

我国聚氨酯泡沫塑料的发展近况

张慧波^{1,2} 杨绪杰¹ 孙向东²

(1. 南京理工大学, 南京 210094; 2. 宁波职业技术学院, 宁波 315800)

摘要 详细阐述我国近几年聚氨酯(PUR)泡沫塑料的生产情况, 对企业生产规模、生产技术及产品种类均进行了探讨, 并对PUR泡沫塑料的市场需求情况及各行业所用泡沫塑料比例进行了分析; 同时还详尽地介绍了目前我国PUR泡沫塑料的技术进展, 系统说明了发泡剂应用研究在当前的的重要性和紧迫性; 指出了今后PUR泡沫塑料的发展方向。

关键词 聚氨酯 泡沫塑料 工业生产 技术进展 市场需求

聚氨酯(PUR)是由异氰酸酯与多元醇反应而制成的一种具有氨基甲酸酯链段重复结构单元的聚合物。PUR制品分为发泡制品和非发泡制品两大类, 发泡制品有软质、硬质、半硬质PUR泡沫塑料; 非发泡制品包括涂料、粘合剂、合成皮革、弹性体和弹性纤维等。PUR材料性能优异, 用途广泛, 制品种类多, 其中尤以PUR泡沫塑料的用途最为广泛。

1 工业生产状况

我国PUR泡沫塑料的生产始于20世纪50年代, 主要产品是软质泡沫塑料。PUR泡沫塑料工业发展至今已有40余年, 60年代中期, 我国开始生产硬质PUR泡沫塑料, 主要用于船舶、冷库、石油化工管道的保温等。到70年代中期, 生产厂家仅有10余家, 生产能力约1.5万t/a, 实际年产量约3kt。80年代是我国PUR泡沫塑料高速增长的阶段, 制品产量不断增长, 年增长率达25%。90年代, 我国PUR基本原料、助剂及制品得到了快速发展, 引进了180~200套先进的发泡设备, 大幅度提高了泡沫塑料制品的生产能力和年产量, 使生产能力提高到20万t/a以上, PUR泡沫塑料的年均增长率为20%~30%。1994年实际产量约10万t, 其中软质泡沫塑料约6万t, 硬质泡沫塑料约4万t。1999年我国PUR泡沫塑料产量已达到19.5万t, 其中软质泡沫塑料12万t, 硬质泡沫塑料7.5万t。2001年我国PUR泡沫塑料的产量已达到55万t, 占PUR总产量的60%以上, 其中软质泡沫塑料为35万t, 硬质泡沫塑料为20万t。2002年我国PUR泡沫塑料产量(规模以上企业)达到66.84万t, 创历史新高, 同比增长21.5%, 是各类塑料制品中增长较快的一类, 其产量约占塑料制品总产量的5.3%。2003年我国PUR泡沫塑料的产量达到近80万t。

泡沫塑料是塑料制品中的重要类别, 种类繁多, 在工业、农业、建筑业和日常生活中具有广泛的用途。随着石油化工和塑料制品业的迅速发展, 我国PUR泡沫塑料的产量增长较快, 根据哥本哈根国际会议禁用氟利昂发泡剂的决议, 我国必须加快寻找其替代品的步伐, 尽早实现全部替代。同时要开发高阻燃性、低烟雾PUR泡沫塑料, 加强结构发泡和高承载PUR泡沫塑料的研制和推广应用, 为各行业在新世纪的发展提供有力的支撑和保障。

目前我国有PUR泡沫塑料生产企业近300家, 大多数为小型企业。2002年产量在5kt以上的PUR企业有11家; 超过10万t的PUR企业仅有2家。2002年无锡市兴达泡塑新材料有限公司的PUR泡沫塑料产量达到18.58万t, 约占全国总产量的27.8%, 居全国首位; 其次是宁波新桥化工有限公司, 2002年的PUR产量为10.06万t, 约占全国总产量的15.1%^[1]。

从原料产量来看, 随着90年代我国万吨级大型异氰酸酯和聚醚设备的引进, 我国PUR工业步入了快速发展阶段。至1998年PUR原料产量达29.8万t, 制品总产量达65万t。1989~1998年间PUR原料产量的年均增长率达28%, PUR制品的年均增长率达23%, 原料和制品品种分别增加到200多种, 品质、应用范围、科研开发水平和能力全面提升, 部分接近或达到国际水平。2001年PUR原料产量为43万t, PUR制品产量达到100万t。PUR工业体系已初步形成。

德国化工巨头巴斯夫公司正与亨斯迈公司、日本聚氨酯公司及中国5家厂商共同合资在上海建设生产能力达到16万t/a的二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)新厂, 目前已进入实施阶段, 即将投产。该项目包括配套的硝基苯和苯氨工厂及相关的聚氨酯合资公司。另外, 巴斯夫公司还将与中国公司合资兴建年产13万t的甲苯二异氰酸酯(TDI)工厂。

我国在PUR泡沫塑料生产技术和产品种类方面也取得较大进展。软质块状PUR泡沫塑料从拱顶法发泡改为平顶法发泡和垂直发泡, 提高了泡沫塑料的利用率, 减少了废料, 而且品种日趋多样化, 除不同密度与硬度的系列产品外, 还可进一步加工制得复合泡沫塑料、多层贴合泡沫塑料、功能泡沫塑料, 如黑色泡沫塑料、吸音泡沫塑料、阻燃泡沫塑料、抗静电泡沫塑料、防辐射泡沫塑料、家庭洗涤用仿天然海绵泡沫塑料、网状泡沫塑料等。随着我国经济的发展, PUR泡沫塑料的年均增长率将以二位数上升, 发展方向将集中于低成本的低密度产品。

2 市场需求状况

PUR泡沫塑料是最重要的PUR制品, 其用途广泛, 性能

优良。软质 PUR 泡沫塑料和半硬质 PUR 泡沫塑料主要用于家具衬垫与装饰材料、车用垫材、地毯底衬、服装衬里、建筑吸音材料、体育垫材, 以及床垫和仪器包装材料等方面。其中模塑软质 PUR 泡沫塑料的主要用途是汽车座椅垫材及摩托车、自行车坐垫等; 而硬质 PUR 泡沫塑料主要用于冰箱、冷库行业作隔热保温材料, 占硬质泡沫塑料总消费量的 57.5%。我国是世界上最大的冰箱生产国, 1998 年消耗硬质泡沫塑料 8 万 ~10 万 t, 用作石油输送管道、化工贮罐及工业设备的隔热材料占 15%; 建材是硬质 PUR 泡沫塑料的另一较大的应用领域, 2000 年建筑业消耗硬质 PUR 泡沫塑料达 7 万 t 以上。由于我国建筑业发展迅猛, 用于建筑隔热、吸声、装饰材料及活动房等的泡沫塑料占 10%; 用于交通运输的绝热材料占 10%; 其它占 7.5%, 其中家具、服装、自行车等消耗量较大。另外我国汽车工业和摩托车工业的发展也为模塑软质 PUR 泡沫塑料提供了广阔的市场。据专家预测, 由于 PUR 的可塑性极佳, 材料性能实用性强, 在汽车中的应用正日益扩大。预计 2005 年我国(不包括台湾省)汽车工业对 PUR 的需求量将达到 4.41 万 t, 其中轿车和吉普车消耗 3.04 万 t, 重型轿车消耗 0.3 万 t, 轻型车消耗 0.72 万 t, 微型车消耗 0.05 万 t, 每辆车平均用量达到 14.71 kg。

我国在这方面与发达国家的不同点是, 国外硬质 PUR 泡沫塑料主要消费于建筑业, 占硬质泡沫塑料消费量的 50% 以上, 而我国大多用于冰箱、冷库, 用于建筑业的保温材料尚处于初始阶段。由于汽车和摩托车工业的飞速发展, 为 PUR 泡沫塑料工业的发展提供了机遇, 其潜在市场也非常广阔。据预测, 目前我国 PUR 泡沫塑料的需求量已达到 80 万 ~100 万 t/a^[2]。

3 技术进展状况

新技术开发注重环保, 作为一个年均增长率长期高于全球经济增长率的产业, PUR 工业迅猛发展的势头有赖于其技术的快速发展及应用领域的不断拓展。在众多新产品的开发中, PUR 发泡剂的研究工作尤为引人注目。根据蒙特利尔协议的要求及修订后的《我国消耗臭氧层物质逐步淘汰国家方案》, 泡沫塑料行业应在 2010 年前完全停止使用氯氟烃类化合物作为发泡剂, 2005 年前大型 PUR 泡沫塑料企业完成 CFC-11 的替代工作。所采用的替代技术大致为: (1) 连续环状软质泡沫塑料用二氯甲烷作发泡剂, 要结合快速熟化和液态二氧化碳发泡法; (2) 箱式软质泡沫塑料采用二氯甲烷和减压发泡; (3) 半硬质泡沫塑料用 HFC-141b、戊烷或二氧化碳发泡。因此开发全新的 CFC 发泡剂替代物已成为各科研机构研究的重点。

刘贤明^[3]对低发泡工艺进行了潜心研究。邱颜臣等^[4]论述了氯氟烃(CFC-11)替代品环戊烷的性质及其制作的硬质 PUR 泡沫塑料在全无氟绿色冰箱中的应用研究成果, 解决了环戊烷发泡剂易燃、易爆及在聚醚多元醇中溶解性差的问题。

关志强等^[5]研究了碳氢发泡新一代替代技术。根据环

戊烷-异戊烷发泡制备 PUR 硬泡技术在冰箱中的应用情况, 并从发泡工艺及性能上与环戊烷发泡体系进行了比较。结果表明, 与环戊烷发泡体系相比, 环戊烷-异戊烷发泡体系的加工工艺性良好, 冰箱发泡灌注量减少了 7%, 泡沫塑料的密度减小 10%, 且尺寸稳定性好, 密度分布较环戊烷发泡体系均匀。

苏莉^[6]探讨了低密度软质 PUR 泡沫塑料全水发泡代替氯氟烃的技术路线, 结果表明, 新的全水发泡配方体系可使软质块状泡沫塑料的密度降至 15 ~20 kg/m³, 模塑型泡沫塑料的密度降至 25 kg/m³, 而其力学性能保持良好状态。

王宏伟^[7]对硬质 PUR 泡沫塑料用 4 类零臭氧消耗潜值(ODP)发泡剂(水、碳氢化合物、全氯烷、氢氟烃(HFC))等的发泡特性进行了比较, 并着重以 HFC-134a 和 HFC-356 为例介绍了氢氟烃发泡剂在硬质 PUR 泡沫塑料中的应用。

从这些研究结果不难看出, 软质泡沫塑料生产中的 CFC 替代大多以二氯甲烷路线作为过渡。在零 ODP 替代路线中, 以二氧化碳发泡的技术进步最快。当然, 也可以用 HFC 类物质作为零 ODP 替代, 但目前该类物质中的优先选择目标还未正式工业化, 技术经济上还有待进一步评估。采用环戊烷及二氯甲烷发泡可以制得具有良好皮层的自结皮泡沫塑料产品, 但该方法在安全生产方面所需的严格措施与代价令企业难以普遍接受。新一代的零 ODP 物质如 1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷(HCFC-245fa)和 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷(HFC-365fmc)可望成为较理想的最终替代物质。在硬质 PUR 泡沫塑料方面, 对于导热系数要求不是特别严格的场合, 采用全水发泡是一种较为简便的选择, 对于要求较高的场合(如建筑板材)替代问题比较复杂。在研究发泡剂的同时, 也应在原料的选择、工艺路线的优化及韧性改善等方面进行深入研究。

对于硬质 PUR 泡沫塑料用助剂也有人在研究, 并取得了较好的成果。其中氨类催化剂发展较快, 双(二甲氨基乙基)醚已由江苏化工研究所研制成功并商品化。黎明化工研究院也研制成功了这种催化剂并已投产。金坛助剂厂等几家企业生产的 N, N'-二甲基环己氨在硬质 PUR 泡沫塑料中有着广泛的用途。用于模塑发泡的多种新型催化剂(包括延迟催化剂)也已商品化。山西东安化工厂、沧州精细化工试验厂、浙江诸暨市精细化工实业公司、湖北省化工研究设计院等单位生产的辛酸亚锡中锡的总含量大于 28%, 亚锡量大于总锡量的 96%。北京埃尔夫阿托综合稳定剂有限公司是国内最大的二月桂酸二丁基锡的生产厂家。硬质 PUR 泡沫塑料用的有机硅稳定剂和软质泡沫塑料用的硅-氧碳型泡沫稳定剂也早已工业化。江苏省化工研究所、上海高桥石化公司化工三厂、浙江大学精细化工厂等企业均有新产品投放市场。中国石化天津分公司研究院^[8]也开发和生产了软质 PUR 泡沫塑料用泡沫稳定剂(匀泡剂), 该产品是(硅树脂/聚氧化烯烃)共聚物, 也是软质 PUR 泡沫塑料的重要助剂。现计划投资 2 000 万元建设 1 kt/a 的软泡匀泡剂。该软

泡匀泡剂的附加值较高,据称其原料成本约2万元/t,加上其它成本,总生产成本不超过2.2万元/t,而目前进口软质PUR软泡匀泡剂的售价为5万元/t。

在阻燃方面^[9],含氮阻燃剂、膨胀型阻燃剂、无机阻燃剂、可膨胀石墨阻燃剂等 在 PUR 泡沫塑料的阻燃方面都可发挥重要作用,无卤阻燃剂已成为高分子材料阻燃剂发展的主流,得到了蓬勃发展,涌现出了不少新产品;但各种新型阻燃剂的阻燃性能和制作工艺还不尽完美,应进一步研制开发和改进,以得到符合要求的新型高效无卤阻燃剂。

4 今后发展状况

随着人们对 PUR 泡沫塑料认识的加深,PUR 产品的应用领域将进一步拓宽。据悉,目前 PUR 在汽车塑料中的用量占20%,车用泡沫塑料则占60%。随着汽车工业的发展,PUR 的用量自然会随之与日俱增。江苏省化工研究所研制的一体化注塑泡绵具有耐用性强、不易变形等特点,成为众多汽车生产商的合作对象。一些添加剂、助剂的改性技术也有很大的发展空间与需求。

在 PUR 泡沫塑料的制作工艺中,新技术也将不断涌现,比如,微孔发泡工艺(间歇加工和连续加工)、超微泡技术、旋转模塑发泡、反应注射发泡、吹塑发泡、注射结构发泡、近红外(NIR)技术、动态释压和冷却(DDC)技术,以及发泡工艺中所需的新型原材料和助剂等都是今后 PUR 泡沫塑料发展的方向。

总体上看,近年来世界 PUR 工业发展虽然随着全球经济起伏而有所波动,但一直保持着较为良好的发展态势。可以预料,随着科技的进步及新应用领域的拓展,作为一种涉及汽车、制鞋、家电、建筑、家具、纺织、医药等众多与人们生活密切相关的 PUR 工业的发展将为人们带来更为便利和舒适的生活。而中国这一具有巨大潜力的市场,在吸收了世界水平的技术和规模装置后,必将成为世界 PUR 工业发展的动力源。

参 考 文 献

1 崔月琪.我国泡沫塑料生产态势良好.工程塑料应用,2003,31(8):10
2 柴国梁.中国聚氨酯工业现状和发展(三).上海化工,2003(1):48
3 刘贤明.低CFC发泡工艺.聚氨酯工业,1998,13(3):38
4 邱颜臣,等.环戊烷发泡剂及聚氨酯硬泡性能研究.塑料科技,2000(3):4
5 关志强,等.环戊烷-异戊烷混合烃发泡技术在冰箱生产中的应用.中国塑料,2002,16(4):55
6 苏莉.聚氨酯泡沫低密度全水发泡代替氯氟烃.天津化工,2001(4):24
7 王宏伟.零ODP发泡剂在聚氨酯硬泡中的应用.聚氨酯工业,1995(3):8
8 吴中生.中国化工报,2001-04-30
9 付步芳.新型阻燃剂发展概况.广西化工,1999,28(3):29

NEW DEVELOPMENT OF POLYURETHANE FOAM IN CHINA

Zhang Huibo¹, Sun Xiangdong², Yang Xujie¹

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Ningbo Professional and Technical College, Ningbo 315800, China)

ABSTRACT The recent production status of polyurethane(PUR) foam in China was described in detail. The production scale, technology and sorts of PUR foam were discussed. The market requirement and usage ratio in industry of PUR foam were analyzed. And the new technical progress was also presented. The significance and urgency to develop application of foaming agent were narrated systematically. At last, the tendency of PUR foam was indicated.

KEYWORDS polyurethane, foam, industrial production, technical progress, market requirement

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031