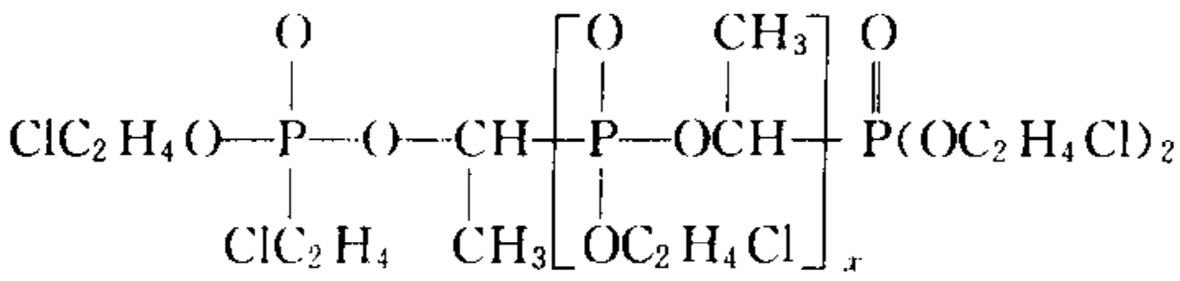


加入阻燃剂延缓了泡沫的热分解，使起始分解温度提高。在一定程度内，泡沫中阻燃剂含量越高，则阻燃性越高。但阻燃剂对制品的某些物性有不良影响，所以一般应在保证泡沫物性的前提下，尽可能少用阻燃剂而达到阻燃效果。液态添加型阻燃剂的加入对发泡工艺的影响不大，但由于阻燃剂的增塑作用，将使泡沫的硬度降低；且阻燃剂添加量过多会明显延缓发泡时间，这些因素在设计配方时应加以考虑。低分子量含卤磷酸酯与硬泡的基本原料之一——聚醚或聚酯多元醇相溶性好，但原料体系中有水和叔胺时，这些阻燃剂均不太稳定。由于低分子含卤磷酸酯一般都有易挥发、易水解、热稳定性差等缺点，因此，在 20 世纪 60 年代后期与 70 年代初开发了分子量更高的二聚或低聚磷酸酯类及膦酸酯类阻燃剂。表 7-51 列出了一些有代表性的结构。水解稳定性大体上按磷酸酯＞二聚或齐聚磷酸酯＞低分子磷酸酯顺序排列。高分子量磷酸酯与多元醇的互溶性相对说来差一些。卤代磷酸酯中，加入稳定剂后，贮存稳定性将有所提高。卤代磷酸酯类阻燃剂虽然与多元醇等原料有良好的混溶性，常温下为液态；但泡沫燃烧时，阻燃剂也分解，产

生大量烟雾和腐蚀刺激性气体。因此，国内外近年来关注无卤阻燃剂，包括含磷、氮元素的阻燃剂及无机阻燃剂。

卤代磷酸酯类阻燃效果见表 7-52 。

表 7-52　几种添加型阻燃剂的使用效果

阻燃剂品种	用量/%	氧指数/%
	6	23.5
	10	23.5
	15	24.1
	20	25.0
	30	28.8
$(BrCH_2CHBrCH_2O)_3P{=}O$	6	22.9
	10	24.1
	15	25.0
	20	27.4
	30	31.2
$(ClCH_2CHClCH_3O)_3P{=}O$	6	22.4
	10	22.6
	20	24.1
	30	25.3

甲基膦酸二甲酯是近 20 年来开始使用的阻燃剂，我国已能工业化生产。膦酸酯是一种含 C—P 键的化合物，最普通的是二酯。甲基膦酸二甲酯是一种不含卤素的高磷液态阻燃剂，磷元素的质量分数高达 25%。因此，用量小。在硬泡加入 5%，相当于加入 14%的 TCEP 或 18%的磷酸三（2,3-丙基）酯所达到的阻燃效果。另外，它的黏度也很小，泡沫成型较方便。图 7-39 是以德国 DIN 4102-B2 法测试，三种阻燃剂用量与燃烧距离间关系图。图中其它两种阻燃剂是三（氯丙基）磷酸酯和 Reoflam 306。后者为汽巴-嘉基公司（Ciba-Geigy）的产品，含磷量为 12.5%，无卤素。

由图 7-39 可见，泡沫达到同等阻燃程度时，所需的阻燃剂量以甲基磷酸二甲酯为最少。

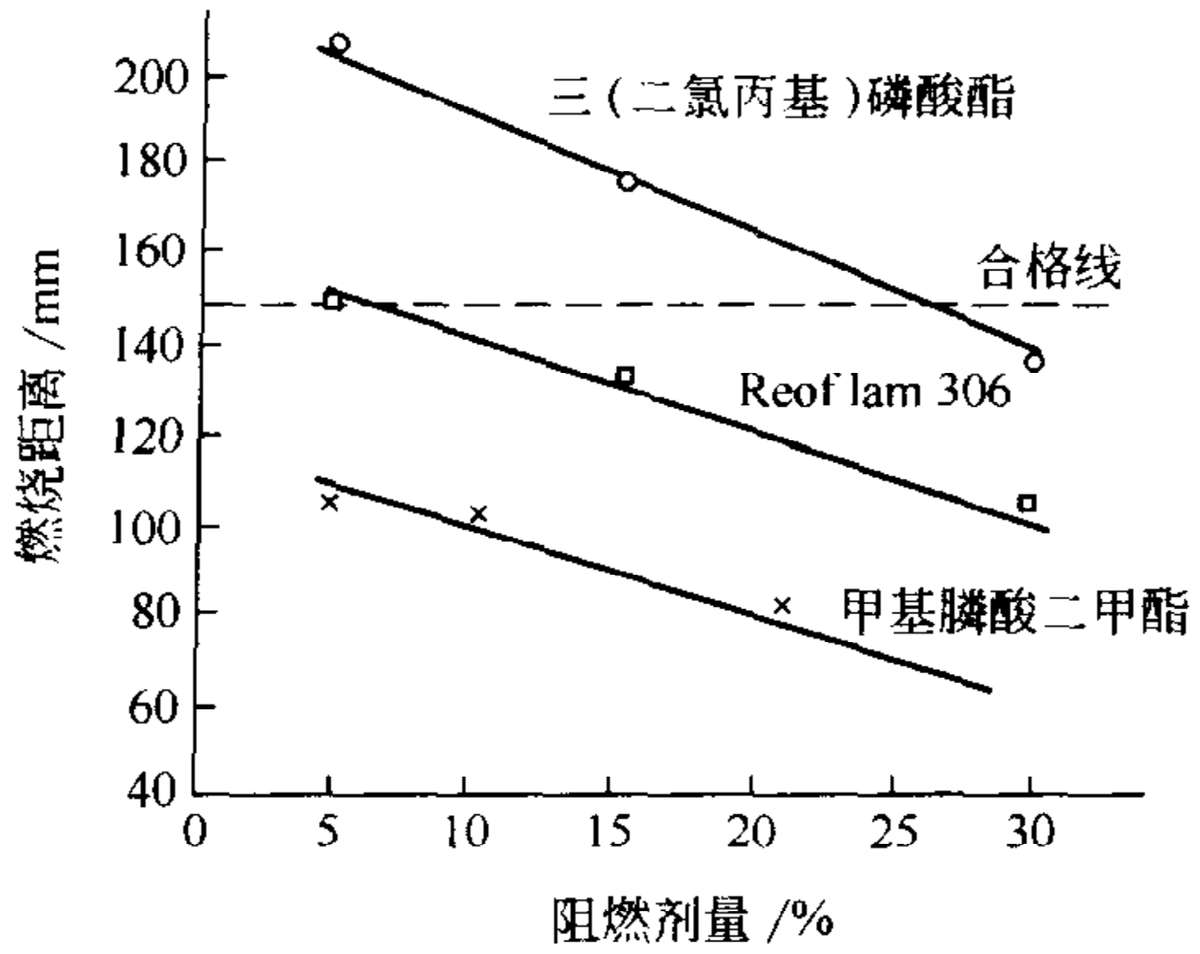


图 7-39　三种阻燃剂的比较

卤代石蜡类阻燃剂在硬质聚氨酯泡沫塑料中也能应用。这类阻燃剂最大的优点是价格低廉。氯化石蜡与溴化石蜡常常与氧化锑并用，以提高阻燃性能。这类阻燃剂最大的缺点是热分解后易使泡沫着色，生产较厚的硬泡制品时易使泡沫“烧芯”。一些卤代磷酸酯类也有使泡沫“烧芯”现象，但程度轻，卤代石蜡类则较严重。

当聚醚多元醇为 100 份、粗 MDI 为 125 份时，加入 15 份溴化石蜡与 3 份氧化锑，制得的硬泡，阻燃性可达 UL94V—0 级。

除了上述阻燃剂品种外，液态的多溴二苯醚化合物、二溴苯基缩水甘油醚等也是聚氨酯泡沫的有效阻燃剂。

7.7.2.2　固态添加型阻燃剂

硬质聚氨酯泡沫塑料中，可加入无机阻燃剂，以提高其阻燃性，这是一种早已受到人们注意的方法。无机化合物中，用得最多的是氧化锑、氢氧化铝、磷酸铵、多聚磷酸铵、氧化锌、硅酸钠、硼酸盐等。这些无机阻燃剂一般是固态，多与含卤或磷酸酯类阻燃剂复合使用，同时要进行超细化和表面处理，以改善加工性能，降低阻燃剂用量，降低发烟量，提高泡沫塑料制品性能。

固态阻燃剂添加到液态原料中容易沉淀，一般在发泡前或发泡时加入。在组合聚醚中加入固态阻燃剂后一般需不停地搅拌，以使料液均匀。固态阻燃剂会使物料黏度增加，降低物料的流动性，对泡沫性能有一定的负面影响；颗粒越细越有利于阻燃性能的发挥，并减轻对泡沫物性的不利影响。表 7-53 为磷氮复合固态阻燃剂颗粒粒径对聚氨酯泡沫物性及氧指数的影响。

表 7-53　阻燃剂固体颗粒粒径对泡沫机械强度的影响

颗粒粒径/mm	1.0	0.8	0.6	0.4
撕裂强度/(N/mm)	1.3	1.6	1.9	2.1
拉伸强度/kPa	84	92	108	125
氧指数/%	23	29	30	32

注：阻燃剂用量为聚醚多元醇的 30%。

由于存在固态颗粒，某些情况不能采用混合头机械发泡。为此国内外已有公司开发了特殊的可混合固体粉末填料的混合头。

膨胀性石墨加入量为泡沫总重的 10%并加入适量磷系阻燃剂时，泡沫的阻燃性可达 DIN4102B2 级。但石墨会使硬质泡沫开孔率提高，影响绝热效果。

聚磷酸铵（APP）是一种白色微细粉末阻燃剂，德国 Clariant 公司开发了包括粉末状 APP、APP 在多元醇中的稳定的触变性分散体、微胶囊包覆的 APP、APP 与含氮协效剂的混合物等形式的 Exolit AP 系列阻燃剂，多用于聚氨酯硬泡。引入 17%聚磷酸铵于聚氨酯泡沫中即可达到自熄；采用大于 80μm 粒度可取得最佳阻燃效果；加入 40%时，在保持基本物理机械性能的同时，泡沫的氧指数接近 40，但此时聚磷酸铵的吸湿性很高，发泡组分存放时，会使酸值上升，这个问题已有人做了大量研究，并取得一定进展。

红磷也可用于聚氨酯泡沫阻燃剂，例如 Exolit RP 652 是一种以蓖麻油为载体的触变性红磷分散体。山西省化工研究所研制的复合固态阻燃剂 TU-1 是以红磷为核心、与具协调作用的其它阻燃剂复配而成的非卤复合型阻燃剂，外观为深红色固体粉末，可用于聚氨酯泡沫制品。在泡沫配方中用量为 9 份时，可使氧指数达到

26.4%，达到 UL94V—0 阻燃等级；且与多种常用阻燃剂如 TCEP、DMMP、氢氧化铝等有协同作用。

三氧化二锑单独使用时，阻燃效果并不理想，它与含氯、溴化合物并用时，则阻燃效果较理想。如 4% Sb_2O_3 + 4% Cl 或 2.5% Sb_2O_3 + 2.5% Br，可使塑料具有自熄性。国外公司用胶态 Sb_2O_3 和氯溴化石蜡复合阻燃剂，即 Nyacol HA15；胶态 Sb_2O_3 于卤代磷酸酯中的分散液，即 Nyacol AH40；用于硬泡和反应注塑工艺，可以提高分散性及降低黏度。这种协同作用的原理，一般认为是由于氧化锑在高温下能与氯、溴化合物反应，生成三氯化锑与三溴化锑的缘故，三氯化锑的沸点为 223℃，三溴化锑的沸点为 288℃，都是沸点较高的挥发性物质，能较长时间地留在燃烧区域中，因而具有较高的阻燃性。但据报道，在通常情况下，含卤磷酸酯中的卤素并不与锑化合物产生协同阻燃效应。其原因可能是当被阻燃的材料受热时，所含的卤代磷酸酯与锑化合物作用生成不挥发的磷酸锑，从而阻碍锑化合物进入气相发挥阻燃作用所致。表 7-54 列出以蔗糖胺基聚醚为基的硬泡的氧指数。这些泡沫分成 6 组，其中 2 组兼含氯、氧化锑或溴、氧化锑成分；其余 4 组为含单种阻燃剂或无阻燃剂。

表 7-54　氧化锑的阻燃效果

组别	Cl[①]/%	Br/%	Sb_2O_3/%	硬泡密度/(kg/m³)	氧指数
1				28.5	25.3
2	6.4			27.0	27.4
	8.4			27.2	27.5
	11.0			30.4	28.1
	13.5			32.0	28.3
3		4.2		29.1	27.4
		5.9		26.7	28.1
		8.4		30.4	28.6
		10.0		31.2	28.7

续表

组别	Cl[①]/%	Br/%	Sb_2O_3/%	硬泡密度/(kg/m³)	氧指数
4			1	31.0	25.6
			2	39.4	25.9
			4	30.9	26.3
			5	29.9	26.5
			6	34.6	26.6
5	3		3	28.8	27.2
	4		3	30.7	27.6
	5		3	33.1	28.2
	6		3	30.9	29.0
	7.3		3	32.6	30.0
	10.2		3	32.3	32.6
	13.0		3	33.0	34.0
6		3	3	28.2	27.0
		7	3	28.8	28.9
		7	6	30.6	29.8
		8.2	2.8	33.6	30.4

① 表中所列的百分数，均系指硬泡中的含量。

氢氧化铝在约200℃高温下发生分解反应，放出水蒸气，并吸收热量。水分的生成和热量的吸收，对抑制泡沫塑料的燃烧都是有利的。添加氢氧化铝，能降低泡沫塑料燃烧时的烟浓度。氢氧化铝作为阻燃剂使用，因其用量大，故又被称为填充型阻燃剂。但它能使泡沫密度增加从而影响硬泡的绝热性能。表7-55说明它的阻燃效果。

表7-55 氢氧化铝的阻燃效果

用　　量	氧指数	DIN 4102法测试阻燃级别
氢氧化铝100份	24.3	B3
氢氧化铝150份	26.7	B2
氢氧化铝100份+DMMP10份	27.3	B2

氢氧化铝价格低廉，并可和磷酸钠、硼酸钠、氧化锑等阻燃剂一起用于硬质聚氨酯泡沫塑料。

还有其它一些无机化合物，高温下能脱去水，因而都有一定阻燃作用。具体要求是：低于 90℃不失水，最好低于 145℃不失水，而所有结晶水最好在 310℃以下全部失去，最高不能超过 350℃。这样才能很好地发挥阻燃作用。

硼酸盐类化合物燃烧时，能放出水蒸气，并能在泡沫塑料表面形成无机泡沫保护层，使火焰与泡沫塑料隔绝，从而达到阻燃的目的。硼酸盐类化合物的量一般为多元醇和异氰酸酯的总重量的 20%左右。硼酸盐类化合物 $x\mathrm{Na_2O}\cdot y\mathrm{B_2O_3}\cdot z\mathrm{H_2O}$ 中 x、y、z 的比例在一定范围内效果最好。图 7-40 表示了三者的比例的最佳区域。

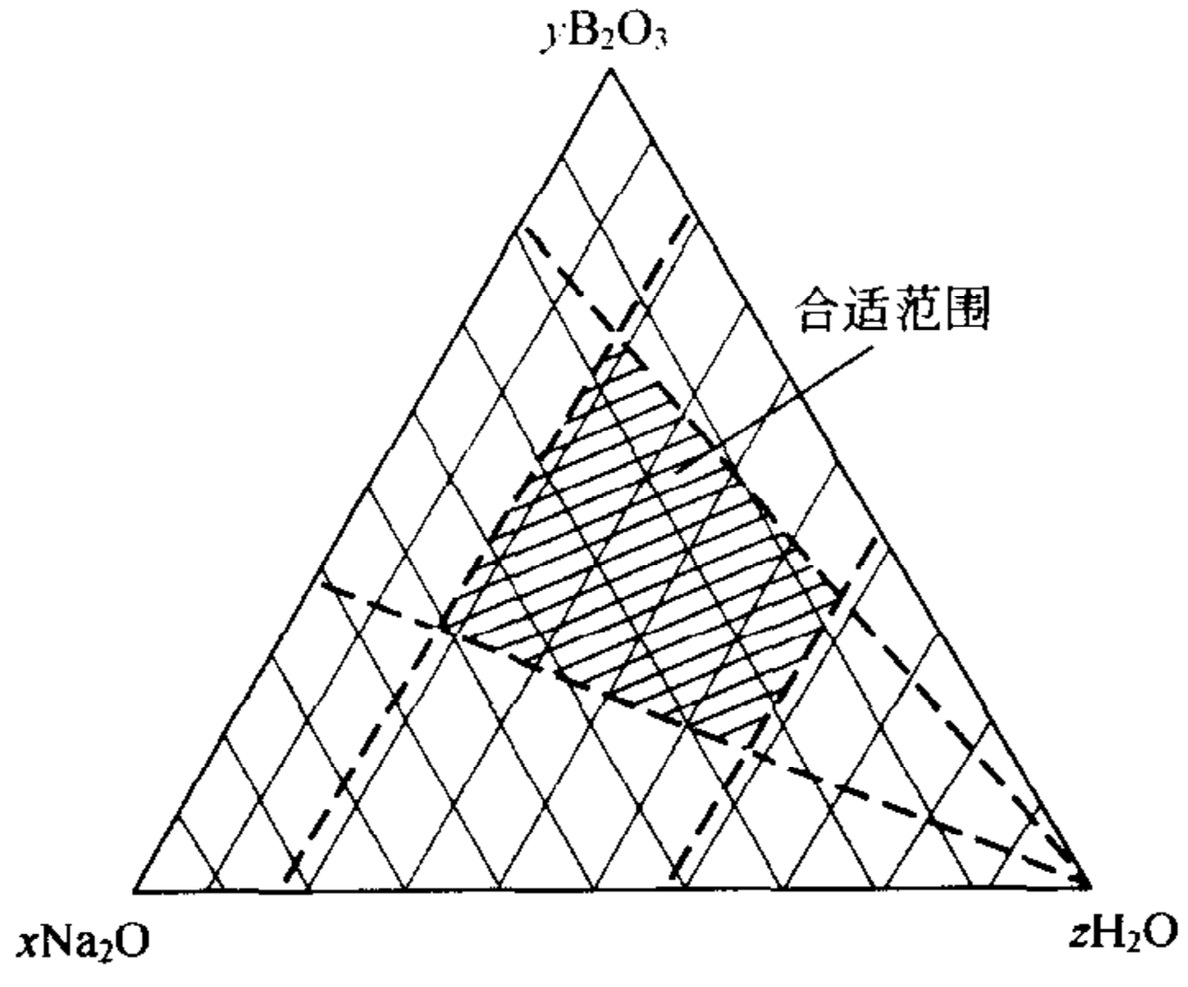


图 7-40　$x\mathrm{Na_2O}\cdot y\mathrm{B_2O_3}\cdot z\mathrm{H_2O}$ 的阻燃范围

硼酸盐类化合物的粉末粒度越细越好。这类化合物也可与其它类型阻燃剂联合使用。

7.7.3　反应型阻燃剂

反应型阻燃剂是指分子中含有磷、卤素等阻燃性元素的多元醇或异氰酸酯。由于参与化学反应，这些元素被引人聚合物分子骨架

上，因而使硬泡阻燃作用持久。反应型阻燃剂作为一种异氰酸酯分子上也能引入卤素等阻燃性元素，但是，这些改性异氰酸酯有的黏度太大，有的反应活性发生很大变化，多无实用价值。因而，硬泡用的反应型阻燃剂，实际上指的是含磷、卤的聚醚、聚酯多元醇或分子量较低的多元醇。如二乙二醇双（2-氯乙基）磷酸酯、三（聚氧化烯烃）磷酸酯、三（聚氧化烯烃）亚磷酸酯、三（一缩二丙二醇）亚磷酸酯（俗称 P430）、三（氰化多元醇）磷酸酯二溴戊二醇的聚醚多元醇溶液、溴化季戊四醇及四溴苯酐系列阻燃多元醇、三聚氰胺衍生物多元醇，以甘油、环氧氯丙烷为原料合成的氯代阻燃聚醚，以三氯环丁烷为原料制备的聚醚多元醇，等等。

由氨基树脂与氨基甲酸羟丙酯制备的氨基甲酰甲基化蜜胺多元醇是一种粉末，羟值 359mgKOH/g，官能度约 2.3，熔点为 80～85℃，将其与蔗糖聚醚多元醇混合使用，水发泡制备聚氨酯硬泡，能改善阻燃性和热稳定性。

以 70 份蔗糖聚醚和 30 份 *N*,*N*-二羟乙基氨甲基二乙基膦酸酯为多元醇组分，不另添加阻燃剂，制得的密度为 28kg/m^3 的聚氨酯硬泡，能离火自熄。

一些含氮的多元醇，多少有些阻燃作用，有时也被列入反应型阻燃剂之列。

含磷反应型多元醇具有价廉、阻燃效果好等优点，但这类阻燃剂中很多品种存在以下缺点。

① 燃烧时烟较大。

② 泡沫塑料的阻燃性虽然会随含磷量的增加而增高，但是，当含磷量增大到泡沫塑料总量的 1.5%时，即使再增加阻燃剂用量，往往阻燃效果也没有明显增高。

③ 磷酸酯类阻燃剂较易水解生成酸性物质。聚氨酯生成过程中所用的催化剂——叔胺类化合物易被这种酸性物质中和，反应活性大大降低。

含卤多元醇阻燃效果虽好，但是，燃烧时会产生刺激性物质。

上述缺点，添加型阻燃剂也都存在。

芳香胺类多元醇及其它一些含氮多元醇具有一定的阻燃性。它们的阻燃效果虽不如含磷、卤素的多元醇，但燃烧时，不产生刺激性或腐蚀性气体。所以，在阻燃性要求不太高的场合，这类多元醇仍被广泛使用。

阻燃多元醇的化学结构，有的已公开，有的尚属保密之列。表7-56列出有关主要品种。

表 7-56　阻燃多元醇

商品名	生产厂	名称或结构	P/%	Cl/%	Br/%	羟值 (mgKOH/g)
FR-600	青岛联美化工有限公司	含磷多元醇	13.6			480
Pluracol 208	BASF	含磷多元醇	9.4			200～271
Isonol FRPP-8	Wyandotte Upjohn	含磷多元醇	7.5			395
VC-611	Mobil	含磷多元醇	16.0			145
Niax RO350	U.C.C	含磷多元醇	11.0			300
Fyrol 6	Akzo		12.4			450
CR 104	日本大八化学		11.5			
FR-D	FMC	含磷伯羟基二元醇	14.0			480
Vircol 88	Mobil		11.2			210
Vircol 88	Mobil	含磷溴多元醇				250～260
Thermolin RF-230	Olin	多元醇-三氯环氧丁烷加成物		47		365
PHT4-Diol	Great Lakes				46	
FR-1138	Dow	溴代新戊醇			60～61	410～430
Ixol B251	Solvay	溴代不饱和二元醇-环氧氯丙烷加成物		6.8	32	330
Ixol M125	Solvay	多元醇-环氧氯丙烷加成物		8	35	235

以下对表 7-56 的一些阻燃多元醇加以说明。

含磷多元醇中，Fyrol 6 是开发得最早的产品之一。它至今仍是阻燃型硬泡所用的主要阻燃多元醇之一。用它制得的硬泡，尺寸稳定性与其它物理性能均优。此外，它分子中具有 P—C 键，因此，贮存稳定，用它配制组合料，性能稳定。它的阻燃效果见表 7-57。

表 7-57　Fyrol 6 的阻燃效果

用量/%	6	10	15	25
氧指数	22.4	22.8	23.2	24.8

近几年来，新型的含磷多元醇 FR-D 引起人们的关注。FR-D 为二官能团醇类，伯羟基，含磷量较高，达 14%。它与组分中其它原料有很好的相溶性，可用于浇注成型和喷涂成型硬泡。它的阻燃效果很好。随着用量增加，泡沫阻燃性增加，而烟密度增加甚少。这一优点，一般磷酸酯类阻燃剂并不具备。含 FR-D 泡沫塑料的性能见表 7-58。

表 7-58　FR-D 的阻燃性能

配　　方	
聚酯和聚醚多元醇	100
FR-D	8.7
四溴苯酐型阻燃剂	14.4
催化剂与发泡剂	适量
异氰酸酯	116
泡　沫　性　能	
密度/(kg/m^3)	29.9
压缩强度/kPa	
平行方向	154
垂直方向	56
阻燃性(ASTM E-84)	
火焰传播指数	25
烟密度	180
按 ASTM E-84 法测试分级	Ⅰ级

溴代新戊醇类反应型阻燃剂具有较好的阻燃性能，能使硬泡达到 ASTM E-84 Ⅰ级和Ⅱ级。该品毒性小，LD_{50} 约为 3500mg/kg（大白鼠，口服）。溴代新戊醇是以溴代新戊二醇为主要成分的混合物，系固体，含溴量为 60%～61%，羟值为 410～430mgKOH/g。固体产品在硬泡中使用极为不便，为克服此缺点，陶氏化学公司曾开发了 FR-2000。该产品系溴代新戊醇与蔗糖聚醚生成的液态阻燃剂，含溴量为 18%，羟值 410～450mgKOH/g，酸值＜0.2mg KOH/g，黏度为 12～14Pa·s（25℃）。该产品 LD_{50}＞5g/kg，属低毒。

四溴苯酐系列衍生物具有较好的阻燃性。四溴苯酐系四溴邻苯二甲酸酐的简称，又称四溴酞酐，该系列阻燃剂可使硬泡达到 ASTM E-84 Ⅰ级或Ⅱ级。泡沫的氧指数值也较高。表 7-58 列出它与含磷多元醇并用时硬泡的性能。

以三氯环氧丁烷为原料的聚醚多元醇，曾经很受重视。以这类聚醚多元醇为基的硬质聚氨酯硬质泡沫塑料，燃烧时，火焰不易蔓延，发烟量小。这类聚醚多元醇确实是一种高效反应型阻燃剂。

三氯环氧丁烷是以烯丙醇和四氯化碳为原料制得的。反应式是：

$$CH_2{=}CH{-}CH{-}OH + CCl_4 \xrightarrow[\text{溶剂}]{75\sim90℃} Cl_3C{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_2OH$$

$$Cl_3C{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_2OH \xrightarrow[\text{无水乙醇和氧化钙}]{OH^-} Cl_3C{-}CH_2{-}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}{-}CH_2$$

三氯环氧丁烷与多元醇反应，得到含氯多元醇。反应式是：

$$\sim\sim ROH + nCl_3C{-}CH_2{-}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}{-}CH_2 \xrightarrow{BF_3(C_2H_5)_2O} \sim\sim R{-}O{-}\left[\begin{matrix}CH_2{-}CCl_3\\|\\CH{-}CH_2{-}O\end{matrix}\right]_nH$$

表 7-59 是由三氯环氧丁烷制得的含氯聚醚多元醇与粗 MDI 反应所得的硬质泡沫塑料的性能。

这类含氯多元醇中最有名的是 Thermolin RF-230，含氯量为 47%，分子中含有 $-\left[\begin{matrix}CH_2{-}Cl_3\\|\\C{-}H{-}CH_2O\end{matrix}\right]_n-$ 结构，侧链中 C—Cl 键离解能很低，因而该产品阻燃效果较好。用于硬泡，可达 ASTM E-84 Ⅰ级。含这种阻燃剂的组合料稳定性好。Thermolin RF-230 曾一度

成为美国市场上应用得较多的反应型阻燃剂，后来，情况大有改变。该类产品有两个致命的缺点：一是黏度偏高，使用不便；二是制得的硬泡表面发脆，加入∑-己内酯型多元醇虽可改进其脆性，但产品成本较高。

表 7-59　含氯聚醚基聚氨酯硬质泡沫塑料的性能

项　　目	指　　标
密度/(kg/m³)	32
压缩强度/kPa	
平行于泡沫上升方向	241.3
垂直于泡沫上升方向	144.8
拉伸强度/kPa	
平行于泡沫上升方向	255.1
垂直于泡沫上升方向	186.2
脆性，重量损失(ASTM D421)/%	10
热导率/[mW/(m·K)]	0.01732
尺寸稳定性(ΔV)/%	
7d，−28.9℃	0.7
28d，110℃	5
28d，125℃	6
28d，70℃/100%RH	4
燃烧性	
ASTM E-84，50.8mm 厚	
火焰传播	20
烟密度	270

IXOL B251 是一种含卤多元醇，由不饱和含溴醇、环氧氯丙烷等为原料制得。此含卤多元醇在组合料中，有较好的贮存稳定性，用于硬泡，泡沫的氧指数可达 30，并达到 ASTM E-84 法测试的Ⅰ级和 DIN 4102 法测试的 B2 级阻燃水平。

7.7.4　其它阻燃方法

7.7.4.1　阻燃性发泡剂

硬质聚氨酯泡沫塑料用的发泡剂种类比较多，可燃性也不

同，但由于泡沫塑料燃烧时，泡孔内残留的发泡剂极易逸走，所以它并无阻燃作用。若用四氟二溴乙烷作发泡剂，泡沫塑料燃烧时，由于发泡剂相对密度较大，停留在泡孔内时间较长一些，因而显示出一定的阻燃效果。这种泡沫塑料，火焰传播性较小。

7.7.4.2　聚异氰脲酸酯泡沫塑料

聚异氰脲酸酯泡沫塑料的分子中含有异氰脲酸酯环。异氰脲酸酯是由3个异氰酸酯基团在催化剂作用下通过三聚反应形成的六元杂环。聚氨酯泡沫中引入异氰脲酸酯环，成为聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫。这种泡沫塑料具有良好的阻燃性和耐热性能。用同样的组合聚醚，改变组合聚醚与异氰酸酯的用量比，即改变异氰酸酯指数，可得到不同异氰脲酸酯含量的硬质泡沫塑料。异氰酸酯指数对泡沫塑料阻燃性的影响见表7-60。

表7-60　异氰酸酯指数对泡沫氧指数的影响

异氰酸酯指数	1.05	1.28	1.46	1.75	2.03	2.25	2.48
氧指数/%	22.0	23.0	24.0	24.5	25.0	25.5	26.0

7.7.4.3　复合板材

硬质聚氨酯泡沫塑料是有机高分子化合物，它的阻燃性实际上是有限的。作为建筑材料或其它用途，要求高度阻燃化，今后的趋势将是发展复合板材。这种板材的面层是阻燃或不燃的材料，芯材是阻燃性硬质聚氨酯泡沫塑料。

总之，硬质泡沫塑料耐阻燃的途径是多种的。使用含磷、卤素的阻燃剂，分子中引入异氰脲酸酯环，添加无机阻燃剂和复合板材的制造，这些都是阻燃化措施。今后，哪一个方向将成为主流，还是一个未定的问题。各个生产工厂，怎样根据产品的具体使用要求，发展各自的特色是一个很重要的问题。

7.7.5　抑烟技术

硬质聚氨酯泡沫塑料是以芳香族异氰酸酯为基的，燃烧时

往往产生大量的黑烟。经研究发现，烟密度大小与试样的厚度和材料的炭化能力有关。含卤阻燃剂使烟密度增加，这是因为含卤阻燃剂虽能抑制聚合物的燃烧速度，但由于挥发性含卤化合物逸入火焰气中，使烟雾增加。相当大一部分含磷阻燃剂也能使硬泡烟密度增高。聚磷酸铵、氧化锑等无机阻燃剂也有增高烟密度的缺点。

为降低硬泡燃烧时的烟密度，可在泡沫表面覆盖保护性不燃材料，如钢板、铝板、石膏板，一些国家建筑规范规定要覆有一定厚度的石膏板，这是一种物理性方法。另一种是添加抑烟剂等化学方法。

氢氧化铝、碳酸钙等化合物具有抑烟作用。氢氧化铝分解时吸热、同时放出水蒸气，可与烟雾中碳粒发生反应而吸热，从而有效地降低气相温度，降低燃烧速度和烟量。

二茂铁与糠醛类化合物也具有一定抑烟作用。有机酸中富马酸、马来酸、间苯二甲酸等均具有明显的抑烟作用（表7-61）。

表 7-61　有机酸的抑烟作用

有 机 酸	烟密度	烟下降率/%	有 机 酸	烟密度	烟下降率/%
富马酸	86	29	马来酸	105	13
间苯二甲酸	106	12	—	121	—

注：表中的硬泡，以通用聚醚多元醇制得，无阻燃剂。抑烟剂量是聚醚和异氰酸酯总重的 20%。

值得指出的是：并非所有的有机酸都具有抑烟作用。如琥珀酸，反使硬泡的烟密度增高 21%。

硬泡结构中，引入聚异氰脲酸酯环，也能有效地降低烟密度。

多元醇种类对硬泡的烟密度影响很大。以有机硅氧烷-氧化烯烃共聚醚为原料，可制得低烟硬泡。表 7-62 是这类化合物对聚氨酯改性聚异氰脲酸酯硬泡减烟作用的比较结果。

表 7-62　有机硅共聚醚的低烟作用

编　　号	1	2	3	4
配方：有机硅共聚醚	10	25	30	—
含磷多元醇	—	—	—	30
催化剂	适量	适量	适量	适量
发泡剂	100	100	100	100
粗 MDI	100	100	100	100
硬泡烟密度 D_m	36	51	112	169

由上表可见，以有机硅共聚醚为原料的硬泡，其烟密度远低于以含磷多元醇制得的硬泡的烟密度。

还有很多方法可降低硬泡的烟密度，这里不再一一列举。

7.7.6　CFC-11 替代品发泡的硬泡阻燃性

CFC-11 禁用后，替代品 HCFC-141b、戊烷和正在研究开发的 HFC-245fa 等发泡剂，是否会影响硬泡的阻燃性，这是受到普遍关注的问题。

环戊烷是易燃化学品，在欧洲主要用于冰箱硬泡。这种泡沫塑料本身并无阻燃要求。然而，为了对环戊烷发泡硬泡的阻燃性有所了解，有关人士进行了研究，测定了泡沫塑料的燃烧速度（图 7-41）。该图同时列出其它发泡剂发泡硬泡数据。

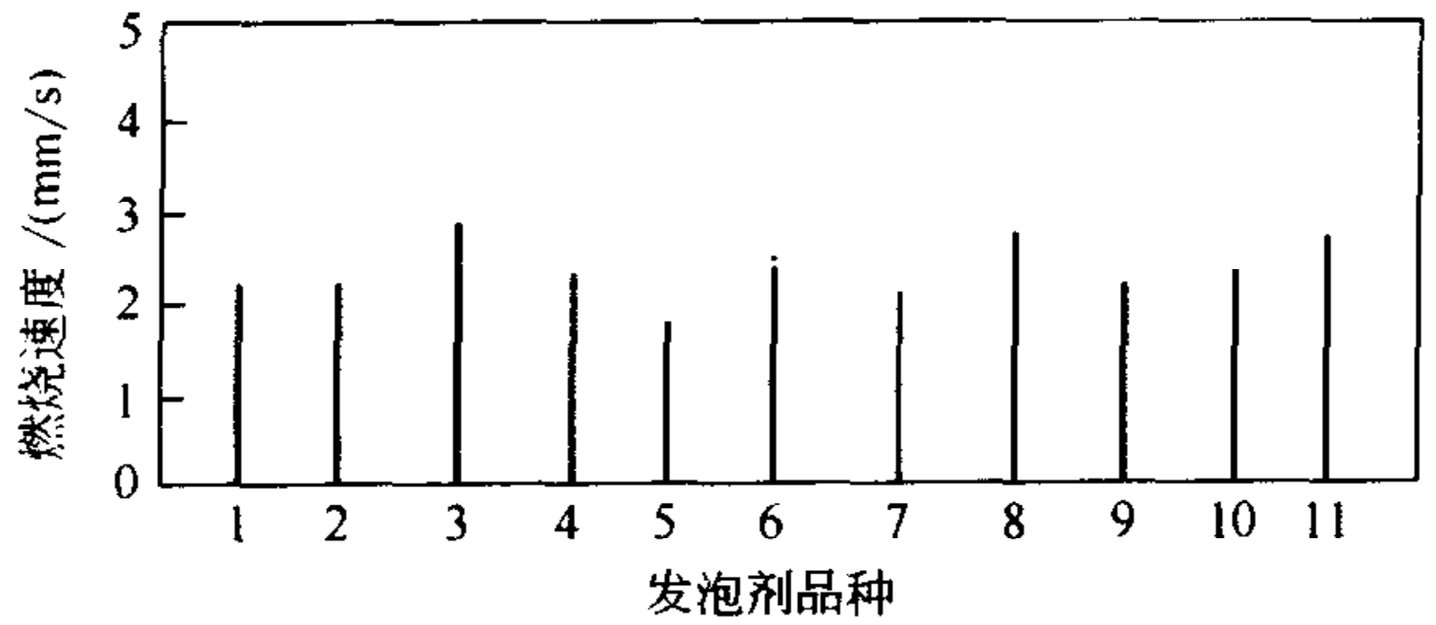


图 7-41　各种发泡剂发泡的硬泡燃烧速度（测定方法 ISO 3582）

1—CFC-11；2—CFC-11 减量 50%；3—HCFC-123；4—HCFC-141b；5—CO_2；6—HFC-356；7—正戊烷；8—环戊烷；9—HCFC-22；10—HCFC-142b/HCFC-22；11—HCFC-134a

7.8 聚异氰脲酸酯泡沫塑料

聚异氰脲酸酯（简称 PIR）泡沫塑料是指分子结构中含有异氰脲酸酯环的泡沫塑料。

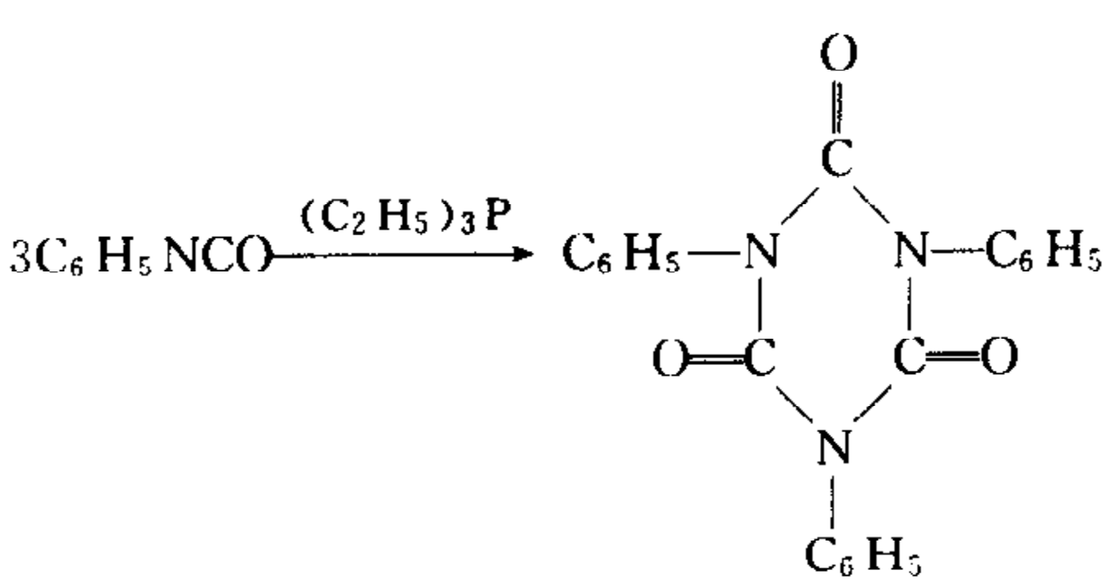
聚异氰脲酸酯泡沫塑料是一种特殊的硬质聚氨酯泡沫塑料，与普通的聚氨酯泡沫塑料相比较，它有以下几个特点。

（1）耐热性好　它能在 150℃长期使用，尺寸变化率小于 1%。短期使用温度则更高。聚氨酯硬质泡沫塑料，若在此温度长期使用，强度明显下降，外观与尺寸也发生变化。

（2）耐火焰贯穿性好　厚度为 2.5cm 左右的聚异氰脲酸酯泡沫塑料板，用丙烷火焰对着它的一侧中心燃烧，30min 左右才能把泡沫塑料板烧穿。高密度聚异氰脲酸酯泡沫塑料和加入无机填料的品种，火焰贯穿时间更长，甚至可达几个小时。聚氨酯硬质泡沫塑料，在同等条件下，一般几分钟就烧穿了。

（3）燃烧时发烟量低　聚异氰脲酸酯泡沫塑料所用原料及成型方法与聚氨酯泡沫塑料基本相同。由于它的性能优良，容易成型，现已用于冷冻、运输和建筑部门。以聚异氰脲酸酯泡沫塑料为芯材的复合板材，重量轻，隔音、隔热效果好，可用作房屋的墙板和屋顶等构件。

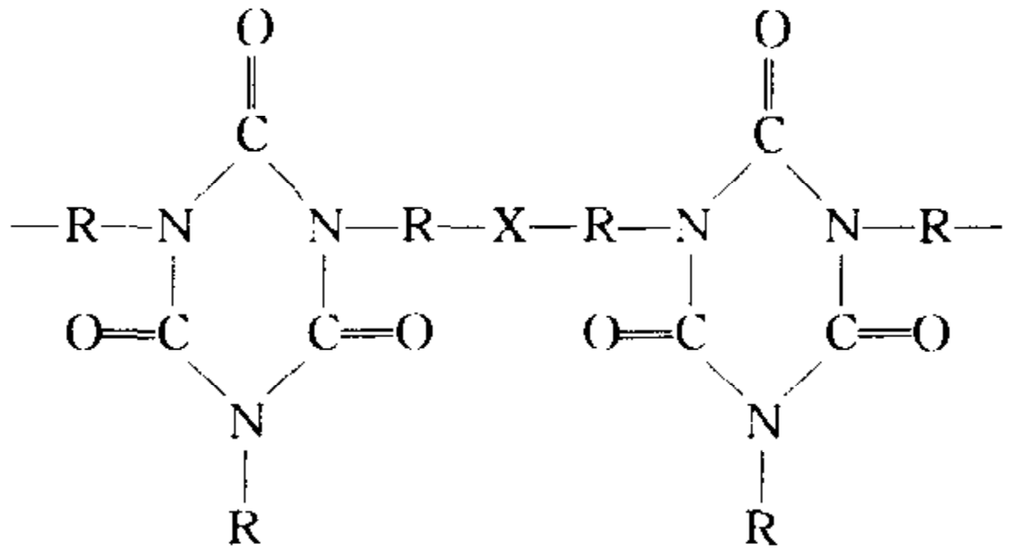
100 多年前，德国著名化学家霍夫曼发现了三个异氰酸酯基进行反应，生成异氰脲酸酯。人们称这种反应为三聚反应。霍夫曼是以苯基异氰酸酯为原料，以三乙基膦作催化剂，制得了三苯基异氰脲酸酯。



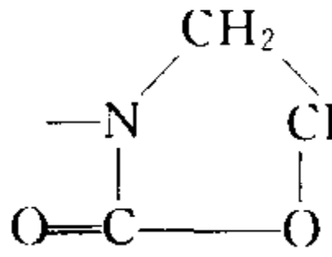
但是，当时这个反应未得到实际应用。20 世纪 60 年代才研制

出聚异氰脲酸酯泡沫塑料，并把它投入市场。20 世纪 70 年代中期，聚异氰脲酸酯泡沫塑料再次受到人们的重视。这是由于建筑部门大量应用泡沫塑料。聚异氰脲酸酯泡沫塑料具有较好的阻燃性，对此，人们发生强烈的兴趣。

纯异氰脲酸酯泡沫塑料，交联密度很高，性能极脆，燃烧时产生爆裂现象，所以，没有什么实用价值。为了克服它的缺点，人们进行了大量的改进工作。改性聚异氰脲酸酯结构如下：



X 为—NHCOO—（氨基甲酸酯）　—NHCO—（酰胺）　—N═C═N—（碳化二亚胺）



噁唑烷酮

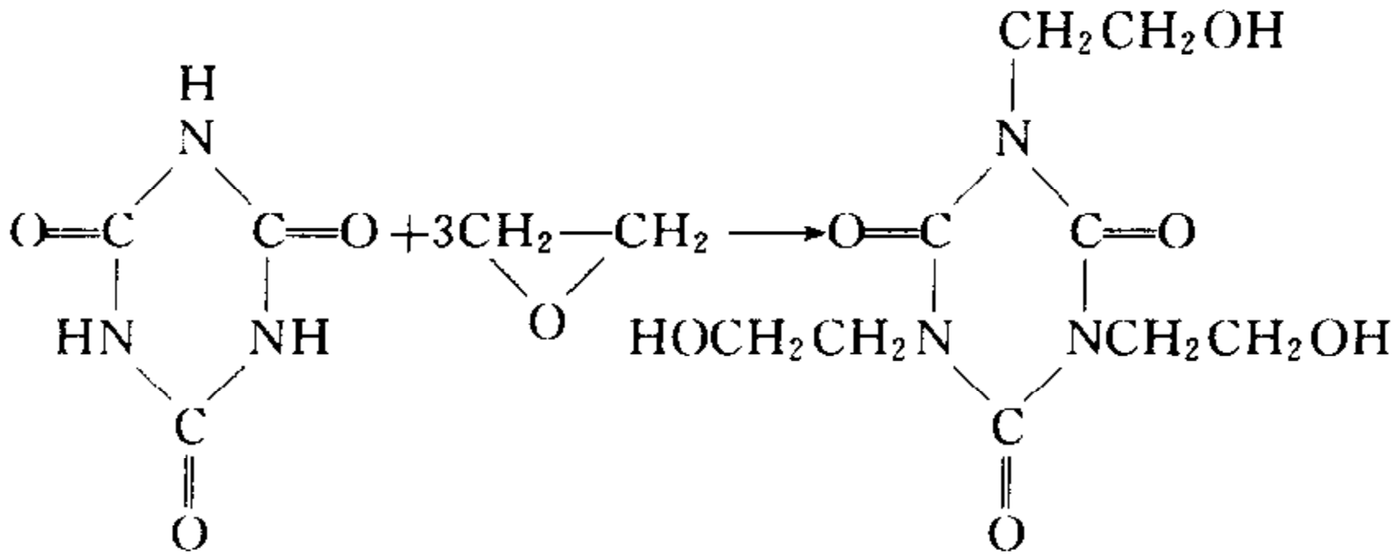
以上几种改性方法，较实用的是聚氨酯改性法。

引入噁唑烷酮、碳化二亚胺等结构，需预先预聚，再进行三聚反应。预聚体黏度较高，且操作较麻烦。聚氨酯与聚异氰脲酸酯两种结构虽然不同，但是，由于聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫塑料中，两种结构同时存在，这种泡沫塑料的成型工艺与普通聚氨酯泡沫塑料很相似，所以，习惯上人们把聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫塑料作为聚氨酯系列产品。所谓的聚异氰脲酸酯泡沫塑料实际上是聚氨酯改性聚异氰脲酸酯或者是异氰脲酸酯改性聚氨酯泡沫塑料。

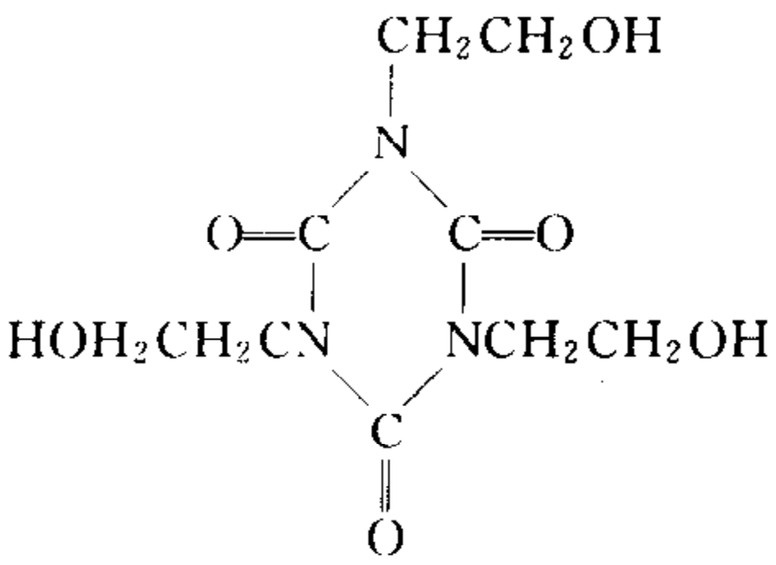
7.8.1　制备聚异氰脲酸酯泡沫塑料的技术路线

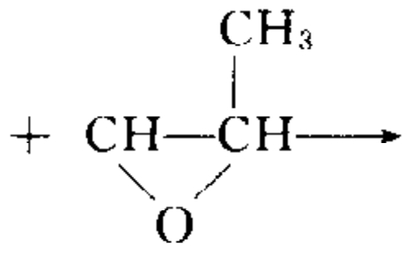
含异氰脲酸酯环的泡沫塑料可用两种技术路线制备。

① 先合成含有异氰脲酸酯环的多元醇，然后与异氰酸酯反应。例如：

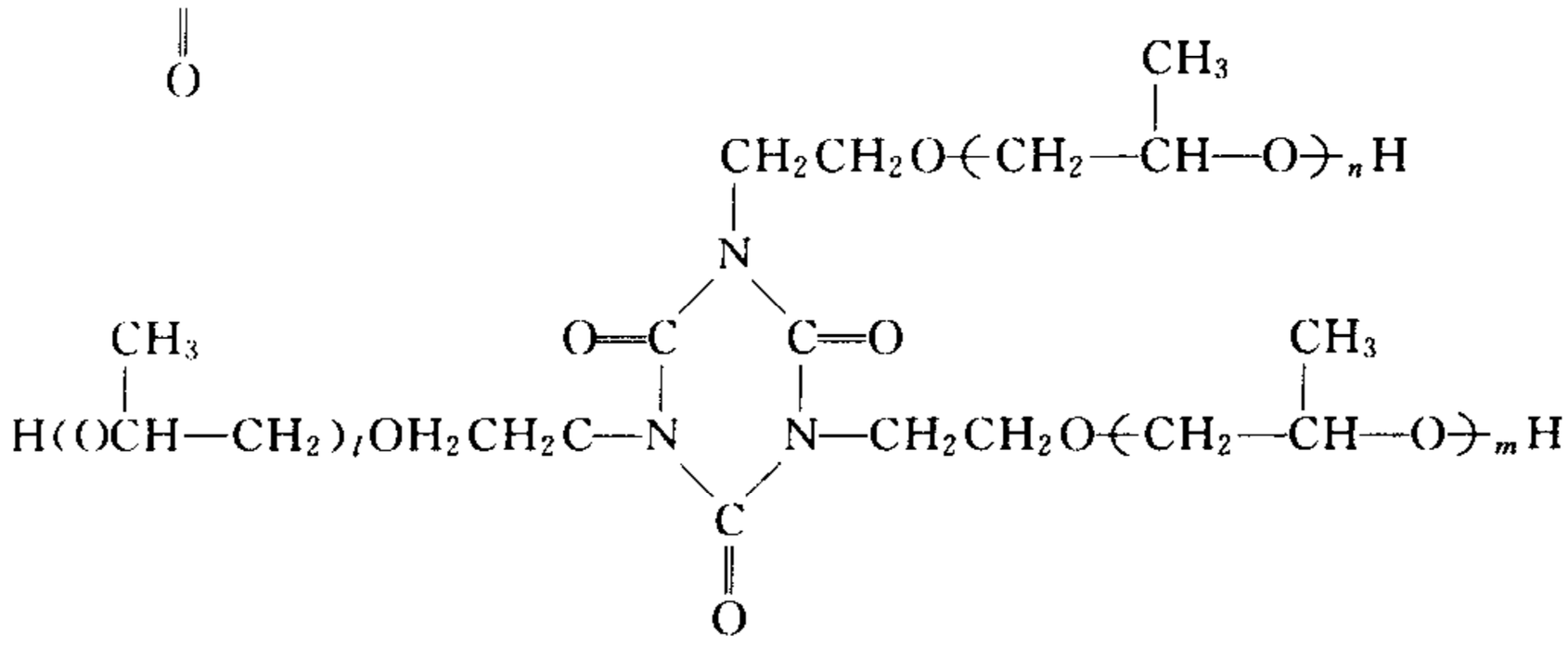


异氰脲酸　　环氧乙烷





环氧丙烷

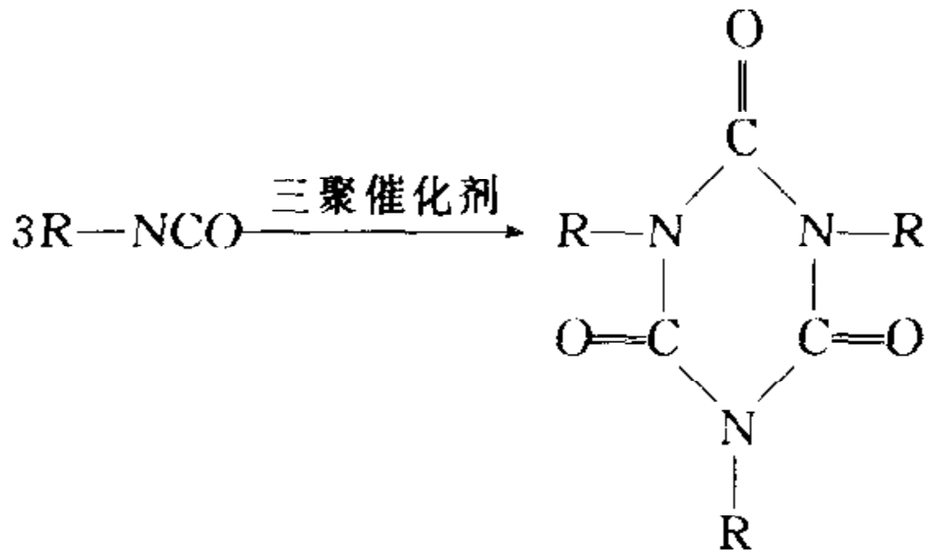


把上述聚醚多元醇与异氰酸酯反应，生成含有异氰脲酸酯环的泡沫塑料。

配方例	质量份
含异氰脲酸酯环的聚醚（羟值 350mgKOH/g，酸值 0.8mgKOH/g，含氮量 8.8%）	90
含磷多元醇	10
聚合 MDI(NCO 含量 30%)	90
HCFC-141b	30
表面活性剂	0.5
三乙胺	1.0

所得的泡沫塑料，密度为 90kg/m^3，火焰贯穿时间是 120min。

② 以异氰酸酯为原料，在催化剂存在下，生成分子中含有异氰脲酸酯环的泡沫塑料。这个过程的化学反应式是：



工业生产中，聚异氰脲酸酯泡沫塑料都是以这种技术路线生产的。以下内容都是采用这种路线。

7.8.2 聚异氰脲酸酯泡沫塑料的原料

7.8.2.1 原料

（1）异氰酸酯　TDI、MDI 和聚合 MDI 均可使用，通常采用的是聚合 MDI。用于制备聚异氰脲酸酯泡沫塑料，聚合 MDI 的酸度要低，黏度要略高一些。25℃黏度在 0.4～0.6Pa·s 范围最为适宜。

（2）多元醇　多元醇是用于制备聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫塑料的一种基本原料。低分子多元醇、聚醚多元醇和含磷或含卤多元醇均可使用。

值得一提的是聚酯多元醇。很多生产厂用聚酯多元醇生产聚氨酯改性聚异氰脲酸酯硬泡，这种硬泡价格较低廉，所用的聚酯多元醇，主要是芳香族聚酯多元醇。其原料来源有三类，即对苯二甲酸二甲酯生产中蒸馏后的残留物；对苯二甲酸乙二醇酯的碎片或制品如包装瓶子、胶片等回收物；对苯二甲酸及其衍生物。美国建筑业所用的硬质泡沫塑料板材大多是以聚酯多元醇为基的聚异氰脲酸酯硬泡。欧洲这类配方也有使用，但不占主导地位。

7.8.2.2 催化剂

对三聚反应有催化作用的化合物很多，能用于制备泡沫塑料的品种也不少。作为一个理想的催化剂，应具备以下几个条件：

① 用量少。一般认为，催化剂用量为异氰酸酯的 1%～5%；

② 20℃、10min 内能形成异氰脲酸酯环；20℃以上能形成异

氰脲酸酯环者，只能作为高温催化剂；

③ 和异氰酸酯等原料的互溶性好；

④ 毒性小；

⑤ 贮存稳定性好；

⑥ 价格低廉。

常用的催化剂有以下几种类型：

① 脂肪族羧酸的金属盐　如醋酸、辛酸、油酸的碱金属盐，常用的有乙酸钾（醋酸钾）、2-乙基已酸钾（即辛酸钾）。这些盐一般用二醇等介质配成溶液使用。Dabco K 15 即是 2-乙基已酸钾的乙二醇溶液。

② 有机碱性化合物　如 2,4,6-三（二甲氨基甲基）苯酚、*N*,*N*′,*N*″-三（二甲基氨基丙基）对称六氢三嗪、甲醇钠等。2,4,6-三（二甲氨基甲基）苯酚是较早而广泛使用的一个三聚催化剂品种，一般作为共催化剂使用。国内外配合有 DMP-30、Dabco TMR 30 等。邻位或对位的二甲氨基甲基苯酚也有催化作用。六氢三嗪的三聚作用较弱，但可作为共催化剂用，以平衡凝胶与发泡反应。

③ 其它　如金属螯合物。乙烯亚胺类化合物。其中季铵盐是 PIR 生产中用途较广的一类催化剂，如气体产品公司的 Dabco TMR 系列就是季铵盐催化剂。

根据 NCO 成环时反应液的温度升高程度，把催化剂分成弱、中等和强三类，如表 7-63 所示。

表 7-63　不同催化剂对三聚反应的催化效果

催　化　剂	三聚体转化率
弱催化剂(温度升至 129～135℃)	
2-(*N*,*N*-二甲氨基甲基)苯酚	48
2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚	46
四甲基胍	51
N,*N*-二乙基环已胺	24
N-甲基二乙醇胺	29
三乙醇胺	38

续表

催　化　剂	三聚体转化率
中等催化剂(温度升至 135～140℃)	
N-甲基吗啉	44
N-乙基吗啉	43
强催化剂(温度升至 140～152℃)	
N,*N*,*N*′,*N*′-四甲基-1,3-丁二胺	55
N,*N*-二甲基环己胺	58
N,*N*-二甲基二乙醇胺	50

为提高催化效果，可采用共催化体系。例如，缩水甘油醚类化合物，本身并无多大的催化作用，但却是有效的助催化剂。表 7-64 表示它们的催化效果。

表 7-64　共催化体系的效果

催　化　剂	相对活性
2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚	1.0
2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚：双酚 A 二缩水甘油醚＝1：1	1.2
N,*N*′,*N*″-三(二甲基氨基丙基)对称六氢三嗪	2.4
N,*N*′,*N*″-三(二甲基氨基丙基)对称六氢三嗪：双酚 A 二缩水甘油醚＝1：1	7.7

在 PIR 硬泡配方中，为减少催化剂用量，提高经济效果，五甲基二乙烯三胺、*N*,*N*-二甲基环己胺等胺类催化剂常与金属盐类催化剂并用。

为了方便用户，有的专业催化剂生产厂有配制好的复合三聚催化剂出售。复配催化剂兼顾发泡与凝胶反应间的平衡，生成的聚异氰脲酸酯泡沫塑料，泡孔结构优良。如 Dabco TMR4。

7.8.2.3　表面活性剂

制备聚异氰脲酸酯泡沫塑料的表面活性剂与聚氨酯泡沫塑料的表面活性剂相同，以有机硅类的产品居多。

聚异氰脲酸酯硬泡板材主要用 HCFC-141b 发泡。HCFC-141b 与传统所用的发泡剂 CFC-11 相比，某些性质不同。发泡剂的性质

不仅影响最终产品，而且对泡沫塑料加工过程也有一定影响。差别有几个方面。

① HCFC-141b 在多元醇中溶解性较好，降低了多元醇组分和从发泡机混合头吐出物料的黏度。

② HCFC-141b 也是硅油表面活性剂有效的溶剂，对其表面活性有抑制作用，包括成核与泡沫塑料稳定功能。

③ 与 CFC-11 相比，HCFC-141b 体系原料对表面活性剂的乳化作用要求降低。

Goldschmidt AG 以两组异氰脲酸酯硬泡板材配方，对五种表面活性剂的性能作了对比。结果发现，不同品种表面活性剂，其硬泡的压缩强度、闭孔率、热导率等指标均不等。表 7-65 和表 7-66 分别列出有关配方及泡沫塑料的热导率。

表 7-65　聚异氰脲酸酯硬泡板材典型配方（质量份）

组　　分	1	2
由邻苯二甲酸制得的聚酯多元醇	100	—
由对苯二甲酸制得的聚酯多元醇	—	100
表面活性剂	2.0	3.0
三聚催化剂 1	2.6	1.6
三聚催化剂 2	—	0.2
胺类催化剂	—	0.5
水	1.4	0.5
HCFC-141b	16.8	33.0
聚合 MDI	200	160

表 7-66　板材的热导率

表面活性剂种类	配方Ⅰ	配方Ⅱ
CS1	19.9	19.7
CS2	20.1	20.5
CS3	20.2	20.0
CS4	20.2	20.9

表 7-66 说明，CS1 的硬泡，热导率最小。CS1 即为该公司的产品 Tegostab B 8471，是一个由硅油与聚醚共表面活性剂的混合

物。它的凝固点约为 8℃。另一种产品 Tegostab B8457，性能与它相近，凝固点为－10℃，使用较为方便。

Lewis 等研究了几种表面活性剂对聚异氰脲酸酯硬质泡沫塑料的泡孔孔径及其分布的影响，得到类似的结论，结果见表 7-67。

表 7-67　表面活性剂对聚异氰脲酸酯硬泡的泡沫孔径及热导率的影响

配方及性能	r-10768	ES-1	ES-2	ES-3	ES-4
配方(质量份)					
芳香聚酯多元醇	100	100	100	100	100
催化剂 Dabco K 15	2.75	2.5	2.5	2.5	2.5
催化剂 Dabco TMR-30	0.91	0.8	0.8	0.8	0.8
HCFC-141b	35	35	35	35	35
表面活性剂	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
聚合 MDI	182	183	183	183	183
硬泡孔径/μm	122±39	194±53	176±69	154±43	156±41
热导率/[mW/(m·K)]	15.3	17.6	16.7	15.9	15.9

注：1. 芳香聚酯多元醇牌号为 Stepanpol PS-2505A，羟值 246mg KOH/g。

2. 五种表面活性剂均系实验型产品。

3. 聚合 MDI 牌号为 Mondur E-489，硬泡异氰酸酯指数为 300。

4. 泡沫样品取自高压连续发泡生产线制得的复合板材，输送带复合温度为 54.4～65.5℃。

以上实验结果说明，表面活性剂不同，同一配方制备的泡沫塑料性能有差异。表面活性剂与原料体系的匹配性很强，这一点要特别注意。

另外，某些非含硅的泡沫稳定剂，效果也很好，这里不再详述。

7.8.2.4　发泡剂

目前，PIR 泡沫所用的发泡剂与聚氨酯泡沫的发泡剂差不多。HCFC-141b、水、戊烷、HFC-245fa 都能用于生产 PIR 泡沫塑料。

7.8.3　聚异氰脲酸酯泡沫塑料的改性

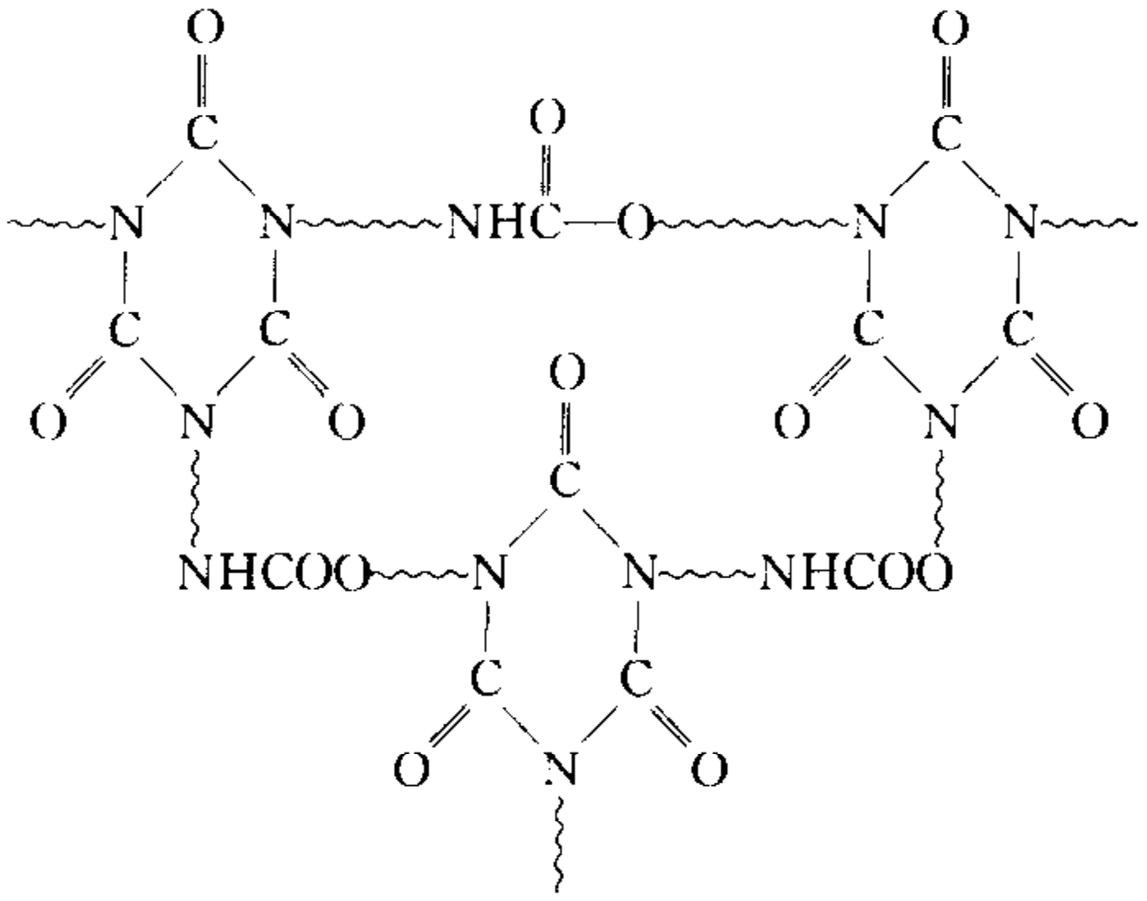
前面已提到，未经改性的聚异氰脲酸酯泡沫塑料，由于太脆等原因，没有多少使用价值。多年来，科学家们做了大量的改性研究

工作，在异氰脲酸酯环之间引入氨基甲酸酯、噁唑烷酮、碳化二亚胺和酰胺基等，使聚异氰脲酸酯泡沫塑料成为具有实用意义的制品。

7.8.3.1　氨基甲酸酯改性

引入氨基甲酸酯是降低聚异氰脲酸酯泡沫塑料的脆性和增加韧性的最有效的方法。

氨基甲酸酯改性聚异氰脲酸酯结构是：



氨基甲酸酯的引入将降低聚异氰脲酸酯泡沫塑料的耐温性和耐燃性。随着氨基甲酸酯含量的增加，这种负面影响也增大。图 7-42 表示加入聚氨酯后对泡沫塑料热失重曲线的影响。

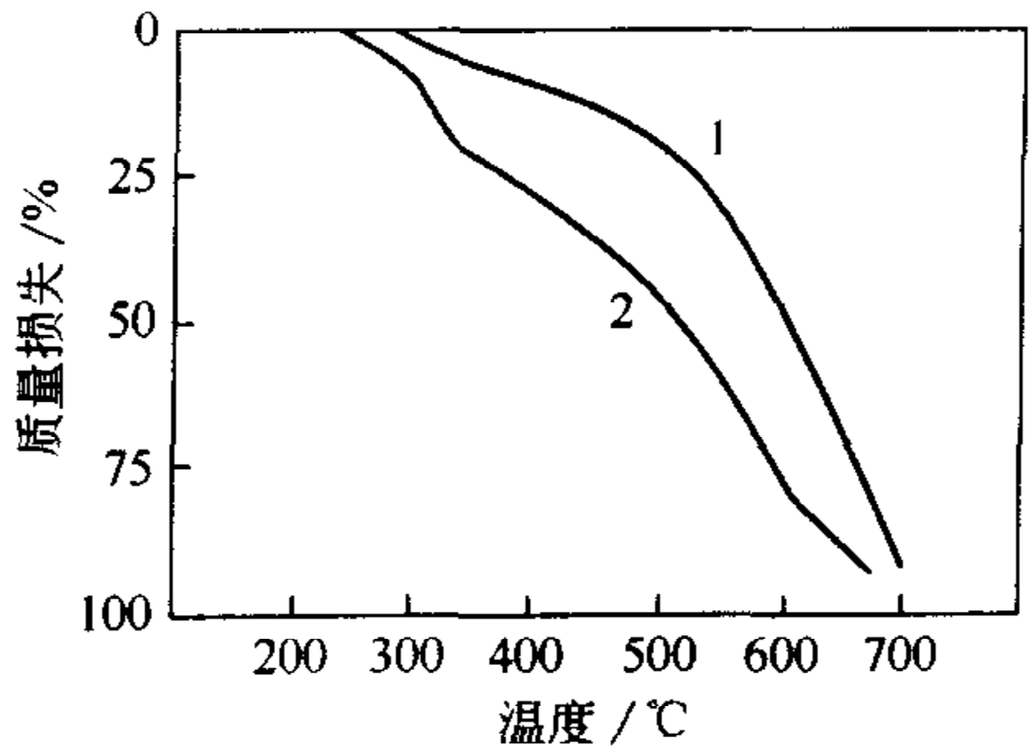


图 7-42　氨基甲酸酯对聚异氰脲酸酯泡沫塑料热失重的影响

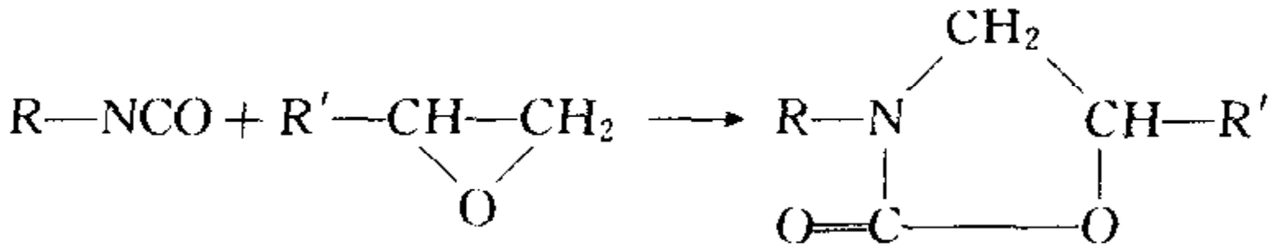
1—聚异氰脲酸酰泡沫（含很少的聚氨酯成分）；2—含 20%聚氨酯的聚异氰脲酸酯泡沫塑料

因此，选择适当的氨基甲酸酯的含量是很重要的。以甘露醇-氧化丙烯聚醚多元醇为例，当 OH 与 NCO 的摩尔比在 0.1～0.2 范围内，泡沫塑料的耐温性和耐火焰贯穿性最佳，其性能也较好。

现在，用聚酯多元醇生产的聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫塑料技术，得到广泛地运用。

7.8.3.2　环氧树脂改性

用环氧树脂改性聚异氰脲酸酯泡沫塑料时，环氧树脂中的环氧基与异氰脲酸酯基反应生成噁唑烷酮结构，化学反应式是：



噁唑烷酮

环氧树脂改性聚异氰脲酸酯泡沫塑料可用一步法成型，也可用预聚法成型。前一种方法所得的泡沫塑料较后一种方法脆。

三氯化铁对这种预聚体的生成有催化作用，粗异氰酸酯中存在少量杂质三氯化铁，故不必另加催化剂。

环氧树脂改性聚异氰脲酸酯泡沫塑料中，往往同时加入多元醇，成为三元体系的制品。考虑到泡沫塑料的综合性能，三种成分的比例在一定范围较为合适（图 7-43）。

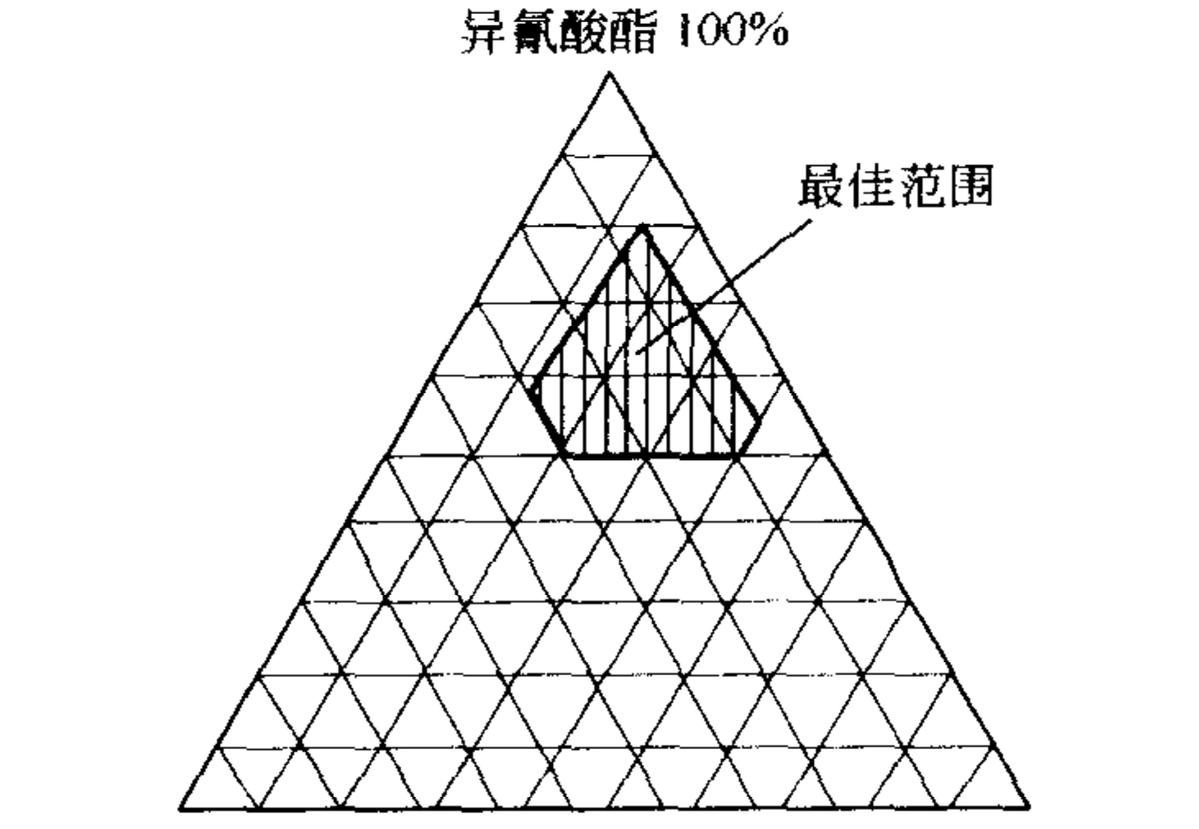


图 7-43　三元体系泡沫塑料的最佳范围

这类泡沫塑料，一般达到 250℃才开始有较明显的失重现象。

7.8.3.3　碳化二亚胺改性

聚碳化二亚胺是由多异聚氰酸酯缩合，脱去二氧化碳而生成的。其结构式可以表示为：$\leftarrow R—N=C=N\rightarrow_n$

碳化二亚胺的生成反应，需要加入催化剂。某些含磷化合物可

作为催化剂。制备泡沫塑料时，一般采用预聚法，先制成含碳化二亚胺结构的预聚体。

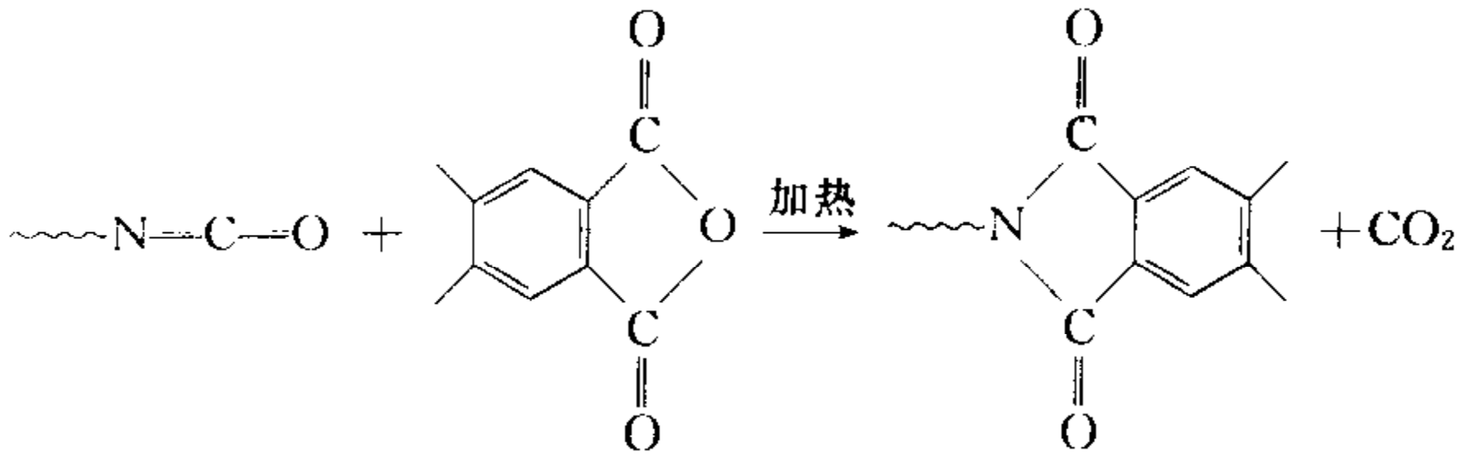
碳化二亚胺改性聚异氰脲酸酯泡沫塑料有很高的耐热性，表7-68列出四种结构在400℃时的失重情况。

表7-68　四种结构的热失重

品　　种	400℃时的热失重/%
碳化二亚胺-异氰脲酸酯	5.5
异氰脲酸酯	15.0
氨基甲酸酯-异氰脲酸酯	39.0
氨基甲酸酯	50.0

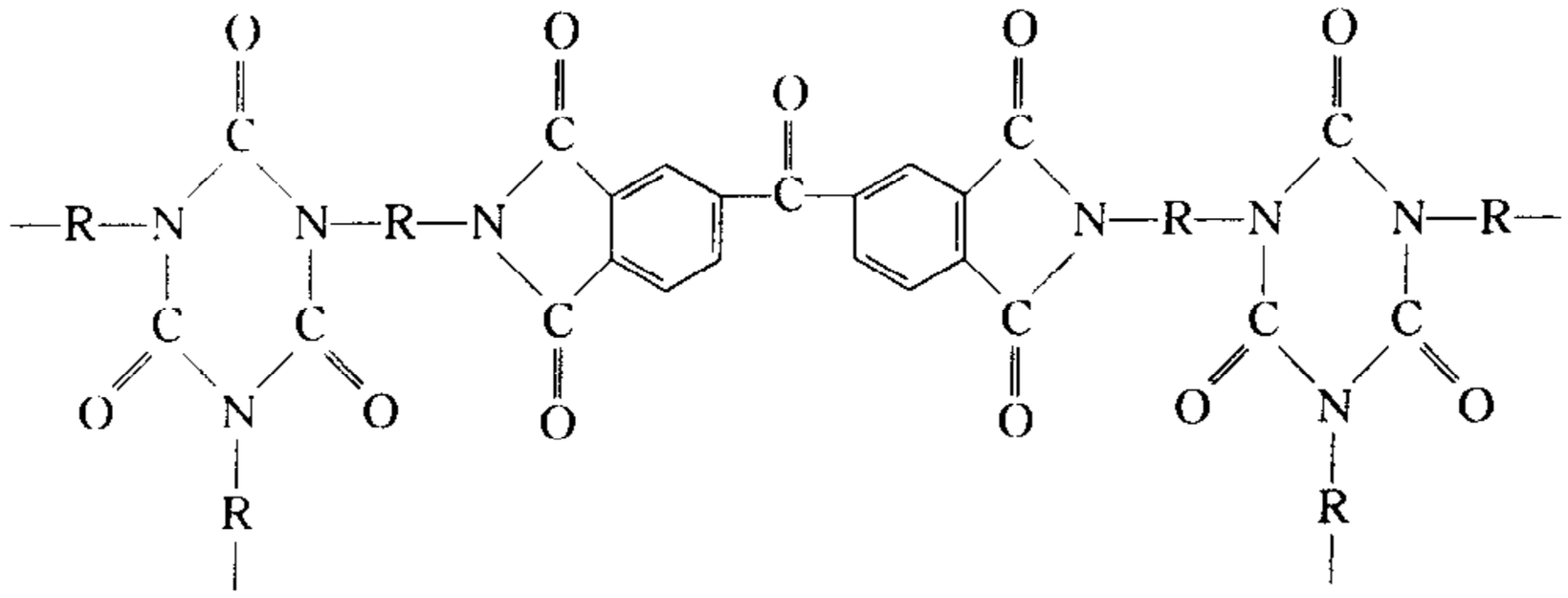
7.8.3.4　聚酰亚胺改性

异氰酸酯和酸酐反应生成酰亚胺和二氧化碳：



亚胺

聚酰亚胺改性聚异氰脲酸酯泡沫塑料的结构是：



以上这些改进方法中，只有聚氨酯改性法的反应较易控制，其它方法的反应较难控制，难以适应达规模工业化生产的要求。市场上所谓聚异氰脲酸酯泡沫塑料，实际上大多是聚氨酯改性的品种。

碳化二亚胺和酰亚胺生成过程中，放出大量二氧化碳，使泡沫塑料结构中开孔率增加，热导率增大，影响绝热的效果。

7.8.4 成型工艺和泡沫塑料性能

普通聚氨酯硬质泡沫塑料的成型方法，如块状发泡、浇注发泡、喷涂发泡和复合夹心板材制造法等均能用于生产聚异氰脲酸酯泡沫塑料。

发泡方法上，一步法和两步法均可，但以一步法为主。

聚异氰脲酸酯泡沫塑料与普通硬质聚氨酯泡沫塑料相比较，发泡过程中有两点不同。

① 聚异氰脲酸酯泡沫塑料所用原料主要是异氰酸酯，其它成分的用量较异氰酸酯少得多；而一般聚氨酯硬质泡沫塑料中，异氰酸酯与多元醇组分用量较接近。因此，生产聚异氰酸酯泡沫塑料时，选用发泡机时要注意计量泵的比例问题。

② 异氰酸酯的三聚反应，对温度很敏感。温度过低，难以得到性能良好的制品。块状发泡和浇注发泡法制作小型制件，应加热熟化。生产复合板材，应设有加热装置，输送带上复合温度以50～60℃为宜。喷涂发泡过程，热量损失很大，因此提高催化剂用量和原料温度是必要的，特别在冬季施工，加热显得更为重要。

表 7-69 为四种不同方式生产的聚异氰脲酸酯泡沫塑料的典型性能。

表 7-69 聚异氰脲酸酯泡沫塑料的典型性能

性　　能	块泡	浇注泡沫	复合板材	喷涂泡沫
密度/(kg/m^3)	33.6	33.6	33.6	33.6
压缩强度/kPa				
平行于泡沫升起方向	206.8	199.9	282.7	186.2
垂直于泡沫升起方向	117.2	137.9	98.5	165.5
拉伸强度/kPa				
平行于泡沫升起方向	248.2	241.3	—	275.8
垂直于泡沫升起方向	289.6	172.4	—	—
热导率/[mW/(m·K)]	18.7	18.7	20.2	20.2
脆性失重/%	40	15	4	10
氧指数/%	30	30	30	29

续表

性　　能	块泡	浇注泡沫	复合板材	喷涂泡沫
尺寸稳定性/%				
70℃,RH100%,1d	1.5	3.0	55	3.5
70℃,RH100%,7d	3.5	5.0	9.0	5.5
93℃干热,1d	<1.0	<1.0	2.0	<1.0
93℃干热,1d	2.0	1.0	5.0	5
使用温度/℃	150	150	150	150
火焰传播	25	25	25	25
烟密度	100～150	200	100～150	350

注：脆性失重按 ASTM D-421 方法；尺寸稳定性指体积变化率；火焰传播和烟密度按 ASTM E-84 方法。

聚异氰脲酸酯泡沫具有较好的耐热性。一般聚氨酯加热到250～375℃时，失重明显；但聚异氰脲酸酯泡沫直到400℃左右，重量损失才较严重。而且，燃烧时放出热量比聚氨酯硬泡低得多。

表7-70列出一种聚异氰脲酸酯泡沫塑料在高温下的性能。

表 7-70　聚异氰脲酸酯泡沫塑料的耐热性

项　　目		物　性
泡沫密度/(kg/m^3)		30.3
常压下压缩强度/kPa		
平行方向		161
垂直方向		91
压缩强度变化率/%		
1d后	平行方向	−1.7
	垂直方向	+4.6
3d后	平行方向	−3.3
	垂直方向	+5.1
14d后	平行方向	−6.9
	垂直方向	+6.9
45d后	平行方向	−11.7
	垂直方向	−5.0
60d后	平行方向	−12.6
	垂直方向	−6.1

注：加热温度180℃。

表 7-71 是一种连续法生产的 PIR 泡沫塑料的性能。

表 7-71　连续法生产的聚异氰脲酸酯硬泡的性能

项　　目		性　　能
密度/(kg/m^3)		32
压缩强度/kPa		230
弯曲强度/kPa		300
吸水率(ΔV)/%		
168h		<3
尺寸稳定性(ΔV)/%		
−30℃	高	−0.3
	宽	−0.3
	长	0
80℃	高	−0.4
	宽	−0.8
	长	+0.1
100℃	高	−0.9
	宽	+1.0
	长	+0.3

分别以 HCFC-141b 和 HFC-245fa 为发泡剂，手工发泡的聚异氰脲酸酯泡沫塑料的配方和性能见表 7-72 和表 7-73。

表 7-72　聚异氰脲酸酯泡沫塑料的配方和性能

配方及性能	HCFC-141b 发泡	HFC-245fa 发泡
配方(质量份)		
聚酯多元醇	100	100
表面活性剂	2	2
Dabco K-15	3	3
Dabco TMR-30	0.5	0.5
水	0.5	0.5
HCFC-141b	30	—
HFC-245fa	—	34
异氰酸酯 Lupranate M-20s	185	185
组分温度/℃		
多元醇组分	22.8	10.6
异氰酸酯	22.8	11.7

续表

配方及性能	HCFC-141b 发泡	HFC-245fa 发泡
发泡反应活性		
混合时间/s	10	10
乳白时间/s	24	44
凝胶时间/s	43	98
不黏时间/s	53	150
泡沫塑料性能		
整体密度/(kg/m³)	30.8	31.6
芯密度/(kg/m³)	30.8	31.2
压缩强度/kPa		
平行方向	186.7	208.6
垂直方向	58.6	112.3
闭孔率/%	93.1	89.7
尺寸稳定性(体积变化率)/%		
1d,−40℃	0.07	0.05
28d,−40℃	0.08	−0.10
1d,70℃	1.91	0.39
28d,70℃	4.34	2.12
1d,70℃,98%RH	2.38	2.54
28d,70℃,98%RH	4.10	4.02
热导率[mW/(m·K)]		
1d	24.2	23.5
28d	28.7	26.4

表 7-73　聚异氰脲酸酯板材配方、加工条件和性能

配方及性能	HCFC-141b 发泡	HFC-245fa 发泡
配方(质量份)		
聚酯多元醇 PS 2352	100	100
表面活性剂 B 8471	1.5	1.5
Pelat 9540	2.3	2.3
Polycat 46	0.5	2.5
N,*N*-二甲基环己胺	—	1.0
五甲基二亚乙基三胺	0.5	—
水	0.5	0.5
HCFC-141b	30.0	—
HFC-245fa	—	40.5
异氰酸酯 Rubinate 1850 指数	250	250

续表

配方及性能	HCFC-141b 发泡	HFC-245fa 发泡
加工条件		
混合压力	13.8	13.8
吐出量	182	180
多元醇组分温度	26.7	10.0
异氰酸酯组分温度	26.7	26.7
反应活性		
乳白时间/s	6	1
凝胶时间/s	14	16
不黏时间/s	20	42
泡沫塑料性能		
自由上升密度/(kg/m^3)	29.3	30.8
压缩强度/kPa		
平行方向	151.6	303.1
垂直方向	75.8	110.2
热导率[mW/(m·K)]	18.7	20.2
尺寸稳定性(线性变化率)/%		
28d,−28.8℃	−0.02	−0.02
28d,70℃,97%RH	3.3	3.2

一种全水发泡聚异氰脲酸酯泡沫塑料配方（质量份）组成如下：

芳香胺多元醇(羟值 560mgKOH/g)	60
含溴多元醇(羟值 250mgKOH/g)	40
三(氯丙基)磷酸酯	20
水	4.0
三聚催化剂	20
N,*N*-二甲基环己胺	1.5
表面活性剂 Tegostab B 8454	1.5
异氰酸酯指数	250

戊烷发泡的聚异氰脲酸酯泡沫塑料性能举例如表 7-74 所示。

表 7-74　戊烷发泡聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫板材性能

配方/质量份	
聚酯多元醇	75
阻燃剂	20
其它原料	5
戊烷	13
异氰酸酯(指数)	155
泡沫塑料性能	
压缩强度/kPa	180
尺寸稳定性(体积变化率)/%	
−25℃　长	0.8
宽	−0.6
高	0.1
70℃,90%RH　长	0.8
宽	3.2
高	−0.9
阻燃性 DIN 4102/级	B2

7.8.5　聚酯型聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫

芳香族聚酯多元醇用于制造聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫塑料技术已获得广泛的应用。聚氨酯行业界人士中，有人认为这是聚氨酯工业的一次革命性变化。20 世纪 80 年代初，聚酯多元醇仅仅作为价廉的扩链剂使用，然后扩大到取代部分通用聚醚。自 20 世纪 90 年代初起，美国的夹芯泡沫板材大部分已采用全芳香族聚酯多元醇为基的配方，不再大量使用聚醚了。聚酯型聚异氰脲酸酯硬泡已成为聚氨酯改性聚异氰脲酸酯硬泡的重要组成部分。其优点是：

① 成本较低，具有经济上的优势；

② 阻燃性好，可不用或少用阻燃剂；

③ 脆性较低；

④ 由于聚酯多元醇特殊的分子结构（特别是苯酐聚酯），它本身具有降低发泡体系表面张力的作用，能促进原料之间的混合乳

化，因此在达到同等泡孔均匀细度的情况下，有聚酯多元醇参与所制备的聚氨酯硬泡，其泡沫稳定剂的使用量比纯聚醚体系的用量要少。

这种硬泡也有缺点，主要表现为：

① 由于聚酯多元醇官能度较低，影响硬泡的尺寸稳定性，因而，必须通过调整配方，增加泡沫的交联密度加以解决；

② 以聚酯多元醇为基的组合料，贮存稳定性较差。

以下就有关问题加以讨论。

7.8.5.1　聚酯多元醇分类

根据原料来源不同，芳香族聚酯多元醇品种有：直接由苯酐和二元醇制得的聚酯多元醇，直接由对苯二甲酸（二甲酯）、苯酐与二元醇制得的聚酯多元醇，用聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET 塑料或纤维）的回收品制得的聚酯多元醇，用对苯二甲酸二甲酯残渣制得的聚酯多元醇等。见表 7-75。

表 7-75　国外的主要聚酯多元醇

主要原料	商品名	羟值/(mgKOH/g)	黏度(25℃)/Pa·s	生产厂
对苯二甲酸二甲酯残渣	Terate 202	420	2.5	Hercules, Inc
	203	320	19	
	204	275	13	
	211	520	11	
	213	330	27	
聚对苯二甲酸乙二醇酯回收物	Freol 30-2150	220	5	Freeman Chem Corp
	30-2175	200	7	
	302171	292	9	
	30-2344	255	12	
	37-2512	330	3	
	21-3125	210		
	Chardol 570	350	7	Chardonol. Corp
	XF-629	430	5	
	-630	315	2	
	-634	325	2.5	
	-635	320	22	

续表

主要原料	商品名	羟值/(mgK()H/g)	黏度(25℃)/Pa·s	生产厂
苯二甲酸及其衍生物	Stepanpol PS-2852	285	1.8	Stepan Chem Corp
	2502	250	1.2	
	3152	320	2.3	
	App 315	315	0.2	Vnion Carbide Corp
	260	260	0.93	

7.8.5.2 聚酯多元醇的质量对泡沫性能的影响

用聚酯多元醇能否制得性能良好的聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫硬泡，关键因素不在于生产聚酯多元醇时所用的原料，而是在于聚酯多元醇内在的质量，即：芳香基含量、官能度、游离乙二醇量及羟值。表 7-76 及表 7-77 分别是六种聚酯多元醇的质量指标及其泡沫性能。

表 7-76 几种聚酯多元醇的性能

聚酯多元醇编号	1	2	3	4	5	6
所用原料类型	精制品	精制品	精制品	回收品	回收品	残渣
芳香基含量/%	26	20	22	22	36	36
官能度	2.0	2.9	1.9	1.9	2.5	2.3
游离乙二醇量/%	6	9	13.5	12	17	8.5
羟值/(mgK()H/g)	310	450	315	350	440	320

表 7-77 聚酯型聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫的性能

聚酯多元醇编号	1	2	3	4	5	6
火焰传播指数(ASTME-84)	25	25	30	30	25	25
烟密度(ASTME-84)	200	315	200	215	195	175
工艺性	优	良	良	一般	良	优
质量损失/%(脆性 ASTM C-421)	5	36	12	16	23	9
压缩强度(10%)/kPa						
平行方向	234.4	220.6	206.9	137.5	172.4	209.0
垂直方向	165.5	248.2	137.9	172.4	172.4	172.4

续表

聚酯多元醇编号	1	2	3	4	5	6
拉伸强度/kPa						
平行方向	220.6	172.4	344.8	177.3	172.4	172.4
垂直方向	220.6	197.3	209.0	209.0	172.4	209.0
尺寸稳定性(ΔV)/%						
−30℃,28d	−1	0	−1	0	1	0
70℃,28d	6	3	6	4	4	4
100℃,28d	3	1	3	1	4	1
初始 λ/[W/(m·K)]	0.0155	0.0167	0.0180	0.0194	0.0161	0.0153

综合比较表 7-76 和表 7-77 各项泡沫性能，发现：采用官能度较低的聚酯多元醇，泡沫塑料的脆性小，加工性能最好，如 1 号聚酯多元醇配方为最好。3 号与 6 号脆性也较小。1 号和 6 号聚酯多元醇芳香基含量较高，游离乙二醇较少，对应的泡沫的阻燃性，相对说来也好。官能度很高的聚酯多元醇如 2 号，是用精制品原料做的，官能度为 2.9，相应的泡沫脆性很大，加工困难；由于芳香基含量低，阻燃性亦差。

7.8.5.3　聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫的性能

（1）聚醚品种对泡沫性能的影响　由于聚酯多元醇合成中的多元醇以线性多元醇为主，配以三元醇、四元醇为辅，因此分子的平均官能度不高，分子支化少，分子中线性长，分子柔韧性好，而刚性相对较弱。因此，采用纯聚酯多元醇的泡沫较软，在固化过程中易变形，从而影响泡沫的最终性能，限制了它的许多使用。而将聚酯多元醇与聚醚多元醇特别是高官能团的聚醚多元醇混合使用，所得到的泡沫性能较好。表 7-78 是苯酐聚酯多元醇与不同的聚醚混合所制备的硬泡性能。其中，苯酐聚酯多元醇与聚醚的比例为2∶3。

（2）聚酯多元醇的用量对泡沫性能的影响　表 7-79 是苯酐聚酯多元醇在聚醚中的不同使用量对泡沫性能的影响。从表 7-79 可以看出，随着苯酐聚酯多元醇用量的增加，在同等泡沫密度下，泡沫的压缩强度呈下降趋势，尺寸稳定性也下降，泡沫变软，变形越

来越大，收缩严重，但泡沫的热导率变化不大。因而苯酐聚酯多元醇在聚醚中的用量以<60%为宜，否则泡沫性能难以得到保证。

表 7-78　某种苯酐聚酯多元醇与不同聚醚混合所制备的硬泡性能

聚醚品种	羟值/mgKOH/g	黏度/mPa·s	平均官能度	泡沫性能			
				密度/(kg/m³)	压缩强度/MPa	尺寸稳定性/%	
						−20℃,24h	70℃,24h
N835	480	4200	4.2	26.0	127	0.72	0.36
N635	500	4100	4.5	27.5	130	0.65	0.43
4110	430	2200	4.0	26.3	118	0.93	0.80
4210	430	3500	4.3	27.2	123	0.70	0.42
特制	450	5000	5.5	25.8	144	0.32	0.15

表 7-79　聚醚中苯酐聚酯多元醇的用量对泡沫性能的影响

苯酐聚酯多元醇的用量/%	泡沫密度/(kg/m³)	泡沫压缩强度/kPa	尺寸稳定性/%		热导率/[mW/(m·K)]
			−20℃,24h	70℃,24h	
0	25.4	157	0.20	0.40	20.2
20	26.2	142	0.28	0.33	21.4
40	24.8	135	0.47	0.51	21.0
60	26.7	120	0.86	0.73	20.8
80	27.0	101	1.02	0.98	22.9
100	25.9	86	4.25	3.64	21.3

聚酯型聚氨酯改性聚异氰脲酸酯硬泡的主要用途是夹芯板材。泡沫为芯材，两面有不同类型面层。在很多国家里，这种板材用量已居硬泡总用量的首位。美国夹芯板大部分生产厂采用全芳香族聚酯多元醇为原料，很少用聚醚多元醇。根据经济分析，两者原料成本约相差 10%。

7.8.6　应用

目前，聚异氰脲酸酯泡沫塑料在建筑、石油化工、铁路运输等

工业部门逐步推广应用。

建筑工业上，聚异氰脲酸酯泡沫塑料夹芯板材用于房屋构件。这是该种泡沫塑料的主要用途。美国用于屋顶的绝热材料中，聚氨酯改性聚异氰脲酸酯泡沫塑料所占比例已从 1983 年的 8%上升到 1990 年的 53%；同期，聚氨酯泡沫塑料占有量从 19%降至 2%。1996 年美国建筑业用硬泡量为 294 万吨，占硬泡总量的 49.1%，相当大一部分为聚异氰脲酸酯泡沫塑料。

这种泡沫塑料也用于冷藏车、恒温室、隔音室等，作为绝热和隔音材料。

石油化工中，作为油库、油罐、输油管路、化工厂反应器的绝热保温材料。

交通运输部门用作客车、沥青罐车和冷藏车的绝热材料。

造船工业上，用作船体和冷冻库的绝热材料。

军事工业上，作为宇宙飞船外壳的烧蚀材料，飞机机翼尾翼等的填充材料，导弹、火箭外部整流罩等。

7.9 单组分硬质聚氨酯泡沫塑料

单组分聚氨酯泡沫塑料，又称一液型聚氨酯泡沫塑料。硬质聚氨酯泡沫塑料，现场施工时，一般均需在现场配制原料，用机械或手工发泡成型。这种方法，对生产厂和施工队来说并不困难。然而，对于泡沫塑料用于嵌缝填充和施工队安装泡沫塑料制件，因种种原因，要添补少量泡沫塑料；或者，泡沫塑料用户，因意外因素把一小部分泡沫塑料损坏了需要修补，若用通常方法发泡，会造成原料浪费，且很不方便。特别是泡沫塑料的用户，他们往往并不了解聚氨酯化学，难以掌握发泡配方与成型方法。所以，若能把全部原料密封在小罐内，使用时，一打开旋塞，立即射出泡沫，这是一种很受欢迎的产品。单组分聚氨酯泡沫塑料就是为了解决这一类问题而开发的。单组分聚氨酯泡沫塑料是 20 世纪 70 年代末 80 年代初研制成功并得到应用的，主要用于门窗缝、砌筑块缝的填充。不到 10 年，在日本、美国等工业发达国家就达到消费量万吨以上的

应用水平。我国聚氨酯泡沫塑料发展比较晚，且单组分的品种很少，质量一般，价格高，不能满足市场的需求。

单组分聚氨酯泡沫塑料是一种端异氰酸酯基预聚体与发泡剂的混合物，分软泡与硬泡两种。以下是有关硬泡方面的情况。

7.9.1 单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的固化反应

单组分硬泡的主要成分是预聚体，它是由异氰酸酯和聚醚反应而成的。由于异氰酸酯过量，预聚体的端基为异氰酸酯基。作用时，物料从罐中喷出，其末端的—NCO 与空气或环境中的水分进行化学反应，固化后，即成为硬质聚氨醋泡沫。其主要化学反应如下：

$$2R—NCO+H_2O——+R—NCONHR$$

1987 年以前，单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的发泡剂是二氟二氯甲烷（CFC-12）和 CFC-11 的混合物。1987 年以后，建筑业用单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的发泡剂改为 HCFC-22。HCFC-22 原料成本略高，也可添加丙烷、丁烷等低沸点烃类化合物加以弥补。HCFC-22 因是过渡性替代物，最终仍将被禁用，氢氟烃类等零 ODP 化合物可能成为未来的单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的发泡剂，但这些发泡剂成本比 CFC-11 高得多。

首先准确称取规定量异氰酸酯于三口瓶中，然后加 1/2 总量的混合聚醚，同时进行搅拌。由于反应放热，反应液温度上升。15min 后，把剩余聚醚分批加入。保持料液温度在 40～90℃之间，直至加料完毕。加聚醚的时间约为 35min。继续搅拌，反应 1h。再将定量硅油加入，并使其充分混合。然后将预聚体称入罐中，封盖。封好后，在加压下的情况下加入发泡剂。使用时，打开阀门，由于发泡剂汽化，产生压力，混合物从耐压罐射出。沫状射出物固化后成为泡沫塑料。

7.9.2 单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的性能

单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的性能与一般的聚氨酯硬泡塑料的大致相同。表 7-80、表 7-81 和表 7-82 分别列出主要的物理、化学

性能。表 7-83 中列出德国原装进口“好固”单组分聚氨酯填充剂的技术性能指标。

表 7-80　单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的性能

项　　目	数值	项　　目	数值
硬化时间/h		压缩强度/kPa	117.7
表面	1	拉伸强度/kPa	245.2
内部	4～5	吸水率(水中浸 72h,体积变化率)/%	0.4
密度/(kg/m³)	40	固化时再发泡率/%	约 30
热导率/[mW/(m·K)]	23.3	粘接强度/kPa	≥245.2

表 7-81　单组分硬质聚氨酯泡沫塑料交变受热前后的性能

泡沫塑料强度	80℃与常温交替变化(24h 交变一次)		−190℃与常温交替变化(24h 交变一次)	
	试验前	试验后①	试验前	试验后①
压缩强度/kPa	117.1	127.5	117.1	117.1
拉伸强度/kPa	245.2	235.4	245.2	245.2
弯曲强度/kPa	194.2	353.4	294.2	323.6

① 温度交变 30 回。

表 7-82　单组分硬质聚氨酯泡沫塑料耐化学药品性能

品　　种	20℃浸泡 30d 后的外观	品　　种	20℃浸泡 30d 后的外观
5%① 盐酸	无变化	5%氢氧化钠	无变化
5%硫酸	无变化	汽油	无变化
5%醋酸	稍有膨胀现象	润滑油	无变化
5%盐水	无变化		

① 均指质量分数。

表 7-83　“好固”单组分聚氨酯填充剂的技术性能指标

项　　目	主要实验条件	技 术 指 标
热导率/[mW/(m·K)]	平均温度 38℃,密度为 20	0.032
氧指数		25.5(有烟,有碳)
透水量/mL	24h	2.0

续表

项　　目	主要实验条件	技术指标
密度/(kg/m³)		20.0
与铝板粘接	(23±2)℃,7d后	0.080
与铝板粘接	浸水7d后	0.055
与PVC粘接	(23±2)℃,7d后	0.100
与PVC粘接	浸水7d后	0.072
抗压强度/MPa	ASTM D1621	0.0446
粘接强度/MPa	CNS A3181	0.0704
剪切强度/MPa	ASTM C273	0.0597
拉伸强度/MPa	ASTM D1623	0.1363

表7-80、表7-81和表7-82数据说明，单组分硬质聚氨酯泡沫塑料性能良好，有一定的实用价值。

7.9.3　单组分硬质聚氨酯泡沫塑料的特点

① 携带、使用方便。发泡成型时，不需要发泡机，也不需要电源等外部条件。使用时，一打开容器的旋塞，原料即从喷嘴射出，非常方便。

② 环境温度较低时，如0℃，发泡不受影响。

③ 射出泡沫塑料量可大可小，最小量仅1mL左右。因此，单组分硬质聚氨酯泡沫塑料用于小型修补作业是很合适的。一般硬泡的成型方法用于小型修补作业，总有相当多的原料被浪费掉。填充剂喷出后，形成泡沫，体积膨胀，一般体积可膨胀54～60倍，即每罐500mL装、600mL装、750mL装的填充剂可膨胀到27L、36L、45L。因此这种材料使用起来非常节约，因而也节省了费用。而且约1h后，可用刀片直接切割修平。

④ 发泡压力小。单组分硬质聚氨酯泡沫塑料原料从喷嘴射出时是沫状未固化的物质。固化过程，体积膨胀20%～30%。由于发泡倍数较小，故发泡压力较低。

⑤ 一般硬质聚氨酯泡沫塑料是在干燥环境中使用的，严格防

止与水和湿气接触，否则表面会含气泡，而影响效果。而单组分硬质聚氨酯泡沫塑料恰恰相反，它是靠与水和湿气反应室温固化的。将它注入到已被润湿、需要填充的缝隙时，它以水为交联剂立即进行化学反应，放出气体，材料形成泡沫状，向四周挤压、扩散，最后形成淡黄色的弹性固结体，和缝隙基面材料粘接在一起。

7.9.4 单组分 PU 填充剂的用途

① 固定与粘接　如突出来的阁楼楼梯的固定与粘接，人造板的固定与粘接，分割缝之间的粘接。

② 用于填充　如墙洞的填充，窗框周围缝隙的填充，门框周围缝隙的填充，输送管道竖井通道的填充，一般空洞的填充等。

③ 用于保温、隔冷、隔音　如浴橱与固定物之间的隔热保温，管道的隔热保温，阁楼护墙板的隔热保温，空调和风机的隔热隔音等。

④ 用于密封　如灌封电缆沟、电线沟、地下埋管等。

7.9.5 施工要求

操作温度：以 5～30℃为宜，最佳使用条件为 20℃，相对湿度为 55%。也可在气温 5℃下使用，但填充料罐先要置于温水（低于 30℃）中，持续摇晃后才可使用。

基材表面状况：必须无油、无酯、无尘，并且要充分润湿（喷水），以便取得最佳膨胀效果。

填充方式：填充垂直接缝应从下而上进行；填充大的接缝和空洞时，应逐层填充，而且应在每层发泡材料之间预先喷上少量的水，然后进行下一层的施工。

表面保护：为避免固化后的单组分聚氨酯泡沫塑料受紫外线照射而老化，需外罩保护层，如涂刷丙烯酸涂料、硅酮密封胶或用砂浆粉光。

7.9.6 使用方法

单组分聚氨酯泡沫塑料是罐装的，使用工具有喷枪和喷管两

种。喷枪需单独购置，它配有各种直径（0.5mm、1.0mm 等）的喷针，可用于狭小缝隙的填补，并可通过调节流量阀或改变扳机的压力来控制泡沫的体积和流量，因此适用于有特殊要求和使用量多的用户。喷管是罐装带的，适合使用量较少的一般用户。德国原装单组分聚氨酯泡沫塑料自配清洗剂，不使用其它清洗剂清洗。使用后用清洗剂冲洗喷枪内部以便下次使用。在此分别介绍喷枪和喷管两种使用方法。

（1）喷枪法　见图 7-44。

① 填充剂料罐在装枪前要上下方向充分摇晃 1min，以保证罐内原料均匀混合，同时喷枪的流量调节阀一定要关闭（顺时针方向旋转）。

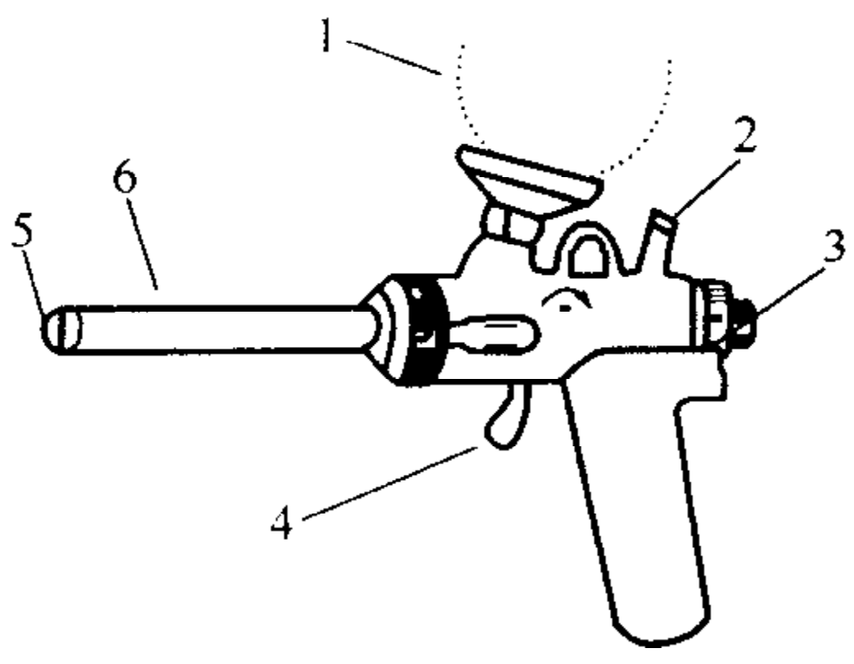


图 7-44　喷枪法示意图

1—泡沫料罐；2—连接器；3—流量调节阀；4—扳机；5—喷嘴；6—输料管

② 将料罐固定在连接器上（不要过紧），然后打开流量调节阀（逆时针方向旋转）。

③ 首次使用时，要扣住扳机，让泡沫流动约 10s，利于枪的充填和驱赶潮气。

④ 喷射泡沫时，泡沫料罐要垂直向下，并扣住扳机，通过调节流量调节阀或改变扳机的压力来控制泡沫的体积和输出量。

⑤ 使用停顿间歇，要把流量调节阀关闭，以防空气进入引起泡沫硬化而损坏喷枪。

⑥ 更换空罐前应先关闭流量调节阀。然后拧下空料罐，并立即把已充分摇晃过的新料罐拧在喷枪上，以免连接器上泡沫硬化。

⑦ 若料罐中的料未用完而要存放一段时间，可关闭流量调节阀，让喷枪一直拧在料罐上，且直立放置，待下一次使用。未用完的泡沫料，最长保存期为 3 个月。

⑧ 采用特殊喷嘴的喷枪，可装上不同直径（0.5mm 或 1.0mm）的喷针，便可进行狭小缝隙的填补施工。

（2）喷管法　见图 7-45。

① 和喷枪法一样，上下摇晃料罐 1min，使罐内原料混合均匀。

② 打开塑料封盖，把从罐上取下的塑料喷管按顺时针方向拧在泡沫料罐的塑料连接头上。

③ 操作时只要将泡沫料罐倒置，并以手指顶着塑料喷管上的压板，泡沫即会自行喷出。

④ 使用完毕，泡沫料罐应直立放置。

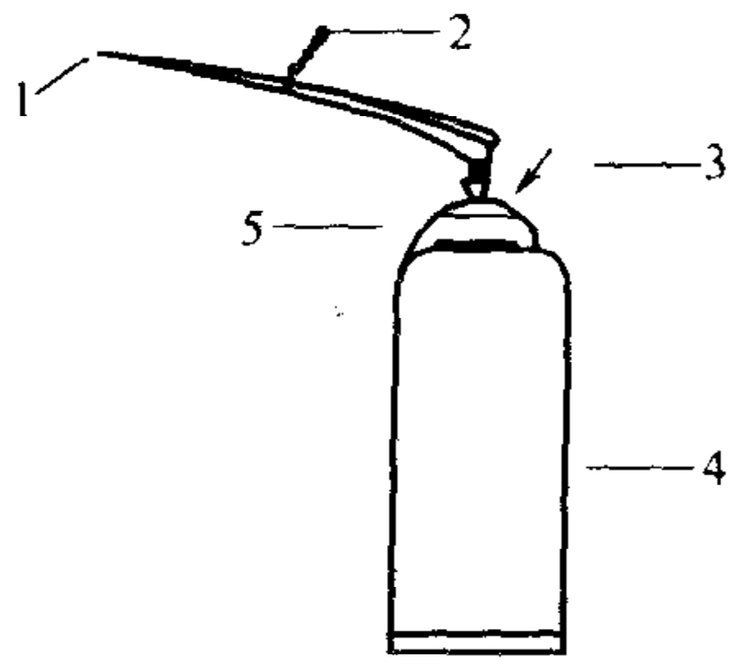


图 7-45　喷管法示意图

1—喷嘴；2—塑料喷管；3—压板；4—泡沫料罐；5—连接头

⑤ 未用完的泡沫料可继续使用。如果喷管内的泡沫已经硬化，只要剪去堵塞段约 25mm，或用硬棍将硬化的泡沫捅出即可正常使用。未用完的泡沫最长保存 21 天。

以上介绍的是较通用的单组分硬泡。另外还有一种所谓单组分硬泡，原料装在有夹层的容器内。内罐装有以异氰酸酯基为端基的预聚体等原料，预聚体内可加入发泡剂。外层则装有在常温下有一定压力的物质，如压缩空气等。使用时，外层物质将反应原液推出，形成泡沫塑料。单组分泡沫塑料的原料是根据用途来选用的，现举例如下：

甘油-氧化丙烯-氧化乙烯醚(M=500)	60 份
三羟甲基丙烷-氧化丙烯醚(M=430)	22 份
粗 MDI(NCO 含量 31.5%)	150 份
三(β-氯乙基)磷酸酯	27 份
二甲基乙醇胺	0.5 份
有机硅表面活性剂	6 份

由上述原料制成的预聚体内，加入发泡剂 7 份，成为内罐的原料。外层则装有空气，带有一定压力。

CFC-11 禁用后，另外还有一种夹层包装形式的“单组分”硬泡原料受到关注。由于一些 CFC-11 替代品价格较高，缺乏竞争力，转而选用异氰酸酯与水反应生成的二氧化碳为发泡剂。异氰酸

酯与多元醇分别装在各自的容器部分。这种“单组分”，严格上讲应称为“单包装”。除了筒形包装形式外，还有薄膜状包装。这种包装，薄膜片可留在泡沫塑料内，无废弃包装筒问题发生。

目前，单组分硬泡作为硬质聚氨酯泡沫塑料工业的一个小品种，有其独特的特点，颇受用户欢迎。

7.10 增强硬质聚氨酯泡沫塑料

硬质聚氨酯泡沫塑料具有密度小、隔热性好、吸音和成型简便等优点。但硬质聚氨酯泡沫塑料在作为承载结构材料的应用中，还要求有优良的强度、模量和尺寸稳定性。与其它材料相比，硬质聚氨酯泡沫塑料的弯曲强度和冲击强度等技术指标不能满足使用要求，因而限制了它的广泛应用。为了弥补这个缺陷，增强聚氨酯泡沫塑料已成为近年来的发展趋势。目前用作聚氨酯硬泡塑料增强剂的主要分为两种：一种是粒子，包括玻璃微珠、SiO_2、石墨粉以及碳酸钙等；一种是纤维，包括玻璃纤维、植物纤维、有机纤维以及碳纤维等。不同类型的填料对材料的增强效果不同：无机粒子填充聚氨酯硬泡塑料，其压缩强度、弹性模量以及尺寸稳定性和硬度得到了明显的改善，但是拉伸强度和冲击强度可能会相应降低；纤维增强聚氨酯硬泡塑料，其拉伸强度、压缩强度和冲击强度可以得到显著提高，尺寸稳定性可能会相应有所减弱。所以，近年来也出现了能制备出综合性能优异的多元复合材料的纤维增强和无机粒子填充的混杂增强技术。

7.10.1 玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的性质

玻璃纤维能有效地增加硬质聚氨酯泡沫塑料的强度。玻璃纤维形式不同，增强效果则有差异。

7.10.1.1 玻璃纤维对聚氨酯泡沫塑料的增强机理

在玻璃纤维增强泡沫塑料体系中，分散均匀的玻璃纤维周围均紧密包裹着一层树脂，其直径与树脂细杆直径相近。由于玻璃纤维尺寸（长度）比泡体尺寸大得多，故纤维像一条条筋贯穿于若干个

泡体。

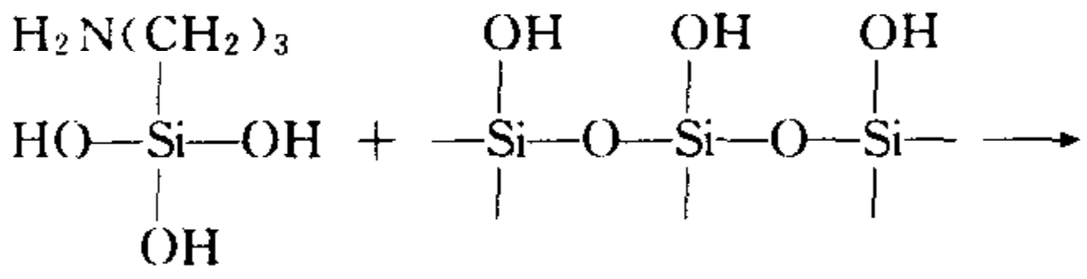
当纤维以小束纤维（约 10～30 根）分布于体系中时，泡沫内的泡孔结构略有变化。包有树脂的小纤维束成为许多泡孔的共同支柱，泡孔组合面的几何形状亦发生改变，纤维束附近的部分泡沫孔变小，即气泡密集起来，有时在小纤维束附近可能会产生少量的树脂积集。这种现象可称之为泡沫密集效应。由于该效应，故纤维呈小束状均匀分布时，不仅可以起到支柱的增强作用，而且在承载时，会在小束轴向形成连同包覆纤维束的树脂在内的支柱及连接该支柱的其它支柱部分长度在内的一个圆柱形剪切带。在材料的拉伸、冲击时的破坏形式及断面形态上，将显示出这个剪切带的存在。

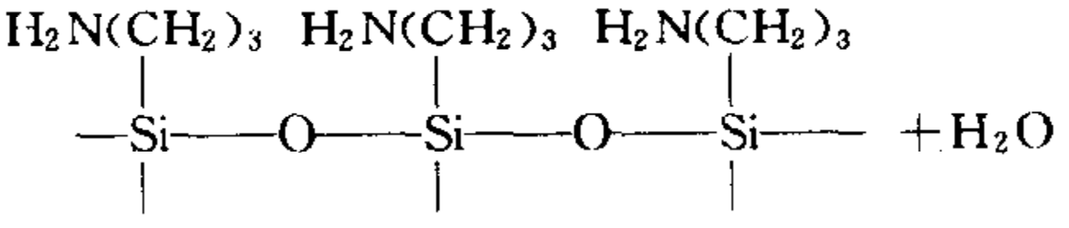
当纤维在体系中以大束纤维存在时，它将严重改变泡沫结构，在其周围的树脂将发生严重积聚。即使有小气孔，孔径也是很小的。产生此现象乃是在胀定时，纤维束不能自由升起，约束了树脂泡沫体的形成，从而导致了这种严重的树脂沉积效应。显然，此时由于大束纤维的承载能力与基体泡沫相差悬殊，载荷作用下材料的破坏，必定是基体泡沫的破坏，即未分散开的玻璃纤维束与树脂不能紧密结合，不能起到很好的增强作用。

玻璃纤维的表面处理对纤维与树脂的结合有较大的影响，未经处理的玻璃纤维与树脂的结合只是简单的机械结合，经处理后的玻璃纤维可与树脂之间形成牢固的化学键结合。其反应结合机理如下：玻璃纤维表面处理时，首先有机硅烷水解：

$$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3+3H_2O\longrightarrow H_2N(CH_2)_3Si(OH)_3+3C_2H_5OH$$

水解后的硅烷基与玻璃纤维表面的羟基发生反应，同时分子间脱水聚合成膜。





经处理后的玻璃纤维表面带有与之发生反应并牢固结合的胺基

硅烷膜，此膜中的胺基与聚氨酯树脂能顺利进行反应，其反应速度与聚氨酯树脂自身的反应速度基本相同。因此，通过处理后的玻璃纤维可与聚氨酯树脂之间形成牢固的化学键结合，成为一个紧密的复合材料整体。

7.10.1.2　玻璃纤维长度与增强效果的关系

纤维长度对增强效果的影响是显而易见的。从增强泡沫塑料的结构来看，纤维过短，在外力的作用下容易被脱胶拉出，增强效果较差；若纤维过长，其分散性差，纤维容易弯曲结团，造成局部应力集中，从而使增强效果变差。纤维长度不同时，拉伸强度的实测结果见图 7-46。在此实验条件下，纤维长度为 12mm 时，增强效果最好。

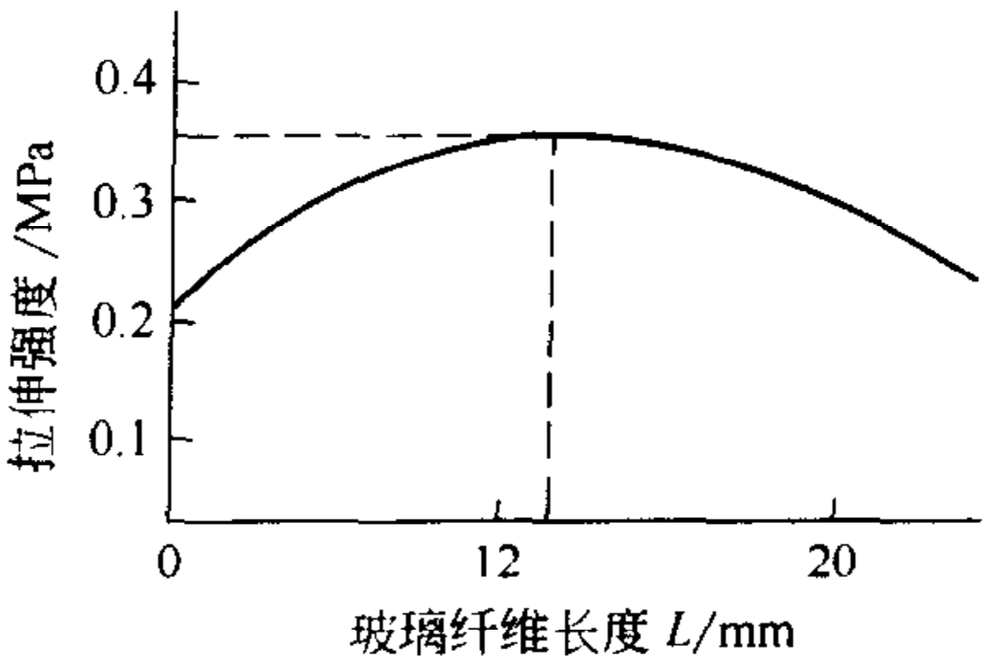


图 7-46　60kg/cm³ 泡沫拉伸强度与玻璃纤维长度（含量为 6%）之间的关系

510kg/cm³ 泡沫压缩模量与玻璃纤维长度之间的关系如下：

长度/mm	3	6	9	12
压缩模量/MPa	323.3	330.5	340.2	346.9

7.10.1.3　玻璃纤维含量与增强效果的关系

增强泡沫体中纤维含量是一个重要的影响因素。当纤维含量＜6%（质量）时，泡沫体的拉伸强度和压缩强度明显提高；在 6%左右时为最佳值；当纤维含量＞8%（质量）时，拉伸强度和压缩强度逐渐下降（见图 7-47）。泡沫体的冲击性能也随着玻璃纤维含量的增加而提高，但当玻璃纤维的加入量超过 3%时，反而使冲击强度下降（见图 7-48 ）。

7.10.1.4　玻璃布对泡沫塑料强度的影响

图 7-49 的曲线表示玻璃布对硬质聚氨酯泡沫塑料的弯曲强度、冲击强度和弹性模量的影响。玻璃布是由长度为 52mm 的玻璃纤维编织成的。未加入增强材料时（即玻璃布层数 $n=0$ 时），泡沫塑

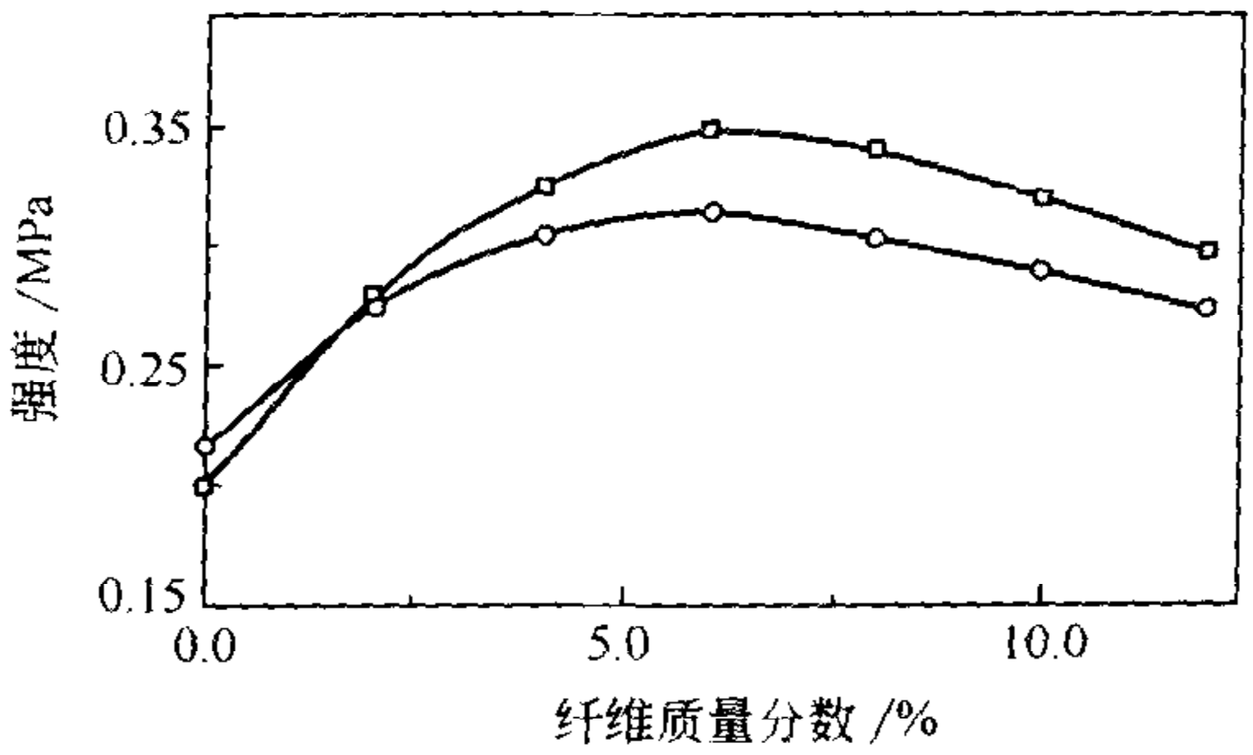


图 7-47　泡沫拉伸强度、压缩强度与玻璃纤维含量的关系

□—拉伸强度；○—压缩强度

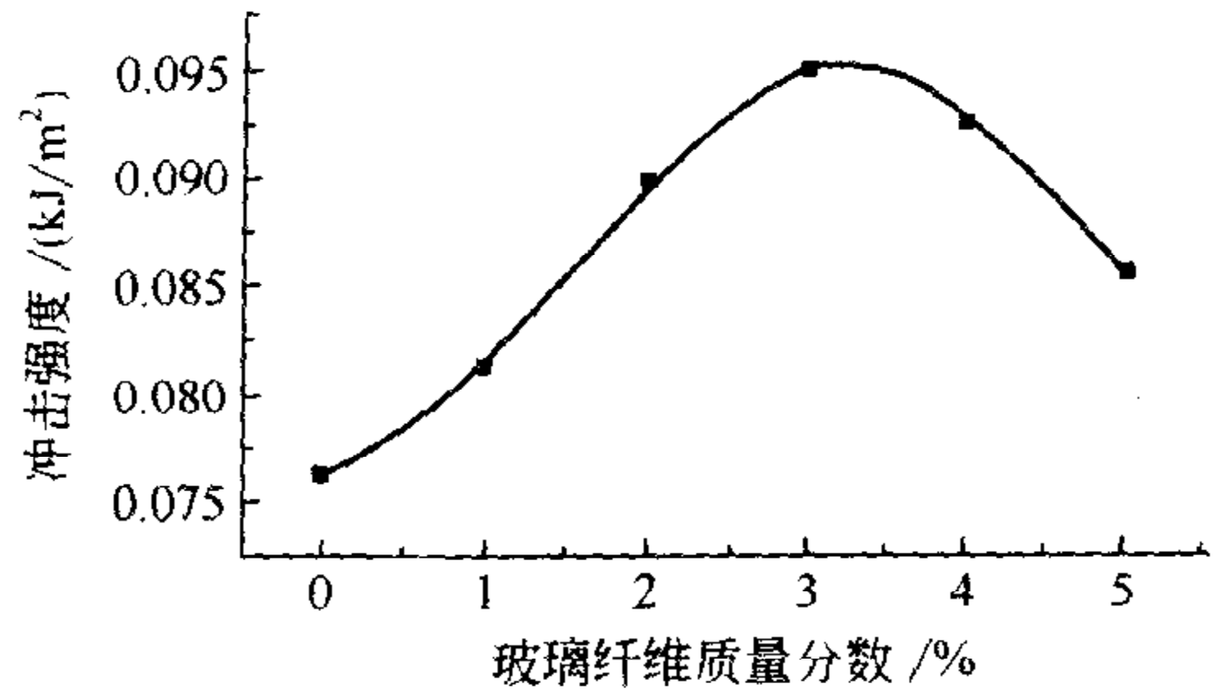


图 7-48　玻璃纤维含量对体系冲击性能的影响

料的密度为 230kg/m³。当然，玻璃纤维越多，泡沫塑料的密度也越大。

从图 7-49 可知，随着玻璃纤维含量的增加，泡沫塑料的弯曲强度、冲击强度和弹性模量都明显地增大。

我们对密度相等的、增强与非增强的硬质聚氨酯泡沫塑料的强度加以比较，将会发现，玻璃纤维布的增强效果是很明显的。图 7-49 表示三层玻璃布的增强效果。玻璃纤维的量，以重量计是 22%，以体积计是 6%。增强与非增强泡沫塑料的密度都是 650 kg/m³。

由图 7-50 可知，玻璃布对泡沫塑料的冲击强度与弹性模量的增强作用是明显的。

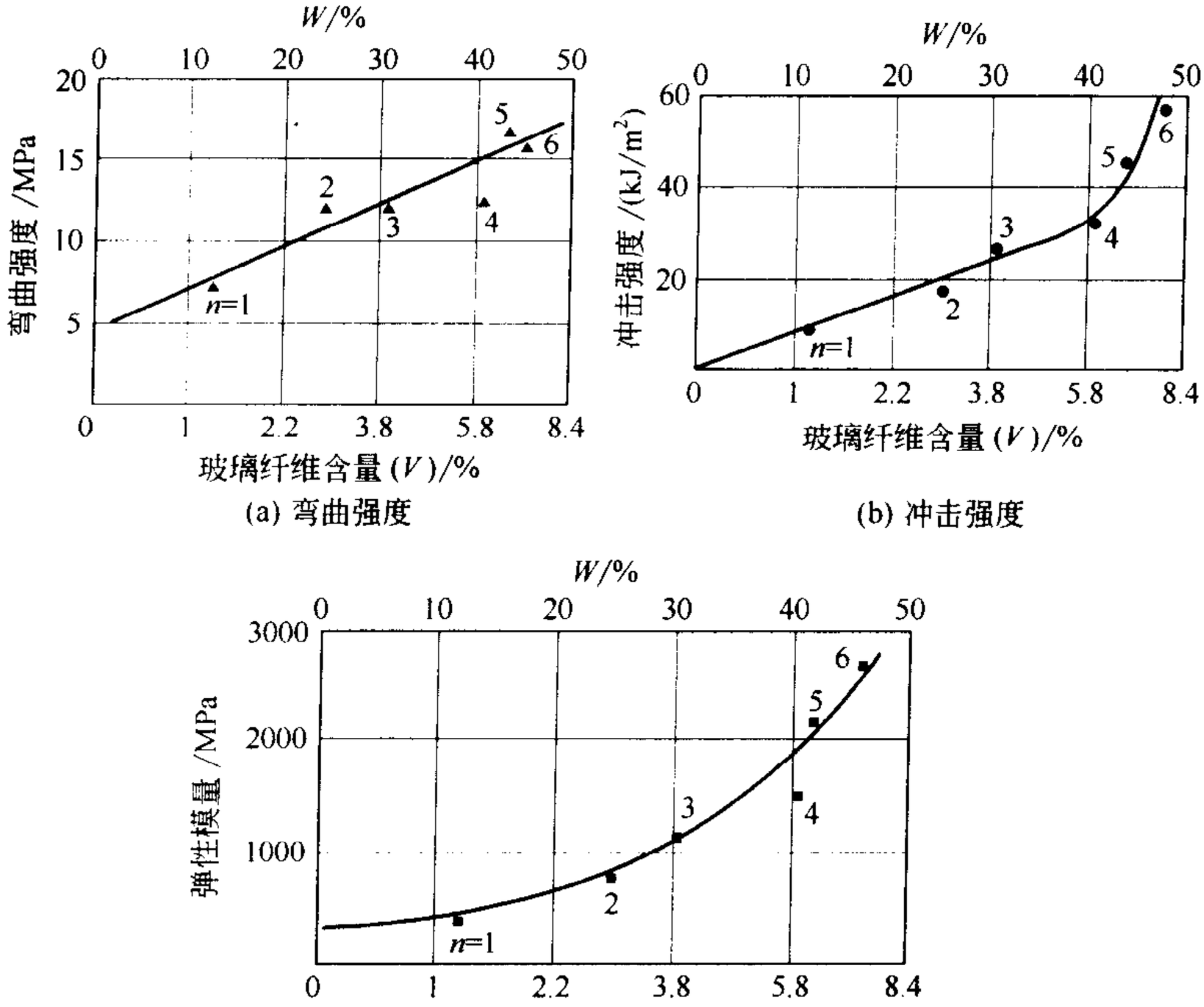


图 7-49　玻璃布的增强效果

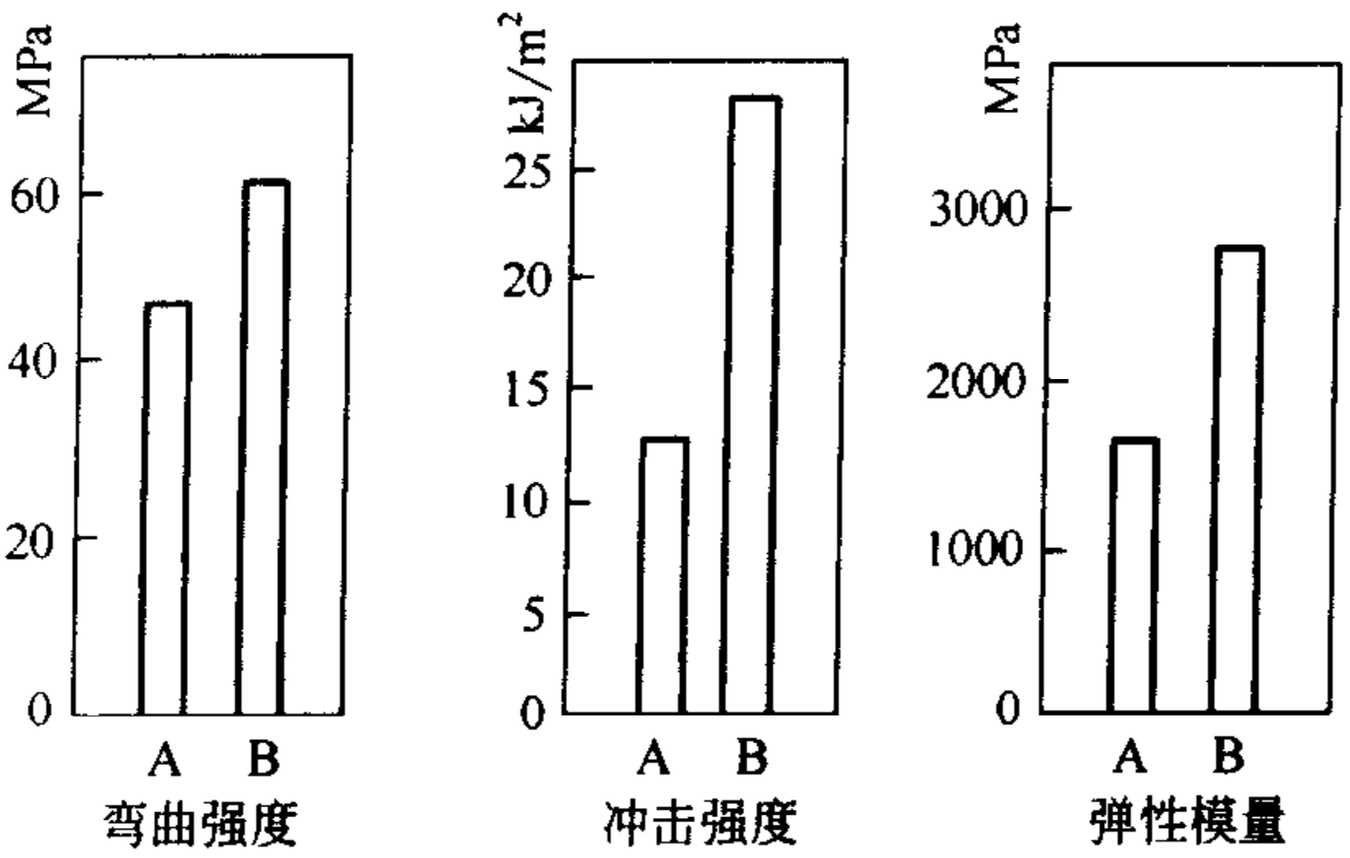


图 7-50　增强与非增强硬质聚氨酯泡沫塑料性能比较

A—非增强硬质聚氨酯泡沫塑料；B—增强聚氨酯泡沫塑料

与长度为 3～25mm 的玻璃纤维和长度极短的玻璃纤维(0.06mm) 相比较，玻璃布对硬质聚氨酯泡沫塑料的增强效果稍强。图 7-51 是它们的增强效果比较情况。

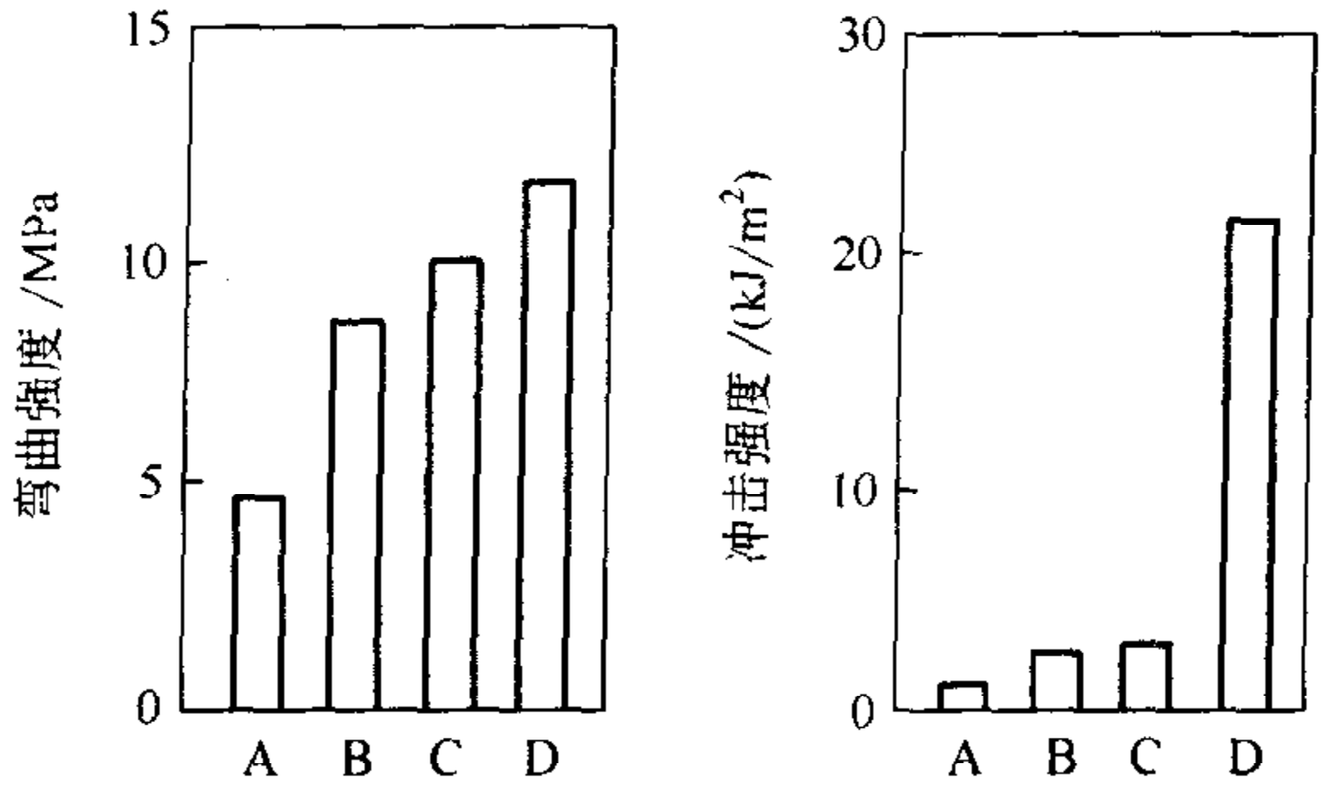


图 7-51　玻璃纤维形式对增强硬质聚氨酯泡沫塑料强度的影响

A—不增强；B—短纤维（L=0.06mm）增强；

C—短纤维（L=3mm）增强；D—玻璃布增强

由图 7-51 可知，长度为 3mm 和 0.06mm 的玻璃纤维，与玻璃布相比，对泡沫塑料的冲击强度的增强效果不太明显。

7.10.1.5　玻璃纤维对热膨胀系数的影响

硬质聚氨酯泡沫塑料中，加入玻璃纤维，它的热膨胀系数减小。这一点对泡沫塑料在极低温度下使用是很重要的。硬质聚氨酯泡沫塑料和玻璃纤维的热膨胀系数分别为 80×10^{-6}/K 和5×10^{-6}/K，而增强硬质聚氨酯泡沫塑料的热膨胀系数介于二者之间。

7.10.2　玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的生产

(1) 板材的生产　它与复合板材的制造方法很相似。两种方法的区别在于泡沫塑料能否自由上升。增强泡沫塑料板材上下两面都可附有面材。

增强硬质聚氨酯泡沫塑料板材的密度一般在 150～400kg/m^3 范围内，玻璃纤维含量一般是泡沫塑料板材总重的 30%，板材厚度可达 5cm。

（2）模塑制品的加工　增强硬质聚氨酯泡沫塑料的模塑制件可用手工发泡或发泡机发泡制得。形状较为复杂的制品，用长度为3～6mm的玻璃纤维增强较为合适。若用玻璃纤维编织品，发泡前，需把它裁剪成相应于模具形状的织物片。这样，既花费时间，又难剪裁的合适。

加工增强模塑制品时，玻璃纤维可与某一原料组分，如多元醇组分预先混合，然后进入发泡机的计量装置与混合头；也可单独地进入混合头与化学原料混合。

玻璃纤维与原料预混合时，混合物的黏度随玻璃纤维量的增加而增大。考虑到物料输送，玻璃纤维加入量不宜过多，否则，物料黏度过大，输送困难。加入的玻璃纤维的极限量取决于混合物的总黏度。一般说来，20℃时，混合物的黏度在4Pa·s以下为宜。

7.10.3　玻璃长纤维单向增强泡沫塑料

这种泡沫塑料的结构与天然木材的结构很相似。天然木材结构的特点是有“年轮”，形成木材特有的疏密相间的结构。从电子显微镜拍摄玻璃长纤维单向增强聚氨酯泡沫塑料的照片，我们能观察到，这种材料的泡沫部分，基本上由完全独立的泡沫小孔所组成，玻璃长纤维分散在泡沫塑料内部，玻璃纤维周围界面的泡沫结构较为紧密。这种人工疏密相间的结构与天然木材由年轮所致的疏密相间的结构比较相似。图7-52是参照天然木材与玻璃长纤维单向增强硬质聚氨酯泡沫塑料电子显微镜照片所画制的两种材料的结构图。

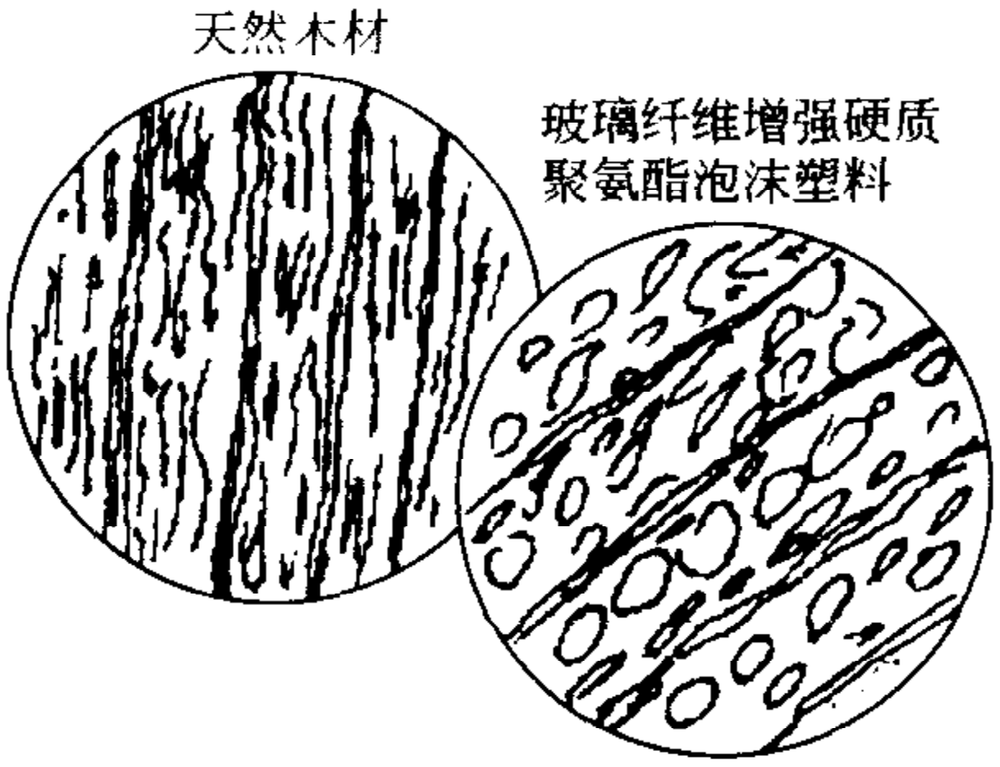


图7-52　玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料与天然木材的结构

玻璃长纤维单向增强硬质聚氨酯泡沫塑料性能良好。表7-84

列出这种材料的性能数据。

表 7-84　玻璃长纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料的性能

项　　目	数　值
相对密度	0.47～0.53
吸水量/(g/cm^3)	0.001～0.01
拉伸强度/MPa	58.8～78.5
弯曲强度/MPa	44.1～48.7
压缩强度/MPa	
纵向	39.2～58.8
横向	2.5～4.9
冲击强度/(kJ/m^2)	≥30
线膨胀系数/(K^{-1})	0.8×10^{-5}
热导率/[mW/(m·K)]	0.0837
热变形温度/℃	87
体积电阻率/(Ω·cm)	$10^{13}\sim10^{14}$
表面电阻率/Ω	2×10^{13}

玻璃长纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料价格较高。但是，由于它比较耐用，可大大降低维修所耗的人工费用。所以，这种材料有一定的实用意义。此外，这种增强泡沫塑料的耐水及化学介质腐蚀性较木材为好，某些露天设施、水处理装置等可用它来制造。

7.10.4　玻璃中空小球增强泡沫塑料

用玻璃纤维等材料增强硬质聚氨酯泡沫塑料，虽然强度有较大提高，但密度也随之增大。而引入空心玻璃微珠后，泡沫塑料的密度增加不大，但能极为有效地增大泡沫塑料的抗压强度、弯曲强度和弯曲模量，并能增加泡沫塑料的尺寸稳定性。对于密度大于 160kg/m^3 的硬质聚氨酯泡沫更为有效。例如，密度为 318kg/m^3 的硬质聚氨酯泡沫塑料，它的压缩强度和压缩模量分别为 5.74MPa 和 148.3MPa，当加入 9.5%的中空玻璃小球时，同样的

密度，压缩强度和压缩模量分别增大到 8.86MPa、247.1MPa。另外，与短切玻璃纤维相比，空心玻璃微珠的孔隙率和比表面小，加入到原液中后，由于球体吸附树脂少，原液的黏度增加不大，当空心玻璃微珠与聚醚的质量比为 50∶100 时，其黏度仅为 2Pa·s，这对于模塑成型结构复杂的制品十分有利，能够保证物料充满模具型腔。由于空心玻璃微珠的价格和来源问题，影响了该类型的复合泡沫塑料的研究和应用。近年来，随着空心玻璃微珠的国产化，以空心玻璃微珠为填料的复合泡沫塑料成为研究的热点。

空心玻璃微珠复合聚氨酯泡沫塑料是具有复合泡孔结构的热固性泡沫塑料，其泡孔包括空心玻璃微珠的中空腔体和发泡反应所形成的气泡两部分。

添加玻璃微珠的增强效果要好于短切玻璃纤维束的增强效果，对此可作如下解释：对短切玻璃纤维束增强而言，增强作用主要体现在纤维替代了部分泡沫体来承受拉力上；增强泡沫体的强度取决于泡沫基体的剪切强度和界面结合性状。一旦泡沫体与纤维间界面间产生破坏，纤维会相对界面滑动直至拔出，留下的孔洞加强了应力集中效应，使泡沫体和界面未破坏的纤维的受力增加，从而促使增强泡沫体产生进一步破坏。对玻璃微珠增强而言，增强作用主要体现在对基体的增强上，球形的微珠结构和相对刚性的性质使得基体的刚性和强度等提高；增强泡沫体的破坏主要是泡孔的拉断等。

由于空心玻璃微珠的密度仅为 0.3g/cm^3 左右，对于制备相同密度的泡沫塑料，加入空心玻璃微珠后，其基体部分密度比未加空心玻璃微珠的泡沫塑料的基体部分密度高，因此提高了泡沫塑料的压缩性能。并且，随着玻璃微珠加入量的增加，泡孔进一步细化，减小了材料内部的缺陷，材料的耐压性能增加。但从成型过程中物料的混合情况来看，当空心玻璃微珠用量超过 50 份时，与聚氨酯原料的混合较困难，并且所制得的材料内部不规则，大泡孔数量增加。因此，空心玻璃微珠的用量最好控制在 50 份以下。

有研究表明，以空心玻璃微珠为填料的复合聚氨酯泡沫塑料，在压缩性能提高的同时，其阻尼性能无明显变化。

7.10.5 增强聚异氰脲酸酯硬泡

聚异氰脲酸酯硬泡，具有耐温性、阻燃性好等特点。加入玻璃纤维后，有明显的增强作用，对弯曲模量提高尤为明显，如表7-85所示。

表 7-85 增强聚异氰脲酸酯硬泡的性能

玻璃纤维体积分数/%	0	1.6mm 玻璃纤维 10	玻璃纤维编织物	
			5.8	10
弯曲模量/MPa	1958.2	2378.8	2351.7	3757.8
弯曲强度/MPa	86.8	87.6	84.2	118.6
冲击强度(缺口)/(J/m)	64.0	67.2	136.6	301.9

这种增强泡沫的成型工艺与增强硬质聚氨酯泡沫塑料基本相同。该材料可作为汽车零件等用。

7.10.6 增强硬泡的应用

增强泡沫塑料板材和模塑制品可用作建筑材料，如墙板、屋顶部件；也可做成汽车的车体和运动器材，如桨叶、雪橇等；已在相关行业得到应用。表 7-86 介绍一种可用于轻型卡车装货室盖板材料的性能。

表 7-86 增强硬质聚氨酯泡沫塑料盖板的性能

玻璃纤维量/%	0	15	25
相对密度	0.70	0.90	1.05
弯曲模量/MPa	1379	3241	4240
拉伸强度/MPa	24.1	27.6	34.5
冲击强度(无缺口)/(kJ/m²)	18.9	25.2	39.6
热变形温度/℃			
455.1kPa	76.7	100	104.4
179.3kPa	57.2	93.3	96.1

7.11　硬质聚氨酯泡沫塑料的性能

硬质聚氨酯泡沫属于高交联度的、闭孔、低密度的热固性塑料。为达特殊目的也可制成开孔泡沫。泡沫的各种特点表现在物理性能上，它的物理性能一般都按照第 14 章所述的各种标准试验方法测得。

硬质聚氨酯泡沫塑料的热固性特征表现在泡沫不熔化，具有较高的软化点和表现出良好的耐化学药品和耐溶剂性能。它可在－200～＋150℃的温度范围内长期使用，瞬间能耐 250℃的高温，例如用热沥青涂覆也不会使泡沫体受到损坏。尽管这种泡沫具有热固性塑料的特征，但它还具有良好的韧性而不发脆。当然这些性质主要取决于泡沫密度。随着密度的增加，强度和模量也相应增高，只有断裂伸长率例外，并没有明显的变化。

7.11.1　泡孔结构

7.11.1.1　各向同性与各向异性

硬泡的泡孔结构对于性能有很大影响。由聚合物筋络和泡孔壁组成的泡孔支撑着整个泡沫体。这种结构的泡沫性能差异取决于泡孔的大小，特别是泡孔的形状。圆形的泡孔在各个方向上表现出相同的性能（即各向同性）。但是，泡孔可以在泡沫的升起方向上被拉长而成椭圆形，这时，泡沫在两个主要方向上就表现出不同的性能，即泡沫是各向异性的。垂直于和平行于泡沫升起方向上的性能比值就是各向异性值。一般说来，在某一个方向上压缩强度的增高，另一个方向上压缩强度则下降。泡孔示意图见图 7-53。

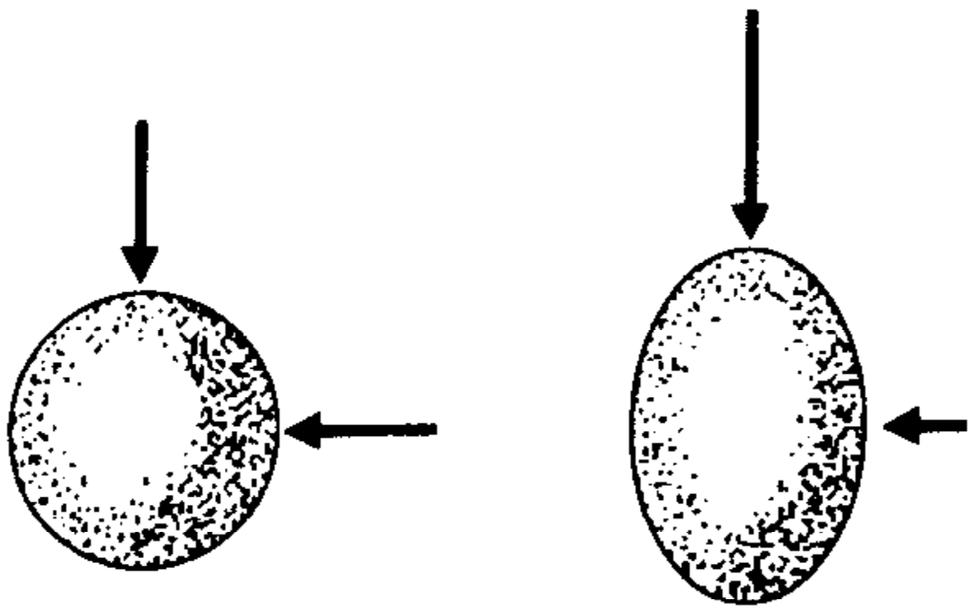


图 7-53　各向同性泡沫和各向异性泡沫泡孔示意图

泡孔一般都在泡沫升起的方向被拉长。平行泡沫升起方向的压

缩强度是垂直这一方向的 2 倍左右，弹性模量大约为 3 倍，断裂伸长率大约为一半。如果没有来自周围的影响，或这些影响可忽略不计，那么当泡沫体系缓慢而均匀地进行反应时，则能产生近似球形的、各向同性的泡孔结构。随着反应的加快和周围或模具内壁阻力的增大，泡孔偏离球形的程度也就越来越大。随着界面处阻力的增加、反应热的逸失，泡孔的拉长程度就越大。结果，边缘的密度，泡孔与中心的会有差异。换言之，发泡时，原料液流动的空腔，其截面较小者，泡沫上升受到较大的摩擦力，泡孔拉伸程度增大。

7.11.1.2 开孔与闭孔

硬质聚氨酯泡沫塑料的泡孔有开孔、闭孔之分。绝热用硬泡，基本上是闭孔结构，开孔泡孔一般仅占泡孔总量的 5%～10%，即闭孔率为 90%～95%。这种泡沫塑料，称之为闭孔型硬泡。由于声音扩散和流动过程中受孔壁的阻碍，使得闭孔泡沫吸声能力很差。另外，与开孔泡沫相反，当闭孔泡孔内气体体积或压力变化时，不可能与大气压相一致，这样就会影响闭孔泡沫产品的尺寸稳定性。

完全开孔的泡沫密度较低，通常小于 20kg/m^3。开孔结构是由于在反应过程中，温度和压力的迅速提高破坏了泡沫中的泡孔壁所致。

开孔泡孔所占比例大小，对泡沫的热导率、透湿性、尺寸稳定性等性能均有一定的影响。所以，开孔率（闭孔率）是一项重要的指标。

7.11.1.3 孔径

硬质聚氨酯泡沫塑料的泡孔以细而均匀者为佳，性能也好。泡孔较细者，孔径一般小于 0.25mm；泡孔较大者，可超过 0.5mm。

7.11.2 密度

密度是硬质聚氨酯泡沫塑料的一项重要性能指标。密度对硬泡的其它性能有明显的影响。

不同使用对象，选用的硬泡密度不等。冰箱用硬泡密度大多为

30kg/m³ 左右。建筑用复合板材、芯材泡沫塑料密度大体上为 30kg/m³ 或略大一些。一般非承重的设备与管道保温保冷用硬泡，密度为 30～40kg/m³。对于地区集中供热管道，特别是直埋于地下时，绝热层硬泡需承受一定负载，宜选用密度较大的硬泡，如 60kg/m³ 左右，或者 60～80kg/m³。结构材料用硬泡，密度大多在 100kg/m³ 以上。

7.11.3 力学性能

硬质聚氨酯泡沫塑料的力学性能主要由原料、配方、密度、泡孔结构和生产工艺等因素决定，温度对性能也有一定的影响。其中，泡沫塑料密度是一个重要的因素，它对泡沫塑料的强度影响很大。强度和密度之间的关系，可表示为：

$$\log(\text{强度}) = \log A + B\log(\text{密度})$$

上述公式中的 A 和 B 的值列于表 7-87。

表 7-87 强度公式的常数值

常数值	A	B	B	B
压缩强度	83.3	9.67	11.0	11.0
弯曲强度	131	9.64	9.65	8.96
拉伸强度	159	7.59	8.96	8.27
剪切强度	10.2	7.57	7.6	8.96
压缩模量	202	9.69	11.0	8.96
弯曲模量	128.4	12.1	12.4	11.7
拉伸模量	395	7.9	—	—
剪切模量	117	7.57	—	11.7

注：B 值，不同资料报道的略有不同。强度单位是 kPa；密度单位是 kg/m³。

7.11.3.1 压缩强度

硬质聚氨酯泡沫塑料最重要的性能是压缩强度。当试样受到外部持续压力后会发生变形，最终导致泡孔完全破坏。如图 7-54 中

曲线 1 的泡沫，当应力增大到一定值时，突然屈服，曲线上最高点即为泡沫的压缩强度 σ_{dB}。另外还有一种压缩过程，应力-应变曲线如图 7-54 中曲线 2 所示，它没有明显的屈服点，所以也无明显的最大值。此时，一般以压缩 10%（到试样原厚度的 90%）时的应力 σ_{d10} 为该试样压缩强度。

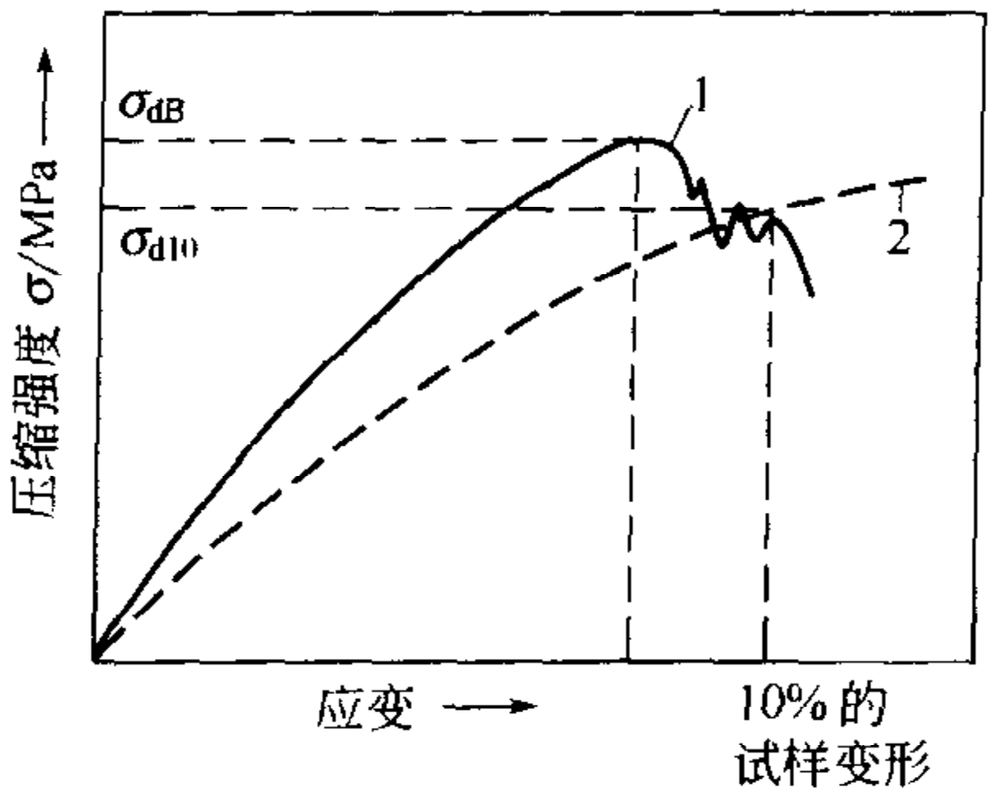


图 7-54　两种典型的压缩强度曲线

曲线 1—泡沫在 1 处屈服；

曲线 2—无明显屈服点

压缩强度的大小与密度有密切的关系，两者的关系见图 7-55。随着密度的增加，压缩强度也将提高。当温度变化时，泡孔内气体由于膨胀或收缩形成泡孔内压力与外界大气压间的压差。如果泡沫塑料的压缩强度小于此压差，则会变形。假设泡孔内气体完全冷凝，此时最大压差值会超过 0.1MPa。因此，对有使用价值的闭孔型硬质聚氨酯泡沫塑料来说，压缩强度最低值不宜小于 0.1MPa，否则，温度变化时可能出现尺寸不稳定现象。实际上，由于测量压缩强度比测量密度更困难，经常规定最小密度而不规定压缩强度。

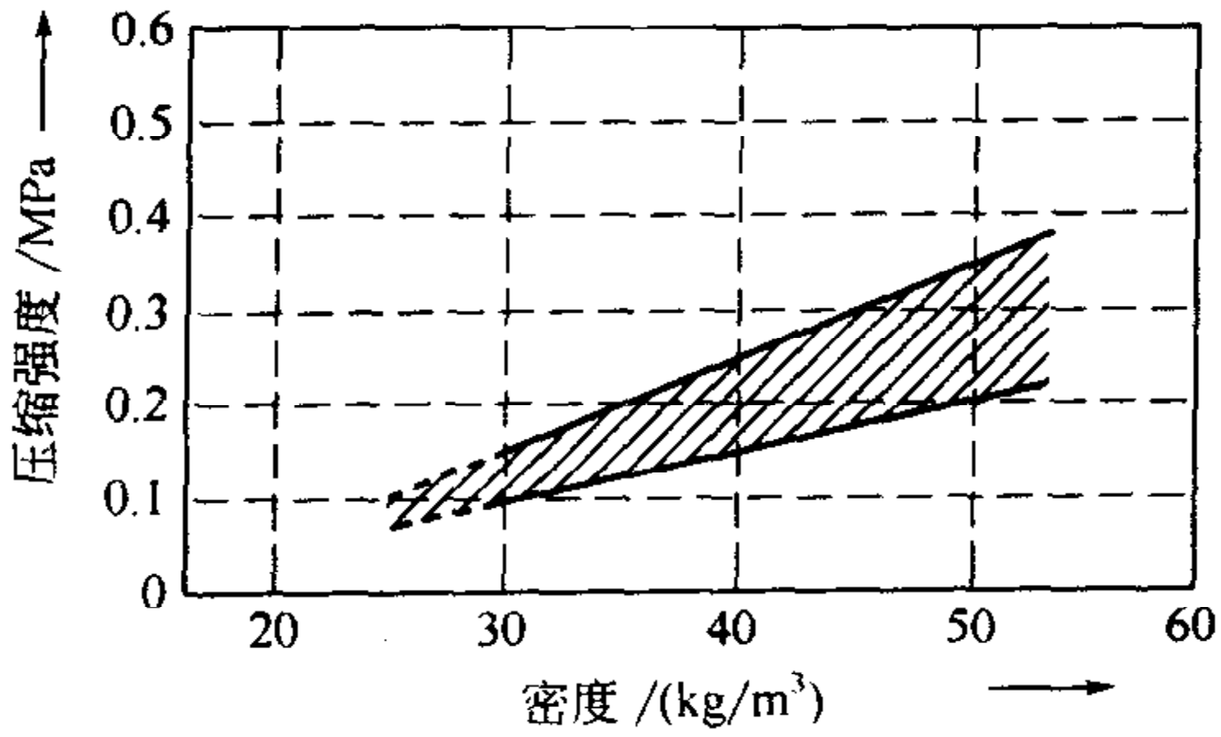


图 7-55　压缩强度与密度的关系（虚线区域为开孔泡沫区）

7.11.3.2　拉伸强度和伸长率

硬泡的拉伸强度随密度的增加而增大，见图 7-56。对于模塑制品和层压泡沫，其拉伸强度有可能是压缩强度的 2 倍；对于块状泡沫，两种强度通常是相似的。

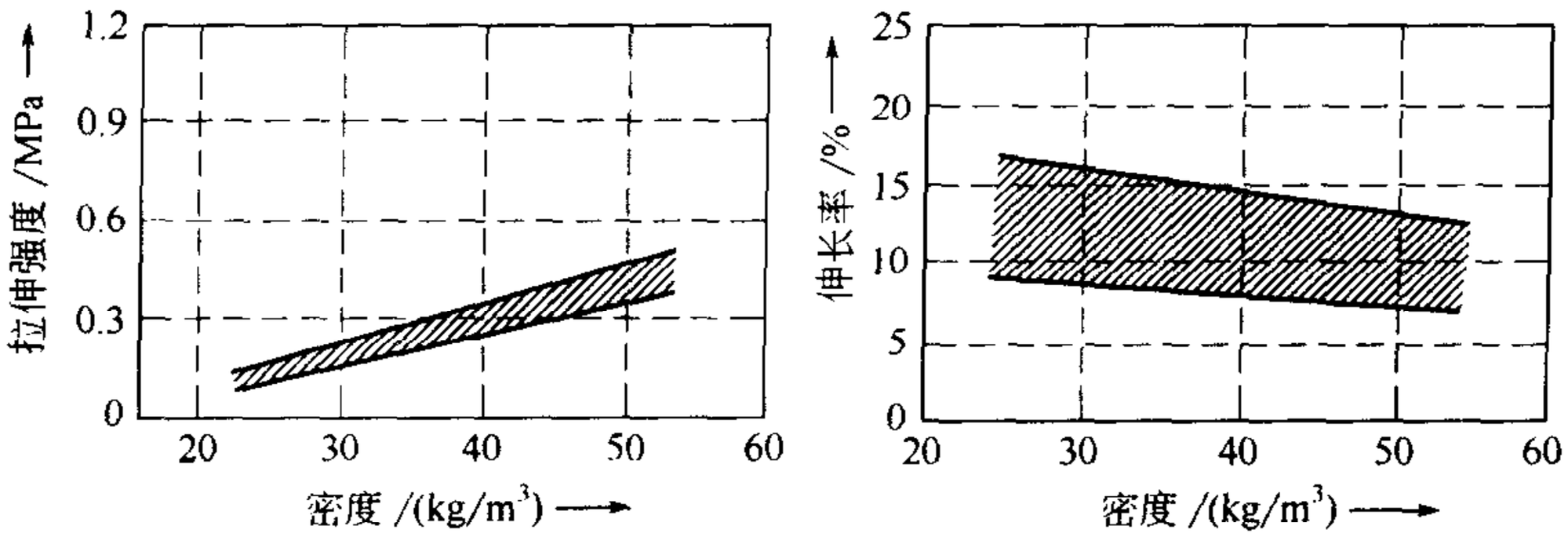


图 7-56　拉伸强度和伸长率与密度的关系

7.11.3.3　弯曲强度和剪切强度

图 7-57 和图 7-58 分别表示了硬质聚氨酯泡沫塑料的弯曲强度和剪切强度与密度之间的关系。

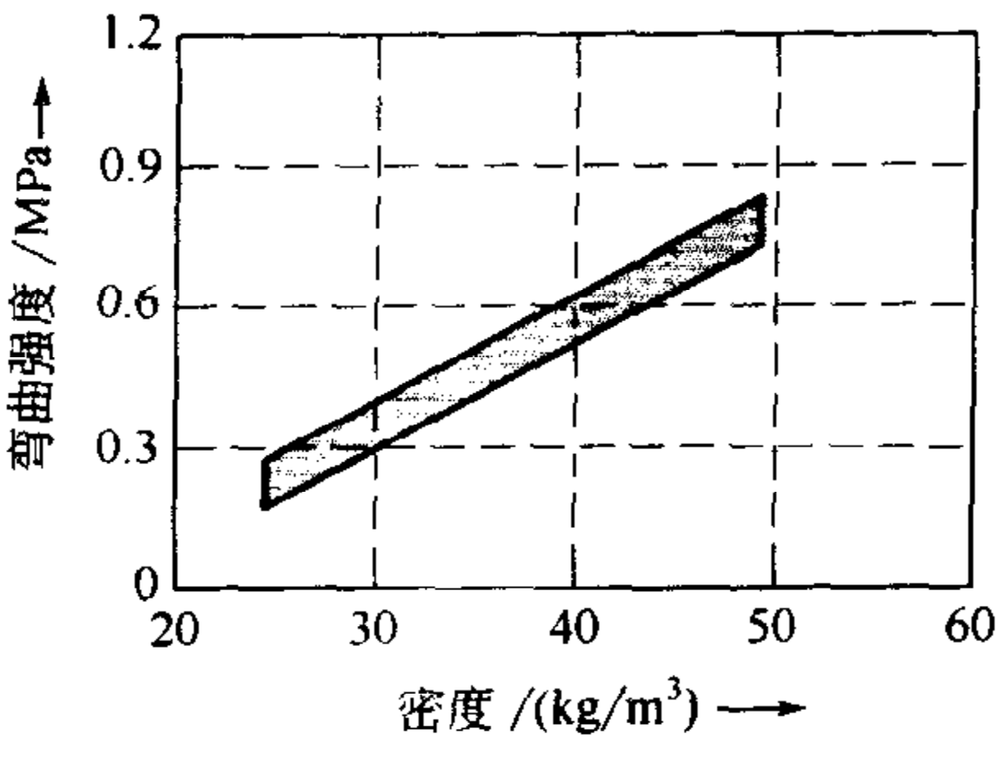


图 7-57　弯曲强度与密度的关系

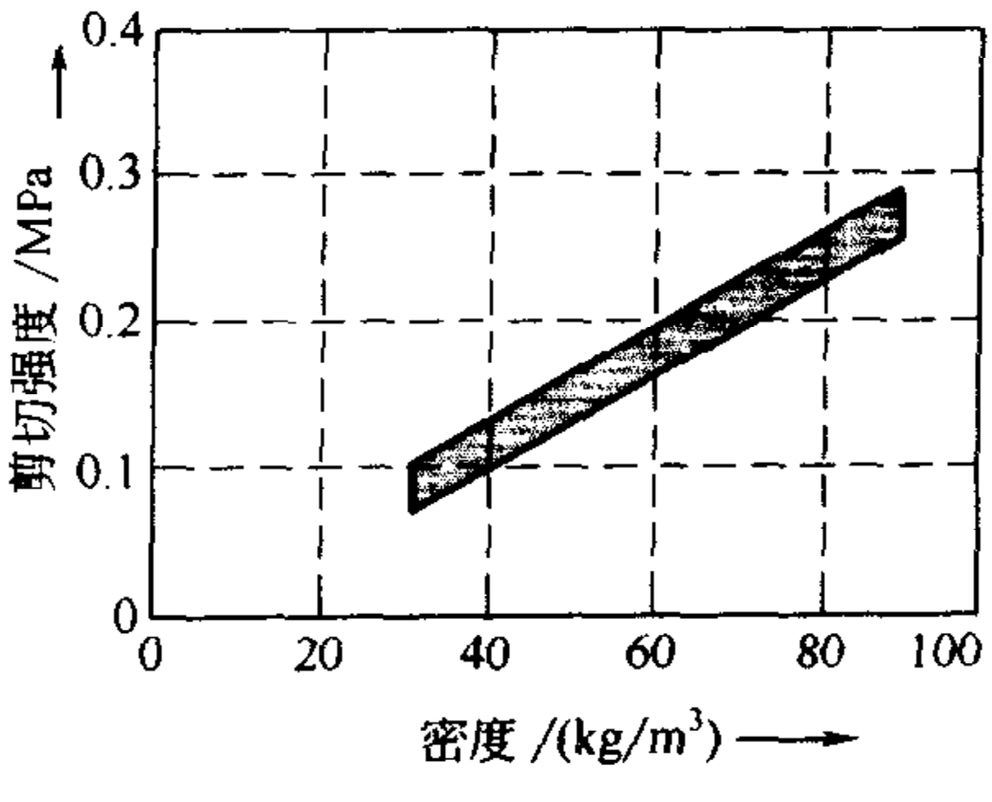


图 7-58　剪切强度与密度的关系

图 7-59 表示了拉伸模量（E_z）、弯曲模量（E_b）、压缩模量（E_d）、剪切模量（G_s）与密度之间的关系。

7.11.3.4　温度和时间对性能的影响

保温用聚氨酯泡沫塑料，必须考虑温度和时间的影响。随着温

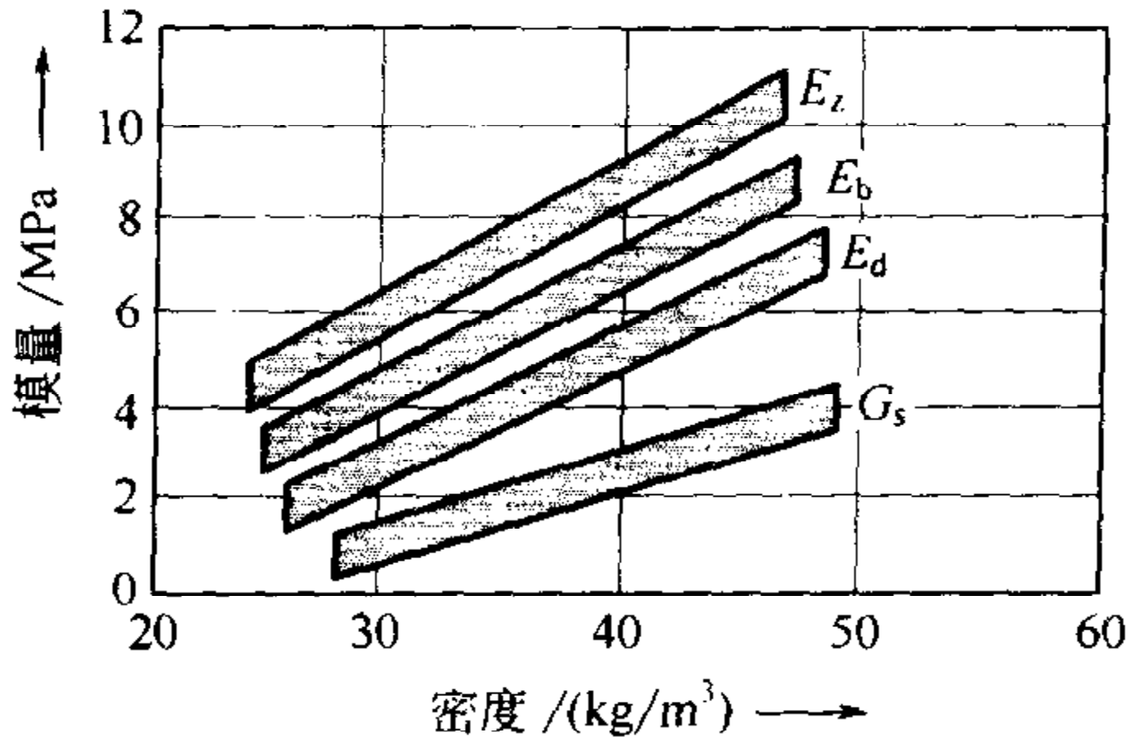


图 7-59　各种模量与密度的关系

E_z—拉伸模量；E_b—弯曲模量；E_d—压缩模量；G_s—剪切模量

度的提高，机械性能通常都降低，如图 7-60 中所示压缩强度与温度的关系。另外，可以根据经验总结出硬泡的压缩强度与模量对温度与密度的依赖关系：

$$C_p=(A-BT)D^{1.75}$$

式中　C_p——压缩强度或模量，MPa；

A——常数，404.3（压缩强度）或 9682（压缩模量）；

B——常数，1.722（压缩强度）或 35.7（压缩模量）；

T——测试温度，℃；

D——硬泡密度，kg/m^3。

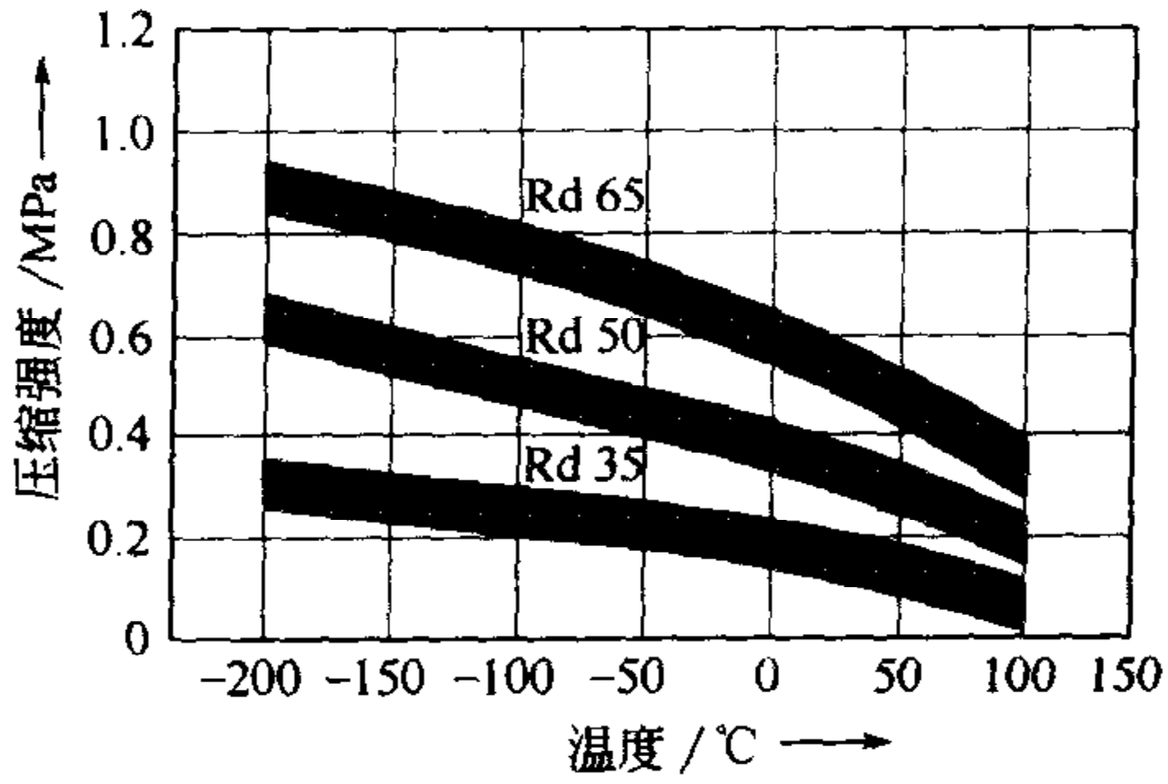


图 7-60　压缩强度与温度的关系（短期）

图 7-61 为长期压缩试验中应变与密度之间的关系。如果向泡

沫体施加长时间的压力（即蠕变试验），那么它在使用中只能承受低于实验时所加的压力。

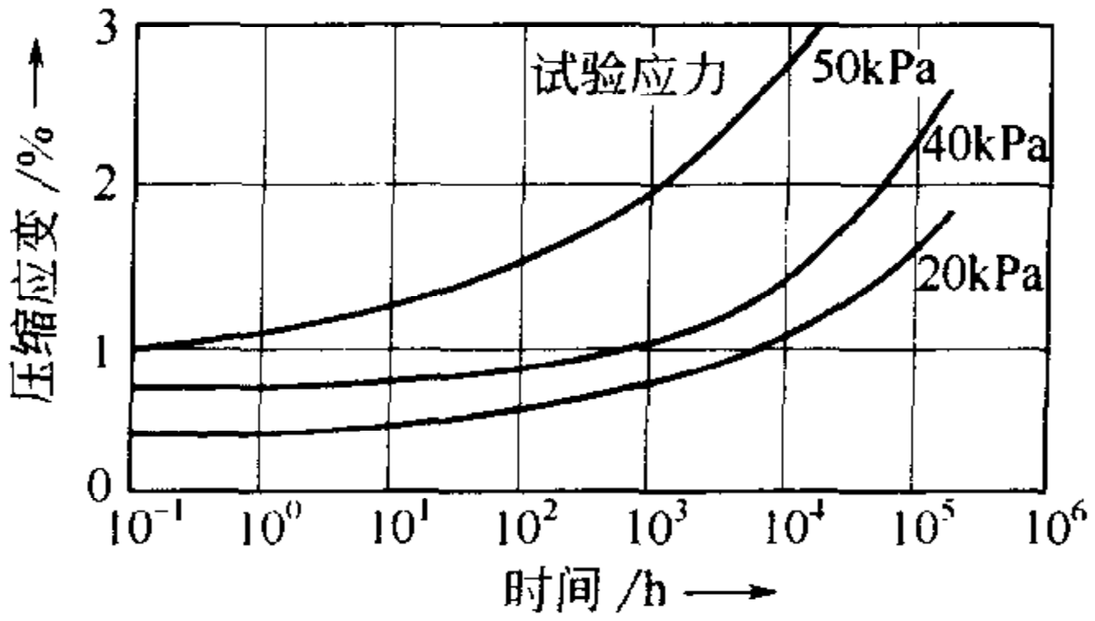


图 7-61　长期压缩试验中应变与密度之间的关系

另外，时间对泡沫性能的影响也不能忽视。不过我们可以粗略估计其影响大小。实验表明，为了能在长期使用中保证变形不超过 1%，那么，在使用中的负荷一般为短期试验中负荷的20%～25%。

7.11.4　热导率

硬质聚氨酯泡沫塑料最重要的特性之一就是热导率（国内习惯上对应泡沫塑料称“热导率”，对应气相物质等称“热导率”）小，所以是一种性能优良的绝热材料。硬泡的热导率是由以下几个因素构成：

$$\lambda_F = \lambda_G + \lambda_S + \lambda_R + \lambda_C$$

式中　λ_F——硬泡的热导率；

λ_G——泡孔内气体的热导率；

λ_S——泡沫基体的热导率；

λ_R——辐射传热热导率；

λ_C——对流传热热导率。

一般情况下，硬泡的泡孔孔径很小，热导率主要取决于前三个因素。这三种因素所占比例，因硬泡原料组成、成型工艺条件不同而有差异，文献报道也不完全相同。例如 Cunning ham A 等报道了一种 CFC-11 和水发泡的硬泡板材的热导率，其气体、固体和辐射传热分别占 44%、23%和 33%左右（见图 7-62）。也有一种报道，CFC-11 发泡的硬泡，气体导热占 50%～65%，35%～50%是固体导热和辐射传热所致。辐射传热作用的大小与泡孔的厚薄及泡孔大小有关。当硬泡密度小于 30kg/m^3 时，孔壁变得很薄，辐射传热对硬泡的热导率随硬泡程度而增大。对于泡孔孔径很小的硬

泡，泡孔内气体对流传热可以忽略；孔径大于 3mm，对流传热才有作用。也有报道孔径大于 10mm 时，对流传热影响较大。

影响硬泡热导率的主要因素有：泡孔内气体的热导率，原料助剂及发泡工艺引起的泡孔结构，由于气体扩散等作用引起的绝热性能的降低（老化），泡沫密度，温度，水气。

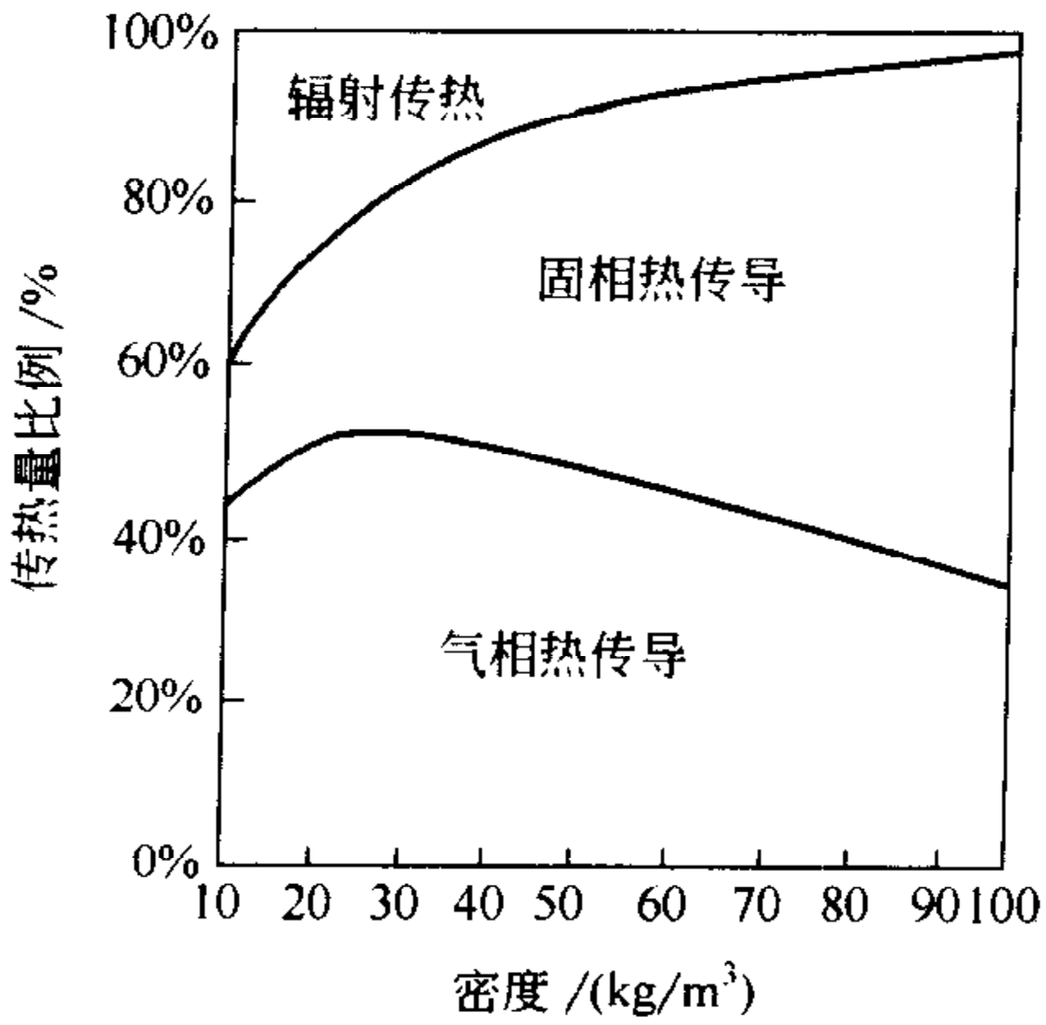


图 7-62　三种传热方式的比例

所以需选择合适的发泡剂体系、合适的原料及发泡工艺。

由于多种气体扩散作用的结果，泡沫塑料的热导率随时间流逝而增大。10℃下不同硬泡（CFC-11 体系）的热导率与时间的关系见图 7-63，开始变化较大，后逐趋平衡。

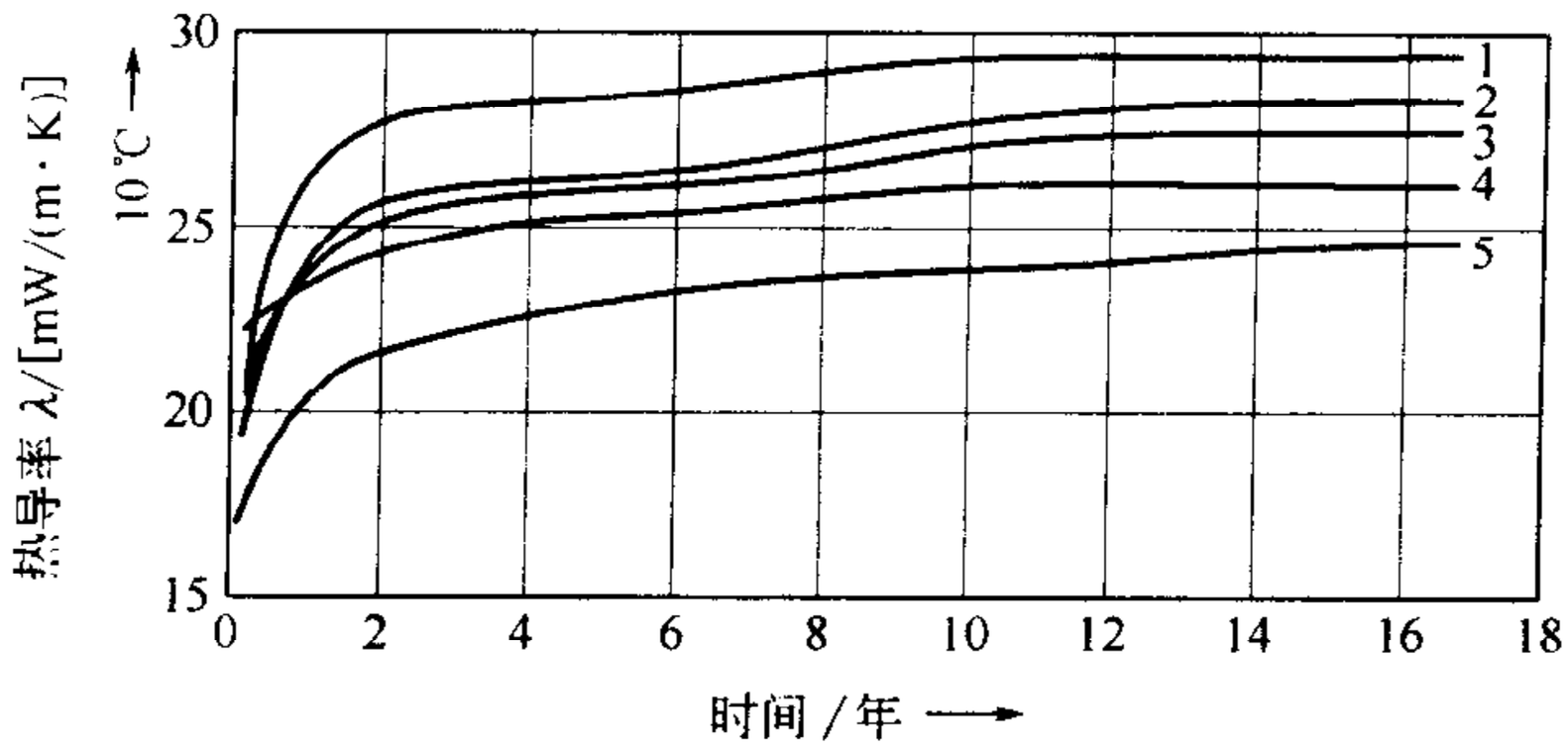


图 7-63　10℃下不同硬泡的热导率与时间的关系

1—喷涂硬泡（43kg/m³，40mm 厚）；2—浇注硬泡（45kg/m³，60mm 厚）；3—块泡（37kg/m³，30mm 厚）；4—去掉面层的夹芯板（31kg/m³，35mm 厚）；5—去掉面层的夹芯板（33kg/m³，50mm 厚）

扩散作用达到平衡，往往需要若干年时间。提高温度，扩散加快。厚度较薄的硬泡材料比较厚者又快。如果泡沫塑料表面覆有能

阻止发泡剂向外扩散的面层，扩散作用要弱得多，泡沫塑料的热导率变化也较小。为减缓硬泡绝热效果的劣化，应尽量在硬泡表面做好保护层。气体不能透过金属板扩散，故硬泡外加金属面材保护是保持低热导率有效的方法。表面层若为铝箔，厚度超过 50μm 才有效。

聚氨酯硬质泡沫塑料的热导率与泡沫密度有关。大的趋势是随着密度的增加，热导率增大。但这种增大与密度的增加并不成正比。泡沫密度在 30～60kg/m^3 的范围内热导率较小，且几乎没有什么变化（图 7-64）。

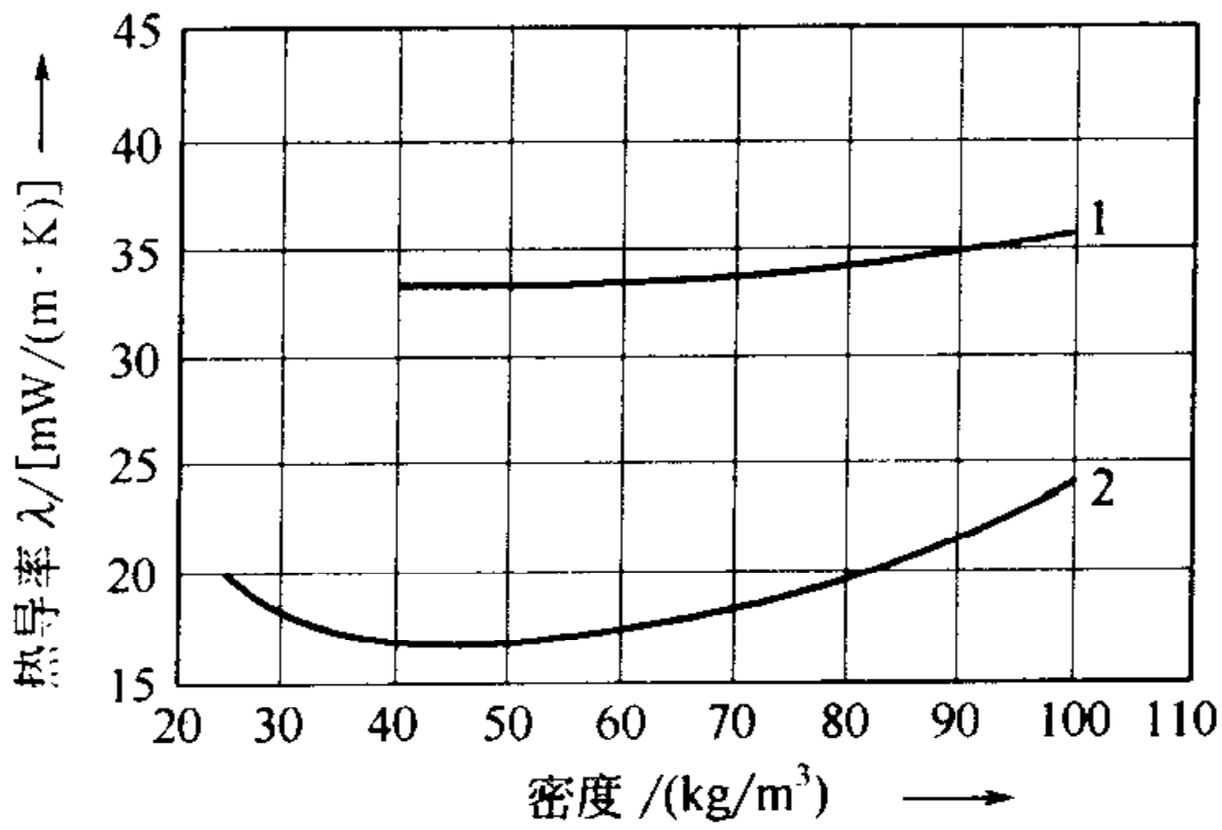


图 7-64　热导率与密度的关系

1—二氧化碳发泡；2—CFC-11 发泡

一般所说的硬泡热导率，都是指在室温下测得的数据。当温度降低时，泡沫塑料的热导率几乎是呈线性降低。但当温度降至泡孔内发泡剂的沸点时，由于泡孔内发泡剂分子冷凝，外界的空气随之进入泡孔，并且泡沫固体相的导热比气相导热要大，所以热导率则有所升高。若温度继续降低，泡沫的热导率也将继续降低（图 7-65）。由于二氧化碳的沸点很低，所以二氧化碳发泡的硬泡就不存在此现象。

实验表明，在 0～90℃之间，温度每上升 10℃，热导率大约要增加 1mW/(m·K)。

硬质聚氨酯泡沫塑料吸收潮气后，热导率会增加（图 7-66）。

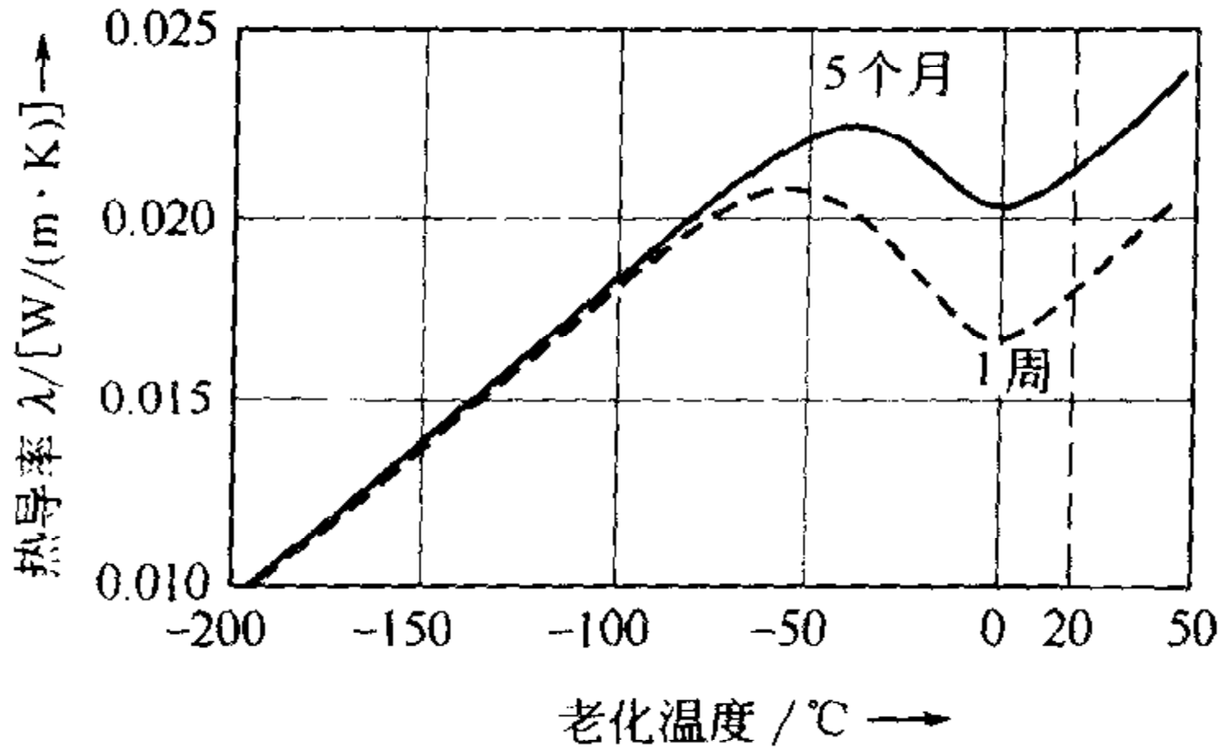


图 7-65　热导率与老化温度之间的关系

（CFC-11 体系，30mm 厚）

水汽的热导率是泡沫的 20 倍，若泡沫塑料吸收体积分数为 1% 的水汽，则热导率约增加 1.5mW/(m·K)。为保证绝热效果，硬泡表面设置隔潮层是绝对必要的。特别在冷冻、冷藏业中，外界环境温度高于冷库、冷藏室内部温度，水汽极易扩散进入硬泡，使泡沫塑料绝热性能劣化，防潮层能起优良的保护作用。

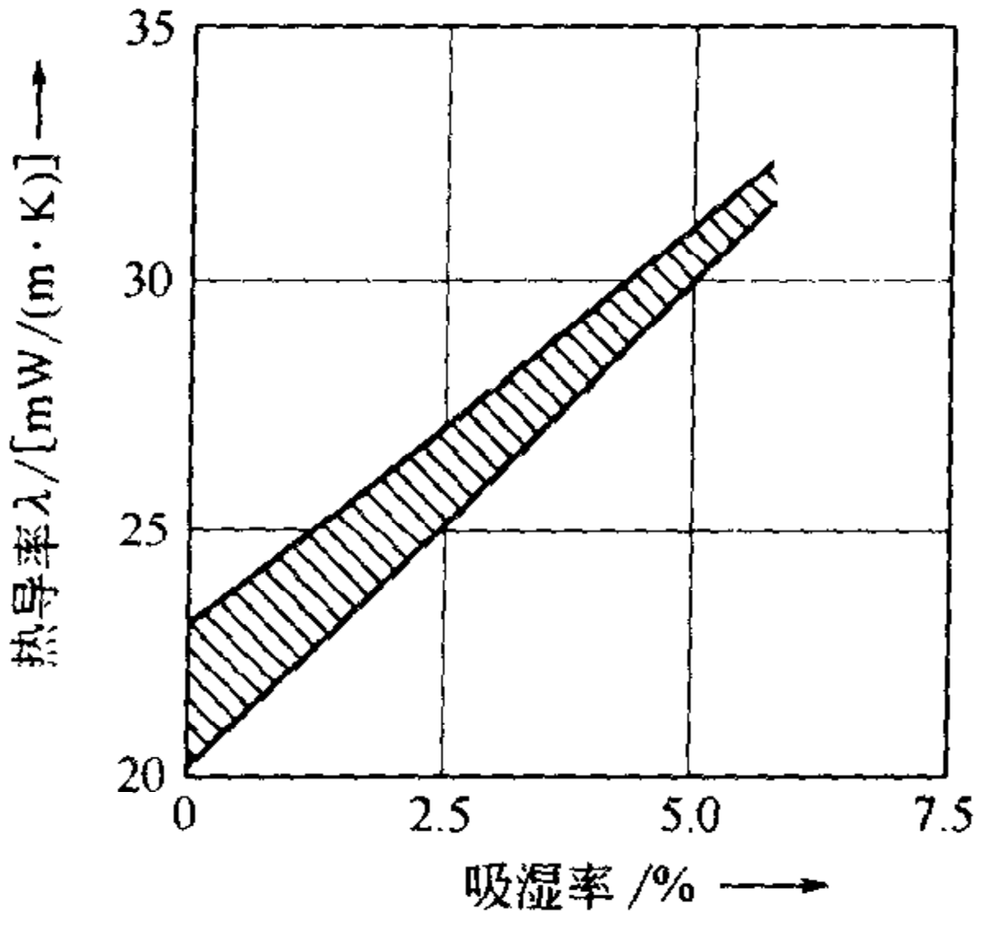


图 7-66　热导率与吸湿率之间的关系（23℃）

7.11.5　吸水性

水能以液态或气态渗入泡沫内。但常压下，硬泡的吸水量并不大。浸水试验一般能得出 2%～5% 的体积吸水率，它与实际现场应用并不完全相符，因为几乎所有被吸附的水都含在切开的泡孔内。泡沫保持浸渍状态的时间对吸水率只稍有影响。因此建议，在有水直接影响的场合下，应对成品部件进行模拟实际使用条件的试验，或者在实际工作条件下进行试验。

聚氨酯硬泡的水蒸气平衡与水分含量和周围空气的温度有关系，吸收的水的质量分数最高可以达到5%，见图7-67。

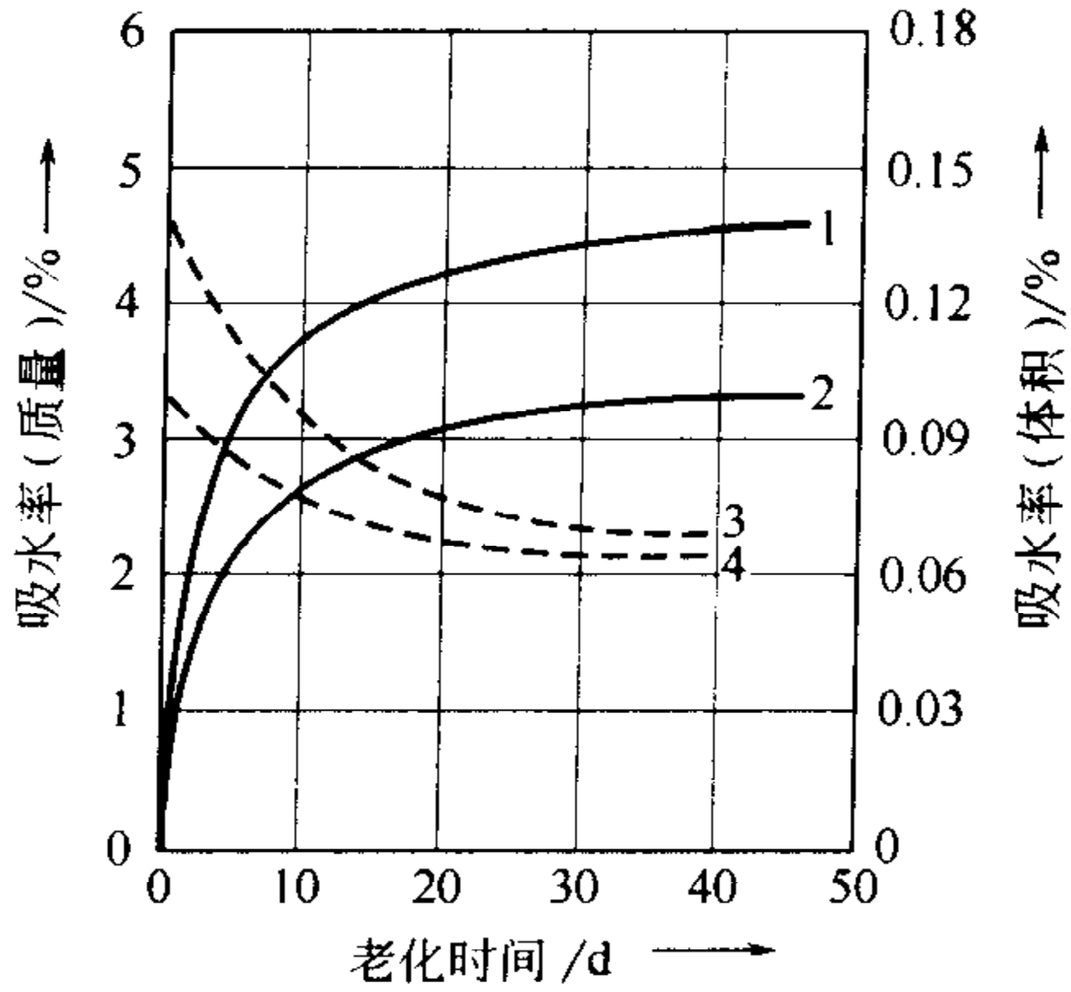


图7-67　硬泡的吸水率（20℃）

1，2—分别在100%、80%RH下老化；3，4—分别在100%、80%RH下预处理，在50%RH下老化

7.11.6　高温和低温下的尺寸稳定性

尺寸稳定性试验是最广泛使用的试验之一。闭孔泡孔中的气体压力随温度变化而改变。如果泡沫的结构强度不够大，泡沫就会因受压而发生低温收缩或高温膨胀的变形。如果收缩大于1%，则闭孔泡沫的强度就不足。强度较大（即密度较高）的闭孔泡沫或开孔泡沫，在温度变化时，其尺寸几乎没有变化。可是当开孔泡沫暴露在高温下时，则会产生不很明显的收缩现象，这是由于材料的表面张力所致。

尺寸的变化也与泡孔的几何形状有关。拉长的泡孔在长轴方向上的强度要大于垂直长轴方向上的强度。

硬质聚氨酯泡沫塑料的尺寸变化率大小与原料的类型，泡沫的结构、密度、成型条件等因素有关。图7-68所示为泡沫密度与一次收缩率的关系。

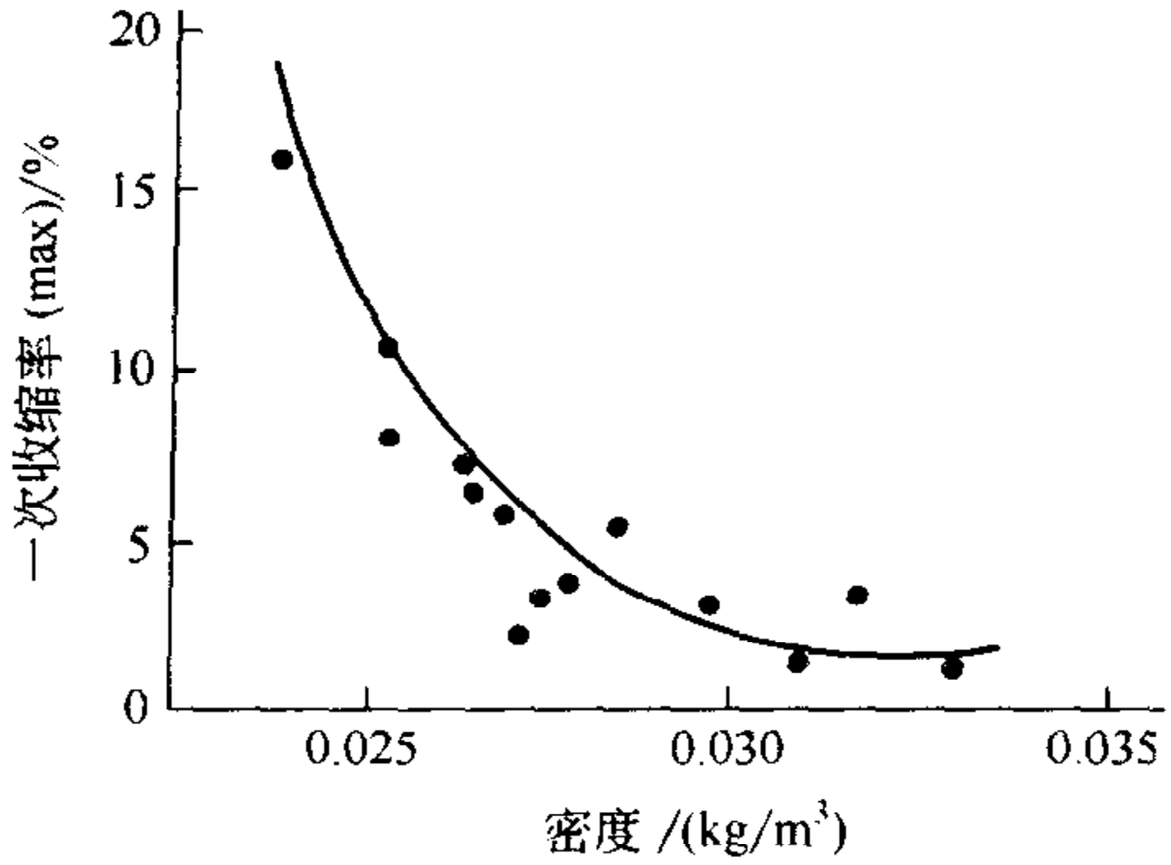


图 7-68　泡沫密度与一次收缩率的关系

一般品种的硬泡在 100℃以下的环境中，尺寸不会发生明显的变化。耐温性较好的聚异氰脲酸酯硬泡在 150℃时，尺寸也不会发生明显的变化。

冰箱、冰柜等硬泡，长期处在低温状态，应具有较好的耐低温性。用 HCFC-141b、环戊烷等发泡的硬泡，经过原料改进与配方调整，低温下也能达到与 CFC-11 体系相近的良好的尺寸稳定性，变化率能达到小于 1%的水平。

7.11.7　热膨胀系数

对于硬质聚氨酯泡沫塑料的热膨胀系数，不同资料报道的有所出入。在正常情况下，热膨胀系数介于 50×10^{-6}/K（密度大于 70kg/m³ 时）和 100×10^{-6}/K（密度为 30kg/m³ 时）之间。

7.11.8　耐化学性能

化学药品可能影响泡沫的性能。图 7-69 列出泡沫在 20℃下在各种化学药品中浸 20 天所引起的体积变化。这个值不代表其它温度、浓度和浸泡时间的体积变化值。除了体积变化之外，其它性能也会发生变化。这类数据对泡沫应用是否重要，必须在实际应用条件下进行确定。

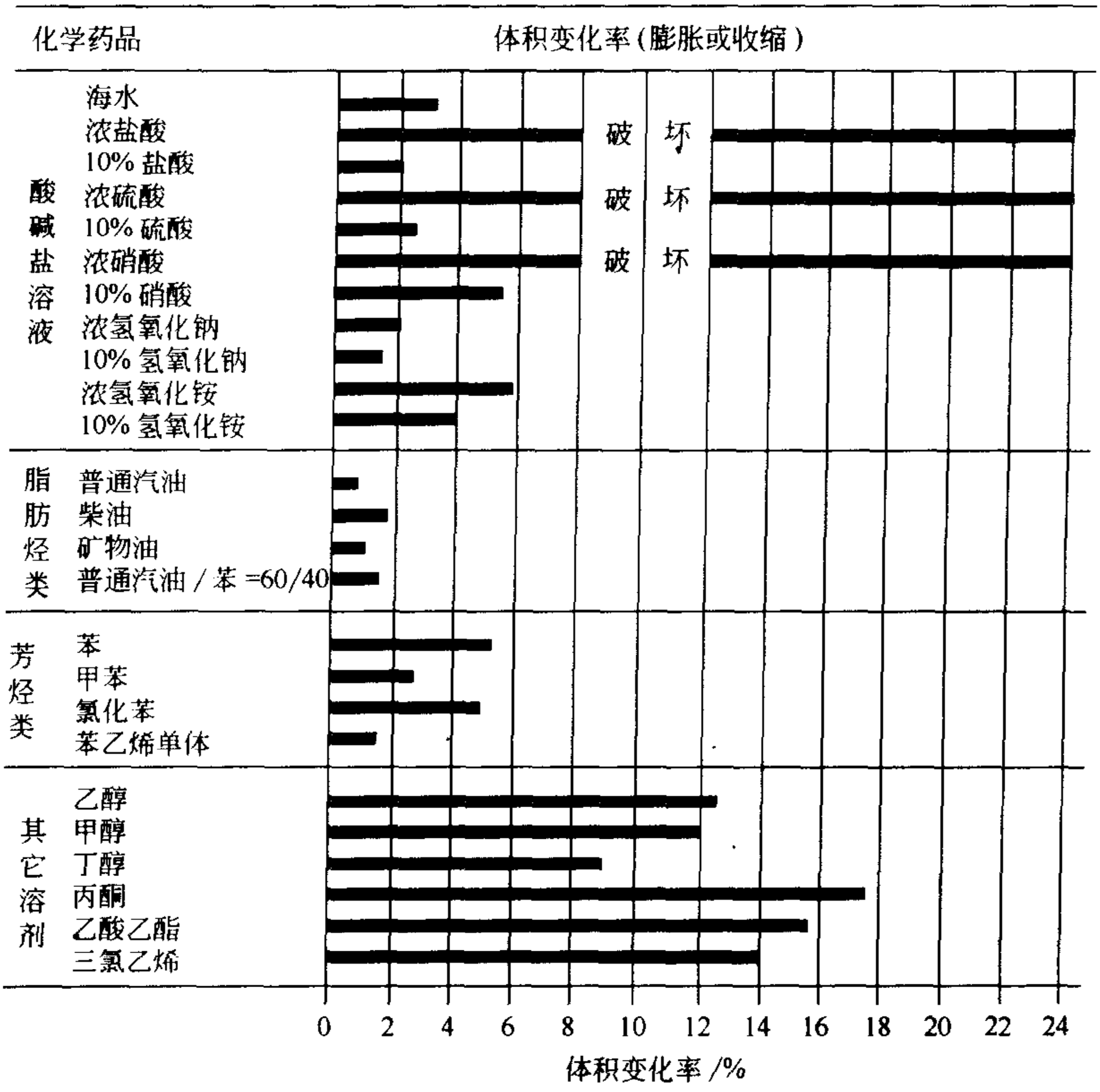


图 7-69　硬泡在化学品中浸泡后体积变化率

在一些极性较强的溶剂里，发生膨胀现象；在较浓的酸和氧化剂中，则发生分解现象。表 7-88 列出硬质聚氨酯泡沫塑料浸泡在一些化学试剂中的情况。

泡沫还能经受含有增塑剂、燃油、矿物油、弱酸和弱碱物质的突然侵蚀，以及机动车或工业腐蚀性污染物的作用。硬质聚氨酯泡沫不发霉，不腐烂，无气味，而且泡沫体是中性的，在应用中没有生理上的危害。但紫外线照射会使泡沫变黄，且随时间的推移表面逐渐变脆。

表 7-88　硬质泡沫塑料耐化学药品性

化学药品品种	耐化学药品情况		化学药品品种	耐化学药品情况	
	24℃	52℃		24℃	52℃
柴油	优良	优良	丙酮	差	
汽油	好		过氯乙烯	优良	优良
煤油	好	好	盐水(10%)	优良	好
马达油	优良	优良	硫酸(浓)	起反应	起反应
松节油	优良		硫酸(10%)	好	好
苯	优良		硝酸(浓)	起反应	起反应
甲苯	优良		盐酸(浓)	起反应	起反应
四氯化碳	优良	优良	盐酸(10%)	好	好
甲乙酮	差		氢氧化钠(10%)	优良	好
邻二氯苯	优良	优良	氢氧化铵(10%)	好	好

7.11.9　电性能

硬质聚氨酯泡沫塑料的电性能是一项重要的性能指标。低密度硬泡，它的介电常数 ε 和介质损耗角正切值 $tg\delta$ 略大于发泡剂的 ε 和 $tg\delta$ 值。泡沫塑料密度逐渐增大，它的 ε 和 $tg\delta$ 也逐渐增大，直至接近不发泡的聚氨酯材料的数值。表 7-89 是硬质聚氨酯泡沫塑料和不发泡聚氨酯材料的两项性能指标范围。

表 7-89　聚氨酯硬泡和非发泡聚氨酯材料的介电常数和介质损耗角正切值

品　　种	介电系数 ε	介质损耗角正切值 $tg\delta$
泡沫密度(16～80kg/m³)	1.02～1.5	0.0005～0.005
不发泡	7～8	0.05

注：测试条件为室温，频率低于 1MHz。

硬质泡沫塑料的介电常数，在－50～150℃温度范围内，变化不大；而介质损耗角正切值，在上述温度范围内，随温度上升而增加。当频率超过 1MHz 时，介电常数减小，而介质损耗角正切值增大。

7.11.10 吸声性

硬质聚氨酯泡沫塑料的声学性能与泡沫塑料的开孔率高低等因素有关。表 7-90 是硬泡的吸声系数。

表 7-90 硬质聚氨酯泡沫塑料的吸声系数

测定频率/Hz	125	250	350	500	1000	2000	4000
开孔型	0.14	0.22	0.31	0.69	0.52	0.83	0.73
闭孔型	0.12	0.18	0.20	0.27	0.19	0.62	0.22

7.11.11 使用寿命

硬泡究竟能使用几年？这是生产者与用户共同关心的问题。硬泡工业化初期，刚开始用作绝热材料时，这个问题，尤其受到关注。几十年的岁月过去了，实践证明，硬泡是经受得住时间考验的。现在，冰箱、冷柜等冷冻、冷藏设备上所用的硬泡，几乎没有人担心它的寿命问题了。在正常运行情况下，它的绝热性能，自始至终能满足使用要求。对于所谓保温场合，也积累了宝贵的科学数据。对埋地管道上的硬泡，运行一、二十年后，复测其性能，发现变化不大。

为预测硬泡的寿命，Potts C G 等进行了研究。埋于地下的硬泡管道绝热层，如集中供热所用的硬泡材料，使用寿命与运行温度有关。使用寿命是这样确定的：硬泡使用过程中，性能逐渐发生变化，一旦主要性能指标中任何一项开始明显劣化或其值降到预先确定的最低极限时，此时刻即为使用终点。对几种类型聚氨酯硬质泡沫塑料研究后，发现泡沫塑料使用寿命的对数和温度的倒数大致上呈直线关系。图 7-70 是两种聚醚多元醇、异氰酸酯指数均为 135 时制成的硬泡的实验结果。图中实线表示实测值，虚线部分为外推值。利用实验结果并外推之，即可预测使用寿命。如图 7-70 中硬泡曲线，130℃下，可使用 30 年左右。

关于在数十年使用寿命期限内，聚氨酯硬质泡沫塑的热导率会

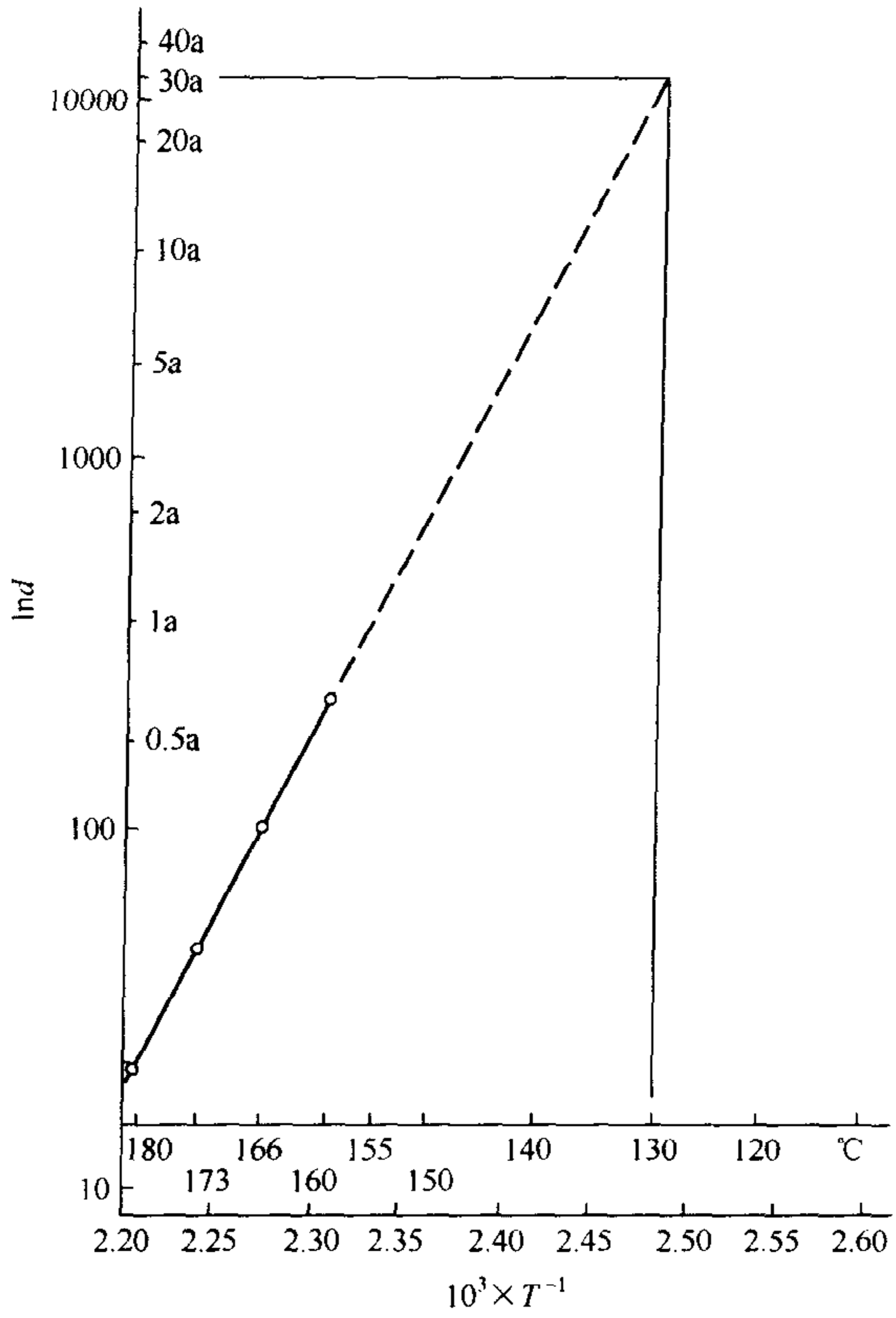


图 7-70　硬泡的使用寿命预测

增加到何程度问题，Ball G W 认为，室温下 25 年后，HCFC-141b、正戊烷和 CFC-11 发泡的硬泡，热导率增加值分别小于 6.7、5.4 和 6.5mW/(m·K)。

聚氨酯硬质泡沫塑料的阻燃性，已在 7.7 节中详细讨论了，这里不再重复。

第 8 章　反应注射成型工艺及泡沫制品

8.1　概　　述

反应注射成型（RIM）是 20 世纪 70 年代发展起来的一种聚合物成型技术。它与传统的热塑性树脂的物理熔融注射成型原理完全不同，无需经聚合成粒等烦琐过程，而是直接由液体原料注射到模具内，可在室温反应，短期完成聚合物的聚合、链增长、交联、固化等阶段，而制得高质量制品。RIM 技术从而被塑料界称为划时代的加工技术。

除了 RIM 聚氨酯，20 世纪 80 年代初期 RIM 技术还相继开发用于尼龙、环氧树脂、酚醛树脂、聚双环戊二烯、不饱和聚酯等制品的生产，但工业化 RIM 制品以聚氨酯材料为主。

聚氨酯的反应注射成型工艺与低压注射浇注聚氨酯泡沫不同，所需能量少，反应迅速，成型周期短。在反应注射成型工艺中，高活性液态原料在进入模具前的瞬间相互高速碰撞混合，并在模腔中反应，形成模腔形状的固体聚合物，制件成型周期一般只有几分钟，最快的体系如聚脲 RIM 的成型周期不足 1min。由于该工艺反应成型温度低、耗能少、成型周期短、生产效率高、设备投资少而得到迅速发展，可以制造各种中低密度泡沫塑料制品到高密度弹性体，已成为聚氨酯材料、特别是汽车用聚氨酯材料的一种重要的成型技术。RIM 材料聚氨酯由于具有优良的物理机械性能而被广泛应用于制作汽车阻流板、护板、方向盘、保险杠、空气导流板、挡泥板、行李箱盖等。

8.1.1　RIM 聚氨酯的发展历史

反应注射成型工艺是 20 世纪 60 年代由德国 Bayer 公司在研究

液体注射成型（LIM）的基础上，于60年代末期发展完善起来的。并于70年代进入商业化生产阶段。大致发展历程如下。

1966～1969年，德国Bayer公司在LIM基础上研究RIM的基本原理。在由液体原料注射浇注酯聚氨酯泡沫塑料的基础上，研制了利用高压撞击混合头制造聚氨酯泡沫塑料，并在1967年开发出适用于快速反应成型的原料体系Baydur，出现第一台具有自清理和循环混合头的RIM设备。最初目的是制造高密度、整皮聚氨酯结构泡沫制品。1969年RIM PU技术引入美国。

1972年，RIM-PU体系进一步改进完善，产品进入市场。

1974年，以美国General Motor（通用汽车）公司为主，与其它公司联合，建立了第一套自动化的RIM生产装置。

1975年，首次制出用作汽车仪表板的大型RIM PU制品。

1977年，美国Ford Motor（福特汽车）公司开始研究增强反应注射成型，制造车身板材，并在1977年世界塑料博览会上被列为最新成就之一。

20世纪70年代后期出现了用玻璃纤维增强的RIM聚氨酯汽车挡泥板和车体板。

1980年玻璃纤维增强的SRIM问世。

1983年下半年，美国以胺为扩链剂的内脱模RIM体系工业化，使得生产率提高50%。

1984年，聚脲RIM开发成功。

RIM技术的迅速发展与完善，与聚氨酯原料新品种的不断出现与应用是分不开的。诸如高活性高反应能力的胺改性的聚醚多元醇以及内脱模剂的出现，相继促进RIM技术的发展与完善。

我国20世纪80年代就开始应用和开发RIM技术，形成了从关键原料、配方、加工工艺、模具设计直至制品生产的成套技术，已相继开发出汽车自结皮方向盘、填充料仪表板、微孔聚氨酯挡泥板、保险杠、侧护板等制品。近年来，面临着改性热塑性聚烯烃、玻璃钢等材料的激烈竞争，迫使国内外对PU-RIM做进一步的研究与开发工作。

RIM 聚氨酯体系经历了 4 个主要发展阶段，形成了 3 种原料体系，见表 8-1 所示。

表 8-1　RIM 反应体系的演变

项　　目	第一代	第二代	第三代	第四代
材料体系	聚氨酯	聚氨酯脲	聚氨酯脲/内脱模剂	聚脲
发展的年份	1970～1980	1980～1984	1984～	1985～
聚醚端基	伯羟基	伯羟基	伯羟基	胺基
扩链剂	二醇	二胺	二胺	二胺
是否用催化剂	有	有	有	无
异氰酸酯	改性 MDI	改性 MDI	改性 MDI	改性 MDI
脱模剂	外脱模剂	外脱模剂	内脱模剂	内脱模剂
注射时间/s	1.0～3.5	1.0～1.5	1.0～1.5	0.5～1.0
凝胶时间/s	4～8	2.5～3	2.5～3	1～2.5
成型周期/min	3～7	2.5～3	1.5～1.8	0.8～1.5

在 RIM 基础上，为了适应汽车工业等行业对高模量材料的需求，相继出现了增强反应注射成型（RRIM）和结构增强（SRIM）的工艺。

8.1.2　RIM 工艺特点

聚氨酯反应注射成型工艺将液体状的高活性反应物料在高压下同时喷射入混合室，瞬间混合均匀，随之注入模腔中迅速反应得到模制品。要求液体原料黏度低、流动性好、反应性高。

反应注射成型工艺之所以得到如此迅速发展，与其本身具有众多的优点密切相关。RIM 聚氨酯工艺具有以下优点。

（1）成型压力低，成本效率好　在 RIM-PU 工艺中，由于使用液体原料，成型压力低（模腔内压力 0.35～0.70MPa），从而降低了对模具构造的要求。模具重量比注射成型所用的模具轻。因而模具费用只有热塑性塑料注射模具的 1/3～1/2。注模时锁模力也比热塑性塑料的低得多，例如在标准模具中热塑性 PU 注射成型需

要 2500～5000t 锁模力，而 RIM 工艺加工常见的成型制品仅需 100t 的锁模力。另外，利用一套发泡设备可向多个成型模具输送物料。这样，使 RIM 机器设备的基本投资显著下降，从而其制品生产成本可降低 70%。

(2) 能耗小　由于反应料液的黏度低（低于 2000mPa·s）、原料混合压力一般只有 14～21MPa（而普通注射模具的注塑压力在 14～35MPa），输送压力低，成型温度（模温 50～70℃）不高，采用的是高活性原料，并且反应释放热量，因此能量消耗少。

(3) 自动化程度高　RIM 工艺中原料的输送精度要求很高，重复性好，否则制品性能难以保证。要做到原料配比精确，就要求发泡机各个部件及控制单元都要自动控制以适应高速、大规模生产。在 RIM 工艺中，除原料温度、输送压力、注射量等参数要自控外，对混合头与模具注射口的对接上也是全自动对位、复元。

(4) 生产周期短、效率高　RIM 工艺最大的特色是无需像其它高聚物那样先造粒、后注射成型，是直接利用原料进行生产。原料的活性大，设备自动化程度高，混合头自清理，生产效率高，因此 RIM 生产周期比低压聚氨酯泡沫塑料浇注工艺短得多，一般仅 2～3min，适合于大规模生产。

(5) 配方选择的自由度大，可制造复杂部件　配方选择的自由度大，可设计成多种结构，可被多种材料增强，制备物理机械性能范围极为宽广的聚氨酯材料。可生产密度低约 50kg/m^3 的泡沫塑料到密度高达 1400kg/m^3 的实心增强聚氨酯，材料的弯曲模量从 RIM 的 200～700MPa 到 SRIM 制品的 3000～14000MPa，从韧性好的弹性体到刚性大、耐冲击的 SRIM 结构材料，可满足各种不同要求。增强聚氨酯制品的耐温性大为改善。由于物料黏度小，低黏度的物料容易在模具中流淌，从而可制造形状复杂的制件及薄壁制件，所得制品无缺料及强度各向异性，制品的表面清晰度高，能够有较好的可涂饰性。RIM 成型过程中嵌入件及增强材料与树脂基料结合，形成整体件，减少制件的装配费用。

与用于汽车工业的其它塑料相比，RIM 聚氨酯的不足之处主

要是原料成本较高，其次是废、旧边角料回收应用较复杂。

总之，RIM 工艺的优点是较突出的，其与聚氨酯泡沫低压浇注发泡工艺及热塑性塑料注射成型工艺的工艺特性比较见表 8-2。

表 8-2　三种工艺性能比较

工　　艺	RIM	PU 低压浇注发泡工艺	热塑性塑料注射成型工艺
混合压力/MPa	10～20	0.05～0.1	100～180
合模压力/MPa	0.3	0.1～0.2	30～50
成型周期/min	2～3	15～20	2～3
电力消耗	中	小	大
设备费用	中	小	大
模具造价	稍便宜	便宜	高价
自动化程度	可	可	可
操作环境	良	坏	良

8.2　RIM 工艺及设备

8.2.1　RIM 工艺及工艺参数

在应用反应注射成型工艺加工聚氨酯制品时，多采用一步法工艺。为了避免各组分用量悬殊，一般采用双组分物料，并且设计配方使两个组分以大致相等的体积准确计量和混合。多元醇组分中一般包含聚醚多元醇、催化剂、扩链剂、发泡剂以及其它助剂等。异氰酸酯组分一般是 MDI 系的改性 MDI 或聚合 MDI，有时也有将匀泡剂或发泡剂等预混合在一起。双组分物料分别贮存在干燥的氮气保护的贮槽之中，在进入混合头之前，分别进行循环。加工时分别经各组分高压计量泵以 10～21MPa 的压力，按配方比例，准确计量送入撞击混合头进行瞬间高速混合，然后注入密闭模具中反应。注入速度一般很快，一般为 1～4s，在反应之前注完。从混合头出来的注模压力较低，只有 0.35～0.7MPa。混合反应物在模中进行聚合反应、固化，在很短时间内就具有一定强度，开模取出制品。

或经后固化或直接送修饰工序。总的周期只需 0.5～2min。模温为 50～70℃。制品脱模后，经熟化处理（110℃，4～60min）、修整等工序，即得成品。而模具要清理、喷脱模剂，然后循环使用。

反应注射成型过程主要由原料准备、高压计量、混合、浇模、固化、脱模及修饰等工序组成。

RIM 工艺过程节奏快，时间短，温度、压力、流量、注入量等参数保持恒定。为此，要求 RIM 工艺过程采用全自控、电子计算机以 0.005s 的询检能力以确保各个参数在过程每个瞬间保持不变，才能做到生产循环保持最大程度的再现性，以及制品物性的稳定。RIM 主要部件示意图如图 8-1 所示。

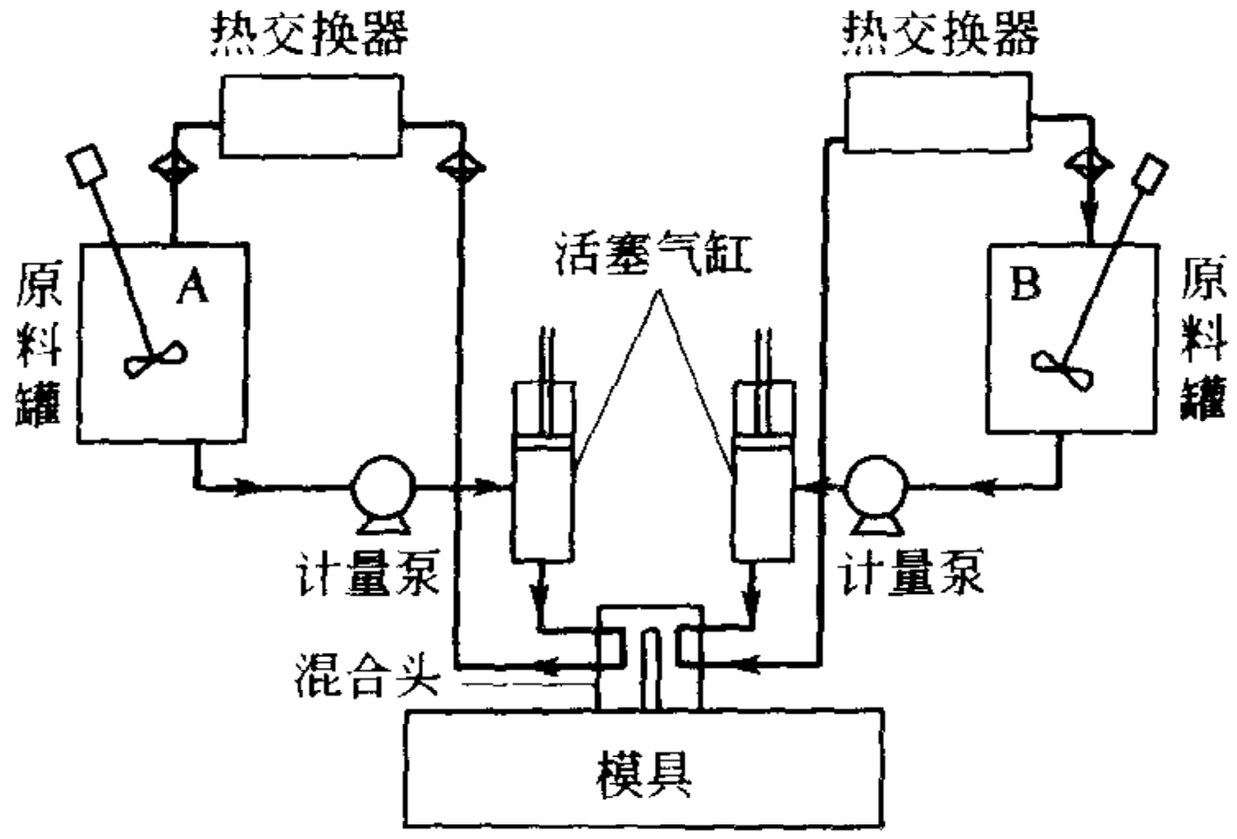


图 8-1　RIM 主要部件示意图

RIM 工艺过程包括：首先把两个组分原料加到贮罐中，然后按照一定的工艺参数调整高压浇注机，生产程序包括：分别通过计量泵从贮槽泵出进行高压计量，进入混合头快速混合，注射到密闭的模具中，经数秒到数十秒的短时间反应固化成型，开启模具、制件从模具脱出，修边、喷漆，后熟化等。其工艺流程简图见图 8-2。

RIM 工艺参数主要包括原料与注料温度、注料速度、喷嘴冲压、模具温度、后熟化条件等。也只有确保稳定工艺参数才能达到物料计量准确、混合均匀、制品熟化彻底、收缩率少、性能稳定、

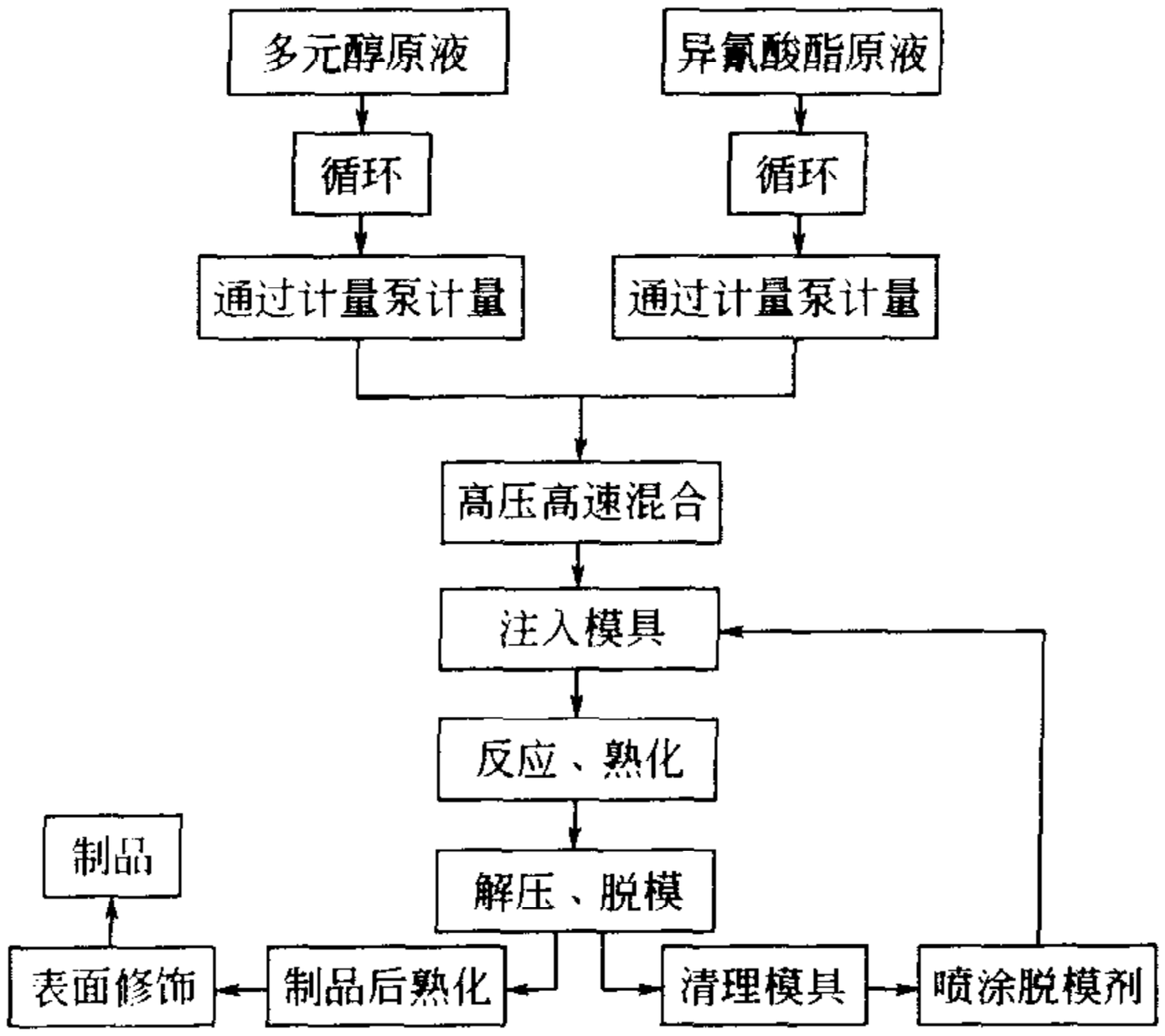


图 8-2　RIM 聚氨酯的生产工艺流程

废品率低的目的。

RIM 工艺步骤、参数以及影响因素简述如下。

8.2.1.1　原料准备及料温控制

在生产前，将聚醚、催化剂、扩链剂、发泡剂、颜料等事先在另一容器中按配比进行预混合，然后打入聚醚贮槽。在生产 RIM 材料时上述混合物再与增强材料混合后送入贮槽。改性 MDI 组分（有时加入少量助剂）送入异氰酸酯贮槽，并调整温度使 A、B 原料液达到指定的料温。聚醚组分料温一般可选择在 50～60℃。对于整皮软泡，为了防止发泡剂的挥发，料温可控制在 20℃；而加增强填料的聚醚混合物，为了降低料液黏度，料温可适当提高。

料温的高低与反应的快慢密切相关。料温过高，反应快，在模具中控温困难；而料温低则脱模慢，制品表面粗糙、熟化时起包变形。所以需根据具体设备类型和制品大小形状，通过试验确定各组分的料温，料温的波动不宜超过±1℃。如果原料温度波动太大，还会影响原料的黏度，进而影响计量精度，导致组分配比的偏差。

温度的波动会引起物料的黏度变化，而黏度变化可导致计量泵的计量不准，严重时会造成配方失衡。并且温度变化对 MDI 系异氰酸酯也不利。温度过低，可能形成 MDI 结晶；长期贮存中温度过高可能导致 MDI 二聚体的形成，使异氰酸酯变得混浊不清，也影响化学计量准确性。通常，为了减少异氰酸酯自聚的可能性及在高温下的挥发性，异氰酸酯贮槽温度控制在室温或稍高的温度。

另外，原料贮存中，还应严格防止水分接触。多元醇组分容易吸水，异氰酸酯组分也与水直接反应，生成脲与 CO_2。一般 1mol 水能与 2mol 异氰酸酯反应。因此未考虑在配方之内的水分将额外消耗配方中的异氰酸酯，造成两组分的异氰酸酯指数偏离设计值。而水与异氰酸酯组分生成的脲会堵塞管道或小孔。

8.2.1.2　模具准备及模具温度控制

为了防止制品黏着于模腔、脱模时损伤制件，常在模腔表面喷涂脱模剂。常用脱模剂是蜡溶液或分散液。有机硅脱模剂影响对制件的可涂漆性能，在需后涂饰的场合不能采用。

模温是较重要的工艺参数。模具的温度一般通过循环水控制。不同的 RIM 体系，可控制不同的模具温度，通常在 40～80℃范围，温度误差需控制在±2℃以内。如果控制不当，不仅影响成型周期，而且还对制件密度、表层厚度及尺寸稳定性都会产生不良影响。若模温不均匀，可能引起制品翘曲变形。模具温度对反应速度的影响与料温的影响一致。

RIM-PU 制件一般有一层密度较大的表皮（整皮泡沫塑料），表皮厚度和质量将会影响制件的机械性能及表面抛光度。这层密实表皮是发泡剂与模具热表面接触后泡孔经挤压塌泡所形成的密实层。在制造各种整皮泡沫制件时要特别注意控制模具温度。这直接影响制品的物理力学性能。通常正常模温所得制品的整皮厚度控制在 1～1.5mm。模温过低则成型周期延长，生产效率低，并且整皮泡沫制品的表皮过厚且发黏，过厚的皮层又将降低热传导抑制反应，不易达到所需的起始强度；模温过高则整皮泡沫制品的表皮过

薄且多孔，不能满足上色要求，制件表面易产生痕迹。

8.2.1.3　高压计量、混合、浇注

反应注射成型是一系列连续自动操作过程。首先，开启 RIM 机组的低压循环系统，让两个组分料液分别循环。在注射料液前 15s 左右闭模，将混合头与已预热的模具连接。将原料在低压下打入计量泵的计量缸，在注射前 2～5s 时，对原料增压，原料经过混合头回到贮槽进行高压循环，使两种原液达到碰撞混合必须的流速后，迅速打开混合头，进行高压混合，并将混合料液注入密闭模具的模腔，经 1～2s 后，混合头迅速关闭，原料再高压循环 1～2s，以便排净混合室内的料液，机组转入低压循环。

注入料立即反应、发泡、混合物体积增大，泡沫促使混合物具有足够压力充满模具，并使表面层泡孔塌陷，表层增厚，形成致密皮层。一般合模压力要大于发泡压力约 0.3MPa，否则会漏料，造成次品。

在注模前的高压循环可使反应物料温度上升，所以注料温度与贮罐原料温度是不同的。它取决于循环时间与压力。一般，注料温度在 20～50℃范围内，模具温度 50～60℃。注料速度和喷嘴冲压对原料的混合产生较大影响。一般是注料速度快和冲压高，可制得优质制件。

注射压力影响两组分物料的混合效果，进而影响到制品的物性及表面性能。混合压力通常选定在 10～21MPa 范围内，具体工作压力大小取决于物料黏度及混合效果。压力增大则弯曲模量和伸长率略有增加。A、B 两组分的注射压力之间的压差应尽量小，压力差过大，可导致流动状态发生变化，影响混合的均匀程度以及计量误差增大，两组分的压力差一般应小于 0.5MPa。

物料应以层流形式快速注入模具。以层流方式浇注不易混入气泡，否则因料液黏度迅速增加，来不及排出而造成次品。物料充模量一般为模腔体积的 80%～90%。

8.2.1.4　脱模、后熟化

反应料液在注入模腔后，进行反应并凝胶。反应热致使料液温

度上升、发泡产生并膨胀，致使模具内压力增加，使少量高黏度物料从排气孔及分模线缝隙中排出并发生凝胶，模内压力达到最大值。随后聚合物被冷却，压力下降，即可脱模。这时制品应具有足够的初始强度，承受弯曲应力，撕裂强度应大于模具对制品的吸力。脱模时一般情况是打开锁模销，将上半模与制件表面脱离，取出制件，对于硬质制件可用顶出销使制品与模具有部分分离。制件从模中取出后应立即放置于形状相似的托架上，防止发生翘曲。取出制件后，清除模腔内残留物，例如飞边等。

应防止脱模过早，否则制品发生损坏、变形。但脱模时间的延长相应使生产周期延长，使生产率降低。综合几方面的因素，应选择适宜的脱模时间。

后熟化对制品性能影响很大。对大多数 PU 来说，制品性能不仅取决于选用的化学体系和异氰酸酯指数等因素，而且与异氰酸酯和多元醇反应及交联程度有关。即与氢键、脲基甲酸酯和缩二脲的形成有关，这些因素受异氰酸酯和催化剂的影响，也受后熟化条件的影响。所以，后熟化可使硬段微区的连续有序化程度增加，产生相分离，能提高制品模量，改进拉伸强度以及明显改善抗热下垂性能。后熟化温度升高，RIM 聚氨酯（脲）的耐热性显著提高。

后熟化对汽车保险杠物性影响可见表 8-3。

表 8-3　汽车保险杠后熟化条件与物性关系

后熟化条件	温度/℃				
	—	100	120	140	160
	时间/min				
	—	60	120	30	60	30	60	30	60
邵 D 硬度	53	57	58	56	57	58	59	58	58
50%模量/MPa	11.4	13.2	13.2	12.4	12.4	12.2	12.7	12.1	12.4
拉伸强度/MPa	22.4	24.3	26.2	25.4	25.7	27.7	29.4	30.6	29.4
伸长率/%	225	222	249	257	270	292	309	330	313
撕裂强度/(kN/m)	89	105	110	119	115	109	118	111	109
弯曲模量/MPa	256	272	282	269	257	272	280	267	276
热下垂度/mm	27	25	22	19	13	13	7	9	8

8.2.1.5 整饰和着色等后加工

RIM 聚氨酯（脲）脱模后进入修饰整理工序，这些后处理工序包括清除制件的飞边、修补残次部位、着色等，另外对模具进行清理、喷涂脱模剂。

RIM 聚氨酯（脲）的着色有三种方法：第一种是采用本体着色，即在聚醚组分中加入含颜料或染料的色浆与异氰酸酯反应制备有色 RIM 制件；第二种是后涂饰工艺，可将制件经修饰和除去脱模剂后用不同色彩的涂料涂漆着色，着色一般在后熟化后进行；第三种是模内涂饰（IMC）工艺，是在模腔（可内衬聚乙烯塑料）表面喷涂色漆，再注射料液。

8.2.2 RIM 设备

RIM 是一种快速成型工艺。双组分原料在注射前以较高的压力（10～20MPa）计量并送入混合头中，瞬间撞击混合，然后迅速注入密闭的模具内反应。为了在黏度明显增加之前注入模具，混合和注入时间要短，一般只有数秒钟。这就对注射成型设备提出了与其它模塑设备所不同的要求。

RIM 所用的设备由如下四个系统组成：

① 原料贮槽和循环管路；

② 高压计量泵系统；

③ 混合头及油路系统；

④ 模具和夹具（锁模装置）。

各系统一般由电脑控制，以保证准确协调。反应注射机应有以下特点：计量泵计量精确；混合头设计科学，物料混合效果好，并能保证混合后的物料以层流的方式输出。

8.2.2.1 主体设备

(1) 原料贮槽和循环管路　原料贮槽备有加热/冷却装置，可自动调节温度。并装置低速搅拌、氮气保护以及自动进料泵等。它由循环管路连接高压计量泵至混合头，管路上配备过滤器及热交换器，以去除杂质和控制管路物料温升，一般温度控制准

确到±1℃。

(2) 高压计量泵系统　RIM 设备采用高输出量的计量泵，输送压力大约在 10～21MPa 范围，计量准确度为 1%。用液压或气压驱动，在结构上有活塞式和螺杆式两种，适用于输送黏度低于 1500mPa·s 的料液。

为了适应输送掺有加强填充物的高黏度原液的要求，1977 年美国一公司研制出一种“枪式钢管”射出装置来代替高压泵，克服了输送掺合物填充时撕裂加强纤维和磨损缸壁等缺陷。

(3) 撞击式混合头　混合头是 RIM 装置的核心部分，混合质量的好坏直接影响到制品的质量。目前，混合头的混合空腔体积一般只有 1～10mL，最大的为 100mL。体积越小，混合质量越好。这种混合头均装有自清洁功能，不需溶剂清洗，而且它是极小体积的密闭系统，可以最大限度地隔绝空气、水分。

混合头的输出量一般为 1～6kg/s。也有每秒射出 60kg 的混合头，可浇注特大型制品。

为提高生产力，RIM 设备的高压系统都带有多个混合头；有的混合头又有多个注射位。这样一机多头或一头多位，就加快了生产速度并相应降低生产设备的投资。

8.2.2.2　模具

模具是 RIM 的重要部件之一。RIM 原液具有高度反应性，它在几秒钟内于模具中反应完毕，模具同时也是反应器。所以模具材料的选择，排气和脱模方式、模温的控制等都是 RIM 工艺中至关重要的问题。

由于注模压力不高，所以对模具的结构强度要求不太严格，能耐 1MPa 即可使用。因此，模具材料选择比热塑性塑料加工模具的宽，成本也低。可用于 RIM 的模具有铝模、铝锌合金模、环氧树脂塑料模、镀镍钢模及钢模等。

铝模质轻，导热好，耐化学腐蚀；塑料模要用玻璃纤维或钢网增强，价廉，但导热性较差，多用来模制尺寸不大于 2.5cm×2.5cm 的小型制品；铝锌模制品表面重现性好，可使整皮表面具有

布纹、木纹和皮革纹般的效果；镀镍模造价高，但制品表面重现性好和质量最优；钢模适用于大批量生产，但较重。

为了避免充模过程中可能产生空隙和夹带空气，因此模具腔及浇口等处不能有尖角，形状突变处应有一定的弧度。位于开模或闭模处的制件表面应有足够的脱模斜度（1°～3°）。

聚氨酯 RIM 材料制备时，物料在模具内反应迅速，脱模时间短，因此模具材料的选择、排气和脱模方式、模温的控制等很大程度是与模具结构是否合理有关。RIM 模具除了保证制件的外观形状和表观质量，应满足下列要求。

（1）排气　为了将反应料液以层流状送进模腔，常将 RIM 机组的混合头通过浇道与模连接。注模时，模腔要求在 2～4s 内填满，要求空气也在同样短的时间内排走。模具的排气问题是设计模具的关键，排气不好，造成孔洞和边角缺料会使产品报废。简单的模具排气道设在合模线上，远离填充物出入口。这种方法能有足够排气以避免在模内过量空气压力和通过排气孔的聚氨酯最少渗出，因为反应混合物经过一段时间达到最高合模线时已成为高黏性聚合物。为了避免料液在模腔内流动受阻时可能产生湍流、截留空气而导致制件表面缺陷，制件的突起部分应置于高处。混合头浇口应安放在模具的最低部位，以便把模具内的空气从最低点向上驱赶。在料流的终端、模具最高处设置分布合理的排气孔，以排出模具内的气体。RIM 硬质聚氨酯制品的脱模顶出销可用作排气孔。

（2）模温控制　模具温度均匀是获得成品制件机械性能均匀一致、外观质量优良、收缩小、容易脱模等各类性能再现性好的关键因素。应该可以通过模具控制反应温度（不同制品模温一般在40～60℃，最高可达 95℃），控温精度±2℃，模具应有一定的耐温性。模具的上、下半模一般都需设置冷却管，可用循环水将反应产生的过量热导出。

（3）浇口位置　维持反应料液层流流动的关键之一是选择合适的浇口。弹性聚氨酯 RIM 常用具有足够宽度的薄膜状浇口，以便

控制液体流速低于产生湍流和夹带空气的临界速度。临界速度大约为2～4m/s。薄膜状浇口常置于分模线上，使薄的飞边（1～2mm）易于去除，不损伤制件的外观。薄壁制件可选用棒形膜状浇口，大型制件用扇形膜状浇口。小型制件可用一个混合头同时浇注多个模腔，若制件的体积相等，可将各个模围绕注射孔对称布置，保持反应料液流至每个模腔的距离相等。模具浇口附近的分模线必须完全密封。

（4）收缩补偿　和浇注成型的弹性体、泡沫塑料一样，RIM制品在脱模后会有收缩，特别是低密度泡沫的收缩率较大，可达2%～3%。制件尺寸要求高精度时，必须通过试验找出收缩率，并在设计模具时予以补偿。

活动件如顶出销、拉手和导板等处的配合，必须让液体不能透过。

8.3　RIM的原料体系

RIM（包括增强RIM）工艺要求原料体系在室温下黏度低，流动性好；反应活性高，能在室温或中温热化；初期产品强度好，易脱模等。RIM工艺所用的原料及配方体系和其它成型工艺的原料体系不一样。

8.3.1　异氰酸酯化合物

二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）及多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI，粗MDI）蒸气压低、反应活性高，成型周期短，而且脱模时的起始强度高；并且因MDI分子结构对称、每个MDI分子含2个刚性苯环，制得的聚氨酯强度高，因而RIM聚氨酯体系中，几乎都采用MDI系异氰酸酯。但部分改性TDI可与MDI系列产品混合使用。

纯MDI在室温是固体，难以直接使用。一般都是经各种途径进行改性，使之成为液体产品，便于计量和输送。目前应用于RIM工艺的MDI系多异氰酸酯产品列入表8-4之中。

表 8-4　MDI 系列产品特性

类　　别	官能度	用　　途
PAPI(粗 MDI、聚合 MDI)	约 2.7	硬质和半硬泡
氨基甲酸酯改性的 MDI	2.0～2.1	微孔弹性体
碳化二亚胺改性的 MDI	2.0～2.1	微孔弹性体
二氮环丁酮亚胺改性的 MDI	2.15～2.2	微孔弹性体
氨基甲酸酯和二氮环丁酮亚胺改性的 MDI	约 2.1	微孔弹性体

MDI 系列产品中官能度小的异氰酸酯制得的 RIM 聚氨酯制品弹性好，伸长率大，撕裂强度优良，这些改性 MDI 多用于制备微孔聚氨酯弹性体及其它软质、半硬质聚氨酯制品；官能度高的制品硬度大，脱模时间短。一般汽车行业中 RIM 生产的保险杠、方向盘等均使用官能度 2.0～2.1 的液化 MDI 产品，碳化二亚胺改性 MDI 及氨基甲酸酯改性 MDI 最常用；而 RIM 工艺生产的硬质结构泡沫塑料，大多采用官能度为 2.7 的 PAPI。液化改性 MDI 的 NCO 质量分数一般在 23%～31%之间。氨酯改性 MDI 的黏度较碳化二亚胺改性 MDI 的大。有的（半）硬质制品采用 PAPI 与改性 MDI 的混合物。国外有人对 PAPI 与氨基甲酸酯改性 MDI 的混合比例与整皮性能的关系作了研究，表明从 100%使用改性 MDI 到掺混 50%PAPI，制品达到初始强度的时间由 450s 缩短到 50s，硬度稍有增加（从邵 D63 到邵 D67），断裂伸长率由 270%降低到 149%，撕裂强度从 102kN/m 降低到 90kN/m，弯曲模量从 307MPa 增加到 508MPa，热下垂（120℃、1h）从 21mm 增加到 34mm。

国外开发一种聚合物接枝异氰酸酯产品，它是由乙烯基单体，在异氰酸酯化合物体系中自由基引发聚合而成。聚合物接枝异氰酸酯应用于 RIM 中有其特色：相应提高异氰酸酯体系黏度，使之接近聚醚组分的黏度，以利混合均匀，提高制品的机械模量，增加制品的开孔度，并防止制品的二次收缩等。

8.3.2 聚醚

为满足 RIM 工艺的要求，除异氰酸酯化合物之外，还需高反应活性的聚醚或聚酯多元醇相配合。

聚醚多元醇由于其价格低、耐水解、黏度小，因此在 RIM-PU 体系中常被采用。由于反应注射成型的快速反应工艺要求，采用的原料应是高反应活性的，多元醇原料的羟基必须以端伯羟基为主，如高活性聚醚、聚合物接枝改性高活性聚醚、聚酯多元醇、聚丁二烯多元醇。还有一类重要的原料是端氨基聚醚，用于制造 RIM 聚氨酯-脲及 RIM 聚脲。

8.3.2.1 聚醚多元醇

聚醚多元醇在配方中用量较大，其黏度影响活性氢组分的黏度以及与异氰酸酯组分撞击混合的效果，聚醚多元醇黏度小，易于混合均匀。聚醚多元醇的黏度同其官能度有关，一般来说，官能度高的、相对分子质量大的聚醚多元醇黏度较高。多元醇的官能度增大，反应料液的流动性下降，聚合物的交联度增加，初始强度及模量均增大。适度的交联有利于改善制品性能。聚醚的分子量增大，反应时可促进聚合物的微相分离。三官能度聚醚多元醇制成的材料的物理机械性能优于二官能度聚醚多元醇制备的材料。二官能度聚醚多元醇制成的材料的初始强度低，脱模时间长。

20 世纪 70 年代高活性聚醚多元醇的开发为 RIM 的发展缔造了基础。高活性聚醚一般指伯羟基摩尔分数在 70%以上的聚醚多元醇，有的高活性聚醚伯羟基摩尔分数可高达 90%以上。高活性聚醚一般是在聚氧化丙烯的基础上采用环氧乙烷封端聚合而得。伯羟基含量越高，反应活性越高，脱模快。

用于 RIM 工艺的聚醚多元醇一般是高活性聚醚，相对分子质量一般在 2000～7000，官能度为 2～3。中、低模量 RIM 聚氨酯材料（如汽车方向盘及聚氨酯 RIM 微孔材料）一般采用这类长链聚醚多元醇原料。高活性聚醚的反应能力是通常的聚醚多元醇的 3 倍左右。而硬质制品采用高官能度、低分子量的聚醚多元醇。

近年来开发的低不饱和度聚醚多元醇经环氧丙烷封端后也可用于RIM工艺。与普通聚醚相比，相同含量、相同相对分子质量的聚醚可使RIM材料的强度和伸长率有所增加、耐热性改善，且吸水率下降。

为了增加制品的硬度，和制造高承载软质聚氨酯泡沫一样，RIM可采用高熔点聚合物微粒改性聚醚多元醇，即所谓的聚醚分散液，聚合物微粒起有机填料作用，具有增强作用，提高制品的模量。这类聚合物改性聚醚多元醇包括：丙烯腈-苯乙烯接枝改性聚醚多元醇（聚合物多元醇，简称POP）；聚脲改性聚醚多元醇(PHD多元醇)；还有异氰酸酯同烷基酸胺原位反应生成的聚醚多元醇（PIPA多元醇)。这些聚醚分散液是在高活性聚醚的基础上进行改性的，以保证多元醇的高反应活性。配方中使用聚合物接枝聚醚（POP）和PHD多元醇还能增加制品的开孔率，减少收缩等。但是这两种聚醚的黏度较大，同时还相应降低伸长率和冲击强度，因此只能少量与高活性聚醚多元醇掺合，一般用量在20%～40%之间。表8-5为聚合物多元醇（POP）用量对RIM聚氨酯物性的影响，在该体系中POP的掺入减少了扩链剂EG的用量，总的来说性能变化不大。

表8-5　聚合物多元醇用量对聚氨酯物性的影响

POP/PPG	0/100	20/80	40/60	60/40
EG用量	20	19	18	17
到达初始强度的时间/s	255	220	210	165
邵D硬度	63	63	64	63
50%模量/MPa	15.1	15.7	16.0	15.8
拉伸强度/MPa	23.7	23.9	23.8	23.1
断裂伸长率/%	190	184	193	191
撕裂强度/(kN/m)	95	98	103	98
弯曲模量/MPa	313	223	328	333
热下垂(120℃,1h)/mm	15	14	13	14

聚丁二烯多元醇价贵、但 RIM-PU 制品的耐油性、耐挠曲性相应提高。

氨基改性的聚醚多元醇，由于端基的羟基部分被氨基取代，致使其反应活性大幅度提高，从而可大大缩短反应固化时间，减少生产周期，达到瞬间固化、快速脱模的目的。

总之，不同聚醚多元醇有不同的特性，要根据制品的特性和工艺要求，可分别使用。

8.3.2.2　端胺基聚醚

端胺基聚醚是由相应的聚醚多元醇经还原氨化制备，可以是部分羟基被氨基取代的聚醚，是一种反应活性比高活性聚醚多元醇高的聚醚。端胺基聚醚同异氰酸酯反应生成聚脲 RIM。

由于伯胺基的反应活性极大，配方中无需使用催化剂就可大大缩短凝胶时间，快速脱模，缩短生产周期。但某些常用 RIM 机组不能适应伯胺基极快的反应速度，为此 BASF 等公司开发了酮亚胺聚醚及仲胺聚醚。

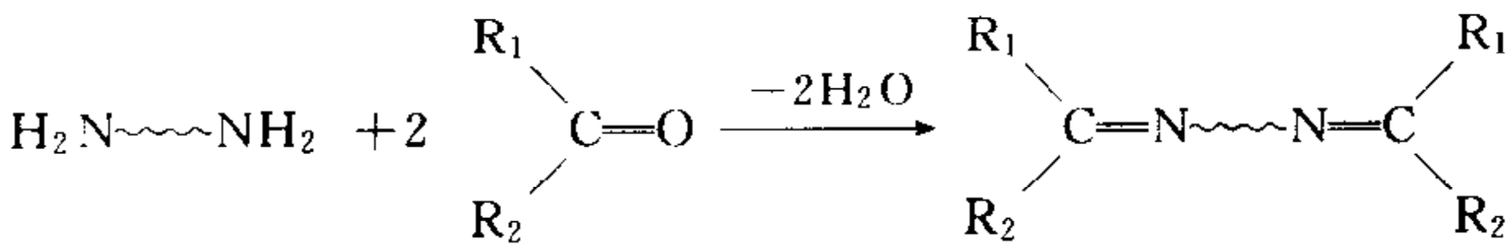
亚胺基聚醚及仲胺基聚醚的反应活性比端基聚醚有所降低，特别是酮亚胺聚醚的诱导期较长，有利于充模过程的平稳进行。用酮亚胺聚醚（25℃下黏度约 270mPa·s，NH 胺值 56mgKOH/g）制备的聚脲-酰胺 RIM 材料及用仲胺聚醚（25℃下黏度约 250～480mPa·s）制备的聚脲 RIM 材料都具有良好的物理机械性能。表 8-6 表示在改性 MDI、聚醚多元醇、EG 扩链剂的 RIM 体系中加入少量聚醚二胺前后物性变化。由表 8-6 可见，加入聚醚二胺之后，由于脲的生成促进聚氨酯硬链段的结晶，改进了制品的热性能。

表 8-6　RIM 体系中加入少量聚醚二胺后的效果

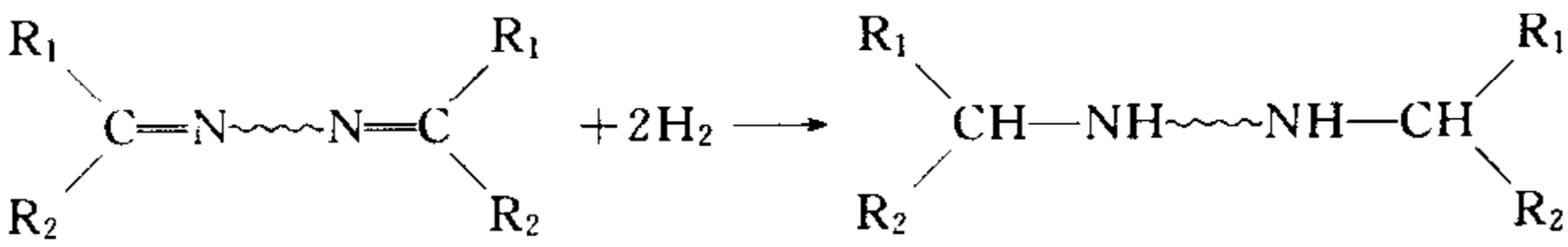
	未添加聚醚二胺		添加聚醚二胺	
	退火前	退火后	退火前	退火后
弯曲模量/MPa	134	124	214	207
伸长率/%	188	255	150	250
Izod 冲击试验	不断裂	不断裂	不断裂	不断裂
热下垂(120℃,1h)/mm	18	13	10	13

续表

	未添加聚醚二胺		添加聚醚二胺	
	退火前	退火后	退火前	退火后
含 EG 用量 30 份的性能				
弯曲模量/MPa	413	400	617	599
伸长率/%	122	172	100	214
Izod 冲击强度/(J/m)	287	314	650	705
热下垂(120℃,1h)/mm	8	5	5	2.5



酮亚胺聚醚



仲胺聚醚

8.3.3 助剂

8.3.3.1 扩链剂或交联剂

扩链剂及交联剂与异氰酸酯反应，构成聚氨酯（脲）的刚性链段即“硬段”，对 RIM 制品的成型工艺、制品物性等均起着非常重要的作用。增加刚性的链段量可提高刚性、耐热性及尺寸稳定性。但一旦超过限度后，聚合体易产生脆性破坏。

RIM 体系的扩链剂及交联剂品种很多，有小分子二醇及多元醇类、醇胺类、低分子量脂肪族聚氧化乙烯醚多元醇、脂肪胺聚醚、芳香族胺醚类、芳香族二胺类等。

常用的扩链剂有小分子二元醇如乙二醇、一缩二乙二醇（二甘醇）、1,4-丁二醇、丙二醇等。小分子三元醇交联剂有三羟甲基丙烷、甘油等。低分子量烷醇胺类交联剂有三乙醇胺、二乙醇胺等。

以小分子多元醇或醇胺为起始剂与氧化乙烯聚合而得的相对分

子质量在 400 以下的低黏度多元醇可用作 RIM 半硬泡等配方的交联剂；以苯胺、甲苯二胺与氧化乙烯加成而得的低分子量芳香族多元醇活性高，也可用于 RIM 微孔弹性体、半硬泡等配方。

RIM 常用的芳香族二胺扩链剂有 3,5-二乙基甲苯二胺（DETDA，商品牌号为 Ethacure 100）、3,5-二甲硫基甲苯二胺（DMTDA，商品牌号 Ethacure 300）等。这两种扩链剂都是液态位阻型芳香族二胺，其中 DETDA 与 NCO 的反应速度比 DMTDA 快数倍，比 MOCA 快约 30 倍，在聚氨酯领域主要用于 RIM 工艺。DETDA 制备的 RIM 聚氨酯脲在脱模时有较大的撕裂强度，脱模成品率高，后膨胀小，并提高制品强度、耐低温冲击性和耐热性。有研究表明，随着多元醇组分中 DETDA 质量分数的增加，凝胶时间由 9s 缩短到 2.5s，制品硬度增加，拉伸强度、弯曲模量增加，耐热性能提高（热下垂由 7.0mm 下降到 0.7mm），但伸长率下降，制品收缩率稍有增加。

二元醇与芳香族二胺对 RIM 成型工艺性能及材料物性的影响见表 8-7。二胺扩链，形成聚氨酯脲或聚脲，材料性能比二醇扩链的聚氨酯高，但芳香族二胺如 DETDA 的价格比丁二醇等贵得多。

表 8-7　二元醇与芳香族二胺对 RIM 性能的影响

比较项目	脱模周期	初始强度	成型难易	耐热性	温度依赖性
二醇	长	小	容易	差	大
二胺	短	大	难	好	小

注：温度依赖性以－30℃与室温的弯曲模量的比值表征。

为了获得较好的工艺性能、脱模性能及优良的物理机械性能，可选用混合扩链剂。

8.3.3.2　催化剂

在 RIM 聚氨酯体系中，若无催化剂存在，多元醇与异氰酸酯的反应速度不能满足 RIM 的快速凝胶和脱模的工艺要求。因此，在 RIM 聚氨酯及 RIM 聚氨酯脲配方常采用催化剂加速体系的反应速度。

PU体系用的叔胺类催化剂及有机锡类催化剂，也是RIM PU体系中常用催化剂。在RIM体系最常用的叔胺催化剂是三亚乙基二胺（TEDA），最常用的有机锡催化剂是二月桂酸二丁基锡(DBTDL)。这两种催化剂可分别单独使用或共同使用。

在聚氨酯RIM体系中催化剂用量比一般聚氨酯弹性体所用的催化剂用量要大，反应速度快，需考虑催化剂对制品性能的影响。催化剂的用量过大时，反应太快，不易控制，注射时的黏度增加快，可能影响充模。

以原料在模具内的流动而言，胺系比锡系催化剂优良。因为胺催化发泡反应能力较有机锡的大，仅用胺催化体系的制品密度比有机锡催化的小。

锡系催化剂能有效地提高制品的起始强度，脱模时间短。一般来说，在一定限度内，拉伸强度和伸长率随有机锡用量增加而稍有增加，但反应混合物在模腔中的流动性相对较差，过多又容易使制品发生凹痕。

所以有机锡与叔胺催化剂一般配合使用，可发挥协同作用，获得良好的扩链反应和交联反应平衡。

8.3.3.3　发泡剂

适合RIM用的发泡剂有物理发泡剂卤代烷烃和化学发泡剂水。物理发泡剂有CFC-11、二氯甲烷、HCFC-141b等。物理发泡剂可以与水混合使用。发泡剂的用量与制品的性能要求有关。一般保险杠、防护板等微孔弹性体的物理发泡剂用量约为多元醇用量的5%；方向盘、阻流板等设计密度为0.5～0.8g/cm^{3}的半软质整皮泡沫塑料，其发泡剂的用量约10%～20%。

采用RIM工艺制造泡沫塑料制品时，与常规聚氨酯泡沫塑料制造方法类似，一般需要采用物理发泡剂。反应放出的热量使黏流态物料中的发泡剂汽化，这样在整个反应体系中存在着液相和气相。表皮的形成主要受模具温度和模塑压力的影响。在模具的中心部位，温度较高，有利于形成气态，产生泡孔；靠近模具表面的反应物，由于温度低，其压力使得体系所含的发泡剂成液态，反应混

合物固化而形成无气体的固态，这就是表皮。

由于 CFC 取代的要求，近年来国内外采用烷烃类、HCFC 类、HFC 类发泡剂以及仅以水为聚氨酯泡沫塑料的发泡剂。采用传统的整皮泡沫配方，若改用水作发泡剂时，不能获得皮层密实的整皮泡沫。采用特殊的原料，特别是选用特殊的催化体系，是可以获得性能良好的全水发泡整皮泡沫制品的。

8.3.3.4　脱模剂

由于聚氨酯对金属等材料的黏附性较强，生产聚氨酯模塑制品时一般需用脱模剂，RIM 工艺也不例外。RIM 工艺的脱模剂有外脱模剂和内脱模剂两类。

目前常用的外脱模剂是石蜡和有机硅脱模剂。可配成溶液，便于经济地涂覆模具。也可使用聚乙烯蜡的 2%～10%烃类溶液作汽车保险杠等 RIM 聚氨酯材料的外脱模剂。如果制件有涂漆要求，需慎用有机硅系脱模剂，否则可引起不能整体涂覆。

为了适应提高生产效率的要求，内脱模剂作为 RIM 聚氨酯（脲）的重要助剂被开发。内脱模剂是加到配方中的起脱模作用的助剂，在聚氨酯成型过程可部分迁移到制品表面而起隔离作用。最初开发的内脱模剂有含活性有机基团的聚硅氧烷化合物，已在世界范围普遍使用。中间为脂肪酸聚酯长链段，端基为羟基聚醚、端胺基聚醚的高分子化合物，高级脂肪醇或胺与氧化乙烯的加成物（非离子型表面活性剂）等也是常用的内脱模剂。硬脂酸锌属于非反应性内脱模剂。

8.3.3.5　匀泡剂和着色剂

聚氨酯泡沫塑料配方体系中所用的有机硅匀泡剂，一般同样适合于 RIM-PU 体系。由于 RIM 原料中聚醚组分是多种成分混合而成，所以要求匀泡剂耐水解、贮藏稳定。所用的表面活性剂不仅应控制泡孔的尺寸和开孔，使之稳定；而且还应降低表面阻力，有助于液体的流动性。匀泡剂对泡沫塑料制品中泡孔的开孔性有较大影响，而开孔率较高的泡沫塑料具有良好的尺寸稳定性，不易收缩。

RIM-PU 制品的着色剂，一般都是由颜料与聚醚多元醇先炼研成色浆，再根据制品的色泽要求配合使用。如保险杠是用炭黑作着色剂，将炭黑与一定量的抗氧剂、紫外线吸收剂等炼研成浆料后使用。

8.4 增强 RIM 工艺及聚氨酯制品

为了改善 RIM 聚氨酯制品的刚性，提高耐热性能，降低线热膨胀系数和降低成本，人们采用增强材料掺入液体原料体系，此工艺即为增强 RIM（简称 RRIM）工艺。

8.4.1 RRIM 工艺及聚氨酯材料的特点

8.4.1.1 RRIM 的发展背景

汽车部件是 RIM 聚氨酯制品最重要的应用领域。RIM 聚氨酯是一种轻质材料，其工艺和性能的优越性使得人们尝试把硬质的 RIM 聚氨酯代替金属部件，满足汽车轻量化、减少能耗的要求。但未增强的 RIM 聚氨酯（包括聚脲）在强度、刚性、耐热性、热膨胀系数等方面存在不足，不能代替金属部件。未增强的 RIM 聚氨酯（脲）制品，虽然可通过改进化学原料以提高制品弯曲模量及其它性能，但性能的改善程度有限。例如通过增加扩链剂和异氰酸酯用量（即增加硬段含量）、采用接枝聚醚等方法，虽然可提高材料的硬度，但耐热性仍不足，温度升高时制件可能发生变形，况且成本增加。并且黏度增加，造成操作上的问题。RIM 聚氨酯（脲）的热膨胀系数是钢的 10 倍以上，由于聚氨酯与金属的膨胀系数相差太大，普通 RIM 聚氨酯部件不能与钢质或铝质部件装配，不能用作诸如汽车车门、车身板等汽车外部件。

为满足汽车部件等对弯曲模量及尺寸稳定性等性能的特殊要求，在 RIM 基础上逐步完善并发展了增强反应注射成型（简称 RRIM 或 R-RIM）工艺。增强反应注射成型是在 RIM 聚氨酯中以不同方式混合各种增强材料，从而强化制品性能的一种反应注射成型工艺。

8.4.1.2 RRIM 与 RIM 聚氨酯的比较

RRIM 技术是把纤维增强聚合物技术与反应注射成型技术相结合而成的，可把增强材料（填料）加到 RIM 原料中的任一个组分，工艺步骤与 RIM 相似。RRIM 不仅保持有 RIM 工艺的基本优点，同时又赋予聚氨酯制品许多优良特性。后来出现了长纤维网毡增强 RIM 工艺，即结构型增强 RIM 工艺（SRIM）；RRIM 一般就专指是在液态原料组分中加入细碎纤维状或片状填料的增强 RIM 工艺。

在 RIM-PU 中加入高模量填料后，降低了材料的热膨胀系数，大幅度提高弯曲模量，改进了材料对外界温度变化的敏感性及热下垂性，耐温可达 163℃，并在－30℃下仍有很好的抗冲击性能。另外，RRIM-PU 可以代替 SMC 材料，它比 SMC 材料轻而冲击强度又较高，并且 RIM 加工的制品表面不易损坏。

未增强的 RIM 聚氨酯的弯曲模量一般在 200～700MPa 范围，热变形温度在 90℃左右，线膨胀系数为 $(150\sim180)\times10^{-6}/K$；细碎玻纤增强聚氨酯（脲）的弯曲模量一般可达 800～1800MPa，热变形温度约 120～180℃，膨胀系数 $(35\sim70)\times10^{-6}/K$；而网毡增强聚氨酯的弯曲模量更高，一般可达 3000～12000MPa，热变形温度约 160～220℃，膨胀系数在 $(20\sim30)\times10^{-6}/K$。可见，增强材料对制品性能的提高是非常明显的。RRIM 制品的模量高，硬度高，更可贵的是其热膨胀系数接近铝和钢质部件 $(11\times10^{-6}/K)$ 水平，解决了机械部件装配上的难题。

与 RIM 聚氨酯（脲）相比，RRIM（包括 SRIM）具有下列性能：

① 弯曲模量明显提高，压缩强度大为提高，耐热性能大幅度改善；

② 脱模时收缩性、热膨胀系数、温度敏感性大大下降；

③ 改善了制品的耐化学品性能，可赋予制件某些电性能；

④ 伸长率大幅度降低。硬度和拉伸强度变化不大或稍有增加；

⑤ 碎纤维增强的 RRIM 材料抗冲击性能下降，长玻纤增强的制品抗冲击性增加。

表 8-8 是增强与未增强 RIM 聚氨酯的性能比较。

表 8-8　RRIM 与 RIM 材料的典型性能

性　　能	未增强的 RIM		增强的高模量 RIM
	低模量	高模量	
密度/(kg/m³)	960～1040	990～1040	1120～1220
邵 D 硬度	50～55	65～70	69～76
拉伸强度/MPa	17～24	29～35	＞35
伸长率/%	1175～340	75～105	17～20
弯曲模量/MPa			
－29℃	410～550	1450～1800	2000～2800
22～25℃	130～207	860～900	1400～2000
66～70℃	55～124	275～520	620～650
热下垂/mm	7.5～13	7.5～13	2.5

注：增强 RIM 材料含 20%锤磨玻璃纤维（1.6mm 筛分规格）；热下垂为 100mm 长悬臂弯度试验 120℃，1h。

而汽车的外部件对性能的要求包括：质轻，足够的强度和硬度；耐冲击；尺寸稳定性好；低模塑收缩率；耐热，能经受高温上漆；着色性好；耐久性好；耐水、耐溶剂和耐化学品；表面硬度高。

鉴于增强模塑工艺的上述优点，并且 RIM 工艺可制造大件复杂制品，故 RRIM 从 20 世纪 80 年代以来发展很快，目前在国内外 RIM 聚氨酯（脲）制品中，RRIM 材料占 50%以上。

8.4.2　增强材料及其对 RRIM 制品性能的影响

8.4.2.1　增强材料

作 RIM-PU 制品的增强材料是关键所在，也是 RRIM-PU 制品有优异物性的核心。增强材料是一类特殊的填料，对材料强度具有良好的强化效果。RIM 体系要求增强材料具有以下特点：与液态原料相溶性好，可充分分散；使原料黏度的增加少；不会使成型

物表面的平滑性明显下降；增强材料本身密度不大。

常用的增强材料有玻璃纤维、片状玻璃、云母片及硅灰石等，还有天然植物纤维、尼龙纤维、聚酯纤维、微细金属丝、矿物纤维、炭黑等。玻璃纤维材料有锤磨玻璃纤维、短切玻璃纤维及玻璃纤维网垫三类。

锤磨玻璃纤维是将长玻璃纤维经锤磨粉碎后的粉末状短纤维填料，用筛孔尺寸分别为 1/32、1/16、1/4in 的筛网筛分成不同的规格，单丝直径一般在 15μm 左右。这种玻纤是常用的增强材料，对黏度的影响不大，增强效果好，对成型品的表面平滑性影响较小。其中 1.6mm（1/16in）规格的锤磨玻璃纤维最常用，其长度范围为 0.01～1.0mm（大多数在 0.2～0.3mm 范围），在料液中的用量一般在 30%以内，可获得机械设备及制品所要求的“A 级”抛光表面。

短切玻璃纤维是切断成一定长度（如 1.5mm、3.0mm、6mm 等）的玻璃纤维，直径 10～20μm，易造成制品表面粗糙。

硅灰石是纤维状晶体矿物填料，长径比为 10～15。片状增强材料特别是片状玻璃制的材料表面平整。

片状玻璃尺寸为 0.3～3.2mm、片厚 33～37μm，增强产品的各向异性小，但其抗冲性能比纤维增强的差。

玻璃纤维及片状玻璃的密度约 2.54g/cm^3，云母 2.9g/cm^3，硅灰石 2.8g/cm^3。

单一填料增强的制品性能受到一定限制。如将锤碎玻璃纤维和玻璃纤维短束并用，可提高制品大多数性能。如在锤碎玻璃纤维中加入 15%～20%的玻璃纤维短束，可改进冲击强度。

上述填料是预先分散在液体原料中。还有一类增强方法是将长纤维制成毡、网或其它形状，预先配置在模具中，可制得有较高纤维含量的增强材料，制品的弯曲模量很高。将在后面叙述。

8.4.2.2　增强填料对制造工艺的影响

在聚氨酯料液中添加增强填料，导致料液黏度明显增大。纤维状填料，特别是较长的纤维材料对黏度的影响比较大。例如，有试

验表明：在黏度为 200mPa·s 的聚醚多元醇中加入质量分数为 38%的 1.6mm 长的锤磨玻纤后，室温低剪切速率下的黏度达 50 Pa·s；加入 38%的片状玻璃（0.4mm）后，黏度高达 600Pa·s；加入 28% 200 目的云母粉，黏度约为 50Pa·s；加入 9.3%的短切玻纤和 18.7%的锤磨玻纤后，黏度高达 2500Pa·s 左右。高剪切速率下的黏度比低剪切速率的小。

因为物料黏度的关系，增强填料的用量受到限制。短切玻璃纤维在制品中的用量为 5%～6%或更少，锤磨玻璃纤维用量不超过 30%。为了便于输送，常升高料液温度来降低混合体系物料黏度。

增强填料可与低黏度异氰酸酯组分混合，这样达到 A、B 组分黏度差别小。— RRIM 聚氨酯配方如下：

聚醚三醇	100 份
乙二醇	40 份
三亚乙基二胺	0.5 份
BYK W 980	0.05 份
二月桂酸二丁基锡	0.06 份
碎玻璃纤维与异氰酸酯 Isonate 181 混合物	50 份

RRIM 工艺与 RIM 工艺最大区别是原液中含有增强材料，高速运动的玻璃纤维对输送泵、混合头有磨损。另外，由于玻璃纤维的密度比料液的大，混入玻纤的料液静置时玻纤易沉积，需不停地缓慢搅拌。

为了克服增强填料引起的黏度显著增加和磨损设备这两个问题，RRIM 成型设备某些部件与普通 RIM 设备不一样。RRIM 装置与普通 RIM 装置有以下区别。

① 不用高压泵而用活塞计量直接输送物料。

② 凡输送含玻纤物料的管道及部件必须使用耐磨性好的材料。混合头中主要磨损部位应加入淬硬的嵌件。

③ 为了防止填料堵塞管道，管道要光滑笔直，以减少循环管线中的流通障碍。

④ 为了防止纤维在管道中沉淀，尽量少用弯管接头。

RRIM 工艺与 RIM 工艺相似，但由于物性性状及设备不同，工艺参数也不尽相同。

8.4.2.3　增强填料对制品物性的影响

如上所述，增强材料使得聚氨酯的弯曲强度、耐热性、线膨胀系数和收缩率等性能显著改善。增强 RIM 制品性能的影响因素有增强材料的形状、用量等。

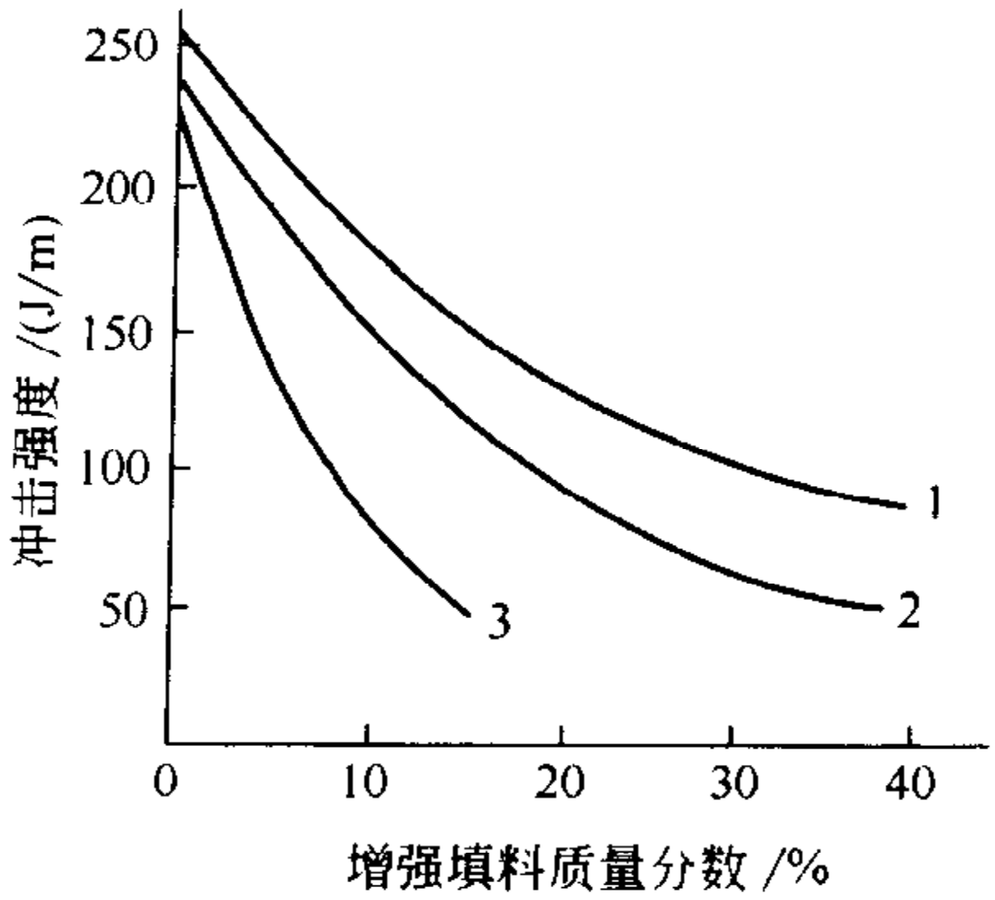


图 8-3　增强填料对 RRIM 材料冲击强度的影响

1—1.6mm 锤磨玻璃纤维；2—硅灰石；3—云母

（1）增强材料的种类　短切玻璃纤维的增强效果比锤磨玻璃纤维大，但前者使体系黏度上升的幅度比后者更大，添加量受到限制。片状玻璃比锤磨玻璃纤维的增强效果好。在相同的锤磨玻璃纤维用量，长玻璃纤维比短玻璃纤维增强效果好。硅灰石、云母的增强效果也比锤磨玻璃纤维的效果好，但制品抗冲击性能比锤磨玻璃纤维增强的差（见图8-3）。锤磨玻璃纤维对 RRIM 聚氨酯的耐热性有较好的改善效果，较硅灰石优。

（2）增强材料的用量　由于玻璃纤维、云母等增强填料的密度较大，制品的密度随增强材料的用量增加而增大。随增强材料用量增加，RRIM 聚氨酯的弯曲模量增大。冲击强度随增强材料的用量增加而降低，拉伸强度、抗撕裂性能略有改善。断裂伸长率随增强填料的增加而急剧下降。材料的硬度随增强材料的用量增加而增加的幅度较小。耐热性能随增强填料的增加而提高，表现在热变形温度上升、悬臂热下垂数值下降。线性膨胀系数随增强填料添加量的增加而下降。

制品从模具中取出后的收缩随着增强填料含量增加而减小。未增强高模量 PU 制品在熟化和冷却会收缩 1.2%～1.4%，以后还会慢慢收缩。在锤碎玻璃纤维增加到 30%时，收缩率可降至最小

值 0.2%。

一种 RIM 聚氨酯从模具取出后受冷收缩率在 1.1%左右，加入 30%的锤磨玻纤后收缩率降为 0.2%。

表 8-9 表明了制品中的玻璃纤维含量对增强聚氨酯性能的影响。

表 8-9　玻纤含量对一般制品性能的影响

玻璃纤维质量分数/%	0	10	20	30
热膨胀系数/($\times10^{-6}$/K)	73	47	24.4	23.1
弯曲模量/MPa	770	980	1750	2240
拉伸强度/MPa	31.5	33.6	43.4	47.6
伸长率/%	98	36	24	23
收缩率/%	1.5	0.9	0.38	0.20
热下垂(160℃)/mm	22.8	14.2	5.0	4.5

表 8-10 为片状玻璃用量对 RRIM 聚脲材料性能的影响。

表 8-10　RRIM 聚脲中片状玻璃的质量分数与性能的关系

质量分数/%	0	10	15	20	25
密度/(g/cm^3)	1.06	1.13	1.15	1.21	1.23
弯曲模量(25℃)/MPa	540	810	1030	1630	1860
弯曲模量比(−29/70℃)	3.0	3.1	3.8	2.9	2.4
拉伸强度/MPa	24	22	24	33	28
伸长率/%	180	88	47	30	22
Izod 冲击强度/(J/m)	590	210	200	180	150
热下垂/mm					
135℃	15	14	6	5	3.8
163℃	—	56	23	10	9.7

注：Dow 化学公司的 Spectrium HF 料液，用 0.4mm 的片状玻璃增强，异氰酸酯指数 103，模温 71℃，121℃后熟化 60min。

（3）偶联剂对性能的影响　研究表明，对一定的 PU 体系而言，玻璃纤维的增强效应主要取决于两个因素：玻璃纤维的表面积及玻纤表面与聚氨酯原料的粘接性。为提高增强材料与 PU 的粘接性，一般都需对增强材料的表面进行处理，处理剂常用硅烷系偶联剂和钛酸酯系偶联剂。

与未处理的玻璃纤维相比，用偶联剂处理后的玻璃纤维，可改善玻璃纤维与聚醚的相容性，使增强材料在物料中充分润湿，使混合料液黏度下降，改善流动性能，使其很好地与聚合物结合，从而提高增强效果。不含偶联剂的玻璃纤维在聚醚体系中的相容性差，体系黏度大。如在 25℃玻璃纤维质量分数为 25%的聚醚体系中，经过偶联剂处理和未经处理的玻璃纤维填充的物料黏度分别为 2.9 Pa·s和 3.45Pa·s。用偶联剂处理，还可增加填加料的分散性，从而提高增强填料用量，同时改善作业性。

表 8-11 为使用钛酸酯系偶联剂时对 RIM 材料的物性改善效果。

表 8-11　锤磨玻璃纤维经表面处理后的物性改善效果

项　　目	未　处　理	钛酸酯偶联剂处理
拉伸强度/MPa	33.7	39.1
伸长率/%	12	16
弯曲模量/MPa		
0℃	1719	1229
25℃	768	858
71℃	560	456
悬臂梁冲击强度(J/m)	145	267
邵 D 硬度	80	83
相对密度	1.45	1.39

注：填料使用 1.6mm 磨断玻璃纤维，在多元醇中质量分数为 40%。

市售的锤磨玻璃纤维一般已经过偶联剂处理。

（4）增强材料对制品表面及各向异性的影响　添加细碎增强填料一般会使聚氨酯材料的表面光洁度下降，影响制件表观质量。因

此选择增强材料时需考虑其影响。

在使用纤维状增强材料时，RRIM 制品中存在着各向异性。增强材料会随着模内液态物料的流动方向产生纤维定向，其结果将会导致在与原料流动平行方向上强化效果大，物理性能好；而在与原料流动垂直方向上强化效果小。而云母或片状玻璃纤维增强所制得的 RRIM 材料，各向异性比较小。

8.4.3 SRIM 聚氨酯

汽车等工业需要的结构复合材料要求具有高弯曲模量、高变形温度、高冲击强度、低破裂和低线性膨胀系数。

短玻璃纤维等增强填料用量增加可以提高模量，但冲击强度明显下降，各向异性明显；而且增强填料用量大则黏度增加过高，操作困难。因而锤磨玻纤用量受限，短切玻璃纤维用量更少。

为克服上述问题，人们开发了玻璃纤维毡网类增强工艺，即结构反应注射成型（SRIM），又称网毡模塑 RIM（MMRIM）。采用这种高性能复合材料生产工艺，增强材料的使用量可大幅度增加。SRIM 材料弯曲模量比 RRIM 材料大，可高于 10000MPa。

这类材料的特点可显著提高材料的抗冲击性能，冲击强度随玻纤用量的增加而增加。

SRIM 工艺制造增强聚氨酯材料，先在模具中铺垫长玻纤网垫或预制的具有制件形状的玻纤网增强骨架，再浇注混合物料。SRIM 要求反应料液的黏度尽可能低，以便顺利穿过纤维层并均匀分布于纤维之间。一般要求室温下组分的黏度在 75～600mPa·s 之间，异氰酸酯组分的黏度 20～200mPa·s，充模过程中尽可能保持反应料液的黏度不增大或增加极少，同时在充模后能快速固化，缩短脱模时间。

SRIM 常选用树脂体系是聚氨酯，若是高温成型时则选用聚异氰脲酸酯体系。聚脲体系因黏度较大、体系反应速度快、反应料液难于均匀穿过纤维增强层，而不采用 SRIM 增强工艺。

SRIM 聚氨酯时可用开模、半开模或闭模浇注，制成不同密度

（低至 150～200kg/m³，高至 1500kg/m³ 以上）的制品和不同用途的制件。开模浇注时反应料液由模的下半部注入，在反应料液发泡前闭模，然后反应成型、脱模。优点是反应料液预先均匀分布于模腔内，适宜于制备面积大的低密度大型制品；缺点是反应料液在模中的停留时间长，一般为 90～180s。闭模浇注对反应料液的流动性要求高，反应料液在模中的停留时间缩短至 50～90s，充填过程条件固定，一般制造密度大于 400kg/m³ 的制品。

德国 Bayer、Hennecke 等公司开发了采用天然纤维（如亚麻、剑麻）网毡与聚氨酯组合料模压薄壁汽车制件，以替代玻璃纤维增强聚氨酯制品的新型工艺。该工艺采用质量分数 35%～45%的聚氨酯与 55%～65%天然纤维（例如亚麻和剑麻），生产具有高冲击强度的轻质、薄壁部件。生产中，干燥的天然纤维网毡输送到涂覆间，由带特殊混合头的高压计量装置在几秒钟内将两面全部用 PU 组合喷湿。Hennecke 公司提供的 Nafpur Tec 工艺使聚氨酯组合料精确计量并尽可能薄地洒在纤维毡上。随后湿天然纤维毡放到加热模具中，加压加热模塑。模塑时间在 45～60s。Bayer 公司开发了专用混合料 Baypreg。一种由亚麻与剑麻混合物作为增强材料的薄壁制品中聚氨酯质量分数为 40%，性能如下：密度 700～750kg/m³，壁厚 1.7～2.0mm，单位面积质量 1350g/m²，弯曲模量 3400MPa，弯曲强度约 30MPa，冲击强度 15kJ/m²，线膨胀系数$<20\times10^{-6}$/K。

天然纤维增强的优点有：减轻制品质量，符合汽车轻量化发展趋势；成本较低；对今后制品的回收有利。当复合材料中 PU 质量分数在 45%以内时，制品具有气体渗透性，可与装饰材料层进行真空层压复合而无需在制件上开孔。在欧洲与北美，Nafpur Tec 已商品化，在奔驰、奥迪轿车上用于车门板，在宝马车上用作备用轮胎罩，还用于遮阳板、行李架等。

8.4.4 LFI 工艺

近年来，在增强反应注射成型工艺中，开发了一种新型的长纤

维增强聚氨酯反应注射成型工艺——LFI，该工艺克服细碎增强材料增强工艺（RRIM）物料黏度大、制品冲击强度差的缺点，也不存在预制纤维毡增强工艺（SRIM）需手工放置、加工费用高、增强纤维分布不易均匀等问题。

该加工方法是：在浇注的同时，在高压浇注机混合头附近用切碎机将很长的玻璃纤维粗纱切割成长度为 1.0～10cm 的分散的短纤维，这些纤维在聚氨酯物料注入到模具中之前在混料腔内被料液浸润，一同进入模具，经化学反应固化成型，制得玻璃纤维增强聚氨酯制品。纤维可从 L 形混合头的顶部输送至混料腔，纤维与聚氨酯料液混合，向混料腔的下部流动，注入模具。通常有一个实心的自清洁活塞位于腔内。

LFI 工艺制得的增强聚氨酯（脲）制品的性能优于预制垫工艺。与原先所采用的在模具内预先放置玻璃纤维垫方法相比，生产周期可缩短，如从 3min 缩短到 1min。这种技术的另一大优点在于其加工经济性。由于纤维粗纱成本比用于传统 SRIM 工艺的玻璃纤维垫低一半左右，同时减少了将纤维网毡置入模具的劳动力费用，可减少废料，这些因素的综合使整个生产成本降低。用长纤维工艺一般可节省费用 15%～20%。采用长纤维增强注射技术生产的 RIM 材料密度范围为 0.5～1.6g/cm^3。在生产的部件中，玻璃纤维的质量分数可以从百分之几高达 50%以上。

目前 Krauss Maffei、Hennecke 和 Cannon 公司可提供 LFI 成形法的生产设备。各公司聚氨酯原料与纤维混合装置不尽相同，Krauss-Maffei 公司及 Hennecks 公司刚开始开发的长纤维增强工艺，是在料液离开混合头时将纤维射入料流的。Cannon 公司的 Interwet 工艺中，切断的长纤维与紊流的液体组分在改进的 L 形混合头内混合。此混合头有两个圆筒状的混合室，其中较小的混合室把聚氨酯料液加到与其成 90°放置的大卸料室，纤维通过第二个室顶部的大漏斗加入，如此纤维可完全湿润，能制造填料含量最高达 40%的部件。除了长纤维，还可在泡沫料中使用非纤维状填料，如碎片状泡沫、碎软木、木屑。这种混合头体积小，混合头可变速，

能把聚氨酯-纤维混合物注满整个模具，这也是该工艺的关键。生产具有 PVC 内衬的聚氨酯汽车内部门板，出料量为 140g/s、浇注时间为 5s。

表 8-12 为采用 Huntsman 公司开发的专用聚氨酯原料体系 Fiberim 和 LFI 成型技术与采用传统的纤维网垫置入技术生产的低密度 SRIM（LD-SRIM）车门板的性能比较。

表 8-12　使用 LFI 增强技术与传统技术 LD-SRIM 聚氨酯脲物理性能比较

加工方法及玻璃纤维长度	现场切段长玻璃纤维/50mm			传统玻璃纤维毡垫	
玻纤质量分数/%	19	22	28	16	23
密度/(g/cm^3)	0.63	0.65	0.63	0.62	0.66
弯曲模量/MPa	1646	2050	3324	1605	2176
拉伸强度/MPa	15	19	37	16	23

8.5　RIM 聚氨酯配方及制品性能

自 RIM-PU 开发以来，首先在建筑及汽车工业获得广泛的应用。随着化学体系和配方的改变，可分别生产出微孔聚氨酯弹性泡沫、硬质和半硬质泡沫塑料。目前最有价值的是聚氨酯结构泡沫、低模量和高模量微孔 PU 弹性体及 RRIM 制品。

下面举例介绍几种 RIM 聚氨酯体系。

8.5.1　硬质 RIM 聚氨酯及结构泡沫塑料

RIM 和增强 RIM 聚氨酯材料的密度一般在 300～1120kg/m^3 之间。密度低于 1000kg/m^3 的硬质 RIM、RRIM 及 SRIM 聚氨酯材料是常用的结构材料，密度一般在 350～700kg/m^3，相对于密度在 1g/cm^3 左右的 RIM 聚氨酯材料而言是低密度 RIM 聚氨酯泡沫塑料，相对于普通硬质泡沫塑料而言是高密度硬质聚氨酯泡沫塑料。通常 RIM 聚氨酯材料外表层结实平滑，可同时形成低密度多层结构的泡沫芯，属于整皮硬质 PU 泡沫塑料。与普通硬质泡沫塑料相比，结构泡沫塑料有较好的韧性。

RIM-PU 结构泡沫是 RIM 产品出现较早的品种之一。PU 结构泡沫与其它塑料相比，设备费用低、对产量小和多品种生产有较大优越性，其性能要求随不同的用途而异。一般应考虑弯曲强度、抗冲击性、耐热性、阻燃性和涂覆性等。用于某些有特殊要求的机器时，还应具备防静电和电磁波屏蔽作用。

RIM-PU 结构泡沫的原料体系，可以是仍以 PU 硬质泡沫塑料的原料为基础，稍做调整即可。如聚醚多元醇也是要求官能度大于 3 的高羟值聚醚，异氰酸酯也是以聚合 MDI 为主。

改变聚醚品种、规格以及异氰酸酯的条件，可分别制成不同特性的 RIM-PU 结构泡沫。其典型物性如表 8-13 所示。

表 8-13　几种 RIM 聚氨酯结构泡沫典型物性

性　能	DRE101		DRE126		DRE127	
密度/(kg/m^3)	500	600	500	650	500	650
表面邵 D 硬度	—	—	75	75	68	72
冲击强度/J	7	9	15.9	11.6	11.6	13.4
弯曲模量/MPa	750	1050	910	1164	726	971
弯曲强度/MPa	23	31	24.2	31.6	23	31
弯曲应变/%	6	5	8.5	9	7.2	6.8
收缩率/%	0.3～0.4	0.3～0.4	0.5～0.7	0.5～0.7	0.5～0.7	0.5～0.7
热变形温度/℃	74	74	62	66	72	73
厚度/mm	12.7	12.7	12.4	12.4	12.8	12.9

【实例】 一种硬质 RIM 聚氨酯的配方（质量份）和性能如下例。

A 组分配方：

高活性聚醚三醇	80
1,4-丁二醇	20
物理发泡剂	2
催化剂 Dabco 33LV	0.5
二月桂酸二丁基锡	0.02

B 组分配方：

改性 MDI 高活性聚醚羟值 24mgKOH/g，黏度 1500mPa·s)	91.6
工艺参数：	
浇注量/(kg/min)	40
浇注时间/s	2
浇注压力/MPa	15
原料温度/℃	20～40
模具温度/℃	45～50
熟化温度/℃	25～30
脱模时间/min	6
性能：	
密度/kg/m^3	1020
表皮硬度（邵 D）	55
拉伸强度/MPa	
浇注 7min 时	7.0
注模 1 天后	15
50%模量	12.9
断裂伸长率/%	200
撕裂强度/(N/cm)	990
脆化温度/℃	−43

聚脲是一种特殊的聚氨酯材料，与聚氨酯不同的是存在很少或不存在氨基甲酸酯基，取而代之的是脲基；还有一类既含脲基又含氨酯基的聚合物称为聚氨酯-脲或聚脲-聚氨酯。脲基极性比氨基甲酸酯基强，因此聚脲的性能比聚氨酯优良，并且聚氨酯脲及聚脲体系不仅反应速度快，而且可采用内脱模剂，大大提高了生产效率。其工艺性和聚合物性能比较见表 8-14。

表 8-14　各种 RIM 聚合物的特性比较

材　　料	聚氨酯	聚脲-聚氨酯	聚脲
浇注时间/s	3	1.5	1.2
脱模时间/s	40～50	20～30	5～20
内脱模剂的使用	困难	可能	可能
密度/(g/cm^3)	1.11	1.03	1.04
弯曲模量/MPa	230.4	247	231.4
拉伸强度/MPa	20.4	20.6	22.2
伸长率/%	225	290	260
热下垂(120℃,1h)/mm	20	5	1

【实例】 采用内脱模剂的 RIM 聚脲。

采用不同内脱模剂的 RIM 聚脲的配方及性能见表 8-15。

表 8-15 RIM 聚脲的配方及性能

项　　目	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
配方/质量份				
端氨基聚醚 D-2000	100	100	100	100
芳香族二胺 DETDA	25	25	25	25
内脱模剂(括号内为品种)	2(A)①	2(B)①	2(C)①	2(D)①
MDI 预聚体② NCO 指数	105	105	105	105
连续脱模次数	154	17	14	4
RIM 聚脲性能				
弯曲模量/MPa	315	328	324	316
伸长率/%	225	230	200	200
热下垂/mm	4.0	3.9	4.2	3.9

① 内脱模剂 A 为四（十八烷基硅酸酯）；B 为四硬脂酸硅；C 为四（十八烷基）硅；D 为硬脂酸锌。

② MDI 预聚体系由二氮环丁酮亚胺改性 MDI（NCO 质量分数 29.1%）和聚氧化丙烯多元醇制备的预聚体，NCO 质量分数 16.1%。

国内一种用反应注射成型技术制备汽车挡泥板的组合料及泡沫性能。

物性如下：

项目	A 组分	B 组分
外观	黑色黏稠液体	棕褐色液体
黏度(25℃)/Pa·s	2.5±0.5	0.20±0.05
密度(25℃)/(g/cm³)	1.1±0.1	1.2±0.1
NCO 质量分数/%	无	28±1

使用时物料温度控制如下：

A 组分 40～50℃，B 组分 20～28℃，模具温度 50～60℃。

A/B料使用比例＝100/105～100。

制品物性：

密度/(g/cm^3)	1.0～1.2
拉伸强度/MPa	≥20
弯曲模量/MPa	700±50
邵 A 硬度	95±3
撕裂强度/(N/mm)	≥80

RIM-PU 结构泡沫最大的应用领域有五个方面：运输、建筑、电子、家具和娱乐用品。最好应用于要求比强度高及表面质量好的制品。

已推向市场的有汽车行李箱盖、拖拉机拖车外侧和顶部、计算机外壳、电视机外壳、硬质鞋底、椅子外框、窗框、门框、百叶窗等。

汽车工业中汽车风向偏转器就是用 RIM-PU 结构泡沫制成的，使用这种风向偏转器可降低空气阻力 15%～30%，节省燃料 8%～12%，作卡车上车顶的排气孔时，能使驾驶室有效排风。又如汽车后座的中间扶手上有一个急救箱，整个箱子（包括盖子）由黑色 PU 结构泡沫制成。空调器的外罩形状复杂，也可用 PU 结构泡沫制造，这种泡沫的设计范围很广，重量轻，热变形温度高，尺寸稳定性好，特别适合制这种成型件。

汽车的内门板，背面用 PVC 薄片和具特殊拉伸性能的植物纤维，能随时与 PU 结构泡沫组合成门板，安装时插入汽车的金属框架内。这种内门板的剖面平均厚度为 76mm，一般需 0.9～1.13kgPU 原料、门板总重为 1.13～1.36kg。它隔热，防震，机械强度又高，深受用户欢迎。

8.5.2 软质及半硬质 RIM 聚氨酯泡沫塑料

RIM-PU 微孔弹性体是高密度的软质和半硬质泡沫塑料的总称，也可分高模量与低模量两类。所谓高模量微孔弹性泡沫是相对于低模量（其平均模量约 160MPa）而言。高模量材料较硬，弯曲模量超过 700MPa。大部分微孔弹性体同时也是整皮泡沫塑料。两种密度同为 992kg/m^3 的微孔聚氨酯材料的性能见表 8-16。

表 8-16　RIM 聚氨酯微孔弹性泡沫塑料性能

性　　能	高　模　量	低　模　量
密度/(kg/m³)	992	992
邵 D 硬度	70	50～54
拉伸强度/MPa	28.7～31.5	17.5～21.0
伸长率/%	100～120	200～300
撕裂强度/(kN/m)	134～152	72～90
弯曲模量/MPa		
−29℃	1540～1820	420～490
24℃	840～875	133～168
70℃	259～315	56～77
−29℃与 70℃模量比	5.8	6.8
热下垂(120℃,1h)/mm	7.6～15.2	7.6～12.7

随着汽车轻量化，安全保险及式样要求的不断提高，传统的金属材料已逐步转向塑料。低模量微孔弹性泡沫体一般广泛推荐应用于汽车内部零件；而高模量微孔弹性泡沫体一般适用汽车外部零件，如保险杆、盖板、挡泥板等。

【实例 1】　介绍一个整皮微孔聚氨酯泡沫塑料配方及制品性能。

A 组分配方（质量份）：

高活性聚醚多元醇（羟值 37mgKOH/g，$M=3000$，$f=2.5$）	90
乙二醇	7
3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺（DETDA）	1.5
催化剂 Dabco 33LV	0.9
二月桂酸二丁基锡	0.03
水	0.5
颜料	0.8

B 组分配方：MDI 预聚体（由羟值 37mgKOH/g 的聚氧化丙烯-氧化乙烯二醇与 MDI 反应制得），NCO 质量分数为 170%，黏

度（25℃）650mPa·s。

A 组分与 B 组分质量比：100/130.3

RIM 工艺参数：

预聚体温度/℃	30
模温/℃	50
脱模时间/s	90

制品性能：

平均密度/(kg/m^3)	650
表皮密度/(kg/m^3)	730
芯密度/(kg/m^3)	550
邵 A 硬度	70
拉伸强度/MPa	2.45
伸长率/%	150
撕裂强度/(N/cm)	118

【实例 2】 半硬质 RIM 聚氨酯。

配方：	质量份	
聚合物多元醇 A	88	
聚合物多元醇 B		88
一缩二乙二醇	12	10
发泡剂 CFC-11	10	10
催化剂 Dabco 33LV	0.7	1.1
粗 MDI（B 组分）异氰酸酯指数	105	105

工艺参数：

原料温度/℃	25	25
模具温度/℃	45	45
熟化温度/℃	22	22
脱模时间/min	5	5

制品性能：

密度/（kg/m^3）	740	750
拉伸强度/MPa	2.8	2.2
伸长率/%	80	85
撕裂强度/(N/cm)	98	81
C 型硬度	81	83

汽车内饰件如方向盘、仪表板、工具箱盖、扶手、头枕等，对

材料有以下性能要求。

① 具有优良的耐热性、耐湿性及耐光性；

② 抗溶剂、耐磨损及抗挠曲损伤等性能优良；

③ 具有抗冲击吸收能力；

④ 与汽车其它部件协调。

仪表板是低模量微孔 PU 弹性泡沫的代表，在这里汽车仪表板是指整皮成型微孔弹性体，而不是带 ABS 外表皮的内填半硬质 PU 泡沫塑料的仪表板。其弯曲模量一般为 154MPa。

Bayer 公司用于仪表板的微孔弹性体 Bayflex 101 典型性能和加工参数如下。

加工参数：

处理温度/℃	32
模具温度/℃	52
乳白时间/s	3
升起和不黏时间/s	7

典型性能：

密度/(kg/m³)	976
邵 D 硬度	49～51
弯曲模量/MPa	
−28℃	490～525
室温	175～210
65℃	77～98
热下垂/mm	10～13
撕裂强度/(kN/m)	21.6～80.5
拉伸强度/MPa	16.8～19.6
伸长率/%	145～190
20%拉伸模量/MPa	7.7～9.1
50%拉伸模量/MPa	11.2～13.3
100%拉伸模量/MPa	13.3～16.8a

汽车操作手柄也是属于低模量 RIM-PU 泡沫，其物性要求就低一些，这可能与手柄内有金属加强有关。

某手柄制品的物性如下：

密度/(kg/m³)	500
100%模量/MPa	2.12
拉伸强度/MPa	3.07
伸长率/%	176
撕裂强度/(kN/m)	12.1
硬度(JISA)	57

汽车外部配件中以 RIM-PU 生产的高模量制品代表物是保险杠。车用保险杠要求很高，要具备如下几个性能。

① 刚性　能抗汽车行驶时空气所产生的阻力，部件不因受冲击而发生破坏和变形。

② 尺寸稳定性　部件尺寸随温度的变化较小，与其它部件的装配、拆卸不发生故障。

③ 涂覆性　与涂料粘接性良好；表面易精加工、平滑，与其它部件的匹配容易。

④ 耐热、耐化学性　耐油、汽油等油类，并能耐酸、碱及盐类。

RIM-PU 保险杠的抗冲性能和涂覆性能优良，而且经受 8045 m/h的撞击时，其撞击凹痕不超过 9.5mm 的标准要求。RIM-PU 保险杠另一个可贵的特性是，它经冲击后可吸收 90%的能量。这是其它塑料——聚丙烯、聚碳酸酯和 ABS 制成保险杠所无法比拟的。

生产保险杠的配方在不断改善之中，为的是使其性能完善，脱模速度加快，提高生产率。但无论如何变化，其合成配方仍包含如下几个方面内容：高活性高分子量聚醚、扩链剂、催化剂、发泡剂、着色剂以及液态 MDI 等。

【实例】 PU 车用保险杠的配方及性能。

配方（份）：

聚醚三醇	75
乙二醇	20
炭黑色浆	5
三亚乙基二胺 33%	0.1
二丁基锡二月桂酸酯	0.08
发泡剂	3
水	0.18
改性 MDI（NCO 22%）	130

RIM 工艺条件：

料温/℃	50
注射压力/MPa	16

物性：

密度/(kg/m³)	970
弯曲模量/MPa	461
邵 D 硬度	62
脆性温度/℃	−21
光滑度	100

一种可吸能 90%的保险杠合成配方如下：

聚合物接枝聚醚多元醇（OH 36-20）	100 份
双酚 A 聚醚	30 份
水	7 份
三亚乙基二胺（33%）	3 份
异氰酸酯 Millionate MTL	107 份

在生产保险杠时，是将整个筋板或多孔板插入模具中与 PU 物料一起成型。

制成的保险杠物性不仅与化学组成、配比有关，而且亦与保险杠厚度密切相关，如表 8-17 所示。

表 8-17　保险杠厚度与物性关系

试样厚/mm	2	3.5	5
密度/(kg/m³)	1060	1050	1050
50%模量/MPa	14.2	14.3	14.6
拉伸强度/MPa	29.4	26.3	27.8
伸长率/%	283	258	259
撕裂强度/(kN/m)	117	118	127
热垂度/mm	35	14	11
邵 D 硬度	57	57	57
弯曲模量/MPa	278	267	250

作为汽车外用部件，人们关心的另一个课题是如何提高制品的

耐光性能。目前使用的 MDI 系列产品均为不耐光的异氰酸酯产品，在日光的照射下会缓慢变黄。为提高 RIM-PU 制品的耐光性，除了添加紫外光吸收剂和抗氧剂，可选用 H_{12}MDI、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、六亚甲基二异氰酸酯（HDI）等脂肪族多异氰酸酯为异氰酸酯组分的原料，制得的 RIM 聚氨酯具有耐光性能。

主要参考文献

1 李俊贤．塑料工业手册．聚氨酯．北京：化学工业出版社．1999. 334～368

2 岩田敬治编．ポリゥレタン树脂ハンドブック. 日本日刊工业新闻社，1987：286～335

3 李俊贤．反应注射成型技术及材料（讲座）．聚氨酯工业，1995，（4）：40；1996，(1)：36；1996，(2)：36；1996，（3）：46；1996，（4）：42；1997，（1）：47；1997，(2)：44；1997，(3)：45；1997，(4)：45

4 董火成，林可君．化学推进剂与高分子材料，1998，(5)：16～19

5 Cornell M C. In：Gum W. F. et al. ed. Reaction Polymers，New York. Hanser Publishers，1992. 496～516

6 刘远中，徐强，张宏娟．聚氨酯工业，1997，12（2）：14～16

7 Tavern M，Bonansea A. Inter Wet—Polyurethane Co-Injection Technology. Society of the Plastics Industry，Polyurethanes EXPO’98 Texas of USA. 1998

8 Gibala D，Rothacker A，张跃冬．聚氨酯工业，2001，16（2）：33～35

9 Rothacker A，Nalk B. Polyurethanes EXPO’96，USA，1996

10 董火成，宋文生，吴晓红．中国聚氨酯工业协会第十次年会论文集．2000. 上海．I13

11 宣美福．化学推进剂与高分子材料．1998（2），10～13

12 荆向东．工程塑料应用，1996，24（1）：15

13 王士才．李宝霞．工程塑料应用，1997，25（1）：25

14 刘保成，刘锦春，王薇等．聚氨酯工业，1999，(2)：16

15 徐强，刘远中．聚氨酯工业，1997，12（3）：8

16 瀬川浄一郎．ブテスチッエージ，1990，36（2）：200

17 Blackwell J，Quay J R. Polymer Engineering Science，1983，23（15）：816

第 9 章　特种聚氨酯泡沫塑料制品

9.1　微孔聚氨酯鞋底

9.1.1　发展概况

聚氨酯泡沫体用作鞋底材料是从 20 世纪 60 年代后期开始的。自 20 世纪 70 年代以来西欧将聚氨酯鞋底用于生产女鞋鞋底后，便得到迅速的发展，到今天已确定了它的稳固地位。至 20 世纪 80 年代末，全世界约有 6%的鞋底是用聚氨酯材料制成的，约消耗 16 万吨材料，可生产 4.3 亿双鞋。

我国此类产品的产量已经翻一番，从 1980 年不足 20 亿双，增加到现在，已超过 40～50 亿双，占世界鞋业生产量的45%～50%。比鞋类生产大国巴西还高出 8 倍多。包括男女皮鞋、休闲鞋、旅游鞋、运动鞋、工作鞋、防护鞋等。其主要特点就是重量轻、耐磨、耐油，易于成型加工和改变品种和型号，适应了现代人追求时尚的心理。

鞋底材料经历了天然织物、皮革、塑料到橡塑的发展过程，目前鞋底材料主要有普通橡胶、聚氯乙烯、聚氨酯、皮革和乙酸乙烯以及苯乙烯-丁二烯-苯乙烯（SBS）热塑性弹性体等。而鞋底的生产也经历了手工、机械到自动化的技术阶段。在其中，聚氨酯材料都较强地适应了这些转变，因而获得了很大的发展。由于皮革等天然物的紧缺，合成材料制作鞋底已是必然趋势，橡胶和聚氯乙烯等鞋底的密度较高，约 1.2～1.4g/cm^3，即使是发泡的橡胶和聚氯乙烯，也不能工业化生产出密度低于 0.8g/cm^3 的鞋底。而聚氨酯鞋底的密度可达 0.6g/cm^3 以下，更为可贵的是，在这样的密度下仍具有很好的耐磨性。由于它具有微孔结构，隔热、保温，穿着舒

适，而且可以工业化大规模生产，既可以采用直接鞋底成型法制作，又可用组合鞋底成型法，前者适用于大批量型号而式样相同的生产，后者适用于小批量多品种鞋底的生产。

聚氨酯鞋底的最初只用于日常生活穿着用鞋，随着耐冲击性、防穿孔性和防滑性的改善，扩展到工作鞋和防护安全鞋。目前，全世界的安全防护鞋中有15%是用聚氨酯鞋底。以后，又成功地开发了运动鞋和休闲鞋。现在，运动鞋已是高技术产品，因为运动项目繁多，运动鞋的要求也不相同。为了使运动员充分发挥才能，运动鞋是不可忽视的。聚氨酯鞋底在体操、田径、球类方面前途广阔。

目前，聚氨酯鞋底还在不断地改善，集中在湿老化、低温性能和光稳定性等方面。总之，微孔聚氨酯鞋底是极具发展前途的制品。

9.1.2 原料

微孔鞋底的原料主要是异氰酸酯、聚多元醇、扩链剂、匀泡剂、催化剂和其它添加剂。

鞋底所用的异氰酸酯主要是二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）以及它的液化改性体。它的毒性较小，而且赋予成品良好的机械性能和屈挠性。甲苯二异氰酸酯虽然价格便宜，但它不能赋予鞋底足够的屈挠性，鞋底容易折断，所以不宜制作鞋底。由于MDI在室温下是固体，操作不便，所以现在它的改性体，特别是液化MDI得到越来越多的应用。

用于鞋底的低聚多元醇可分为两大类：聚酯多元醇和聚醚多元醇。聚酯型鞋底强度大，耐磨性好，与鞋面的粘接力强，所以目前世界鞋底用聚多元醇主要是聚酯；聚醚多元醇用于鞋底的主要是聚四氢呋喃聚醚，它赋予鞋底很好的性能，特别是低温屈挠性，但由于价格较贵，故用量较少。而由环氧丙烷和环氧乙烷制得的聚醚只能用于物性要求不高的场合，如内鞋垫等。聚酯主要是下列几种类型：己二酸-乙二醇系、己二酸-乙二醇-丁二醇系、己二酸-二乙二

醇系。这些类型的聚酯黏度不同，可以灵活配比以适应工艺及设备的需要。

聚酯型鞋底的突出优点是其具有通用性，只要配方合理、正确，在鞋底结构和模具设计方面可允许有较大调整幅度，可以制成日常穿着用鞋和工作鞋。但聚酯型聚氨酯的湿老化和低温性能比较差，其原液的黏度较大，稳定性较差，生产中必须小心仔细地操作和控制。

聚醚型鞋底的物性较聚酯型稍差。但都有良好的低温屈挠性。原液黏度较低，稳定性较好。

鞋底所用的扩链剂大多为低分子多元醇，如二乙二醇、乙二醇、1,4-丁二醇等。这些低分子化合物和异氰酸酯反应生成硬段，它们对鞋底的物性影响很大。

鞋底配方中扩链剂的用量是颇为重要的，以常用的丁二醇扩链剂为例，它们对鞋底的影响如表 9-1 所示。

表 9-1　扩链剂用量对鞋底物性的影响

物　性	丁二醇用量/份		
	5.4	6.6	8.0
密度/(g/cm^3)	0.6	0.6	0.6
拉伸强度/MPa	5.0	5.5	6.0
伸长度/%	400	360	320
撕裂强度/MPa	1.6	1.8	2.0
硬度(邵 A)	65～70	70～75	75～80

由表 9-1 可以看出，在密度相同情况下，丁二醇含量越高，制品硬度越大，强度也越大，但伸长率下降，所以对厚鞋底不甚合适。

如果丁二醇含量一定，要求制备不同硬度的制品，则可以改变发泡剂用量调整密度。总之，配方的选择必须兼顾产品性能和经济上的合理。

作为鞋底用的发泡剂有水和氟烃化合物。聚酯体系一般采用水作发泡剂，因为聚酯黏度较大，所以在发泡时需加热，不宜采用沸

点很低的氟烃类化合物。而聚醚体系常采用氟烃化合物，它所形成的表皮较厚，涂饰性和着色性比聚酯系统要好。

常用的催化剂为第三胺（叔胺）和有机金属催化剂。如三亚乙基二胺和二月桂酸二丁基锡等。

由于鞋底主要采用聚酯型，其黏度较大，所以需要用中等强度的催化剂，*N*-乙基吗啉和 *N*-甲基吗啉是最为合适的胺类催化剂，但是它们的臭味大，不受操作者的欢迎，目前正致力于开发臭味小或无臭催化剂。

使用匀泡剂主要是为了得到泡孔大小均匀细密的制品。由于聚酯、异氰酸酯和水、催化剂等组分相溶性不良，特别是水和聚酯-异氰酸酯混合物易分离的倾向比聚醚型强烈，所以要选择亲水性较强的匀泡剂，使体系能形成均匀的乳液。常用的匀泡剂有氧化烯烃聚合物和有机硅的嵌段聚合物等非离子表面活性剂。

此外，还可添加着色剂、抗氧剂、抗静电剂等，以满足不同的需求。

在制备 PU 鞋类之原料方面，近几年相继开发出聚己内酯类可注射成型的 PU 料，低 VOC 值催化剂、匀泡剂，单官能含量低的聚醚类 PU 鞋用类等新品种。

值得指出，不同的鞋，对其密度与硬度有不同的要求，也只有充分了解它，才能从化学配方设计角度，调正配方，选择符合要求的原料。

9.1.3 生产工艺

鞋底的生产分为两个部分：一是鞋底原液的制造；二是鞋底的成型。

9.1.3.1 鞋底原液的生产

原液可以分为聚醚型和聚酯型，其制造方法有所不同。

聚酯型原液多采用预聚法或半预聚法。将聚酯、扩链剂、催化剂、匀泡剂、发泡剂，在混合容器内充分混合，混合时可以稍稍加温，保持混合温度 40～50℃，静止脱气后即成为 A 组分；B 组分

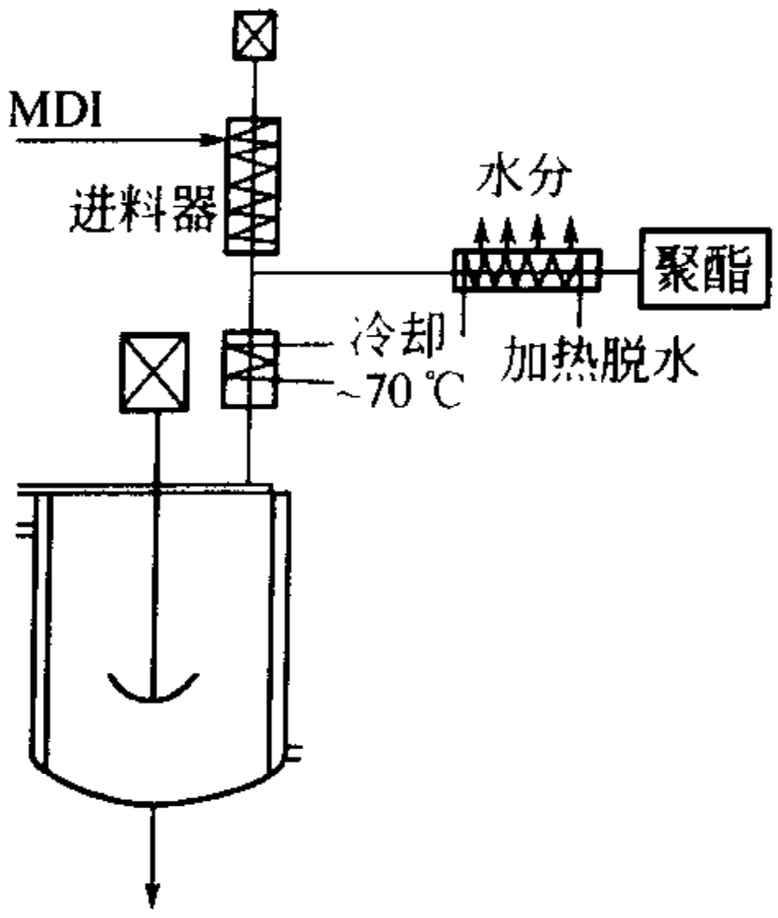


图 9-1　鞋底原液 B 组分制造示意图

是聚酯多元醇和异氰酸酯的反应物，使得预聚物的游离 NCO 质量分数在 18%左右，反应温度在 70～80℃，时间为 2h 左右，整个工艺过程如图 9-1 所示。

聚醚型原液多为二步法。A 组分由聚醚、催化剂、发泡剂、匀泡剂、扩链剂等在混合器内充分混匀而成；B 组分多采用改性异氰酸酯或液化 MDI，在使用前也需加温和保温。

现在，为了方便调整颜色，也采用三组分原液系统，用一部分聚酯或聚酯与颜色配成第三组分，使用前混合。

9.1.3.2　鞋底成型工艺

鞋底成型工艺有两种。一种是直接成型法，就是将鞋帮和鞋楦装入模具中，将鞋底原液注入模具进行发泡，鞋底和鞋面在成型时即粘合在一起。另一种是组合鞋底成型法，即先成型鞋底，然后将鞋帮粘合在鞋底上。直接成型法的特点就是制鞋过程中省去了粘接工序，而且是低压发泡，成型温度不超过 120℃，所以对鞋面的损坏较小。如果材质和表面处理程度不同，也需要黏合剂将鞋底和鞋帮连成一体。

鞋底成型的设备与一般塑料加工设备不同，由于它是液体组分，混合后发生剧烈的化学反应，设备必须保证各组分计量准确，而且在极短时间内搅拌均匀。目前主要的设备有两类：一类是适合聚酯型鞋底的鞋底贴合成型机；另一类是适合聚醚型鞋底的注塑机。其成型工序如图 9-2 所示。

一条制鞋流水线由转台、输送机等将金属模具组成模具移动装置，从注入工序到固化、脱模、插入工序等环状地移动。已经注模的鞋底经过烘道，促进发泡体固化反应，加热要保持均匀，可采用循环热风。

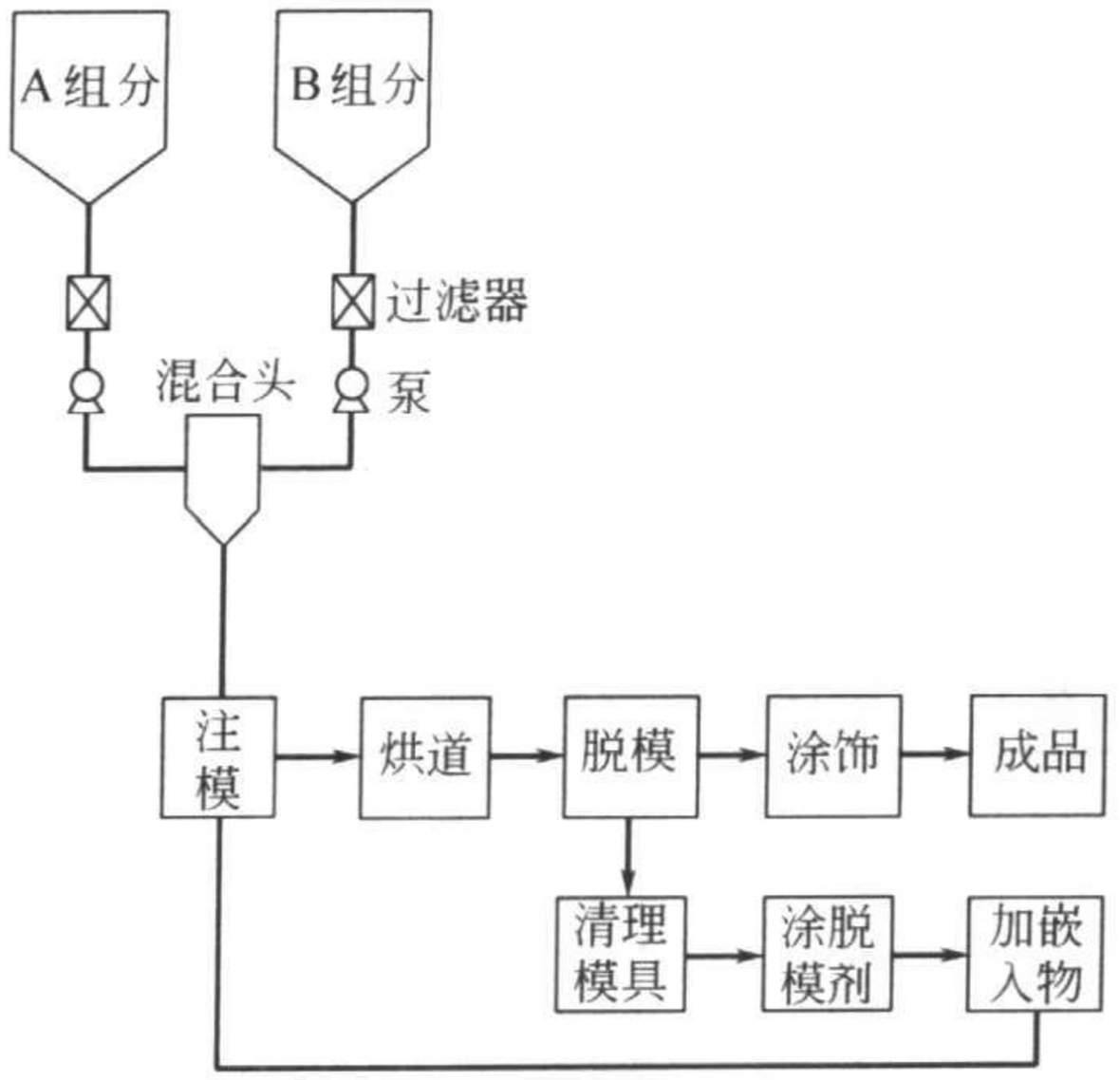


图 9-2　鞋底成型工艺流程图

有些原料的反应在高于室温下进行，因此需预先将模具预热到所需的温度。

图 9-3 是国产低压制鞋生产流水线及发泡机组，详细见书后附录。

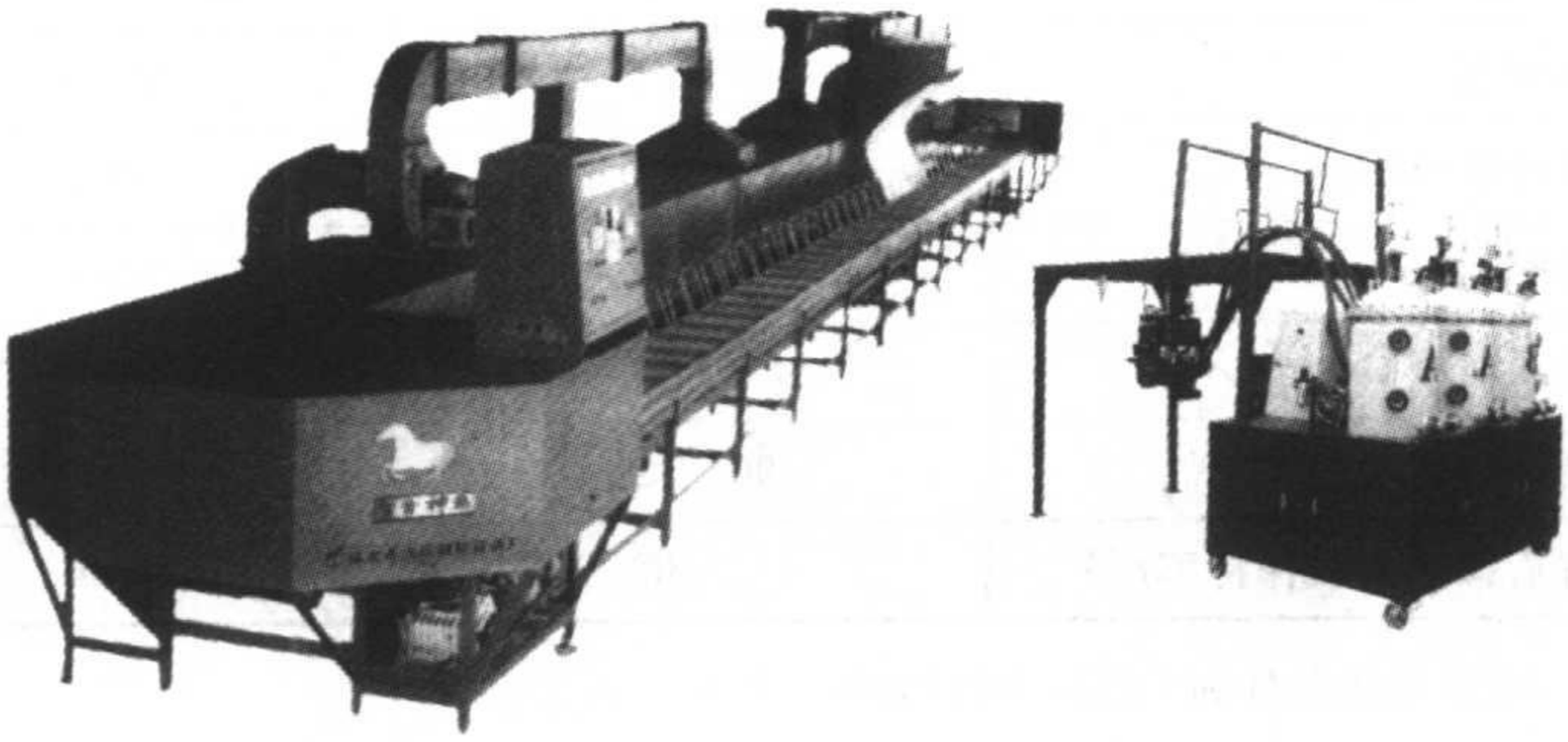


图 9-3　低压鞋底发泡机组及生产流水线

9.1.4　性能

典型的聚氨酯鞋底的性能如表 9-2 所示。

表 9-2　聚氨酯鞋底的性能

类　　型	聚酯型	聚醚型	类　　型	聚酯型	聚醚型
密度/(g/cm³)	0.6	0.6	硬度(邵氏 A)	75	70
拉伸强度/MPa	8.0～9.0	5.5～6.5	断裂伸长率/%	450～500	450～480
100%定伸强度/MPa	2.5	2.3	300%定伸强度/MPa	4.0～4.5	3.8～4.2
磨耗量(1kg/40m)/mg	30～80	150～180	屈挠性/千次	25～30	25～30

表 9-3、表 9-4 为不同鞋材的性能要求。

表 9-3　不同鞋种对制品密度与硬度的要求

鞋	密度/(g/cm³)	邵 A 硬度
时装女鞋	0.35～0.45	70/80
高跟女鞋	0.38～0.45	70/80
平底鞋	0.35～0.45	70/80
低性能凉鞋	0.40～0.45	50/60
低中档便鞋/时装鞋	0.45～0.55	50/60

表 9-4　休闲鞋与时装女鞋的性能要求

性　　能	休闲鞋	时装女鞋
成品密度/(g/cm³)	0.45～0.5	0.38～0.55
邵 A 硬度	60/65	70/80
拉伸强度/MPa	>5.5	>5.5
伸长率/%	>200	>200
撕裂强度/(kN/m)	>7.0	>70
耐磨性/mg	90～120	90～120
水解后拉伸强度保持率/%	>80	>80

注：水解老化条件为 70℃，RH100%，7 天。

鞋底，有单密度对底与双密度鞋底之分，其中单密度是指一种鞋底的密度是均一的，双密度鞋底是指有两种不同的密度分布的鞋底。其实，它均属于软质微孔自结皮及 RIM 系统之产品，单密度聚酯型和聚醚型 PU 鞋底的物性分别列入表 9-5、表 9-6 之中。表

9-7 为双密度聚酯型聚氨酯鞋底的物性。

表 9-5　单密度聚酯型聚氨酯鞋底的物性

物　　性	标准聚酯鞋底	安全鞋底	低温型鞋底
模塑密度/(kg/m³)	550	650	600
邵 A 硬度	60～65	60	55
拉伸强度/MPa	10	9	8
断裂伸长率/%	500	460	550
撕裂强度/(kN/m)	8	12	12
磨耗/mg	＜60	＜100	＜100
挠曲疲劳(30000 次后)	＜4mm 切口	＜4mm 切口	＜4mm 切口
耐久性	— —	7(50%RH) 1(80%RH) 耐溶剂、耐微生物	— —
玻璃化温度/℃	5	5	－20

表 9-6　单密度聚醚型聚氨酯鞋底的物性

项　　目	含物理发泡剂	水发泡
模塑密度/(kg/m³)	550	550
邵 A 硬度	60	55
拉伸强度/MPa	5	5
断裂伸长率/%	480	500
撕裂强度/(kN/m)	9	8
磨耗/mg	＜250	＜250
耐扭曲疲劳(30000 扭曲)	切口＜4mm	切口＜4mm

表 9-7　双密度聚酯型鞋底的物性

项　　目	中　底	外　底
模塑密度/(kg/m³)	400	1000
邵 A 硬度	45	60
拉伸强度/MPa	6	25
断裂伸长率/%	450	600
撕裂强度/(kN/m)	5	20
耐疲劳	＞50000 次挠曲不断裂	
水解后的拉伸强度保持率/%	80	60
其它	耐微生物、耐光	

聚氨酯鞋底的耐磨性是很优越的，所以特别适用于工作鞋、防护鞋。有人曾做过实验，比较皮革、聚氯乙烯、橡胶、微孔橡胶和微孔聚氨酯等材料的耐磨性，发现微孔聚氨酯鞋底和橡胶鞋底在同一水平，是皮革的 3 倍，聚氯乙烯的 2 倍，微孔橡胶的 3 倍。同时它的耐油性、耐溶剂性、抗滑性和吸能性都非常优越，可以适应不同的工作环境。

9.1.5 新品

9.1.5.1 单官能度含量特低的新型鞋用多元醇及其鞋制品

聚醚型聚氨酯鞋用原料，其最大的特点是耐实用和贮藏稳定性方面均比聚酯性的优越，其中突出的是耐水解性与耐微生物侵蚀。同时，世界性的环保要求，导致全水发泡体系要求使用高性能多元醇和新的半预聚来满足鞋用制品新需要的物性。

众所周知，在水发泡体系中制品表皮减薄，加上脲的增加，具不良影响。这就要求在制品原料选择上改善弹性性能，以达到所需的柔软性、抗拉性及抗撕裂性。

以往，聚醚体系，应用于制鞋工业的有聚四氢呋喃聚醚、聚氧化烯烃醚等，前者价高，后者性能差。自从聚醚制备中出现双金属氰化络合物作催化剂之后，新型的单官能度含量低的聚氧化烯烃醚引起人们广泛注意，其中，国外以美国阿科化学公司的 Accuflex 系列产品、国内以金陵石化德赛化工技术有限公司的 ZS-T 系列产品为代表（详见附录）。

原美国阿科化学公司的 Accuflex 体系，应用于鞋用制品的建议选择二元醇/三元醇（80/20）及 BDO/EG 混合扩链剂，可以制得低密度中底。通常，中底是运动鞋的外底和上层之间的软垫层，大多数中底材料国内采用 EVA 发泡片，工序多，不利嵌件设计，且压缩永久变形差；用 Accuflex 多元醇体系，可以制备密度为 0.26g/cm^3，其物性及加工性均能达到要求。表 9-8 和表 9-9 分别列出 Accuflex 中底、单底的物性。

表 9-8　Accuflex 聚氨酯中底物性

	Ⅰ	Ⅱ
密度/(g/cm³)	0.26	0.35
Askere 硬度	60	62
拉伸强度/MPa	2.16	2.45
伸长率/%	260	300
裂口撕裂强度/(kN/m)	2.2	2.7
回弹率/%	＞35	＞35
压缩永久变形/%	＞10	＜10

表 9-9　典型 Accuflex 聚氨酯单底物性

密度/(g/cm³)	0.50～0.60
邵 A 硬度	50～62
拉伸强度/MPa	3.2～5.1
伸长率/%	270～450
C 模撕裂强度(1cm)/(kN/m)	16.7～24.5
回弹率/%	＞50
裂口撕裂强度(1cm)/(kN/m)	4.9～8.3
压缩永久变形/%	＜10
罗氏挠曲(－20℃)	＞20 万次无切口增长

金陵石化德赛公司的推荐配方如下：

A 组分（NCO 质量分数 2.2%）：

ZS-T281	40 质量份
ZS-D281	60 质量份
扩链剂	7～10 质量份
纯-MDI	适量
液化-MDI	适量

B 组分：

ZS-T281	20 质量份
ZS-D281	80 质量份
扩链剂	50～10 质量份
催化剂	0.5～0.8 质量份
匀泡剂	0.3 质量份
水	0.1～0.3 质量份

A 与 B 组分质量比＝100：(50～110)，适合做密度为 300～600kg/m³ 的鞋底。该微孔弹性体的耐寒性能：屈挠角度 90°，屈挠频率为 100 次/min，在温度－40℃屈挠＞4 万次未见切口。

该微孔弹性体的湿老化性能物性见表 9-10。从这些数据可以看出，国产的双金属氰化络合物催化剂合成的低单官能度聚醚多元醇，其制品的质量能满足国内鞋业要求。

表 9-10　德赛公司聚醚型鞋材的湿老化性能

时间/d	0	4	7	11	14
拉伸强度/MPa	2.80	2.55	2.15	2.13	1.94
伸长率/%	345	318	306	270	248
强度维持率/%	100	91	77	76	70
伸长维持率/%	100	92	89	78	76

9.1.5.2　微孔 PU 在鞋底加工过程中的新催化剂与表面活性剂

对微孔 PU 鞋底加工影响最大的是两类助剂：催化剂与表面活性剂。它们控制微孔结构、反应性和制品的物理性能，其中涉及物料之流动性及制品在低密度下的尺寸稳定性。美国气体产品化学公司新近推出适用于低密度聚氨酯鞋底的延迟性高效催化剂，Dabco1027、1028 及新型硅油 Dabco DC3043、DC3042，泡沫物性及外观均很好，具体配方与工艺等见表 9-11、表 9-12。

表 9-11　低密度鞋底专用催化剂对工艺、物性影响

名　　称	通用配方 Ⅰ	Dabco 1027 Ⅱ	Dabco 1028 Ⅲ
聚酯多元酯(羟值 45.5)	100	100	100
乙二醇	8.0	8.2	8.0
水	1.0	1.0	1.0
DC-193	0.5	0.5	0.5
Dabco EG①	1.5	1.0	1.0
Dabco 1027②	—	0.2	0.6
MDI 预聚体　异氰酸酯指数	98	100	100
工艺参数：			
起发时间/s	11	17	10
到顶时间/s	22	28	18
不黏时间/s	65	68	54
脱模时间/min	5.5	5.5	3.25
模塑密度/(g/cm³)	0.30	0.31	0.30
邵 A 硬度	25	28	27
收缩率/%	6	7	9
拉伸强度/kPa	1981	1823	19.25
撕裂强度/(kN/m)	4.41	5.15	5.34
伸长率/%	404	344	349
磨耗量(1000 次)/g	0.05	0.06	0.06
罗氏挠曲/(5 万次)/mm	21.25	11.50	13.50

① Dabco EG：Dabco 晶体 33%，乙二醇 67%。

② Dabco 1027：以乙二醇为链增长剂的延迟季铵盐催化剂。

表 9-12　低密度 PU 鞋底新型硅油对工艺、物性影响

物　　性	DC-193	DC-3042	DC-3043	DC-3042(0.4) DC-3043(0.1)
脱模时间	5.5	5.25	5.5	5.25
罗氏挠曲(5 万次)/mm	21.25	16.43	18.95	15.45
拉伸强度/kPa	1981	1960	1850	1995
撕裂强度/(kN/m)	4.4	4.5	4.7	4.3
断裂伸长/%	404	380	365	415
表面泡孔大小/mm	1.5	1.0	2.0	<1.0
尺寸稳定性/%	6	69	1	1

注：聚酯多元醇（羟值 45.5）100 质量份，乙二醇 7.0 份，水 1.0 份，表面活性剂（变化品种）0.5 份，Dabco EG 1.5 份；MDI 预聚体（NCO 17.0%）98 份。密度 0.30 g/cm^3。

从表 9-11、表 9-12 看出，选择新型催化剂及硅油，极大地改善了工艺性及制品质量。

9.1.5.3　高耐磨聚氨酯鞋

为了扩大市场，必须降低成本，但同时，还应保持鞋子的品质，这就要求鞋子的总密度下降，但其耐穿性仍不受影响，即高的耐磨性。以往提高鞋子的耐磨性都是在配方中添加聚乙烯蜡类聚合物，但在低密度模制鞋中达不到要求。BASF 公司研究发现，在生产聚氨酯鞋子配方中添加一种叫聚乙烯/聚四氟乙烯共聚物的微米级粒子，可极大提高模制鞋子的耐磨性，而且它添加量不大，约 1%，但耐穿性可提高 4～5 倍。从表 9-13 中一组对比数据很能说明问题。

表 9-13　聚醚型聚氨酯添加助剂与物性

发泡剂	PE/PTFE/%	模塑密度/(g/cm^3)	拉伸强度/MPa	伸长率/%	邵 A 硬度	磨耗量/mg
HFC-134a	1	0.50	3.3	550	55	45
HFC-134a	0	0.50	3.1	425	55	190
水	1	0.60	4.2	420	63	37
水	0	0.60	4.1	400	63	153

9.2 聚氨酯自结皮泡沫塑料

9.2.1 前言

自结皮泡沫塑料，又称整皮模塑泡沫塑料。英文称“self skinning foam”或“integral skin foam”（简称 ISF）。这种泡沫塑料不同于一般半硬质泡沫塑料。通常，聚氨酯半硬泡是以 PVC 或 ABS 等塑料作表面材质，PU 半硬泡填充其中，形成一种好似“三明治”类夹心材料，应用于汽车、家具等行业作装饰材料。

自结皮泡沫塑料则是不用其它塑料作表面材料，依靠发泡组分在发泡成型时，一次性形成表材与泡沫芯材。也就是利用特殊工艺将 PU 组分一次形成带坚实表皮的泡沫塑料制品，如图 9-4 所示。

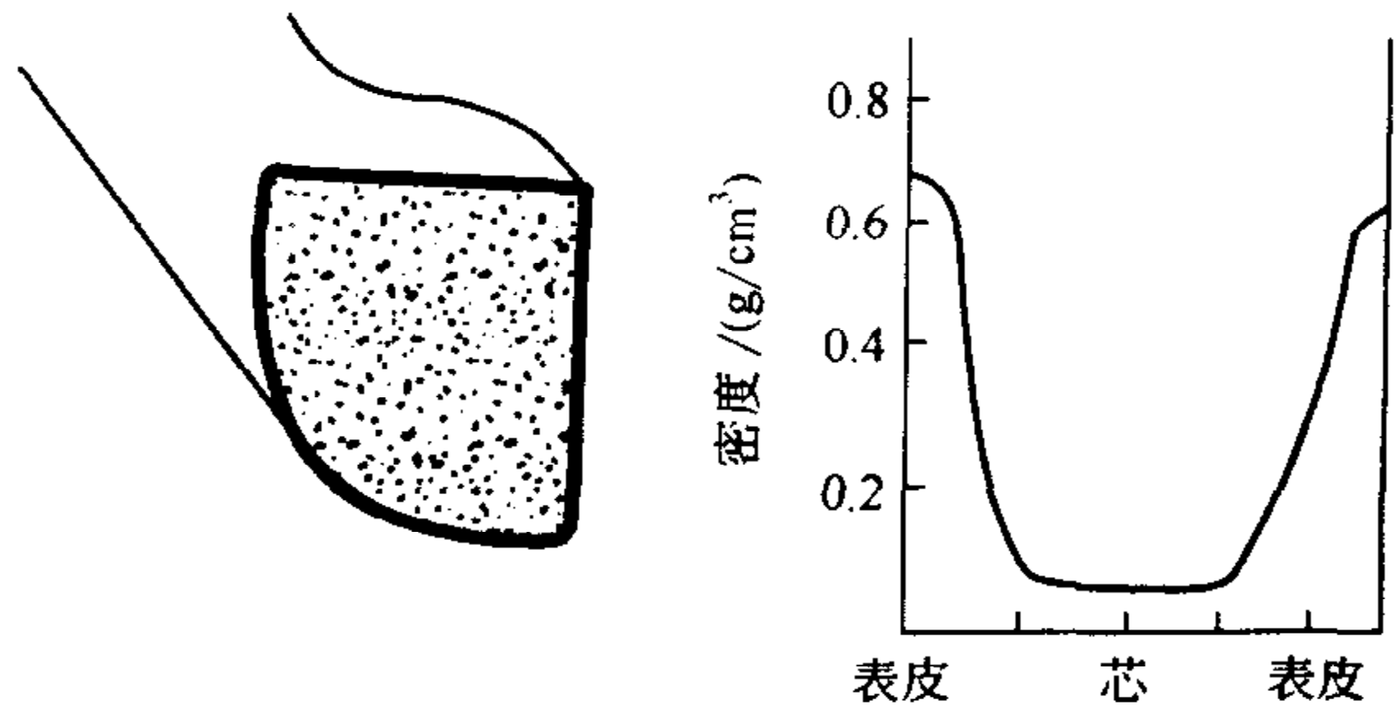


图 9-4 自结皮泡沫及其断面的密度分布

它的外皮较厚，约零点几毫米至 2.3mm，这一结实外皮下方才有多孔结构。外皮密度为 1000～1200kg/m³，而芯层密度为几百 kg/m³。PU 表皮的机械性能完全可与烯烃塑料皮层媲美，有的还超过它，如耐刺扎性等。如表 9-14 和表 9-15 所示。

表 9-14 PU 自结皮泡沫表皮层与乙烯基塑料皮层物性比较

物　　性	PU 表皮	PVC/ABS 表皮
断裂强度负荷值/N	10.45	7.81
断裂伸长率/%	140	160
抗撕裂负荷值/N	4.05	4.72

表 9-15　PU 自结皮表皮层与乙烯塑料皮层的抗刺扎性对比

刺扎针入速度/(cm/min①)	抗刺扎性能(负荷值)/N	
	PU 表皮②	PVC/ABS 共塑料皮层
1.27	5.78	—
5.08	7.12	8.01
12.70	9.34	8.01
30.48	8.45	—
50.80	10.23	8.896
127.0	10.23	—

① 刺扎是用圆珠笔等刺入表皮。

② 自结皮泡沫尺寸为 17.78cm×17.78cm×5.08cm。

正因为自结皮泡沫带有高强度的外表皮层，所以其制品的总的物理机械性能大大超过相同密度的普通 PU 泡沫性能。反之，在要求相同物性前提下，只需较低密度的自结皮制品。这样，在保质前提下，达到节省用量、降低制品成本的目的。见表 9-16 数据。

表 9-16　自结皮 PU 泡沫与通用 PU 泡沫性能比较

物　　性	自结皮模塑泡沫	常用泡沫
密度/(g/cm³)	1.68	2.51
拉伸强度/MPa	0.513	0.133
伸长率/%	110	710
撕裂强度/(kN/m)	3.44	—
50%压缩变定/%	5.6	15.4
湿老化耐负荷损失/%	23.0	25.7

对于自结皮泡沫制品，以制品密度分类，可分轻型自结皮制品、重型自结皮制品；若以原料分类，有聚醚型自结皮泡沫及聚酯型自结皮泡沫；若以制品硬度分类，有软质自结皮泡沫制品及硬质自结皮泡沫制品。

轻型与重型自结皮泡沫的密度分布截然不同。如图 9-5 所示。

从图 9-5 看出，轻型自结皮泡沫制品的表皮与芯材密度差别很

大，重型自结皮制品的表皮与芯材密度相差无几。

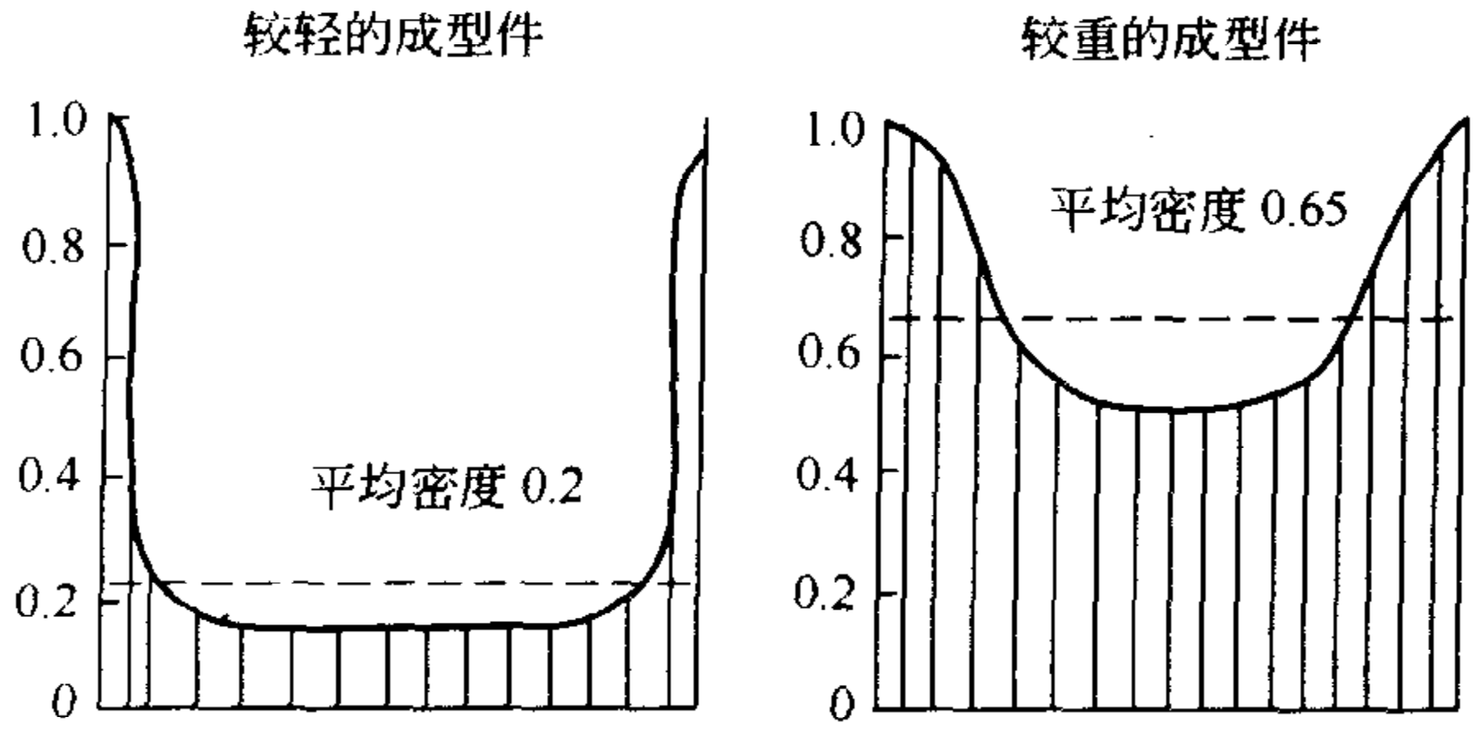


图 9-5　软质自结皮 PU 成型件截面密度分布

目前，软质自结皮 PU 泡沫塑料制品应用于汽车方向盘、扶手、头枕、自行车座、摩托车座、安乐椅扶手与头靠、门把、阻流板以及保险杠等。

聚酯型自结皮 PU 制品绝大部分应用于制鞋工业做各种皮鞋、套鞋、矿山鞋、马靴等。

硬质自结皮 PU 制品也称“结构泡沫”，它应用于家具工业做门、窗框、桌、椅子、电脑、打字机以及钢琴等坚实美观的框架，或用于运动器材做滑雪板、冲浪板等。其应用前景非常乐观。

9.2.2　制造技术

9.2.2.1　原料要求

自结皮泡沫塑料的原料，有其特殊要求，尤其是两大原料：聚醚多元醇及多异氰酸酯化合物。现分述如下：

应用于软质自结皮 PU 泡沫塑料的多异氰酸酯均是 4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）和甲苯二异氰酸酯（TDI）的衍生物。其中 MDI 系化合物是一些氨基甲酸酯或碳化二亚胺改性的液态 MDI，它的官能度较纯 MDI 稍高些。而 TDI 则是氨基甲酸酯改性的半预聚体等。也有用 MDI 和 TDI 掺混物，但是以它制得的自结皮泡沫物性要差些。

对于浅色、耐光软质自结皮 PU 泡沫塑料，则必须使用异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI），但要特殊催化剂相结合。

用于软质自结皮 PU 泡沫塑料的聚醚多元醇，一般分子量在 2000～8000 之间，丙二醇、三羟甲基丙烷及甘油等是合成这些聚醚的起始剂。为提高聚醚多元醇反应活性，缩短制备时间（即脱模时间），一般聚醚的末端羟基必须是伯羟基结构，或氨端基化合物。以高活性高分子量聚醚多元醇为基础合成的接枝共聚醚（即聚合物多元醇）以及聚脲多元醇，均是制备软质自结皮 PU 泡沫塑料的优良原料。

为改善自结皮泡沫塑料的硬度及模量，必须使用一定量的交联剂或链增长剂，如乙二醇、1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷、三乙醇胺、低分子量聚醚及胺类化合物，如 MOCA 等。

助剂方面，尤其要说明的是：在 20 世纪之前反应体系中绝不能用水作发泡剂，而只能采用卤代烃类化合物等惰性低沸点化合物作泡沫的物理发泡剂，如三氯一氟甲烷等。进入 21 世纪之后，由于 CFC-11 对大气臭氧层的破坏作用被禁用，近几年，已相继开发成功以水为发泡剂制成的自结皮制品。加上新型助剂的配套使用，使以水为发泡剂制得的方向盘、鞋底等自结皮泡沫，质量不亚于 CFC-11 为发泡剂的自结皮制品。

催化剂主要是强碱性叔胺类化合物，如三亚乙基二胺及双（二甲基胺乙基）醚（A-1）等。有机金属化合物有时也被采用，如二月桂酸二丁基锡常应用于微孔弹性自结皮泡沫及固体自结皮泡沫中。近期开发出低 VOC 型催化剂等。

除此以外，紫外线稳定剂、填料、颜料、阻燃剂、增塑剂等助剂也可根据制品需要进行添加，但必须注意助剂中的水分含量。

综上所述，软质或弹性 PU 自结皮泡沫，一般趋向采用液化 MDI 系列产品以及高分子量高活性聚醚多元醇。

9.2.2.2　配方

合成配方，因所采用原料规格不同，制品的用途各异，而配方设计也不一样。如表 9-17、表 9-18 所示。

表 9-17　三种不同类型的自结皮半硬泡配方

配方Ⅰ		配方Ⅱ		配方Ⅲ	
聚醚三醇(M_n 4500)	100	聚醚二醇	79	聚合物多元醇	85
硅油(黏度 50mPa·s)	1	1,4-BD	11	TEDA33%	0.6
TEDA33%	1.5	四醇(M_n 450)	10	DBDL	0.05
芳香二胺	20	TEDA33%	1.55	物理发泡剂	18
物理发泡剂	12	物理发泡剂	5	硅匀泡剂	0.075
TDI65/35	20.5	三氯甲烷	2.5	液化 MDI	35
		改性 MDI	44		

表 9-18　弹性或软质 ISF 配方与物性

配　　方	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
聚醚多元醇(()H26)	100	100	100	100
乙二醇(EG)	7	—	7	—
1,4-丁二醇(1,4-BG)	—	8	—	8
Dabco33%	1.5	1.5	1.5	1.5
物理发泡剂	17	17	17	17
液 MDI C-1040 指数	1.05	1.05	—	—
液 MDI C-1050 指数	—	—	1.05	1.05
密度/(kg/m^3)	400	260	400	260
硬度 C	61	57	64	61
拉伸强度/MPa	14.7	12.0	18.7	130.0
伸长率/%	168	200	155	180
撕裂强度/(kN/m)	5.9	4.4	7.1	4.0

从以上配方中看出，为合成高水平的耐磨耗、耐药品性、耐候性 ISF 制品，必须使用低羟值高分子量高活性聚醚。这类聚醚的末端是用氧化乙烯封端，是伯羟基含量很高的产品。同时一定要与低分子量链增长剂 EG、1,4-BG 并用，但较少使用交联剂。要提高制品硬度，可用聚合物多元醇。

异氰酸酯均为液化 MDI，C-1040 比 C-1050 的支化度小，制品的硬度也小些。

综合一下各种配方，可以归纳成表 9-19 所示结果。

表 9-19　自结皮泡沫典型配方

组　　分	质量份	组　　分	质量份
聚醚多元醇	100	叔胺催化剂	0.2～2.0
交联剂	0～8	颜料/光稳定剂	3～10
锡催化剂	0.005～0.025	物理发泡剂	16～30
二氯甲烷	0～7	多异氰酸酯指数	80～110
链增长剂	0～30		

其中多异氰酸酯的官能度对低密度自结皮泡沫物性的影响如表 9-20 所示。

表 9-20　MDI 官能度对自结皮泡沫物性影响

MDI 产品 / 指标	聚合级 MDI	改性聚合级 MDI	氨基甲酸酯/脲酮亚胺 MDI
官能度	2.7	2.3	2.1
整体密度/(kg/m³)	250±25	250±25	250±25
表皮密度/(kg/m³)	500～800	500～800	500～800
表皮拉伸强度/kPa	1700±300	2500±300	3000±300
表皮扯断伸长/%	80±20	120±20	140±20
表皮扯断强度/(N/m)	1800±500	2700±500	4000±400
芯密度/(kg/m³)	150±30	150±30	150±30
芯拉伸强度/kPa	300±30	450±30	350±30
芯伸长率/%	80±30	125±10	130±10

从以上数据看出，MDI 系列异氰酸酯为基础合成的自结皮 PU 泡沫的物理-力学性能，不论是机械强度、伸长率还是撕裂强度等，均随着 MDI 的官能度降低而上升，这恰好与以往的观点相反。

高密度的自结皮泡沫一般应用于鞋底、保险杠等，其典型配方如下：

聚醚多元醇(物质的量 1500～2000)	100 份
链增长剂(如 1,4-二醇)	6～12 份
叔胺催化剂(Dabco)	0.2～0.8 份
锡催化剂(T-12)	0.005～0.02 份
助发泡剂	3～8 份
水	0.05～0.2 份
液化 MDI 指数	90～105

在10mm厚的金属模具中采用6份物理发泡剂，制得的自结皮泡沫物性如下：

整体密度/(kg/cm³)	500～600
芯密度/(kg/cm³)	400～450
拉伸强度/MPa	6～7
伸长率/%	400～500
撕裂强度/(kN/m)	10～14
磨耗 (DIN53561)/mg	200～220
邵A硬度	60～70

9.2.2.3 工艺

自结皮PU泡沫的外皮与芯层在一次成型过程中同时制得，也就是表皮与芯层都由相同的材料制成。结实的外皮是由于物理作用的结果产生的。由多元醇A组分与异氰酸酯B组分组成的反应混合物，因受热使加入的物理发泡剂形成泡孔，泡孔中充满蒸汽，若碰上低温的模具壁，因热量被排出，而使蒸汽溶于聚氨酯中，泡孔发生破裂，高温的芯层物料便被压制成结实的外皮，直至输入与输出的热量平衡为止。为此，制品的模温将直接影响ISF的表皮厚度。模温低，制品表皮厚；模温高，表皮薄。

模温/℃	厚度/mm	密度/(g/cm³)
60	1.27	0.337
40	1.52	0.960
20	91	0.960
15	2.29	1.090

制造ISF的机械，可以是低压发泡机也可以是高压发泡机，但绝大多数是趋向用高压发泡机制备ISF制品。因为高压机械发泡有几大特点：

① 物料是利用高压撞击混合，瞬间接触，物料黏度稀，混合均匀；

② 发泡压力大，物料流动性好，可输送到复杂的模具中，尤其是内装嵌件的制品；

③ 可开模、也可闭模注料，基本上无任何物料损失，成本低；

④ 可输送高黏度、内含填充料如玻璃纤维等的A、B二组分

物料；

⑤ 高压机基本无混合室，所以每次注料完毕不用溶剂清洗，既降低成本、缩短工作间隔时间，又可避免环境污染。

国外机种很多，价格贵，质量好，国内已有单位生产，价格便宜，只有国外价格的 1/6～1/8，详情请见书后附录。

值得指出的是：整皮模塑泡沫塑料制品的密度与强度，不仅受发泡剂用量影响，而且与 A、B 反应物料的装料系数有关。

当将反应混合物注入开放的模具时，模件的密度实际上仅与浇注量多少（即装料系数）有关。

当将反应混合物经浇注口注入封闭的模具时，在浇注口的流速、浇注口的设计、从浇注口到模具空腔的流量以及整个模具的充料过程，一般都要研究，在很大程度上影响 ISF 制品的质量。

制备低密度软质 ISF 制品的模具材质可以是金属、环氧树脂及弹性模（包括硅橡胶、PU 弹性体）。各种模具工作寿命不同：

镍皮和钢模工作寿命	10000 次
浇注铝模工作寿命	20000 次
环氧模工作寿命	500 次
硅橡胶模工作寿命	150 次
PU 弹性模工作寿命	200 次

具体加工数据，因各种 ISF 制品的应用对象不同而有所差别，详细条件，分别在“应用与具体物性”中简述。一般，对闭模注射发泡的 ISF 制品的加工数据归纳如下：

组分 A 温度/℃	20～25	30～55
组分 B 温度/℃	20～25	30～55
模具温度/℃	35～45	40～60
脱模时间/min	3～6	

9.2.3 应用与制品性能

ISF 最大的市场是汽车工业及家具工业。现选几种典型实例加以说明。

9.2.3.1 自行车座

自行车座制品有两种产品：一种是芯材为高回弹泡沫，外层用

其它材料（如人造革等）组合而成；另一种是自结皮自行车座。

用于自行车座的ISF制品，密度范围为200～600kg/m^3；硬度范围为邵A55～85；原料采用A、B双组分聚氨酯组合料。

（1）原料规格

密度（25℃下）/(g/cm^3)

组分A	1.05±0.05
组分B	1.21±0.05

黏度（25℃下）/Pa·s

组分A	0.4±0.1
组分B	0.5±0.15

混合比（质量比）：A/B=100/48～50

贮存温度：18～25℃

（2）加工数据

组分A温度	22～35℃
组分B温度	22～35℃
模具温度	约35～45℃
脱模时间	约5～8min

（3）机型　高压机或低压机

自行车座泡沫产品的性能见表9-21。

表9-21　自行车座泡沫的典型物理机械性能

性能项目	测试值	
整体密度/(kg/m^3)	300	400
邵A硬度	74	80
表皮密度/(kg/m^3)	1025	1065
表皮撕裂强度/(kN/m)	11	12
表皮断裂伸长率/%	195	205
表皮撕裂蔓延强度/(kN/m)	16.5	19
泡沫芯密度/(kg/cm^3)	211	355
泡沫芯拉伸强度/MPa	0.97	1.52
泡沫芯断裂伸长率/%	145	150
泡沫芯撕裂蔓延强度/(kN/m)	2.6	3.5

9.2.3.2　扶手、头枕

扶手与头枕，不仅车辆用，而且各种家具、椅子等办公用品均

需。其性能要求较低，属低密度 ISF 范围。

用于生产车用扶手、头枕的密度范围为 200～600kg/m³，邵 A 硬度范围 32～70。

（1）原料规格

密度（25℃时)/(g/cm³)

组分 A	1.05±0.05
组分 B	1.21±0.05

黏度（25℃时)/Pa·s

组分 A	0.4±0.1
组分 B	0.5±0.15

混合比（质量比）：A/B=100/42～44

贮存温度：18～22℃

（2）加工数据

组分 A 温度	20～22℃
组分 B 温度	20～22℃
模具温度	约 28～35℃
脱模时间	约 6～9min

（3）机型　高压机或低发泡机

扶手和头枕的产品性能见表 9-22。

表 9-22　扶手和头枕泡沫塑料的典型性能

性　能　项　目	测　试　结　果		
整体泡沫密度/(kg/m³)	200	300	500
邵 A 硬度	32	50	67
表皮密度/(kg/m³)	690	840	970
表皮撕裂强度/(kN/m)	3.5	5.4	7.6
表皮断裂伸长率/%	150	160	175
表皮撕裂蔓延强度/(kN/m)	6.0	8.0	10.5
泡沫芯密度/(kg/m³)	156	240	430
泡沫芯拉伸强度/MPa	0.35	0.591	1.45
泡沫芯断裂蔓延强度/(kN/m)	1.15	1.85	3.2
断裂伸长率/%	165	145	155

9.2.3.3　方向盘

用于生产方向盘的制品，密度范围为 200～600kg/m³，硬度范

围为邵 A 38～75。

（1）原料规格

密度（25℃）/(g/cm^3）

组分 A	1.04±0.05
组分 B	1.2±0.05

黏度（25℃时）/Pa·s

组分 A	0.9±0.2
组分 B	0.080±0.02

混合比（质量比）：A/B=100/40～42

贮存温度：18～22℃

（2）加工数据

组分 A 温度	22～25℃
组分 B 温度	22～25℃
模具温度	约 40～50℃
脱模时间	约 3～6min

（3）机型　高压机

产品性能见表 9-23。

表 9-23　方向盘泡沫的部分典型物性

性能项目	测试值			
整体密度/(kg/m^3)	200	300	400	500
邵 A 硬度	38	63	63	75
表皮密度/(kg/m^3)	680	930	930	1060
表皮撕裂强度/(kN/m)	3.8	6.5	6.5	8.5
表皮断裂伸长率/%	115	125	125	130
撕裂蔓延强度/(kN/m)	7	10	10	11
泡沫芯密度/(kg/m^3)	140	230	230	430
泡沫芯拉伸强度/MPa	0.03	0.06	0.08	0.12
泡沫芯断裂伸长率/%	90	85	80	80
泡沫芯撕裂蔓延强度/(kN/m)	1.0	1.5	2.0	2.8

9.2.3.4　保险杠等

保险杠、阻流板、车侧保护板等是以 RIM 工艺进行施工。其原料规格或加工数据，均与上述有所区别。

（1）原料规格

密度（25℃）/（g/cm^3）

组分 A	1.01±0.05
组分 B	1.21±0.05

黏度（25℃）/Pa·s

组分 A	1.6±0.3
组分 B	0.065±0.02

混合比（质量计）：A/B=100/112

（2）加工数据 （加工数据与生产的复杂性、模具的几何结构以及部件的厚度有关）：

组分 A 温度	30～55℃
组分 B 温度	30～55℃
模具温度	约 40～60℃
最长注射时间	4s
最短脱模时间（壁厚 3～4mm）	50s

（3）机型 高压发泡机，冲压压力 10～25MPa

产品性能见表 9-24。

表 9-24 保险杠泡沫的典型物性

性 能 项 目	测 试 值	
玻璃纤维含量/%	0	10
密度/（g/cm^3）	1.5	1.1
邵 B 硬度	60	62
撕裂强度/（kN/m）	22	24
断裂伸长率（由－20℃～＋120℃）/%	210	120
热膨胀系数（由－20℃～＋120℃）/（10^{-5}/K）	17	11
由试片测定的线性收缩率/%	1.3	0.8
23℃下挠曲模量/MPa	600	1006

以上数据符合平治、雅迪等车的规格要求。

9.2.4 新进展

9.2.4.1 应用于水发泡的自结皮泡沫的低 VOC 催化剂

德国 Nitroil Performance Chemicals 对以水为发泡剂制备 ISF

的低 VOC 系列催化剂，做出很有成效的工作，开发出 HA 系列催化剂，催化性能达到原有 TEDA/Ti 标准催化剂的水平，而主要解决了低雾化、无气味的问题。车用 ISF，尤其方向盘等，十分关注有机残余物的挥发性问题，而以水作发泡剂替代 CFC-11 制备 ISF 又是非常难的工艺，所以，该项工作在生产实践中是一个突破。

在标准研究中所推荐的水发泡 ISF 配方如表 9-25 所示。从表 9-25 看出，该配方的最大特点是采用了 MEG 化合物，以解决水发泡剂对表皮厚度的影响。

表 9-25　水发泡 ISF 典型配方

名　　称	质　量　分　数
Caradol MC36-09	100
MEG	10
Polyol Tp08	3
水	0.5
催化剂	变量
异氰酸酯指数	1.05

注：1. Caradol MC36-09 是 Shell 化学公司产品，羟值 36。

2. polyol Tp08 是 TMP 局部环氧乙烯化产品。

3. 异氰酸酯是改性 MDI，平均官能度 2.1，NCO 质量分数 28.5%。

为了证明 HA 系列催化剂的功效，特地将常用的几种催化剂，如 TEDA/复配反应催化剂 NP88/双（二甲基胺丙基胺）2-丙醇等做对比研究，其在配方中具体配合及用量见表 9-26。

表 9-26　各种催化剂的组成及用量

编　　号	催化剂类型	催 化 剂	用量/php
A	普通 ISF 催化剂	Dabco AN10 Dabco DC2	0.15 0.05
B	标准催化剂 ＋锡催化剂	PC CAT TD33 PC CAT T135	0.24 0.06
C-1	反应催化剂 ＋锡催化剂	PC CAT NP88 PC CAT T135	0.15 0.05
C-2	反应催化剂 ＋锡催化剂	PC CAT NP15 PC CAT T135	0.22 0.06

续表

编　　号	催化剂类型	催 化 剂	用量/php
D	新开发的催化剂 ＋锡催化剂	PC CAT HA110 PC CAT T135	0.15 0.07
E	新开发的催化剂 ＋标准催化剂 ＋锡催化剂	PC CAT HA110 PC CAT NP90 PC CAT T135	0.085 0.085 0.07
F	新开发的催化剂 ＋反应催化剂 ＋锡催化剂	PC CAT HA105 PC CAT NP15 PC CAT T135	0.075 0.075 0.05

注：Dabco AN10 及 Dabco DC2 是气体产品公司产品。PCCAT NP15 是双（二甲基氯氨丙基）2-丙醇；PC CAT NP88 是复配型反应催化剂；PCCAT TD33 是 TEDA33%溶液。

表 9-27 列出各种催化剂组合后所制 ISF 物性。从中看出，HA 系列催化剂合成的 ISF 性能与典型催化剂的相似，但其热老化性好，突出的是 HA 系列催化剂 VOC 值低，基本无胺味测出。

表 9-27　各种催化剂合成的 ISF 物性

编号	收缩率/%	密度/(kg/m³)				拉伸强度/MPa			弹性/%			邵 A 硬度
		$\rho_{总}$	$\rho_{总}$	$\rho_{皮}$	$\rho_{皮}-\rho_{总}$	芯		皮	芯		皮	皮
						原始	热老化损失/%		原始	热老化损失/%		
A	0.3	407	344	551	207	1.6	63	3.5	215	33	215	62
B	0.5	410	333	526	193	1.6	25	3.2	190	0	180	60
C-1	0.6	428	341	551	210	1.4	36	3.8	170	12	190	64
C-2	0.2	400	325	510	182	1.5	20	3.5	190	5	205	60
D	0.9	442	359	545	186	1.9	26	3.9	210	17	215	61
E	1.0	429	352	422	170	1.8	22	2.8	245	27	195	60
F	0.8	434	366	581	215	1.9	47	3.1	205	24	180	64

9.2.4.2　湿热老化性优良的低雾化、低 VOC 自结皮泡沫

ISF 的湿热老化性能，取决于配方中添加的各种助剂：交联

剂、抗 UV 稳定剂/抗氧化剂、耐水解剂以及反应型催化体系的组合。经多次研究发现，交联剂品种中，以环状脂肪二胺为佳，见表 9-28 所示。表 9-28 中的配方 1～5 相同的原料如下（配方 6 聚醚为 80 份）：

标准的聚醚多元醇	85 份	UV 稳定剂/抗氧剂	1.0 份
色浆	5.0 份	交联剂 1（乙二醇）	5.0 份
发泡剂	3.0 份	其它交联剂	变量
优选催化剂组合	1.1 份		

表 9-28　不同交联剂对 ISF 湿热老化性影响

名称(配方)	1	2	3	4	5	6
交联剂 2(芳烃二胺)	0	0.4	0	0	0	0
交联剂 3(脂肪族二胺)	0	0	1.5	0	0	0
交联剂 4(环脂族二胺)	0	0	0	0.4	0	0
交联剂 5(高分子量三胺)	0	0	0	0	10	0
交联剂 6(端胺聚醚)	0	0	0	0	0	5.0
MDI 预聚体(指数 100)	57	55	53	57	55	60
动态老化值(3 * 5h,120℃,RH100%)①/%	−50	−49	−38	−38	−50	−50
湿老化(7d,85℃,RH95%)①/%	−50	−31	−45	−47	−39	崩毁
热老化(21d,105℃)①/%	−15	—	−10	−13	−13	−23

① 压缩硬度损失率。

而各种抗氧剂及 UV 稳定剂均不如耐水解稳定剂佳，即碳化二胺为最好。

依照 Daimer Chrysler 标准 DBL5462 要求，最佳配方及性能列入表 9-29 之中。

表 9-29　耐湿、热老化、低雾化 ISF 配方与性能

配　　方	质　量　份
标准聚醚多元醇	85
发泡剂	3.0
UV 稳定剂/抗氧剂 1	1.0
色浆	5.0
精选之催化剂组合	1.1
环状脂肪族交联剂	0.4
MDI 预聚体	53

续表

物　　性	实　际	指标要求
拉伸强度/kPa	600	300
湿老化后拉伸强度变化率%	−38	<−40
热老化后拉伸强度变化率/%	−29	<−40
伸长率/%	95	≥100
湿老化后伸长率变化率/%	−10	<−10
热老化后伸长率变化率/%	−30	<−40
压缩变定(DIN/EN/ISO1856)/%	12	<21
湿老化后压缩变定变化率/%	−38	<−50
热老化后压缩变定变化率/%	−36	<−40
密度(DIN 53420)/(kg/m^3)	450	
VOC(PW VWT 709)/×10^{-6}	72	
FOG(PW VWT 709)/×10^{-6}	73	

注：湿老化条件 3 * 5h，120℃；热老化条件 140℃，7 天。

9.3　网状泡沫塑料

所谓网状泡沫塑料是普通聚醚或聚酯为基的聚氨酯软泡，经破膜后，由经络组成的软质聚氨酯泡沫塑料。这种泡沫塑料早期由美国 Scott Paper 公司开发，并应用于军事目的：航空作战飞机内柔性油箱内的抑流、防爆填充材料。近几年，由于冶金工业、高级合金冶炼，以多孔陶瓷作过滤材料，而需网状泡沫作粉末陶瓷烧结的骨架材料而被引起重视。随着市场的开拓，网状泡沫广泛应用于空调、汽车的过滤材料，催化剂的截体，废油回收及污水处理等。

网状泡沫的制造核心并非是软质聚氨酯泡沫型材及网状处理工艺，作者认为，合成预期网络要求的泡沫关键是选用适合的表面活性剂/孔径大小调节剂。难点也在此。

关于聚醚型或聚酯型软泡的生产与制造，请读者参阅“软质聚酯泡沫塑料”一节，本文只对网状工艺与条件做一简单介绍。

通常，聚酯型 PU 软泡的物性较比聚醚型好，但不耐水解。在合成聚酯型 PU 软泡时要选择好非离子型表面活性剂之组合，调配出不同孔径大小的聚酯软泡；而聚醚型粗孔泡沫，可单独用不同有机硅表面活性剂组合。见表 9-30。

表 9-30　网状聚氨酯泡沫配方与物性

配方/质量份	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
PDEA 聚酯多元醇	100	100	100	—
聚醚多元醇(3010NB)	—	—	—	80
聚合物多元醇(POP)	—	—	—	20
水	3.5	3.3	3.2	3.0～3.5
吐温-80	3	—	—	—
有机硅表面活性剂	—	—	0.13	0.5～1.2
聚氧化乙烯蓖麻油	—	0.3	0.4	—
N-乙基吗啉	0.345	—	—	—
二乙基乙醇胺	—	0.3	0.4	—
Dabco33LV	—	0.15	0.07	0.16～0.20
辛酸亚锡	—	—	—	0.12～0.17
TDI	40	39	38	指数 110～115
物性				
密度(网化前/后)/(kg/m^3)	41/37	43/42	43/42	27.4/27.3
拉伸强度(网化前/后)/kPa	77/79	91/97	62/83	95/121
伸长率(网化前/后)/%	113/278	121/291	84/270	196/250
25%压缩强度(网化前/后)/kPa	60/41	83/37	75/41	139N/131N
25%压缩变定(网化前/后)/%	3.2/9.2	3.9/14.4	3.3/9.3	—
75%压缩变定(网化前/后)/%	—	—	—	12.2/12.3
回弹率(网化前/后)/%	27/27	24/28	30.26	40/41

网化处理，国内外有四种工艺：碱液工艺、热空气法、蒸汽水解法以及爆炸法等。国内经常使用的是碱液法和爆炸法。碱液法的优点是工艺简单、原料易得、上马快，缺点是三废严重、网状泡沫物性损失大、难以制得厚度大的网状泡沫。爆炸法的优点是网化泡沫物性损失小、无三废，缺点是操作难度大、有危险性。蒸汽水解法与热空气法均对网状泡沫物性有较大的损失，其优点是无三废，无大的危险。

现对碱液法及爆炸法做一重点介绍。

(1) 碱液处理工艺　先将开孔度高的聚氨酯软质泡沫塑料根据用户的要求，切割成一定形状与厚度的泡沫块（或片），然后浸渍在 8%～25%的氢氧化钠或氢氧化钾水溶液中，在相宜的温度下，经一定时间水解，达到将泡膜破裂为止，然后挤压去碱液，用弱酸

中和，清水清洗，挤压干燥，即得网状泡沫制品。

其中，碱液浓度大，温度高，网状时间短，但泡沫物理损失也大；碱液浓度小，温度低则网状时间长，物理损失也小。尤其对厚度大的网状泡沫，稍长处理时间，对碱液渗透泡沫内部，使网状均匀度提高。

例如，聚酯型聚氨酯网状泡沫：采用 10%质量分数氢氧化钠水溶液，50℃下，需浸渍 10min 左右。具体工艺，由实验条件确定。

为了提高浸渍效率，减少泡沫物性损失，可在原有基础上添加醇类增溶剂：异丙醇及二元醇等，也可添加表面活性剂以提高亲和力。

如采用异丙醇 15 份（质量份），乙二醇 20 份，氢氧化钠 15～20 份，水 60 份，组成网化处理液。温度只需 30℃，处理时间30～60s，且泡沫物理损失小，接近爆炸法网泡物性。

（2）爆炸法工艺　所谓爆炸法，就是利用可燃气体如乙炔、烷烃（液化气）、氢气等与空气或氧气，组成可燃混合气体（即处在爆炸极限范围内），经电火花遥控引爆，产生高温及冲击气体，熔化开孔泡沫内的泡膜，达到网化目的。

现介绍氢/氧爆炸法工艺：先制作一个耐压大于 2MPa 的钢制网化爆炸箱，上下各具进出口，另配备一个安全阀、真空抽气阀及电火花点火器。

将待网状的泡沫放入箱内，加盖密封后，抽空箱内部空气，然后，从上下进气口分别输入氢气和氧气，经静态混合器混合均匀成爆炸气体，关闭进口阀，静止一定时间，约 2h 左右，待二者气体均匀扩散，分布在泡沫内部，然后遥控引爆即可。然后将已引爆之泡沫取出，放置在通风良好的地方，待残余可燃气体及其它残余物自然排完，即可进入下道工序，加工成市场所需的制品。

在采用氢/氧爆炸法制网状泡沫工艺中应注意如下几点。

① 氢/氧的用量比例，对于不同孔径的网状泡沫是不一样的，泡沫壁厚度不同也不一样，可根据实际情况选定。一般来讲，氢气

过多，除膜不尽；氧气过多，会使泡沫烧焦。

② 两种气体混合一定要均匀，内部扩散好，爆炸后产品质量才好，里外性能一致。

③ 一定要设置安全阀，以防不良事故发生。

聚氨酯网状泡沫的应用日趋广泛。首先在油箱中尤其在柔性油箱中作为填充吸油材料。现代高速运输中，尤其是航空等军事战斗机中油箱，由于填充了网状泡沫，在油箱破裂或被子弹击穿的情况下，它可减缓燃油的泄流及扩散，高级的亲油网状泡沫还可做到自闭作用，达到自救目的。另外，微孔陶瓷是新近开发的应用领域。由于网状泡沫的经络大小是可控的、互通的，这样就为陶瓷过滤器提供了一个极佳的途径，尤其是特种合金的冶炼过程中需要各种孔径互通的耐高温过滤器。网状泡沫与耐高温陶瓷的完美结合，开拓出新的用途。其它网状泡沫作过滤材料，已进入日常百姓家：空调、汽车、风道等，其应用日见扩大。

9.4 慢回弹泡沫塑料

所谓慢回弹 PU 泡沫是指泡沫受外力作用将其变形后，泡沫并不是像以往海绵一样立马恢复原形，而是缓慢地恢复原形，且无残留变形之泡沫塑料。也有称之为低回弹泡沫（low resilience foam，即 LR 泡沫）。这种泡沫具有优异的缓冲、隔音、密封等特殊性能，可应用于航天、航空、汽车等抗震、缓冲材料，发动机噪声防治，地毯底衬，儿童玩具等。

泡沫之所以具有慢回弹特性，是因为这种泡沫具有两个“玻璃化温度”黏弹行为，这可从它的动态机械谱图中清楚地看出。详见图 9-6。

从 DMS 谱图看出，在室温状态，LR 泡沫正处在峰值位置，所以 LR 泡沫的回弹性对温度有敏感性。

日本开发的 Actcol LR-00 多元醇，能够通过配方调整，制成从超柔软到很硬的各种泡沫。这种 LR 泡沫的回弹率与温度敏感的关系，从图 9-7 看得很清楚。

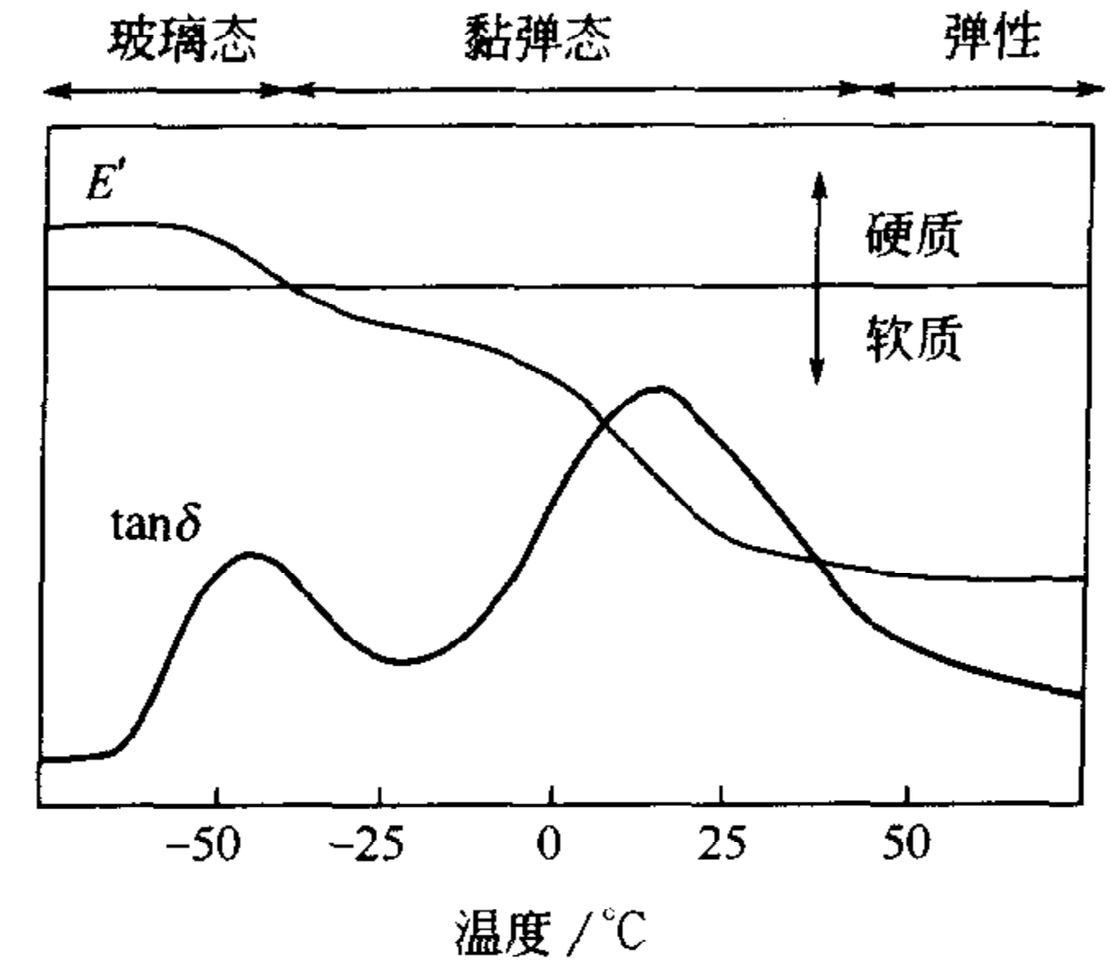


图 9-6　LR 泡沫的双 T_g 典型动态力学谱图

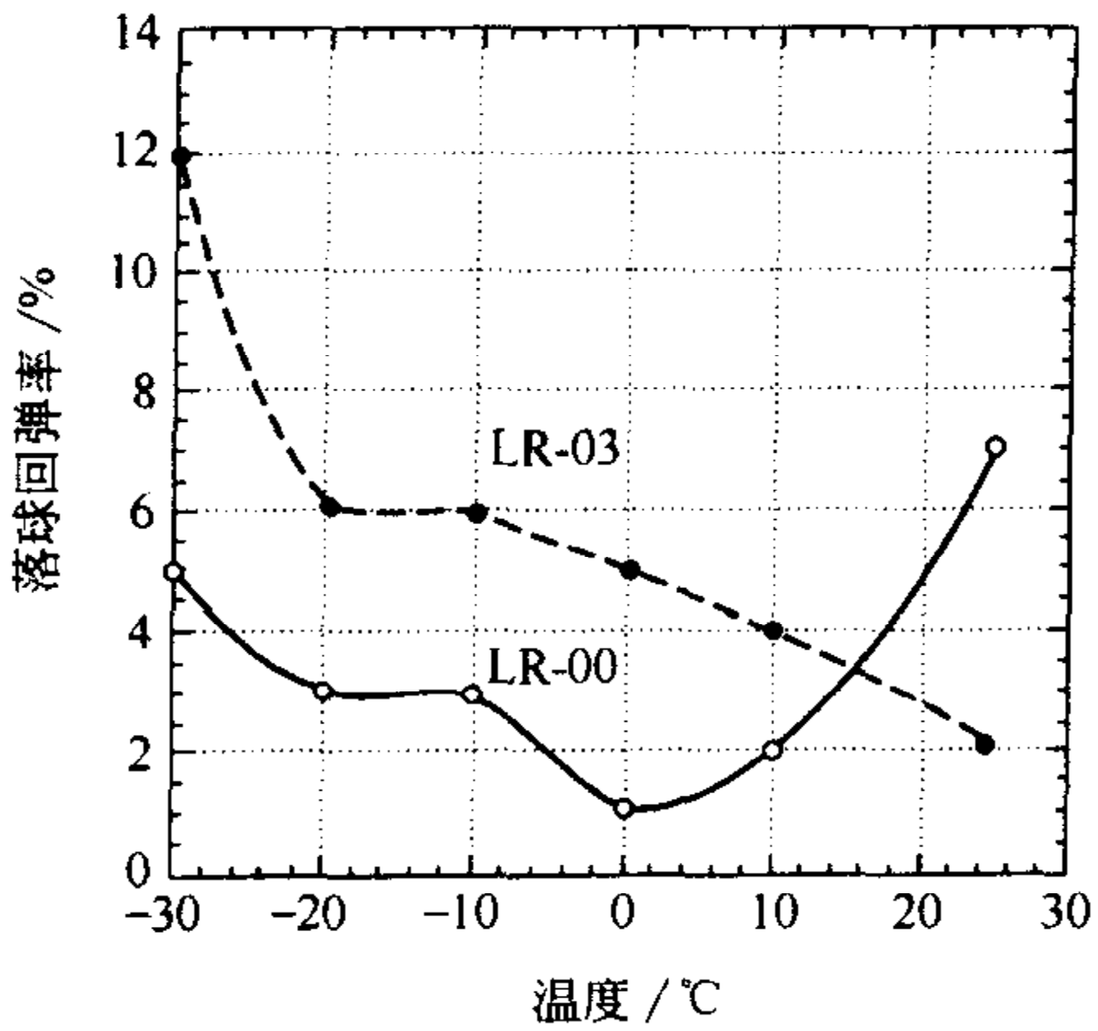


图 9-7　LR 泡沫落球回弹-温度的关系

在合成 LR 泡沫时，除了特殊聚醚之外，不同的链增长剂、催化剂、水量、异氰酸酯指数均有影响。

其中链增长剂（或交联剂）多采用二缩丙二醇、DPG 或甘油。

水量：从 1～2.0 质量份。

值的注意的是：催化剂中 T-9 的用量从 0.1 增加到 0.3 份时，其 25%CLD 反而下降，球回弹也减少，见表 9-31 数据。

表 9-31　T-9 催化剂用量对 LR 泡沫物性之影响

配方/质量份	50M-2	50M-3	50M-4	50M-8
Actcol LR-00	100	100	100	100
水	2	2	2	2
硅酮 B-8017	1	1	1	1
Dabco 33LV	0.4	0.4	0.4	0.4
Fyrol 780	10	10	10	10
T-9	0.1	0.2	0.25	0.3
Cosmonate T-80	31.4	31.4	31.4	31.4
NCO 指数	85	85	85	85
乳白时间/s	15	13	14	14
上升时间/s	155	127	118	110
密度/(kg/m^3)	56.3	57.2	56.8	56.6
落球回弹率/%	9	9	8	7
25%CLD($N/100cm^2$)	20.0	16.8	15.4	14.6

从表 9-31 看出，异氰酸酯的指数，不能采用常规 1.05，而是 85%，即 0.85。LR 泡沫的密度、水量、NCO 指数与 CLD 的相互关系，如图 9-8 所示。

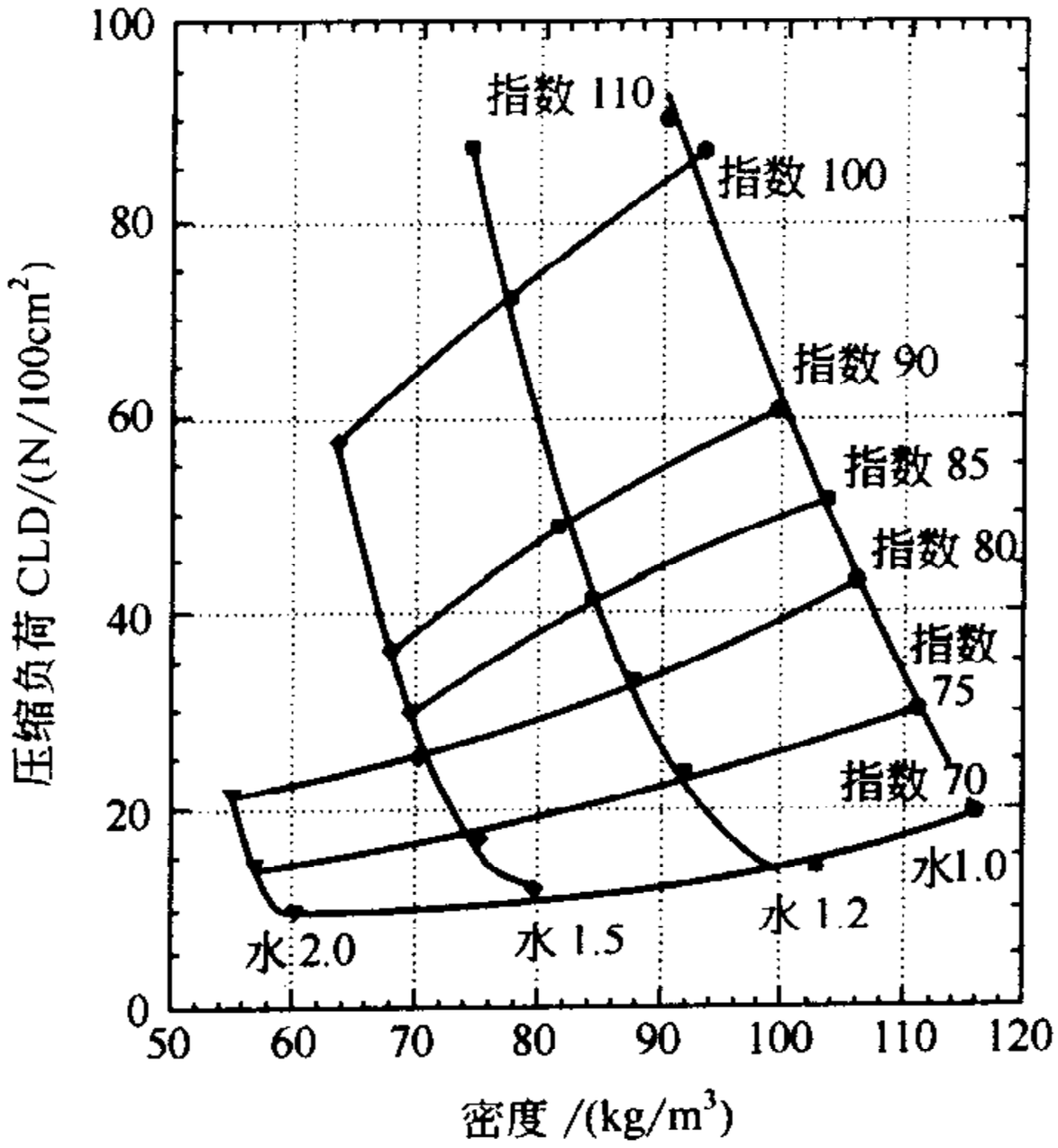


图 9-8　LR 泡沫的 CLD 变化关系

以 Actcol LR 聚醚为基合成的 LR 泡沫的典型物性列于表 9-32。

表 9-32　LR 泡沫的物理/配方

配方/质量份	50-10#	JLR-3#
Actcol LR-00	100	—
Actcol LR-03	—	100
水	2	1.5
甘油	—	3
有机硅表面活性剂 B-8017	1	—
有机硅表面活性剂 F-242T	—	1
Fyrol 780	10	—
Dabco 33LV	0.4	0.3
T-9	0.3	0.02
Cosmonate T-80	29.8	40.4
NCO 指数	80	80
乳化时间/s	10	18
上升时间/s	107	172
密度/(kg/m^3)	56.0	62.5
落球回弹率/%	7	2
回弹时间/s	4	5
25%压陷硬度 ILD/($N/314cm^2$)	34	48
压缩变定/%	1.2	0.2
拉伸强度/kPa	35	98
伸长率/%	170	280
撕裂强度/(N/m)	200	590
空气流通/($mL/cm^2 \cdot s$)	45.3	0.5

Actcol LR-00 为基合成的柔软/高硬 LR 泡沫的配方与物性见表 9-33。

表 9-33　柔软/硬质 LR 泡沫配方与物性

配方/质量份	软	硬
Actcol LR-00	100	100
H2()	2	1.5
甘油	—	5
硅酮 B-8017	—	1
硅酮 F-242T	1	—
Dabco 33LV	0.2	0.4
二氯甲烷	20	—
T-9	0.2	0.1

续表

配方/质量份	软	硬
Cosmonate T-80	28.9	45.6
NCO 指数	80	100
乳化时间/s	16	11
上升时间/s	240	53
密度/(kg/m^3)	28.6	70.9
球回弹率/%	9	13
25%ILD/(N/314cm^2)	12	—
25%CLD/(N/100cm^2)	—	620

从以上介绍的 LR 泡沫的物性看出，这种泡沫塑料今后可用于高级轿车中做驾驶员等的坐垫与头枕减震材料，以克服车辆行驶颠动引起的不舒适。

9.5 包装用聚氨酯泡沫塑料

包装用聚氨酯泡沫塑料也称超低密度聚氨酯泡沫塑料，它是20 世纪 70 年代由美国国际包装协会公司（IPS 公司）开发成功的，并迅速获得商品化生产。

所谓包装聚氨酯泡沫塑料，一般是指泡沫密度低于 10kg/m^3，应用于包装领域的 PU 泡沫塑料。它的特点是：

① 泡沫塑料密度极小，是水的密度 1/100 以下；

② 具有一定的机械强度，可承受压缩变形少；

③ 受冲击振动后，回复性好；

④ 能防霉防潮；

⑤ 使用方便，成型简单，安全卫生；

⑥ 成本低廉，包装费用不大。

鉴于以上优势，聚氨酯包装泡沫塑料广泛地推广到各个现场包装、出口包装、易碎物包装的领域。具体已涉及到工艺美术品、陶瓷器皿、玻璃制品、电子电脑组件、激光发光体、光学仪器、医疗设备、精密仪器仪表以及军事器械等的包装。

而包装用聚氨酯超低密度泡沫塑料品种也随着用途的开拓，不

断出现新品种。诸如，软泡、半硬泡、硬泡、阻燃型、抗静电型、导电型以及屏蔽型等。

9.5.1 技术路线与典型配方

技术路线是根据产品特点而进行的。首先，包装材料是现场施工，就地包装，并要求产品具缓冲、回复形变之功能。在选择聚醚多元醇时，要考虑聚醚多元醇的高活性及回弹性好、分子量高的。在某些场合还得用开孔性佳、承载负荷大的聚合物接枝聚醚多元醇。一般都是伯羟基含量超过 60%，相对分子质量在 4800～6000 的氧化乙烯-氧化丙烯共聚醚。

在异氰酸酯化合物方面，选择的品种是从安全卫生的角度出发。TDI 由于气味重，对人体呼吸道有刺激而很少采用。目前大多数选用粗制 MDI 或 PAPI 类异氰酸酯。从综合利用角度出发，进一步利用 TDI 生产过程中蒸馏残渣，做二次改性后，可制得聚合级 TDI 应用于包装工业，将会大幅度降低原料成本。

发泡剂的选择，自然要考虑超低密度这一因素。单一发泡剂是不可取的，因为 HCFC-141b 用量过大，而反应热有限，难以全部汽化，并且影响发泡速度。而单用水为发泡剂，又消耗过多异氰酸酯，增加成本，使产品过脆，难以应用。为此，一般都是采用两种发泡剂混合复配使用。

泡沫稳定剂方面要考虑两个因素：一是大量水存在下要稳定、不被水解；二是泡孔的开孔率，既要做到泡沫稳定上升，又要制品开孔率大，否则会引起收缩。

其它助剂就根据产品牌号、用途不同而异，添加相应的防霉剂、阻燃剂、抗静电剂等。

包装用超低密度聚氨酯泡沫塑料典型配方：

A 组分：

聚合异氰酸酯化合物	120～200 份
阻燃剂	适量

B 组分：

聚醚三醇(羟值 28，伯羟基≥60%)	65～40 份
水	15～40 份
HCFC-141b 等	15～25 份
催化剂	2～5 份
表面活性剂	1 份
其它添加剂	1 份

发泡工艺条件：

乳白时间/s	1～3
上升时间/s	15～20
不黏时间/s	17～22
凝胶时间/s	50～150

随着一氟三氯甲烷（CFC-11）在国际上被禁用，CFC-11 的代替，即非氟烃发泡剂的出现势在必行。好在包装材料不是绝热品，对 λ 值无任何要求，所以取代 CFC-11 的工作还较好解决。目前已有用二氯甲烷代替 CFC-11 为发泡剂的包装 PU 材料，其典型配方如下：

高活性、高分子量聚醚多元醇($\bar{M}_n$5000)	90 份
交联剂	10 份
水	6 份
催化剂	0.8 份
二氯甲烷	30 份
泡沫稳定剂 Q5307	2.0 份
聚合异氰酸酯(NCO)质量分数 30.5%)	121 份

发泡工艺条件：

乳白时间/s	7
上升时间/s	20
不黏时间/s	70
开孔情况	开孔
泡沫密度/(kg/m^3)	9.7

9.5.2 影响因素

影响包装聚氨酯超低密度泡沫塑料的合成、物性等因素较多，其中主要是原料组成结构、工艺条件以及组分贮存稳定性等。

9.5.2.1 原料组成的影响

聚醚是合成包装用聚氨酯泡沫塑料的主要原料之一，它对聚醚组分料的互配性、均匀度、体系黏度，以及生成泡沫的力学性能有重要影响。低分子量聚醚使泡沫体发酥；低活性高分子量聚醚同水的互溶性差，泡沫熟化速度慢，密度偏大。为此，必须采用高活性、高分子量聚醚多元醇，它是氧化乙烯-氧化丙烯共聚醚，从而增加了水溶性及反应的活性。

催化剂，一般聚氨酯体系用的常规催化剂均可使用。但考虑聚醚发泡体系的特殊性以及大量水为内发泡剂等情况，常规用的辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡等锡类催化剂难以与水共存，所以不便采用，大多采用叔胺类催化剂。其中三亚乙基二胺、双（二甲胺基乙基）醚等强碱性催化剂会导致泡沫体闭孔高、引起收缩，而且在组分贮存中活性明显下降等，也不十分合适。故一般都是采用中等活性的二甲基环己胺、二甲基乙醇胺、乙基二甲胺，以及甲基羟乙基胺乙基醚等催化剂。对不同配方，催化剂品种和用量有较大变化。催化剂不仅对泡沫起发有明显影响，对泡孔结构也有影响。催化剂用量一般为聚醚用量1%～3%范围。

原料体系中泡沫稳定剂的品种选择至关重要，它直接影响泡孔结构及开孔率。由于包装用聚氨酯泡沫塑料的压缩强度不大，只有10kPa，一旦泡孔的开孔率过低，即闭孔率过大，泡沫体会出现收缩现象，成为废品。当然，控制泡沫的开孔率，除表面活性剂的影响之外，还涉及催化过程中发泡速度与凝胶速度的平衡关系。一般，凝胶速度过快也会导致泡沫体闭孔。

另外，泡沫稳定剂还应是硅碳结构的耐水解性良好的品种，因为大量水为发泡剂，加上长期贮藏的需要，不能使泡沫稳定剂失效。目前，大都选用冷熟化、高回弹泡沫塑料用的泡沫稳定剂为主。其体系中用量在1%～2%之间。

9.5.2.2 工艺条件的影响

原料配比、环境温度和原料温度，以及操作条件（包括混合效果、速度、加入量等）均直接影响泡沫的物性。

组分配比与温度对泡沫性能的影响关系，如表 9-34 所示。

表 9-34　原料配比及温度的影响

组合聚醚与异氰酸酯质量比	1∶0.88	1∶1.11	1∶1.22	1∶1.11	1∶1.11
原料温度/℃	20	20	20	14	34
环境温度/℃	20	20	20	5	18
发泡时间/s	55	60	59	64	40
泡沫密度/(kg/m³)	10	9.1	8.9	9.5	8.0
泡沫初时脆性	不脆	不脆	表皮稍脆	表皮稍脆	不脆

从表 9-34 看出，随着异氰酸酯用量的增加，泡沫密度稍有下降，但泡沫的初时脆性增加。环境和原料温度提高时，发泡速度提高，泡沫密度下降，泡沫的初时脆性得到改善。所以讲，原料与环境温度对成型泡沫质量直接有影响。这是温度影响到泡沫后熟化程度及反应完全程度。

两种原料在施工过程中所采用的混合方式也直接影响发泡工艺参数与泡孔结构。一般，混合效果好，两种原料接触均匀，所形成的泡沫体泡孔均匀，泡沫密度也较低。三种混合结果如下：

	乳白时间/s	泡沫密度/(kg/m³)	外观
人工搅拌	15	8.6	泡孔粗
电动叶片搅拌	10	9.1	泡孔细
机器发泡	7	7.0	泡孔很细

另外，物料黏度大小也影响到包装泡沫的成型质量，尤其 A、B 两组分的黏度应尽量接近，以利泡沫混合，改善输送效果。

为提高异氰酸酯组分的黏度，有时可将相应的填料经烘干处理，放入异氰酸酯组分之中。一方面可提高黏度，另一方面可改善包装的物性。

9.5.2.3　组分的贮存稳定性

包装用 PU 半硬泡体系，一般都是以双组分形式对外供货，客户要求产品贮存期为 6 个月。这样，就要求聚醚组分物料在贮存过程中做发泡特性与物性变化考验。

聚醚组合料中的含氟氯助发泡剂，同羟基能缓慢反应生成盐酸和醛。盐酸使叔胺类催化剂的反应催化活性下降，甚至失活；醛继

续聚合，导致聚醚组合料黏度提高，色泽加深，并产生固体块状物。添加稳定剂能减缓上述反应的发生。通常是采用α-甲基苯乙烯等不饱和化合物作贮存稳定剂。但是α-甲基苯乙烯气味大，影响操作安全。现大多推荐一种缩水甘油醚类化合物作贮存稳定剂，它实际上无毒、臭味小、着色浅、经济上便宜，而且对PU泡沫塑料的性能无大影响。

稳定剂的用量一般在0.1%～1%之间。

表9-35表示聚醚组合料贮存期间黏度与活性的变化。从表9-35看出，未加稳定剂的组合料经过半年之后，反应活性、黏度以及泡沫密度均相应变坏。

表9-35　包装聚醚组合料的贮存稳定性

贮存时间/月	0	2	9	12
含稳定剂，聚醚组合料				
黏度(25℃)/mPa·s	465	469	490	507
反应活性(乳白时间)/s	14	16	20	25
泡沫密度/(kg/m³)	8.6	8.2	9.0	9.6
不含稳定剂，聚醚组合料				
黏度(25℃)/mPa·s	487	497	537	565
反应活性(乳白时间)/s	13	16	32	40
泡沫密度/(kg/m³)	8.4	8.6	10.3	10.7

9.5.3　泡沫性能与成型方法

(1) 泡沫性能

典型的包装用超低密度聚氨酯泡沫塑料性能如下所示。

工艺性能：

乳化时间/s	1～3
上升时间/s	15～20
不黏时间/s	17～25
发泡倍数	100倍

泡沫物性：

泡沫密度/(kg/m³)	10.0
压缩强度/kPa	10
压缩50%后复原率/%	96

这种泡沫密度很低，是已知泡沫塑料中密度最低的一种。相比之下，泡沫压缩强度也低，弹性较好是其优点之一。泡沫受到振动、摩擦时不易破碎，受冲击时不易发生永久变形。这种泡沫的缓冲性能如图 9-9 所示。图中最大加速度表示被包装物品承受的最大冲击加速度；压力表示静止时物品对泡沫的静压力；缓冲曲线表示在一定条件下泡沫的缓冲性能。

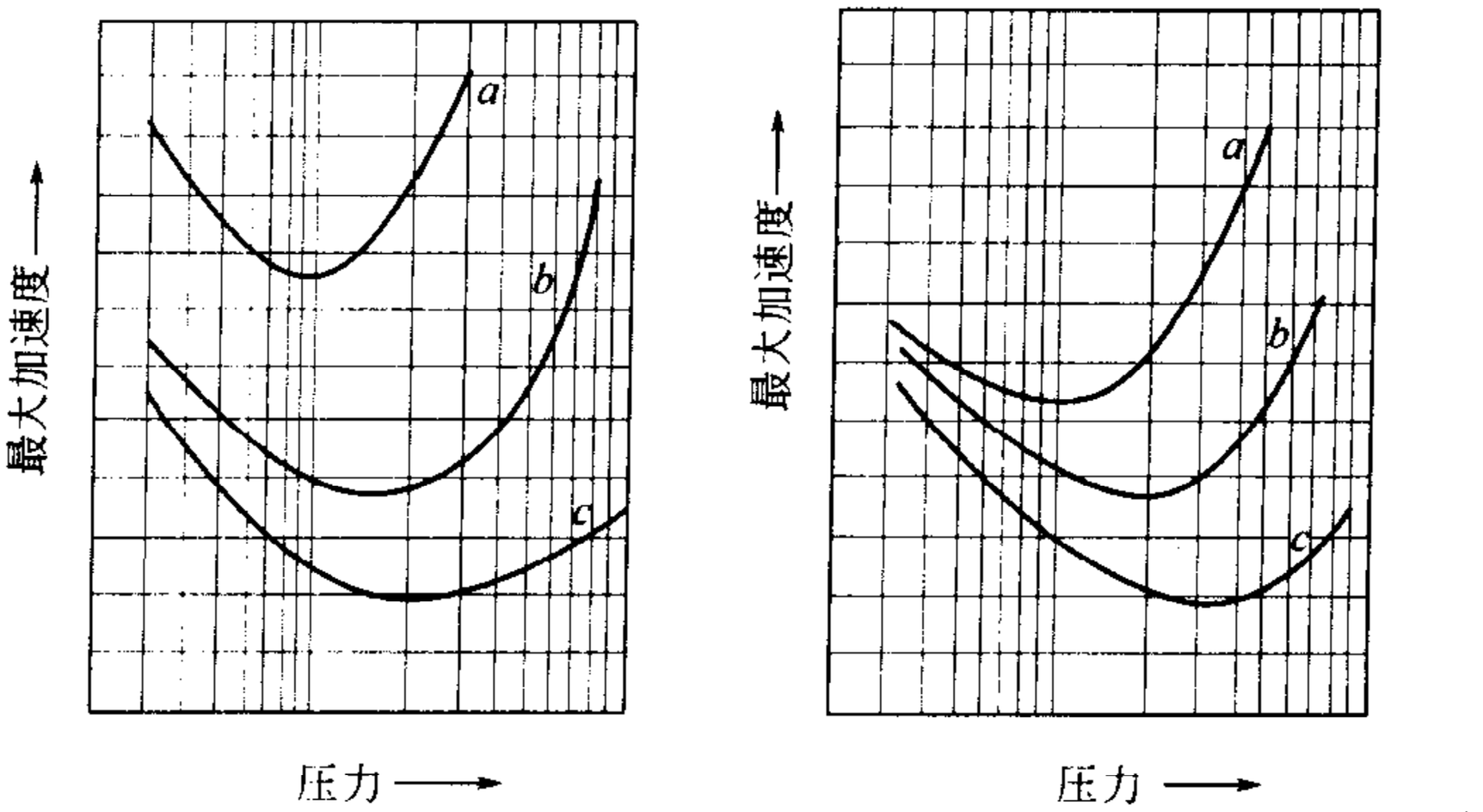


图 9-9　密度 8～10kg/m³ 泡沫缓冲曲线图

例如在图 9-9 条件下，如果缓冲泡沫厚度为 10cm，物品对泡沫的静压强为 2kPa，则要求被包装物品的易碎性≤20g，否则物品易损坏。另外，缓冲曲线还说明：(1) 泡沫厚度增加时，缓冲性能提高；(2) 对于每一种厚度，均有一静压力，这时泡沫缓冲性能最佳。缓冲曲线是进行包装设计的重要依据。

(2) 成型方法

制造超低 PU 泡沫塑料的发泡设备（图 9-10），同普通聚氨酯泡沫的发泡机差不多，但结构较简单。

发泡机械也是由原料桶、计量泵、控制箱、输料管和混合注射头等部件组成。与往以发泡设备相比，在如下几个方面做了简化：

① 物料罐　该机由原料包装桶直接代替；

② 计量泵组　省去电动机，而用气压驱动，采用往复式计量泵，再利用管道将物料加热、增压，在混合头喷射对撞混合。

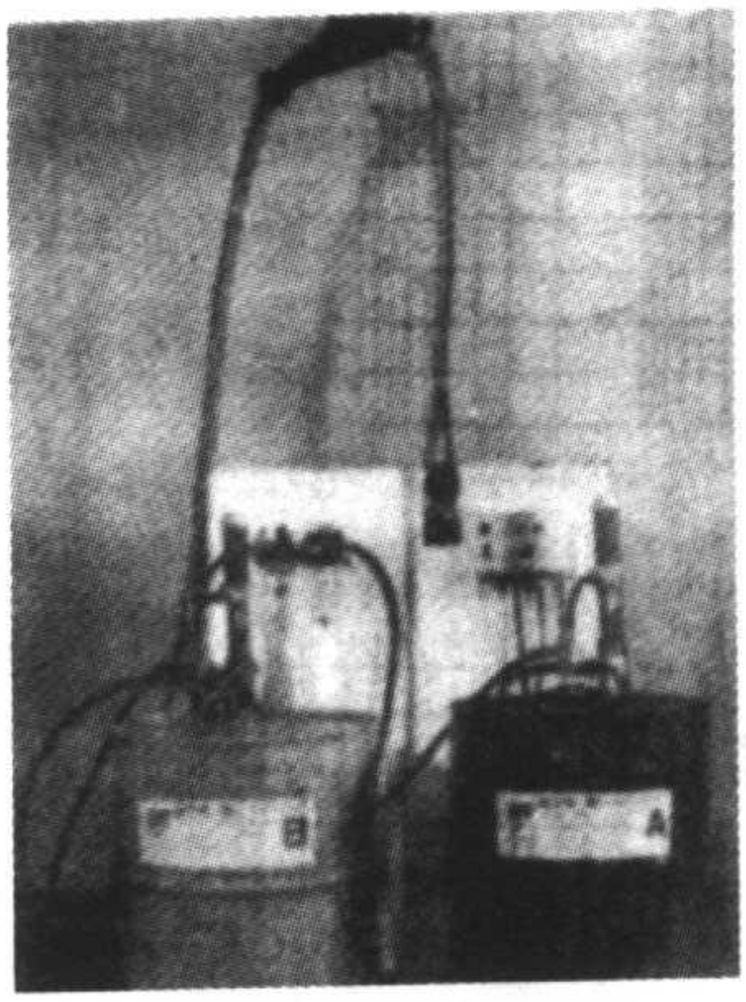


图 9-10　PU 包装泡沫发泡机装置

该装置可看作是热沫状发泡工艺。这种设备结构简单，重量轻、移动方便、占地面积小，造价低廉是其优点。

为了便于各商店、古玩店易碎物包装，这种泡沫塑料也可以现场手工发泡成型，具体做法如下：分别取一定量的A、B组分，倒入容器中，迅速用木棒搅拌均匀，发泡成型。手工发泡简单易行。现场包装具体步骤如下：

① 在包装箱中先铺上塑料薄膜，注入适量发泡原料；

② 将塑料薄膜折叠，覆盖在上升的泡沫上；

③ 将被包装物品放在泡沫上；

④ 再铺上一层塑料薄膜于被包物品之上；

⑤ 注入适量发泡原料，待其发泡结束；

⑥ 将塑料薄膜折叠覆盖在上升的泡沫上，待发泡完成，盖好箱盖，即成产品。

模塑发泡成型，无特殊不同，与普通 PU 泡沫塑料成型工艺一样，只是由于发泡压力很低，用普通木模即可生产。

聚苯乙烯泡沫塑料（EPS）是性能较好的泡沫包装材料，但它成型工艺复杂，模具要求较高，不能现场发泡。对于一些极易破碎的物品（如玻璃仪器），聚苯乙烯泡沫性能也不能满足使用要求。由于聚苯乙烯泡沫性能的关系，受冲击和振动摩擦后产生碎屑，对于精密仪器易造成污染。另外，因聚苯乙烯泡沫均系预制成型，模具、发泡设备费用较高，包装材料体积大，增加了库存与运输成本。

与聚苯乙烯泡沫相比，包装用聚氨酯泡沫有下述综合优势：

① 操作简便，快速，可随时随地发泡成型；可以机械发泡，也可以手工发泡成型；

② 发泡倍数高，达 100 倍以上。重量轻，成本较同体积 EPS 低；

③ 泡沫包覆在物品四周，缓冲性能好，包装安全可靠；

④ 无需特制模具，尤其适用于批次多、数量少、形状不规则制品的包装；

⑤ 调整配方可改变泡沫物理性能，能满足不同的使用要求。

第 10 章　聚氨酯泡沫塑料生产及加工设备

10.1　概　　述

聚氨酯泡沫塑料的生产主要是化学反应型，物料通过专门设计的加工机械使物料混合，在化学反应的同时产生形态的急剧转变。使用的主要原料是聚醚或聚酯多元醇、异氰酸酯，此外，还有添加剂等辅助原料。泡沫塑料的开闭孔情况，除可由配方和工艺条件调整确定外，也可通过对产品的后处理加以改变。聚氨酯设备通常是指可以满足化学反应所需要的各种温度、计量、混合等要求，并可赋予产品形状的成型、加工系统以及其它辅助生产系统。

随着对聚氨酯化学研究的深入，人们逐渐把多元醇、扩链剂、发泡剂、催化剂、表面活性剂等首先混合，做成稳定的一个组分，通称多元醇组分；将异氰酸酯作为另一个组分，通常称为异氰酸酯组分。将多达七八套工作贮罐、输送、计量、温控系统，简化成 2～3 个系统，从而使整个发泡机械变得简单实用，计量更加精确，从而奠定了现代发泡机的设计基础。

从产品形态来看，聚氨酯泡沫塑料可分为块状或板状泡沫塑料、模塑泡沫制品及喷涂泡沫塑料产品三大类。它们分别采用浇注、注射及喷涂等成型方法，使用相应的生产及成型、加工机械，在生产方式上，则又有连续和非连续（间歇）之分。各类聚氨酯泡沫产品适用的成型方法如图 10-1。

聚氨酯泡沫塑料通常采用一步法工艺生产。各种原料分别通过各组分的计量泵计量，以准确的配比送入混合头均匀混合，用浇注或注射、喷涂等成型方法，在连续或单个成型模内或工作面上反应，并发泡成泡沫塑料。

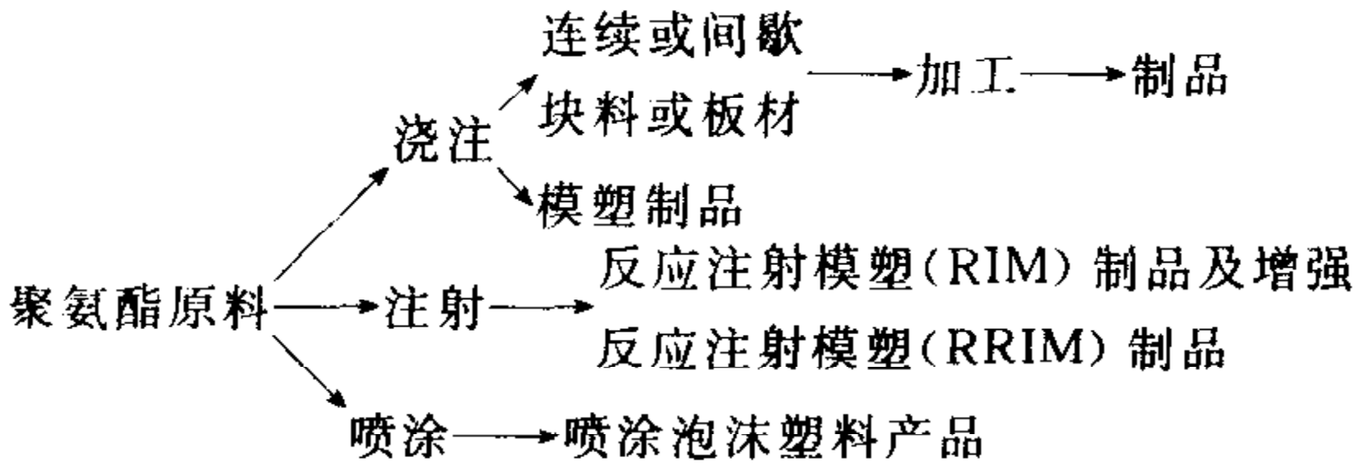


图 10-1　聚氨酯泡沫塑料制品生产方法示意图

根据计量泵工作压力的高低，发泡机械可分为高压机和低压机两大类。

聚氨酯泡沫块料在大多数情况下只是半成品材料，必须经过多次切割、复合或其它加工方式，才能制成各种泡沫制品或泡沫材料，为此必须使用多种泡沫加工机械。板材经过长、宽的裁切，大多就可直接使用。各种模塑制件，在经过清理、修边或经表层包覆后，即可作为制品直接使用。

本章将分段介绍各种聚氨酯泡沫塑料的生产及加工设备。

10.2　块状泡沫塑料生产机械

10.2.1　块状泡沫塑料生产线的基本组成

泡沫块料生产线一般常由原料贮存、输送及配料系统、计量系统、搅拌混合系统、块料成型（包括模板及衬纸、衬膜）系统、控制系统、通风系统、切断机械、块料输送及贮运系统等若干基本单元组成。在连续生产线上，有的还配有放射线泡沫密度测定系统、块料修边机械、块料称重系统、平顶装置等辅助单元。下面我们分别介绍。

10.2.1.1　原料贮存及配制系统

各原料贮罐通常使用带有搅拌及夹套或盘管恒温装置的反应器或贮罐，材质常为不锈钢，或在碳钢表面采用金属或塑料喷涂，或以化学镀膜等工艺方法，喷涂或镀上不锈钢或镍、铬、塑料等防腐蚀层，或涂刷上其它能耐原料侵蚀的防腐涂料，这样既可避免物料对罐体的侵蚀，也可防止物料被污染变色、变质。高压发泡机的料

罐需要采用能承受 0.4～0.6MPa 的压力容器，罐内充以干燥的空气或氮气，以防止物料吸水或氧化，搅拌及温度控制系统则是为了保持罐内物料体系的均匀及温度均一，保证发泡工艺的稳定。图 10-2 为贮罐图。

生产中的两项主要原料是多元醇和异氰酸酯。它们可用桶装或用专用槽车进行运输。运输过程中，在装、卸料时应注意使吸入专用槽车的空气或氮气保持干燥，若使用放空管，应加装硅胶干燥器或制冷干燥器。同时，原料的温度亦应保持在要求的范围内，以防止物料结晶或变质，保证物料品质。

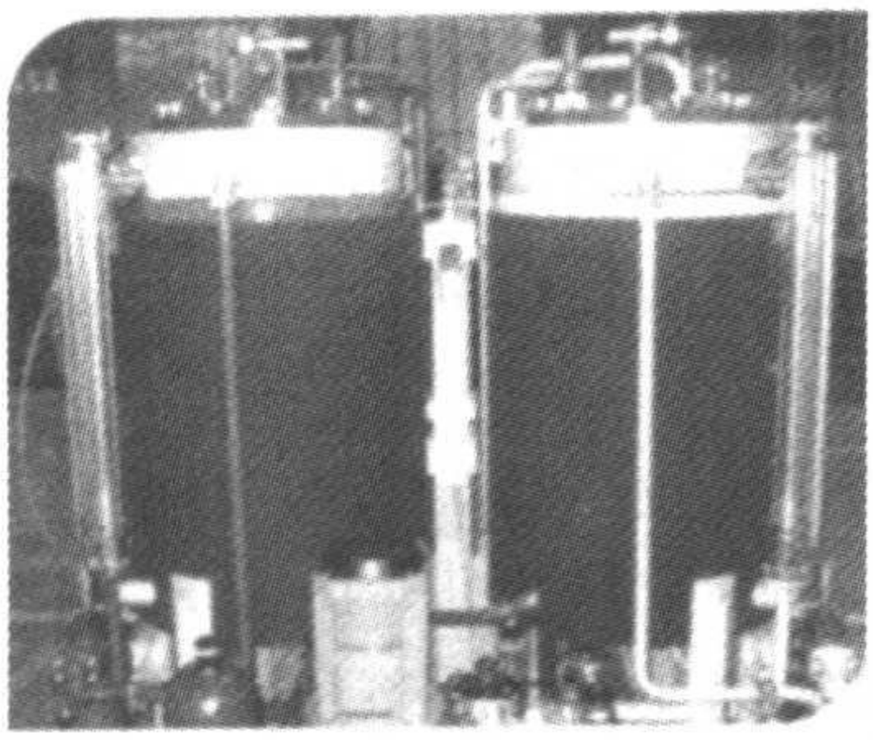


图 10-2　贮罐图

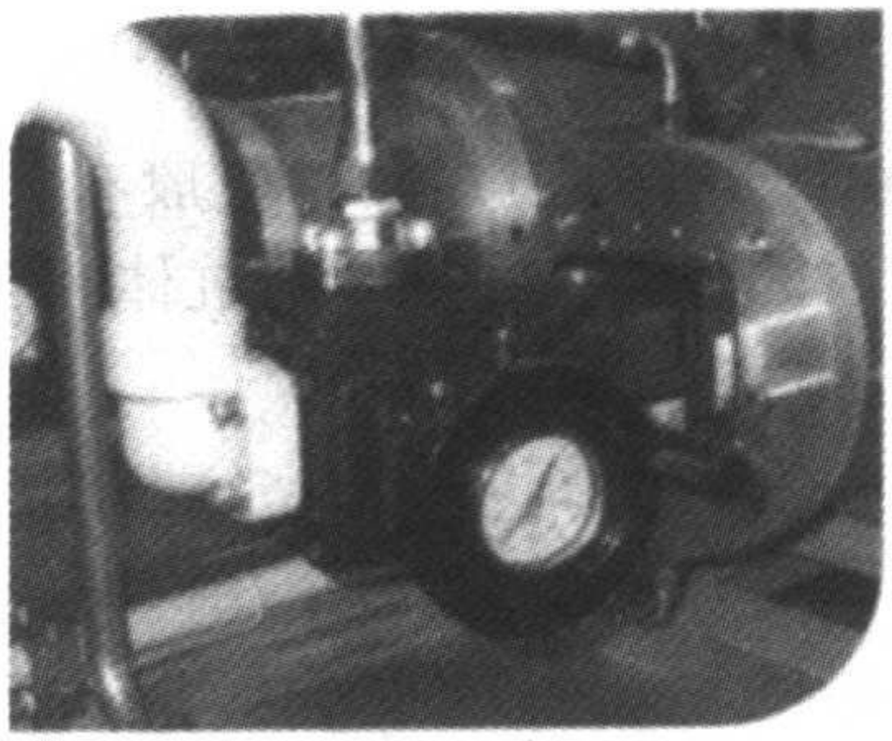


图 10-3　高压泵

10.2.1.2　计量系统

计量泵是发泡机械的关键部件之一。图 10-3 为 Cannon 公司的高压泵图。

低压发泡机大多采用齿轮计量泵，通过变速器或电机调速，如齿链无级变速器或可控硅调速、变频调速等各种调速装置，靠改变泵的转速来调整排料量。有的低压发泡机的计量泵采用的是环形活塞泵，它可以通过调整环形活塞缸与传动轴之间的偏心距，来改变泵的排出量。用环形活塞泵可以省去繁杂的变速系统，使机器计量系统的结构更为紧凑，其结构示意见图 10-4。

高压发泡机计量泵的工作压力较高，一般都在 1.0～15.0MPa 之间。通常使用的多柱塞计量泵有垂直柱塞泵和轴向柱塞泵两种形式。它们的共同特点是传动装置转速恒定，一般在 1000～1500r/

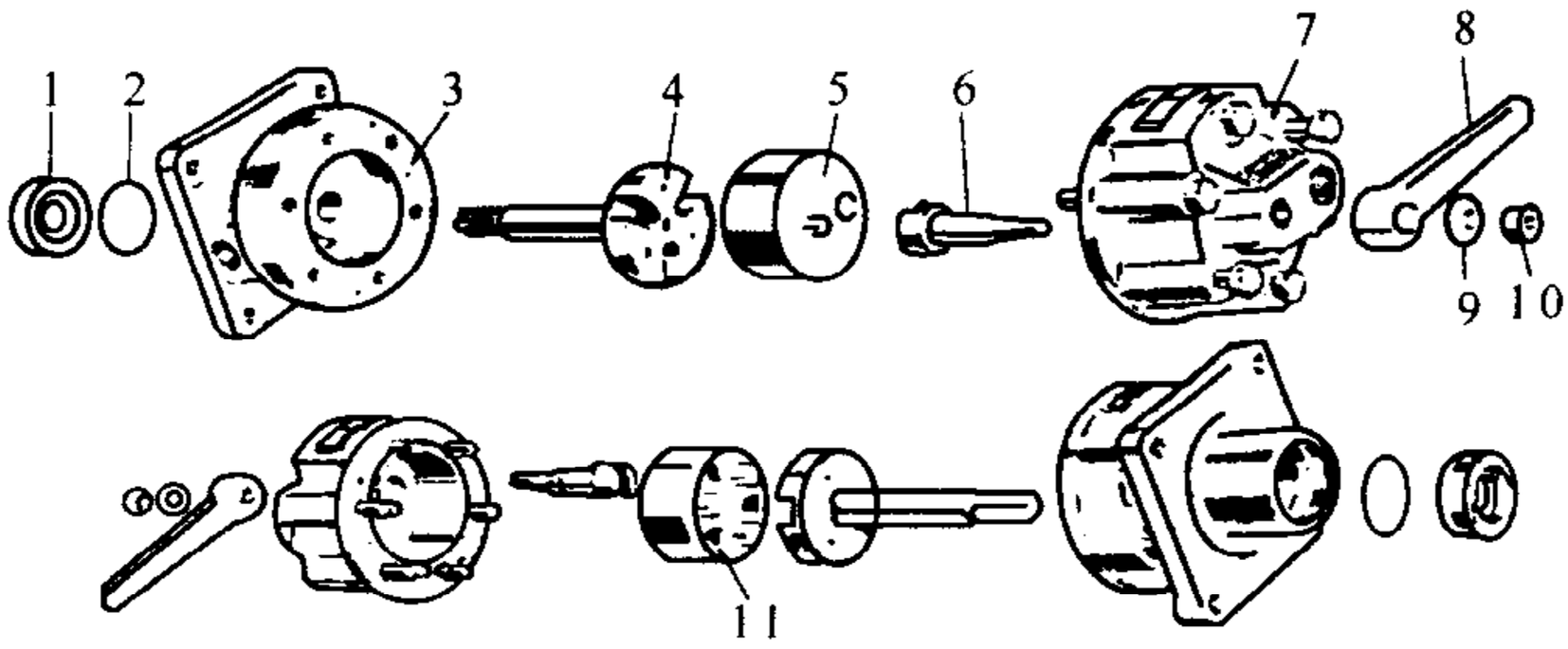


图 10-4　环形活塞泵结构示意图

1—压盖；2—O形圈；3—泵座；4—传动轴；5—环形活塞缸；6—调节杆；7—泵盖；8—调节柄；9—垫片；10—螺帽；11—环形活塞

min，采用多缸结构（一般有 4～10 个活塞缸），输出的液流只有轻微的脉动；靠柱塞与缸体间金属与金属的精密配合，使泵具有较高的输出工作压力。

垂直柱塞泵，柱塞靠凸轮轴带动作垂直运动，靠调节柱塞行程来改变泵的排重。通常垂直柱塞泵的活塞数量为 4～10 个，要求的供料压力为 0.15～1.0MPa，凸轮轴转速 1000r/min，最大输出量 25L/min。其工作原理示意见图 10-5。

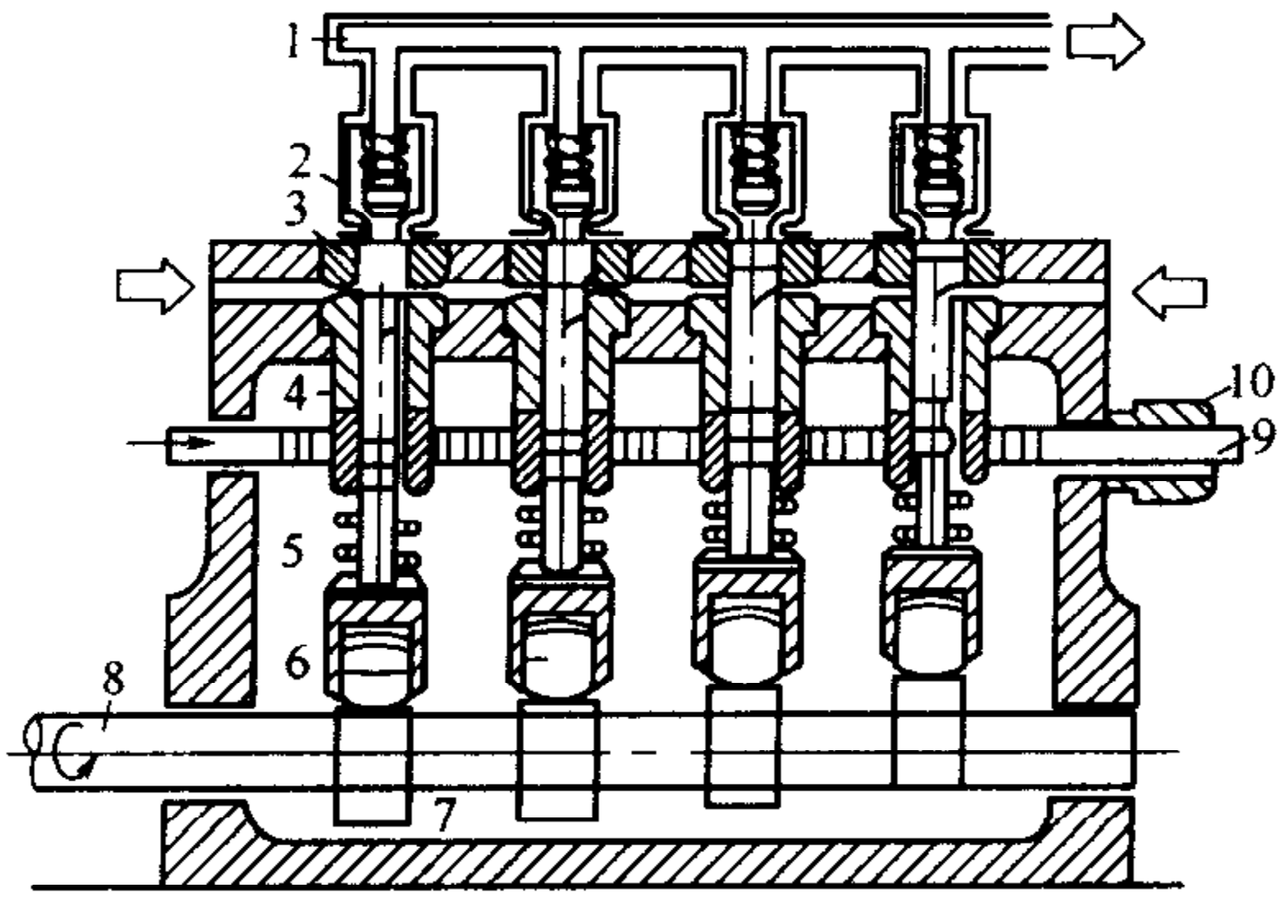


图 10-5　垂直柱塞泵原理示意图

1—集流管；2—弹簧压力阀；3—活塞缸；4—活塞；5—弹簧；6—滚轮；7—凸轮；8—凸轮轴；9—调节杆；10—调节环

对于流量在每分钟几十千克到几百千克的物料则大多采用轴向柱塞泵。A2VO 型轴向柱塞泵原理示意见图 10-6。在旋转过程中，柱塞在缸内作与转子轴向平行的滑动，每转一圈作一次往复产生吸料与排料。通过调整转子和传动轴之间的轴向夹角，可以改变柱塞在缸内的行程，从而调整泵的排料量。轴向柱塞泵通常有 7 个柱塞，它计量精确，流量可调，噪音低，且使用寿命长，在大型发泡机组中，可并联使用数台轴向柱塞泵计量同一组分，以满足对排料量的需要。

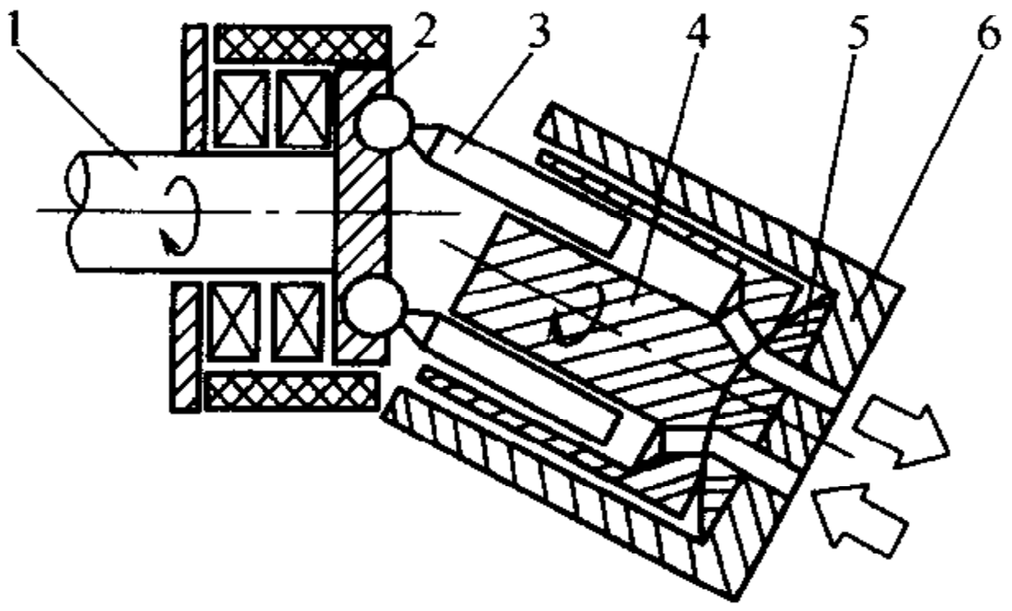


图 10-6　轴向柱塞泵原理示意图

1—传动轴；2—球窝驱动盘；3—柱塞；4—转子；5—控制盘；6—转子套

10.2.1.3　混合系统

发泡机的混合头一般由传动部分、物料分配室、混合室、喷嘴等四部分组成。搅拌器动力可直接由电机传动，如由直流电机直接驱动，或由交流电机通过变频调速或塔轮机构带动，也可通过液压系统由液压无极变速器带动。对于大型发泡机来说，混合头的搅拌速度大多采用各种形式的无级变速，这样可以根据发泡生产的需要，随时调整，选择适当的转速；而在小型发泡机中则多采用塔轮变速的方法来调节混合头搅拌转速。常用的混合头搅拌转速为 3000～6000r/min。大多数发泡机采用固定式混合头，已较少配备及使用往复机构。

混合头的混合室为圆筒形，搅拌器的基本形式为刺棍式，在搅拌轴上排布两列互相垂直的短棍，依靠搅拌器的高速转动使物料均匀混合。物料在混合室内的停留时间（即搅拌时间）通常为 0.4～1.3s，因发泡机型及物料的不同而异。一般来说，低压发泡机物料进入混合室的流速较低，搅拌采用高转速、高剪切，混合室容积较大，物料在混合室内的停留时间较长，以取得较多的混合能；而在高压发泡机中，大部分物料在高压下经过喷嘴，以高速进入混合

室，具有较高的动能，因此，多采用低剪切搅拌器，混合室容积较小，物料在混合室内的停留时间亦较短。图10-7为一典型的高压机混合头，具有较小的混合室和搅拌器。泡沫孔径的大小除受配方的影响外，在低压发泡机中主要通过调节混合头搅拌速度及通入混合头的空气量来控制。在高压发泡机中，除可调节搅拌转速外，混合室压力的调整亦是控制泡孔大小的重要手段。对混合头压力的调节，主要通过改变混合室物料出口环隙的大小来实现。

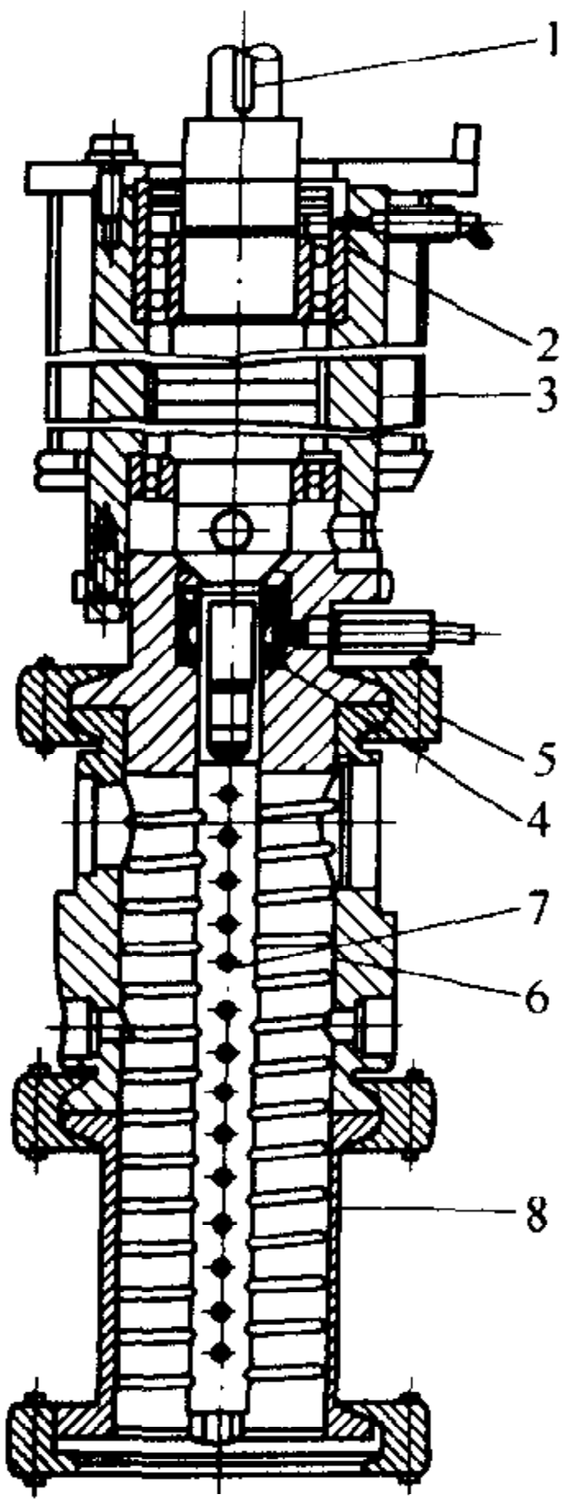
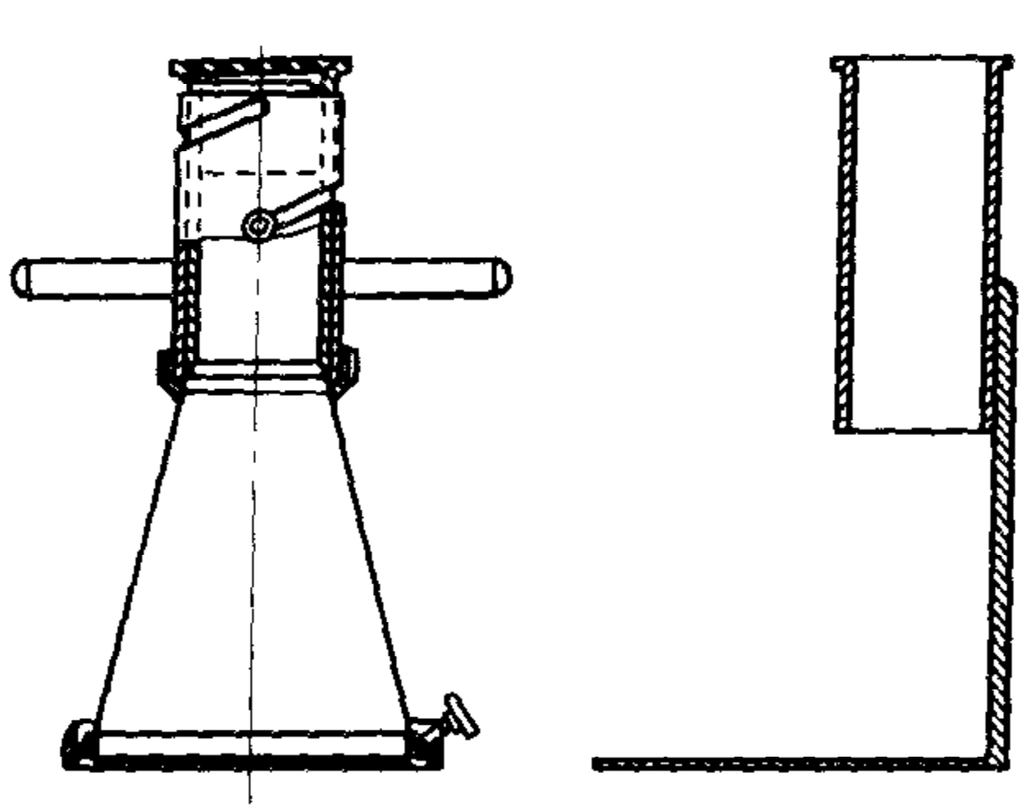


图10-7　高压机混合头示意图

1—传动轴；2—轴承；3—支座；4—密封圈；5—抱箍；6—进料筒；7—搅拌器；8—混合筒

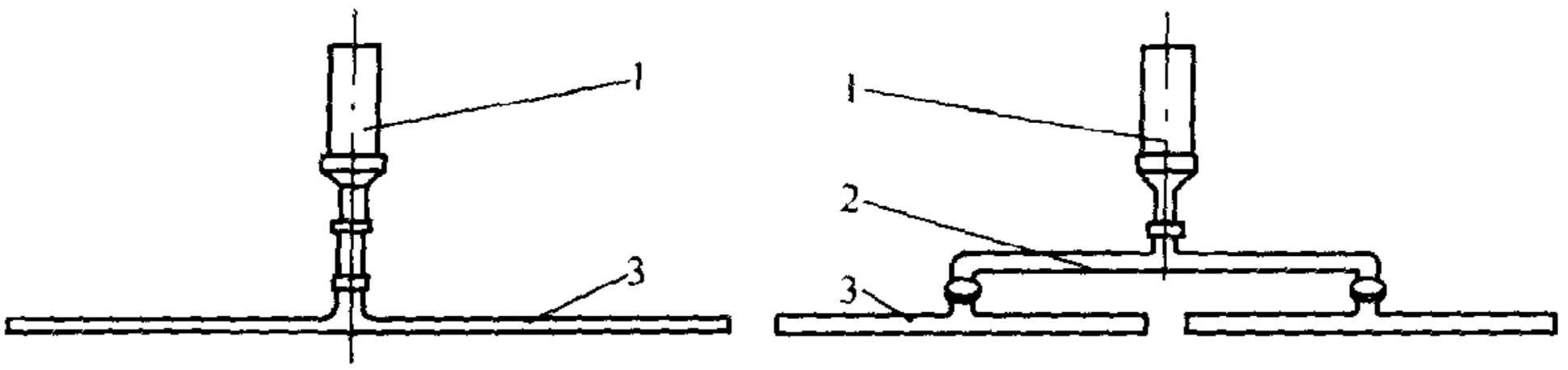
混合头喷嘴大体可分为直管式、喇叭管式、分布盘式及分布管等多种形式。为了阻止物料在喷嘴内的旋转及减少高速喷出的料流在传送带上的喷溅，可以在喷嘴内部加装多种形式的整流装置。直管是最弱的喷嘴形式，多用在小流量往复式混合头体系，通过混合头的往复运动，把物料均匀地浇布在传送带纸模上。喇叭管式喷嘴是直管的改进型(图10-8)，喷嘴末端的喇叭扩大口底部加有阻流作用的金属网或尼龙网，使料液的喷出速度进一步降低，分布面积扩大，从而避免物料在传送带上的喷溅。平衡压板法的发泡机，通过采用喇叭管式喷嘴，可使物料在传送带纸模上均匀流布，从而取消了混合头的往复运动。对于聚酯型泡沫塑料来说，由于物料体系初始黏度高，即使采用喇叭管喷嘴也很难使料液流布均匀，一般需使用混合头往复系统。为固定混合头而设计的改进型喷嘴，是在出口下方增设一个平面分布盘，使料液经分布盘均匀流布，从而达到固定混合头的目的。混合头的固定不仅减少了动力消耗，更重要的是减少了混合头往返、转向时，因料流冲击裹挟气泡的弊病。另一个

固定混合头的方法，就是在混合头喷嘴出口下端连接一个水平物料分布管，把料液均匀地分布在传送带纸模上，物料分布管可以采用单管式或双管分流式（图 10-9），料流分布孔的数量、孔径及间距等，应根据流量大小、发泡机宽度等因素合理确定，以保证料液的分布均衡。



(a) 喇叭管式　　(b) 分布盘式

图 10-8　混合头喷嘴示意图



(a) 单管型　　(b) 双管型

图 10-9　水平分布管示意图

1—混合头；2—分流管；3—分布管

此外，在溢流槽水平发泡机及垂直发泡机中，常使用 Y 形双出口喷嘴，用以连接两根物料分配管，将混合料液均匀送入发泡料槽。

10.2.1.4　衬纸（膜）装置

在连续块料发泡机中，常使用高强度的牛皮纸及聚乙烯薄膜作为泡沫块料与传送带及模板之间的隔离衬垫，实际上，它们也是真

正意义上的成型模（槽）。在用垂直发泡机生产矩形截面泡沫块料时，一般短边使用聚乙烯薄膜，长边使用牛皮纸；而在生产圆柱形泡沫块料时，则使用聚乙烯薄膜。供纸（膜）机构一般由放纸（膜）机、导向辊筒、张紧辊筒、折纸器（底纸用）等组成。

大流量水平发泡机生产的泡沫体宽度一般都在 2m 以上，因此需要配备底纸及左右侧纸共三个供纸系统。采用平衡压板工艺的发泡机中配有独立的顶纸供、收系统，为了满足泡沫块料宽度调整的需要，在左右两个侧边还需配置裁切滚刀。

垂直发泡机一般没有衬纸（膜）的收取装置，衬纸或衬膜在泡沫切断后用人工剥离。

10.2.1.5　传送带及模板

小型发泡机常用无端环形橡胶带来制作传送带，而在大型发泡机中，则多采用金属链板传送带。与橡胶带相比，金属链板带造价较高，但制作调整较为方便，运行平稳，没有打滑、跑偏等弊病，而且不会老化，清理也比较方便。

传送带常用链轮传动，通过电机或无级变速器实现无级调速，传送带速度的可调范围一般在 3～10m/s 之间。水平发泡机的传送带通常由一个主传送带和一个辅助传送带组成。主传送带的两侧配有侧模板，有些发泡机的侧模板，也由可与传送带保持同步运行的金属板构成（图 10-10），以此使侧边衬纸与模板保持同步前进，避免因边纸阻滞，致使泡沫块料侧面与边纸间发生相对滑动，而造成搓料硬条块，甚至侧边开裂等缺陷。辅助传送带则主要用来输送已成型的泡沫块料。

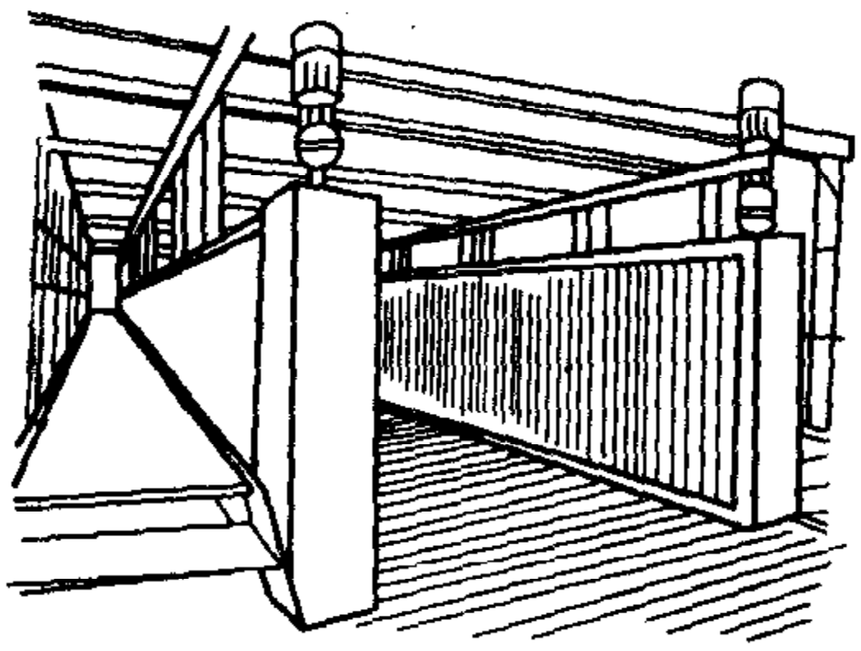


图 10-10　金属链板传送带及侧模板示意图

为保证发泡正常并取得较大的泡沫厚度，传送带需有 3°～6°的倾角，可使用液压升降机或手动、机动的螺旋升降机来调整传送带

的倾斜度，也可采用4°左右的固定倾角。

垂直发泡机采用履带式传送带，在垂直方向提升和输送泡沫块料。垂直发泡机在生产矩形截面泡沫块料时，传送带本身就构成了成型模板，不需另外配置；而在生产圆柱形泡沫块料时，则在发泡槽上方配有圆柱形定型模筒。

10.2.1.6　控制系统

控制系统是发泡过程中各项工艺参数的测定、调整和保证系统。主要控制的工艺条件如下。

① 物料温度主要是异氰酸酯和多元醇的温度。温度测量可以使用电阻、热电偶或其它各种形式的温度计。

② 各计量系统工作状况的监控（包括压力、流量的监控及调整）。

③ 传送带速度的测定及调整。

④ 混合头工作状态；搅拌速度、混合室压力、运动情况等的监控及调整。

⑤ 泡沫块料密度的测定与调整。

⑥ 泡沫块料在贮存柜架中运行情况的监控。操作者可以通过工业电视系统，调控泡沫块料在贮存柜架中的运行，使发泡生产与贮运密切协调。

在现代化的生产装备中，过程控制计算机系统可根据操作人员输入的指令，对有关工艺参数进行监控和调整；也可根据预置指令，在发泡中途通过伺服机构改变计量泵配比流量，以最短的过渡段实施不停车密度切换，实现在一次发泡中生产多个密度品级的产品，大大提高生产效率，减少物料损失。

10.2.1.7　通风系统

为了将发泡过程中产生的有害气体及时排出操作车间，在生产线上配有通风系统。主要的吸风区是从混合头起直到剥纸装置的发泡区域及切断岗位。通常的做法是把发泡机传送带用密封或半密封的排风道罩起来，用风机把块料上方逸出的有害气体排走。泡沫块料在切断时，也有大量气体逸出，因此也有必要在此进行局部排风。

排风系统抽出的气体主要有害成分是异氰酸酯及少量的胺类催化剂，以及在生产低密度产品时可能使用的低沸点物理发泡剂。一般情况下，由于异氰酸酯会很快水解，胶类化合物的量甚少，因此不会对环境造成危害，抽出的气体可采用高点排放。但在特殊情况下，如生产装置靠近居住区，则排出的气体可用碳酸钠或氢氧化钠溶液淋洗，并经活性炭吸附，以去除大部分有害物质。出于对环境保护的考虑，有的生产装置采用全密封的发泡通道，回收发泡使用的低沸点发泡剂，并用活性炭吸附异氰酸酯等有害物质。

10.2.1.8　块料的定长切断及称量装置

连续发泡机生产的泡沫块料，根据生产需要，由切断机械切割成一定长度。切断机使用的刀具主要有环形带刀及往复式锯刀（或直刀）两类，刀具的进刀有顶切、底切、侧切三种方式。

环形带刀切断机中起始静止工位在泡沫块料上方的为顶切式（图 10-11），刀架由泡沫块料顶部开始向下切断泡沫块料，完成切割后立即返回泡沫块料上方，一个切割周期约为 7s。底切式（图 10-12）则与之相反，以块料底部开始向上切断泡沫块料，刀架静止起始工位在泡沫块料下方。

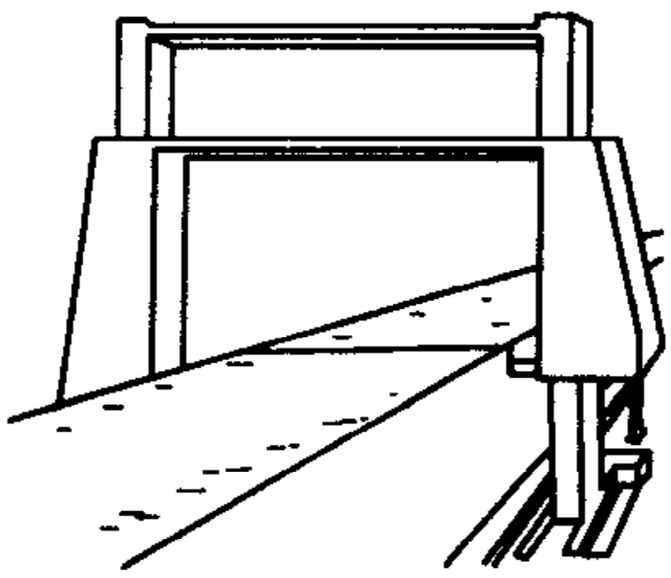


图 10-11　顶切式切断机示意图

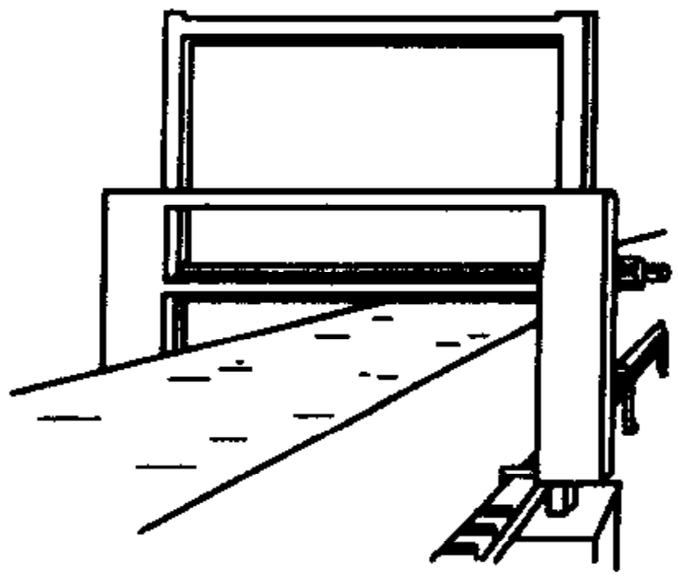


图 10-12　底切式切断机示意图

侧切式切断机（图 10-13）一般使用往复式双面锯刀，从泡沫块料的一侧开始向另一侧切割，左右两侧均可作为起始工位，可双向切割。

在泡沫块料生产线上，常使用同位素密度测定仪，通过测量泡沫体对放射线的吸收，来测定泡沫块料的密度。通常密度测定仪可

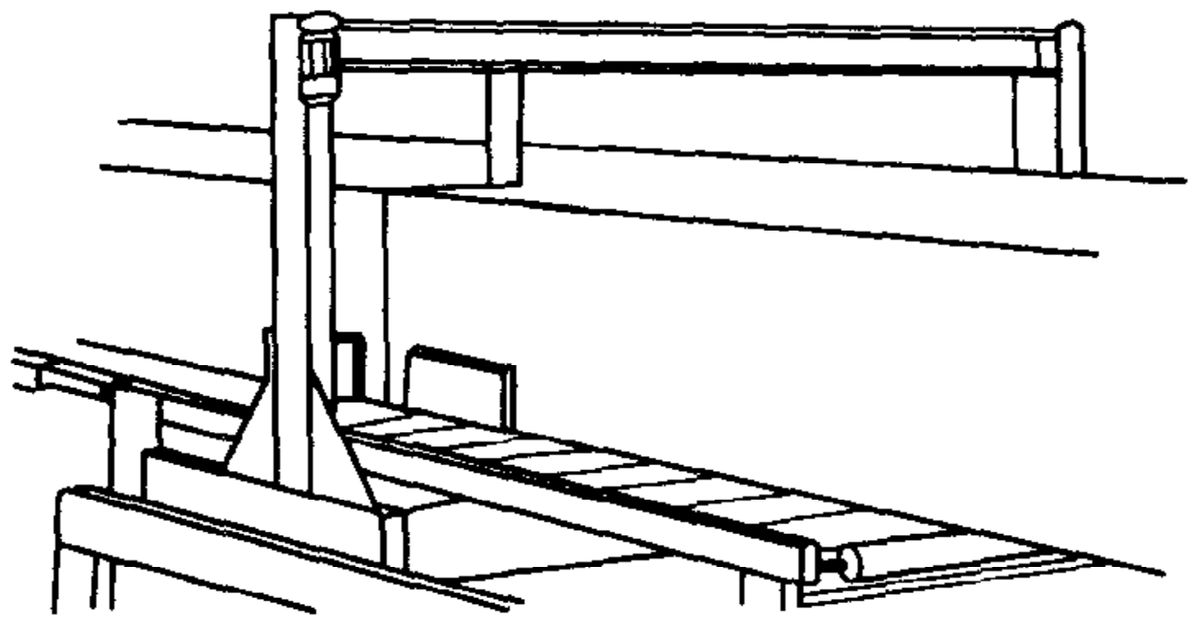


图 10-13　侧切式切断机示意图

以安装在距混合头 15m 以后的泡沫块料上方，这样可以及早测定密度情况，以利生产过程的控制和调整。

切断后的泡沫块料，可由安装在传送带上的电子秤称重，并把有关数据如重量、尺寸、型号等喷印到泡沫块上，有关数据也可送入记录仪、打印机或相连接的计算机系统。传送带电子秤称量的泡沫块长度一般不超过 30m。

10.2.1.9　块料输送及贮运系统

通常采用传送带或辊筒输送机械将泡沫块料输送到熟化区。距发泡时间不足 24h 的新鲜泡沫块料不宜叠放，可以单层平放或使用柜架熟化存放。

熟化后的泡沫块料可以堆叠存放。长度在 2m 以下的块料，可以使用带夹臂的专用叉车或人工堆放。长块泡沫料在熟化厂房内的转移以及堆叠，可以使用吊运机械，大的吊运机械可以夹吊长达 60m 或更长的泡沫块料。

用传送机将泡沫块料送入带传动装置的柜架，是一种节约占地，且可提高安全性的有效贮存方法。柜架的长度、层数及单元数，可根据产量及所确定的贮量确定。

泡沫条料在输送中如需转向则需配备专用的转向辊道或转台。

采用柜架贮存系统可根据需要在不同的单元、层次送入或调出泡沫块料，方便管理，而且可以大大节约熟化及堆放场地，块料之间亦有足够的间隙，有利于泡沫体热量的散逸，这对于保证生产安全尤有重大意义。

10.2.1.10 安全消防设施

聚氨酯泡沫塑料是一种有巨大表面积的容易燃烧的多孔材料，除需严格控制烟火外，在大块泡沫生产时，如果控制不当，由于化学反应热的积蓄，有可能发生自燃等情况，因此，安全防火及消防是生产中需十分重视的问题。自燃的危险主要来自泡沫块料，尤其是新鲜发泡的块料。

在工厂布置上，应该在发泡车间、切割加工车间与大块泡沫料熟化存放区间留有足够的安全防火间距，如果互相连通，则必须装有隔断防火门。在块料存放区及柜架上应配备自动喷淋消防设施及其它足够有效的灭火装置和器材，在其它生产和加工车间也应配备足够有效的消防设施。

10.2.2 水平块料发泡机械

10.2.2.1 传送带式块料发泡机

自 1952 年第一台半连续式发泡机由德国 Henecke 公司开发问世 40 多年来，其基本设计原理一直沿用至今，成为所有连续块料发泡机械的基础。

通常，在发泡生产线上进行的基本工艺过程如下：

① 把反应物料从原料罐输送到计量系统；

② 对各物料进行准确的计量和充分的混合；

③ 混合好的料液连续地铺浇在纸模上；

④ 物料在传送带上的纸模中反应发泡成泡沫塑料，用传送带不断地把泡沫块料输送出发泡通道；

⑤ 通过排风系统，把发泡过程中产生的挥发性有害气体排离生产作业区；

⑥ 块料反应定型后剥去模纸；

⑦ 根据需要将连续的泡沫块料切断成一定长度，并送往块料熟化区熟化存放。

根据以上基本工艺要求设计的发泡机组由以下基本单元组成：供纸器、计量系统、带有混合头的桥架、控制板、带有通风道的传

送带、收纸系统、切断装置及块料输送设备。

图 10-14 是典型的传送带式泡沫块料生产线示意图。因为边纸在发泡过程中对泡沫块料上升的阻滞作用，泡沫两侧的高低于中间，具有拱顶截面，泡沫材料的成品率一般在 80%～88%。目前，随着人们对泡沫生产的新工艺的不断开发，已经生产出了多种平顶发泡工艺的生产设备，使泡沫块截面接近矩形或达到较为完好的矩形，也出现许多具有代表性的工艺，其中有：边膜提升法（draka-petzetakis 法）、平衡压板法（hennecke-planibloc 法）、溢流槽法（maxfoam 法）等，以及由上述工艺结合，改进而产生的降落板法（EC 或 topfoam 法）、溢流槽边膜提升法（RS 提膜法）、溢流槽浮盖压板法（pintomax 法）、平衡压板降落板法（QFM 法）等工艺。在 20 世纪 80 年代初开发出的垂直发泡机则是一种使用小流量发泡机械生产大截面泡沫块料的新型机械，既可用于生产矩形截面泡沫塑料，也可用来生产用于旋切的圆柱形泡沫块料。在水平发泡机中也有专门用来生产圆柱形泡沫塑料块料的机器，如 romax 等，以满足对长片泡沫塑料的需要。

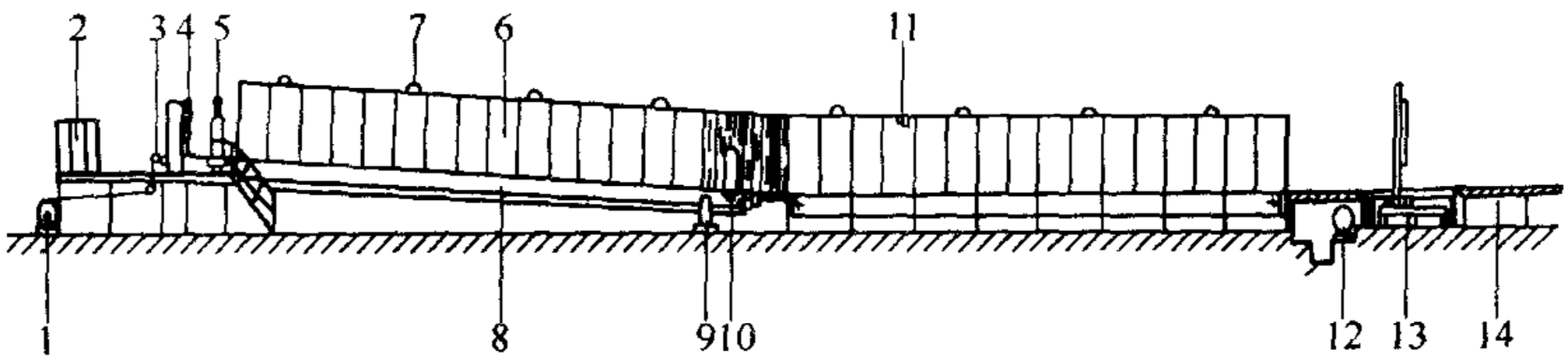


图 10-14　传送带式泡沫块料生产线示意图

1—底纸供纸器；2—控制柜；3—底纸折纸导架；4—混合头及桥架；5—边纸供纸器；6—排气通道；7—排气管；8—传送带；9—传送带升降器；10—边纸收纸器；11—密度测定仪；12—底纸收纸器；13—块料切断机；14—辊子输送机

由于人们对环境保护方面的重视，在封闭发泡环境、回收发泡剂、改变发泡压力、采用无害发泡剂等方面，又相继开发了封闭静模发泡（E-max）、变压发泡（VPF）、二氧化碳发泡（car dio/nova flex）等新的工艺方法。对应于相应的工艺，其生产装备也都有

相应的改变和各自的特色。

由于各种平顶发泡工艺及设备的开发，目前聚醚型泡沫塑料已很少使用传统的传送带发泡机生产，它的应用范围主要集中在物料体系黏度大，不能采用各种平顶发泡工艺的聚酯型软泡块料的生产。通过对混合头喷嘴等的改进，目前聚酯型泡沫块料已可以使用固定式混合头。图 10-15 为可用于聚酯泡沫塑料生产的传送带式高压发泡机流程示意图。

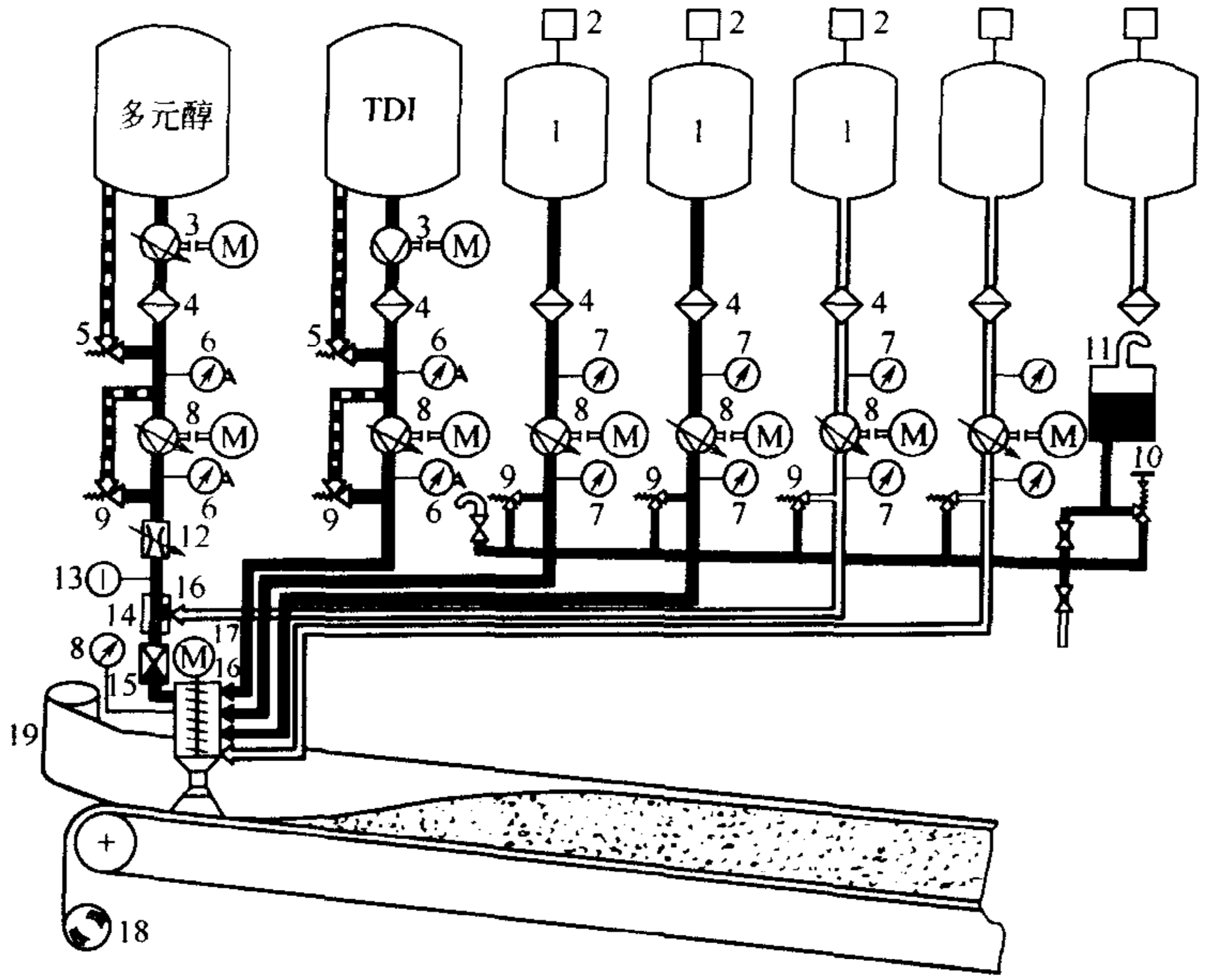


图 10-15　传送带式高压发泡机流程示意图

1—添加剂贮罐；2—压缩空气；3—供料泵；4—过滤器；5—减压阀；6—电接点电压力表；7—压力表；8—计量泵；9—安全阀；10—旁通阀；11—密封液罐；12—调压器；13—温度计；14—添加剂接管器；15—止逆阀；16—注射喷嘴；17—混合头；18—底纸（膜）；19—侧纸（膜）

10.2.2.2　边膜提升法平顶发泡机

边膜提升法（draka-petzetakis 法）于 20 世纪 60 年代中实现

了商业化。该工艺的主要关键是在设备两个边纸内侧增设了两套薄膜供料、提拉及收取装置（如图 10-16）。发泡过程中，在泡沫起发的同时，将衬在边纸上的薄膜向上提起，使块料侧边和中部同步上涨发泡，从而得到平顶泡沫。因为在不同发泡阶段泡沫上涨的速度不一样，因此对薄膜提升装置的控制要求较高，而且也只能得到接近平顶的泡沫。

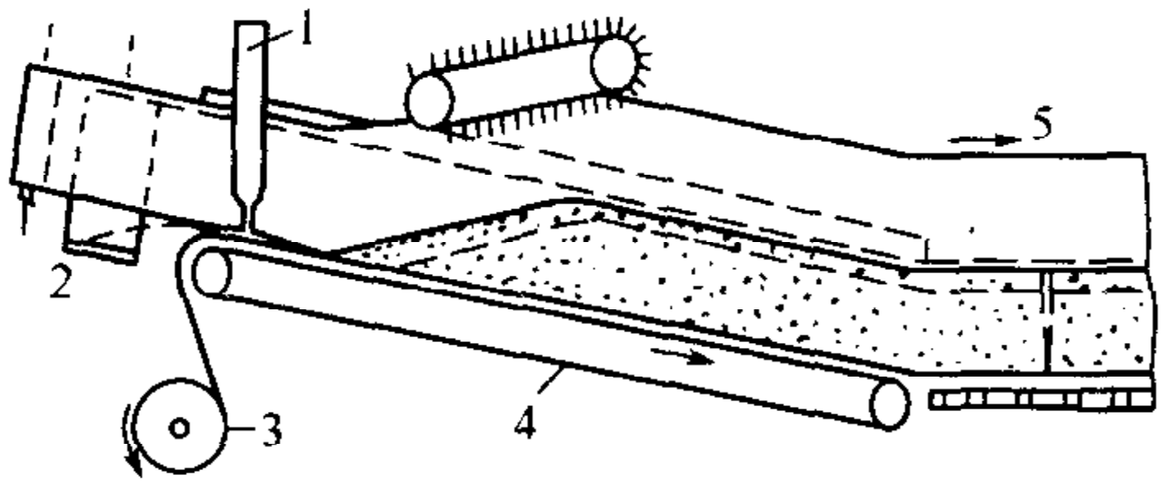


图 10-16　边膜提升法原理示意图

1—混合头；2—边纸；3—底纸；4—传送带；5—薄膜

10.2.2.3　平衡压板法平顶发泡机

平衡压板法（hennecke-planibloc 法）平顶发泡机是 20 世纪 70 年代初工业化的平顶发泡机械，其主要技术原理是：在泡沫乳化起发阶段，通过覆在料浆表面的顶纸，用平衡压板将刚刚起发的泡沫塑料向发泡机两侧挤压，使在顶纸与边纸槽隙中的物料略多于传送带中部，以此补偿边纸对泡沫塑料上涨的阻滞，得到矩形截面的泡沫块料。图 10-17 为平衡压板法原理示意图，其生产线示意见图 10-18。

平衡压板对各发泡区域的压力，通过每块压板各自的平衡重锤来调节，保持每块平衡压板的适当压力，是该工艺生产矩形截面的泡沫块料取得成功的关键。高压机和低压机都可采用平顶压板工艺，在操作上和传统的传送带发泡机十分接近。虽然，因为需要引入顶纸系统，增加了设备投资及顶纸消耗，但因可以得到四面平整、比较满意的矩形截面平顶泡沫块料，使泡沫块料的成品率大有提高，而在经济上得到了回报。

目前的平衡压板发泡机也已实现了电脑化控制，流量的检测及

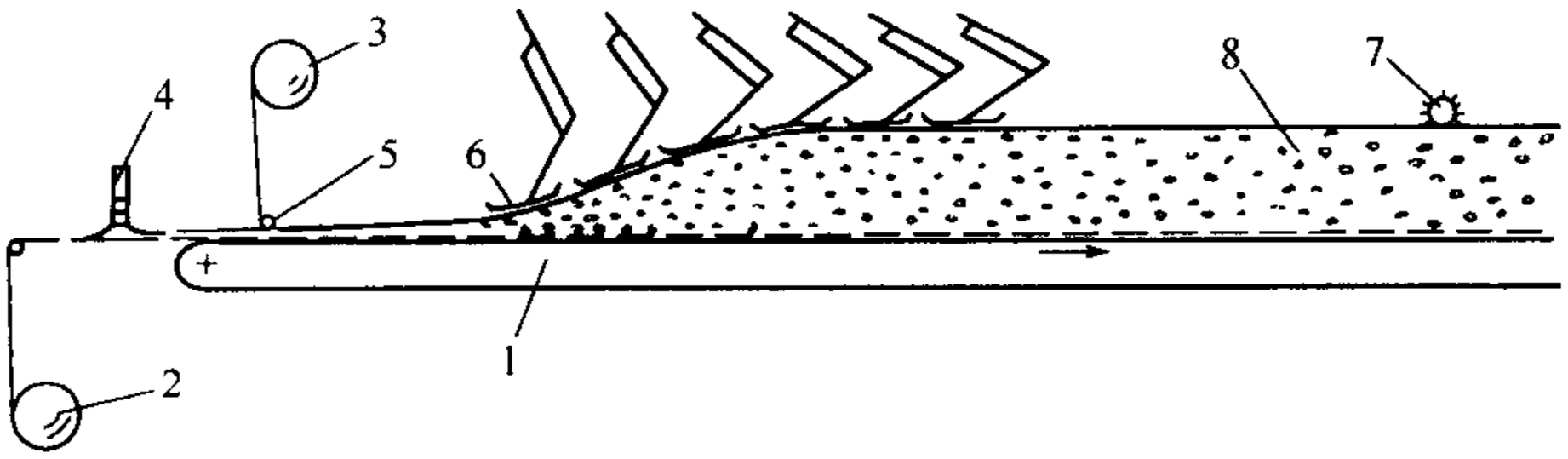


图 10-17　平衡压板法原理示意图

1—传送带；2—底纸；3—顶纸；4—混合头；5—空气阻断器；
6—平衡压板；7—穿孔辊；8—泡沫块

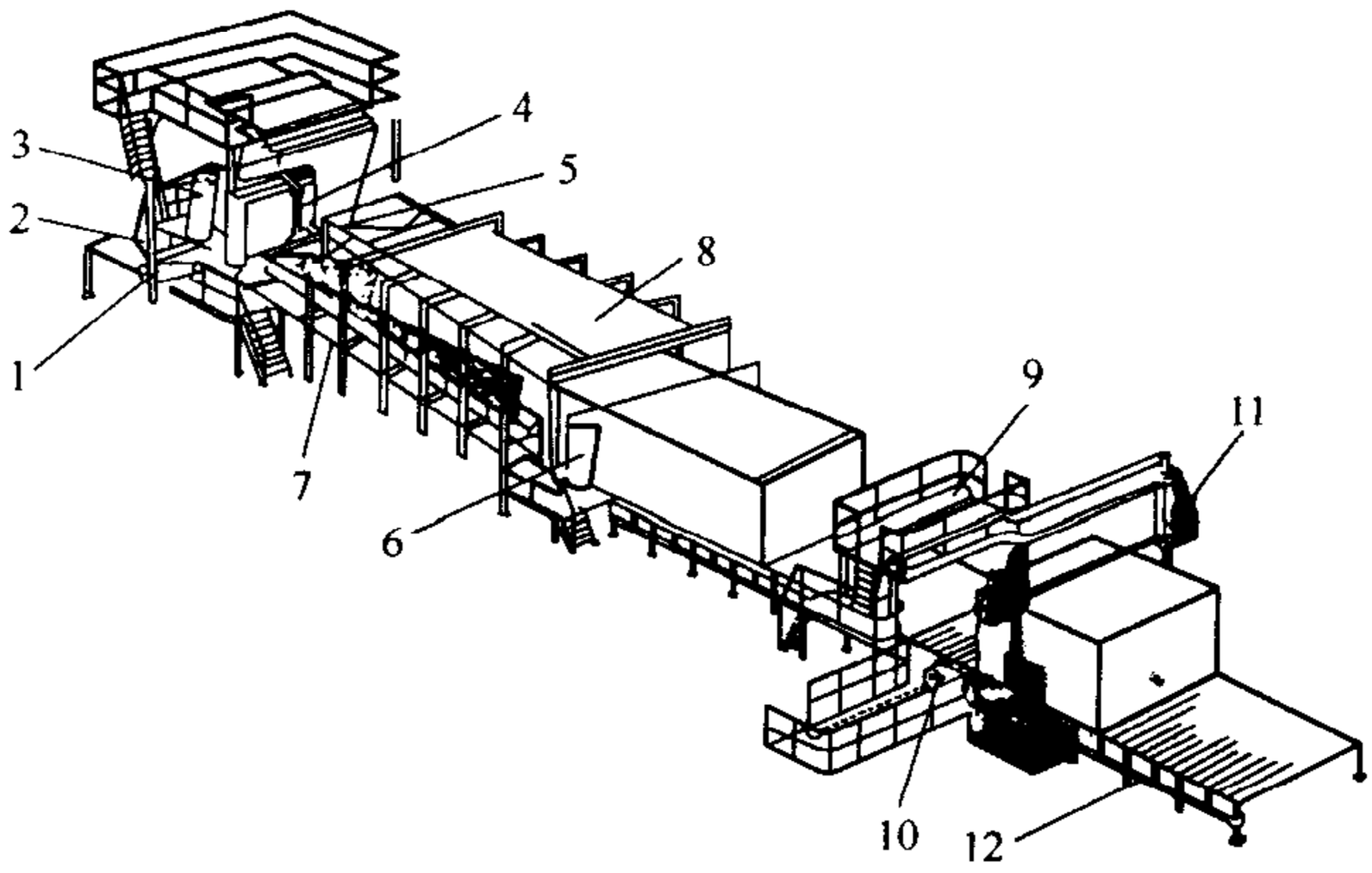


图 10-18　平衡压板法 UBT 发泡机生产线示意图

1—底纸送纸器；2—顶纸送纸器；3—边纸送纸器；4—混合头；5—空气阻断器；
6—边纸收纸器；7—侧模板调节杆；8—排气通道；9—顶纸收纸器；
10—底纸收纸器；11—切断机；12—辊子输送机

配方调整可以通过电脑实现自动控制，生产能力可达到 500kg/min，可生产最大宽度为 2.4m、高度 1.2～1.5m 的块料，生产线总长约 120m。

10.2.2.4　溢流槽法平顶发泡机

溢流槽法（maxfoam 法）是 20 世纪 70 年代开发出来的工艺

方法，它突破了传统发泡机械由下向上发泡的工艺原理，采用溢流槽与降落板的巧妙结合，使乳化起发的泡沫从溢流槽溢流至降落板上，通过降落板角度的调节，实现自上向下发泡，克服侧边对发泡的阻滞，由此而得到平顶泡沫（图 10-19）。由于不需克服自下向上发泡时泡沫自重的影响，因此 maxfoam 发泡得到的块料底皮较薄，整体密度也较低。

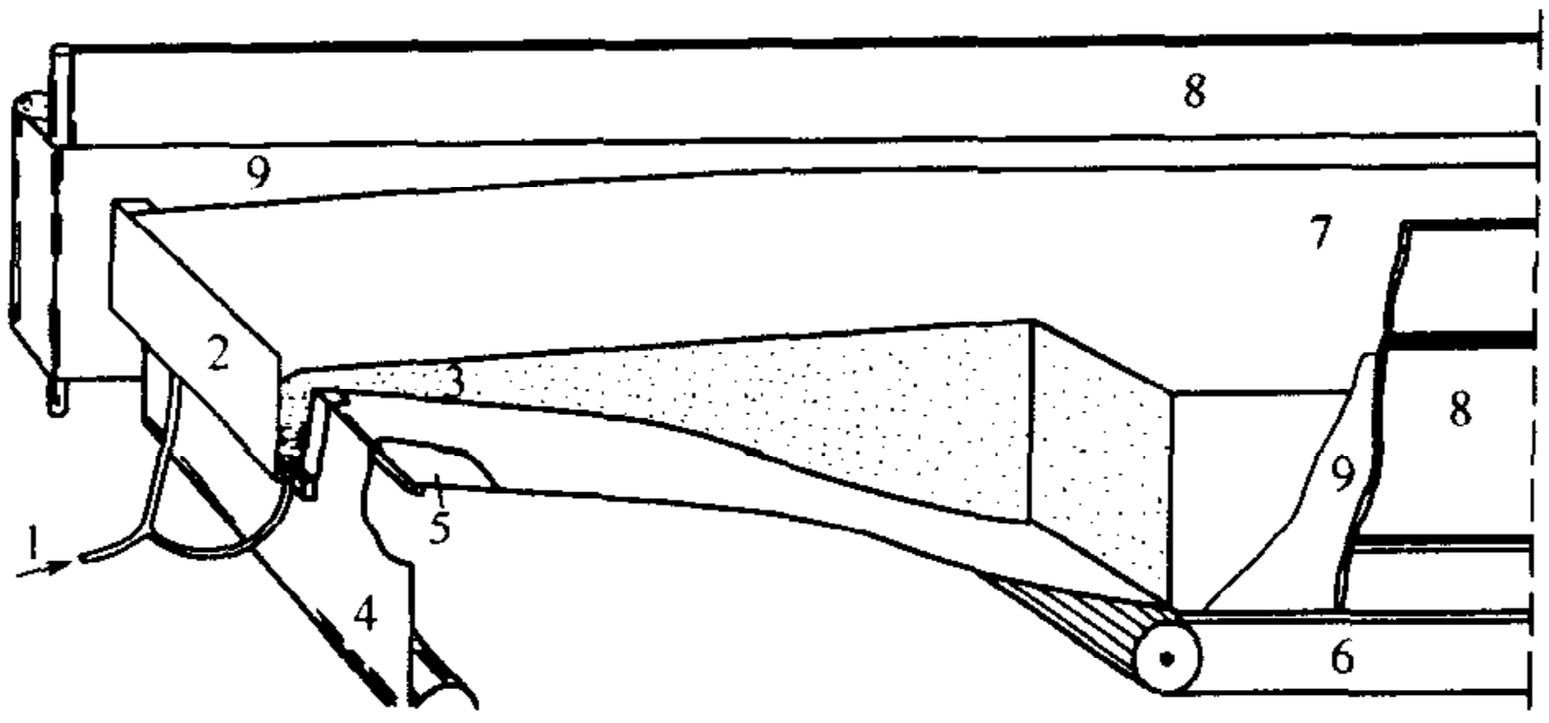


图 10-19　溢流槽法原理示意图

1—进料管；2—溢流槽；3—乳化泡沫；4—底纸；5—降落板；6—传送带；
7—泡沫块料；8—侧模板；9—侧纸

从溢流槽法的工艺特点可知，由溢流槽流到降落板纸模上的是乳化状的泡沫，如果其中裹挟气泡，就不可能像传送带式发泡机那样，在清浆区内漂浮到浆料表面，而会滞留在泡沫内部，形成分散不匀的气孔等缺陷。因此，在溢流槽发泡机生产中，混合头搅拌速度的选择、空气通入量及起发速度的合理调整都十分重要。正因为以上原因，用溢流槽式发泡机来生产对泡孔均匀度要求十分严格的工业用泡沫塑料是比较困难的。

10.2.2.5　降落板法平顶发泡机

降落板法平顶发泡机是传统的传送带发泡机应用 maxfoam 工艺向下发泡的原理，采用降落板而设计的。生产过程中，物料经混合头充分混合后，先浇注在倾斜平板的纸模中，至起发阶段进入降落板区，通过降落板角度的调整，泡沫自上向下发泡，从而实现泡沫块料的平顶化。图 10-20 为降落板发泡机生产线示

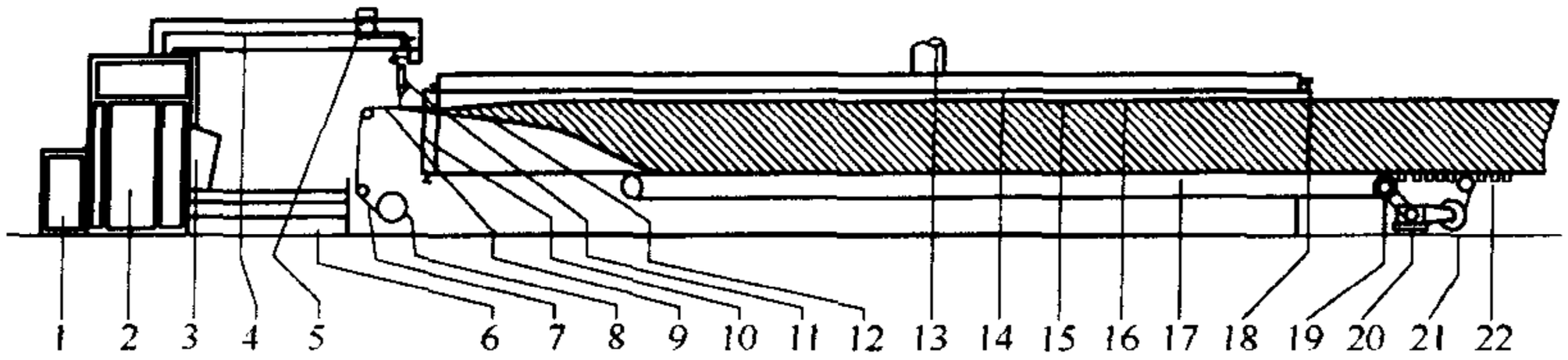


图 10-20　降落板法发泡生产线示意图

1—催化剂槽；2—计量泵房；3—开关柜；4—物料管；5—混合头电机；6—操作台；
7—导纸辐；8—底纸筒；9—固定板；10—边纸筒；11—混合头；12—降落板；
13—排风管；14—侧墙板；15—边纸；16—泡沫块；17—传送带；
18—边纸收取器；19—传送带链轮；20—传送带驱动器；
21—底纸收取器；22—辊架

意图。

降落板式平顶发泡机采用了传送带发泡机混合头浇注方式，物料在进入沉降板区段之前在倾斜的固定板上由清浆逐步起发，因此物料中带有的较大气泡可以比较容易地由表面逸出，泡沫体内部裹挟气泡的情况可有较大改善。

10.2.2.6　平衡压板降落板平顶发泡机

Hennecke 公司在平衡压板法 UBT 高压发泡机的基础上，结合 maxfoam 工艺在降落板上由上向下发泡的工艺原理而开发出的新的平顶发泡机型，称之为 QFM，并于 1992 年把这种新机型正式推向市场。这是两种工艺，同时也是高压技术和低压技术的巧妙结合。其流程示意见图 10-21。

它结合了平衡压板法所得泡沫块料矩形截面规整及降落板法泡沫向下发泡的优点，使产品的上表面更为平整，整体密度也有所下降。在 QFM 发泡机中，保留了 TDI 高压计量泵，使用高压机混合头结构，采用节流块来控制混合室的压力，以调节泡沫孔径，其它组分的计量系统均采用低压齿轮计量泵。在保留高压发泡工艺特点的基础上，又有效地降低了计量系统的制造成本，增强了机器的市场竞争力。QFM 发泡机示意见图 10-22。

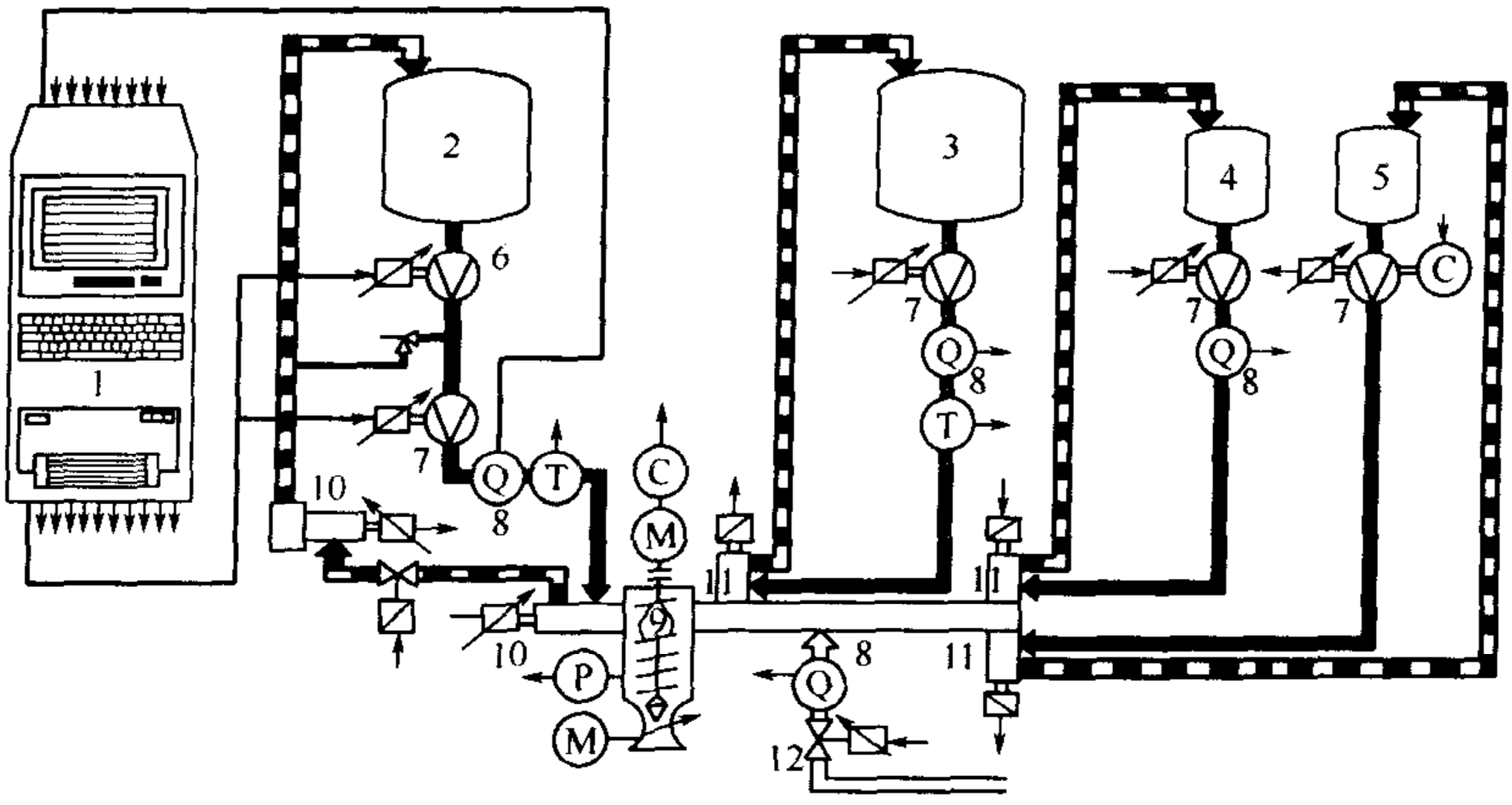


图 10-21　QFM 发泡机流程示意图

1—电脑工艺控制单元；2—异氰酸酯槽；3—多元醇槽；4—添加剂槽；5—色浆槽；6—供料泵；7—计量泵；8—流量计；9—带节流块的搅拌混合头；10—可控的异氰酸酯注射喷嘴；11—生产/循环切换阀；12—受控加入混合头的空气

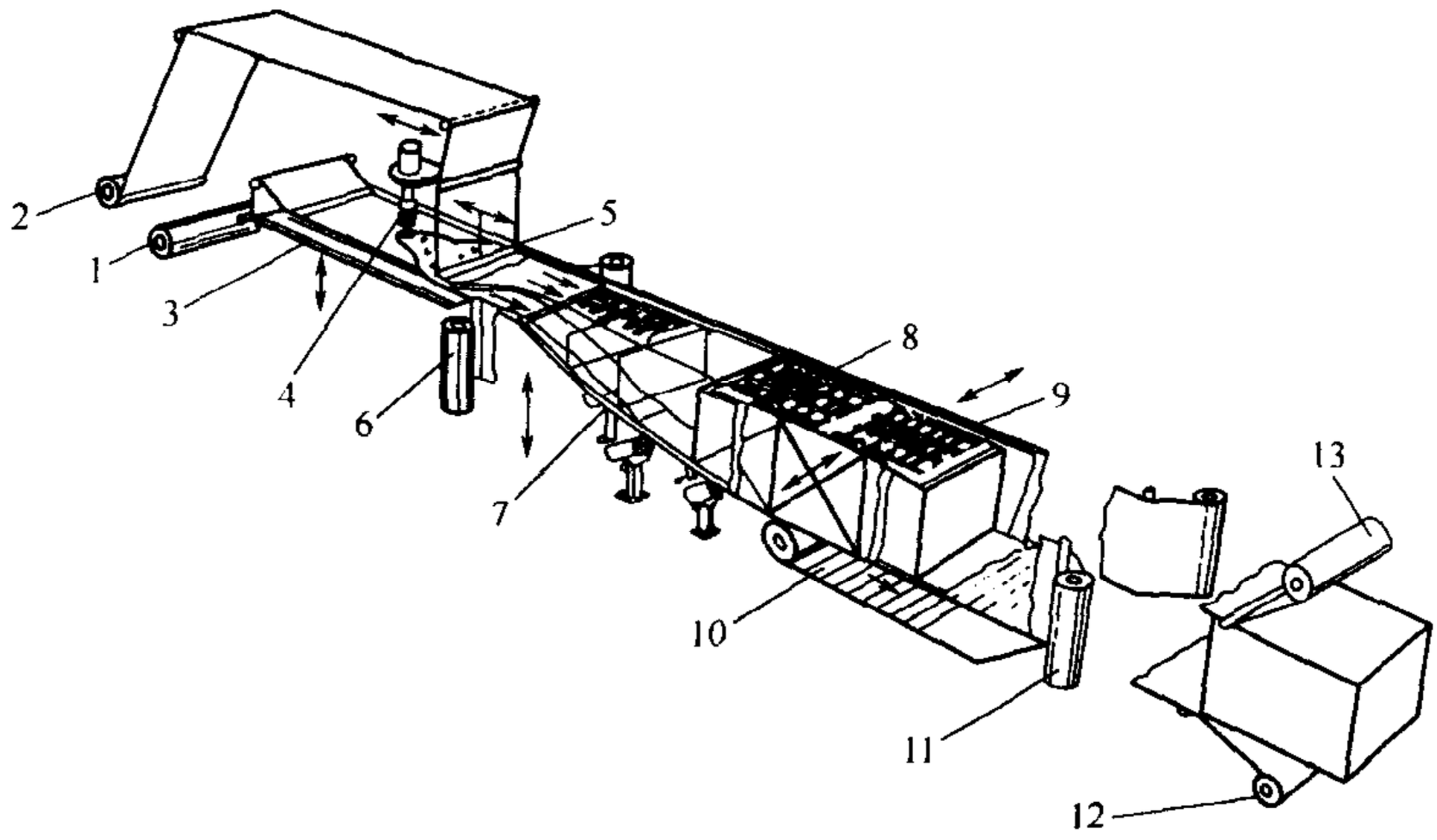


图 10-22　QFM 发泡机示意图

1—底纸送纸器；2—顶纸送纸器；3—流布板；4—混合头；5—料液分布校准装置；6—边纸送纸器；7—降落板；8—平衡压极；9—侧模板；10—传送带；11—边纸收纸器；12—底纸收纸器；13—顶纸收纸器

料流分布调整装置的运用，不仅免去了混合头的往复运动，而且使混合料液在分布板上流布得更为均匀。混合头可沿发泡机轴线作前后移动，以调整浇料点，适应不同发泡体系起发速度变化的需要。降落板的倾斜角度可通过电脑控制系统进行自动控制和调整。因此，经过降落板起发的泡沫块料上表面比较平整，平衡压板只需对泡沫块料表面施加较小的平衡力，就能得到比较完美的矩形截面泡沫块料。

10.2.2.7　溢流槽边膜提升平顶发泡机

这是边膜提升工艺接受溢流槽发泡工艺后开发的平顶发泡机械，其原理示意见图 10-23。目的在于在降落板区域的泡沫发泡阶段，通过提拉侧边内衬的聚乙烯膜，使块料的顶面更为平坦，截面更接近于矩形。

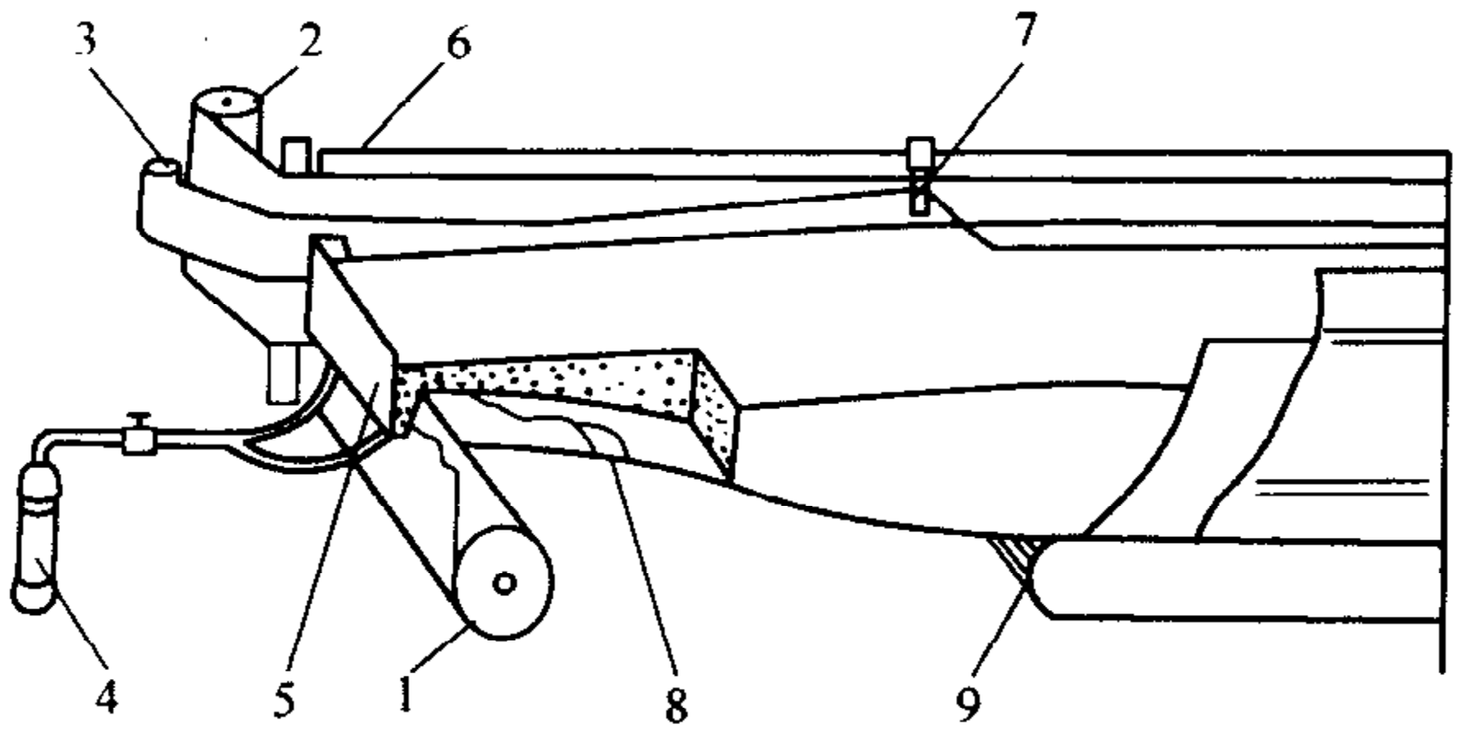


图 10-23　溢流槽边膜提升法原理示意图

1—底纸；2—侧纸；3—聚乙烯膜；4—混合头；5—溢流槽；6—侧墙板；7—提拉辐；8—降落板；9—传送带

10.2.2.8　溢流槽浮盖压板平顶发泡机

这是 Unifoam 公司在溢流槽工艺的基础上，吸收了平衡压板法的工艺原理而开发的新工艺，并于 1992 年推向市场，称为 pintomax。其原理示意见图 10-24。由于引入了顶纸及浮盖压板系统，块料顶面可以接近“完全”平顶，得到矩形截面的泡沫块料。由于在降落板区段上的泡沫块料顶面已经基本平坦，因此有可能采

用较轻的浮盖压板，通过覆盖在泡沫块料顶面上的牛皮纸及薄膜层施加较小的压力，就可使泡沫块料顶面完全平整，而不会对泡沫密度有大的影响。而且与溢流槽法生产的泡沫块料相比具有较薄的顶部表皮。

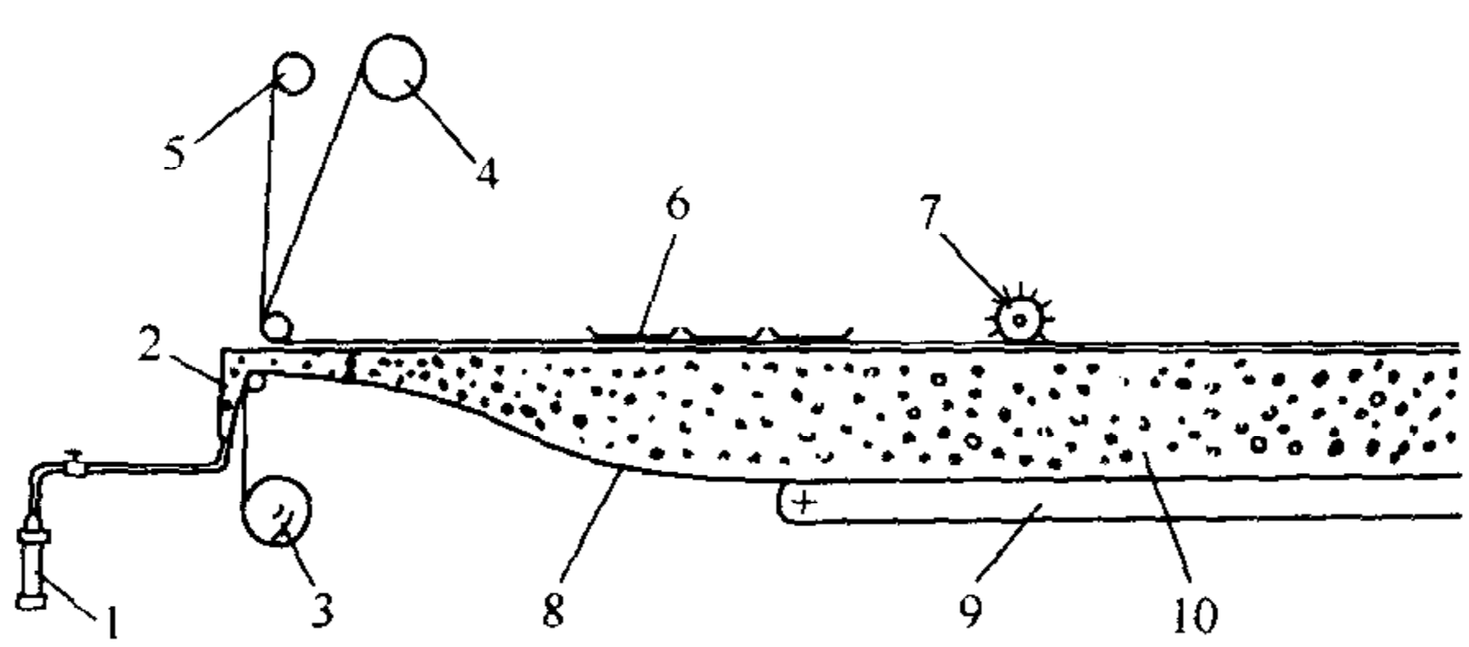


图 10-24　溢流槽浮盖压板法原理示意图

1—混合头；2—溢流槽；3—底纸；4—顶纸；5—聚乙烯膜；6—浮盖压板；7—穿孔辐；8—降落板；9- 传送带；10—泡沫块料

10.2.2.9　圆柱块料发泡机

这是一种专门用于生产供旋切或其它用途的圆柱形泡沫块料的水平发泡机。Viking 公司称之为 romax。

圆柱块料发泡机 romax 以聚乙烯膜作为模衬，传送带为柔性的无端环形橡胶带。经过混合头搅拌均匀的物料，通过喷嘴均匀浇布在传送带的聚乙烯衬膜上，由传送带送入定型模通道。第一段是入口平直、出口为圆弧的变送模板，泡沫在此段处于起发阶段；第二段为上部开口的圆柱模板定型区，泡沫在此段完成发泡并定型，在上部开口区配有抽风机，将发泡后的气体排出；第三段为圆弧展平的变送模板。胶带及衬膜随定型模板弧线的变化先由平直卷曲成圆弧状，最后胶带展平，薄膜黏附于圆柱泡沫块料的弧侧面，在发泡线末端配有切断机，可根据需要的长度切断泡沫块料。

典型的 romax 发泡生产线示意见图 10-25，生产线总长约 42.4m，机器总高约 5.6m，宽约 4.7m，可生产的圆柱泡沫块料最大直径为 1.35m。

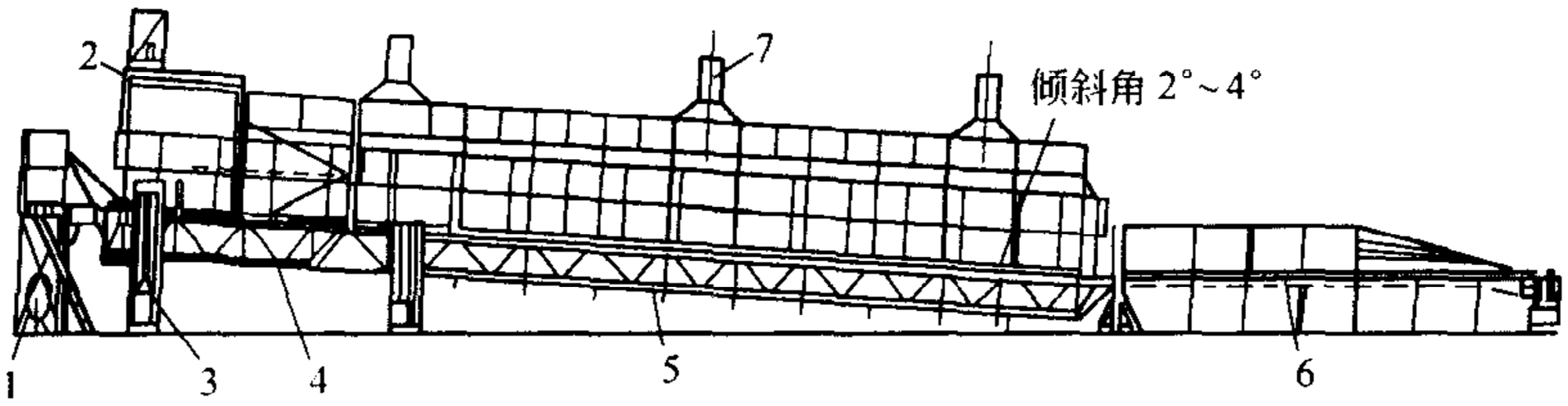


图 10-25　Romax 生产线示意图

1—聚乙烯薄膜卷；2—混合头；3—传送带升降调节器；4—第一传送带；
5—第二传送带；6—外传送带；7—排气风机

10.2.2.10　封闭静模发泡

封闭静模发泡（E-max）工艺在 20 世纪 80 年代中期由 Unifoam 公司开发，是使用 maxfoam 的溢流槽和降落板系统，在一个长度为 20～40m 的全封闭静止模具内发泡。其工作原理示意见图 10-26。工作料罐、混合头及溢流槽降落板系统被安装在一个活动工作台上；发泡时工作台由模具的一端逐步移向另一端，把泡沫铺覆于模具内；在泡沫起发及工作台移动的同时，卷帘式活动模盖也随之展开，把块料上方封闭起来，形成一个封闭空间；发泡时逸出的气体，由风机排到气体洗涤和回收装置。可以回收的部分，如发泡剂氯氟烃等被回收，并被重复使用于下一次发泡；其余的气体在

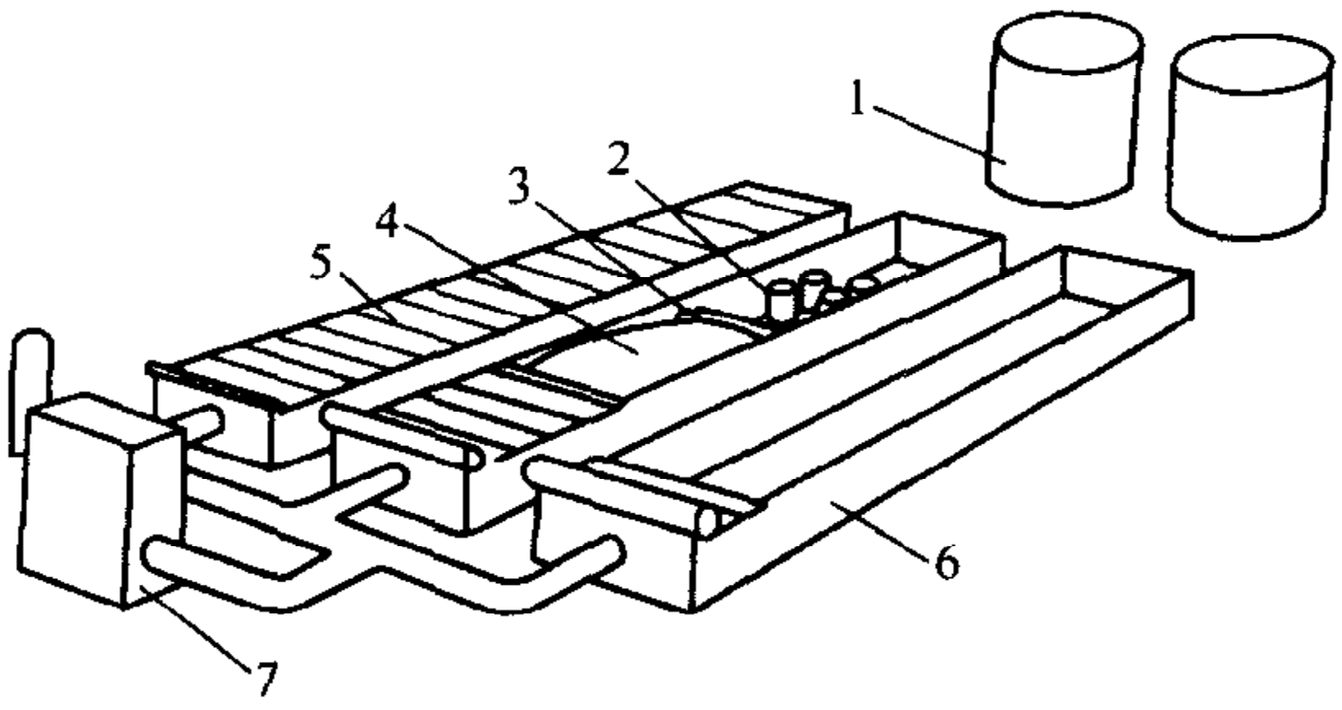


图 10-26　封闭静模发泡原理示意图

1—物料贮槽；2—工作料罐；3—溢流槽；4—泡沫块；5—活动模盖；
6—块泡模具；7—气体洗涤和回收装置

经洗涤及活性炭吸附有害成分后排入大气，可基本消除排气对环境的有害影响。然而，作为一种间断操作的生产方法，其生产能力要比连续生产低得多。该工艺没有得到大量推广，仅在荷兰 Draka Interfoam 工厂建有试验车间。

10.2.2.11　变压发泡设备

变压发泡（VPF）或称控制压力技术（CPT）是基于气体体积随压力变化而改变的原理，由 Rectical SA、Foamex 和 Beamech 集团合作，在 20 世纪 90 年代初开发出的软泡沫块料生产技术。可以在不使用辅助发泡剂的情况下，采用同一配方，在减压或加压环境中，生产出不同密度的泡沫产品。

变压发泡是在一个可以精确地控制压力的气密装置中，连续进行软泡块料发泡。气密装置分成两个区域：发泡区及气封区。发泡区包括发泡机及切断机，由一个内部门与气封隔断。在一定压力下发泡生产的泡沫体，被切断成所需长度后，迅速通过打开的内部门输送到气封中，内部门迅即关闭，最后，泡沫块料通过敞开的气封门输送到泡沫体熟化、贮存区。意大利 OMS 集团公司的连续变压发泡过程示意见图 10-27，分五个阶段。

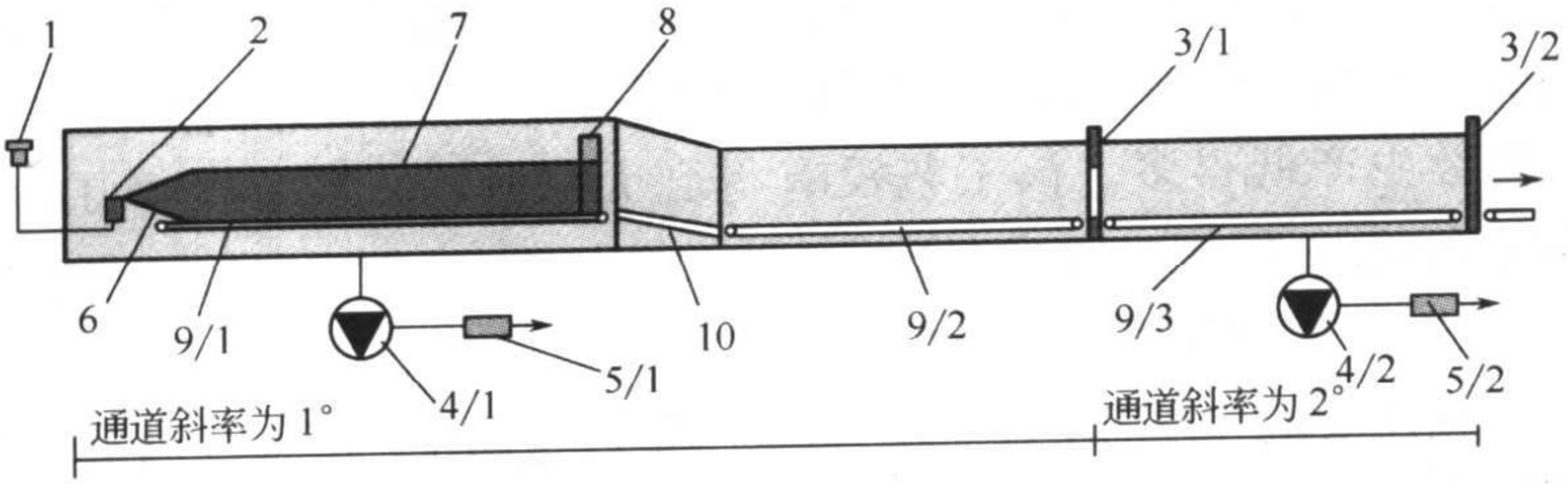
发泡压力的改变通过计算机程序设定，在发泡过程中，全部由计算机控制发泡机的自动调整及变压系统按程序操作，并准确控制设定的发泡压力，生产人员无需进入发泡现场，通过计算机对发泡机切断装置实现遥控操作。

变压发泡的优点主要表现在以下几方面。

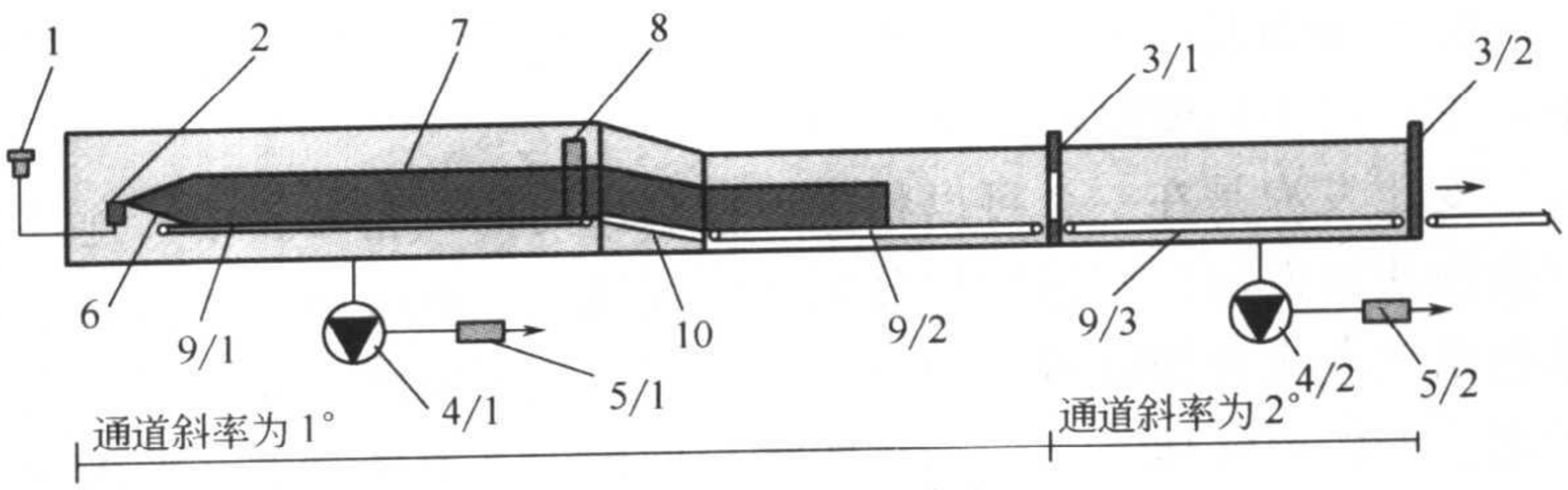
① 无需使用辅助发泡剂。

② 通过改变和调整发泡压力，而不需改变配方用水量，就可制取不同密度、不同硬度的产品，有可能制造性能优异的新型泡沫体。如果在减压情况下发泡，就能在较低用水量下制得低密度泡沫体，这意味着泡沫体中含脲量低，具有更优越的物理性能。如果在加压下发泡，就能制取具有高负荷能力的优良泡沫体。

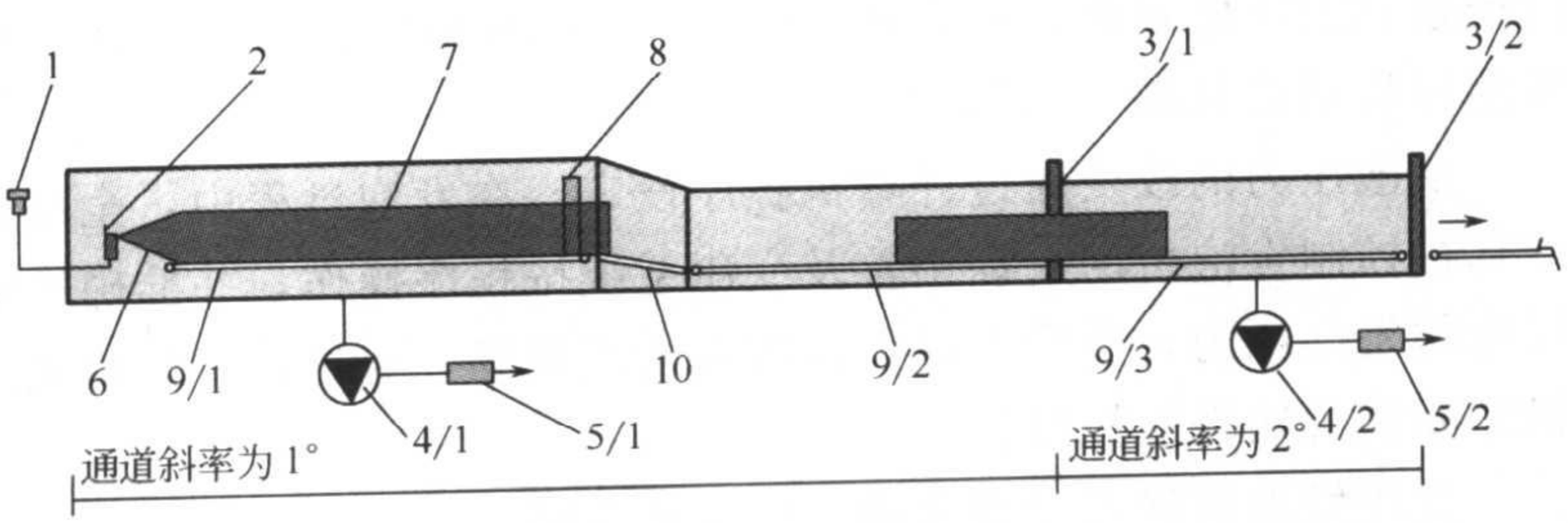
③ 变压发泡系统的密封性使得发泡气体的处理变得简单而有效，对保护环境有很大好处。



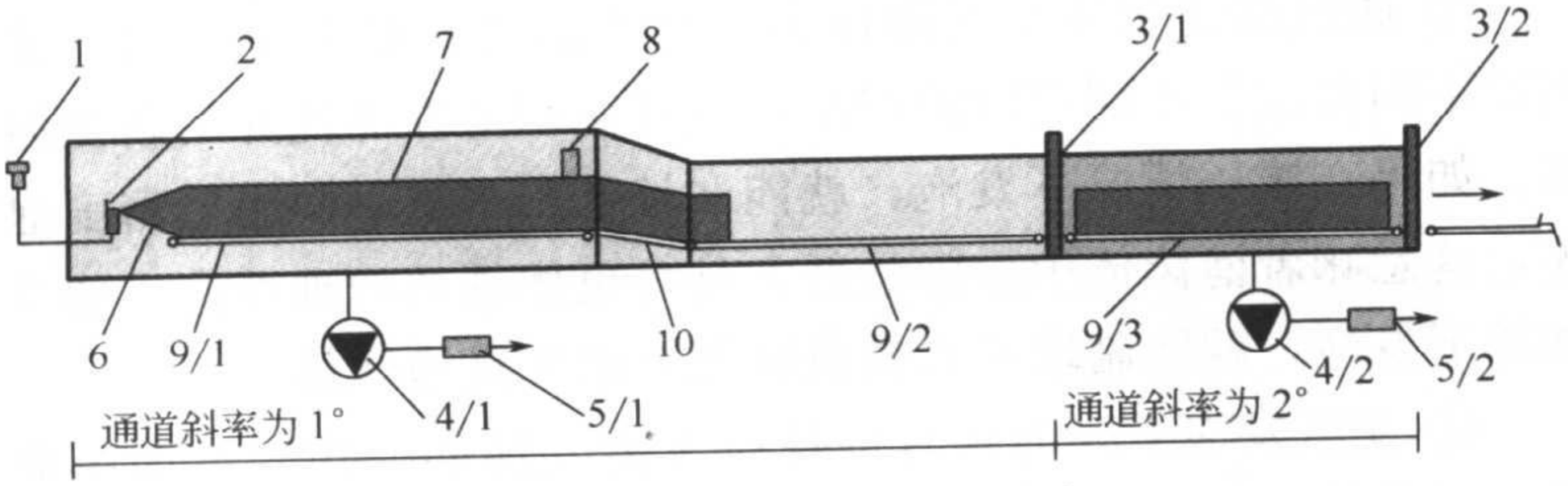
生产阶段 1：开始发泡



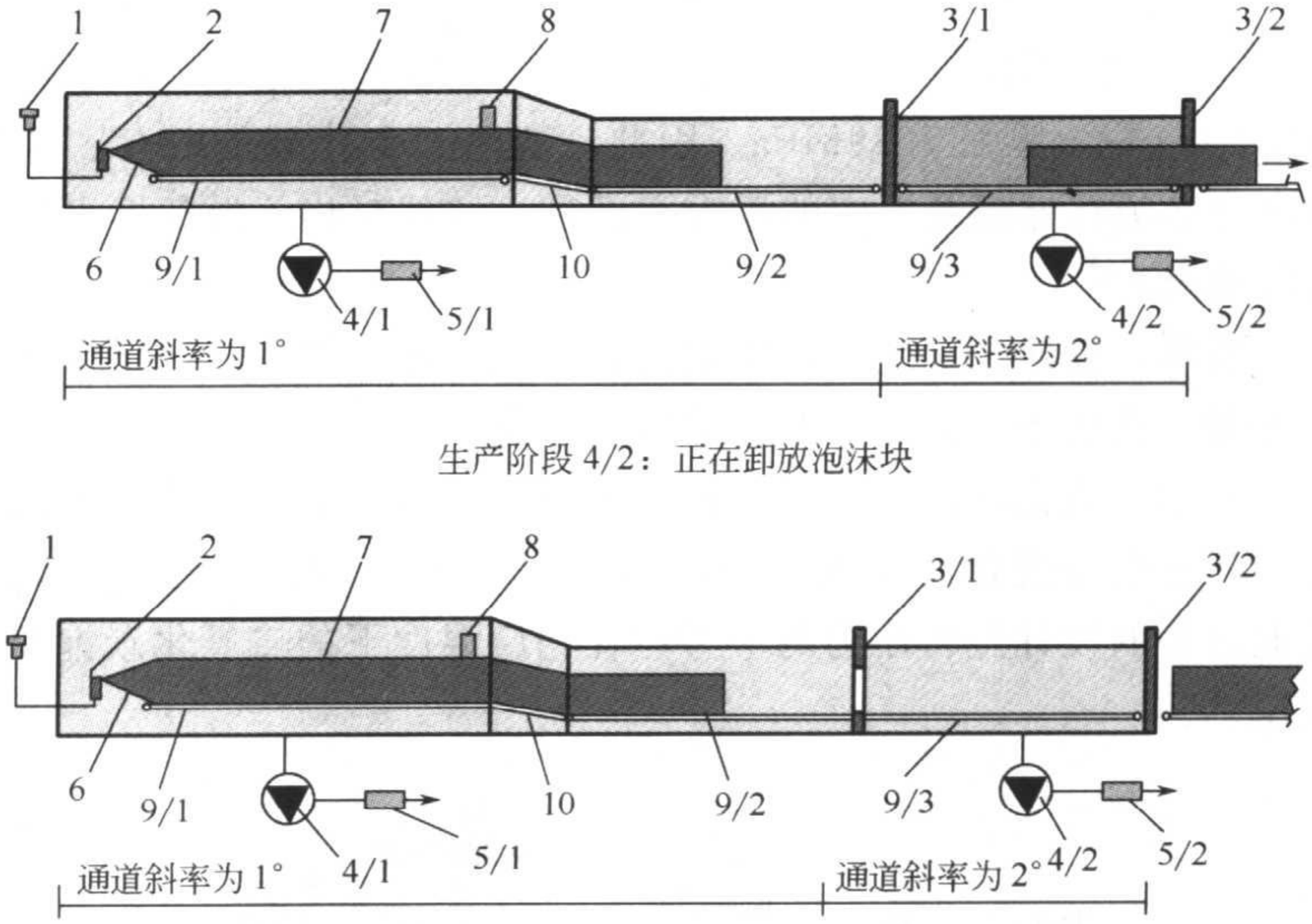
生产阶段 2：继续发泡



生产阶段 3：泡沫块按尺寸切割



生产阶段 4/1：准备卸送泡沫块



生产阶段 4/2：正在卸放泡沫块

生产阶段 5：重新生产循环

图 10-27　连续变压发泡工艺生产过程示意图

1—混合枪头；2—槽；3/1—中间气密门；3/2—气密出口门；4/1，4/2—真空或压力系统；5/1，5/2—活性炭气体捕集器；6—落料板；7—泡沫块；8—剪切机；9/1—带式运送机 1；9/2—带式运送机 2；9/3—带式运送机 3；10—自由滚子传送器

目前，变压发泡的设备较为庞大和复杂，价格也较昂贵，只有当泡沫体产量达到一定水平之后，经济上才有足够的吸引力。在生产性能优异的新型泡沫体及环境保护方面，变压发泡技术表现出更大的技术和经济价值。

10.2.2.12　二氧化碳发泡

它是以液体二氧化碳取代氯氟烃或其它低沸点有机化合物为辅助发泡剂生产低密度软泡块料的工艺技术。其生产工艺及相应的装备，在 20 世纪 90 年代分别由 Cannon 集团（称为 Car Dio）、Hennecke 公司（称为 Nova Flex）及 Beamech 公司（称为 CO_2^{TM}）等相继开发成功，并在 20 世纪 90 年代中期实现了商业化。

用液体二氧化碳作辅助发泡剂的必要条件是二氧化碳在计量、混合过程中必须保持液体状态。二氧化碳在室温下是气体，临界点温度 31.1℃，压强 7.39MPa。因此，液体二氧化碳的贮存、计量及混合必须在低温及一定的压力下进行，这就对相关设备提出了相应的要求。

通常，液体二氧化碳贮罐需配备低温冷却系统，以保持液体二氧化碳一直处于－30～－20℃的低温状态。

液体二氧化碳的计量必须使用高压计量泵。由于液体二氧化碳在与其它组分混合后温度可升高到 20～25℃，因此，静态预混器及混合头的设计工作压力均应考虑在相应温度下的二氧化碳饱和蒸汽压。

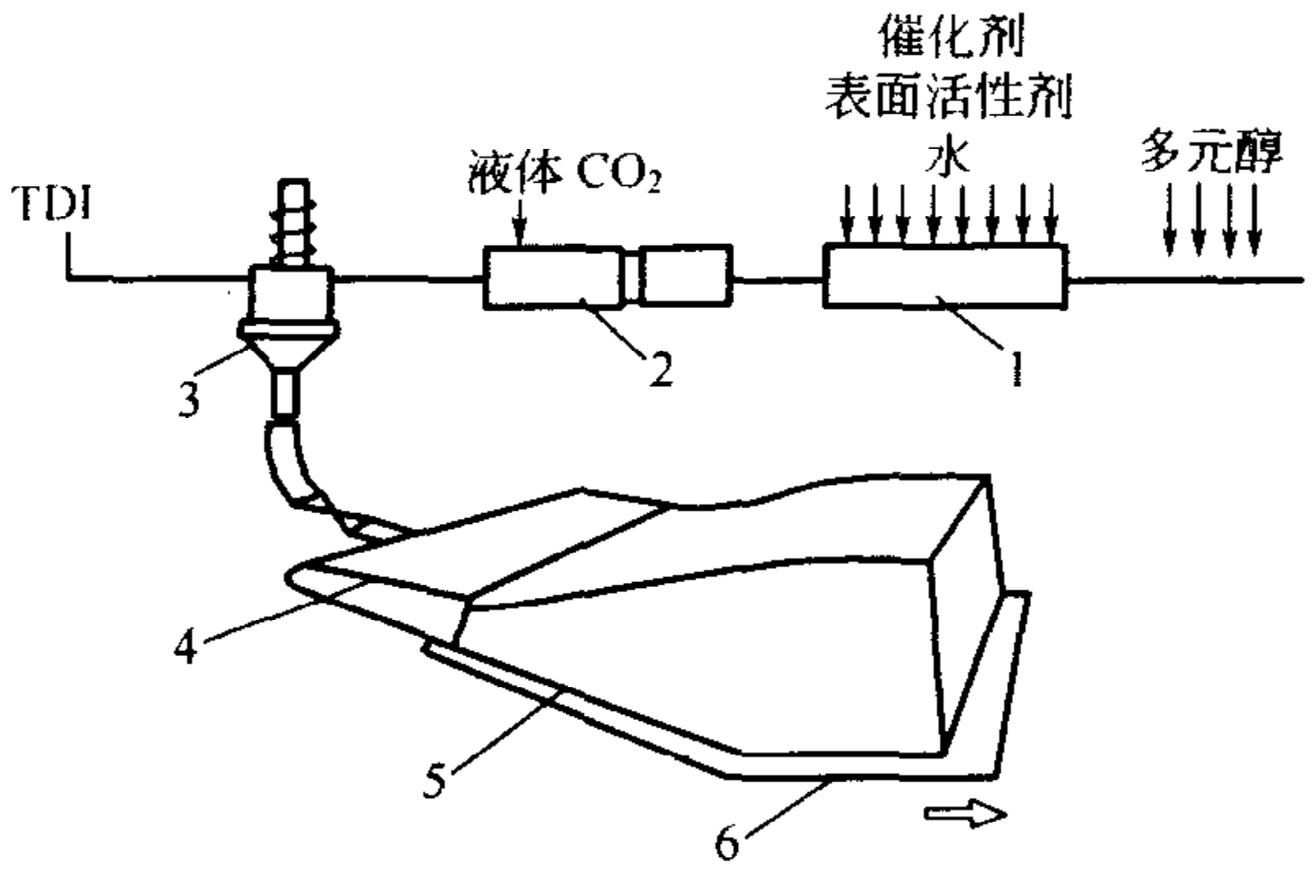


图 10-28　Car Dio 流程示意图

1—预混器；2—静态混合器；3—混合头；4—分配器；

5—降落板；6—传送带

Car Dio 和 Nova Flex 在流程设计（见图 10-28 及图 10-29）上的主要差异在于：

① Car Dio 流程中水、催化剂及多元醇先经预混器混合再进入静态混合器与二氧化碳混合后，才进入 Car Dio 混合头与 TDI 混合；而在 Nova Flex 流程中，只有多元醇和液体二氧化碳先在预混器中预混，水、催化剂和各种添加剂不经过预混，都和 TDI 一样直接进入混合头。

② Car Dio 通过混合头与分配器连接管上的阀门，将混合后的物料减压后，由减压分配器流出，此时物料已呈沫状，Nova Flex 则是通过连接在混合头底部的乳化器（creamer）将混合物料减压并排出沫状物料。

由流程示意图 10-29 可见，混合头是在保持二氧化碳为液态的压力工况下操作，因此，进入混合头的各物料系统均需使用高压计量泵。

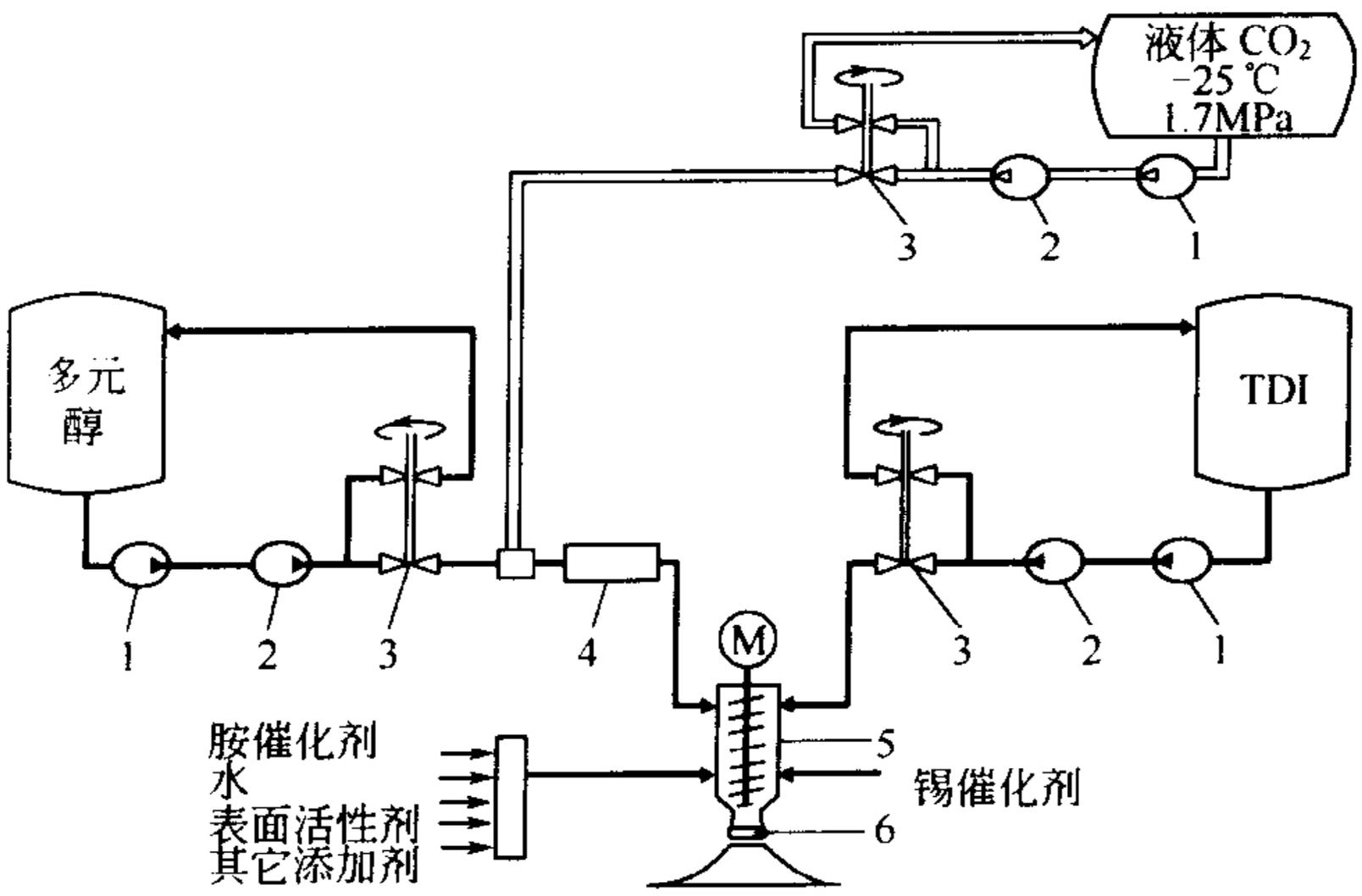


图 10-29　Nova Flex 流程示意图

1—供料泵；2—计量泵；3—循环/生产切换阀；4—静态混合器；5—混合头；6—乳化器

二氧化碳发泡技术适用于采用各种发泡工艺的水平发泡机，其变动部分主要在计量混合及沫状物料分配装置，传送通道及切断部分无需变动。

二氧化碳作为空气的组成部分，可以由液态空气或作为建材及食品工业的副产品而制得，价格便宜，且对大气臭氧层无害，具有较高的质量摩尔比，发泡倍率高。用于替代氯氟烃等辅助发泡剂，不仅有良好的环境效益，也有可观的经济效益。

由于二氧化碳在聚醚多元醇中的掺混量有一定的限度。目前，用二氧化碳发泡的泡沫塑料最低密度为 13～14kg/m^3，在生产低密

度产品时，容易产生针孔等缺陷，发泡技术尚需进一步完善。

在垂直发泡机上使用二氧化碳发泡，目前尚处于研究开发阶段。

10.2.3 垂直块料发泡机械

10.2.3.1 垂直发泡机械

垂直发泡工艺及设备由英国的海曼集团（I&J Hyman Group）在20世纪80年代初开发成功。并在其后的几年内相继在英国、荷兰及中国投入工业生产。

垂直发泡的基本工艺原理（图10-30）是：经混合头充分混合的发泡物料，由两根料管送入矩形上口的发泡料槽底部，并逐渐向上发泡进入衬有聚乙烯薄膜的定型模，用若干个在垂直方向的传送带，以与泡沫起发上涨同步的速度，把泡沫块料向上输送，根据需要，在适当的高度用有齿锯片切断机切断泡沫块料，然后用水平输送机把泡沫块料输送到熟化区。图10-31是垂直发泡生产线示意图。

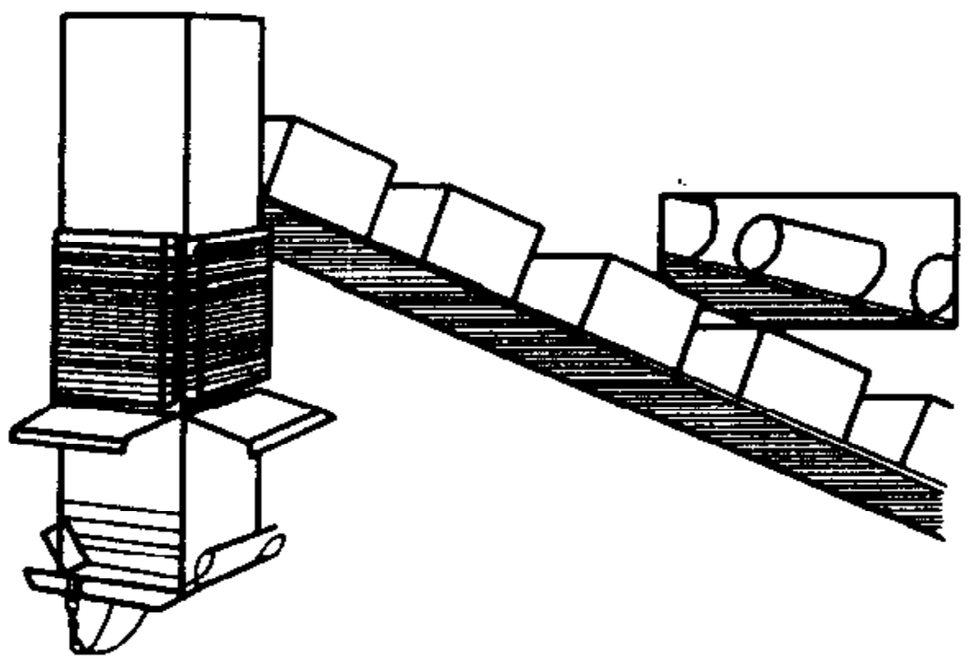


图10-30 垂直发泡原理示意图

用垂直发泡的方法，可以在较小的流量下（如70～80kg/min）生产大截面积（如1m×2m）的泡沫块料；而通常用水平发泡机生产相同截面尺寸的块料，其物料流量要比垂直发泡机大3～5倍。生产线长度大都在60m以上，设备及厂房投资均较大。垂直发泡机占地面积小，厂房高度也仅需12～13m，因而可以大大节约建设投资。垂直发泡的另一大优点，还在于它可以方便地通过更换定型模及垂直输送带，生产出直径达1.5m的圆柱形泡沫块料，为泡沫体的旋切提供经济的坯料，在块料生产上具有较大的灵活性，其投资也比Romax节省得多。此外，在垂直发泡过程中不产生顶皮，边衬采用薄膜，边皮也甚薄，块料成品利用率可比水平式发泡提高

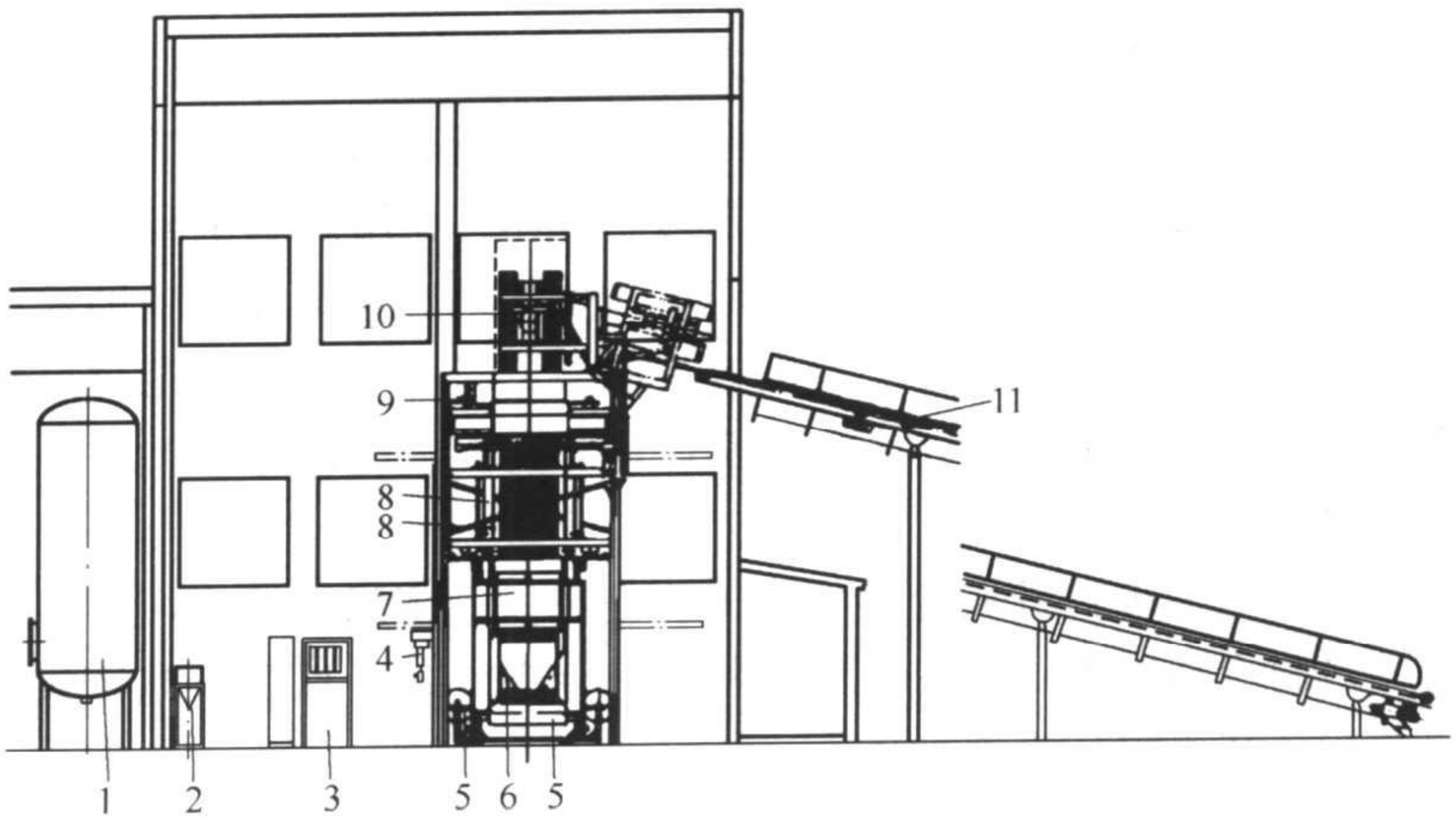


图 10-31　垂直发泡生产线示意图

1—原料贮槽；2—添加剂槽及计量单元；3—控制柜；4—混合头；5—衬膜（纸）卷；6—发泡槽传送带；7—定型模；8—提升传送带；9—切断锯；10—块料移取器；11—块料输送机

2%～6%。

典型的垂直发泡机主要技术参数如下：

总流量	20～80kg/min
组分数	根据配方需要，可有 6～10 个组分
块料生产速度	0.3～1.5m/min
块料高度	1000～1270mm
块料宽度	1500～2220mm
块料长度	1000～3000mm
泡沫体密度	根据配方可在 13～50kg/m³ 间调节
圆柱泡沫体直径	1270mm

由于垂直发泡生产特点的限制，泡沫块料的长度不能太长，过大或过小密度的泡沫体在生产上也有一定困难，这在一定程度上限制了它的应用。但垂直发泡的经济性（投资省、成品率高）及生产灵活性，使其一经投入市场，就得到迅速的发展，尤其对于年产量在千吨左右的工厂，它是一种良好的可供选择的生产机械。

10.2.3.2 机械冷却快速熟化设备

机械冷却快速熟化是出于对大气臭氧层的环境保护目的，用全水发泡配方替代氯氟烃等辅助发泡剂生产低密度聚氨酯泡沫开发的泡沫块料熟化处理工艺，国外称之为 enviro。在用高水量配方生产低密度泡沫块料时，由于发泡反应的高效热效应，又没有辅助发泡剂的蒸发吸热，泡沫块中心温度有可能急剧升高，达到甚至超过自燃危险的安全极限温度，enviro 就是针对以上情况而开发的块料熟化处理工艺。

从本质上讲，机械冷却熟化工艺是在一个密闭区域内，用机械吹风强制冷却的方法，使泡沫块料迅速降温冷却，以防止泡沫氧化和自燃，从而保证生产的安全。

图 10-32 为机械冷却快速熟化装置示意图。由图可见，熟化装置为一密闭壳体，泡沫块料由传送带送入冷却熟化装置，进入装置前，泡沫块两侧用聚乙烯膜封闭，传送带为打孔的环形橡胶带，置于传送带孔板台面下的抽风管，通过孔洞抽吸气体，块料两侧的薄膜被牢牢地吸贴在泡沫块侧面，周围环境气体从块料顶部进入，穿过泡沫体进入抽风通道，泡沫体被冷却并除去释放出的蒸汽，在第二、第三阶段利用低温热交换器冷却循环气体，使泡沫体进一步冷

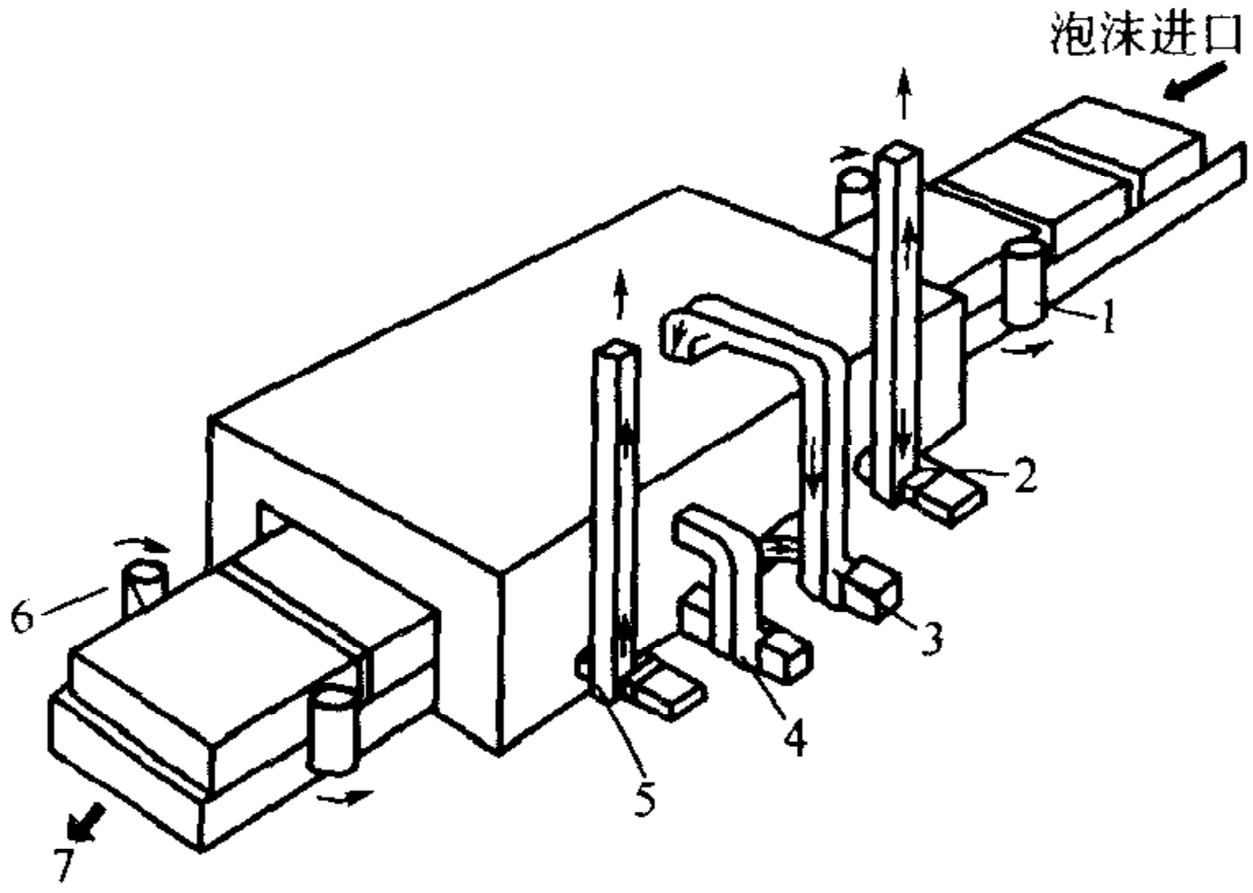


图 10-32 机械冷却快速熟化示意图

1—薄膜卷；2—排气扇；3—排气扇循环；4—冷空气供应；5—排气扇；6—薄膜收卷；7—泡沫体出口

却，除去剩余的蒸汽及热量。

机械冷却快速熟化工艺的主要优点如下：可以不用辅助发泡剂生产低密度泡沫体；流程气体容易捕集和处理，有利于环境保护；缩短熟化周期，有利于减少块料贮存；改善产品性能的一致性，尤其是硬度分布均匀；泡沫体物理性能不受大气条件变化影响。

10.2.4 箱式发泡机械

箱式发泡机械是主要的非连续性生产聚氨酯泡沫块料的发泡机械。它通常由原料贮槽、计量系统、搅拌器、混合桶、发泡箱等基本单元组成。其基本原理示意见图 10-33。

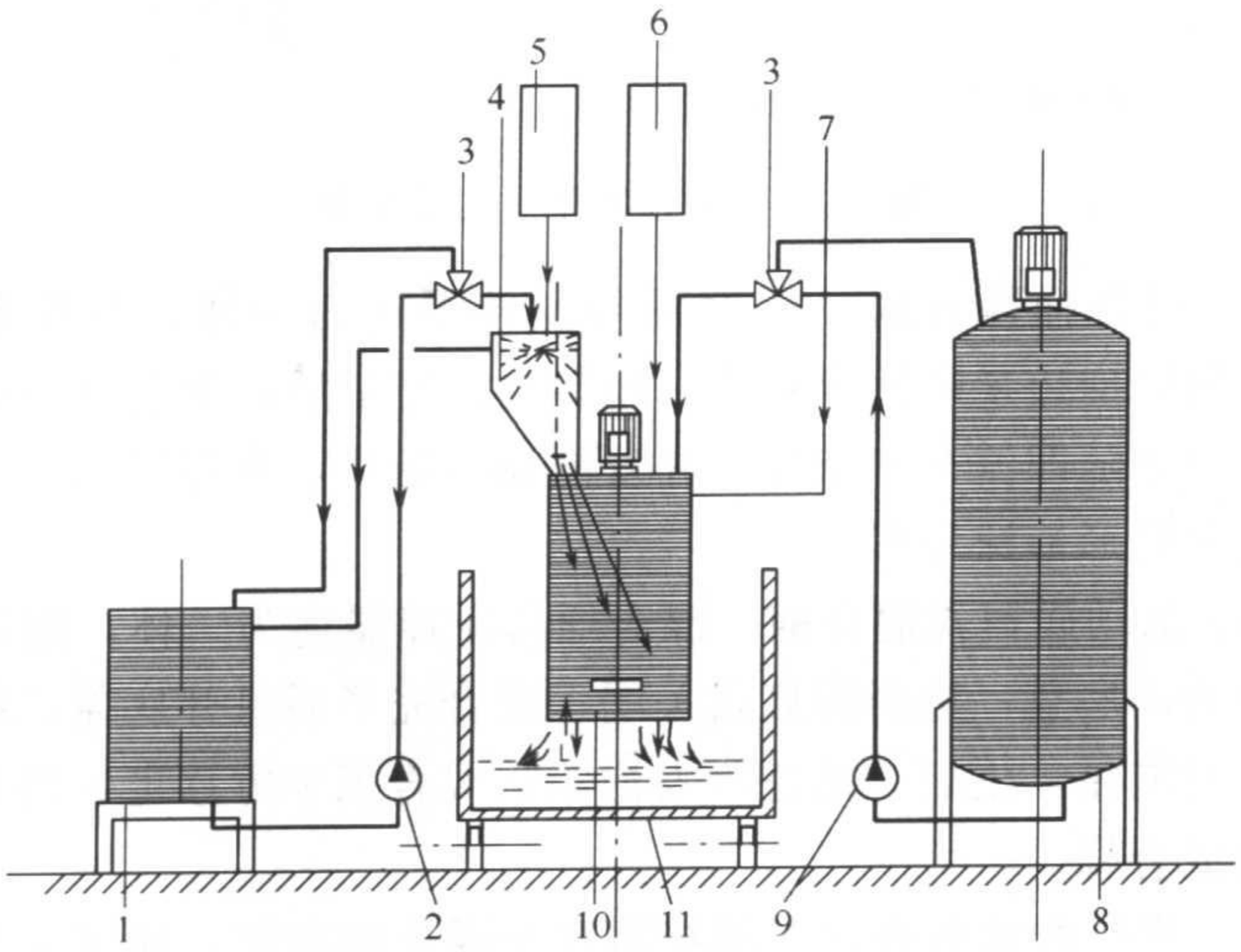


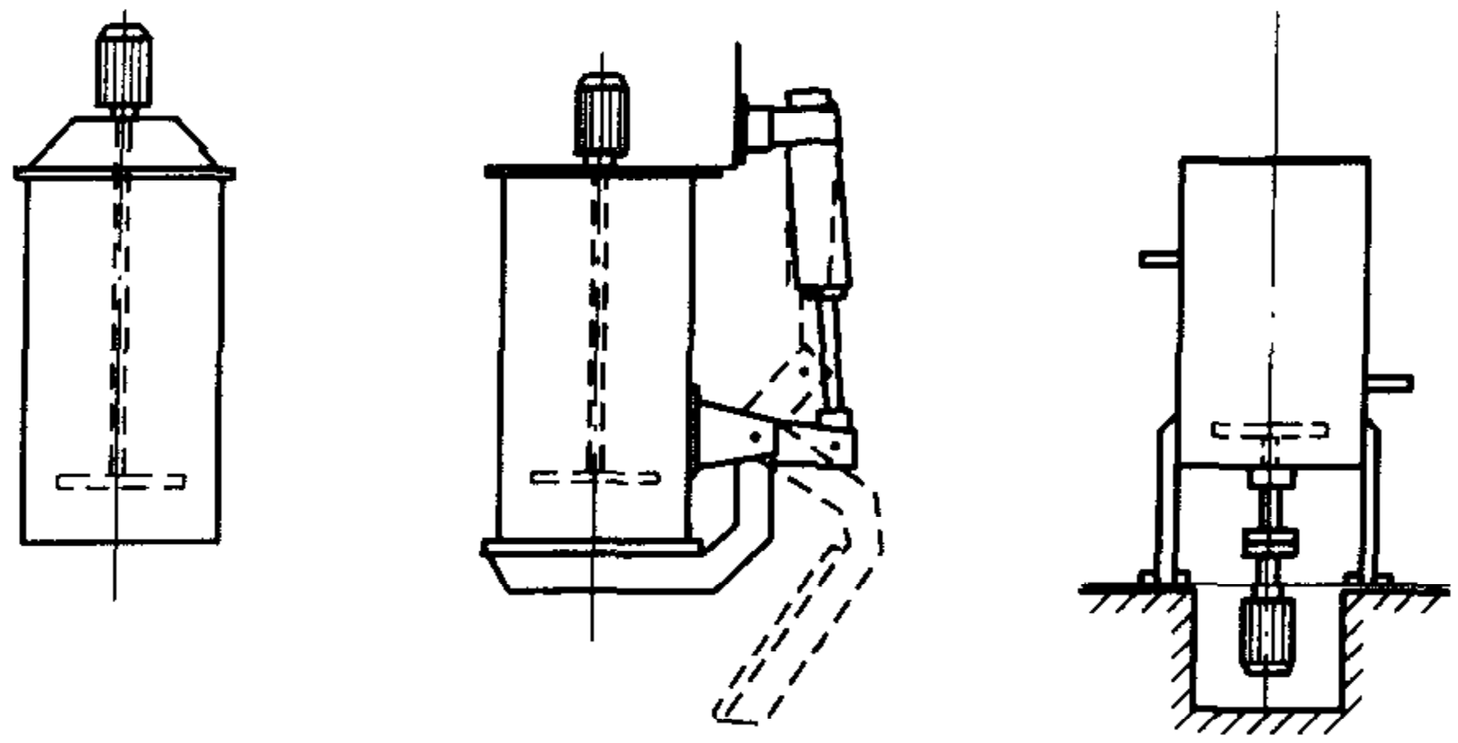
图 10-33 箱式发泡原理图

1—桶装 TDI；2—TDI 计量泵；3—三通阀；4—TDI 料槽；5—清洗剂；6—催化剂；7—水；8—聚醚贮槽；9—聚醚计量泵；10—带搅拌的混合桶；11—发泡箱

发泡的主要原料 TDI 及聚醚多元醇，可以由计量泵进入料槽或混合桶，也可以采用人工称量后倒入混合桶；各种催化剂及水、表面活性剂、发泡剂等可以预先和聚醚多元醇预配成一个组

分，也可以单独加入混合桶与聚醚预混，最后再加入 TDI 混合发泡。

箱式发泡机根据计量方式的不同可分为机械计量和人工计量两大类，根据混合及注料方式的不同，主要分为以下几种类型（图 10-34）。



(a) 提升式　　(b) 活动底盖式　　(c) 底搅拌式

图 10-34　混合搅拌形式示意图

（1）混合桶提升式　混合桶与搅拌器连为一体，下部无底敞开，进料时桶边紧贴发泡箱底，物料混合完毕后，混合桶即从箱底提起，料液随即流布于箱底，并发泡充满箱体，在浮盖的作用下即可发出方柱形泡沫块料。

（2）活动底盖式混合桶　混合桶与搅拌器连为一体，配以可以开合的活动底盖。进料时底盖关闭，混合完毕后打开底盖，料液即浇注入发泡箱，之后，迅速将发泡箱从混合桶下方移走，再关闭底盖清洗混合桶。

（3）底搅拌式混合桶　搅拌器置于混合桶底部，通过一个可分离式联轴器与搅拌电机相连。物料由开口的混合桶上部加入，混合完毕搅拌停止后，立即由人工脱卸料桶，把料液倾倒入预先准备好的发泡箱中。

箱式发泡的搅拌器形式以圆盘式和三叶式居多，搅拌速度则要根据搅拌器形式、物料多少及所需产品泡孔大小等多种因素确定。比较好的箱式发泡机采用调速电机，可根据生产需要随时调整搅拌

转速。

大型箱式发泡机的混料量可达 150kg/桶，生产的泡沫块料尺寸可达 2000mm×2500mm×1000mm；人工倒料的箱式发泡机混料量一般不超过 60kg/桶，可生产 2000mm×1500mm×1000mm 的泡沫块料。若使用圆筒形发泡箱，则可用来生产圆柱形泡沫块，和旋切机相配合生产长尺薄片泡沫，用于织物复合等方面。

箱式发泡可用于生产各种密度等级的聚醚型泡沫塑料，包括高承载、高回弹及难燃泡沫塑料。箱式发泡的机动灵活性，使它被小型泡沫塑料厂广泛采用。

箱式发泡间歇搅拌的工艺特点，使其产品不能完全避免桶式搅拌所裹夹的气泡，在泡孔结构均匀性及物理机械性能等方面与连续式发泡机的产品有较大的差距，这在某些方面也限制了箱式发泡产品的应用。

聚酯多元醇具有较高的黏度，因此不适用于箱式发泡。

10.3 软质泡沫塑料的加工机械

用于软质聚氨酯泡沫塑料切割加工的“刀具”主要是高速转动或作往复运动的环形带刀、直刀或钢丝。虽然，电热丝也可以用来加工切割泡沫，但因切割表面质量差，效率低，而且在切割过程中有部分泡沫烧蚀，会对操作环境造成污染，因此，在工业生产中一般不使用电热丝进行加工。此外，聚氨酯泡沫还可用高速旋转的砂轮或刀具进行磨削、钻孔、冲切等方式进一步加工，使泡沫制品具有特定的槽、弧面、孔等几何形状。

近年来，聚氨酯泡沫塑料的成型加工机械，除在单机自动控制及生产过程自动化方面有很大进展外，在发展多功能加工、开发综合加工机台、提高切割加工效率和应用计算机进行辅助设计、提高材料利用率等方面也取得较大进展。此外，在取得更高切割精度、开发新的切割加工方法（如高压水流切割等）等方面，也取得新的突破。

下面分类介绍各类主要的泡沫加工机械。

10.3.1 泡沫塑料的切割加工机械

10.3.1.1 垂直切割机械

立式切割机的带刀运动方向一般是由上而下，取垂直方向，因而得名。主要可分为台面滑动、刀架移动、角度可调等三种形式。

(1) 台面滑动式立式切割机　如图 10-35 所示的台面滑动式立式切割机是最基本的机型，它配有一个固定切割机架及一个滑动工作台，操作者通过推、拉工作台面完成泡沫体的切割。手动立切机一般只使用单面刃口的带刀。

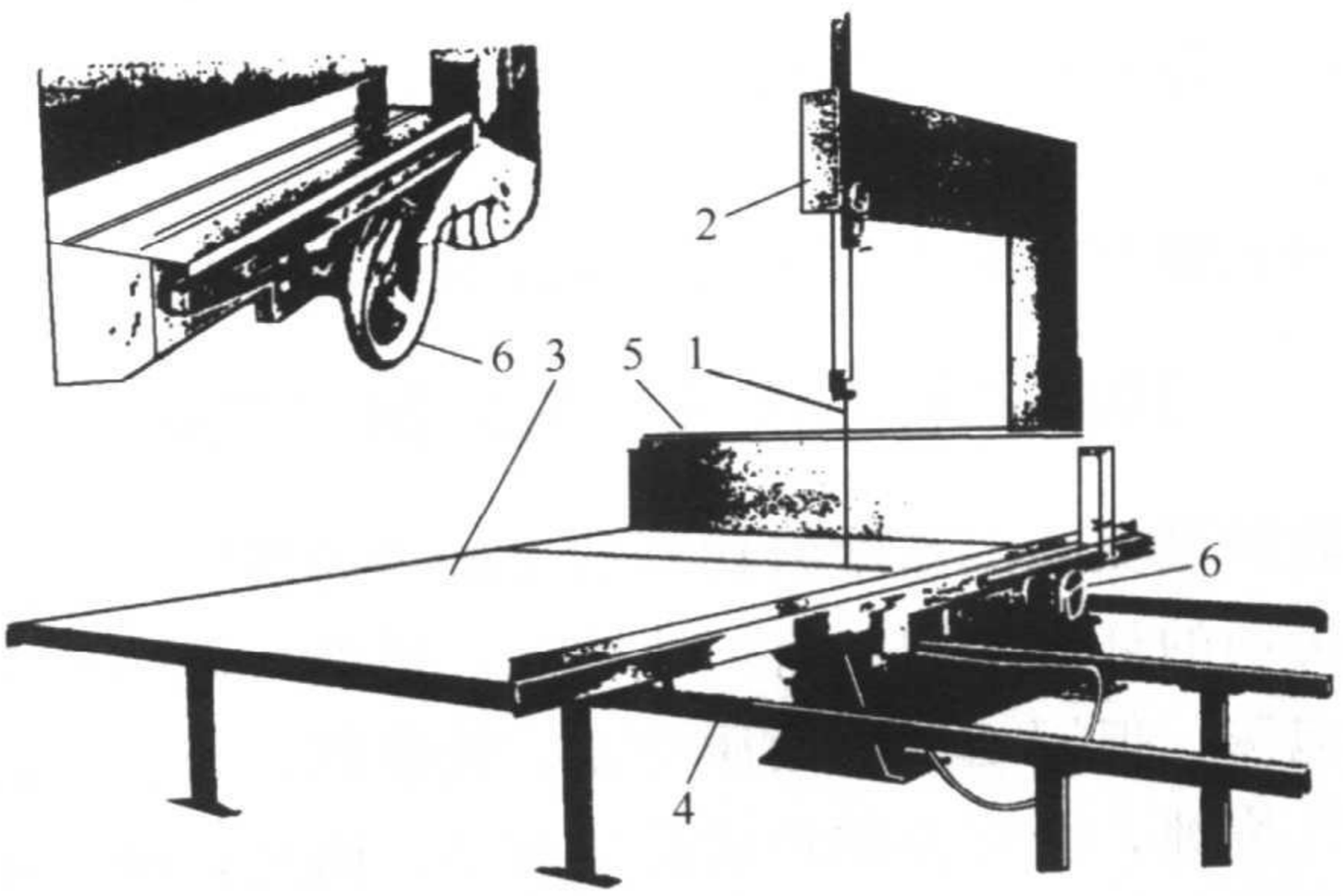


图 10-35　台面滑动式立切机

1—带刀；2—刀架；3—工作台；4—导轨；5—靠板极；6—调节手轮

(2) 刀架移动式立式切割机　通常是一台半自动或全自动立切机（图 10-36）。切割刀架用钢带或链条带动，在燕尾槽导轨上作往返运动，从而完成对泡沫体的切割。切割厚度主要由靠板的移动量来控制，机器的电脑控制系统可以精确地控制每一个切割行程靠板的行进量，因而可以实现切割操作的自动化。刀架移动式立切机的带刀一般都具有双面刃口，这样在往返过程中都可进行切割，从而提高立切机的切割效率。

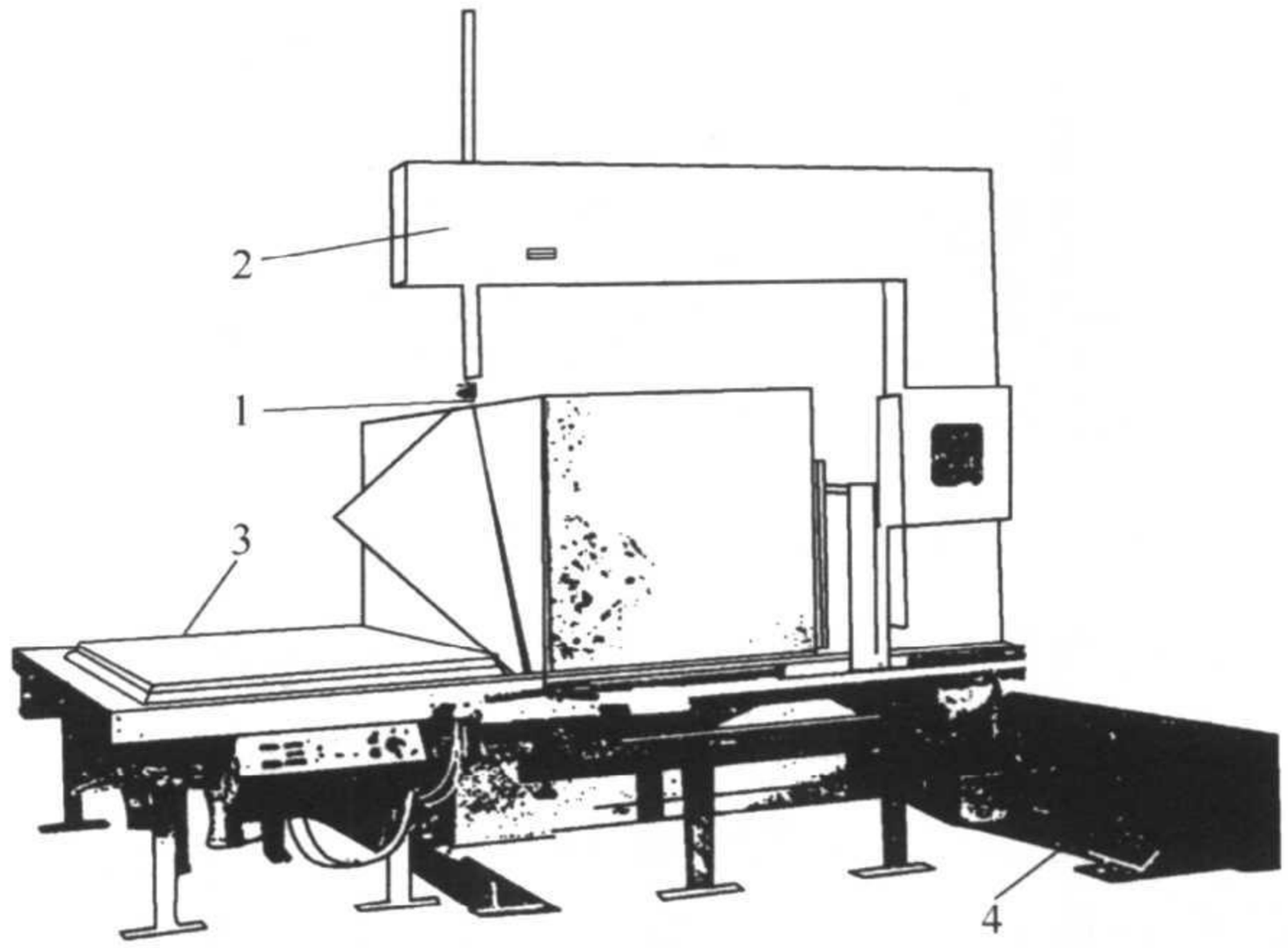


图 10-36　刀架移动式立切机

1—带刀；2—机架；3—工作台；4—导轨

刀架移动式立切机为了改变其只能实现单向切割的自动化，近年来发展起来的全自动立切机，在工作台中央配置了一个可升起的旋转台，在完成一个方向的切割后，可将已切好的泡沫体旋转90°，进行第二次切割，这对一些小块材料的大量生产十分有利。与台面滑动式相比，刀架移动式立切机的机器占地面积可节约50%。如果把带刀换成带锯，立切机也可以用来加工硬质聚氨酯泡沫块料。

近年来，又出现了一种可以在泡沫块料生产线或切割加工生产线中修削块料的边皮的修边立切机（图 10-37），它是另一种形式的刀架移动式立切机。修边立切机的刀架行进轨道与泡沫块料行进方向垂直，可根据块料的宽度调整两边修边机之间的间距。此外，也可以根据需要，在生产线中配置多台立切机，进行泡沫块的修边及纵向切割。

（3）斜角立切机　指带刀与台面之间的夹角可调的立切机，它可以切割加工各种需要角度的泡沫塑料产品。斜角立切机通常采用滑动工作台，由人工操作。

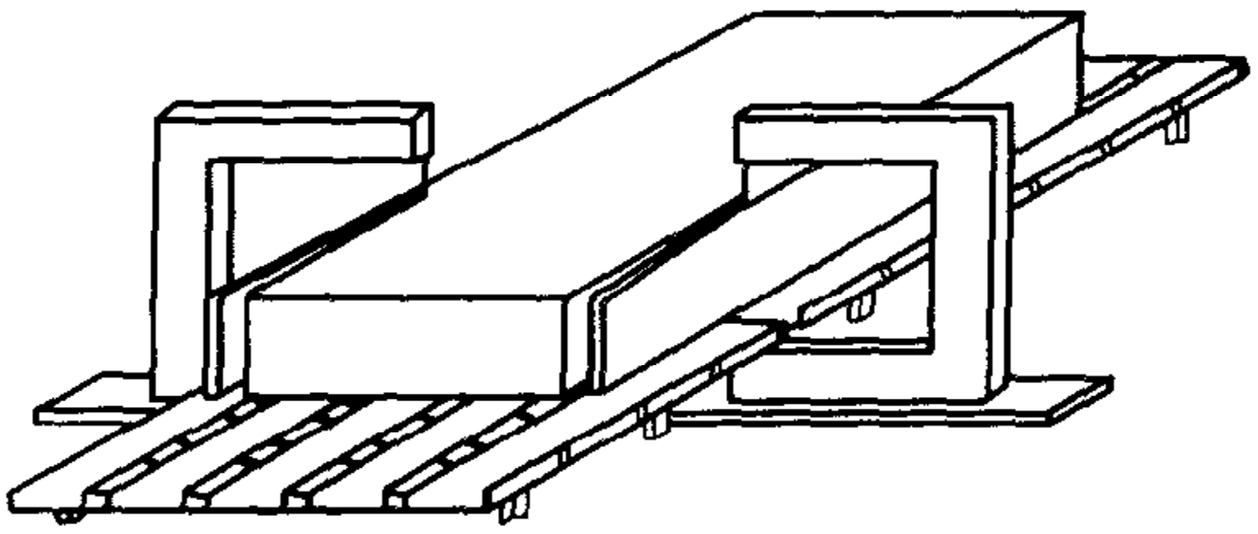


图 10-37　修边立切机示意图

斜角立切机主要有两种形式。一种是刀架偏转斜角立切机，它的工作台在刀架的前方，靠刀架的左、右偏转来改变带刀与工作台面的夹角，这种机器左、右倾斜的角度分别可以达到 75°，即带刀与台面的最小夹角为 15°。另一种斜角立切机是通过调整刀架上四个带刀轮的相对位置，即通过带刀轮轴平行四边形的改变来调整带刀与工作台面的夹角，实现斜角切割（见图 10-38）。

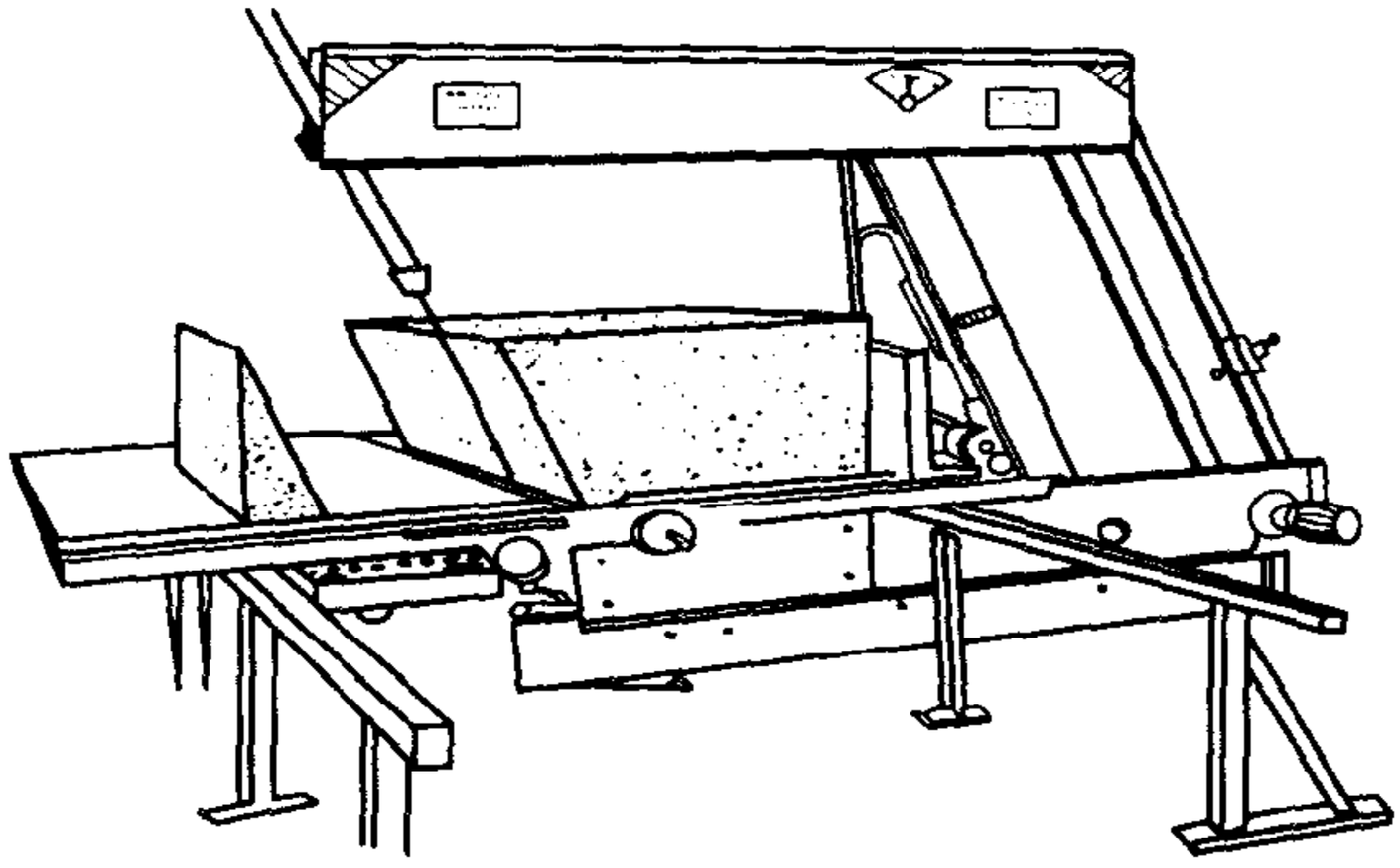


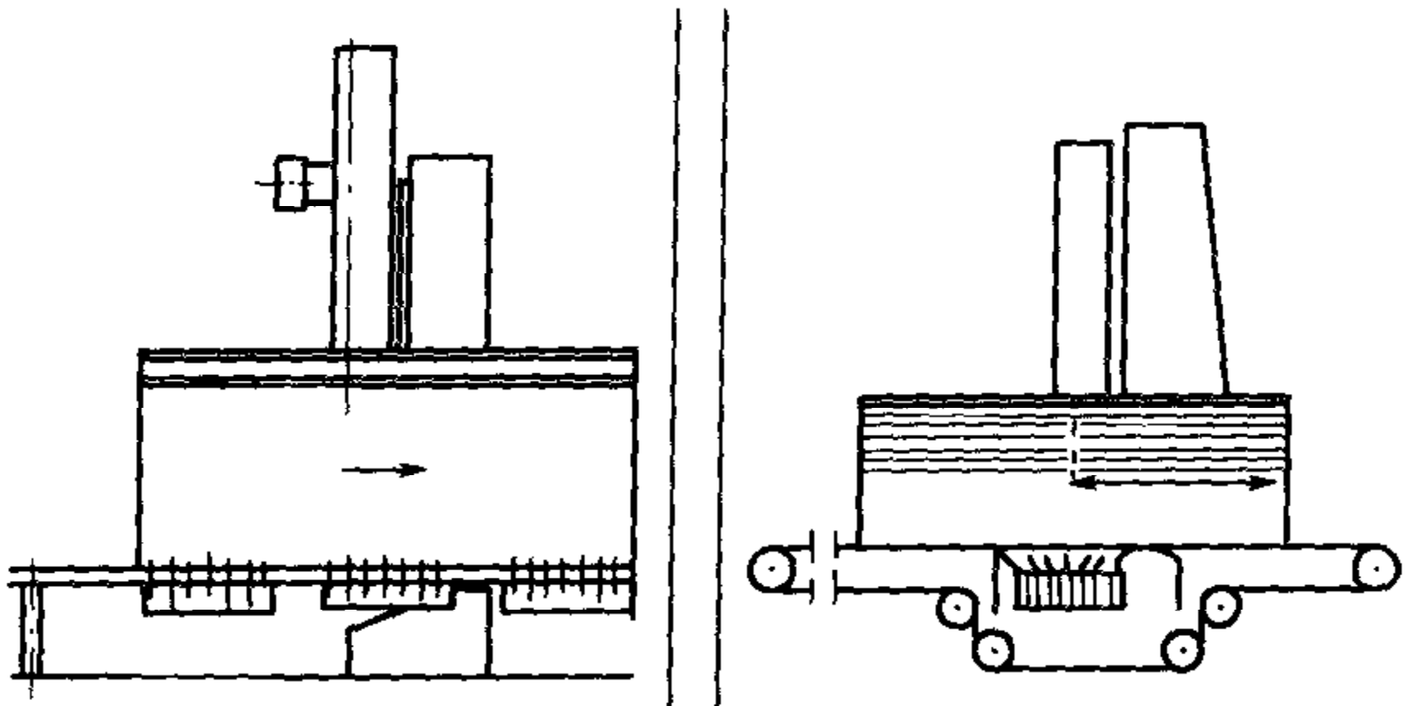
图 10-38　刀架调节斜角切割机

10.3.1.2　水平切割机械

水平切割机械可以将泡沫体分割成一定厚度的板材，它与垂直切割机的主要区别在于它的环形带状切刀的进刀方向。水平切割的带锯刀呈水平状态高速运行。

为了保证泡沫体在切割的过程中不产生位移，通常要在工作台或传输带下配置数个真空吸板（真空度约 800Pa）把泡沫牢牢地吸

在传送带或工作台上（图 10-39），以保证切割厚度的准确性。另外，也可以在紧靠带刀压刀板的泡沫体上方设置一个压辊，该压辊对泡沫体保持适当的压紧度，在泡沫体切割时以和输送带的前进速度相同的线速度旋转，从而保证泡沫体在切割时不会上抬。压辊固定方式适合于大多数密度比较大的泡沫体，尤其是粘接复制的泡沫块切割。



(a) 滑动台板平切机　　(b) 传送带平切机

图 10-39　台面真空装置示意图

水平切割机有多种形式，若以切割头机架的运动方式来分，则有机架固定式、机架滑动式等。泡沫块料的输送方式则有滑动台板式、传送带式、转台式等多种形式。下面分别叙述各种机型。

(1) 传送带及滑动台板式平切机　在这类切片机中，传送带或滑动台板把泡沫块料运送到带刀处，每切割一次后，传送带或滑动台板退回到原来位置，带刀按照选定的切割厚度自动下降，这个过程一再重复，直至切割完毕。

滑动台板式平切机通常用来切割较短的泡沫块料，一般块料长度不超过 10m，对于更长的泡沫体，则大多采用传送带来输送。传送带工作面的长度可根据需要延伸，有的长达百米以上，用来切割长达 45m、甚至 60m 的泡沫块料，不过，这需要长达 125m 的作业空间及厂房。

传送带式平切机也可以在前后加配从动输送装置，从而有可能

与其它立切或平切机组成泡沫切割生产线，这对大批量产品（如床垫等）的生产十分必要，可因节约泡沫体在机台间的转移时间，而大大提高生产效率。传送带式平接机与粘接装置及自动卷料卸载装置结合起来，也可以用 10m 长的泡沫块料来生产直径达 1.5m 的长尺薄片卷材。

传动带及滑动台板平切机的切割速度通常在 10～70m/min，可根据切割厚度及泡沫料密度等情况适当选择，用于切割高密度的重型泡沫料时，切割速度在 5～50m/min。切割的泡沫块料最大宽度为 2.5m，最大高度为 1.5m，泡沫片的最小厚度为 2mm。

(2) 自行机架平切机　它是一种泡沫块料固定不动，切割机架行走的水平切割机械。主要用来切割长度为数十米的长泡沫块料，大多用于薄片切割。由于是机架在导轨上行进切割泡沫块料，因此导轨的制造、安装精度要求高，这样才能保证机架行走的稳定及较高的切割精度。自行机架平切机常用的长度是 50～60m，最大切割速度 120m/min，最小切割厚度为 2mm。

(3) 转台式平切机　它是一种泡沫块料在转台上旋转的片材水平切割机，大多用于短块泡沫料的薄片切割。

以上述及的几种平切机，不论是传送带式、滑动台板式或机架自行的平切机，由于只能使用单面刃口的带刀，泡沫块料或切割头在完成一次切割之后，都需要返回起始位置才能进行第二次切割，只有 1/2 的有效工作行程。而且，因为往返转向及加速、减速，从时间利用上看，有效工作时间还不足 1/2。

转台式平切机则完全去除了无谓的“倒回”步骤，当转台转动一圈完成一个切割周期后，只要将刀架下降到需要切割的高度，即可进行第二周期的切割，达到了全有效行程，从而大大提高了切割效率。

图 10-40 为转台平切机示意图。转台由一台调速电机驱动，转台的转动速度为 0.5～5r/min，转台的最大直径一般在 9m 以下，最大切割线速度在 75～100m/min。在切割机架下面的转台上有一真空吸风区域，以固定被切割的泡沫块，也有许多转台平切机靠泡

沫块的自重来固定。转台平切机大都用来切割薄片，最小切割厚度为 1.5mm。

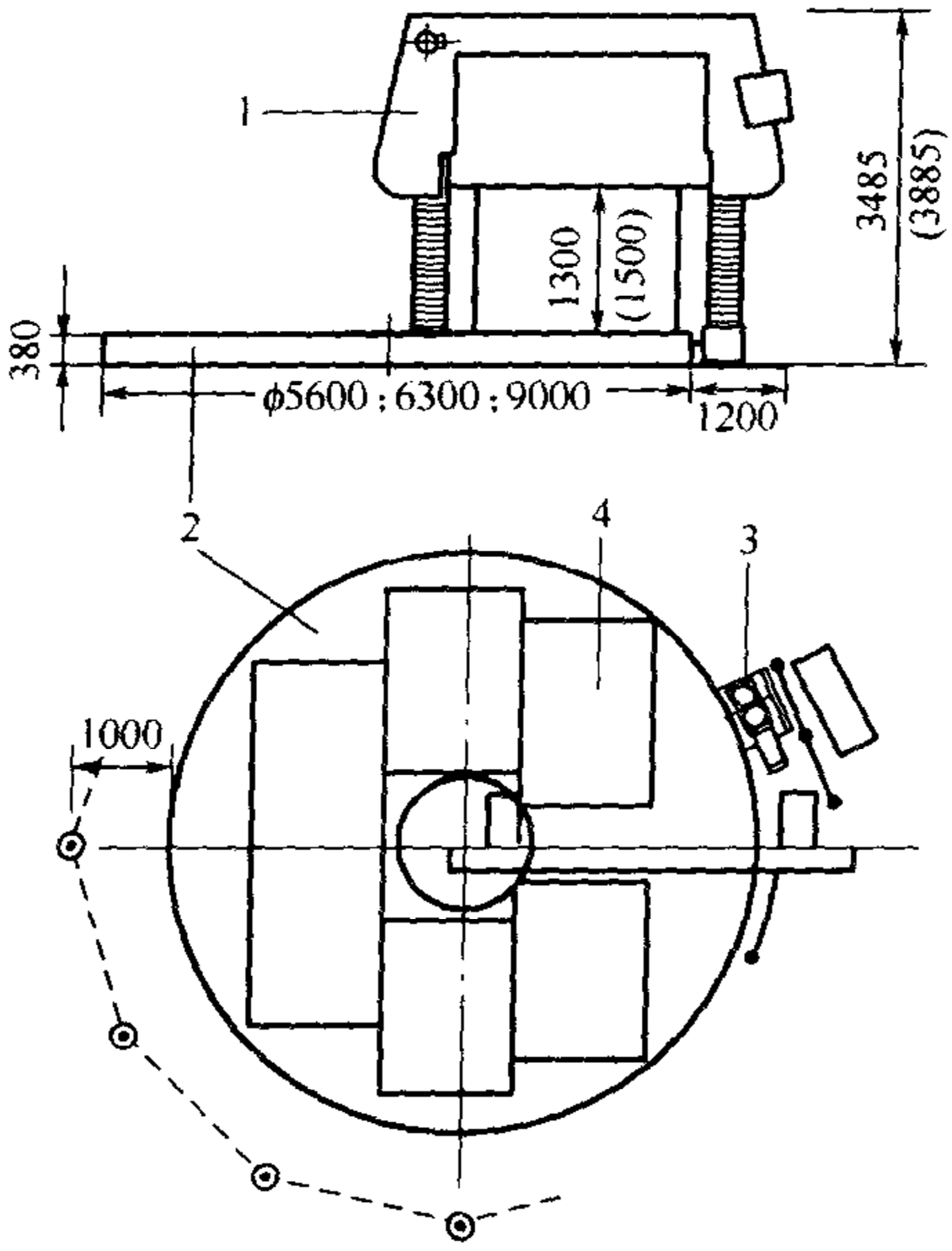


图 10-40　转台平切机示意图

1—切割机架；2—转台；3—转台驱；4—泡沫块

（4）环形切割机　该机是长块泡沫塑料的高效切割设备，实际上它可被看作是另一种形式的传送带切割生产线。通常环形切割机由长块泡沫料的环形输送系统、切割头以及配套的泡沫块料定位导向机构、块料修边装置、长片泡沫料自动卷片装置、垫材输送及切断装置等若干部分构成（图 10-41）。

环形切割机的泡沫块料作单向环形运动，无需作反向的“返回”，切割效率高，而且切出的泡沫片材质量均一，是长尺薄片泡沫料理想的切割机械，其切割速度可在 0～140m/min 间调节。作薄片切割时，往往将块料的两端用胶水粘接起来，使长条泡沫块料粘成一环体，这样就能用较短的泡沫料切出更长的泡沫片材。泡沫片的厚度通过协调传送带行进速度和刀架的下降速度来控制。

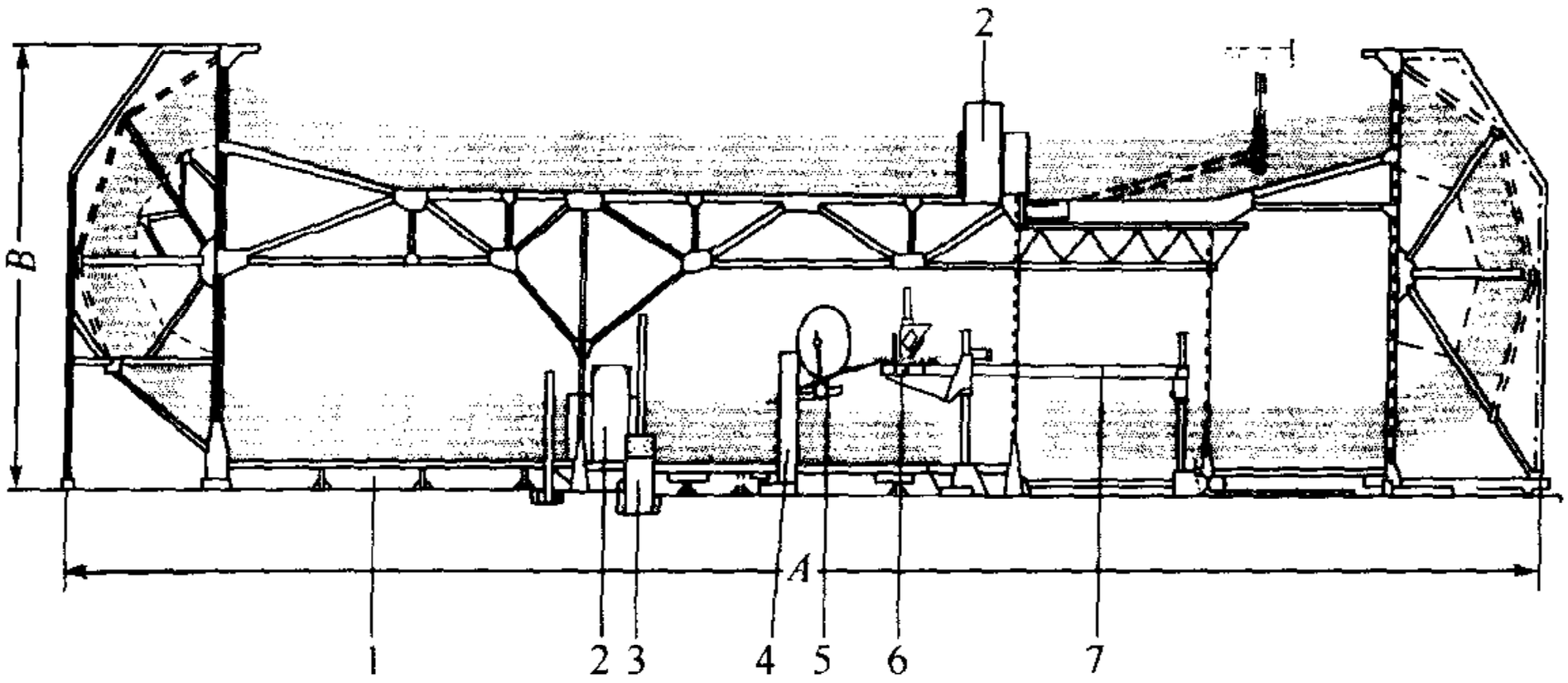


图 10-41　环形切割机示意图

1—输送带；2—块料导向辊机构；3—修边立切机；4—切割头；
5—自动卷料装置；6—垫材切断机构；7—垫材暂存平台

标准的环形切割机可切割泡沫块料的长度有 50m、60m、100m、120m 等若干规格，切割高度分别为 950mm 和 1250mm。“迷你”型的微型环形切割机的泡沫块料长度为 20m。

环形切割机虽有以上明显的优势，但其本身价格比较昂贵，而且还需配备长块泡沫料的贮存柜架，占地面积和设备投资都大，这在一定程度上限制了它的广泛采用。但对于长尺薄片泡沫料需求较大的生产厂，它无疑是一个十分具有吸引力的选择。

10.3.1.3　旋转切割机械

旋转切割加工是另一种加工长尺薄片泡沫的有效方法。用于旋切的圆柱形或方形泡沫坯料需先在打孔机上打中心孔，并穿上转轴（图 10-42），再转移到旋切机上进行旋切，其工作原理如图 10-43 所示。由于方形坯料的切割成品率仅在 65%～69%之间，因此目前已较少采用。大量使用的旋切泡沫体由圆柱形的坯料切削而成。

旋切机一般采用具有两个刀轮的固定式带刀架，在柱形泡沫的切线方向进刀，对旋转着的泡沫柱体进行切割，泡沫体的转轴在切割过程中沿径向的支承轴槽匀速下降，泡沫坯料每转动一周，转轴在径向的下降量即为泡沫片的切割厚度。

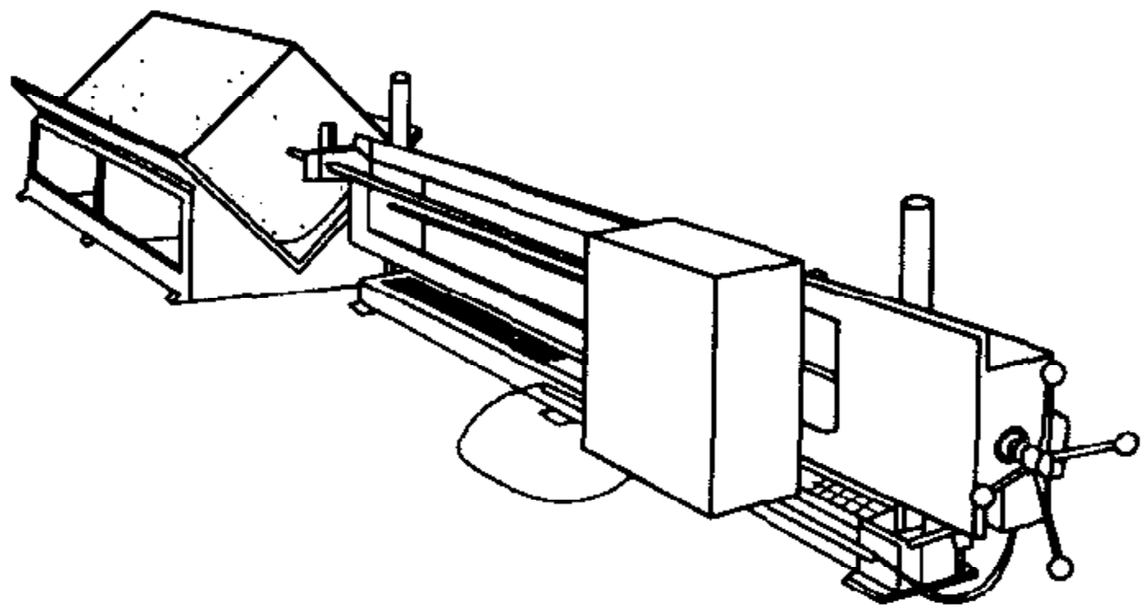
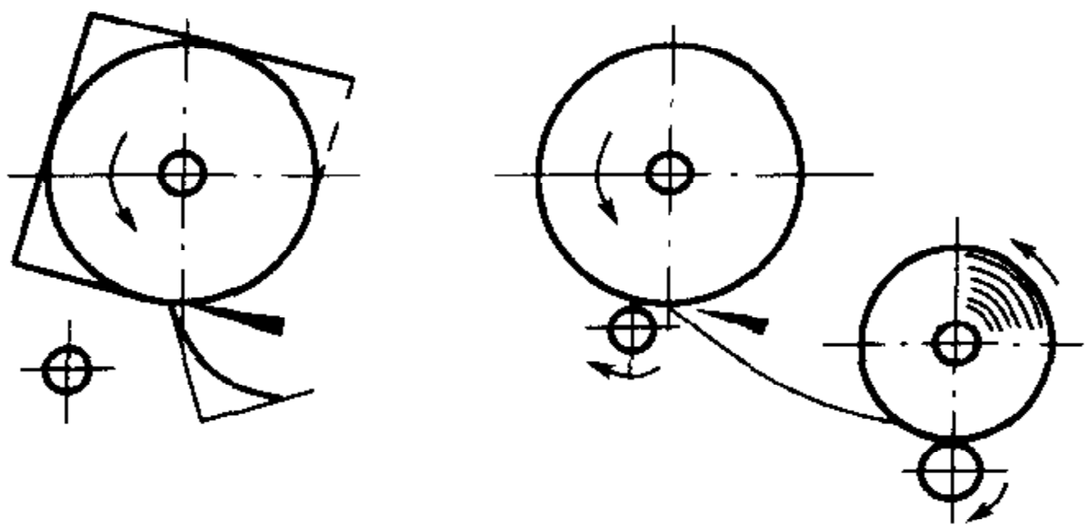


图 10-42　泡沫打孔机



(a) 方形坯料去角　　(b) 圆柱形坯料旋切

图 10-43　旋转切割原理图

旋切机使用的圆柱坯料直径通常在 1.3～1.5m，也有特别加大的机器，可以使用直径更大的柱体泡沫块。旋切机的切割速度通常可在 0～100m/min 之间调节，切割薄片的厚度大多在 5mm 以下，最大切割厚度一般不超过 10mm，泡沫薄片卷的直径大多在 1.5m 以下。

虽然使用旋切的方法加工长尺泡沫薄片，设备及厂房投资都较少，但旋切也有不可避免的缺点。当泡沫坯料旋切至一定直径以后，泡沫薄片的自然弯曲趋势就会显现出来，并逐渐加强，直径越小，弯曲也就越厉害，这对薄片的使用是极为不利的。此外，由于生产工艺方法上的原因，用垂直发泡或箱式发泡生产的圆柱形坯料，很难完全避免在泡沫块料中夹有小气泡，因此，通常旋切薄片的质量要稍逊于环形切割的薄片质量。再者，由于最终要保留直径约 200mm 的芯部不能继续旋切及坯料修圆等损失，旋切法的成品率往往也稍低于环形切割。

旋切薄片主要用于泡沫与织物的复合。

10.3.1.4　旋转靠模切割机械

靠模切割是一种在压缩状态下切割泡沫料以获取异型泡沫体的加工方法。一旦在切割完成之后，解除对泡沫体的压缩，就能得到与靠模型状相应的异型材料。

旋转靠模切割原理见图 10-44，泡沫体由旋转靠模带动送入切割机，被带刀切割成两片异型片材。在实际的生产机械中，由一对靠模轧辊组成旋转靠模，轧辊可以升降，以改变辊间距，调整对泡沫体的压缩量。轧辊通常是由多片轧花片串套于轧辊轴上而成，更换轧花片，改变轧辊花纹的齿形、齿长及对泡沫坯片的压缩量，就能相应地改变泡沫“齿”的长度与形状，从而得到所需的切割产品。

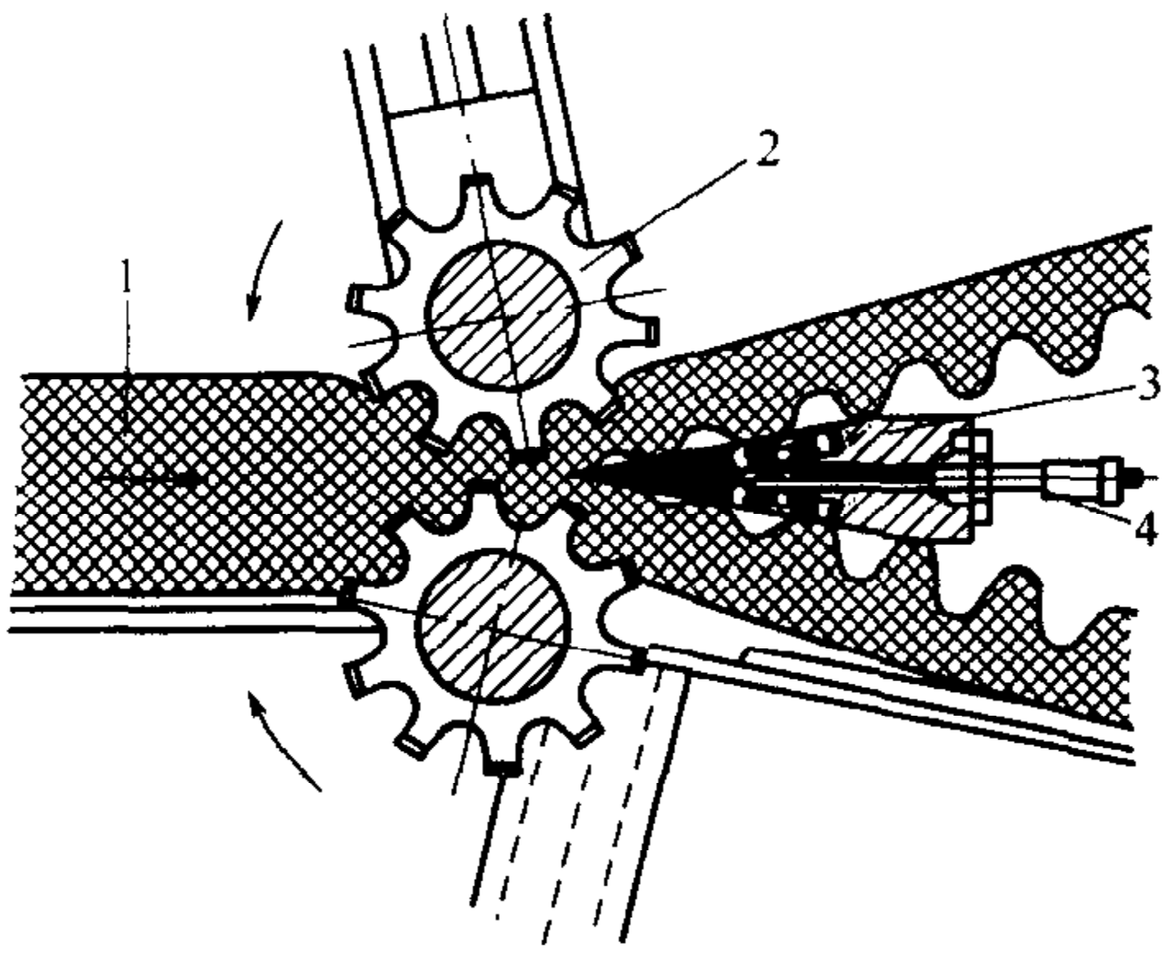


图 10-44　旋转靠模切割原理图

1—泡沫体；2—靠模轧辊；3—刀架；4—带刀定位机构

旋转靠模切割机（图 10-45）与旋切机具有相同结构的机架及带刀定位机构，因此，在增加一些附加设备之后，旋转靠模切割机也可用来旋切长尺泡沫，使一台机器起到两台机器的作用。

旋转靠模切割加工的各种异型片材，主要用在家具、寝具、包装等方面。

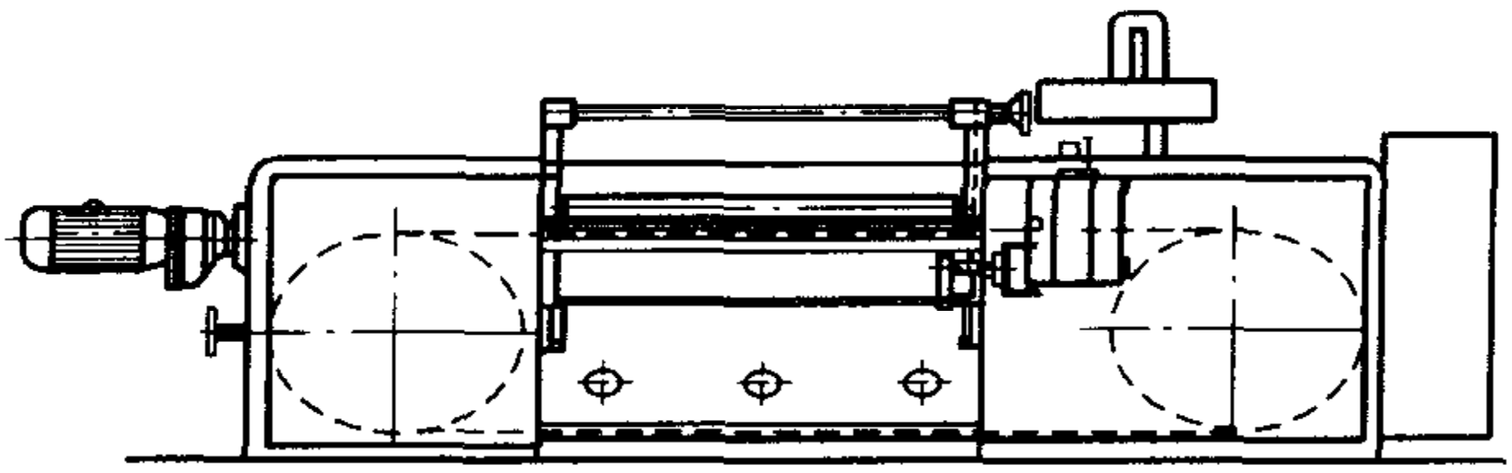


图 10-45　旋转靠模切割机示意图

1—带刀电机；2—磨刀吸尘风机；3—轧辊驱动电机；4—控制柜；5—按钮盒

10.3.1.5　仿形切割机械

仿形切割主要用于切割加工具有特殊截面形状的泡沫产品。一般使用的切割刀具是宽度为 4.5mm 的单面刃口环形带刀。在切割头的带动下，带刀可作 540°的旋转，从而完成需要的切割动作，切出具有各种几何形状截面的产品。按照切割刀的配置方式，它可分为立式异型切割机，如宝玛公司的 OFS-V 型（如图 10-46 所示水平仿形切割机）；以及水平异型切割机，如该公司的 OFS-221、

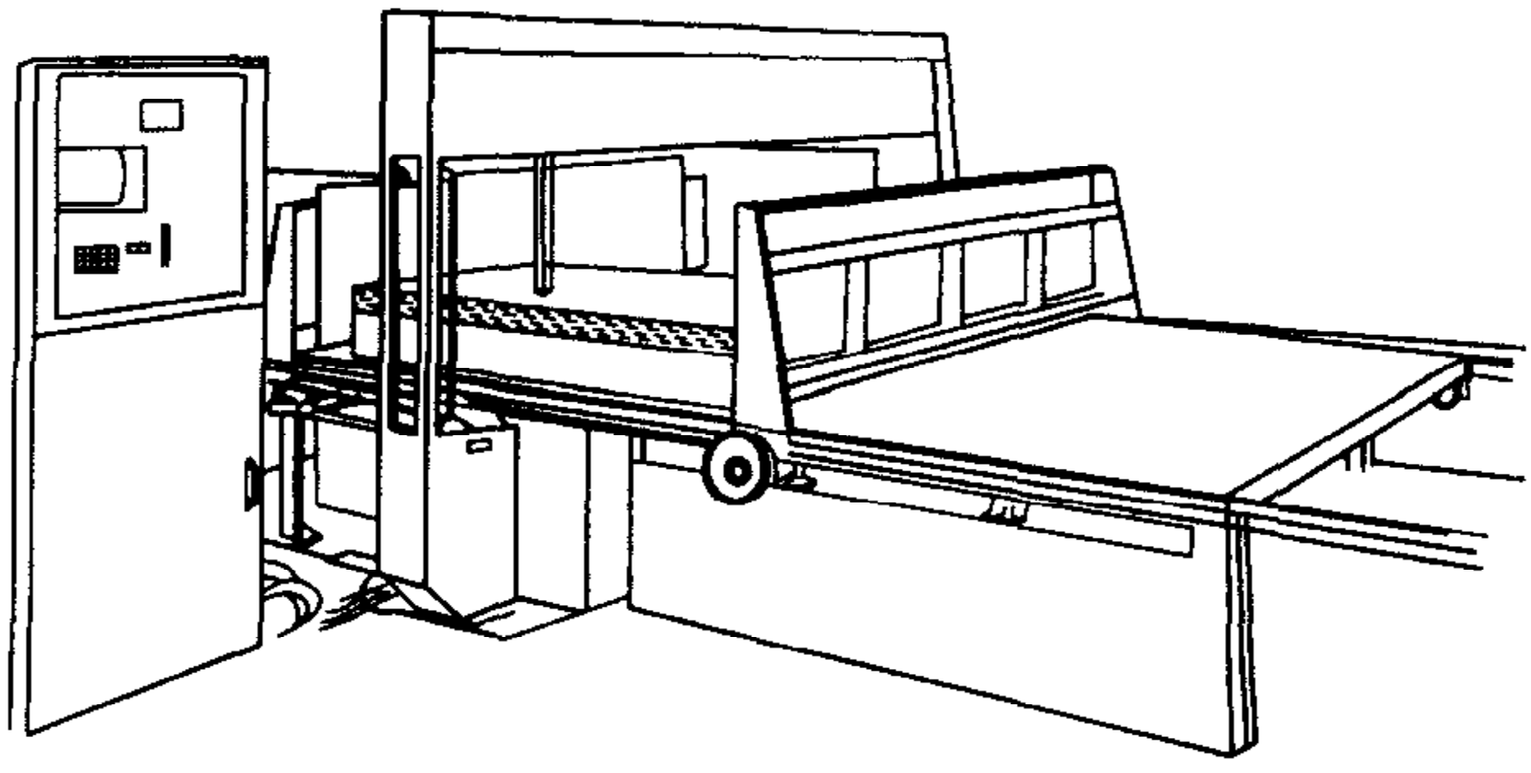


图 10-46　仿形切割机械

OFS-220 型。

仿形切割主要是用于二维坐标异型产品，通常它将要加工产品的形状、尺寸绘制成图纸，依靠光电读出装置扫描，控制切割机头做 X-Y 坐标运动。近年来，又开发出采用高压水流为切割工具的垂直仿形切割机。仿形切割机的控制方式已由最初的手工靠模操作，经过光电跟踪自动控制阶段，发展到今天的电脑数控（CNC）全自动化操作，转动工作台的引入更把仿形切割机带入集垂直、水平、仿形切割为一体的综合加工机领域。所有采用 CNC 技术的仿形切割机之控制系统均配有 CAD（电脑辅助设计）体系，使切割的材料达到最大有效利用。

采用高速水流作切割工具的高速垂直仿形切割设备是近年发展起来的新型设备，最大切割速度为 60m/min，可以切割厚度达 200mm 的所有类型的聚氨酯泡沫塑料、复合泡沫塑料等，特别适用于小批量多品种仿形产品的生产。

10.3.1.6　三维切割机械

通常的仿形切割机只能进行二维切割，这不能满足某些产品（如室内装饰物、汽车坐垫等）的三维切割需要。为此而设计的机器是在仿型切割机上增加一个三维切割附件——真空工作台，台面上阴模表面布有吸气的孔洞。将仿形切割得到的二维切割产品置于真空工作台的阴模上，靠阴模下的风机形成真空，把泡沫坯料牢牢地吸到阴模上，继而进行切割，真空工作台与仿形切割机的结合完成了三维切割（图 10-47）。三维切割机有 C14 型切割机（Fecken-Kirfel 公司）等。

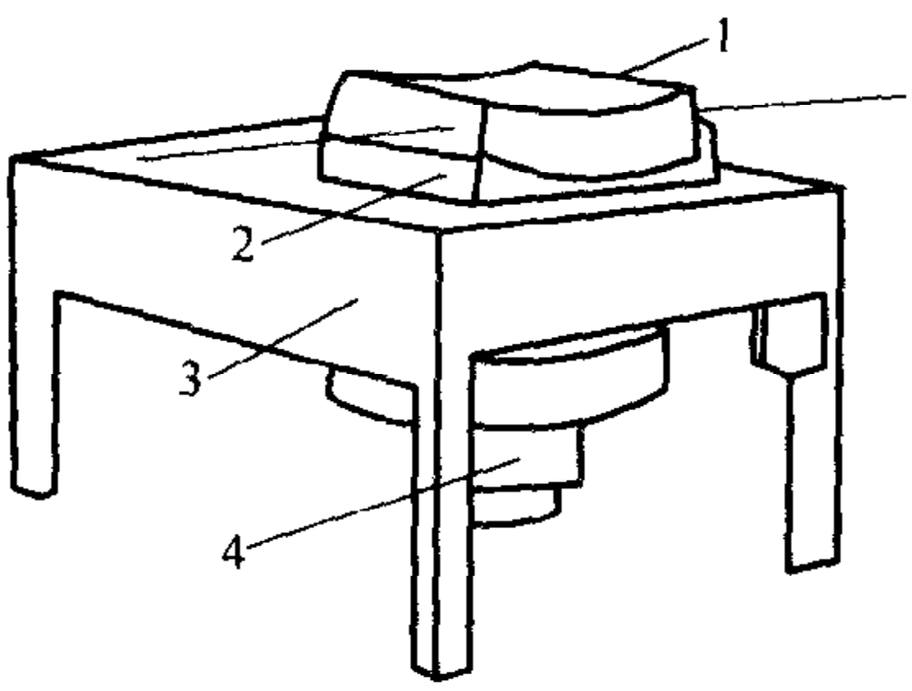


图 10-47　三维切割真空工作台示意图

1—泡沫工件；2—阴模；3—真空工作台；4—风机

10.3.1.7　压型切割机械

压型切割是另一种在压缩状态下切割泡沫料以获取异型泡沫体

的加工方法，它与旋转靠模切割是不同的。旋转靠模切割是依靠一对轧辊的双向压缩，在轧辊间进行泡沫料切割；而压型切割则是单向压缩泡沫料，在压型外或压型内切割泡沫料。其基本方法有两种：一种方法是以一个镂空的模板加在坯料上，泡沫料受压缩后从模板镂空处凸出，用带刀切去模型板上凸出的泡沫塑料部分；另一种方法是以模型压板压缩坯料后，在坯料中间进行切割（见图 10-48）。

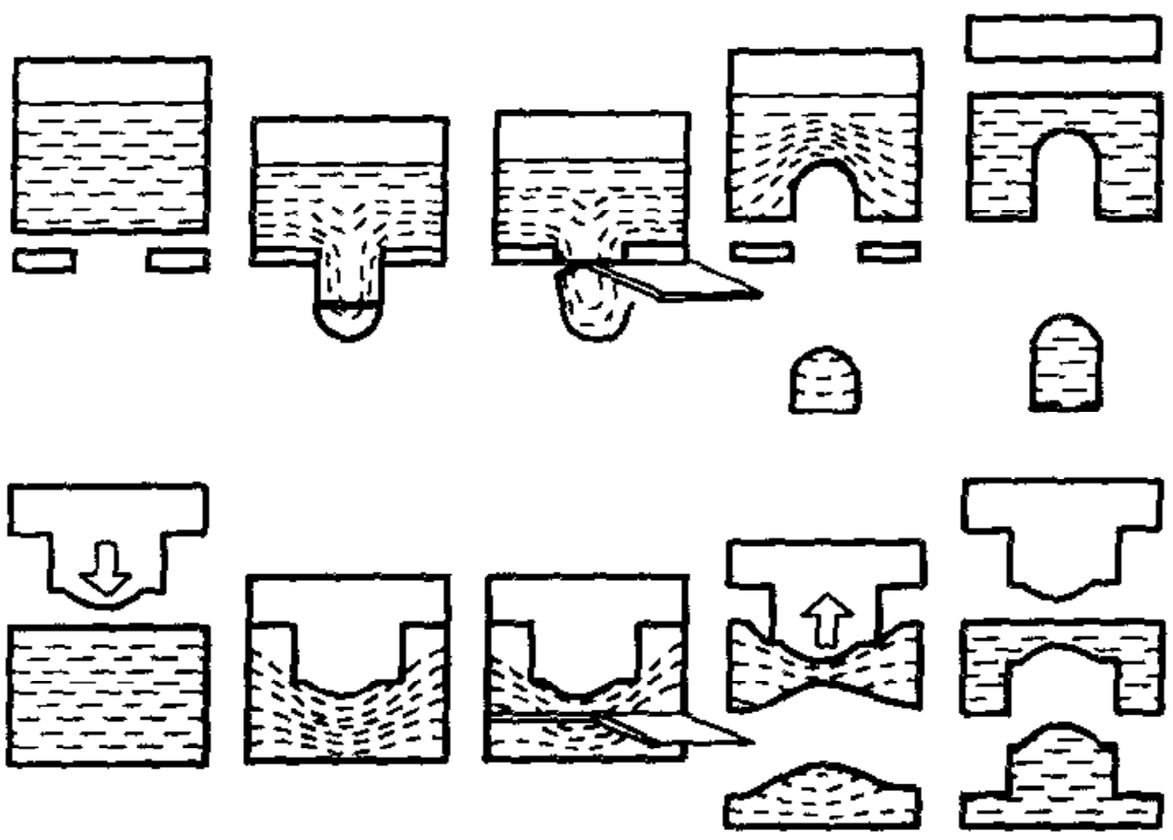


图 10-48　压型切割原理示意图

以上述两种方法为基础发展出两类压型切割机械，可以切割复杂形状的产品，用以满足包装、医疗矫形及改坐垫切割加工等多方面的特殊需要。

10.3.1.8　其它加工机械

（1）磨削机　高速旋转的砂轮可以用来对泡沫料进行磨削加工，在泡沫板、块上加工各种形状的槽、弧等（图 10-49）。由于加工时有大量磨削碎屑产生，因此，在磨削区都配有强力的吸风装置，以保护操作人员的健康。

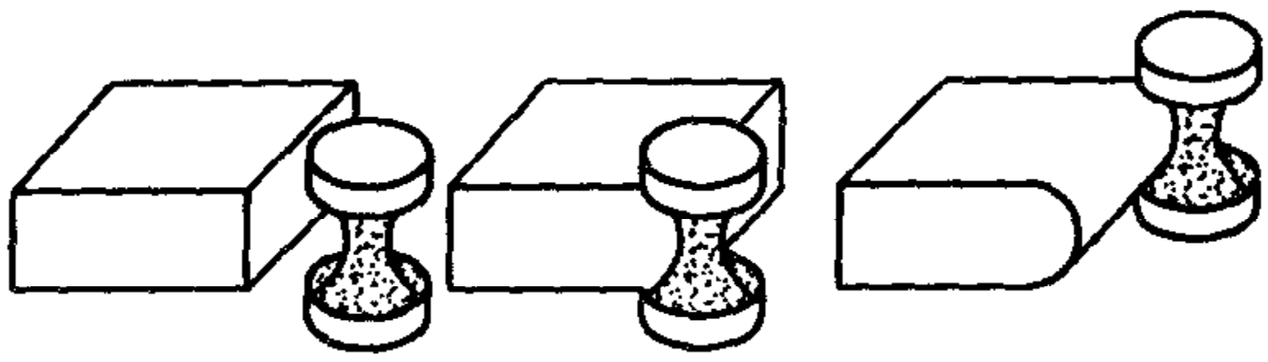


图 10-49　磨削加工弧形泡沫体示意图

(2) 槽角切割机　槽、角切割有多种方式，使用的刀具也可有多种形式，振动直刀、圆盘刀及环形带刀都可用于切割槽、角。

双刀切割机使用两把双面刃口的振动刀来切割泡沫料，两把刀分别由两个电机带动，切割角度可以根据需要调节，两把刀分前后安装，以免发生碰撞，最大切割槽深 150mm。盘刀切割机以两个由电机直接带动的圆盘刃口刀为切割工具，圆盘夹角可在 90°内调整，适宜于切割槽深小于 45mm 的工件。带刀式切角机以一把高速运动的带刀来切割泡沫，切割角度可在 15°～90°之间调整，垂直方向切割高度为 500mm（图 10-50）。

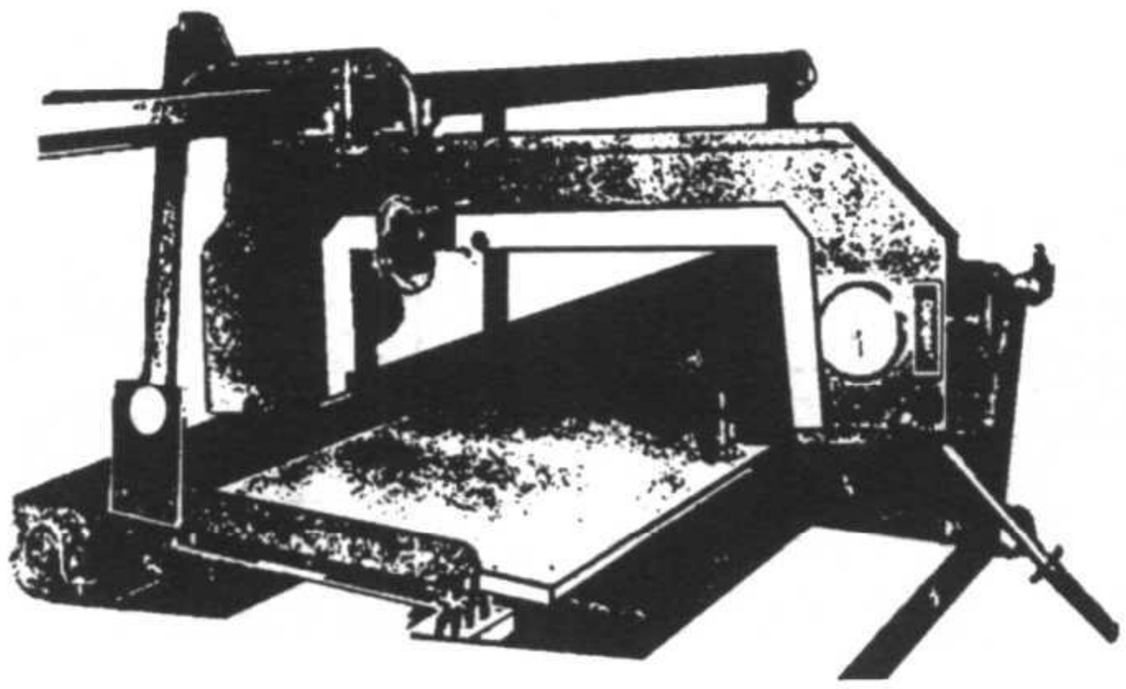


图 10-50　带刀式切角机

(3) 弧线切割机　此类机械多使用成型刀具，根据所需加工的弧线或半圆等曲线要求，先加工好成型刀具的夹刀板，然后在其中安装振动刀片，与驱动机构连接好即可用于各种弧线的切割。用此种方法可以加工各种弧角、半圆或切 割小直径的圆柱条等。

图 10-51 为一台用于坐垫边角加工用的弧角切割机，使用孤角成型刀具，由手工推动刀架在滑轨上移动，对工件进行切割。

(4) 肩垫切割机　肩垫是西服等上衣上不可少的部件，此类机器均为连续作业，供料和出料配有板式或辊子输送机，采用振动切刀成型刀具，图 10-52 为肩垫切割刀架示意图。电机带动主轴，通过偏心挑轴把主轴的转动转化为拨杆的往复运动，拨杆则通过钢丝绳把往复运动传递到刀片，成为刀片的振动。肩垫切刀具有双面刃口，在刀架往返行程中，都可进行切割。

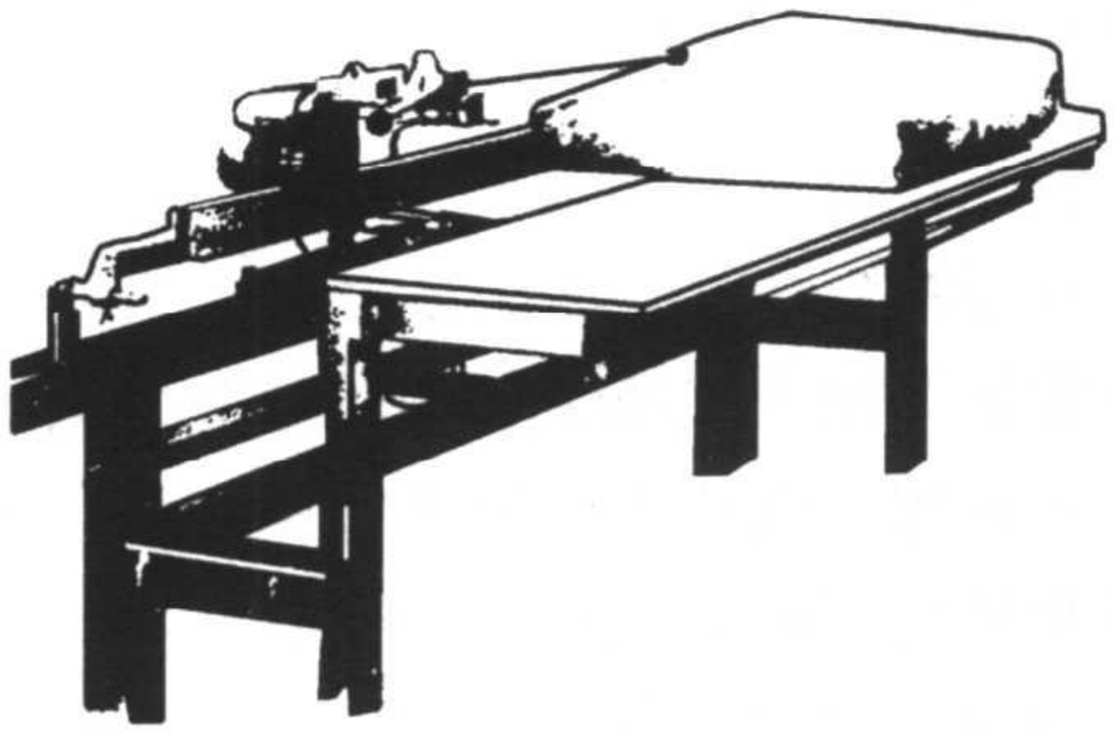


图 10-51　弧角切割机

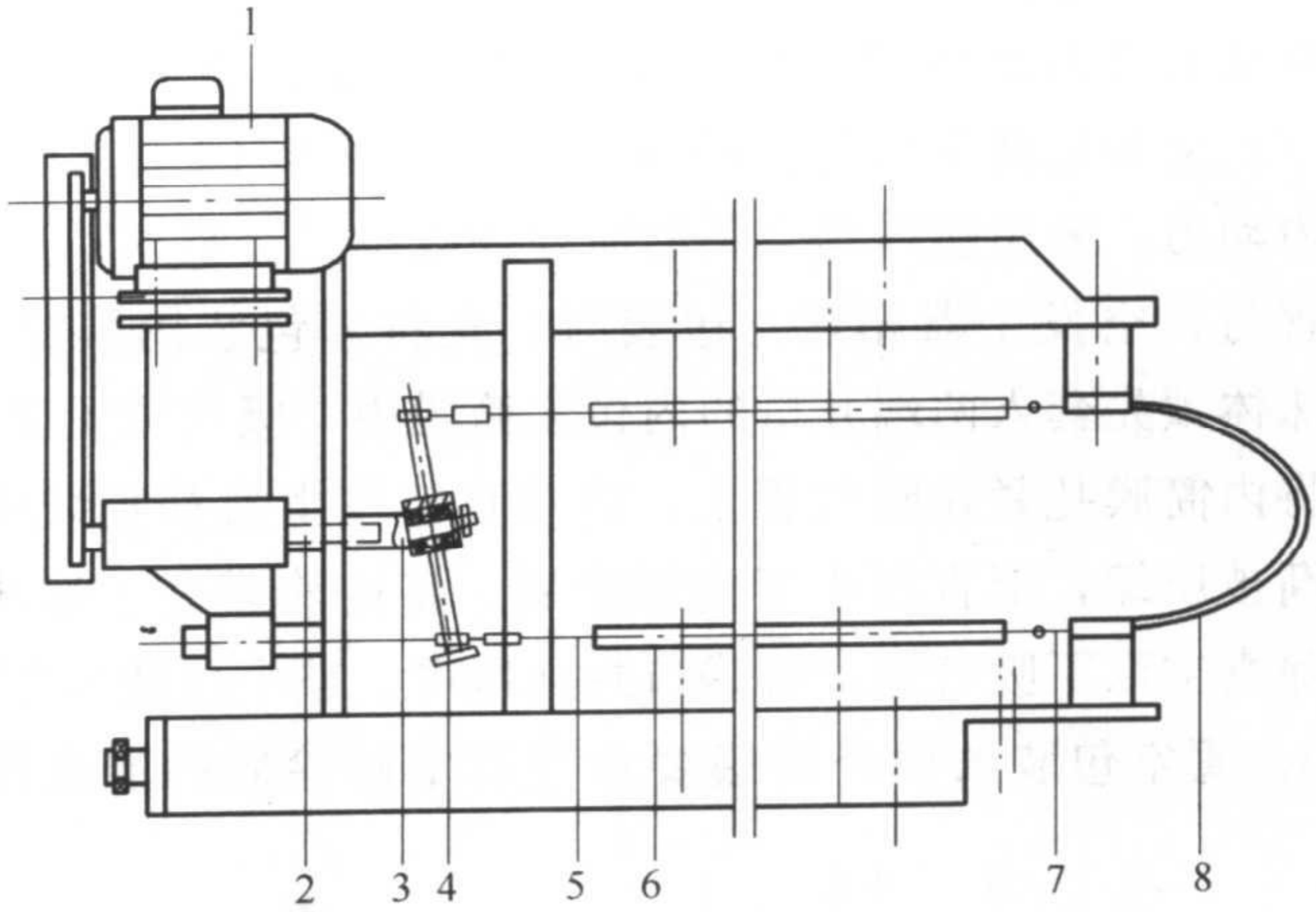


图 10-52　肩垫切割刀架示意图

1—电机；2—主轴；3—偏心挑轴；4—拨杆；5—钢丝绳；6—高压尼龙套管；7—切刀；8—夹刀片

(5) 冲切加工　采用适当的冲模，可对软泡沫片进行冲切加工。各种压机都可用于泡沫体的冲切。

(6) 热压加工　聚氨酯泡沫及织物/泡沫复合材料可在压机上进行热压加工。压机通常采用电热模板，在 250～300℃下压合 5～60s，即可得到所需花纹或形状的产品。压合时间及温度根据材料厚薄及产品形状、结构而定。

10.3.2 软质泡沫塑料的压缩包装机械

由于软泡的体积较为庞大，造成了运输不便，为了提高运输的效率，将泡沫进行压缩包装是一有效的办法。常用的压缩包装机械主要有两类：一类是利用大气压力，即将包装袋内的空气抽走，形成一定的真空度，利用大气压力将泡沫塑料压缩；另一类是利用机械力量，把泡沫塑料内部的空气挤出使体积缩小。两种方法均可压缩体积约75%，从而大大提高运输效率。只要在适当的期限内解除压力，泡沫塑料即可回弹恢复原状，不会产生不利的永久变形。

10.3.2.1 真空包装机

真空包装机由真空发生器、吸风罩、连接软管等若干部分组成。真空发生器是真空包装机的真空源，它以0.4～0.6MPa的压缩空气为动力，采用喷射真空泵的原理抽吸空气。吸气罩通过弹簧增强软管与真空发生器相连。包装时，先将外包装筒膜穿于软管上，泡沫体预先套入两端开口的内包装筒膜中，吸气罩置于泡沫卷两端，将内筒膜扎紧在吸气管上，启动真空发生器抽吸袋中空气，泡沫逐渐被压缩，至直径小于内筒膜后，将内筒膜套于泡沫卷上，即可解除真空取下吸气罩，将袋口封轧即可。整个包装步骤示意见图10-53。真空包装的内外筒膜要承受真空解除后的泡沫体弹力，

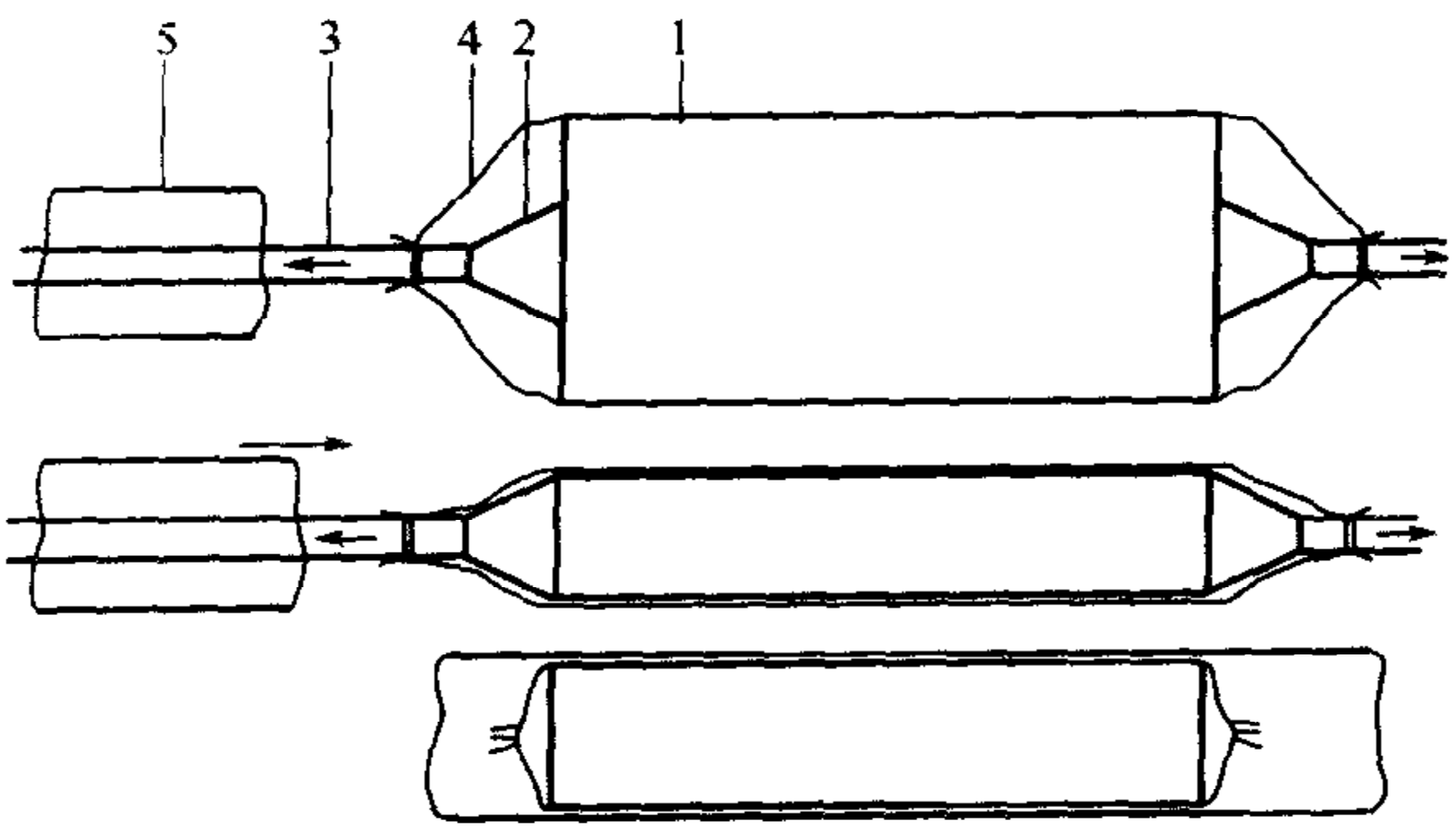


图10-53 真空压缩包装示意图

1—泡沫卷；2—吸气罩；3—吸气管；4—内筒膜；5—外筒膜

因此要有足够的强度。通常使用具有一定厚度的 PE 吹塑筒膜，内筒膜常用厚度为 0.06mm，外筒膜常用厚度为 0.10mm。

10.3.2.2　压缩包装机

图 10-54 为一压缩包装机的实例。泡沫卷置于一个无端的金属链板带上，链板上打有许多小孔，以利于泡沫体被压缩时气体的排出。金属板带作循环运动，带动泡沫卷滚动，气压缸将活动支架收起，并通过金属链板带压缩泡沫卷，泡沫体在滚动中逐渐被压缩，直径不断缩小，当压缩至预定直径后，即放入牛皮纸，在链板带中把压缩好的泡沫卷裹紧，并用胶带封绕，包装即告完成，打开活动支架，即可取出压缩包装产品。通常链板速度为 19m/min，压缩力约 20000kN，压缩一个卷约需时 3min，压缩前泡沫卷最大直径 1.4m。一般经过压缩后的卷材直径可为压缩前的二分之一，即为压缩前体积的四分之一，运输空间利用率可提高 3 倍，为运输及短期贮存提供了很大方便。

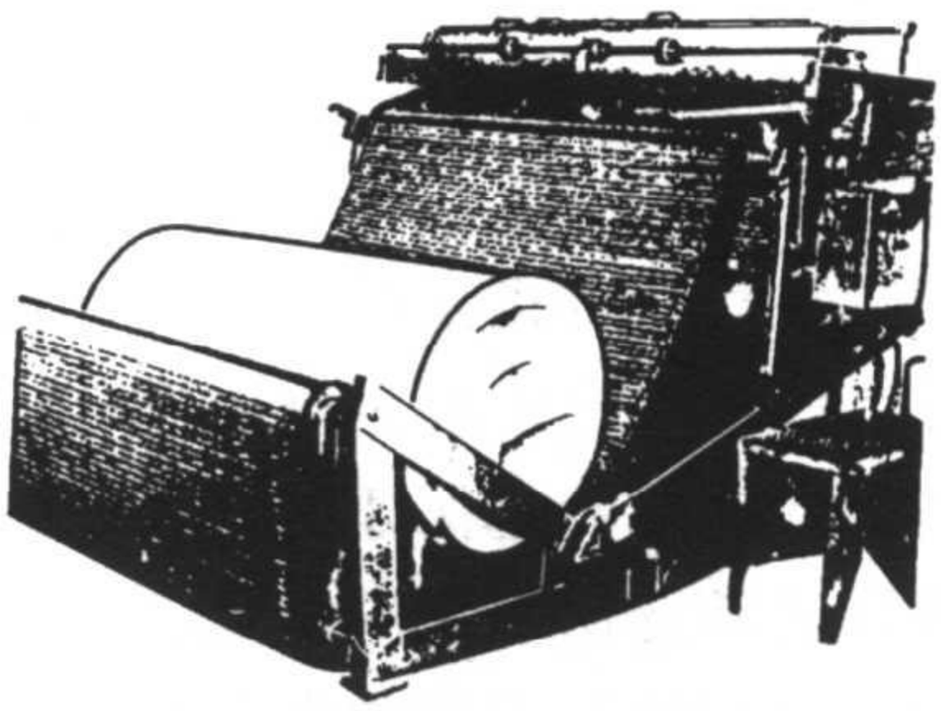


图 10-54　压缩包装机

10.3.3　软质泡沫塑料复合机械

软质聚氨酯泡沫塑料的片材可以多种方式与织物、薄膜复合而得到各种不同面层的复合材料，用于服装、制鞋、家具、汽车等工业部门。采用的工艺方法主要有熔合（火焰复合）、胶合等，其基本工艺过程如下：

织物卷——展平 ↘
　　表面布胶或熔融——压合——复合材卷绕
泡沫卷——展平 ↗

根据面层与泡沫塑料层的配合情况，复合过程有单面复合——一层面层与一层泡沫塑料复合及双面复合—泡沫塑料的两面分别与两

个面层复合之分。泡沫塑料复合机械就是根据以上工艺要求设计和制造的。

10.3.3.1　熔合机械

熔合又称火焰复合，是一种精细的工艺方法，它以熔融的泡沫塑料本体为粘接材料。工业上使用的熔合方法是火焰复合，通常选用燃烧热值较高的丙烷、丁烷或天然气为燃料气，供气压力常为 0.2MPa。

辊筒熔合机是最常用的熔合机械，主要由供料辊、展平机构、燃烧器、层合压辊、修边设备、层合材料收卷器等部分组成。多喷嘴燃气燃烧器是保证熔合质量的重要设备；层合压辊及复合材卷取装置通常选用直流电机驱动，以满足复合过程无级调速的需要。泡沫片材的供料辊目前大多数机器都采用自驱动配置，这样泡沫卷与机器的距离就可以不受限制。图 10-55 为辊筒火焰复合机。

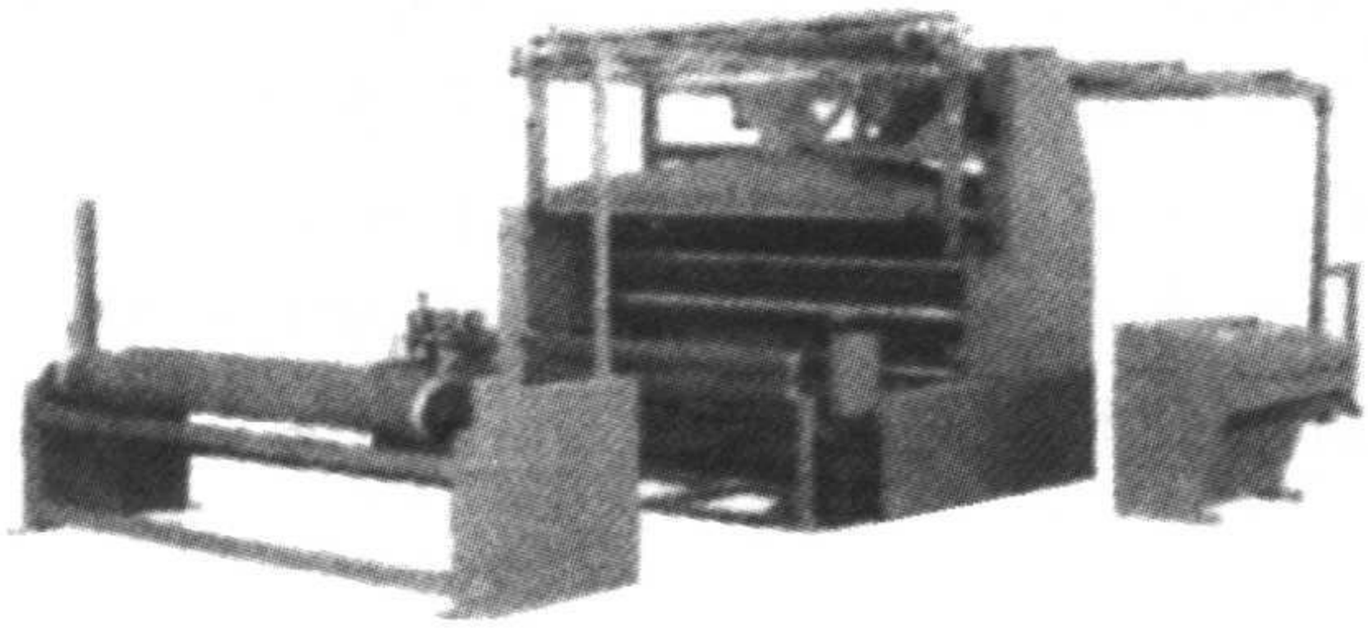


图 10-55　辊筒熔合机

辊筒熔合主要用于泡沫片料与各种织物、人造皮、无纺材料、纸、薄膜等各种薄层材料的复合，复合材最大厚度 30mm，复合速度多在 7～80m/min，最大复合宽度多在 2～2.2m。

对于比较厚的泡沫及织物，常采用平板式熔合机。在进行厚泡沫片/织物复合时，泡沫片由传送带水平送入，织物卷材自上而下供给；也可以是厚面材在传送带上水平送入，泡沫卷在顶部由上而下供给，图 10-56 就展现了这一过程。平板式熔合机主要由环形耐高温传送带、火焰复合单元、吸风装置、卷材供料器、控制盘等部分组成，最大的复合材厚度为 100～120mm，复合速度 3～60m/

min。可以单面复合，也可以进行双面二次复合。

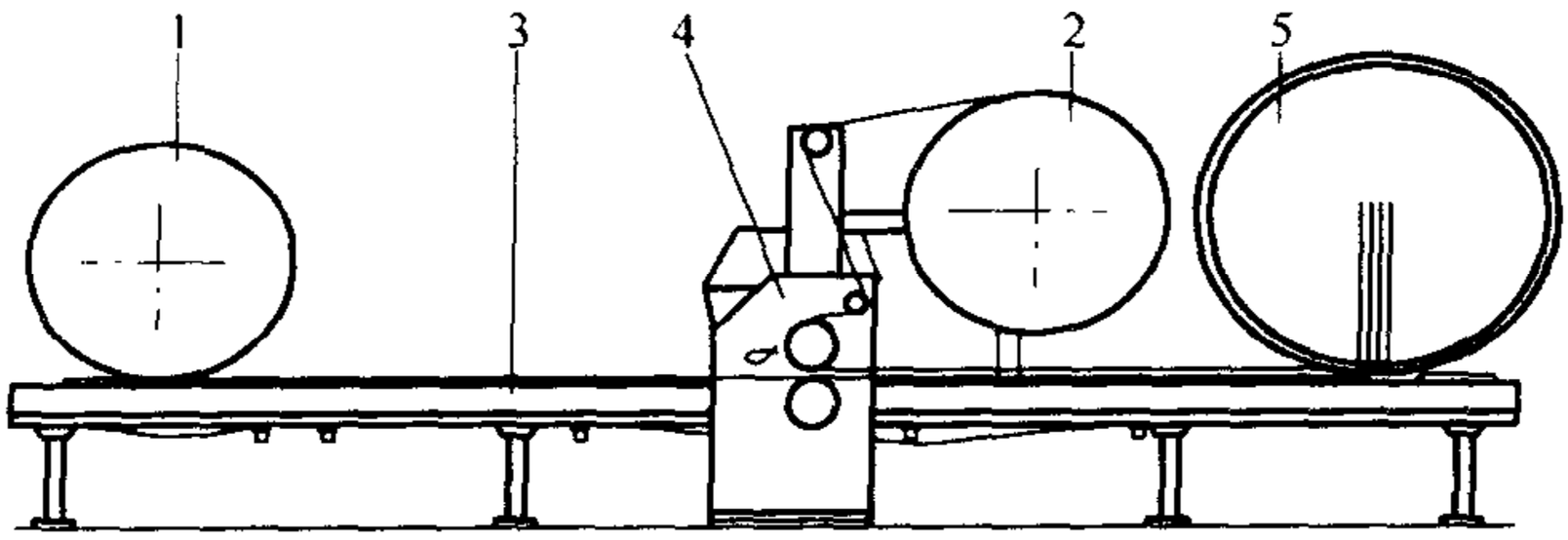


图 10-56　平板熔合机示意图

1—织物供料装置；2—泡沫片供料装置；3—传送带；4—复合单元；
5—泡沫片/织物复合卷材

10.3.3.2　胶合机械

熔合是以熔融的泡沫塑料本体为粘接材料的，而将胶黏剂涂布于泡沫体和织物之间使之粘接，也可以制取泡沫片/织物复合材料。根据胶黏剂涂布方式的不同，主要有刮涂法及膜转移法两类生产机械，使用的胶黏剂种类不同，各种型号的机器也稍有差异。

（1）刮涂法胶合机

采用此种工艺的胶合机，直接将胶黏剂通过料浆槽涂布在织物表面，并用刮刀刮匀，涂层在烘去溶剂（或水分）后，用辊筒将织物与泡沫层压合，根据使用的胶黏剂不同，有的在压合时及压合后还需进一步加热，其工作原理如图 10-57 所示。

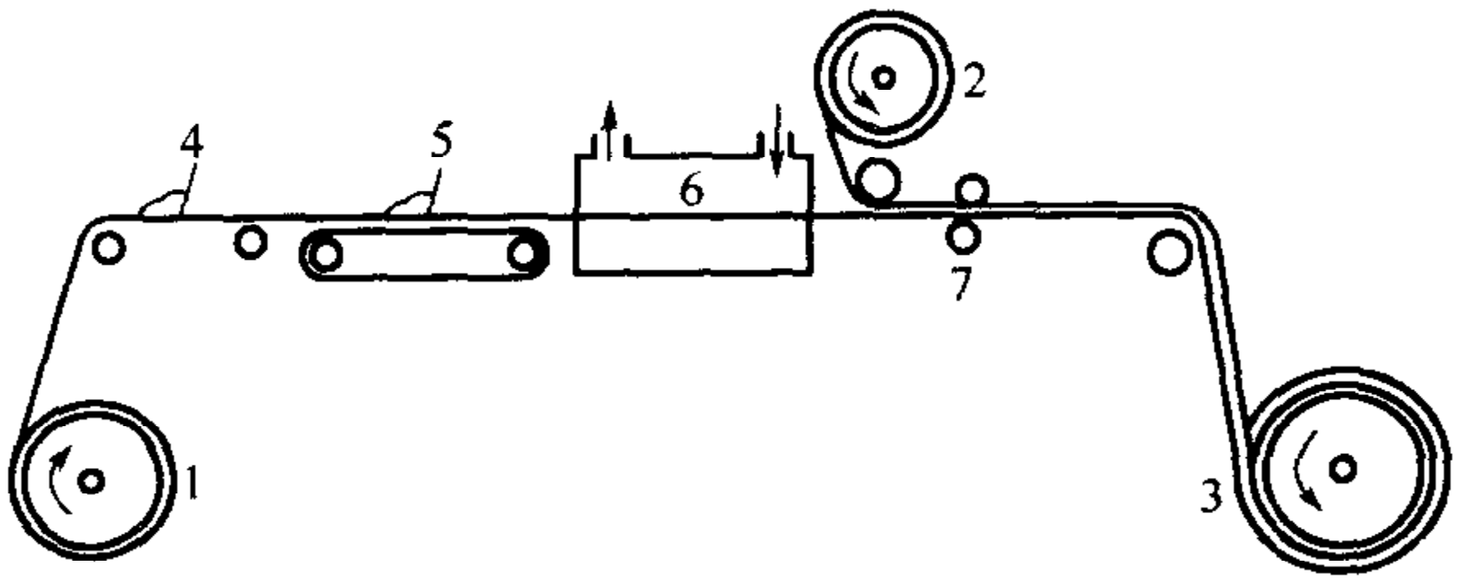


图 10-57　刮涂法粘接原理图

1—织物卷；2—泡沫卷；3—复合料卷；4—分布刀；
5—传送带支承的刮浆刀；6—烘干器；7—压合辊

从生产工艺看，刮涂时胶黏剂会在织物表面形成一连续层，胶黏剂对织物也有一定的渗透性，因此，复合材料的透气性稍低于用其它工艺方法生产的产品。

(2) 膜转移法胶合机

膜转移法是通过料浆槽及刮刀将胶黏剂均匀涂布在硅橡胶传送带或用硅树脂处理过的辊筒表面，胶黏剂在溶剂挥发后即形成一层胶黏剂膜，然后通过传送带或辊筒的转动，将胶黏剂薄膜转移到泡沫塑料薄片上，进一步烘除溶剂后，用辊筒将泡沫与面层压合，即成织物/泡沫复合料，见图 10-58。只要膜厚控制适当，织物与泡沫塑料泡孔的骨架部分粘接，从而可以得到具有充分透气性的织物/泡沫复合料。

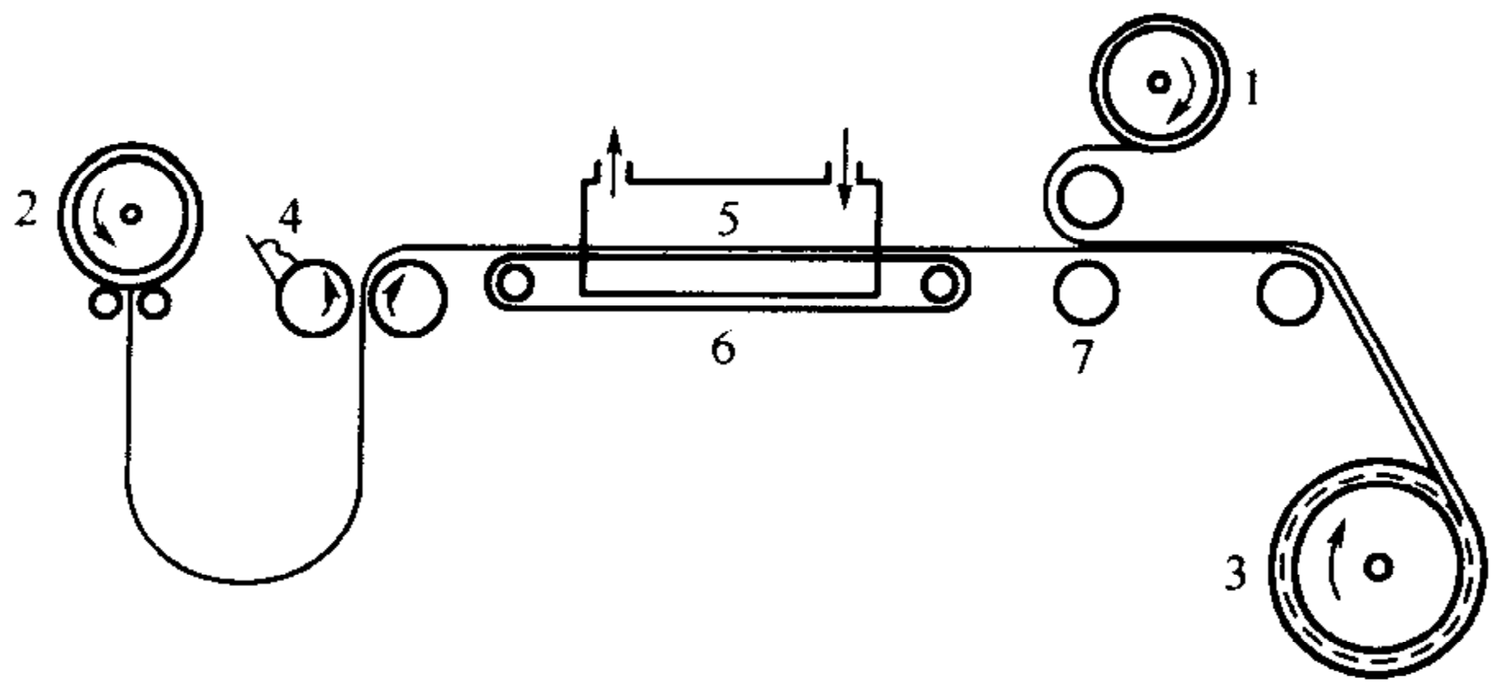


图 10-58　膜转移法粘接原理图

1—织物卷；2—泡沫卷；3—复合料卷；4—涂胶辊筒；
5—烘干器；6—传送带；7—压合辊

10.4　模塑成型生产机械

模塑成型是聚氨酯泡沫塑料的重要生产方法之一。生产中各种液体物料通过定量泵的准确计量，由混合头充分混合后注入模具，在密闭的模具内反应固化成型，直接复制模腔形状，得到各种具有复杂外形的模塑制品。由于使用的原料及加工方法的不同，可以制取软质、硬质、半硬质以及带有坚实表皮的整皮模塑及反应注射模塑制品，产品性能的可调范围甚大，因此各种模塑泡沫体的生产获

得迅速发展，在市场上占有重要地位。

10.4.1 模塑成型生产线的基本组成

模塑生产线一般常由原料贮存、配制及恒温系统、计量系统、混合系统、模具及载运系统、模具恒温系统、控制系统及排风系统等基本单元组成。在连续生产线上，根据产品的不同，有的还配有产品后整理及后熟化等辅助生产单元。

10.4.1.1 物料贮存、配制及恒温系统

物料贮罐多采用带有搅拌、并有夹套或盘管的反应釜，材质多为不锈钢。若使用碳钢反应釜，则应在内表面采用化学镀、金属或塑料喷涂或刷防腐涂料等方法，镀（涂）上不与多元醇及异氰酸酯组分反应并能抵抗其侵蚀的防锈层。模塑发泡机的随机工作贮罐都比较小，大多在 300～500L 之间，用于直接向计量泵供料。大多数生产厂都使用配制好的系统料，因此不再需要在生产现场配料。若生产者需自己配制多元醇及异氰酸酯组分，则应另设较大的配料釜，搅拌配制均匀后向模塑机工作料罐供料。为了能保证连续生产并保持料液的温度恒定，工作料罐除配有独立的恒温系统外，一般配备液面控制自动补料设备，及时从原料桶或配制釜中少量多次补充原料，保持工作料罐液面稳定、经常处于满罐状态，从而保证料液温度波动小，稳定在工艺要求的范围内。

低压模塑机的多元醇及异氰酸酯组分一般可使用常压罐，而高压模塑机则需配用耐压在 0.4～0.6MPa 的压力罐，以干燥的氮气或空气加压向计量泵供料。若需另加辅助发泡剂，则应根据选用的辅助发泡剂品种，确定对料罐的相应要求。

一般模塑生产线都配有单独的物料恒温系统，可以独立制冷或加热，用水作传热介质，通过冷、热水系统与物料贮罐相结合组成独立的物料温度调节体系，除工作料罐的夹套或盘管外，通常在回流管路中还装有热交换器，以强化对物料温度的控制，保持料温的恒定。

在有些硬泡及反应注射模塑制品的生产中，出于使组分配料更为均匀、降低产品密度、少用或不用辅助发泡剂或是为了改善和稳

定填料分散等目的，需要在多元醇组分中装填气体。各设备制造商及制品生产厂有许多不同的加气方法，常用的方法主要有两种：直接机械分散；碰撞混合分散。图 10-59 是采用直接机械分散法加气的流程示意图。用循环泵将工作料罐中的多元醇送入配有搅拌器的加气罐，搅拌轴是空心的，在液面上方有进气口，而在液位下面开有出气口，气体靠压力差喷入多元醇中，再通过搅拌使之分散，循环管路上的密度测定仪测定体系密度变化情况，工艺过程控制计算机对输入的信号进行处理后，控制压气泵及搅拌速度，使体系的含气量稳定在工艺要求的数值之内，以保证工艺条件的稳定，该方法只适合在线使用。

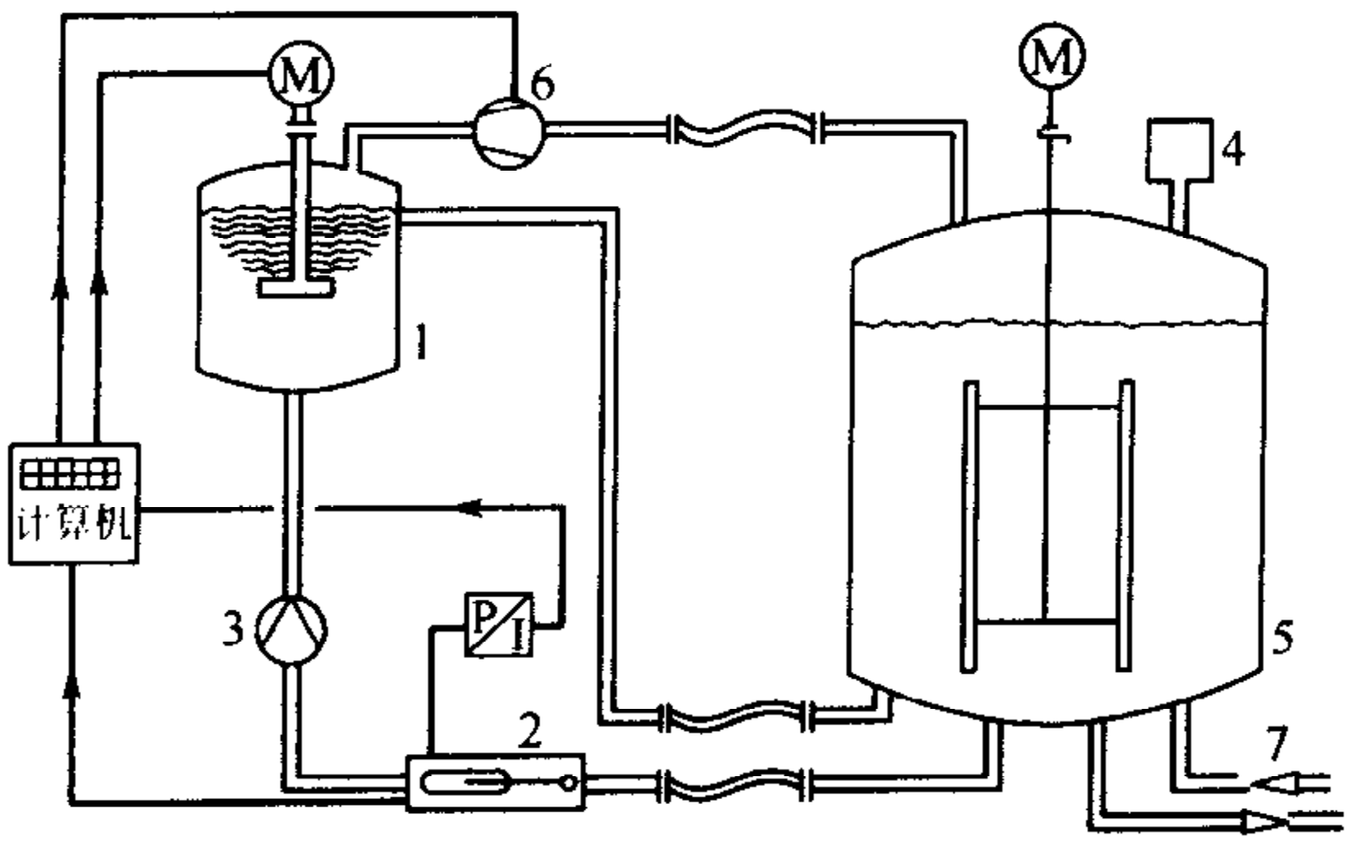


图 10-59　机械分散加气流程示意图

1—加气罐；2—密度测定仪；3—循环泵；4—压缩气体；
5—工作料罐；6—压气泵；7—回料管

10.4.1.2　计量系统

通常模塑发泡机使用双组分物料体系，使用两台计量泵，一台用来计量异氰酸酯组分，一台用来计量由多元醇和各种发泡助剂配制而成的复合料——多元醇组分。为了满足产品的特殊需要，必要时也可配置单独的添加剂泵，如发泡剂专用泵、颜料专用泵、填料专用泵等。

模塑发泡机所使用的计量泵，除常见的用于块料发泡机的齿轮泵、环形活塞泵、轴向柱塞泵、垂直柱塞泵 以外，比较重要的还

有单冲程柱塞计量泵。

为了保证计量的稳定、准确，计量柱塞缸配有温度控制装置，以维持缸体及物料的温度恒定。采用液压动力源的单冲程柱塞泵可应用于高压或低压系统，其最大工作压力达 25MPa，可处理的物料黏度范围为 3～50000mPa·s，物料中允许含有大量填料，甚至磨蚀性填料（如玻璃纤维或其它有机、无机的磨蚀性填料），是其它类型的计量泵所无法胜任的，这一点在 RIM 及 RRIM 制品的生产中显得尤为重要，因而 RIM 及 RRIM 也是单冲程柱塞计量泵最重要的应用领域。

单冲程柱塞计量泵只适合用于非连续生产工艺。它的一次最大排料量取决于计量柱塞及柱塞缸的容积，通常柱塞缸的容积在 2～15L 之间，产品注射量在 7～13000cm^3/s。有若干个规格可供选择。

采用气压动力源的单冲程柱塞计量泵可用作低压机的计量装置，生产加有填料或不加填料的小模塑制品；也可用于小型的喷涂设备。

液压或机械连接传动的单冲程柱塞计量泵则可用在各种不同的低压或高压设备中。

10.4.1.3　混合系统

低压模塑机一般使用带搅拌的混合头，配有物料循环系统，通过紧靠混合头的循环/混合换向阀切换物料运行状况，在浇注时把物料导入混合头搅拌混合，浇注完成后，换向阀切换到循环位置，物料回复循环状态，同时用溶剂清洗混合室，然后再用压缩空气吹干。换向阀一般使用压缩空气或液压为换向动力。图 10-60 为一典型

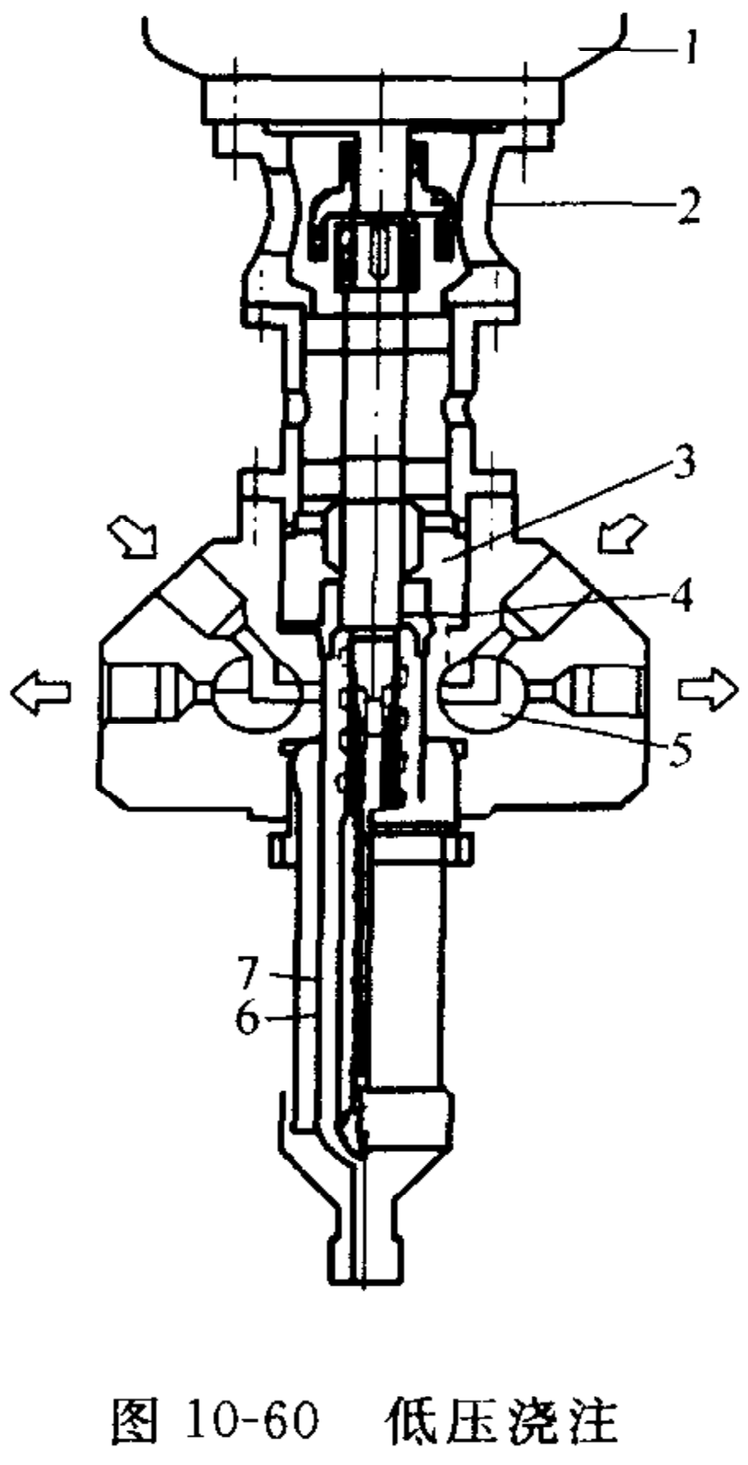


图 10-60　低压浇注混合头示意图

1—电机；2—连轴节；3—润滑机构；4—密封圈；5—切换阀；6—搅拌器；7—混合室

的低压浇注混合头。

高压模塑机一般不使用带搅拌的混合头。在高压混合系统中，具有高压势能的物料，在通过喷嘴进入混合头之后急速泄压，势能转换成动能，两组分物料的高速液流急速交汇达到充分地分散、混合。根据料流交汇形式的不同，高压混合头主要可分为撞击式和平行流两种形式，其中大部分属于撞击式。由于对模塑制品要求的日渐提高，高压模塑机的物料系统已由直接系统转化为循环系统。图 10-61 为浇注状态的高压枪头。

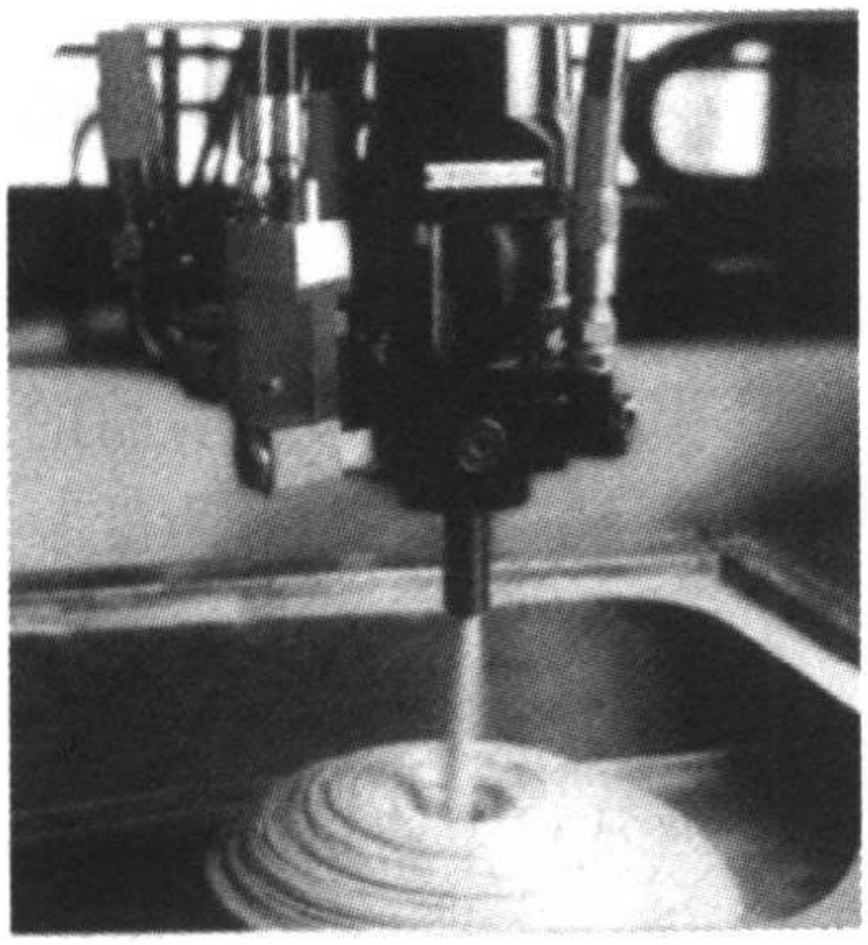


图 10-61　高压枪头浇注图

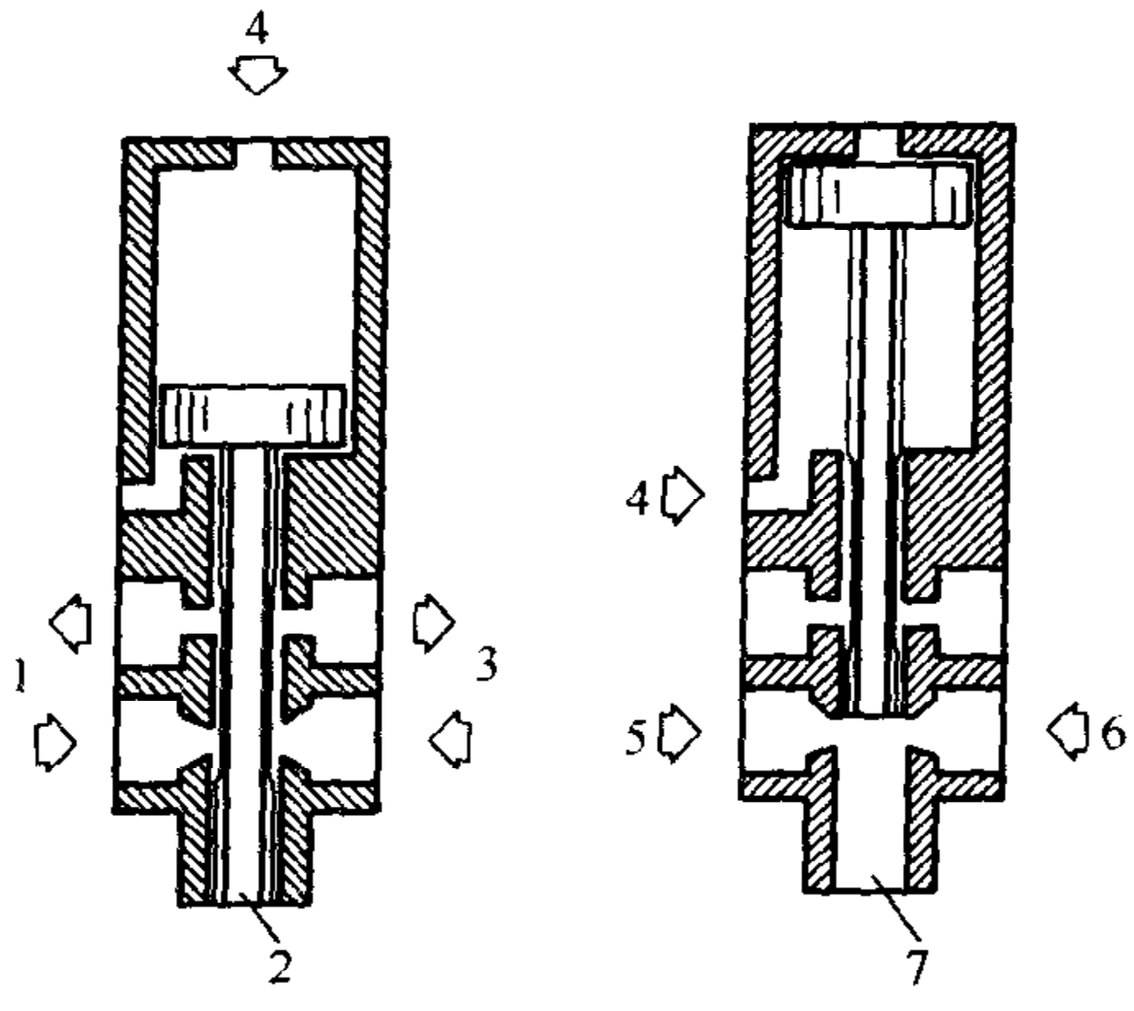
一般来说，高压混合头由物料换向元件、物料喷嘴、混合室(腔)、混合头清洗元件等若干部分组成。

混合头物料换向元件通常是一个由液压控制换向的柱塞，用以把物料从循环状态切换到混合状态，完成浇注后再切换回循环状态。物料喷嘴是控制物料进入混合室并调节流速及分布状态的注孔装置，主要有柱形及锥形两种形式。

混合室是各反应物料汇集混合的地方，混合效果的好坏主要决定于物料在混合室中的分布及流动状态。混合室的容积都比较小，一般多在 0.1～10cm^3 之间，减小混合室的容积，可缩短物料喷嘴间的距离，有利于改善和提高混合质量。各物料组分通常以逆流方式注入混合室，通过料流撞击以及在混合室内产生的湍流进行混合。混合室的清洗最初使用压缩空气，这比较适合于清洗小型的混合头，如混合室容积较大就难以清洗干净。目前，大多数高压混合头都采用活塞清洗法，用一个配合精密的清洗杆，在浇注完成后，把剩余的物料从混合室及喷嘴中推出去，在由多个活塞控制的混合头中，这一过程是多个活塞互相配合动作的结果。

以下介绍几种不同设计的高压混合头。

（1）直流自洁式混合头　这是一种适用于敞口模具浇注的高压混合头。此类混合头最早由 Krauss-Maffei 及 EMB 公司推出。其工作原理示意见图 10-62。



(a) 循环状态　　(b) 混合状态

图 10-62　Puromat 混合头工作原理示意图

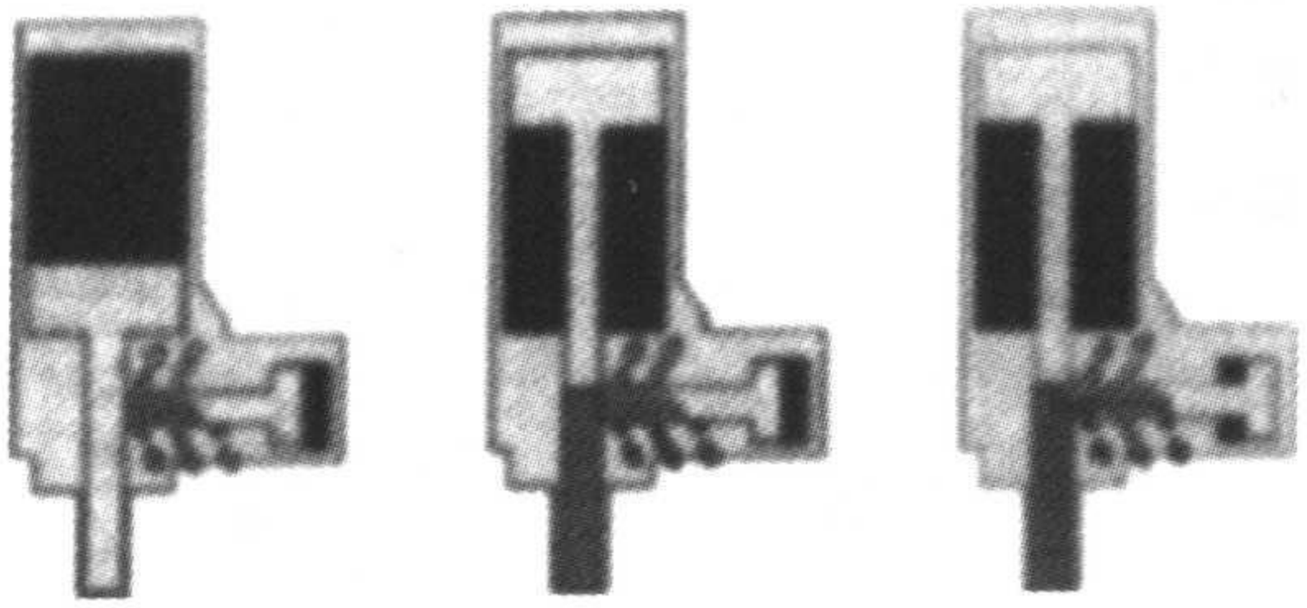
1，5—多元醇组分；2—控制活塞；3，6—异氰酸酯组分；

4—液压油；7—混合室

这种混合头只有一个控制活塞，在循环位置时，物料通过控制活塞上的流道返回机上贮罐，活塞后退，各组分物料注入混合室，当活塞再度向前运动时，注射中断并重新循环。随着活塞的前移，混合室内的物料被推出，完成混合头的自清洁。

（2）“L”型自洁式混合头　这是一种分别由 Cannon 公司（称为 FPL 型）和 Krauss Maffei 公司独立完成开发的混合头，其工作原理、结构简图分别如图 10-63 和的图 10-64 所示。

“L”型自洁式混合头因混合室与喷嘴出口通道构成“L”型而得名。它具有两个液压控制活塞，一个用以控制物料的循环及混合状态的切换，并在混合完毕后清洁混合室；另一个活塞在混合时使清洁柱栓定位成节流栓，强化混合效果，并消除紊流，使混合料在混合物喷嘴以层流态稳定流出，从而可以实现敞开模具的无喷溅浇



(a) 高压循环　　(b) 浇注准备　　(c) 浇注

图 10-63　Cannon FPL 混合头示意图

灌，在混合完毕后，活塞顶出，完成对喷嘴出口通道得自清洁。

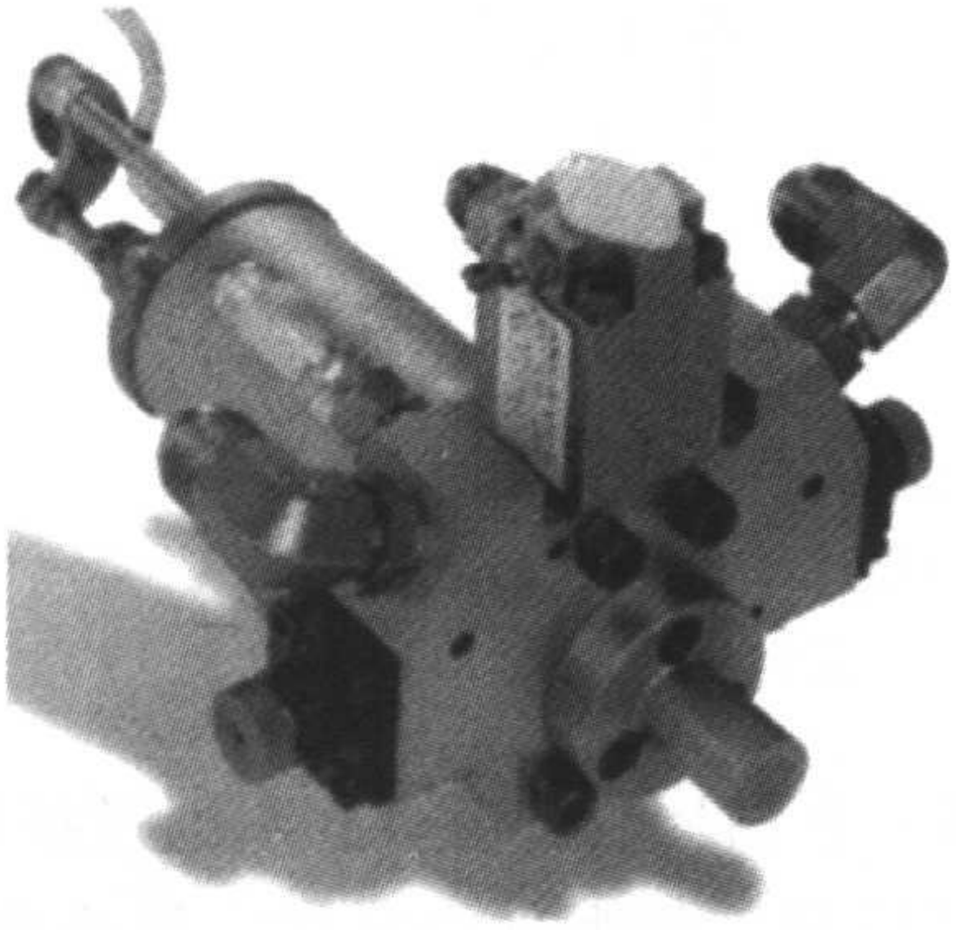


图 10-64　L 型混合头

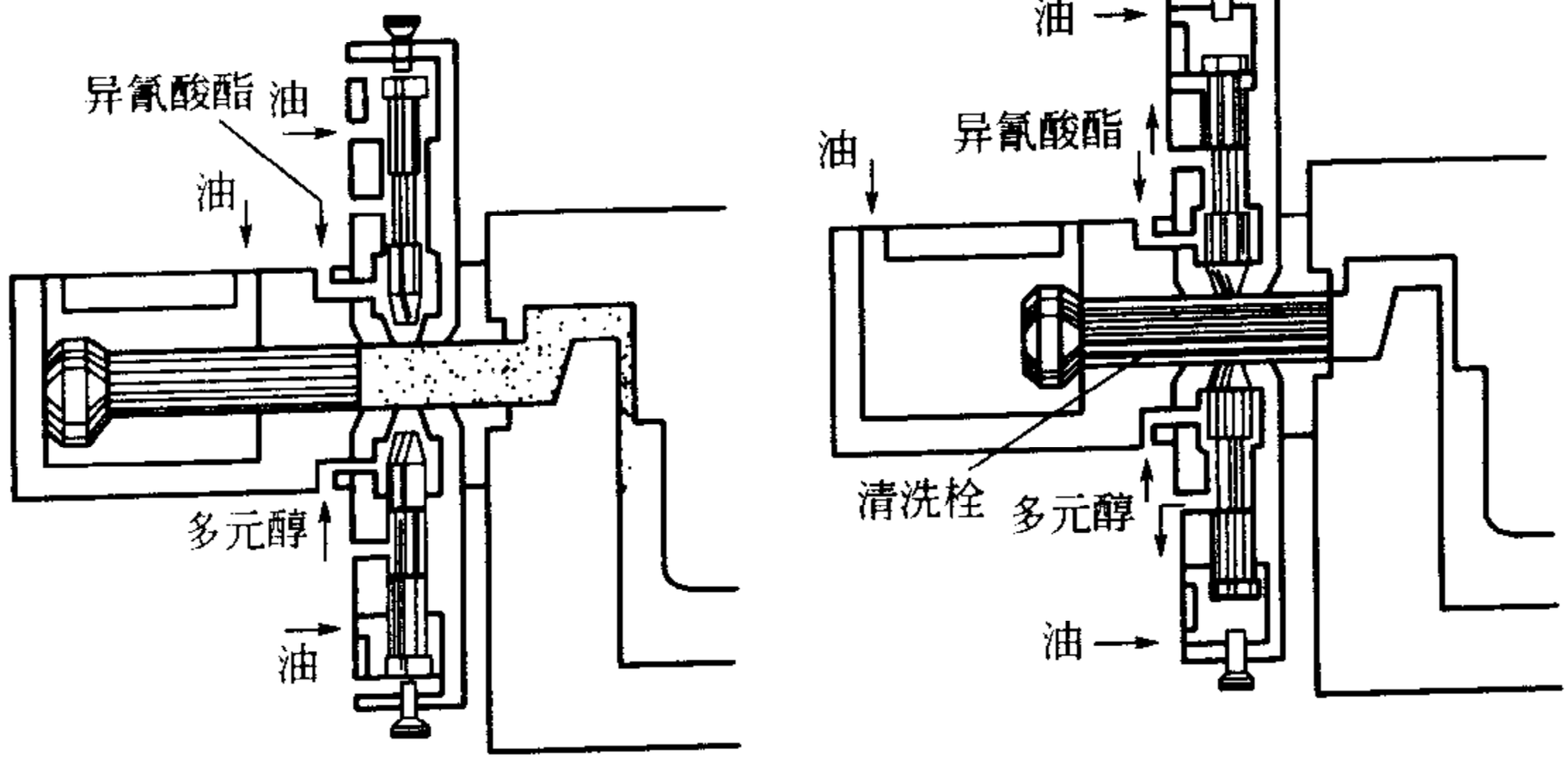
“L”型混合头可适用于混合亲和力较差及体积比悬殊的物料配方体系，既可用于敞口模具的浇注，也可用于闭合模具的灌注。为了适应双硬度模塑制品的需要，改性的“L”型混合头允许使用两个不同的多元醇及两个不同的异氰酸酯组分。

（3）节流阀型自洁式混合头　由 Hennecke 公司开发的 MQ 型混合头是这类混合头的典型代表。

节流阀型混合头可以通过两个物料切换阀的定位器来调节物料注入喷嘴的操作，可以加工混合困难及配比悬殊的物料体系，进入混合头的物料组分数可有2～4 个，能够满足双硬度产品等对物料的多组分要求。

（4）内装式注射混合头　除以上三种混合头外，一般高压设备混合头还有专为 RIM 工艺设计的固定于模具上的内装式注射混合头，其原理示意见图 10-65。

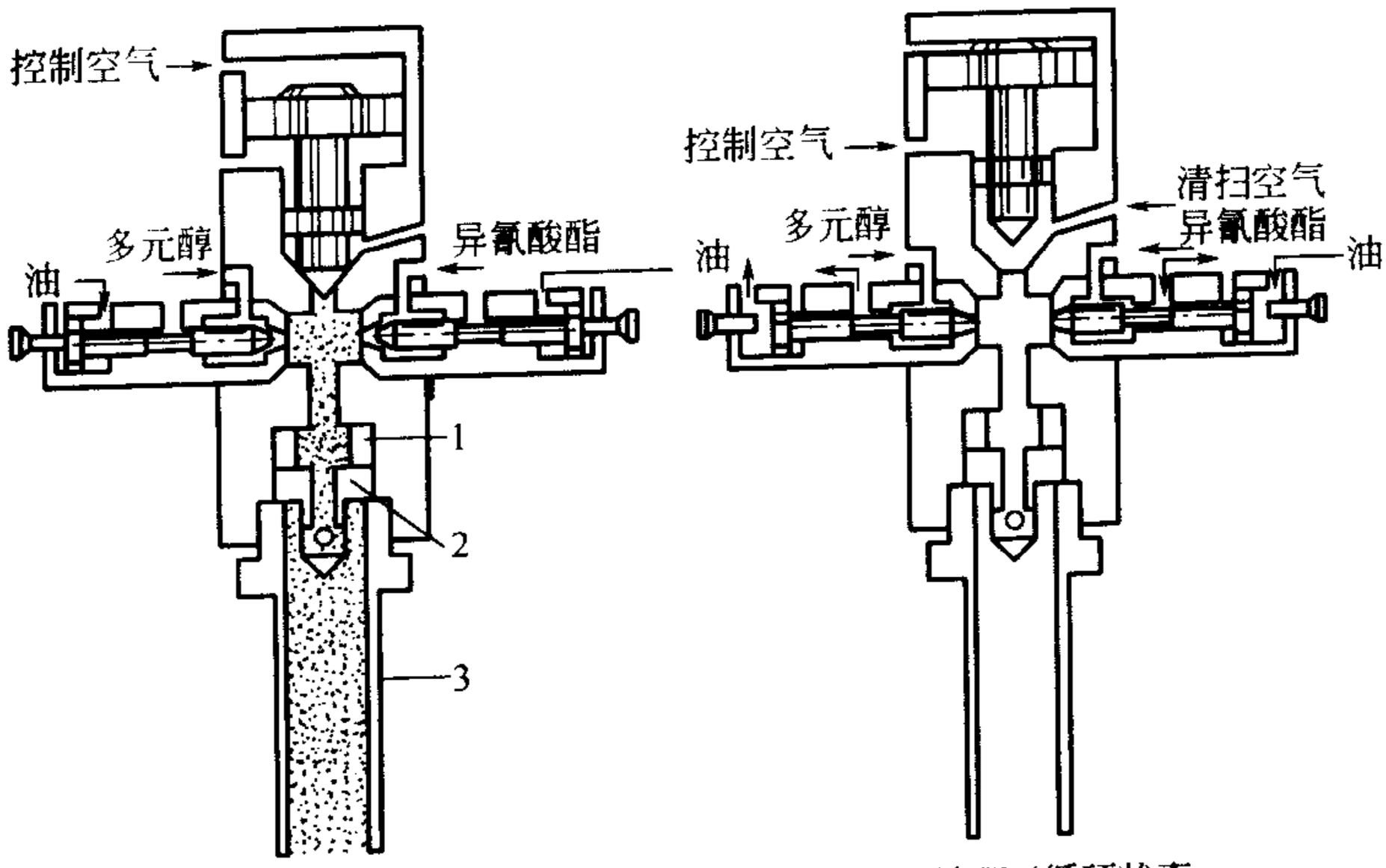
（5）手持式混合头　在需要深入工作内部特定部位进行浇注的



(a) 混合状态　　(b) 循环状态

图 10-65　内装式混合头工作原理示意图

场合，常使用手持式高压混合头。图 10-66 为这种混合头的工作原理，Hennecke 公司的 ML 型混合头即是此类混合头的代表。安装于混合头内的涡流盘及紊流器构成的混合室的节流器，保证混合均匀，喷嘴出口管的长度及直径可以根据作业需要而作相应的改变。



(a) 混合转台　　(b) 清理 / 循环状态

图 10-66　手持式 ML 型高压混合头原理图

1—涡流盘；2—紊流器；3—出口管

（6）平行流式混合头　它是一种不采用撞击混合的混合头，如Hennecke的MP型混合头，主要使用在高速反应聚氨酯体系RIM及RRIM制品的生产中，作模腔的直接注射。

高压机混合头的支承结构主要有三种形式：旋转臂悬挂；三维轨架；机械手操纵。

10.4.1.4　模具及载运系统

聚氨酯泡沫塑料的成型模具，依据其制造材料的不同，主要可分为金属模具及树脂加固金属喷涂模具两大类。金属模主要以钢或铝为制造材料，目前主要应用在需较高成型温度的场合，如热固化模塑制品的生产中。钢模强度大，使用寿命长，但加工制造成本高，目前仅用在需大批量长期生产的制品生产中。铸铝模使用高强度合金铝为铸模材料，自重轻，使用寿命长，虽制造成本较高，仍是目前采用的主要模具类型。近年，由树脂加固的金属喷涂模，由于加工成本低，制造方便，已逐渐发展成为低温成型聚氨酯的主要模具。

模具通常都安装在载模器中。固定安装或用于转台的载模器，通常都配有独立的气动或液压缸用于启闭模框，便于生产实现自动化操作。图10-67即为一典型的气动锁模载模器，这是Hennecke SH型系列载模器，配有两个气缸，上气缸用于锁紧模具，下气缸用以使下模侧倾，便于从模具中取出工件。上模直接安装在上模板上，下模安装在浮动下模板上，为了保证上下模具结合面的密闭及闭模力的均匀分布，浮动模板下配有一气垫袋，在合模完成后充气加压，这种结构对于某些产品，如高回弹模塑制品的生产尤为重要。根据产品结构的不同，也可在上模板上安装气垫袋及浮动模板。在大型连续生产线上，一般配有自动开合模架机构来完成模具的启闭，非自动生产线也可使用人工开合载模器。

大型的整皮模塑泡沫制件及反应注射模塑（RIM）制件在生产时模具需承受很高的注射压力及反应压力，为此而设计的模具压机配有专用的液压系统，模具的夹紧力（锁模力）小至数百kN大至4500kN，甚至更高，以适应各种零件加工的需要。

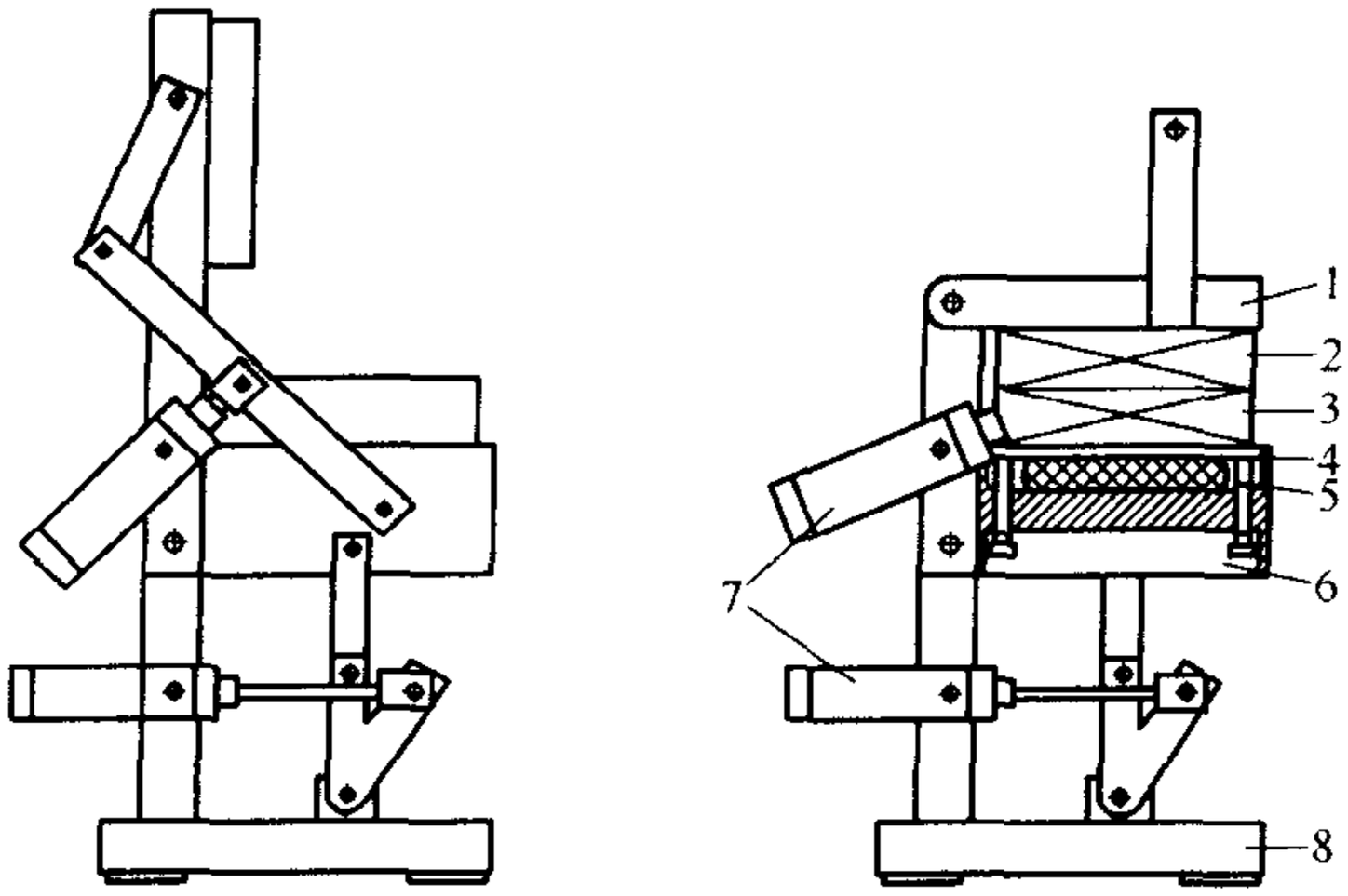


图 10-67　气动锁模载模器结构示意图

1—上模板；2—上模；3—下模；4—浮动下模板；5—气袋；6—下模板；7—气缸；8—底座

采用载模器后，模具的受力可由载模器承担，模具自身不需单独配备开合模机构，从而可大大降低模具的制造费用，而且也十分有利于实现自动化生产。

模具及载模器的载运装置有两种基本形式，一是转台，另一种是椭圆轨道输送系统。

转台为一圆形钢板大盘，安装在圆形轨道上，采用步进或连续转动的方式，以中心轴为圆心旋转，载模器及模具装在圆盘周边的环带上，近中心部位安装模具恒温系统及转台的动力（气、电等）和供水系统。由于制造及土建成本等多方面的因素，转台的直径有一定限度，不宜过大，一般不超过 15m。

椭圆轨道输送系统除在输送线两端为一半圆形轨道外，其余部分为平行的轨道传送线，可以根据生产发展需要延伸平行轨道部分，方便生产能力的扩大，工位的多少完全可以根据生产规模确定，因此大型生产线大多采用椭圆轨道输送系统。

椭圆轨道输送机通常采用链传动，输送速度可以根据需要调整，采用步进或连续输送，模具的加热/冷却装置随载模器一起运动，所有的动力都供应到流水线中。大型的椭圆轨道输送线采用载

模托架运送载模器及模具，在必要时，载模托架可迅速地从生产线上游离下来，以利于模具的更换或维修，生产线仍可继续保持正常运行。

10.4.1.5　模具温度控制系统

模具的温度控制在模塑制品生产过程中具有十分重要的地位，是影响产品质量及生产周期的重要因素。由于产品差异及工艺方法不同，在不同工艺阶段对模具温度有不同的要求。

在生产热模塑泡沫制品时，主要用空气作为传热介质，浇注完成后，在熟化阶段依靠热风对模具加热，并在模具浇注前进行预热处理，使之保持一定的温度。在对温度控制要求较高的一些模塑制品，如高回弹泡沫、某些自结皮泡沫等制品生产时，都需配置独立的恒温水系统，用一定温度的循环水，通过铸在模具中的水管，对模具实行加热或冷却，使模具温度控制在工艺要求的范围内，这对保证产品质量、稳定生产周期都是十分重要的。恒温水系统的配置方式视模具情况而定。固定式模具的恒温水系统也采用固定式；对于在转台或椭圆轨道生产线上运转的模具，恒温水系统也随之运转，一般一个恒温水系统负责供应 2～4 个工位模具的恒温循环水。

10.4.1.6　控制系统

模塑机的控制系统主要用来保证在工艺过程中对各项工艺参数的调控及监测，并对整个生产过程进行控制。早期的控制系统主要集中在对温度、压力、流量、配比、浇注/ 注射时间等工艺参数的监控及对整个装置的控制方面，由操作人员在现场进行协调管理。随着生产技术和装备的发展，控制技术也不断进步，目前，大多数聚氨酯模塑发泡机都由可编程控制器（PLC）和计算机系统联合控制，形成完整的生产控制系统，以满足复杂的工艺控制要求和自动化生产的需要。计算机系统还同时执行质量监控任务，包括质量趋势分析及生产数据库的编制和管理，可供使用人员随时调用。完善的控制系统可满足对产品高质量和对生产过程的持久监测与控制，以及对各项参数、准确记录的要求。

10.4.1.7　通风系统

模塑产品在浇注、出模及喷涂脱模剂时均有少量有害气体逸出。因此，通常在浇注、脱模工位配有局部机械通风装置，在脱模剂喷涂工位还配有水幕吸收装置，从而保证操作环境质量，保护操作人员的身体健康。

10.4.2　模塑成型生产线

双组分或多组分的高压或低压浇注机都可以用于模塑生产。如图 10-68 和图 10-69 所示。根据生产产品的不同及产量的需要，模塑成型生产线有转台式、椭圆轨道式及固定模架式等多种形式；成型方式则有敞模浇注及闭模注射成型等注模方式；模塑机的混合头系统则又有单混合头、双混合头及多混合头系统之分。

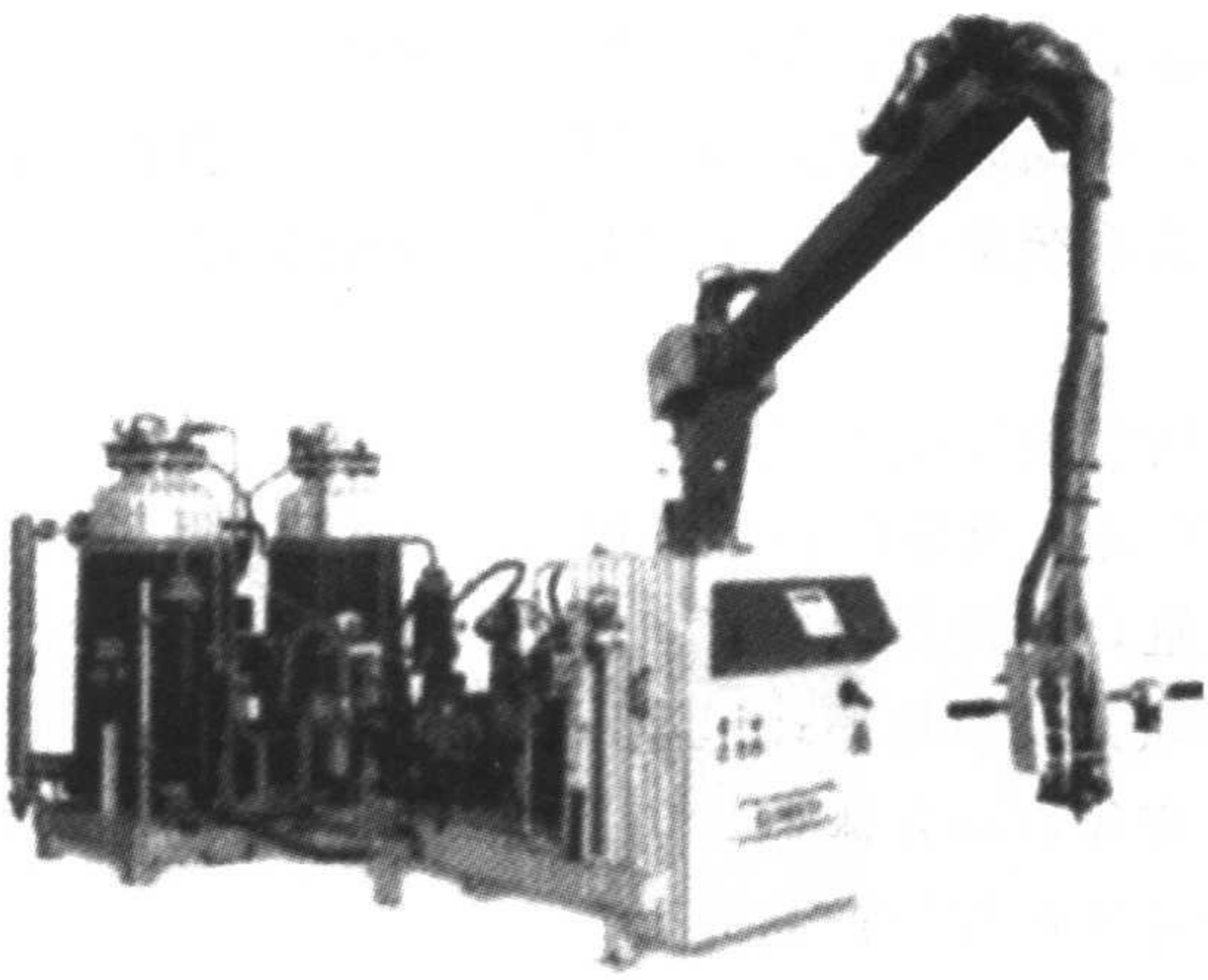


图 10-68　高压发泡机

一般来说，转台及椭圆轨道生产线主要适合于批量产品的工业化生产，固定模架生产线则多用于模具较为笨重、产品较大或批量不太大的场合。一般的软、硬聚氨酯泡沫塑料模塑制品均可采用敞模浇注的方式来生产，而整皮模塑或增强的整皮模塑泡沫塑料制品则多采用反应注射模塑（RIM）或增强反应注射模塑（RRIM）的

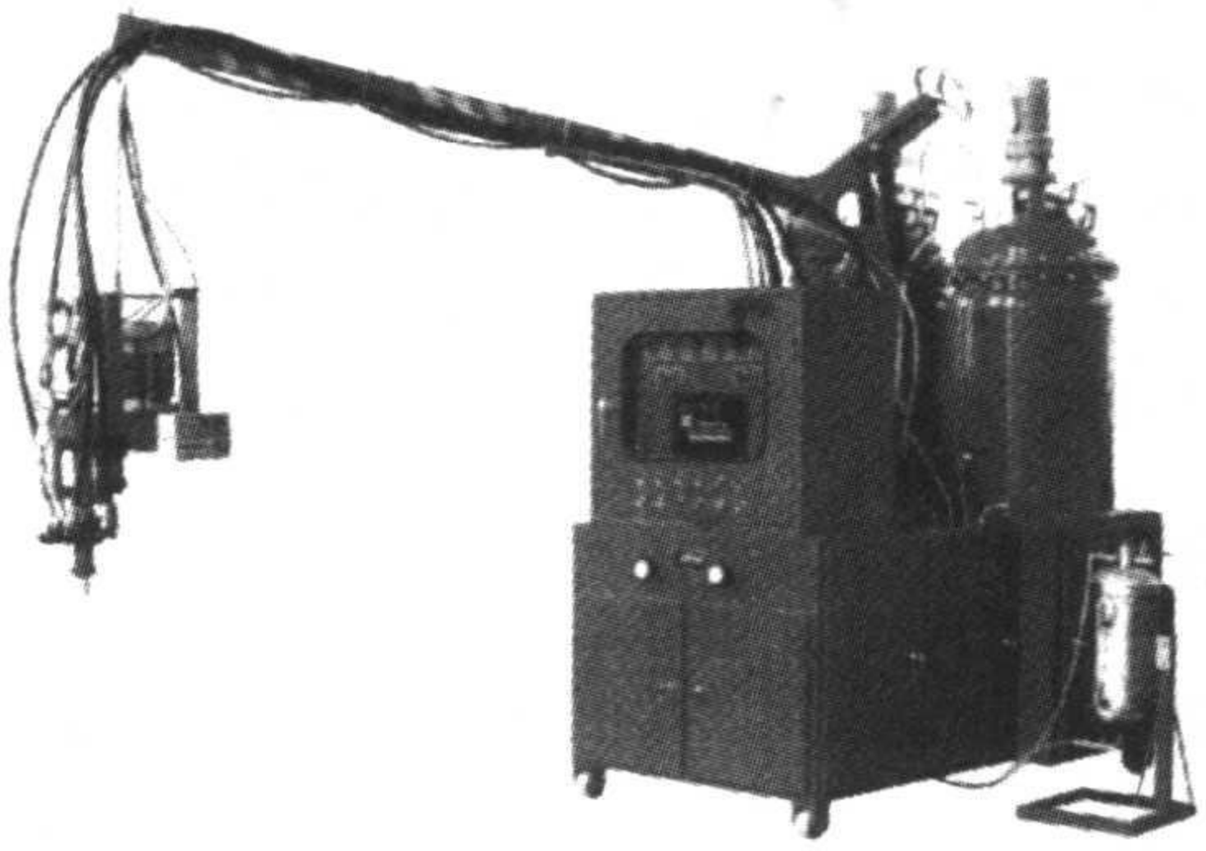


图 10-69　低压发泡机

方式进行生产。模塑机配备的混合头的多少则完全决定于产品的需要。多混合头系统主要用于固定混合头的 RIM 及 RRIM 制品或诸如像冰箱保温层的浇注；双混合系统则主要用于双硬度高回弹泡沫制品的生产，根据原料体系的不同，这类产品有时也可采用单混合头或三混合头系统来生产；单混合头系统则是大多数模塑机的配置形式。

10.4.2.1　转台模塑生产线

图 10-70 是一典型的转台模塑生产线示意图。每个模架都配有气缸或液压缸，使模具启闭可自动进行。通过转台中心的转轴，把模具开合的动力及模具循环恒温水送到模架及模具。转台模塑生产线由于转台直径有一定限制，可以容纳的模具数量亦有一定限度，常适用于中等生产规模产品的生产。

10.4.2.2　椭圆轨道模塑生产线

由于可以方便地调整生产线的长度，因此可以适应各种不同生产规模模塑制品生产的需要，尤其适合大批量产品工业化生产。图 10-71 是一典型的双硬度汽车坐（靠）垫生产线布置示意图。生产线使用三组分物料体系，有两个不同的多元醇组分，用于生产坐垫的硬、软部分，共用一个异氰酸酯组分。双混合头浇注机械手通过联合动作生产双硬度坐（靠）垫产品，也可以单独操作，分别生产

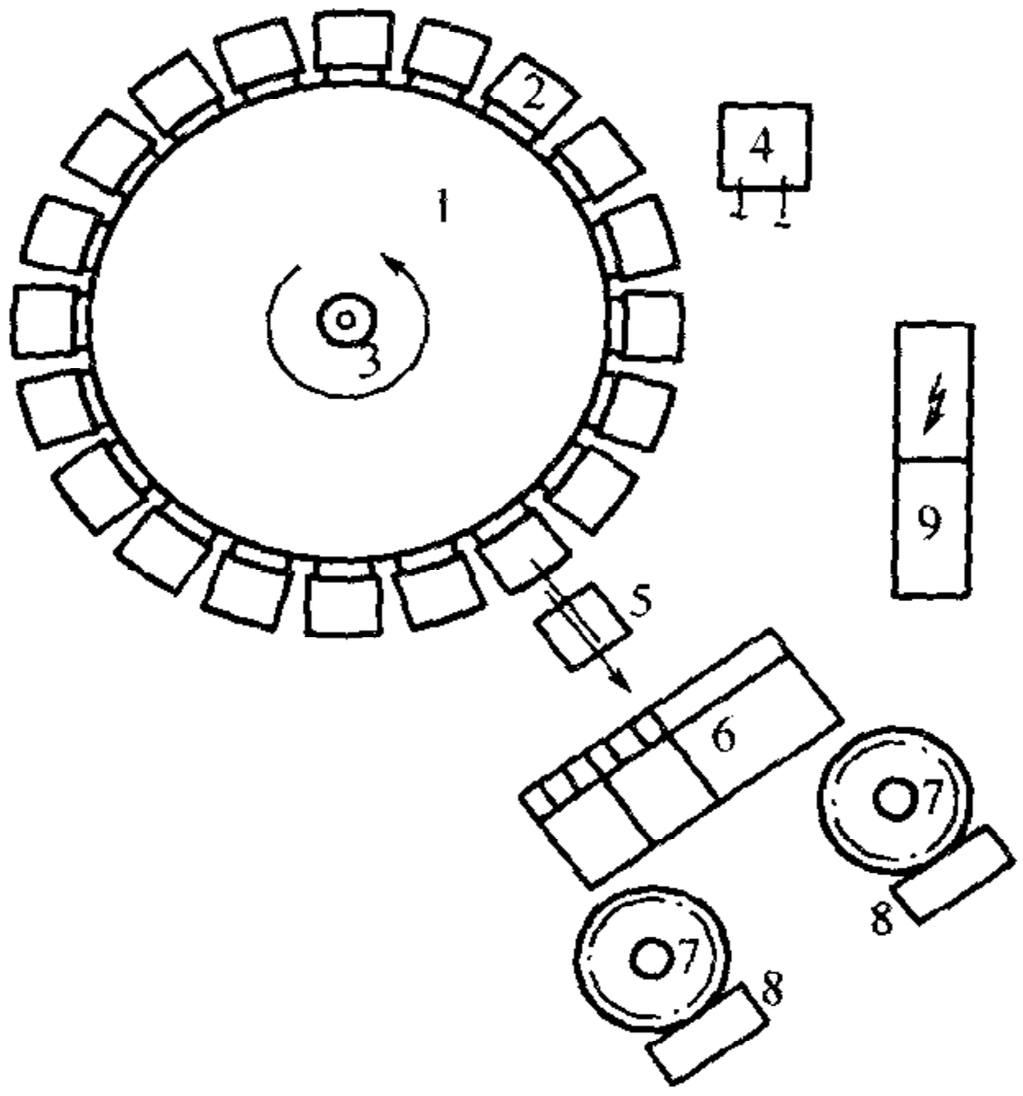


图 10-70　转台模塑生产线示意图

1—转台；2—载模器；3—转轴；4—模具恒温装置；5—自动浇注工位；6—浇注机；7—工作贮槽；8—原料恒温装置；9—控制盒

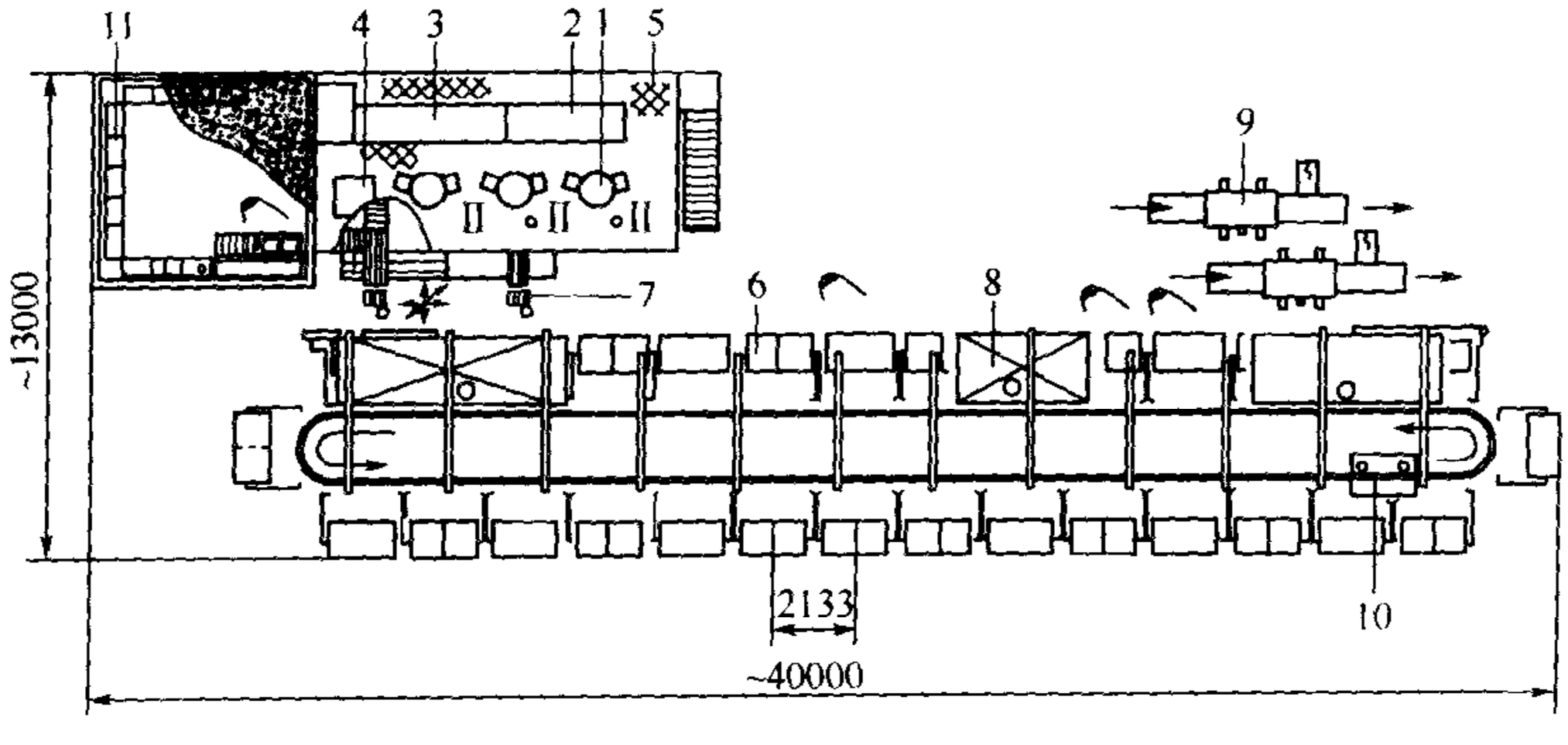


图 10-71　双硬度坐（靠）垫椭圆轨道生产线布置示意图

1—原料槽；2—液压系统；3—计量系统；4—物料温度调节系统；5—操作平台；6—载模托架；7—双混合头浇注机械手；8—使用机器人的脱模剂喷涂室；9—真空泡孔破碎机；10—传动带动力装置；11—控制柜

单硬度产品。双位载模器可以安装单模或双模，适应各种规格产品的生产需要。在开模、脱模剂喷涂及泡沫浇注工位，配备局部机械

抽风装置，以保证操作环境的空气质量，保护操作人员的身体健康。在脱模剂喷涂后，保有 4 个预备工位，可以方便预置嵌件在模具中的安装定位。椭圆轨道生产线以连续方式运行，前进速度可无级调速。电脑控制系统保证生产稳定、协调进行。具有 30 工位的生产线生产能力可达 240 件（后座）/h 或 480 件（单座）/h。

为了满足大规模多规格生产的需要，除在生产线长度配置上需作相应的调整外，也要求模具及载模托架能迅速移出生产线或更换模具。为此，在技术上的解决办法是在椭圆形传送带的端部引伸出一段，使载模托架能在生产线运行的情况下，从生产线上游离下来，以更换模具或进行维护、保养，在生产线运行时也可置入新的载模托架。

10.4.2.3　固定模架生产线

多用在模塑产品体积或外形尺寸比较大，模具比较笨重的生产场合。此外，当生产规模比较小时，也常采用固定模架生产方式。

冰箱硬泡保温层的浇注是最常见的固定模架生产线（图 10-72），

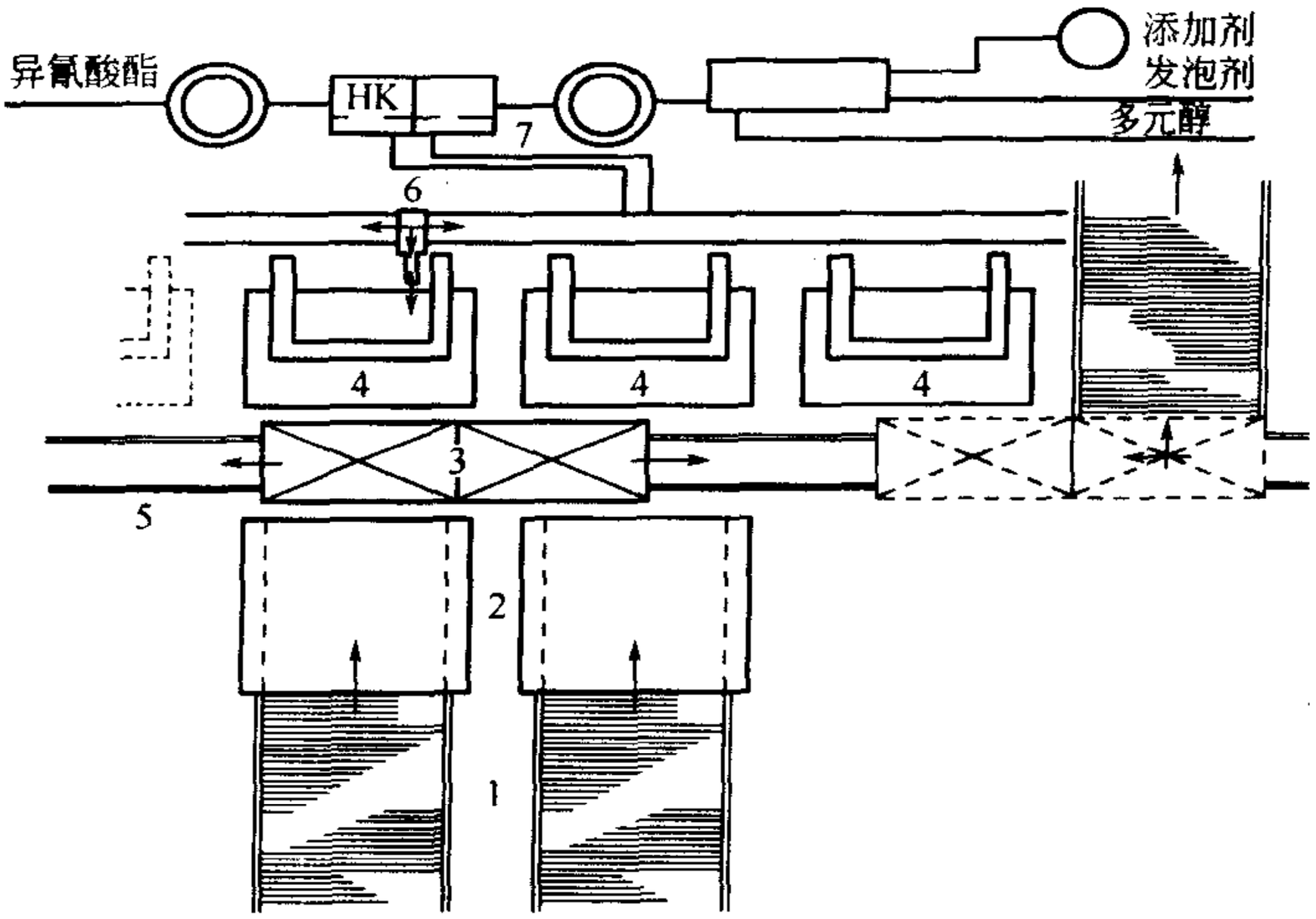


图 10-72　冰箱硬泡浇注生产线示意图

1—型坯输送带；2—型坯预热器；3—型坯输送车；4—支撑模具；5—成品输送带；6—混合头及移动轨架；7—高压磁注机

在产量不太大的情况下，常采用移动混合头至各支撑模具工位，来完成聚氨酯硬泡的浇注。通常，一个可移动混合头可用来浇注 8～10 个固定支撑模具。

另一种常用的冰箱浇注生产线如图 10-73 所示。采用多混合头浇注系统，每一个固定支撑模具配备一个混合头，电子控制系统通过切断阀控制浇注工作回路，并按照所需的个别浇注程序，逐个进行操作，既满足了多工位生产的需要，又能充分发挥计量装置的作用，大大提高浇注频率，满足大批量生产的需要。多混合系统的另一重要优点还在于对混合头进行维修时，不会影响其它工位生产。此外，还可根据浇注产品的大小，选择最合用的混合头，以取得最佳的浇注效果。

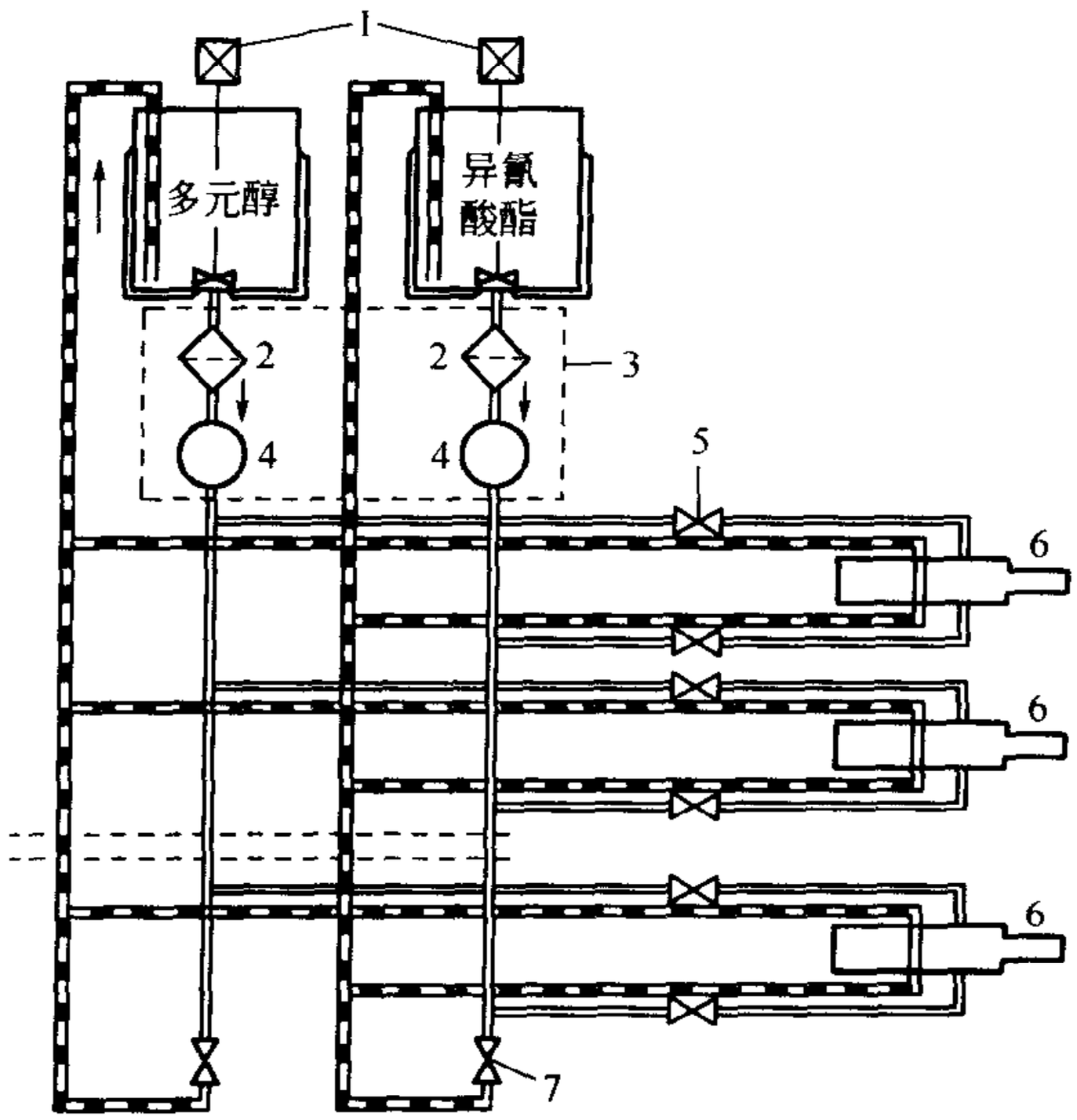


图 10-73　多混合头浇注系统示意图

1—搅拌器；2—过滤器；3—计量装置；4—泵；5—切换间；6—混合头；7—终止反应阀

10.4.3　环戊烷高压发泡模塑硬泡生产成套设备

在西欧发达工业国家中，对环戊烷作为 HCFC 替代物，表现

出极大的兴趣。在目前我国家电行业中，环戊烷发泡也是 HCFC 替代的主导方向。作为家电行业 HCFC 主要替代物——环戊烷，其发泡装备技术水平是大家十分关心的课题。20 世纪 90 年代中期，随着国内家电行业环戊烷改造工作的全面展开，许多国外公司如德国亨内基、意大利 Cannon 等公司相继在中国参与环戊烷改造，并提供了一系列环戊烷发泡设备。同时，国内也有部分聚氨酯发泡设备制造企业参与了此项工作。使用环戊烷作物理发泡剂替代 HCFC，因其安全性要求较高，因此，必须了解并掌握环戊烷的理化特性。环戊烷由于具有可燃性，在空气中的爆炸极限范围较宽(1.1%～8.7%)。因此，出于安全考虑，需要对其设备和生产环境进行相应地改造。

环戊烷高压发泡模塑生产成套设备由环戊烷贮存输送系统、环戊烷/多元醇预混系统、环戊烷高压发泡机、环戊烷发泡模塑生产线、环戊烷监测报警装置、安全围房、防静电、抽排风系统组成。各组成部分的构成描述如下。

10.4.3.1　环戊烷贮罐

作为贮存液态环戊烷的贮罐，一般容积为 $35m^3$，按照Ⅱ类压力容器标准设计、制造、检验，罐体为双层结构，罐体内层设计压力为 0.2MPa，罐体夹层设计压力为 0.075MPa，须防止外力的撞击，周围应无火花。如果地面条件不能满足安全要求，或外界气温可能低于 0℃，贮罐宜安装在地下，周围设置防护井，并设置排水装置，防止贮罐周围积水。

贮罐顶部设置有卸料井和输料井，每个井口都装有环戊烷气体探头，贮罐夹层充注乙二醇或氮气进行检漏。环戊烷槽车通过卸料平台向罐内加料，同时，进行液位监测和泄漏监控，当发生泄漏报警或溢料报警时，进料阀和出料阀同时关闭，此时，需采取措施进行紧急处理。

10.4.3.2　多元醇环戊烷静态预混站

环戊烷与多元醇是通过静态混合器混合的，如 Cannon 公司的 easy froth，Krauss-Maffei 公司的 pentamix。混合设备通常是无人

操作，自动地配置环戊烷多元醇混合物。多元醇/环戊烷静态预混是一种连续式预混装置，通过两台计量泵分别计量多元醇和环戊烷，混合比例采用流量计进行监测，并设置误差报警信号。在预混站内，除配置多元醇工作料罐外，通常还配置一个多元醇/环戊烷混合物中间料罐，在预混站内还设置有围房、环戊烷探头及抽排风装置。见图 10-74。

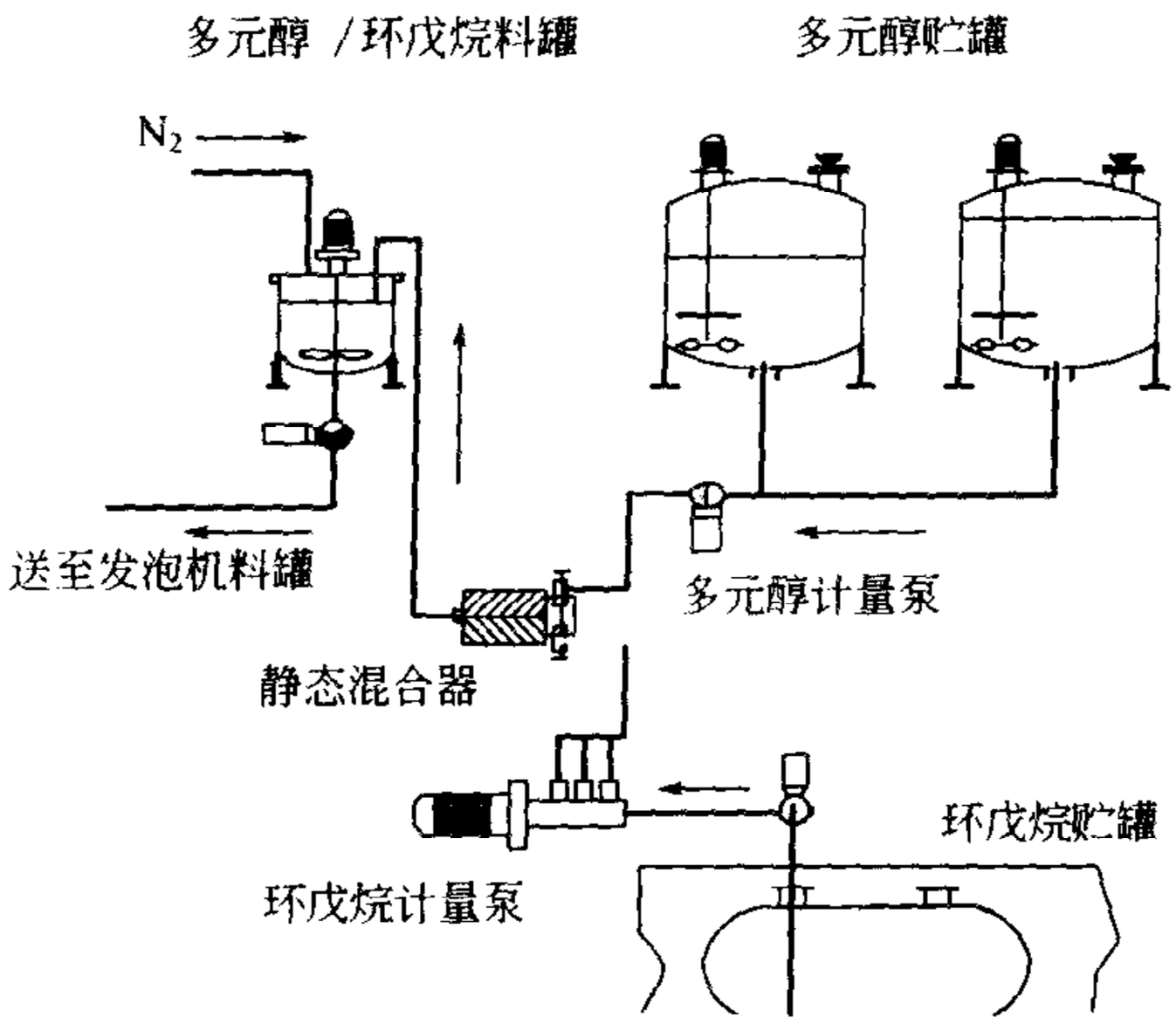


图 10-74　环戊烷预混系统工艺流程图

目前，国内和国外聚氨酯设备制造商提供的静态预混站，其多元醇计量装置都是采用德国力士乐公司的柱塞式计量泵，环戊烷计量采用多头式隔膜计量泵、静态混合器。一般混合压力设定 3～5 MPa，就能够保证两种原料的充分混合。

为了保证环戊烷无泄漏，计量泵和电机连接，以及料罐搅拌全部采用磁性联轴节传动，提高设备工作的安全性。

10.4.3.3　环戊烷高压发泡机

环戊烷高压发泡机与普通高压发泡机的主要区别是环戊烷高压发泡机的电气部分全都采用防爆设计，并设置有围房、抽排风装置、环戊烷气体监测报警装置，按照 TUV（德国技术安全控制委

员会）标准，环戊烷发泡机防爆电机最低防护等级要大于 IP54，设备要充分考虑接地和防静电，为避免环戊烷与空气混合气体的形成，在多元醇/环戊烷料罐中加氮气，并设置压力开关，保证氮气压力控制的可靠性。示意图见图 10-75 和图 10-76（武汉轻工业机械厂设备）。

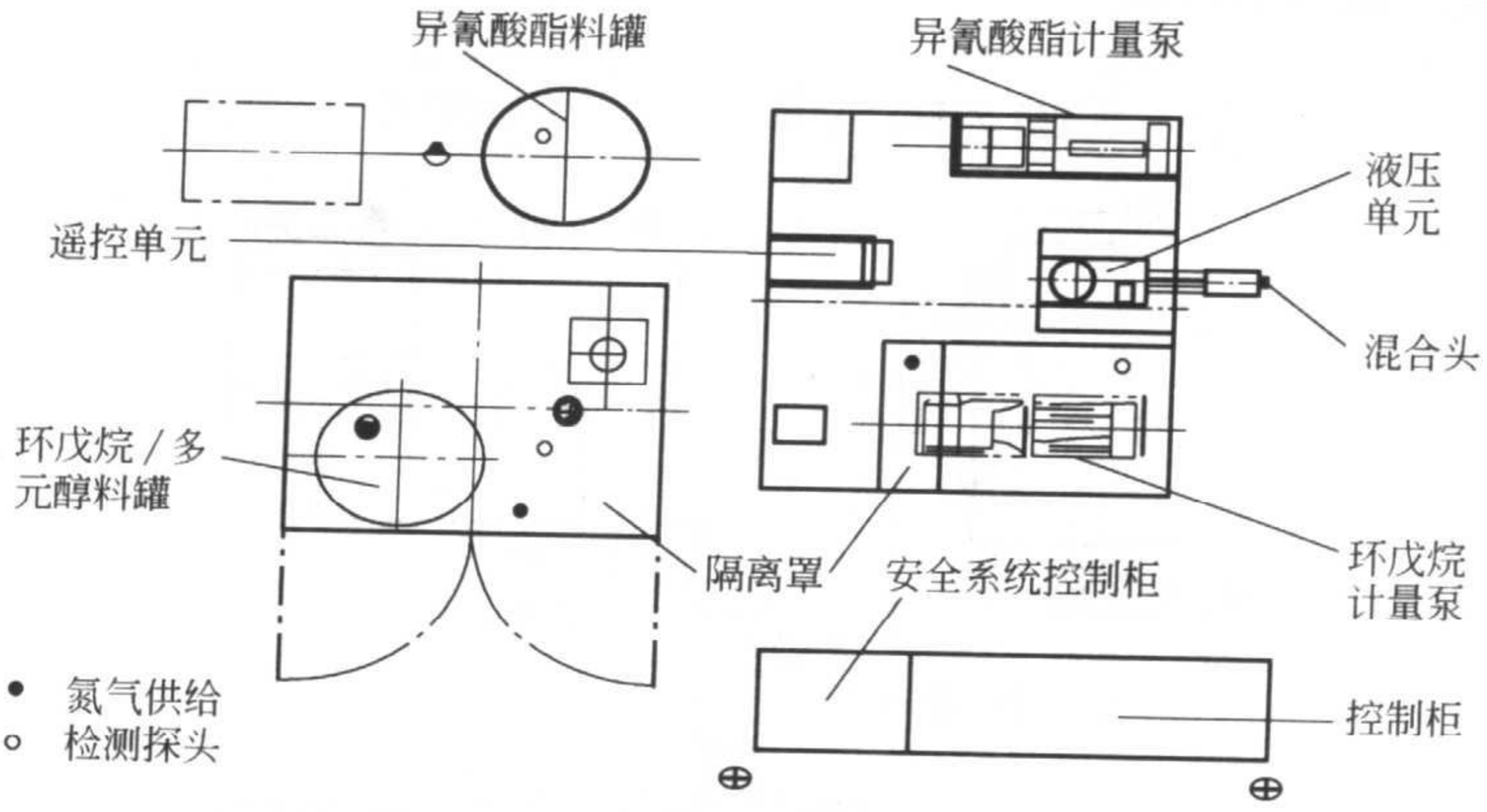


图 10-75　环戊烷高压发泡机示意图

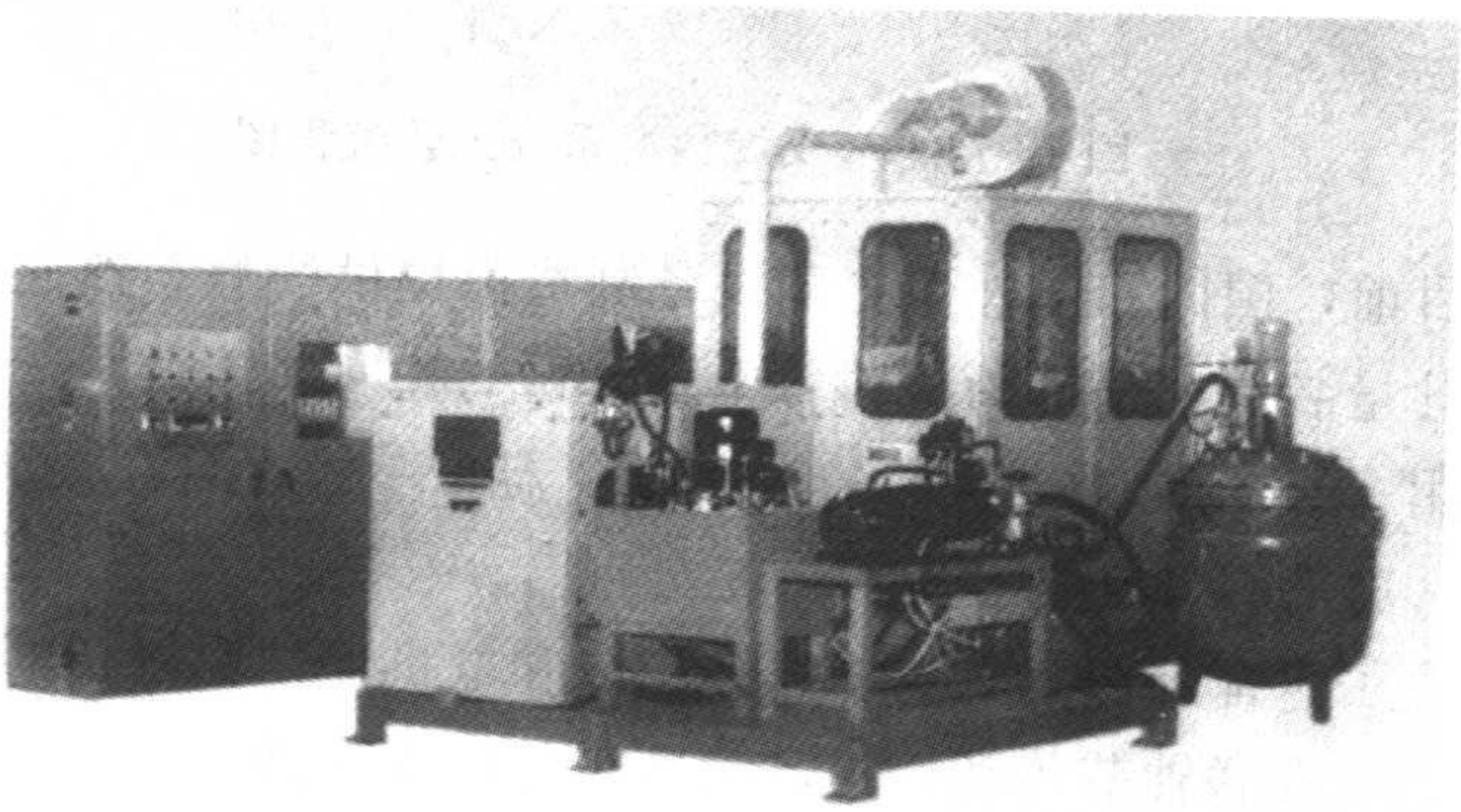


图 10-76　环戊烷高压发泡机

10.4.3.4　环戊烷及多元醇/环戊烷循环输送管道

环戊烷及多元醇/环戊烷输送管道与普通输送管道的区别，除

试压检漏的标准不同外，环戊烷及多元醇/环戊烷输送管道均配有防泄漏控制装置。环戊烷输送管道采用双层结构，夹层内充注乙二醇进行泄漏监测。所有的输送管道均进行防静电及避雷处理。

10.4.3.5　环戊烷监测报警及抽排风装置

环戊烷监测报警及抽排风装置是环戊烷发泡设备必备的安全装置，主要用来监测环戊烷的泄漏并报警，抽排风装置保证围房内空气流通。

分三级进行防爆控制：第一级为正常工作时控制风机低速抽风，换气量约为每小时换气 10 次；第二级为当检测传感器检测到环戊烷浓度达到爆炸下限的 20%时，控制风机高速抽风；第三级为当检测传感器检测到环戊烷浓度达到爆炸下限的 40%时，则切断设备电源，关闭环戊烷进料阀，并使风机高速抽风，使环戊烷的释放浓度被控制在安全值以下。

为了保证气体监测报警装置及抽风系统工作的连续可靠，一般要采用独立电缆供电，并配备专用小型发电机组，以便在独立电源出现故障时，为安全控制系统提供电力，确保安全控制系统始终处于正常工作状态。

10.4.3.6　环戊烷发泡生产线

环戊烷发泡生产线与普通 CFC-11 或 HCFC-141b 发泡生产线的主要区别是在混合头浇注区附近与固化烘箱内电气全部采用防爆设计，并设置环戊烷气体监测系统、安全围房、抽排风装置。由于环戊烷密度大于空气，在混合头浇注区附近最低处设有气体探头，用于探测环戊烷浓度。

环戊烷发泡模塑生产线按形式可分为直线式、水平环行式和垂直环行式。各种形式生产线均根据原料加工工艺情况、运行速度及产量决定生产线工位数。前两者形式可生产冰箱箱体隔热层的发泡，垂直环行式可用于冰箱箱门隔热层的发泡生产。

10.4.3.7　环戊烷贮存、发泡生产设施和场所的安全要求

① 贮罐区应与周围环境隔离（或建立防火防爆墙），与周围的建筑物及有人活动的场所要有足够的安全间距和安全通道，并取得

消防、安全部门的认可。

② 环戊烷贮罐属Ⅱ类压力容器，其制作、安装、修理必须严格按国家压力容器安全监察条例进行。

③ 环戊烷贮存、发泡生产场地必须有可靠的避雷装置，其避雷接地电阻≤10Ω，每年至少检测一次，并记录存档。

④ 对可能产生静电的地方、设备的通风系统、管道都必须永久保持良好的接地，以防止静电积累和放电，接地电阻≤4Ω，每年至少检测一次，并记录存档。长度＞5m 的贮罐必须有两个接地点，管路每间隔 3～5m 必须有一个接地点，且管道、法兰之间应用导电良好的金属连接。

⑤ 各种电器必须是防爆的，且符合电气安装规范。在电气柜的仪表及模具下方可吹入干燥空气，并维持较高的正压力，以防止环戊烷气体进入。

⑥ 在环戊烷贮罐区卸料时，先要将卸料槽车可靠接地，形成等势体，且灌注流速要控制在 5m/s，以防静电聚积。要调好呼吸平衡系统，吸气管高要求达 5m，且离罐区距离为 10m 以上。首次加注环戊烷之前，罐内应用氮气置换。

10.4.4 二氧化碳高压发泡模塑硬泡生产成套设备

二氧化碳作发泡剂的优点为：二氧化碳价廉，降低发泡成本；改善混合质量，减少成型重量，改善泡沫特性；二氧化碳不可燃、环保，有丰富的自然资源，它是其它工业产品的副产物，不因其使用而加剧温室。该发泡剂在国内正开始使用。

液态二氧化碳发泡主要用于软泡。目前模塑硬泡也进行了研究，要生产出性能良好的硬泡制品，发泡机要做改进，具体如下：

(1) 计量　液态 CO_2 与寻常的液体不同，它在 31℃以下可以加压液化；温度不等，压缩比不同。因此，对以体积计量的泵，这个因素必须考虑。根据报道，针对这一特点专门设计的计量泵，液态 CO_2 进入聚醚组分，流量无明显波动；输出量为 3～15g/s 时，波动范围为±2%，响应时间 0.5s。

（2）液态 CO_2 与多元醇组分的混合，要解决与混合头注料协调操作问题。

（3）起沫现象控制　液态 CO_2 一旦降到大气压，会迅速气化，使反应物料混合物呈沫状，这种起沫现象必须加以控制。无控制或控制得不好的起沫现象，使 CO_2 气体剧烈地从液态混合物中逸出，会生成不规则的泡孔甚至形成空穴。精心设计的发泡机混合室，可以解决控制起沫问题。目前，已能做到：物料离开混合室时，已是均匀的沫状物，无大气泡。

用二氧化碳作发泡剂的加工方法有“批量”和“在线”两种，则工艺路线相应有以下两条。

10.4.4.1　“批量”加工方法的工艺路线

“批量”加工方法的工艺路线如图 10-77 所示。“批量”加工方式各批次二氧化碳与多元醇或异氰酸酯的溶解比可不同。

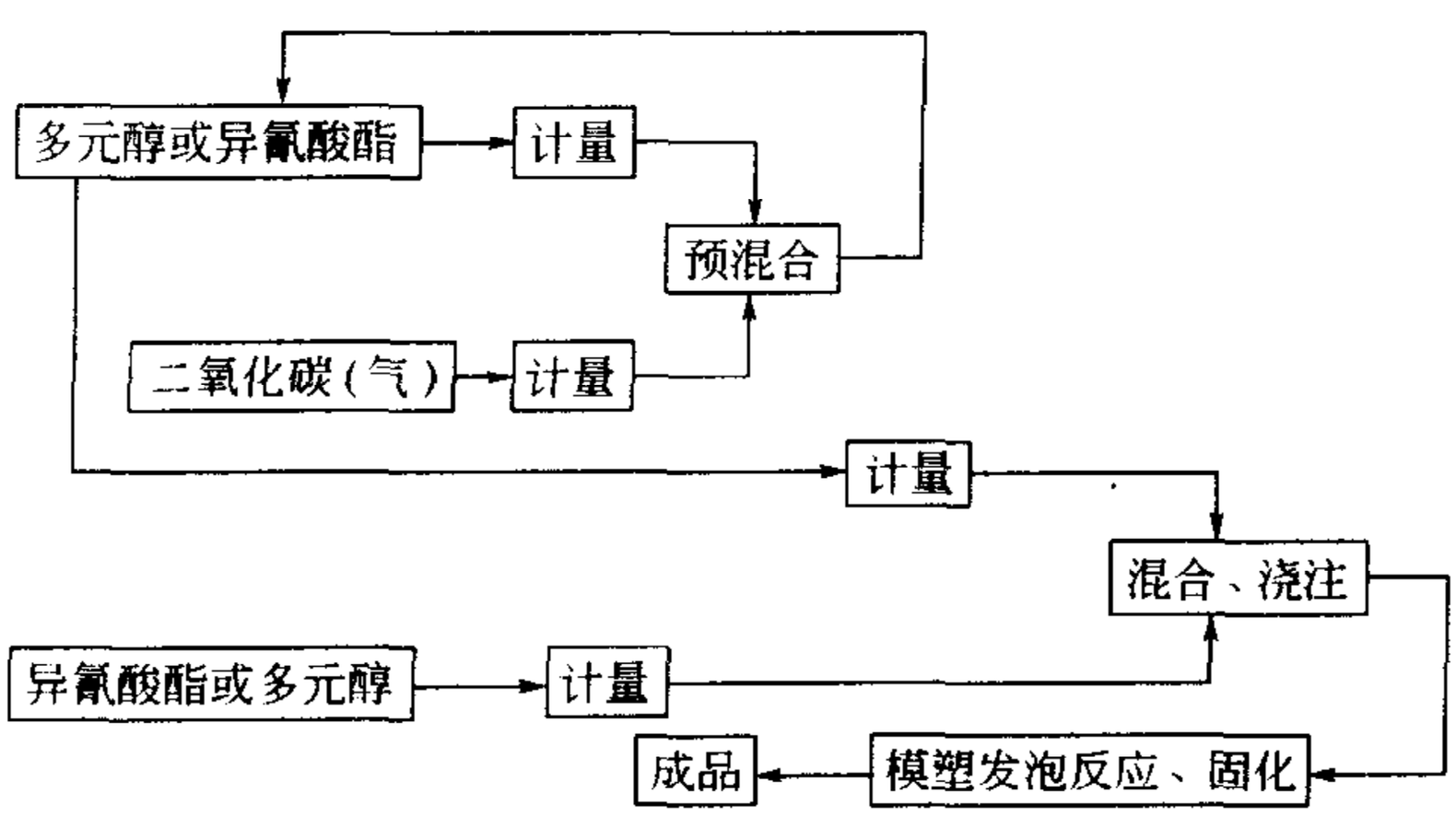


图 10-77　“批量”加工方法的工艺路线图

10.4.4.2　“在线”加工方法的工艺路线

“在线”加工方法的工艺路线如图 10-78 所示。“在线”加工方法允许每次浇注时二氧化碳的量可以不同，该方法适于连续生产。

液态二氧化碳只存在于 31℃以下、压力 7.36 MPa 以上，且温度及压力对二氧化碳的密度影响很大，所以研制的设备充分考虑温度与压力对二氧化碳计量精度的影响。

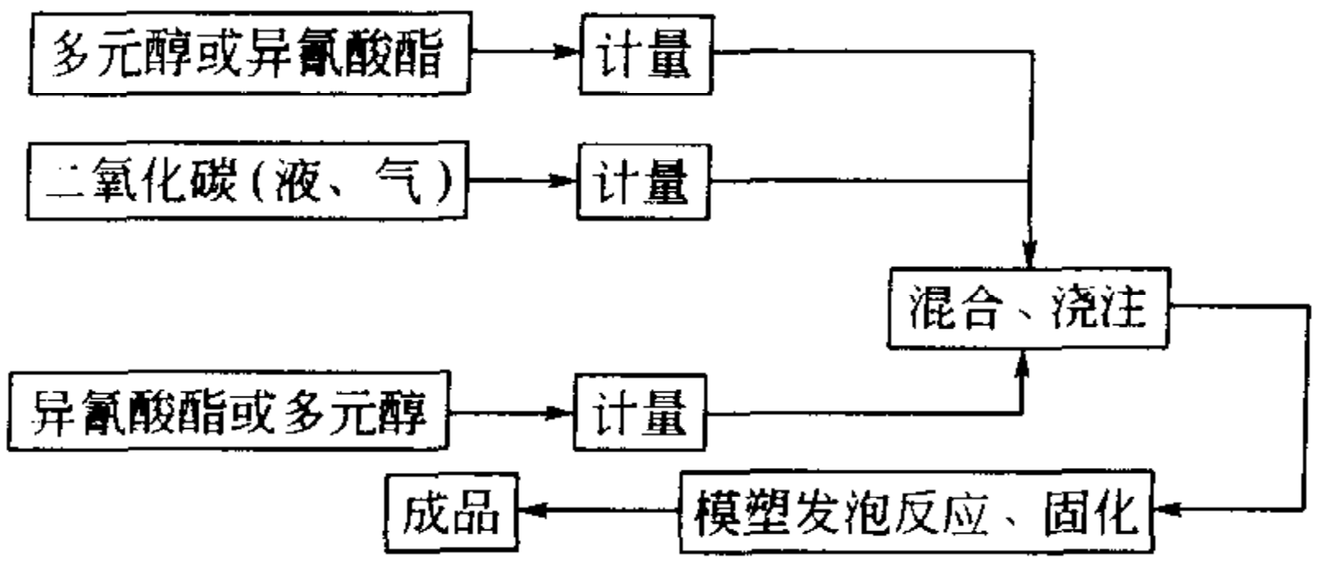


图 10-78 “在线”加工方法的工艺路线图

由于“在线”加工方法适于连续生产，以下主要介绍与“批量”加工方法工艺路线相适应的二氧化碳高压发泡模塑生产成套设备。

二氧化碳高压发泡模塑生产成套设备由二氧化碳预混系统、二氧化碳高压发泡机、二氧化碳发泡模塑生产线组成。各组成部分的构成如下。

(1) 二氧化碳预混系统　某一组分经高精度、中低压的计量泵计量进入静态混合器，并进入预混料罐循环；同时，气态二氧化碳经恒质量流量的计量单元被注入组分中。由于采用恒质量流量，所以二氧化碳的计量精度高，与温度、压力的变化无关。二氧化碳注入时间取决于预混料罐的容积、二氧化碳与组分的溶解比及二氧化碳的质量流量。静态混合器能使二氧化碳均匀地溶解在组分中，而不是粗略地混合。这不仅节约二氧化碳的耗量，还防止泡沫产生洞穴，改善模塑质量。当二氧化碳按设定比例均匀地溶解于组分原料中后，预混料罐加料阀被控制打开，将混合完毕的二氧化碳/组分的混合料送入二氧化碳高压发泡机的料罐。

二氧化碳预混系统示意见图 10-79。

(2) 二氧化碳高压发泡机　构成与有氟高压发泡机相似。

(3) 二氧化碳发泡模塑生产线　该二氧化碳发泡模塑生产线按形式可分为转台式和水平环行式。

转台式二氧化碳发泡模塑生产线（见图 10-80）和水平环行式二氧化碳发泡模塑生产线（见图 10-81）均根据原料加工工艺情况、运行速度及产量决定生产线工位数。两种形式生产线均可用于

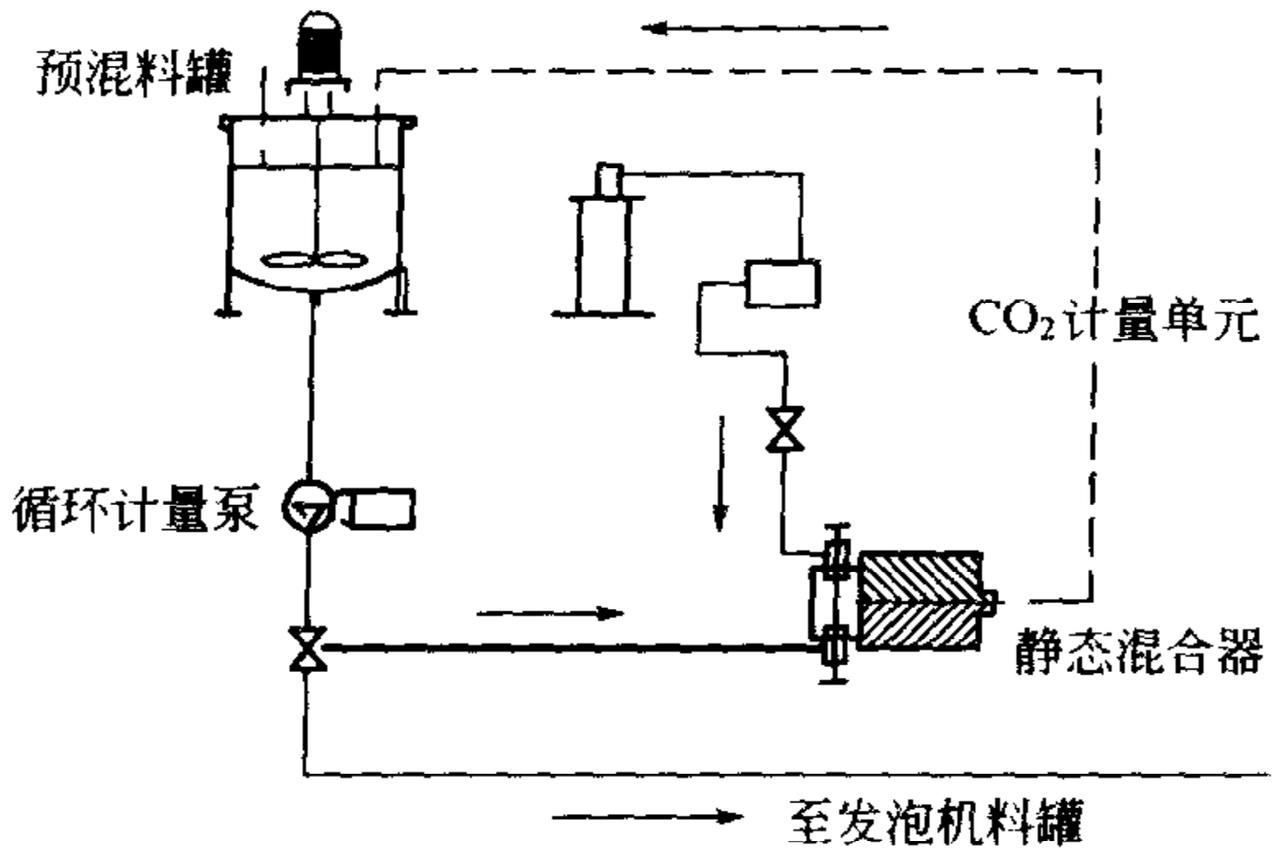


图 10-79　二氧化碳预混系统工艺流程图

聚氨酯高回弹汽车坐垫、靠垫及头枕、摩托车坐垫等的冷熟化发泡生产。转台式需要的动力配置小，节约能源；管道固定安装，不易损坏；运行成本低；适于大批量同品种生产。水平环行式方便换模具，适于小批量多品种生产。

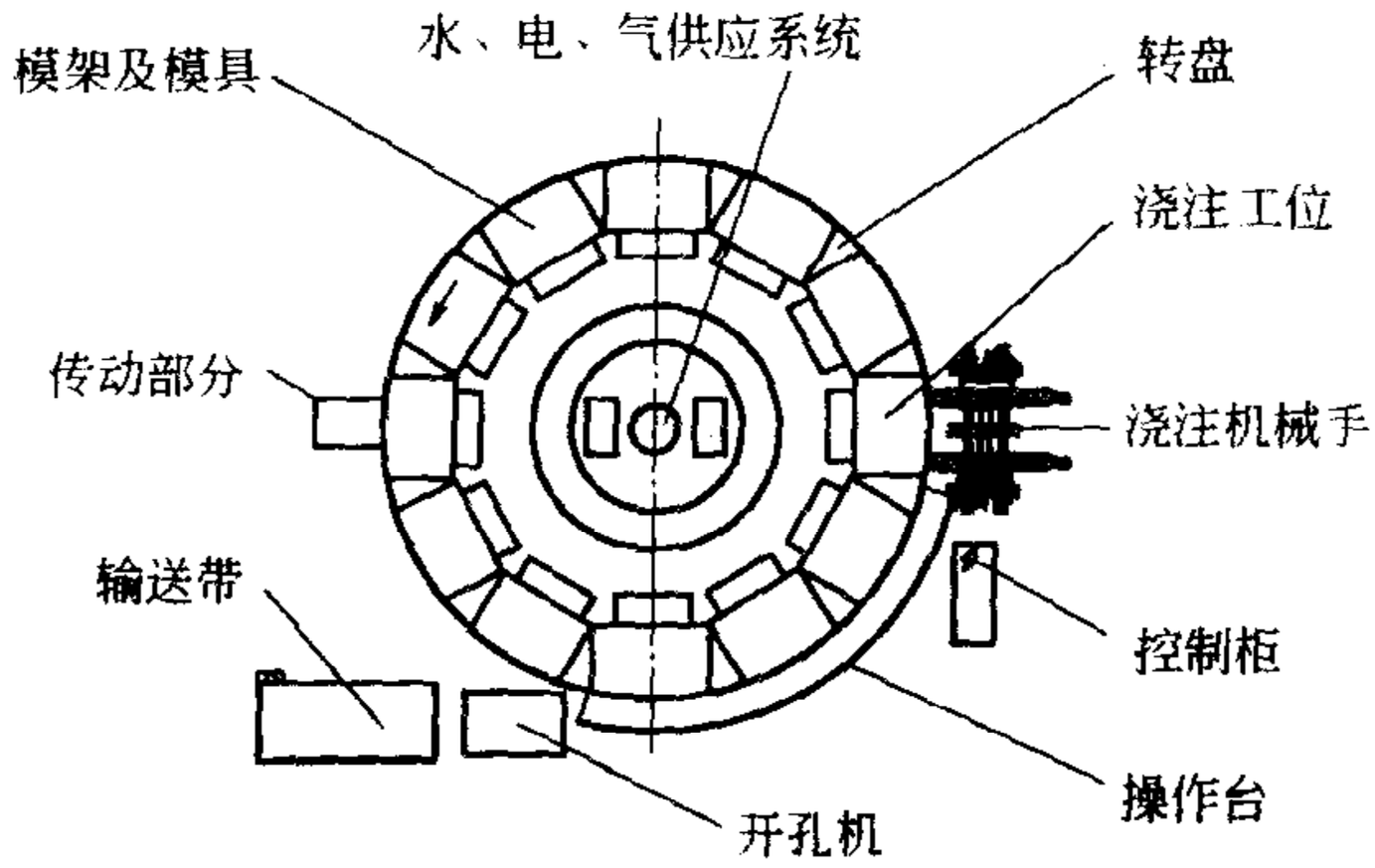


图 10-80　转台式二氧化碳发泡模塑生产线

转台、水平环形式发泡生产线均由电机驱动，按工艺需要间歇或连续运转，其上配备水、电、气、液源，安装在转台和输送车上的模架可自动进行气、液自控的开、合、锁模的动作，根据工艺需要配备单、双、多混合头，并配置机械手带动混合头进行自动识别模具的浇注。

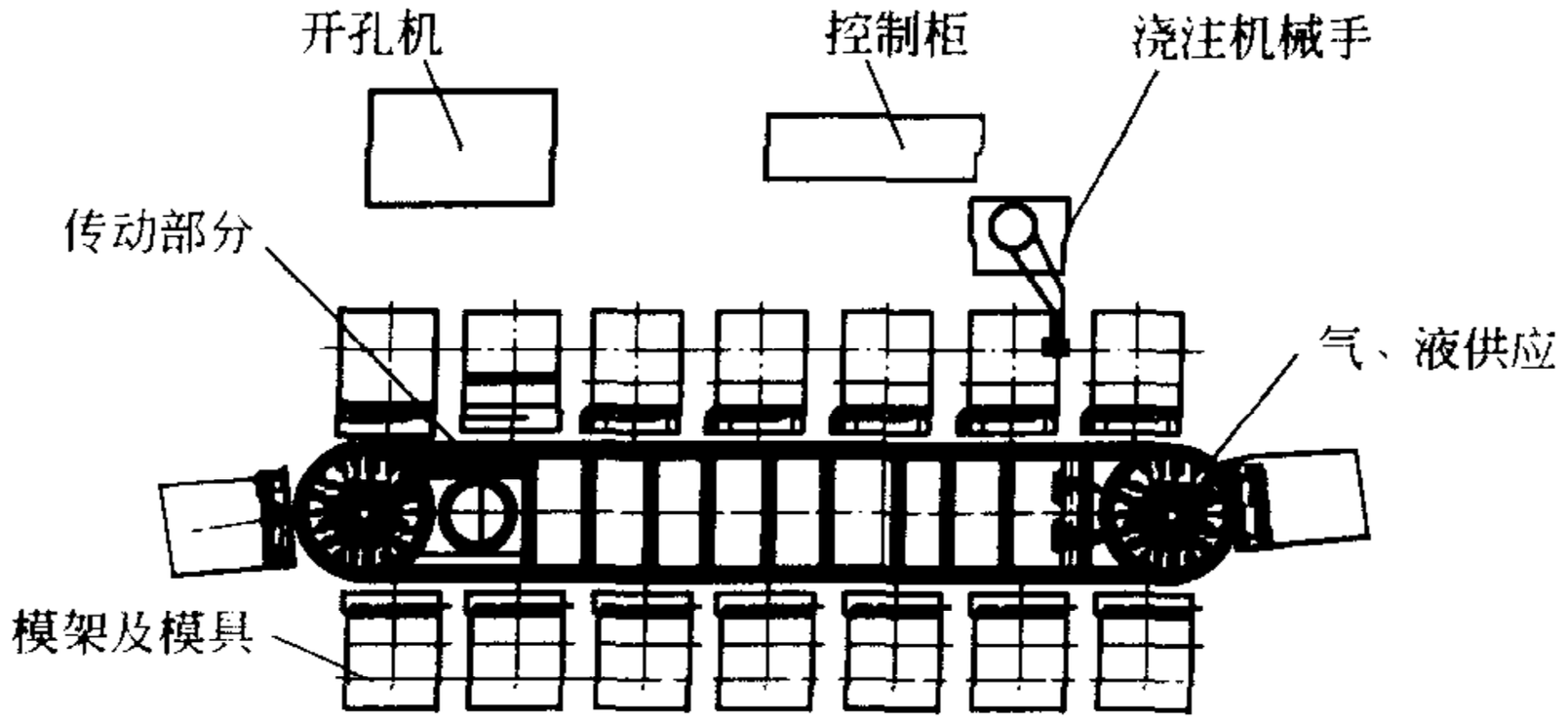


图 10-81　水平环行式二氧化碳发泡模塑生产线

10.4.5　反应注射模塑生产线

反应注射模塑（RIM）生产线具有较高的注射压力，通常都

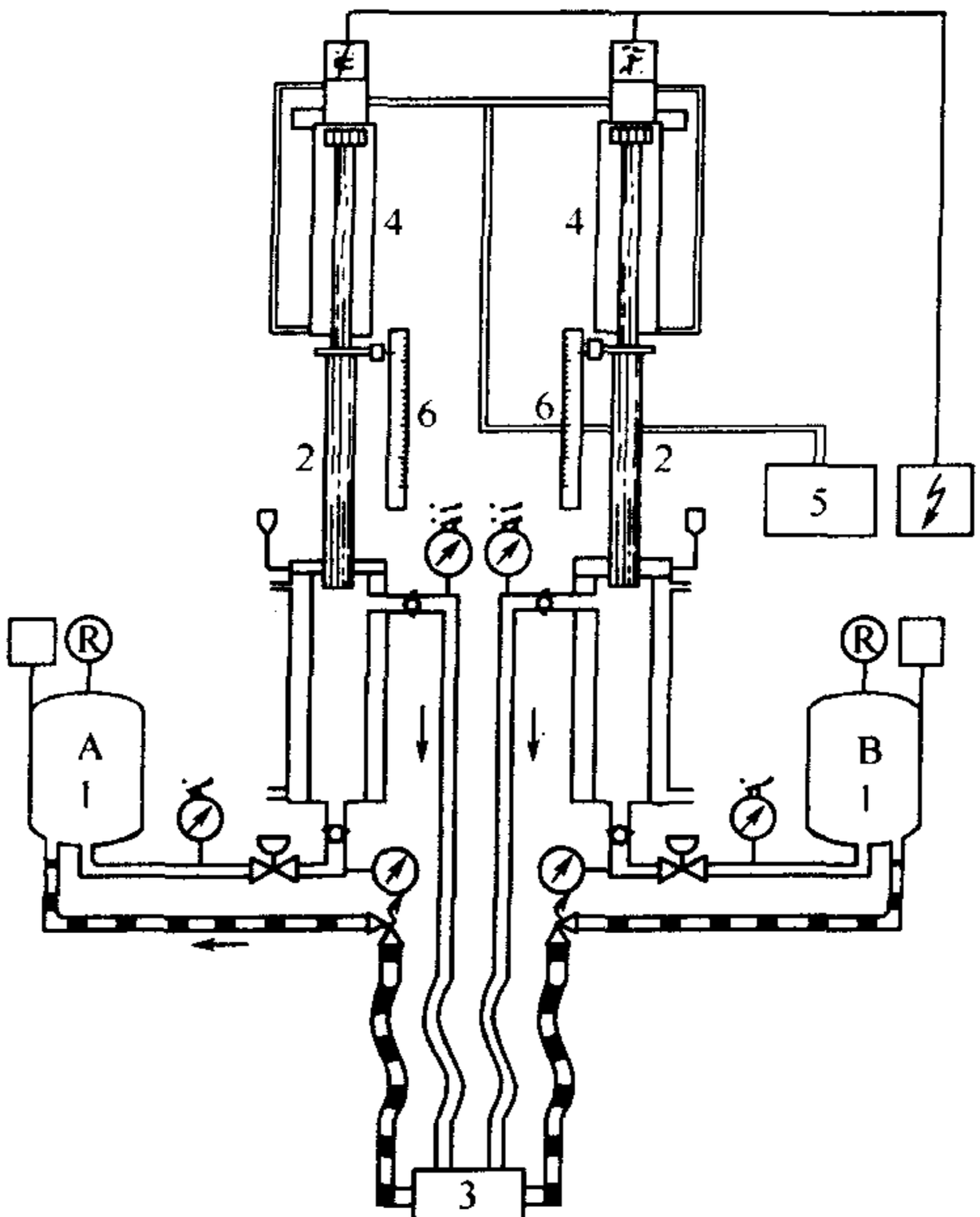


图 10-82　RIM 流程示意图

1—带温度控制器的工作槽；2—带温度控制器的计量活塞；3—混合头；4—在线性放大器之上的液压驱动器；5—附有蓄能器的液压机组；6—柱塞位移控制器

在 15～25MPa，因此，必须使用高压计量泵。对于含有大量填料的增强反应注射模塑（RRIM）体系则需采用单冲程柱塞计量泵。

RIM 流程示意见图 10-82，带有蓄能器的液压机组提供设备所需的动力。组分的计量和加料通过两个独立的单冲程柱塞计量泵进行。计量柱塞由液压活塞驱动，液压驱动器在工作时没有任何逆向作用，从而保证液压活塞与计量活塞之间不会发生滑动，使计量保持高度精确。两个柱塞的驱动器采用“电子匹配”，保证动作的完全一致和协调，确保配比的准确。

在 RIM 及 RRIM 生产过程中，注射压力高，因此多采用多混合头系统，每个模具配置一个附装 RIM 混合头，确保模具与混合头的紧密结合及每次注入量的恒定。

图 10-83 是一采用 RIM 工艺生产汽车保险杠的生产线布置示

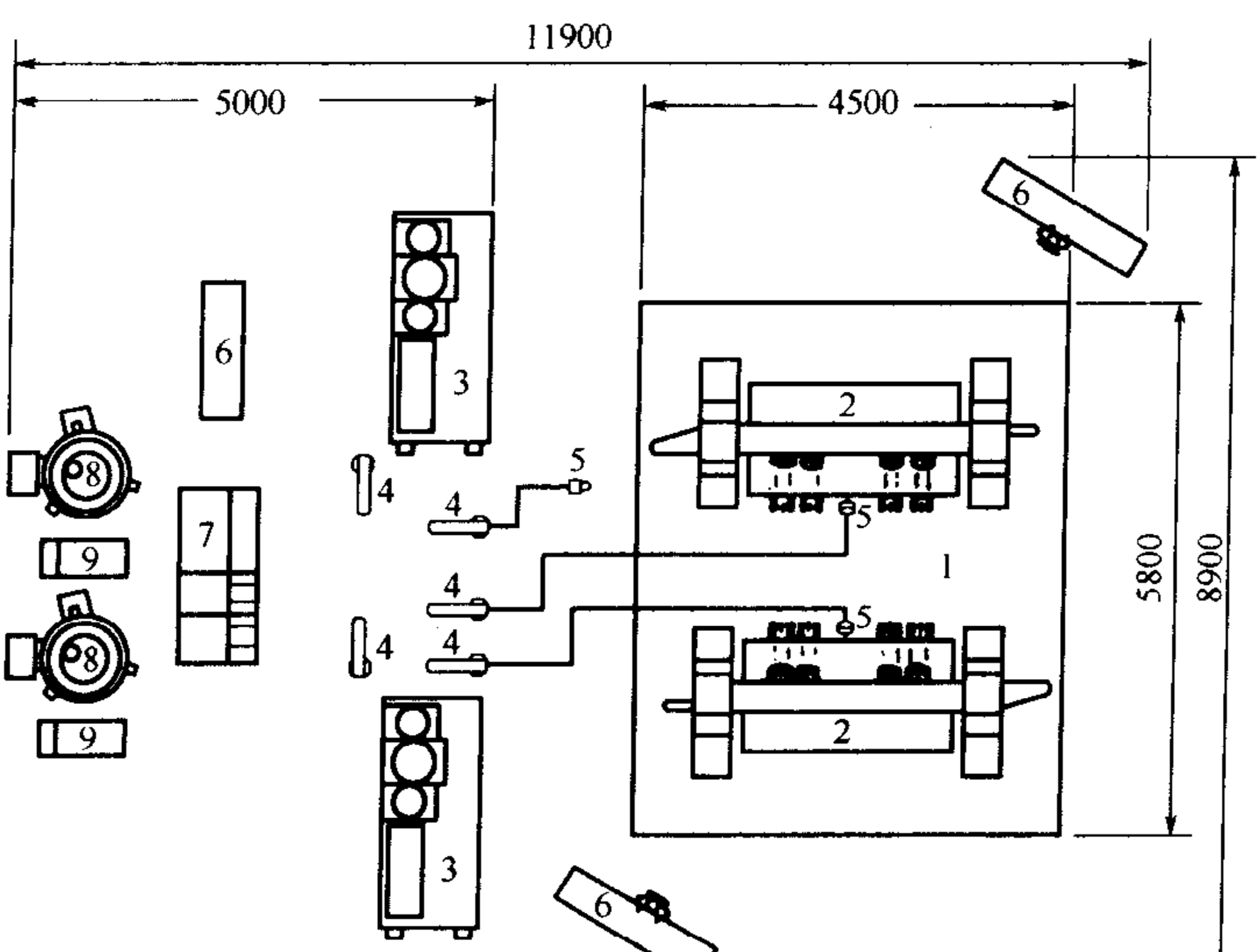


图 10-83　汽车保险杠生产线布置示意图

1—工作台；2—载模压相；3—载模压机液压机组；4—控制单元；5—混合头；6—控制柜；7—浇注机；8—工作料槽；9—温度控制装置

意图。保险杠的材料采用半硬质自结皮聚氨酯泡沫塑料，载模压机工作面板尺寸为 2300mm×1200mm，配备专用液压机组，锁紧力 1200kN，上下模板可以倾斜 45°以便于操作，自重约 14t，固定置放。采用双组分高压浇注机，多混合头系统，附装式固定混合头注射成型。

用填料增强的自结皮聚氨酯泡沫塑料，常用来制作汽车的车体部件，如挡泥板、阻流板、车尾行李罩及车门外罩板等，这就需要采用 RRIM 的工艺方法来生产。为了保证增强填料（通常为玻璃纤维）的分散均匀与稳定，玻璃纤维需先用真空吸入多元醇贮槽进行预混，经充分搅拌、分散均匀后转入气体填充槽，用特殊的气体分散搅拌器（或其它加气装置）把气体均匀地加入并分散在物料体系中，并通过密度测量装置测定体系密度，由计算机控制系统对搅拌速度及加气量进行调整，使体系的含气量稳定在一定数值内，然后再不断补充到工作料槽中，以保证注射工艺条件的稳定及注射产品的均一（其流程示意见图 10-84）。多混合头系统可以按照注射程序规定的工艺参数，逐个注射成型，满足每个制品生产的需要。图 10-85 为一双混合头系统 RRIM 制品生产装置的布置实例。

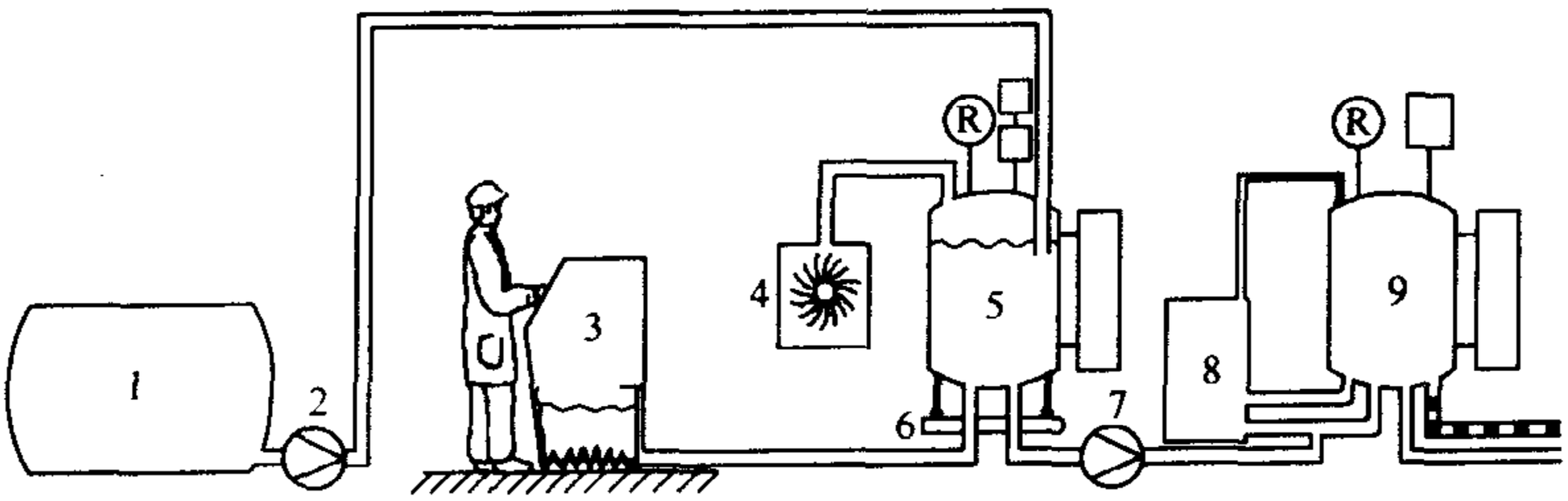


图 10-84　玻纤预混、气体填充流程示意图

1—多元醇贮槽；2—多元醇供料泵；3—玻纤负压供料柜；
4—真空抽气机；5—预混槽；6—电子秤；7—输送泵；
8—加气装置；9—可自动补料的工作料槽

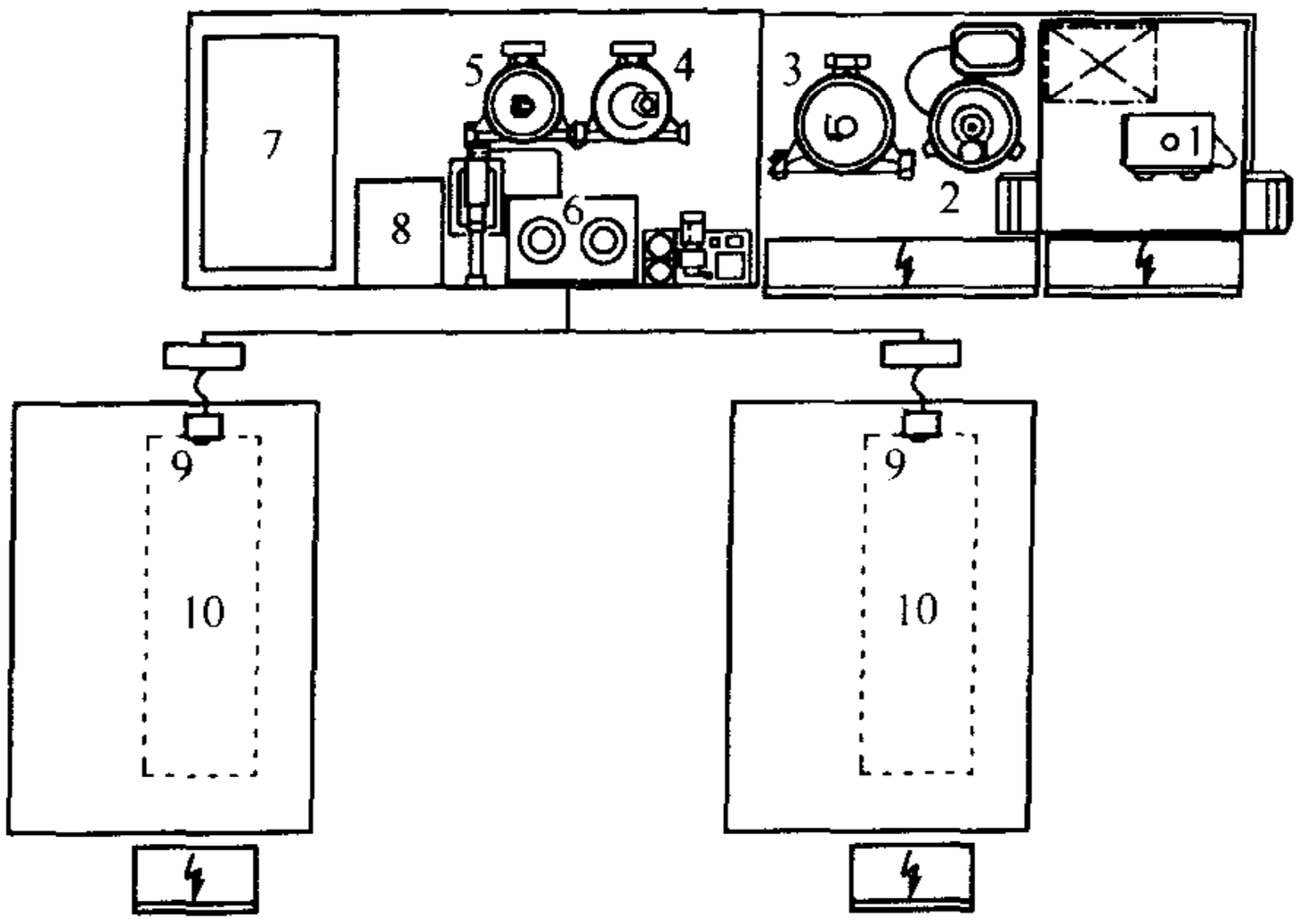


图 10-85　双压机 RRIM 生产线示意图

1—玻纤室；2—混合槽；3--缓冲贮料槽；4—工作槽 H；5—工作槽 A；
6—RIM 注射机；7—液压控制单元；8—气体填充槽；
9—混合头液压控制单元；10—RIM 压力机

10.5　夹心板材生产机械

聚氨酯夹心板材是指顶部和底部均有表面层材料的层压夹心板材，通常其中心的泡沫层为硬质聚氨酯泡沫。根据表层面材的不同，它有软面层压夹心板和硬面层压夹心板之分，上下面层也可以采用不同材质，制成复合层压板材。其生产方法主要有连续法和间歇法，下面分别对有关生产机械作简要介绍。

10.5.1　连续夹心板材生产机械

连续式硬泡夹心板材生产线通常由面料卷材展平及成型机械、聚氨酯泡沫铺涂机械、双带式板材成型输送机械、锯切机械及堆叠机械等部分组成。

10.5.1.1　双软面及双金属面夹心板材生产机械

双软面夹心板材连续生产线示意见图 10-86。软质面材可采用牛皮纸、玻璃纤维织物、薄铝板、无纺布、石棉纸、沥青纸等

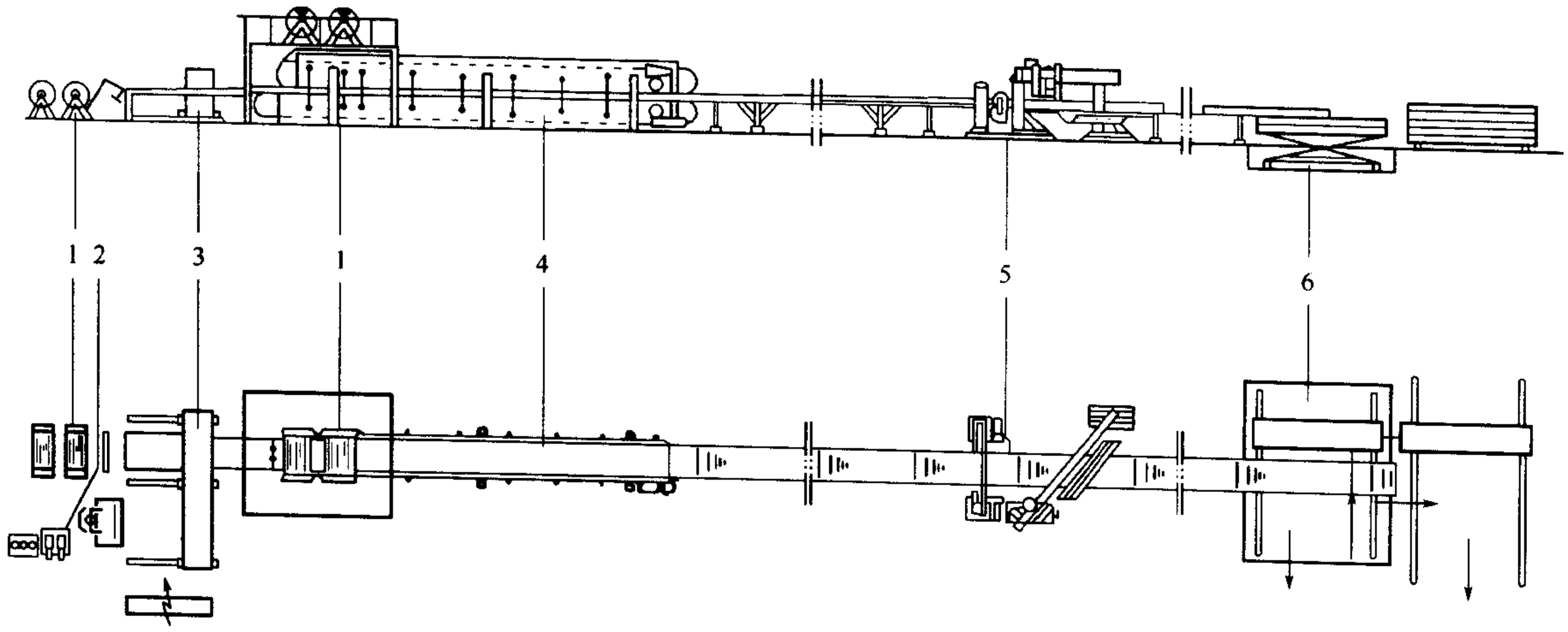


图 10-86 双软面夹心板材连续生产线示意图

1—软面卷材；2—浇注发泡机；3—具有液压往复系统的发泡门架；
4—金属板传送带层压机；5—横锯机；6—堆叠机

的卷材。发泡机可使用双组分高压或低压发泡机械。经混合头充分混合的发泡物料，通过混合头的往返横动喷涂于向前行进的底层面料上，或者由连接于混合头的缝口模头特殊喷嘴，将料液均匀地铺涂在底层面料上，随即进入带式层压成型机发泡，充满面层间空间。层压成型机（图 10-87 为意大利 Puma 公司双履带压机）采用履带式金属板传送带，为保证发泡工艺的稳定及促进泡沫体熟化，上下金属板传送带各配有一个独立的循环热风加热器(图中 10-88)，可以根据需要，以不同温度的循环热风分别加热上、下金属板。金属板具有足够的刚性，上下传送带及两侧的密封链块之间的运行速度均保持严格的同步，从而保持夹心板的高质量。泡沫体在金属板传送带中的面层间发泡定型，初步熟化冷却后，板材即可修整，并按所要求的长度由横锯机锯断，再堆叠成垛。

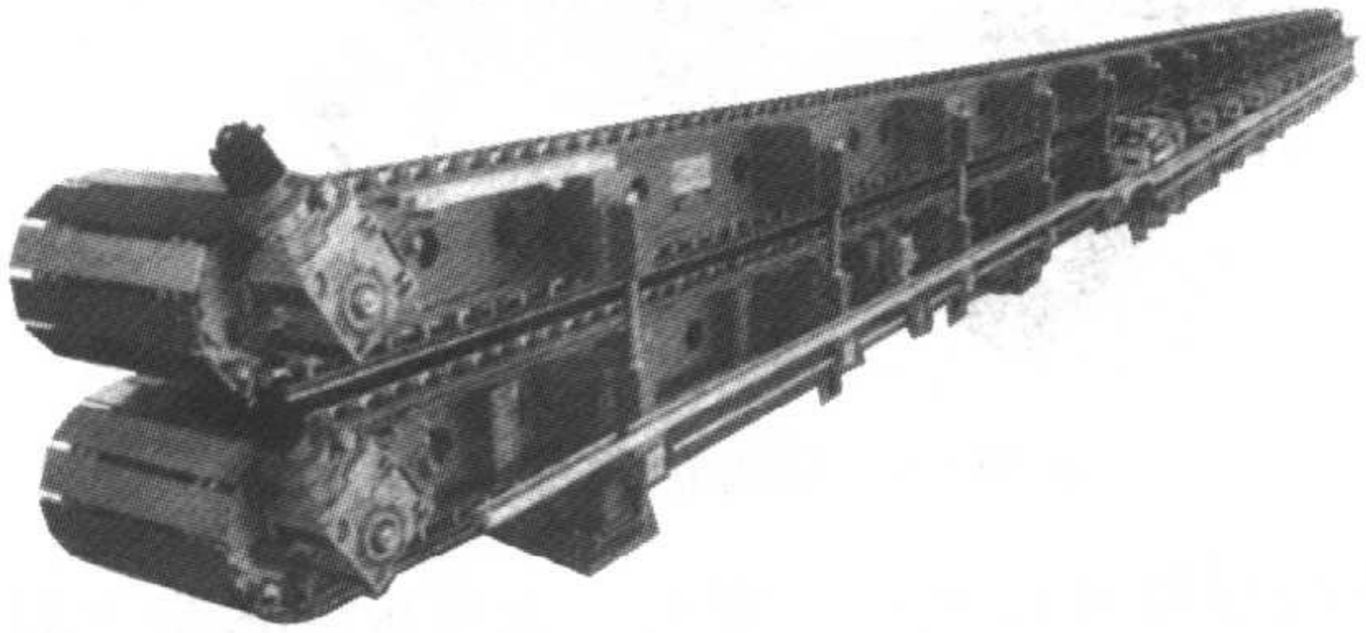


图 10-87　Puma 公司双履带连续成型机

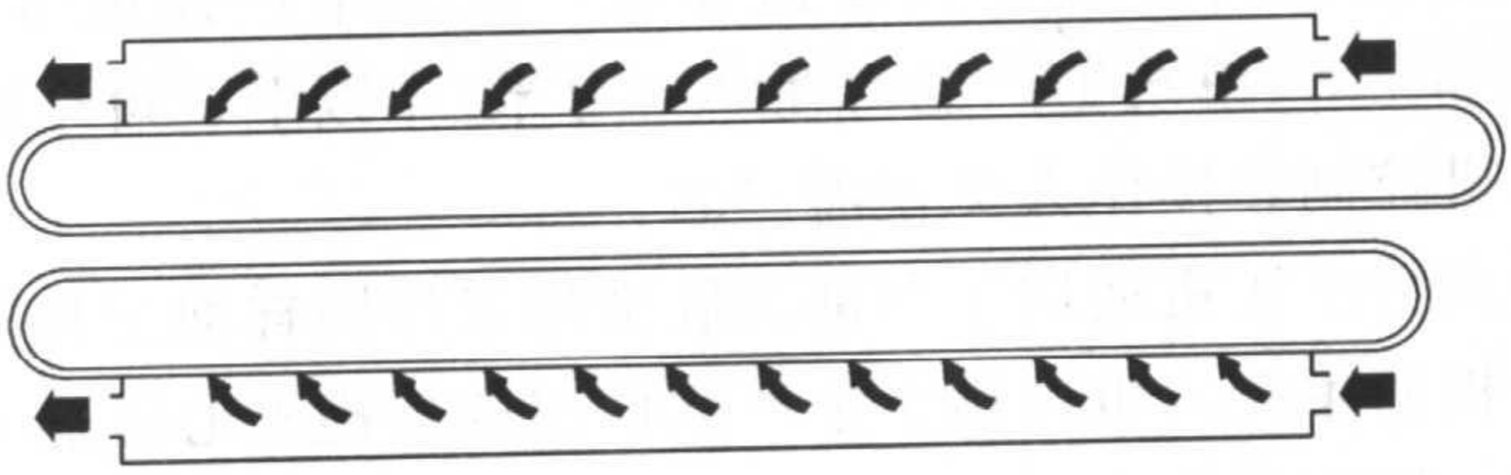


图 10-88　金属板循环热风加热示意图

刚性面材的夹心板需使用双金属面材层压机来生产。金属面

材多采用合金铝板、彩塑钢板等金属卷板，需经开卷机（图 10-89）展开、校平；然后经压型机多道轧辐，分别将上下面板轧压成所需形状，以提高金属板面及夹心板材的刚性。板的侧边，则根据板材连接或承插的需要轧压成所需形状。夹心板的裁截，可以使用两把同步锯分别锯截上、下金属面板及泡沫芯，也可使用环形带锯。最后，夹心板材由真空吸吊行车堆叠成垛。对于厚度超过 100mm 的板材，尤其是使用全水发泡体系的泡沫夹心板，在堆垛以前需要进行充分的冷却，板材可垂直放置，并保持一定间隙以利散热，冷却后再堆垛存放。双金属面夹心板材连续生产线示意见图 10-90。

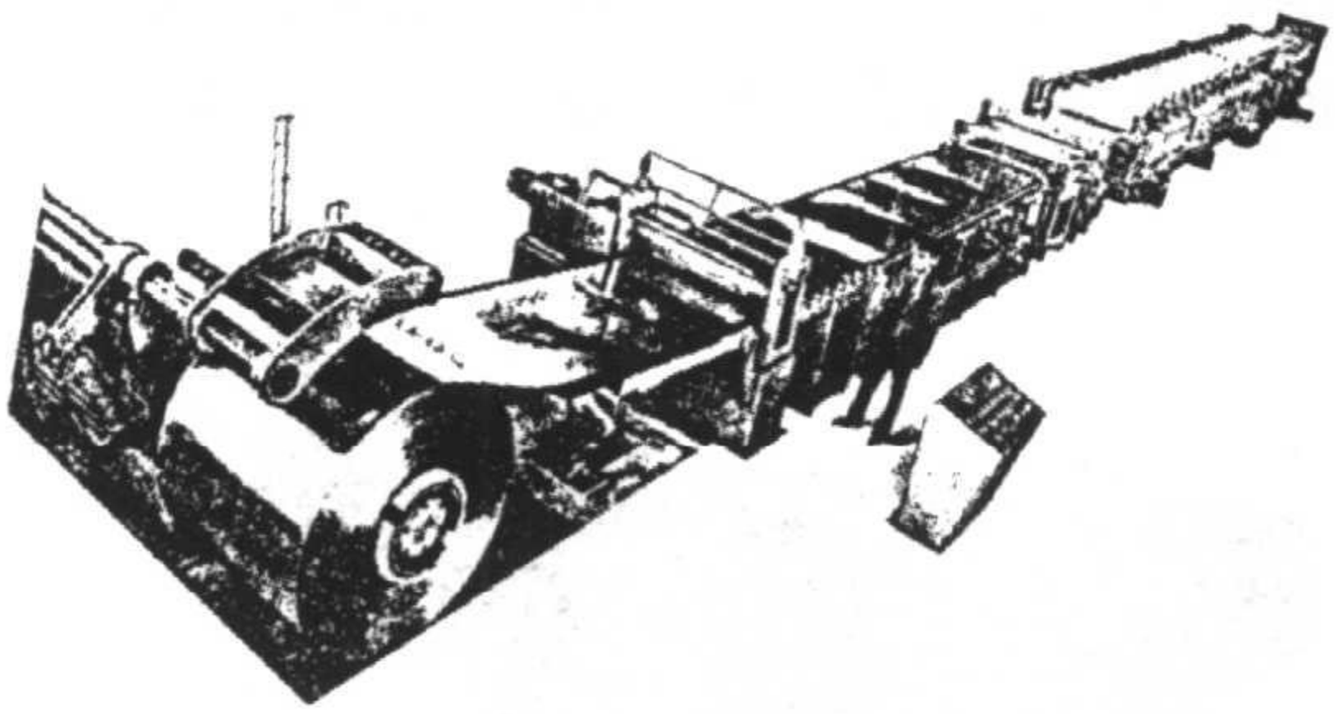


图 10-89　金属卷板展平、轧型机

夹心板的厚度可以通过改变上下金属板传送带之间的间隙距离来调整，侧边密封链块的厚度也要作相应改变。板材厚度可调范围为 20～250mm，宽度也可根据需要在 500～1300mm 间调整。目前大型的层压机金属传送带长度达 40m，最大生产速度 30m/min，产量 2160m^3/h，单线生产能力在 200 万米/年以上，可全流程实现电子计算机控制，操作人员仅需三名。

上述两种层压机适用于顶部及底部均采用同样面层材料的硬质泡沫夹心板的生产，也可用于生产软面层的软泡夹心隔热板材。

10.5.1.2　转向发泡夹心板材生产机械

这是一种将发泡混合料喷涂在顶部软质面层材料上，经过传送转向后，使泡沫材料压到底部面材上，从而制得硬泡夹心层压板的

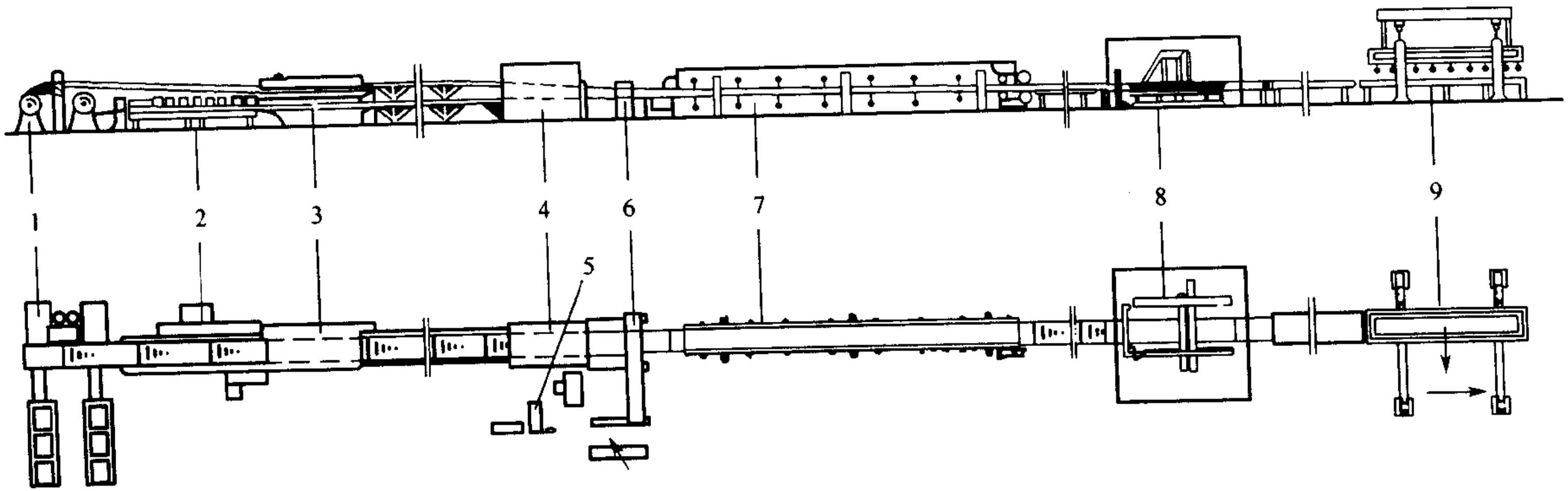


图 10-90 双金属面夹心板材连续生产线示意图

1—金属板卷；2—板材中部压型机；3—板材侧边压型机；4—预热室；5—浇注发泡机；6—配有液压往复系统的发泡门架；7—金属板传送带层压机；8—横锯机；9—真空堆叠机

生产机械，其基本工艺原理示意见图 10-91。这种生产方法的优点在于可以使聚氨酯硬泡在连续的软质顶面材料和非连续的硬质底面材料之间发泡，以生产具有硬表面的夹心材料（例如用预制金属面材-硬质泡沫芯-薄铝板制成的屋面板材）。由于反应混合物在发泡过程中要转向，因此，在转向倒转前硬质聚氨酯泡沫塑料要得到充分的反应使之具有足够大的黏度，这样在倒转后就不会滴落；同时，反应混合物要恰好在胶凝之前粘到底面材料上，为此则要对转向中的泡沫顶层进行适当冷却，保持一个较黏的表面，以保证与底面材料较好的粘接性。以上这些都限制了可能发泡的厚度。

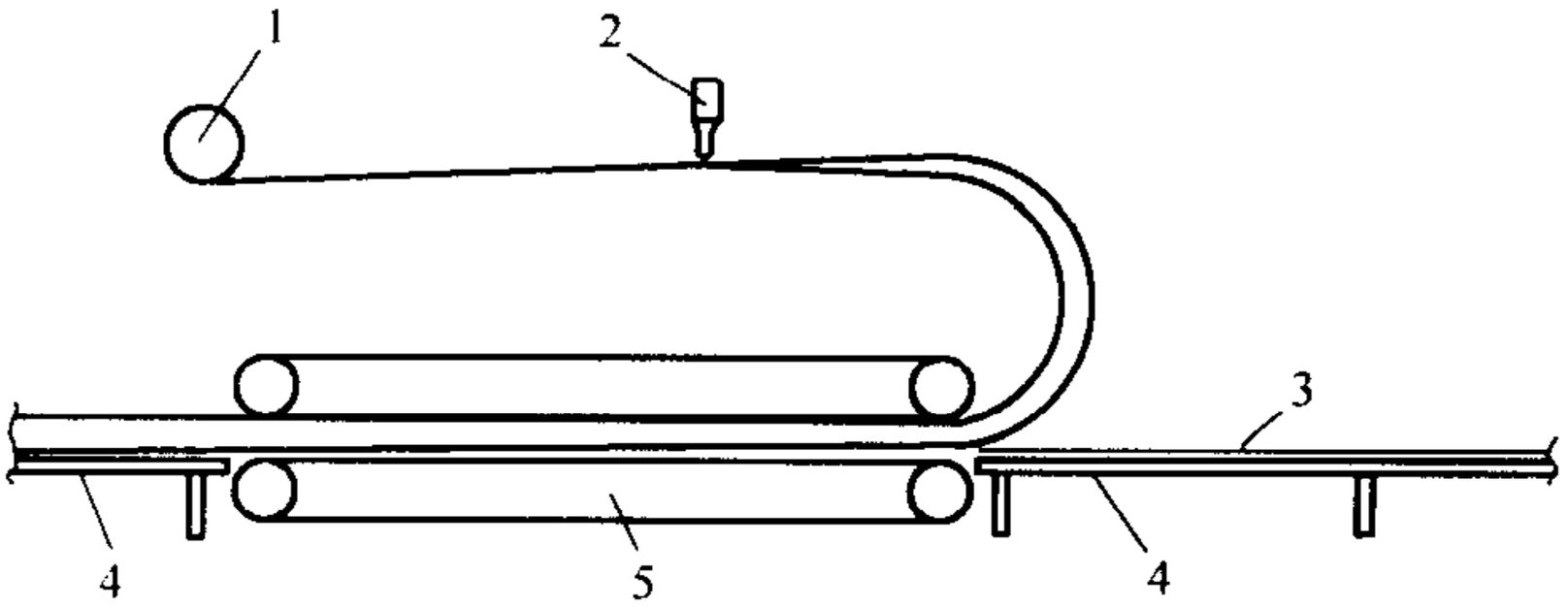


图 10-91　转向发泡层压机原理示意图

1—软面层卷材；2—混合头；3—硬面底层；4—辊子输送机；5—层压机

可以用作底面材料的硬质板材有预成型的薄钢板、石膏板、木屑板、玻纤板、石棉水泥板等各种薄板，夹心生产线必须为之配备可叠放硬质板材并能将其连续喂入输送带的装置。转向发泡层压工艺主要应用在建筑工业领域，除用来生产各种复合板材外，还可用于在墙体大型砌块上复合聚氨酯硬泡料等方面。

复合好的砌块常用在寒冷地区的内墙砌筑，泡沫隔热层处于硅石外墙和内墙砌块之间。通常砌块的尺寸是 440mm×210mm。

10.5.2　间歇夹心板材生产机械

连续层压适合于大批量生产建筑用板材，对于批量较小、尺寸规格多以及结构复杂的夹心板及复合板材则主要采用间歇法生产。使用的主要成型机为单层及多层压机，根据泡沫料液向面板间型腔

注入方法的不同，又有深管浇注和平涂之分。图 10-92 为间歇板材生产机械图。图 10-93 为间歇式多层夹心板生产线示意图。

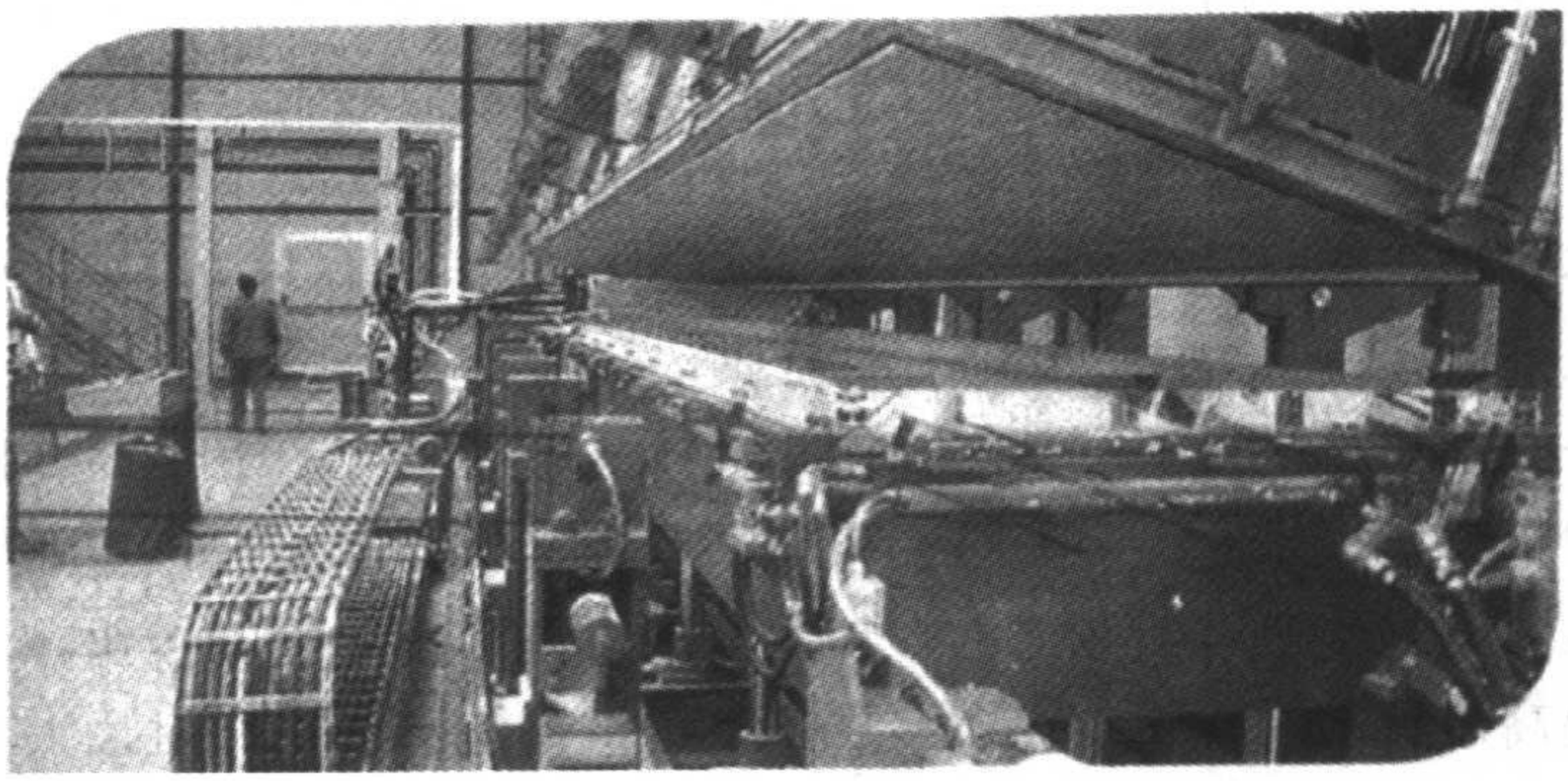


图 10-92　间歇板材生产机械

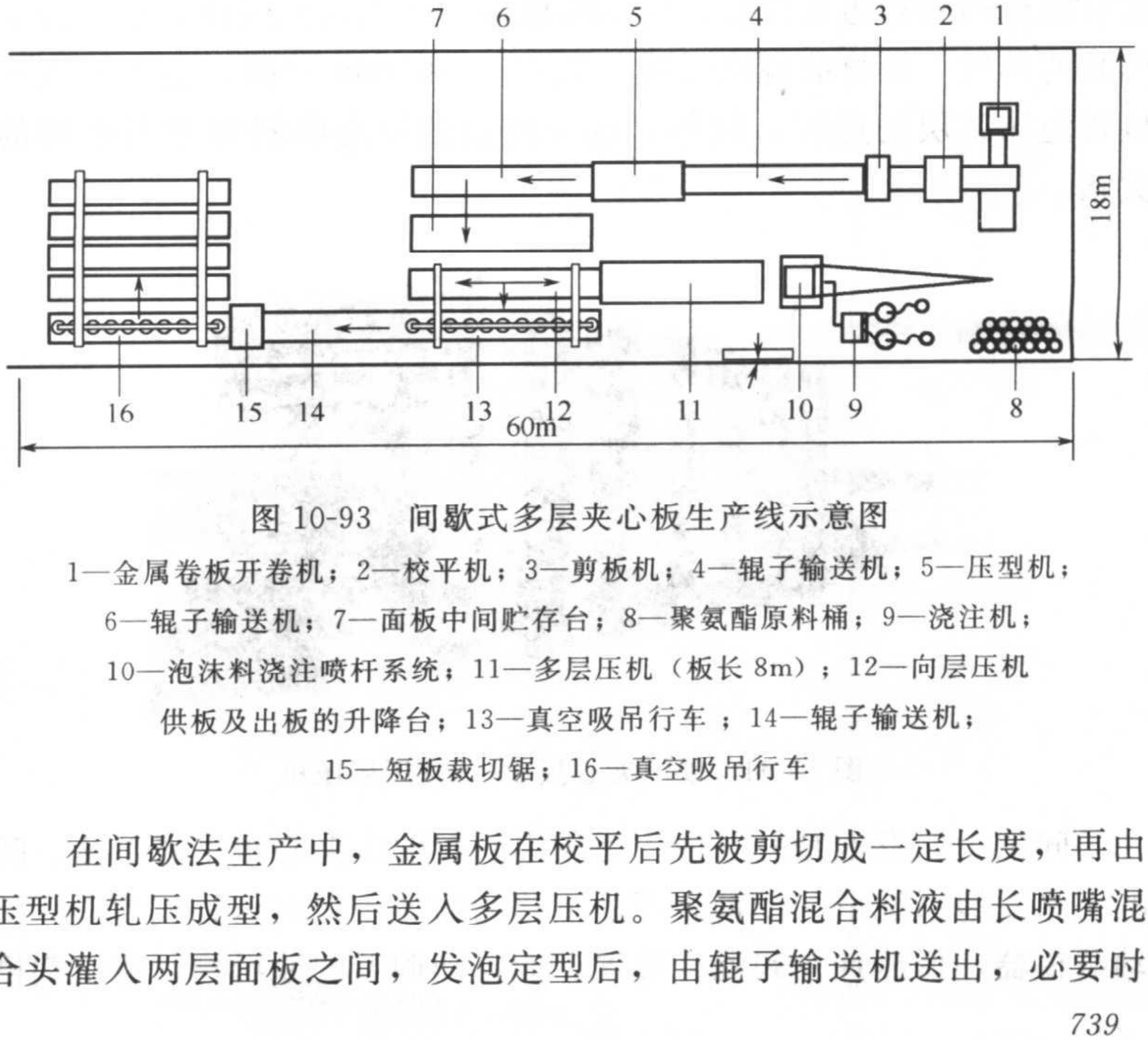


图 10-93　间歇式多层夹心板生产线示意图

1—金属卷板开卷机；2—校平机；3—剪板机；4—辊子输送机；5—压型机；6—辊子输送机；7—面板中间贮存台；8—聚氨酯原料桶；9—浇注机；10—泡沫料浇注喷杆系统；11—多层压机（板长 8m）；12—向层压机供板及出板的升降台；13—真空吸吊行车 ；14—辊子输送机；15—短板裁切锯；16—真空吸吊行车

在间歇法生产中，金属板在校平后先被剪切成一定长度，再由压型机轧压成型，然后送入多层压机。聚氨酯混合料液由长喷嘴混合头灌入两层面板之间，发泡定型后，由辊子输送机送出，必要时

还可进一步裁短，最后由真空吸吊行车将夹心板堆叠成垛。

多层压机是间歇法生产泡沫夹心层压板的主要设备，是一台大型的液压机组（图 10-94）。典型的多层压机由定压板、中间隔板、动压板、液压系统等若干单元组成，在泡沫发泡膨胀过程中，通过多个液压缸锁定动压板，保持夹心板的厚度不变。为了提高压机的工作效率，常把动压板设在压机的中间，把压机分成上下两部分，当上半部分压紧处于压制工作状态时，下半部分开启进行铺面板等准备工作，板材发泡定型完成后，动压板下降，开启上半部分把成型的板材移出层压机，并进行下一循环铺面板的准备工作，下半部分压紧后，即进行泡沫注射，如此上、下两半部分轮流作业，可大大提高压机的工作效率。用多层压机生产的泡沫夹心板材最大尺寸可达 18m×1m。由于发泡料液浇注在型模底部，发泡流动距离较长，这对生产质量完美的产品带来一定的困难。板材的厚度决定于涂有隔离剂的侧边支撑板，它不仅保持了表面层的间距，也保证了模腔的排气。板材的脱模时间一般在 5～60min 之间，主要取决于板材泡沫芯层的厚度，此外，也和使用的反应物料体系有密切的关系。

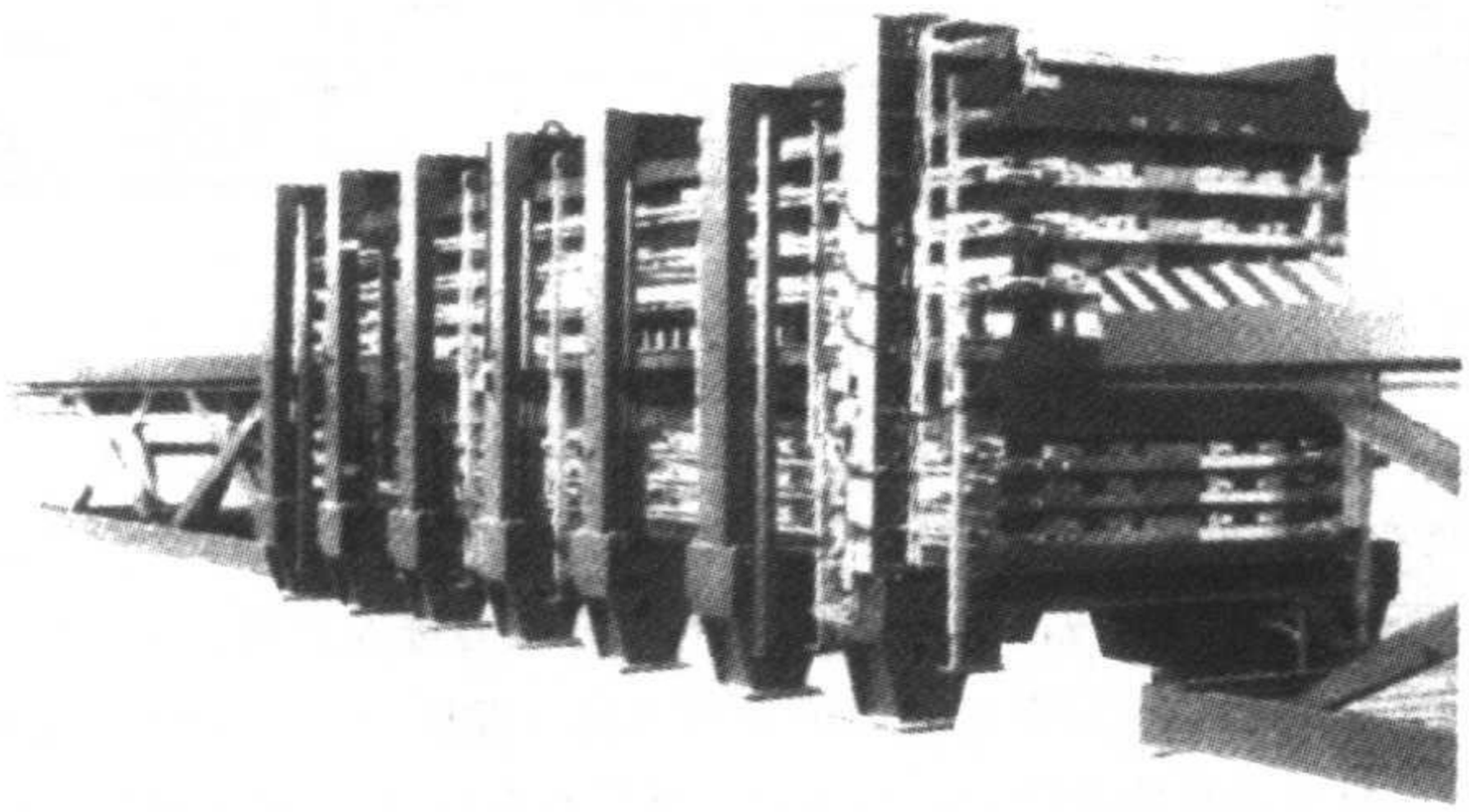


图 10-94　硬泡夹心板 3+3 液压层压机

间歇平涂发泡是另一种广泛应用的间歇法夹心板生产工艺。间歇平涂发泡系统由一个带有可上下移动的加压板的压力成型机、活动载模器、低压计量和混合装置、能自动调温的原料槽、清洗剂槽

及全套电子控制装置等组成。

生产中，装有底饰面的载模器按预选的速度进入压力成型机，混合头和罐料耙把泡沫混合物均匀地涂布在底饰面上，载模器进入压机底部即自动停下，带有顶饰面的加压板自动下降到顶饰面的位置（顶饰面用真空装置吸附在上压板上），载模器和加压板闭合，泡沫膨胀发泡，在此期间混合头和灌料在清洗槽内清洗，泡沫固化后加压板自动升起，载模器移出，泡沫夹心层压板即可被取下，开始下一个循环。在平涂发泡中，反应混合物通过粗型管均匀分布——平涂，流动距离小，泡孔的取向作用受到限定，因而制得的产品密度分布均匀，机械性能好，而且重复生产的质量稳定（见图 10-95）。

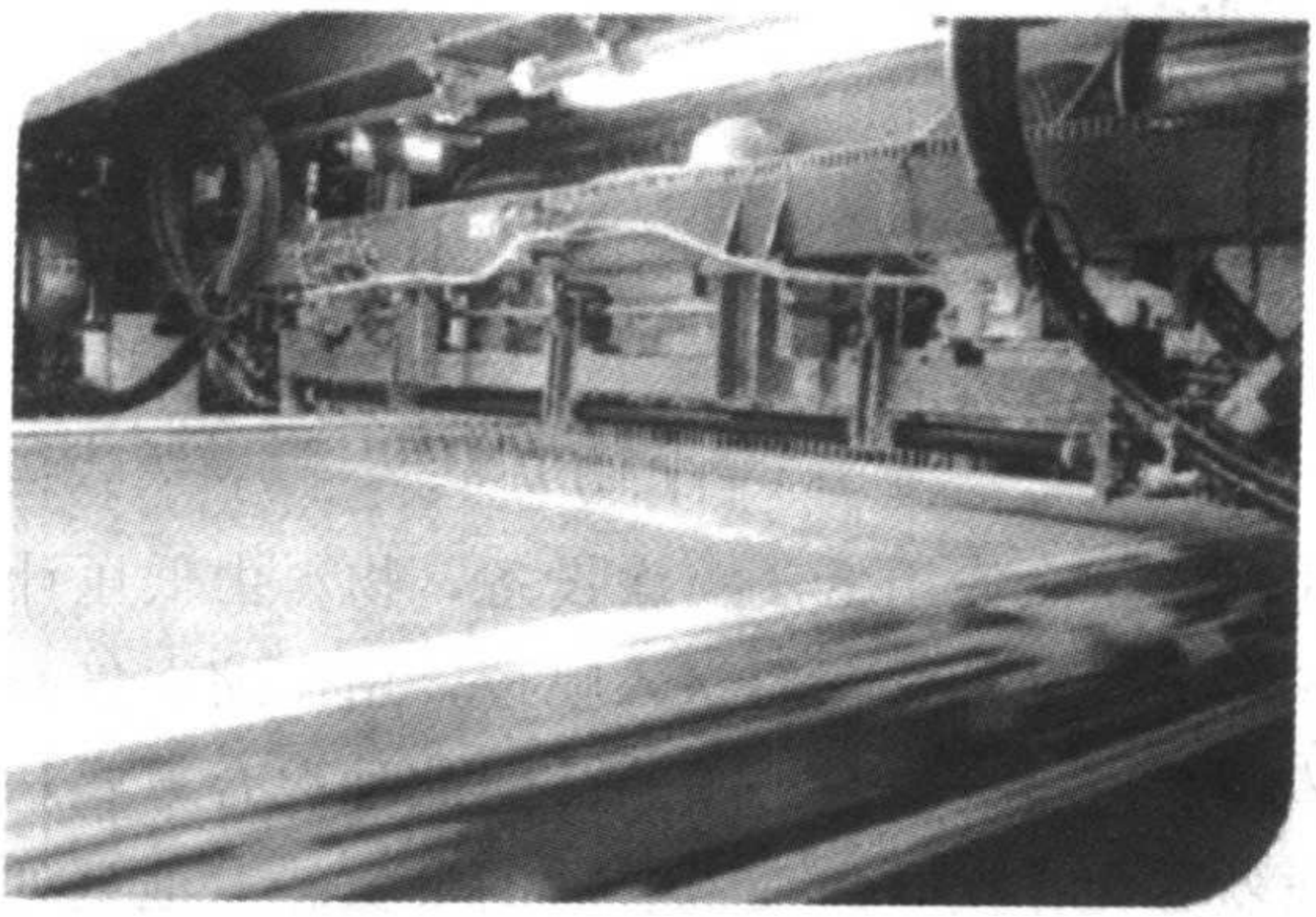


图 10-95　使用耙形管的夹心板成型机

用间歇平涂法可以使用多种面材，生产的夹心板材最大宽度为 2.5m，最大板长可达 12m，板厚在 200mm 以下，通常硬化时间在 3～12min，主要取决于泡沫板芯的厚度以及所用的物料体系。

此外，泡沫夹心板还可用粘接法生产，即从块状泡沫体上切取所需尺寸的泡沫板，然后粘贴所需面材，所需设备简单，在此不作介绍。

10.6　硬质泡沫塑料喷涂设备

喷涂是聚氨酯泡沫塑料的重要成型工艺方法之一，通常喷涂多用于硬质泡沫塑料的现场施工，现在已经广泛应用于大型冷库、屋

面建筑、速冻室、国家大型粮库、船舱冷藏舱、啤酒罐保温、墙体、冷藏车等领域（图 10-96）；在软泡方面的应用面较窄，仅限于地毯背衬泡沫层的喷涂等。喷涂设备若把喷枪改换成混合头，以风动马达或电机带动软轴为搅拌动力源，可用于现场灌注。有的喷枪只需调整喷嘴或更换喷嘴部件，即可用于泡沫灌注，因此，许多喷涂设备是喷灌两用。

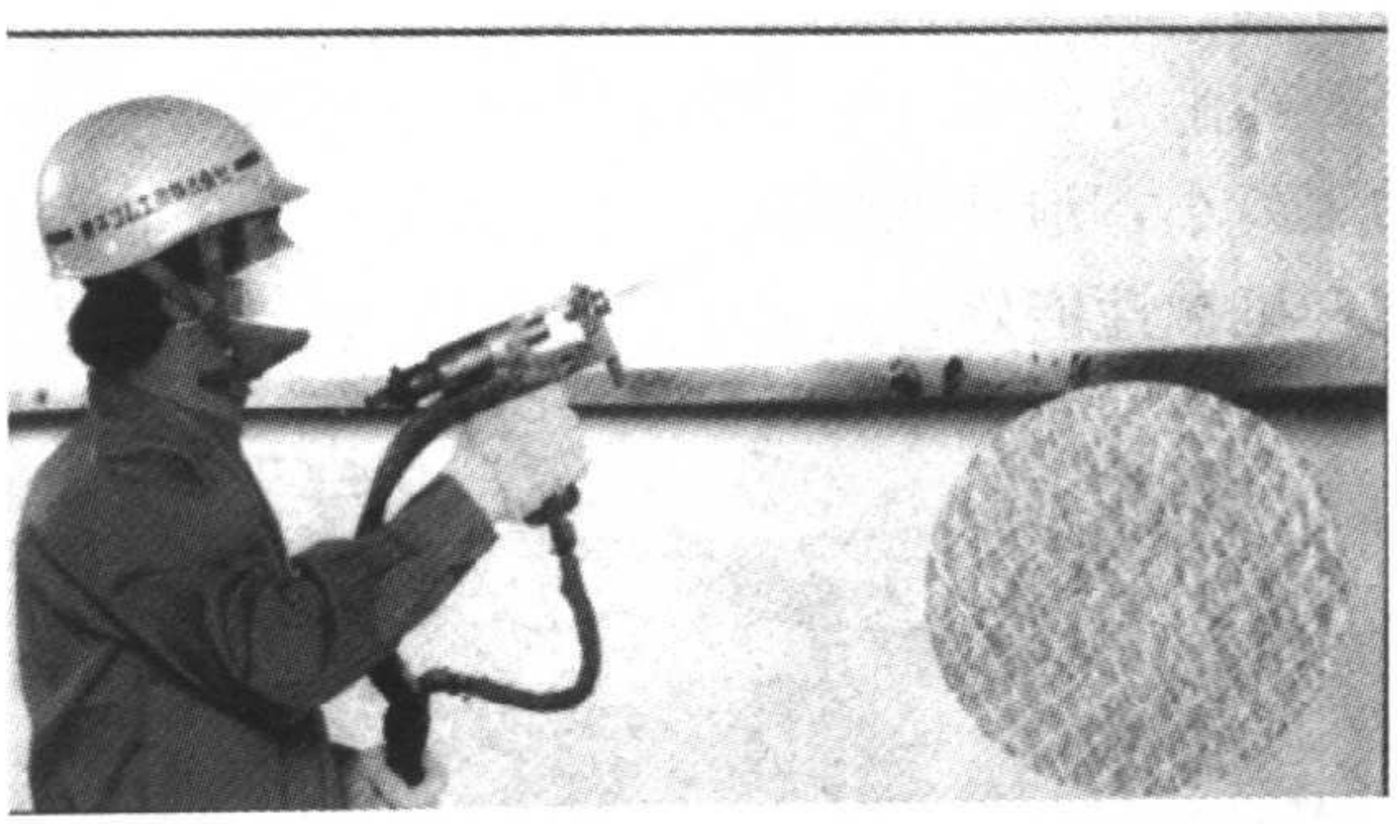


图 10-96　冷库喷涂施工

早期的泡沫喷涂使用低压喷涂设备，物料由低压计量泵（如齿轮泵、环形活塞泵等）计量后送入喷枪，用压缩空气直接将聚氨酯的两种液体原料在枪头内混合喷涂。但此种混合方式，由于大量压缩空气的强烈雾化作用，致使混合后的聚氨酯发泡到处飘扬，不仅造成材料浪费，而且由于在狭小的空间里充满细微的雾滴状物料，严重污染操作环境，危及操作人员健康。因此，低压空气喷涂已逐渐被淘汰，代之以对人体健康和环境危害较小的高压无空气喷涂发泡机。下面主要介绍高压喷涂设备。

10.6.1　高压喷涂设备的原理

聚氨酯高压喷涂设备应具备平稳的原料输送系统、准确的加热系统、可靠的增压系统、良好的喷涂雾化系统以及方便的自洁清洗系统。各个品牌的高压喷涂设备基本组成系统及工作原理是基本一样的，该套装置一般不设原料工作罐，A、B 二组分原料直接使用

原料包装桶，异氰酸酯、组合聚醚两种 A、B 原料分别经过各自柱塞泵从原料桶送至增压泵内同时增压，再到加热器内加热，然后经过加热保温长管道送至喷枪，在喷枪混合室内高速撞击混合后雾化喷出。其设备的工作原理图如图 10-97 所示。

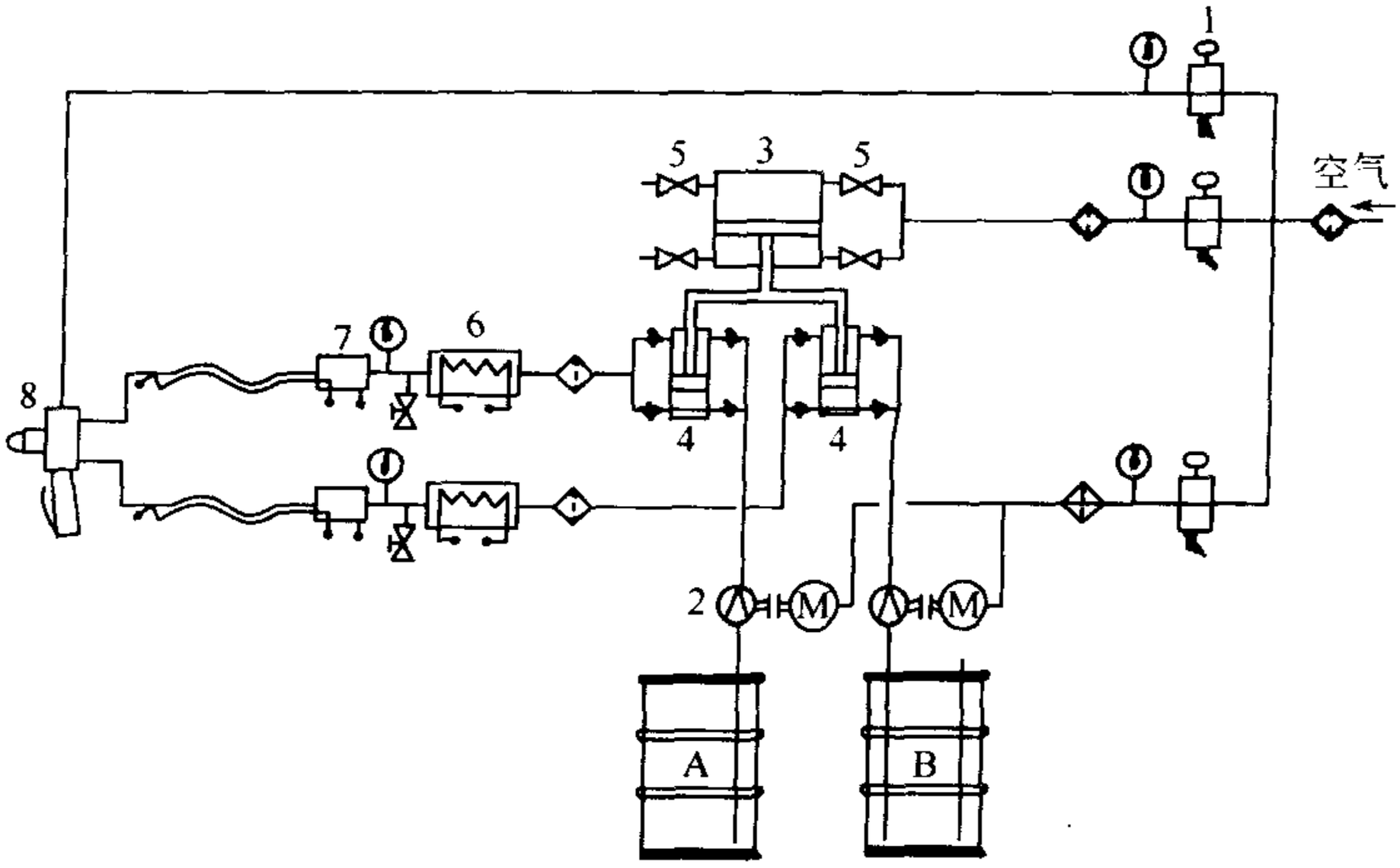


图 10-97　聚氨酯泡沫无空气喷涂流程示意图

1—调节阀；2—供料阀；3—气动柱塞；4—柱塞计量泵；5—电磁阀；6—预热器；7—保温套管；8—喷枪

10.6.2　高压喷涂设备主要构成及特点

通常，喷涂发泡设备结构紧凑，比较小巧轻便，适合现场喷涂施工。设备主要构成包括：原料抽料泵、气马达、原料计量泵、变比装置、原料加热器、电加热保温管路、喷枪和控制系统。现逐一加以简要介绍。

10.6.2.1　抽料泵

抽料泵（或称提料泵）是最常用的物料抽料系统，其作用是为主机供应充足的原料。抽料泵还必须满足双向送料等工作特点。一般喷涂设备都提供了为主机配备的气动抽料泵，既可用于 200L 工业大桶，也可用于各种小包装物料的输送。

10.6.2.2　计量系统

计量系统在喷涂设备中通常称之为主机。主机主要包括驱动系统、两个组分的计量泵、温控系统等。A、B 物料经过抽料泵抽出后进入主机进行计量、加热、加压。依靠安全可靠而动力强劲的气马达驱动，提供原材料计量泵足够的工作压力，能够输送高黏度、难以混合的原料。

计量泵（也称为增压泵、比例泵）为双活塞往复式大冲程结构，保证了物料输送的高效率，可通过较少较慢的循环就可输送大量的物料，意味着对泵体部件的磨损最小，有效保证了泵体的使用寿命。计量泵的工作压力通常在 7～13kPa，泵的排量也有系列产品可供选择，两台泵的总排料量一般在 4～11.5kg/min。

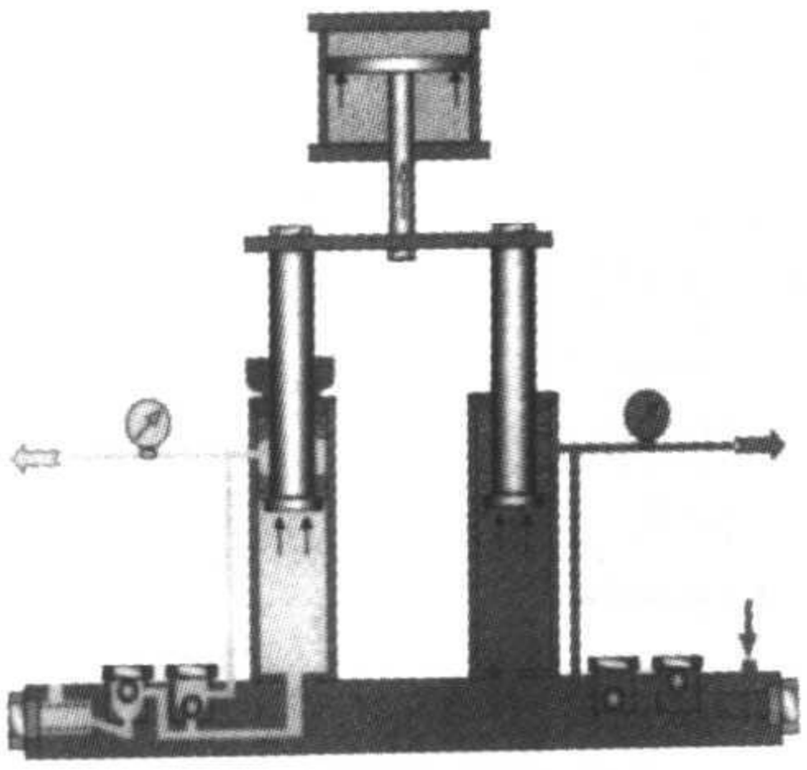


图 10-98　计量泵工作原理图

喷涂设备的计量泵必须满足如下的特点：可为物料进行精确的计量和温度控制，并为均匀混合和良好雾化产生高压，维护和保养简单易行。喷涂设备按驱动方式来分，一般有液压和气压驱动两种形式。如图 10-98 所示为 Gusmer 公司 FF-1600 设备气动计量泵工作原理图。

10.6.2.3　加热系统

原料由抽料泵（插在原料桶内）送至计量泵时，先经过一个主加热器加热，再经过缠有加热片的绝缘管道输送到喷枪混合室。主加热器和管道加热器可通过调节钮调节。为保证高速运动的高黏度物料均匀混合，主加热器必须升温高效、平稳而且完全自动化控制，把室温或经预热后抽入的物料瞬间加热到设定温度。主加热器一般经过特殊设计，可有效避免液流局部温升太高产生灼烧。一般设备都配备了 3000～7000W 左右加热单元，可最大加热温度约 60～88℃，确保即使高流量的物料也能被迅速加热并维持所需的温度，从而降低物料的黏度，满足工艺操作的要求。

加热器上分别设有过温及过压保护装置，保证了设备操作的安全性。加热器的温控控制为液晶显示/数字按键式闭路控制，使控温操作更加简便快捷并增加了电器安全性，精确的温控装置确保了原料达到适宜的黏度。

为了方便施工，通常在主加热器与喷枪之间配备有长管。物料经主加热器加热升温后，流进长管输送。长管的长度可随用户的需要而定，一般在10～100m。为了防止主加热器加热后的物料在流经长管时冷却，长管一般具有保温和温度补偿功能。通过变压器调节电压，可使不同长度的长管获得相应的加热功率。

10.6.2.4　喷枪

喷枪是喷涂发泡机的关键部件之一。各设备生产商都将专用喷枪的设计作为开发的重点，设计制造出各种新式的喷枪，并多已申请专利。例如Gusmer公司的GAP枪和GX-7枪，Glas-Craft公司的Probler枪，Binks公司的Purge Maste枪，Graco公司的Foam-Cat喷枪。

喷枪通常由物料管、气管、混合室及喷嘴、带手柄及气压扳手的枪身等若干部分组成。具有一定压力的原料进入喷枪内和混合室时，由于细长孔的节流作用，流速变得很大。混合室很小，物料由于高速撞击及剧烈地剪切旋转，混合很充分。高速运动的物料在喷枪口形成浓细雾状小滴，均匀地喷涂在被施工的构件上。在多元醇及异氰酸酯组分的进料管上装有单向阀，可防止物料倒流。喷枪的散布方式分为圆喷、平喷和灌注三种形式，取决于所选的混合头和转换器，混合头及喷嘴可根据喷涂需要选择圆喷及平喷部件，平喷混合头可使喷出的物料呈扁平形分布，能更精确地控制喷涂位置，尤其适合于在建筑行业中的两壁之间的喷涂。输出量则取决于所选用的混合头的大小，一般有多种规格供客户选用。图10-99为Gusmer公司生产

图10-99　Gusmer公司的GAP喷枪图

的 GAP 枪，它是气净式喷枪，该枪重 1.06kg，物料输出量 1.4～18kg/min，最大工作压力 20.9MPa，气源压力 0.7～0.9MPa。

10.6.2.5　变比装置

大多数喷涂设备的两个组分使用两台相同大小的柱塞计量泵，配比 1∶1，这就限定了可供选择的物料体系，可变配比喷涂计量系统较好的解决了柱塞计量泵的比例调节问题。为了适应新型聚氨酯发泡剂对比例调节的要求，各设备厂家都专门开发了新型变比系列设备，增加了比例调节连杆机构的变比装置。如图 10-100 所示。

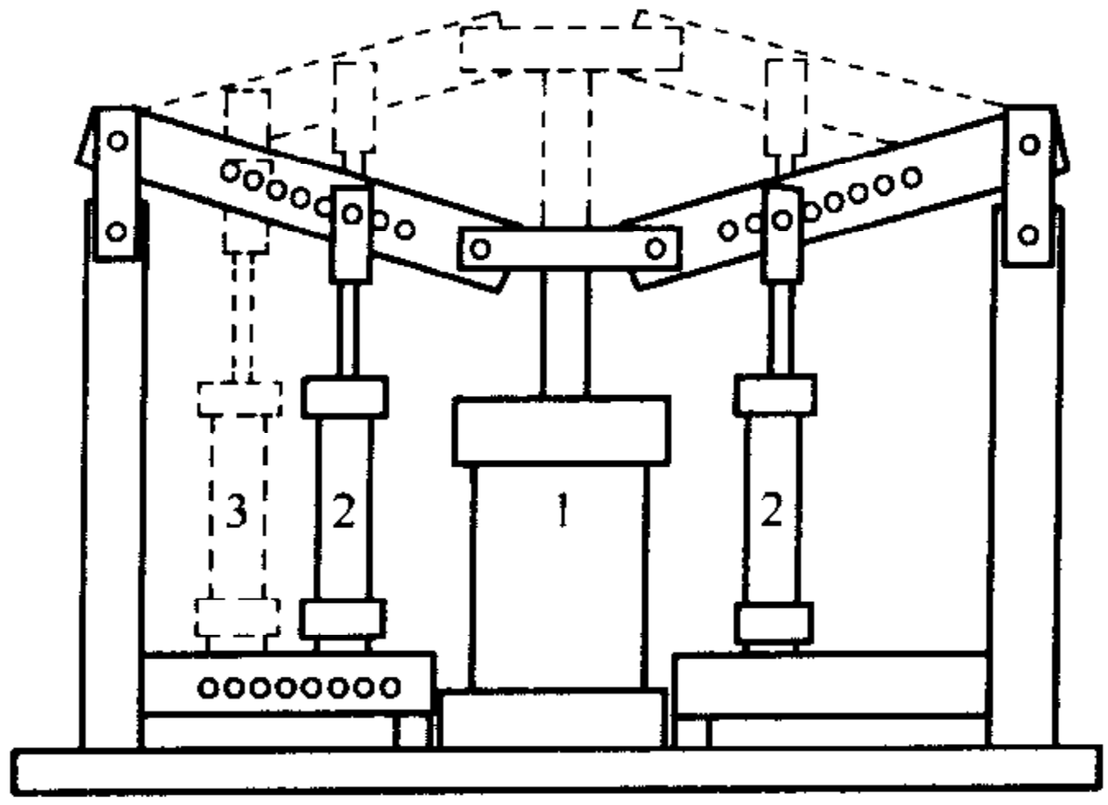


图 10-100　喷涂设备的变比系统

气动柱塞通过连杆带动两台柱塞计量泵，连杆上不同距离的定位孔决定了柱塞计量泵的工作行程，将柱塞计量泵安装在不同的定位孔中，即具有不同的工作行程，也即具有不同的输料量。因此调整 A、B 组分计量泵的安装位置，就可获得不同的排料总量及两组分不同配比的多种组合。通过将两个计量泵定位于不同的刻度定位孔来调节泵的冲程再结合不同规格泵的组合，客户可以很方便的得到任何所需要的比例范围，拓宽了比例调节功能。常用比例调节范围为 1∶1～1∶3。

10.7　泡沫边废料的再生机械

软泡沫塑料在块料切割加工及模塑成型过程中产生的边角料及不合格品，以及废旧泡沫制品的回收利用是涉及到资源再生及环境

保护的大问题，除可采用裂解等化学回收法外，物理粉碎后直接利用，是最有效也是最简单可行的再生利用方法。

目前工业上采用的物理再生利用主要有两条工艺路线：一是粉碎粘接，即将边角废料经粉碎机粉碎后，在转鼓上喷上适量的黏合剂并搅拌均匀，然后送到模具内热压成再生泡沫块料，如有需要还可进行二次切割加工；二是填充再生，即将废旧泡沫制品经初步粉碎后研磨成粉，再将粉末与多元醇混合直接生产填充聚氨酯泡沫块料。填充再生使利用废旧制品、尤其是回收利用报废的汽车用各类聚氨酯泡沫制品成为可能，真正实现了聚氨酯泡沫塑料的全循环再生利用。

相应于边废料及废旧制品的再生利用工艺，各自有相应的专用设备。

10.7.1 粘接机械

边角泡沫的粘接机械主要有粉碎机、混合鼓压机及热压模具等。

泡沫粉碎机大体分成两种类型，一种是利用转动的尖钉将泡沫料撕碎，另一种是旋转的刀具将泡沫料切碎成一定大小的碎屑，两种机器都通过筛网的粗细控制泡沫料的粉碎程度。通常碎屑尺寸在5～25mm，这要根据粘接复制品的用途来选定。一般来说，屑料越粗大，再粘接的泡沫塑料就越软，密度低，但较不均匀；屑料越细小，得到的复制泡沫塑料就越密实均匀，在相同的压缩程度下，密度会随屑料的细度而提高。泡沫碎屑用鼓风机送入贮料斗或直接送入混合鼓。

混合鼓是一个水平放置的圆形桶状容器，中间配有一个桨式或螺带式搅拌器，一般可容 50～100kg 碎屑料。搅拌器的搅拌方向可根据需要随时改变，搅拌器底部有一个配有盖板的出口，进料口一般开在桶身上方，在桶身中部或两侧配有一个或两个喷枪，用压缩空气将胶黏剂喷入碎屑料，并搅拌混合均匀。

块料箱式成型模可用木板或增强的多孔板制成，它至少应可把

两侧移去打开，以利出料。箱模也可使用标准组件，并配以相应尺寸的盖板，适合不同尺寸产品生产的需要。箱模的尺寸通常不超过2100mm×2100mm×1400mm。箱模在充入拌有胶黏剂的泡沫碎屑后，需用压机压实，压缩程度根据所需产品密度决定。为加速固化，通常在底部通入蒸汽加热，或将压实后的模具置入加热室固化。熟化时间在0.5～6h之间。熟化后的泡沫粘接块料可以进行各种切割加工，生产所需的最终产品。

拌有胶黏剂的泡沫碎屑也直接加入各种成型模具，经热压后制成各种复制的泡沫模塑制品，用于包装、坐垫等方面。

粘接复制的软泡沫塑料密度大、弹性好，尤其具有较高的承载性能及机械强度，可以满足某些场合下的特殊需要，价格也比较便宜，在有些方面甚至是“新鲜”泡沫塑料所无法做到的。

10.7.2 填充再生机械

填充再生的工艺过程如图10-101所示。

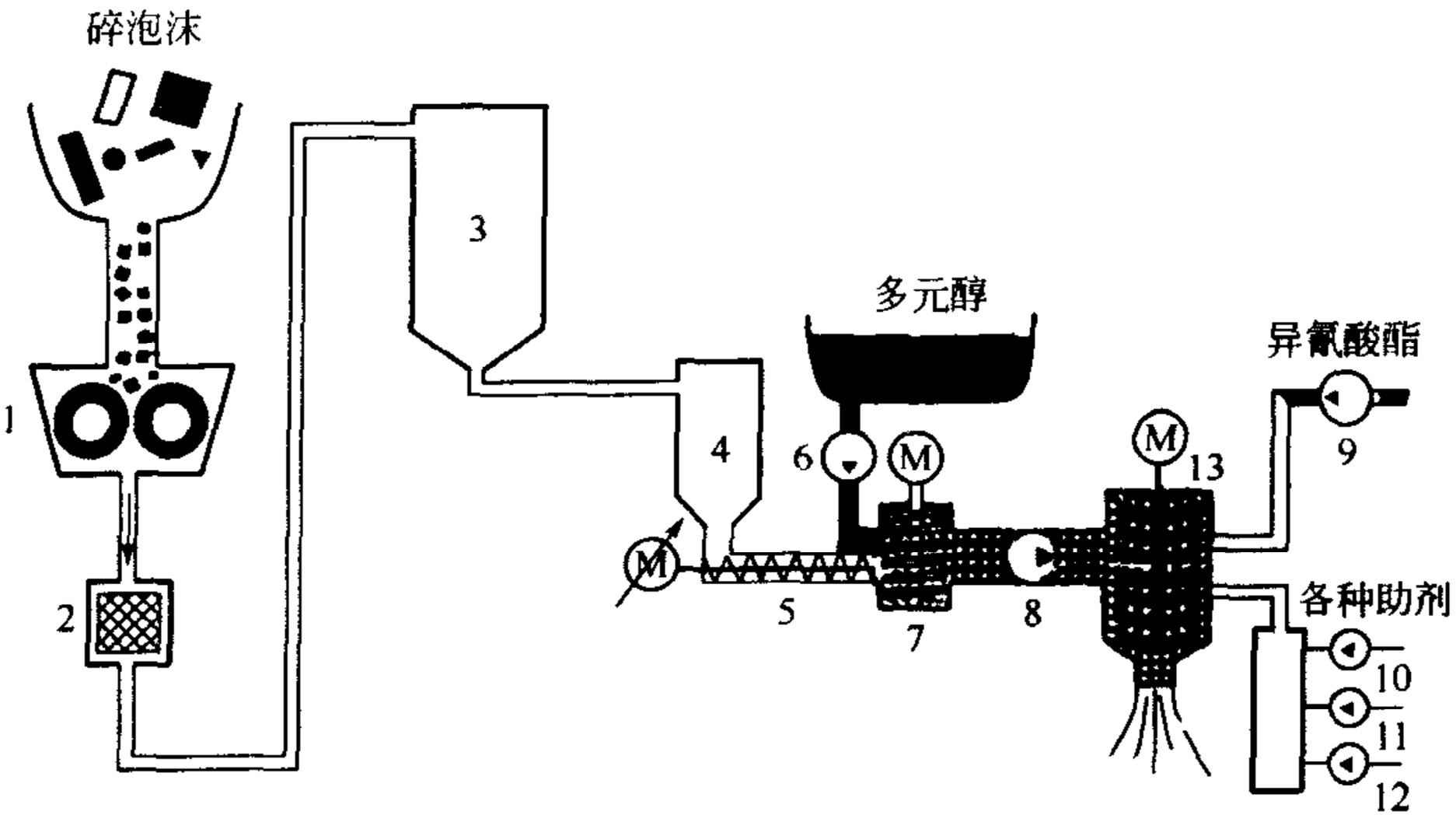


图10-101 填充再生流程示意图

1—泡沫塑料研磨辊；2—筛分机；3，4—粉末料斗；5—螺旋定量加料器；6—多元醇计量泵；7—预混器；8—混合料计量泵；9—异氰酸酯计量泵；10，11，12—助剂计量泵；13—混合头

经粉碎的泡沫碎料送入双辊研磨机，两个辊子以不同的速度和相反的方向转动，把泡沫送入辊隙之间，通过辊面碾压及速度差的剪切把泡沫塑料研碎，直至成为颗粒尺寸小于 0.2mm 的粉末，通常要经过数次研磨才能达到以上细度。双辊研磨机的生产能力为 300kg/h。

螺旋定量加料器也是流程中的重要设备，在连续块料生产过程中要始终保证计量的准确，粉末的加入量可达 30%。聚醚多元醇和粉末在预混器中混合均匀后，由计量泵送入混合头与异氰酸酯及各种助剂混合，发泡成为泡沫块料。

填充再生泡沫料使用的填料是完全的聚氨酯粉末，它在以后的泡沫塑料生产中完全被结合进泡孔骨架中，赋予泡沫体以新的性能。

第 11 章　聚氨酯化学与工艺中的若干计算

11.1　概　　述

聚氨酯是当今世界上发展速度较快的合成材料之一。由于它可以从原料一步合成聚合物，而且聚合物的性能又可以直接通过改变原料规格、组成配比，进行人为地调节。为此，聚氨酯树脂可以应用到高分子合成材料的各个领域：塑料、橡胶、涂料、胶黏剂、纤维、合成革、薄膜、铺装材料以及防水堵漏材料等。

正因为聚氨酯的性能直接受原料配比影响，如何正确地应用高分子合成原理，建立简便的计算公式，对提高聚氨酯产品质量，促进其发展是有一定现实意义的。

在工业上，正确地配制原料、估计生产能力、确定泡沫层厚度等，对改善制品性能、降低原材料消耗等均有好处。

目前，国内从事聚氨酯科研、生产的单位与日俱增，人们选用的有关计算公式各异，其中概念不清、公式繁琐、符号错误等弊病屡见不鲜。

作者试图从高分子合成原理出发，对聚氨酯合成中的若干公式进行归纳、简化，以便于人们应用，同时对工艺计算中的若干公式进行一定的评价与推荐。

11.2　聚氨酯化学方面的公式

11.2.1　当量值

所谓当量值（E），是指每一个化合物分子中单位官能度（f）所相对应的分子量（M_n）。

$$E=\frac{\overline{M}_n}{f} \tag{11-1}$$

诸如，聚醚三醇的数均相对分子质量为3000，则其当量值：

$$E_p=\frac{3000}{3}=1000$$

MOCA，即4,4-亚甲基-双-(2-氯苯胺)，其相对分子质量267；在分子中虽然有4个活性氢原子，但其参与异氰酸酯反应的仅有2个氢原子，因此其官能度 $f=2$。

$$E_a=\frac{\overline{M}_n}{f}=\frac{267}{2}=133.5$$

在聚醚或聚酯多元醇的产品规格中，往往只提供产品的羟值(OH）数据。所以如果以羟值的数据直接计算当量值较为实际。

$$E_n=\frac{1000\times56.1}{OH} \tag{11-2}$$

公式（11-2）是公式（11-1）的进一步简化。一般聚合物，尤其是聚酯或聚醚，其官能度（f）往往并不等于起始剂的官能度。诸如以甘油为起始剂的聚氧化烯烃多元醇，其羟值测定为56mgKOH/g，但用薄层色谱分析，其官能度 $f\neq3$，而 $f=2.8$。这主要是因为聚合过程中，起始剂或中间体会发生歧化等副反应所致。为此，避开官能度而直接用羟值计算当量值，其准确性与实用性更好。

按公式（11-2）

$$E_p=\frac{1000\times56.1}{56}=1001.8$$

又如，聚氨酯硬泡所需的聚醚多元醇，其羟值为500mgKOH/g，而官能度一般都在3～8之间，实测官能度很费时，但只需知道聚醚的羟值指标，其当量值就可算出：

$$E_p=\frac{1000\times56.1}{500}=112.2$$

11.2.2 异氰酸酯的需要量

聚氨酯化学中，各种活性氢化合物均消耗一定量的异氰酸酯。

根据等当量反应的原理，准确地计算配方中各组分需求的异氰酸酯用量，是聚氨酯合成中的一件常事。现将这方面的几个公式简化如下。

对于聚醚或聚酯多元酯多元醇：

$$W_s = \frac{E_s W_p I_2}{E_p} \tag{11-3}$$

式中 W_s——异氰酸酯的用量；

W_p——聚醚或聚酯的用量；

E_s——异氰酸酯的当量；

E_p——聚醚或聚酯的当量；

I_2——异氰酸酯对聚醚的反应基团（NCO/OH）摩尔比，即所谓异氰酸酯指数。

【实例】

在制备软质聚氨酯泡沫制品时，采用50g聚醚三醇（其羟值为56mgKOH/g）与甲苯二异氰酸酯反应，TDI指数为1.05，则需要TDI的用量 W_s 的计算过程如下：

已知：$E_s=87$；$W_p=50$；$I_2=1.05$

$$E_p=\frac{1000\times56.1}{56}\approx1000$$

则 $$W_s=\frac{87\times50\times1.05}{1000}=4.6(g)$$

应指出，公式（11-3）所计算出的异氰酸酯用量是与该聚醚反应的所需理论量，实际合成中还需考虑异氰酸酯的实际纯度（ρ_s）。

为此，公式（11-3）应写成：

$$W_s = \frac{E_s W_p I_2}{E_p \rho_s} \tag{11-4}$$

对于胺类化合物而言，所需异氰酸酯的用量应为：

$$W_s = \frac{E_s W_p I_3}{E_p \rho_s} \tag{11-5}$$

【实例】

聚氨酯泡沫橡胶合成中，大多数采用交联剂MOCA进行交联反应。若人们使用10g MOCA，则相应与之反应的TDI量是：

已知：　　MoCa 的 $E_s=133.5$；$W_a=10g$

$E_s=87$；$\rho_s=98\%$；$I_3=1.05$

则　　$$W_s=\frac{87\times10\times1.05}{133.5\times0.98}=6.98(g)$$

在实际生产中，大多是将 MOCA 溶于聚醚，组成二元混合体系。为此，公式（11-5）应改写成：

$$W_s=\left(\frac{E_sW_p}{E_p}+\frac{E_sW_a}{E_a}\right)\frac{I_4}{\rho_s}=\left(\frac{W_p}{E_p}+\frac{W_a}{E_a}\right)\frac{E_sI_4}{\rho_s} \qquad (11\text{-}6)$$

式中　I_4——异氰酸酯对混合料的总比例，即反应指数；

ρ_s——异氰酸酯纯度。

反应体系中的水分也消耗异氰酸酯，尤其是以水作发泡剂的软泡制备中，更应计算出水所消耗的异氰酸酯量。其公式如（11-7）所示：

$$W_s=\frac{E_sW_qI_2}{E_q\rho_s} \qquad (11\text{-}7)$$

一般聚醚或聚酯均以羟值与酸度表示产品质量规格，所以可以将公式（11-3）、公式（11-4）等改变成：

$$W_s=\frac{E_sW_pOH_pI_2}{1000\times56.1} \qquad (11\text{-}8)$$

或

$$W_s=\frac{E_sW_pI_2(OH_p+A_p)}{1000\times56.1} \qquad (11\text{-}9)$$

式中　OH_p——聚酯或聚醚的羟值；

A_p——聚酯或聚醚的酸值。

【实例】

硬质聚氨酯泡沫塑料的合成配方如下：

含磷聚醚（$OH_p=500$）	100 份
发泡剂	10 份
有机硅稳定剂	1～2 份
叔胺催化剂	0.2 份
有机锡催化剂	0.1 份
PAPI（NCO 含量 30.5%）指数	1.05

请计算 PAPI 的实际用量。

已知：　　$W_p=100$；$OH_p=500$

$$E_s=\frac{4200}{30.5}=137.7\approx138$$

$$I_2=1.05$$

故应用公式（11-8）

$$W_s=\frac{138\times500\times100\times1.05}{1000\times56.1}=129.1(g)$$

若以上含磷聚醚被聚酯多元醇所代替，现要采用羟值为500、酸值为5的聚酯多元醇代替以上含磷聚醚合成硬泡，则PAPI用量应采用公式（11-9）。

$$W_s=\frac{138\times(500+5)\times100\times1.05}{1000\times56.1}=136.4(g)$$

对于胺与聚醚混合体系，则公式（11-6）应变为：

$$W_s=\left(\frac{E_sW_pOH_p}{1000\times56.1}+\frac{E_sW_a}{E_a}\right)I_4/\rho_s \qquad (11\text{-}10)$$

【实例】

合成PU半硬泡中一般采用三乙醇胺为交联剂。

PU半硬泡的合成配方：

高活性高分子量聚醚（$OH_p=28$）	100份
三乙醇胺	2份
叔胺催化剂	0.12份
发泡剂	2.5份
TDI指数	1.05

则TDI用量W_s计算过程如下：

已知：　　$E_s=87$；$W_p=100$；$OH_p=28$；

$$W_a=2；\ E_a=\frac{148.8}{3}=49.6；\ I_4=1.05$$

应用公式（11-10）

$$W_s=\left(\frac{100\times28}{1000\times56.1}+\frac{2}{49.6}\right)\times87\times1.05=8.24(g)$$

对于含有聚醚、水、胺三元混合体系，所需求的异氰酸酯用量应采用以下公式：

$$W_s=\left[\frac{W_p(OH_p+A_p)}{1000\times56.1}+\frac{W_a}{E_a}+\frac{W_q}{E_q}\right]E_s I_4/\rho_s \qquad (11\text{-}11)$$

式中 W_q——水量；

OH_p——聚醚羟值；

E_q——水的当量值；

A_p——聚醚酸值；

W_a——胺的用量；

E_a——胺的当量；

ρ_s——异氰酸酯纯度。

【实例】

合成 PU 半硬泡的配方：

聚醚多元醇($OH_p=32$)	100 份
三乙醇胺	3 份
水	1.8 份
叔胺催化剂	0.4 份
粗 MDI 指数(NCO=30.5%)	1.05

则粗 MDI 的实际用量应利用公式（11-11）求得：

$$W_s=\left(\frac{32\times100}{56100}+\frac{3}{49.6}+\frac{1.8}{9}\right)\times138\times1.05=46(g)$$

11.2.3 预聚体的合成

末端含 NCO 基的预聚体，在特殊泡沫塑料配方中有少量应用。如何从理论上事先计算出含一定百分率 NCO 的预聚体，所需要的异氰酸酯用量是非常重要的。

计算的基础公式仍是公式（11-4）、公式（11-5）和公式（11-7）。但必须指出，所谓 NCO 含量是指未反应的 NCO 在预聚体中的质量分数。如 TDI，其本身当量为 87，而 NCO 的当量为 42，则 TDI 中 NCO 的含量 D 应为：

$$D_{TDI}=\left(\frac{42}{87}\right)\times100\%=48\%$$

【实例】

若取羟值为 490 的聚醚与 TDI 反应合成半预聚体，当异氰酸

酯对聚醚的当量比（即异氰酸酯指数）为 4.5 时，则两种物质各需多少？而生成的预聚体 NCO 含量又是多少？

按公式（11-2），可算出聚醚和 TDI 的当量：

$$E_p = 56100/490 = 114.5$$

$$E_s = 174/2 = 87$$

若用 100 份聚醚合成预聚体，则所需 TDI 用量 W_s 应采用公式（11-3）求出。

$$W_s = \frac{E_s W_p I_2}{E_p} = \frac{87 \times 100 \times 4.5}{114.5} = 341.9$$

预聚体的 NCO 含量应采用如下公式计算：

$$D = \left[(I_2 - 1) \frac{E_N}{W_V} \right] \times 100\% \qquad (11\text{-}12)$$

式中 E_N——NCO 的物质的量（即当量），即 42；

W_V——预聚体的质量；

I_2——异氰酸酯对聚醚指数。

$$W_V = W_s + W_p = 4.5 \times 87 + 114.5 = 506$$

根据以上公式可立即算出 D 值：

$$D = [(4.5 - 1) \times 42/506] \times 100\% = 29\%$$

众所周知，合成一定 NCO 含量的预聚体或半预聚体时，其所需的异氰酸酯用量与聚醚的实际用量及最终预聚体的 NCO 含量多少有关。

经归纳，提出公式（11-13）：

$$W_s = \frac{E_s W_p}{E_p} \left(\frac{100 \times 42 + DE_p}{100 \times 42 - DE_s} \right) \qquad (11\text{-}13)$$

式中 W_s——异氰酸酯的用量；

W_p——聚醚或聚酯的用量；

E_s——异氰酸酯的当量值；

E_p——聚醚或聚酯当量值；

D——预聚体中 NCO 基的质量分数。

【实例】

若采用羟值为 58mgKOH/g 的聚醚 100 份与 TDI 反应，希望

合成的预聚体中 NCO 质量百分比为 6%，则需相应使用 TDI 多少才能达到？

按公式（11-13）进行计算。

已知：

$$W_p = 100$$

$$D = 6\%$$

$$E_s = 87$$

$$E_p = \frac{56100}{58} = 967$$

则：

$$W_s = \frac{87 \times 100}{967}\left(\frac{4200 + 6 \times 967}{4200 - 6 \times 87}\right)$$

$$= 24.5(\text{份})$$

对于聚氨酯泡沫弹性体，如 PU 微孔泡沫大多以预聚体为基，经交联固化成三向立体的聚合物。而这种聚合物的物理机械性能，在很大的程度上受交联密度所影响。也就是讲，交联点之间的分子量越大，则聚氨酯弹性体的回弹性越好，机械模量值下降。为此，准确地在理论上算出这种聚合物的交联密度对控制产品性能是有极大作用的，现推荐公式（11-14），可进行这方面的计算。

$$\overline{M}_{nc} = 100 \times 42E_g\left(\frac{W_v + W_g}{W_v E_g D - 100 \times 42W_g}\right) \qquad (11\text{-}14)$$

式中 $\overline{M}_{nc}$——交联点间的数均分子量；

E_g——交联剂的物质的量值（即当量值）；

W_v——预聚体的用量；

W_g——交联剂的用量；

D——NCO 含量。

【实例】

含 5.8%NCO 基的预聚体 100 份，用 11 份 MOCA 进行固化，试问，固化后的聚氨酯浇注胺的交联密度是多少？

已知：

$W_v = 100$ 份；　　$D = 5.8$；

$W_g = 11$ 份；　　$E_g = 267/2 = 133.5$

按公式（11-14）求得：

$$\overline{M}_{nc}=100\times42\times133.5\times\frac{100+11}{100\times133.5\times5.8-100\times42\times11}$$

$$=1992.9$$

假如要求合成一定交联密度的聚氨酯，则希望事先了解加入多少交联剂才能达到。那么只需将公式（11-14）进行适当地变更，就可以推导出公式（11-15），从而计算 W_g 的用量。

$$W_g=\frac{E_gW_v}{100\times42}\left(\frac{\overline{M}_{nc}D-100\times42}{\overline{M}_{nc}+E_g}\right) \tag{11-15}$$

【实例】

现有一预聚体 100 份，其游离 NCO 的含量为 7.2%，试图用 MOCA 进行固化成交联点间相对分子质量为 5000 的弹性体，试问，该用多少 MOCA?

按公式（11-15）计算：

已知：MOCA 的物质的量 $E_g=133.5$

预聚体的质量 $W_v=100$

交联点间的相对分子质量 $\overline{M}_{nc}=5000$

NCO 含量 $D=7.2$

$$W_g=\frac{133.5\times100}{100\times42}\times\left(\frac{5000\times7.2-100\times42}{5000+133.5}\right)$$

$$=19.7(份)$$

值得指出的是，公式（11-14）、公式（11-15）只适用于线形预聚体的情况。对于多支化度的泡沫塑料制品的交联密度计算，则要考虑体系中反应气体等物质的损失以及各反应物质的交联点之和。为此，多支化度的聚氨酯泡沫塑料交联点分子量，应采用公式(11-16)。

$$\overline{M}_{nc}=\frac{\sum_n W_n-W_{气}}{\sum_n\frac{W_n}{E_n}(f_n-2)} \tag{11-16}$$

式中 W_n——气体之外各种反应物的用量；

$W_{气}$——气体的产生量；

E_n——气体之外各种反应物的物质的量（即当量）；

f_n——气体外各种反应物的官能度。

【实例】

一种聚氨酯半硬质泡沫塑料，配方如下：

聚醚三醇($OH_p=160$)	80 份
聚醚三醇($OH_p=56$)	20 份
物理发泡剂	15 份
硅油	1.0 份
辛酸亚锡	0.7 份
水	2.0 份
开孔剂	10 份
粗 MDI($f_n=2.3, E_s=138$)	166.2 份

请算出该半硬泡的交联点间分子量 $\overline{M}_{nc}$。

应用公式（11-16）进行计算。按以上配方，我们已知各反应物的当量为：

聚醚 1　$E_{p1}=\dfrac{1000\times56.1}{160}=360.6$

聚醚 2　$E_{p2}=\dfrac{1000\times56.1}{56}=1000$

水　$E_q=18/2=9$

粗 MDI　$E_s=138$

由于发泡剂、硅油、辛酸亚锡、开孔剂等不参与反应，所以其用量对组成聚合物分子不起作用，水可与异氰酸酯反应，产生 CO_2 损失。

$$\overline{M}_{nc}=\frac{80+20+2+166.2-\dfrac{2}{18}\times44}{\dfrac{80}{350.6}(3-2)+\dfrac{20}{1000}(3-2)+\dfrac{166.2}{138}(2.3-2)}$$

$$=\frac{268.2-4.9}{0.228+0.02+0.36}=\frac{263.2}{0.609}=432.3$$

11.2.4　分子量与官能度

聚合物的分子量是各种大小不一的聚合物分子量的平均值，而

其中又有以各级分子数量平均的分子量（称为数均分子量）及以各级分子重量平均的分子量（称为重均分子量）两种。

一般，我们实验室中以端基法及气相渗透压法测定的分子量，都是数均分子量。数均分子量的一般表示形式如下：

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i W_i}{\sum_i n_i} \tag{11-17}$$

常用的形式：

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \tag{11-18}$$

假如已知聚合物的当量值 E 及官能度 f，则数均分子量

$$\overline{M}_n = Ef \tag{11-19}$$

已知聚醚或聚酯多元醇的羟值及官能度，则可以利用公式(11-2)，将公式（11-19）转变为公式（11-20）。

$$\overline{M}_n = \frac{1000 \times 56.1f}{OH} \tag{11-20}$$

【实例】

聚醚三醇的羟值为 55.8mgKOH/g，则其数均相对分子质量为：

$$\overline{M}_n = \frac{1000 \times 56.1 \times 3}{55.8} = 3016.1$$

在合成聚氨酯制品时，大多采用各种规格的复合聚醚为原料以达到理想的最终性能。为此，正确地计算复合聚醚多元醇的平均相对分子质量，就显得十分重要。复合组分的平均分子量一般形式如下：

$$\overline{M}_{nm} = \frac{n_j M_j + n_k M_k}{n_j + n_k} \tag{11-21}$$

若分别测得各组分分子量及各组分的质量分数，则混合聚醚的数均分子量应是：

$$\overline{M}_{nm} = \frac{\overline{M}_{nj}\overline{M}_{nk}}{\overline{M}_{nk}\alpha + \overline{M}_{nj}(1-\alpha)} \tag{11-22}$$

譬如：合成聚氨酯泡沫弹性体时，即 PU 微孔鞋底曾采用

3000 相对分子质量聚醚多元醇 80%，1000 相对分子质量聚酯多元醇 20%，则这两种多元醇的掺合物数均相对分子质量是：

$$\overline{M}_{nm}=\frac{3000\times1000}{1000\times0.8+3000\times0.2}=2142.8$$

假如已知聚醚或聚酯多元醇的羟值、官能度以及两种化合物的质量分数，那么其复合聚醚的数均相对分子质量计算公式应换成公式（11-23）。

$$\overline{M}_{nm}=\frac{1000\times56.1f_jf_k}{OH_jf_k\alpha+OH_kf_j(1-\alpha)} \tag{11-23}$$

式中 f_j——j 化合物的官能度；

f_k——k 化合物的官能度；

OH_j——j 化合物的羟值；

OH_k——k 化合物的羟值；

α——j 化合物的质量分数；

$1-\alpha$——k 化合物的质量分数。

在聚氨酯工业中，各种聚醚多元醇的分析报告大多是羟值及官能度。因此，公式（11-23）较公式（11-22）实用。

【实例】

在预聚体合成时，曾采用 70% 的聚醚二醇（羟值 100）和 30% 聚酯二醇（羟值 56）的混合物，试问这两种多元醇的复合物数均相对分子质量是多少？

据公式（11-23）可知：

$$f_j=2;\ f_k=2;$$

$$\alpha=0.7;\ 1-\alpha=0.3;$$

$$OH_j=100;\ OH_k=56$$

则 $$\overline{M}_{nm}=\frac{1000\times56.1\times2\times2}{100\times2\times0.7+56\times2\times0.3}=1292.6$$

关于重均分子量的一般表示式如公式（11-24）所示：

$$\overline{M}_w=\frac{\sum_i W_i\overline{M}_i}{\sum_i W_i} \tag{11-24}$$

式中 W_i——i 级的质量；

$\overline{M}_i$——i 级的分子量。

常用的计算公式为分子数的表示法：

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \tag{11-25}$$

组合聚醚多元醇的重均分子量的计算较比数均分子量的计算简单。

$$\overline{M}_{wm} = \overline{M}_{wj}\alpha + \overline{M}_{wk}(1-\alpha) \tag{11-26}$$

值得指出，公式（11-26）中 $\overline{M}_w$ 是指重均分子量，而数均分子量 $\overline{M}_n$ 或羟值 OH 在公式（11-26）中是不能采用的。

官能度是指聚合物分子内能参与反应的活性基团数量。了解各种聚合物的官能度对正确选用原料，合成人们所希望的制品大有益处。诸如弹性体一般选用二官能度化合物，而泡沫制品则要多官能度化合物。

官能度的一般公式如下：

$$f = \frac{\overline{M}_n}{E} \tag{11-27}$$

式中 $\overline{M}_n$——数均相对分子质量；

E——物质的量（即当量值）。

在通常情况下，一般都是告诉人们的参数是聚醚的羟值与 $\overline{M}_n$。为此，可利用公式（11-2）：

$$E = \frac{1000 \times 56.1}{OH}$$

代入公式（11-27），求得

$$\overline{f}_n = \frac{\overline{M}_n OH}{1000 \times 56.1} \tag{11-28}$$

【实例】

拜耳公司的 Desmophen 3900 聚醚，出厂指标中仅告诉该聚醚的 $\overline{M}_n$ 为 4800，羟值为 32mgKOH/g，而未告诉 Desmophen 3900 聚醚的官能度值，我们就可应用公式（11-28）算出 f 值。

$$f = \frac{4800 \times 32}{1000 \times 56.1} = 2.7$$

在应用该公式时，请注意公式中的 $\overline{M}_n$ 是由气相渗透法测得的 $\overline{M}_n$ 值，而不是由端基法测得的分子量，否则 f 值偏差大。

从公式（11-28）也可间接测定官能度，即只要测得聚合物的羟值及数均分子量，就可以知道其官能度。

对于混合多元醇的官能度，最好是将混合多元醇的数均分子量及羟值实测。

$$f_m = \frac{\overline{M}_{mn} OH_m}{1000 \times 56.1} \tag{11-29}$$

倘若已知各组分的官能度和羟值，则按一定质量分数混合的组分官能度，可用公式（11-30）计算：

$$f_m = \frac{OH_m f_i f_k}{OH_i f_k \alpha + OH_k f_i (1-\alpha)} \tag{11-30}$$

式中 OH_m——混合物的羟值；

f_i——第一组分的官能度；

f_k——第二组分的官能度；

OH_i——第一组分的羟值；

OH_k——第二组分的羟值；

α——第一组分的质量分数；

$1-\alpha$——第二组分的质量分数。

公式（11-30）中的混合物羟值 OH_m 不仅可以实测，也可以由两个组分羟值计算出来。

$$OH_m = OH_i \alpha + OH_k (1-\alpha) \tag{11-31}$$

【实例】

现将 62.5%的羟值为 58mgKOH/g 聚醚三醇与 37.5%的羟值为 114mgKOH/g 聚醚二醇混合，则混合聚醚的平均官能度为多少？

我们先用公式（11-31）算出混合多元醇的羟值 OH_m：

$$OH_m = 58 \times 0.625 + 114 \times 0.375 = 79(\text{mgKOH/g})$$

再应用公式（11-30），可算出混合物的平均官能度：

$$f_m = \frac{79 \times 3 \times 2}{58 \times 2 \times 0.625 + 114 \times 3 \times 0.375} = 2.36$$

复配多元醇时，各组分的实际用量的计算，也是我们常常碰上的。

在通常情况下，都是已知两种聚合物的分子量，然后要求将两种聚合物混合后达到某一数值的分子量，求各种组分聚合物各应采用多少量？

现推荐公式（11-32）。

$$\alpha=\frac{\overline{M}_{nj}}{\overline{M}_{nm}}\left(\frac{\overline{M}_{nk}-\overline{M}_{nm}}{\overline{M}_{nk}-\overline{M}_{nj}}\right) \tag{11-32}$$

【实例】

现有聚醚 A 的相对分子质量为 1990，聚醚 B 的相对分子质量为 1009，我们要复配聚醚，使其最终相对分子质量为 1500 时，则各种聚醚用量是多少？

聚醚 A 的用量：

$$\alpha=\frac{1990}{1500}\times\left(\frac{1009-1500}{1009-1990}\right)=0.664$$

则聚醚 B 的用量：

$$1-\alpha=0.336$$

假如已知聚醚的官能度及羟值，则可将公式（11-32）换成公式（11-33）：

$$\alpha=\frac{f_i}{\overline{M}_{nm}}\left[\frac{1000\times56.1f_K-\overline{M}_{nm}OH_K}{OH_if_K-OH_Kf_i}\right] \tag{11-33}$$

对于重均分子量，则 α 值可应用公式（11-34）计算：

$$\alpha=\frac{\overline{M}_{wm}-\overline{M}_{wK}}{\overline{M}_{wi}-\overline{M}_{wK}} \tag{11-34}$$

【实例】

要将羟值为 55.4mgKOH/g 的聚醚二醇与羟值为 57.2mgKOH/g 的聚醚三醇，复配成数均相对分子质量为 2500 的混合聚醚，请问，各种聚醚的相对用量？

用公式（11-33）计算：

已知：第一组分 $f_i=2$，$OH_i=55.4$；

第二组分 $f_k=3$，$OH_k=57.2$；混合物 $M_{nm}=2500$

则第一组分用量：

$$\alpha=\frac{2}{2500}\times\left(\frac{1000\times56.1\times3-2500\times57.2}{55.4\times3-57.2\times2}\right)=0.391\times100\%=39.1\%$$

第二组分用量：

$1-\alpha=60.9\%$

11.3 聚氨酯工艺方面的公式

在聚氨酯工艺中经常遇到的是产品收率的计算以及应用聚氨酯泡沫塑料制品时的保温厚度等参数的计算。

11.3.1 聚氨酯泡沫塑料的收率

按一般定义，所谓收率是实际能获得的制品量为总投入量的百分率。即

$$\frac{\text{理论获得量}}{\text{总反应物量}}\times100\% \tag{11-35}$$

从聚氨酯化学的实际情况分析，物料中的水分，以及作为发泡剂的水或低沸点的卤代烃类化合物等，部分发泡剂从泡沫中逸出而引起物料损失。为此，聚氨酯的理论收率应是公式（11-36）所示较为合理。

$$N=\frac{\sum_i W_i-W_G}{\sum_i W_i}\times100\% \tag{11-36}$$

式中 N——收率；

W_i——参与反应的物料用量；

W_G——产生气体或挥发物总量。

【实例】

聚氨酯软质块状泡沫塑料发泡配方：

聚醚多元醇	100kg
多异氰酸酯	50kg
水	4.0kg
物理发泡剂	5.0kg
催化剂＋稳定剂	2.0kg

请计算制得聚氨酯软泡的理论收率为多少？

首先了解一下聚氨酯发泡时的化学反应：

① 多元醇与多异氰酸酯反应生成聚氨酯主反应以及脲基甲酸酯（副反应）：

$$R—OH+(1+\alpha)R'—NCO\longrightarrow$$

$$(1-\alpha)R—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—NH—R'+\alpha R—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—\underset{\underset{R'}{|}}{N}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—NH—R'$$

这个反应未发生物料损失。

② 水与多异氰酸酯反应生成脲、缩二脲化合物以及 CO_2 气体：

$$H_2O+(\alpha+\beta)R'—NCO\longrightarrow$$

$$(1-\beta)R'NHCNHR'+\beta R'NHC—\underset{\underset{R'}{|}}{N}—\overset{\overset{O}{\|}}{C}NHR'+CO_2\uparrow$$

这个反应中生成的二氧化碳终会损失。

同时，配方中的物理发泡剂，也由于反应热的作用而汽化发泡被损失。

为此，总的损失量 W_G 应是 CO_2 与物理发泡剂之和：

$$W_G=\frac{4.0}{18}\times 44+5.0=14.8(kg)$$

$$N=\frac{100+50+4.0+5.0+2.0-14.8}{100+50+4.0+5.0+2.0}\times 100\%$$

$$=90.8\%$$

11.3.2 导热系数的校正

在应用聚氨酯硬质泡沫塑料作绝热保温材料时，首先要了解聚氨酯硬泡的热导率 λ。

众所周知，PU 泡沫塑料的导热系数 λ 值与泡沫塑料的密度与使用温度有关。施工方法、配方组成等因素也将影响泡沫塑料的 λ 值。但这些影响因素可以用实测 λ 值的办法解决。

一般 λ 值是在室温条件下测定，但实际使用温度差别很大，具体取决于工作条件的要求。这样，势必要了解温度条件对 λ 值的影

响关系，以得出其 T（温度）对 λ 值的修正关系式。

图 11-1 所示的是聚氨酯硬泡 λ 值与温度 T 的关系。

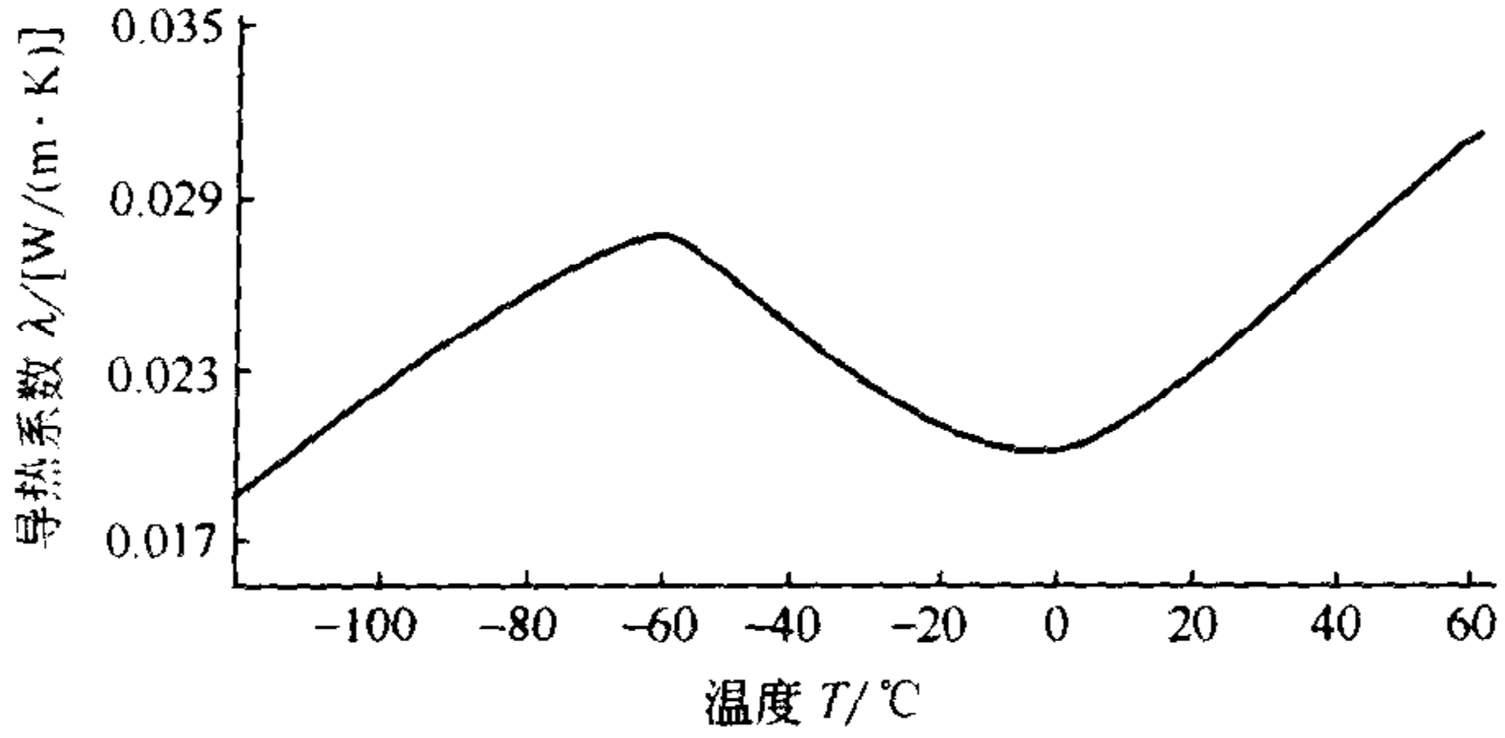


图 11-1　PU 泡沫塑料的 λ 特性曲线

从图 11-1 看出，在一定温度区间内，λ 与温度 T 成直线关系。根据上图的规律，λ 与 T 的关系式如下：

$$\lambda=\lambda_0+0.00012\Delta T \tag{11-37}$$

式中　λ——使用条件下的热导率；

λ_0——20℃时测得的热导率；

ΔT——使用温度与室温之差值。

【实例】

用于保温工程的 PU 泡沫塑料，厂方提供的泡沫热导率 λ_0 为 0.0232W/(m·K)。现使用在 60℃及 0℃的保温工程，则问该条件下的 λ 值？

$$\lambda_{60}=[23.2+0.12\times(60-20)]\times10^{-3}$$
$$=0.028[\mathrm{W/(m\cdot K)}]$$

$$\lambda_0=0.0232+0.00012\times(0-20)$$
$$=0.0208[\mathrm{W/(m\cdot K)}]$$

以上两个数据与实测的结果几乎一致。

λ 值与泡沫密度的关系，如图 11-2 所示。

11.3.3　泡沫厚度的计算

泡沫塑料在绝热工程中，将遇到两种情况，一种是作保温材

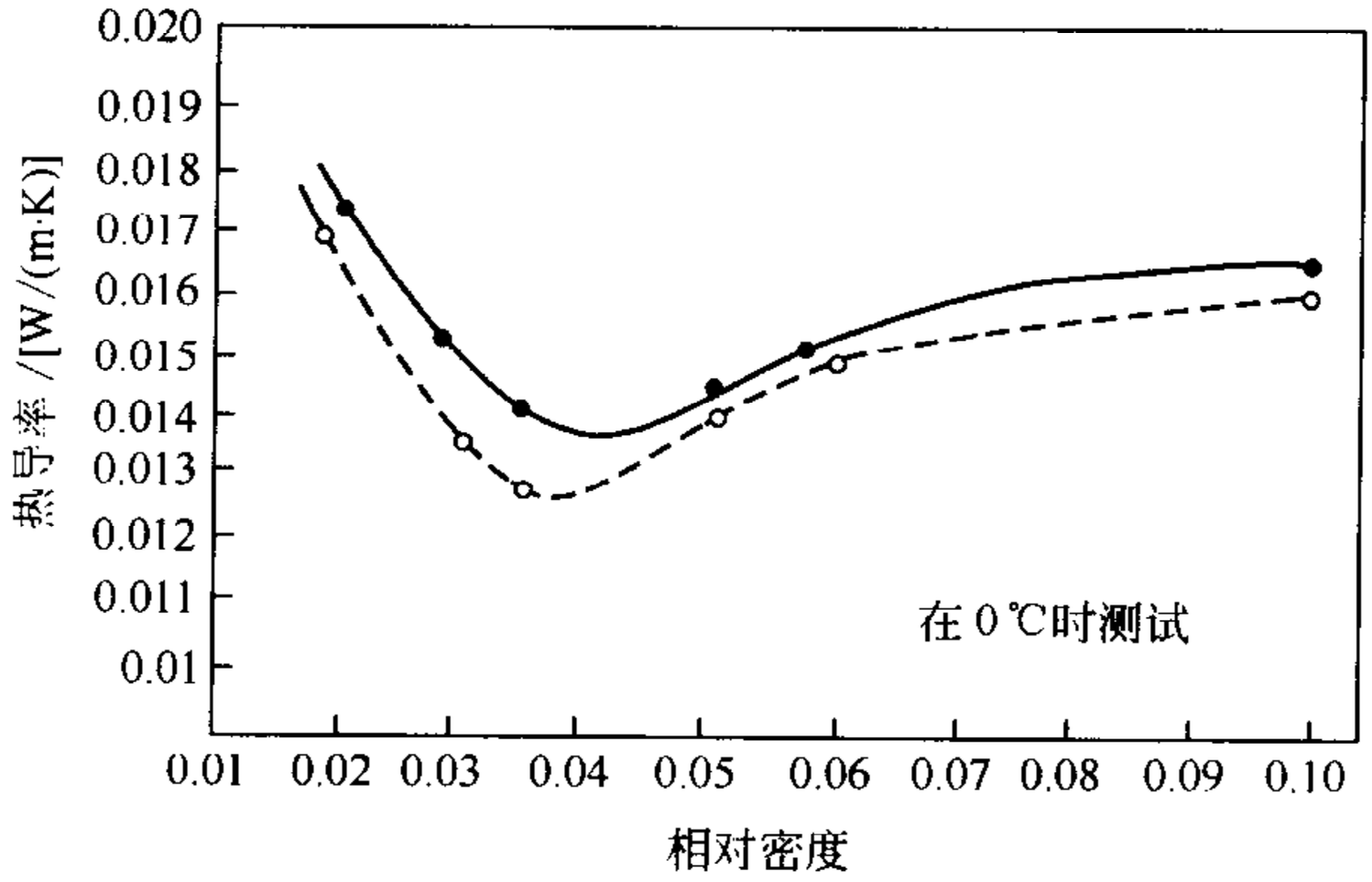


图 11-2　聚氨酯硬泡的相对密度与热导率的关系

料，另一种是作保冷工程材料。由于使用条件不同，其计算公式也不一样。

保温材料厚度的计算，作为管道等圆筒体的场合，推荐采用如下公式：

$$\frac{d_1}{2}\ln\frac{d_1}{d_0}=10^{-3}\sqrt{\frac{b}{a}}\sqrt{Nh\lambda(t_o-t_r)}-\frac{\lambda}{\alpha} \tag{11-38}$$

若作为平板等恒温的场合，适于采用公式（11-39）进行厚度计算：

$$\delta=10^{-3}\sqrt{\frac{b}{a}}\sqrt{Nh\lambda(t_o-t_r)}-\frac{\lambda}{\alpha} \tag{11-39}$$

式中　$N=\dfrac{(1+n)^{m-1}}{n(1+n)^m}$；

d_1——保温层的外直径，m；

d_0——保温层的内直径，m；

λ——保温层的热导率，1.163W/(m·K)；

α——表面的传热系数，1.163W/(m^2·K)；

b——热量价格，元/4187J；

a——保温材施工价格，1000 元/m^3；

h——年使用时间，h；

t_0——内部温度，℃；

t_r——室内温度，℃；

n——年利率；

m——偿还年数，a；

δ——保温层厚度，m。

以上公式，是带有人为因素，即考虑到保温层的价格以及投资的回收年限等。所以必须进一步了解其热量散消情况。

对于管道等场合：

$$Q=\frac{2\pi(t_o-t_r)}{\frac{2}{d_1\alpha}+\frac{1}{\lambda}\ln\frac{d_1}{d_0}} \tag{11-40}$$

对于平板等场合：

$$Q=\frac{t_o-t_r}{\frac{1}{\alpha}+\frac{\delta}{\lambda}} \tag{11-41}$$

公式（11-40）中 Q 值的单位是指每米每小时总散热量，即1.163W/m；而公式（11-41）中 Q 值的单位是每平方米每小时的总散热量，即 1.163J/(m^2 · h) 或 1.163W/m^2。

从纯技术角度计算，对于管道系统的场合：

$$d_1\ln\frac{d_1}{d_0}=\frac{\alpha\lambda}{\alpha}\left(\frac{t_o-t_s}{t_s-t_r}\right)$$

$$\delta=\frac{d-d_0}{2} \tag{11-42}$$

对于平板的场合：

$$\delta=\frac{\lambda}{\alpha}\left(\frac{t_o-t_s}{t_s-t_r}\right) \tag{11-43}$$

式中 d_1——保温层的外径，m；

d_0——保温层的内径，m；

λ——保温材料的热导率，1.163W/(m · K)；

α——保温层的表面传热系数，W/(m^2 · K)；

t_o——内部温度，℃；

t_s——表面温度，℃；

t_r——大气温度，℃；

δ——保温层的厚度，m。

应该指出，α 即给热系数值，是与保温表面和大气之间的传热，为对流、辐射相结合的复合传热。因此，传热系数 α 应为：

$$\alpha = \alpha_r + \alpha_c \tag{11-44}$$

式中 α_r——辐射换热中的传热系数；

α_c——对流换热中的传热系数。

α_r 值可从下式计算：

$$\alpha_r = \varepsilon C_0 \times 10^{-8} \left(\frac{T_s^4 - T_r^4}{T_s - T_r} \right) \tag{11-45}$$

式中 ε——保温层的湿度（用银粉漆保护，则 $\varepsilon = 0.84$）；

C_o——黑体辐射系数，取 5.7J/m^2；

T_s——表面温度，℃；

T_r——大气温度，℃。

α_c 是对流传热系数，它与流体的流速、比热容、热导率等有关，即与 Nusselt 准数有关。

$$\alpha_c = N_u \frac{\lambda}{H} \tag{11-46}$$

式中 N_u——Nusselt 准数；

H——工程高度，m。

这方面的计算，经各方测试与计算对照，各国认为 α 值在保冷场合下，取 8.14W/(m^2 · K)；在保温场合下，取 11.63W/(m^2 · K)，较接近实际值。

【实例】

用聚氨酯硬泡作冷库的绝热保冷材料，其热导率取 0.02326W/(m · K)，冷藏温度按设计要求为－20℃，外界温度按当地年平均温度 30℃计，相对湿度为 85%，计算泡沫塑料的保温厚度。

根据公式（11-43）

$$\delta=\frac{\lambda}{\alpha}\left(\frac{t_o-t_s}{t_s-t_r}\right)$$

已知：$\lambda=0.02326\mathrm{W/(m\cdot K)}$

$t_o=-20℃$

$t_r=30℃$

α 取 $8.14\mathrm{W/(m^2\cdot K)}$

在保冷场合，表面温度实际上就是结露温度。所以可以参考饱和蒸气压表，查得30℃下的相对饱和蒸气压为4.23kPa，由于相对湿度为85%，故实际气压为：

$$4.23\times0.85=3.6(\mathrm{kPa})$$

所谓结露温度就是在该气压下的饱和温度。查得饱和蒸气压表，得知3.6kPa下的饱和温度为27.2℃，即 $T_s=27.2℃$。

对于冷库的实际热导率 λ 值。应根据公式（11-37）进行修正。

$$\lambda=\lambda_0+0.00012T=0.020+0.00012\,\frac{-20+27.2}{2}$$

$$=0.020432[\mathrm{kcal/(m\cdot h\cdot ℃)}]=0.02376[\mathrm{W/(m\cdot ℃)}]$$

$$\delta=\frac{0.02376}{8.14}\times\frac{-20-27.2}{27.2-30}=0.049(\mathrm{m})$$

隔热厚度为49mm，接近于50mm厚。为此，进一步计算均按50mm计算。

在厚度50mm下，该冷库的通过热量 Q 及表面温度。

按公式（11-41）

$$Q=\frac{t_o-t_r}{\frac{1}{\alpha}+\frac{\alpha}{\lambda}}=\frac{-20-30}{\frac{1}{8.14}+\frac{0.05}{0.02326}}=-22(\mathrm{W/m^2})$$

结果是负值，说明这个热量是从外部向内部传导。表面温度验正：

$$T_s=\frac{Q}{\alpha}+T_r=\frac{-22\mathrm{W/m^2}}{8.14\mathrm{W/m^2\cdot ℃}}+30=27.3(℃)$$

$T_s=27.3℃$ 与上面我们用饱和蒸气压表查得的结果完全一致。这说明在50mm厚的泡沫隔热下，完全达到设计要求。

在利用聚氨酯泡沫塑料作为节能材料时，一般尚需计算某工程在采用 PU 泡沫塑料后的经济效益。通常是以热量因降温引起的损失来表示。计算热损失的公式如下：

$$Q_{失} = Wc\Delta t \tag{11-47}$$

式中 $Q_{失}$——热损失量，1.163J/h；

c——介质的比热容，1.163J/(kg·K)[原油取 0.5×1.163J/(kg·K)]；

W——介质的输送量；

Δt——温降，℃。

若将该热能转换成燃料量，则可用公式（11-48）。

$$B = \frac{Wc\Delta t}{\eta Q_{H}} \tag{11-48}$$

式中 η——锅炉等加热器的热效率，一般取 70%；

Q_{H}——燃料的发热量，如原油发热量 Q_{H} = 10307×1.163J/kg；

B——燃料的消耗量，t。

11.4 聚氨酯制品的生产线设计依据

11.4.1 模具数的确定

$$n = \frac{tK}{3600\tau h} \tag{11-49}$$

式中 n——所需模具数；

t——生产各工序总耗时，s；

K——年生产能力，件；

τ——年工作时间，h/a（二班制 300d/a×16h/d=4800h/a）；

h——时间利用率，一般取 80%。

【实例】

一条生产聚氨酯冷模塑泡沫垫材生产线，其生产能力为每年 20 万件（仪表板，或方向盘，或鞋底等），请问，该生产线上需安

装多少模具才能保证完成设计任务。

已知：

$K=20$ 万件，$h=0.8$，$\tau=2400\text{h/a}$（每天开一班）；

t 值（取决于工艺条件）：

① 打开模具，取出制品，清模、上脱模剂，120s；

② 闭模、注塑等，60s；

③ 发泡、熟化等，540s；

故生产周期 $t=120+60+540=720(\text{s})$。

$$n=\frac{720\times200000}{3600\times2400\times0.8}=20.8\approx21$$

11.4.2 生产能力的计算

$$K=\frac{3600\tau hn}{t} \tag{11-50}$$

符号含义同公式（11-49）。

【实例】

一条引进生产线，已有模具 24 只（该生产线的输送速度是可控的），生产线一个周期的时间为 15min，则年生产能力计算方法为：

已知 $\tau=4800\text{h/a}$（二班制），$h=0.8$，$n=24$ 只，$t=15\times60=900\text{s}$。

则 $K=\dfrac{3600\times4800\times0.8\times24}{900}=368640\approx37(\text{万件})$

11.5 聚酯多元醇合成配方的计算

聚酯多元醇的用途近几年日趋扩大，主要依托于以聚酯为基础合成的聚氨酯合成材料，在某些性能方面，如拉伸强度、耐油性、耐温性等，超过聚醚多元醇为基合成的聚氨酯制品。所以，聚酯多元醇在制造业、合成革、聚氨酯弹性体、耐油聚氨酯泡沫、网状泡沫等领域的用量逐年增加。

另外，新品种聚酯多元醇，如芳香族系列聚酯多元醇、己二酸

系列聚酯、高分子量聚酯多元醇（M_n=3000、4000、5000），开拓出新的用途。

如何正确地计算聚酯多元醇的合成理论分子量以及酸、醇之比的调节，对一位工程技术人员来说是必须掌握的。

11.5.1 聚酯多元醇单元链节分子量的计算

$$\overline{M}_{单元}=M_{酸}+M_{醇}-2M_{水} \tag{11-51}$$

式中 $\overline{M}_{单元}$——聚酯单元链节分子量；

$M_{酸}$——二元酸的分子量；

$M_{醇}$——二醇的分子量；

$M_{水}$——水的分子量（18）。

公式（11-51）是指单一体系，即一种酸与一种醇合成的条件下。在实际生产中，往往是多种酸与多种醇共存的体系，也就是说，在混合酸、混合醇的合成条件下，必须分别按照公式（11-52）先算出混合酸或混合醇的各自平均分子量。

$$混合酸或混合醇的分子量=\frac{n_j\overline{M}_j+n_x\overline{M}_x}{n_j+n_x} \tag{11-52}$$

若知道各组分的质量分数，则复合酸（或醇）的平均分子量应是：

$$混合酸(醇)平均分子量=\frac{\overline{M}_{nj}\overline{M}_{nk}}{\overline{M}_{nk}\alpha+\overline{M}_{nj}(1-\alpha)} \tag{11-53}$$

式中 α——$\overline{M}_{nj}$之质量分数；

$(1-\alpha)$——$\overline{M}_{nk}$之质量分数。

【实例】

为降低成本，改善聚酯流动性，在合成己二酸-乙二醇-二甘醇聚酯多元醇的配方中，希望二甘醇用量占40%，求混合醇的平均相对分子质量。

按照公式（11-53），已知乙二醇相对分子质量为62，在二醇中用量占60%；二甘醇的相对分子质量为106，占40%；则混合醇之平均相对分子质量应为：

$$\frac{62\times106}{106\times0.6+62\times0.4}=\frac{6572}{63.6+24.8}=74.34$$

计算混合酸或混合醇的平均分子量时，诸多读者未考虑数均之概念，往往直接将各原料的质量分数为摩尔分数乘各自的相对分子质量，导致错误。若以上例为例，则混合醇的平均相对分子质量会是：62×60%+106×40%=37.2+42.4=79.6。与公式（11-53）的结果 74.34 偏差太大，导致总体配方失误。

有了各自混合酸（或混合醇）的平均分子量，则按照（11-51）公式，不难算出混合体系聚酯多元醇的链节理论平均分子量。

11.5.2 合成预定分子量的聚酯多元醇所需的酸和醇的用量

11.5.2.1 缩聚度

首先要了解缩聚度，即 n 值。聚酯多元醇是一种两端为羟基、中间由几个重复单元链节组成的结构。在反应过程中释放出水，给予排出，使之反应继续进行下去。

所以，理论缩聚度即链节数 n 应是：

n=（聚酯分子量－醇的平均分子量）÷单元链节平均分子量

【实例】

若合成数均相对分子质量为 3000 的聚己二酸乙二醇二甘醇酯二醇，已知二甘醇质量分数为混合醇的 40%，求该聚酯的缩聚度。

已知己二酸的相对分子质量为 146，按照（11-53）公式，混合醇的平均相对分子质量为 74.34。

依据公式（11-51），3000 相对分子质量聚酯的单元链节相对分子质量为 184.34。

所以，$\overline{M}$ 3000 的该聚酯多元醇的理论缩聚度：

$$n=(3000-74.34)\div184.34=15.87\approx16$$

11.5.2.2 混合酸或混合醇实际用量

在合成特定分子量的聚酯多元醇的条件下，根据公式（11-53）、公式（11-51）两个公式，可以算出理论缩聚度 n 值，对于 2

个端羟基聚酯多元醇，实际上，每合成 1mol 聚酯二醇，醇的消耗比酸多 1mol，即 $n+1$，所以醇酸摩尔比应是 $(n+1)/n=1+(1/n)$。

理论上，醇的总用量为平均分子量×$(n+1)$；但是，在混合醇情况下，要进一步了解各种醇的用量，假设混合醇是由 A、B、C 三种不同醇组成，则每种醇的理论用量应是其在总醇中所占摩尔分数乘以各种醇的分子量。

各醇的用量＝摩尔分数×相对分子质量

【实例】

假设要合成相对分子质量为 4000 的聚己二酸乙二醇二甘醇酯二醇，已知混合醇中，乙二醇的质量分数为 60%，请问，在合成 4kg 产品时，理论上各种原料所需量是多少?

根据公式 (11-53)，首先计算出混合醇的平均相对分子质量：

$$\frac{\overline{M}_{nj}M_{nx}}{\overline{M}_{nk}\alpha+\overline{M}_{nj}(1-\alpha)}=\frac{62\times106}{106\times0.6+62\times0.4}=74.34$$

依据公式 (11-51)，可算出该聚酯单元链节相对分子质量为 184.34。

其理论缩聚度＝(4000－74.34)÷184.34＝21.3≈21

则：己二酸的用量：146×21＝3066(g)

乙二醇的用量：74.34×21×60%＝936.68(g)

二甘醇的用量：74.34×21×40%＝624.46(g)

11.5.2.3　理论蒸出物量

在实际生产中或实验室用小试装置合成时，由于副产物的高温移出，缩聚过程才能继续进行。蒸出水时势必带出部分醇类化合物，虽然在分流装置上有回流设备，由于设备不同，操作不同，所以各厂过量损失的醇也不一样。另外，在反应体系的酸度低于20～30mgKOH/g 时，要在真空下脱微量水及降低酸度，以达到产品的酸度低于 1mgKOH/g 的水平，减压脱水时，醇的损失较大。

正因为考虑这两部分的醇损失，所以在实际生产中，往往醇的

投料是超过理论量的；一般过量醇的量取决于反应装置的回流效果的操作稳定性。回流装置效果好，操作稳定，损失（过量）醇量少，成本低。

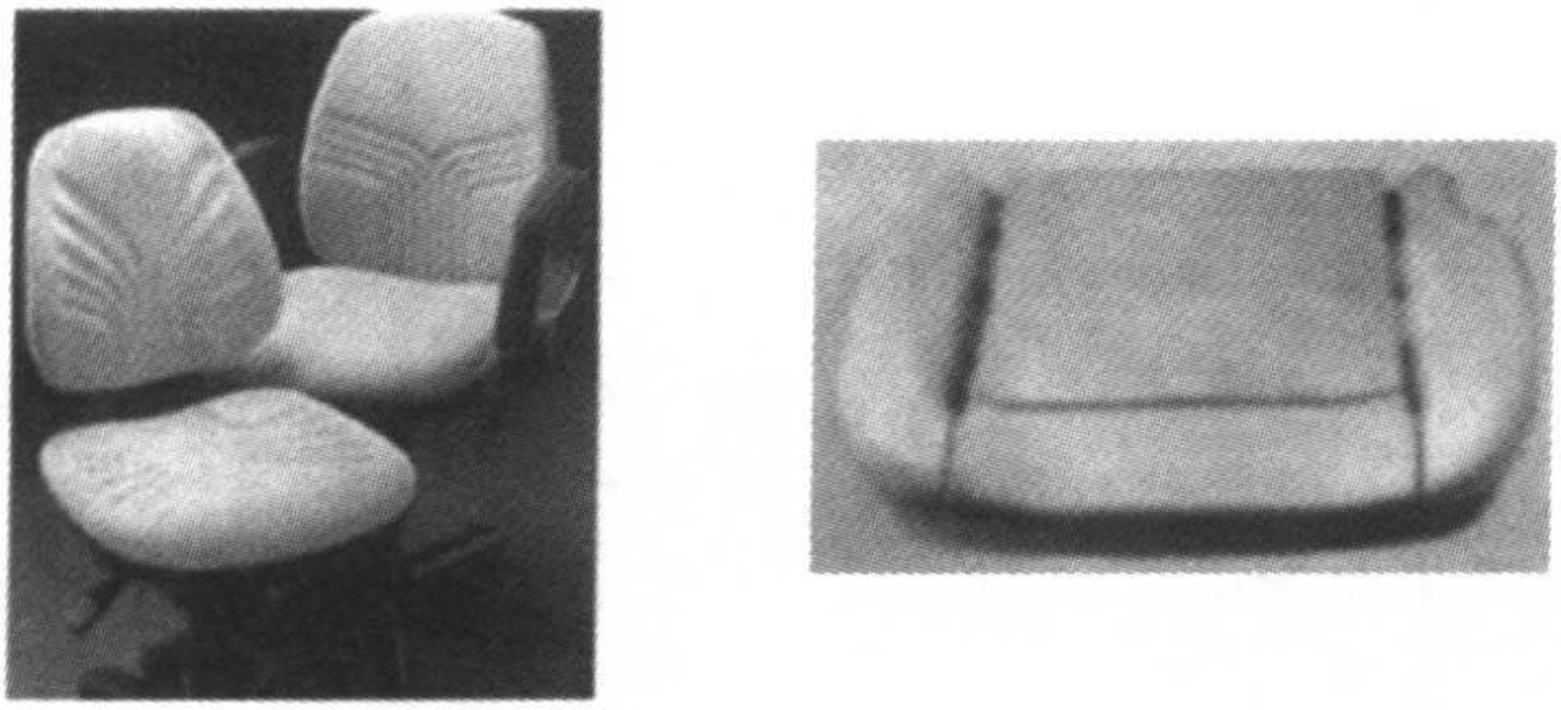
鉴于以上情况，蒸出的挥发性物质包括两个方面：其一是生成特定分子量时的理论出水量，其二是超过理论量的过量醇。

第 12 章　聚氨酯泡沫塑料的应用

12.1　家具、床具及其它家用品

12.1.1　沙发和座椅、靠背垫

以前，沙发和座椅［图 12-1(a)］、靠背垫一直使用棉絮、泡沫乳胶及钢制弹簧等材料制造。自从软质聚氨酯泡沫塑料进入市场后，因价廉、质轻、性能好，能与泡沫乳胶相媲美，很快被家具工业所应用，块状软泡是制造装潢家具软垫的理想材料。聚醚型 PU 软泡、聚酯型 PU 软泡和各种密度的高回弹软泡，完全能满足耐久性和舒适性的特殊要求。选用的材料必须与最终使用要求相适应，坐垫用泡沫的密度不应低于 35kg/m^3，而靠垫和扶手用泡沫的密度应在 28kg/m^3 以上。在制垫工业中，软泡与传统材料的复合件具有重要地位。



(a) 座椅　　(b) 坐垫

图 12-1　座椅和坐垫

近年来，用聚氨酯软泡作为坐具的惟一软垫材［图 12-1(b)］的情况越来越多。由适当品级泡沫组合件制成多种优质全泡沫家具

坐垫，这种全泡沫塑料坐垫使用复合材料或压缩硬度较高的聚酯型PU泡沫塑料作为支撑件和边缘增强件，坐垫表面层使用具有较高回复能力和较好舒适性的标准聚醚型PU泡沫塑料或高回弹泡沫塑料。

12.1.2 床垫和枕头

床具的各类制品几乎都可以用聚氨酯泡沫塑料制造，软质泡沫塑料用于床垫、枕头、靠腰和床靠，超柔软泡沫塑料用于褥垫、被褥和床罩的内衬，坚硬泡沫塑料可做成雕花床架（图12-2）。

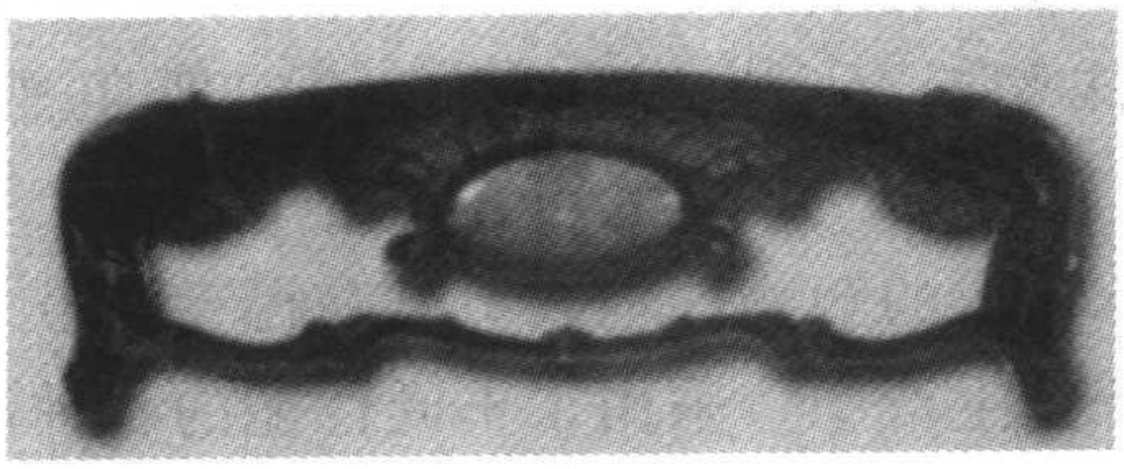


图12-2 雕花床架

12.1.2.1 床垫

以往的床垫材料主要是棉花、乳胶、钢制弹簧加麻丝等，自从20世纪50年代软质聚氨酯泡沫塑料作为商品后，衬垫是首先得到推广应用的领域。它的优点远远超过了乳胶和弹簧。软泡质轻，透气性优良，传热和透湿性好，并具有生物相容性，因此特别适合于制作床垫（图12-3）。床垫制造工艺非常简单，只要将10～15cm厚的矩形泡沫块包覆起来即可。为了提高舒适性，可用泡沫片或羊毛纤维材料包缝起来。泡沫密度和硬度必须适合最终使用要求。儿童床垫使用较软

图12-3 床垫

的泡沫体，而成人床垫则使用较硬的泡沫体，但密度都不能太低。泡沫体太轻，使用时会过早软化，产生较大的下垂度，降低透气和透湿性。一般床垫的最低密度为 32kg/m^3，如果密度太低，床垫就没有足够的耐久性。

而且聚氨酯软泡负荷强度高，挠曲性好，不易沾灰，不生霉，不受虫蛀，没有气味；重量轻，仅为弹簧床垫的 1/4；价格也便宜，同一规格床垫聚氨酯泡沫塑料的价格仅为乳胶的 40%，为弹簧床垫的 63%。这种床垫不仅在家庭中被人们喜爱，特别在医院病房中的应用更显示出优越性，因为强度好，经久耐用，回弹性好，柔软舒适，还可进行消毒杀菌。特别是一些耐燃和低发烟的高回弹软质泡沫塑料品种作床垫更适合，既阻燃又安全，很受欢迎。

聚氨酯泡沫制成的药物保健软垫已获得专利号。

近来，在床垫生产中，采用了不同性能的各种泡沫体的复合工艺。例如，在密度较高和较硬的泡沫块两面，层合上回弹性较高的软泡，其复合制品接近理想的应力-应变特性曲线，兼有优良的舒适性及耐久性。又如，正反两面均可使用的床垫，在两面采用不同硬度的泡沫体。如果制作其中有孔穴的床垫，还能提高应力-应变特性，采用这种方法，可以增加气室，改进透湿性和传热性。聚氨酯软泡广泛用作内弹簧床垫，床垫中有预制的环形钢质弹簧作芯子，然后将弹簧芯的各面都包上软泡。这种复合床垫类似于几种泡沫体的复合床垫，实际上其压缩曲线呈线形特性。

沙发、床垫等软质泡沫体产品已在前面做了介绍。图 12-4 所示的是一种床垫和沙发两用的商品，这种折叠式的软质泡沫垫，白天当沙发用，晚上当床垫，十分方便，很受一些小面积住房家庭的欢迎。

12.1.2.2　枕头

枕头的芯材，长期以来一直采用木棉、蒲绒等。用模塑生产的聚氨酯软质枕芯，既轻，弹性又好，价格又便宜；还可根据各人的使用习惯，制成各种不同的软硬程度，甚至双人枕芯的左右两边硬

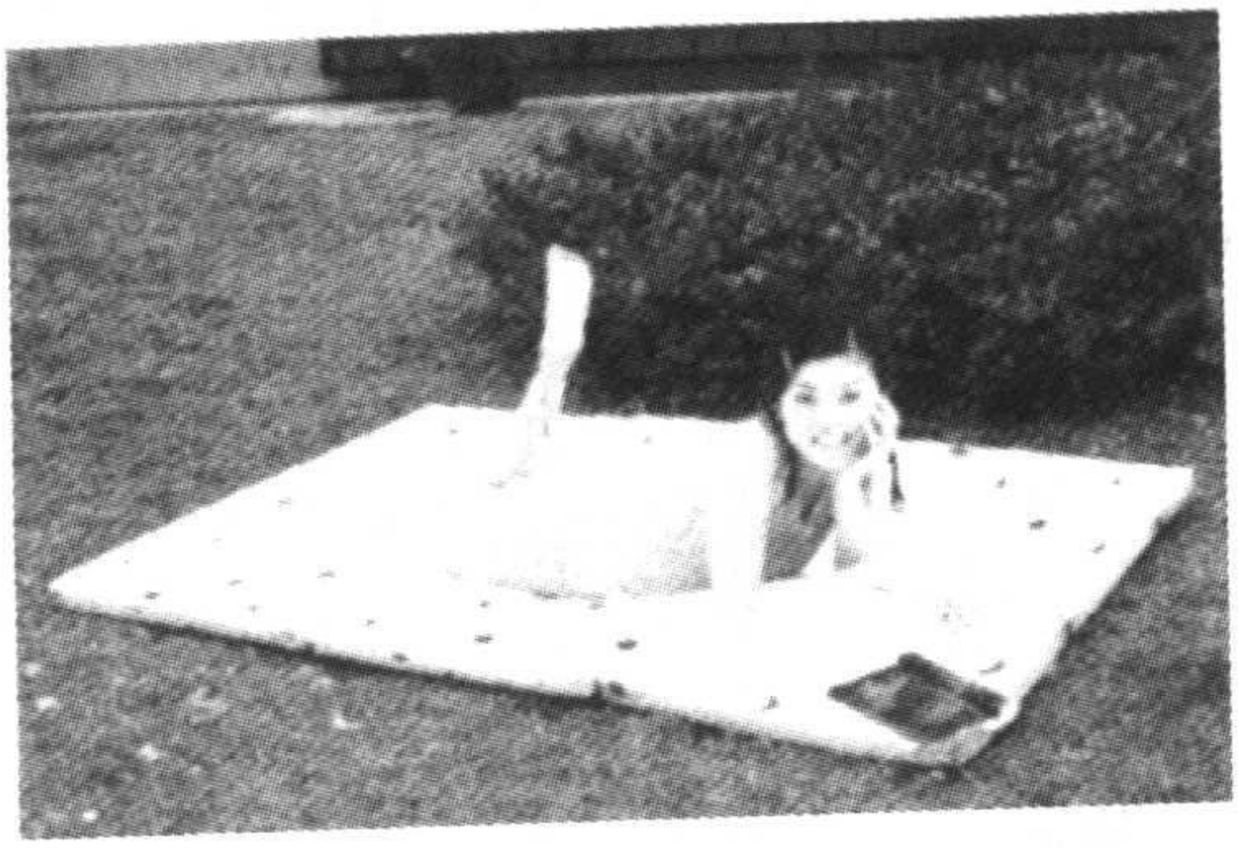


图 12-4　两用垫

度不同。

聚氨酯软质枕芯出现了一些实用性的新品种，如轻巧的旅游枕、颈保健枕、音乐助眠枕、慢回弹枕（图 12-5）、加入药用香料在泡沫配方中发泡制得的药疗香味枕等。颈保健枕是按照人体颈椎的生理曲线设计，与人体的头颈部相吻合，对颈、肩的穴位具有按摩和调节神经的作用，能预防和治疗各种颈椎病，已获得国家专利号。国外制造的一种音乐助眠枕，选用透气率高的聚氨酯泡沫，内部装有使用内连卡片的立体声装置，发出最镇静的波浪声、田野气息的昆虫和青蛙的鸣唱声等几种音乐，使人精神稳定而入眠。

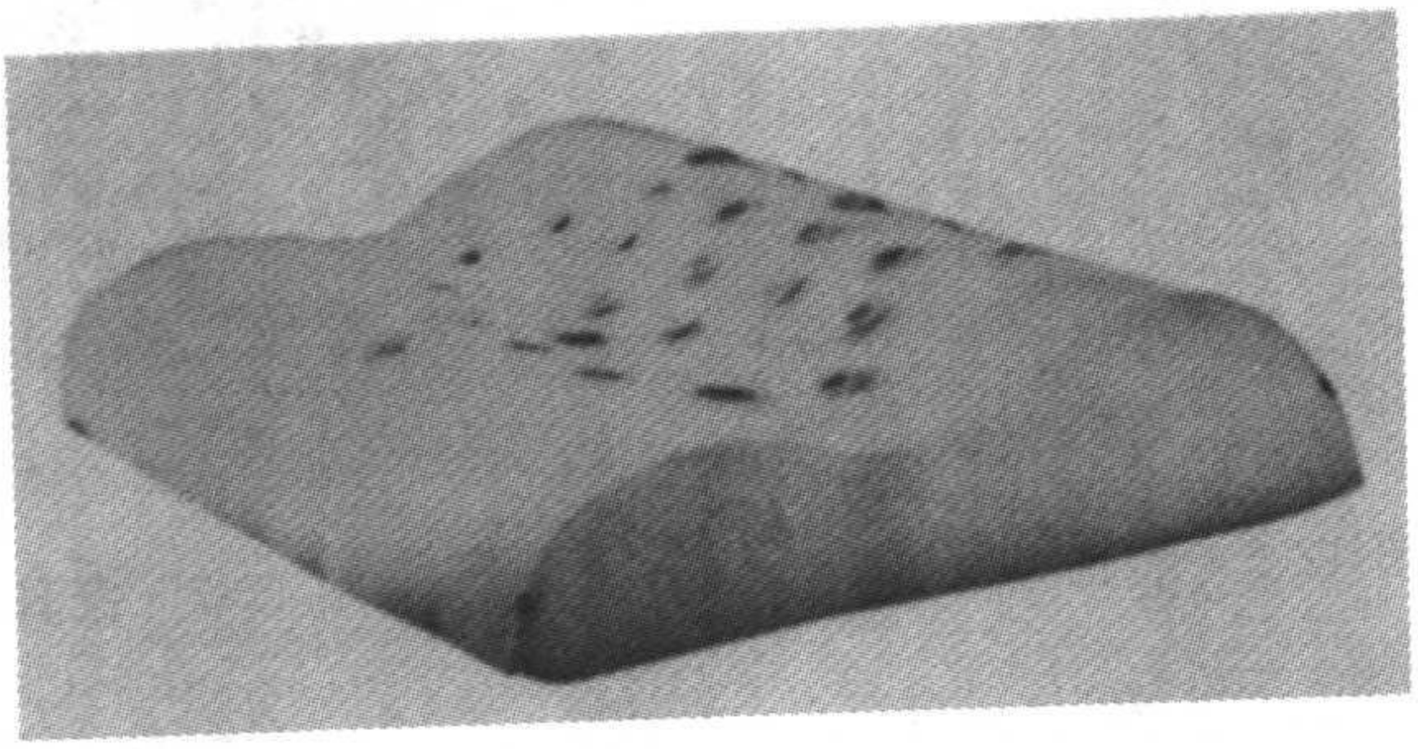


图 12-5　PU 慢回弹保健枕

12.1.2.3　被垫

被垫希望轻，保暖性好，撕力强。超柔软的聚氨酯泡沫塑料，

完全满足上述要求，是做各种被垫的好材料。轻而暖和，十分舒服。

12.1.3 仿木家具

聚氨酯结构泡沫是20世纪70年代中期发展起来的一种新型属雕刻型合成材料，由于它具有很高的刚性和机械强度，成型工艺简单、生产效率高、制品外形美观，深受用户的欢迎。所以近几年国内外发展迅速，尤其在家具工业、装饰工程、电器、电脑行业中发展特别迅速。结构泡沫材料中可以密度区分为三大类制品：制品密度≤400kg/m^3 的装饰合成材料；密度在400～600kg/m^3 的结构合成木材类；密度≥600kg/m^3 的增强结构材料。

归纳起来，结构泡沫可应用于如下几个方面。

① 作雕刻装饰品方面的高级材料　诸如油画、照片等装饰件框；宾馆、会堂内部装饰条（图12-6）、艺术浮雕品、罗马柱等。

② 作家具或建筑材料的构件品　诸如桌子、椅子（图12-7）、窗框、化妆台、洗脸架、挂衣架、排气孔、门框、食品贮存容器、卫生间器具等。

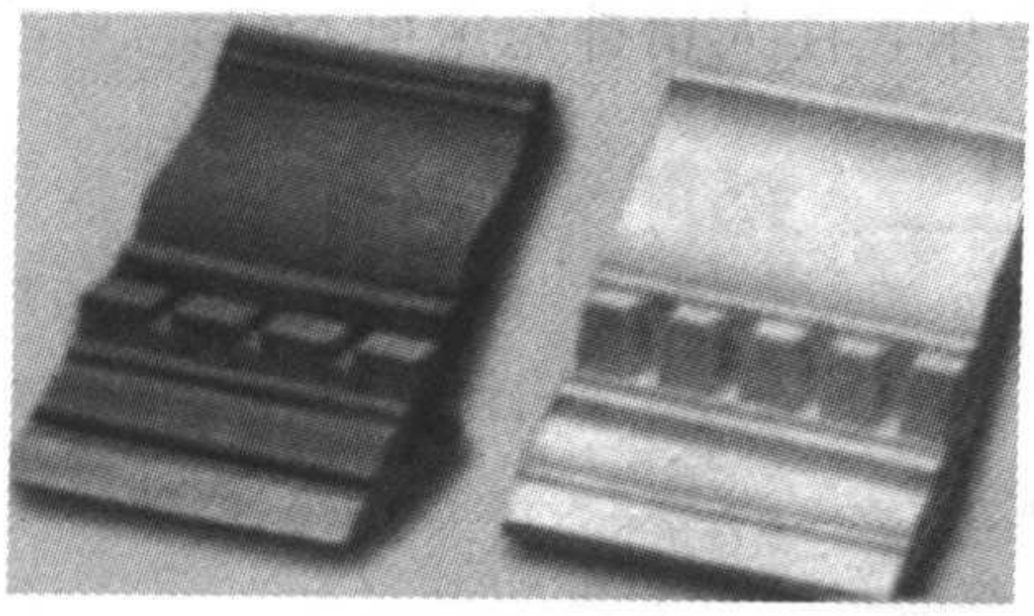


图12-6　装饰条

图12-7　家具

另外，结构泡沫可用于制造办公用品、电器壳体材料以及文体器材用品。

鉴于以上用途，可代替高级木材使用，所以人们称这种结构材料为聚氨酯合成木材。从物理机械性能分析，聚氨酯结构泡沫是各

种聚合物制造的“合成木材”中物性最优的一种，而且还可通过调节密度来控制物性。

总结起来，结构泡沫材料有四大特点：

① 制品的重复模塑性能极为优良。它不仅可模制出一定的制品外形尺寸，而且也可模制出外形逼真的木材纹理和其它图案，手感质地很好；

② 外观与手感接近木材，可刨、锯、钻及雕花造型；

③ 模具不仅可用硅橡胶、环氧树脂制作，也可用铝、钢或塑料制成，对模具造价的选择范围大；

④ 成型工艺简单，工效快、成品率高。

12.2 在交通运输业中的应用

在运输工业中，聚氨酯泡沫塑料主要用作坐垫、内饰材料、缓冲抗震吸能材料等，无论是飞机、火车、汽车，还是舰、轮船、救生艇，都离不开软质、整皮、硬质、半硬质聚氨酯泡沫塑料和RIM、RRIM、SRIM等各类聚氨酯制品。

12.2.1 汽车制造

由于对能源节约的重视，聚氨酯泡沫在汽车工业中应用量大大增加。1969年，美国一辆中型汽车用聚氨酯泡沫塑料7.9kg，1979年增加到20kg。国内生产的依维柯面包车每辆需聚氨酯泡沫塑料40kg。聚氨酯泡沫塑料的应用使汽车重量大大减轻，节省油耗，聚氨酯软泡成本便宜，可进行广泛的新型设计，还具有内饰软化、驾乘的舒适性、减少噪音、夏天隔热、冬天保温等优越性，随着作为支柱产业的汽车工业的发展，聚氨酯在汽车工业中的应用市场将日益扩大。

12.2.1.1 软泡坐垫、靠背、头枕等

几乎所有的汽车包括轿车、客车、卡车的坐垫、靠背均是由软质聚氨酯泡沫塑料所制造，聚氨酯软泡既经济耐用，又舒适安全。

聚氨酯软泡坐垫等的制造一般采用热模塑和冷模塑两种加工方

法。坐垫是聚氨酯泡沫塑料在汽车上用量最大的部件，也是人们乘坐舒适性最敏感的地方。用高活性聚醚与聚合物多元醇等为原料制造的高回弹冷模塑坐垫，其回弹性高，压陷承载性能好（压陷因子≥3），因此，乘坐感比热模塑坐垫舒适。但是，热模塑法要求的原料价廉易得，仍有一定应用市场。从安全性考虑，需用阻燃型坐垫。从性能要求考虑，驾驶员的坐垫、背靠应比乘员坐垫、背靠要求更高。

座位在任何情况下都必须为乘客提供足够的活动空间，水平和垂直方向产生的加速作用必须均衡；而且座位设计必须与人体构造一致，坐垫表面的压力分布应调节到人体对压力有所感觉。采用合理的分布曲线，能使汽车坐垫（图 12-8）效果达到最佳化。

图 12-8　汽车坐垫

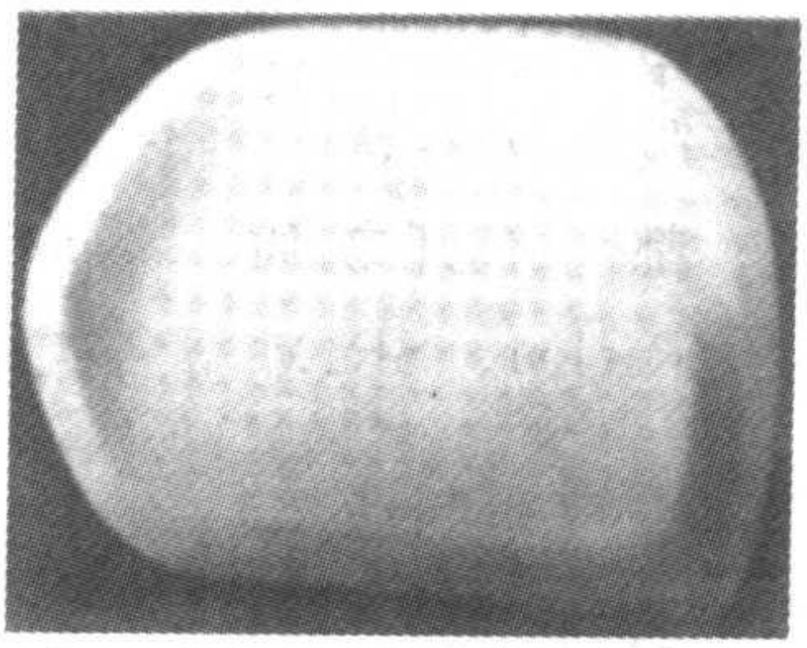


图 12-9　汽车头枕

通过泡沫表面层的设计，可以改进坐垫乘坐压力分布。虽然坐垫材料本身各处的硬度相同，但能根据它的面积、厚度和形状把坐垫各部的 IFD 性能调到需要程度。这种经过改进的表面层，有利于覆盖层的下面透湿和传导热量。使用具有两种不同硬度的全泡沫坐垫时，乘坐更加舒适。若在直接乘坐的部位上使用较软的泡沫，则坐感舒适。座底和两侧使用较硬的泡沫，可为各种行驶条件提供可靠的支撑。在行驶中转弯时，泡沫坐垫具有很高的侧向支撑力。为了进一步提高性能，可在需要部位就地发泡，制得半硬质泡沫嵌件（即浇注泡沫），或用发泡的方法黏附于较硬的翼子板上。双硬度泡沫一步成型技术是比较容易掌握的技术，它是将两种不同密度

的泡沫用一次浇注的方法复合在一起，工艺是比较容易的。

头枕在汽车里也是一个很重要的部位（图 12-9）。小汽车座椅上的头枕必须满足特殊的要求。现代式样如垫枕框架头枕使用管状钢插入件，四周包覆以大约 20mm 厚的整皮泡沫。

12.2.1.2　半硬泡用于汽车内饰件

汽车仪表板（图 12-10）是安装仪表、收录机、空调开关、暖风及各种灯具开关的固定板。仪表板总成是由外表皮、半硬质聚氨酯泡沫塑料填充料、金属骨架三部分组成，具有软装饰、美化的作用。聚氨酯半硬泡的优良减震性能，使它成为汽车中保证人身安全的一种重要构件。防震垫是对它比较普遍的称呼，即缓冲仪表板，是当汽车受到外来物体撞击时，用来保护乘客的。缓冲板中泡沫材料的优良减震性能，则用于吸收乘客碰到仪表板时所产生的能量。通过吸收并分散能量，泡沫体就能防止乘客受到严重伤害。以前由金属薄板冲制的硬制件易引起乘员的撞伤。现均采用 PU 半硬泡在外表皮内发泡成型，制成外皮是带皮纹感的 PVC 或 ABS 厚膜（厚 0.8～1mm），内层是 PU 半硬泡的复合材料。

其制造工艺包括：

① 厚膜加热吸塑成型后放入凹模；

② 金属骨架与浇注凸模复贴；

③ 用发泡机将发泡原料注模发泡。

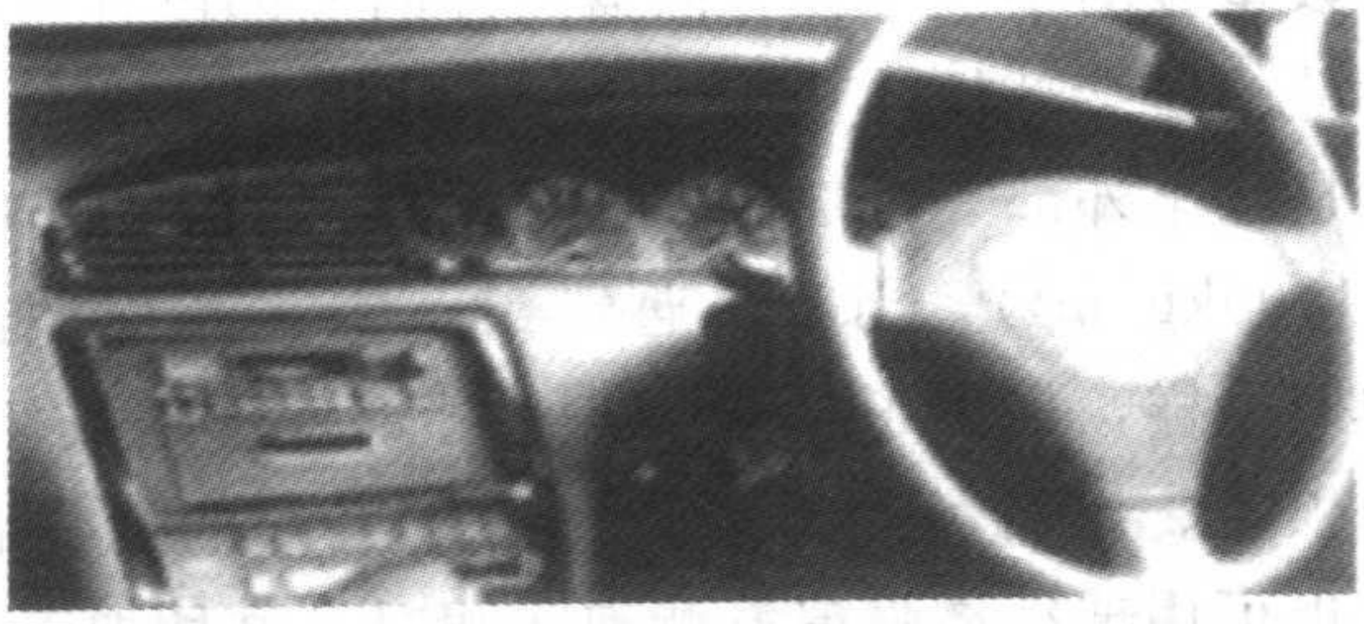


图 12-10　汽车仪表板

聚氨酯半硬泡的应用领域已扩大到小客车之外。现在，这种泡沫制件已能用于重型卡车和公共汽车，以提高安全性和舒适性。

PU 半硬泡填充料有通用型和室温熟化两种。这种由 PU 半硬泡填充的复合材料可制成汽车的部件还有：扶手、小件物品存放箱盖子、弯件、车底垫材、车柱和车门的包覆材料、驾驶盘轴杆垫、防震垫等。这类制品减震吸能的原因是开孔型的半硬泡在受挤压时内部空气被逐出，而后包封在外的 ABS 或 PVC 厚膜又使被逐出的空气进行回填，当挤压力较大时，也可使坚韧的泡孔结构变形而减震。

由于聚氨酯半硬泡具有吸音性能，在汽车地板垫材中的应用不断增加。地板垫用于客车，特别用于大型卡车和其它运输装置，用预聚体法或一步法体系进行加工。制造面积特别大的地板垫时，如卡车和公共汽车地板垫，最好采用预聚体法，因其化学体系流动性好。垫子的泡沫底面，一般用 PVC 或 PE 薄膜防潮或防止其它湿气。

方向盘的结构是内部有钢骨架、外部覆盖有整皮 PU 半硬泡，由反应注射成型（RIM）一次制成具有坚韧的致密外皮和蜂窝状内芯的制品，形成的皮层厚度从零点几毫米到 5mm。表皮密度 1000～1200kg/m^3，而内芯密度是每立方米几百 kg，制品的皮层和芯层是连在一起的整体，其连续而光滑柔软的皮层可保护泡沫芯不致受到机械损坏。PU 方向盘具有舒适的手感、高的功能性和一定的抗碰撞性。方向盘的中心对头部和胸部的碰撞是一个特别的危险点，大多数型号的小汽车在方向盘的外圈上都包有衬垫，方向盘成为汽车内部的安全部件。

保险杠是汽车外部安全部件，可采用高密度整皮 PU 半硬泡制造，（密度 1100kg/m^3），当车头遇到 8km/h 的正面冲击后，这类保险杠会弹回原样，保护了汽车的各种零部件不致损坏，如前灯、车门、引擎顶盖、燃料和冷却系统仍处于完好的工作状态。保险杠、挡泥板也可用玻纤增强聚氨酯泡沫塑料，这种加工称为增强反应注射成型（RRIM）。

而各类挡泥板由于制品较薄、形状变化复杂；并要有防泥浆石子碰击、耐冲击和在－40～160℃的工作可靠性等，制作难度较大。

部分汽车挡泥板采用增强结构硬泡。

12.2.1.3　其它组件

汽车的内衬可以使用特殊的热成型聚氨酯泡沫板。这种材料与传统材料比，具有不同的特性。分子的特殊线性结构与一些硬链段相结合形成部分热塑性性能。从剪切模量坐标图可以看出，这种材料的特殊热性能可与典型的硬质聚氨酯泡沫相比较。“热塑性”泡沫可热成型或真空成型，但是它仍具有相当高的热稳定性。

作为这方面应用的板材是用块状泡沫体切割而成或用层压机生产，宽可达 1.3m，厚 10～40mm，密度为 50～80kg/m^3。它们与软泡或玻璃纤维织物一起用作车体两面的表面层，或者将这两种能产生特殊增强作用的表面层相结合作特殊应用。

成品用半自动或全自动的设备生产。将板材送进多层加热器上，加热到模塑温度 200℃左右。加热后，将板材放进模压机压板之间的模具内。模压力在 0.5MPa 以下。生产流程见图 12-11。

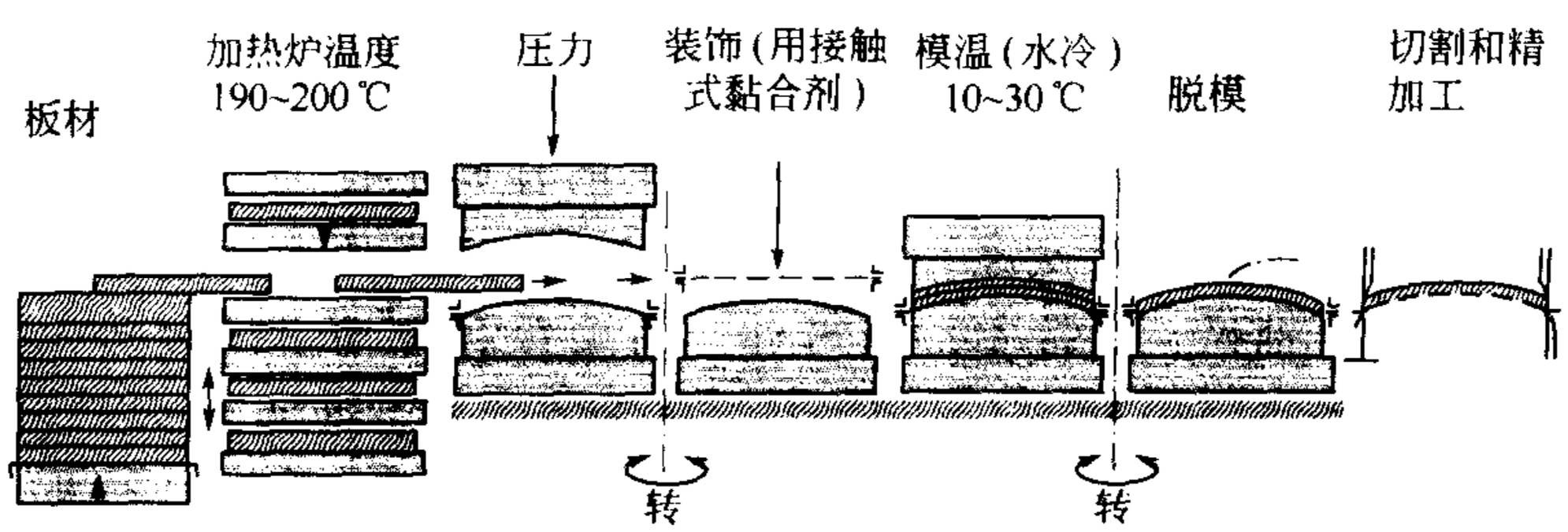


图 12-11　热成型硬泡的生产工艺流程

脱模时间取决于制品的厚度、密度、热稳定性和几何形状，特别是取决于模具的传热性能。对厚度为 20mm、密度为 50kg/m^3 的板材，用其模塑成大约 100mm 厚的制品，脱模时间约为 40s。

热成型制件应该带有装饰表面以使用作内衬。这种修饰性表面料可以在成型之前或之后过程中贴覆。成型之前一般用热塑性薄膜、耐高温织物（薄膜、织物、聚乙烯凝胶涂层）；成型之后用薄膜、织物或绒屑。为经济起见（节省原料，便于改变装饰、精致的

表面），贴覆最好在成型过程中进行。对于变形大的材料，装饰材料必须用真空将其保持在模具中。有时甚至需用热模压成型。这可以用特殊装置或用模本身在模压之前完成。这些装饰性热塑性材料或织物表面层用热熔黏合剂贴合固定。

热塑性 PU 泡沫主要用于车顶内衬（顶棚）。由于其重量轻、设计灵活、带有装饰表面，采用镶嵌法替代粘合法而使安装简易而迅速，在 110℃以下具有热稳定性，并且也改善了汽车内部的安全性，能满足汽车工业的要求。

另一种结构是采用车顶内喷涂硬质聚氨酯泡沫塑料，并在其上复合 PVC-PU 软泡的复合薄层，复合薄膜上打有直径小于 1mm 的小孔，用作吸音的车顶内饰。汽车两侧围护板的隔热、隔音性能可以用现场喷涂硬质聚氨酯泡沫塑料来解决。硬质聚氨酯泡沫塑料还可用作汽车构件间的型腔密封。整皮 PU 硬泡适用于汽车的内部装潢，例如托架、车门内板、顶棚衬里等。硬质结构聚氨酯泡沫塑料可用作后盖板。

软质聚氨酯泡沫塑料可用于汽车过滤器；软质聚氨酯泡沫塑料亦能部分代替微孔 PU 弹性体用作汽车的轻质工程部件和吸能部件，如缓冲块等。聚氨酯在汽车中应用的其它主要部件还有遮阳板、滑套、轴衬、扁簧座、锁零件、防尘罩和发动机的隔热部件等。聚氨酯半硬质泡沫体可以特别有效地吸收和分散冲击能。这种泡沫体的压缩硬度很大，50%压缩硬度为 300～600kPa。聚氨酯半硬质泡沫体用块状泡沫体制造，如厚度为 7～10cm 的保险杆，它固定在汽车底盘上的某些元件上，并用软的整皮聚氨酯泡沫或热塑性薄膜包封。这种减震制品较轻，泡沫密度约 100～140kg/m^3，能承受约 8km/h 的物体冲击，而且不产生永久变形，并能恢复到原来形状。SRIM（结构 RIM）系列可制造地板底座、车身板等大的部件。

12.2.1.4　汽车密封材料

模压软质聚氨酯泡沫塑料的矩形密封条（垫），其一面带有压敏胶，用于汽车暖风系统、尾灯组件、仪表板总成或其它部位的密

封，装配使用方便可靠，国内尚待开发。

在汽车最后组装工序中，经常用聚氨酯半硬泡密封汽车中的空隙（图 12-12），以有效地利用其热性能、减震和减小噪音等方面的优点。从 20 世纪 60 年代开始，车体空腔就用硬质聚氨酯泡沫填充。这种方法使得难以施工的部位也能防止腐蚀。用聚氨酯硬质泡沫密封空腔，特别是用于纵向导板中可降低车内噪音。发动机罩和车厢盖的刚性可以通过发泡支撑得到改善。

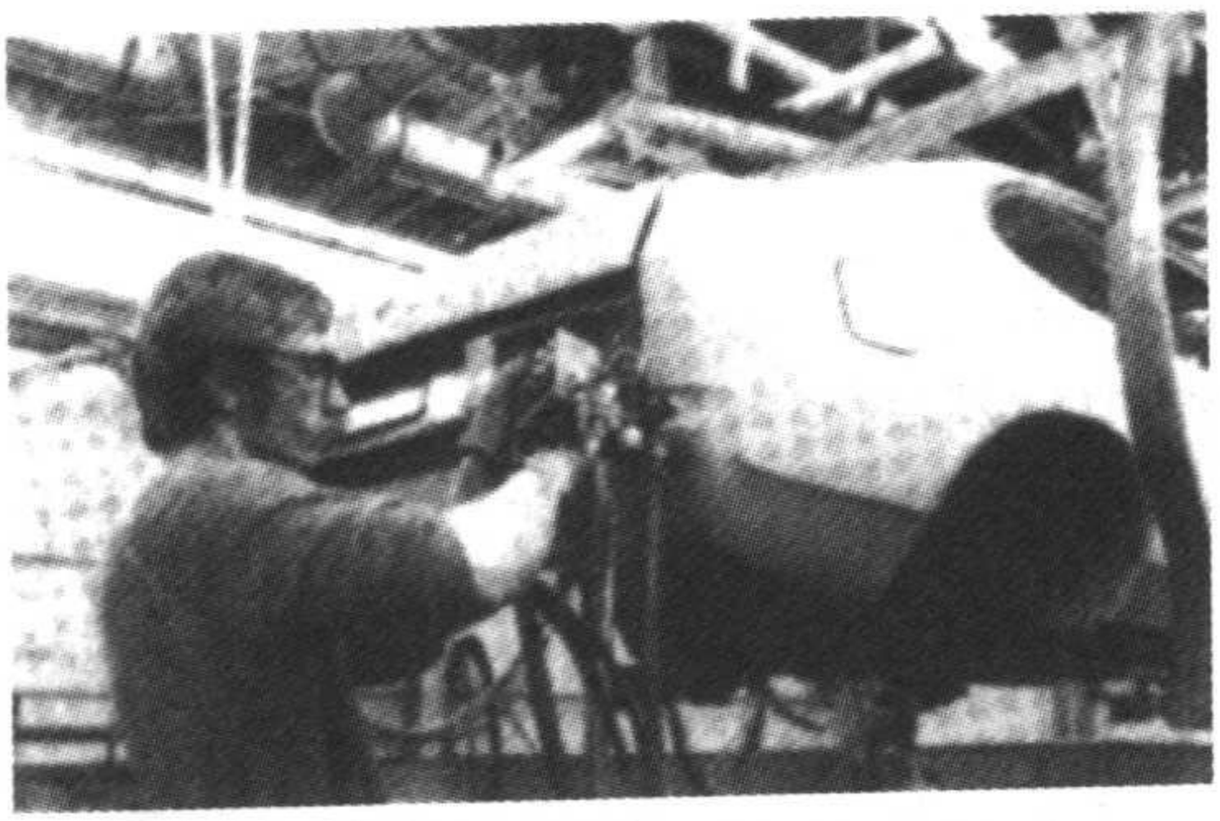


图 12-12　汽车空腔填充发泡

可采用沫状发泡防止反应混合物通过小孔泄漏。离开混合头的反应混合物有乳状稠度，因而可以减少渗漏。为了获得最佳粘接强度，建议在涂漆后立即发泡，否则涂层固化的同时泡沫会产生收缩和分层。轮胎、挡泥板等发泡时所产生的异型面和空隙都能用半硬质聚氨酯进行“沫状发泡”密封。

汽车的有些空腔会受到水和盐的腐蚀，用泡沫填满这些空隙，能阻止盐水进入内部。例如车身的立柱可以用泡沫封闭。由于泡沫能减轻金属板的震动，可将噪音降低到允许的程度。

12.2.2　飞机制造

现在客机上的航空座椅已有 90%～95%是用软质聚氨酯泡沫塑料制造的，不仅舒适美观、制造简单、价格便宜，而且因聚氨酯泡沫塑料比其它材料轻，减少了飞机的自重。采用难燃的改性多元

醇制得的高阻燃聚氨酯软泡，在航空用坐垫的阻燃性试验中达到合格水平。

网状软质泡沫塑料已用作飞机油箱中的填充材料，成为飞行安全的一个重要措施。该泡沫体有95%以上的孔隙率，填充在整个油箱中仅占不到5%的油箱体积，其作用是油箱中的汽油不因飞行中油箱的晃动而晃动，改善了飞机的平衡。同时，填充泡沫的油箱在战争中遇弹后，可以延期爆炸，及时采取措施，使飞行员安全脱险，因此其作用十分重要。

客机座位的扶手及一些内装饰件均可以用聚氨酯半硬质泡沫塑料制造。

硬质聚氨酯泡沫塑料在航空工业中的应用也日趋广泛，可以作为某些部件的结构材料，也可以作为机翼、机尾的填充支撑材料，还可作为一些特殊要求和用途的材料。低密度的硬质泡沫体作机翼机尾的支撑填充料，可以增加强度，减少金属用量，提高飞行质量，效果十分明显。在飞机中控制飞机发动机耗油量的汽化器浮子，要求很高，长期在汽油中工作不能有丝毫变形，还要保持表面光洁平整。这种浮子一直采用优质铜带制造，工艺复杂，报废量大，成本高。当用硬质聚氨酯泡沫塑料取代后，不仅节省了大量的优质有色金属，而且成本仅为原来铜浮子的1/50。

12.2.3 铁路车辆

客运列车座椅垫材几乎90%～95%采用聚氨酯软质泡沫塑料制造。

列车顶板、地板及墙板可以采用硬质聚氨酯泡沫塑料保温，这对低温地区的列车显得特别重要。全部用聚氨酯保温的列车，六面平均喷涂60mm厚的硬质聚氨酯泡沫体，每节车大约用料900kg。将这种列车行驶在室外温度－30℃的地区，车箱内仍可保持20℃，用一般的毛毡材料只能在0℃左右，可见防寒性能极佳。

在冬季，严寒地区客车车厢的主排泄管，当室外温度低于－20℃时，车内水箱因怕冻裂而不敢进水，厕所也由于主排泄管冻

结而积便堵塞，影响使用，影响卫生，损坏便器；但当主排泄管用硬质聚氨酯泡沫塑料保温后，室外温度低达－50℃时仍能防冻，正常使用，改善了列车条件，提高了客车冬季运行性能。

保温列车（图 12-13）车厢用喷涂硬质聚氨酯泡沫塑料保冷以后，它的工作效率可以提高 7 倍，比用脲醛泡沫、聚苯乙烯泡沫经济且效果好。采用喷涂方法施工，工时可以比用聚苯乙烯泡沫体粘贴工艺节省 2/3～5/6，每节车厢约耗用聚氨酯泡沫体 1.8t。因它的导热系数低，强度好，保温效果也好，使用寿命也可以延长。

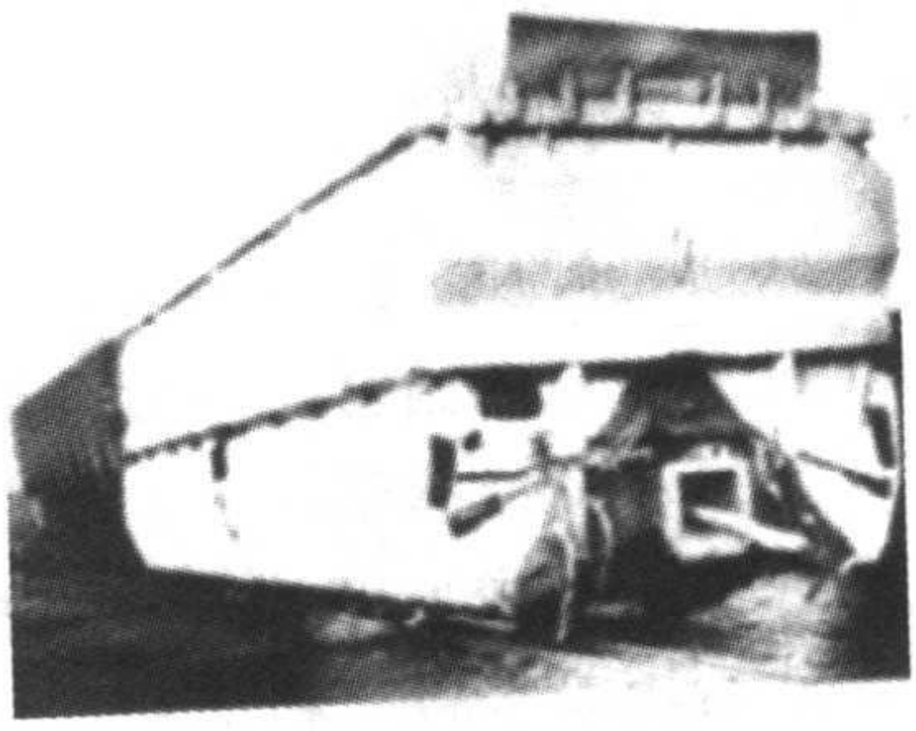


图 12-13　聚氨酯泡沫保温的列车车厢

火车车轮轴箱的油卷，原来采用棉线和澳大利亚羊毛，这种天然材料不仅价格贵而且来源困难，现用软质开孔型聚氨酯泡沫塑料取代，完全满足使用要求，而且可以防止吃线热轴现象。每吨泡沫体可节省棉线 1.5t、羊毛 0.5t。

为了提高内燃机车的隔音、保温、防火性能，用喷涂硬质聚氨酯泡沫塑料代替车体的内壁木结构，其优越性十分明显：

① 提高劳动生产率 5 倍。用木结构一台车的实用工时为 500h，而用聚氨酯喷涂为 100h；

② 每台车节约胶合板 70 张和木材 3.7m^3；

③ 提高了隔音、隔热、防寒性能，并可以使每台车减重 765kg；

④ 阻燃性能好，用 1000℃ 火焰烧 5s，离火后在 2～3s 内可自熄。

绝热保冷的硬质聚氨酯泡沫塑料大量应用于火车冷藏车、可进行海陆联运的制冷集装箱，防止了食品、药物的变质。半硬质聚氨酯泡沫塑料可在火车中制造防震缓冲件，如座位扶手和一些内装饰件。

日本用玻璃纤维增强硬质聚氨酯泡沫塑料制成复合板材，再用数张复合板材贴合成“合成枕木”，经过10年的铺设应用试验没有损坏，未进行维修，预计使用寿命可达60年，长远经济评估可比木制枕木节约经费30%。由于重量轻、耐久性好，已在桥梁、隧道和道叉等场所使用。

12.2.4 船舶制造

软质、硬质、半硬质聚氨酯泡沫塑料在造船工业中均能得到应用。过去船用保温材料一般采用软木、玻璃棉。20世纪60年代推广了聚氯乙烯泡沫塑料和聚苯乙烯泡沫塑料。这种绝热材料的施工方法以手工为主，即将各种规格的泡沫塑料板材加工成需要的尺寸，然后用胶水将其粘接在钢板上，因此工序复杂，生产效率低，周期长，浪费大，且容易脱落，保温效果较差。当采用了聚氨酯泡沫塑料保温后，克服了上面的缺点。对于一般的舱室，上层建筑的墙板、顶板、地板等可采取喷涂施工，厚度小于50mm；对于冷冻舱室、冷冻管束以及作为结构材料、填充材料、浮力材料，可以采取灌注工艺施工，厚度大于50mm。聚氨酯泡沫塑料的保温性能、隔音效果、抗震性能以及生产效率和经济性均优于软木、聚氯乙烯泡沫塑料和聚苯乙烯泡沫塑料。

喷涂聚氨酯泡沫塑料在渔轮上应用后，解决了鱼类的保鲜问题。根据规定：渔轮的制冷机停止工作时，冷藏货舱的温度回升速度不能大于1℃/h。以往的渔轮采用聚苯乙烯泡沫塑料板保温，由于渔舱结构复杂，安装泡沫塑料板接缝多，难于全封闭，常常达不到上述要求，跑冷都在1.4～2℃/h之间，影响了鲜鱼的贮存。当采用喷涂50～60mm厚的聚氨酯硬质泡沫塑料于渔舱的内壁作绝热材料后，保冷效果明显提高，达到了规定的升温指标。在经济效果上，喷涂泡沫塑料所需要的费用比安装聚苯乙烯泡沫板或聚氯乙烯泡沫板小，而且节省了熟练的木工和木工工时，加速了造船进度。与使用普通的绝热材料相比，使用聚氨酯硬质泡沫在通常的绝热层厚度下，可以用较小规格的制冷机，因此可以增加有效载荷。

通过使用这种较好的绝热材料，船的有效范围可以扩大，在海中的作业时间也可以延长。

聚氨酯泡沫塑料对打捞沉船有特殊的作用。采用低密度闭孔的硬质泡沫塑料配方，将液体原料混合后灌入沉船中，待发泡膨胀后利用其浮力将沉船升起。亦可制造不沉的船只。从 20 世纪 70 年代初以来，美国一直用硬质聚氨酯泡沫使老式驳船不下沉，在船坞上将硬质泡沫填充在漏水驳船船体的内外壁之间，使之不漏水，这样可使驳船的使用寿命延长大约 5 年。因为不需要连续往外抽水，可减少经营费用。

帆船可用特殊方法用抗高应力的聚氨酯泡沫夹层构件制造。具有特制结构的表面层，以及高的发泡压力，会使界面的硬质泡沫内芯致密，从而产生极大的黏着强度。这种构件具有与众不同的船体和结构组件所需的刚性。图 12-14 为填充聚氨酯硬泡的船的截面。

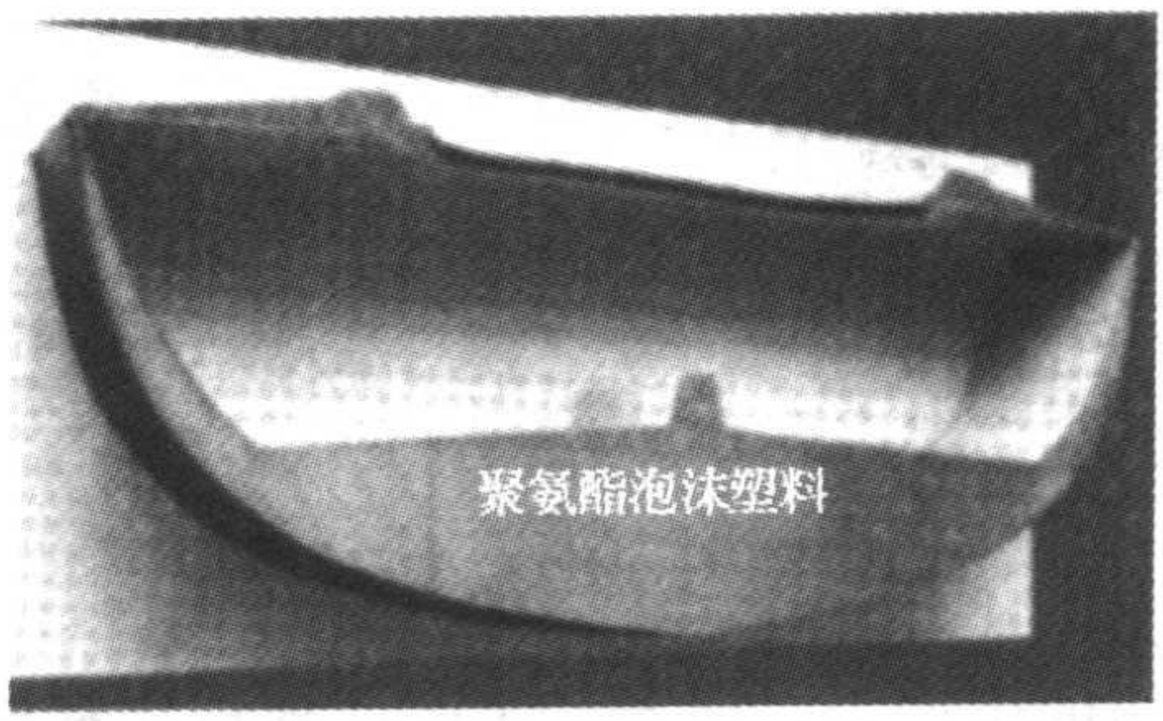


图 12-14　用聚氨酯做的船的截面

软泡、半硬泡在造船上的应用与其它部门一样，作坐垫、靠背、床垫、衬垫、扶手、防震件和装饰件。

12.2.5　冷藏车和冷藏厢

聚氨酯硬质泡沫常用于冷藏车（图 12-15）、火车车厢、冷藏厢（图 12-16）、空调车厢、大型冷库的绝热材料。可采用两种方法进行生产：第一种方法是，用高输出量的机器将泡沫填充到模具中，表面层和增强材料在发泡之前放到模具内；第二种方法是，将

表面层粘到泡沫板上。该法特别适用于与玻璃纤维增强聚酯树脂板层合。将制成的部件组装起来最后用于运输车辆。

图 12-15　冷藏车

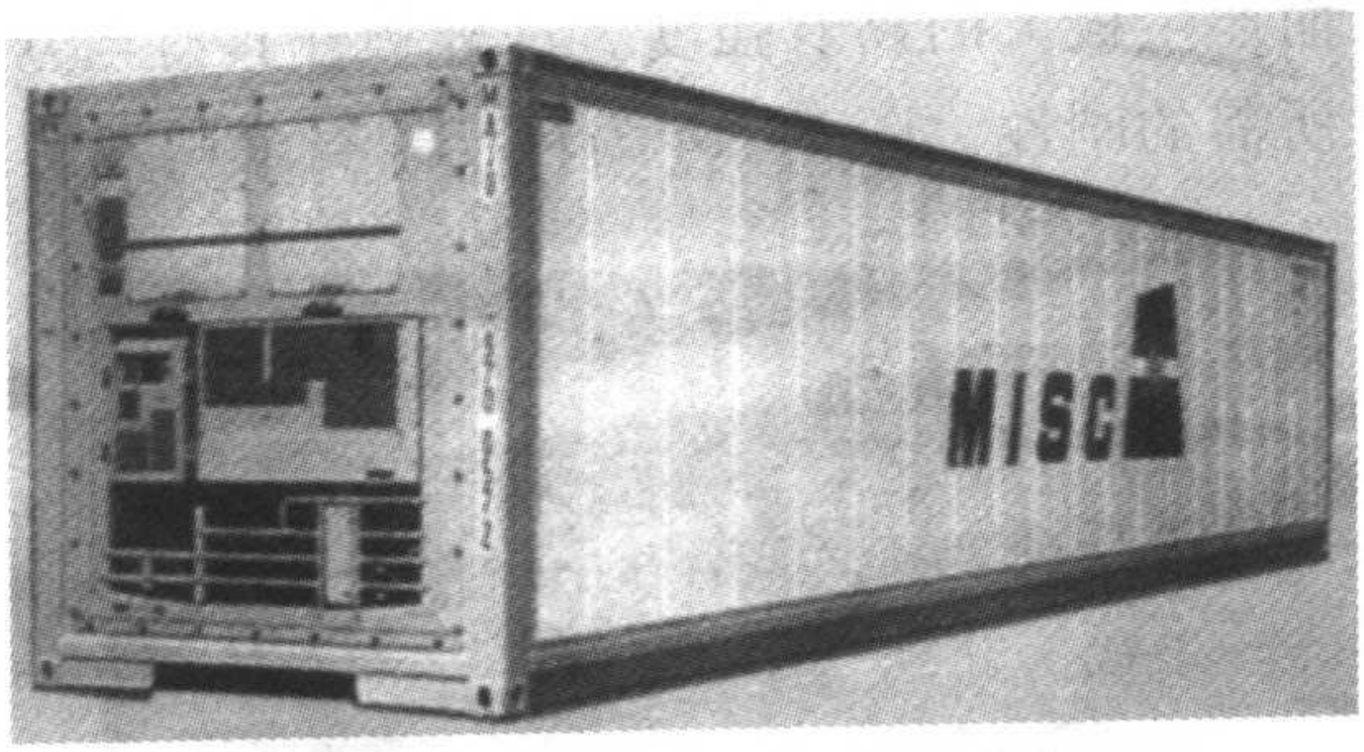


图 12-16　冷藏厢

冷藏集装箱的生产为：将预先装配的地板放钢框架里；侧壁由两块金属板构成，其空间用硬质聚氨酯泡沫填充；在带有金属板内壁的钢架上再装配金属板外壁。

12.2.6　聚氨酯硬泡在路基上的应用

在多年冻土和季节冻土地区修筑铁路、公路时，必须采取相应的防冻措施，以免路基因冻胀或融沉损坏而造成巨大的损失。对路基采取保温措施是路基防冻害的主要措施之一。隔热性能较好的两种合成树脂保温材料是硬质聚氨酯泡沫塑料和聚苯乙烯泡沫塑料。我国在青藏公路的部分路段也曾采用聚苯乙烯泡沫塑料作为路基隔

热层来防治路基融沉。1999 年，在 214 国道（青康公路）多年冻土区姜路岭至玛多黄河桥花石峡段路基路面修筑中首次采用硬质聚氨酯泡沫塑料。用于公路路基的聚氨酯硬泡性能指标为：密度≥60kg/m^3，压缩强度≥300kPa，体积吸水率≤1.5%，热导率≤0.022W/(m·K)。

与聚苯乙烯泡沫比较，硬质聚氨酯泡沫具有导热系数小、有效密度范围大、压缩强度高、吸水率低、耐老化性能好等优点。因此 2001 年 7 月～11 月在我国青藏铁路的风火山铁路段、沱沱河铁路段、西大滩铁路段等试验段上首次采用硬质聚氨酯泡沫作为路基保温材料。青藏铁路有 550km 位于常年冻土区。

硬质聚氨酯泡沫塑料在路基上应用的施工方法有铺粘板材法和现场喷涂法两种。

铺粘板材方法具体施工工艺为：压实、压平路堤基层；在路堤基层上铺设预制好的硬质聚氨酯泡沫板材；用专用的聚氨酯胶浇灌板材拼接缝，使之牢固地粘接形成整体路基保温层。为了进一步降低聚氨酯硬泡的吸水率，延长其使用寿命，最好在板材表面涂刷防水涂膜。

现场喷涂法具体施工工艺为：首先压实、压平路堤基层；用专用的高压喷涂设备在路堤基层上分次喷涂硬质聚氨酯泡沫，使之形成整体无接缝的路基保温层。

12.2.7 其它交通运输方面的应用

微孔聚氨酯在低速轮胎方面可取代天然橡胶轮胎。国内的不充气自行车胎已有多家生产，并投放市场。这种实心胎不用打气，也不怕钉扎漏气，兼具质量轻、耐磨、弹性好等特点，可用作童车、自行车、板车、轮椅等车胎。作自行车胎的耐用期为普通充气橡胶胎的 3 倍。聚氨酯轮胎用作农业机械轮胎有增加轮胎同田地的接触面积的优点，从而克服了传统的橡胶轮胎会压实松软土壤的缺点。聚氨酯轮胎甚至将来有可能达到橡胶轮胎的性能，用于轿车轮胎。聚氨酯微孔轮胎生产效率高。

模塑聚氨酯泡沫塑料还大量用于摩托车和自行车的坐垫，一般是高回弹泡沫。

12.3 在建筑业的应用

可应用建筑构件及建筑保温材料的聚氨酯材料主要是硬质泡沫塑料。房屋建筑是聚氨酯硬质泡沫塑料的最重要应用领域之一。聚氨酯泡沫塑料以硬泡夹心板、喷涂泡沫、浇注构件以及单组分嵌缝泡沫等形式应用于建筑领域。

12.3.1 绝热板材的应用

世界上很多国家对房屋建筑能量消耗都有明确的规定。这种规定，促进了硬泡在房屋建筑中应用。现在，一些国家，硬泡在建筑方面的耗用量已居总量的首位。如美国，1996 年建筑业用硬泡，占硬泡总耗用量的 49%，家用、商业用冰箱等设备仅占 23.5%。在欧洲，1990 年建筑物能耗新标准实施和生效。聚氨酯硬质泡沫塑料夹心板材以其成本低、绝热性好、装配方便等优势，逐渐取代了传统的绝热材料，夹心板市场年增长率达 8%～10%。我国房屋建筑业里，聚氨酯硬泡用得不太普遍。随着经济的发展，合理利用能源必将提到议事日程上来。日常生活中，北方地区冬天取暖早已普及，南方地区夏日空调使用越来越多，能源需求急剧上升。把能耗指标列入房屋建筑规范是必然的趋势。

聚氨酯硬质泡沫塑料板材是房屋建筑的屋顶、天花板、墙板、地板等部件理想的材料。

欧洲，建筑钢制品业规定双金属面夹心板材的芯材聚氨酯硬泡性能如下：

密度	35～55kg/m³
剪切强度	0.1～0.3MPa
粘接强度	0.1～0.5MPa
压缩强度	0.1～0.3MPa
弹性模量	2.8～8MPa
剪切模量	2～4MPa

Huntsman（原 ICI 聚氨酯）公司以连续法与非连续法生产的板材，其性能如表 12-1、表 12-2 所示。

表 12-1　Huntsman 连续法板材性能

性　　能	TR 32000 戊烷发泡	TR 21060 HCFC-141b 发泡
板材厚度/mm	40～160	300～200
粘接强度/MPa	0.15	0.18
压缩强度/MPa	190	180
10℃时热导率/[mW/(m·K)]	20.9	20.5
阻燃等级		
DIN 4102（泡沫塑料）	B2	B2
DIN 4102（复合板材）	B1	B1

表 12-2　Huntsman 非连续法板材性能

性　　能	TR 32004 戊烷发泡	TR 22007 HCFC-141b 发泡
板材厚度/mm	100	100
压缩强度/MPa	180	180
10℃时热导率/[mW/(m·K)]	21.5	19.0

夹心板的面层可以是织物、牛皮纸、塑料薄膜、薄片，也可以是硬质金属材料。例如彩钢硬泡夹心板可用于临时房屋、工作间的搭建，施工方便、迅速，房屋的隔热性能优良。彩钢夹心板芯材主要有发泡聚苯乙烯（EPS）和聚氨酯硬泡两种。而 EPS 夹心板一般采用发泡聚氨酯胶黏剂与彩钢板面材粘接。

12.3.2　屋顶及墙体喷涂硬泡

12.3.2.1　建筑屋面用喷涂硬泡

可采用喷涂方法对屋顶进行保温兼防水施工。喷涂聚氨酯硬泡屋面一般由泡沫层及保护层组成。通常在干净干燥的屋面基层上直接喷涂一层 3～5cm 厚的聚氨酯硬泡材料，加一层保护层即可。带有完好表皮的聚氨酯硬泡层具有良好的不透水性和很低的水蒸气渗透性，因此在一般情况下可以不单独设置隔气层，在硬泡外侧也不

必再铺设防水卷材层，但应有可靠的保护层，以保护聚氨酯硬泡免受阳光的直接照射和外界风化作用，并且提高屋面刚性强度，保护硬泡不受机械损伤（图 12-17）。

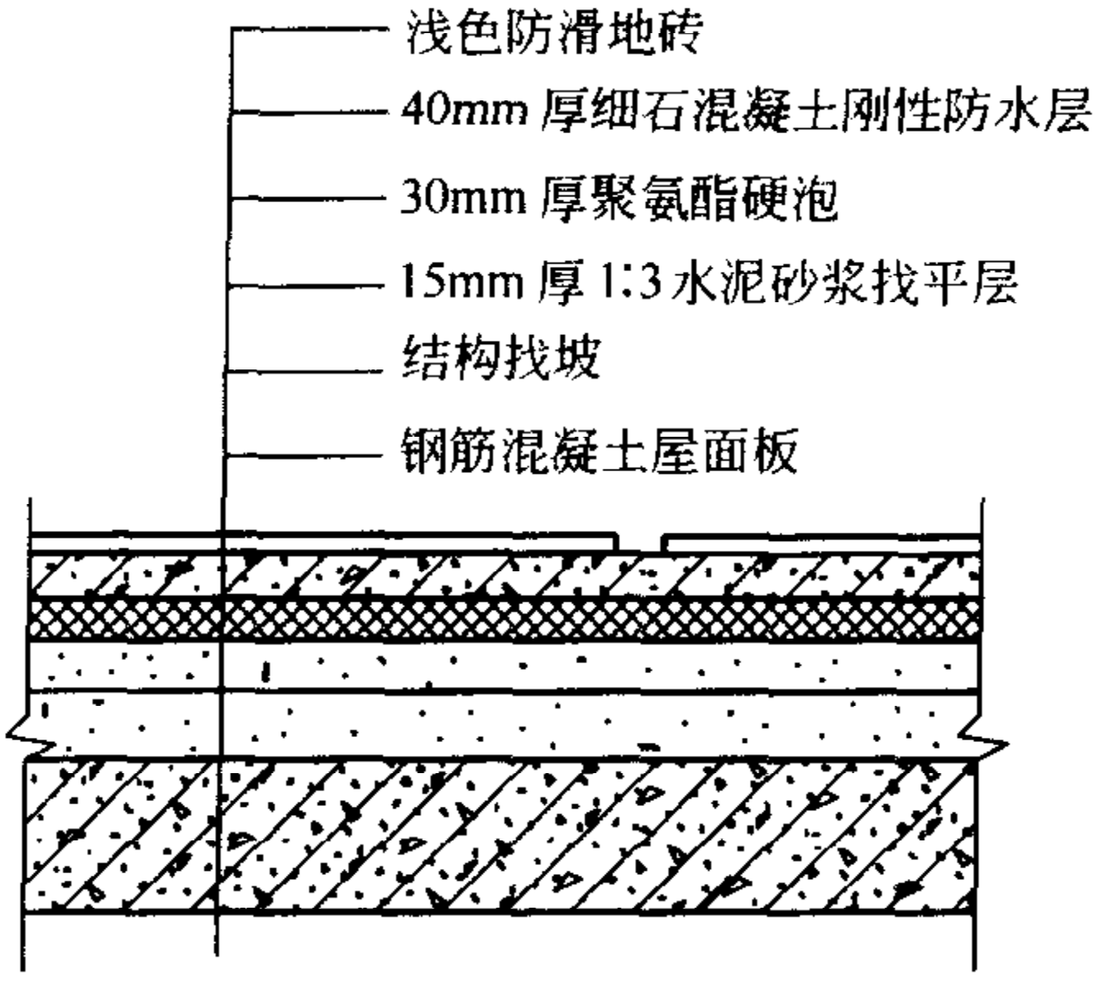


图 12-17　喷涂硬质聚氨酯泡沫屋面的结构

保护层可因地制宜选取多种做法，国外多采用耐紫外线老化的有机涂覆层；国内目前多采用水泥砂浆保护层。为避免砂浆层无规则龟裂，可采用钢丝网增强水泥砂浆并设置分隔缝的方法。聚氨酯硬泡材料具有很低的水蒸气渗透性，因此通常可以不设置隔汽层。

12.3.2.2　建筑外墙用喷涂硬泡

现在人们所住的房屋大多数采用 370mm 厚的黏土砖砌筑而成，由于黏土砖墙传热系数大，房屋的围护结构（指各面墙、天花板及地板）冬季保温性能差，相应地增加了室内取暖能源使用量。国内虽然近年来在外墙砌筑时采用夹填聚苯乙烯泡沫（EPS）板的方法对墙体进行保温，但采用该方法施工麻烦，墙体整体性差，局部圈梁和构造柱部位热桥问题没有得到良好的解决。而聚氨酯泡沫具有导热系数小、保温性能好、附着力强、可现场发泡、施工方便的优点，采用墙面喷涂聚氨酯泡沫复合法，聚氨酯泡沫对砖墙以及水泥砂浆的附着力强，整体性好，特别适用于高层建筑剪力墙结构

外墙保温。同其它墙体保温节能方法相比，采用喷涂聚氨酯泡沫塑料不但保温节能，而且解决了局部圈梁和构造柱部位热桥问题。一般采用墙面喷 20mm 厚聚氨酯泡沫复合法，同其它方法比可增大室内面积，并有防止外墙渗漏的效果。

12.3.2.3　喷涂聚氨酯硬泡的施工方法及性能特点

（1）施工方便快捷　在屋面现场喷涂聚氨酯硬泡工艺、设备十分简单，操作方便，能够在任何复杂的屋面进行施工作业。通常施工由 4～6 人即可操作，按喷涂层厚度为 30mm 计算，每天可喷涂面积约 500m^2，比铺设传统材料提高工效数倍，同时还减轻了劳动强度。原料在喷涂后很快凝胶固化，气味小，因而对环境的污染小。

聚氨酯硬泡材料在喷涂 30min 后即可基本固化，可在其上面行走，24h 后可进行下道工序的施工。聚氨酯硬泡材料是液体原料现场发泡，膨胀体积为 18～20 倍，因此原料运输量小。据估计，可比使用传统材料减少 60%以上的材料运输费用。

墙面喷涂施工有同样的优点。

（2）良好的隔热性能　聚氨酯硬泡材料热导率之低，保温隔热效果之好，是其它任何屋面保温材料所无法比拟的。保温层厚度可仅为传统材料厚度的 1/3，而其热阻值却是它们的 3 倍。

（3）屋面载荷轻　聚氨酯硬泡材料密度小、质量轻，因而其给屋面的承载负荷也轻。这对改善房屋整体结构、降低房屋造价具有十分重要的意义。同时由于其载荷轻，也将更适合于大跨度、薄壳屋面建筑的防水保温。

（4）良好的不透水性　聚氨酯硬泡是一种结构致密的微孔泡沫材料。喷涂聚氨酯硬泡在每次喷涂都形成光滑的表皮，不易透水，具有一定的防水功能。在施工中采用直接喷涂技术，使聚氨酯硬泡层成为没有拼接缝的完整的不透水层，从根本上杜绝了屋面水沿缝隙渗入泡沫的可能性。聚氨酯硬泡层能与屋面基层牢固粘接，从而使聚氨酯硬泡层与屋面基层成为一体。

（5）经久耐用　喷涂聚氨酯硬泡材料具有质轻、隔热保温性能

优良、粘接性能良好等特性，并具有防水性能，可用于屋面优质保温工程。传统屋面保温材料易吸水、吸潮，常规卷材的使用寿命很短，均需定期维修更新。而用聚氨酯硬泡材料作屋面保温防水层，在加以可靠的保护层后，其使用年限可达 30 年之久，通常无须维修，这期间节约的费用将是十分可观的。

12.3.3 单组分泡沫嵌缝材料

单组分聚氨酯泡沫填缝剂（简称 OCF）系一种特殊湿固化硬质聚氨酯泡沫体系。由聚氨酯预聚物、催化剂、发泡剂等装填于耐压气雾罐（图 12-18）中，当料从罐中喷射至孔洞或缝隙中时，迅速发泡膨胀并与空气中或基材上的水分反应而固化。固化的泡沫具有填缝、粘接、密封、隔热等多种效果。近年来，随着建筑材料的更新换代，设计和施工技术的进步，建筑质量标准的提高，对建筑密封胶的质量要求越来越高，市场需求量也大幅度增加。

图 12-18 聚氨酯泡沫填缝剂

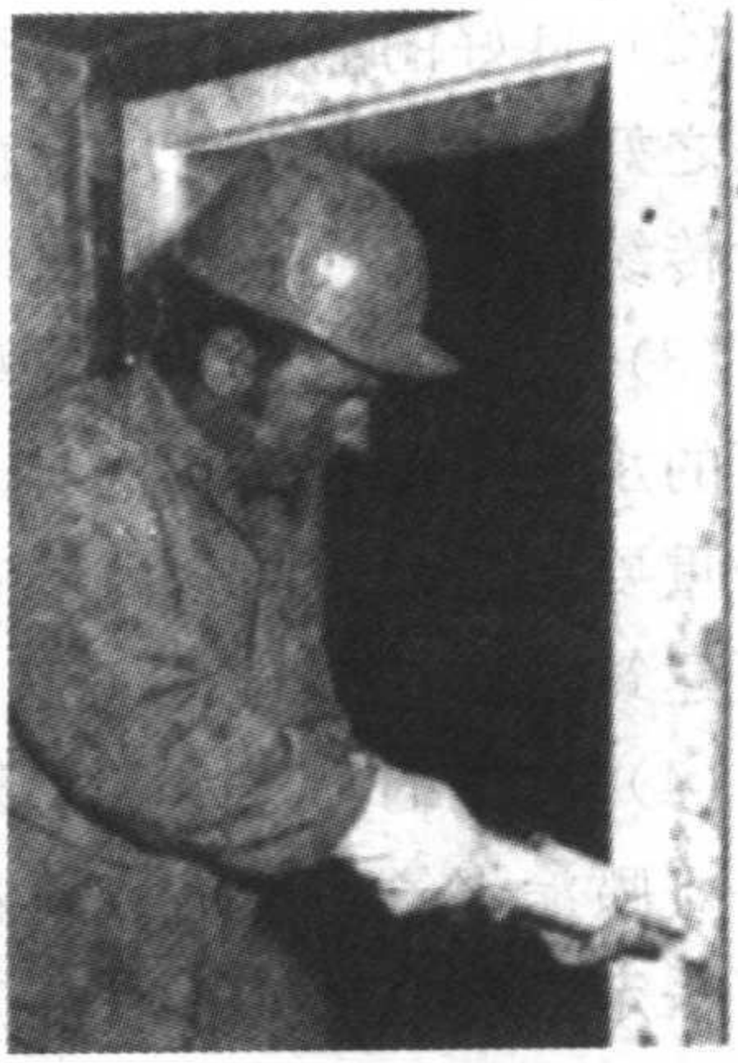


图 12-19 单组分泡沫固定门框

单组分密封泡沫可用于：门框、窗框固定粘接（图 12-19），填缝防水，收边密封；水电、下水道、煤气灯管路及风管、电热设

备、自来水管余洞填补及保护、防水、绝缘；冷库、冷藏车、空调机周边的填缝密封保温等。

OCF 中最早使用 CFC-12 作为发泡剂，因烃类气溶胶抛射剂（一般是丙烷和丁烷混合物）和 DME 的 ODP 为零，成本低，并具有较好的发泡效果，而成为 OCF 的发泡剂。

聚氨酯泡沫填缝剂分为两种：一种是管式，一种是枪式。

单组分泡沫在使用前，施工表面应清洗干净，最好充分用水润湿，使用前将罐体充分摇晃 1min 左右，然后旋上喷枪，将罐体倒置，对准施工面，压喷嘴阀，泡沫立即喷射出来，待固化后用刀片修整使用即可。

在使用时应注意不能直立喷射；若一次未用完，使用完毕后宜立即用专用清洗剂清洗喷嘴。另外罐内有压力，贮存与施工应避免阳光直射，放置阴凉处，施工温度不得超过 40℃，勿靠近明火及其它热源或与易爆品接触。

12.3.4 铝箔贴面硬质聚氨酯板在空调风管上的应用

传统中央空调送风管道通常内层采用铁皮或玻璃钢，外裹保温材料，最外面用铝箔进行缠绕，这使得送风管自重大、施工安装费工费时、外观差、气密性低、能耗大。最先进的做法是用铝箔作内外层面材，硬质聚氨酯泡沫塑料板作芯材（图 12-20）。用聚氨酯板材制作的中央空调风管既保温、隔音、防细菌滋生，又有质轻、美观、耐用、施工快捷等优点。由于用铝箔贴面硬质聚氨酯板制作的中央空调风管有上述各种优点，已被国外中央空调生产厂家广泛采用。

国内上海、浙江、山东、北京等地已有厂家生产该板材，并将该板材制作的空调风管应用在部分建筑中。用铝箔贴面聚氨酯泡沫板制作的中央空调风管可应用于机场、食品库、洁净工厂、购物中心（图 12-21）、宾馆酒店等的中央空调系统。中央空调送风管所需材料面积一般为建筑面积的 20%～25%，因此其应用前景将十分广阔。

图 12-20　铝箔贴面硬质聚氨酯板

图 12-21　购物中心的空调风管

12.3.5　房屋构件

12.3.5.1　夹层构件

夹层构件（图 12-22）或带有硬质聚氨酯泡沫内芯的复合件，可以用带有适当表面层的模塑泡沫，或者将表面层粘贴到制成的泡沫上的方法来生产。下列各项标准对于表面层的选择都是重要的：涂覆方法、成本、稳定性、模塑的可能性、颜色、表面状态、物理性能、燃烧性能、耐候性与泡沫体的黏着性和泡沫夹层效果。重要的材料是电镀的、涂漆的、贴塑料面的或涂以搪瓷的钢板。它们广泛用于生产建造仓库或工业建筑、冷藏室和大型冷库、表面层和折合式车库门所用的复合构件。带玻璃纤维增强聚酯表面层的构件，常常用于冷却水箱、大型冷库和冷藏建筑。有时甚至也用 ABS、PVC 或 PS 板作为表面层。由粒子板、灰泥板或石棉制作的面层可用于表面层、屋顶和装配式房屋构件。

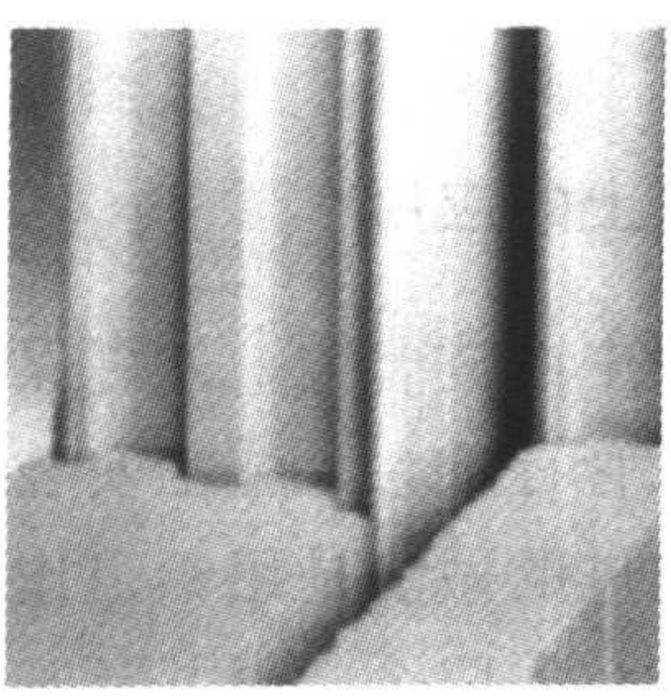


图 12-22　夹层构件

12.3.5.2　用于墙壁和表面层的金属夹层构件

钢铁工业界早就认识到预制的大型建筑构件的优点，并与化学工业界一起用硬质聚氨酯泡沫作为这些构件的夹层开发出各自的产品。这种与硬质聚氨酯泡沫的联用，业已在实践中证明其实用价

值。这些预制墙体已在工业建筑、仓库、展览中心和其它建筑上应用了多年。这些构件重量轻、跨度大、成本低，能高效率地快速组装，并且在低温下工作也不必中断。大批量生产能够保证建筑构件的尺寸公差恒定。为了快速装配，已开发出简易的防水密封连接技术。这种构件没有热桥，彼此配合精密。此外，生产带拐角构件也没有问题。

12.3.5.3　屋顶用金属夹层构件

聚氨酯-金属夹层构件不仅能用于墙体，也可用于屋顶。高级的预制品安装速度快并且不受气候影响。通过使用不同厚度能满足各种绝热要求。波纹金属板的不同厚度和波纹的深度可根据结构要求来调节。由于使用了泡沫大大提高构件的刚性，因此，桁架之间的距离可达 7.5m。屋顶表面层具有很高的拉伸强度、弹性以及高反射能力。带有钢表面层的复合构件可以不透水蒸气。

这些轻质屋面用的复合材料能用混凝土、钢或木质横梁来支撑。因此，这种应用包括了各种类型的工业建筑，如厂房、贮藏室、车间、冷藏库以及简单的住房。

除了作墙壁和屋顶用之外，一些公司还提供预制仓库用的标准构件。

绝热的集装箱系统根据集装箱的国际标准，已开发出了组合式绝热的集装箱式系统。例如，能用型钢制作的承载结构可以由天花板、地板和带有门、窗的墙壁制成集装箱。这些构件是以硬质聚氨酯泡沫为芯材，外侧包覆铝板而内侧为粒子板的夹层结构。

也可将几个单元放在一起用作托儿所、办公室或急救站。

12.3.5.4　特种构件

（1）卫生间墙壁、浴室　浴室的常规安装劳动强度极大。采取硬质聚氨酯泡沫为芯材的预制卫生间构件的工业化生产具有高效率。

多孔混凝土或灰泥板作为内外两侧的表面层，或者玻璃纤维增强塑料层合板作为内层而粒子板作为外表面层。卫生管道、管件、电线、通风管和卫生间部分设备都可以安装在表面层之上，便于修

整。其余的空间用泡沫填满。发泡压力由支撑模型来承受。由硬质聚氨酯泡沫支撑全部装置。如果需要有特殊的支撑件，则它们插在泡沫之中。

(2) 窗台　在建筑工业中，为了寻求经济效果，导致了采用预制的混凝土部件，如整个墙体构件或窗户台。混凝土窗台的脱模时间要长达 3h，太重，不易运输，并且预制的混凝土窗台会引起额外的热量损失：如果加热管道或调温装置安装在窗下，则传递进窗台的热量会直接传导到室外。用硬质聚氨酯泡沫制作的窗台可避免这些缺点。这种特殊的生产方法可使安装时间比使用混凝土部件要短得多。

将反应混合物填充到装有金属表面层和增强金属丝网的支撑模具中。在许多情况下，填充泡沫的空间都用泡沫玻璃球衬垫。脱模时间为 5～7min。带有聚氨酯泡沫芯材的窗台，在室外都有金属表面层，而内窗台则可用任意表面层保护。这种窗台的生产长度可达 6m。

用硬质聚氨酯泡沫制造的窗台比用混凝土制的同类窗台约轻 10 倍。

窗架、窗扇、窗框、门框等构件则可用密度较高的聚氨酯硬质泡沫结构材料制作。

12.3.5.5　轻质聚氨酯混凝土和带有整体绝热层的墙用砖块

用多孔陶土粉末或直径为 10～20mm 的泡沫玻璃球生产轻质聚氨酯混凝土。这种轻质聚氨酯混凝土具有一定的阻燃性能。非燃性的表面层，如石棉水泥或灰泥板，可进一步改善阻燃性能。用轻质聚氨酯混凝土制造的建筑构件尺寸可以很大。这种材料可用作预制房屋的外墙和表面层。

在墙体上增加一层绝热层，房屋的绝热性能可得到改善，但是，建筑工地的劳动量会增加。

采用具有整体硬质聚氨酯泡沫绝热层的建筑砌体能达到这种改进的目的。特别是使用带有大量空腔的或有连续绝热层的砖块。砖块生产厂用硬质聚氨酯泡沫反应混合物填入空腔内，物料在腔内发

泡，并在中间黏稠状态期间同墙砖块相结合，形成坚固的结构单元和永久性的黏合（图 12-23）。

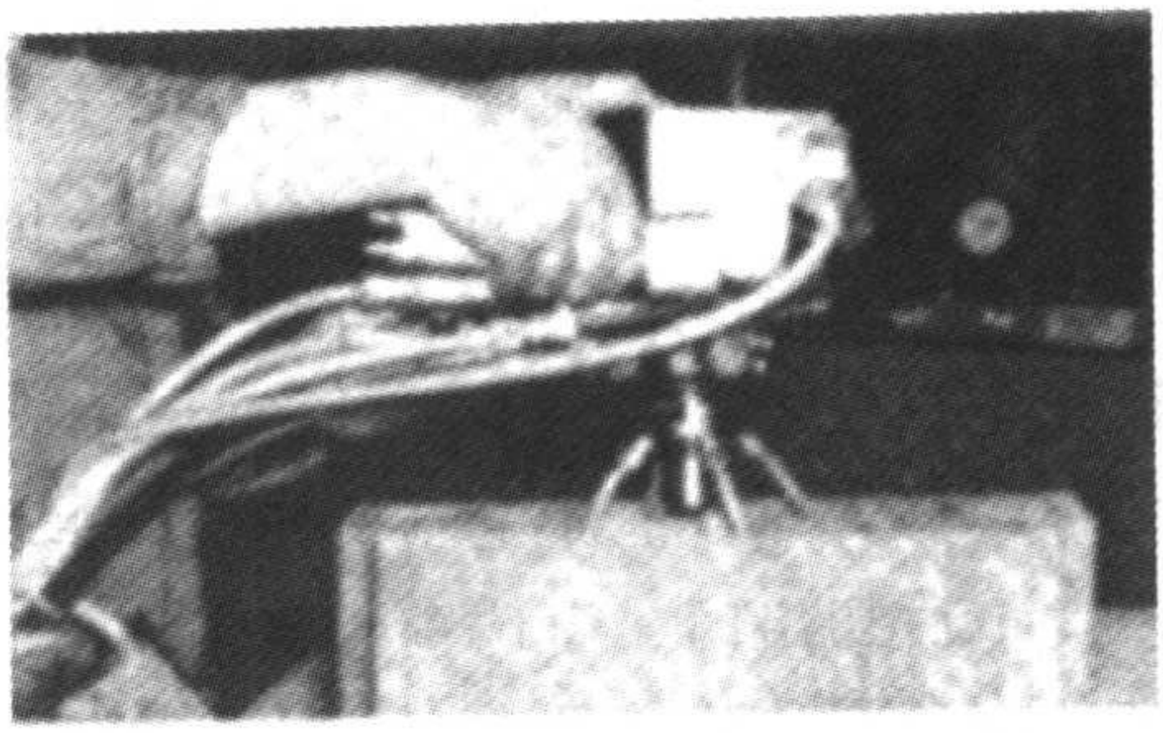


图 12-23　空腔发泡

根据绝热层的位置和尺寸，总的绝热值可提高 60%。

建筑用砖块有很大的热容量。当冷却时，砖块就将热量均匀地分散在整个室内。如果在晚间关闭加热系统，房间冷却得也缓慢。所有常用的空心建筑砖块都能改制成带有整体绝热层的砖（图 12-24）。甚至砌墙用的或者用作天花板构件的特殊砖块也能很容易地用聚氨酯来绝热。

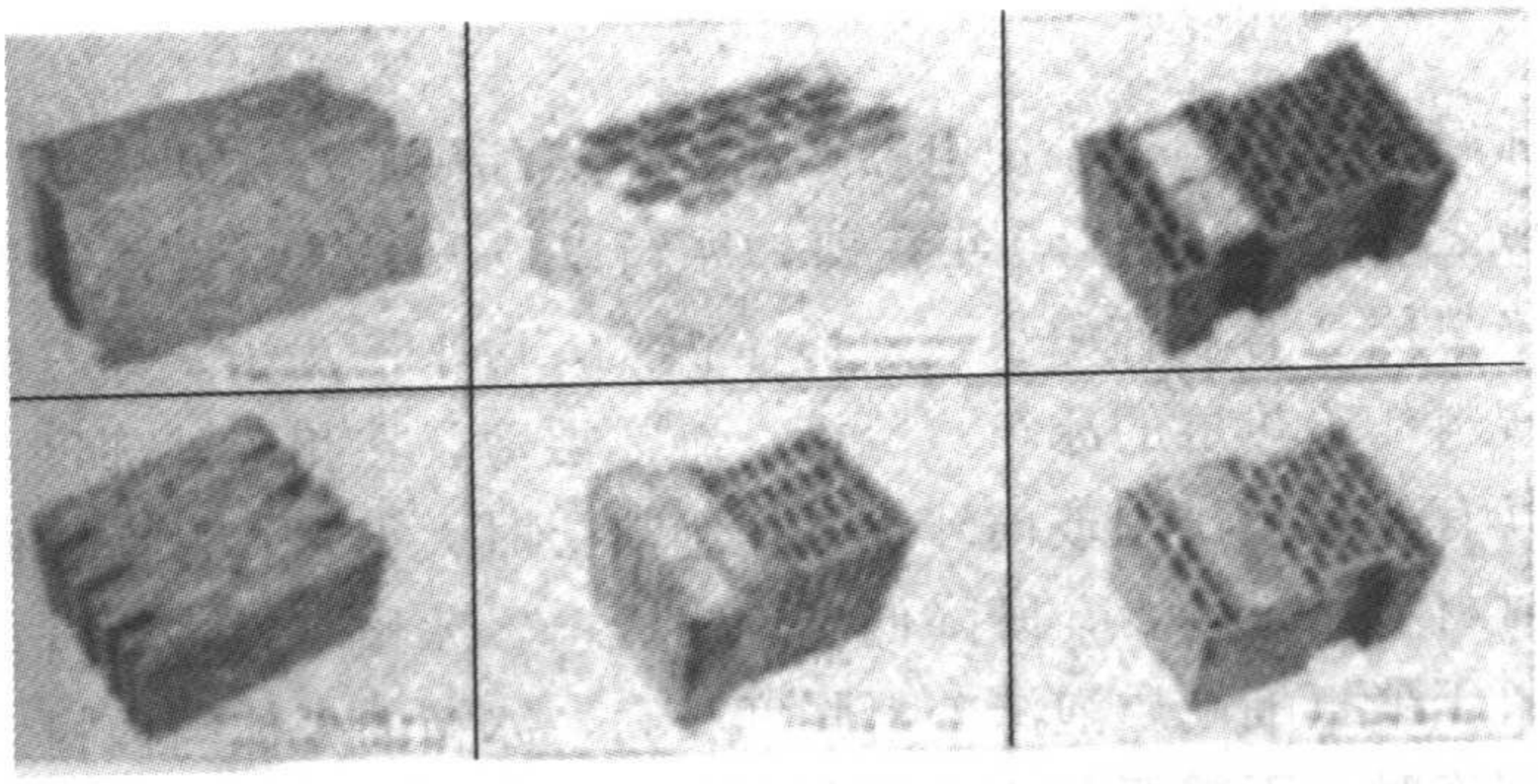


图 12-24　带有整体绝热层的建筑用砖块

如果在两层砖墙之间有至少 4cm 厚的空间用绝热材料填充，就可制成具有优良绝热效果的外墙。这就是带有整体硬质聚氨酯泡

沫绝热层的大型建筑用砖块的基本原理。

12.3.5.6　硬质聚氨酯泡沫圆顶建筑

自然灾害后，人们短期居住的问题通常用帐篷来解决。但是，用聚氨酯泡沫建造应急掩体对于圆顶房屋的生产是极为有利的。将泡沫喷涂到用织物增强 PVC 制作并固定在转盘上的半圆形充气气球上，反应混合物立即开始发泡，约膨胀到原来体积的 30 倍，然后几秒钟内即固化。可喷涂几层泡沫层直至达到所需的厚度为止。把气球里的气放掉，将气球从泡沫上剥离开来，再将制成的圆顶房屋从转盘上取下，最后切出门、窗位置。与帐篷不同，这种用硬质聚氨酯泡沫制造的应急圆顶建筑具有出色的绝热性能、良好的机械稳定性和优异的耐用性。整个生产装置，包括动力装置和压缩空气装置，质量仅为 2.5t，用一辆小卡车就能搬运。

12.4　冷藏冷冻设备及冷库

人类生活离不开食品，食品低温冷冻冷藏是其保质、保鲜的重要手段。夏日，冷饮食品贮存更离不开冰箱、冷柜之类的设备。聚氨酯硬质泡沫塑料是冷冻、冷藏设备最理想的绝热材料。

12.4.1　冰箱和冷柜

冰箱、冷柜之类家用电器产品是聚氨酯硬质泡沫塑料的主要应用领域之一。20 世纪 50 年代前，冰箱以玻璃纤维、岩棉等无机材料作绝热层，有效容积小，外形体积大，后来淘汰了。聚氨酯硬质泡沫塑料作绝热层的冰箱、冷柜，绝热层薄，在相等外部尺寸条件下，其有效容积比用玻璃纤维等作绝热层时大得多。进而，使壳体与内衬材料用量减少，既降低了生产成本，冰箱等设备的自重也减轻。由于聚氨酯硬质泡沫塑料强度较高，冰箱的壳体与内衬之间的硬泡相连时，不需要其它支撑材料，因而不存在“冷桥”，确保了冰箱（图 12-25）、冷柜整体优异的绝热效果。硬泡与内、外层材料粘接牢固，无缝隙，绝热层一体化。这些优点，其它绝热材料无法与之相比。

根据中华人民共和国行业标准 QB/T 2081—95 的规定，我国冰箱、冰柜用硬泡技术指标如下：

表观密度	28～35kg/m³
压缩强度	＞100kPa
热导率	＜22mW/(m·K)
吸水率(体积分数)	＜5%
闭孔率	＞90%
尺寸稳定性(平均线性变化率)	
低温尺寸稳定性(－20℃，24h)	＜1%
高温尺寸稳定性(100℃，24h)	＜1.5%

商业用食品冻藏陈列柜（图 12-26）越来越普及，食品放在这种冷藏柜内，既易保鲜、保质，又便于顾客选购。可把模塑表面层、折页、锁和密封条都放进模具里，空隙用反应混合物填充。发泡后，所有的部件都组装起来而制成陈列柜成品。

图 12-25　冰箱

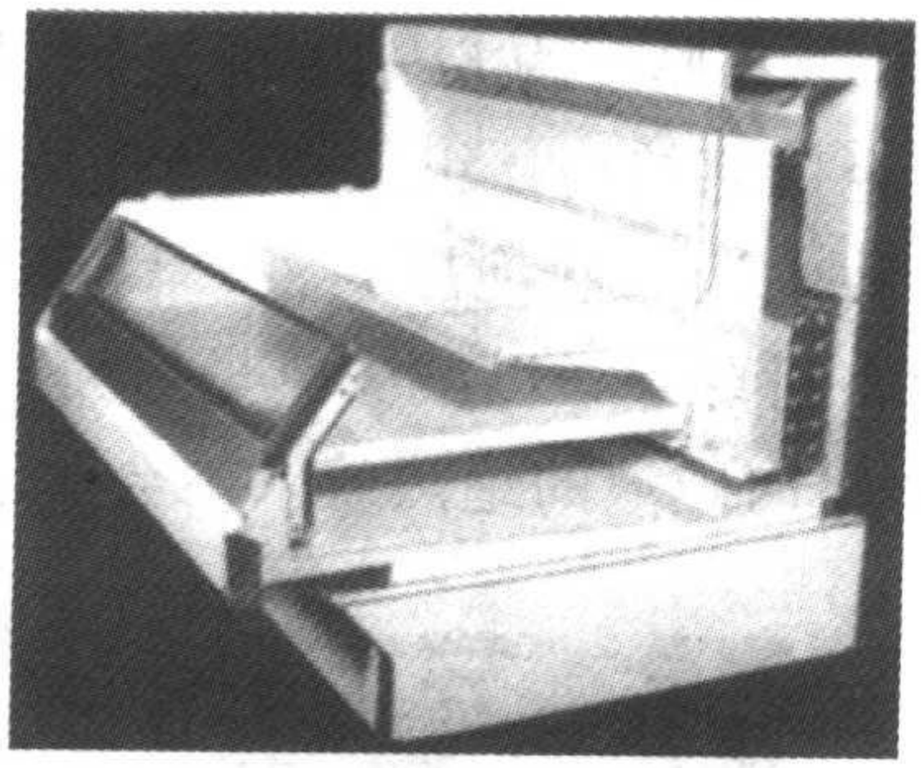


图 12-26　商用陈列柜

12.4.2　冷库

随着海洋渔业、肉类、蔬菜等食品加工业的发展，产地往往就地加工，速冻、冷藏这些食品，以减少腐败变质、提高资源利用率。各地传统食品、特色食品现大多加工成半成品式速冻食品，远销异地他国。冷库已成为经济发展中不可缺少的设施，并可带来极为可观的经济效益。

大型冷库（图 12-27）以复合夹心板材组装较为方便、快捷。

其面材为钢板等金属材料，强度高，受撞击后不易变形，芯材为聚氨酯硬质泡沫塑料。

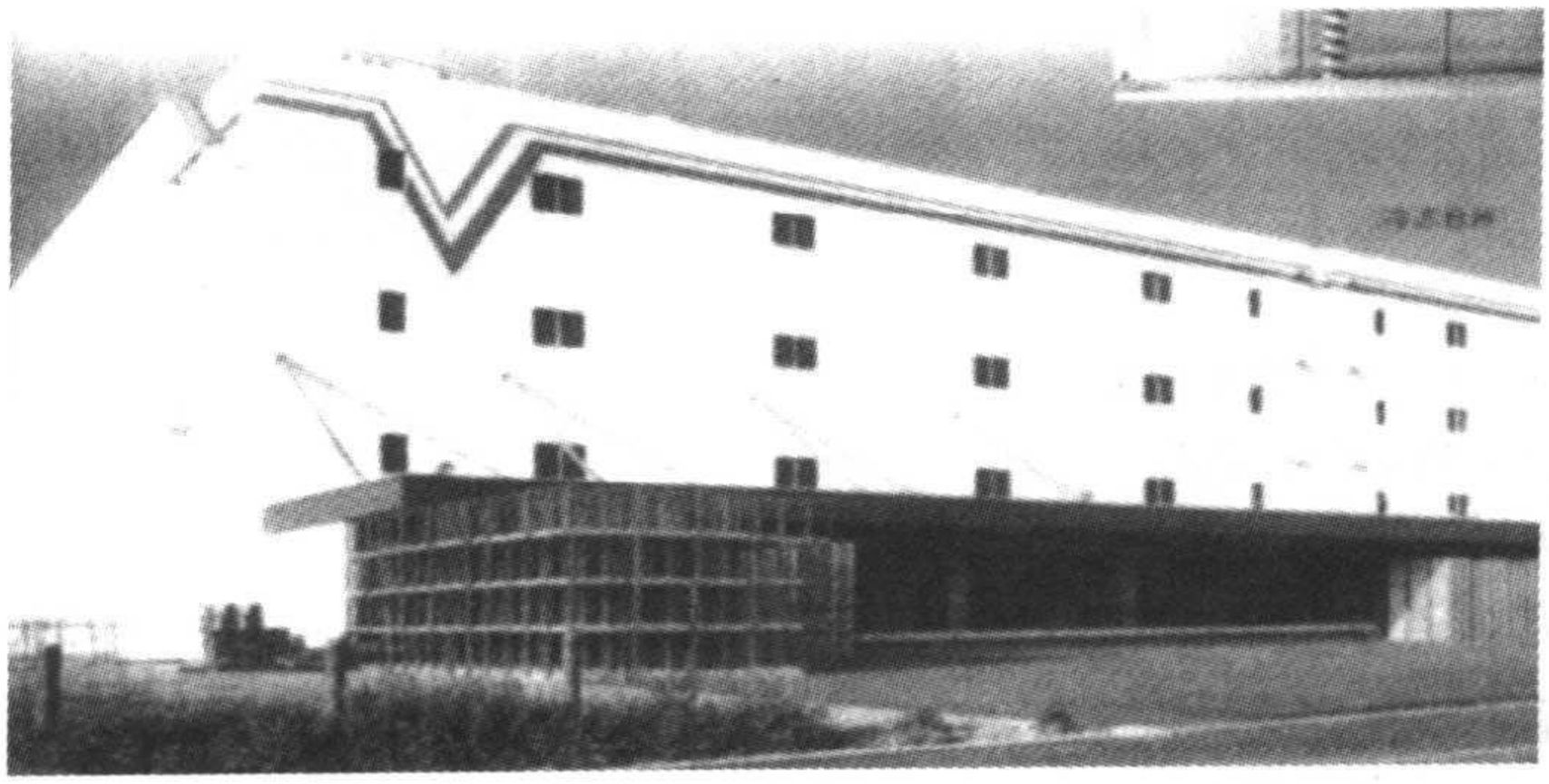
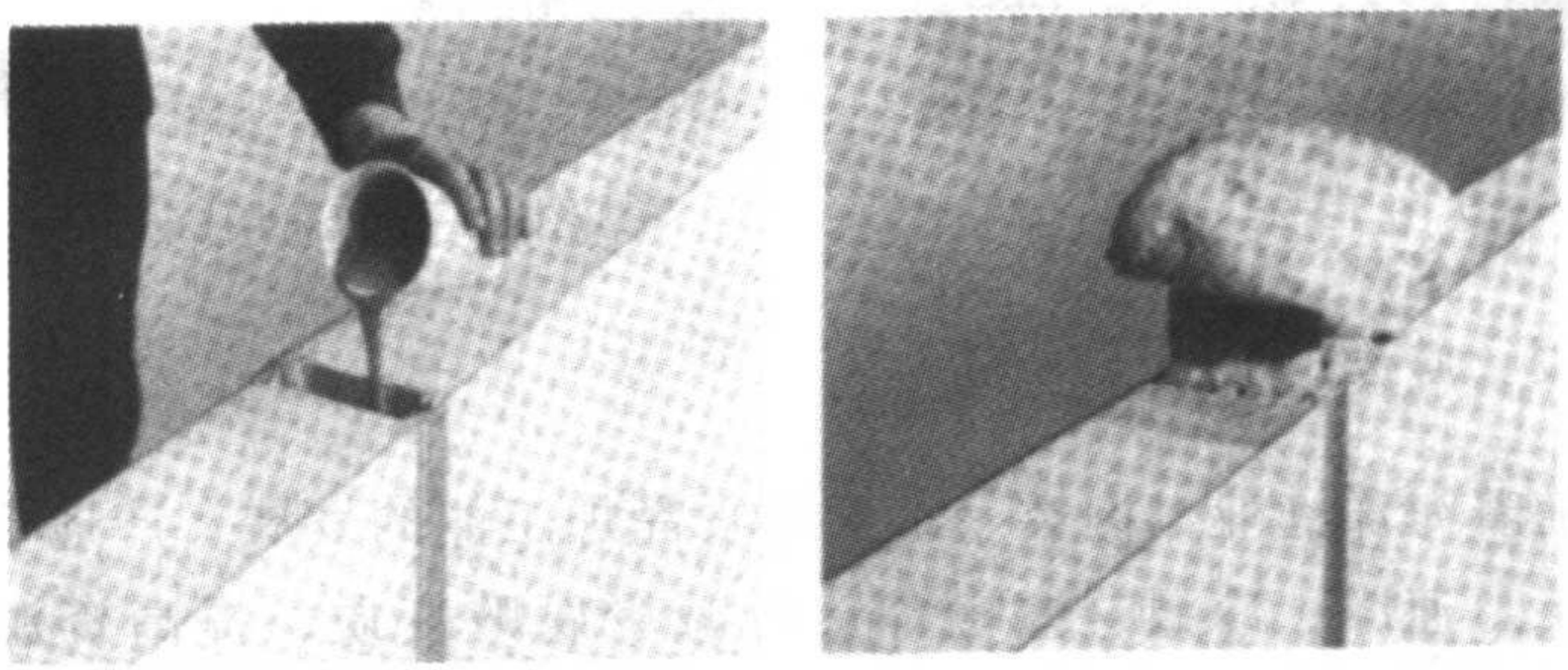


图 12-27　大型冷库

复合夹心板以连续法或非连续法生产。板宽一般为 60～120cm，厚度为 6～20cm。板材厚度视冷冻温度而异。复合板边缘有企口缝结构，组装很方便。板与板门用弹性密封剂密封固定或在缝隙中注入硬泡原料液，反应后，缝中充满硬泡（图 12-28）。缝隙密封要好，以减少热量损失。经实用证明，应用合理的话，25～30 年内硬泡的绝热效果不会明显降低。



(a) 浇注　　(b) 发泡

图 12-28　在缝隙中注入硬泡原料液进行密封

冷库有大有小。小冷库实际上是某一房屋建筑的一个小低温冷

藏室。这种小冷库用硬泡板材组合装配较为方便。工厂可生产不同尺寸大小与厚度规格板材，供装配不同容积冷库需要。

12.5 管道及罐体保温

12.5.1 管道绝热

输送冷、热介质的管线，如加热系统所用管线、工业用的冷、热管线和输油管线都必须绝热，以防止热量或冷量损失。硬质聚氨酯泡沫塑料是一种性能优异的绝热材料，可用不同的生产方式加以应用。

12.5.1.1 半圆管壳体和模塑件

使用特殊的切割机和切削机，可以用块状泡沫生产管道的保温壳体。通常先将块状泡沫材料锯成毛坯，然后按照尺寸将毛坯切割和切削成半圆形的管状泡沫件（图 12-29）。当采用模塑发泡方法生产时，就能获得表皮致密的模塑管件。

根据不同的需要，壳体可用沥青毡、塑料薄膜或铝箔或金属片材来包覆。

另一种方法是在连续化生产线上制造壳体。常常使用由完整的壳体切制成的半圆式壳体作为工业设备管线系统的绝热层（图 12-30）。

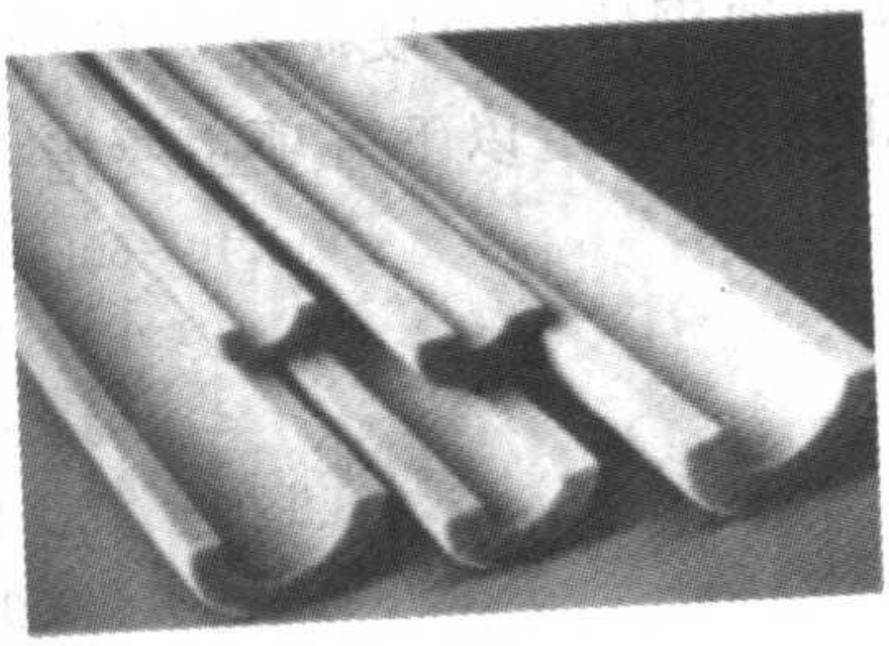


图 12-29 半圆形的管状泡沫件

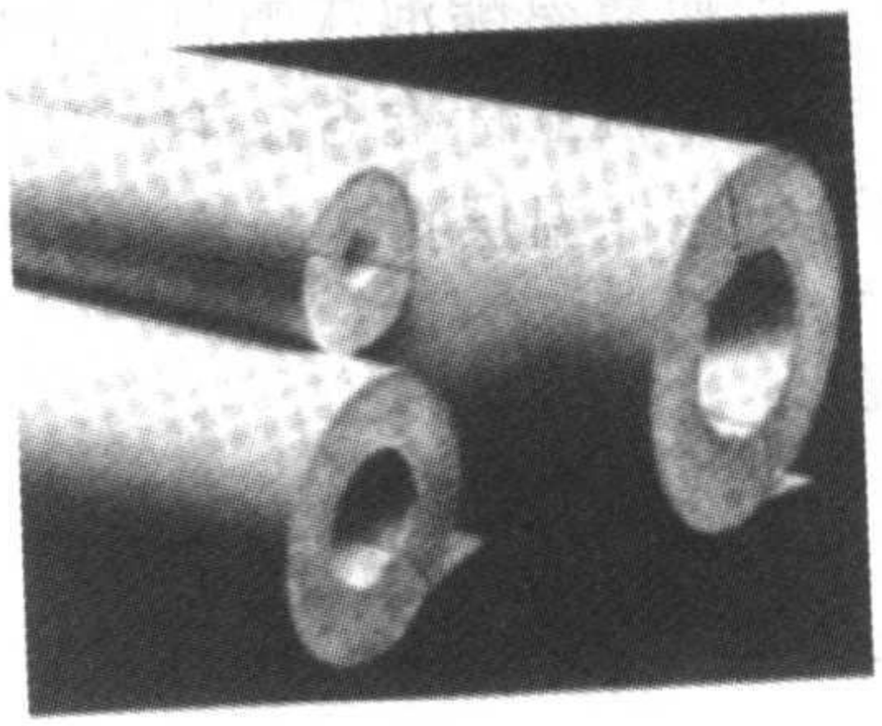


图 12-30 连续线上切割的壳体

可用在外层铝箔里面发泡的方法来获得所需的低水蒸气渗透性。管道外壳体要非常适合于管线的转向。阀门、弯管接头和法兰

可以用模塑件。这种模塑件可用模具发泡制得，也可用壳体裁切制得。壳体的安装方法类似于已知的用软木或矿棉制造壳体的方法。其优点是重量轻。聚氨酯壳体易于切割、调整和固定。无包覆层的绝热壳体通常在安装之后再在外表面上包覆防护材料，如 PVC 薄膜。

12.5.1.2　预制绝热管道

城市集中供热系统是一种新型供热方式，避免了小锅炉的燃烧效率偏低、浪费能源、烟尘废气污染环境等问题。并且可将火力发电厂的蒸汽部分或全部引出，供给外面的工厂或用于城市集中供热，在提高能源利用率的同时减少了污染。城市采用集中供热，供热管线长，输送距离远，供热管道的保温和维修显得特别重要。另外，根据市政建设的要求，供热管道不宜采用地沟和架空形式，一般选择将管道直埋在地下的方式。为此，必须采用隔热性能好、不吸潮、使用寿命长、维修费用低的保温材料制造城市集中供热预制管道（图 12-31）的保温层。硬质聚氨酯泡沫塑料由于满足这些苛刻的要求而被广泛采用。

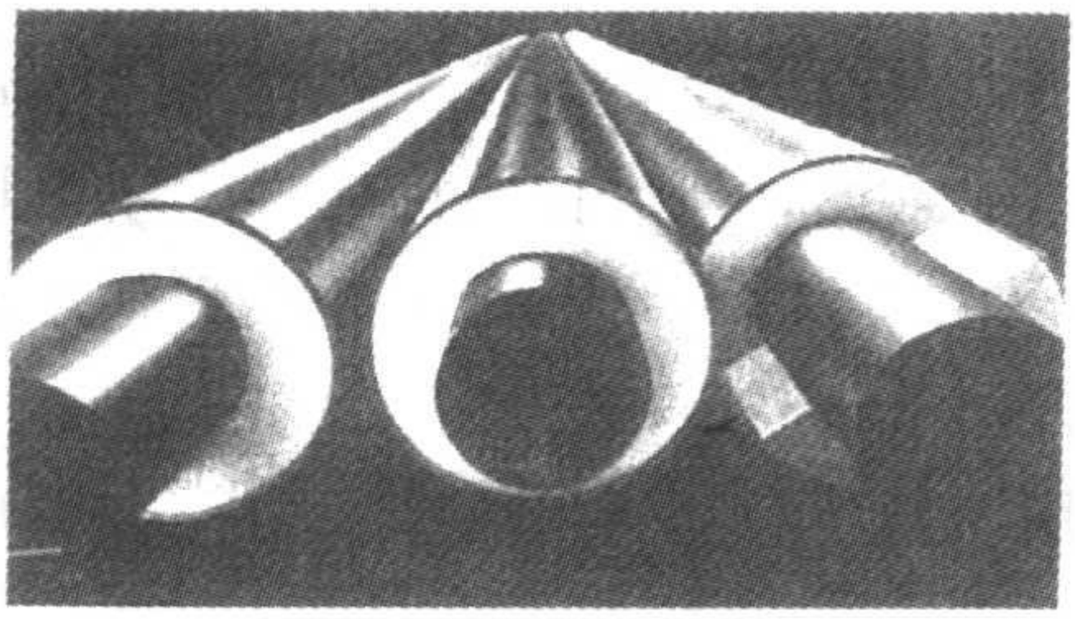


图 12-31　预制绝热管

石油行业标准 SY/T0415—96《埋地钢质管道硬质聚氨酯泡沫塑料防腐保温层技术标准》，对聚氨酯硬泡规定以下五项主要指标：

表观密度	40～60kg/m³
压缩强度	≥0.20MPa
吸水率(23℃水中 96h)	≤0.03g/cm³
热导率	≤0.03W/(m·K)
耐温性(130℃烘箱中 96h)	尺寸变化≤3%
	重量变化≤2%

城市集中供热管道用硬质聚氨酯泡沫塑料，一般要求长期耐 100℃、短期耐 130℃，目前主要采用改性聚异氰脲酸酯泡沫。

目前硬质聚氨酯管道保温的生产工艺可分为手工浇注、一步法

工业化连续生产及二步法工业化生产工艺三种。

我国北方一些城市已采取了城市集中供热方式。用于集中供暖的管道全部采用硬质聚氨酯泡沫塑料进行保温，并且每隔 2～3km 设加压站提高热水循环压力，从而保证了热水流量，用户室内实际温度都在 20℃左右。

12.5.1.3　现场浇注泡沫

现场浇注发泡法成功地用于化学工业和石油工业中的低温管道（图 12-32）的绝热。在管子外面包覆镀锌金属薄板或薄铝板并安装上间隔圈，形成不连续的环状空腔，向空腔内填充聚氨酯反应混合物，制成没有热桥的绝热层。如果间隔圈用预制的半圆式壳体制造的话，其效果尤佳。

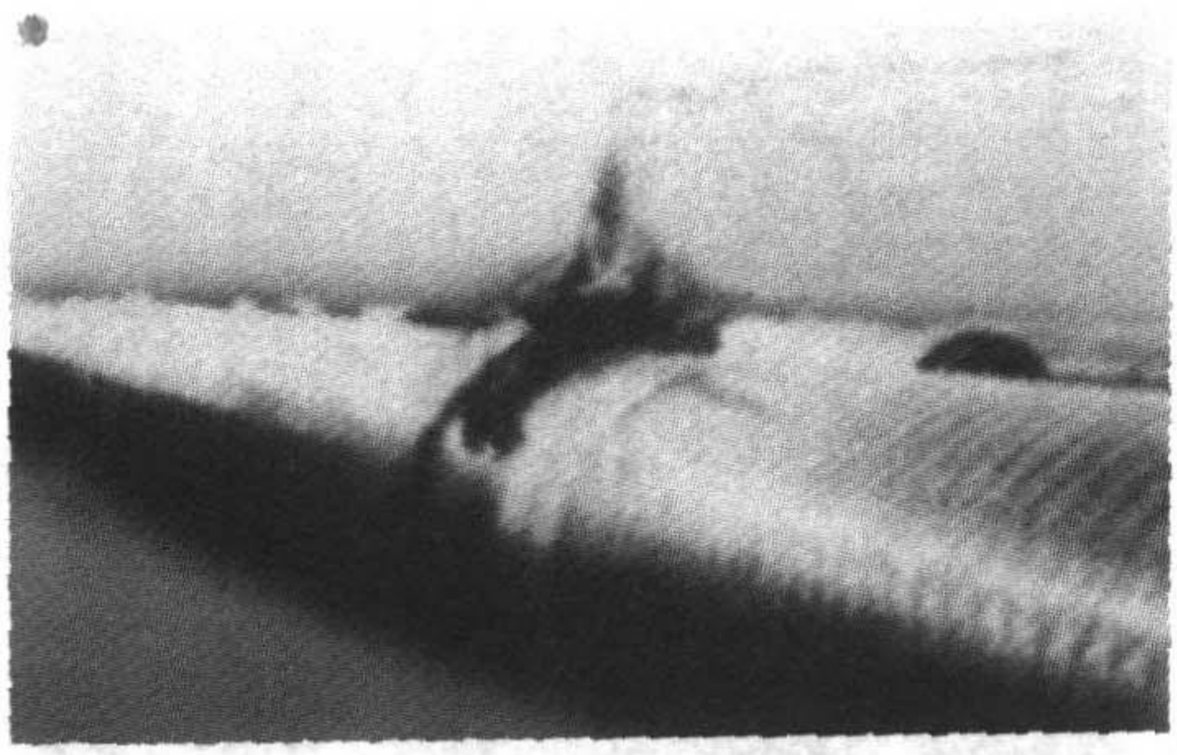


图 12-32　聚氨酯保温管道

这种方法用于直径大于 10cm 的管子。直径较小的管子常常使用多孔式的间隔圈，并将反应混合物逐步灌进去。法兰和阀门也可用这种方法隔绝。

现场浇注泡沫特别适宜于绝热温度非常低的管道，例如用于贮存液化气、气体容器和氧气液化装置上用的管道。

12.5.2　贮罐的绝热

硬质聚氨酯泡沫塑料可在很宽的温度范围内用于贮罐和运输罐的绝缘。由于生产方法和要求的不同，正常温度（－30～130℃）的绝热方法和低温（－30～－200℃）的绝热方法之间也

有所不同。

12.5.2.1　一般温度贮罐

用硬质聚氨酯泡沫采用喷涂法或逐层发泡法对罐体进行绝热，技术上是非常重要的，并且成本低、效率高。多层浇注可以在被绝热物体和设备的外壳层之间产生牢固的连接。对于冷藏贮罐需要有一层防水蒸气扩散层，该层可与绝热层相结合。喷涂法特别适用于所贮存物料的温度始终高于环境温度的贮罐。但是，与空气接触的聚氨酯泡沫塑料表面应涂以耐天候老化的涂料。

逐层浇注特别适合于垂直的或弯曲的表面体。金属板外模，是从底部向上分段设置并逐层发泡的，如球罐表面的绝热层（图12-33）。

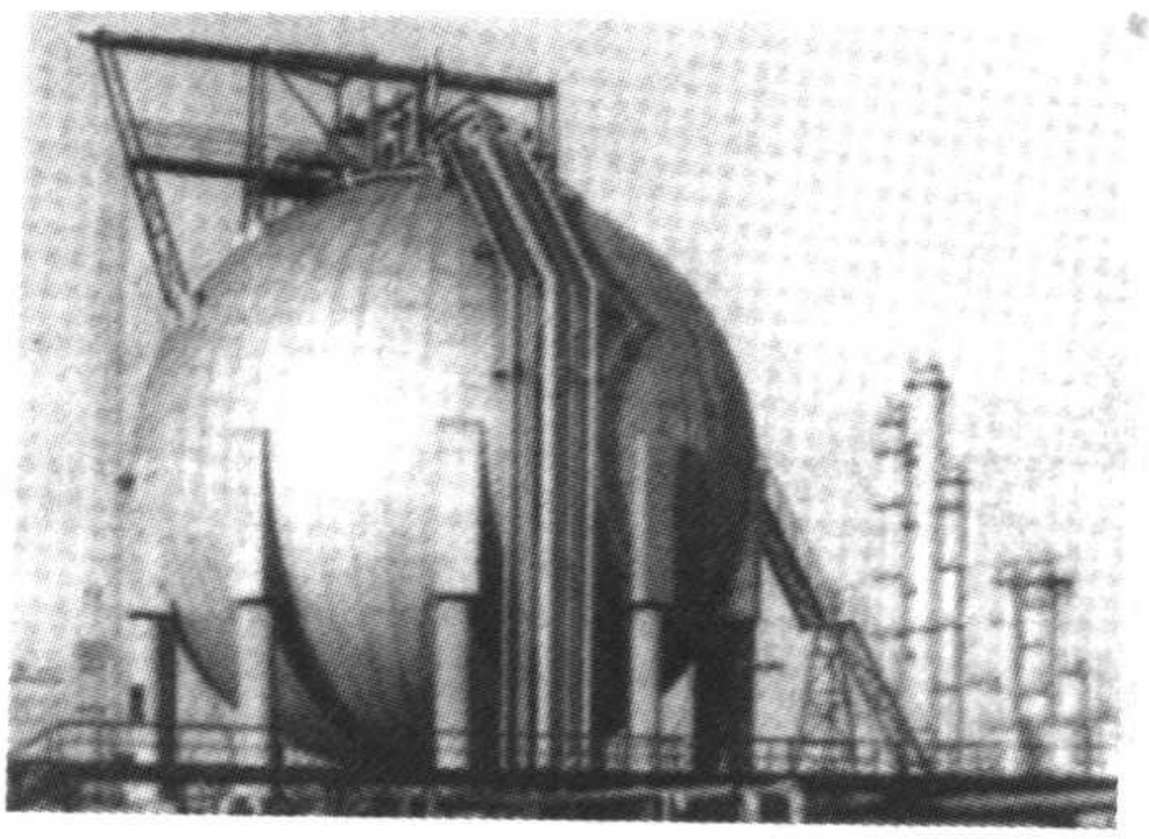


图 12-33　球罐表面的绝热层

制作保温层时，罐体和泡沫的温度至少应为 15℃。为了获得均匀的下一层，反应混合物的均匀浇注是重要的。如果反应混合物浇注到一个不平整的表面上则物料就会向最凹处流动，在那里会产生极高的发泡反应最后出现孔洞。这种缺点可以通过沫状发泡方法来克服。乳白的反应混合物不能流动，能产生厚度更均匀的泡沫。这种方法所使用的设备比浇注法稍贵些：低氟点的发泡剂必须用另一个计量泵计量后再送入混合头。

一次喷涂绝热层厚度在 10～20mm 之间；前一层喷涂后可以马上喷涂下一层。厚度超过 50mm 时，可能需要等到泡沫放热部

分消散之后才能再喷下一层。如果间隔的时间太长，比如一个晚上，则会对层与层之间的粘接强度产生不利的影响。

手工喷涂需要有熟练的技巧。涂覆不均匀会使泡沫厚度不同和出现空穴。这种方法应该限用在厚度小于 150mm 的涂覆场合。即使最好的作业也会使 50mm 厚的泡沫产生大约 10%的公差。

建议喷涂法不要用于低温场合，因为在喷涂泡沫的表面上铺设金属防水蒸气扩散层是很困难的。

12.5.2.2　超低温贮罐的绝热

对于非常低温度（低于－30℃），聚氨酯硬泡是一种可靠的绝热材料。随着液化气体（液化天然气 LNG、液化石油气 LPG、液化乙烯、液氧、液氮等）开采及应用的快速发展，液化气体（90～－196℃）贮运中的深冷保冷成为人们急需解决的问题。但目前国内对这方面问题的解决进度较缓慢，仅有少数几家机构在进行这方面的尝试工作，这与当前迅猛发展的液化气体贮运的要求不相适应。特别在我国西气东输工程及东海油气田工程开展以后（虽然西气东输总输气管为气体输送，无需保冷），随着各油田液化天然气的大力采探发展，液化气体终端贮存、运输的保冷技术及液化气船舶的发展等更不能满足液化气体开采及应用发展的需求，因此急需国内的有关专家加紧进行这方面的工作。

当前常用的气体的贮运方式，有全压式贮运法、半冷半压式贮运法和全冷式贮运法三种。而每种贮运方式中保冷技术的应用不尽相同。如全冷式贮运是指使容器中的气体保持在其液化需要的温度之下（如液化天然气的液化温度为－163.4℃左右）进行贮运的方法，贮运设备有液化天然气船、汽车、火车用液化槽车及陆地贮罐等，此法造价及维护费用都较低，且较安全可靠，因而被广泛采用。

据报道，国外的液化天然气船及液化石油气船的保冷材料，70%以上采用聚氨酯泡沫塑料，液化天然气船的保冷则几乎 100%使用聚氨酯泡沫塑料作为其保冷材料。先期也有一些液化气船采用膨胀珍珠岩充氮气保冷。对于液化石油气船，因其液化温度并不算

低（LPG 液化温度－45℃，液化乙烯液化温度－104℃），因此也有采用聚苯乙烯泡沫塑料作为保冷材料的，但因聚苯乙烯泡沫塑料的热导率比聚氨酯泡沫塑料要大得多，其保温厚度比聚氨酯泡沫塑料大约要厚一倍左右，且在更低温度下性能也难以满足要求，而采用改性聚氨酯泡沫塑料则可减少一半以上的厚度，有利于船舶的装载量，因而更受船主欢迎。

保温材料是至关重要的，而保温结构及工艺也同样是一个重大技术关键，材料、结构和工艺三者统一研究，才能使保冷效果得到最完美的实现。普通的聚氨酯泡沫塑料的性能不能满足深冷用保冷材料的要求，一定需特殊的聚氨酯泡沫塑料才能应用在深冷绝热中。

12.6 穿着用品

12.6.1 软泡复合材料

作为纺织品及地毯上应用的聚氨酯泡沫塑料主要是软质泡沫塑料。由于软泡-织物复合材料必须具有适当的透气性，所以对其与针织品或机织物的粘接要求非常严格。胶黏剂涂层必须涂得非常薄，而不会填满泡孔，只能浸湿孔架。在织物上涂粘接剂的方法，容易填满织物，因此不予采用。通过胶黏剂涂覆装置，可连续制造所需性能的织物-泡沫复合材料。

火焰层压法是织物与泡沫粘接的一种精巧工艺，方法是将与织物粘接的泡沫面用火焰快速部分熔融，并立刻用辊筒将织物压合到仍有黏性的泡沫表面上。

采用这种方法时，仅孔架表面熔融，粘接发生在各个点上，所以保持了透气和透湿性、柔软性和弹性。该法比胶黏剂层压法的生产效率高得多，复合速率达 30～40m/s，泡沫在表面熔融时不会过分分解。聚酯型泡沫特别适用这种工艺，但熔融性能做了专门调整的聚醚型泡沫也能使用这种方法。火焰复合工艺简图见图 12-34。

在软泡与各种纺织品的复合方法中，火焰复合法是很经济的方

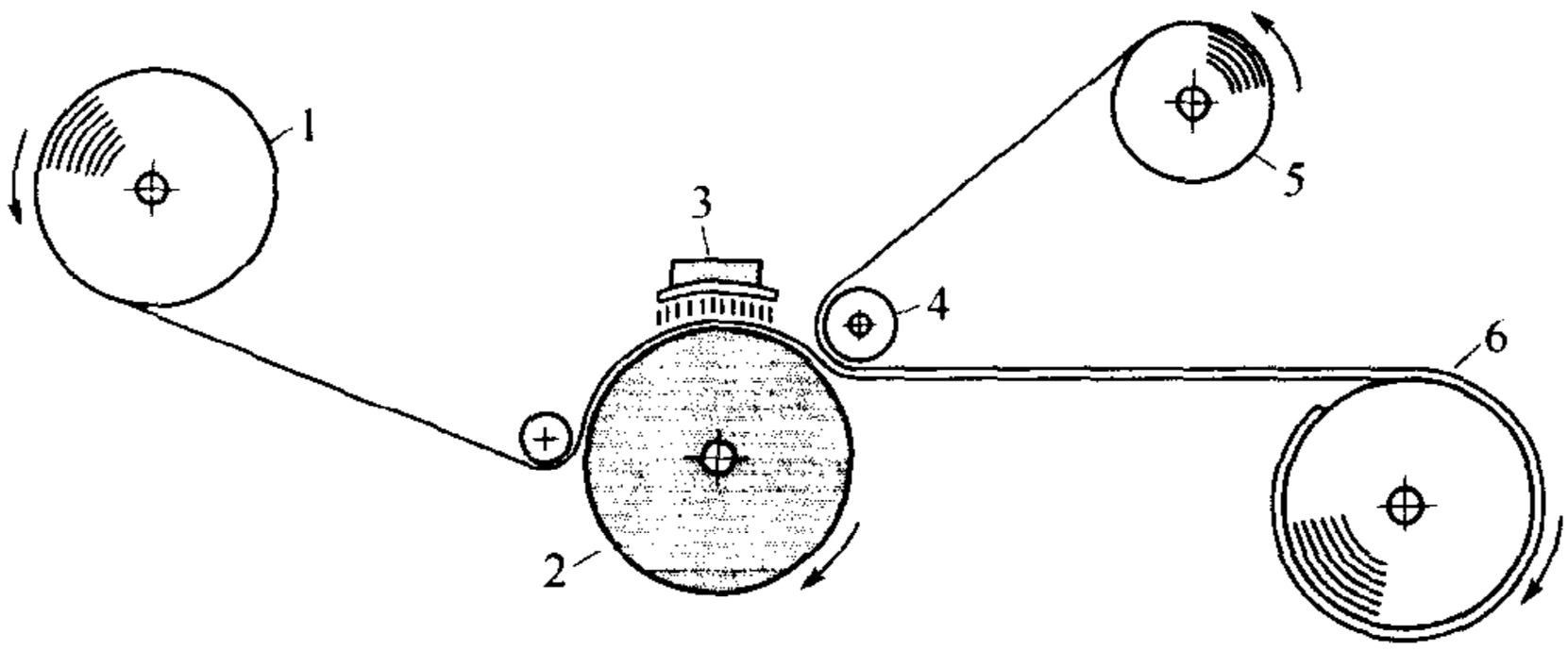


图 12-34　火焰层压复合装置示意图

1—泡沫片材；2—冷滚筒；3 -燃烧器；4—压合辊；5—织物；6—层合材料

法。在该法中，最好使用聚酯型泡沫，因为它的熔融特性比较好。其特点是泡孔结构很细、拉伸强度和伸长率较好。

在泡沫片的一面或两面层合复合织物或 PVC 薄膜的另一种方法，是用胶黏剂粘合。泡沫-织物复合材料具有良好的隔热性和透气性、对皮肤的良好适应性和极轻的质量，是对服装工业具有吸引力的材料。其中以聚酯型泡沫体为最好，因为它们在干洗剂中不溶胀，湿强度也比聚醚型泡沫体高。聚酯型泡沫体的高拉伸强度和伸长率有利于与易拉伸的纺织品如机织品和针织品复合。另外，它们对光和氧有较好的稳定性。

采用高频热焊法，可以实现软泡与热塑性塑料的粘接。为了适应这种应用，研制了特种泡沫。泡沫在高温（150～200℃）、高压（0.6MPa 以上）下与热塑性塑料形成点线式粘接。焊缝的最终厚度仅为泡沫层原厚度的 2%～5%。

泡沫层也可采用缝合法与织物或薄膜连接起来。在此方法中，可使用普通缝纫机和缝合机。因为泡沫滑动阻力大，所以织物或纸片应与泡沫一块滑动缝纫，或在泡沫上喷涂润滑剂。

泡沫-纺织品复合材料最重要的应用是作汽车坐垫的罩布，也可作外衣、风雪大衣及被子等的衬里或填充材料。泡沫制件很早就在衬衣工业中作垫料和形材、制作垫肩和帽内的汗带。在手提包工业中，泡沫是布包、塑料包和皮包不可缺少的衬里材料。软泡可作

滑雪鞋、运动鞋、女长统靴和室内拖鞋的内底、后跟和鞋垫及制作轴衬（月牙形衬套）。

12.6.2 鞋材

在鞋制造业中，以软质聚氨酯泡沫塑料为衬里缝制鞋帮已经被运动鞋制造厂普遍采用。衬有聚氨酯泡沫的运动鞋外形丰满美观，脚感柔软舒适，颇受消费者尤其是体育爱好者的欢迎。以胶鞋为例，其鞋帮的材料大多由帆布/聚氨酯泡沫/里布（里布可以是棉、涤纶等布料）经复合而成。

软质聚氨酯整皮泡沫（微孔聚氨酯弹性体）用作鞋底材料，主要是因为它有以下一些性能：良好的耐磨性能和反复挠曲性能，优异的撕裂强度和弹性。

为适应使用要求，硬度和密度能在很宽的范围内改变。鞋底的低密度使鞋的重量轻，会提高穿着的舒适性。

鞋要适应流行式样的趋势和特殊使用的需要。鞋底材料的不同质量，区别于硬度、密度和特殊的物理化学性能。

将鞋底直接发泡模制到鞋面上这种经济的工艺方法主要用于舒适的闲暇时穿的鞋（图 12-35）。鞋的粗糙或华美的特点可以在鞋中使用的多元醇组分的着色或用后喷涂着色来实现。第一种情况可以获得无光泽的暗色色调，而喷涂则能使表面获得特定的色调。

图 12-35 休闲鞋

图 12-36 运动鞋

对于这些类型的鞋，可使用聚醚或聚酯为基的配方，密度一般在 500～600kg/m^3。由于肖氏 A 硬度在大约 45～55 之间的鞋底拱

型高度小和鞋底比较厚，对挠曲疲劳强度要求较高。这一点在鞋底的外形设计和材料的选择时必须考虑进去。

今天，运动鞋（图 12-36）越来越多地用作闲暇时穿着的鞋。运动鞋的重量应尽可能地轻，舒适，带有弹跳性好的鞋底，并且有极高的耐磨性能。聚氨酯整皮泡沫完全能满足这些要求。由于有耐磨和弹性的要求，几乎都是使用聚酯型 PU 软泡为基的配方（邵氏 A 硬度约为 50）。

鞋底的密度在 550～650kg/m^3 之间。几乎所有这些鞋底都采用经济的直接发泡法制造。鞋底的着色采用多元醇组分的着色来实现。

在体育活动中，身体运动时所释放出的动能绝大部分通过运动场地和鞋底表面之间的摩擦而转化成热。泡沫聚氨酯的这种低的导热性会使鞋底表面生热，从而产生不良的耐磨性能。这些缺点在很大程度可以用双层着色的运动鞋底来克服。

用于医疗和食品工业的可洗涤、可消毒的鞋也可用软质聚氨酯整皮泡沫制造。

聚氨酯鞋底的其它应用有：儿童鞋，特种运动鞋，模型鞋跟和用织物或皮革或类似皮革产品包覆的鞋底；还有带有直接发泡鞋底的越野滑雪鞋。

12.6.3 衣服、鞋帽、手套

衣服、鞋帽、手套制造业应用聚氨酯软泡已很普遍。聚氨酯软泡可用于外衣、保护服、垫肩、文胸、鞋面材料和袋类等。国内研制的聚氨酯发泡人造革泡孔细密均匀，有良好的弹性、挺括性和耐屈折性，重量轻，而且保持原有不发泡聚氨酯人造革具有的手感柔软、颜色鲜艳、耐磨、耐热、耐低温、透气、无臭无味和不发霉等优点，有广阔的应用前景。

12.7 包 装 材 料

随着运输工业的现代化和人民生活水平的日益提高，包装越来

越被人们所重视。目前，许多进口仪器、设备已摒弃了以往通常使用的聚苯乙烯泡沫及其它材料，而改用聚氨酯泡沫进行包装。国内有不少厂家也提出了同样的需求。特别是对一些精密仪器、易碎品、工艺品等，为了便于运输和在运输中不受损坏，更要求选择合适的包装材料。聚氨酯包装泡沫是一类超低密度半硬质泡沫塑料，是一种优良的包装材料，它重量轻、卫生、安全可靠。我们可以把聚氨酯包装材料制成各种形状，把商品装填在泡沫体中间；也可以将商品用塑料薄膜包裹好，再将聚氨酯材料进行现场发泡直接灌注在商品的四周。

对于包装材料，主要有以下几个方面的要求：

① 包装泡沫的密度要尽可能小，这主要基于材料的成本及运输方便考虑，一般控制泡沫密度在 8～10kg/m^3；

② 包装泡沫既要有普通聚氨酯软泡的柔性，又要在一定程度上有硬泡的刚性，这样可以使得在包装泡沫中的商品既得到了支撑又受到了泡沫的保护；

③ 泡沫易于成型，发泡过程简便、易操作。

有效的包装材料必须具备各种功能，特别应对发生的意外冲击具有足够的缓冲作用，以防止所包装的精致物品受到损坏。

12.7.1 直接浇注发泡封装技术

采用直接封装法，将液体反应混合物倒入运输纸板箱内，所包装的物品用泡沫包起来，从而受到保护。这种包装法适用于任何形状的货物，是一种简单的逐个包装方法。因为在所包装的货物和纸板盒之间有致密填充的泡沫，所以这种方法能保证安全的固定和坚固的支撑，不需要昂贵的木质运输包装箱。由于用硬质泡沫增强，常常选用瓦楞纸板来代替木板作为包装箱外壁。图 12-37 示出直接封装法的各个工序，从（a）到（f）各工序在不到 2min 之内就能完成。这样包装之后即可装运。制成两个半壳式的直接封装法可简便地取出被包装物品，有时这种方法比完全发泡封装法更为优越。在用薄纸板作外壳的特殊情况下，可能需要用支撑模具来承受泡沫

压力，以避免出现外壳向外凸胀。

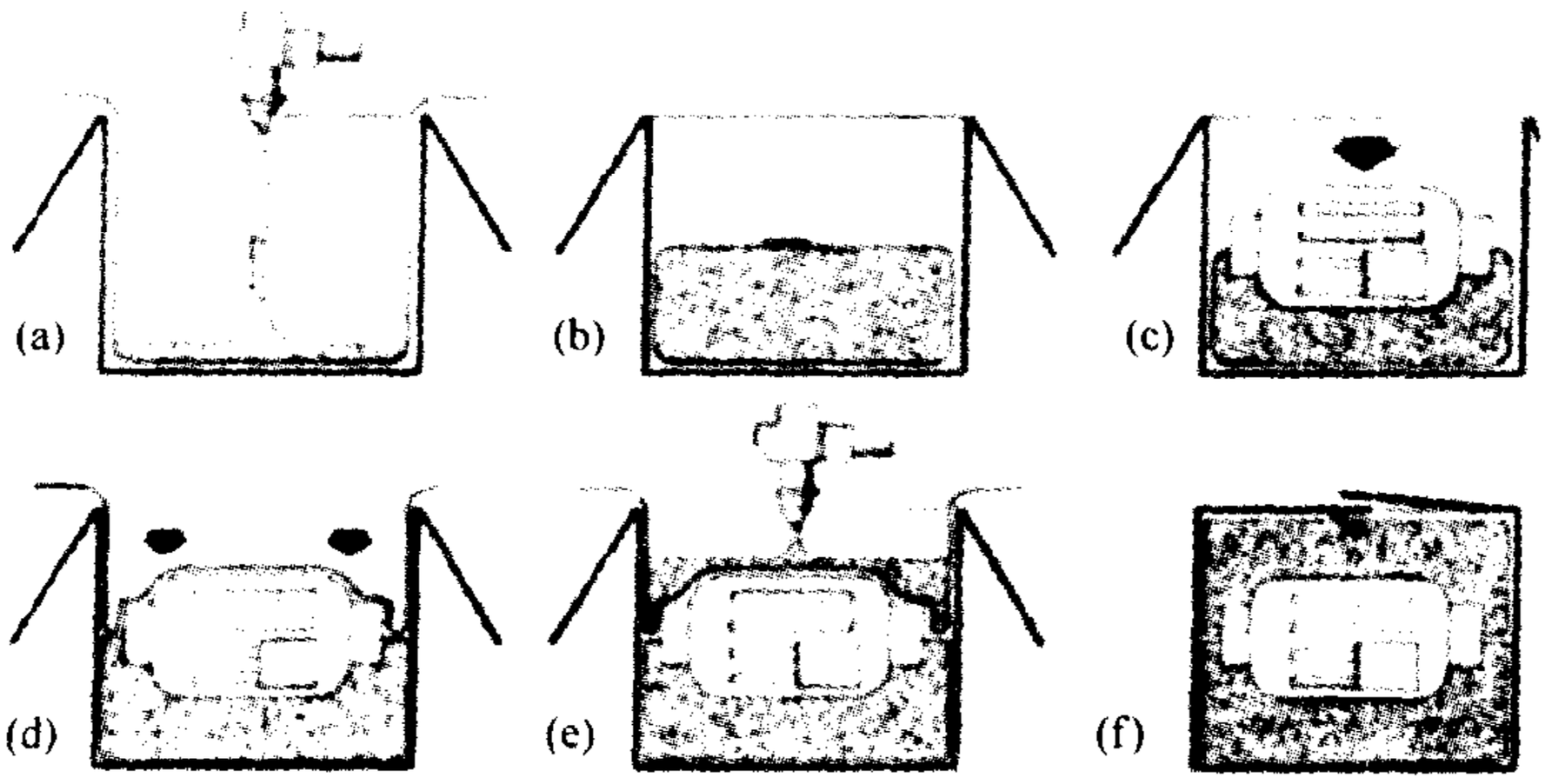


图 12-37　聚氨酯包装泡沫直接浇注封装工序

（a）用聚乙烯薄膜垫底后，注入液状反应混合物垫底；（b）用薄膜盖住发起的泡沫；（c）把要包装的物品放进去；（d）放入第二层薄膜；（e）注入反应混合物封顶；（f）关闭纸板箱

“运输车辆中货物减震保护”是直接封装的一种。它主要用于铁路货运车箱和集装箱。铁路货运中货物的标准防护是由最低防护装置的木质结构组成，其缺点是体力劳动强度大，减震能力低，这就导致了研究使用硬质聚氨酯泡沫对货物进行有效防护和更有效的减震措施。在 6km/h 的冲击速度下，常规木质结构还行，当冲击速度约为 9km/h 时，钉子就会从木板中脱出，框架也开始破裂；在第二次冲击下，货物就根本得不到保护。如果使用聚氨酯硬质泡沫，极限冲击速度可达 14km/h。此外，由于泡沫具有优良的黏合能力，它可以承受几次冲击。

货物在集装箱内位移的问题，通过使用聚氨酯包装泡沫制作的隔板，例如通过叠放容器的方法能够满意地加以解决。与木隔板不同，聚氨酯泡沫隔板能防止货物滑动，同时还能减震。

12.7.2　泡沫填充包装

块状软泡主要用来包装敏感的轻质制品（图 12-38），采用适

当的制造方法，可使软泡包装材料的形体与被包装物品相吻合，其化学稳定性和重量轻有利于在包装领域中的应用。据证明，无论松散形式的软泡材料，还是吻合式的材料，均适合用来包装物品，尤其适合包装较大的制件。泡沫通过着色、植绒花纹及仿形，可以获得富有吸引力的直观效果，以促进销售。

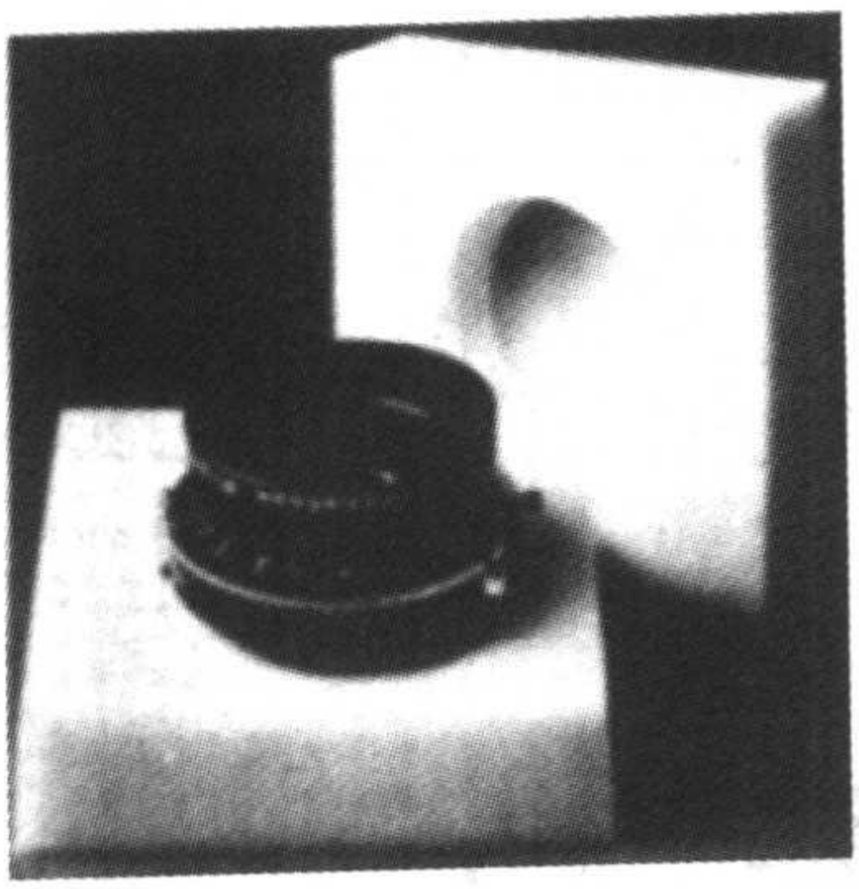


图 12-38　块状泡沫包装敏感制品

除了软质聚氨酯泡沫外，半硬质和硬质聚氨酯泡沫塑料也能够用于包装，特别是用于易碎货物的包装。这种泡沫能够消散由跌落或碰撞所引起的大量能量。

12.7.3　夹层泡沫纸板

硬质聚氨酯泡沫可用于怕震和热敏食品运输的轻质包装。用特殊的加工方法，能制得两侧为牛皮纸、芯材为聚氨酯硬泡、最小厚度为 3mm 的复合薄板。这种夹层结构尽管泡沫密度很低，但在较低重量下具有高稳定性。硬质泡沫不渗水，通过使用高湿强度和/或防水外覆层，这种材料适合用于必须防水的包装，例如水果箱和蔬菜箱。由于该泡沫对大多数化学药品、油脂类是稳定的，所以能够用它包装涂润滑油的金属部件、螺丝、螺栓等。泡沫有良好的绝热能力，可以用来包装冰淇淋、冷冻食品、花卉和其它的对温度敏感的物品。

12.7.4　抗静电泡沫包装材料

在现代包装中，许多电子元件、精密仪器及光学仪器在贮运中不但要求防震，还要求防静电，以免影响仪器精度。因为静电积累到一定限度，可以造成电击穿。

然而，聚氨酯泡沫塑料和其它高分子材料一样具有电绝缘性，

有较大的静电积累效应，其材料本身的表面电阻一般在 10^{12} ～ $10^{15}\Omega$之间。消除静电效应的方法有两种：一是将制成的泡沫制品浸渍在加有抗静电剂的溶液中，使抗静电剂吸附于泡沫体，达到导电目的；另一种是将抗静电剂直接添加于聚氨酯配方中，直接制成抗静电泡沫。

12.8 运动和娱乐用品

12.8.1 运动娱乐器具

运动器具要求坚固耐用，要能经受极高的机械荷载而不损坏，具有耐候性，并在酷暑严寒下不会脆化。使用整皮硬质聚氨酯泡沫塑料制造的运动器具能满足以上要求，如雪橇芯、网球拍架和把、滑雪靴、滑雪板（图 12-39）、运动鞋底、划船桨叶、冲浪板（图 12-40）、泳池设备等，聚氨酯结构泡沫还可以制造高尔夫球杆、保龄球木滚球遇回装置等。

图 12-39 滑雪板

原始的跳远垫用沙坑；跳高垫用沙坑或麻垫、棕垫；体操垫用棕垫、棉垫，由于质硬，不安全，容易使运动员的腿脚扭伤；这些垫材全部可以用软质聚氨酯泡沫塑料来代替。

一种新的运动器具——空气垫，其外壳采用整皮聚氨酯泡沫塑料制成，它可以在陆地、水面、冰、雪上行驶，装上 45 匹马力的

图 12-40　冲浪板

引擎，可使乘具速度超过 64km/h。

12.8.2　玩具

以往的娃娃玩具的芯子常采用棉花、碎布等材料，这不仅受到材料来源的限制，而且不卫生，操作也较复杂，采用聚氨酯泡沫塑料后克服了这些弊病，提高了玩具的质量。如聚氨酯泡沫球是一种玩具新品种，柔软弹性好，色泽明快，受到少年儿童的喜爱。聚氨酯泡沫塑料起初作为玩具的填充材料，现在有整皮模塑聚氨酯泡沫玩具（图 12-41），其特点是生产效率高，玩具色彩图案丰富，不

图 12-41　聚氨酯玩具

易损坏，可用廉价的塑料模具和鞋底生产线制造。还有一种慢回弹玩具，其泡沫的回弹速度比高回弹泡沫慢得多，所以玩具在挤、捏变形后，会慢慢地恢复原形，而使娱乐者饶有兴趣。

12.9 军事及航天应用

聚氨酯泡沫塑料在国防军工上的应用也涉及到许多方面，利用聚氨酯的各种特点，有的作耐烧蚀材料，有的作低温绝热材料，有的作吸波材料，有的作各种特殊用途的结构材料，有的作保护材料，现举一些已有实际应用的例子来说明。

12.9.1 雷达天线罩

在某艇上使用的天线罩，原来采用玻璃钢蜂窝结构，使用时发现在低频范围内适用，在高频范围内就不适用了。当采用聚氨酯硬质泡沫塑料后，则在高低频范围内均能使用，在较宽的波段范围内机械性能和电性能都满足要求，成本也低，实践证明是一种重量轻、性能好的天线罩。在强度方面能耐受 12 级风（60m/s 风速），在电性能方面介电常数为 1.2 左右，在较宽的波段范围内对天线方向性图基本上没有影响，只是在毫米波段时对天线方向性图有些影响，对电磁波的反射和折射都比较小，对电磁波的损耗也小，在 LS 波段大约为 0.5 分贝，在 CX 波段为 1 分贝，在毫米波段为 1～2 分贝。这种天线罩所采用的配方和工艺如下。

配方（质量份）：

山梨醇聚醚	85
苯酐聚酯	15
硅油	2
交联剂	6
催化剂	3
发泡剂 141b	25
水	1
PAPI	140

工艺条件：

模温	45℃

脱模剂	硅脂
搅拌时间	20
发泡时间	4～5min
熟化时间(100℃)	1h

12.9.2 军事防伪

由于聚氨酯泡沫塑料具有优良的物理-力学性能、电学性能和耐化学品性能，使得以聚氨酯为基体、添加不同助剂和填料而得到的防光学侦察、防热红外侦察和防雷达侦察的材料，受到了极大的关注。将经过颜色调配的硬质聚氨酯泡沫塑料喷涂于防护工程或阵地工程等地下工程外部设施的出口、天线堡、山体护坡、电站、洞库洞口等目标，可模拟天然地表状态，达到“隐真示假”的伪装目的。聚氨酯硬质泡沫塑料已在防光学侦察、防热红外侦察和防雷达侦察等军事伪装中得以应用。

硬质聚氨酯泡沫塑料具有优良的机械物理性能和多光谱伪装性能，伪装效果好，性价比较高。施工时，可采用二次喷涂法，形成双层伪装结构。需要时在目标表面先喷涂添加电磁损耗材料的聚氨酯泡沫塑料，使之具有微波吸收效果，在此层上面再按三色迷彩的图案进行喷涂经过颜色调配的不同导热系数泡沫塑料，使其具有防光学侦察的伪装效果和防热红外侦察的伪装效果。也可采用将掺有微波吸收材料的聚氨酯与经过颜色调配的不同导热系数的聚氨酯塑料按四色迷彩的图案进行单层喷涂，也可根据背景植被情况设置具有近红外效果的颜色斑点。利用喷涂法获得的聚氨酯背景覆盖材料，无需模具，成型方便，随着研究的深入，通过改变添加剂等手段，可以更好地实现对目标所在背景的模拟。

12.9.3 航天工业方舱保温材料

方舱是航天工业地面设备中的一种新型装备，在其它部门应用也很广泛。它是一种可移动的独立厢体，能在恶劣的外在环境条件下提供良好的内部工作环境，具有多种防护能力。方舱可以移动到

寒冷的地方，也可以移动到炎热的地方。因此，为了适应工作人员和仪器设备对工作环境的要求，在舱体设计时必须考虑其绝热保温性。

硬质聚氨酯泡沫塑料耐温范围较宽，它既可以作为冷藏用的绝热材料，又可以作为较高温度下的保温材料。这种材料的耐温性，完全覆盖了地面设备所使用的温度范围（－45～100℃），因此选用此种材料作为方舱大板的绝热材料是非常合适的。

12.9.4 减振器材

随着国防工业的发展，为了确保各种电子仪器装置的可靠性和使用寿命，需要与产生振动和冲击的环境隔离，如噪音、机械振动、外来冲击等。因此良好的减振和阻尼材料特别受到国防军事工业的重视。

软质聚氨酯泡沫塑料受压缩时呈现弯曲，有良好的能量贮藏性能，再加上多孔结构的气体力学作用和泡沫材料骨架具有的阻尼作用，在同样厚度下，软质聚氨酯泡沫体要比其它材料的防震防冲击效果好。

对减振材料的性能要求如下：

① 密度 0.08～0.09g/cm^3；

② 材料压缩 5%压缩强度在 7MPa 以上；

③ 在室温下，压缩 5%其弹性模数在 150MPa 以上；

④ 耐油性和耐海水性能好；

⑤ 在－20～40℃情况下，泡沫体稳定；

⑥ 材料压缩 5%～10%，在工作状况下永久变形小。

为了使材料强度较好，采用聚酯型软质聚氨酯泡沫塑料配方完全能达到使用要求。

12.9.5 深冷绝热材料

空间模拟装置传送液氮的深冷管道的温度为－196℃，因此使原有的玻璃纤维绝缘体崩解成泥饼状。改用聚异氰脲酸酯 PIR 的

工作温度是－196～149℃，能保证液氮的正常运行。这种材料用在宇宙飞船的燃料槽中作绝缘材料时，它既耐液态火箭燃料的深冷，亦耐空间发射时的高温。

美国宇航局的约 24m 高的液氮实验装置及设备（－196℃）、航天器的液体燃料（－182℃）装置系统，也采用改性聚氨酯泡沫塑料作为保冷材料。

12.9.6 吸波材料

聚氨酯泡沫塑料用于不受电磁波干扰的无回波暗室的吸波材料的载体，用于国防及有关研究领域。国内外吸波材料大多是以聚氨酯泡沫塑料为基体，混入吸波剂而制成。美国的 Rantic 公司早在 20 世纪 60 年代就研制出了适用于 60MHz～40GHz 的超宽频带的 EMC 系列吸波体。该吸波体采用软质聚氨酯泡沫塑料渗碳结构，其形状多为尖劈状，高度从 0.6～2.5m 不等，适用于建造不同用途的无回波暗室。我国有几个单位生产，软泡和硬泡都可采用。聚氨酯硬泡吸波材料是将吸波剂加入聚氨酯硬泡组合料中模塑而成。聚氨酯软泡基吸波材料是将块泡切割成预定形状、浸渍吸波剂后烘干而成。聚氨酯泡沫塑料基吸波材料还可用在隐身飞机的机身和机翼上；可用来建造无回波箱，用以覆盖测试环境中的反射物体，如雷达天线仓、天线支架、转台、试验架等；聚氨酯泡沫塑料基吸波材料还可用来建造微波吸收墙，消除微波污染等。

12.9.7 在低密度炸药制备中的应用

聚氨酯泡沫塑料的主要特征是具有多孔性，因而密度小、比强度高，它还具有优良的物理机械性能，密度大小及软硬程度均可以随着原料品种及配方的不同而改变，加工成型方便。因此，在聚氨酯泡沫塑料中加入高能炸药，可制得性能优良的低密度炸药。普通高能炸药的密度一般较高，如 TNT 为 1.654g/cm^3，RDX 为 1.816g/cm^3，PETN 为 1.770g/cm^3，HMX 为 1.902g/cm^3。低密度炸药一般指密度小于 1.00g/cm^3 的炸药。低密度炸药的特点是

密度低，所以，爆速、爆压、威力均较低。由于具有较低的能量输出，这种炸药可用于满足某些特殊要求。这种低密度炸药具有强度较高、成型性能好、耐水性强及尺寸稳定等优点，在军事上应用较多，可以装填普通水雷、浮雷和鱼雷，还可以装填自动追踪船形雷等水中弹药。在民用方面，可用于采矿、金属爆炸加工及科研工业上的一些特殊爆炸装置中。

12.9.8 其它军事应用

在初发弹药箱中用现场喷灌聚氨酯泡沫塑料工艺代替聚氯乙烯泡沫塑料与箱体粘接的工艺，使夏季箱内温度下降了十几度，保证了舰船使用的弹药质量；用玻璃纤维增强的硬质聚氨酯泡沫船艇，不仅质轻、高强度，而且对少量漏洞有自密性，不沉没；吸音聚氨酯涂覆于潜艇，能吸收敌方声系统发出的声频信号；泡沫状活性炭，是以片状聚氨酯泡沫塑料浸上活性炭后作吸附材料，制成的防毒服透气并大量用于部队装备，提高了部队对通过皮肤引起中毒的化学毒剂的防护能力；由微孔聚氨酯制成的实芯轮胎不用充气，不会瘪，也用于防弹轮胎。

12.10 农林和园艺业

12.10.1 新型无土栽培基材

无土栽培作为农业的高新技术，把传统农业带入一个作物栽培自动化、管理现代化的全新领域，不仅在生产上可降低成本，节约肥料、水及劳力，简化工序，而且达到高产、优质、高效的目的，使得作物栽培向着工厂化、现代化发展。目前，无土栽培常用的固体基质材料主要有：岩棉、蛭石、砂子、煤渣及经过处理的有机基材等。亲水吸水性聚氨酯泡沫，是在传统的聚氨酯泡沫中，引入亲水基团，以提高泡沫的吸水、保水功能。由于在聚氨酯泡沫的合成中，可以通过调整配方比例来控制泡沫的吸水量，控制泡沫在使用中的固、气、水的组成比例，以满足不同作物根系生长的要求。因

此，亲水、吸水性聚氨酯泡沫作为无土栽培的基材，有其质量轻、基材组成可根据不同作物要求进行调整及可制成各种形状等独特的优点。

以块状形式生产的泡沫，必须加以修整，除去表皮和外部过于致密的部分，最多修掉 2cm 厚就足够了。最后的造型（平行六面体、球形、锥形、金字塔形等）通过锯或削来完成。常用的是规格为 240mm×115mm×72mm 的平行六面体。

特别亲水的硬质聚氨酯泡沫适合作插枝农作物的生长介质，这种产品既开孔又亲水，密度在 10～15kg/m^3 之间。插枝在这种合成的基质中生根、发芽都没有问题，产品可与传统的基质（例如泥煤和珍珠岩的混合物）竞争。这种硬质泡沫具有相当大的贮水能力，在湿潮的基质中能很好的传导空气和热量，泡沫的泡孔框架实际上不腐烂。试验表明：在其使用期间，不释放出有害于植物的化合物。

12.10.1.1　作为无土育苗的基材

工厂化育苗已逐步得到推广应用，对育苗基质材料的需求量也越来越大。亲水吸水性泡沫可以根据育苗托盘的要求，切割成一定的形状，这样，育苗操作非常快捷、简便，比使用其它基材要节约许多人力和时间。可以根据不同种子的要求，调整泡沫配方，得到不同气水比的基质材料，以适应种子发芽的最佳环境。

12.10.1.2　作为蔬菜、园艺栽培的基材

由于泡沫体结构可以调整，亲水吸水性聚氨酯泡沫基质适用于大多数蔬菜及花卉的栽培。泡沫基质在形状上为一整体，在运输管理上比较方便。在工厂里根据栽种需要，可制成各种形状制品，这样便于工业化栽培。泡沫基材质量比较轻，对槽栽法可以降低槽体要求。特别是对于柱式立体无土栽培，泡沫基材可以直接做成柱式形状，不需要外加塑料袋。由于泡沫体本身有吸水保水功能，对营养液的保存时间比较长，不需要频繁的浇灌。

大量观赏植物和苗圃植物的插枝都能满意地在聚氨酯基质中生根，并且在多数情况下，比在普通基质中生得快。用疏水改性的密度约为 25kg/m^3 的闭孔泡沫用于布置花朵，特别是干花，这些产

品的特点是插入花朵时会使泡孔压扁。填有硬质泡沫的聚乙烯薄膜花环用硬泡作花环的圆环形基础。填充硬质泡沫可使花卉行业更有效地生产环状花束。对于这种应用，泡沫应具有一定的黏着稳定性和弹性。

传统的家庭盆栽基材，一般为泥土，浇水时污水容易搞脏环境，且易产生虫害。用泡沫基材，不会有虫害现象，也不会产生污水，非常干净。基材的整体化、质量轻、保水强等特点，使得花盆材料的要求降低，这样，可以使用一些工艺变化性强的材料，使得盆景、花卉、绿色植物等更具艺术性、观赏性。

有些国家要求进口的盆景、花卉，不允许携带土壤，这对盆景、花卉的出口带来一定的麻烦。用泡沫体基质，既可符合出口要求，又可在运输途中保持植物根系的养分。

泡沫基材在屋顶花园种植应用中，比其它轻质基材更有优势。

12.10.2 人造花盆

用聚氨酯硬泡可以做成各种各样的花盆（图 12-42），这种花盆质轻、耐碰撞，还可制成各种式样、装饰图案。

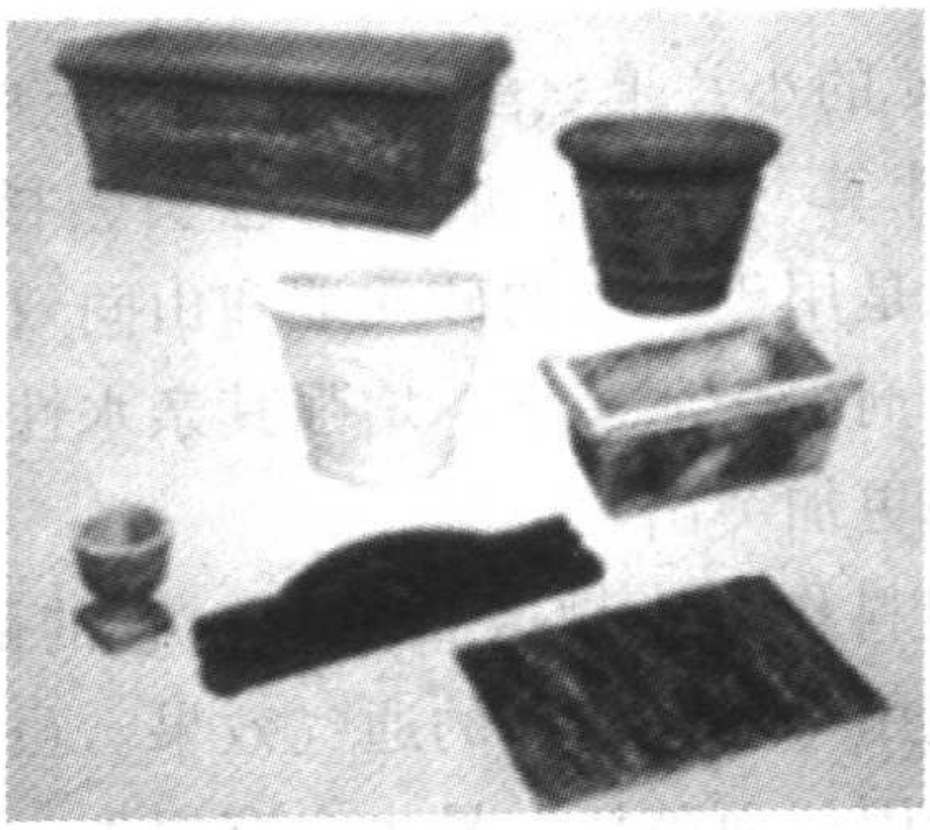


图 12-42 聚氨酯花盆

12.10.3 在农林业的其它应用

聚氨酯泡沫塑料作为土壤的覆盖物，主要是对土壤表面起到保

护作用，防止土的侵蚀，保温、保冷和调节水分的蒸发，防止地面上的各种污染，并还有一定的装饰性作用。用这些手段使植物的生长快并能提高产量和质量。

聚氨酯泡沫塑料作为植物的表面材料，主要是保护植物体。可以使正在生长中的植物终止生长，也可以用于贮藏中植物的保护。

这类材料的使用弥补了自然土壤的一些不足，而不影响土壤对植物生长的各种因素，养分、水分、肥料等能得到更好的保护，在实际应用中也很方便有效，容易推广。

土壤改良材料是改良土壤的物理性能的东西，使土粒间具有较大的孔隙，形成好的通气环境，促使植物良好生长。一般作为改良材料的使用量为栽培地基体材料质量的1%以下，并均匀的分散于基体材料中。最理想的改良剂是在土壤中不丧失通气性的多孔物质，并具有相当好的耐久性。具有98%孔隙率的聚氨酯泡沫塑料完全能满足这些条件，将废泡沫粉碎后混入土壤内，便成为富于通气性的排水良好的膨软土，与砂、砾等并用时也可使得保水性提高。当一些透气性较差的土壤，用聚氨酯泡沫塑料进行改良后，对植物的生长显示出很大的好处，产量、质量均可提高。如在10亩地里混入30～50kg的小片聚氨酯泡沫，混入土中深10～50cm，进行普通栽培，经计算，早稻、烟草、葱头、杉苗等的产量增加10%～50%。特别是用于海岸的砂质地和山间效果更好。若将聚氨酯小片在表面活性剂内浸渍一下，增强其亲水性，再与堆肥混合施用，则增加的效果更加突出。

聚氨酯泡沫塑料作为土壤改良材料，它的耐久性优于其它材料，经过五年的使用，仍有良好的通气效果。虽然由于紫外线或机械原因，其结构会因此而破坏，量也会有损失，但它的残余物在土壤中，对植物的生长毫无影响，这是由于聚氨酯的孔隙与土壤的孔隙对植物的生长具有同样的效能。

聚氨酯泡沫塑料可作为肥料载体，利用它的多孔特性，能将肥料成分吸着在孔隙内，成为良好的吸着肥料。它的吸着量相当于全

部孔隙容量，达到聚氨酯泡沫体的 50 倍以上，因此吸着材料所占的比例很小，显示了很大的优越性。同时对改良土壤也起到了一定的作用。

据报道，聚氨酯泡沫塑料在林业上可制成“人造树”，以治理沙漠。

12.11 声学材料

聚氨酯声学材料，通常为多孔型聚氨酯泡沫塑料，它综合了一般多孔型材料的吸声机理和柔性材料的阻尼吸声机理，具有较好的吸声、隔声性能，是一类颇受欢迎的新型声学材料。它与常用的超细玻璃棉、岩棉、矿渣棉等纤维类吸声材料相比，具有如下优点。

① 质轻　聚氨酯泡沫的密度很小，一般为 10～200kg/m^3，这是许多纤维材料难以达到的。

② 吸声系数高　聚氨酯泡沫在 125～2000Hz 范围内平均吸声系数可达 0.50 以上。由它所制的微穿孔板等吸声制品，在中、低频率区域最大吸声系数可达 0.95 以上。

③ 加工方便　聚氨酯材料易成型，可模塑和切割。

④ 无粉尘污染，属环保型吸隔声材料。这也是许多纤维性材料所无法比拟的。

⑤ 防水、防潮、防蛀。

⑥ 适应范围广　不仅可以直接使用，而且可以在其表面贴附各种覆面材料，用于需要装饰的场所。因此，聚氨酯声学材料及其吸声制品特别受到人们的重视，当今国内外都大力发展这种新型吸隔声材料。

20 世纪 70～80 年代，国内外开始发展以聚氨酯泡沫塑料为主要吸声材料的现代多功能化复合材料。如德国 Terson 公司开发的减震、吸声、隔声复合材料，其中薄而具有弹性的聚氨酯皮膜不仅可用来保护泡沫塑料免受液体介质、油污和灰尘的侵害，而且还有很好的吸声性能。日本的 Takanisawa Cybemetics 公司开发的一种以聚氨酯泡沫塑料为主材的复合材料，即将一层片状材料与一块聚

氨酯泡沫塑料组合，则构成二层复合材，如此组合，可以制得多层复合材料。该材料已应用于各种机械壳体、车辆发动机覆盖和音响室等方面。

英国等国的科研人员用阻燃聚氨酯泡沫塑料制作吸声预制件。这种聚氨酯泡沫吸声制品可用切割或模塑制成所需要的各种尺寸和形状，具有吸声性能好、防火、质量轻、安装简便和装修效果好等特点。

最近，美国海军部门采用聚氨酯泡沫与其它材料（如环氧树脂、硅凝胶和羟基橡胶等）复合，研制成功了一种新型噪音阻隔材料。测试结果表明，对不同的应用对象，这种新型噪音阻隔材料可以把声音的阻隔能力提高 50%～1000%。厚度为 0.6cm 的这种新型合成材料的隔音效果相当于 2.54cm 厚的混凝土的隔音效果。并且，这种新型材料对整个频谱中各个频段的噪音都能起到阻隔作用，其中阻隔低频噪音的效果尤为突出，在此之前还没有其它材料能有效地阻隔低频噪音。

国内关于聚氨酯声学材料及吸声材料的研究和生产也有报道。山东蓬莱聚氨酯制品厂最早开展了聚氨酯声学材料的生产工作，该厂从英国引进了具有先进水平的聚氨酯声学材料生产线，并批量生产聚氨酯声学泡沫吸声材料，产品主要有普通型（SPF-N）和阻燃型（SPF-S）两种。北京泡沫塑料厂等单位也能生产若干类型的聚氨酯声学材料。另外，北京市射线应用研究中心也开展了这方面的开发工作，并取得了一定的进展。最近，西北工业大学设计并研制了一种微穿孔玻璃纤维聚酯树脂/聚氨酯泡沫夹层复合材料吸声板，他们的研究为今后国内发展聚氨酯声学材料及其吸声制品提供了理论支持。

聚氨酯泡沫声学材料的声学性能与泡沫材料的泡孔类型有关，开孔型泡沫的吸声系数比闭孔型泡沫的大。另外，聚氨酯泡沫声学材料的声学性能还受添加填料或增强材料的影响，目前常用玻璃纤维和空心玻璃球等与聚氨酯泡沫复合，以调整聚氨酯泡沫声学材料的声学性能。

12.11.1 在舰船上的应用

聚氨酯声学材料作为先进的潜艇用声学材料深受国防工业界人士的重视。针对现有潜艇用消声瓦存在的不足，近年来由英国的Wjtod公司和法国的Metravibrds公司联合研制出一种可用于消声处理的聚氨酯材料。尽管目前仅在试验阶段获得了成功，但却为潜艇上声学材料的发展开辟了新的方向。

国内也有用聚氨酯泡沫塑料制作耐压反声障板的研究。将密度为200kg/m^{3}时的聚氨酯硬质泡沫塑料，经过预压处理后，再用浇注法聚氨酯弹性体整体包覆泡沫塑料，形成防水橡胶层，即可制成“耐压”和“反声”性能兼优的声障板，它在水深300m以内、工作频率2～4kHz下，声压反射系数$R\geqslant80\%$。将其装配在潜艇和声呐站等场所使用的大型声呐基阵外围，能有效地隔除噪音，提高信噪比，可在水声工程中扩大应用。

另外有报道指出，聚氨酯泡沫材料在舰船上的应用，隔音效果优于PVC泡沫塑料。目前使用的许多隔声吸声障板采用的均是聚氨酯泡沫材料。

12.11.2 室内吸声材料

聚氨酯泡沫声学材料具有良好的吸声性能及装饰效果，可用作民用建筑、厅堂、消声室、录音室等场所的最佳吸声材料。对于某些不宜使用纤维类吸声材料的场所，如医药、食品、电子等行业均可采用此材料。例如，北京亚运村体育馆和北京电视台演播室等采用阻燃性聚氨酯声学材料，达到了很好的效果。许多火车上的播音室也都采用了阻燃型聚氨酯声学泡沫材料。另外，国内已研制成功的“聚氨酯异型切割聚氨酯泡沫塑料”，用于新空压机房内作为吸声体，取得了良好的应用效果。北京益利-纳欠斯克食品厂面粉配料车间的消声器和大型隔音罩采用涤纶镀铝薄膜的聚氨酯泡沫声学材料，大幅度降低了车间噪声，同时又符合卫生要求。

12.11.3 在其它噪音控制方面的应用

玻璃纤维增强聚氨酯硬泡等材料用于轿车顶的内饰，不仅可以提高轿车的装配效率，而且吸声性能等都能满足使用要求，使轿车外观更美观，乘坐更舒适。另一方面，人们正积极地将聚氨酯声学材料应用于装甲车辆和救护车等的隔音降噪方面，研究结果表明，用聚氨酯泡沫做成的复合板材，能有效地降低装甲车辆、救护车的噪音。

铁道部唐山车辆厂、山东章丘鼓风机厂和龙口煤矿等也使用了聚氨酯吸声泡沫材料。

此外，由聚氨酯泡沫塑料和 PVC 泡沫在真空下用塑料薄膜包覆制成的复合板，或网状聚氨酯泡沫制成的隔音板，其隔音效果比其它材料的好。聚氨酯声学材料还可用于制作防噪音套等。

12.12 其 它 应 用

12.12.1 热水器绝热材料

聚氨酯硬泡特别适用于电热水器（图 12-43）和太阳能热水器（图 12-44）的保温层，以防止热水贮放过程中的热量损失。液体

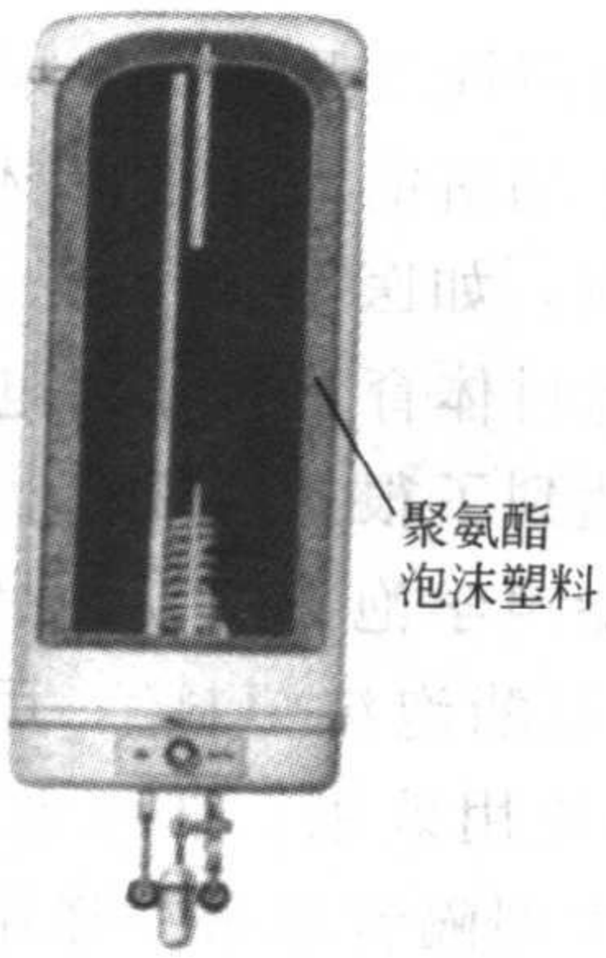


图 12-43 用聚氨酯硬泡保温的热水器内胆

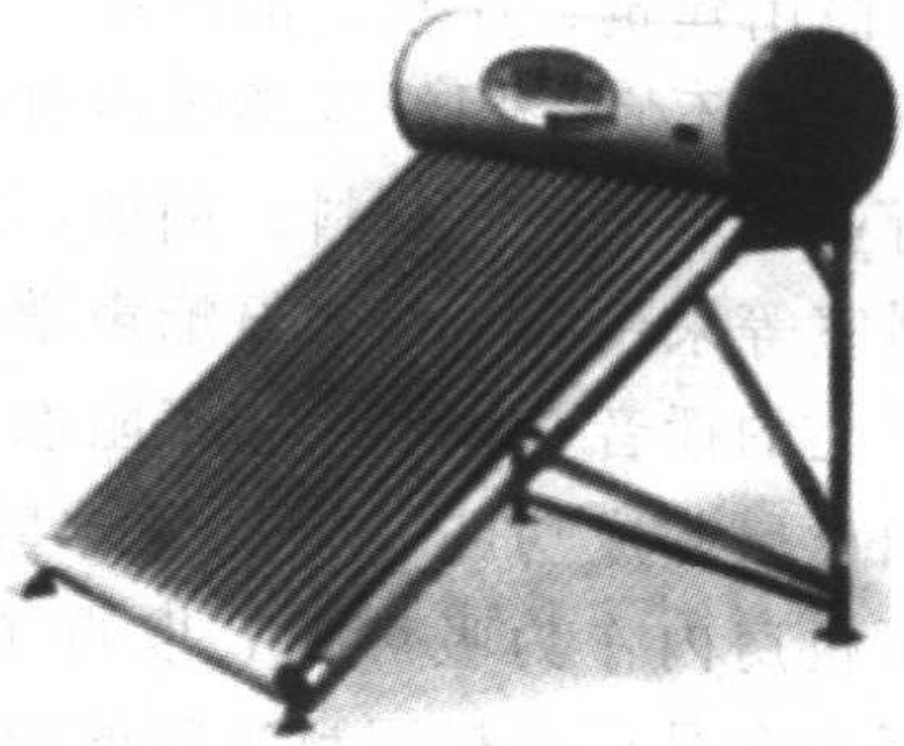


图 12-44 太阳能热水器

原料混合后灌注到热水器夹层空腔中，进行发泡反应，产生一个连续的绝热层。硬质聚氨酯泡沫塑料作保温层填充材料，保温效果非常好。

12.12.2 电饭煲绝热材料

电饭煲是一种普通家用厨房电器，在城镇居民家庭的普及率和使用频率很高。虽然电饭煲的功率一般为 500～800W，耗电量不是很大，但由于其使用频繁，其耗电量也可观。节能电饭煲技术实际上就是提高电热能的利用率，降低保温时的耗电量。硬质聚氨酯泡沫塑料是一种绝热性能优异的保温材料，可用于节能电饭煲保温夹层。

由于电饭煲通常是在高温下工作，因此要求泡沫在高温下不能释放出对人体有害的物质，并且不能出现易燃易爆等情况。国内科龙电器股份有限公司已有节能保温电饭煲推向市场，采用的是水发泡聚氨酯硬泡。

12.12.3 煤矿锚固材料

在地下采煤工业中常常会出现可能极大影响生产效率的复杂地质条件。在这种条件下，会遇到破碎的煤层和围岩。图 12-45 示出一段长掩护壁掌子面的断面示意图。由悬吊顶板支撑的煤层用采煤设备开采，滚齿刨煤机通过长达几百米的掌子作业面的横向移动进行工作，而机器位于两条巷道之间，煤落到铠装链式输送带上，再将其运送到其中一条巷道上。

一般向钻孔注入化学凝固剂加固岩层。适合于地下采煤的聚氨酯泡沫锚固剂 1967 年首次在国外开发和应用。

聚氨酯泡沫反应混合物具有低黏度，固化时体积会增大数倍以上，硬化时间短，有弹性，并且它与煤层和岩层有良好的黏合性，是聚氨酯锚固剂的优点。

聚氨酯优于传统的水玻璃、硅酸盐水泥和镁氧水泥等无机锚固剂，以及不饱和聚酯、环氧树脂、三聚氰胺-甲醛树脂和脲醛树脂等合成树脂锚固剂。

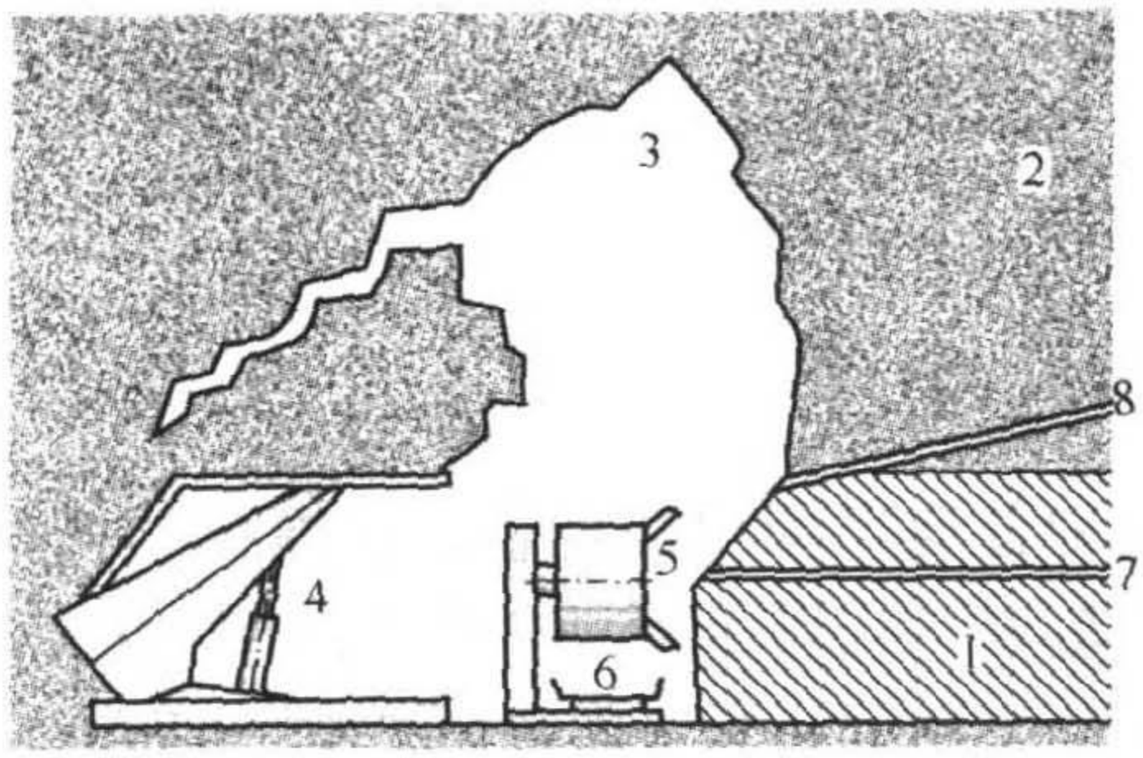


图 12-45　深井采煤

1—煤层；2—顶板；3—巷顶塌落处；4—掩护掌子面；
5—煤块破碎机；6—运煤；7—装药钻孔；8—注射钻孔

目前，有两种适用于地下采煤的方法。

12.12.3.1　装填药管法

在药管的同心塑料管（图 12-46）中，按所需的比例装入多异氰酸酯和多元醇组分，总质量约为 500g。

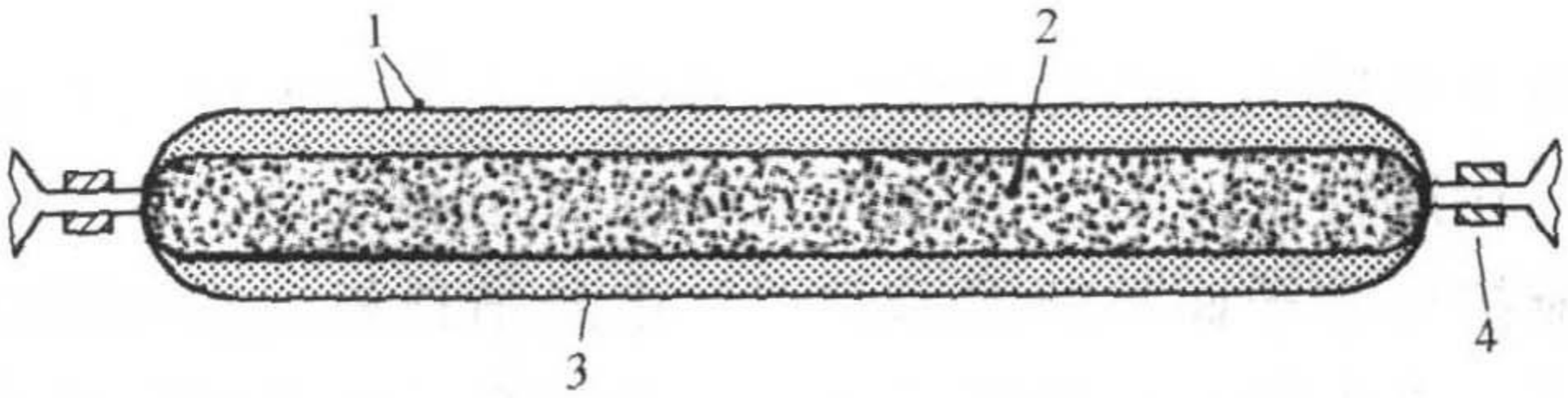


图 12-46　聚氨酯药管

1—塑料同心软管；2—多异氰酸酯；3—多元醇组分；4—夹子

在煤层中钻直径约 50mm、长度在 4m 以下的钻孔，然后将药管填进钻孔中，并插入一根和钻孔一样长的方形木棍。用钻机将木棍转动约 30s，药管被捣破使内装物料混合，然后将钻孔连同木棍一齐封闭。

这时，已混合的聚氨酯组分开始发泡。发泡系统渗入钻孔四周松散煤层的裂隙里，迅速固化，从而加固了采煤掌子面。木棍则起辅助增强作用。在开采到这一加固地段末端之前，再将煤层钻孔和加固，直到通过这一断层地段。

12.12.3.2 注射法

用于加固重叠岩层的硬质聚氨酯泡沫药管的药量还不足以大面积地封闭裂口和裂缝，为此，采用注射法。借助机器将反应混合物通过钻孔注入断裂的岩层，混合物在高达 14MPa 的压力下注入松散的岩石缝里，最后用一种特制的密封剂封住钻孔。

注射法除可加固巷道顶板外，还适用于特别危险的连接部位（长壁防护墙、掌子面和巷道的连接处），以及保护主要巷道。现在已有适合于各种不同地质条件（干或湿的岩层、小或大的裂隙）的聚氨酯系统，其固化和发泡性能可根据需要加以调节。

12.12.4 燃油箱防爆材料

聚氨酯泡沫的网状孔结构还具有防爆作用。在燃油箱的液面上空间充满了可燃性混合气体，当存在火源时，火源会引燃其邻近的混合气体，若混合气体的燃烧不经限制会急速的扩散。由于点火和火焰传播，在火焰锋前面会产生递增的压力波，压力波强烈地压缩未燃混合气体，将导致油箱爆炸，整个过程只有几毫秒。由于航空煤油的闪点低，且飞机的燃油携带量越来越大，阻燃问题引起了世界各国航天航空部门的高度重视。美国等发达国家经过多年研究，发现网状聚氨酯泡沫可以起到防爆的作用。聚氨酯泡沫孔单元的网状结构用于填充燃油箱，充当了三维的防火屏蔽，将点火限制在点火源附近极小的范围内，从而防止链式反应发生；同时点火源外的泡沫材料缓解了火焰前锋和压力波，因而可避免爆炸事故的发生。用于此领域的聚氨酯泡沫除了有很高的阻燃性能，对孔径大小还有限制。只有当 25mm 长度范围泡沫孔径达 15 个以上，才具有一定的抑爆性能，孔径越小，其抑爆性能越好。美国针对网状聚氨酯泡沫防爆材料的生产还建立了军标 MIL B 83054B 和 MIL F 87260A，以确保飞机安全。

12.12.5 密封材料

以聚氨酯泡沫塑料为主的电缆封口胶可用作煤矿井下的电缆接

头的封口，它与电缆线胶结密封性好，吸水低，表面电阻和体积电阻符合要求。在煤矿中使用证明，比目前用的沥青、环氧树脂等封口材料使用方便，在维修电缆时只需停电 30min。聚氨酯泡沫塑料用于船舶电缆密封时，在电缆贯穿水密隔舱壁（或甲板）处，能保证贯穿处的水密完整不受影响，亦不削弱其防水完整性，现场喷灌硬质阻燃聚氨酯泡沫塑料能快速密封电缆。

具有良好的抗压缩变形性的聚氨酯泡沫塑料，可作为一种用在轮胎计程器上的弹性体电池固定装置中的主要部件，它保证隔膜套中的计程器受振动时，电池不因抖动而变松。这类聚氨酯泡沫塑料还被用作传导电池的垫材，在聚氨酯泡沫塑料体上粘一层导电硅酯，可成功地取代电池箱中的金属弹簧和夹片。

聚氨酯泡沫塑料密封片，特别适用于在塑料和金属壳体中要求减少壁厚的设计中，其大宗制品如传动垫圈、耐环境密封片、玻璃面板减震件、常用垫圈、各种软垫和衬垫等，其密度为 240kg/m^3，片材较厚（厚至 9.4mm）。

浸渍石墨的自润滑聚氨酯薄板材，可制成填密片、洗涤设备的垫圈、阀门密封垫等。制品自润滑而耐久。

聚氨酯泡沫塑料的一面或两面涂上丙烯酸酯胶黏剂，可制成高强度粘接带。聚氨酯泡沫塑料与 PVC 薄膜胶粘在一起，聚氨酯泡沫塑料的另一面是不干胶和离型纸组成的门窗缝自粘密封条，是住宅和公用建筑门窗的理想密封材料。

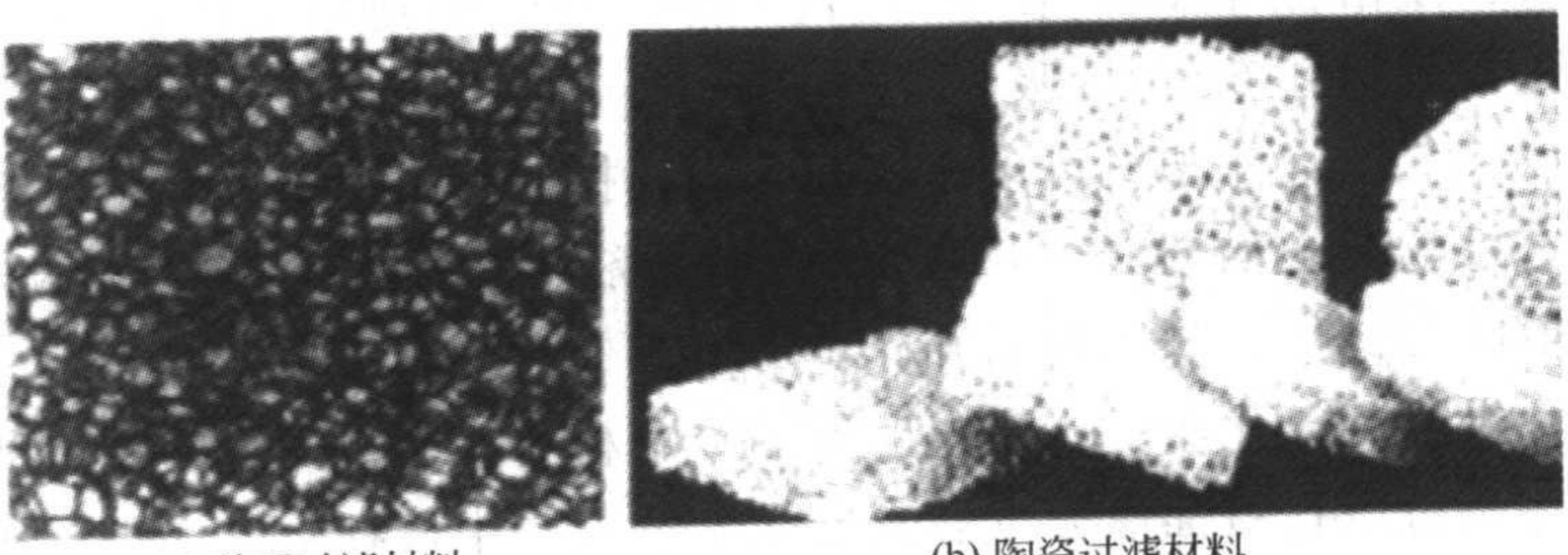
罐装单组分泡沫嵌缝胶是一种重要的聚氨酯泡沫密封材料，在“建筑应用”小节已述。

12.12.6 过滤材料

网状聚氨酯泡沫的用途十分广泛，其中最普通的用途为过滤材料。由于聚氨酯泡沫可以加工成任意形状，具有良好的力学性能，而且可根据应用领域的不同，孔数（每 25.4mm 的泡孔数目）从 10 到 100 不等，因而网状聚氨酯软泡成了过滤材料最为理想的选择，见图 12-47(a)。网状聚氨酯泡沫过滤材料已广泛用于防尘面

罩、麦克风和汽车排气管等许多装置和设备。由于过滤材料对产品的网格化程度、孔径均匀性要求不高，国内网状聚氨酯泡沫主要用于该领域。

另外在金属铸件浇料时，为提高产品质量也需要对熔融金属过滤，这里使用的过滤材料虽然是陶瓷产品，但这种泡沫陶瓷过滤材料是以网状聚氨酯泡沫为基体制备而成。其工艺主要是先将陶瓷浆料成型在泡沫孔单元的筋络上，再经过固化、烧结处理而成。在固化、烧结过程中聚合物骨架逐渐被碳化、收缩，而陶瓷浆料随之收缩固化成型，原来的聚合物三维网络成了陶瓷的三维网络。陶瓷过滤材料的孔径大小、孔径均匀性主要受基体网泡孔结构的制约。图12-47(b) 为陶瓷过滤材料的照片。



(a) 普通过滤材料　　(b) 陶瓷过滤材料

图 12-47　网状聚氨酯泡沫在过滤材料中的应用

12.12.7　三废治理

在三废治理中，聚氨酯泡沫塑料目前主要用在农药和废油的回收上。它可做成吸油材料，吸收废油并回收。如用聚氨酯泡沫塑料作为吸收重油的材料，先将泡沫体浸在丙烯腈、丁二烯共聚物 100 份、$CaCO_3$ 150 份、水 100 份的溶液内进行处理，经辊压、干燥，将处理过的泡沫体投入重油内，经 8s，吸油量为 19.1g/g；若用布吸收仅为 9.5g/g。用亲油性的软质聚氨酯泡沫塑料回收海面上的废油，回收率可达 90%。使用方法有拖把式，即将亲油泡沫体做成各种拖把形状，挂在吸油船的两侧及船尾；也有传动带式，即将

亲油泡沫塑料做成类似传动带，装在吸油船上，传动带的一端伸入海面，在船行驶时，泡沫体在海面上拖过，从而吸收了废油，再将吸饱了油的泡沫体进行挤压，废油被回收，泡沫塑料再重新使用。传动带式泡沫体一般可连续式吸油-挤压。同时可利用泡沫体泡孔的大小，还可以对被吸收的油有选择性，大孔吸收重油，小孔吸收轻油，挤压时也可以分开挤压，分开回收，十分方便。效果好的每千克聚酯型亲油聚氨酯泡沫塑料能吸收 53kg 油。

含油的污水，通过聚氨酯泡沫体的处理可以吸收油，吸收量可为泡沫体重量的 20 倍，然后再压缩泡沫体回收油。若将聚氨酯泡沫体用疏水亲油剂处理后，可从含油水中分离出油。天然橡胶己烷溶液是一种很好的疏水亲油剂，把聚氨酯泡沫塑料浸在 4%的天然橡胶己烷溶液中 3h，在 93℃下干燥，再压缩到原来体积的 7%，用这种泡沫体 6g 可以吸收 8g 水及 222g 油。

聚氨酯泡沫塑料可以做成各种有选择性的吸附剂，吸收废水中的有毒物质。如用大于 0.5%表面活性剂制成的≥100 泡孔/cm^2 的聚氨酯泡沫体，90%以上开孔，可以用作石油醚、苯、二甲苯、三氯甲烷、四氯化碳、二硫化碳等的吸附材料。一种网状的聚氨酯泡沫体，可以自石油馏分（有其它化学溶液）中选择吸收酚类，既可分离回收酚，又可将排入河流或其它废水中的酚脱除，使之减少污染。曾用聚醚型聚氨酯泡沫塑料做过在庚烷（C_7H_{16}）溶液中脱除苯酚的试验，结果能脱去 50%～80%的苯酚，若用植物性活性炭只能脱除 45%，用活性白土及多孔三氧化铝则无效。

聚氨酯泡沫塑料也可用于农药污水的处理，并可从工业或农业的污水中回收农药，如对 DDT 复合物回收率可达 90%以上。聚氨酯泡沫塑料的粒子或粉末还可用作废水处理的生物浮选剂。用聚氨酯预聚体与硫混合，生成的聚氨酯泡沫塑料可用于渍除汞溅失。

12.12.8 结构硬泡壳体材料

高密度聚氨酯结构泡沫塑料可用作器具和设备的外壳，如自动

控制技术中的计算机辅助程序设计（CAD）与计算机辅助生产（CAM）设备，其低压 RIM 工艺，可减少工具成本 2～3 倍，而且这种高密度材料具有所需的耐燃性与物性。整皮硬质聚氨酯泡沫塑料特别适用于制作各种外壳和计算机、复印机、电视机、打字机、电传机等的外壳，就是人造卫星盘天线罩、防风罩、铣床盖、啤酒桶、计算机的转盘支撑物等也都用它来制造。还用于聚氨酯电话亭、电话室衬板和木制电线杆的补强。

12.12.9 模型材料

硬质聚氨酯泡沫塑料可以作为制作基础模型、模具的型材。聚氨酯模型材料可以缩短模型制作时间，降低模型制作成本，其制作出的模型的尺寸稳定性好、加工模型及模具方便快捷。

聚氨酯模型材料可以用于模具、基础制模、模拟模型、CAM 编程等的制作。它可广泛应用于电脑、冰箱、汽车、飞机、电器、模具及模型设计等行业。它可弥补石膏、石蜡、木材、铝材等存在的误差较大、易受潮变形等不足之处，适应了生产精品和数控加工工艺的要求，满足了模型、模具生产厂家的生产需要。该材料不仅可以机械加工，特别适用 CNC 三轴、五轴加工中心，而且还可手工操作，制作后的模型不受潮湿条件限制、不腐蚀、不变形，是设计模型制作较理想的可加工材料，特别其还可任意粘接。

聚氨酯模型材料的密度可根据用户的实际设计需要来确定，可在 40～900kg/m^3 之间任意调整。在使用过程中，影响模型设计专用聚氨酯型材使用的两个重要因素是泡沫的强度与泡孔的大小均匀程度，而这两个因素与泡沫的密度大小有着紧密的联系。

在汽车设计模型中，聚氨酯泡沫型材通常用来制作油泥模型的框架结构使用。通过多年实践，把聚氨酯泡沫型材直接用于外观设计模型使用，不但降低了模型的成本，而且制作出的模型可以 40km/h 左右的时速行驶，移动方便、可塑性好、结构牢固，通过对表面油漆处理，能达到仿真效果。

模型设计专用聚氨酯泡沫型材与汽车油泥的比较：汽车油泥是

表面塑型材料，在制作设计模型时，必须在室内恒温条件下使用，它可塑性强，改动设计方便，便于操作。通过贴膜、喷色能达到很好的仿真。用进口油泥材料，要比聚氨酯泡沫型材贵很多。在加工时间方面，两者基本接近，只是加工工具使用不同，各自的操作方法也不同。因此可以根据不同的设计方案，选择合适的模型材料。

通过在数控机床上的加工，用聚氨酯泡沫型材代替钢件，用以验证 CAD 数模尺寸是否精确，避免产生因模具报废所带来的不必要损失。因此，聚氨酯泡沫型材是代替钢坯验证数模较理想的模型材料。

12.12.10 道具材料

聚氨酯泡沫塑料材料加工制作方便，适用于：舞台道具；游艺场商店、餐厅内的局部的园林山石的造型；展览会的工艺品制作等应用场合。例如作道具，舞台演出、电影拍摄用的道具一般用木材或其它材料仿制，甚至使用真件。这样的道具搬动不便，制作困难，成本也高。若采用硬质聚氨酯泡沫塑料制造就很方便，聚氨酯硬质泡沫可以十分自如的雕刻成各种形状，涂上颜色即可，同时重量轻，搬运方便。

12.12.11 微孔抛光材料

采用微孔聚氨酯抛光片进行中等精度的光学零件抛光，和柏油模相比，可提高工效 20～40 倍。用于高压高速的抛光新工艺，能满足定时、定光圈和定表面疵病的“三定”要求，提高一次交检合格率。改善劳动条件和减少环境污染。聚氨酯泡沫塑料的发泡配方内含磨料，采用快速预聚、快速扩链和快速发泡的工艺，就制得合格的抛光材料。抛光片还可用于平面玻璃、镜玻璃、硅晶片和金属陶瓷表面的抛光和精加工。

12.12.12 分析材料

聚氨酯泡沫塑料可用于色谱分离中的色谱柱，有柱渗透性好、

装柱简单、可匹配的溶剂多、较高的柱容量等优点。由电镜照片显示，聚氨酯泡沫体是一种由 1～10μm 球形微粒聚集成的高聚物，这种结构决定了聚氨酯泡沫塑料优良的传质速率和高容量的特点，无论用于色谱快速分离或制备型色谱，均有潜在的优越性。聚氨酯泡沫塑料在分析上的另一种应用是用作 pH 计的材料，如 pH 计上的弹性联结体弹簧、用作容腔密封的封装空气阀和水汽密封垫圈及防喷溅挡板等部件。

12.12.13 地毯底衬

根据配方所用的聚醚多元醇和芳族异氰酸酯或异氰酸酯预聚体的不同，可以采用各种方法制造聚氨酯为基础的底衬涂层。尽管聚氨酯的价格比胶乳贵，但其泡沫体在加工和性能上的优越性，决定了它在该工业领域中的应用。与胶乳相比，用聚氨酯涂覆耗能最低，因为不需蒸发大量的水。同时加热烘道的温度也能降低。这也就提高了生产效率，所以，在制造上是比较经济的。

使用市场上供应的聚氨酯，就能获得底衬涂层，不需事先加工预涂层。在 80～100℃下也能涂覆精致的织物面，而不损坏毯绒。聚氨酯加工时不产生废水，这是重要的经济和生态因素。如果符合当地的环保规定，可以将固体废料烧掉或堆放在废料处。

为了降低运输价格和便于装配操作，涂覆地毯的质（重）量应尽可能轻一些，但较重的地毯铺放平整，不需按常规粘接到地板上。通过改变填料用量、涂层厚度和重量，聚氨酯发泡涂层就可以满足各种特殊要求。喷涂工艺能生产出重量很轻的涂层。由于聚氨酯涂层的强度高，地毯非常容易剪切，切边平滑，且几乎看不出结合缝。对用户来说，簇球强度、线束穿透程度和轮椅碾压试验、寿命、地毯的尺寸稳定性都是比较重要的，而且这些性能都与涂层质量相关。作为某些特殊应用的地毯，必须采用预涂层，因为所受应力大（如受轮椅碾压和铺在楼梯上）。所以，使用的涂层密度较高。聚氨酯无味，对常用清洗剂和溶剂稳定，其底衬不含任何水析出物，所以不会像胶乳泡沫那样形成水斑。在长期静载荷作用后仍具

有高弹性和良好的回复性，可防止家具腿脚垫发生永久变形。

用织物带作骨架生产的填充聚氨酯涂覆板，用作体育表演场地板的弹性覆盖层，PVC 地板覆盖层是用一定量的机械发泡聚氨酯涂覆的。

12.12.14 医疗材料

传统老式假肢一般采用金属铝制成，伤残人穿用这种假肢既笨重又不美观，无肌肉感，因而不利于康复。

近年，德国生产的新型假肢采用仿生学原理，以金属管及特殊加工的关节部件装配成骨骼，外部安装特制的软质聚氨酯泡沫套以效仿人体肌肉的部位。经过这样改革的假肢，外观美，造型逼真，富有肌肉感，残疾人穿用起来不但轻便，而且心里反应很好，仿佛添了新的下肢，达到使用者心身健康之目的。

12.12.15 功能材料

(1) 导电软泡　这种软泡的电阻值小，可做无线电元件、集成元件等插件，以消除静电；也可做电热垫褥、电热内衣等。

(2) 耐高温烧蚀的聚氨酯泡沫塑料　它是以芳杂环结构改性的硬质聚氨酯泡沫塑料。长期工作温度在 250℃左右，短期耐 1000℃多的火焰烧蚀，可达 3600s，用作宇航飞行器的烧蚀材料。

(3) 聚氨酯碳纤维硬泡　1992 年世界聚氨酯碳纤维需求约 1 万吨。这种泡沫分两步制成，先制得硬泡，然后，与制备碳纤维一样在高温炉中碳化、石墨化而成。这种耐高温的聚氨酯碳纤维硬泡用作航天器的绝热、隔热材料。

(4) 作贮运材料　利用聚氨酯泡沫塑料的多孔性，可作化学品容器的填充料，装运和贮存有毒、易燃、易腐蚀等危险化学品。一种含有几层纤维的硬质聚氨酯泡沫体，另加一层不发泡的表皮做成容器，可以贮藏和运输液化气体，温度在 −196℃以下，时间在 20h 以上。也可以利用泡孔为 200～500μm 的开孔型聚氨酯泡沫体作为吸附剂，贮藏液态气体。

（5）作多孔材料的原料　聚氨酯泡沫塑料可以作为多孔金属、多孔陶瓷的原料，所得的多孔陶瓷具有耐燃、机械性能好、电绝缘性能优良的特点。

（6）泡沫标饰　采用聚氨酯泡沫人造革为原料制成装饰件——标饰，具有耐蚀、耐洗刷、不变形、不褪色等特点，用它制成的文字、图案饰物及商标质地柔软、有弹性、图案清晰、立体感强，是传统的静电植绒和 PVC 人造革装饰件的升级换代产品。

第 13 章　聚氨酯废旧料的回收利用

13.1　回收的意义

聚氨酯类产品广泛应用在国民经济建设和人们生活中的各个领域之中，全世界每年的生产量业已接近 700 万吨，它们在生产过程中和消费使用后都会出现大量废料，这些废料必须进行有效地回收处理和再利用。这不仅是防止污染和保护环境的要求，同时也是降低生产和产品成本、提高物质有效利用率的需要。

虽然 PU 泡沫产品形式多样，但就原料来讲主要是有机异氰酸酯、含端羟基或氨基的齐聚物以及加工所需的各种助剂等。在 PU 生产过程中会因反应历程或工艺条件的差异，致使产品收率也各不相同，会产生一定比例的废渣和废液。从降低生产成本和保护环境免受污染的角度，均需加以回收和再利用。

在各种聚氨酯产品中，生产量和消费量最大的当属聚氨酯软泡类产品。该类产品由于生产方式不同，产生的边角废料有较大差别。以常规块状软质泡沫体的连续化生产为例，它会因拱形顶表面产生大约 15%的边角废料，Draka-Detzetakis 法的平顶发泡工艺，可使边角废料量控制在 12%左右；而先进的 Foamax 工艺，则可使边角废料下降至 8%。聚氨酯硬泡制品的生产中，一般会产生 15%的废料。模制泡沫制品的生产过程中，由于反应料液是以较小量且定量方式灌注在模腔中的，故产生废料较少，其废料主要出现在调机和配方的前期过程中。另外，聚氨酯类产品超过使用年限后，其性能会大幅度下降而报废，也必须要加以回收处理，以免造成严重的环境污染。

就环保角度而言，能造成环境污染的废料均应回收处理，但从经济角度出发，还应考虑回收成本及实用性。因此，必须从经济学

和生态学的不同要求中寻求最佳的平衡。有关人士指出："如果回收循环物的成本超过一次性原料的3倍，那么，循环回收工作将很难进行"。因此，各国有关科学家对聚氨酯工业的回收再利用工作的研究和开发多集中在产量和消费量最大的聚氨酯泡沫体方面。

在过去的30年中，日益增多的高分子材料的应用已成为城市垃圾的主要来源。如今，保护人类赖以生存的良好生态环境，实现资源（包括回收资源）的充分利用，已成为保障经济和社会持续发展的全球性战略目标。1998年在14届国际聚合物加工学会上（日本横滨），A. Morita先生提出"为回收利用而设计"崭新的设计思想，即在产品的生产、设计和应用过程中，都应充分考虑资源的回收再利用工作。在工业发达国家，生产、环保、回收再利用的相关法律法规正在逐步实施、完善中。例如，大量使用聚氨酯泡沫塑料等高分子材料的美国福特汽车制造公司就已提出了材料回收利用指标，要求2002年所用材料中废料回收成分要达到30%。

近十几年来，我国的聚氨酯工业取得了突飞猛进的发展，各类聚氨酯产品已超过80万吨，有关产品的回收再利用工作也已势在必行。

聚氨酯产品回收再利用的主要途径见图13-1。

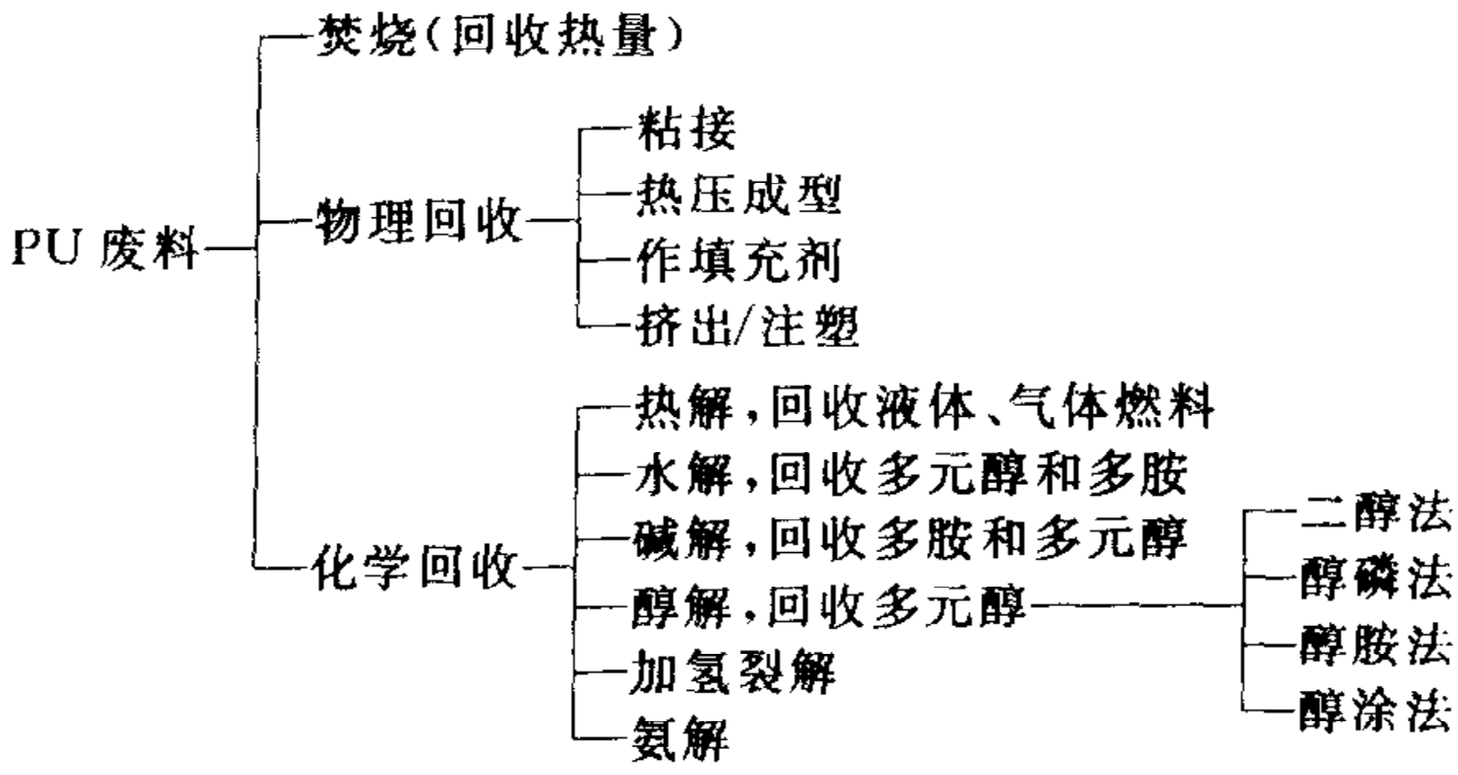


图13-1　PU废料的回收再利用途径

13.2　聚氨酯废旧料的粉碎

聚氨酯边角料及旧废料在应用前首先切割或粉碎、筛分得到所

需粒度的小块或细粉，如将汽车制件上拆卸的废旧聚氨酯垫用切碎机、锤磨机或粉碎机加工成 3～10mm 的粒子，或进一步用盘式磨(disc mill)、挤碎机粉碎为 160～300μm 的粒子，或用双辊或多辊机、固体剪切挤出机细化成不同粒径的细粉，满足不同工艺的应用需要。一般切割机的速度是每小时几千千克，粉碎机速度较慢，通常每小时几百千克。然后筛分分类、贮存使用。以固体剪切挤出机粉碎密度为 20～50kg/m^3 的低密度泡沫时，在 20～100℃下粉碎，能耗较少。所得粒子的粒度与被粉碎泡沫塑料的刚度有关。硬质泡沫被粉碎的颗粒粒度最小，软质泡沫被粉碎成的粒子粒度最大。但产品（粒子）的长径比接近 1∶2，与刚度没有直接关系，见表 13-1。

表 13-1　剪切挤出机粉碎聚氨酯泡沫的效果

粒子参数	硬质泡沫塑料	半硬质泡沫塑料	软质泡沫塑料
平均面积/μm^2	457.8	7684.2	13175.2
平均轴比(b/a)	0.5471	0.5482	0.5602
长度 a/μm	32.64	133.60	173.04
宽度 b/μm	17.86	73.24	96.94

聚氨酯泡沫塑料特别是软质泡沫塑料的密度小、体积大，直接用作化学法或物理法回收利用的原料有许多不便，为此 Petrone 等

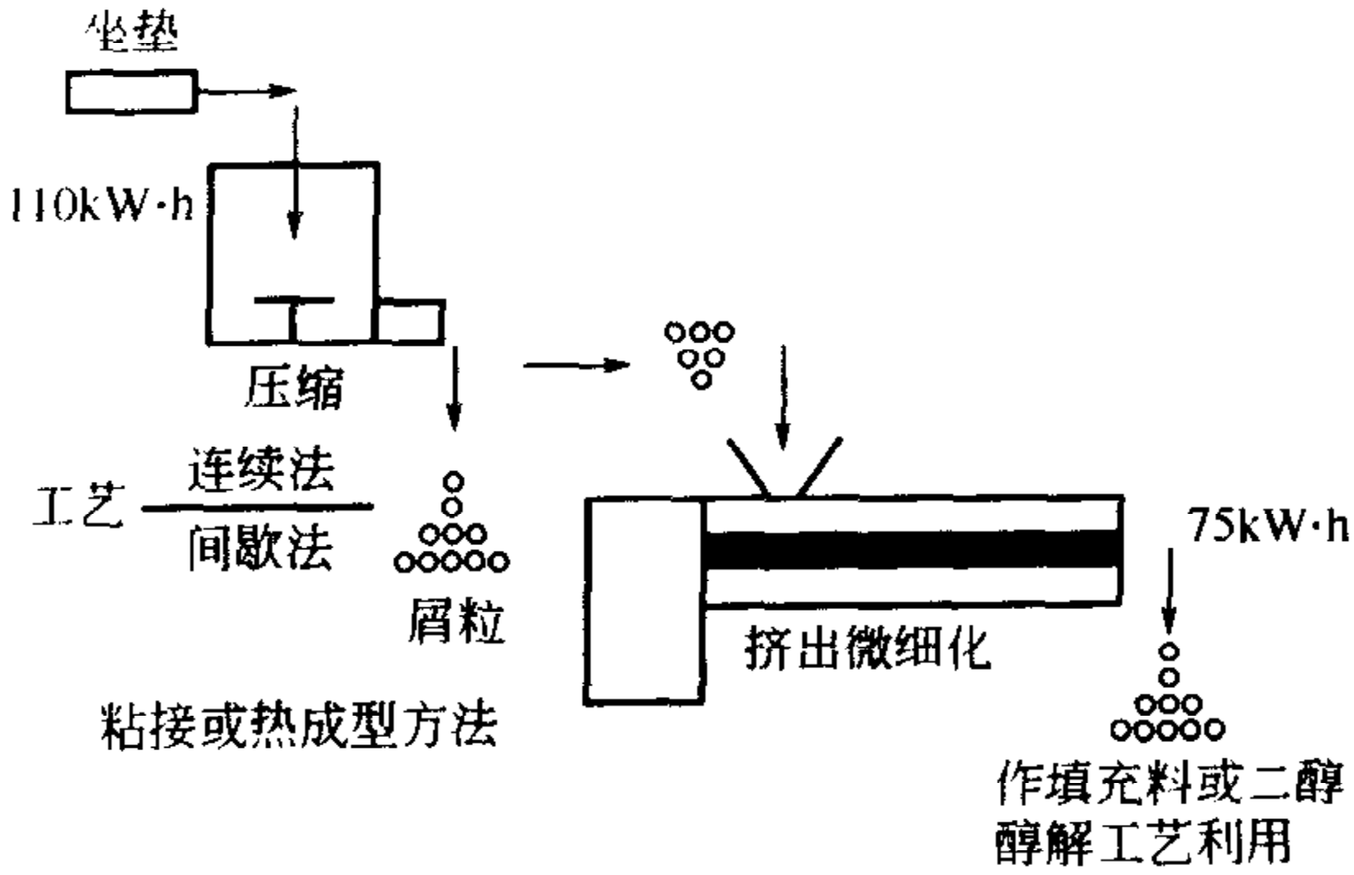


图 13-2　软质泡沫压缩和粉碎

开发了一种压缩粉碎工艺（图 13-2）。

首先将聚氨酯坐垫（密度 25～35kg/m^3）压缩成密度为 200～300kg/m^3 的泡沫块，然后用粉碎机粉碎为直径为 100～1000μm 的粒屑。该方法比直接将聚氨酯坐垫进行粉碎有如下优点：

① 坐垫不需要预先粉碎，减少能量消耗；

② 根据需要能改变粉碎时间制备不同粒度和密度的粉体（在一定限度内，粉碎时间越长，粒度越细，颗粒的密度越大）；

③ 同传统方法相比，能耗较低，生产量大。

例如，将软质聚酯型聚氨酯泡沫在 160℃压缩至密度为 800kg/m^3 的泡沫，然后在低温（－100℃）粉碎，比直接进行低温粉碎制得粉体消耗液氮少，前者需液氮 1kg，后者为 18kg。通常压缩致密化时间小于 10min，切割成粒度 1～2mm 的屑片，可直接用作物理方法回收利用的原料，或再经挤出粉碎成细粉使用。

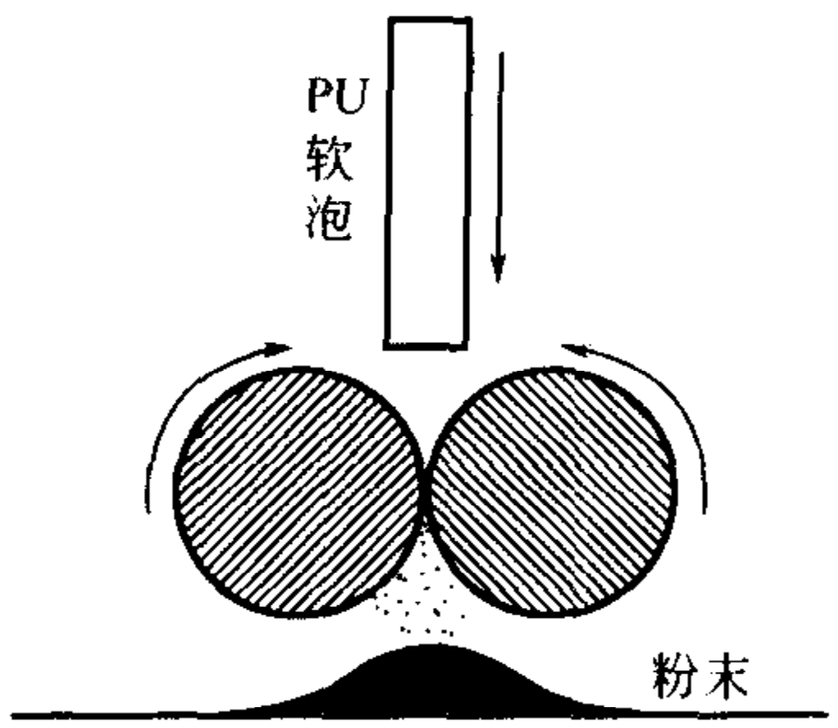


图 13-3　双辊粉碎机原理图

德国 Bayer 公司针对软质聚氨酯泡沫开发了一种研磨破碎方法。软质泡沫置于间隙为 25～50μm、以不同转速旋转着的两个转筒之间。当软泡通过该间隙时被剪切力绞碎，比较容易控制颗粒度在 100μm 内。双辊研磨机的原理见图 13-3。辊子间隙 0.025～0.1mm，剪切速度100～20000/s，室温粉碎。

磨后的粒度分布见图 13-4。目前有许多粉碎和微细化聚氨酯材料的技术，可根据需要选择。表 13-2 是当前各种技术可获得粒度的范围。

表 13-2　聚氨酯用粉碎技术

技　　术	泡沫类型	成熟程度	粒子大小
精密切割	硬质/软质	商品化	约 1mm
双辊碾磨	软质	开发中	＜100μm
冲击盘式碾磨	RRIM	开发中	＜200μm

续表

技　　术	泡沫类型	成熟程度	粒子大小
深冷磨碎	软质	商品化	<200μm
Flachmatritzen 挤压	软质	开发中	(小粒)
Flachmatritzen 挤压	硬质	商品化	<1mm
Flachmatritzen 挤压	全部	开发中	<100μm
高剪切混合	软质	开发中	<100μm
挤压机	软质	开发中	<200μm

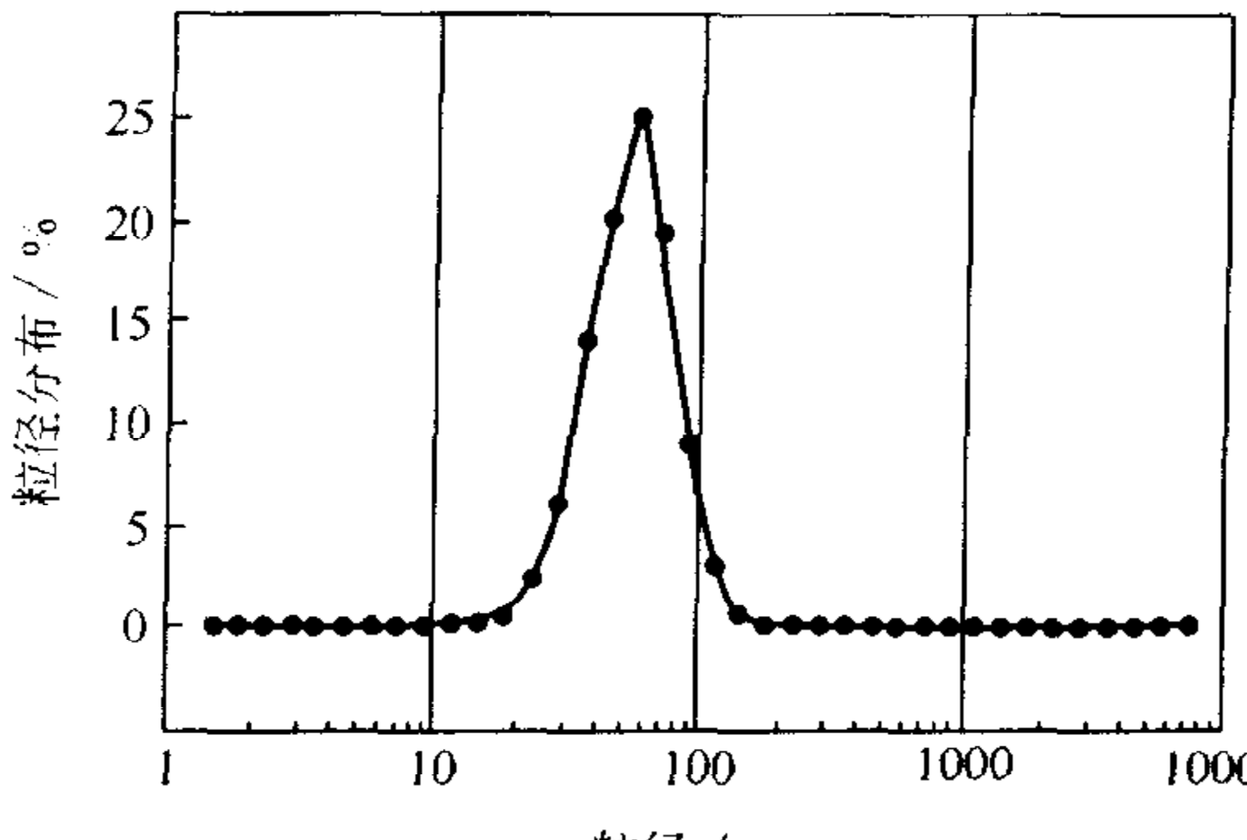


图 13-4　双辊粉碎软泡沫的粒径分布

13.3　物理方法利用

物理方法回收利用聚氨酯废旧料是指仅改变废旧料的物理形态后直接利用的方法，是目前聚氨酯废旧料回收利用使用最广泛的方法。物理回收利用方法有四种加工工艺：粘接工艺、热压成型工艺、用作填充料、挤出/注塑工艺。

13.3.1　粘接工艺

将废旧聚氨酯粒料用胶黏剂粘接，然后送到模具内热压成型为块状泡沫或垫衬，适合用此种工艺加工的废旧料包括软质、硬质泡沫、RIM 聚氨酯。

通常将3～15mm的软质聚氨酯泡沫碎片在转鼓上或在犁铧式的混合器中加约10%的MDI基胶黏剂，混合均匀后送入涂有脱模剂的模具中，在约3.0MPa的压力、模温160℃条件下保持30～60s，或在1MPa压力、模温100℃条件下保持10min，模塑成坐垫或地毯背衬。或将软质聚氨酯泡沫小块与胶黏剂混合均匀的浆料在室温下预制成扁平垫，然后在较高温度和压力下模塑成泡沫制品，用作吸音和减振材料。软质聚氨酯泡沫碎片尺寸较大时，其表面积与体积的比值较小，需要胶黏剂的量也较少，但压缩成型时所需的压力大，才能确保制成品没有空穴，否则对再生泡沫块进行切割时，泡沫体容易慢慢膨胀，造成切割表面不平整。

通常使用聚醚三元醇/TDI或多苯基多亚甲基异氰酸酯为基的、价格低廉的胶黏剂。小型模塑件选用MDI或改性MDI为基的胶黏剂，也可用端异氰酸酯预聚体。胶黏剂系使用前几小时在室温下按配比将异氰酸酯和聚醚多元醇混合而成。但多数情况再生法制软质泡沫块采用一步法，即首先用水将废旧泡沫碎片润湿，然后涂覆TDI和聚醚多元醇的混合物，也可加颜料和填料。冷熟化体系需加入催化剂。将涂覆的泡沫碎片置入模具中进行压制，压缩程度取决于最终成品件要求密度及承载负荷，一般压缩程度在10%～50%，让物料一直处于压缩状态直到充分熟化为止，以防止在脱模后发生明显膨胀。大多数用废旧料生产块状泡沫的方法是在室温或在有热风的室内进行熟化。小型模塑体可在普通烘箱内进行熟化，也可用微波炉快速地加热熟化。生产隔音及吸音泡沫件时常使用改性MDI为基的冷熟化体系。也可采用连续或半连续工艺生产再生泡沫块，将涂覆黏合剂的泡沫碎片分散在输送带带动的装饰面材——聚乙烯薄膜上，整平后再覆盖上一层装饰面材，经压缩、加热熟化，然后水平切割成面层为聚乙烯的泡沫块。制备地毯背衬时，泡沫的密度为40～100kg/m^3。

日本自1980年起将生产RIM聚氨酯保险杠产生的边角料（即浇道、浇口和排气孔周边的飞边等）粉碎成小于5mm左右的粒子，与端异氰酸酯基预聚物混合，加热模压成挡泥板。1992年将

废弃的旧涂漆 RIM 聚氨酯保险杠粉碎料粉与端异氰酸酯基预聚物混合制挡泥板成功，年用量达 200 多吨。德国用胶粘工艺将尺寸为 2～4mm 的 RIM 粒子与 8%的 MDI 胶黏剂于 145℃模压制成楼面暖气系统的楼面板，暖气系统的结构如图 13-5。

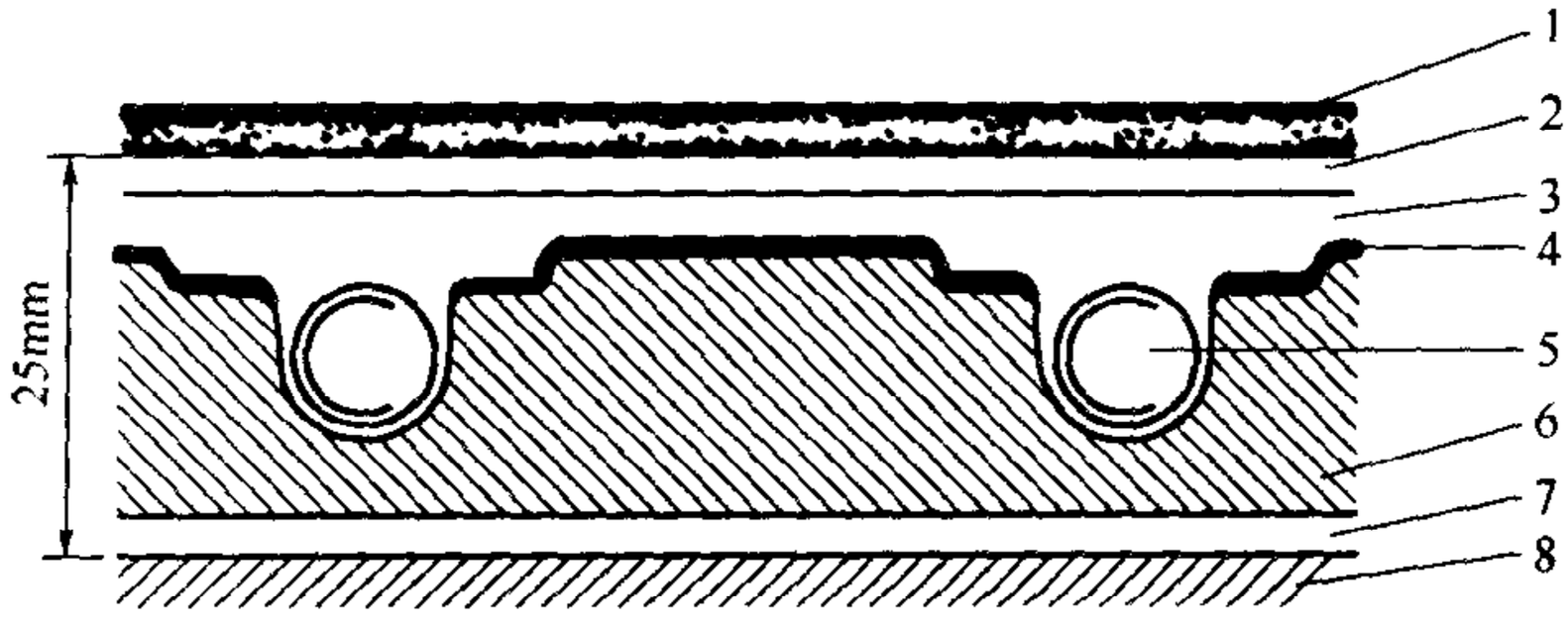


图 13-5　地板加热系统的装配

1—地板覆盖层；2—PU 泡沫耐磨层；3—密封层；4—铝薄片；5—交联聚乙烯制的加热管；6—由回收 RIM—PU 泡沫制成的保湿板；7—粘接层；8—承重板

它包括加热元件、加热管及密封的组装件，质量轻，施工后 30h 即可使用（水泥板则需 30 天），适用于新老建筑使用。此板刚度大，耐水、抗弯曲，受到建筑行业的广泛欢迎。废的 RIM 粒子板已开始代替传统木制工作台。日本将 RIM 聚氨酯碎片同橡胶碎片一起与胶黏剂作铺路材料，改善橡胶碎粒路面的拉伸强度、硬度及耐磨性能，用于体育场、网球场及高尔夫球场的工作路面。加 RIM-PU 碎料的球场铺面材料的性能见表 13-3。

表 13-3　RIM 聚氨酯料对橡胶粒子路面物理性能的影响

橡胶碎片/RIM-PU 碎料质量比	100/0	75/25
压缩强度/MPa		
5%压缩	0.08	0.09
10%压缩	0.13	0.19
25%压缩	0.38	0.55
拉伸强度/MPa	0.80	1.15
撕裂强度/(N/cm)	98	103
耐磨性(磨耗量)/g	3.6	2.9

硬质聚氨酯泡沫废旧料主要有两类：一类是以冰箱、冷库保温泡沫层为代表的聚氨酯废旧料，不含其它混杂物；一类是绝热夹心板产生的废旧硬质聚氨酯泡沫，含有较多的纤维或金属面材，是掺混物。它们的回收利用工艺有一定差别。

冰箱等用的硬质聚氨酯泡沫废旧料是单一的聚氨酯，回收利用比较简单，常用多苯基多亚甲基多异氰酸酯作胶黏剂。胶黏剂必须均匀分散于废旧泡沫碎片之间，可在连续或非连续的混合器中进行，最好用无空气喷雾法将胶黏剂喷到废旧泡沫碎片上，胶黏剂用量约为废旧料质量的5%～10%。混合均匀后，预制成疏松的坯垫，置入涂有脱模剂的模中，在高压和加热下压制成泡沫碎料板或制件。一般模温在120～220℃之间；模内压力根据预制坯垫的密度及制成品要求的密度决定，一般在0.5～5MPa范围；模压时间与模温和废旧料的导热系数有关，模温为180℃时，每毫米厚的硬质聚氨酯碎料板需模压约0.5min。也可将纸或其它饰面材料与泡沫坯一起模压。

硬质聚氨酯废旧料制成碎料板的性能变动范围宽，可根据废旧料的类型、预处理过程、胶黏剂的用量和制件的密度调整。硬质聚氨酯泡沫碎料板耐高温，尺寸稳定，弯曲强度与相同密度的木质碎料板相同。一般硬质聚氨酯泡沫碎料板性能：密度约600kg/m^3，在20℃水中浸泡24h其厚度变化为1%～4%，没有纸覆盖面层的弯曲强度15～20MPa，纸覆盖面层的弯曲强度20～24MPa，热导率为0.06～0.08W/(m·K)。由于硬质聚氨酯废旧料碎料板耐水性优良，常用来制作舰船用具。此外聚氨酯碎料板有很好的弹性，广泛用作体育馆地板，在欧洲年用量约2000t。

比利时Isola公司开发成功以回收硬质聚氨酯泡沫塑料为基础的新型隔热、隔音材料。该公司把废旧聚氨酯硬泡碾成一定尺寸的小颗粒，然后将用量最高可达90%的这种颗粒与胶黏剂和添加剂混合。添加剂的作用是在施工中搅拌该灰浆与水时控制流动

性、固化性能和其它性能。该公司已将这种工艺申请了几项专利，并推出了几种产品。其中以 Thermogran 为商标的三类产品：第一种是用于地面平整及隔热的材料；第二种是屋顶铺设材料；第三种是具有流平性的隔音、隔热体系。该公司回收各种硬质聚氨酯废料，也能从报废的冰箱中回收聚氨酯泡沫塑料，办法是把泡沫从冰箱中分离和脱气，回收发泡剂和泡沫塑料。新的欧盟“电气与电子设备废料”法规（WEEE）出台后，要求欧洲国家必须做到回收 90%的冰箱废料，预计将使欧洲由冰箱等大型家电回收所得的硬质泡沫塑料废料量由 1999 年的 1.5 万吨增加到 7 万吨。估计在欧洲聚氨酯硬泡生产中产生的废料量维持在 1.4 万吨。Isola 公司称它是欧洲最大的硬质泡沫塑料回收公司，每年在其 2.1 万平方米工厂里处理 7000 吨聚氨酯硬泡，并计划增加回收量。

废旧绝热夹心板聚氨酯泡沫粉碎后含约 70%聚氨酯泡沫、25%纤维（如房顶绝热板面层）、3%铝箔和 2%玻璃纤维，难于筛分。若直接加到聚醚多元醇中用作填充料，则多元醇的黏度急剧增大，添加量仅 4%时，已变成膏状物，不能使用。采用粘合工艺是可行的方法，将硬质聚氨酯泡沫夹心板废旧物料粉碎为约 12.7mm 碎片，加约 6%的胶黏剂，将定量的胶黏剂连续喷雾到碎泡沫片上，在转动式混合器中混合，然后在 176℃经 6min 模制成厚约 12.7mm 的板。板的内部粘接强度、弯曲强度、硬度、拔螺纹强度（screw-holding strength）优于木质碎料板，耐水性及尺寸稳定性远超过所有木质板材。硬质聚氨酯碎泡沫板的力学性能随胶黏剂的用量和板的密度增大而增大（表 13-4）。在密度相等的情况下，硬质聚氨酯碎泡板的刚度比木质碎料板差，可添加价格低廉的木纤维、废纸碎片或木材碎片增加刚度，满足性能要求。如白杨碎片和 3%的 PAPI 胶黏剂混合制成芯，外层用硬质聚氨酯泡沫碎片与 6%的 PAPI 胶黏剂一步法制成板，模板表面光滑，耐湿性极好，是室外、室内用家具所需的理想板材，有很好的潜在市场。

表 13-4　硬质聚氨酯废碎料板密度、胶黏剂用量对性能影响④

板的设计密度/(kg/m³)	640	640	640	400	800	木质碎料板		改性板①
						672	752	
PAPI 胶用量/%	4	6	8	8	8	—	—	
碎料板性能								
密度/(kg/m³)	637.5	634.3	633.5	400	880	672	752	637.5
板厚度/mm	12.9	12.8	12.8	12.7	12.7	12.7	25.4	12.5
内粘接强度/MPa	0.42	0.54	0.62	0.21	1.00	0.41	0.41	0.56
弹性模量/MPa	1076	1090	1145	331	2090	1724	3348	1766
弯曲模量/MPa	12.3	13.5	14.8	4.1	25.8	12.4	20.7	15.9
拔螺纹力/N	765	850	925	307	16.5	1001	1001	1126
拔钉力/N	218	218	294	58	516	—	—	169
线性膨胀/%	0.11	0.09	0.07	0.15	0.06	0.35	0.35	0.15
厚度溶胀/%②	1.10	0.91	0.88	0.89	0.99	15～100③	5～100③	3.42
24h 吸水量/%②	4.7	3.3	2.9	7.7	2.7	很高	很高	9.3

① 夹心板废旧聚氨酯泡沫/6%PMDI 制外层；芯层用白杨树碎片/3%PMDI 制备；外层/芯层=50：50 制成复合板。

② 将板放置于 20℃水中浸泡 24h 所测数据。

③ 与所用的胶黏剂类型及其它因素有关。

④ 在 176.6℃下熟化的厚 12.7mm 板。

13.3.2　热压成型工艺

热压成型法是将 PU 废料在常压下切割成 0.5～3mm 的颗粒，于 140～200℃预热 2～12min，然后在高温（185～195℃）、高压（30～80MPa）、高剪切力作用下 1～3min，PU 分子间的氨基甲酸酯基（—NHCOOR）和脲基（—NHCONHR）有可能发生化学反应，生成新的化学键，或通过配位键或氢键的方式粘接起来，使 PU 颗粒结合，压制成成品或半成品。热压成型废旧 PU 所得的再生制品拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率下降较大，而硬度、抗撕裂性下降较小，且制品的表面光洁度较差，因此只适用于对断裂伸

长率与表面性能要求不高的领域，如车轮罩、备轮罩、挡泥板、翼子板衬里、小工具箱等客车部件，一般只要求有良好的尺寸稳定性、耐热性和耐老化性。

热压成型法中还有一种热机械降解捏合回收废旧 PU 的技术，即在热和机械剪切力的作用后，与某些热塑性高分子材料（树脂）混炼，最后再热压成制品。该技术的要点是：将回收的废旧 PU 在捏合机中加热到 150℃，使其转化成软化的塑料态，由于捏合产生较大的摩擦热，温度达 200℃时，PU 发生分解，随后冷却到室温，在粉碎机中粉碎成粉末，再与 PI 粉末混合，于 150℃、20MPa 下压制成品。这种技术中发生了热机械降解，使聚合物结构高度立体支化，带有很多官能团，因而易与高浓度 PI 发生交联反应，得到高硬度制品，其性能类似于硬质橡胶，可制作外壳、工具箱、封装品、底架等厚壁或薄壁产品。

13.3.3 作填充剂

软质聚氨酯泡沫废旧料作填料制备的块状泡沫和汽车模塑坐垫已被广泛使用。废旧细粉的用量与废旧软质聚氨酯泡沫的品种、熟化工艺、泡沫粉的细度有关，通常将废旧粉添加在多元醇组分中，添加量在 15%～25%之间。粒度＜300μm 的细微粉在冷熟化模塑泡沫体系中，添加量不能超过 15%；在热熟化 TDI 的配方体系中添加量可达 20%，添加量增加，引起多元醇组分的黏度增大，制成的泡沫性能下降。一般多元醇组分 25℃下的黏度不能大于20Pa·s。

软质聚氨酯泡沫粉的粒度＜100μm 时，粒子可被新鲜的聚氨酯完全包覆，无空白表面露出，在界面不产生撕裂，制成的坐垫符合汽车坐垫要求。废旧软质聚氨酯类型对多元醇组分的黏度影响极明显，特别是废旧地毯衬垫泡沫对多元醇组分的黏度影响很大。

Hicks 等将 MDI 基的软质聚氨酯坐垫磨碎成 300～400μm（50 目）粉，与多元醇在高速剪切混合机中混合，改善粉粒的分布，可

使废料粉的添加量增加一倍，而含悬浮粒子的多元醇黏度基本不增大（图 13-6）。

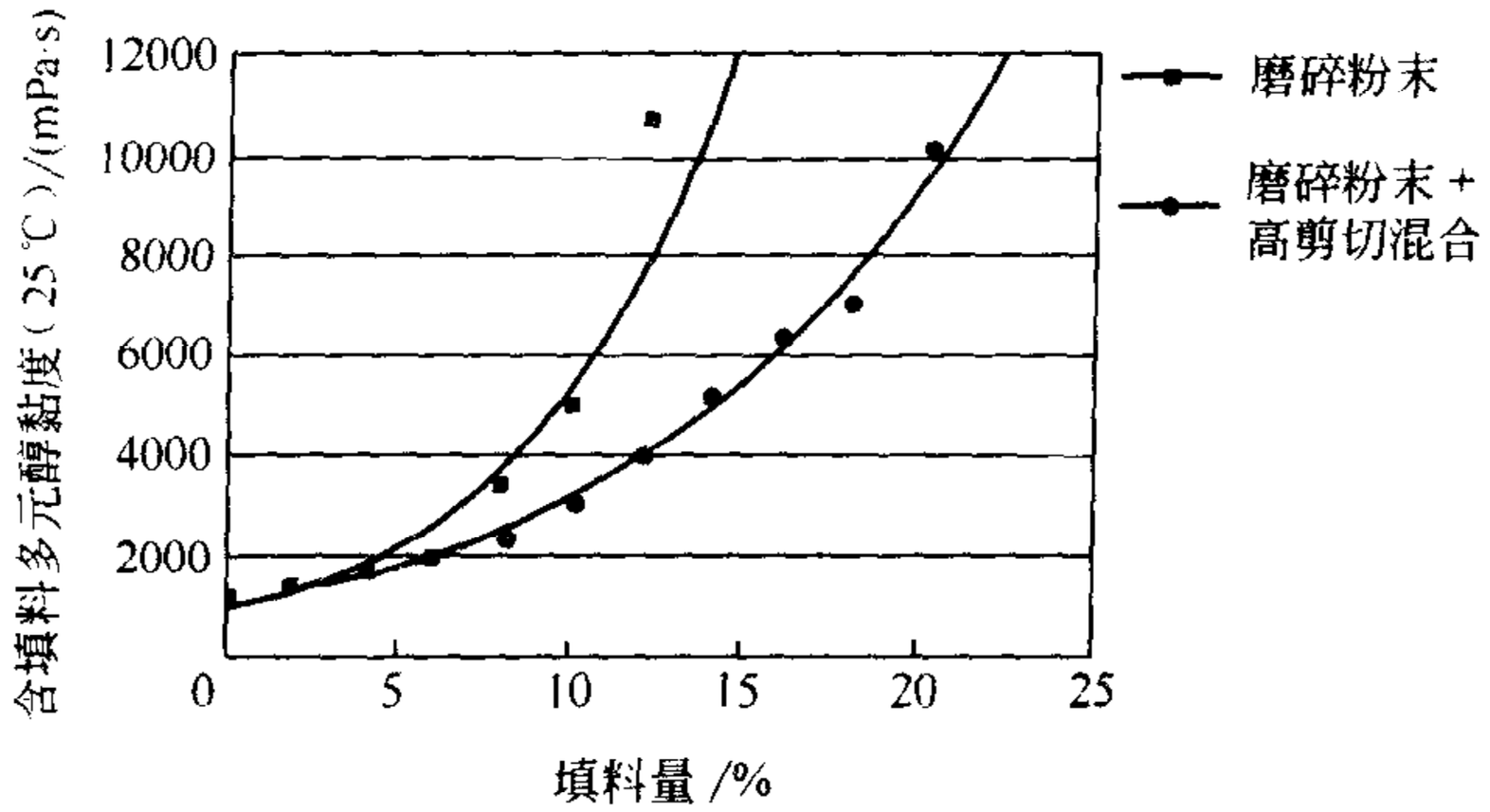


图 13-6　磨细 PU 粉对多元醇黏度的影响

常用 RIM 聚氨酯废旧料粉作 RRIM 材料的填料。废 RIM 聚氨酯粉的粒度、含水量影响 RRIM 制作的外观性能。当制品要求 A 级表面时，废旧 RIM 聚氨酯的粒度应小于 250μm；若制品不要求外观质量时可使用粒度较大的粒子。废旧 RIM 粒子表面的水分可与异氰酸酯作用放出 CO_2，使制品表面出现部分胀大，因此水分允许的最大含量是 0.25%。

低密度 RRIM 聚氨酯被广泛用来制造汽车内饰件，如车门板、仪表板，生产这些制件过程中产生的废料（包括有 PVC 饰面层的废料）经磨碎成约 180μm 的粒子，然后添加到多元醇组分中制备 RRIM 车门板，添加量约 6%时，对制品性能无明显影响，满足制件的要求。

废旧硬质聚氨酯泡沫塑料粉常用作聚氨酯建筑材料的填料，美国在 20 世纪 90 年代初期每年用硬质聚氨酯废旧料近 1400t。如作屋顶的绝热层，将水泥、砂、水和废硬质聚氨酯泡沫粉混合铺于房顶面的底层，密度约 1300kg/m^3，材料的绝热性能优良，质量轻（不加废硬质聚氨酯泡沫的水泥层的密度约 2600kg/m^3），材料可钉钉。工艺流程见图 13-7。

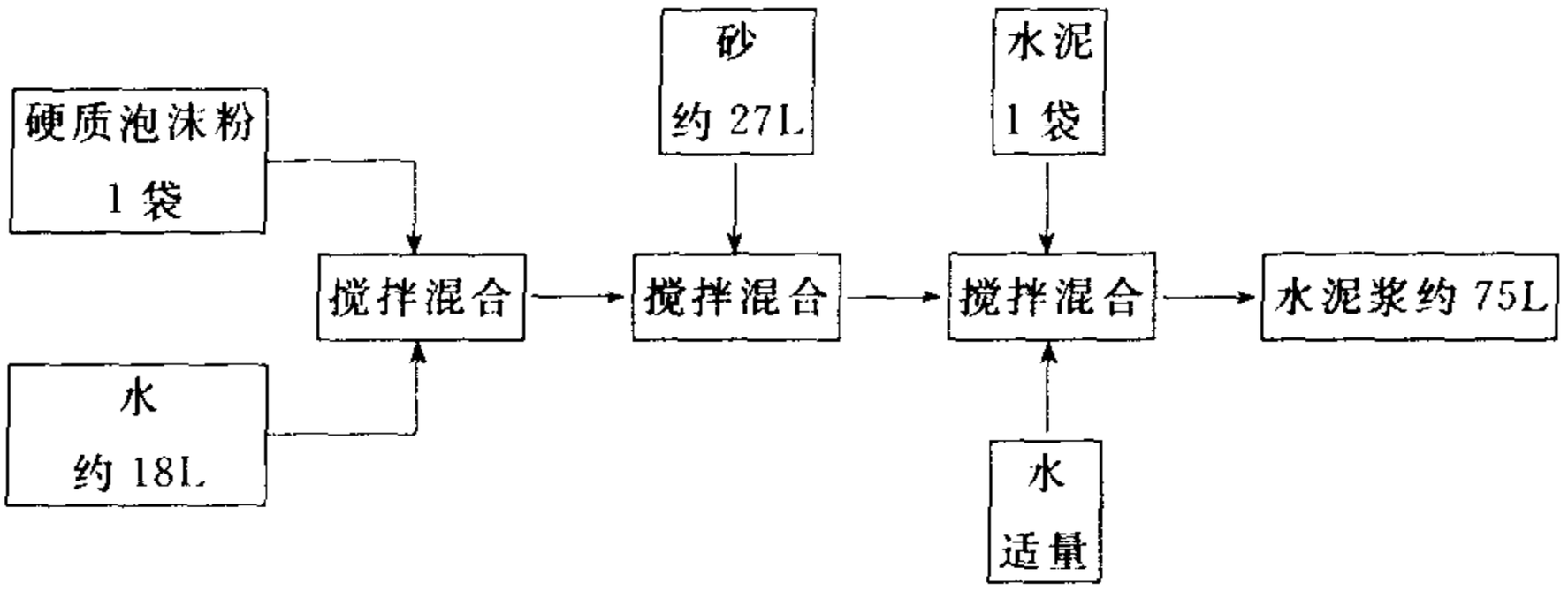


图 13-7　废硬质聚氨酯泡沫粉用作水泥填料流程

随着人类对保护环境和可持续发展认识的深入，汽车工业要求尽可能多的使用可再生材料，如德国要求废旧车的塑料回收利用率由 1996 年的 20%增加到 2000 年的 50%。

作为填料的其它用途尚有将聚醚软质聚氨酯坐垫 1mm 的废旧料粒子用作酚醛树脂的改性剂，即将约 10%废料粉加到酚醛中溶解再加甲醛在酸性条件下制得酚醛树脂，使酚醛树脂的耐热性、弯曲强度、破坏韧性获得改善。有人将废旧聚氨酯泡沫粒子（粒度＜3mm）与热熔融胶粉共混熔融，将布料或皮贴于熔融物上冷却定型成成品。Pemuth 等将废旧泡沫用聚己内酯溶胀，然后直接同 MDI 反应或直接同其它固化剂反应制备泡沫体或其它塑料。

在 UTECH2000 聚氨酯技术大会期间，美国 Mobius 技术公司与 Dow 化学公司签署了一项技术开发协议，以期在世界各地推广该公司的聚氨酯泡沫塑料回收技术。Mobius 公司的这项技术是把软质聚氨酯泡沫塑料废料碾成微粉，在泡沫塑料生产过程中用作填料，泡沫粉的掺入量可达泡沫塑料质量的 10%。Mobius 公司称，把该公司在回收工艺和设备开发方面的优势与 Dow 公司在聚氨酯组合料和原料产品方面的实力相结合，共同开发，争取将废泡沫粉填料的用量提高到 15%或以上，降低新制泡沫塑料的成本。该公司希望尽可能多的泡沫配方及工艺能够利用回收泡沫。

Mobius 公司的工作主要集中在泡沫生产和加工过程产生废料率总量达 15%的块状泡沫市场，称其工艺可以降低 3%以上的泡沫塑料制造成本。该公司称已与全球 25 家泡沫塑料制造商合作，生

产出 2 万吨掺入回收废料的泡沫塑料。Mobius 公司的第二个重点是回收报废汽车中的泡沫。Mobius 及 Dow 公司正与汽车行业合作，共同开发回收废泡沫坐垫的整套方法。根据欧盟的报废汽车法规估计，仅从汽车座上拆下来的聚氨酯废料就将达 7 万吨。

该公司认为，研磨产生的微粉平均粒径以低于 75μm 为宜，否则会改变聚氨酯的泡孔结构，影响或损坏聚氨酯泡沫塑料的物理性能，如硬度、密度、压缩永久变形和强度。

13.4 化学方法回收利用

多年以来，国外许多聚氨酯专业公司对化学法处理回收 PU 做了大量工作，提出的基本回收方法包括：热解、水解、碱解、醇解、加氢裂解法和氨解法六种。

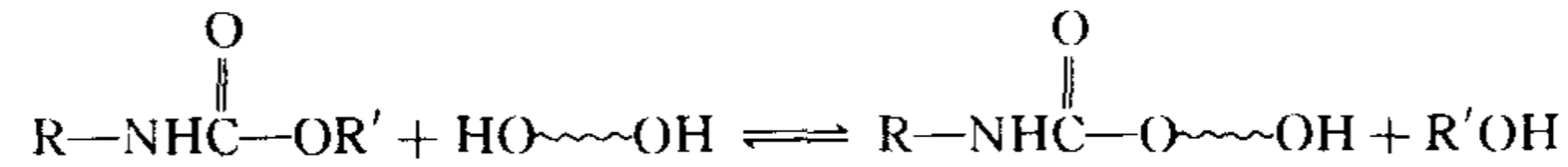
13.4.1 醇解法

在对聚氨酯废料化学回收利用的研究中，目前以醇解法最为活跃，并已取得了较好的经济效益和环保效益，是当今重点推广的废品处理回收方法。

13.4.1.1 醇解法化学

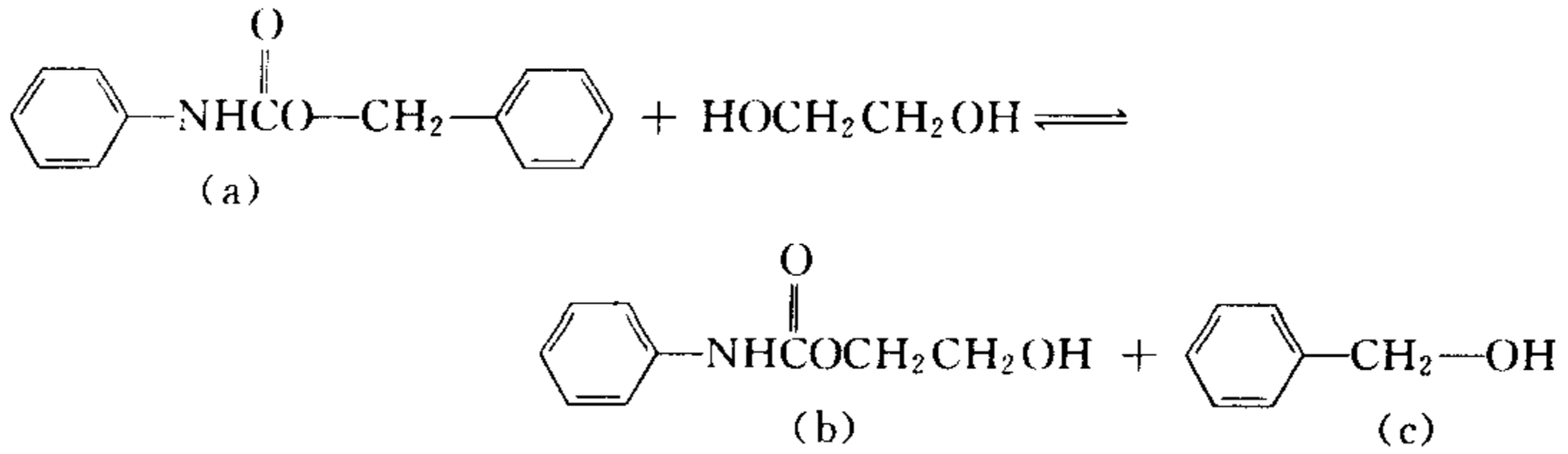
醇解法的基本原理是利用烷基二醇为分解剂，在一定的条件下使聚氨酯废料分解。据报道，其分解历程大致有以下几类。

(1) 氨基甲酸酯基团的酯交换反应　聚氨酯材料的分子结构中含有大量的氨基甲酸酯基团，它在一定条件下易受醇类化合物攻击，发生酯交换反应，从而产生键断裂生成聚醚。醇解反应如下式：

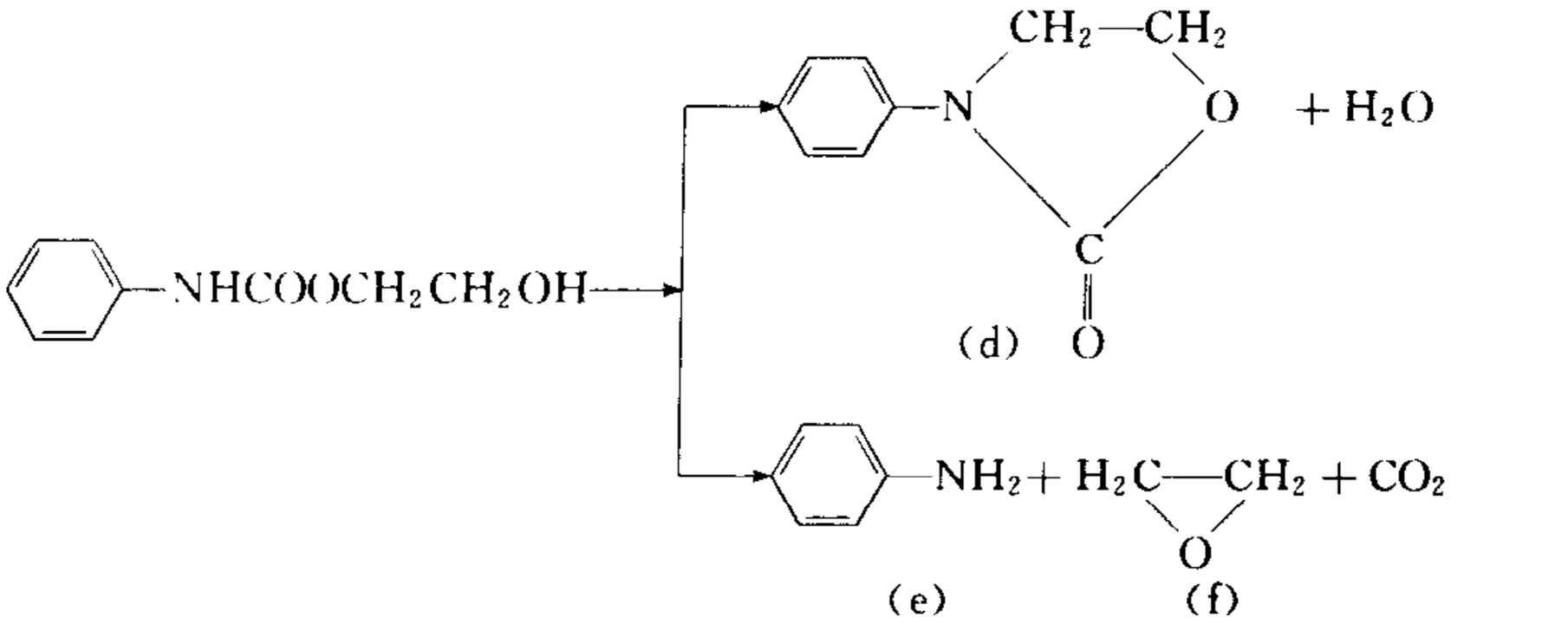


为了研究氨基甲酸酯基团的酯交换所产生的分解作用，Henri Ulrich 以苯氨基甲酸苄酯（a）为分解主体，以乙二醇为分解剂，在 195℃下反应，观察苯氨基甲酸苄酯的分解状况，在加热 3h 后苯氨基甲酸苄酯即分解为苯基氨基甲酸 2-羟乙基酯（b）和苯甲

醇（c）：

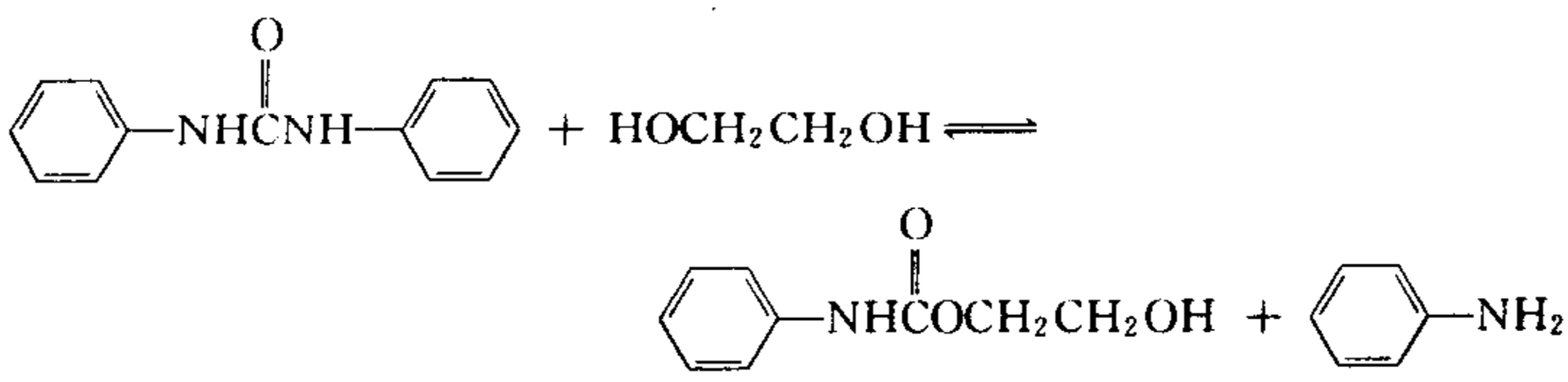


经核磁共振光谱验证，（a）中亚甲基特征峰消失。分解生成的（b）在一定的条件下还能继续进行深度分解，生成苯咪唑啉酮（d）、苯胺（e）、环氧化合物（f）、水和 CO_2。

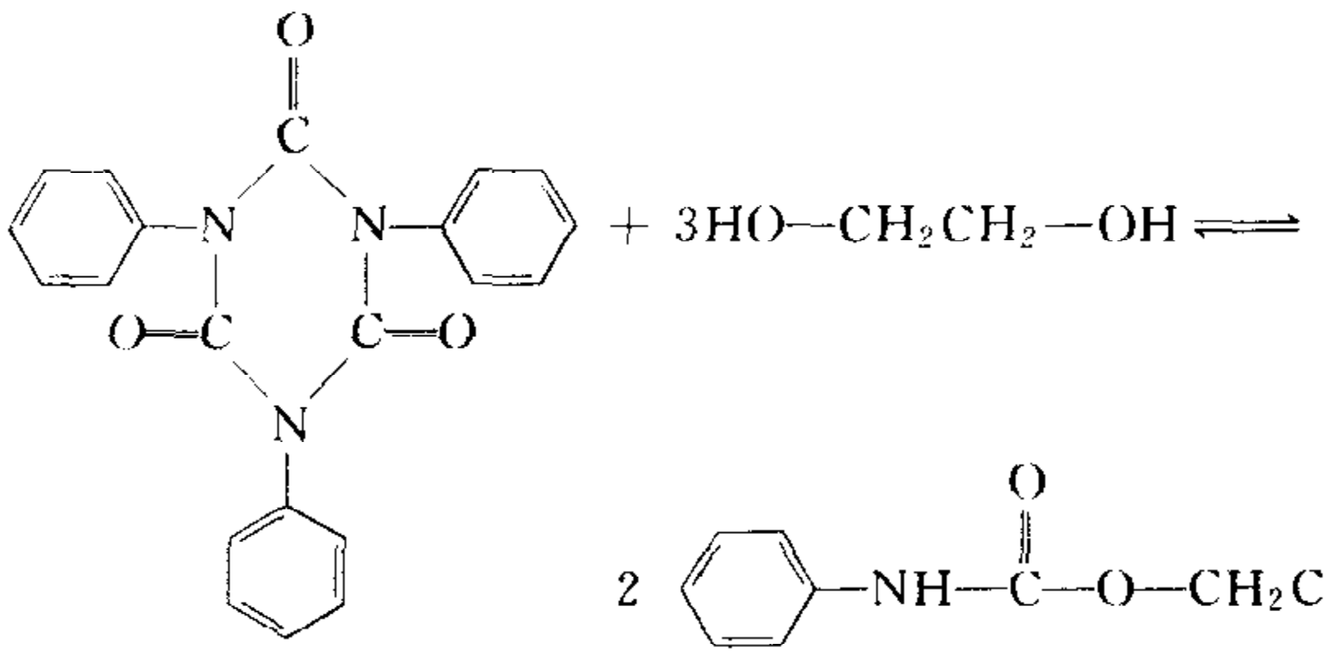


在一定的工艺条件下，对聚氨酯材料进行控制分解，加适当的亚烷基二醇作分解剂，可有效的将具有三维网状结构转化为相应短链的线性结构的醇和氨基甲酸酯。

（2）PU 结构中脲基的分解　在 PU 泡沫体的制备中，配方中有时会采用水和胺化合物，尤其是以水为发泡剂或辅助发泡剂时，水和—NH_2 与异氰酸酯反应，在 PU 结构中产生脲键基团，这些脲基化合物也能被醇所分解，使 PU 链产生断裂。例如，*N*,*N*′-二苯基脲与过量的乙二醇在 190～195℃下加热，即会使脲键发生断裂分解成为苯基氨基甲酸 2-羟基乙基酯和相应的苯胺，反应如下式：



（3）异氰脲酸酯基团的醇解　耐热性能较好的异氰脲酸酯基团结构在一定的条件下亦易被醇解产生键断裂。例如过量的乙二醇与三苯基异氰脲酸酯共热，即被醇解，产生相应的端羟基化合物和苯胺。



由于醇解法工艺简单，设备投资较少，易于操作，回收产品可直接再利用，国外现已有多家公司投入工业化回收生产。如日本Soflan公司、Toyo橡胶公司等建成了年产600t的回收装置。荷兰Terneuzen公司也利用醇解技术建成了具有相当规模的回收装置。

PU废料醇解工艺主要包括磨碎或切碎机、固体进料器、醇解反应釜、产品收集器等设备。去除杂质的PU碎料经漏斗或螺杆固体进料器，定量地进入醇解反应釜，加入定量的醇解剂和助醇解剂，在加热和搅拌条件下进行醇解反应。由于泡沫体密度小，欲使泡沫体与醇解剂充分浸润，搅拌器的良好设计尤其重要。视PU废料类型、醇解剂等不同情况，醇解后的产物要进行分层、过滤或蒸馏提纯，或者直接作为PU泡沫原料使用。

在醇解回收过程中，醇分解剂和助分解剂品种、类型及其配伍的选择是至关重要的，它不仅决定了醇解反应温度、时间等工艺条件，同时也决定了醇解产物的性质和品质。通常以亚烷基二醇为醇解剂时生成的聚醚黏度较低；使用二亚烷基二醇类为醇解剂，则生成的多元醇黏度要稍高些；使用不同分子量的聚醚多元醇为分解剂，生成多元醇的分子量也不同，一般来讲，高分子的醇解剂生成的多元醇分子量也相应较高。有时为了避免醇解产物分层，可以使用某些含有支化甲基的二醇为醇解剂，通常使用的醇解剂有乙二

醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、3-甲基戊二醇以及分子量小于3000的聚氧化丙烯二醇等。

13.4.1.2　醇解法分类

为了提高醇解反应速度，降低反应温度，缩短反应时间，提高醇解反应能力，降低醇解剂的用量，在醇解反应中往往加入助醇解剂（或称改性醇解剂）。在有些工艺分类中，把醇解剂和助醇解剂的配合分类为二醇法、醇胺法、醇涂法（亦称醇碱金属氢氧化物法）、醇-磷酸酯法。综合比较四种工艺方法可看出，醇涂法分解温度低，反应时间短，分解泡沫体比例倍数高，但醇解产物可直接用作发泡原料，而不必与新鲜多元醇掺混使用。

（1）二醇法　二醇法工艺就是利用二醇作醇解剂，在加热条件下，借助酯交换反应使PU链断裂。醇解液分为两层，上层以聚醚多元醇为主，下层以氟基化合物为主。不同的PU品种结构和醇解剂类型所产生的醇解效能也不尽相同，加入少量叔胺化合物可有效地促进醇解，为了获得均相的聚醚多元醇，可使用含有支化甲基的二醇，如3-甲基戊二醇等。

以TDI为基础的PU软质泡沫废料，可用丙二醇、1,4-丁二醇或3-甲基戊二醇作醇解剂，醇解剂与泡沫塑料的比例可达50∶50，回收的多元醇羟值约为80～120mgKOH/g，可以用于再发泡工艺。

二醇法回收产物将产生分层，占多数量的上层是多元醇，少量的下层浆状物是二胺类化合物，在两层之间有部分互溶现象，分离较为困难，故二胺化合物只能用作环氧树脂固化剂等方面。回收的多元醇可供掺混到新多元醇中使用。

（2）醇磷法　针对二胺化合物回收难度大的缺点，设想醇解生成液为液-固态的产物，大大地便利了分离回收，这就是醇磷法。它是使用分子量较大的聚醚多元醇，如分子量400～3000的聚氧化丙烯二醇取代低分子量二醇化合物作醇解剂，以卤代磷酸酯如三氯乙基磷酸酯或三氯丙基磷酸酯作助醇解剂，如此，醇解产物是液体聚醚二醇和固体沉淀磷酸铵，从而使回收分离更易进行。此外，在许多阻燃性PU泡沫中，已添加了卤代磷酸酯阻燃剂，在回收中可

不必另行添加卤代磷酸酯助醇解剂，使回收操作更加简便。

以聚酯或以聚醚多元醇为基础的 PU 鞋底废料，也可以使用普通的亚烷基二醇作醇解剂，加热醇解，回收的多元醇可重新使用，但性能稍有降低。

（3）醇胺法　使用高官能度多元醇制备的硬质 PU 泡沫体，其交联度较高，醇解反应条件较软质 PU 泡沫苛刻，获得的回收产品其黏度也较高。为此，对硬质 PU 泡沫的醇解多使用醇胺法，即使用 90%～95%的低分子量二醇化合物和 5%～10%的醇胺化合物，醇解温度通常为 190～210℃，回收产物为均相聚醚多元醇，避免了回收产物分层，简化了后处理工序，回收的多元醇可按 40∶60 之比例与新鲜聚醚掺混，再用于发泡，再生泡沫体的性能变化不大。

（4）醇涂法　醇涂法亦称醇-金属氧化物法，简称醇化合物法。使用醇化合物法醇解 PU 硬质泡沫体，回收的聚醚可直接用于再发泡，而无需与新鲜聚醚混合使用。而且，醇解泡沫体比例高达 1∶1，回收温度较低，醇解时间较短，显示出很好的回收效益。

醇涂法所用的醇解剂通常是由分子量为 300～400 的聚氧化丙烯三醇和 KOH 混合，使生成聚醚二醇齐聚物与二胺化合物配合使用，控制其醇解温度在 140℃下醇解 3～5h，降温至 100℃析出 K_2CO_3 沉淀，过滤分离。获得的再生聚醚可直接用于硬泡生产工艺，或者用于再聚合生产精制聚醚。

聚异氰脲酸酯泡沫废料，也可以使用上述方法醇解回收。醇解剂的用量稍大，废旧泡沫塑料与醇解剂的比例一般在 30∶70，醇解结果能获得羟基当量 70～90、黏度（25℃）为 350～700mPa·s 的回收聚醚。

综合以上四种醇解工艺不难看出，醇涂法有较大优势。这主要得益于醇解剂与碱金属氢氧化物生成醇碱金属化合物，称醇涂，更有利于低温醇解；同时在回收液中析出 K_2CO_3 沉淀，更利于分离，更便于再生聚醚的精制和加工。

此外，人们也在不断地探索利用简单的化学反应获得产物制备

通用型黏合物、涂料等二次产品的方法。例如，有文献介绍了前苏联曾使用聚氨酯废料与聚酯多元醇、胶类化合物以质量比100∶66∶6混合，然后在120～140℃的温度下，搅拌混合8～18h，直接获得褐色黏稠状物质，然后再与异氰酸酯按基团比例—NCO/—OH为2∶1反应，可直接制得再生型聚氨酯黏合物。

13.4.1.3　醇解法影响因素

（1）醇解剂种类的影响　在相同条件下，用DPG（即一缩二丙二醇）作为醇解剂，醇解反应速率比用DEG（即二甘醇，学名一缩乙二醇）作醇解剂要慢，得到的产物更黏稠；在产物黏度和羟值相同时，用DEG作醇解剂则可调节PU和二元醇的最佳比例。

（2）反应物料配比的影响　从醇解反应式可知，PU的比例过大，只发生部分酯化反应，产物的密度和黏度也会随之增加；如果醇解剂二元醇的比例过高，则产物中残留的二元醇较多，使产物的后处理困难，同时，含游离二元醇的醇解产物贮存时间较短，在室温下有形成固体物的趋势。这种不利的因素可通过加入高官能度的聚醚多元醇予以解决，同时可使得到的PU泡沫具有尺寸稳定性。

（3）反应温度的影响　PU的合成是一可逆反应，反应温度的增加虽然对提高醇解反应速度和缩短反应时间有利，但使最终产物中游离胺的含量增加；同时提高反应温度对氨基甲酸酯降解反应速度的增加比酯交换反应速度的增加更明显，从而又使最终产物的羟值升高，影响到产物的用途（羟值高只适合于制硬质泡沫塑料）。因此，PU废料醇解时的温度没有PU水解和热解时的温度高。一般控制在150～200℃，而以170～180℃最好。

（4）反应时间的影响　从PU的醇解反应可知，醇解反应时间越长，含羟基的醇解产物越多。由此导致最终产物具有高羟值，而高羟值的醇解物如前所述，只适合于制硬质泡沫塑料，不适合于用作其它PU制品的原料。因此，醇解反应时间一般应控制在2～3h左右。

醇解法回收得到的聚醚多元醇和多元胺为理论量的95%～100%。

回收的聚醚多元醇可以直接用于二次发泡制备 PU 泡沫塑料，制造摇臂板、侧板、侧挡泥板、仪表板、车内装饰部件、包装材料、绝缘件、交通台垫块、工业用地板涂层等；回收的多元胺可作为环氧树脂交联剂、PU 泡沫塑料的增强剂以及聚氨酯橡胶的交联剂等。

【实例】 将增强反应注射成型的聚氨酯（PU-RRIM）研磨成粉，按 PU 与 DPG 的质量比 1∶1 投料，DPG 和催化剂应先预热至 180～200℃并投入到反应器中，在 200℃的温度和强力搅拌下反应 3h。然后在醇解得到的低黏度产物中加入与 PU-RRIM 等量的三元醇，以降低最终产物的羟值和黏度。然后在 150℃、6.5kPa 的压力下减压蒸馏 2～4h，除去 DPG，蒸出的 DPG 回收使用。醇后产物的性能为：羟值（KOH 用量）215mg/g，黏度（25℃）4175mPa·s，总胺值为 40mgKOH/g，游离 DPG 质量分数 5.1%，DETDA（二乙基甲苯二胺）质量分数 1.22%，DADPM（二氨基二苯甲烷）质量分数 1.51%。以所得的产物再制成 PU-RRIM，与原始多元醇得到的产品比较，除弯曲模量较高（约高 20%）、热变形温度稍低外，其它性能基本接近，可满足汽车工业的机械性能要求。

13.4.1.4 醇解法的技术进展情况

在日本，目前只有很小规模的厂内废弃物回收车间运作。

Bayer 公司已经用 RIM 废料生产出高产率的醇解多元醇，用 60%的回收多元醇与 40%的新多元醇混合，制得的零件与用 100%新的原料制成的 RIM 零件具有相同的性能。这种加工方法能处理含有填料和内脱模剂及上过漆的聚氨酯制件。

BASF 公司和美国一家资源回收公司 Philip 服务公司合资成立了化学回收法的一个“示范”工厂，该厂采用 BASF 公司开发的二元醇解法化学回收工艺，将聚氨酯废料分解成多元醇和异氰酸酯。对各种硬质聚氨酯泡沫塑料及汽车 RIM 废旧部件的回收能力约 4500t/a。BASF 公司称该公司研究的第二代醇解技术采用一步法就能得到残留胺含量小于 0.1%的再生多元醇。该法采用 DEG

及有机金属催化剂，在常压和温度 200℃以下进行醇解反应，再对醇解产物中的少量芳香族胺进行端羟基化，得到回收硬泡多元醇。能够采用最多 100%回收多元醇制成多种具有良好物性的硬质及半硬质泡沫。该厂在 1997 年秋天建成投产，据 BASF 公司称，回收多元醇主要用于汽车部件的制造，它在价格上有竞争力。

ICI 聚氨酯公司（现 Huntsman 公司）重点研究了回收汽车上的废旧软质泡沫塑料来得到再生聚醚多元醇，报道了全 MDI 聚氨酯软泡回收的“分相”醇解工艺。该工艺将废软泡颗粒、DEG 及催化剂的混合物加热到 200℃，使泡沫颗粒溶解，反应 3h 后，停止搅拌，过滤未反应固体后静置 0.5h 以内，二元醇解产物分成两相。上层主要由软泡聚酯多元醇组成，用 DEG 洗涤除去芳香族杂质，再蒸去 DEG，即得到高质量的再生的软泡聚醚多元醇，可用于生产床具及垫材泡沫。底层主要由 DEG 及 MDI 衍生的胺组成，除去过量的 DEG，得到约 35%的 DEG 及 65%的 MDA 组成的中等黏度的暗棕液体混合物，进行氧化丙烯化，可制适用于硬泡及半硬泡的聚酯多元醇。ICI 聚氨酯公司和英国 Du Vergier 公司 1998 年在建一个中试厂。

陶氏化学工业和 Mobius 技术公司在瑞士梅林的陶氏技术开发中心设置了回收利用废旧聚氨酯的示范系统，在 Mobius 技术公司开发的工艺中，将聚氨酯泡沫粉碎成 50μm 的大小颗粒，混合于多元醇再生产新的泡沫。据称，粉末状废旧泡沫替代超过 12%的新的多元醇，从而可减少聚氨酯的生产费用。

13.4.2 水解法

众所周知，聚氨酯材料耐热水性能较差，尤其是以聚酯多元醇为基础的聚氨酯产品，在热水中易产生分子链的断裂。这种对聚氨酯不利的性质，在废品回收再利用中却可以加以利用。在研究的基础上，聚氨酯废品可以在一定的压力、温度等工艺条件下，通过水蒸气可加速聚氨酯分子链的分解作用，再生出醇和胺的化合物。

$$\sim\sim\sim NHCOOR + H_2O \longrightarrow \sim\sim\sim NH_2 + ROH + CO_2$$

利用水蒸气气流将分解生成的 CO_2 和胺带出，经冷凝后可回收胺类化合物，而醇类化合物则从裂解器的下部收集。

该法的水解温度较热裂解法低，一般为 250～350℃；水解压力为 50～150kPa。工艺条件不太复杂时，水解产物的主要成分是二醇和胺化合物，回收率也较高。该法比热解法优越。

文献报道，采用水蒸气法裂解 PU 废料所回收的多元醇，可以5%的比例掺入新多元醇中制备 PU 软泡，与原泡沫比较，除了撕裂强度略有下降外，其密度、拉伸强度和伸长率均有所提高。

13.4.3 碱解法

使用氢氧化钠为分解剂使聚氨酯泡沫体产生分解反应而回收聚醚多元醇和二元芳胺的方法称为碱分解法，产生的反应如下。

氨基甲酸酯键的分解反应：

$$R-NHCOOR' \rightleftharpoons R-NCO + R'OH$$

脲基的分解反应：

$$R-NHCONHR' \rightleftharpoons R-NCO + R'NH_2$$

异氰酸酯的碱分解反应：

$$R\text{-}NCO + 2NaOH \longrightarrow R\text{-}NH_2 + Na_2CO_3$$

由以上可以看出，分解反应的产物主要由醇、胺和碳酸钠等成分组成，反应及生成物相对较为简单。将粉碎的聚氨酯泡沫体加至分解釜中，加入氢氧化钠分解剂，以聚醚多元醇为溶剂，在搅拌下加热至 160℃，即开始碱分解反应，连续搅拌保温 4h，即可获得碱解产物。该分解产物首先在加热和减压条件下进行蒸馏，可以获得高纯度（>98.5%）二胺化合物，它们可直接作为光气化反应的原料，用以生产异氰酸酯；蒸馏残渣则可使用有机溶剂进行萃取，然后经过水洗、脱色、过滤等工艺程序，获得可以直接用于制备聚氨酯泡沫体的聚醚多元醇。该法回收的产物纯度和收率较高，一般 1000kg 的软泡废料可以回收 550～560kg 的聚醚多元醇和 220～230kg 的甲苯二胺。虽然使用回收聚醚生产的聚氨酯泡沫体性能略低，但它能变废为宝，在创造良好生态环境的同时及规模生产的前

提下，降低了生产成本，提高了产品的市场竞争力。从环境保护和经济角度考虑，碱解回收法不失为是一种较好的回收方法。碱解法工艺流程参见图 13-8。

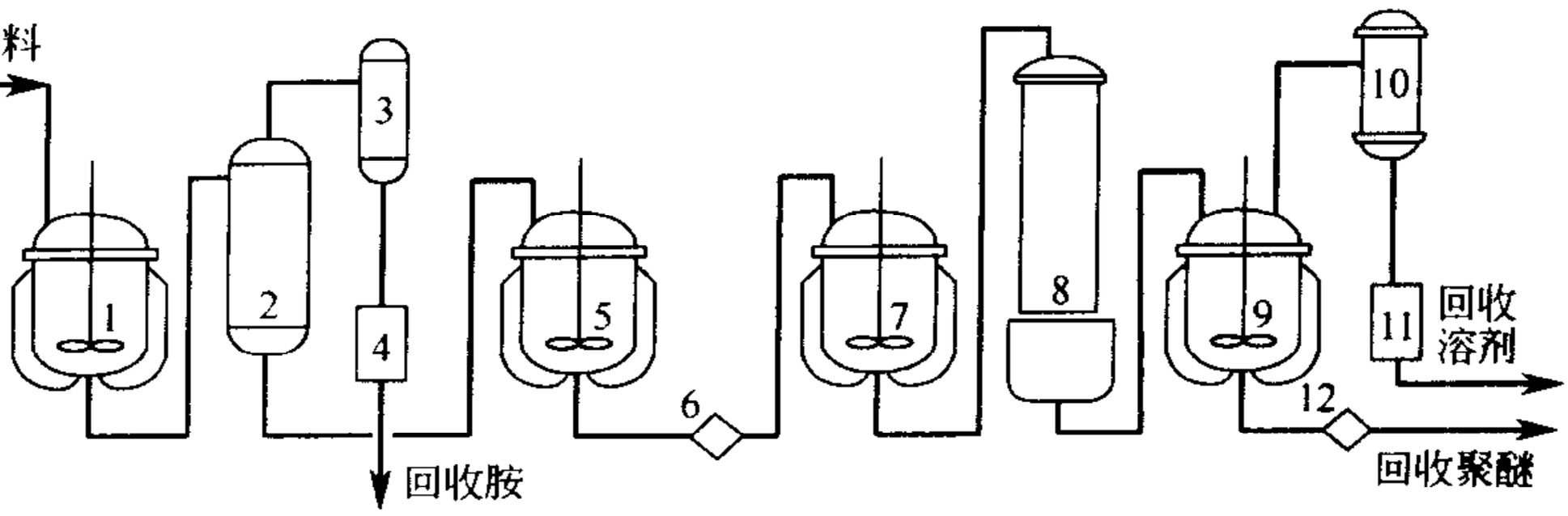


图 13-8　聚氨酯碱解法工艺流程简图

1—碱分解釜；2—蒸馏釜；3—冷凝塔；4—胺回收罐；5—溶剂混合釜；6—过滤器；7—水洗釜；8—精馏塔；9—脱溶剂釜；10—冷凝器；11—溶剂回收罐；12—过滤器

13.4.4　热解法

PU 的热解一般是在惰性气体气氛或氧化气氛及高温（250～1200℃）下破坏废料的结构，得到气态与液态馏分的混合物。在 200～300℃下，硬质 PU 分子链发生断裂，生成等量的异氰酸酯和多元醇。300℃下 PU 软泡中约 1/3 的含氮基团发生分解，失去氮，并随温度的升高而加剧。将 PU 废料在反应器中加热到 700～800℃进行热解，得到的产物为热解气、油和焦炭。得到的热解气用来作为热解反应器的燃料，以节约热解费用；油在炼油厂进一步加工制成新的塑料或其它化工产品的原料。热解残渣含有大量的碳，需进一步加工处理。热解技术相当复杂，并且成本较高，得到的油分通常含有各种组分，使其应用受到限制。目前热解法还处于早期开发阶段。

13.4.5　加氢裂解法

将 PU 废料粉碎后置于加氢反应器中，在 40MPa 和 500℃下反

应，PU 即裂解为油和气，这一方法称为 PU 的加氢裂解。

与热解法相比，加氢裂解废 PU，不仅得到的油和气与炼油厂得到的产品类似，油的纯度高，而且避免了热解法中含碳的残余物。加氢裂解油的产率取决于废料的类型，一般在 60%～80%。

同热解 PU 一样，加氢裂解 PU 制气和油近年内很难走出实验室。PU 的加氢裂解目前已有实验室规模的装置。此外由于经济因素，只有在大量的 PU 废料需要处理时，加氢法才适用。

13.4.6 氨解法

氨解是指在超临界状态下，用氨将 PU 弹性体和软质泡沫的脲键与氨基甲酸乙酯键切断，生成多元醇、胺和非取代的脲。在适当的条件下，生成的聚酯多元醇可以从胺产物中完全分离出来，胺经进一步分离，可用于 PU 生产或二异氰酸酯的合成。

据报道，Dow 塑料公司 1992 年推出一种可行的胺解法化学回收工艺。该工艺包括两个步骤：用烷基醇胺和催化剂把废旧聚氨酯分解成高浓度分散状氨酯、脲、胺和多元醇；然后进行烷基化反应，去除回收物中的芳香族胺后，得到性能较好、色泽较浅的多元醇。该法可回收多种聚氨酯泡沫，回收多元醇可用于多种聚氨酯材料。该公司已在荷兰 Terneuaen 的工厂成功地采用此工艺。该公司还采用化学回收工艺从 RRIM 制件获得回收多元醇，重新用于增强 RIM 制件中，用量可高达 30%。

13.5 异氰酸酯残渣的回收利用

有机多异氰酸酯作为聚氨酯合成材料的主要原料，在其本身合成精制过程中，因异氰酸酯基团很不稳定，受高温长期作用会出现分解、聚合等现象，从而导致形成大量的柏油状物质。这些柏油状黏稠物不仅使异氰酸酯化合物最后分离困难，收率降低，而且后处理工序复杂，三废治理困难。

甲苯二异氰酸酯、精制 4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯等化合物，其在精馏后的残渣量一般均占总产量的 10%～15%。以万吨级装

置而言，每年约 1000～1500t 残渣产生，数量相当惊人。异氰酸酯残渣的处理，原始的方法是将这些残渣与甲苯、二甲苯等有机溶剂混溶后，输至燃烧炉作燃料，以回收热能。

异氰酸酯残渣的组成较为复杂，经红外光谱分析，其中含有异氰酸酯基、碳二亚胺基以及异氰脲酸酯基。为此，可经化学处理后再回收利用。主要有直接法、溶液法、分解法。这三种方法各有特点与适用范围，现分述如下。

13.5.1 直接法

直接法就是直接将残渣用作各种塑料树脂的添加剂，以提高改善树脂的物性，降低树脂的成本。

异氰酸酯残渣中约含有 15%～30%NCO 基团，它又与其它芳香族不饱和单体的互溶性较好，这样就可利用 NCO 基与 OH 基等的反应特性，进而缩合生成氨基甲酸酯基、脲基或共聚作用等，提高了树脂的交联密度，增强了树脂的耐热性、耐碱性、尺寸稳定性、粘接性等。

如异氰酸酯残渣可直接应用于不饱和聚酯树脂。含 NCO 基 20.7%的甲苯二异氰酸酯蒸馏残渣 40 份、苯乙烯（含对叔丁基苯酚 4×10^{-5}）40 份，于 70～80℃，溶解 10～20min 组成 50%的溶液，该溶液贮藏稳定，存放三个月未见黏度上升。另外分子量为 400 的不饱和聚酯树脂 20 份、过氧化苯甲酰 2 份、与上述苯乙烯溶液 80 份室温混合，20℃ 2h，80℃加热 4h，即可制得透明、耐热变形性与粘接性很好的热固性树脂。

若以甲基丙烯酸甲酯代替苯乙烯单体与甲苯二异氰酸酯残渣组成 50%溶液。则取该溶液 85.7 份、一缩丙二醇 14.3 份、过氧化苯甲酰 2 份，室温混合后，20℃ 2h，70℃ 4h，也可制得褐色透明、耐热变性、耐溶剂性及粘接性很好的硬化树脂。

13.5.2 溶液法

溶液法是将异氰酸酯残渣溶解在有机溶剂中组成含 NCO 基的

有机溶液，再用作涂料、黏合剂以及泡沫塑料。

甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族有机异氰酸酯的残渣，由于分子结构中含有大量芳环结构化合物，所以一般芳烃类化合物都可作为良好的溶剂。自然，甲苯二异氰酸酯也可视为其本身残渣的溶剂。这样在精制过程中就不必完全除去甲苯二异氰酸酯，可残留一部分作为溶剂和聚合级残渣物一起组成溶液出料，然后再应用于制备硬泡或半硬泡。

按以上方法制得的甲苯二异氰酸酯与残渣溶液的技术路线，亦称为并产法技术路线。

如甲苯二胺 100 份溶于 2000 份邻二氯苯中，10～20℃下与 130 份光气反应，然后升温到 150～160℃，保温下补通入光气 100 份，约 1.5h，制得暗褐色透明液体反应物。然后在 175～180℃加热脱气约 1h，减压蒸馏，于 100～160℃将邻二氯苯及部分甲苯二异氰酸酯蒸出，残余物中含 NCO 为 26%，为使聚合异氰酸酯含 NCO 达 37%，必须补加甲苯二异氰酸酯，使 TDI 含有 75%。

13.5.3 分解法

异氰酸酯残渣可加苛性碱进行分解，形成相应的芳香族胺类化合物，然后精馏，回收胺类化合物；或直接将分解液用于聚氨酯弹性体、防水材料、铺装材料等作交联剂；亦可将碱解液再次氧化丙烯化，经聚合制得相应的芳胺-氧化丙烯聚醚，作为硬泡的原料。

如 TDI 残渣，加 NaOH 水溶液在高压釜内于 250℃下加热 1h，除去水，再蒸馏，每 100 份残渣能得二胺化合物 44.6 份。或用 260～350℃热的含有 0.5～6.25mol NaOH/1000 份水溶液处理。2,4-TDA77%、2,6-TDA19%、3,4-TDA2.5%和 2,3-TDA1.5%的混合物在邻二氯苯中被过量的光气反应，蒸馏反应产物收率为 80%的 2,4-TDI、20%的 2,6-TDI。蒸馏后的残渣与等当量的苛性钠溶液处理，这溶液含有 1.25～6.25mol NaOH/1000 份水，在

240～350℃温度范围，压力用被放出的 CO_2 来控制，经过 1h 后用蒸馏法除水，产率为 56%～57% 2,4TDA 和 2,6-TDA（以残渣为基）。

若以甲基溶纤剂、一缩乙二醇等作碱解介质，则分解条件可降低，碱解温度 100～150℃即可。如 TDI 的残渣经粉碎后取 1000g 与一缩乙二醇 1030g 混合搅拌，于 30min 内加入 50%NaOH 溶液 1930g，内温控制在 112℃，保温 3h 后通入 CO_2 气，中和未反应的 NaOH，常压蒸馏脱水；又加入甲醇 1000g 稀释，滤去结晶物，从滤液中蒸去甲醇，制得黑色液状生成物 1758g。以上产物经气相色谱分析，其中含一缩乙二醇 1025g、间甲苯二胺 413g、聚合物 320g。

将上述黑色液状生成物 1600g 与 32gKOH 搅拌，加热溶解后，于 110～120℃温度下，先加入氧化乙烯聚合，然后加入氧化丙烯聚合，聚合后除未反应的氧化丙烯，加入草酸 35g 中和 KOH。生成的结晶物滤掉，脱低挥物即制得聚醚多元醇 4680g。

综上所述，聚氨酯泡沫塑料的废料以及有机多异氰酸酯的残渣废料，经一定化学试剂处理后，都可回收综合利用。再生的泡沫塑料物性与原始泡沫制品相当。

13.6 燃烧回收热能

聚氨酯燃烧时的发热量约为 28～32MJ/kg，介于聚烯烃与 PVC 之间，利用焚烧法可以从 PU 废弃物中获得一定的能量。而且通过焚烧方法能使废弃物的体积减少 99%，从而缓解因存放垃圾场地受到控制而带来的压力。实际上，焚烧一直是处理高聚物废弃物的一种重要方法，许多机构对此进行了研究。在日常生活与工业发展中，许多欧洲国家将家用、商用以及工业中产生的废料都当作燃料，一些地方机构使用的热能也是来自于当地的能源回收系统。焚烧法在聚氨酯的回收利用中占有重要的地位，特别是对那些不能用其它方法回收利用的废弃物（如废料的化学成分不确定或与其它物质不易分离），焚烧可以说是一种比较好的方法。但需要指

出的是，在回收能量的过程中，同时还大量生成了对环境十分有害的 NO_x、HCl 以及痕量的 $CHCl_3$ 等气体。虽然有文献报道正在研究 PU 废料和其它废塑料或煤混合燃烧的方法来处理废 PU，但是，从环境保护的角度来看，采取能量回收的方法处置 PU 废料是不可取的。

第 14 章　原料分析及成品性能测试

聚氨酯泡沫塑料的原材料、中间体及成品的检测工作是非常重要的。这种材料的特点是含有多种官能团，不仅原料中有，而且中间体也有。由于聚氨酯的反应是按化学当量进行的，因此测定的准确度要求高，项目也多，这样才能使制造者正确地控制反应，得到合格的中间体和优质产品。

原料和中间体的检测，以化学法为主。这主要是因为像环氧基、羟基、异氰酸酯基等都是化学活性很高的官能团，可以与特定的化学试剂发生定量反应，因此所得的结果比较准确可靠。近年来，随着分析技术的发展，一些新技术在聚氨酯分析中也得到了应用，如色谱法、红外光谱法、核磁共振法等。这使测定工作的水平有了进一步的提高。

聚氨酯泡沫塑料的性能和其它塑料品种有很大不同。目前一些测定其它塑料各种性能的方法不能很准确地反映出聚氨酯泡沫塑料的性能，必须针对实际使用时所提出的要求设计合理、可靠而又简便的测试方法。泡沫塑料应用广泛，经受的环境和工作条件各有不同，除了已有的测定方法外，还在不断地增加新项目。特别是对于控制成品质量、了解加工特性和使用范围、评价泡沫塑料特点以及研究结构和性能的关系上。测试项目在实际应用中得到不断的发展、充实和提高，逐渐制定出一些适合测定泡沫塑料的原材料、中间体和性能的项目，目前，有些项目已制定了国家标准，使分析测试工作更加规范化。

14.1　原料和中间体分析

14.1.1　聚醚（或聚酯）多元醇

14.1.1.1　金属离子的测定（GB/T 12008・4—1989）

（1）原理　在聚多元醇制造过程中，由于催化剂的存在、中和

反应的进行以及设备材料等影响，可能残存某些金属离子，如钾、钠、钙、镁等。样品经灼烧后，这些金属离子残留在灰分中，再用火焰光度计测定。

（2）试剂　钾离子标准溶液　碳酸钾、氯化钾或乙酸钾的水溶液都可以使用。将它们配制成1000mL溶液中含有0.1000g钾离子（100钾离子）的标准溶液，贮于聚乙烯瓶中。再由此溶液制备含有1mg/L、2mg/L、3mg/L、5mg/L、10mg/L钾离子的标准溶液备用。

钠离子标准溶液　配制溶液的浓度和步骤均和钾离子标准溶液相同。仅需将试剂换成碳酸钠、氯化钠或乙酸钠。

其它离子的标准溶液也同法制备。

（3）操作　样品的灰化　根据试样中钠、钾的含量，称取1～5g样品于铂坩埚中。将铂坩埚放在配有调压变压器的电炉上低温加热，避免样品沸腾飞溅。逐渐升高温度，待样品烧成焦炭状后，放入马弗炉中，在525～550℃灼烧至残渣呈白色。取出铂坩埚置于干燥器中冷至室温。如果试样在马弗炉中灼烧60min后，碳粒仍未消失，可在冷却后的铂坩埚中滴加1～3滴硫酸，再放入马弗炉中灼烧，直至完全白色后取出，于干燥器中冷却。用移液管吸取10mL去离子水于铂坩埚中溶解残渣，搅拌均匀待测。

测定　用去离子水作本底，调节仪器指示器读数为零。分别测定浓度为1mg/L、2mg/L、3mg/L、4mg/L、5mg/L金属离子的标准液及试样溶液的读数，如试样溶液读数偏高，可再次稀释后测定。以标准液的消光值为纵坐标，浓度为横坐标，绘制工作曲线。在工作曲线上查出试样溶液浓度。

测试中须防止样品中混入外源性金属离子。

14.1.1.2　酸值和碱值

多元醇的酸碱性影响其与异氰酸酯的反应性，一般需测定其酸值（碱值）。一般情况下，原料呈微弱酸性，测定酸值的情况居多。但是，对于胺醚等特殊聚醚多元醇来说，试样显弱碱性（若试样溶于混合溶剂加酚酞时样品溶液变成红色），需测定碱值。

测定方法有GB/T 12008.5—1989和HG/T 2708—1995。

（1）定义

酸值：中和 1g 试样中的酸性物质所需的氢氧化钾毫克数。

碱值：1g 试样中的碱性物质所相当的氢氧化钾毫克数。

（2）试剂

0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液或 0.1mol/L 氢氧化钾-乙醇标准溶液；苯-乙醇溶液（体积比 1∶1）；1%酚酞指示剂。

（3）操作

聚醚的酸值测定方法　在分析天平上精确称取样品 4～5g，加入 50mL 的吡啶-乙醇（苯-乙醇）溶液。充分摇动样品直至完全溶解，必要时可加微热。加入几滴酚酞指示剂，用标准氢氧化钠溶液滴至溶液呈桃红色即为终点。并做空白试验。

聚酯的酸值测定方法　称取适量的样品 3～5g 于三角瓶中，加入 20～30mL 甲苯-乙醇混合液，摇动三角瓶使试样完全溶解，必要时可加热。加 10 滴酚酞指示液，用 0.1mol/L 氢氧化钾乙醇标准滴定溶液滴定至粉红色，保持 30s 不褪色为终点。同时做空白试验。

（4）计算

$$\text{酸值(mgKOH/g)} = (V_{样} - V_{空})c \times 56.10/m$$

式中　$V_{样}$——试样滴定时碱标准溶液的用量，mL；

$V_{空}$——空白滴定时碱标准溶液的用量，mL；

c——碱标准溶液的浓度，mol/L；

m——试样质量，g；

56.10——氢氧化钾（KOH）的摩尔质量，g/mol。

测定聚醚碱值的试剂与酸值相同。先在样品中加入 10mL 0.1mol/L 盐酸溶液，使酚酞指示剂变为无色，再过量 1mL 盐酸溶液。用 0.1mol/L 标准氢氧化钠溶液回滴，直到酚酞指示剂呈桃红色即为终点。同时做空白试验。碱值的计算与酸值类似。

14.1.1.3　羟值

（1）定义　与每克试样中羟基含量相当的氢氧化钾毫克数。

（2）原理　在溶剂中样品羟基与酸酐定量地进行酰化反应，生

成酯和酸。过量的酸酐用碱标准溶液滴定。同时做空白试验，由所耗碱标准溶液的体积差值计算试样的羟值。为了保证酰化反应完全，必须使样品滴定消耗的碱液体积大于空白试验的 3/4，即酰化剂过量 3～4 倍。水会消耗酰化剂中的酸酐，影响测定结果的准确性，故样品中的水分含量应低于 0.2%。

(3) 计算

$$羟值(\mathrm{mgKOH/g}) = (V_{空} - V_{样})c \times 56.10/m$$

式中 $V_{空}$——空白滴定时所消耗碱标准溶液的用量，mL；

$V_{样}$——试样滴定时所消耗碱标准溶液的用量，mL；

c——碱标准溶液的浓度，mol/L；

m——试样的质量，g；

56.10——氢氧化钾的摩尔质量，g/mol。

如果样品中存在酸性或碱性物质，它们会影响所消耗的碱液毫升数，所以必须对羟值进行校正。校正羟值计算如下：

$$校正羟值 = 测定羟值 + 酸值$$

或

$$校正羟值 = 测定羟值 - 碱值$$

由羟值（校正值）可以计算多元醇的平均分子量 M：

$$分子量\ M = 56.1n \times 1000/校正羟值$$

式中 n——聚醚末端羟基数，即聚醚多元醇的官能度。

(4) 方法 多元醇羟值测定方法有很多种，适用于聚醚羟值测定的方法主要为苯酐-吡啶法（GB/T 12008.3—1989）；适用于聚酯羟值测定的方法主要为乙酸酐-吡啶法（HG 2709—1995）、乙酸酐-高氯酸法；乙酸酐-对甲苯磺酸法既可以测聚酯的羟值，又可测聚醚的羟值。

① 苯酐-吡啶法

a. 酰化剂 称取 111～116g 邻苯二甲酸酐于 700mL 吡啶中，摇至溶解，于棕色瓶中放置过夜后使用。如溶液出现颜色则应弃去。空白滴定时，25mL 该溶液应消耗 1mol/L 氢氧化钠标准溶液 45～50mL。

b. 操作步骤 称取样品（按 561/估计羟值计算量），置于酯化

瓶中。用移液管吸取 25mL 邻苯二甲酸酐吡啶溶液加到有样品的酯化瓶中，摇动瓶子，使样品溶解。接上空气冷凝管并用吡啶封口，把瓶子放入（115±2)℃油浴中回流 1h；回流过程中摇动酰化瓶 1～2 次，油浴的液面需浸过酯化瓶一半。回流 1h 后，从油浴中取出酯化瓶，冷却到室温，用 10mL 吡啶逐滴均匀冲洗冷凝管，然后取下冷凝管。加入约 0.5mL 酚酞指示液，用 $c(NaOH)=1mol/L$ 氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色并保持 15s 不褪为终点。

用同样方法做空白试验，空白与样品消耗的 $c(NaOH)=1mol/L$ 氢氧化钠标准溶液体积之差为 9～11mL。否则，适当调整试样质量，重新测定。

加催化剂可缩短酰化反应时间，如在上述酰化剂中加入 6g 咪唑作催化剂，则在 100℃左右酰化 20～25min，即可反应完全。

一般来说，苯酐的酰化能力强，反应完全，在回流反应温度下不挥发，酰化反应受干扰小，测定的数据比较可靠。

② 乙酸酐-吡啶法

a. 酰化剂　乙酸酐与吡啶以体积比 1/23 混合，配制的溶液摇匀后贮于棕色瓶中（每次使用时配制）。

b. 操作步骤　称取适量的样品于三角瓶中，加入 25mL 乙酸酐-吡啶溶液，迅速装好回流冷凝管，慢慢摇动三角瓶，使试样完全溶解。将三角瓶浸到油浴中，使试样液面位于油浴的油面下，于(115±5)℃回流 1h。

将三角瓶提出油面，从冷凝管顶部加入 10mL 水，然后再将三角瓶浸到油浴中反应 10min，并不断摇动。取出回流装置，冷却到室温，才从冷凝管顶部加入 15mL 正丁醇冲洗冷凝管内壁和三角瓶，取下冷凝管。加入 10 滴酚酞指示液，用氢氧化钾标准滴定溶液滴定至粉红色并保持 30s 不褪色为终点。同时做空白试验。

③ 乙酸酐-高氯酸室温酰化法

a. 酰化剂　乙酸酐和乙酸乙酯的体积比为 1∶6，催化剂高氯酸的加入量为乙酸酐的 2%～4%，在 5℃左右配制。该酰化剂应避光密封保存，若酰化剂的颜色由无色变成棕色就不能使用。

b. 操作步骤　准确称取 2g 左右（取样量约为 168/估计羟值）于干燥的 150mL 锥形瓶中，加入 10mL 乙酸乙酯（AR 级），盖上瓶塞，使样品在 30～50℃水浴中温热溶解后冷却。用移液管加入 5.0mL 上述酰化剂，盖上瓶塞，30℃左右酰化 10min，再加入 2mL 蒸馏水，5min 后再以洗瓶壁的方式加入 10mL 水解液（吡啶/水体积比 3/1），滴定前可加入 10mL 乙醇或丙酮。滴加 0.1%甲酚红和 0.1%麝香草酚兰（即百里酚兰）指示剂各 3 滴，以 0.5mol/L Na()H 或 KOH 标准溶液进行滴定，以蓝色变紫红色为终点。另做空白试验。

此法酰化温度低，测定快速，不适用于测定聚氧化丙烯多元醇（PPG 聚醚）的羟值，酰化剂会使聚醚变棕色或褐色，无法判别滴定终点。

④ 乙酸酐-对甲苯磺酸酰化法

a. 酰化剂　9.5g 无水对甲苯磺酸溶解于 800mL 乙酸乙酯（AR 级）中（若有不溶物，需除去），边搅拌边慢慢加入 80mL 乙酸酐，混合均匀，所得酰化剂为无色透明溶液。

b. 操作步骤　取样（取样量按 145/估计羟值估算）于 250mL 碘量瓶中，加入 10.00mL 酰化剂，盖上瓶塞，于 50℃水浴加热、摇晃使样品溶解均匀，再在 50℃加热约 20min（每隔几分钟摇晃一下），取出瓶子冷却，用 10～20mL 吡啶/水（3/1）水解液从瓶口冲洗下去，放置 5min 使过量酸酐水解。加 3～5 滴 1%酚酞指示剂，用 0.5mol/L 标准 NaOH 溶液滴定至桃红色出现、15min 不褪为终点。并做空白滴定。

此法酰化条件温和，测定时间短。最大的优点是酰化剂在密闭状态保存可放置 1 年不变质，可避免如乙酸酐-高氯酸法酰化剂需经常更换、并需重新做空白标定的麻烦。

有些聚醚或聚酯多元醇色泽较深，进行羟值测定时，无法通过指示剂的变色判定滴定终点，则可采用电位滴定法。

14.1.1.4　水分

测定方法有 GB/T 12008.6—1989。

（1）原理　吡啶、甲醇、二氧化硫和碘组成的复合物，在有水存在时，二氧化硫将消耗碘，而当有吡啶存在时，此反应可定量发生，可以用下列方程式表示：

$$H_2O+I_2+SO_2+3C_5H_5N \rightarrow 2C_5H_5N \cdot HI+C_5H_5N \cdot SO_3$$

$$C_5H_5N \cdot SO_3+ROH \longrightarrow C_2H_5N \cdot HSO_4R$$

样品中的水分以样品中含水的百分数表示。

（2）试剂

A液　将90g干燥的二氧化硫通入950mL无水甲醇（水分在0.1%以下），然后加入950mL无水吡啶（水分在0.1%以下），这样得一无色透明的溶液，贮于自动滴定瓶中，并用变色硅胶或氯化钙保护，放置暗处。

B液　30g碘溶于1000mL无水甲醇中，摇匀，待完全溶解后贮于自动滴定瓶内，用变色硅胶或氯化钙保护，放置暗处。

A液和B液配好之后，与滴定用的样品瓶紧密连接，并安好干燥系统，以保证干燥气体进入系统。

（3）操作

① 水的摩尔即水的测定　精确称取蒸馏水0.01～0.15g（或用微量注射器注入）于60mL的广口瓶中，加入电磁搅拌，再从滴定管中放入瓶内5mL A液，以B液进行滴定。在溶液中装上两铂金丝作电极，接上电阻、微安表、电源开关等。直到微安表指针不动时即为终点。以同样方式做空白试验，即为水的摩尔量（即水当量），也就是试剂的浓度。水的摩尔量可按下式计算：

② 水的摩尔量(g水/mL)＝ 水重/($V_{样}-V_{空}$)

样品中水分的测定　精确称取样品5g，放入电磁搅拌子，以同样的方法进行滴定，同时做空白试验。样品中的含水量可按下式计算：

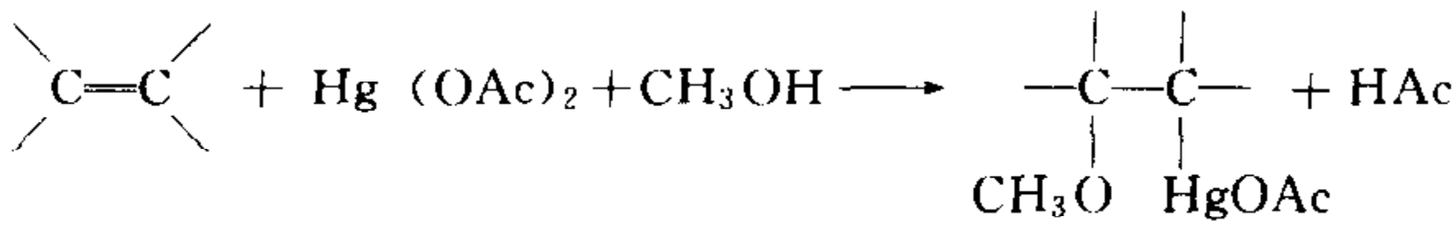
含水量(%)＝($V_{样}-V_{空}$)×水的摩尔量×100/样品重

14.1.1.5　不饱和度

测定方法有GB 12008.7—1992。

（1）原理　不饱和度指样品中所含的碳碳双键的浓度，单位为

mmol/g 或 mol/kg。聚多元醇中的 C ═C 双键不饱和化合物在甲醇溶液中能与乙酸汞生成乙酸汞甲氧基化合物和乙酸。



反应所释放出的乙酸用标准碱液滴定。为了防止乙酸在过量的乙酸汞中滴定会生成不溶性汞化合物，所以加入溴化钠使它们变为可溶性汞化合物。

（2）试剂

乙酸汞-甲醇溶液　溶解 40g 分析纯乙酸汞，溶于 1000mL 无水甲醇中，此甲醇预先加入 4～5 滴乙酸，使用前将溶液过滤；

0.1mol/L 标准氢氧化钠；

结晶溴化钠；

酚酞指示剂。

（3）操作　称取 10g 样品于 250mL 碘量瓶中，用移液管移取 50mL 乙酸汞-甲醇溶液，充分摇动，使样品混匀，放置 30min，并不时摇动。之后加入 5g 溴化钠，猛烈摇动瓶子，加 1mL 指示剂，用 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴至桃红色。同时做空白试验，并对样品中的酸值进行校正。

（4）计算

$$\text{双键值(校正)} = (V_{样} - V_{空})c/m - \text{酸值}/56.10$$

式中　$V_{空}$——空白滴定时所消耗碱标准溶液的用量，mL；

$V_{样}$——试样滴定时所消耗碱标准溶液的用量，mL；

c——碱标准溶液的浓度，mol/L；

m——试样的质量，g。

14.1.1.6　黏度

测定方法有 GB 12008.8—1992。

（1）原理　液体分子之间因流动或相对运动所产生的内摩擦阻力即为液体的黏度。在规定的温度下，被测液体作用在旋转黏度计匀速旋转转子上的黏性力矩使游丝发生扭转，这时与游丝连接的指

针在刻度盘上指示一定的读数，将读数乘上仪器系数即得液体的黏度。

（2）仪器　恒温水浴，控温精度为±0.1℃；旋转式黏度计NDJ-1型或NDJ-79型，量程为0～1×10^5mPa·s。

（3）操作　将适量试样置于烧杯，其量以能达到转子刻度以下的部分全部浸入试样为宜，除去空气泡。根据试样的黏度大小选择测定温度。一般在25℃测定；如果在25℃，试样黏度超过100 Pa·s，可在50℃时测定。如果试样黏度在50℃时超过100 Pa·s，可将样品溶于适当的溶剂内。间歇搅拌试样（但勿引入气泡），直至试样温度达到均匀恒定。根据试样黏度大小选择适当的转子和转速。使用由小到大的转子和由慢到快的转速，以使指针读数在刻度盘上20～90格之间。将转子浸入试样中，使试样达到转子上的标线，注意在转子浸入试样时勿引入气泡。恒温10min后，松开黏度计控制杆，开启马达使转子连续旋转，待指针稳定后，按下指针控制杆，同时关闭马达，读取刻度盘上的读数至一位小数。

同一试样在同一转速下必须重复两次读数。

（4）计算

$$\text{黏度(mPa·s)}=Ka$$

式中　K——仪器系数，mPa·s；

a——黏度计刻度盘上两次读数的算术平均值。

14.1.1.7　色泽

测定方法有GB/T 605—1988（铂钴法）。

（1）原理　将被测样品与已知标准颜色的物质相比，即得被测物质的色泽。以APHA表示。

（2）试剂　氯化钴，分析纯，含6mol结晶水；盐酸，分析纯，相对密度1.19；氯铂酸钾，化学纯。

（3）操作

标准颜色溶液的制备　在1000mL的容量瓶内，先加入适量的蒸馏水，然后加入100mL的盐酸，称入1.245g氯铂酸钾，再加入1.0g氯化钴。用蒸馏水稀释到刻度，剧烈摇匀。此标准溶液的颜

色相当于500APHA，每1mL该溶液含有0.5mg金属铂。将此溶液按表14-1中所示的标准稀释，以制取不同的颜色标准。

表14-1中，一个颜色单位相当于1L溶液中含有1mg金属铂。要防止标准溶液的蒸发和污染而影响标准颜色的准确性。

表14-1　标准色泽

标准色泽编号(APHA)	500APHA溶液毫升数	加入水的毫升数	标准色泽编号(APHA)	500APHA溶液毫升数	加入水的毫升数
1	0.2	99.8	70	14.0	86.0
3	0.6	99.4	80	16.0	84.0
5	1.0	99.0	90	18.0	82.0
10	2.0	98.0	100	20.0	80.0
15	3.0	97.0	120	24.0	76.0
18	3.6	96.4	140	28.0	72.0
20	4.0	96.0	160	32.0	68.0
25	5.0	95.0	180	36.0	64.0
30	6.0	94.0	200	40.0	60.0
40	8.0	92.0	300	60.0	40.0
50	10.0	90.0	400	80.0	20.0
60	12.0	88.0	500	100.0	0.0

试样色泽的测定　在100mL的比色管中加入100mL的样品，和标准颜色对照。比较时，样品和标准品置于白色背景之下，然后垂直向下看，标准颜色可以更换，直至和样品的颜色一样。该标准色泽的标号即为样品的色泽。

14.1.1.8　pH值

(1) 试剂　10份99%异丙醇和6份新鲜的蒸馏水（体积计），混合均匀；0.01mol/L盐酸；0.01mol/L氢氧化钠溶液；缓冲液，根据测定者需要。

(2) 仪器　pH计；电磁搅拌器。

(3) 操作　将pH计用缓冲液仔细地稳定，将60mL异丙醇溶液的pH值调至7.0，必要时可加入0.01mol/L盐酸或0.01mol/L氢氧化钠。在分析天平上称（10±0.05)g样品于烧杯内，将调好的pH值的溶液倒入烧杯内，搅匀。在25℃时测定pH值，测定时

停止搅拌，可用手轻轻摇动，然后读取 pH 计上的读数，即为样品的 pH 值。

14.1.1.9　伯羟基含量的测定

为了提高聚醚的反应活性，常采用环氧乙烷封端的方法提高聚醚的伯羟基含量。伯羟基含量的测定有化学滴定法、核磁共振法和极谱测定方法。

化学滴定法是基于伯羟基和仲羟基与酸酐反应速度的差异而进行的，中间过程多，易引入误差，分析速度慢。极谱测定方法，是在二氯甲烷存在下先将非极谱活性的聚醚多元醇用三氧化铬（Ⅵ）-吡啶配合物氧化，仲羟基氧化成酮基，伯羟基氧化成醛基。为了避免羰基在极谱还原过程中受杂质的干扰，将酮用水合肼腙化，由仲羟基含量再计算得到伯羟基含量。该法测定时间在 1.0～1.5h。

（1）伯羟基含量化学分析法

① 原理　聚醚中的羟基与催化酰化剂的反应是二级反应，其反应速度决定于反应物的速度。

设 a(mol/L) 为羟基浓度，b(mol/L) 为酰化剂浓度，x(mol/L) 为在时间 t 内已经反应的量，则反应速度为：

$$dx/dt=k(b-x)(a-x)$$

k 为反应速度常数，积分后得：

$$kt=[2.303/(b-a)]\log[a(b-x)]/[b(a-x)]$$

以 $\log[a(b-x)]/[b(a-x)]$ 为纵坐标、t 为横坐标作图。由于伯羟基反应速度较仲羟基快，得到有明显转折的直线，前段由伯羟基和仲羟基组成，后段由仲羟基组成。后段后推到纵坐标交于 A 点，作平行于横坐标的线相交于 B 点，对应的时间为 t_0，伯羟基浓度即为时间 t_0 时反应了的羟基浓度。

② 试剂

咪唑-邻苯二甲酸酐-吡啶溶液　称取邻苯二甲酸酐 83g＋咪唑 13g，然后加入 500mL 吡啶，摇匀，放置过夜；

0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液；

苯-乙醇溶液（体积比 1∶1）；

1%酚酞指示剂。

③ 操作　首先测定聚醚的总羟值。

称取 0.2mol/L 羟基的样品于 50mL 容量瓶中，加 10mL 吡啶溶解样品；用移液管取 25mL 咪唑-邻苯二甲酸酐-吡啶溶液加入。加完后，立即按停秒表，记录起始反应时间，迅速用吡啶稀释到刻度，摇匀，放入 30℃水浴中恒温。

按时间间隔 5min、10min、60min、70min、80min、90min、100min、110min、120min，用 5mL 移液管依次吸取反应液分别放于 125mL 的碘量瓶中；立即加蒸馏水 10mL。放置 10min 后，再加入 20mL 95% 乙醇溶液、0.5mL 酚酞指示液 0.5mL，用 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色并保持 15s 不褪为终点。

用同样方法做空白试验，恒温 10min 后取样进行滴定。

④ 计算

$$a = HW/(56.10 \times 50.00)$$

式中　H——聚醚的总羟值，mgKOH/g；

W——样品质量，g；

56.10——氢氧化钾（KOH）的摩尔质量，g/mol；

50.00——容量瓶的体积，mL。

$$b = NV/(5.00 \times 2)\ c \times 56.10/m$$

式中　N——0.1mol 氢氧化钠标准溶液的浓度，mol/L；

V——试样滴定时 0.1mol 氢氧化钠标准溶液的用量，mL；

5.00——吸取 5mL 试液进行滴定。

$$X_n = (V_0 - V_N)N/5.00$$

式中　X_n——不同时间间隔反应了的羟基含量；

V_0——空白滴定时氢氧化钠标准溶液的用量，mL。

以 $\log[a(b-x)]/[b(a-x)]$ 为纵坐标，t 为横坐标作图，得到转折的直线，直线后段外推至时间为 0，得到 $\log[a(b-x)]/[b(a-x)]$ 的截距，由此求出伯羟基反应终了时的浓度 x，得到聚醚样品羟值中的伯羟基含量。

（2）核磁共振法

① 原理　通过测定三氟醋酸酯封端聚醚的^{19}F-NMR 谱，进行计算，得到其伯羟基含量。

② 仪器　核磁共振仪。

③ 测试条件　谱宽 200；脉冲宽度 45μm；脉冲重复时间 3.3s；观测频率 161.98MHz。

④ 操作　用三氟醋酸将聚醚酯化，进行^{19}F-NMR 谱的测定。伯羟基的三氟醋酸酯（TFA 酯）的化学位移为 1.55～1.67，仲羟基的 TFA 酯化学位移为 1.85～1.98。

⑤ 计算

$$伯羟基含量(\%)=[A_1/(A_1+A_2)]\times 100$$

式中　A_1、A_2——分别为伯羟基、仲羟基相应的 TFA 酯 NMR 谱特征峰的面积。

14.1.2　异氰酸酯和预聚体

14.1.2.1　TDI 的凝固点

（1）原理　甲苯二异氰酸酯（TDI）有两种异构体，即 2,4-甲苯二异氰酸酯和 2,6-甲苯二异氰酸酯。二者的组成百分比不同时，熔点也不同。将混合物慢慢结晶过冷，温度降至最低，令其自然升温，会达到一最大值，然后再下降。此最大值即为异氰酸酯的熔点。

（2）仪器

冻点管　玻璃试管，直径为 25mm，长 150mm。

空气夹套　玻璃试管，直径为 50mm，长 175mm。

冰浴　有效高度要超过空气夹套的冰盐浴。

搅拌　金属丝或玻璃棒，弯成圆圈，能将温度计和冻点管围住，而且可以自由转动，不会碰到温度计和冻点管。手工搅拌和机械搅拌都可以。

温度计　刻度为 0.1℃，可以估计到 0.03℃，刻度范围在 −5～30℃。

（3）操作　在空气夹套内放入适量棉花，冻点管配置一个两孔塞，一孔插温度计，另一孔插搅拌器，将它套入空气夹套管内，恰好插到塞口。在冰浴中注满冰-盐水，使它的温度低于样品冻点10℃以下。将样品放入冻点管内，高度约90～100mm，装好温度计和搅拌器。温度计插到离试管底部12mm处，开始搅拌，使样品冷到冻点之下4～5℃，然后迅速从冰浴中取出冻点管，擦去外面的水，立即插入空气夹套中。在冰浴中再装好冻点管，继续强烈地搅拌样品，观察温度计读数。上升至最大值，保持5～10min，然后开始下降，最大值即为冻点。如果最高温度和最低温度之间没有明显差别，或者最高温度不能恒定1min，则需反复测定，画出温度-时间曲线，此时用秒表测量，曲线较高的平顶就是样品的冻点。

当2,4异构体与2,6异构体的质量比＝65∶35时，冻点为8℃；80∶20时为10℃；100∶0时为21℃。

14.1.2.2　甲苯二异氰酸酯的异构比

TDI异构体的定量方法有：凝固点法、红外光谱法、高效液相色谱法、气相色谱法等。TDI异构体的组成不同，凝固点也不同，因此通过测定凝固点法可以推知TDI异构体的组成百分比；高效液相色谱法是将TDI转化成TDIMe的衍生物，再通过高效液相色谱法进行测定；苯环上取代基位置不同时，苯环上C—H键变形振动也不同，因而产生不同波长的吸收峰，用红外光谱仪可以测量出这种差别；在合适的色谱条件TDI异构体可以通过气相色谱分离开来，并准确定量。

（1）红外光谱法

① 仪器　红外光谱仪。

② 试剂　环己烷（光谱纯）。

③ 操作　将样品称入25mL的容量瓶中，用环己烷稀释，对纯环己烷和样品进行测量，扫描波段为13.0～12.0μm。

④ 计算　由环己烷在12.35μm和12.8μm的扫描峰值进行计算。

2,4-异构体＝(在 12.35μm 处吸收峰值－0.226)/0.00372＋55.0

2,6-异构体＝(在 12.8μm 处吸收峰值－0.150)/0.0120＋11.6

则甲苯二异氰酸酯中异构体含量为：

$$2,4\text{-异构体}(\%)=\frac{2,4\text{-异构体浓度}}{2,6\text{-异构体浓度}+2,4\text{-异构体浓度}}$$

$$2,6\text{-异构体}(\%)=\frac{2,6\text{-异构体浓度}}{2,6\text{-异构体浓度}+2,4\text{-异构体浓度}}$$

此外，测量甲苯二异氰酸酯的介电常数也可以了解异构比。在23.1℃时其介电常数为：2,4-异构体 8.27；2,6-异构体 5.32。

但此法常常由于样品中各种离子的干扰而使结果不准确。一般说来，它的结果低于红外光谱法。

(2) 气相色谱法

① 仪器　气相色谱仪 (HP-5890)，配以氢火焰离子检测器；XE-60 毛细管色谱柱，柱长 25m，液膜 0.2mm，内径 0.25mm。

② 试剂　2,4-TDI 标准试剂；2,6-TDI 标准试剂。

③ 色谱条件　柱温 180℃，汽化室温度 290℃，检测器温度 290℃；氢火焰离子检测器载气为高纯氮，压力 0.207MPa，分流比 100∶1，进样量 0.2μL。

在此色谱条件下测定 TDI 异构比，分离效果好，简便、准确。

14.1.2.3　异氰酸酯的酸度

异氰酸酯的酸度测定方法有 GB/T 12009.5—1992。

原理　多异氰酸酯和过量的醇反应生成氨基甲酸酯。释放出的酸性物质被吸收在反应混合物中，再用氧氧化钾-乙醇溶液滴定。

试剂　0.01mol/L 盐酸溶液，0.01mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液，pH 为 7 的标准缓冲液。

(1) 分析 PAPI 和 MDI 酸度　在干燥的烧杯中，用滴管称量瓶减量法称取 1～2g 试样，加入 50mL 甲苯，同时放入搅拌子，开动磁力加热搅拌器搅拌溶解试样。再加入 50mL 甲醇，插入温度计，盖上表面皿，边加热边搅拌并在 2～6min 内加热到 60℃，当温度达到 60℃后立即将烧杯离开热源并冷却 30min 以上，至室温。

从烧杯中取出温度计，用 10mL 甲醇冲洗杯壁、表面皿和温度计。用移液管加入 2mL 盐酸溶液。

将 pH 计（用 pH 为 7 的标准缓冲液标定过）的甘汞电极和玻璃电极浸入溶液中，开动磁力搅拌器搅拌。用氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液进行电位滴定，滴至 pH 值为 7 并稳定 30s 不变，记下消耗的标准滴定溶液的体积 V_3。

在同样条件下不加试样做空白实验，记下消耗标准滴定溶液的体积 V_0。

（2）分析甲苯二异氰酸酯中酸度　在干燥的烧杯中，用滴管称量瓶减量法称取 10g 左右的试样。加入 100mL 正丙醇，放入搅拌子，盖上表面皿，搅拌 10min。用 10mL 正丙醇冲洗表面皿及杯壁，用移液管加入 2.00mL 盐酸溶液，将 pH 计（用 pH 为 7 的标准缓冲溶液标定过）的甘汞电极和玻璃电极浸入溶液中，开动搅拌器。用氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液。在相同条件下不加试样做空白实验。

酸度（单位 mgKOH/g）的计算：

$$酸度=(V_{样}-V_{空})c\times 0.0365\times 100/m=(V_{样}-V_{空})c\times 3.65/m$$

式中　c——氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

0.0365——与 1.00mL 氢氧化钾-甲醇标准滴定溶液［c(KOH)＝1.000mol/L］相当的，以 g 表示的氯化氢的质量；

m——试样的质量，g。

14.1.2.4　异氰酸酯基含量

异氰酸酯纯度的测定方法有 GB/T 12009.4—1989。

（1）原理　异氰酸酯与二正丁胺定量地反应，过量的二正丁胺用标准盐酸滴定。反应如下式：

$$-NCO+HN(C_4H_9)_2\longrightarrow -NH-CO-N(C_4H_9)_2$$

（2）试剂

甲苯-二丁胺溶液　溶解 130g 二正丁胺于 500mL 干燥的甲苯中，贮于棕色瓶内备用。

0.5mol/L 盐酸标准溶液，无水甲苯，异丙醇，0.1%溴甲酚

绿-乙醇指示剂。

（3）操作　称取 2.5～3.0g 预聚体样品（若要测定其它异氰酸酯化合物，则称取 0.3～0.4g 当量样品）于 250mL 干燥的三角烧瓶内，加入 40mL 的干燥甲苯溶解。用移液管取 10mL 甲苯-二丁胺溶液，振荡溶解样品，放置 30min 后，用 10mL 无水甲苯冲洗瓶壁，再加入 40～50mL 异丙醇、1mL 指示剂，用 0.5mol/L 盐酸标准溶液滴定至黄色。同时做空白试验。

（4）异氰酸酯基质量分数 $m(NCO)$ 的计算

$$m(NCO)=(V_{空}-V_{样})c\times 42\times 100/(m\times 1000)$$

式中　$m(NCO)$——异氰酸酯基质量分数，%；

c——盐酸标准溶液的实际浓度，mol/L；

m——试样的质量，g；

42——异氰酸酯基的摩尔质量，g/mol。

14.1.2.5　相对密度

（1）原理　在 20℃空气中的样品质量和同体积 4℃水的质量的比值即为样品的相对密度。

（2）仪器　比重瓶，容积为 15～25mL，带有尖端呈毛细管的侧管；温度计，分度值为 0.2℃；恒温水浴，温度控制准至 0.1℃。

（3）操作　将蒸馏水煮沸 30min 后，冷至约 15℃，将比重瓶注满，装上温度计，小心不要使空气泡进入瓶内。立即浸入（20±1)℃的恒温水浴中，使比重瓶的温度达 20℃，并保持 20～30min 不变，取出，用滤纸除去漫出侧管的水，立即称重。将水倾出，用乙醇、乙醚洗数次，吹干后称重，两次称重之差为 20℃时水的质量。以样品代替水，按上法同样操作，即得 20℃时样品的质量。洗涤多异氰酸酯样品瓶可按丙酮、水、二甲基甲酰胺、水的顺序依次洗涤。

（4）计算

$$\text{相对密度 } d=(G_2-G_1)\times\frac{0.99823}{G_3-G_1}$$

式中　G_1——比重瓶之质量；

G_2——比重瓶和样品之质量；

G_3——比重瓶和水之质量；

0.99823——将20℃的水换成4℃的水的系数。

14.1.2.6　异氰酸酯中总氯含量

异氰酸酯中总氯含量测定可参照GB/T 12009.1—1989之方法。

（1）原理　异氰酸酯中存在有机含氯化合物，如可水解的氯化物和苯环上的氯取代物等，当样品被灼烧后，含氯化合物可变为氯离子。用氢氧化钾吸收生成物，然后用硝酸汞溶液测定所得的氯离子。

（2）试剂　0.5mol/L氢氧化钾溶液；0.5mol/L、0.05mol/L硝酸溶液；0.5%二苯基碳酰二肼指示剂；0.01mol/L硝酸汞标准溶液；无水酒精；无氯蒸馏水。

（3）步骤　精密称取3～10mg样品，用无灰滤纸包好，夹在铂丝上，送入燃烧瓶内。燃烧瓶事先用高纯氧气吹洗，将瓶内的空气吹净，放入5mL 0.5mol/dm^3氢氧化钾和3mL蒸馏水。瓶内充满氧气，点火灼烧样品。燃烧完毕后，振动烧瓶10min或放置30min，使产物充分吸收。之后，打开瓶塞，用适量无水乙醇洗涤瓶塞、瓶壁，然后加入几滴溴酚蓝，用0.05mol/L硝酸中和大部分碱，再小心地用0.05mol/L硝酸中和至溶液由蓝变黄，并过量0.5mL。此时pH值在3.6±0.5内，加入5～7滴二苯基碳酰二肼作指示剂，用0.01mol/L硝酸汞溶液滴至玫瑰色。并做空白试验。

（4）计算

$$Cl(\%)=(V_{样}-V_{空})c\times 35.457\times 100/(样重\times 1000)$$

14.1.2.7　异氰酸酯水解氯

异氰酸酯水解氯的测定方法可参照GB/T 12009.2—1989。

（1）原理　多异氰酸酯中含有微量酰氯化合物和微量溶解的光气，它们可水解成酸性物质，对多异氰氯酸酯的质量有较大影响。它们能与甲醇（或乙醇）及水反应生成脲类及二氧化碳和氯化氢。氯化氢用硝酸银与之反应，再用硫氰酸钾或硫氰酸铵滴定过量的硝酸银。

（2）试剂　0.05mol/L 硝酸银标准溶液；硫氢酸钾溶液；分析纯甲醇；分析纯硝酸。

（3）操作　称取 1～2g 样品于 250mL 碘瓶内，加入 50mL 甲醇，振荡、溶解。然后加入 100mL 无氯蒸馏水，放置 0.5h，使水解完全。然后加入 2mL 3/1 硝酸、5mL 0.5mol/L 硝酸银溶液、2mL 铁钒铵指示剂，以 0.05mol/L 硫氢酸钾滴至血红色至淡紫色。并做空白试验。

（4）计算

$$\text{水解氯}(\%)=(V_{空}-V_{样})c\times 35.457/(\text{样重}\times 1000)$$

异氰酸酯化合物的黏度（GB/T12009.3—1989）和色泽测定方法与聚醚多元醇之黏度测定方法相同。

14.2　泡沫塑料成品性能测定

泡沫塑料成品性能的测定是一件细致而精确的工作，试样在进行测定之前，必须考虑三方面的问题，以使测试工作符合要求。

（1）试样的准备　聚氨酯泡沫塑料的试样一般都需要从大样中截取，经加工制成标准尺寸的试样。试样的截取部位和质量对测定结果有很大影响。例如硬质泡沫塑料性质较脆，加工时容易出现裂纹、崩口等弊病。软质泡沫塑料成型较困难。在加工时对不同材料应该选择不同的和合理的加工条件。刀具选择、加工速度快慢和加工方式等都必须仔细考虑。有缺陷的样品不要采用或经处理后方可采用。模塑制品一般应该去皮，因为表皮和中心的物理性能差距较大。测试采用的样品除特别注明外，一律指不带皮的样品。

试样的尺寸要严格按照规定加工，以使数据有可比性。试样尺寸不一样，测试结果常常不同。例如压缩性能，若试样的长/高比不同，压缩特性也会不同。拉伸强度的大小和试样的有效宽度有很大关系。试样的尺寸对力学性能的测试影响尤为显著。

在加工试样时，应注意不使加工过程中所产生的热量影响试样的性能，以免结果失真。

（2）试样的预处理　外界条件如湿度、温度和放置时间等对测

试结果都有较明显的影响。如泡沫塑料的吸水性与温度和相对湿度关系比较密切。拉伸强度也会承受温度和湿度的变化而变化。所以在正式测定之前，必须对样品进行预处理，使其达到标准的温度和湿度。一般采用下列条件进行处理：

温度为（20±2)℃，相对湿度为（65±5)%；

温度为（23±2)℃，相对湿度为（50±5)%；

温度为（27±2)℃，相对湿度为（65±5)%。

处理时间随样品厚度不同而异，一般从 40h 至 96h。

除特别注明外，一般采用（23±2)℃，相对湿度为（50±5)%。处理时间 48h 以上。测试的环境温度为（25±2)℃，相对湿度为（65±5)%。

（3）测试误差的校正　产生误差的主要原因可以从测试方法本身的准确度和精确度、测试仪器的质量和测试者本人的熟练程度来考虑。由于泡沫塑料的某些测试方法还在进一步完善，还未达到标准化，所以产生误差的可能性也较大。此外仪器仪表的精确度、仪器构件之间的摩擦、仪器安装是否合理等因素也会导致误差的产生。当测定结果产生了明显的误差时，要从各方面寻找原因，予以纠正。

14.2.1　表观密度（GB/T 6343—1986）

（1）定义　单位体积的泡沫材料在规定温度和相对湿度时的质量。

（2）试样尺寸　软泡 300mm × 300mm × 50mm；硬泡 200mm×200mm×200mm。

（3）操作　在分析天平上精确称取试样的质量，精确到 0.01g。用千分卡尺或测微计测量样品的尺寸，精确度为±1%。每一尺寸至少在三个分隔的位置进行测量，取每一位置上三个读数的中值。至少测定 5 个样品，取其平均值。

（4）计算

$$d = m_S / V$$

式中　d——密度，g/cm^3；

m_S——试样质量，g；

V——试样体积，cm^3。

14.2.2　拉伸性能

GB/T 6344—1986《软泡拉伸强度和断裂伸长率的测定》，GB/T 9641—1988。

（1）定义

拉伸强度　拉伸试样至断裂为止，单位面积所受的最大拉伸应力。

断裂伸长率　试样断裂时，标距的增加量与原标距之比的百分率。

（2）试样的制备

① 硬泡样品的制备　硬质泡沫塑料质地较脆，制备试样时不宜采用冲切法截取试样。可用钢锯先截取样品，然后在砂纸上磨制成规定的尺寸。也可将试样粘接在夹具上进行测试，或用专用夹具按规定方法进行测试，同一试样至少取 5 个样品进行测试。试样的形状和尺寸见图 14-1。当样品的数量较少时，也可以用截面积为 $6.5cm^2$ 以上的圆柱形或角柱形试样。所有试样的表面不得有明显的裂缝或缺陷。

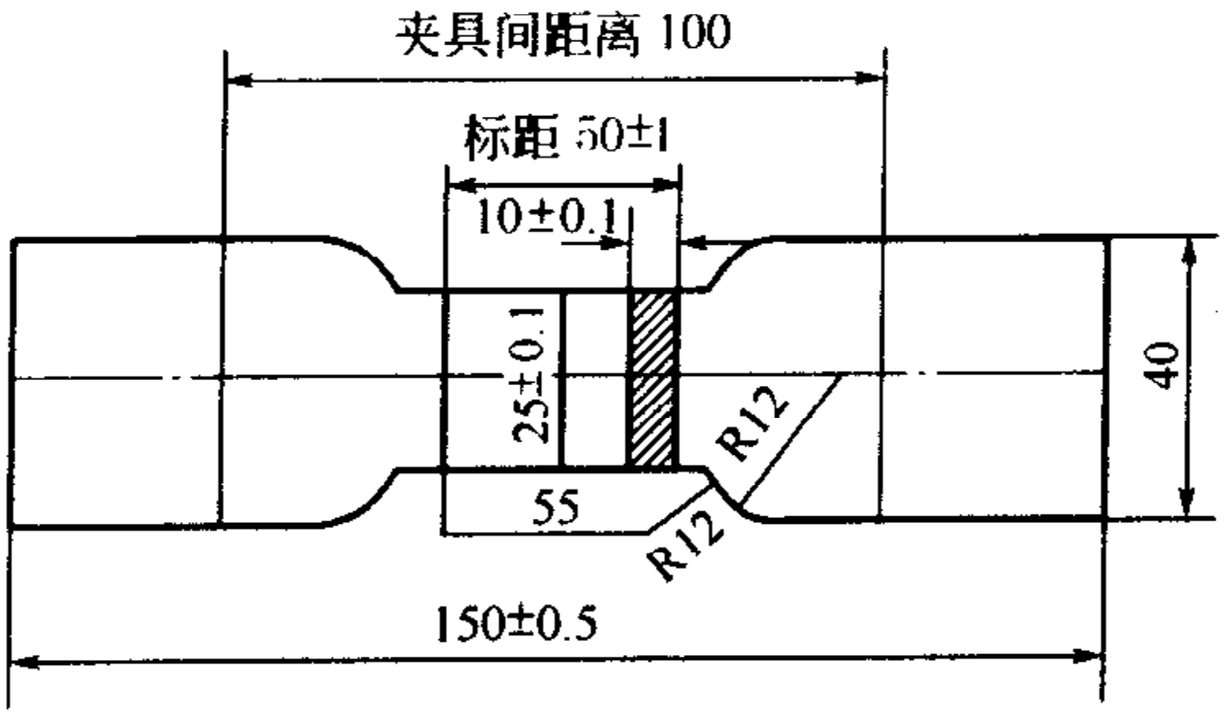


图 14-1　硬泡试样图

如果用粘接法制备试样时，要注意粘接时不要影响材料的测

试。粘接样品时所用的压力不得引起样品的压缩，粘接时熟化的温度要尽可能低，不致影响材料的性质。

② 软泡样品的制备　截取哑铃形试样，厚度约 10mm，在其中央平行部分标以 40mm 长的标线，测定平行部分的厚度。试样至少 5 个。见图 14-2。

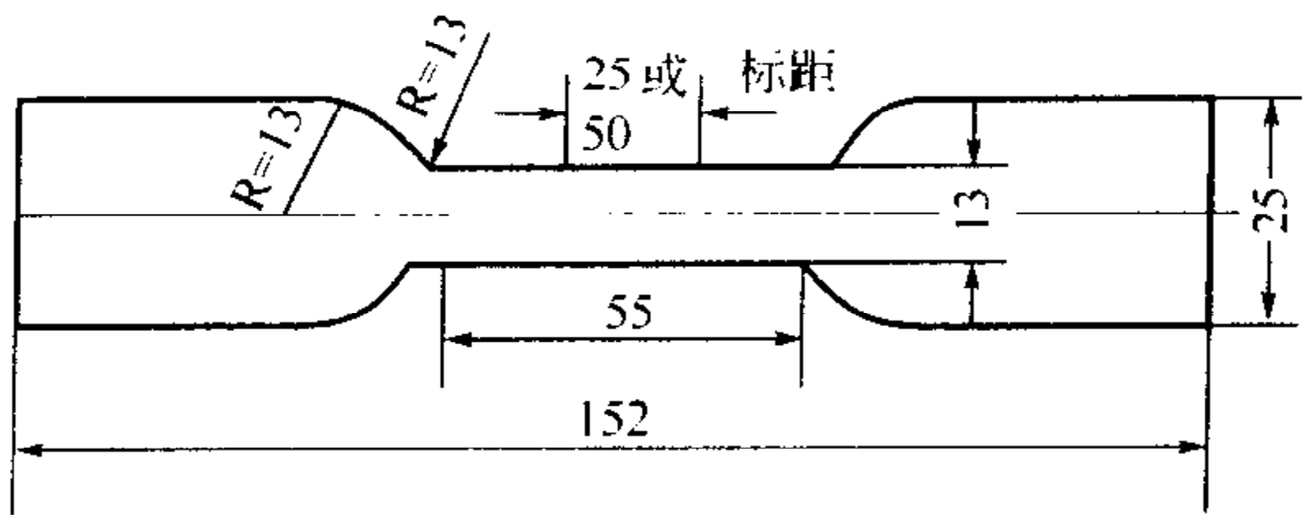


图 14-2　软泡试样图

（3）测试仪器　一般可以使用强力拉力机，但要选择合适的载荷范围和拉伸速度。国产摆锤式拉力试验机型较多，可满足要求。

（4）操作　测量试样的横切面的长度和宽度，取几个点，记录最小数值，准至 0.05mm。

将试样置于夹具上，慢慢调节样品在中心轴上，开动仪器，记下负荷读数。测定和记录试样断裂时的负荷数值和拉力。软泡试样还需记录标线间的距离。对于硬泡试样建议拉力机的速度采用 5～10mm/min。软泡试样为 500mm/min。

同一试样至少测定 5 个不同部位的样品，取平均值。

（5）计算

$$\text{拉伸强度(MPa)} = F_m/(lh)$$

式中　F_m——最大拉力，N；

l——试样宽，mm；

h——试样厚度，mm。

$$\text{断裂伸长率}(\%) = [(L_1 - L_0)/L_0] \times 100$$

$$\text{永久变形}(\%) = [(L_2 - L_0)/L_0] \times 100$$

式中　L_0——标线间的距离，mm；

L_1——试样断裂时标线间距离，mm；

L_2——试样断裂 3min 后标线间距离，mm。

如果仪器以伸长计，则可得应力-应变曲线。

14.2.3 撕裂强度（GB/T 10808—1989）

撕裂强度主要适用于软泡，测定方法与拉伸强度相同，仅试样和计算方法不同。

（1）试样尺寸　见图 14-3。用样刀冲切试样时，沿纵向冲切作横向撕裂试样，沿横向冲切作纵向撕裂试样。试样直角口处应无裂缝及伤痕。试样数量纵横方向各不少于 5 个。

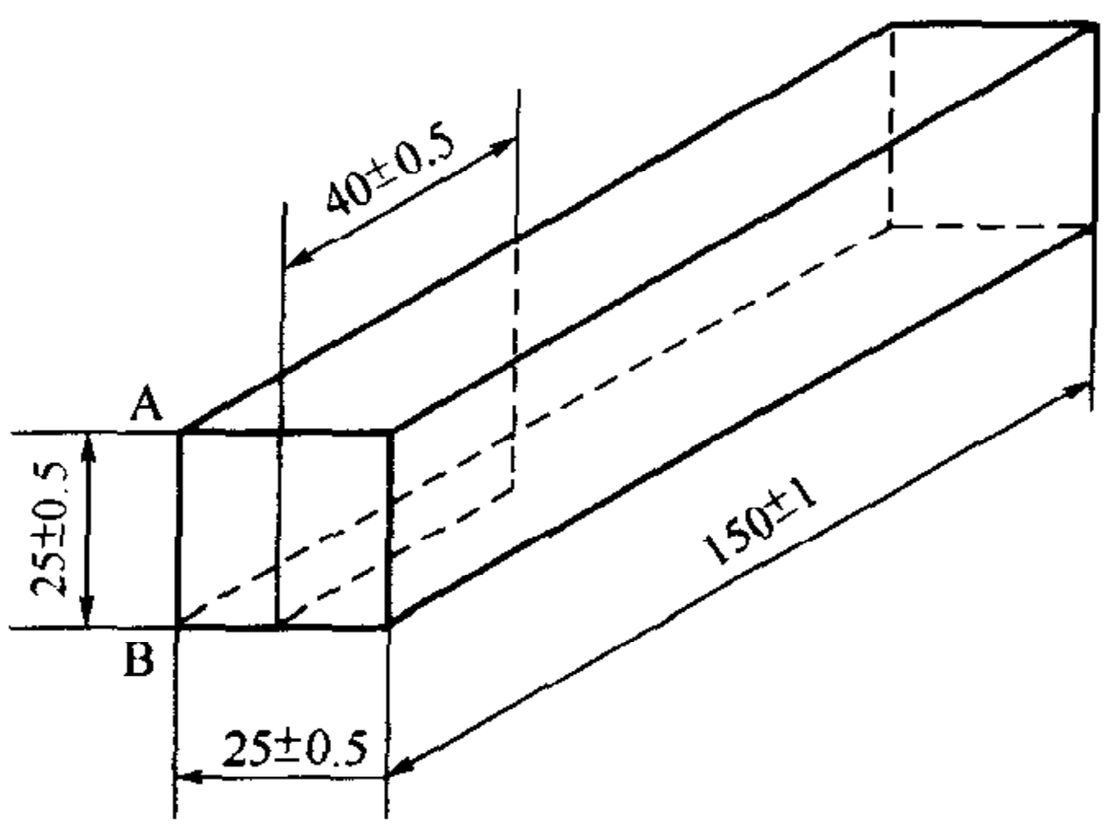


图 14-3　撕裂性能试样

（2）计算

$$撕裂强度(N/cm)=P/D$$

式中　P——试样破坏时最大负荷，N；

D——试样厚度，cm。

14.2.4 压缩性能

硬泡的压缩性能主要指压缩强度及其相对形变，常用压缩强度衡量硬泡的耐压性。软泡的压缩性能则包括压缩永久变形和压陷硬度。

14.2.4.1 压缩强度及相对形变

可参照 GB 8813—1988《硬质泡沫塑料压缩试验方法》测定。

（1）定义

相对形变　试样经压缩后，厚度的变化值除以试样初始厚度所得的商，以百分率表示。

压缩强度　在试样上施加压缩载荷至材料发生破坏或产生屈服现象时，单位面积材料所能承受的载荷。

（2）仪器　压缩试验机。

（3）试样　试样尺寸 50mm×50mm×50mm。圆形试样也可以使用。试样不得小于 5 个。试样上下两面互相平行，且与轴线垂直。各处高度相差不大于 0.1mm。对样品做记号时也不得影响试样的表面。

（4）操作　测量试样尺寸，准至 0.05mm，至少测三点，取平均值。将试样放在压板间，按规定速度施加压缩载荷。试样破坏后，记录载荷数。对于韧性材料，读取表针第一次停顿时的载荷。

如果怀疑样品有各向异性时，必须对尺寸完全一样的样品进行对照测试。

（5）计算

$$压缩强度(N/cm^2)=P/F$$

式中　P——破坏载荷，N；

F——试样截面积，cm^2。

$$相对形变(\%)=(X_m/h_0)\times 100$$

式中　X_m——达到最大压缩力时的位移，mm；

h_0——试样的初始厚度，mm。

压缩强度也可以用在一定变形下的压缩力来表示。例如压缩样品至 10%变形时的压缩力，在必要的时候也可以用压缩力-变形曲线来代替压缩强度，测定方法同上。仅需先测定好试样的厚度（最好以加一定载荷时，试样的厚度为起始厚度），然后将试样压缩至所需的形变，记录荷重。在坐标纸上作载荷-形变曲线。

14.2.4.2　压缩永久形变

可参照 GB/T 6669—1986《软泡压缩永久变形的测定》。

（1）原理　在规定的温度下，使泡沫材料在一定的时间内维持

恒定的变形，待试样回复一定时间后，观察形变对试样厚度的影响。用试样的初始厚度与最终厚度之差与试样初始厚度之比的百分率表示该材料的压缩永久变形。

（2）仪器　压缩装置：由两块大于试样尺寸的平板、定位件和夹具组成。测试过程中，两平板应互相平行和不变形。两平板间的距离可按所需的形变高度加以调节。

（3）试样　尺寸为 50mm×50mm×50mm。试样的顶面和底面应互相平行，相邻各边应互相垂直，每组 5 个。通常，测试的压缩方向应是产品实际使用时受压的方向。

（4）操作　测定试样的初始厚度。把试样置于压缩装置的两平板之间，压缩试样厚度的 50%或 75%，并维持此条件。在 15min 内，将已压好的试样置于 70℃的烘箱内并维持 22h。从烘箱内取出压缩装置，快速取出试样，放置于低导热物体的平面上。然后将试样放置于与状态调节同样的温度环境中 30min。测定试样的最终厚度。

（5）计算

$$压缩永久变形(\%)=[(d_0-d_r)/d_0]\times 100$$

式中　d_0——试样的初试厚度，mm；

d_r——试样的最终厚度，mm。

14.2.4.3　压陷硬度

压陷硬度可采用 GB/T 10807—1989 之方法测定。

（1）原理　压陷硬度指使用规定的试验仪器，采用规定的测试方法，使试样产生规定的压陷所需的力。对试样进行规定的压陷时，泡沫材料产生抗压陷力，该力与材料的性能有关，与仪器施加于试样的力大小相等、方向相反，记录该力值，即可测得压陷硬度。

（2）仪器　试验机：能在支撑板和压头间压陷试样，压头能以(100±20)/min 的速度垂直于支撑板匀速运动。

（3）试样　试样的顶面和底面应互相平行，边长为 380mm、厚度为 50mm。通常，测试的压陷方向应是产品实际使用时受力的

方向。

（4）操作　测定试样尺寸。把试样置于支撑板上，使试样中心位置位于压头中心。使压头缓缓下降，使压头以（100±20）/min的速度压试样，压入试样厚度的（70±2.5）%，再以同样速率卸除负载。重复加压、卸荷三次。立即压入试样厚度的（40±1）%，保持 30s，记录相应的力，即为压陷硬度指数。

14.2.5　弯曲性能

结构硬泡的弯曲性能可采用 GB/T 8812—1988《硬质泡沫塑料弯曲试验方法》测定。

（1）定义　试样置于两支点上，在支点中间施加负荷，使试样达到规定形变或断裂时的强度。

（2）试样　长度（120±1.2）mm，宽度（25±0.25）mm，厚度（20±0.20）mm（试验高度），至少 3 个。

（3）试验条件　弯曲压头条件如图 14-4 所示。

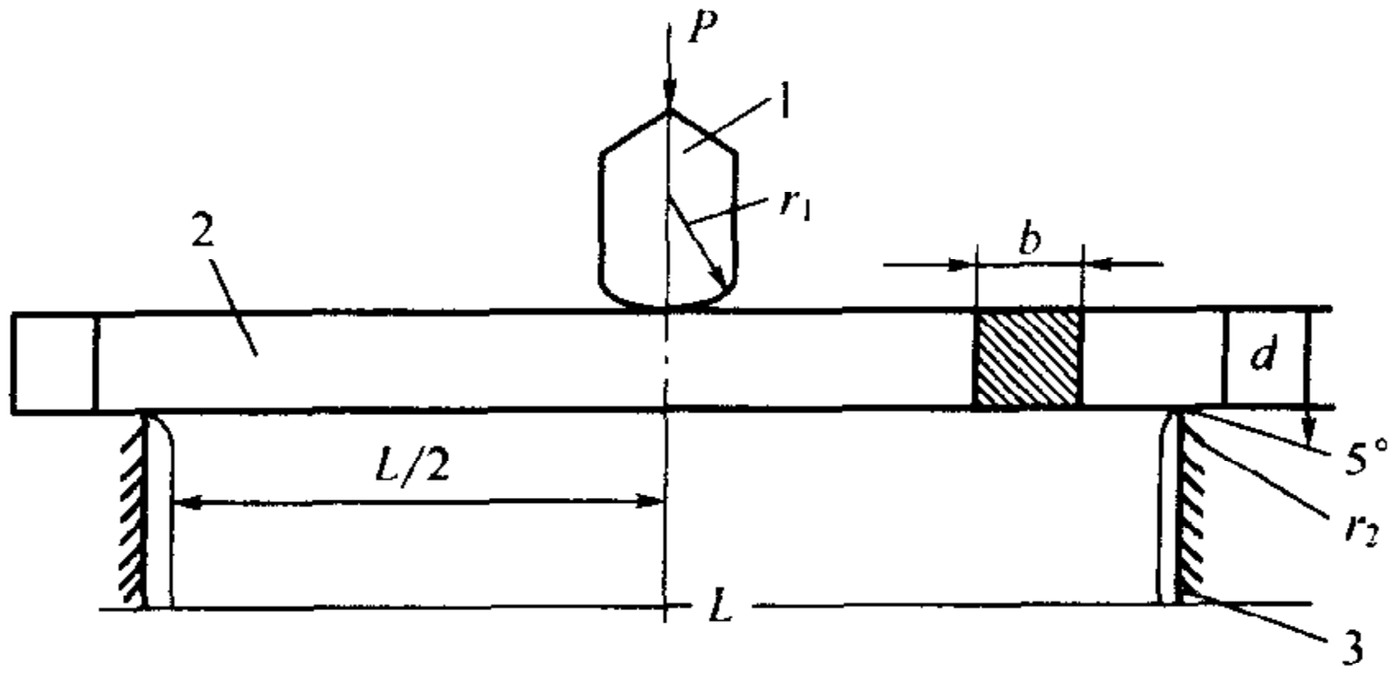


图 14-4　弯曲强度试样

1—压头；2—试样；3—支架

$$\text{试验跨度 } L=10d\pm0.5\text{mm}$$

式中　d——样品的厚度。

（4）操作　测量试样中间部位的宽度和厚度，准确至 0.05mm。厚度准确至 0.01mm。测量三点，取平均值。

将试样放在支架上，上压头与试样宽度的接触线垂直于试样长

度方向。试样断裂后记录载荷（非脆性材料读最大负荷）。

（5）弯曲强度计算

$$\text{弯曲强度(MPa)} = 0.015PL/(bd^2)$$

式中 P——最大载荷，N；

L——试样跨度，cm；

b——试样宽度，cm；

d——试样厚度，cm。

14.2.6 冲击强度

冲击强度是用来测量材料在高速冲击状态下的韧性或对断裂的抵抗能力。硬泡冲击强度的测定一般采用塑料的冲击强度试验方法，可参考国家颁布的 GB/T 11548—1989《硬质塑料板材耐冲击性能试验方法》。

（1）定义　用落锤法对硬质塑料板材在规定的冲击条件下，测定其产生 50%破坏所需的能量。

（2）仪器

落锤式冲击试验机　落锤由锤头和锤体组成，其重量为 1kg、2kg、3kg、4kg、5kg、6kg、7kg、8kg、9kg、10kg。锤头有 A、B、C 三种，可随需要更换。

试验夹具　由上下两块圆形环夹板组成，对应 A、B、C 三种锤头，其内径分别为（80±2.0）mm、（130±2.5）mm、（40±1.0）mm。

（3）试样　试样直径应比夹板内径至少大 40mm，每组 20 个。

（4）操作　调节落锤总重量，使能破坏 50%的试样。落锤高度在 0.3～1.4mm 之间。将落锤提升到适当的冲击高度，释放落锤，进行试验。取下试样，检查是否破坏。如第一个试样破坏，则降低落锤重量或高度一个增量；反之，则增加一个增量。同此步骤，试验 20 个试样，每个试样允许只冲击一次。

（5）计算

$$\text{中值破坏能量 } E(\text{J}) = 0.00981hW$$

式中　h——试验中得到的中值破坏高度或选定的恒高度，mm；

W——试验中得到的中值破坏重量或选定的落锤恒重量，kg。

14.2.7　回弹性能（GB/T 6670—1986）

（1）定义　钢球从一定高度自由落在试样上，钢球被弹回的距离和原高度的百分比。

（2）仪器　数字显示落球回弹仪：钢球直径 $16^{0}_{-0.15}$mm，质量 $16.7^{0}_{-0.5}$g。落球高度 460mm。

（3）试样　长方体 100mm×100mm×50mm，每组 3 个。

（4）操作　将一内径在 40mm 以上的有机玻璃管置于试样上，注意试样必须水平，管内插入刻度表。自指定高度将钢球通过有机玻璃管自由落下，观察回弹的距离并作计算。对每个试样做三次回弹，取其最大值。

（5）计算

$$回弹率(\%)=(H/H_0)\times 100$$

式中　H——钢球回弹高度，mm；

H_0——钢球落下高度，mm。

14.2.8　剪切强度

参照 GB/T 10007—1988《硬质泡沫塑料剪切强度试验方法》。

（1）原理　对粘接到金属支承架上的试样加剪切应力，记录力-形变曲线以测定剪切强度。

（2）仪器

试验机　可动夹头能以（1±0.5）mm/min 的速度沿试样纵轴方向移动。

金属支承架　由一块经过机械加工的低碳钢矩形板组成，机加工表面应与试样最大表面粘接并使金属支承架的两平板相互平行。连接器连接金属支承架与试验机夹头，其厚度应等于试样厚度。试验装置的尺寸及与试验机夹具连接方法见图 14-5。

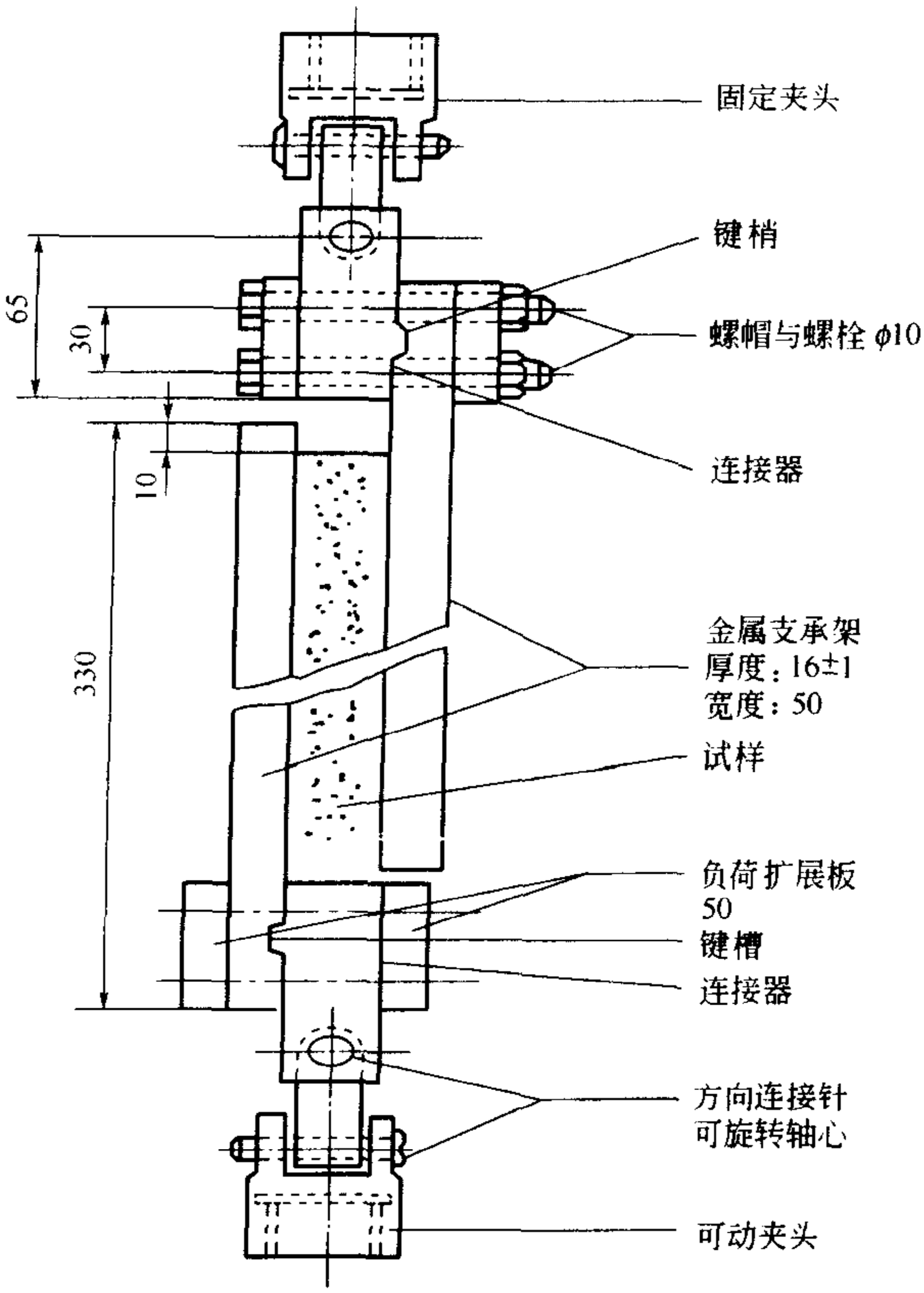


图 14-5　剪切强度试验装置图

黏合剂　黏合剂应有足够大的剪切强度和模量，以保证试验时最终破坏的是试样而不是黏合剂层。

(3) 试样　长度为 250_{-5}^{0} mm，宽度为 50_{-1}^{0} mm，厚度为(25±0.5)mm。

至少测试 5 个试样。若试样损坏前黏合剂已剥离，此数值应舍弃，另取样补做。

(4) 操作　把粘好试样的金属支承架连接到试验机夹具上，以(1±0.5)mm/min 的速度对试样施加剪切应力，速度偏差应不大

于 10%。

记录力-形变曲线。

若测力装置在上方，应从记录值中扣除一个金属支承架及附件的质量。

若测力装置在下方，应给记录值加上一个金属支承架及附件的重量。

(5) 计算

$$剪切强度(\mathrm{kPa}) = 1000F_m/(Lb)$$

$$剪切模量(\mathrm{kPa}) = 1000\delta\theta/(Lb)$$

式中 L——试样原始长度，mm；

b——试样原始宽度，mm；

F_m——施加于试样的最大作用力，N；

δ——试样厚度，mm；

θ——力-形变图中的直线斜率，N/mm。

14.2.9 开孔率与闭孔率

(1) 原理 测量一组具有不同的表面积/几何体积之比 γ 的试样的表面积 S 和几何体积 V_g；再根据波义耳-马略特定律（Boyle-Mariotte Law）测定试样不可透过体积 V_i；由此计算试样表观开孔体积分数 ω_γ。作曲线 $\omega_\gamma = f(\gamma)$，并向外推至 $\gamma=0$，即可求得试样校正开孔体积分数 ω_0 和校正闭孔体积分数 Ψ_0。

测定不可透过体积，主要有压力变化法和体积膨胀法。这两种方法均是利用标准体积块建立校正曲线，通过此曲线查出不可透过体积。本书仅简要介绍压力变化法，体积膨胀法详见国家标准 GB/T 10799—1989。

(2) 试样 长×宽×厚=40mm×30mm×20mm。每种样品至少需要三组试样，每组试样包括三个长方体（见图 14-6）。三组中每组试样须分别标明 γ_1、γ_2 和 γ_3。

(3) 仪器

如图 14-7 所示。

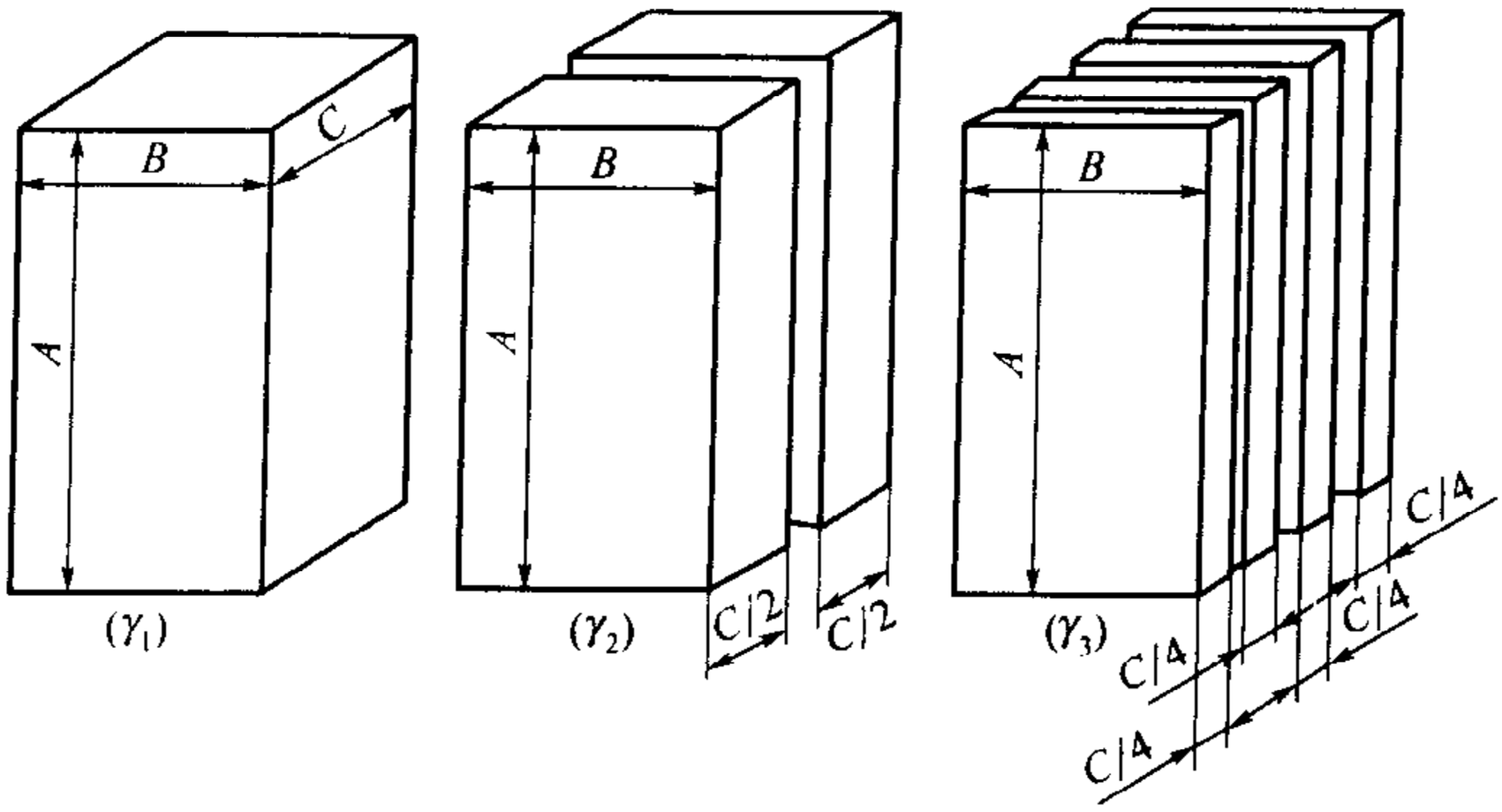


图 14-6　切割试样的方式

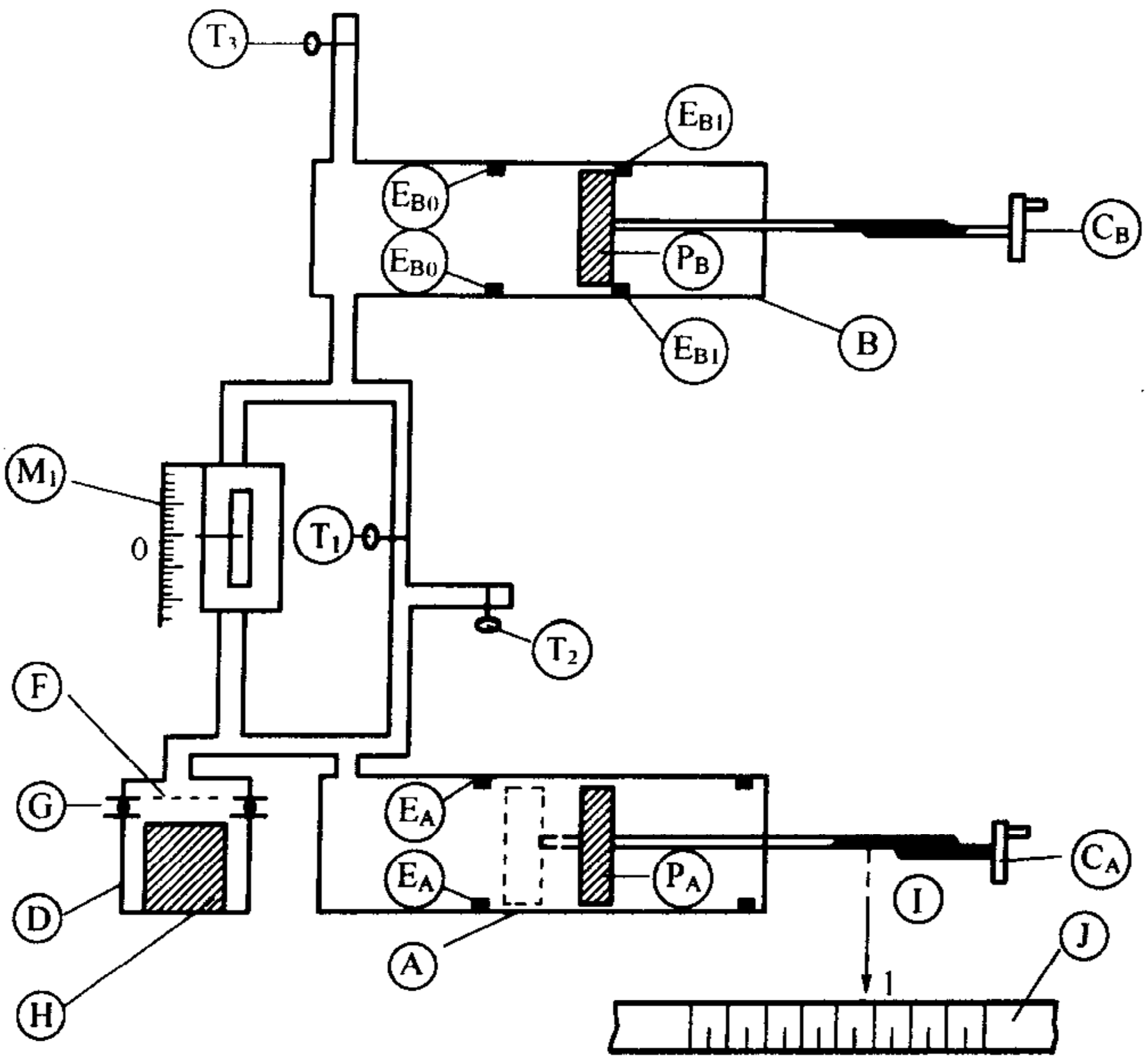


图 14-7　压力变化法仪器示意图

A—测量容器；B—降压容器；C_A，C_B—摇柄；D—试样室；E_A，E_B—活塞位移的终点；F—过滤器；G—气密连接件；H—试样；I—指示器；J—刻度尺；M_1—压差计；P_A，P_B—活塞；T_1，T_2，T_3—阀门

（4）操作

测量每个试样的线性尺寸，精确到 0.05mm。计算试样平均线性尺寸、表面积 S 和几何体积 V_g。

制备 6 个精度为 0.1cm^3、体积在 0～30cm^3 之间的标准体积块（如黄铜圆柱体）。将其分别放入试样室 D 内，调节活塞 P_A 至 $l=0$，调节活塞 P_B 至 E_{B0} 处。关闭阀门 T_3、T_2 和 T_1，移动活塞 P_B 到达 E_{B1} 止，调节活塞 P_A，使压差计 M_1 指示为零，得到活塞 P_A 的位置 l_A。以 V_C 为纵坐标、l_A 为横坐标作图，可得一条直线，该直线即为校正曲线。

用试样代替标准体积块进行试验，得到相应的 l_A 值。由 l_A 值查校正曲线，即可求得试样不可透过体积 V_i。

至少用三组具有不同 γ 值的试样，每组取三个试样，测定试样表观开孔体积分数 ω_γ，并作直线 $\omega_\gamma=f(\gamma)$，外推至 $\gamma=0$，即可求得校正开孔体积分数 ω_0。$\omega_\gamma=f(\gamma)$ 直线示意图如图 14-8 所示。

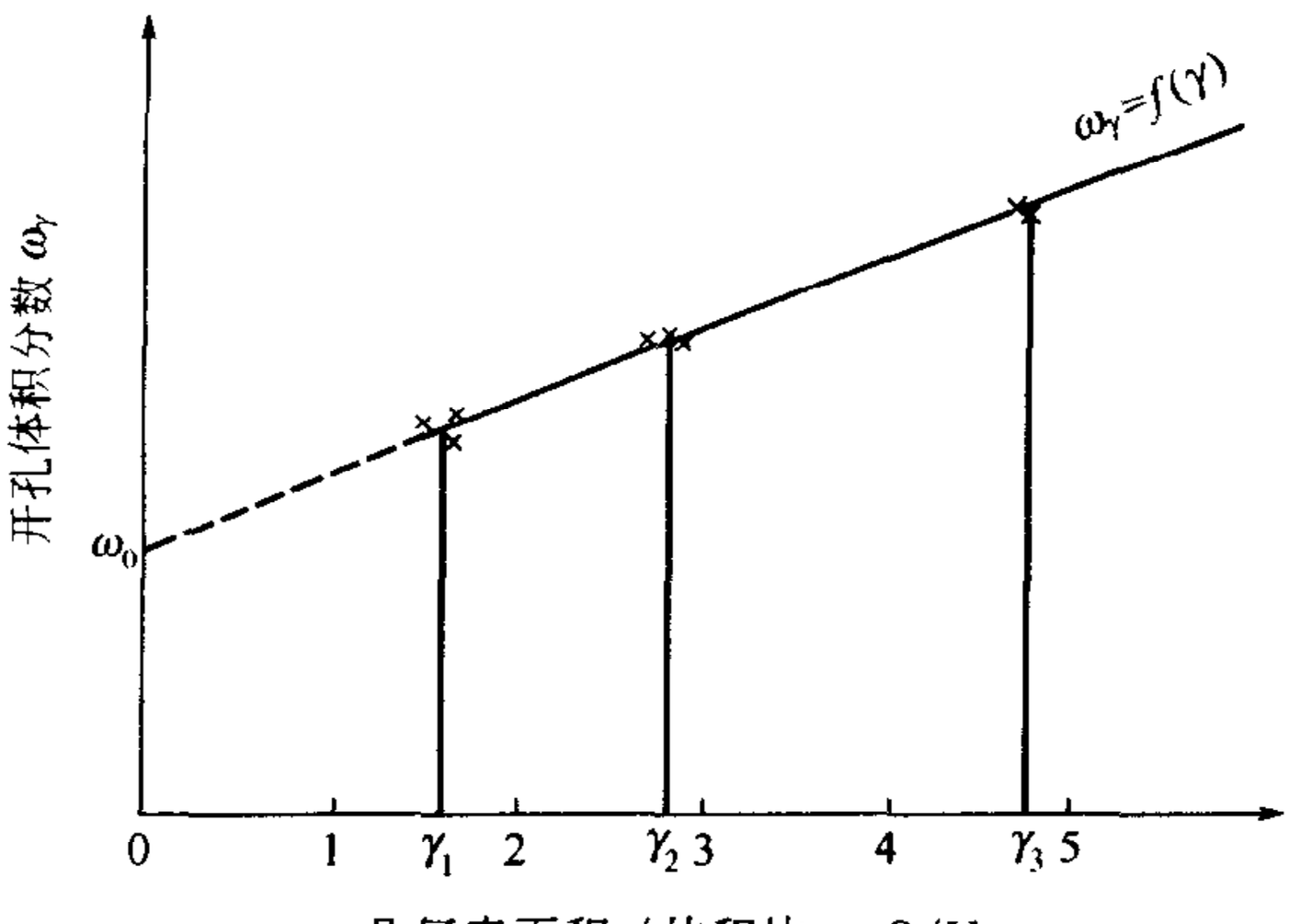


图 14-8　制样时被切泡孔校正曲线

（5）计算

表观开孔体积分数 $\omega_\gamma=[(V_g-V_i)/V_g]\times 100$

式中　V_g——试样几何体积，cm^3；

V_i——试样不可透过体积，cm^3。

校正开孔体积分数 ω_0：作直线 $\omega_\gamma = f(\gamma)$，并外推至 $\gamma=0$，即可求得校正开孔体积分数。

校正闭孔体积分数 $\Psi_0 = 100 - \omega_0$

14.2.10　热导率

参照 GB/T 3399—1982《塑料热导率试验方法　护热平板法》。

（1）定义　单位面积、单位厚度、温度相差 1℃时所在单位时间内通过的热量。

（2）试样　长 200mm、厚 30mm，或长 300mm、厚 50mm。试样均匀平整，无裂纹缺陷。

（3）试验仪器　平板热导仪。

（4）操作　试样置于干燥器中平衡 24h 后，将试样置于冷板和热板之间测量试样厚度，至少测四点，读至 0.05mm；调节并记录两板之间的温差，热板温度为 30～33℃，冷板温度为 20～23℃，两板之间温度差为（10±1）℃。

仪器平衡后，计量一定时间内通过试样有效传热面积的热量。在相同时间间隔内所传导的热量恒定之后，连续测定两次。测完之后，再测其厚度，取试验前后的厚度平均值。

（5）计算

$$热导率\ \lambda = (qd)/\Delta t$$

式中　q——通过试样有效传热面积的热流密度，W/m^2；

d——试样厚度，m；

Δt——冷、热板的平均温度差，K。

14.2.11　比热容

泡沫塑料的比热容测定一般在量热器中进行。可根据要求选用。

在量热器中放入已知比热容的物料，保持一定温度。然后加入温度确定的试样，测定混合液的温度。按下式求出试样的比热容。

$$\text{比热容}=\frac{(c_w m_w+E)(T_m-T_w)}{m_s(T_h-T_m)}$$

式中 c_w——对照物的比热容；

m_w——对照物的质量，kg；

T_w——对照物的温度，℃；

T_h——试样的温度，℃；

m_s——试样的质量，kg；

T_m——混合后的温度，℃；

E——量热计的热容量，kJ/℃。

也可将试样放入比热容和重量已知的胶囊中进行测定。

14.2.12 线膨胀系数（GB/T 1036—1989）

硬质泡沫塑料的线膨胀系数测定一般参照塑料的测试方法，不适用于测定软质泡沫塑料。

（1）定义 温度变化1℃时，试样的长度变化值与原始长度值之比。

（2）试样 长度为50～100mm的圆柱或角柱形试样。

（3）仪器 石英管立式膨胀计；千分表；恒温箱。

（4）试验条件 30～－30℃

（5）操作 测定室温下试样的长度。将试样装入膨胀计，使试样和石英内管处于同一轴线上。将膨胀计置于恒温箱中，在＋30～－30℃的温度范围内记录试样长度的变化。每一区间要待指针稳定后方可记录读数。

（6）计算

$$\text{线膨胀系数}=\Delta L/(L\Delta T)$$

式中 ΔL——试样尺寸变化，mm；

L——室温时试样的长度，mm；

ΔT——测定尺寸变化时的温差。

14.2.13 尺寸稳定性

参照 GB/T 8811—1988《硬质泡沫塑料尺寸稳定性试验方法》。

(1) 原理　将试样在规定的试验条件下放置一定的时间，并在标准环境下进行状态调节，测定其尺寸发生的变化。

(2) 仪器　恒温或恒温恒湿试验箱。

(3) 试样　长度为 (100±1)mm；宽度为 (100±1)mm；厚度为 (25±0.5)mm。

对选定的每种试验条件，每种样品至少测试 3 个试样。

(4) 操作　测量每个试样 3 个不同位置的长度、宽度及 5 个不同点的厚度。调节试验箱内温度、湿度至选定的试验条件，将试样水平置于箱内金属网或多孔板上，试样间隔至少 25mm，鼓风以保持空气循环。试样不能受加热元件的直接辐射。(20±1)h 后取出试样，进行 1h 状态调节，再将试样置于选定的试验条件下。总时间 (48±2)h 后，取出试样，进行 1h 状态调节。测量试样尺寸，并目测检查试样。如果需要，可将总时间延长为 7 天或 28 天。

(5) 计算

$$\varepsilon_L(\%) = [(L_t - L_0)/L_0] \times 100$$

$$\varepsilon_W(\%) = [(W_t - W_0)/W_0] \times 100$$

$$\varepsilon_T(\%) = [(T_t - T_0)/T_0] \times 100$$

式中　ε_L、ε_W、ε_T——分别为试样的长度、宽度及厚度的尺寸变化率，%；

L_0、W_0、T_0——分别为试样试验前的平均长度、宽度及厚度，mm；

L_t、W_t、T_t——分别为试样试验后的平均长度、宽度及厚度，mm。

14.2.14 吸水率

参照 GB/T 8810—1988《硬质泡沫塑料吸水率试验方法》。

泡沫塑料的吸水性对绝热性和电气性能有较大影响。块状泡沫

的吸水率常用单位体积内的吸水量表示。片状泡沫塑料以单位面积内的吸水量表示。

（1）试样　尺寸为 150mm×150mm×75mm。试验前在室温下在干燥器中干燥试样，每隔 12h 称重一次，直至连续两次称重重量之差不大于其平均值的 1%。

（2）操作　测定试样的长、宽、厚，并称其重量以及表面气泡的平均弦长。

将试样置于（23±2）℃的蒸馏水中，要完全浸入水内，共 96h；或将试样置于金属器皿中。先称好其重量，浸泡完毕后再称重。

（3）计算　将试样表面气泡部分的体积算出，得出真正的体积，然后按下式算出吸水率。

$$\text{吸水率(体积)}(\%)=[(m_3+V\times l)-(m_1+m_2)]\times l\times 100/V$$

或　$$\text{吸水率(面积)}(\%)=[(m_3+V\times l)-(m_1+m_2)]/A$$

式中　m_1——试样的质量，g；

m_2——金属器皿的质量，g；

m_3——浸泡后空器皿＋试样质量，g；

A——试样面积；

V——试样的校正体积；

l——水的相对密度，g/cm^3。

14.2.15　水蒸气透过性能

参照 QB/T 2411—1998《硬质泡沫塑料　水蒸气透过性能的测定》。

（1）定义

水蒸气透过量　在规定的温度、湿度和试样厚度的条件下，单位时间、单位面积内通过试样的水蒸气量，以 $\mu g/(m^2\cdot s)$ 表示。

水蒸气透过率　试样水蒸气透过量与试验时试样两侧的蒸气压力差之比值，以 $ng/(m^2\cdot s\cdot Pa)$ 表示。

水蒸气透过系数　单位厚度试样的水蒸气透过率，以 ng/

（m·s·Pa）表示。

（2）仪器　透湿杯（耐氯化钙腐蚀且不透水和水蒸气的圆柱形开口杯）和恒温恒湿设备。

（3）试样　试样呈圆柱形，其直径与所用透湿杯相吻合，试样厚度为25mm。试样不得少于5个。样品为各向异性时，试样平行面应与实际使用时水蒸气通过制品的方向垂直。

（4）操作　测量试样厚度。在透湿杯中加入不少于25g吸湿剂，将试样放入透湿杯，使试样底部与吸湿剂间距在10～20mm之间，试样顶面中央放限位器，沿限位器外周注入密封蜡，使试样与透湿杯之间完全密封无气泡。固化后，小心移去限位器，试样顶面露出轮廓鲜明的暴露面积。依次称量装有吸湿剂和试样的透湿杯，将透湿杯放入恒温恒湿设备中。24h后，将透湿杯从恒温恒湿设备中迅速取出，放入室温下干燥器内，停放（30±1）min。称量。称量后摇动透湿杯，使吸湿剂充分混合，然后再把透湿杯放回原恒温恒湿设备中。若试验和称量在同一环境中进行，可不必将透湿杯置于周转用干燥器中干燥。

每24h称重一次，直到连续两个24h周期称量变化相对误差在±2%内时结束试验。

（5）计算

$$水蒸气透过量[\mu g/(m^2 \cdot s)]=11.57\Delta m\times 10/A$$

$$水蒸气透过率[\mu g/(m^2 \cdot s \cdot Pa)]=水蒸气透过量/\Delta p$$

$$水蒸气透过系数[ng/(m \cdot s \cdot Pa)]=水蒸气透过率\times d$$

式中　Δm——取后连续两次24h周期内质量恒差的平均值，g；

A——试样暴露于湿侧面积，cm^2；

Δp——试样两表面间水蒸气压力差，kPa；

d——试样厚度，m。

14.2.16　平均泡孔尺寸

参照GB/T 12811—1991《硬质泡沫塑料平均泡孔尺寸试验方法》。

（1）原理　用切片器切割泡沫塑料试样成试片，其厚度不大于最小单个泡孔的尺寸。将试样放入带刻度的载片中，再经投影仪将其影像投影到屏幕上，在规定长度内，计数泡孔断面数目，由此数计算平均弦长，再将平均弦长换算为平均泡孔尺寸。

（2）仪器

切片器　能切割厚度为 0.1～0.4mm 试样的切片器。

载片　将两片 50mm×50mm 的载玻片沿一边用胶布粘接成活页状，中间放一张印有标准刻度（长度为 30mm）的透明塑料薄片。

投影仪。

（3）试样　采用机械切割方式，从样品待测部位切割 50mm×50mm 原厚的试样。

（4）操作　用切片器从试样切割面的一个面上切一试片，以较小的单个泡孔尺寸作为试样厚度。将试片放入载片中，将载片插入投影仪，使影像投影到屏幕上。从投影影像上计数 30mm 直线长度上的泡孔数目，将该泡孔数除直线长度，则得平均泡孔弦长 L。若试样长度小于 30mm，则在最大长度上计数泡孔数目。

当泡孔结构为各向异性时，则在三个正交方向上各切割一片试片，分别测定平均泡孔尺寸。

（5）计算

$$\text{平均泡孔尺寸(mm)} = L/0.616$$

式中　L——平均泡孔弦长，mm。

14.2.17　滚动磨损特性

参照 GB/T 12812—1991《硬质泡沫塑料滚动磨损试验方法》。

（1）原理　采用滚动机械装置测定硬质泡沫塑料因磨损和碰撞而造成的质量损耗。

（2）仪器　滚动机械装置；转数控制仪；网筛；栎木标准块（密度约 0.65g/cm^3，尺寸为（19±0.8）mm 的立方块）。

（3）试样　（25±1）mm 的立方块，每组为 12 块。

(4) 操作　用天平称量 12 块试样，记录总质量 m_1。将 12 块试样与 24 块标准块一同放入试验箱内，压紧箱盖，以（60±2）r/min 的速度旋转试验箱，转动（600±3）转，即停止转动。仔细地将箱内试样倒在 2.5 目的网筛上，以去掉浮尘和小颗粒，取出 12 块最大的试样，立即称量，记录总质量 m_2。

(5) 计算

$$质量损耗率(\%)=(m_1-m_2)\times 100/m_1$$

式中　m_1——原试样总质量，g；

m_2——试验后试样总质量，g。

14.2.18　耐化学药品性

将直径约 50mm、厚 3mm 的圆形样品或试样在标准化学药品中浸泡 7 天，用流水洗净试样，擦干。观察尺寸、重量的变化以及外观的变化，如光泽、形状、变色、膨胀、龟裂等的变化，并测定拉伸强度等物理机械性能进行比较。

标准试剂种类很多，可根据需要选择适当的试剂进行测试。下列试剂可供参考。

酸类　盐酸（10%）、浓盐酸（相对密度 1.19）、硝酸（10%）、硝酸（40%）、硝酸（相对密度 1.42）、硫酸（3%）、硫酸（30%）、浓硫酸（相对密度 1.84）、氢氟酸（40%）、铬酸（40%）、乙酸（5%）、乙酸（相对密度 1.05）、柠檬酸（10%）、辛酸、油酸等。

碱类　氢氧化钠（1%、10%、60%）、肥皂液（1%）、氨水（相对密度 0.90）、氨水（10%）、苯胺等。

盐类　碳酸钠（2%、20%）、次氯酸钠（4%～6%）。

有机溶剂　苯、四氯化碳、乙醚、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯、乙醇（95%、50%）、二氯乙烷、己烷、异辛烷、煤油、甲醇、矿物油、橄榄油、苯酚（5%）、甲苯等。

其它　水、过氧化氢（3%、28%）、变压器油等。

14.2.19 其他性能

14.2.19.1 燃烧性

测定泡沫塑料的燃烧性的方法很多，详见第 15 章。

14.2.19.2 耐温性

为了确保聚氨酯泡沫塑料的使用温度，必须了解该材料随温度上升而发生的形变，以及长期高温下其性能所发生的变化，这就要测定聚氨酯泡沫塑料的耐热性。泡沫塑料的应用范围很广，受热情况各不相同，可以根据其工作环境，设计和决定各种试验条件。最简单的是将试样在一定温度下，加热一定时间，然后观察试验前后样品的尺寸、体积和重量的变化。

观察泡沫塑料经过热老化后力学性能的变化也是一个常用的方法。通常以压缩性能和拉伸强度的变化来表示。热老化的条件可以根据需要选择。

14.2.19.3 耐寒性

为了观察泡沫塑料耐受低温的性能，可将试样置于不同温度的冷浴内保持一定时间，取出观察试样有无裂缝和破坏。冷浴可用干冰和液氮等。必要时还可以测定力学性能，以作对比。

14.2.19.4 耐气候性

泡沫塑料在大气作用下发生的变化可通过自然大气老化和室内模拟气候老化试验来测定。自然大气老化的目的，一是取得实测的老化数据，二是为制定合乎实际的人工老化试验方法提供依据。

(1) 自然大气老化　将试样置于暴晒台架上。暴晒架的暴露面为正南方向，并与水平面倾斜 30°～35°，暴露面下端距离基准面 75cm 以上，台架上备有日照计、照度计、温度计及湿度计等。测定试样的受光量及温度。暴晒时间至少一年以上。取一定时间间隔的暴晒数据进行比较。暴晒试验场可选湿热或亚湿带气候、温带标准气候、寒温带标准气候以及其它特殊要求的地区。

试样自暴晒架上取下之后，擦净样品上的灰尘和污垢，放在标准气候下调节 24～48h，观察试样表面的光泽、颜色、龟裂、斑

点、发黏、发硬、霉点、分层及尺寸变化等。测定物理机械性能和其它性能。

(2) 人工气候试验　这个试验的目的在于模拟对应的大气条件，以在短时间内预测大气老化结果。可在万能气候老化箱进行。

主要参考文献

1　晨光化工厂编著．《塑料测试》．北京：化学工业出版社，1973

2　“国内聚氨酯原料、制品及测试标准汇编”．江苏省化工研究所情报室，1991（内部发行）

3　美国试验与材料协会标准．ASTM　D2349—(80) Standards，Vol26-28

4　G. 厄特尔编著．《聚氨酯手册》．北京：中国石化出版社，1992

5　李绍雄，刘益军编著．《聚氨酯树脂及其应用》．北京：化学工业出版社，2002

6　李绍雄，刘益军．《聚氨酯胶粘剂》．北京：化学工业出版社，1998：392～417

7　《塑料标准大全》——塑料基础标准和通用方法．北京：中国标准出版社，1998

8　《化学工业标准大全》——塑料与塑料制品（上）（下）．北京：中国标准出版社，1995

9　《化学工业标准汇编》——5 橡胶物理和化学试验方法．北京：中国标准出版社，1987

10　沈德言．《红外光谱法在高分子研究中的应用》．北京：科学出版社，1982：118

11　俞晓薇，胡巧玲，傅晏彬等．聚氨酯工业．1997，(1)：44

12　吴美玉等．高分子学报．1998，(2)：149

13　毛志红等．分析化学．2000，(12)：1569

14　姜扬等．聚氨酯工业．1996，(3)：43

15　姜林．化学工程师．2003，(3)：25

16　胡冰等．聚氨酯工业．2002，(1)：41

第 15 章　燃烧和毒性

15.1　泡沫塑料的燃烧

塑料现在已经广泛应用于包装、建筑、电子仪器、飞机、船舶及车辆等部门。在这些应用中，材料的燃烧和燃烧后的烟毒性是一个必须引起人们重视的问题。

一切物质的燃烧都要在热、燃料、氧气的存在下才能发生，这三个条件称为燃烧的三要素。对于泡沫塑料来说，具备这三个条件就可以发生燃烧。其燃烧周期大致可分为五个阶段：热量积蓄、分解或降解与挥发、着火、热传递、蔓延。

燃烧的第一阶段，当外来热源的热量增加时，相应地会使泡沫塑料的热量增加。热量的增加速度将随着泡沫塑料的密度、热容量、热传导的不同而不同。一般来说，泡沫塑料的绝热性比较好，这就容易使它的温度迅速提高，热量积聚，从而很快地进入到燃烧的第二阶段。

在第二阶段，由于温度的急剧上升，使得泡沫体发生分解或降解与挥发，所得到的产物可能是可燃的，也可能是不燃的，可以是气体，也可以是聚合物分裂的液体及碳化了的碳素。能挥发的物质，在这个阶段不断地进行挥发。

在第三个阶段，如果有足够多的氧气存在，可燃性气体就会着火，燃烧就开始。燃烧所产生的热将成为第四阶段的热源。

燃烧的第四阶段为热传递，着火后产生的热量传递给邻近的泡沫塑料，使之重复前面几个阶段，燃烧向第五个阶段蔓延，继续燃烧，直至将泡沫塑料燃尽。各阶段之间的相互联系情况如图 15-1 所示。

由于泡沫塑料的单位体积重量相当小，而表面积大以及热导率

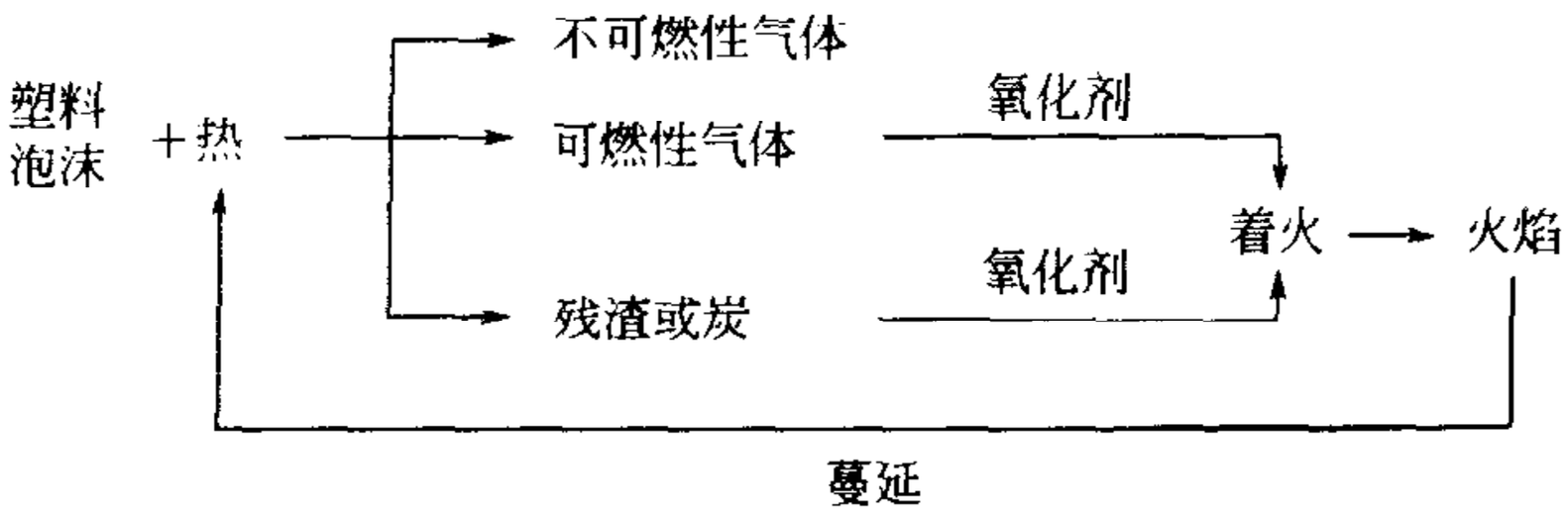


图 15-1　泡沫塑料的燃烧过程

低，所以极容易燃烧。同时它的燃烧性还取决于聚合物本身的热稳定性和它的热裂解产物的燃烧性。也就是说，聚合物的燃烧性能取决于分子的所有能量因子，其中最重要的能量因子是内聚能、键离解能和燃烧热。所谓内聚能就是从液态或固态物质中移去一个分子所需要的总能。内聚能低意味着该物质熔点低，容易挥发，这就有助于燃烧；极性基团与增加分子量会使内聚能增加，使之不容易燃烧。几种泡沫塑料的典型单元的内聚能列于表 15-1 中。

表 15-1　聚合物结构单元的摩尔内聚能

基　　团	内聚能/(kJ/mol)
烃(—CH_2—)	2.8
醚(—()—)	4.2
酯(—COO—)	12.1
芳环(—C_5H_4—)	16.3
酰胺(—CONH—)	35.6
氨基甲酸酯(—OCONH—)	36.6

键离解能是破坏化学键结构所需要的能量。几种聚合物结构单元的键离解能列于表 15-2 中。键离解能越高，越能阻止或阻延聚合物分子的降解或分裂，很明显，含有 C═C 或 C═O 结构的聚合物比含 C—C 与 C—O 结构单元的聚合物有较高的热稳定性，即不容易燃烧。但如果聚合物中含有 C—Br 与 C—Cl 的结构单元时，这种结构单元具有较低的键离解能，化学键容易破坏，离解出 Br 和 Cl，这就有助于终止燃烧，这样可提高聚合物的阻燃性。

表 15-2　聚合物结构单元的键离解能

键	键离解能/(kJ/mol)	键	键离解能/(kJ/mol)
C—N	205.1～251.2	O—H	422.8～460.5
C—C	230.2～293.0	C═C	418.6～523.3
C—O	293.0～314.0	C═O	594.1～694.9
N—H	351.6～406.0	C—Br	226.0
C—H	364.9～393.5	C—Cl	280.5

燃烧热是指燃烧过程中放出的热量。当一种燃烧聚合物放出的热量如果超出它着火所需要的能量时，这些能量就将扩散，火焰蔓延，继续燃烧；当少于着火所需要的能量时，火焰将熄灭，停止燃烧。泡沫塑料的几种结构单元的燃烧热列于表 15-3。

表 15-3　化学键的燃烧热

键型	放出热/(kJ/mol)	键型	放出热/(kJ/mol)
C≡C	850.6	C—H	220.6
C═C	509.9	C—O	62.8
C—C	221.4	C═O	0

除了以上几种影响聚合物燃烧性能的结构因素外，交联密度、芳环含量等也有一定的影响。

有机泡沫塑料几乎都能燃烧，当发生火灾时，有相当的危险性，主要表现以下几个方面。

(1) 泡沫塑料的热不稳定性　聚合物受热以后，化学链节被破坏而断裂，聚合物就被解聚，生成气体产物、聚合物残渣和碎片。在气体产物中，甲烷、乙烷、乙烯、甲醛、一氧化碳等都是可燃的，二氧化碳和卤化氢是不燃的。有时也可由于部分降解而产生液体产物，也可最后产生固体碳，随烟而逸逃。几种聚合物的气体分解产物见表 15-4。

泡沫塑料受热后分解的难易程度决定了它的着火的难易程度，热稳定的聚合物较热不稳定的聚合物不易着火，也不容易发生爆燃，反之则越容易发生火灾。

表 15-4　聚合物分解的气体产物

聚合物	分解产物
聚氯乙烯	HCl,CO,CO_2,CH_4,HCHO,CH_3CHO
聚氨酯	CO,CO_2,HCHO,CH_3CHO,酮
尿醛树脂	NH_3,CO,CO_2,HCHO,HCN,胺
酚醛树脂	CO,CO_2,HCHO,CH_3CHO,CH_4,丙酮,苯酚
聚甲基丙烯酸甲酯	CO,CO_2,HCHO,CH_3CHO,烃
聚酰胺	NH_3,CO,CO_2,烃羟基化合物
聚苯乙烯	CO,CO_2,HCHO,CH_3,CHO,苯乙烯,苯,烃
聚丙烯腈	NH_3,CH_4,HCN

(2) 着火的难易程度　泡沫塑料的挥发物或热分解物在一定温度和氧气浓度的条件下着火的难易程度也决定了火灾发生的难易程度。一般可用材料的闪点和着火点来表示。闪点和着火点的温度越高，表示材料的热稳定性越好，不容易很快就分解出气体产品，燃烧也就比较困难。几种物质的闪点和着火点见表 15-5 中。

表 15-5　不同物质的闪点和着火点

物　质	闪点/℃	着火点/℃
棉花	230～266	254
新闻纸	229	229
木材(白松)	260	260
聚乙烯	341	342
聚四氟乙烯	—	530
聚氯乙烯	391	454
氯乙烯-乙酸乙烯共聚物	320～340	453～557
偏氯乙烯	532	532
聚苯乙烯	345～360	488～496
苯乙烯-丙烯腈共聚物	366	454
聚酰胺	421	424
酚醛树脂(玻璃纤维层压)	520～540	571～580
聚醚型软质聚氨酯泡沫体	310	415

(3) 火焰的扩散　在一定的燃烧条件下，火焰峰移动速度的快慢也能影响火灾的危险程度。移动速度越快，越能将表面火焰迅速地传送到邻近的易燃物，进而形成爆燃，造成更大的危险。

（4）耐火持久性　这是一种泡沫塑料对火焰传送的阻力性能，耐火持久性越好，燃烧越不容易进行，泡沫塑料就越耐火。如果一种泡沫塑料曝露于火焰时，它能产生一种膨胀的表面层或强烈的炭化，这就比一种容易熔融的泡沫塑料更能阻止火焰的穿透，在火焰中就具有保护性能。

（5）燃料的提供性　燃料的提供性也是泡沫塑料燃烧所产生的热量的提供性。每单位重量泡沫塑料燃烧，产生热量多的容易引起爆燃，在实际燃烧中，燃烧物所产生的热量随物料暴露于燃烧表面面积和火焰扩散速度的程度而变化。

（6）烟密度　这是指燃烧物在一定燃烧条件下产生的烟对光与视线的遮蔽程度。在燃烧中产生的烟对人是十分危险的，由于浓烟遮蔽了人的视线，使人难于看到出口处而无法逃离燃烧着的建筑物，救火员也不容易看到着火处而进行灭火；同时，烟对眼睛、鼻、喉有刺激性，烟中含有的有毒气体、酸性成分或因缺氧而造成人员伤亡。

15.2　聚氨酯泡沫塑料燃烧及分解后的产物

聚氨酯泡沫塑料燃烧所产生的烟和燃烧生成物的组成，不仅随燃烧条件（如温度、空气供应量等）而异，而且还随着聚合物的化学结构（如多元醇、异氰酸酯、阻燃剂种类等）、物理性状（如密度、开孔率等）的不同而不同。

15.2.1　聚氨酯泡沫塑料的热分解

聚氨酯泡沫塑料的热分解主要有三种反应：

① 分子断裂为异氰酸酯和醇

$$RNHCOOR' \longrightarrow RNCO + R'OH$$

② 生成伯胺、烯烃和 CO_2

$$RNHCOOCH_2CH_2R' \longrightarrow RNH_2 + CH_2{=}CHR' + CO_2$$

③ 生成仲胺和 CO_2

$$RNHCOOR' \longrightarrow RNHR' + CO_2$$

硬质聚氨酯泡沫塑料，主要是由多元醇和多异氰酸酯反应而成，它以氨基甲酸酯基为主体。而软质聚氨酯泡沫体，当采用水作为发泡剂时，在聚合物中存在有大量的脲基，而脲的热分解可生成异氰酸酯和伯胺：

$$RNHCONHR' \longrightarrow RNCO + R'NH_2$$

这些热分解反应的起始温度随置换基的多少而异，不耐燃的聚醚型聚氨酯泡沫体通常在200℃左右就开始逸出挥发物，在200～250℃时，就有异氰酸酯、多元醇、氨和二氧化碳气体等分解出来。很多热分解产物可进一步分解。

15.2.2 软质聚氨酯泡沫塑料的热分解生成物

伍利（Woolley）研究了由聚酯或聚醚与甲苯二异氰酸酯制得的软质聚氨酯泡沫塑料在氮气流中进行热分解的情况，用气相色谱法、质谱分析法和微量元素分析法测定热分解生成物，结果这些泡沫体的热分解状况是一样的。在热分解初期（200～250℃），TDI成分迅速地以黄色的烟挥发出来，它的量相当于泡沫体重量的25%～26%，多元醇以残渣形式残存（图15-2）。

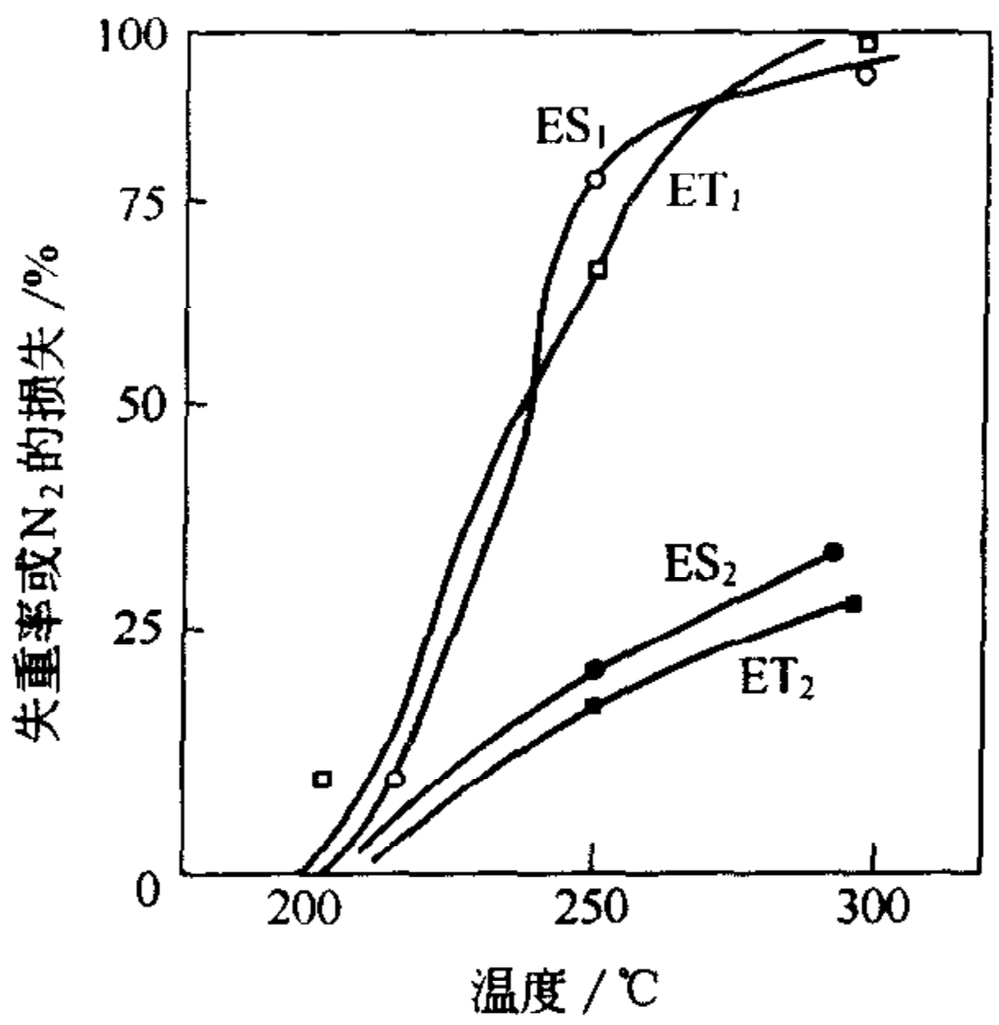


图15-2 聚氨酯软泡热分解时的失重率及N重量损失

聚醚型PU软泡：ET_1—N损失，ET_2—失重率；聚酯型PU软泡：ES_1—N损失，ES_2—失重率

黄色的烟以黄色针状结晶析出，该结晶在750℃时仍为稳定的化合物，在丙酮、苯、戊烷、四氯化碳、三氯乙烷、乙醇及水中不溶解。其含氮量为17%。从含氮量看出，这种结晶既不是TDI的三聚体，也不是聚碳化二亚胺，亦不是两者的混合物，结构尚不清楚。将这些黄色

针状物继续于氮气流中在800℃以上进行热分解，验出有乙腈、丙烯腈、吡啶、苯甲腈和氢氰酸。TDI挥发之后的残渣是多元醇组分，将这种残渣在更高的温度下进行热分解，便生成多种的分解生成物，主要有：乙烯、乙烷、甲醛、丙烯、环氧丙烷、丙酮、异丙醇等。

伍利将软质聚氨酯泡沫体在氮气流中于800～1000℃下进行热分解，生成物用气相色谱分析，验出氢氰酸、乙腈和氰化苯（表15-6）。

表15-6　软质聚氨酯泡沫塑料的热分解生成物（氮气中）

生成物	有毒气体生成量/μg					
	聚酯型聚氨酯泡沫10mg			聚醚型聚氨酯泡沫10mg		
	800℃	900℃	1000℃	800℃	900℃	1000℃
氢氰酸	39.8	286	619	55.1	243	522
乙腈	42.3	78.8	28.4	45.0	62.7	30.5
氰化苯	84.7	212	51.4	78.8	230	41.8

软质聚氨酯泡沫塑料的热分解机理比较复杂，至今还不甚清楚，但伍利提出了如下的热分解途径（图15-3）。

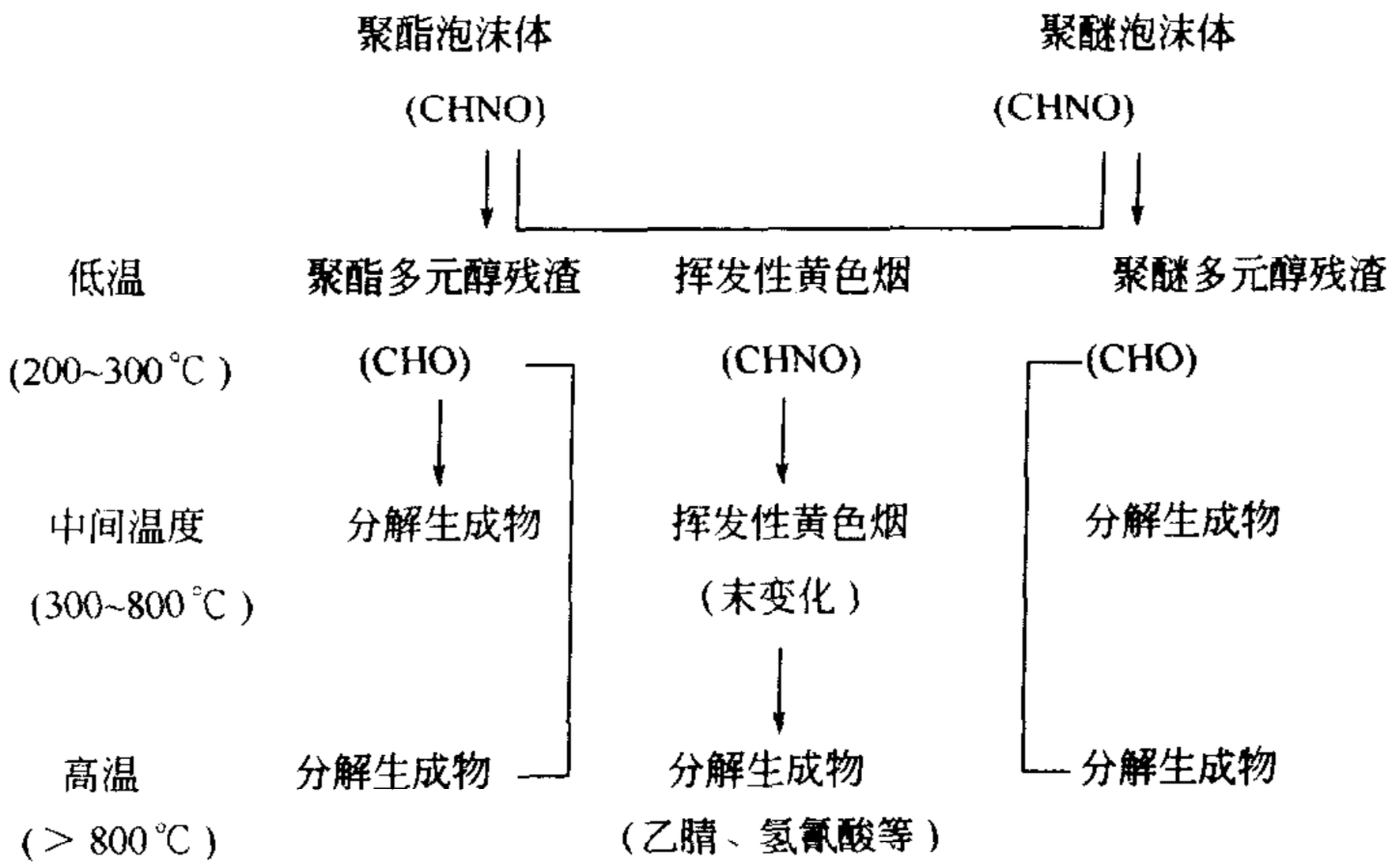


图15-3　软质聚氨酯泡沫体在200～1000℃下生成的分解物

15.2.3 硬质聚氨酯泡沫塑料的热分解生成物

硬质聚氨酯泡沫塑料的热分解生成物与所用的原料有关，特别是与多元醇的种类有关。要明确地说出它们的热分解的生成物是有困难的，只能举出一些例子来说明。如 TDI-聚酯系聚氨酯泡沫塑料，在空气中，700℃下自由燃烧或熏烧，生成的气体用红外光谱分析，其结果如表 15-7 所示。

表 15-7 TDI-聚酯系聚氨酯的燃烧气

空气供给量/(L/h)	燃烧气体产生量/(mg/g 试样)					
	CO_2	CO	HCN	CH_4	C_2H_4	C_2H_2
100	666	173	3.3	21	43	14
50	625	160	1.1	17	37	6.4

用多异氰酸酯（粗制 MDI）与聚醚或聚酯多元醇制备的硬质泡沫，在空气流中于 300～450℃下进行热分解，得到相当多的碳化物残渣；在氮气流中，则碳化物的生成甚少；在 400℃以下几乎全部发生热分解。若将这种泡沫体置于空气流中，以每小时 100℃的升温速度加热，分析它的挥发成分，在 300℃以下是一氧化碳、二氧化碳、羰基化合物（醛、酮、羧酸等）、胺类等。

若将 MDI 系列的硬质泡沫体，在不同的气氛中（氮气、6%氧气+94%氮气、空气），于 320～400℃下进行热分解，在挥发气体中验出有异氰酸酯、尿素、氢氰酸、卤化物、烯烃、二氧化碳、伯胺等。同时随气氛中的含氧量不同，分解温度不同，它的分解生成物也不一样。

从这些例子中可以看出硬质聚氨酯泡沫体热分解生成物的复杂性。泡沫体的种类不同，分解产物也不同；热分解的环境不同（即在不同的气氛中进行热分解），分解产物也不一样；同时，热分解的温度不同，得到的热分解产物也有区别，但气体的发生量与泡沫体的密度成比例关系。

15.2.4 燃烧气中的氰化氢

一切含氮的天然物质或合成材料，在燃烧时都有与它的含氮量相对应的氰化氢气体发生。但由于聚氨酯泡沫塑料的含氮量较低，一般仅为重量的5%～8%，所以在燃烧时，氰化氢的气体量也低（表15-8、表15-9）。

表15-8 含氮塑料燃烧生成氰化氢的浓度

含氮塑料品种	氰化氢浓度/(g/m^3)
三聚氰胺树脂(30%浆料)	35.67
尿醛树脂	62.22
AS树脂	14.93
聚丙烯腈	71.01
软质聚氨酯泡沫塑料	7.05
尼龙	41.48

注：650℃燃烧，在空气中，将1g试样燃烧后的情况换成$1m^3$中的浓度。

表15-9 含氮化合物燃烧生成物的组成分析

含氮化合物	试样量/mg	HCN/(g/g)	CO/(g/g)	CO_2/(g/g)	残渣/(g/g)
丙烯腈纤维	400	0.095(最小)	0.170	1.46	0.19
	2000	0.193(最大)	0.109	0.17	0.15
尼龙	400	0.070(最大)	0.38	1.42	0
	2000	0.026(最小)	0.150	0.29	0
羊毛	400	0.054(最大)	0.175	1.26	0.15
	2000	0.018(最小)	0.117	0.25	0.15
脲醛泡沫	400	0.015(最小)	0.041	1.35	0.10
	2000	0.042(最大)	0.068	0.40	0.18
聚氨酯硬泡	400	0.008	0.21	1.40	0.12
	1200	0.008	0.157	0.47	0.12
	2000	0.008	0.197	0.32	0.12
	2400	0.008	0.092	0.28	0.10

注：1. 在800℃空气中热分解或燃烧。

2. 试样量在400～2400mg间改变，采用气体色层分离法分析，用气体成分量/试样重量表示，氰化氢取最小和最大两点。

对聚氨酯泡沫塑料本身来说，所用异氰酸酯、发泡剂、阻燃剂等的类型不同，氰化氢的产生有很大的差异（表15-10）。

表 15-10　聚氨酯泡沫体氰化氢发生量

泡沫体类型	异氰酸酯种类	发泡剂种类	HCN 发生量/(mgHCN/g)
硬质，非阻燃	PAPI	CFC-11	14.1
硬质，非阻燃	PAPI	CO_2(水)	17.1
硬质，反应型，阻燃	PAPI 135	CFC-11	4.33
硬质，非反应型，阻燃	PAPI 135	CFC-11	8.01
硬质，非阻燃	TDI	CFC-11	0.48
硬质，非阻燃	粗 TDI	CFC-11	9.01
软质，非阻燃	TDI	CFC-11(水并用)	0.11
软质，非阻燃	TDI	CO_2(水)	0.50
异氰酸酯泡沫	PAPI 901	CFC-11	20.7

注：取样各 3g 于石英管中，500℃下 150mL/min 空气流中处理 1h，发生气用 2.5%KOH 溶液吸收，用吡啶-吡唑酮法进行分析。

从表 15-10 中可以看出：在硬质聚氨酯泡沫体方面，用水发泡的泡沫体比用 CFC-11 发泡的泡沫体 HCN 的发生量要稍多些，这是由于脲基所造成；当使用反应型或添加型的阻燃剂时，HCN 的发生量大大减少。按异氰酸酯的组成，看出 HCN 的发生量有如下倾向：

PAPI＞粗制 TDI≫TDI

对于软质泡沫体也有同样的倾向，特别是采用 CO_2＋CFC-11 发泡的 TDI 基泡沫，HCN 的发生量特别小（0.11mg/g），仅为泡沫体重量的万分之一，一般的硬质泡沫体也仅在 5%左右。所以可以说，聚氨酯泡沫塑料在燃烧时 HCN 的发生量是低的。至于说，改性的异氰脲酸酯泡沫体比一般硬质泡沫体有较多的 HCN 发生量，这是指在试验中完全分解的结果，而在实际火灾的条件下，异氰脲酸酯泡沫体在受火焰接触的表面形成坚实的多孔的炭化层，可以切断火焰，使高热不能进入泡沫体内部，所以 HCN 的实际发生量也是很少的。

从聚氨酯泡沫体的组成来看，在燃烧时，HCN 的发生与它的组分含氮量成比例关系。同时还与燃烧的环境有关，在氮气氛中燃烧 HCN 的发生量远远小于在空气中燃烧 HCN 的发生量（表 15-11）。

表 15-11　燃烧气氛对 HCN 发生的影响

试　　样	HCN 发生量/(mg/g)	
	空气中	氮气中
硬质聚氨酯泡沫体(PAPI 基)	11.5	0.23
聚氨酯改性异氰脲酸酯泡沫体	19.4	0.66
硬质聚氨酯泡沫体(TDI 基)	0.48	0.015
丙烯腈纤维	20.4	18.1

注：500℃燃烧，气流速度 150mL/min。

聚氨酯泡沫塑料的燃烧温度与 HCN 气体的发生量有直接的关系，对硬质 PAPI 基泡沫体而言，HCN 发生量最高的温度约为 500℃，在这温度以上，由于 HCN 将着火燃烧，就没有 HCN 气体，情况如图 15-4 所示。

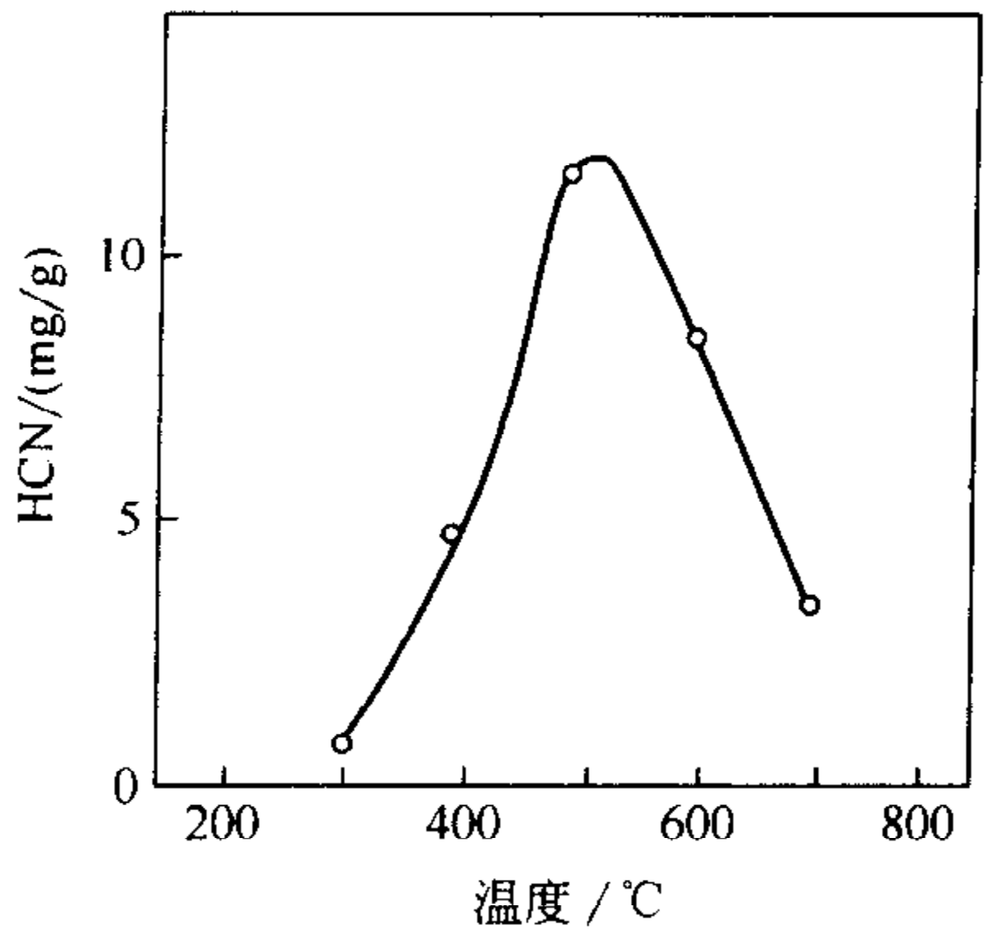


图 15-4　PU 硬泡分解温度和 HCN 发生量的关系（空气气氛）

15.2.5　一氧化碳等有害气体的释出速率

聚氨酯泡沫塑料燃烧时能释放出一氧化碳、氰化氢等有害气体。这些气体并非快速逸出，陶氏（Dow）化学公司曾做过这方面的研究工作。在特定装置内放一块尺寸为 100mm×150mm×25mm 泡沫样品，样品背面受热，热量为 1.0W/cm^2。用火焰点燃样品，火焰提供的热量为 0.18kW/min。然后，连续测定 CO、CO_2、NO_x、HCN、有机化合物放出量。测定了五种类型泡沫样品。表

15-12～表 15-16 列出试验结果。

表 15-12　块状聚氨酯软泡的燃烧产物

燃烧产物	气体释出总量/m^2			最大速率 单位/min·m^2	达到最大值 的时间/s
	3min 后	5min 后	10min 后		
CO/g	6.7	7.8	7.9	4.7	90
CO_2/g	1110	1115	1120	1500	43
NO_x/mg	4950	4970	4990	8150	26
HCN/mg	710	715	720	1960	25
有机物总量/g	<1	<1	<1	2.4	23

表 15-13　阻燃块状聚氨酯软泡的燃烧产物

燃烧产物	气体释出总量/m^2			最大速率 单位/min·m^2	达到最大值 的时间/s
	3min 后	5min 后	10min 后		
CO/g	31.8	40.0	42.2	21.2	91
CO_2/g	1050	1060	1070	1990	49
NO_x/mg	9990	10100	10200	15100	45
HCN/mg	3750	3770	3790	6670	18
HBr/g	7.0	8.6	10.3	8.6	75
有机物总量/g	10.2	10.4	11.0	17.3	42

表 15-14　高回弹聚氨酯泡沫的燃烧产物

燃烧产物	气体释出总量/m^2			最大速率 单位/min·m^2	达到最大值 的时间/s
	3min 后	5min 后	10min 后		
CO/g	9.4	13.7	14.7	7.2	127
CO_2/g	1840	1860	1870	2210	78
NO_x/mg	9220	9290	9320	9700	69
HCN/mg	714	734	740	1080	55
有机物总量/g	1.3	1.3	1.3	3.6	53

表 15-15　聚氨酯硬泡的燃烧产物

燃烧产物	气体释出总量/m^2			最大速率 单位/min·m^2	达到最大值 的时间/s
	3min 后	5min 后	10min 后		
CO/g	37.3	37.3	37.3	45.8	36
CO_2/g	703	715	744	805	17
NO_x/mg	4300	4380	4570	5070	13
HCN/mg	1100	1140	1200	1750	12
有机物总量/g	13.5	14.9	16.3	18.9	10

表 15-16　聚异氰脲酸酯泡沫的燃烧产物

燃烧产物	气体释出总量/m^2			最大速率 单位/$min \cdot m^2$	达到最大值 的时间/s
	3min 后	5min 后	10min 后		
CO/g	5.3	6.7	7.6	3.6	66
CO_2/g	128	145	172	273	23
NO_x/mg	994	1110	1300	2360	19
HCN/mg	365	390	438	704	18
有机物总量/g	3.0	3.9	5.3	5.2	16

表 15-12～表 15-16 结果说明，有害气体释出速率和放出热量与泡沫品种、有无阻燃剂等因素有关。

15.2.6　燃烧气的毒性

聚氨酯泡沫体燃烧或热分解时发生的主要气体成分为：二氧化碳、一氧化碳、氰化氢、甲醛等。这些气体对人体都有一定的生理影响。

二氧化碳在空气中的正常浓度为 0.025%～0.030%，在工作环境最大的允许浓度为 0.50%。当浓度在 0.09%～0.50%时，对人体没有明显影响；大于 0.50%，例如大于 1.8%时，感觉缺氧，需要换气；大于 5%时产生头痛、眩晕、出汗、呼吸困难，甚至不省人事；高于 12%时，可在数分钟内死亡。

重体力劳动、高压、低气压条件工作时，一氧化碳的最大允许浓度为 0.0025%；普通工作环境的最大允许浓度为 0.005%。一氧化碳浓度超过 0.02%出现头痛等明显的中毒症状，在 0.1%可引起死亡。

氰化氢是剧毒气体，工作环境的最大允许浓度为百万分之十。浓度超过 0.01%引起死亡，浓度越大，死亡越迅速。

甲醛是刺激性化合物，在空气中浓度为亿分之五至百万分之一时，就能感觉到；工作环境中的最大允许浓度为百万分之一。小于此浓度，眼、鼻、喉就感到刺激；大于十万分之一，可引起呼吸困难、咳嗽以及肺炎、气管炎等炎症。

以上各种燃烧气中的有毒气体成分对人体的影响是指单独存在时的情况，当两种或两种以上气体同时存在时，则症候要比单独存在时严重得多（表 15-17）。

表 15-17　在 HCN 和 CO 混合气中老鼠暴露 30min 的死亡率

CO 浓度	HCN 浓度	死亡率/%	CO 浓度	HCN 浓度	死亡率/%
3300	107	100	4400	44	75
3300	57	65	4400	38	45
3300	45	50	4400	30	40
3300	27	20	4400	21	30
3300	14	0	4400	12	20
4400	53	100			

注：CO 和 HCN 浓度单位为百万分之一（即 10^{-6}）。

与聚丙烯腈、尼龙等含氮聚合物相比，聚氨酯泡沫塑料的燃烧气毒性较低，也就是说在燃烧时它的燃烧气体相对于其它含氮聚合物是比较安全的。

15.2.7　聚氨酯泡沫塑料的燃烧发烟性

所谓烟是指各种燃烧生成物中微粒的液体或固体分散悬浮于空气内的东西，即为空气溶胶，与燃烧气共存。但严格地说，燃烧气和烟是不一样的。在火灾中，由于燃烧材料在燃烧中形成的浓烟而使人们找不到躲避口而发生被烟中的有毒气体中毒而致死，因此烟有相当的危害性。对于聚氨酯泡沫塑料燃烧的发烟情况，根据它的品种、密度、有无阻燃剂等的不同而不同。通常用试验方法来测定泡沫体烟雾发生情况。

聚氨酯泡沫塑料燃烧时的发烟程度用烟密度表示。烟密度有粒数浓度（粒/m^3）、重量浓度（mg/m^3）和光学浓度等表示法。其中，与火灾时安全通道可见距离直接相关的是光学浓度。

在光学浓度中，比较常见的有减光系数 C_S、比光密度 D_S 和发烟系数 SOI 三种表示方法。现分别说明之。

根据朗伯-比尔定律，光强度间的关系式如下。由此式，就能理解减光系数的意义了。

$$I = I_o e^{-C_S L}$$

式中 I_o——无烟时的光强度；

I——有烟时的光强度；

L——光源至受光面之间距离；

C_S——减光系数，无烟时为 0。

上式也可表示为：

$$C_S = (1/L)\ln(I_o/I)$$

因为光源至受光面距离 L 常以 m 为单位表示之，所以 C_S 实际上是每米的减光系数。

在烟浓度用 C_S 表示时，透过烟的可见距离 S(m) 大约等于 $2.7/C_S$。在火灾情况下，对建筑物内部通道熟悉的人，减光系数的允许临界值为 1.0 以下，对于内部不熟悉者，则应在 0.2 以下。

所谓比光密度系指在从单位面积试样所产生的烟扩散在单位容积烟箱内时，单位光路长度的光密度，计算式是：

$$D_S = [V/(AL)]D = [V/(AL)]\log(I/I_o)$$

式中 V——密闭容器的体积；

A——暴露在火焰中的试样表面积；

D——光密度；

L——光路长度。

材料的发烟也可以用发烟系数（SOI）来表示：

$$SOI = D_m R/(100 t_c)$$

式中 D_m——比光密度 D_S 的最大值；

R——D_S-t 曲线的平均增加速度；

t_c——D_S 值达到 16 时的时间。

D_S 等于 16 是肉眼可以透视的临界比光密度。它相当于透光率为 75%。

发烟系数 SOI 的数值在 5～10 范围内，对透视几乎没有影响；在 10～30 范围内，则有相当障碍；在 30 以上时，就有明显影响了。

由试验得到：软质聚氨酯泡沫比乳胶泡沫或聚氯乙烯泡沫发烟少。添加阻燃剂（含氯磷酸酯）的软质聚氨酯泡沫体的发烟比没有

添加的大，但都比胶乳泡沫体小。几种软质聚氨酯泡沫体的发烟性见表 15-18。

表 15-18　软质聚氨酯泡沫体的发烟性

软质聚氨酯泡沫体		TDI-聚醚基热熟化软泡	TDI-聚醚基热熟化软泡	TDI/MDI-聚醚冷熟化软泡
阻燃剂		无	含氯磷酸酯	无
泡沫体密度/(kg/m^3)		30	37	40
NBS 烟雾密度室试验：				
t_c/min	F	4.40	0.35	2.10
	N	0.42	0.36	0.62
D_m	F	20.0	100.0	20.0
	N	168.0	170.0	253.0
R/min^{-1}	F	5.3	49.0	7.9
	N	20.0	32.0	39.0
SOI	F	0.24	140.0	0.75
	N	80.0	151.0	159.0

注：F—有焰暴露，辐射热+气体火焰；N—无焰暴露，只有辐射热。

加斯基尔（Gaskill）提出了用 MSOI（SOI 总和）的方法来表示材料在火灾情况下的发烟状况，所谓 MSOI 是接近实际火灾条件下，由各种因素造成的 SOI 的总和，即

$$MSOI=\sum(SOI_i)$$

MSOI 值越大表示发烟情况越严重，反之，则发烟少。几种木材和塑料的 MSOI 值示于表 15-19。从中可看出聚氨酯是属于发烟少的种类。

表 15-19　几种木材和塑料的 MSOI 值

材　　料	MSOI	材　　料	MSOI
硬木板	34	聚氯乙烯(有填充物)	3644
橡树	45	聚氯乙烯(无填充物)	1967
美洲杉	45	聚酰胺	约 2
三合板	38	氯丁橡胶	约 2500
白橡	106	乙丙橡胶	2400
塑料:甲基丙烯酸树脂	689	硅橡胶	215
聚乙烯	83	聚碳酸酯	1150
聚苯乙烯	2573	聚氨酯(TDI-聚醚)	96
酚醛树脂帆布层压物	332	聚氨酯(TDI-聚酯)	61

聚氨酯泡沫塑料燃烧时的烟密度与配方、即所用原料有关。一般说来，阻燃型泡沫烟密度较大。笔者曾就九种阻燃剂，对若干组配方硬泡进行研究。阻燃剂有反应型及添加型，有含磷化合物与含卤化合物，含磷阻燃剂中有磷酸酯型及分子中含磷-碳键的化合物。实验数据表明，这些阻燃剂都使硬泡烟密度增大。另外，发现含磷阻燃剂增烟作用较含卤化合物强，即，泡沫中每增加1%磷造成烟密度增加程度远较增加1%卤素为大。还发现，某些无机阻燃剂也具有较强的增烟作用。无阻燃剂的聚异氰脲酸酯硬泡的烟密度很低。

聚氨酯泡沫塑料的密度和发烟之间也有一定的关系，密度大时，发烟量也大，到达最大烟浓度的时间也长，其原因是由于碳化物的生成而形成保护膜所造成（表15-20）。

表15-20　泡沫体密度对发烟性的影响

密度/(kg/m³)	30.4	64.4	125	470	1200
最小透光率①/%	34	25	5	14	5
达到最小透光率时间/s	19	63	110	80	80
重量损失/%	94	84	82	84	82

① 透光率 $T=(I/I_0)\times 100$。

通过以上的简单介绍，对聚氨酯泡沫塑料燃烧的发烟情况初步有个概念，即该品种与其它的含氮天然物或合成材料相比，发烟情况是较低的。但是由于聚氨酯本身的品种复杂，添加剂也繁多，发烟情况的差别也很大，加之试验方法、实验装置的不同，数值上也有很大出入。

聚氨酯泡沫塑料的燃烧发烟研究还在不断进行中，预期今后将提高到一个新水平。

15.3　泡沫塑料燃烧性能的测试方法

在研究、开发聚合物阻燃材料时，燃烧性试验是评价阻燃效果的极重要手段。人们希望，这种试验最好能使实际火灾所生效果再现，但这是办不到的，因为产生实际火灾的因素错综复杂，即使用

模拟火灾所得的试验结果，也不可能认为对各种火灾都适用。

因此，所谓聚合物的燃烧性试验，都是在有限的条件下对材料及其制品的相对阻燃性进行评价的试验。也就是说，采用标准规定的试验方法所得的燃烧性试验结果，只能说明供试材料及其制品在可控的实验条件下对热或火焰的反应特性，而不能用来说明或估价在实际火灾条件下的着火危险性和燃烧程度。

聚合物燃烧试验方法很多，试验的目的是从各个角度来评定它的燃烧特性，包括是否容易着火，着火后是否延燃，以及是否冒烟和释放有毒气体等。若按测定燃烧因素或特性来分类，可归纳成表15-21。

表 15-21　燃烧试验方法的分类

试验类别	试　验　内　容
着火性	闪点、自燃点、氧指数等
表面燃烧性	火焰传播速度、炭化长度等
延燃性	燃烧时间、残焰或残烬时间等
发烟性	发烟量、发烟速度等
毒性	燃烧生成气体分析、动物试验等

此外，还有测定燃烧热、温度升高等试验方法。

上述试验方法，相当一部分只适用于材料的研究开发阶段。制品一旦进入市场，成为商品后，为使用安全起见而制定的一些规定、规范，它们就具有法律效力。就试验内容而言，这些规定规范所涉及的方法，还在表15-21所示范围，但试验项目不可能那样繁多。

以下就适用于聚氨酯泡沫塑料的主要的燃烧性试验方法作一介绍。

15.3.1　水平燃烧法和垂直燃烧法

水平燃烧法：将试样水平放置，用小火焰火源点燃，然后撤离火源，观察泡沫的燃烧范围、燃烧时间、燃烧现象，对其水平燃烧性能进行评价分级。该方法适用于燃烧比较缓慢的试样。若试样在施加

的火焰上卷缩而不着火时，该材料便不适合用本试验方法来评定。

垂直燃烧法是将试样垂直放置测定其垂直燃烧性能。该方法适合于按水平燃烧法试验时燃烧范围不大、自熄性的泡沫材料。

许多国家针对这两种燃烧法制定了测定聚合材料燃烧特性的标准，有些标准内容基本一致，现就部分标准作一介绍。

15.3.1.1　GB/T 8332—1987 泡沫塑料燃烧性能试验方法——水平燃烧法

该标准等效采用 ISO 3582—2003“软质泡沫聚合材料在小火焰下小试样水平燃烧特性的实验室评估”。

装置　如图 15-5 所示。

试验箱尺寸　600mm×300mm×760mm，试样放在金属网上。

试样尺寸　150mm×50mm×13mm，每组 10 个。

火源　本生灯。

燃气　纯度 95%以上的天然气或丙烷。

评定　以燃烧时间、燃烧范围、燃烧速率和质量损失百分率（如需要）加以评定。

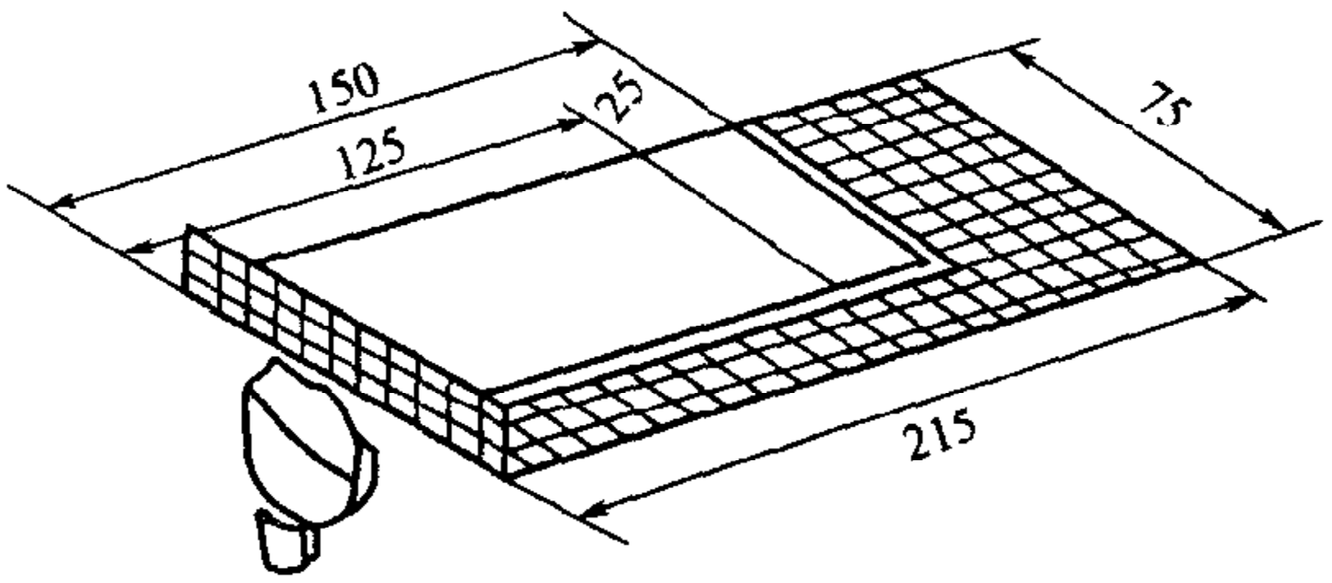


图 15-5　GB 8332—1987 水平燃烧法试验装置示意图

15.3.1.2　ISO 9772—2001 泡沫塑料在小火焰下小试样水平燃烧性能的试验方法

试样尺寸　长（150±10）mm，宽（50±1）mm，厚（13±1）mm，至少 10 个。在长、宽构成的平面上距一端 25、60、125mm 处划上标线。

火源　本生灯，火焰高度 38mm。

热源　纯度为98%的甲烷，热值为（37±1）MJ/m^3。

试验条件　水平燃烧，供火时间为60s。

评定　4/5的试样燃烧时间小于2s，燃烧长度小于60mm，滴落物未引燃棉花为HF-1级；4/5的试样燃烧时间小于2s，燃烧长度小于60mm，滴落物引燃棉花为HF-2级；燃烧速度为40mm/min，燃烧长度大于60mm为HBF级。

ASTM D4986—2003“微孔材料水平燃烧特性的试验方法”主要用于测定密度小于250kg/m^3的泡沫材料的水平燃烧特性，技术上等效于ISO 9772。

15.3.1.3　ASTM D635—2003自撑塑料在水平状态下的燃烧范围、燃烧时间及燃烧速率的试验方法

这是美国试验与材料协会（American Society for Test and Materials）标准。该标准的具体内容是：

将试样水平放置在金属网上，两端预先划好两条线，线间距为10cm。用本生灯的蓝色火焰与试样一端呈45°接触60s，测定它的燃烧长度、炭化长度以及燃烧时间，计算出燃烧速度，从而判断它的燃烧等级。试验装置及试样和火焰的要求如图15-6所示。当燃烧不超过第一条线时，材料为不燃；燃烧在两条线之间，材料为自熄性；燃烧超过第二条线时，材料为可燃。

由于试验在一定角度下进行，重复性较差。

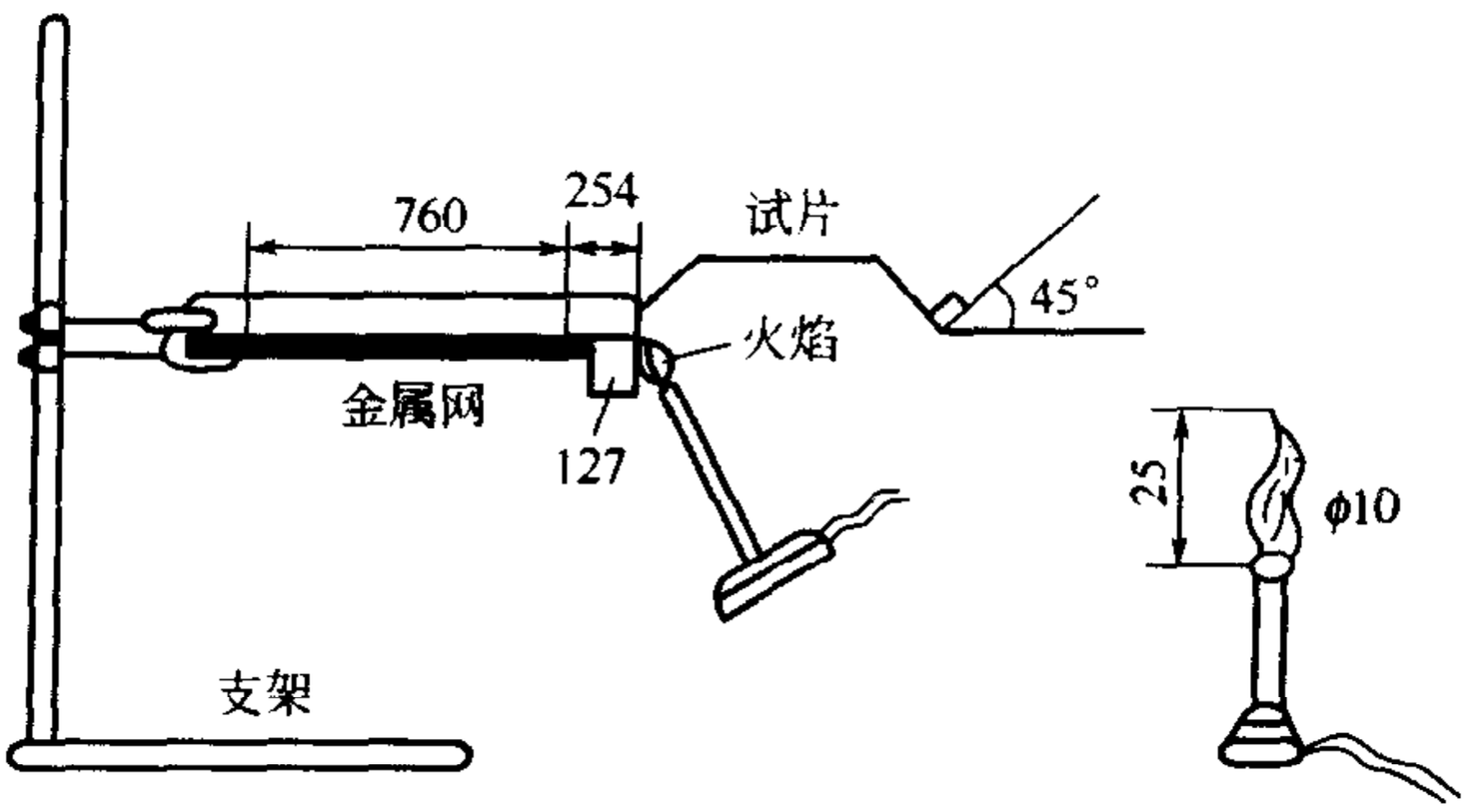


图15-6　ASTM D635水平燃烧试验装置

15.3.1.4　JISA 9514 硬质聚氨酯泡沫塑料保温材料燃烧试验

这是日本的试验标准。

试样尺寸　150mm×50mm×13mm，5 个。

火源　本生灯，火焰高 38mm。

热源与试验条件　丙烷气，水平燃烧，供火时间为 60s。

评定　5 个试样燃烧总时间在 120s 以下，且燃烧长度在 60mm 以下为合格。

15.3.1.5　GB/T8333—1987 硬泡沫塑料燃烧性能试验方法——垂直燃烧法

装置　尺寸为 57mm×64mm×305mm 方形筒体，垂直放置试样。

试样　长方体，高 250mm，长和宽均为 20mm，每组 6 个。

火源　本生灯。

燃气　纯度 95%以上的天然气或丙烷。

评定项目　燃烧时间、火焰高度与试样残留质量百分数。

国家标准 GB/T 10800—1989《建筑物隔热用硬质聚氨酯泡沫塑料》规定：硬泡的阻燃性能分成三级，阻燃Ⅰ级为以GB/T 8333—1987 垂直燃烧法测试，垂直燃烧时间必须少于 30s，距离少于 250mm；阻燃Ⅱ级以 GB 8332—1987 水平燃烧法测试，燃烧时间在 90s 以内，距离在 50mm；对非阻燃型硬泡，则无燃烧时间与距离方面的要求。

ASTM D3014—1999 硬质泡沫塑料垂直燃烧时的火焰高度、燃烧时间和重量损失的测试方法，与我国 GB/T 8333 基本一致。

15.3.1.6　UL-94 试验法

这是美国保险业实验室（UL）所建立的方法。该机构以制订安全标准而闻名于世，是世界上最早建立的一个安全试验机构，具有很高的权威性。

UL-94 本身有两个方法，即水平法和垂直法。缓慢燃烧塑料用水平法，自熄性塑料用垂直法。以垂直法为例，它的装置如图 15-7 所示。

方法为：将 15.2cm×1.3cm 的试样垂直放置，火焰与试样接触 10s 后，测定它的火焰持续时间，一般持续时间为 25s 以下，最高为 30s。在测试期间无可燃性液体物质滴下的为Ⅰ类自熄塑料（SE-1），有可燃烧性液体物质滴下的为Ⅱ类自熄塑料（SE-Ⅱ）。

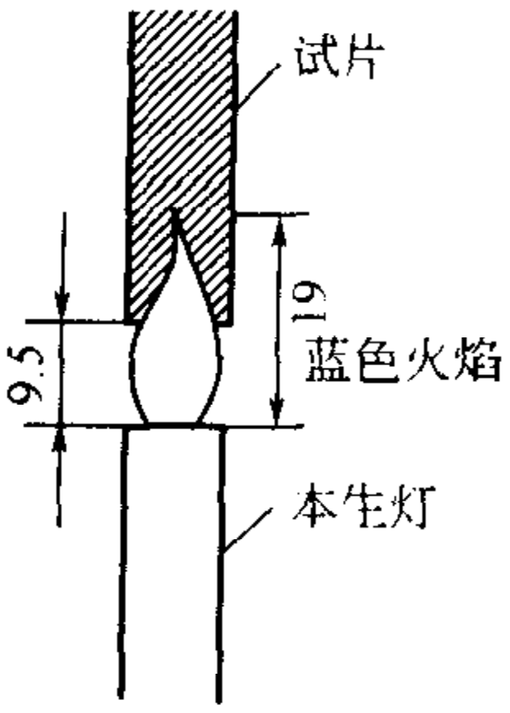


图 15-7　UL-94 垂直法试验装置

15.3.1.7　日本铁运第 81 号燃烧性试验方法

这是日本铁道车辆用材料的燃烧性试验方法。

装置　见图 15-8。

试样　257mm×182mm，3 块。

热源　酒精灯，置于试样中心下方 25.4mm 处。

评定要点　根据火焰、烟、火势、残焰、炭化及变形情况分为五级，即不燃级、极难燃级、难燃级、缓燃级和可燃级。

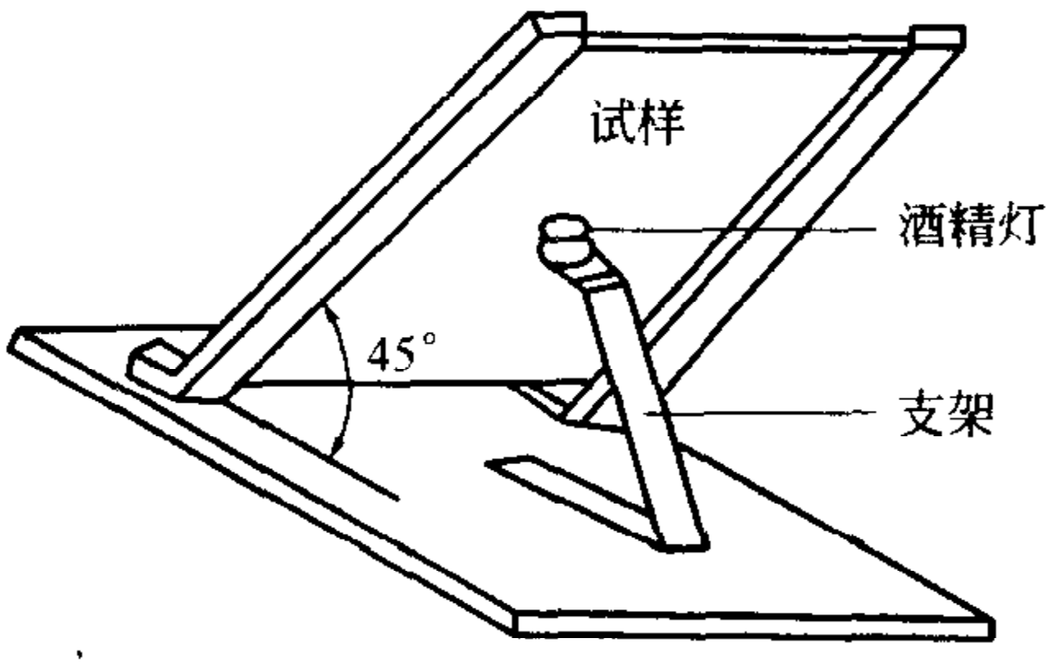


图 15-8　铁运第 81 号试验装置

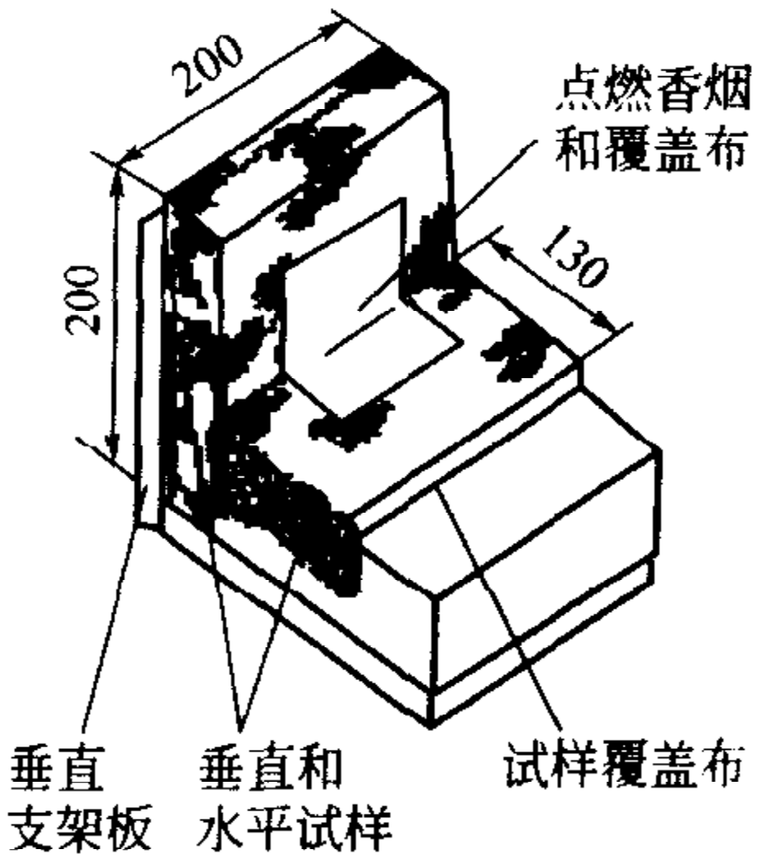


图 15-9　117D 试验装置

15.3.1.8　美国加州 117D 法

这是美国加利佛尼亚州提出的用于测定聚氨酯泡沫塑料及泡沫橡胶等材料的水平香烟熏烧试验方法。美国许多地方要求用于家具的聚氨酯泡沫塑料通过此试验。

试样　垂直和水平泡沫椅垫各一件，应测定 3 套试件。垂直椅

垫尺寸为 184.2mm × 203.2mm × 50.8mm，水平椅垫尺寸为 203.2mm × 101.6mm × 50.8mm。二者均有覆布，尺寸分别为 381.0mm×203.2mm、279.4mm×203.2mm。

试验装置　见图 15-9。

热源　点燃的香烟［长(85±2)mm，重 (1.1±0.1)g］。

评定　试件损失量小于试件原重的 20%，则材料通过试验。

15.3.2　氧指数法

所谓氧指数，就是在规定的条件下，试样在氧气和氮气的混合气流中，维持稳定燃烧所需的最低氧气浓度。用混合气流中氧所占的体积分数的数值表示。

1966 年，美国通用电气公司的菲尼莫（Fenimore C. P）和马丁（Martin JJ）首先提出氧指数测定法。1970 年，美国试验与材料协会以此为基础，制订了第一个有关氧指数测定方法的标准，即 ASTM D2863—1970，现为 ASTM D2863—2000 所代替。由于该法作为判断材料在空气中与火焰接触时燃烧的难易程度非常有效，并且可以用来给材料的燃烧性分级，因此得到世界各国的重视。日本、韩国分别制定了 JIS K7201 “塑料——通过氧指数测定其燃烧特性”，KS M3032—2001 “氧指数法测定高分子材料的燃烧性能”。我国国家标准总局也于 1980 年发布了“塑料燃烧性试验方法——氧指数法”国家标准 GB/T 2406，1993 年进行了修订。

15.3.2.1　GB/T 2406—1993 塑料燃烧性试验方法——氧指数法

装置　氧指数仪见图 15-10。

试样　10mm×10mm×80～150mm，每组至少 15 条。

气源　工业级氧和氮。

评定：燃烧 3min 或 50mm 长度时的氧气体积分数的数值。

15.3.2.2　ISO 4589—1996 塑料——通过氧指数测定其燃烧特性

这是国际标准化组织的标准，由三部分组成。第一部分是指南；第二部分为室温试验，在 (23±2)℃情况下测定材料的氧指数；第三部分为高温试验，在 25～150℃ (甚至到 400℃以下) 测

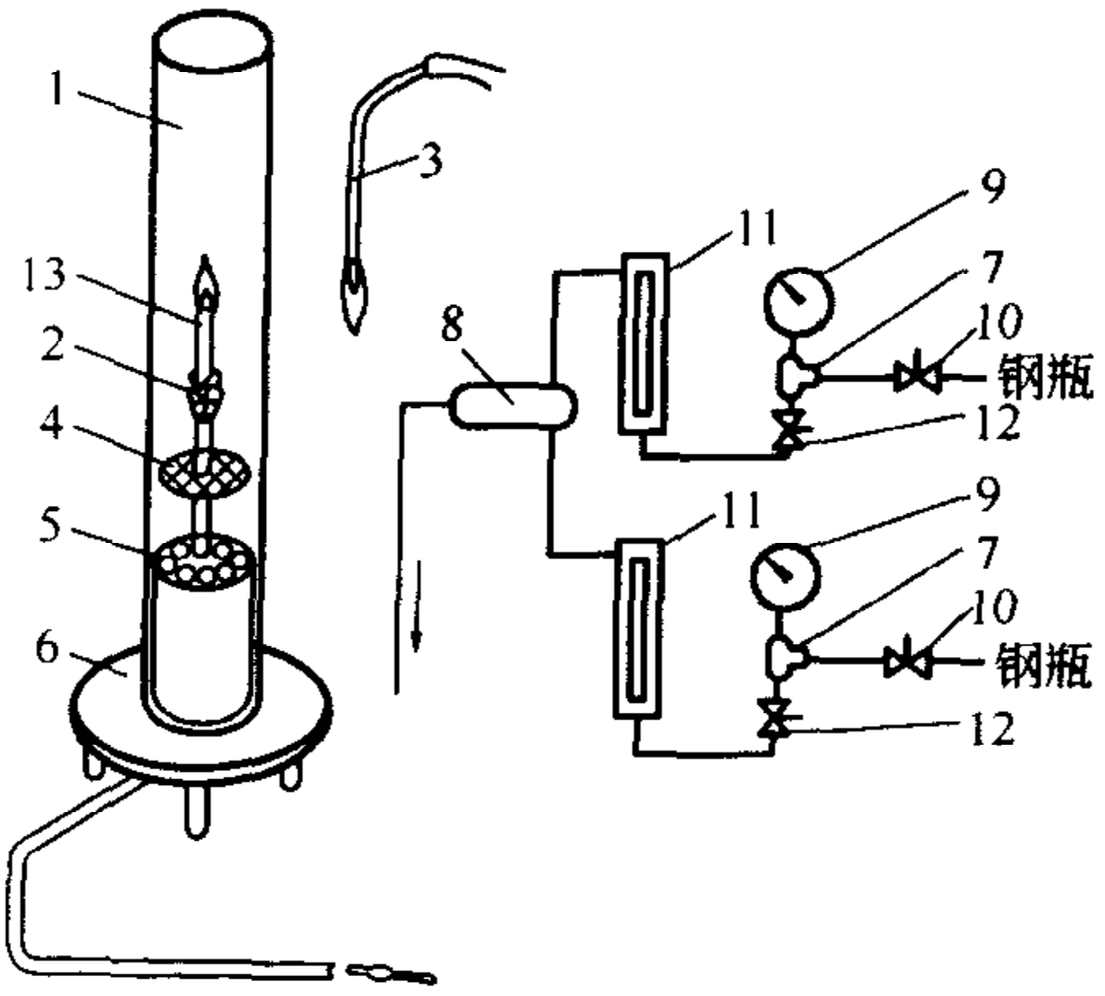


图 15-10　氧指数试验装置示意图

1—燃烧筒；2—试样夹；3—点火器；4—金属网；5—放玻璃珠的筒；6—底座；7—三通；8—气体混合器；9—压力表；10—稳压阀；11—转子流量计；12—调节阀；13—燃烧着的试样

定材料的氧指数，适用于常温下氧指数大于 20.9 的材料。

ISO 4589-2 采用的方法与我国国家标准 GB/T2406 相接近。ISO 4589-3 的试样制备、测试方法也与之接近，只是测试温度较高，进出的气流必须先加热到测试温度，试样和试样夹必须经气流预热，因此设备上、操作上略有不同。见图 15-11。

15.3.3　烟密度

烟密度：置试样于一定容积的实验箱内，在试样因燃烧而产生烟雾的过程中，测定穿过烟雾的平行光束的透过率变化，计算出在规定试样面积、光程长度下的光密度，其最大值为烟密度。

15.3.3.1　GB/T8323—1987 塑料燃烧性能试验方法——烟密度法

这是我国国家标准，与 NBS 法、ASTM E662 两标准相近。NBS 法是指美国国家标准局（National Bureau of Standards）制订的塑料发烟性试验法。

试样　75mm×75mm×1mm；也可用试样原厚度为试验厚度，

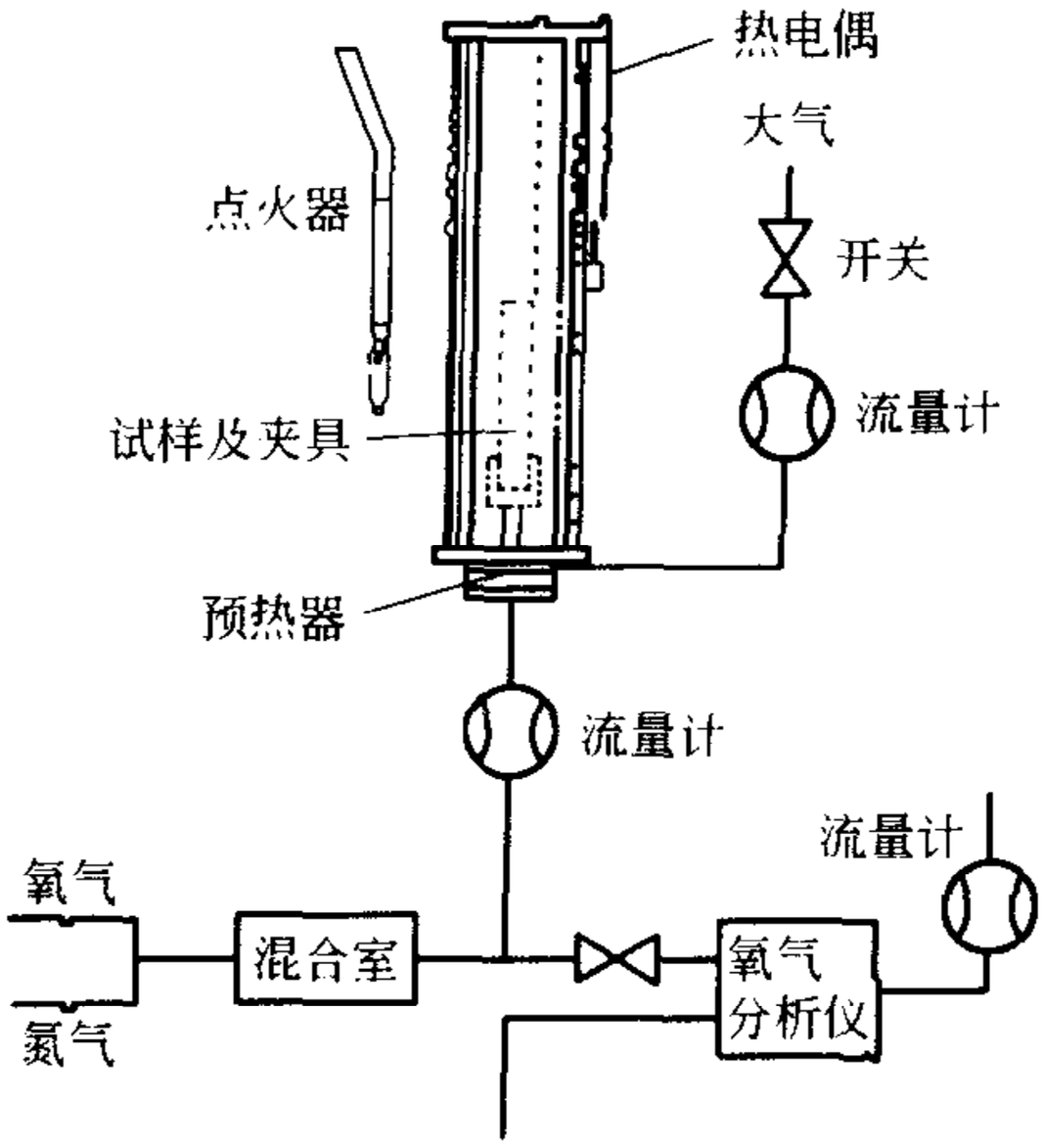


图 15-11　ISO 4589-3 高温试验装置

但最大厚度不应超过 25mm；每组 6 个。

热源　气体燃烧火焰热源和辐射热源。

操作　样品燃烧后，测透光率，计算得比光密度 D_s。

$$D_s = \left[\frac{V}{AL}\right]\log\left(\frac{I_o}{I}\right)$$

式中　V——烟室容积；

A——试样燃烧面积；

L——光线射程；

I_o——入射光强度；

I——透过烟雾后的光强度。

评定　以比光密度 D_s 的最大值 D_m 来表示烟密度。

15.3.3.2　ASTM D 2843—1999 塑料燃烧或分解所生烟气密度的测定方法

设备　见图 15-12。

试样　尺寸 25.4mm×25.4mm×6.2mm，3 个。

热源　丙烷气体燃烧火焰，以 45°角接触。

评定　吸光率对时间曲线的最高点为烟密度。

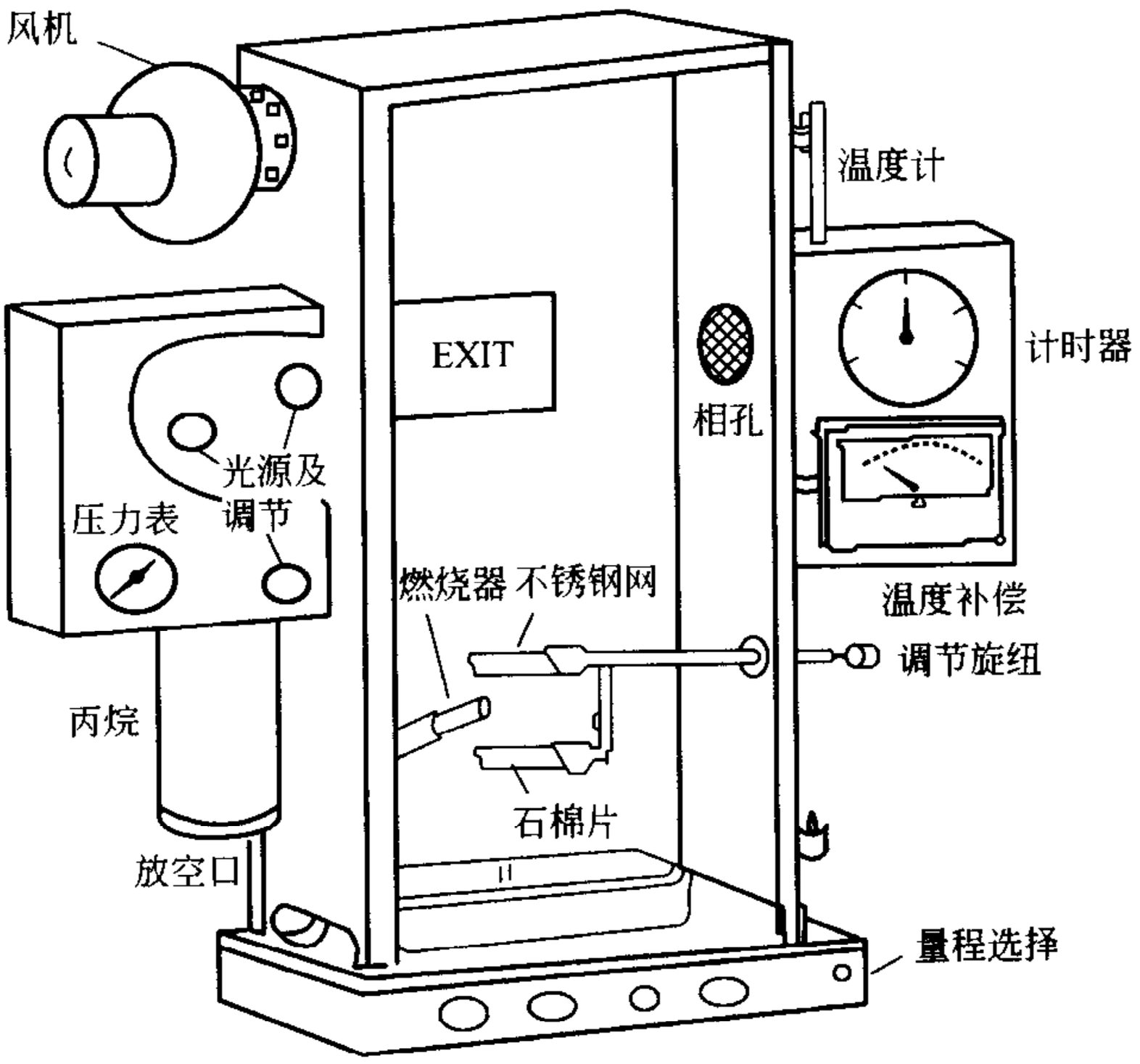


图 15-12　ASTMD-2843 烟密度测定装置

JIS K722 8“塑料燃烧产生的烟浓度及气体浓度的测定方法”和 KS M3047“塑料的烟密度及燃烧气体的测定方法”亦可用于聚氨酯泡沫的烟密度测定。

15.3.4　火焰贯穿试验

ASTM D 5048—2003“使用 125mm 火焰测量固体塑料的燃烧特性和抗烧穿的实验方法”用来测定泡沫塑料的耐火焰贯穿能力。

样品　150mm×150mm；厚度为使用厚度，不大于 13mm；水平放置。

热源　纯度为 98%的甲烷，热值为（37±1）MJ/m^3，焰长 125mm，蓝色火焰 40mm。

操作　火焰倾斜 20°，针对试样中心燃烧，测定试样被烧穿时

间，见图 15-13。

评定　以火焰贯穿时间表示阻燃程度。

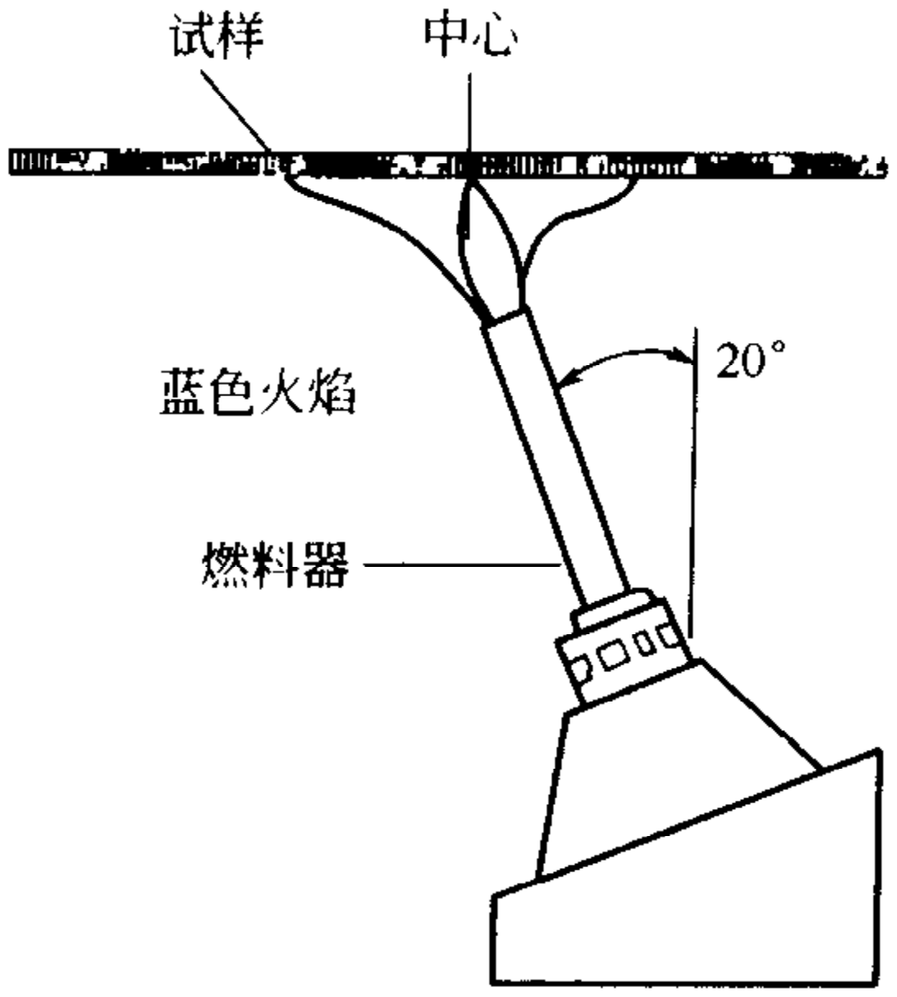


图 15-13　试样片耐烧穿试验方法

15.3.5　Bulter 烟筒法

该法用于测定塑料燃烧时间和燃烧后重量保留百分率。

试样　250mm×　19mm　×　19mm，6 个，置于烟筒中央部位。烟筒尺寸为 300mm × 57mm×54mm。

热源　丙烷火焰，950℃，接触样品 10min。

评定　以样品燃烧时间和重量保留百分率，表示塑料阻燃程度。

15.3.6　建材燃烧性能试验方法

15.3.6.1　ASTM E 84—2003 建筑材料表面燃烧特性的试验方法

装置　见图 15-14。

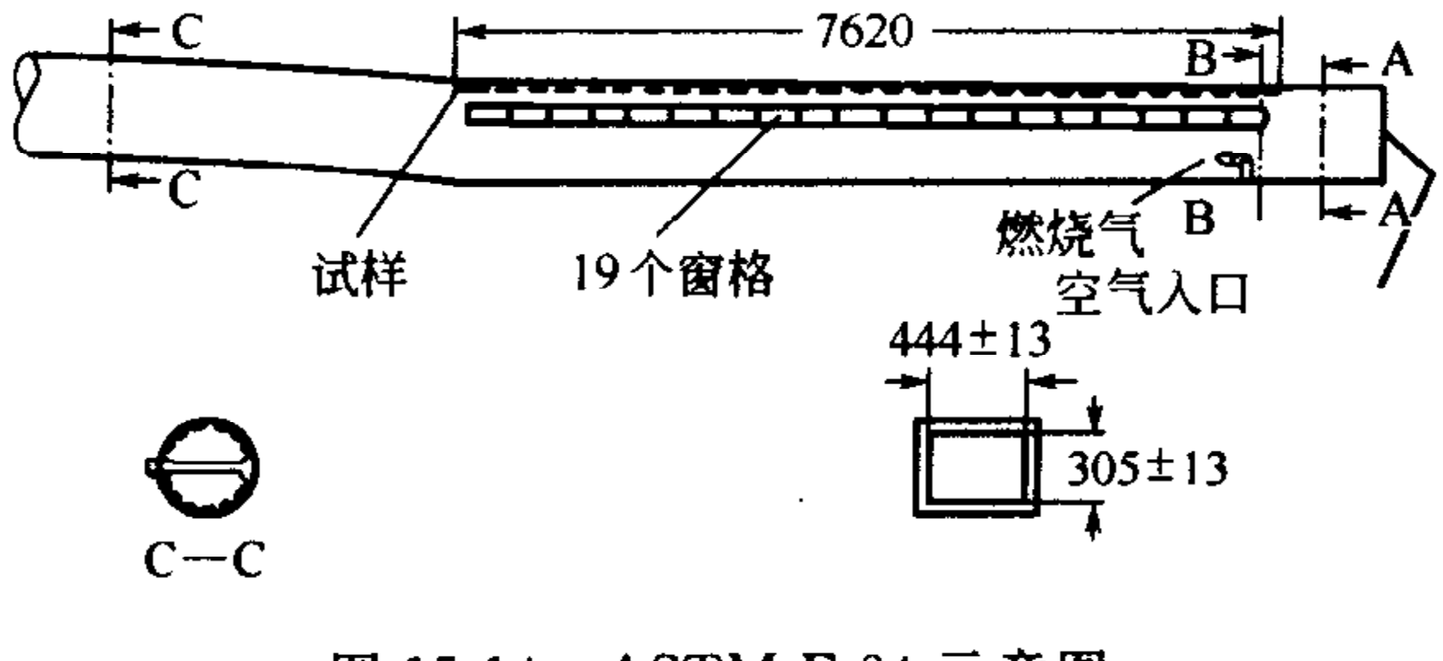


图 15-14　ASTM E 84 示意图

试样　514mm×7315mm，至少一个，水平地放在试验装置上部顶盖下。

热源　煤气、天然气，接触 10min。

燃烧室　7620mm×304mm×450mm。

评定　根据火焰传播距离-时间和吸光系数-时间曲线面积加以判断。

硬质聚氨酯泡沫塑料按此法测定，可分成两个阻燃等级：

第Ⅰ级　火焰传播指数≤25，烟值≤450；

第Ⅱ级　火焰传播指数≤75，烟值≤450。

15.3.6.2　BS 476-7—1997 建筑材料和构件的燃烧试验·第 7 部分：测定制品火焰表面蔓延分类的试验方法

此系英国标准，是测试建材表面火焰传播性的试验方法。它模拟建筑物走廊火灾墙壁材料传播火的情况，并以规定的辐射板、产生规定的辐射强度的热量，测定材料表面的火焰传播值，以此作为划级的依据。

装置　见图 15-15。

试样　900mm×230mm×50mm（厚度可小于 50mm），6 个。

热源　煤气，辐射强度为 37kW/m^2。

评定　根据 1.5min 和 10min 内火焰传播距离，分成 1～4 阻燃等级。

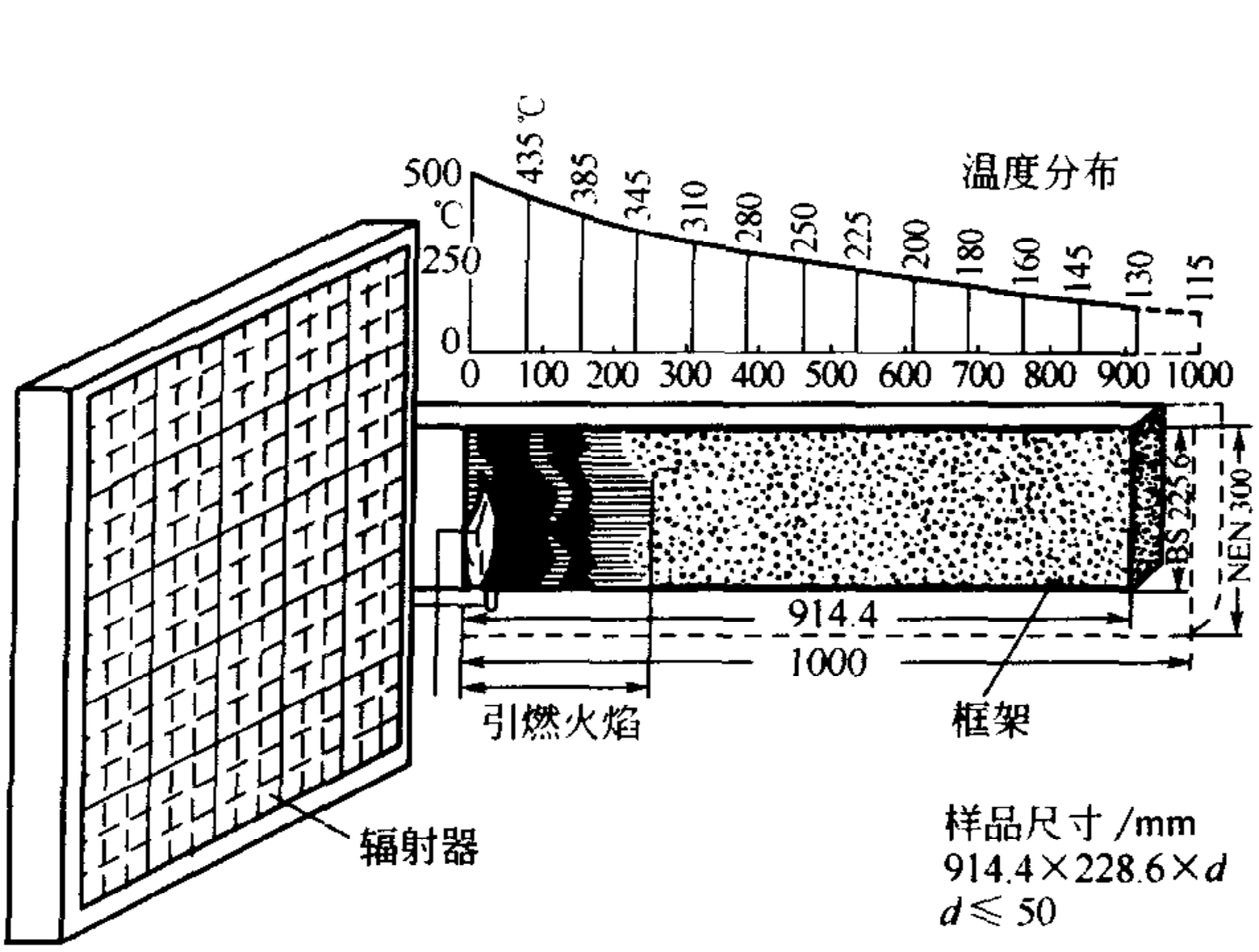


图 15-15　BS 476-7 火焰表面传播试验示意图

15.3.6.3　GB/T 8625—1988 建筑材料难燃性试验方法

该标准是在规定条件下判定建筑材料是否具有难燃性的一种

试验方法。德国标准 DIN4102-1 亦为建材燃烧性试验方法，有 B1 级和 B2 级两套试验装置，B1 级与我国国家标准 GB/T 8625 装置相同，均为竖式炉。

装置　燃烧竖炉见图 15-16。

试样　190mm×1000mm×样品原厚度（最大为 80）(mm)，4 个为一组，垂直挂于四壁、呈烟筒状。

热源　方形环状燃烧器。

燃烧气　甲烷和空气的混合气。

试烧时间　10min。

评定　满足以下三个条件者，按我国标准定为合格，在德国定为 DIN 4102B1 级。三个条件是：残留无损区平均长度≥150mm；无一试样全部烧完；平均烟气温度≤200℃。

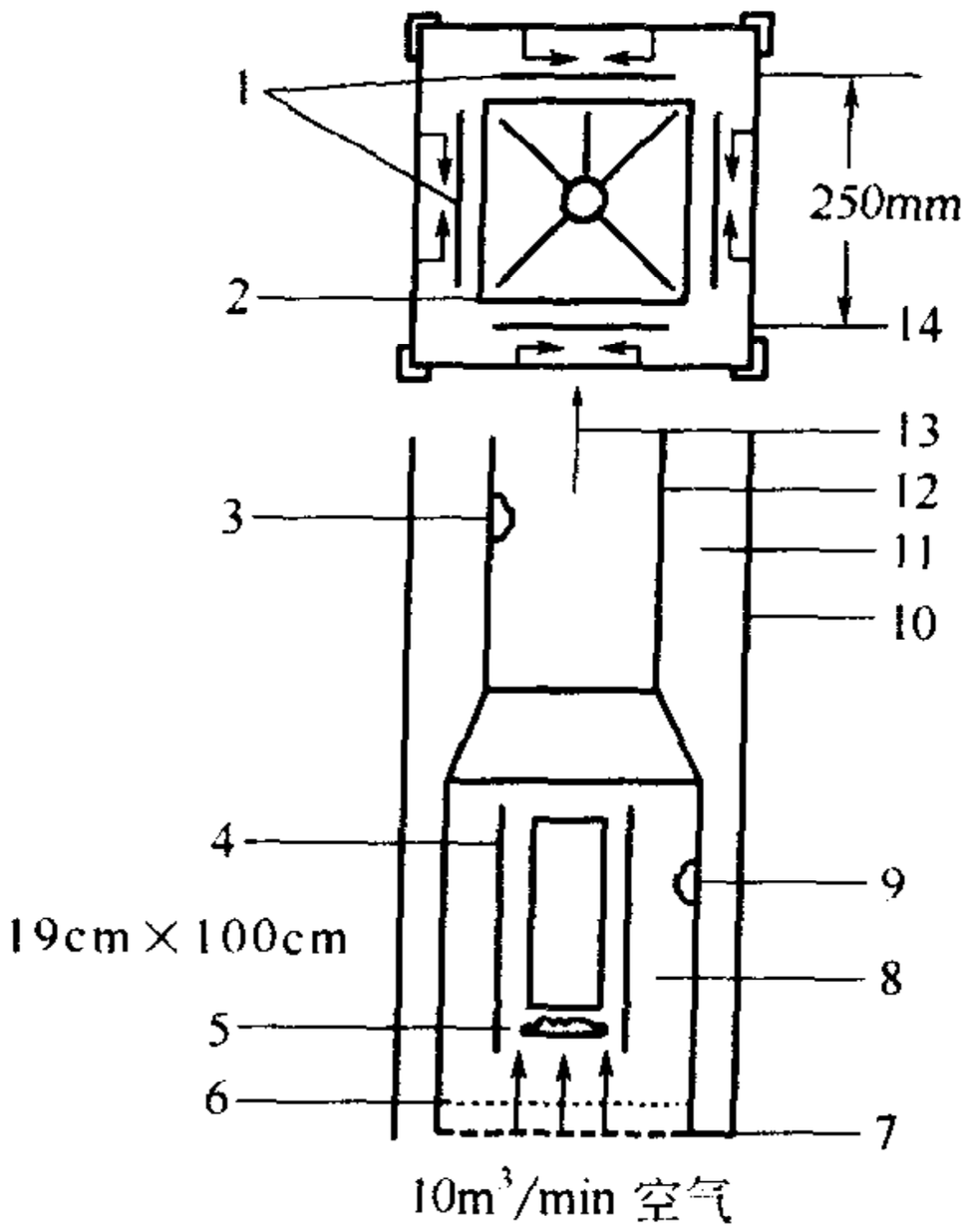


图 15-16　建材燃烧性试验方法

1—试样；2—气体燃烧室；3—测烟气温度用热电偶；4—四个样品（各 19cm×100cm）；5—燃烧室；6—金属网；7—多孔板；8—烟筒；9—测温用热电偶；10—外套；11—隔热层；12—金属片；13—烟气出口；14—试样框架

15.3.6.4　GB/T 8626—1988 建筑材料可燃性试验方法

该标准是在规定条件下判定建筑材料是否具有可燃性的一种试验方法。德国标准 DIN 4102-1 B2 级试验装置与 GB/T 8626 相同。

试样　90mm×190mm，标线距下端 150mm，每组 5 个，边缘受火；90mm×230mm，标线距下端 190mm，每组 5 个，表面受火。试样垂直放置。

热源　本生灯，倾斜 45°，燃烧 15s。

评定　20s 内火焰未达到试样上标线者即为合格。在德国，定为 DIN 4102B2 级。

15.3.7 汽车内饰材料燃烧试验方法

15.3.7.1 GB/T8410—1987 汽车内饰材料燃烧特性试验方法

该标准等效采用 ISO 3795—1989“农林用道路车辆、拖拉机和机械内部材料燃烧性能的测试”，规定了汽车内饰材料在小火焰作用下，确定水平方向燃烧速率的方法。复合材料亦可作为均匀结构材料进行测试。

试样　宽度为 3～60mm，长为 356mm；宽度为 60～100mm，长至少为 138mm。厚度不超过 13mm。至少 5 块。

热源　煤气灯，使用城市煤气和液化气。点燃 15s。

评定　燃烧速度小于 0，为Ⅰ级；小于或等于 100mm/min，为Ⅱ级；大于 100mm/min，为Ⅲ级。

15.3.7.2 美国联邦机动车安全标准 MVSS 302

这是美国联邦机动车安全标准，用作交通工具内装材料的燃烧性试验。

试样　356mm×100mm×使用厚度（mm），5 个。设标志线两条，分别在 38mm 与 292mm 处。水平放置。

热源　本生灯，火焰高度为 38mm，接触试样边缘 15s。

评定　火焰传播速率≤101.6mm/min 为合格。

15.3.7.3 ASTM D 5132—2003 用作汽车内饰的聚合材料水平燃烧速率的试验方法

试样　100mm×100mm，厚度不超过 13mm。至少 5 块。

热源　本生灯，甲烷或天然气，热值为（37±1）MJ/m^3。供火时间 15s。

适用于测试聚氨酯泡沫塑料燃烧性能的方法很多，测试方法的开发与泡沫材料的应用状况有着密切的关系。随着应用范围的扩大，燃烧性能测试方法必将有所发展与改进。由于受篇幅的限制，还有很多方法未能列入。上述已介绍的方法，也只是作一概要的说明，如需进一步了解有关细节，可参考各试验方法的原文。

15.4 软泡的自燃问题

连续法生产软质聚氨酯泡沫塑料大块料问世至今已有几十年了，不少工厂发生过自燃性火灾事故，一些箱式发泡生产厂也发生过类似事故。因此，软泡的自燃问题引起了国内外有关人士的高度重视。生产厂对此也感到忧虑。软泡的闪点为310℃，着火点为415℃。从这两个温度看，似乎它并非是易燃品。然而，软泡自燃引起的火灾却屡屡发生，往往酿成重大灾害，这是由于软泡成型过程的特性及软泡自身性能所造成的。

15.4.1 软泡自燃的原因

软质聚氨酯泡沫塑料是通过化学反应而生成的。聚醚多元醇、异氰酸酯、水、物理发泡剂、泡沫稳定剂、催化剂等在瞬间高速混合、剧烈反应，同时形成泡沫，这个过程中，放出大量热量。泡沫塑料是一种多孔性材料，比表面积很高。泡沫边缘部分热量尚可发散出去，而中心部分的热量，由于泡沫保温效果较好，则较难移出。随着热量逐渐积蓄，泡沫中心温度逐渐上升。经测定，发泡后2～6h可升至140～160℃，有时甚至更高，约180℃。如果温度再继续升高，即会发生冒烟等现象。这现象说明，此时泡沫开始发生较剧烈的分解，若不采取措施，则会自燃。大多数人认为，泡沫中心温度不宜超过160℃，否则，泡沫会变黄，俗称“黄心”；或呈棕色，即“焦化”“烧芯”现象。温度超过175℃时，应特别加强警戒。

总之，反应热的积蓄，使高分子材料分解，这是引起软泡自燃的根本原因。

15.4.2 影响软泡焦化和自燃的因素

15.4.2.1 聚醚多元醇

目前，块料泡沫生产中所用的多元醇，主要是聚醚多元醇。聚醚多元醇在软泡原料中所占的量最大，对泡沫焦化与自燃有很大影

响。不同品种聚醚多元醇的表观质量如羟值、酸值、色泽、不饱和度、黏度等几乎相等，但内在质量可能差别很大。具体表现在以下几个方面。

（1）热稳定性　聚醚多元醇的稳定性将直接影响软泡的热稳定性。不同品种聚醚多元醇，由于其内在化学结构、杂质如低分子化合物含量不同、有无抗氧剂等因素差异，制成泡沫后，泡沫的热稳定性也会有差异。世界上一些主要生产厂，在聚醚多元醇出厂前，都已配入抗氧剂，以提高热稳定性。聚醚多元醇的热稳定性，可以用差热分析法测定，并以起始氧化温度表征之。不同品种聚醚多元醇，在羟值相等或接近时，起始氧化温度差距可能较大。例如，两种羟值均为 56mg KOH/g 的聚醚多元醇，起始氧化温度不同，分别为 210℃和 160℃；另一种羟值为 46mg KOH/g 的聚醚多元醇，起始氧化温度为 170℃。这三种聚醚的起始氧化温度差达 50℃。

泡沫的起始氧化温度与聚醚多元醇的起始氧化温度有关。后者高，前者也高。加入抗氧剂不但能提高聚醚多元醇的起始氧化温度，也能提高所生成泡沫的氧化温度，表 15-22 表示用差热法测得的结果。

表 15-22　聚醚多元醇与泡沫的起始氧化温度

吩噻嗪用量/$\times 10^{-6}$	—	25	50	100
聚醚多元醇氧化温度/℃	161	171	185	196
以此聚醚制得软泡的氧化温度/℃	190	191	198	210

注：聚醚多元醇中还含 0.15%的抗氧剂 2,6-二异丁基-4-甲基酚。

软泡黄心与焦化程度可以泛黄指数表示之。一般认为，聚醚多元醇起始氧化温度高，所得软泡泛黄指数则低，但是也曾发现例外的情况。总之，聚醚多元醇的热稳定性高低对泡沫发黄、焦化乃至自燃有很大影响，但尚存在一些其它影响因素。

（2）过氧化物含量　科学家曾做过这样试验：把分子量为 3500 的聚氧化乙烯-氧化丙烯三元醇，在 60℃温度条件下，充空气，然后，每隔一段时间，取样测定过氧化物含量，同时发泡，选

用如下高水量配方，泡沫体积为 $1m^3$。

聚醚多元醇	100
辛酸亚锡	0.34
水	6
三乙烯二胺	0.37
TDI 指数	110

结果发现，泡沫焦化与自燃程度与过氧化物浓度密切有关，结果见表 15-23 所示。

表 15-23　过氧化物浓度的影响

例　　号	过氧化物浓度/(mol/10^6g)	泡沫状态
1	0	无变色现象
2	0.25	中间稍有焦化
3	0.71	中间焦化
4	1.06	严重焦化
5	1.78	块料燃烧
6	2.80	不成泡沫

上述试验结果也说明抗氧剂的重要性。

(3) 低沸物等杂质含量　聚醚多元醇中低沸物等杂质含量是一项重要指标，曾有人对两种聚醚多元醇作对比，发现泡沫焦化程度有明显的差异。如表 15-24 所示。

表 15-24　低沸物与金属离子的影响

项　　目	1	2
Na^+、K^+ 总量/$\times10^{-6}$	3.8	12.1
低沸物含量/%	0.19	2.2
软泡中心温度/℃		
$d=16kg/m^3$	148	156
$d=30kg/m^3$	125	140
软泡中心色泽	未变色	焦黄

众所周知，钾、钠离子对聚氨酯生成过程中某些化学反应有催化作用，欲使反应正常进行，钾、钠离子含量一定要加以控制。低沸物也是聚醚多元醇的一种主要杂质，经红外光谱测定，两种聚醚

多元醇的 IR 谱图有差别。2 号样品低沸点含量高，IR 图上有环氧基和醛基吸收峰，而 1 号聚醚多元醇的红外光谱图上则无此吸收峰。这些杂质引起副反应，使泡沫中心温度升得更高，引起焦化甚至自燃。

15.4.2.2　发泡配方与成型条件的影响

发泡配方与成型时的条件与泡沫是否焦化有密切关系。具体影响因素有以下几个方面。

（1）水用量　软泡的主要发泡剂是二氧化碳，它是由水和异氰酸酯反应生成的，反应热为 104.6～125.5J/mol。曾有软泡生产者对不同用水量软泡的中心温度作过估计，估算结果为：配方中水量为 5 份时（以聚醚多元醇为 100 份），泡沫中心温度为 162℃；当水量为 6.5 份时，泡沫中心温度则为 184℃。泡沫中心温度随配方中水量增大而提高。高水量配方，自燃可能性较大。众多软泡生产厂，根据各自所用原料及发泡条件，确定某一水量作为最高值。大部分工厂主张最高用水量为 4.3～4.5 份，也有认为 5 份也可。制造低密度软泡时，用水量超过最高值时，可能会出现黄心、焦化甚至自燃等现象。此时，应加入物理发泡剂，以取代部分水，利用发泡剂的汽化来吸收热量。

（2）TDI 指数　发泡过程中，TDI 指数可以在一定范围内选择，TDI 指数高则泡沫硬度高。但从生产安全角度考虑，TDI 指数不能过高。大部分生产厂认为，指数以 1.03～1.08 为宜。也有人认为，高达 1.12～1.14 时，只要在发泡时精心操作，未必不安全。总之，TDI 指数会影响泡沫的焦化程度，但它不是一个独立的因素，必须结合其它一些条件综合考虑。

（3）温度及催化剂浓度　经研究发现，料温、环境温度较高或催化剂浓度较大时，软泡较易焦化，甚至自燃。并发现，夏季气温较高，原料温度为 38℃，用水量为聚醚多元醇量的 5.5% 时泡沫会发生自燃。所以，夏季天气炎热，热量不易散发，要注意防止泡沫自燃，特别在用水量较高时，更应注意防止发生事故。

（4）湿度　环境湿度对泡沫中心温度有很大影响，特别在 TDI 指数较高时影响更大。TDI 指数较低时，泡沫全部升起后，没有多少剩余的异氰酸酯可与环境大气中进入的水分反应。高异氰酸酯指数下，湿度较低时，如 40%RH 时，仅有少量水分与异氰酸酯基团反应，所以，泡沫能正常冷却；湿度为中等水平时，如 70%RH 时，从环境进入泡沫的水分，能较快地与过剩的异氰酸酯基团反应，温度相对有所提高，但不一定有自燃危险；但在高湿度情况下，大量水与游离异氰酸酯根反应，泡沫温升极快，这样很可能有焦化乃至自燃现象。因此，高湿环境下，要避免选用高异氰酸酯指数配方。图 15-17 为用水量为 4.0 份的配方，在相对湿度为 100%时，泡沫温升与异氰酸酯指数的关系。

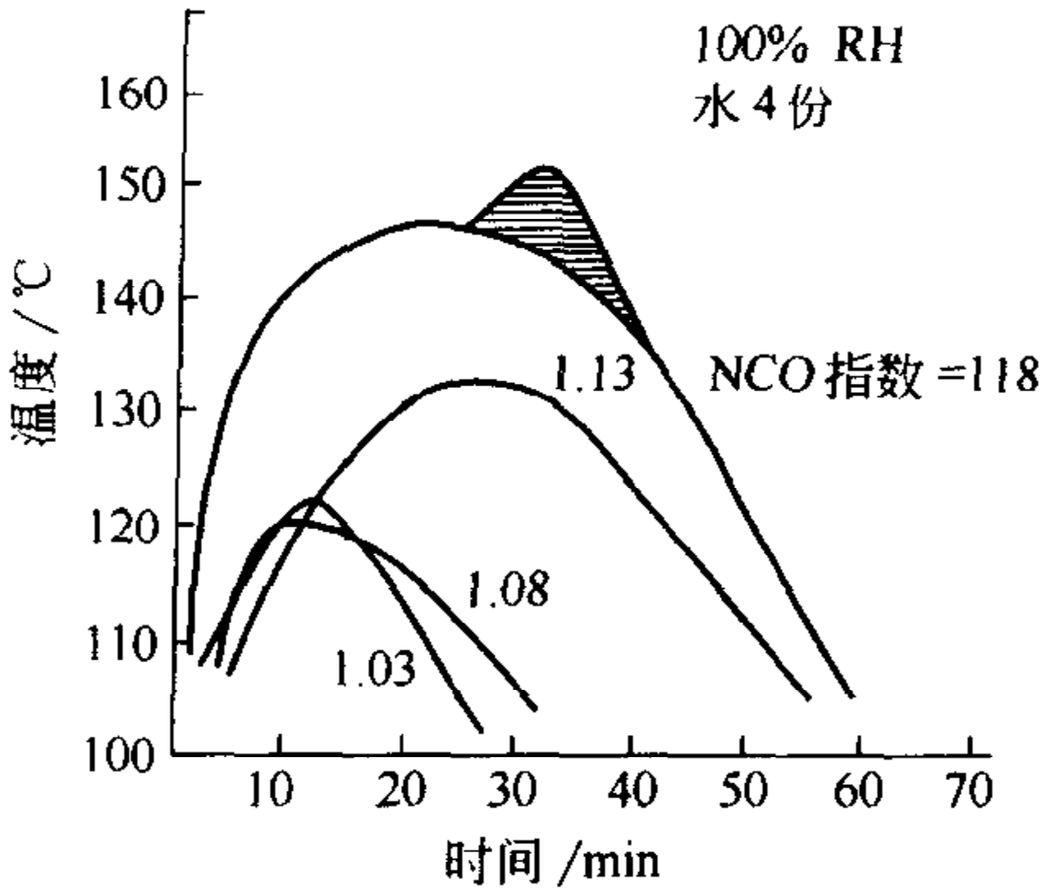


图 15-17　温升与异氰酸酯的关系

（5）泡沫高度的影响　配方给定时，泡沫块料高度对泡沫中心温度有影响。科学家曾做过试验，选用羟值为 42mg KOH/g 的聚醚多元醇，TDI 指数为 1.07，泡沫体积为 $1m^3$，一块泡沫高 100cm，另一块高为 81cm。试验后发现，最大温升相差 6℃，如图 15-18 所示。这是由于不同高度泡沫块热量散发、冷却速度不等所致。

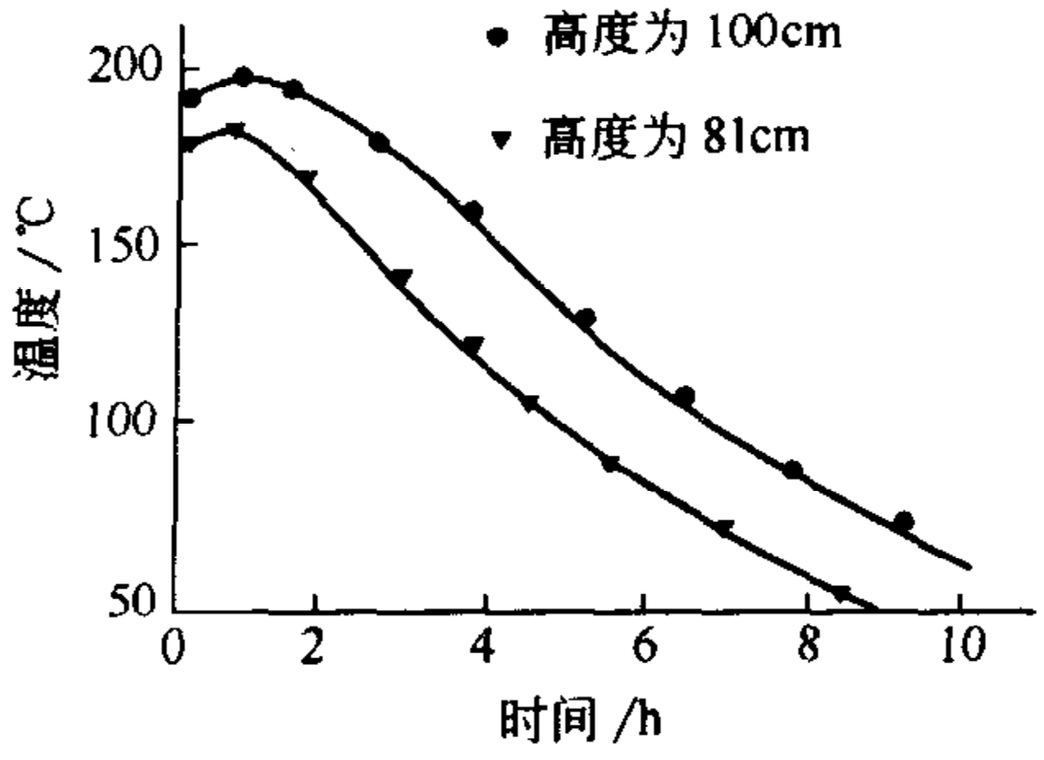


图 15-18　泡沫高度对温度的影响

（6）其它添加剂　制备软泡时，常会加入一定量的阻燃剂。有

机亚磷酸酯是一种常用的添加剂，因分子中有磷元素，常被视为阻燃剂，实际上，它在软泡中有抗氧作用，即防止黄心、焦化的功能，严格地讲，应视作抗氧剂。若在原料中加入卤代磷酸酯类阻燃剂，则会加剧黄心、焦化作用。

15.4.2.3　物理因素的影响

影响软泡焦化与自燃的因素是多方面的，以上讨论的有关聚醚多元醇、发泡配方等因素均系化学因素。除此之外，软泡生产过程中，物理因素也有很大影响。

（1）计量精确程度　计量装置是发泡机的关键部分。聚醚多元醇与 TDI 两种原料，因用量较大，计量较易准确。水和催化剂等原料，量较小，相对说计量较难准确。前面已讨论过，各种化学原料与黄心、焦化的关系。因此，对水等物料的计量一定要严格要求。所以，发泡前最好要逐一校准各物料流量，至少要定期校正流量，务必使误差不超过 1%。

（2）泡沫受压与震动　若对新制成泡沫或反应期泡沫加压，会产生黄心、焦化现象，自燃危险性也大。这可能由于受压范围内的泡沫，热量积聚较为严重的缘故。因此，不允许发泡机传送带压缩泡沫，出料段输送带要有足够的宽度，以免泡沫受压。曾有一工厂，在调查泡沫自燃事故的过程中，发现以一种较易烧芯的配方生产几个星期后，因意外原因使泡沫受压，压得较严重的块料燃烧起火。

泡沫不宜震动，特别在泡沫上升阶段。传送纸质差、皱纹多、输送带链过紧造成颠簸等因素都会使泡沫受震动，会增加焦化的可能性。

（3）块料的贮存　泡沫生产中，反应放热达最大值后，经历几小时后开始降温。新制成的泡沫块，宜单独存放 24h 以上，在此期间，应注意观察。贮库要有灭火设施，最好装有发烟量探测仪器，因为，产生明火前总是先冒烟。当某一块料冒烟时，千万不能先翻动它，否则，必然会烧起来。这时，应先动用消防器材，如喷淋装置，以消除事故的苗子。大块料之间的放置距离不应小于

10cm，以利通风散热。过了危险期，方可码垛堆放。仓库要通风，以利排除有害气体和散热。有条件的话，把发泡生产时间安排在上午。这样，泡沫达到最高温度的时间在工厂下班前，提高了生产安全性。

发泡机开启与停机阶段，原料配比可能会不准确。这种泡沫块的头和尾应单独存放，并要加强观察和监测。

附　录

附录 1　南京金陵石化德赛化工技术有限责任公司系列产

一、聚醚单位

1. 聚醚多元醇（硬质聚氨泡沫塑料用）

牌　号	外　观	羟值/(mgKOH/g)	水分/%	pH 值	色度 APHA	黏度(25℃)/mPa·s
N-403	淡黄至黄色透明液体，无机械杂质	770±35	≤0.15	10.5～12.5	≤50	1500～2500
N-405		450±25	≤0.15		≤50	3000～4000
N-635		500±20	≤0.15		10	4600～4700
N-635A		500±20	≤0.15	9.0～11.0	10	4000～6500
N-635 SA		500±25	≤0.15	9.0～11.0	10	4800～6500
ZS-410 Ⅰ		430±30	≤0.15	9.0～11.0	10	2600～4000
ZS-410 Ⅱ		430±30	≤0.15	9.0～11.0	10	2500～3500
ZS-410 Ⅲ		430±20	≤0.15	9.0～11.0	10	2000～3500
ZS-410 Ⅳ		430±30	≤0.15	9.0～11.0	10	3500～4500
ZS-5378		400±25	≤0.15	≥8.0	10	1700～2300
ZS-4515		450±25	≤0.15		10	4000～5000
ZS-5318		500±25	≤0.15		10	3500～4500
N-835A		450±20	≤0.15		8	6000～10000
ZS-4305		430±30	≤0.15		10	3000～5000
ZS-8118 Ⅰ		430±25	≤0.15	9.0～11.0	9	3000～4500
ZS-8118 Ⅱ		450±25	≤0.15	9.0～11.0		>6000

用途说明：本类产品主要用于制备硬质聚氨酯泡沫塑料，广泛应用于冰箱、冷藏车、冷库、隔热板、喷涂、消毒柜、热力管线、建筑等领域。制得的产品热导率低，尺寸稳定性好。同时也是配制组合聚醚的重要原料。

2. 聚醚多元醇（高回弹、弹性体及半硬质聚氨酯泡沫塑料用）

产品名称	羟值/(mg KOH/g)	酸值/(mg KOH/g)	水分/%	不饱和度/(mmol/g)	钾钠含量/$\times10^{-6}$	pH 值	色度 APHA	黏度(25℃)/mPa·s
ZS-1406	28±3	≤0.1	≤0.10	≤0.01	≤5	5～8	≤50	900～1200
ZS-1411	28±3	≤0.1	≤0.10	≤0.01			≤50	
ZS-1808	35±3	≤0.1	≤0.10	≤0.01	≤5		≤50	
ZS-1820	35±3	≤0.1	≤0.10	≤0.01	≤5		≤50	
ZS-1618A	33±3	≤0.1	≤0.10	≤0.01	≤5		≤50	
PPC-4000	38±3	≤0.1	≤0.10	≤0.01	≤5	5～7	≤50	700±1000

用途说明：本类产品为高活性聚醚，反应活性高，用其制备的冷热化高回弹制品如汽车坐垫、汽车方向盘、仪表板等汽车内各种装饰件及家具等，具有优良的回弹性、压缩性和舒适感。

聚醚单位（软质聚氨酯泡沫塑料用）

产品名称	羟值/(mg KOH/g)	酸值/(mg KOH/g)	水分/%	不饱和度/(mmol/g)	钾钠含量/$\times10^{-6}$	pH 值	色度 APHA	黏度(25℃)/mPa·s
ZS-2801	56±3	≤0.1	≤0.10	≤0.05	≤5	5.0～7.0	≤50	400～600
ZS-2802	56±3	≤0.1	≤0.10	≤0.05	≤5	5.0～7.0	≤50	400～600
GPR-3000	56±3	≤0.1	≤0.10	≤0.05	≤5	5.0～7.0	≤50	400～600
GPR-3500	48±3	≤0.1	≤0.10	≤0.05	≤5	5.0～7.0	≤50	575～725
GPR-6000	29±3	≤0.1	≤0.10	≤0.05	≤5	5.0～7.0	≤50	1075～1225

用途说明：本品为甘油与环氧乙烷、环氧丙烷的聚合烷，适用于制备软质聚氨酯泡沫塑料，如家具垫、床垫及吸音板、地毯底层、筛检程式、包装材料等，在泡沫生产过程中助剂用量变化范围宽，可调范围大，发泡时稳定性好。

聚醚新单体（高回弹、弹性体及半硬质聚氨酯泡沫塑料用）

牌号		羟值/(mg KOH/g)	酸值/(mg KOH/g)	水分/%	不饱和度/(mmol/g)	总金属离子/$\times10^{-6}$	伯羟基/%	色度 APHA	黏度(25℃)/mPa·s
普通活性	ZS-T350	35±2	≤0.1	≤0.10	≤0.01	≤5	约 10	≤50	900±200
	ZS-T280	28±2	≤0.1	≤0.10	≤0.01	≤5	约 10	≤50	1300±200
	ZS-T220	22±2	≤0.1	≤0.10	≤0.01	≤5	约 10	≤50	

续表

牌号		羟值/(mg KOH/g)	酸值/(mg KOH/g)	水分/%	不饱和度/(mmol/g)	总金属离子/$\times10^{-6}$	伯羟基/%	色度APHA	黏度(25℃)/mPa·s
高活性型	ZS-T351	35±2	≤0.1	≤0.10	≤0.01	≤5	≥80	≤50	900±200
	ZS-T281	28±2	≤0.1	≤0.10	≤0.01	≤5	≥80	≤50	1350±200
	ZS-T221	22±2	≤0.1	≤0.10	≤0.01	≤5	≥80	50	2700±200
中活性型	ZS-T350	35±2	≤0.1	≤0.10	≤0.01	≤5	~40	≤50	950±200
	ZS-T282	28±2	≤0.1	≤0.10	≤0.01	≤5	~40	≤50	1300±200

以上产品外观为无色或淡黄色透明液体，pH为5~7。

用途说明：本产品系新型催化剂合成的聚醚，其特点是不饱和度低，分子量分布窄，高活性聚醚多元醇，伯羟基含量高。广泛应用于高回弹冷热化、微孔弹性及半硬质聚氨酯泡沫塑料制品。与普通聚醚相比，其实用性广，撕裂度强、扰曲性和伸长率等性能的提高尤为突出。

接枝共聚物

产品名称	羟值/(mgKOH/g)	酸值/(mgKOH/g)	水分/%	色度APHA	黏度(25℃)/mPa·s
GP-101	29±3	≤0.3	≤0.10	≤50	≤3000
GP-102	27±3	≤0.3	≤0.10	≤50	2000~3000
GP-103	27±3	≤0.3	≤0.10	≤50	≤4000
GP-104	27±3	≤0.3	≤0.10	≤50	≤4000
GP-201	33±3	≤0.3	≤0.10	≤50	≤5000
GP-202	33±3	≤0.3	≤0.10	≤50	3700~5000
GP-4417	46±3	≤0.3	≤0.10	≤50	≤1700
GP-120	29±3	≤0.3	≤0.10	≤50	≤3000

用途说明：本产品是苯乙烯、丙烯腈与聚醚多元醇的接枝共聚物。用于冷熟化、高回弹泡沫，可增加泡沫制品的压缩强度，改善泡孔结构，并可增加泡沫的开孔性。

3. 聚醚多元醇11（弹性体、密封胶、胶黏剂、涂料用）

牌号		羟值/(mg KOH/g)	酸值/(mg KOH/g)	水分/%	不饱和度/(mmol/g)	总金属离子/$\times10^{-6}$	伯羟基/%	色度APHA	黏度(25℃)/mPa·s
普通活性	ZS-D350	35±2	≤0.1	≤0.01	≤0.01	≤5	~10	≤50	680±200
	ZS-D280	28±2	≤0.1	≤0.01	≤0.01	≤5	~10	≤50	850±200
	ZS-D220	22±2	≤0.1	≤0.01	≤0.01	≤5	~10	≤50	

续表

	牌　号	羟值/(mg KOH/g)	酸值/(mg KOH/g)	水分 /%	不饱和度 /(mmol/g)	总金属离子 /$\times10^{-6}$	伯羟基 /%	色度 APHA	黏度 (25℃) /mPa·s
高活性型	ZS-D351	35±2	≤0.1	≤0.01	≤0.01	≤5	≥80	≤50	680±200
	ZS-D281	28±2	≤0.1	≤0.01	≤0.01	≤5	≥80	≤50	900±200
	ZS D221	22±2	≤0.1	≤0.01	≤0.01	≤5	≥80	≤50	1400±200
中活性型	ZS-D352	35±2	≤0.1	≤0.01	≤0.01	≤5	~40	≤50	680±200
	ZS-D282	28±2	≤0.1	≤0.01	≤0.01	≤5	~40	≤50	850±200
	TSP6T	18.7±1	≤0.1	≤0.01	≤0.01	≤10		≤50	
	TSPM-8T	14.0±1	≤0.1	≤0.01	≤0.01	≤10		≤50	
	TSPM-10T	11.2±1	≤0.1	≤0.01	≤0.01	≤10		≤50	

用途说明：本系列产品为新型催化剂合成的聚醚，其特点是不饱和度低、分子量分布窄、高活性聚醚多元醇、伯羟基含量高。广泛应用于高回弹冷热化、微孔弹性及半硬质聚氨酯泡沫塑料制品。与普通聚醚相比，其实用性广，撕裂度强，扰曲性和伸长率等性能的提高尤为突出。主要用于涂层、涂料、黏合剂、密封垫、及铺装材料等各种预聚体反应型的聚氨酯制品；还可以用作增稠剂、乳化剂等。

产品名称	羟值/(mg KOH/g)	酸值/(mg KOH/g)	水分 /%	不饱和度 /(mmol/g)	钾钠含量 /$\times10^{-6}$	pH 值	色度 APHA	黏度 (25℃) /mPa·s
Z-204	250～300	≤0.1	≤0.10		≤5	5.0～7.0	≤5.0	60～80
Z-210	90～110	≤0.1	≤0.10			5.0～7.0	≤5.0	130～190
Z-220	53～59	≤0.1	≤0.10	0.05	≤5	5.0～7.0	≤5.0	260～370
Z-303	450～500	≤0.1	≤0.10		≤5	5.0～7.0	≤5.0	
Z-303	53～59	≤0.1	≤0.10	0.07	≤5	5.0～7.0	≤5.0	450～595
ZS-2402	230～250	≤0.1	≤0.10			5.0～7.0	≤5.0	
Z-3012	30～50	≤0.1	≤0.10		≤5	5.0～7.0	≤5.0	
Z-307	450～550	≤0.1	≤0.10		≤5	5.0～7.0	≤5.0	
PPG-600	180～200	≤0.1	≤0.10		≤5	5.0～7.0	≤5.0	
PPG-1000	104～112		≤0.10	0.1		5.0～7.0	≤5.0	
PPG-2000	53～59		≤0.10	0.1	≤5		≤5.0	

用途说明：本类产品为聚氨酯弹性体、涂料、黏接剂的原料，与异氰酸反应制得的化学灌浆材料广泛用于隧道、水坝、地下工程、矿坑的防水堵漏及建筑的地基加固。

4. 亲水性聚醚 ZS-2101

专　　案	指　　标
外观	无色透明液体
羟值/(mgK()H/g)	160±30
酸值/(mgK()H/g)	<0.2
水分/%	<0.1
K^+、Na^+/$\times10^{-6}$	<10

用途说明：该产品为五色透明液体，具有较强的亲水作用，应用于水泥混凝土等建筑施工，具有较好的保湿增强功能。

5. 慢回弹聚醚 ZS-2102

专　　案	指　　标
外观	无色透明液体
羟值/(mgK()H/g)	145±20
酸值/(mgK()H/g)	<0.1
水分/%	<0.1
K^+、Na^+/$\times10^{-6}$	<5

用途说明：该产品为多官能团聚氧乙烯聚氧丙烯醚多元醇，系无色无味透明液体，作为主要原材料，应用于聚氨酯慢回弹泡沫的制品，具有较好的效果。

6. 封端聚醚

组成：系列产品为烯丙醇封端聚醚、T 醇 TS-B 及二元醇 TS-P 等醇醚的环氧基或甲基封端。

产品指标：

牌　号	聚醚分子量	羟值/(mgKOH/g)	封端率/%	不饱和度/(mmol/g)	金属离子/mg/kg	水分/%	色度APHA
FB-400	400	≤20	≥85	≥2.10	≤10	≤0.10	≤100
Y-6	1200	≤10	≥80	≥0.65	≤10	≤0.10	≤100
F-6B	1900	≤6	≥80	≥0.30	≤10	≤0.10	≤100
TS-BF	500	≤17	≥85		≤10	≤0.10	≤100
TS-BF	2000	≤6	≥80		≤10	≤0.10	≤100
TS-PL	2200	35～42			≤10	≤0.10	≤100

注：1. TS-PL 为环氧基封端聚醚；

2. 以上聚醚酸值≤0.10mgKOH/g；

3. 用途：烯丙基氧化烯甲醚与矽氢烷反应，可得到一系列改性矽氧烷，主要用于纺织、润滑剂、聚氨酯中的匀泡剂中间体及乳化剂等。

7. 高活性聚醚

组成：本产品为二元醇聚醚。

产品指标：

专　　案	指　　标
伯羟基/%	≥ 75
酸值/(mgKOH/g)	≤0.10
水分/%	≤0.10
色度(APHA)	≤50#
羟值/(mgKOH/g)	49±3

用途说明：主要用于涂层、胶黏剂等聚氨酯行业。

二、组合聚醚

1. 冷热化高回弹型组合聚醚

性状及用途：

高回弹型组合聚醚（A 组分）采用全水发泡技术，由高活性聚醚多元醇以及接枝聚醚多元醇、交链剂、发泡剂、复合催化剂等组成。该产品同异氰酸酯（B 组分）反应，采用冷模塑工艺制成高回弹冷热化聚氨酯泡沫塑料。成型的泡沫塑料具有优良的机械性能；较高的压缩负荷比，固有显著的坐感舒适性；优良的抗疲劳性能；类似乳胶表面的手感；良好的透气性及阻燃性能。同时，生产周期短、效率高、耗能低；取代传统的热熟化聚氨酯泡沫塑料，广泛的应用于汽车、摩托车、火车、飞机、家具等行业领域，用作坐垫、靠背、床垫、头枕等。

专　　案	A 组分	B 组分
外观	浅黄或乳白色黏稠液体	棕褐色液体
羟值/(mgKOH/g)	200±30	
动力黏度(25℃)/mPa·s	170±30	10±5
密度(20℃)/(g/mL)	0.85±0.05	1.2±0.05
储藏温度/℃	15～25	15～25
储藏稳定期/月	≥6	≥12

2. 半硬泡型组合料

性状及用途：半硬泡型组合聚醚是以高活性聚醚多元醇、聚合物多元醇及各种阻剂为原料的混合物。该组合聚醚与有机异氰酸酯反应生成的半硬质泡沫塑料在受到负荷冲击时，能吸收和消散冲击动能被广泛应用于制造汽车缓冲仪表板、扶手、汽车前后挡板、防震垫和包装材料等。

专　　案	组　合　料
外观	浅黄或乳白色黏稠液体
羟值/(mgK()H/g)	200±30
动力黏度(25℃)/mPa·s	170±30
密度(20℃)/(g/mL)	1.05±0.05
储藏温度/℃	15～25
储藏稳定期/月	≥6

3. 自结皮型组合聚醚

性状及用途：

自结皮型组合聚醚（A 组分）是由高活性聚醚多元醇以及接枝聚醚多元醇、交链剂、发泡剂、复合催化剂等组成。该产品与有机异氰酸酯（B 组分）反应生成自结皮制品，广泛应用于汽车及家具等行业，如方向盘、仪表板、扶手、头枕、自行车座等。该泡沫塑料具有光滑的致密表皮，一次成型，可以根据不同模具生产出花色多样的自结皮制品。

专　　案	A 组分	B 组分
外观	浅黄或乳白色黏稠液体	棕褐色液体
羟值/(mgK()H/g)	150±50	
动力黏度(25℃)/mPa·s	200±50	100±50
密度(20℃)/(g/mL)	0.85±0.05	1.2±0.05
储藏温度/℃	15～25	15～25
储藏稳定期/月	≥6	≥12

三、匀泡剂

1. DSY-2 型匀泡剂是一种新型的矽——碳键结构的非离子型表面活性剂，它具有优良的匀泡性能和耐水解性能。

质量指标：

专　　案	DSY-2 型匀泡剂
外观	浅黄色黏稠液体
酸值/(mgKOH/g)	≤1
动力黏度(25℃)/mPa·s	500～1500
密度(20℃)/(g/m^3)	1.05±0.02
凝固点/℃	<－16
折射率	1.4450～1.4580

用途说明：DSY-2 型匀泡剂能适应普通聚氨酯硬质泡沫塑料、低密度硬质泡沫塑料、阻燃硬质泡沫塑料、微孔弹性泡沫塑料等配方和发泡工艺。在配方中加入量低，配制组合聚醚存放稳定，制得的泡沫体泡孔均匀，色泽好，有较高的闭孔率和强度。

2. DS-3086 匀泡剂

DS-3086 为聚醚特性的特种矽油。通过 Si—C 键引入聚醚成分，为聚二甲基矽氧烷—聚氧烷撑嵌段共聚物。独特而稳定的结构成分使其既适合作为软质聚氨酯泡沫塑料的匀泡剂，也能作为硬质聚氨酯泡沫塑料的匀泡剂来使用，并且无论是用于软质聚醚酯泡沫还是硬质聚氨酯泡沫的匀泡，都能发挥出稳定而优质的匀泡效果，具有广泛的实用性。

本产品有广泛的密度适用范围，无论是高密度聚氨酯泡沫还是中、低密度聚氨酯泡沫都能适用。在发泡工艺方面，既适用于箱式发泡，也适用于连续发泡。DS-3086 的参考用量为聚氨酯泡沫塑料总量的 0.2%～2%。

技术指标：

专　　案	DS-3086 型匀泡剂
外观	浅黄色透明油状液体
动力黏度(25℃)/mPa·s	250±50
密度(20℃)/(g/m^3)	1.05±0.05

3. DCGY-2 软泡匀泡剂（矽油）

DCGY-2 匀泡剂是一种聚醚改性矽油。目前主要用作聚氨酯工业，是软质泡沫成型必需的优良发泡稳定剂。使用 DCGY-2 发出的泡沫，不仅使制品泡孔均匀，而且弹性、抗拉都很强。该产品也可应用于半硬质聚氨酯及硬质聚氨酯泡沫塑料的稳定剂，可以与 DC-190、L-580 矽油相媲美。

专　　案	DCGY-2 软泡匀泡剂(硅油)
外观	浅黄色透明均一黏稠液体
酸值/(mgK()H/g)	≤1
动力黏度(25℃)/mPa·s	800～3000
密度(20℃)/(g/m³)	1.05±0.02
凝固点/℃	<－16
折射率	1.4370～1.4530

4. DC-3015

匀泡剂 DS-3015 是一种非水解型聚矽氧烷-聚醚共聚物表面活性剂，是聚氨酯硬质泡沫塑料组合聚醚的重要组合部分，它能稳定地溶于含氯氟烃化合物发泡剂、胺及锡类催化剂、聚醚多元醇的混合物中，广泛应用于冰箱、冷藏、复合材料、块泡、填充泡和喷涂泡的各种硬泡种。用其生产硬泡显示出其良好的流动性和均匀的密度分配，泡孔细密均匀，闭孔率高，并提高良好的绝缘性能。建议组合料配方中，每 100 份聚醚多元醇使用 1.5～2.5 份之间调整。

质量指标：

专　　案	DS-3015 软泡匀泡剂(硅油)
外观	透明黏稠液体
酸值/(mgK()H/g)	≤1
动力黏度(25℃)/mPa·s	500～1500
密度(20℃)/(g/m³)	1.060±0.015
pH 值(4%水溶液)	6.5±1.5
浊点(4%水溶液)	66±6

四、阻燃聚醚 ZR-1

专　　案	指　　标
外观	白色流动液体
酸值/(mgKOH/g)	0.3max
动力黏度(25℃)/(mPa·s)	2500±200
羟值/(mgKOH/g)	31±2
水分/%	0.2max

用途说明：ZR-1 是难燃聚氨酯高回弹泡沫塑料专用聚醚多元醇。该聚合物多元醇制成的高回弹泡沫塑料，发烟率低，有良好的阻燃性能并兼有开孔作用。

五、产品介绍

1. 交联剂 GE-250

简介

交联剂 GE-250 是氧化烯烃甘油醚。广泛应用于高回弹、半硬泡、硬泡、自结皮等聚氨酯材料应用配方中，它与基础聚醚的相容性好，使用该交联剂的组合料放置不分层，且较大的提高聚氨酯制品的硬度。

性能指标：

羟值/(mgKOH/g)	560±30
酸值/(mgKOH/g)	≤0.1
水分/%	≤0.1
钾、钠离子/mg/kg	≤10
色度(APHA)	≤100

推荐用量：

以聚醚（100 计）为基础：1%～3%

劳动保护：

使用本品应遵守一般的工业卫生标准，需穿戴劳动保护用品；避免皮肤、眼睛与物料接触，若粘上皮肤后，应用肥皂和大量清水冲洗；若触及眼睛，用低压流动清水冲洗，若不适感持续不退，应

请医生治疗。

2. 交联剂 ZS-302

简介

交联剂 ZS-302 是氧化烯烃三乙醇胺醚。广泛应用于高回弹、半硬泡、硬泡、自结皮等聚氨酯材料应用配方中，它与基础聚醚的相容性好，使用该交联剂的组合料放置不分层，且较大的提高聚氨酯制品的硬度。

性能指标：

羟值/(mgKOH/g)	560±35
酸值/(mgKOH/g)	≤0.1
水分/%	≤0.1
钾、钠离子/(mg/kg)	≤10
色度(APHA)	≤100

推荐用量：

以聚醚（100 计）为基础：1%～3%

劳动保护：

使用本品应遵守一般的工业卫生标准，需穿戴劳动保护用品；避免皮肤、眼睛与物料接触，若粘上皮肤后，应用肥皂和大量清水冲洗；若触及眼睛，用低压流动清水冲洗，若不适感持续不退，应请医生治疗。

3. 开孔剂 KF-28

简介

开孔剂是氧化丙烯氧化乙烯丙二醇醚。广泛应用于高回弹、半硬泡等聚氨酯材料应用配方中，它能大幅度增加发泡工艺配方的宽容度，提高聚氨酯醚泡沫材料的乳胶感和舒适度。

性能指标：

羟值/(mgKOH/g)	28±2
酸值/(mgKOH/g)	≤0.1
水分/%	≤0.1
钾、钠离子/(mg/kg)	≤10
色度(APHA)	≤100

推荐用量：

以聚醚（100 计）为基础：1%～3%

劳动保护：

使用本品应遵守一般的工业卫生标准，需穿戴劳动保护用品；避免皮肤、眼睛与物料接触，若粘上皮肤后，应用肥皂和大量清水冲洗；若触及眼睛，用低压流动清水冲洗，若不适感持续不退，应请医生治疗。

4. 丙烯醇聚醚

本系列产品为丙烯醇与环氧乙烷、环氧丙烷反应生成的嵌段/无规共聚物，是合成聚醚改性聚矽氧烷的主要原料。聚醚改性聚矽氧烷是一类新型的多功能的精细化工产品，它通过活性聚矽氧烷的支链或链端上接聚醚链段而得到。它兼具水溶、油溶性、且易于调节，即具有传统的矽氧烷类产品的各项优异性能，如耐高、低温、抗老化、疏水、电绝缘、低表面张力等，同时又具有聚醚链段提供的润滑作用、柔软效果、良好的铺展性和乳化稳定性等特殊性质，可作为聚氨酯匀泡剂、纺织助剂、油田破乳剂、化妆品助剂、涂料流平剂、清洁剂、消泡剂、乳化机等。与含氢矽油等反应之其聚物广泛用于聚氨酯匀泡剂、纺织助剂、油田破乳剂、乳化剂等。

产品名称	羟值 /(mgKOH/g)	酸值 /(mgKOH/g)	水分 /%	不饱和度 /(mmol/g)	色度 APHA	金属离子 /(mg/kg)
Y-F	45±5	≤0.15	≤0.15	≥0.55	≤100	≤5
F-6	45±8	≤0.15	≤0.15	≥0.55	≤100	≤5
FB-1	56±6	≤0.15	≤0.15	≥0.70	≤100	≤5
FB-2	56±4	≤0.15	≤0.15	≥0.75	≤100	≤5
FB-3	60±4	≤0.15	≤0.15	≥0.85	≤100	≤5
FB-19	49±6	≤0.15	≤0.15	≥0.55	≤100	≤5
B-400	150±10	≤0.15	≤0.15	≥2.30	≤100	≤5
PE-1000	56±5	≤0.15	≤0.15	≥0.65	≤100	≤5

续表

产品名称	羟值 /(mgK()H/g)	酸值 /(mgK()H/g)	水分 /%	不饱和度 /(mmol/g)	色度 APHA	金属离子 /(mg/kg)
P-90	58±3	≤0.15	≤0.15	≥0.75	≤100	≤5
PE-4	240±10	≤0.15	≤0.15	≥3.00	≤100	≤5
P-305	215±10	≤0.15	≤0.15	≥2.80	≤100	≤5
F-6A	35±5	≤0.15	≤0.15	≥.040	≤100	≤5
F-6B	31±4	≤0.15	≤0.15	≥.030	≤100	≤5
BEP112	11±1	≤0.1	≤0.15	≥0.15	≤100	
BEP142	14±1	≤0.1	≤0.15	≥0.22	≤100	
BEP192	19±1	≤0.1	≤0.15	≥0.30	≤100	

5. 丙烯醇封端聚醚

产品名称	羟值 /(mgK()H/g)	酸值 /(mgKOH/g)	水分 /%	不饱和度 /(mmol/g)	色度 APHA	封端率 /%
FC-400	≤20	≤0.15	≤0.15	≥1.8	≤100	≥85
FC-1500	≤20	≤0.15	≤0.15	≥0.55	≤100	≥80

地址：南京市燕子机

电话：025-85099059；85099107

传真：025-85315194

邮编：210038

网址：http://www.desai-chem.Com/pd-jm.htm

附录 2　江阴友邦化工有限公司

公司以“南京四寰合成材料研究所”为开发研究主体，以一批留美化学博士为高级技术顾问，积极把握聚氨酯技术发展的脉搏，使我们的产品在国内同行中填补空白，领导潮流。公司于 2000 年通过 lS09002 国际质量管理体系的认证，2001 年被评为江苏省高

新技术企业，主导产品难燃级聚醚多元醇被认定为江苏省高新技术产品，并荣获江苏省科技进步三等奖，无锡市科技进步三等奖。用本产品所生产的高回弹聚氨酯泡沫制品，经国内外权威机构检测，其阻燃、防火标准达到国际先进标准。

高回弹聚氨酯泡沫用难燃级聚醚多元醇及其组合料

一、产品介绍

① 难燃级聚醚多元醇；

② 难燃级高回弹泡沫用组合聚醚多元醇；

③ 普通高回弹泡沫用组合聚醚多元醇；

④ 半硬泡组合聚醚多元醇。

二、本材料之特点

① 难燃级别高，烟密度低，为国内领先水平。

② 本品不含任何卤素及磷、锑等元素及化合物，所以对任何材料及高压发泡机无腐蚀作用。

③ 本品为乳白色黏稠液体，颗粒细微，分布均匀（平均直径为 0.2μm）。

④ 黏度低（≤2000mPa·s/25℃），所以物料流动性好。

⑤ 本品的酸度低，水分少，与匀泡剂、催化剂、发泡剂等物料之配伍性好，可长期贮存，性能不变。

⑥ 以本品合成之难燃高回弹泡沫制品的性能优越：

氧指数高（≥28%）　　回弹性好（≈60%）

烟密度低（≤60）　　永久变形低（≤7%）

三、应用范围

① 飞机、火车、汽车、轮船的座椅；

② 家具行业；

③ 特殊要求下的包装品；

④ 其它聚氨酯泡沫制品。

附录 3　广东顺德容威合成材料有限公司系列产品

一、聚醚多元醇技术指标

指标 / 型号	羟值/(mgKOH/g)	含水量/%	黏度(25℃)/mPa·s	用　途
RW 8305	430±30	≤0.15	3000～5000	环戊烷
RW 8315	410±30	≤0.15	5000～8000	低导热环戊烷
RW 8325	430±30	≤0.15	5000～10000	环/异戊烷
RW 8335	410±30	≤0.15	3000～6000	HFC-245fa
RW 8320	380±30	≤0.15	3000～5000	,半水、全水
RW 8345	450±30	≤0.15	5000～8000	HCFC-141b
RW 835	430±30	≤0.15	6000～10000	
RW 6405	500±30	≤0.15	5000～10000	
RW 635	500±30	≤0.15	3000～6000	
RW 403	770±30	≤0.15	—	
RW 450	450±30	≤0.15	6000～10000	
RW 4110	440±30	≤0.15	3000～5000	

二、组合聚醚技术指标

型　号	技术类别	用　途
RW 8200 CI	环/异戊烷	冰箱、冷柜
RW 8212 CP	环戊烷	冰箱、冷柜
RW 8300 CP	环戊烷	冰箱、冷柜
RW 8600 FA	HFC-245fa	冰箱、冷柜
RW 8220 F	CFC-11	冰箱、冷柜
RW 8230 BF	50%CFC-11	冰箱、冷柜
RW 8240 B	HCFC-141b	冰箱、冷柜
RW 8250 HF	CFC-11	热水器、消毒柜
RW 8260	HCFC-141b	板材、集装箱
RW 8270	HCFC-141b	仿木
RW 8280	HCFC-141b	仿陶瓷
RW 8290	CFC-11	喷涂

电话:0757-28381918　　传真:0757-28802650

附录 4　德国毕克化学有限公司（BYK-chemie GMbH）聚氨酯泡沫用助剂（Silbyk-系列）

一、聚氨酯块状泡沫用硅油表面活性剂

助剂牌号	用　　途	活性泡沫性能
标准软质聚醚型块状泡沫		
Silbyk9000	通用	中等/高活性
Silbyk9001	通用，也适用于液态 CO_2 发泡泡沫	高活性
Silbyk9020	通用	中等活性
Silbyk TP 3794	用于高密度及/或高活性体系	低活性
Silbyk TP 3846	用于 CME(阻燃)体系	中等-高活性
SilbyK TP 3873	用于低密度体系	高活性
高回弹软质块状泡沫		
Silbyk9700	SAN－，PHD－体系	高活性；微细泡孔结构
Silbyk9705	PHD－，PLPA－，SAN－体系	中等活性；中等-微细泡孔结构
Silbyk9710	MDI－，PLPA－，PHD－体系	中等-低活性；中等-微细泡孔结构
聚酯型软块泡沫		
Silbyk9100	浴用海绵，过滤泡沫	非常细的开孔；亲水泡沫；低雾化及低 VOC
Silbyk9103	织物复合	非常微细泡孔；中等空气流动性；低雾化及低 VOC
Silbyk9105	织物复合	微细的开孔结构；低雾化及低 VOC
Silbyk9110	阻燃软泡	不含有机硅；低雾化及低 VOC
Silbyk9115	密封：易塌泡泡沫	闭孔结构；低雾化及低 VOC
Silbyk9120	通用：半硬质泡沫	非常微细而均匀的泡孔；低雾化及低 VOC

二、聚氨酯硬泡用硅油表面活性剂

助剂牌号	用　　途	产品性能、泡沫性能
Silbyk9200	层压板；硬质块泡；喷涂泡沫；气溶胶	烃类、HCFC、HFC 或水发泡聚酯型及聚醚型聚氨酯硬泡；也用于 PLR 泡沫；戊烷的优异配伍剂
Silbyk9204	金属饰面夹心板；冰箱等家电保温夹层；整皮泡沫	与异氰酸酯良好相容性；通用；也适合于 PIR 配方
Silbyk9210	热模压硬泡	开孔
Silbyk TP3796	层压板；硬质块泡；喷沫涂泡	阻燃配方
Silbyk TP3798	块泡	不含有机硅，混合型、良好乳化和流平性能
Silbyk TP3799	块泡；层压板；喷涂泡沫	特别适合于 HCFC、HFC 及水发泡体系
Silbyk TP3800	整皮泡沫；块泡；层压板；家电	特别适合于 HCFC、HFC 发泡体系
Silbyk TP3801	金属饰面夹心板；家电泡沫；层压板	良好流动性；用于阻燃配方
Silbyk TP3805	家电；块泡；金属饰面板	烃类发泡配方；微细闭孔结构
Silbyk TP3806	层压板；块泡；喷涂	特别适合于阻燃配方
Silbyk TP3811	层压板；家电泡沫；喷涂	HCFC、HFC 及烃发泡体系
Silbyk TP3847	家电；保温管道	HCFC、HFC 及烃发泡体系

三、模塑聚氨酯泡沫用硅油表面活性剂

助剂牌号	用　　途	产品性能、泡沫性能
Silbyk 9400	冷模塑泡沫；用于家具泡沫	良好流动性；光滑表皮；用于低模温发泡体系
Silbyk TP3848	冷模塑泡沫；用于 TDI/聚合物多元醇体系	低雾化及低 VOC
Silbyk TP3849	冷模塑泡沫；用于 MDI 和 MDI/TDI 体系	低雾化及低 VOC

四、微孔聚氨酯泡沫用硅油表面活性剂

助剂牌号	用　　途	产品性能、泡沫性能
Silbyk TP3796	聚酯型聚氨酯微孔鞋底	微细泡孔；良好相容效果；低凝固点

通讯地址：

毕克化学公司南京联络处

南京中山北路 223 号

建达大厦 1610 室

邮编：210009

电话：025-83346567，83346568

传真：025-83346831

附录 5　南京德美世创化工有限公司有机硅泡沫稳定剂系列产品

一、用于聚氨酯硬泡生产的泡沫稳定剂

AK-8001　具有优异的乳化能力、泡沫稳定能力和成核能力，调节泡孔结构，可使发泡物料在发泡过程中具有优异的流动性。适合于家电等要求较高的发泡体系。

AK-8803　具有良好的成核能力，使泡孔细致均匀。适用于对物科流动性要求较高的体系，所生产泡沫塑料密度分布均匀，可以使表皮下出现空洞现象（剪切线现象 shear line）减至最小。适用于 HCFC-141b 发泡体系。

AK-8004　具有良好的溶解性、耐水解性及贮存稳定性，产生均匀的微孔结构。适用于鞋底原液、合成革浆料。

AK-8005　具有独特设计的分子结构，流动性极佳，可使泡沫塑料具有极细的泡孔和狭窄的孔径分布，极高闭孔率，消除表面凸点和针泡现象。适用于环戊烷、环异戊烷发泡体系。

AK-8806　具有良好的互溶性，与聚酯、聚醚、F-11、HCFC-141b等物料相溶性极佳，长期贮存不会产生相分离。适合混合物料体系，同时在全水发泡体系具有极佳性能，特别适合大型板材生产。

AK-8807　具有独特的分子结构，极佳的泡沫稳定能力。在全水发泡及低密度水发泡体系中有效控制泡孔形成过程，稳定泡沫。

AK-8808　适用于全水发泡体系、HCFC-141b 发泡体系以及碳氢化合物如环戊烷、环异戊烷发泡体系，尤其在 HFC-365/227 发泡体系表现更佳。

AK-8809　适用于 HFC-245fa 发泡体系的专用环保型泡沫稳定剂。

AK-168　能有效控制泡孔的形成过程，稳定泡沫，使得泡沫部分开孔，防止泡沫收缩，具有良好的尺寸稳定性。适用太阳能热水器、防盗门等生产。

AK-339　防收缩型，适用于 HCFC-141b 发泡体系。

二、用于聚氨酯软泡生产的泡沫稳定剂

AK-6601　有卓越的乳化性能及稳定泡沫能力，适用箱式发泡及各种类型的机械连续发泡，所得泡沫的开孔性良好，密度分布均匀。

三、用于聚氨酯高回弹生产的泡沫稳定剂

AK-7700　具有优异的热稳定性、化学稳定性和乳化能力。可使泡孔细小均匀，适用于高 TDI 体系（TDI 用量≥70%）。

AK-7701　具有优异的开孔性和泡沫稳定作用。具有优异的热稳定性、化学稳定性和优异的乳化能力。具有广阔的加工宽容度，特别适合生产组合料。适合于高 TDI 体系 TDI 体系（TDI 用量 60%～70%）。

AK-7703　具有优异的开孔性和热稳定作用。本品适用于聚醚多元醇、胺类催化剂及水等混合体系，具有优良的化学稳定

性。在 TDI 用量≤40%的 TDI/MDI 混合体系中具有极佳的开孔性和出色的泡孔调节作用，并具有低雾值特性。

AK-7705　具有良好的热稳定性和化学稳定性，极佳的开孔性，并可控制泡孔大小在理想范围内，加工宽容度大。特别适用于 TDI 用量在 40%～60%的体系。

地址：南京市经济技术开发区精细化工区 3A01—5

电话：86-25-85560992；85568248

传真：86-25-85576548

邮编：210046

网址：http//www.demase.com

附录 6　江苏缘源新材料有限公司

本公司创建于 1992 年，是集聚氨酯泡沫塑料、聚合物多元醇研究、开发、生产于一体的多元化综合性公司，是中国聚氨酯工业协会会员。公司高度重视产品质量和新产品开发，于 2002 年通过 ISO9001（2000）国际质量认证。根据发展趋势，配合全球环保 ODS 淘汰计划，公司率先引进国际先进的 CO_2 发泡设备，是淘汰 ODS 专案领头企业。

公司创建十多年来，凭着可靠的质量保证和完善的售后服务，赢得了快速发展，规模不断扩大。扩建了连续法生产聚合物多元醇车间，于 2002 年组建了上海馨源海绵公司，并于当年 11 月份正式投产，南通绿源新材料有限公司正在筹备建设。如今，公司拥有实力雄厚的技术队伍，积累了丰富的经验，可为广大客户提供高水准的服务。

一、聚氨酯软质制品类

公司研制开发的开孔类泡沫塑料产品主要有聚醚型和聚酯型网状泡沫塑料系列产品，该类产品具有泡孔分布均匀、开孔率高、透气性好、抗压强度高等优点，广泛用于家电、军事、化工等领域。软泡类产品密度 10～60kg/m^3，规格齐全，质量稳定。另外，公司

还生产各种特种海绵，如高回弹、超软、慢回弹、乱孔等制品，可根据客户要求进行深加工，产品性能经权威机构检测均符合国家标准。

公司近期引进了国际先进的液态 CO_2 取代氟氯烃类发泡剂发泡技术以及变压发泡技术，由于设备控制精确，所制得泡沫产品的性能优异且稳定。

二、聚合物多元醇

高固含量聚合物多元醇系列产品，型号有 XY-02/28、XY-01/42、XY-02/46、XY-03/50，此类产品与普通聚醚按不同比例混合使用或单独使用，可提高泡沫塑料的硬度，适用于软质、特软质、硬质、半硬质泡沫和边模塑胶的生产。其中 XY-03/50 是目前国内固含量最高的聚合物多元醇，是生产高承载（加硬型）最理想的材料。

三、软泡用聚醚多元醇

专案 / 品种	OBV(羟值)/(mgKOH/g)	Vis(黏度 25℃)/mPa·s	Acid(酸值)/(mgKOH/g),≤	H_2O(水分)/%,≤	pH 值	APHA(色度)≤	不饱和度/(mmol/g),≤	K^+ Na^+(浓度)/$\times10^{-6}$,≤
LY5603	54～58	400～600	0.05	0.05	5～8	50	0.05	5
LY5607	54～58	400～600	0.05	0.05	5～8	50	0.05	5
LY5613	54～58	400～600	0.05	0.05	5～8	50	0.05	5
LY3415	32～36	700～1000	0.05	0.05	5～8	50	0.13	5
LY2610	24～28	900～1500	0.05	0.07	6～8	50		5

四、弹性体、黏性体、涂料用聚醚多元醇

专案 / 品种	OHV(羟值)/(mgKOH/g)	Vis(黏度 25℃)/mPa·s	Acid(酸值)/(mgKOH/g),≤	H_2O(水分)/%,≤	pH 值	APHA(色度)≤	不饱和度/(mmol/g),≤	K^+ Na^+(浓度)/$\times10^{-6}$,≤
LY1000	105～117	100～200	0.05	0.05	5～7	50	0.05	5
LY2000	54～58	200～400	0.05	0.05	5～7	50	0.05	5
LY3000	33～37	400～800	0.05	0.05	5～7	50	0.13	5
LY4000	26～32	600～1150	0.10	0.10	5.5～8	50		5

五、硬泡用聚醚多元醇

专案 / 品种	()HV(羟值) /(mgK()H/g)	Vis(黏度 25℃) /mPa·s	Acid(酸值) /(mgK()H/g),≤	H_2O(水分) /%,≤	pH 值	APHA (色度) ≤
LY3532SA	530	1600～1800	0.05	0.1	9～11	100
LY3541S0	450	13000～15000	0.05	0.1	9～11	100
LY3500S0	500	42000～44000	0.05	0.1	9～11	100
LY3750ED	760	44000～46000	0.05	0.1	9～11	100
LY3455AR	450	29000～31000	0.05	0.1	9～11	100
LY3430	400	320～420	0.05	0.1	9～11	100
LY3330	330	470～570	0.05	0.1	9～11	100
LY3300	450	9800～10000	0.05	0.1	9～11	100
LY3250G	670	900～1100	0.05	0.1	9～11	100
LY3400S0	400	11000～13000	0.05	0.1	9～11	100
LY3950A	950	3100～3300	0.05	0.1	9～11	100
LY3400MG	400	28000～30000	0.05	0.1	9～11	100
LYFD-3450	350	260～360	0.05	0.1	9～11	100
LY3450S	450	13000～16000	0.05	0.1	9～11	100
LY3480A	500	380～480	0.05	0.1	9～11	100
LY3452SA	450	9000～9200	0.05	0.1	9～11	100
LY3375S	375	2200～2400	0.05	0.1	9～11	100
LY3450SA	450	4700～4900	0.05	0.1	9～11	100
LY3375MG	375	8300～8500	0.05	0.1	9～11	100
LY3530MG	530	58000～60000	0.05	0.1	9～11	100
LY3350AR	350	37000～39000	0.05	0.1	9～11	100
LY3550S0	550	3200～3400	0.05	0.1	9～11	100

地址：南通市港闸区城港路 388 号

邮编：226003

电话：0513-5565555

传真：0513-5565555

联系人：林永飞

附录 7　江都市大江化工厂主要产品

一、催化剂

N,*N*-二甲基环己胺

二甲胺基双乙基醚（A-L）

五甲基二乙稀三胺

N,*N* 二甲胺基吼嗪（开孔催化剂）

DMP-30

N-甲基吗啉

二甲基乙醇胺

油酸钾

异辛酸钾

醋酸钾

醋酸苯汞

异辛酸铅

TMR-2

DMDEE

K-15

后熟化催化剂 TD-10

后熟化催化剂 TD-12

二、匀泡剂（硬泡）

L-108（Si—C 键）

三、阻燃剂

TCEP

TCPP

DMMP

TBC

三异丙苯基磷酸酯

单位地址：江都市宜陵镇花卉苗圃场

法人代表：李玉江

电话：(0514) 6569888　6056003　13905251632

传真：(0514) 6569666　邮编：225131

附录 8　浙江省淳安助剂厂

浙江省淳安助剂厂创建于 1988 年，位于浙江省淳安县千岛湖镇，是一家专业从事橡胶、塑胶助剂研制、生产销售的企业。1990 年加入中国阻燃学会，并与化工研究院合作共同开发了磷酸酯类系列阻燃剂，产品主要用于阻燃运输带和阻燃聚氨酯软硬泡的生产。由于产品质量稳定，性能卓越，客户遍及全国各地，并远销国外。“质量第一，客户至上”是我厂一贯信守的原则。我厂愿与广大客户建立起最广泛地合作，为发展我国的阻燃事业做出贡献。

PR-V6 阻燃剂　一种专用于软质聚氨酯泡沫的高分子量阻燃剂，特别适用于汽车内饰件和各种家具的聚氨酯泡沫。它具有良好的热稳定性和长时间阻燃性能，并能防止焦烧现象，各项指标和性能均达到或超过进口同类产品的水平，完全可以替代进口产品，降低制品成本。

磷含量 10.3%　　氯含量 36.5%

CR-505 阻燃剂　适用于聚氨酯软泡的阻燃。其特点是：分子量大、迁移性小、阻燃持久性好、产品黏度低，与主体材料的混溶性好。使用方面，同时还能防止泡沫烧芯现象。该产品在软泡配方中一般添加 8～10 份，即可达到自熄标准。

磷含量 12%　　氯含量 27%

TCEP 阻燃剂　适用于聚氨酯软（硬）泡、醋酸纤维素、硝基纤维漆、乙基纤维漆及橡胶、塑料运输带中。本厂生产的该阻燃剂，具有色泽好、酸值低、水分含量低，

已被国内大多数硬质聚氨酯泡沫厂采用。

TCPP 阻燃剂　主要用于软（硬）质聚氨酯泡沫、环氧树脂、聚氯乙烯、聚苯乙烯、丙烯酸树脂和天然及合成橡胶制品中。该产品为满足国内外客户的要求，其色泽、气味、酸值、水分等指标均达到进口水平，已用于枪式泡沫填缝剂的生产。

CR-505B 阻燃剂　一种含磷、氯、溴三种阻燃元素的高性能阻燃剂。它具有分子量大、沸点高、挥发性低、阻燃持久性好等特点。主要用于聚氨酯软（硬）泡、环氧树脂和不饱和聚酯的阻燃。

PUR-101 阻燃剂　主要用于汽车内饰件和聚氨酯软（硬）泡的阻燃。

TDCPP 阻燃剂　主要用于软（硬）质聚氨酯泡沫、聚氯乙烯、环氧树脂、聚酯纤维及橡胶塑胶运输带中。

PX-115A 阻燃剂　主要用于全塑、橡塑阻燃运输带的生产。

厂址：浙江省淳安县千岛湖镇新安东路

电话：(0571) 64813768　64817948　64823298

手机：13506819508

传真：(0571) 64817948

邮编：311700

联系人：胡成双先生

附录 9　厦门凯平化工有限公司聚氨酯助剂

产品名称	分　　类	备　　注
脱模剂	冷熟化高回弹泡沫用脱模剂	适合各种模具使用温度，水基和溶剂型。浓缩和直接使用的脱模剂
	自结皮泡沫用脱模剂	适合各种表面光泽要求，包括亚光、光亮和平光。水基和溶剂型，浓缩和直接使用的脱模剂
	硬质泡沫、半硬质泡沫用脱模剂	适合各种表面光泽要求，包括亚光、光亮和平光。水基和溶剂型，浓缩和直接使用的脱模剂。特别有不用清洗而上漆的产品
	鞋底用脱模剂	水基和溶剂型，具有高浓缩配比的脱模剂
	弹性体用脱模剂	适合各种模温的要求

续表

产品名称	分　　类	备　　注
硅油	高回弹硅油	适合各种活性的要求，使用量少
	普通大泡硅油	稳定性好，性价比好
	硬泡硅油	适应无氟要求
模具树脂	环氧树脂	具有适合各种要求的树脂，用途包括：生产塑胶制品、聚氨酯制品、鞋材、玻璃钢等的模具
	硅树脂	各种普通和特殊的模具用矽树脂
其它产品	胺、锡、TDI、MDI、PU 组合料、聚醚及机械产品	

沛西公司用于聚氨酯脱模剂目录

产品使用范围	型　　号	稀释比例	备　　注
冷热化高回弹泡沫	LFD-001M	1：12-20	模具温度 30～50℃
	LPFDC-585	1：7	模具温度 40～60℃
	LPFDC-587	1：8	模具温度 45～80℃
	LPFDC589	1：8-10	模具温度 45～85℃
	LPFD58-14	直接使用	模具温度 40～80℃
聚氨酯整皮泡沫	LPIDC-5	1：7	亚光表面
	LPIDC-17N	1：8	平光表面
	LPIDC-119BR	1：30	光亮表面
	LPZMA-4MT-35	1：8	水基脱模剂平光表面
PU 鞋底	LPIDC-120	1：40	模具温度 35～80℃
聚氨酯硬泡和半硬泡	LPRDC 8	1：8	免清洗脱模剂

生产商

PRODUCTOS CONCENTROL，S. A

TEL：0034-972-478091　FAX：0034-972-477115

E-17457 RIUDELLOTS DELA SELVA（GIRONA）

厦门凯平化工有限公司

地址：中国·福建省·厦门市湖里区枋湖金尚路卢厝社

邮编：361009

总经理：陈开平
手机：013950139522
电话：86-592-5778655　5964628
传真：86-592-5778655
E-MAIL：kaipinpu@public. xm. fj. cn

附录 10　康隆集团发泡机设备

意大利康隆（Cannon）集团是国际上排名首位的聚氨酯发泡工艺与发泡机械设备开发与制造专业厂。产品包括混合头、发泡单机、交锁匙生产线、软泡、硬泡及半硬泡的生产模具，增强型 PU（RRIM）、结构性发泡（SRIM）与最新工艺的 Interwet（填料腔内共湿工艺）等设备与技术。康隆集团是 PU“L”形混合头工艺的发明者，也是首家成功开发以液态二氧化碳（CO_2）为发泡剂的环保型工艺与设备厂家。康隆集团提供多种型号，适用于低沸点（LBBA）。如 CO_2、134a；碳氢族（HC）如 C_5H_{10}；氢代氯氟碳（HCFC）如 141b；氯氟碳（CFC）等发泡剂配方的模塑与连续性发泡设备与生产线。在 PU 硬泡保温、汽车内饰件与外饰件生产、连续性泡绵等领域都占有主导地位。适合各领域应用的主要设备见下表。

适用于各领域的主要设备

	主 要 设 备	规格、吐出量	应 用 领 域
1	高压发泡设备		
	“A”系统设备	从 10～350kg/min 多种型号，不同应用设备及超大吐出量专用型设备	硬泡保温：冰箱、冷柜、保温板、保温管等 汽车内外饰件：方向盘、多-单硬度坐靠垫、仪表板、玻璃包边、消音地垫、SRIM 产品等 其它：仿木、装饰线板、家具等 RIM 产品
	“A”系统环戊烷型设备	从 10～350kg/min 多种型号	以环戊烷为发泡剂的 PU 产品

续表

	主要设备	规格、吐出量	应用领域
1	多组分冷、热熟化发泡设备		多组分冷熟化或多组分热熟化工艺产品(2～9组分)
	HE系统型设备	从50g/s～110kg/min及超大吐出量(700kg/min)专用型	填料型PU(RRIM)与RIM工艺的各种产品
	Iinterwet填料混合腔内润湿设备	从20kg/min起专用型设备。填料:玻纤段、矿砂、木粉、木屑、回收PU泡等	结构性发泡件(SRIM),包括汽车门板、行李箱盖等
2	低压发泡设备		
	"b"系统设备	从0.5g/s～500kg/min	滤清器,密封条,各种RIM、SRIM产品的生产
	"b"系统专用型设备	多种专用型号	弹性体产品,封边(FIPG)等
3	各种成套专用生产线	包括:模具、模夹、机械手、发泡设备、转盘线、检具等	汽车内饰件、外饰件、结构件、消音件、玻璃包边、车门板、封边、保温应用、车顶蓬等
4	连续性泡绵生产线	多种不同应用规格	聚酯与聚醚型泡绵,单聚醚型泡绵
5	箱式发泡	多种不同应用规格	箱式泡绵

北京办事处:
北京市3A崇文门外大街,
新世界中心,南办公室1411室,
邮编:100062
电话:+010-67081299,67081298
传真:+010-67081297
电邮:cfebj@163bj.com

上海办事处:
上海市西康路1068号,
维多利广场B幢16层D座,
邮编:200060
电话:+021-62761202,62765393
传真:+021-62760416
电邮:cfesh@163.net

附录11　温州飞龙机电设备工程有限公司

该公司是集科、工、贸为一体的股份制企业,中国聚氨酯工业协会成员,并和有关科研院所建立了良好技术合作关系,从事聚氨酯设备开发、研究及生产已有30余年历史。技术力量雄厚,开发

及设计能力强，管理先进，检测手段完善；产品质量过硬，技术含量较高，其性能已接近先进国家的水平。以使用户达到“制品的高正品率”和“设备的低故障率”为本公司产品设计和生产的原则。本公司始终以“用户至上、质量求精、诚信为本、服务一流”为宗旨。能承接各种特殊要求的聚氨酯设备的设计和试制任务。可为广大用户提供详尽的售前服务和技术咨询。

主要产品型号及规格

名　　称	型　　号	浇注量/(kg/min)	应　　用
连帮成型机及生产线	PU30F-X	1.5～6	双色连帮成型鞋及鞋底
聚氨酯轮胎浇注机及成型机	PU20(30)F-T	3～20	各类实心胎及工程车轮胎
精密微型发泡机	PU20(30)F-WR/Y	0.1～0.8	玩具、胸罩、保温杯、浮子
浇注式发泡机(可加填料)	PU20(30)F-R/Y	1～120	自结皮、高回弹、半硬泡、硬泡
自动密封垫浇注机	PU20F-LR	0.3～1.2	自动浇注空气滤清器密封垫
高温型弹性体浇注机	CPU20(30)F	0.2～15	胶辊、筛板、密封件
中温性弹性体浇注机	CPU20(30)F-M	0.2～15	中低硬度胶辊及制品
常温性弹性体浇注机	CPU20(30)F-H	0.5～10	硬度超过 D70 的制品
自动真空灌胶机	CPU20F-J	0.01～0.1	真空浇注密封胶
TPU 母料浇注机	TPU30F	1～2	TPU 母料

地址：温州市车站大道康宏大厦 4 楼 B 座

电话：0577-88326286

传真：0577-8832627

董事长/总经理：张春锦

网址：http：//www. Puwenzhou. com

附录 12　浙江省瑞安市飞达制鞋设备厂

本企业系我国最早从事聚氨酯浇注成型机组、聚氨酯原液、聚氨酯制品研究、开发、生产的企业。

自主开发生产的 PU-H 系列聚氨酯浇注成型机组是本企业吸收德国、日本、意大利等国 PU 浇注机组的特点，结合我国实际情况开发成功，广泛应用于制鞋、汽车、玩具、工艺品、家具、保温等领域。

主 导 产 品

聚氨酯浇注成型机组	PU-H 系列浇注成型机组
	PU-H50-90 系列鞋底连帮多用全套设备
	PU 专用高低压齿轮泵
	5～1000g/s 流量的转阀系列浇注头 20～500g/s 流量的针阀系列浇注头
	经特殊处理的不粘料专用搅拌头、搅拌套、出料嘴
脱膜剂	各种亚光、半亚光、亮光矽型系列 PU 专用脱膜剂
	各种亚光、半亚光、亮光蜡型系列 PU 专用脱膜剂
聚氨酯树脂	各种耐低温、阻燃、超低密度等特殊要求的 PU 组合料

地址：浙江省瑞安市北工业区（塘下·里北养村旺羊东路 84 号）

电话：0577-65392266　65392226

传真：0577-65392666

邮编：325204

附录 13　温州市巨龙机电设备厂

一、企业简介

温州市巨龙机电设备厂，系一家集科研与生产为一体的专用设计制造聚氨酯设备的企业，中国聚氨酯协会会员。生产规模较大，技术力量雄厚，机械加工设备先进齐全。专业研制、开发和生产高温型聚氨酯弹性体浇注机、聚氨酯鞋底连帮成型机、聚氨酯轮胎浇注机等各类聚氨酯发泡设备。

企业拥有一批从事聚氨酯设备设计开发的高级工程师和工程师，并配有电脑辅助设计室和专业测试仪器，对产品制造进行全面

质量管理，确保生产设备性能稳定，质量可靠。

我们一贯重视产品质量，按用户的不同工艺要求最大限度地满足用户，提供全面及时的售后服务及技术指导。在科技创新、品质管理价格体系，市场营销服务诸方面做了大量规范有效的科学新举措。

巨龙人优秀而年轻、务实诚信、创新进取、永不言败。

我们的宗旨是：质量是企业的灵魂，信誉是发展的保证！

二、主要产品与型号

序号	设备名称	型　号	浇注量/(kg/min)	性能及用途
1	超微型发泡机	PU20J-WR/Y	0.06～1.2	玩具、保温品、浮子
2	浇注式发泡机	PU20J-R/Y	1～180	硬泡、高慢回弹、汽车滤清器、自结皮
3	浇注式发泡机(可加填料)	PU30J-R	1.5～60	热模塑、坐垫及靠背
4	聚氨酯方向盘浇注机	PU20J-F	1.5～20	方向盘、扶手
5	双色精密鞋底成型机	PU30J-X	1.5～6	双色连帮成型及鞋底
6	微孔弹性体浇注机	PU20J-WK	0.8～80	缓冲垫、工业轮胎
7	六组分浇注机	PU60J-R	0.5～20	玩具、保龄球、可做多色制品
8	弹性体浇注机(中温)	CPU20J-Z	0.2～15	中低硬度胶辊及制品
9	弹性体浇注机(高温)	CPU20J-G	0.2～15	胶辊、筛板、高硬度制品
10	高硬度弹性体浇注机(可加四色)	CPU20J-YS	0.5～8	保龄球、硬度超过邵 D70 制品

三、六组分浇注机

为了能便于生产不同颜色的 PU 制品，特增加了多种加色组分。具有配比精确、计量稳定、混合效果理想。机头设计先进，加色方面自如，满足工艺要求，操作程式可靠、浇注比率稳定，调节范围广。控制系统灵敏、温度恒温自控、安全措施完善，主体材料考究，维修保养简便。并申请了外观专利、实用新型专利。

① 搅拌头轴端设有结构精巧、更换方便的搅拌轴防倒料装置；

② 加色方面自如，可随时切换五种不同的颜色，连续浇注时不用清洗；

③ 可设计各组分不同的浇注时间及浇注量；

④ 特殊设计的回流调节阀及节流装置，能使回流与浇注的压力保持平衡，在整个浇注过程中混合比稳定不变，从而保证了制品的正品率；

⑤ 配置新型的触摸屏电脑及可编程控制器，提高了使用可靠性和稳定性。

地址：温州市黎明中路 278 弄 11 号

邮编：325003

电话：0577-88359048

传真：0577-88357048

Http：//wwwjulonger. com

E mail：jl@julonger. com

附录 14　乐清市乐成聚氨酯设备厂

GF 系列高压发泡机性能规格表

规格型号	组分	比例	比例精度	额定流量A：B＝1：1/(g/s)	发泡注射量（s<10s）	重复精度	设计压力	搅拌混合头	计量泵	A、B料桶(L)	适用范围
GF-10	二组分	1：1到1：3能无级调节	<1%	150	200～2000g	<5g	>10 MPa	自清洁式，不用溶剂清洗 使用寿命>30万次	经特殊改造的国产泵	50	硬泡、自结皮、高回弹、冷库板、管中管、冰箱夹层、电热水器、各式坐垫、汽车配件等
GF-20				300	300～3000g	<10g				200	
GF-40				600	600～6000g	<20g				200	
GF-100				1400	1.4～14kg	<40g				200	
GF-120				2000	2～20kg	<60g				200	
GF-150				2300	2.3～23kg	<100g				200	
GF-210				3200	3.2～32kg	<120g				400	
GF-400				6000		<150g				400	

厂址：浙江乐清市宋湖工业区

经理部：乐清市崇贞路 17 号

电话：0577-62522778.　-62531778

传真：0577-62522778

附录 15　温州向阳聚氨酯设备厂

品　　名	型　号	注入量(克/秒)		备　　注
微电脑型 (二组分发泡机)	PU-WZ-A	5	20	适用于硬质、半硬质、软质、高回弹、自结皮 PU 泡沫、PU 鞋底的发泡。注入量 5～4000mL/s，计量精度(1±0.3)%，可调比例范围 1∶1～1∶4，自控恒温
	PU-WZ-B	20	50	
	PU-XDZ	30	100	
	PU-Z10	70	300	
	PU-Z60-A	200	500	
	PU-Z60-B	400	1000	
	PU-Z120	1000	2000	
	PU-Z400	3000	3600	
喷涂发泡机	PUT	50	120	

厂址：浙江省温州市打绳巷 88 号

联系人：金国辉　邮编：325000

手机：13806894561　电话：(0577) 88183520

传真：(0577) 88183246

网址：www.wzxypu.com