

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.03.029

车用聚氨酯泡沫材料 VOC 及气味改进综述

赵福, 韩亚萍, 任明辉, 郭秋彦, 马秋

[吉利汽车研究院(宁波)有限公司, 浙江宁波 315336]

摘要: 分析了车用聚氨酯泡沫材料气味来源, 综合概述了当前车用聚氨酯泡沫材料挥发性有机化合物 (VOC) 和气味控制技术方面研究进展。首先以聚氨酯泡沫材料两大原料即聚醚多元醇及异氰酸酯为对象, 从低气味聚醚多元醇的开发和异氰酸酯单体替代等方面介绍了降低聚氨酯泡沫 VOC 及气味的方法; 其次从生产聚氨酯泡沫的各种助剂, 包括催化剂、硅酮表面活性剂、脱模剂和除醛剂等方面详细总结了聚氨酯泡沫 VOC 含量及气味的控制方法。

关键词: 聚氨酯泡沫; 气味; 挥发性有机物; 聚醚多元醇; 助剂

中图分类号: U465.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)03-0156-05

Overview of Improvement on VOC and Odor of Automotive Polyurethane Foam

Zhao Fu, Han Yaping, Ren Minghui, Guo Qiuyan, Ma Qiu

[Geely Automotive Research Institute (Ningbo) Co. Ltd., Ningbo 315336, China]

Abstract: The odor source of polyurethane foam for automobile was analyzed, and the current research progress of volatile organic compounds (VOC) and odor control technology of polyurethane foam for automobile was summarized. Firstly, the two main raw materials of polyurethane foam, polyether polyol and isocyanate, were taken as objects, the methods of reducing VOC and odor were introduced from the aspects of development of polyether polyol with low odor and substitution of isocyanate monomer. Secondly, from the aspects of the additives used in production of polyurethane foam, such as catalyst, silicone surfactant, release agent and formaldehyde removal agent, the control methods of VOC and odor of polyurethane foam were also summarized.

Keywords: polyurethane foam; odor; volatile organic compounds; polyether polyol; additive

被誉为“第五大塑料”的聚氨酯材料, 因其卓越的性能而被广泛应用于化工、电子、医疗、建筑、汽车等行业中。在汽车车身及内外部饰件中, 如翼子板、引擎盖、座椅、顶棚及门板材料等, 有着广泛的应用。据统计车辆中聚氨酯用量为每辆 15~30 kg, 随着聚氨酯应用逐渐加强, 预计我国汽车行业聚氨酯材料年消费量约 70 万 t^[1]。聚氨酯材料的应用相比于传统金属材料具有一定的优势, 但也带来了聚氨酯材料释放的挥发性有机化合物 (VOC) 而造成的车内空气质量问题。近年来随着人们对健康安全的关注度越来越高, 先后出台了一系列相关的行业及国家标准。QC/T 850—2011《乘用车座椅用聚氨酯泡沫》首次提出了泡沫挥发性要求; 同年又颁布实施了推荐性国家标准 GB/T 7630—2011《乘用车内空气质量评价指南》这促使国内总装厂对汽车座椅的挥发性有机物 (VOC)、舒适性能提出了更高的要求; 国六标准 GB 18352.6—2016 已纳入乘用车内 VOC 的限值要求, 要求

严格控制八大挥发性有机化合物, 并于 2020 年 7 月 1 日正式开始实施^[2]。

聚氨酯材料形式多样, 包含泡沫、涂料、胶粘剂等。其中聚氨酯泡沫材料在汽车零部件上应用最为广泛也是当前产量最大的泡沫材料, 故选取聚氨酯泡沫材料为分析对象, 介绍了车用聚氨酯泡沫气味控制技术方面的进展。

对来自聚氨酯泡沫的醛类释放的担忧, 导致汽车材料和零部件制造商不断推出新的改进方法。万华化学有限公司在 2016 年已完成一种低密度、低 VOC 的聚氨酯吸音系统料的开发。美国 and 欧洲聚氨酯制造商贸易集团已采用“Certipur”程序提升聚氨酯泡沫的安全、健康和环境性能。当使用 ASTM D5116—1997 (采用室温调理 16 h 的小室法) 测量时, 甲醛释放限值为 0.1 mg/m。美国国家职业安全健康研究所 (NIOSH) 和美国职业安全健康局 (OSHA) 已指定醛暴露限值, 尤其针对甲醛和乙醛的限值。这些暴露限值对

通信作者: 赵福, 工程师, 主要从事车用非金属零件与整车气味、VOC 管控和提升工作 E-mail: afford_zf@163.com

收稿日期: 2021-01-03

引用格式: 赵福, 韩亚萍, 任明辉, 等. 车用聚氨酯泡沫材料 VOC 及气味改进综述 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(3): 156–160, 165.

Zhao Fu, Han Yaping, Ren Minghui, et al. Overview of improvement on VOC and odor of automotive polyurethane foam[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3): 156–160, 165.

汽车工业意义重大。日本汽车制造商协会 (JAMA) 已经确认几种 VOC (包括甲醛和乙醛) 是造成泡沫释放的因素。

针对要求日益严格的标准,国内外对降低聚氨酯泡沫材料 VOC 和气味进行了大量研究,并取得了不少成就。笔者首先分析了车用聚氨酯泡沫材料气味来源,然后从聚氨酯两大主要原料——聚醚多元醇和异氰酸酯以及各种助剂入手,综述了降低车用聚氨酯泡沫材料 VOC 和气味的方法。

1 车用聚氨酯泡沫材料气味来源分析

聚氨酯泡沫材料气味来源复杂,分析其来源主要有以下几个方面。

1.1 原材料产生的气味

聚氨酯泡沫材料是由多异氰酸酯和多羟基化合物经聚合反应发泡制成的分子链,是具有氨基甲酸酯重复单位结构的高分子化合物。聚氨酯泡沫材料原材料之一的异氰酸酯具有低沸点和高蒸汽压的特点,挥发性较强;异氰酸酯基团(—NCO)对眼黏膜有刺激性,长期吸入易损伤肺、引起过敏等不良反应^[3]。聚氨酯产品在生产过程中剩余的异氰酸酯单体,会在日后的使用过程中慢慢释放出来,造成气味污染。聚氨酯泡沫材料另一主要原料是聚醚多元醇,聚醚多元醇本身没有刺激性气味,但是在聚醚多元醇合成过程中会残余甲醛、乙醛、丙烯醛等醛类物质,从而使聚氨酯泡沫材料带有刺激性气味。

1.2 助剂产生的气味

异氰酸酯和聚醚多元醇是聚氨酯两大主要原料。应用中为实现聚氨酯泡沫的使用特性,通常还需要加入一些助剂。如促进多元醇和异氰酸酯反应的凝胶催化剂;促进水和异氰酸酯反应的发泡催化剂;使分子链交联、形成体系结构的交联剂;控制开孔闭孔程度与控制泡孔尺寸以有机硅为主体的表面活性剂;便于泡沫有效脱模的脱模剂;以及抗氧化剂、老化剂、增塑剂等助剂。由于聚合反应不能完全,剩余的小分子助剂易从泡沫中挥发,形成异味。在车辆使用中,以及高温和光照条件下,会加速这些物质的挥发。总之助剂对聚氨酯泡沫材料气味的影响是不可忽视的因素之一。

1.3 老化产生的气味

聚氨酯泡沫材料使用过程中,受到光和热的作用,高分子链端的基团易被氧化成醛、酮或其它小分子,产生相应的异味。

2 车用聚氨酯泡沫材料 VOC 和气味控制技术

2.1 低气味聚醚多元醇的开发

聚醚多元醇是以低相对分子质量多元醇、多元胺或含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^[4]。聚醚多元醇纯品无特殊异味,但在多元醇合成过程中,原材料和助剂的残留,反应的副产物等会导致成品

出现异味问题。聚醚多元醇作为聚氨酯泡沫材料的主体构成,原料中所占比例较大,降低聚醚多元醇中的气味物质是改善聚氨酯泡沫材料气味属性的重要措施之一。聚醚多元醇气味来源有反应副产物丙烯氧基聚醚、精制过程中分解的醛类、氧化后的聚醚氧化物等^[5]。当前主要通过催化体系,聚合及后处理工艺等方法对其气味进行改进。

聚醚多元醇合成用催化剂有 3 个发展阶段:以 KOH, CsOH 为代表的碱金属基催化剂;以双金属氰化物络合物 (DMC) 为代表的催化剂;以磷腈盐 (PZN)、三(五氟苯基)硼烷 (FAB) 等为代表的催化剂^[6]。其中碱金属催化剂技术成熟,使用较为广泛但有分子量分布过宽等问题;DMC 催化剂活性高,可制得高分子量聚醚多元醇,但存在自聚副反应。且两种催化剂均含金属元素,而这些金属元素在一定程度上又会促使聚醚多元醇中醛类和过氧化物等杂质产生。因此,近年来开发了以 PZN 和 FAB 为代表的低气味不含金属元素的新型催化剂^[7]。日本三井化学公司研究了 PZN 开环聚合的机理并采用 PZN 为催化剂生产低气味聚醚多元醇^[8],该多元醇广泛应用于车用聚氨酯材料。王文涛等^[9]以高含氮量的羟基化合物 (PNR1000) 和三羟甲基氧化磷 (THPO) 为起始剂,在 PZN 催化剂作用下与环氧丙烷和环氧乙烷开环聚合,制备了绿色环保高活性聚醚多元醇。

工艺优化是降低聚醚多元醇气味的重要措施,集中在预聚体合成及无机填料的处理过程。在预聚体合成过程中,同时进行加热、通氮气、抽真空处理,可以有效改善产品的 VOC 和气味。石滨等^[10]从聚醚生产工艺如原料环氧丙烷 (PO)、温度、真空度、抗氧化剂等方面对影响聚醚多元醇气味因素进行分析,并提出改进方法,有效地降低了产品气味。张文方等^[11]通过控制加工温度、优化后处理等方案,制备了低气味聚醚多元醇。茅金龙等^[12]公开了一种降低聚醚多元醇中 VOC 含量及气味的精制方法,通过工艺改进成功制备了低气味聚氨酯泡沫。

2.2 改性二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 替代传统甲苯二异氰酸酯 (TDI)

传统的聚氨酯泡沫材料一直采用 TDI,但随着环保要求日趋严格,TDI 的性能和成本已经不能满足当前汽车内饰生产的需要,很多车企开始选择应用改性 MDI,由于改性 MDI 制造的聚氨酯泡沫有更好的性能和工艺优势,且在当前汽车内饰低气味的要求下,因此在汽车内饰生产商中逐渐得到应用推广。亨斯迈公司开发了全 MDI 汽车座椅^[13]。郭勇生等^[14]采用 MDI 体系制备出气味低、VOC 含量低、力学性能优异的汽车座椅用高性能全 MDI 聚氨酯材料。应钰等^[15]将低 VOC 聚醚、助剂、水按比例混合,加入液化 MDI,反应发泡后制得低气味高回弹聚氨酯泡沫。巫青峰等^[16]以高活性聚醚

多元醇和改性 MDI 为主要原料,开发了低气味高密度回弹泡沫。对比 TDI 合成聚氨酯体系,MDI 合成聚氨酯体系可以有效利用 MDI 的低挥发性和高反应活性,降低催化剂用量,降低产品的气味。

2.3 催化剂的选用

叔胺类催化剂是制备聚氨酯泡沫材料所必须的催化剂,可同时作为发泡催化剂和凝胶催化剂。决定着聚氨酯泡沫材料的发泡过程,甚至泡沫塑料的硬度和孔性都取决于叔胺类催化剂^[17]。叔胺类催化剂根据结构可分为脂肪族叔胺如双二甲胺基乙基醚(BDMAEE),芳香族叔胺如 *N*-甲基吗啉(NEM)和杂环叔胺如三乙烯二胺(TEDA)。工业上通常选择多种类型的叔胺催化剂,复配提升催化效果。但大多数叔胺类催化剂不参与反应,反应完成后,在泡沫多孔结构中游离的叔胺类催化剂会挥发产生氨臭味,影响汽车玻璃的雾化和有严重的新车异味现象。当前主要通过低挥发性胺类催化剂和自催化聚醚多元醇来解决催化剂残留导致的异味问题。

反应型催化剂是含有活性氢原子的胺类化合物,易与异氰酸酯结合,与泡沫大分子交联结合链的一部分,减小了催化剂的散发^[18]。美国空气产品公司、东曹株式会社、亨斯迈公司等均有低挥发性和反应型胺类催化剂产品^[19]。空气产品公司在 2011 年推出了低气味催化剂 Dabco NE 和 RP 等^[20]。张莉等^[21]用乙二醇/丁二醇作扩链剂,添加反应型催化剂 LM-LOC-1,制成了气味良好的转向盘泡沫。王帅等^[22]以低 VOC 聚醚多元醇和氨基改性异氰酸酯为主要原料,采用反应型催化剂,用水代替物理发泡剂发泡的方法合成了聚氨酯方向盘,其力学性能和气味均能达到要求。

将叔胺基团与聚醚多元醇反应,使多元醇具有催化功能。使用自催化聚醚多元醇,能有效减少催化剂用量,降低聚氨酯成品的气味。高宏飞等^[23]开发了自催化聚醚多元醇 ZS4150,其生产的成品总挥发性有机化合物(TVOC)降低了 40%。胡丽云等^[24]将高活性自催化聚醚 GEP-800 用于高回弹聚氨酯泡沫,通过多组对比试验研究确定了自催化聚醚多元醇与普通胺类催化剂配合的最佳使用配比,其制得的泡沫 VOC 含量明显降低。李茂元等^[25]以叔胺为起始剂与 PO,环氧乙烷(EO)反应合成自催化聚醚多元醇,减少了 75%~100% 的催化剂用量,有效降低了聚氨酯泡沫的气味。

2.4 硅酮表面活性剂的选用

硅酮表面活性剂是指分子中含有聚二甲基硅氧烷(通称硅酮)和聚氧代烷撑醚(通称聚醚)的特种表面活性剂。聚二甲基硅氧烷端疏水,聚氧代烷撑醚端亲水。当聚醚部分占比较大时则呈水溶性,当硅酮部分占比较高时则成醇溶性,具有良好的表面活性^[26]。硅酮表面活性剂具有乳化、

气泡成核、稳泡、消泡等作用,是当前聚氨酯泡沫关键助剂之一。但常用的硅酮表面活性剂含有低相对分子质量的硅氧烷,有机硅的挥发会导致雾化现象和增加泡沫的挥发性和 VOC,制约了在汽车零部件上的应用。为解决该问题,国内外许多企业开发了一些低挥发性的硅酮表面活性剂。如空气公司开发的低挥发性表面活性剂系列 Dabco DC2525 / Dabco DC2585 等^[27]。张文凯等^[28]研究了 4 种有机硅匀泡剂对聚氨酯软泡中的 VOC 和泡沫性能的影响。结果表明,采用相同的配方,与同类匀泡剂相比,分别使用低散发性匀泡剂 BL-585LF 和 BL-8008NA 制备的聚氨酯普通软泡和慢回弹泡沫具有较低的 VOC、更好的舒适性和压缩永久变形,并且制得的普通软泡有更好的回弹性。迈图高新材料集团在 2010 年推出低挥发性产品 NIAx Silicone L-3637 等^[29]。这些低挥发性硅酮表面活性剂能够有效改善泡沫的开孔性和稳定性,降低泡沫的挥发性。江苏美思德化学在 2017 聚氨酯材料汽车应用大会上介绍了 AK7715LF 等低挥发性的硅酮表面活性剂^[30]。康普顿公司开发了有机硅共聚物表面活性剂 L-3415、L-3555,泡沫的硅氧烷的质量分数仅为 $15 \times 10^{-4}\%$,下降了近 92%^[31]。

2.5 脱模剂的选用

聚氨酯发泡中含有的异氰酸酯有一定的粘结性,会与发泡模具产生粘连。因此需要使用脱模剂,便于泡沫制品和模具的分离^[32]。聚氨酯泡沫脱模剂主要分为内脱模剂和外脱模剂。内脱模剂会影响发泡效果,且仍需要外脱模剂配合使用。因此外脱模剂使用更为广泛。外脱模剂一般由介质和脱模活性物质组成。介质一般是有机溶剂或水,脱模活性物质常见的有硅油、蜡及油脂等。现用的外脱模剂中使用的有机溶剂(如卤代烃及脂肪烃等),存在较大污染,且存在异味问题。因此以水为介质的水基脱模剂受到人们极大关注。水性脱模剂由于以水做主要载体,将极大降低脱模剂的 VOC 贡献值。吕耕敏等^[33]介绍了厦门凯平化工有限公司代理的西班牙沛西公司应用较为成熟的 4 款水性脱模剂产品。

虽然水性脱模剂用水作载体,可极大地降低脱模剂的 VOC,然而,与传统的含有机溶剂的脱模剂相比,水性脱模剂的缺点是水分在工艺时间内不能完全挥发。残留水分与异氰酸酯化合物反应,会出现消泡的现象,同时在模腔内生成非常坚硬的聚脲化合物,必须通过复杂的清洗才能除去积垢。厦门凯平化工有限公司于 2017 年推出了一款水性脱模剂^[34],解决了该问题,同时获得与溶剂型脱模剂相似的表面。新开发的水性脱模剂 KPC-67 与溶剂型蜡性脱模剂 KP-818 相比,醛类 VOC 下降了 53.6%,苯类 VOC 下降至少 87.4%。肯天公司于 2014 年展示了其 Pura[®] 高性能水性脱模剂^[35],

该水性脱模剂可有效减少生产过程中 VOC 的排放,因而在汽车自结皮等内饰件等领域得到了广泛的应用。韩亚萍^[36]研究得出聚氨酯泡沫的 VOC 散发物中,烷烃来源于脱模剂,不使用脱模剂的聚氨酯泡沫烷烃类 VOC 下降量大于 90%。

2.6 除醛剂的添加

张丽娜^[1]研究的结果表明,加入除醛助剂 LA-2 以后,能有效降低产品的甲醛含量,与不使用除醛助剂相比,添加适量的 LA-2 除醛剂,可以有效降低聚氨酯泡沫中的 VOC 含量。阳霞^[37]将不同用量的醛类清除剂 AS102 应用于聚氨酯泡沫,研究发现,醛类清除剂对苯系物含量影响不大,但能不同程度地减少泡沫中的醛类含量,随着 AS102 用量的增加,泡沫中甲醛含量也随之显著下降。郭毅等^[38]采用复配协同技术制备了一种用于改性 MDI 体系高回弹泡沫材料的新型添加剂 G-330,讨论了添加 G-330 的聚醚对聚氨酯高回弹泡沫材料的物理性质、VOC 及醛含量的影响。结果表明,每百份聚醚中添加 0.2 份 G-330,聚醚 TVOC 降低 96.6%;尤其明显的是使用经 G-330 处理过的聚醚制备的泡沫材料醛含量明显下降并且其支撑性能得到明显提高。傅华康等^[39]通过原位合成反应使锰的氧化物负载在活性炭的表面及孔洞中,得到复合填料(FP),并对其结构、形态及催化降解性能进行表征。随后,在聚氨酯发泡过程中加入 FP,得到具有除醛功能的聚氨酯泡沫,并考察了 FP 添加量、环境温度、光照及循环周期对其除醛效果的影响。结果表明,综合各方面性能考虑,FP 最佳含量为 4%,而相应聚氨酯泡沫的催化降解性能受环境温度的影响较小,通过本方法制备的聚氨酯泡沫,自身除醛效果可以净化车内环境。宛延等^[40]将纳米 TiO₂ 应用于聚氨酯材料制备。利用纳米 TiO₂ 的催化作用,将游离的醛类、苯系物等污染物降解为无机的无毒物质。

除醛剂在专利方面有多项研究。赵澄海^[41]发明一种除醛剂,该除醛剂组合物包含 β -酮基酯类或 β -二酮类与含有氨基的聚合物。将该除醛剂应用于聚氨酯类材料,通过抑制醛类物质的产生,可对多种醛类物质产生抑制作用从而从根本上降低醛类物质的释放量,改善空气质量。M. Nakamura 等^[42]使用含胍的化合物减少来自聚氨酯泡沫的甲醛和乙醛释放,但胍有毒和爆炸性,故含胍的化合物的使用受到限制。P. Haas 等^[43]在相同分子中合成同时含酰氨基和氰基的化合物,作为聚氨酯组合物中的甲醛清除剂。J. Grigsby^[44]等描述了伯胺化合物与叔胺催化剂的组合以减少来自聚氨酯泡沫的甲醛释放,但这种方案无法减少乙醛。P. Haas^[45]等使用含有氨基胍的化合物减少聚氨酯泡沫中的甲醛。Y. Miyazaki 等^[46]公开了一种除醛剂配方,但其多元醇和异氰酸酯中都需要添加,存在一定限制。

3 结语

随着汽车向轻量化、智能化、舒适化方向发展,聚氨酯材料在汽车中的应用比例将逐渐增大,车用聚氨酯材料的 VOC 和气味控制将受到严峻挑战。当前国内外主要聚氨酯泡沫材料制造商控制泡沫 VOC 和气味的主要方法是采用低气味的原料、选用合适的催化剂以及低挥发性助剂等。目前聚氨酯材料的 VOC 和气味控制技术正在得到越来越多研究者的关注,通过产学研的结合,预期未来该技术可以取得更好的发展。

参考文献

- [1] 张丽娜. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(3):53-57.
Zhang Lina. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2020, 18(3):53-57.
- [2] 徐军, 等. 化学推进剂与高分子材料, 2020, 18(5):43-46.
Xu Jun, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2020, 18(5):43-46.
- [3] 狄矢聪. 汽车用聚氨酯胶粘剂中有害物质释放量检测技术研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
Di Shicong. Study on the analytic technique of the emission of hazardous substances in polyurethane adhesive for automobile[D]. Shanghai: Donghua University, 2017.
- [4] 慕朝师, 等. 化工技术与开发, 2009, 38(12):13-18.
Mu Chaoshi, et al. Technology Development of Chemical Industry, 2009, 38(12):13-18.
- [5] 孔德臣. 精细石油化工, 2013, 30(5):68-70.
Kong Dechen. Speciality Petrochemicals, 2013, 30(5):68-70.
- [6] 于剑昆, 等. 化学推进剂与高分子材料, 2017, 15(3):19-37.
Yu Jiankun, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2017, 15(3):19-37.
- [7] 于剑昆, 等. 化学推进剂与高分子材料, 2019, 17(3):27-35.
Yu Jiankun, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2019, 17(3):27-35.
- [8] Yoshimura N, et al. US2008 / 0318767A1[P]. 2008-12-25.
- [9] 王文涛, 等. CN107880261A[P]. 2018-04-06.
Wang Wentao, et al. CN107880261A[P]. 2018-04-06.
- [10] 石滨, 等. 聚氨酯工业, 2006, 21(1):36-38.
Shi Bin, et al. Polyurethane Industry, 2006, 21(1):36-38.
- [11] 张文方, 等. 降低聚醚多元醇中醛类杂质含量方法探讨[C]// 中国聚氨酯工业协会第十八次年会论文集. 北京: 中国聚氨酯工业协会, 2016:233-235.
Zhang Wenfang, et al. Discussion on methods to reduce the content of aldehyde impurities in polyether polyols[C]// Proceedings of the 18th annual conference of China polyurethane industry association. Beijing: China Polyurethane Industry Association. 2016:233-235.
- [12] 茅金龙, 等. CN107652426A[P]. 2018-02-02.
Mao Jinlong, et al. CN107652426A[P]. 2018-02-02.
- [13] 主流 OEM 工厂都在用改性 MDI 替代 TDI,您还在等什么?[J].

- 环球聚氨酯,2017(10):24-25.
- Mainstream OEM factories are replacing TDI with modified MDI, what are you waiting for?[J]. Polyurethane Monthly,2017(10):24-25.
- [14] 郭勇生,等. CN106589309A[P]. 2017-04-26.
- Guo Yongsheng, et al. CN106589309A[P]. 2017-04-26.
- [15] 应珏,等. CN108997552A[P]. 2018-12-14.
- Ying Yu, et al. CN108997552A[P]. 2018-12-14.
- [16] 巫青峰,等. 化学推进剂与高分子材料,2011,9(3):86-89.
- Wu Qingfeng, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2011,9(3):86-89.
- [17] 史雅静,等. 化学工程与技术,2016,6(6):113-123.
- Shi Yajing, et al. Hans Journal of Chemical Engineering and Technology, 2016,6(6):113-123.
- [18] 李志峰,等. 聚氨酯工业,2014,29(2):5-8.
- Li Zhifeng, et al. Polyurethane Industry, 2014,29(2):5-8.
- [19] 聚氨酯添加剂在软质泡沫领域的应用 [J]. 聚氨酯,2009(8):58-62.
- Application of polyurethane additive in soft foam field[J]. Polyurethane, 2009(8):58-62.
- [20] 空气产品公司聚氨酯添加剂为亚洲客户提供创新及可持续的解决方案 [J]. 聚氨酯工业,2011,26(5):43.
- Air Products polyurethane additives provides innovative and sustainable solutions to customers in Asia[J]. Polyurethane Industry, 2011,26(5):43.
- [21] 张莉,等. 化学推进剂与高分子材料,2014,12(1):41-44,48.
- Zhang Li, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2014,12(1):41-44,48.
- [22] 王帅,等. 一种汽车用低 VOC 聚氨酯方向盘组合料的研制 [C]// 中国聚氨酯工业协会第 19 次年会论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,2018:400-402.
- Wang Shuai, et al. Development of a kind of low VOC polyurethane steering wheel composition material for automobile [C]//Proceedings of the 19th annual conference of china polyurethane industry association. Beijing:China Polyurethane Industry Association, 2018:400-402.
- [23] 高宏飞,等. 自催化聚醚制备低挥发型聚氨酯泡沫的研究 [C]// 第七届聚醚(环氧丙烷)科研、生产、技术交流大会论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,2011:24-29.
- Gao Hongfei, et al. Preparation of low-volatile polyurethane foam by autocatalytic polyether[C]//Proceedings of the 7th polyether (propylene oxide) scientific research, production and technical exchange conference. Beijing:China Polyurethane Industry Association, 2011:24-29.
- [24] 胡丽云,等. 化学推进剂与高分子材料,2014,12(2):76-80.
- Hu Liyun, et al. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2014,12(2):76-80.
- [25] 李茂元,等. 自催化聚醚多元醇的研制和低挥发性聚氨酯产品的制造 [C]// 第十次聚氨酯泡沫塑料生产、科研、技术交流会议论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,2007:106-110.
- Li Maoyuan, et al. Development of autocatalytic polyol and low emission polyurethane products[C]//Proceedings of the 10th polyurethane foam production, scientific research and technical exchange meeting. Beijing:China Polyurethane Industry Association, 2007:106-110.
- [26] 许晓辰. 化工管理,2020(8):205-206.
- Xu Xiaochen. Chemical Enterprise Management, 2020(8):205-206.
- [27] 聚氨酯添加剂在模塑软泡中的应用 [J]. 聚氨酯,2009(9):56-62.
- Application of polyurethane additives in molding soft foam[J]. Polyurethane, 2009(9):56-62.
- [28] 张文凯,等. 聚氨酯工业,2020,35(3):24-27.
- Zhang Wenkai, et al. Polyurethane Industry, 2020,35(3):24-27.
- [29] 张骥红. 聚氨酯工业,2010,25(3):33.
- Zhang Jihong. Polyurethane Industry, 2010,25(3):33.
- [30] 张伟,等. 汽车模塑高回弹泡沫用低挥发性有机硅表面活性剂 [C]//2017 聚氨酯材料汽车应用大会论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,2017:158-170.
- Zhang Wei, et al. Low dispersive organosilicon surfactant for automotive molding high rebound foam[C]//Proceedings of the 2017 polyurethane automobile application conference. Beijing:China Polyurethane Industry Association, 2017:158-170.
- [31] Muller L,等. 聚氨酯工业,2003(3):43-46.
- Muller L, et al. Polyurethane Industry, 2003(3):43-46.
- [32] 刘子睿,等. 合成材料老化与应用,2015,44(3):9-14.
- Liu Zirui, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2015,44(3):9-14.
- [33] 吕耕敏,等. 水性脱模剂在聚氨酯中的应用 [C]// 第十三次聚氨酯泡沫塑料科研、生产、技术交流会议论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,2013:240-243.
- Lyu Gengmin, et al. Application of the water-based release agent in polyurethane[C]//Proceedings of the 13th polyurethane foam scientific research, production and technical exchange meeting. Beijing:China Polyurethane Industry Association, 2013:240-243.
- [34] 黄亮亮,等. 新型水性脱模剂在聚氨酯模塑制品中的应用 [C]//2017 聚氨酯材料汽车应用大会论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,2017:171-174.
- Huang Liangliang, et al. The application of new water-based release agent in high resilience molded PU foams [C]//Proceedings of polyurethane automobile application conference. Beijing:China Polyurethane Industry Association, 2017:171-174.
- [35] 肯天低 VOC 高性能水性脱模剂亮相中国国际聚氨酯展 [J]. 现代塑料,2014(9):17.
- Chem-Trend waterborne release agent with low VOC high performance appears in China International Polyurethane Exhibition[J]. Plastics Technology, 2014(9):17.

- [24] 李星宇,等. 高分子材料科学与工程,2020,36(4):157-160.
Li Xingyu, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2020,36(4):157-160.
- [25] Pielichowska K, et al. Applied Energy, 2016, 162:1 024-1 033.
- [26] Du Weining, et al. Industrial & Engineering Chemistry, 2018, 57(21):7 146-7 155.
- [27] 穆泊源. 高导热还原氧化石墨烯定型相变材料的制备及表面吸附行为研究 [D]. 南京:东南大学,2019.
Mu Boyuan. Preparation and surface adsorption behavior of high thermal conductivity reduced graphene oxide (GO) shaped phase change materials[D]. Nanjing:Southeast University, 2019.
- [28] 赵梁成. 三维石墨烯/聚氨酯复合材料构效特性研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2019.
- Zhao Liangcheng. Study on structure and properties of 3D graphene / polyurethane composites[D]. Kunming:Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [29] Dreyer D R, et al. Angewandte Chemie:International Edition, 2015, 49(49):9 336-9 344.
- [30] 刘运学,等. 聚氨酯工业,2020,35(4):22-23.
Liu Yunxue, et al. Polyurethane Industry, 2020, 35(4):22-23.
- [31] 孟竹,等. 合成材料老化与应,2017,46(6):95-99, 111.
Meng Zhu, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2017, 46(6):95-99, 111.
- [32] 李成磊,等. 化学工程与装备,2020(5):4-8.
Li Chenglei, et al. Chemical Engineering and Equipment, 2020(5):4-8.

(上接第 155 页)

- Tian Shenghui. Study on the modification of polyolefin plastics with waste printed circuit boards powders[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2018.
- [33] 郑夏莲,等. 工程塑料应用,2020,48(10):29-34.
Zheng Xialian, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10):29-34.
- [34] Guo Jie, et al. Environmental Science & Technology, 2008, 42(14):5 267-5 271.
- [35] 胡德超. 废印刷电路板非金属粉改性不饱和聚酯复合材料的制备及性能研究 [D]. 广州:华南理工大学,2017.
Hu Dechao. Preparation and properties of unsaturated polyester composites modified with waste printed circuit board powders[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2017.
- [36] Peng Mou, et al. Tsinghua Science & Technology, 2007, 12(3):276-283.
- [37] 柴颂刚. 塑料工业,2013,41(6):32-34.
Chai Songgang. China Plastics Industry, 2013, 41(6):32-34.

(上接第 160 页)

- [36] 韩亚萍. 聚氨酯泡沫的 VOC 及气味研究 [C]//2017 聚氨酯材料汽车应用大会论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,2017:30-36.
Han Yaping. VOCs and odor of polyurethane foam[C]//The proceedings of the 2017 polyurethane automobile application conference. Beijing:China Polyurethane Industry Association,2017:30-36.
- [37] 阳霞. 聚氨酯工业,2017,32(5):45-48.
Yang Xia. Polyurethane Industry, 2017, 32(5):45-48.
- [38] 郭毅,等. 新型聚氨酯添加剂 G-330 在车用高回弹泡沫中的应用研究 [C]//2017 聚氨酯材料汽车应用大会论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,2017:135-139.
Guo Yi, et al. Application of a novel PU additive G-330 on high resilience foam for automobile[C]//Proceedings of the 2017 polyurethane automobile application conference. Beijing:China Polyurethane Industry Association,2017:135-139.
- [39] 傅华康,等. 塑料工业,2020,48(10):20-24.
Fu Huakang, et al. China Plastics Industry, 2020, 48(10):20-24.
- [40] 宛延,等. 汽车聚氨酯材料低味化初探 [C]//2017 聚氨酯材料汽车应用大会论文集. 北京:中国聚氨酯工业协会,2017:178-181.
Wan Yan, et al. A preliminary study on the low flavor of automobile polyurethane materials[C]//Proceedings of the 2017 polyurethane automobile application conference. Beijing:China Polyurethane Industry Association,2017:178-181.
- [41] 赵澄海. CN110305436A[P]. 2019-10-08.
- [42] Nakamura M, et al. US11 / 300927[P]. 2006-12-15.
- [43] Haas P, et al. US12 / 487137[P]. 2009-06-18.
- [44] Grigsby J, et al. US12 / 919817[P]. 2010-08-27.
- [45] Haas P, et al. US13 / 498979[P]. 2012-03-29.
- [46] Miyazaki Y. US12 / 396539[P]. 2009-06-18.