

# 低碳环保为聚氨酯橡胶带来市场新需求

肖军

众所周知,由于聚氨酯橡胶综合性能优异,加工方式多样,其应用范围越来越广,品种越来越多,已成为当今世界三大合成材料之一,生产规模也日趋扩大,逐渐由特种合成橡胶变成了人们所熟悉的通用橡胶。全球气候保护和低碳革命的大背景,将为工业发展带来新的革新与调整,未来绿色低碳之路将为聚氨酯橡胶带来新需求与新商机。

## 1 聚氨酯橡胶的功用结构及主要用途

聚氨酯橡胶(PUR),也称聚氨酯弹性体,是一类在分子链中含有较多的氨基甲酸酯(—NHC(=O)—)特性基团的弹性聚合物材料,是由平均相对分子量600~4 000的长链多元醇、相对分子质量为61~400的扩链剂和多异氰酸酯为原料制得的。由于共聚物分子结构中存在硬、软两种嵌段结构,同时它在化学结构上没有或很少有化学交联,分子链基本上是线性的,但存在一定量的物理交联,故而PUR是一种既有橡胶弹性又有塑料热塑性的高分子材料。PUR最大特点是在硬度范围内保持较高的弹性,耐磨性卓越,有良好的机械强度、耐油性和耐臭氧性,低温性能也很出色。其应用面很广,因此一经问世便迅速发展。

由于聚氨酯含有强极性氨基甲酸酯基团,调节配方中NCO/OH的比例,可以制得热固性聚氨酯和热塑性聚氨酯的不同产物。按其分子结构可分为线型和体型两种。体型结构中由于交联密度不同,可呈现硬质、软质或介乎两者之间的性能,具有高强度、高耐磨和耐溶剂等特点。在高铁防水施工中,通常使用以“聚脲材料”做成的涂层。它不仅具有优异的耐磨性、抗冲性、抗开裂、耐紫外线以及耐高低温性能,而且在施工效率极高,一次施工即可达到设计厚度,还不受环境温度、湿度影响,可在任意曲面、斜面及垂直面上快速喷涂成型,完全满足了无碴轨道的苛刻要求,而生产聚脲材料的主要原料便是聚氨酯。根据所

用原料的不同,可有不同性质的产品,一般为聚酯型和聚醚型两类。可用于制造塑料、橡胶、纤维、硬质和软质泡沫塑料、胶粘剂和涂料等。聚氨酯材料可在国民生活的各个领域,应用范围非常广。

聚合物链除含有氨基甲酸酯基团外,还含有酯基、醚基、脲基、芳基和脂肪链等。通常是由低聚物多元醇、多异氰酸酯和扩链剂反应而成。聚氨酯橡胶随使用原料和配比、反应方式和条件等的不同,形成不同的结构和品种类型。在日常生活中的应用广泛如家具中的油漆和涂料,家用电器中的冰箱和冷柜,建筑业中的屋顶防水保温层和内外墙涂料等。还可以做成各种聚氨酯材料如聚氨酯鞋底,聚氨酯纤维,聚氨酯密封胶等。总体来说聚氨酯制品性能可调范围宽、适应性强、耐生物老化、价格适中。聚氨酯是一种新兴的有机高分子材料,被誉为“第五大塑料”,因其卓越的性能而被广泛应用于国民经济众多领域。已广泛应用于木器家具、飞机、车辆、电器仪表、塑料、皮革、纸张、织物、石油化工等涂装工业中。

随着中国加强小康社会建设步伐的进一步加快,聚氨酯橡胶在各领域的消耗量将呈不断增加趋势:建筑材料包括防水材料、嵌缝材料、密封胶等。聚氨酯弹性体用于屋面防水具有耐老化、弹性好、整体涂膜无接缝、延伸率大等性能,能在一定范围内适应基层变形裂缝,嵌缝材料及密封胶,广泛用于水利工程、地下室、游泳池及冷库的防水。

机械配件主要包括板、轮、辊及密封件等。聚氨酯板材有耐磨、缓冲垫板、振动筛筛板、传送带等;聚氨酯胶轮包括电梯轮、索道轮、滑板车轮、滑轮、联轴节、实芯轮等;聚氨酯胶辊主要用于印后胶辊、冶金冷轧胶辊、造纸胶辊、彩涂胶辊等;聚氨酯密封件主要用于高压耐油密封,不仅美观、耐油、耐老化、使用寿命长,而且可在低温下起到很好的密封作用。

聚氨酯橡胶广泛地应用在机械工业、汽车制造

业、石油工业、采矿业、电器及仪表工业、皮革与制鞋工业、建筑工业以及医疗卫生和体育用品制造等领域。在汽车及机械零部件中,可用聚氨酯制造高频振动的缓冲元件、各种防振橡胶零件、橡胶弹簧、联轴器、纺织机械的零部件;在耐油制品中可制作印刷胶辊、密封件、燃油容器、油封等;在条件苛刻的摩擦环境中可用作各种输送管道和研磨设备的衬里、筛板、滤网、鞋底、摩擦传动胶轮、轴衬和轴套、刹车垫块、自行车轮胎等。该橡胶还可用作新型冷压冲裁、弯曲加工的材料,以替代加工周期长、成本高的钢制凹模。利用其结构中的异氰酸酯基与水作用后放出CO<sub>2</sub>的机理,可制得只有水重量的1/30的泡沫橡胶,且具有良好的力学性能。用于绝缘、隔热、隔音、防振,其效果甚佳。该橡胶还可以作为功能橡胶制造人工心脏部件、血管、人造皮肤等以及各种输液管、修补材料、牙科材料等。目前聚氨酯泡沫塑料应用广泛。软泡沫塑料主要用于家具及交通工具各种垫材、隔音材料等;硬泡沫塑料主要用于家用电器隔热层、屋墙面保温防水喷涂泡沫、管道保温材料、建筑板材、冷藏车及冷库隔热材等;半硬泡沫塑料用于汽车仪表板、方向盘等。市场上已有各种规格用途的泡沫塑料组合料(双组分预混料),主要用于(冷熟化)高回弹泡沫塑料、半硬泡沫塑料、浇铸及喷涂硬泡沫塑料等。

聚氨酯铺装材料的最大特点是高弹性、高耐磨、美观大方,作为运动场跑道,既能提高运动成绩又能保护运动员安全。目前聚氨酯铺装材料除用于标准运动场、跑道的铺设外,近年来网球场、羽毛球场、人造草坪、大中学校的运动场跑道,甚至小学及幼儿园的活动场地、过街人行天桥等也都开始采用聚氨酯铺装材料,其发展速度之快,超出了人们的预料。跑道的铺设一般是由聚氨酯胶液与废旧轮胎胶粒混合凝固作底层,表面铺摊一层聚氨酯胶并撒上耐磨胶粒而成,根据用户的不同要求,配方和施工也相应可以变化。

采用聚氨酯弹性体制作鞋底(俗称牛筋底)具有质轻、强度高、弹性好、耐磨、防滑等优点,而且可以制成多种颜色、多种硬度的鞋底,主要产品有旅游鞋、皮鞋、越野滑雪鞋、凉鞋、拖鞋、工作鞋、运动鞋等,国内产量最大的是旅游鞋和皮鞋鞋底,其发展速度惊人。

近些年来,中国的聚氨酯工业步入蓬勃发展的阶段,聚氨酯橡胶的各类产品均发展迅速,形成了以民为主、军民两用的新格局,制品品种、生产规模及实际产量都成倍增长,技术水平明显提高,应用领域也由国防、航天部门扩大到冶金、石油、采矿、汽车、水利、纺织、印刷、医疗、体育、粮食加工、建材等众多工业部门,科技队伍不断成长壮大,生产设备和测试仪器也日趋完善。聚氨酯橡胶的使用范围进一步扩大,产品品种及产量稳步增长,原材料、新技术、先进设备正在成龙配套,成为新世纪初的一个朝阳产业。

## 2 聚氨酯橡胶的种类及代表性产品

聚氨酯橡胶是由低聚物多元醇(聚醚二醇、聚酯二醇或聚烯烃二醇以及含磷、氯、氟的聚醚二醇等)、多异氰酸酯和扩链剂在有催化剂存在的条件下进行反应的产物。其制品的加工方法主要有浇注型、热塑型和混炼型3种。聚氨酯橡胶根据所用原料的不同,可分为聚酯型聚氨酯橡胶(AU)和聚醚型聚氨酯橡胶(EU)两大类。聚氨酯弹性体传统的分类是按加工方法来划分的,分为浇注型聚氨酯弹性体、混炼型聚氨酯弹性体和热塑型聚氨酯弹性体。由于使用的原料、合成和加工方法以及应用目的等不同,又出现了反应注射型聚氨酯弹性体和溶液分散型聚氨酯弹性体。按形成的形态则分为固体体系和液体体系。也有按原料化学组成来分的,一般有聚酯类或聚醚类之别,因而有聚醚类聚氨酯弹性体和聚酯类聚氨酯弹性体。

根据加工方式的不同,聚氨酯橡胶可分为浇注型、混炼型和热塑型三种。其中热塑性聚氨酯(TPU)发展最快,占聚氨酯总量的25%左右;浇注型聚氨酯(CPU)品种最多,产量最大,是一种应用范围很广的液体橡胶,约占65%,其物理机械性能十分优良,加工工艺简便,制品硬度可通过配方调整在较宽的范围内任意改变;混炼型聚氨酯(MPU)的产量最小,仅占总量的10%左右,其最大优点是能采用通用橡胶机械加工成型,添加炭黑等填充剂也很容易,但从总体上看,其物理机械性能不如CPU和TPU,硬度调节范围也较窄。

20世纪30年代,德国Bayer实验室用二异氰酸酯及多元醇为原料,制得了硬质泡沫塑料等聚氨酯样品。美国于1946年起开展了硬质聚氨酯泡沫塑料的研究,产品用于飞机夹心板材部件。1952年,Bayer公

司报道了聚酯型软质聚氨酯泡沫塑料中试研究成果；1952~1954年，又开发连续方法生产聚酯型软质聚氨酯泡沫塑料技术，并开发了相应的生产设备；1961年，采用蒸气压较低的多异氰酸酯PAPI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，并应用于现场喷涂工艺，使硬质泡沫塑料的应用范围进一步扩大。由于价格较低的聚醚多元醇在60年代的大量生产，以及一步法和连续法软泡生产工艺及设备的开发，聚氨酯软泡获得应用。60年代中期，冷熟化半硬泡和自结皮模塑泡沫被开发，70年代在高活性聚醚多元醇的基础上开发了冷熟化高回弹泡沫。70年代开发了聚氨酯软泡的Maxfoam平顶发泡工艺、垂直发泡工艺，使块状聚氨酯软泡的工艺趋于成熟。后来，随着各种新型聚醚多元醇及匀泡剂的开发，还开发了各种模塑聚氨酯泡沫塑料。

下面列举出部分具有一定代表性的材料产品做简要介绍。

聚氨酯泡沫材料分为硬质聚氨酯泡沫、半硬质聚氨酯泡沫和软质聚氨酯泡沫材料。硬质聚氨酯泡沫主要用于建筑隔热材料、保温材料（管道设施等的保温隔热）、生活用品（床、沙发等的垫材、冰箱，空调等的隔热层和冲浪板等的芯材），以及运输工具。

聚氨酯弹性体具有很好的抗拉强度、抗撕裂强度、耐冲击性、耐磨性、耐候性、耐水解性、耐油性等优点。主要用作涂覆材料、绝缘体、鞋底以及实心轮胎等方面。

聚氨酯防水材料的使用相当方便，可在现场混合、涂布后进行常温湿气固化，即可得到具有无缝、橡胶弹性并具有良好的防水层。且损坏后易修复。一般用作铺地材料、田径场跑道材料、赛马场、公园地面材料、隔热窗框等。

聚氨酯涂料具有强的黏合性，涂膜具有优良的耐磨性、耐水性及耐药品性等。主要用于家具涂料、建材涂料和工业印刷油墨等。

聚氨酯胶黏剂可以通过调节异氰酸酯和多元醇的配比来实现对固化物性能的调节，使其达到对基材的高度黏合性、优良的耐水性、耐油性以及耐化学药品性。

聚氨酯具有优良的生物体相容性，因此逐渐被广泛用作生物医用材料。可用于人工心脏起搏器、人工血管、人工骨骼、人工食道、人工肾脏、人工透析膜

等的制造。

### 3 聚氨酯橡胶的性能特点

聚氨酯是在分子结构中含有氨基甲酸酯链节的聚合物的总称，是由异氰酸酯和含活性氢的化合物反应制得的。以聚氨酯树脂为主要成膜物的涂料称为聚氨酯涂料。在其涂膜中除含有大量氨基甲酸酯键外，还含有酯键、醚键、不饱和油脂双键、缩二脲键和脲基甲酸酯键等。因此，聚氨酯涂料具有多种优异性能，不仅涂膜坚硬、柔韧、耐磨、光亮、丰满，附着力强，耐油、耐酸、耐溶剂、耐化学腐蚀，电绝缘性能好，可低温或室温固化，而且能和多种树脂混溶，可在广泛范围内调整配方，用以制备多品种、多性能、多用途的涂料产品。

聚氨酯是一种介于橡胶与塑料之间的一类高分子耐磨材料。聚氨酯制品具有卓越的耐磨性、耐油、耐低温、耐水解、耐腐蚀等特性。聚氨酯橡胶具有硬度高、强度好、高弹性、高耐磨性、耐撕裂、耐老化、耐臭氧、耐辐射及良好的导电性等优点，是一般橡胶所不能比的。聚氨酯橡胶耐磨性能卓越是所有橡胶中最高的。实验室测定结果表明，UR的耐磨性是天然橡胶的3~5倍，实际应用中往往高达10倍左右。在邵氏A60至邵氏A70硬度范围内强度高、弹性好；缓冲减震性好，室温下，UR减震元件能吸收10%~20%震动能量，震动频率越高，能量吸收越大。可在较宽的硬度范围内保持较高的弹性；并且有很宽的模具范围，其模具介于普通橡胶和塑料之间。聚氨酯弹性体可在较宽的硬度范围具有较高的弹性及强度、优异的耐磨性、耐油性、耐疲劳性及抗震动性，具有“耐磨橡胶”之称。

聚氨酯橡胶分子的结构特点不仅决定了它具有宝贵的综合物理、力学性能，而且还可以通过改变其原料的组分和相对分子质量以及原料酯比来调节其弹性、耐寒性以及模量、硬度和机械强度等各项性能。各种聚氨酯橡胶的共性如下：该类橡胶具有很高的拉伸强度（一般为28~42 MPa，最高可达70 MPa）和撕裂强度；弹性极好，即使是硬度高时，也同样具有较高的弹性；扯断伸长率很大，一般可达400~600%，最大的可达1000%；具有很宽的硬度范围，当硬度高于邵尔（A）70时拉伸强度和定伸应力都高于天然橡胶，当硬度达到邵尔（A）80~90时其拉伸强度、撕裂强度和定

伸应力也是非常高的。

聚氨酯橡胶耐低温、耐臭氧、抗辐射、电绝缘、粘接性能良好；硫化剂有异氰酸酯、过氧化物和硫磺三类：异氰酸酯类硫化剂的常用品种为TDI及其二聚体、MDI二聚体和PAPI等，可生成脲基甲酸酯键交联键（易吸水，使用时注意环境湿度），可以制得耐磨性良好、强度高、硬度较大的制品；过氧化二异丙苯（DCP）是用得最普遍的过氧化物硫化剂，过氧化物硫化PUE制品具有良好的动态性能，压缩永久变形小，弹性和耐老化性能均较好，缺点是不能用蒸汽直接硫化，撕裂强度较差；含有不饱和链段的PUE可采用硫磺体系硫化，用量一般为1.5~2份，促进剂M和DM最常用，一般在6份左右，硫化制品综合性能较好。

耐油性和耐药品性良好，UR与非极性矿物油的亲和性较小，在燃料油（如煤油、汽油）和机械油（如液压油、机油、润滑油等）中几乎不受侵蚀，比通用橡胶好得多，可与丁腈橡胶媲美。缺点是在醇、酯、酮类及芳烃中的溶胀性较大；摩擦系数较高，一般在0.5以上。

聚氨酯橡胶具有良好的耐油性，在常温下对于多数油和溶剂的抗耐性都优于丁腈橡胶；具有极好的耐磨性，其耐磨性比天然橡胶高9倍，比丁苯橡胶高3倍；具有良好的气密性，当硬度较高时，其气密性接近于丁基橡胶；具有良好的耐氧、耐臭氧及抗紫外线辐射作用的能力；还具有较好的耐寒性能。由于聚氨酯橡胶的二次交联作用在高温下被破坏，所以其拉伸强度、撕裂强度、耐油性能都随温度的升高而明显地下降。该橡胶长时间连续工作的温度范围一般为80~90℃，而短时间使用的温度可达120℃。聚氨酯橡胶虽然弹性很好，但滞后损失却较大，在多次变形状态下，其生热量较高。此外，该橡胶的耐水性差，也不耐酸碱，长时间与水作用会发生水解。同类比较，聚醚型聚氨酯的耐水性优于聚酯型的聚氨酯橡胶。

由于聚氨酯橡胶的物理、力学性能很好，所以通常多用于一些性能要求高的制品，如耐磨制品、高强度耐油制品、高硬度和高模量制品等。聚氨酯胶辊适用于各类印刷机械，特别是中高档印刷机，有许多优越的特性；外观色泽光亮，胶体表面细密光滑，胶体材料和芯轴粘接牢固，胶辊尺寸严格控制，尺寸在不同的温度和湿度条件下，不会有大的变化，能够适应南方印刷车间的

高温高湿环境和北方严寒干燥的气候条件；聚氨酯胶辊硬度指标宽泛，可满足不同类型印刷机对胶辊硬度的要求；聚氨酯胶辊用胶体具有足够的表面黏度，可保证胶辊在印刷过程中有良好的传墨及着墨性能，其良好的亲墨性能可保证高质量的印刷；聚氨酯胶辊化学性能良好，适合各种类型的油墨及印刷方法。对各类油墨、润版液、清洗剂中的溶剂成分有特殊的耐抗性，聚氨酯胶辊还适用于UV油墨胶辊及上光油胶辊等，特别是对沸水、柴油、汽油、润滑油、煤油、甲苯、醇及盐水溶液有良好的耐溶剂性。

聚氨酯橡胶隔音垫（隔音减震垫，地板隔音垫）是地面隔音减震垫，由一层高密度聚氨酯橡胶胶泡经纳米技术制成，用于地板隔音减振的特殊隔音材料。主要用于、迪厅、迪吧、酒吧、慢摇吧、家庭影院等有强噪音源产生重低频结构共振的地面隔声，特别适用于减少低频结构共振的地板或楼板隔音减振。减振垫对撞击声在整个频率范围内具有特别好的声音阻断效果，能最有效的隔绝撞击噪声和空气传播噪声。此发泡是一种高密度的发泡，其穿孔率，孔径等都是经特殊设计制成，能够做到隔音、减震、防水、防霉，适用于各种潮湿的环境。聚氨酯橡胶隔音垫是一种绿色环保材料，施工简单，安装方便，使用寿命50年以上。

聚氨酯塑料是以软、硬泡沫体的形式出现的，软质聚氨酯泡沫塑料质地柔软，容重低，弹性大，吸音，隔热，耐油，耐寒，在工业和民用中用途广泛，是防震、保温、吸油等常用的材料；硬质聚氨酯塑料比刚性大，容重小，绝热、吸音，在工业和建筑工业中广为采用。

#### 4 有机硅改性水性聚氨酯

聚氨酯是一类性能优良的高分子材料，具有粘接强度大、耐低温、软硬度可调、柔韧性好等优点，但耐热性和耐水性能较差；而有机硅材料耐热性和疏水性好的优点恰可弥补聚氨酯材料的缺点。将带活性基团羟基的聚醚硅油用于聚氨酯的改性，生成的改性聚氨酯材料综合了聚氨酯材料和有机硅材料的双重性能，即克服了聚氨酯材料性能的缺陷，同时可以扩大聚氨酯材料的应用范围。有机硅改性聚氨酯胶黏剂性能研究表明：改性聚氨酯胶黏剂的室温剪切强度随着有机硅含量的增加呈下降趋势；纯聚氨酯胶黏剂的高

温剪切强度相对于室温剪切强度下降的最多,有机硅改性的聚氨酯胶黏剂下降的相对较少,并且下降率随着有机硅含量的增加逐渐减小,说明有机硅的添加有利于提高聚氨酯胶黏剂的耐热性能。

有机硅聚合物分子结构中含有元素硅,是属于半有机、半无机结构的高分子化合物,它们兼具有机化合物和无机化合物的特性,具有耐低温、耐气候老化、电绝缘、耐臭氧、厌水、难燃、生理惰性等诸多优异性能。有机硅聚合物最显著的特点就是耐氧化性和低表面能,耐氧化性就是耐候性好,而低表面能会产生优良的疏水性。有机硅产品通常是指聚硅氧烷系列,包括非活性聚硅氧烷、活性聚硅氧烷、环氧基、羟基、氨基等改性聚硅氧烷。有机硅改性水性聚氨酯可以弥补水性聚氨酯耐水解性稍差的缺陷,使改性水性聚氨酯表现出良好的防水性、表面富集性、低温柔顺性和优良的生物相容性。

有机硅改性水性聚氨酯同样是共混改性和共聚改性2种方法。共混可以通过水性聚氨酯乳液和聚硅氧烷乳液物理共混来实现。聚氨酯可以改善聚硅氧烷乳液的耐油性,而聚硅氧烷乳液可以改善水性聚氨酯的耐水和耐溶剂性能,两者共混可获得取长补短的效果。但由于乳化剂的存在,共混改性对最终成膜的性能有负面影响,共混改性仅仅是简单的机械混合,无化学键形成,硅油易于迁移,造成硅感时效短。共聚改性是有机硅改性水性聚氨酯最常用的方法,通过两端带有反应性官能团的聚硅氧烷低聚物(如羟基硅油、氨基或烷氧基封端的硅烷偶联剂等)与多异氰酸酯经逐步加成、聚合而制得嵌段共聚物。有机硅共聚改性水性聚氨酯制备方法主要有合成与扩链2种不同的方法。合成法是在合成预聚体过程中将羟基硅油或氨基硅油引入聚氨酯链段中。羟基硅油的反应活性适中,合成过程反应平稳,比氨基硅油好控制。扩链法是指在预聚体乳化的过程中引入氨基硅油扩链。采用有机硅改性水性聚氨酯所制造的涂料是一种环境友好型涂料,适用性强,具有优异的耐热、耐候、耐腐蚀和防水性能。

改性树脂常用有机树脂和有机硅树脂共同制成,融合了两种树脂的优点,弥补了有机硅树脂的缺点,使之更适合涂料应用的需要。由有机硅低聚物与聚氨酯树脂共同制成的一类改性树脂,一般以含活性经基的聚脂树脂组分先与含活性经基(或烷氧基)的有机硅低聚物反应,生成仍富含活性经基的有机硅改性聚脂,

然后以异氰酸酯组分作为交联剂制成。多用于制备双组分聚氨酯漆,能在常温固化,提高其耐热性和耐候性。

在合成预聚体的过程中将含有氨基的有机硅引入聚氨酯链段中,由于氨基突出的反应活性以及有机硅与聚氨酯溶解度的差异,聚合反应都需在溶剂下进行,这样不仅溶剂抽提困难,还会造成环境污染,使其应用受到限制。在预聚体乳化的过程中扩链引入含有氨基的有机硅。研究表明,硅氧烷在胶膜表面富集,对聚氨酯材料有明显的表面改性作用,且胶膜耐水性提高。用有机硅化合物对水性聚氨酯进行改性,通过红外和核磁等手段证明有机硅链段成功接在水性聚氨酯链段上;有机硅化合物用量增大,乳胶膜吸水率降低,表面接触角增大,使膜的耐水性、稳定性、柔韧性、耐老化性能得到了显著提高。改性环氧树脂品种不断增加,按化学结构可分为:缩水甘油醚类有甘油EP、酚醛EP、溴化EP等;缩水甘油酯类由酸酐与环氧氯丙烷合成;或由苯酐、水、环氧氯丙烷在氢氧化钠作用下合成;缩水甘油胺类由胺与环氧氯丙烷合成;脂肪族类由脂肪族与环氧氯丙烷合成,或是环烯烃进行环氧化制得。如丁二烯和巴豆醛在高温高压下加成,再经双烯化、氧化合成制得。还有用高纯度双酚A和环氧氯丙烷,用两步法合成低分子量的海因环氧树脂,特点是低粘度、耐候性好,电性能优异。

环氧树脂结构中含有羟基,该化合物具有粘接力强,模量和强度高和热稳定性好等特性,与水性聚氨酯可直接发生合成反应。环氧树脂改性可以改善聚氨酯的耐水、耐溶剂、耐热蠕变性及抗张强度,同时可以增加树脂对基材的剥离强度。在改性反应中将支化点引入聚氨酯主链,使得主链部分形成网状结构,该反应中既有环氧基和羟基参与反应,也存在氨基甲酸酯与环氧基的开环反应。改性聚氨酯乳液外观随着环氧树脂环氧值降低,从半透明变化到不透明,改性聚氨酯乳液的薄膜硬度和拉伸强度增大,贮存稳定性和断裂伸长率下降,乳胶膜耐水性增强。因为环氧值降低,分子量增大,羧基含量增大,导致水性聚氨酯的交联结构和水性聚氨酯分子链上刚性苯环的含量增大,乳胶膜的硬度、拉伸强度和耐水性得到提高,同时降低了乳胶膜的弹性和断裂伸长率。环氧树脂分子量增大后,导致质量增大,在同等情况下聚氨酯的亲水性、水性聚氨酯乳液的透明度和贮存稳定性都降

低。

现代塑料具有非常优异的物理性能,只是受其相对较差的耐热性能的影响,在许多应用领域中使用寿命仍然有限。聚乙烯PE由于其结构特点,不能承受较高的使用温度,加之机械强度较低,限制了它在许多领域的应用。为了改善PE的耐热和力学性能,行之有效的方法是对其进行交联改性。对于交联聚乙烯而言,正是因为它具有独特的三维网状分子结构,使其具有更加出色的性能。交联聚乙烯目的是在高温环境下获得更长的使用寿命,与未交联的聚乙烯相比,交联聚乙烯还具有:更好的抗蠕变性能;更好的耐老化性能;更好的耐化学腐蚀性能;更好的耐磨性能;更好的抗冲击性能;更好的抗裂纹快速扩散性能(甚至在低温条件下);更好的耐环境应力开裂性能;突出的抗裂纹慢速增长性能。交联改性是将线形的聚氨酯大分子通过化学键的形式将其接合在一起,制得具有网状结构的聚氨酯树脂。经过交联改性后的水性聚氨酯涂膜具有良好的耐水性、耐溶剂及力学性能。成熟的交联改性技术制得的水性聚氨酯在很多性能上达到甚至超过溶剂型聚氨酯树脂。交联改性根据交联方法的不同可分为内交联法和外交联法。内交联法制得的聚氨酯乳液是单组分体系,外交联法制得的聚氨酯乳液双组分体系。在内交联法反应体系里面,内交联剂乳液体系中的其它组分与内交联剂能共存且保持稳定。交联时不论采用哪种交联方式,都要严格控制交联剂的用量。虽然随着交联剂用量的增加,膜的拉伸强度、耐水性、耐溶剂性均增大,但是用量过大,会使膜的伸长率下降太多,同时会使乳液颗粒粒径变大,成膜时融合性差,反而使膜的强度下降。

纳米材料是指组成相或晶粒结构中至少有一维的尺寸在100 nm以下的材料。由于纳米材料与高聚物分子间的界面面积非常大,加之纳米材料的上述相关性质,二者界面存在很大的相互作用,具有很好的粘结性能,较好的消除了无机材料与有机聚合物间的热膨胀系数不匹配的现象,使二者能够较容易的结合在一起而成为具有优异性能的复合材料,如:强大的表面结合能;与聚合物复合后所具有的强粘结性;改善流动性,提高表面硬度和耐磨性。

利用天然高分子以及脂肪族聚酯来改性或合成可生物降解聚氨酯,利用氯丙树脂改性合成聚氨酯以及三元复合体系,制得的新型聚氨酯材料具有高应

力、高硬度和低应变的性能,其物理机械性能优于聚酯三元醇作羟基组分合成的聚氨酯材料。

在制备纳米复合材料的过程中,一方面纳米粒子比表面大、表面能高,纳米粒子很容易团聚;另一方面纳米粒子与表面能比较低的基体的亲和性差、二者在相互混合时不能相溶,导致界面出现空隙,存在相分离现象。为了确保纳米粒子在材料中以纳米级的尺寸存在,纳米粒子的表面改性成为纳米粉体研究的重要内容。以聚合物网络稳定纳米粒子,在聚合物网络中引入羧酸盐、磺酸盐等,经硫化氢气流处理生成硫化物纳米粒子,粒径平均仅几个纳米,受聚合物网络的立体保护作用,提高了纳米粒子的稳定性,实现了纳米粒子特殊性质的微观调控,聚合物优异的光学性质及易加工性,为纳米粒子的成型加工提供了良好的载体。

### 5 聚氨酯橡胶的行业现状及市场前景

纵观世界范围,西方发达国家聚氨酯行业早已进入成熟发展时期,进入创新研究发展阶段;亚洲市场增长迅速,众多跨国化工企业已将业务重点和研发中心纷纷转移至亚洲甚至中国市场。由于近些年国民经济的高速发展,中国聚氨酯工业,包括从基本原料到制品和机械设备,已具有相当的规模。随着聚氨酯的广泛应用,其原料的需求也大幅增长。虽然中国聚氨酯的年均增长率为GDP的两倍,但中国人均聚氨酯的消费量仍未达到世界平均水平。按人均GDP发展和聚氨酯增长率推算,中国聚氨酯产业仍处于快速增长时期。

未来中国聚氨酯行业市场调研与投资前瞻聚氨酯工业的发展将主要受五大方面的拉动,即人口总量、汽车工业、建筑节能、环保要求的提高以及休闲娱乐业。未来5年中国PU产品消费量,将保持两位数的年平均增长率,届时中国将是全球最大PU产品制造和消费中心。迅速发展的聚氨酯橡胶主要经历了用普通橡胶机械加工的混炼型聚氨酯,采用注射和挤出成型技术成型的浇注型的热塑型聚氨酯,以及采用反应注射成型(RIM)和增强反应注射成型(RRIM)技术的新一代聚氨酯等几个阶段。尤其是适于多种便捷加工技术的新型PUR的不断出现,使其应用展现了可喜的前景。新开发的重要产品有:反应注射模塑聚氨酯弹性体、聚氨酯乳液、医用聚氨酯橡胶和磁性材料胶黏剂

等。据业内人士预测,氨纶、铺面材料、防水涂料、鞋材、喷涂等领域是具有潜力的应用领域,预计未来几年将保持快速发展态势。在应用开发上,杠铃、哑铃、高尔夫球、冲浪板、保龄球、曲棍球盘中心、组合PU地板材、热塑性可复绷带、高性能氨纶、彩色无溶剂防水涂料、印刷业的耐溶剂胶辊、刮板等产品是近期开发和应用的热点;而耐热、耐溶剂、阻燃、防静电、导电等功能型产品是聚氨酯新产品开发的热点。值得注意的新消费变化是汽车工业已成为热塑性聚氨酯橡胶的最大应用领域。TPU可广泛应用在保险杠、仪表板、车内电缆包覆层、车后窗、门窗密封条、变速换挡旋钮、油封及减震垫等许多零部件上。橡胶配件作为汽车的重要组成部分,在汽车工业市场中需求旺盛。据统计,世界橡胶消耗量的70%被用于汽车工业,其中60%用于轮胎,40%用于汽车用非轮胎橡胶制品。作为我国国民经济支柱产业的汽车工业,近年来一直呈现高速发展的势态。我国汽车产销量均超过美国和日本,跃居世界第一位。其中产量已经达到3000万辆,目前全国机动车保有量达2.64亿辆,这对聚氨酯橡胶行业无疑是一个巨大的市场。

随着大功率、高速度、小型化、舒适化汽车的快速发展,以及排气控制法规的日趋严格,对汽车橡胶制品的质量提出了更苛刻的要求。同时,汽车性能的提高和安全与否在很大程度上又取决于橡胶制品的可

靠性,对于耐新型燃料、新型制冷剂、耐动态疲劳等性能的要求也越来越高,因此各种特种橡胶在汽车中的应用越来越受到人们的重视。特种合成橡胶在汽车中的用量呈快速增长的势头,其用量约占这些橡胶总消耗量的50~80%,且在汽车生产中占有重要地位。随着市场需求不断增加,生物降解聚氨酯弹性体、高阻尼聚氨酯弹性体、液晶聚氨酯弹性体、改性聚氨酯弹性体等各种新型聚氨酯弹性体应运而生;聚氨酯-环氧树脂、聚氨酯-丙烯酸酯互穿网络技术(IPN)以及聚氨酯合金的研究以及聚氨酯与其他材料的共混等仍是科研领域的工作重点;环保型聚氨酯如水系、生物降解等则是聚氨酯技术的发展方向。

## 6 结束语

总之,橡胶及其行业在国民经济发展中的地位橡胶在国民经济发展中占据非常重要的地位,是一种战略性的不可替代的物资,聚氨酯橡胶作为一种新型的材料已逐渐应用到了各行各业中,发挥的作用也愈来愈大,随着国民经济的不断发展、人们对环境保护意识的逐渐提高、聚氨酯橡胶新技术的不断出现,在工业生产中应用会愈来愈广泛。低碳经济将为聚氨酯橡胶产业发展带来新机遇,将有更多的聚氨酯橡胶产品被广泛应用推广,聚氨酯橡胶材料市场需求将借助低碳经济潮流,保持持续性增长。

