

# 水性聚氨酯在乳胶类制品领域的应用概况

欧阳维,肖迪娥

(中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司,湖南 株洲 412003)

**摘要:**介绍水性聚氨酯替代天然胶乳和合成胶乳在乳胶类制品领域的应用状况。水性聚氨酯具有优良的耐磨、耐油、耐低温、耐老化性能及生物相容性,可制备安全套、医用手套和气球等制品。目前需要通过优化聚合配方和工艺以及成型工艺来促进水性聚氨酯在乳胶类制品领域的广泛应用。

**关键词:**水性聚氨酯;乳胶制品;安全套;医用手套;气球

**中图分类号:**TQ323.8;TQ337+.1 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-5448(2016)03-05-04

聚氨酯具有优良的耐磨、耐油、耐低温、耐老化和耐化学介质性能<sup>[1-2]</sup>,同时具有生物相容性,是一种倍受关注的新型材料。随着经济增长,聚氨酯的需求量越来越大,尤其是以水为介质的高环保、低消耗水性聚氨酯应用日益得到重视。

## 1 聚氨酯性能

聚氨酯是一种含软段和硬段的嵌段共聚物,软段由低聚物多元醇组成,硬段由多异氰酸酯和扩链剂组成。聚氨酯原料来源广泛,其性能具有可设计性。

### 1.1 软段

低聚物多元醇一般以聚醚二醇和聚酯二醇为主。由于醚基易旋转,聚醚型聚氨酯具有较好的柔顺性以及优异的耐低温和耐水解性能;聚酯型聚氨酯强度高、粘合性能好,具有良好的耐候、耐磨和耐化学介质性能<sup>[3]</sup>。其他低聚物二醇(如聚碳酸酯二醇、聚己内酯二醇、聚丁二烯二醇)和丙烯酸酯多元醇等都可用于制备水性聚氨酯,低聚物多元醇的种类对聚氨酯性能的影响见表1。聚碳酸酯型聚氨酯耐水解、耐候和耐热性能好,易结晶,但高价格限制了其广泛应用。

### 1.2 硬段

多异氰酸酯可使用甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,5-萘二异氰酸

表1 低聚物多元醇种类对聚氨酯性能的影响

多元醇	结晶性	耐寒性	耐水性	耐热性	耐油性	强度性能
PPG	差	优	优	一般	一般	一般
PEG	良	优	差	良	一般	良
PTMG	良	优	优	良	一般	良
PEA	良	一般	一般	优	优	优
PPA	差	一般	一般	优	优	优
PBA	优	优	良	优	优	良
PHA	优	一般	良	优	优	一般
PCL	良	优	良	优	优	优
PHC	优	一般	优	优	优	优

注:PPG为聚丙二醇,PEG为聚乙二醇,PTMG为聚四氢呋喃二醇,PEA为聚己二酸乙二醇酯,PPA为聚己二酸1,2-丙二醇酯,PBA为聚己二酸1,4-丁二醇酯,PHA为聚己二酸1,6-己二醇酯,PCL为聚己内酯,PHC为聚碳酸1,6-己二醇酯。

酯(NDI)、二亚甲基苯基二异氰酸酯(XDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)等。一般而言,制备水性聚氨酯应采用活性较低的多异氰酸酯。异氰酸酯种类和结构对水性聚氨酯的分散程度以及物理性能等影响较大。由高刚性、大体积和对称二异氰酸酯合成的聚氨酯,其弹性模量、拉伸强度和撕裂强度较高。脂肪族异氰酸酯不含刚性结构,其合成的聚氨酯强度和耐热性能均不如芳香族异氰酸酯,但不易黄变。脂环族异氰酸酯(如HMDI和IPDI)兼具芳香族和脂肪族异氰酸酯的特点,受到广泛关注。

扩链剂一般采用二元醇或二元胺,其作用是调节聚氨酯相对分子质量和软硬段比例,改善材料工艺性能和物理性能。胺类扩链剂与异氰酸酯反应活性高,生成物为聚氨酯脒,脒键极性比氨基

**作者简介:**欧阳维(1985—),男,江西萍乡人,中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司工程师,硕士,主要从事乳液合成研究和乳胶制品研制工作。

键强,因此采用胺类扩链剂制备的水性聚氨酯比采用二元醇扩链剂制备的水性聚氨酯具有较高的硬度和强度、较好的粘合性能和耐热性能,但其拉伸伸长率较低,且毒性较大。扩链剂分子中碳原子数也会影响聚氨酯的性能。随着扩链剂碳原子数增加,聚氨酯的拉伸伸长率提高,而拉伸强度降低。

## 2 水性聚氨酯的应用

### 2.1 安全套

聚氨酯制品的拉伸强度高于天然胶乳制品,用聚氨酯生产的安全套比传统的天然胶乳安全套更薄、强度更高,且对热、湿及紫外光不敏感,在贮存过程中不易变质。此外天然胶乳安全套存在异型蛋白质致敏及亚硝酸胺致癌问题,相对而言聚氨酯安全套的安全性较好。使用情况证明,由于聚氨酯安全套厚度仅为天然胶乳安全套的1/3,同时导热性更好,因此其敏感性和舒适性较好<sup>[4]</sup>。L. Hessel<sup>[5]</sup>于1990年申请了聚氨酯女用安全套专利,后转让给伦敦国际集团(LIG)并实现了产业化,产品的商品名为Femshield。世界上最早的聚氨酯男用安全套由LIG生产,商品名为Avanti,获得美国食品药品监督管理局批准并于1994年投放美国市场<sup>[6]</sup>。我国四川大学也对聚氨酯安全套进行了研发<sup>[7-8]</sup>。但上述国内外产品均采用有机溶剂浸渍法生产,材料和工艺成本高,设备投资大,溶剂易燃、易爆、有毒,对环境及生产人员均造成不利影响,同时溶剂残留也会对消费者造成危害。

目前水性聚氨酯安全套只有日本冈本公司和相模公司生产,厚度约为0.02 mm,但其生产原料、配方和工艺均处于严格保密状态。我国曾有单位进行水性聚氨酯安全套的研发工作,但都因原料限制和工艺难点而失败。目前,中国化工株洲橡胶研究设计院有限公司(简称株洲院)以耐黄变的IPDI和胶膜强度性能良好的PTMG为原料合成水性聚氨酯,制得的水性聚氨酯具有低弹性模量、高

拉伸强度、大拉伸伸长率的特点,是生产安全套的理想原料。为达到水性聚氨酯安全套的联动化工业生产要求,株洲院开发了具有自主知识产权的专用模具,试制出了厚度小于0.02 mm的超薄型水性聚氨酯安全套,其透明度远高于天然胶乳安全套,样品外观与日本同类产品相近。

几种安全套性能比较见表2。虽然株洲院水性聚氨酯安全套的爆破压力小于冈本公司和相模公司水性聚氨酯安全套,但产品柔软度(以拉伸伸长率表征)和爆破体积均大于日本同类产品。

研究<sup>[9]</sup>表明,目前市场上的水性聚氨酯安全套破损率为7.2%,滑脱率为3.6%,分别远高于天然胶乳安全套1.1%的破损率和0.6%的滑脱率,这是由于目前市场上的水性聚氨酯安全套弹性模量较高、柔软度不及天然胶乳安全套的缘故。水性聚氨酯安全套的拉伸伸长率一般为400%~500%,而天然胶乳安全套的拉伸伸长率为800%~1000%。株洲院研发的水性聚氨酯安全套在保持高强度的同时具有弹性模量低的特点,拉伸伸长率与天然胶乳安全套相近,且更柔软,能替代天然胶乳安全套,并有望大大降低破损率及滑脱率。

### 2.2 医用手套

目前广泛使用的天然胶乳手套不仅存在蛋白质过敏及亚硝酸胺致癌的问题,还存在对病毒(如乙肝病毒)防护能力差、易撕裂、抗穿刺性能和耐老化性能差等不足<sup>[10-11]</sup>。医护人员不得不牺牲手部灵活性即戴双层手套以提高安全性。此外,高温、氧气、光照、化学介质及变价金属离子等都会大大加速天然胶乳手套的老化,使其失去使用性能。水性聚氨酯具有强伸性能、弹性和耐老化性能好等特点,用水性聚氨酯制备的手套具有更好的防护作用。

目前国内外鲜有水性聚氨酯检查手套、医用手套的研发及产品报道,原因之一是传统的陶土凝固剂、淀粉凝固剂和酒精凝固剂等均无法制得

表2 几种安全套性能比较

品 种	拉伸强度/MPa	拉伸伸长率/%	厚度/mm	质量/g	爆破体积×10 <sup>-3</sup> /cm <sup>3</sup>	爆破压力/kPa
冈本水性聚氨酯安全套	33.5	440	0.020~0.022	0.70	7.0~7.9	>7.0
相模水性聚氨酯安全套	40.2	530	0.017~0.020	0.65	9.8~12.8	3.7~4.2
株洲院水性聚氨酯安全套	29.8	1 010	0.018~0.020	0.65	10.0~16.3	1.3~2.0
天然胶乳安全套	21.0	940	0.055~0.060	1.40	19.5~47.5	1.2~2.4

注:试验安全套宽度均为(55±2) mm,爆破仪爆破压力测试上限为7 kPa。

理想的聚氨酯胶膜。这是由于与天然胶乳和合成胶乳相比,水性聚氨酯的相对分子质量较小、极性较大。株洲院开发出一种新型水性凝固剂,由赋形剂、流平剂和消泡剂等助剂和钙盐组成,具有环保、用量小、价格低等特点,采用传统浸渍工艺即可制得厚度均一、透明的水性聚氨酯手套。

### 2.3 气球

气球不但可作为玩具、装饰品,还可用于运输、高空气象要素观测、通信、预警和侦察的作用。水性聚氨酯材料用于制备气球的优势在于其优异的气密性能和耐老化性能。聚氨酯的气密性能与丁基橡胶相近,约为天然橡胶的7倍,能有效防止气体泄漏,保持气球的浮力;聚氨酯的耐老化性能优异,其耐热、耐臭氧、耐紫外线老化性能大大优于天然橡胶和氯丁橡胶。采用水性聚氨酯生产气球能有效延长气球的寿命。水性聚氨酯可用于制备长时间高空观测气球及浮空器。

目前聚氨酯气球采用溶剂浸渍和涂刮、层压复合、压延、在线挤出流延复合等工艺制成聚氨酯胶布,再对胶布进行高频焊接、加热焊接、超声波焊接或胶粘剂粘接而成,工艺复杂且可靠性不足。采用水性聚氨酯浸渍成型方法生产的气球具有投入小、工艺简单可靠等优点,但目前国内外尚未见投产报道。

### 2.4 其他乳胶制品

水性聚氨酯还可应用于指套、导管等浸渍制品,并可替代天然胶乳或合成胶乳用于特殊性能制品。

聚氨酯工业中的发泡、挤塑、注塑、吹塑及模压等工艺已经很成熟,但是存在设备投入大、能耗高、工艺复杂等不利因素,采用水性聚氨酯能有效降低生产成本,但目前尚未有相关科研院所及企业开展水性聚氨酯海绵制品、挤出制品和注模制品的研究工作。

### 3 结语

水性聚氨酯具有优良的耐磨、耐油、耐低温、

耐老化及生物相容性,可解决天然胶乳及合成胶乳制品出现的问题,扩大乳胶类制品应用范围。目前水性聚氨酯在乳胶类制品领域中应用仍存在较多的技术难点,主要体现在2个方面:(1)需要通过聚合配方和聚合工艺优化设计来合成具有不同物理性能和工艺性能的水性聚氨酯,以满足不同制品的个性需求;(2)水性聚氨酯的极性远大于天然胶乳、氯丁胶乳和丁腈胶乳,其成型工艺具有一定的特殊性,这是水性聚氨酯在乳胶类制品领域中急需突破的难点。

水性聚氨酯和乳胶制品行业的相关研究人员应致力于突破以上难题,使性能优异的水性聚氨酯尽快在乳胶类制品领域广泛应用。

### 参考文献:

- [1] 李绍雄,刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 山西太原化工研究所. 聚氨酯弹性体[M]. 北京:化学工业出版社,1983.
- [3] 许戈文. 水性聚氨酯材料[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [4] Michael J R, Michael S W, Howard M S, et al. The Male Polyurethane Condom: A Review of Current Knowledge[J]. Contraception, 1996, 53 (3) : 141-146.
- [5] Hessel L. Tubular Protective Device for Protection Against Transfer of Infectious Matter During Sexual Intercourse[P]. USA: USP 005 094 250 A, 1992-03-10.
- [6] Connett S. Studies Found Plastic Condom Unsafe, yet FDA Cleared It for Market [N]. AIDS Alert, 1995-10-05 (4).
- [7] 许立,王德永,向明. 聚氨酯安全套的制造方法[P]. 中国:CN 1218822C, 2005-09-14.
- [8] 钟银屏,何成生,樊翠蓉. 聚醚/聚酯型聚氨酯材料及其避孕套的制备方法[P]. 中国:CN 1111181C, 2003-06-11.
- [9] Frezieres R G, Walsh T L, Nelson A L, et al. Breakage and Acceptability of a Polyurethane Condom: A Randomized, Controlled Study[J]. Family Planning Perspectives, 1998, 30 (2) : 73-78.
- [10] 石海明,杨双旺,肖蔚,等. 手套不能阻止乙型肝炎病毒经手术传播[J]. 中华医院感染学杂志, 2005, 15 (9) : 1008-1010.
- [11] 顾春林,储著凌,颜旋,等. 医、患两者的乙肝病毒医院感染特点分析[J]. 实用预防医学, 2011, 18 (3) : 435-437.

收稿日期:2015-08-09

## Application of Waterborne Polyurethane in Latex Products

OUYANG Wei, XIAO Di'e

(Zhuzhou Rubber Research & Design Institute Co., Ltd., Chemchina, Zhuzhou 412003, China)

**Abstract:** In this paper, the application of waterborne polyurethane to replace natural rubber latex

and synthetic rubber latex in the field of latex products is reviewed. Waterborne polyurethane has excellent abrasion resistance, oil resistance, low temperature resistance, aging resistance and biocompatibility. It can be used to produce condoms, medical gloves and balloons. Future expansion of waterborne polyurethane in those products requires optimization on the polymerization formulation, polymerization process and molding process.

**Key words:** waterborne polyurethane; latex product; condom; medical glove; balloon

### “中国制造2025”要善于利用国际并购

中图分类号:TQ330.4;F270.7 文献标志码:D

日前,中国化工集团公司联合中国国新国际投资有限公司及德国汉德资本集团等以9.25亿欧元收购Onex公司旗下的德国克劳斯玛菲集团,这是中国投资者迄今对德国企业最大一宗投资案,这标志着我国橡胶和塑料机械制造向“中国制造2025”迈出一大步。国际并购是我国实现“中国制造2025”的捷径。这次并购对我国制造业,尤其是橡胶和塑料等行业的发展具有积极的推动作用。

克劳斯玛菲属于全球领先的橡胶和塑料机械设备制造商,是德国工业4.0的杰出代表。通过对克劳斯玛菲的收购,中国化工将利用其技术和管理经验改造和发展其旗下的橡塑、化工、汽车零部件等机械制造板块,以迅速提高我国化工装备制造工业4.0水平。正如中国化工董事长任建新所说,通过并购这个具有178年历史的全球领先橡胶和塑料机械设备制造商,中国化工装备业务板块将加快产品组合和业务整合,率先实现“中国制造2025”目标,同时该并购也是中国化工“一带一路”和“国际产能合作”的实践。

我国仍处于工业化进程中,与先进国家相比还有较大差距。制造业大而不强,自主创新能力弱,关键核心技术与高端装备对外依存度高,以企业为主体的制造业创新体系不完善;产品档次不高,缺乏世界知名品牌;资源能源利用效率低,环境污染问题较为突出;产业结构不合理,高端装备制造业和生产性服务业发展滞后;信息化水平不高,与工业化融合深度不够;产业国际化程度不高,企业全球化经营能力不足。推进制造强国建设,必须着力解决以上问题,必须抓住当前难得的战略机遇,加强统筹规划,实现中国制造向中国创造的转变以及中国速度向中国质量的转变,完成中国制造由大变强的战略任务。中国化工并购克

劳斯玛菲是实现“中国制造2025”的有效捷径。这宗收购案的达成打造出中德之间第一个真正意义上将“中国制造2025”与“德国工业4.0”对接的高端投资平台。

中国化工通过并购克劳斯玛菲,迅速拥有了全球领先的橡胶和塑料机械设备制造商。中国化工也能助力克劳斯玛菲中国市场的增长,使克劳斯玛菲保持持续稳定的发展。更重要的是中国化工将利用克劳斯玛菲的先进技术和国际品牌,迅速整合其国内外橡胶和塑料机械设备业务,赢得最佳市场回报,成为世界一流的橡胶和塑料机械设备制造商。同时,克劳斯玛菲及中国化工装备板块组合更容易扩大二者在我国橡胶和塑料机械设备市场上的份额,进一步提高橡胶和塑料工业4.0水平,促进这些行业的“中国制造2025”。

中国化工并购克劳斯玛菲的独特经验值得借鉴。首先并购对象具有技术和市场“双领先”地位。在当今经济新常态情况下,并购的目的绝不仅是简单扩张产能,更重要的是通过并购拥有持续和高附加值的增值。二是实现文化整合,保持谦和的态度。我国企业海外并购不能像以前那样简单粗暴,应采取低调做事、平等互利的态度,这无论在并购前、并购中还是并购后都是有百利而无一害的。我国企业在国际化经营的过程中一定要谦虚,收购不是征服,不能以一种占领军的心态去收购和管理;在并购完成后,在控股的情况下应尊重被并购企业原来的管理层、技术及品牌,保留原来的员工,保持原有的企业结构,以保障并购企业平稳发展。三是利用被并购企业的管理、技术等优势改造国内企业,提升公司的全球竞争力。中国化工收购克劳斯玛菲,其战略规划就包括引进被并购方的技术、管理团队对现在化工装备板块进行重组,从而大幅提高公司装备制造的水平,快速实现公司“中国制造2025”目标。

(陈维芳)