

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.01.021

新型硬质聚氨酯泡沫的热分解行为及动力学

罗玉梅,肖体伟,张钰格,王琨,邓礼诚

(西南石油大学材料科学与工程学院,成都 610500)

摘要:利用热重分析法比较研究了新型硬质聚氨酯泡沫[超支化聚氨酯多元醇型(HBPU型)]和硬质聚氨酯泡沫(RPUF)在氮气中的热分解行为,探讨了HBPU型RPUF在不同升温速率下的热分解动力学,运用Kissinger最大失重率法和Flynn-Wall-Ozawa等失重百分率法计算获得了其热分解过程的活化能。研究表明,HBPU型RPUF的初始分解温度($T_{5\%}$)为205℃,半寿温度($T_{50\%}$)为361℃,略低于传统的RPUF。Kissinger法得到的HBPU型RPUF的热分解表观活化能为159.8 kJ/mol; Flynn-Wall-Ozawa法得到的热分解过程分为三个阶段:第一阶段的平均活化能为82.8 kJ/mol,第二阶段的平均活化能为140.7 kJ/mol,第三阶段的平均活化能为111.3 kJ/mol, HBPU型RPUF具有较好的热稳定性。

关键词:硬质聚氨酯泡沫;热分解动力学;活化能;热稳定性

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)01-0104-05

Thermal Decomposition Behavior and Kinetics of A New Type of Rigid Polyurethane Foam

Luo Yumei, Xiao Tiwei, Zhang Yuge, Wang Kun, Deng Licheng

(School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The thermal decomposition behavior of a new type of rigid polyurethane foam (HBPU-RPUF) and traditional rigid polyurethane foams (RPUF) in nitrogen flow was studied by thermogravimetric analysis. The thermal decomposition kinetics of HBPU-RPUF was investigated at different heating rates. The activation energies were calculated by employing Kissinger model and Flynn-Wall-Ozawa model. The results show that the initial decomposition temperature ($T_{5\%}$) of HBPU-RPUF is 205℃, and the half-life temperature ($T_{50\%}$) is 361℃. Those are both slightly lower than that of traditional rigid polyurethane foams. The apparent activation energy of thermal decomposition obtained by Kissinger model is 159.8 kJ/mol. The thermal decomposition process was divided into three stages according to Flynn-Wall-Ozawa model. The average activation energy was 82.8 kJ/mol at the first stage. The average activation energy was 140.7 kJ/mol at the second stage. At the third stage the average activation energy was 111.3 kJ/mol. So HBPU-RPUF still has good thermal stability.

Keywords: rigid polyurethane foam; thermal decomposition kinetics; activation energy; thermal stability

硬质聚氨酯泡沫(RPUF)是一种性能高又轻量化的高分子材料,由于其密度小、强度高、导热系数低,同时还具有良好隔音、防水功能,被广泛应用于建筑、石油化工和军用航空等领域。国内外已有大量文献报道聚氨酯的热性能及热分解动力学^[1-7]。李爱玲等^[8]研究了聚氨酯胶粘剂在空气氛围中的热分解情况,认为聚氨酯胶粘剂主要有三个热降解阶段,失重率增大,热降解活化能增加。杨守生等^[9]研究了聚氨酯泡沫的热分解过程和动力学,发现聚

氨酯泡沫的热分解有两个阶段,分别在200~300℃和340~410℃。李旭华等^[10]认为RPUF的热分解主要集中在200~440℃,热分解过程为一级反应。笔者基于超支化聚合物具有高官能度、低黏度的特点,在RPUF的原料多元醇中引入超支化结构,利用羟基封端的超支化聚氨酯多元醇(HBPU)^[11]制备了一种新型的RPUF^[12]。

笔者比较了HBPU型RPUF与常用聚醚多元醇所得RPUF在氮气气氛中的热分解行为,并采用

基金项目:四川省高等学校油气田材料重点实验室大学生科技创新基金项目(X151518KCL13),西南石油大学大学生课外开放实验项目(KSP18511)

通讯作者:罗玉梅,博士,讲师,主要从事聚氨酯材料的研究 E-mail: luoyumei453@163.com

收稿日期: 2019-11-05

引用格式: 罗玉梅,肖体伟,张钰格,等. 新型硬质聚氨酯泡沫的热分解行为及动力学[J]. 工程塑料应用,2020,48(1):104-108.

Luo Yumei, Xiao Tiwei, Zhang Yuge, et al. Thermal decomposition behavior and kinetics of a new type of rigid polyurethane foam[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(1):104-108.

Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法研究了 HBPU 型 RPUF 的热分解动力学,为 HBPU 型 RPUF 的热性能研究和应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

超支化聚氨酯多元醇: HBPU, 自制;

聚醚多元醇: H4110, 红宝丽集团股份有限公司;

聚醚多元醇: Puranol RF 4110A, 佳化化学股份有限公司;

多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (PAPI): PM200, 烟台万华聚氨酯股份有限公司;

泡沫稳定剂: AK-8805, 南京德美世创化工有限公司;

三乙烯二胺: 分析纯, 阿拉丁试剂公司;

有机铋催化剂: BiCAT 8118, 美国领先化学公司。

1.2 主要设备与仪器

集热式恒温磁力搅拌器: DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;

电动恒速搅拌器: S212-90 型, 上海申顺生物科技有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101-1 型, 北京中兴伟业仪器有限公司;

电子天平: LT202B 型, 常熟市天量仪器有限责任公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA/SDTA 851e 型, 瑞士梅特勒-托利多公司。

1.3 试样制备

以 100 份多元醇为准, 异氰酸酯指数 1.2, 加入泡沫稳定剂 8 份、发泡剂水 1 份、催化剂 1 份 ($m_{\text{有机铋催化剂}} : m_{\text{三乙烯二胺}} = 1 : 1$), 按照配方将多元醇、泡沫稳定剂、催化剂、去离子水等置于模具中^[13], 放入 40℃ 油浴加热器, 用电动搅拌器混合 10 min, 搅拌器速度 1000 r/min, 混合均匀后加入 PAPI, 高速搅拌 6~10 s。待泡沫在模具中膨胀发泡至固化后, 放入 80℃ 干燥箱熟化 4 h。

1.4 性能测试

采用 TG 仪, 样品质量 6~10 mg, 测试温度范围: 50~650℃, 升温速率 10℃/min, 载气为氮气, 气流速率为 50 mL/min。

热分解动力学研究中, 设定升温速率 10, 20, 30, 40, 50℃/min, 测试温度范围: 75~700℃, 载

气为氮气, 气流速率为 50 mL/min, 样品质量约 6.0 mg。

2 结果与讨论

2.1 不同多元醇所得 RPUF 的热分解行为对比

以 100 份多元醇为准, 异氰酸酯指数 1.2, 加入泡沫稳定剂 8 份、发泡剂水 1 份、催化剂 1 份 ($m_{\text{有机铋催化剂}} : m_{\text{三乙烯二胺}} = 1 : 1$) 的条件下, 不同多元醇所得 RPUF 的 TG, DTG 曲线如图 1 所示。

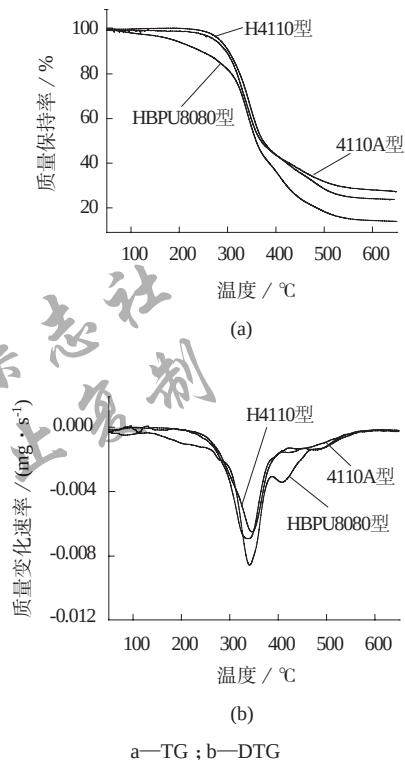


图1 不同多元醇所得 RPUF 的 TG 和 DTG 曲线

由图 1 可知, 开始阶段, 试样的质量均没有明显的变化, 随着温度的升高, 曲线开始偏离基线。HBPU 型 RPUF 的初始分解温度 ($T_{5\%}$) 为 205℃, 4110A 型 RPUF 的 $T_{5\%}$ 为 281℃, H4110A 型 RPUF 的 $T_{5\%}$ 为 289℃, 相比之下, HBPU 型 RPUF 的初始分解温度较低。这是因为 HBPU 型 RPUF 是由超支化聚氨酯多元醇和异氰酸酯反应制备而成, 泡沫中保留了超支化聚氨酯多元醇中未参与反应的氨基甲酸酯键, 200℃ 左右的失重是氨基甲酸酯键发生断裂导致的。而 4110A 型、H4110A 型 RPUF 的反应原料聚醚多元醇的分子结构中并不含有氨基甲酸酯键, 生成的泡沫中主要含有脲基, 脲基发生断裂在 275℃ 左右。

如表 1 所示, HBPU 型 RPUF 的半寿温度 ($T_{50\%}$) 为 361℃, 4110A 型 RPUF 的 $T_{50\%}$ 为 373℃, H4110A

型 RPUF 的 $T_{50\%}$ 为 377°C , 可见三者的半寿温度相差不大, 都具有较好的热稳定性。由 DTG 曲线可知, HBPU 型 RPUF 的最大失重速率温度 (T_p) 为 341°C , 650°C 时残炭率是 14.9%; 4110A 型 RPUF 的 T_p 为 336°C , 650°C 时残炭率是 28.2%; H4110 型 RPUF 的 T_p 为 345°C , 650°C 时残炭率是 24.7%。

表 1 不同类型 RPUF 的 TG、DTG 数据

RPUF	$T_5\%$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}$ / $^{\circ}\text{C}$	T_p / $^{\circ}\text{C}$
HBPU 型	205	257	361	341
4110A 型	281	301	373	336
H4110 型	289	306	377	345

2.2 HBPU 型 RPUF 的热分解动力学

非模型配合法是对不同升温速率下所获得的多条热分析曲线进行动力学分析, 求出其表观活化能, 不需要建立动力学模型函数, 主要有 Flynn-Wall-Ozawa 法、Kissinger 法等。活化能 E 反映热分解反应发生的难易程度, 一般热分解反应活化能越高, 聚合物在高温下的热稳定性越好。

(1) 升温速率对 HBPU 型 RPUF 热重行为的影响。

图 2 是不同升温速率下 HBPU 型 RPUF 的 TG、DTG 曲线。

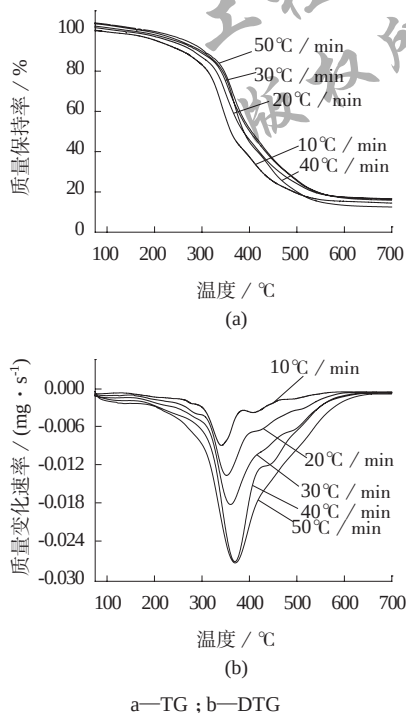


图 2 不同升温速率下 HBPU 型 RPUF 的 TG 和 DTG 曲线

由图 2 可知, 随着升温速率的增大, RPUF 的 TG 和 DTG 曲线变化趋势一致, 样品的热分解起始温度、最大失重速率温度、热分解终止温度都向高温

区偏移, 但主反应区间基本不变, 这是由于升温速率过快, 样品内部的传热和传质现象延迟, 致使曲线向高温侧移动。HBPU 型 RPUF 的热分解过程主要分为两个阶段: 一是从升温开始到 200°C 之间, 样品缓慢失重, 主要由样品中低沸点、低分子量物质的挥发失重造成; 二是热分解阶段, 样品缓慢失重结束, 失重速率急剧增大, 主要是 RPUF 中的有机组分发生热分解, 主链上的氨基甲酸酯基团于 C—O 键处断裂, 分解成胺类、烯烃和 CO_2 , 部分反应形成二酰亚胺, 再进一步分解为稳定的小分子离开体系。由 DTG 曲线可以看出, 样品失重速率峰值都在这一阶段, 表征了这一阶段为样品热分解破坏性最大的阶段。

(2) 动力学分析计算。

(1) Kissinger 法。

在热分析动力学研究中, 一般热失重率的变化率 $d\alpha/dt$ 与速率常数 k 以及动力学反应机理函数 $f(\alpha)$ 之间呈线性关系, 即

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

当样品在非等温条件下降解时, 将升温速率代入上式, 再根据 Arrhenius 方程, 可以得到非等温法热分解反应动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} f(\alpha) \quad (2)$$

Kissinger 法是微分处理方法, 采用不同升温速率下 DTG 曲线的峰值所对应的温度 (T_p) 计算表观活化能。假定反应遵循级数反应机理, 反应级数为 n , 将热分解常用的动力学模型函数, 代入非等温法热分解反应动力学方程可得:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} f(1-\alpha)^n \quad (3)$$

上式两边同时对 T 微分可得:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} \frac{E}{RT^2} (1-\alpha)^n - \frac{A}{\beta} e^{-E/RT} n(1-\alpha)^{n-1} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \quad (4)$$

当 $T=T_p$ 时, 式 (2) 左端等于零, 再将式 (3) 代入式 (4) 可得:

$$E = RT_p^2 \frac{A}{\beta} e^{-E/RT_p} n(1-\alpha_p)^{n-1} \quad (5)$$

当认为与 β 无关, 对于所有的动力学模型函数, 其值近似等于 1, 代入式 (5) 后取对数可得:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p} \quad (6)$$

Kissinger 方程如式 (6) 所示, $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图所得曲线 (见图 3) 的斜率可求出表观活化能。根据 Kissinger 法所得数据列表见表 2 所示, 可知 HBPU 型 RPUF 的热分解表观活化能为 159.8 kJ/mol。Kissinger 法利用不同升温速率的曲线, 仅使用了最大失重速率所对应的温度, 数据较单一, 不能准确反映 RPUF 发生热分解的复杂过程。

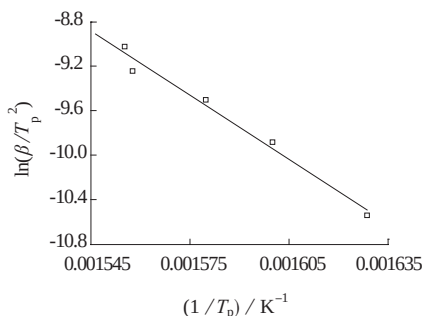


图3 HBPU 型 RPUF 的 $\ln(\beta/T_p^2)-1/T_p$ 关系曲线

表2 HBPU 型 RPUF 热分解动力学的 Kissinger 法参数和表观活化能

升温速率 $\beta /$ (K · min ⁻¹)	$T_p /$ K	$1/T_p /$ ($\times 10^3$ K ⁻¹)	$\ln(\beta/T_p^2)$	相关系 数 R	$E_a /$ (kJ · mol ⁻¹)
10	614	1.629	-10.537	0.991	159.8
20	625	1.600	-9.880		
30	633	1.560	-9.500		
40	642	1.558	-9.240		
50	643	1.555	-9.020		

(2) Flynn-Wall-Ozawa 法

Flynn-Wall-Ozawa 法^[14-15]是通过不同升温速率的 TG 曲线上的相同分解率 (α) 对应的温度来计算表观活化能, 相当于等转化率法, 可以计算每一分解时刻的表观活化能, 而不考虑是否存在多个失重阶段。经推导可得如下方程:

$$\ln \beta = \lg \left[\frac{AE_a}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

$\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图并进行线性拟合 (如图 4 所示), 根据所得拟合曲线的斜率可计算得到表观活化能。拟合曲线的相关性及热分解表观活化能见表 3。

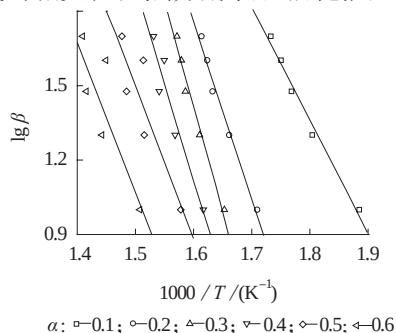


图4 HBPU 型 RPUF 热分解的 $\lg \beta-1000/T$ 关系曲线

表3 Flynn-Wall-Ozawa 法得 HBPU 型 RPUF 的热分解表观活化能

α	直线斜率	相关系数 R	$E_a /$ (kJ · mol ⁻¹)	平均值 $E_a' /$ (kJ · mol ⁻¹)
0.1	-4.54798	0.993	82.8	82.8
0.2	-7.0951	0.992	129.2	
0.3	-8.28042	0.989	150.7	
0.4	-7.81234	0.957	142.2	
0.5	-6.18143	0.891	112.5	111.3
0.6	-6.0423	0.856	110.0	

由表 3 可知, 随着分解率的增加, HBPU 型 RPUF 的热分解活化能呈现先增大后减小的趋势, 其热分解过程分为三个阶段: 第一阶段, 分解率 $\alpha < 0.1$, 此阶段的平均活化能为 82.8 kJ/mol, 属于分解初期, 可认为此阶段聚合物的分解主要是由低分子量、低沸点的齐聚物引起的。第二阶段, 分解率 α 为 0.2~0.4, 该阶段平均活化能为 140.7 kJ/mol, 处于分解中期, 对应温度范围约为 200~380℃, 可推断主要是由氨基甲酸酯、脲基等基团化学键的断裂产生的, 另外, HBPU 型 RPUF 的分子结构中含有大量的极性官能团, 相互之间可以形成氢键, 由于氢键的结合能 (17~40 kJ/mol) 小于化学键的结合能 (100~900 kJ/mol), 氢键被破坏, 脱除小分子生成醚键等, 同时, 随着温度的升高, 官能团之间可能发生反应, 生成键能更高的基团, 需要在更高的温度下才能发生分解, 因此该阶段的表观活化能随分解率的增加而增大。第三阶段, 分解率 α 为 0.5~0.6, 此阶段的平均活化能为 111.3 kJ/mol, 属于反应后期, 该过程可以理解为随着温度的升高, 醚键的断裂和聚酯羟基的脱除, 大分子链骨架开始解体, 生成短链分子, 温度继续升高, 短链分子分解为挥发性的小分子化合物。

Kissinger 法和 Flynn-Wall-Ozawa 法均避开了反应机理函数的选择, 直接求出活化能, 可避免对反应机理的假设所带来的误差。

3 结论

(1) HBPU 型 RPUF 的 $T_{5\%}$ 为 205℃, $T_{10\%}$ 为 257℃, 略低于传统 RPUF。HBPU 型 RPUF 的最大失重速率温度 T_p 为 341℃, 650℃时残炭率 14.9%。

(2) HBPU 型 RPUF 的 $T_{50\%}$ 为 361℃, 4110A 型 RPUF 的 $T_{50\%}$ 为 373℃, H4110A 型 RPUF 的 $T_{50\%}$ 为 377℃, 三者都具有较好的热稳定性。

(3) 根据 Kissinger 法可知 HBPU 型 RPUF 的热分解表观活化能为 159.8 kJ/mol; Flynn-Wall-Ozawa 法可得热分解过程分为三个阶段: 第一阶段, 分解率 $\alpha < 0.1$, 此阶段的平均活化能为 82.8 kJ/

mol,第二阶段,分解率 α 为0.2~0.4,该阶段的平均活化能为140.7 kJ/mol,第三阶段,分解率 α 为0.5~0.6,此阶段的平均活化能为111.3 kJ/mol。

(4) 由于多元醇组分中存在大量的氨基甲酸酯基团,从而降低了HBPU型RPUF的初始分解温度,但HBPU型RPUF仍具有较好的热稳定性。

参考文献

- [1] 宋洋,杨慧群,江杰. 聚氨酯发射药的非等温热分解反应动力学研究[J]. 应用化工,2016,45(2):257-259,264.
- Song Yang, Yang Huiqun, Jiang Jie. Study on non-isothermal thermal decomposition reaction kinetics of polyurethane gun propellant[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(2):257-259, 264.
- [2] 钟汶桂,倪忠斌,东为富,等. 聚丁二烯型含氟聚氨酯弹性体的合成及性能研究[J]. 塑料工业,2016(4):12-16.
- Zhong Wengui, Ni Zhongbin, Dong Weifu, et al. Preparation and properties of fluorine-containing polyurethane elastomer based on polybutadiene[J]. China Plastics Industry, 2016(4):12-16.
- [3] Sahoo S, Kalita H, Mohanty S, et al. Meticulous study on curing kinetics of green polyurethane-clay nanocomposite adhesive derived from plant oil:evaluation of decomposition activation energy using TGA analysis[J]. Journal of Macromolecular Science Part A, 2017, 54(11):819-826.
- [4] Zarzyka I, Majda D. Thermogravimetric and qualitative analysis of thermal decomposition characteristics of polyurethane foams based on polyols with carbamide or oxamide and borate groups[J]. Polymer International, 2017, 66(11):1 675-1 683.
- [5] Ahn W S. Thermal decomposition kinetics of polyurethane elastomers prepared with different dianiline chain extenders[J]. Elastomers and Composites, 2016, 51(2):122-127.
- [6] Mikulcic H, Jin Q M, Stanin H, et al. Thermogravimetric analysis investigation of polyurethane plastic thermal properties under different atmospheric conditions[J]. Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment, 2019, 7(2):355-367.
- [7] El-Basuony S A, Sadek M A, Wafy T Z, et al. Thermokinetic studies of polyurethanes based on hydroxyl-terminated polybutadiene prepolymer[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 131(2):2 013-2 019.
- [8] 李爱玲,熊金平,左禹,等. 聚氨酯胶粘剂的热分解动力学[J]. 物理化学学报, 2007, 23(10):1 622-1 626.
- Li Ailing, Xiong Jinping, Zuo Yu, et al. Thermal decomposition kinetics of polyurethane adhesive[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2007, 23(10):1 622-1 626.
- [9] 杨守生,张科,田永胜. 聚氨酯泡沫塑料热解研究[J]. 消防技术与产品信息, 2002(11):9-12.
- Yang Shousheng, Zhang Ke, Tian Yongsheng. Pyrolysis study of polyurethane foam plastics[J]. Fire Technique and Products Information, 2002(11):9-12.
- [10] 李旭华,周长波,裴倩倩,等. 硬质聚氨酯泡沫塑料在氮气中的热解动力学研究[J]. 环境科学与管理, 2013, 38(11):72-75.
- Li Xuhua, Zhou Changbo, Pei Qianqian, et al. Kinetics of thermal decomposition of waste polyurethane foam in N_2 [J]. Environmental Science and Management, 2013, 38(11):72-75.
- [11] 罗玉梅,叶仲斌,胡明浩,等. 超支化聚氨酯多元醇的制备和表征[J]. 聚氨酯工业, 2017, 32(5):33-36.
- Luo Yumei, Ye Zhongbin, Hu Minghao, et al. Preparation and characterization of hyperbranched polyurethane polyol[J]. Polyurethane Industry, 2017, 32(5):33-36.
- [12] 罗玉梅,叶仲斌,刘丽,等. 一种硬质聚氨酯泡沫及其制备方法:201510069676.0[P]. 2017-11-07.
- Luo Yumei, Ye Zhongbin, Liu Li, et al. A kind of rigid polyurethane foam and its preparation method:201510069676.0[P]. 2017-11-07.
- [13] Albert V G, Yu J M. Process for making a PIPA-polyol: US7674853B2[P]. 2010-03-09.
- [14] Flynn J H, Wall L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1966, 4(5):323-328.
- [15] Ozawa T. A new method of analyzing thermo-gravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11):1 881-1 886.