

改性偶氮二甲酰胺/水复合发泡在硬质聚氨酯发泡中的应用研究

莫国超, 姜贵全, 程士金, 杨兆杰, 庞久寅*
(北华大学 材料科学与工程学院, 吉林 吉林 132013)

摘要: **目的** 通过偶氮二甲酰胺(AC)热分解反应释放出发泡用气体,用改性偶氮二甲酰胺/水复合发泡制备无卤素硬质聚氨酯泡沫(RPUF)。探讨改性偶氮二甲酰胺在聚氨酯发泡中的可行性。**方法** 通过改变体系中改性偶氮二甲酰胺的用量,探讨改性偶氮二甲酰胺对聚醚发泡体系黏度、聚氨酯泡沫力学性能和导热系数的影响。**结果** 发泡剂的加入能显著降低聚醚体系的黏度,提高发泡物料的流动性,随着改性AC用量的增加,体系黏度逐渐增加,当改性AC的添加量为0.3 g时,体系黏度最低为2 080 mPa·s。当改性AC用量为0.75 g时,聚氨酯泡沫的表观密度为78.65 kg/m³,压缩强度为539.35 kPa,改性AC的加入使得聚氨酯泡沫的导热系数增高,导热系数为0.023 51 W/mK。**结论** 改性AC的加入能显著提高硬质聚氨酯泡沫的压缩强度,相比纯水发泡,二者复合发泡性能更优异,可以作为无卤素发泡剂应用于聚氨酯发泡。

关键词: 改性偶氮二甲酰胺; 无卤素硬质聚氨酯; 压缩强度; 发泡剂

中图分类号: TQ328.3; O6622.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)19-0283-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.19.036

Application of Modified Azodicarbonamide/Water Composite Foam in Rigid Polyurethane Foams

MO Guo-chao, JIANG Gui-quan, CHENG Shi-jin, YANG Zhao-jie, PANG Jiu-yin*

(Material Science and Engineering College, Beihua University, Jilin Jilin 132013, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare halogen-free rigid polyurethane foam (RPUF) by compound foaming with modified azodicarbonamide and water through the release of gases for foaming by thermal decomposition reaction of azodicarbonamide (AC), to explore the feasibility of modified azodicarbonamide in polyurethane foaming. By changing the amount of modified azodicarbonamide in the system, the effects of modified azodicarbonamide on the viscosity, mechanical properties and thermal conductivity of the polyether foaming system were investigated. The results showed that the addition of the foaming agent could significantly reduce the viscosity of the polyether system and improve the fluidity of the foamed material, and the viscosity of the system gradually increased with the increase of the amount of modified AC, and the lowest viscosity of the system was 2 080 when the amount of modified AC was 0.3 g. When the amount of modified AC was 0.75 g, the apparent density of polyurethane foam was 78.65 kg/m³, the compression strength was 539.35 kPa, and the addition of modified AC increased the thermal conductivity of polyurethane foam, which was 0.023 51 W/mK⁻¹. The addition of modified AC can obviously improve the compressive strength of rigid polyurethane foam. Compared with pure water foaming, the compound foaming performance of the two is superior and can be applied to polyurethane foaming as a halogen-free foaming agent.

KEY WORDS: modified azodicarbonamide; halogen-free rigid polyurethane; compressive strength; foaming agent

在 21 世纪的聚氨酯工业中,硬质聚氨酯泡沫(RPUF)^[1]被广泛用作建筑外墙保温、包装、冷链以及管道外层的保温抗压材料。RPUF 材料具备极低的导热性,价格低廉,是理想的隔热保温材料。此外,RPUF 还具备密度低、强度高、隔音、防潮、防震、耐油性、耐酸碱等特性^[2-3]。同时其还具备出色的绝缘性能,可作为绝缘包装材料在各个领域应用,并且优于其他市售的绝缘材料^[4-5]。

发泡剂是各种弹性体和一些合成高分子以及天然高分子聚合物材料加工成型不可缺少的原料。由于大气层的变化和人们对环境恶化的担忧,聚氨酯工业生产也在逐步淘汰氟氯烃类发泡剂。同时,近几年一些公共大型场所发生的大型火灾使得无卤素聚氨酯材料备受关注,但是,目前国内使用的部分聚氨酯硬质泡沫依然是含卤素发泡剂。《蒙特利尔协议书》将氟氯烃等对臭氧层有破坏作用的物质规定了逐步禁用的时间表^[6]。工业硬质聚氨酯泡沫所用的发泡剂不仅要求低氟低氯,还要求能制备出高性能的聚氨酯材料。市场上现有的聚氨酯硬泡发泡剂主要有 LBA(反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯)、水/CO₂、HFC-365mfc、HFC-245fa、环戊烷等。HFC-365mfc、HFC-245fa 和 LBA(反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯)这些发泡剂的价格较为昂贵,性能比较中等。综合考虑成本等因素,部分厂家会选择一些低成本、存储安全方便的发泡剂^[7-8]。国内在冰箱外层保温用聚氨酯材料发泡剂为环戊烷(CP)和 LBA^[9]。目前无卤素的发泡剂还有全水聚氨酯发泡,得到的泡沫体成型后脆硬程度高,力学性能、黏结性能和导热性能不理想,其发泡压力和温度高,容易造成泡孔破裂^[10],导致聚氨酯在阻燃应用方面和机械应用方面有一定的局限性。同时国内外也有选择环戊烷和甲酸甲酯作为聚氨酯发泡剂的厂家,而环戊烷和甲酸甲酯本身属于易燃易爆品^[11],对聚氨酯泡沫材料高阻燃性能应用方面的发展不利,并且环戊烷和甲酸甲酯的生产成本也较高,本身的挥发性发泡会给工业生产带来一定的安全隐患。超临界 CO₂/水共发泡^[12]的技术也成为热点,其发泡过程对设备要求较高,工业上操作复杂带来的不便也是聚氨酯生产企业考虑的一个因素。

偶氮二甲酰胺(AC)发泡剂为黄色粉末状固体,能溶解于醇、碱、汽油^[13],微溶于丙酮溶液,易溶于 N,N-二甲基甲酰胺溶液^[14],价格低廉、发气量大,发泡产品无毒、无污染^[15],常被用作发泡剂、食品添加剂、催化剂等。AC 属于强自催化有机热分解化合物^[16],可将 AC 发泡剂改性后利用其热分解产生气体,参与聚氨酯的发泡反应制备 RPUF。其产物主要为氨气、氮气、一氧化碳、联二脲等^[17-18]。

采用无卤素发泡剂制备硬质聚氨酯材料可减轻大气层治理压力,推动聚氨酯工业的进一步发展。更加绿色的聚氨酯产品可更广泛地应用在家具行业、医

疗器械包装行业、食品包装行业等领域。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:聚合二甲基二异氰酸酯(化学纯),南京全希化工有限公司;聚醚多元醇(化学纯),广州市汇翔化工有限公司;三乙醇胺(分析纯),深圳科晟达贸易有限公司;三乙胺,阿拉丁化学试剂有限公司;二月桂酸二丁基锡(分析纯),常州凯瑞化学科技有限公司;二甲基硅油(分析纯),上海晟浦集团;蒸馏水,实验室制备;偶氮二甲酰胺(分析纯)、氧化锌,上海麦克林生化科技有限公司。

主要仪器:UTP-313 电子分析天平,上海精密实验仪器有限公司;DW-3-50 电动搅拌器,上海精密实验仪器有限公司;DWD-20H 微机控制电子式万能力学试验机,济南试金集团有限公司;DV-C 数显黏度计,美国 BROOKFIELD 工程实验室有限公司;DRH-ZD-300 导热系数测定仪,湘潭市仪器仪表有限公司。

1.2 方法

1.2.1 聚氨酯发泡

1) 凝胶反应。异氰酸酯和聚醚多元醇反应,放出大量的热,得到交联网状结构的聚氨酯。发泡体系迅速凝胶,为泡沫体的成型提供强度支撑^[19]。

2) 发泡反应。水作为气体发生剂和异氰酸酯反应首先生成氨基甲酸,氨基甲酸迅速分解为胺和 CO₂,生成的胺和异氰酸酯反应生成取代脲,其中取代脲为硬质聚氨酯泡沫体中的硬段成分,能够为泡沫体的结构提供支撑^[20]。改性偶氮二甲酰胺吸收一部分的热量,自身分解出大量的氮气和氨气,同时释放出大量的热量,为偶氮二甲酰胺后续的热解提供热源,使其热分解反应连续且可控。生成的气泡会经过长大、稳定、泡孔固化。偶氮二甲酰胺热分解反应及其结构见图 1。

3) 交联反应。氨基甲酸酯和取代脲与异氰酸酯进一步的反应,形成了缩二脲和脲基甲酸酯。

在发泡的过程中,不断调整发泡反应和凝胶反应之间的速率平衡,泡沫的强度慢慢的增加,气体能够很好地被包裹在泡孔内部,而得到性能优异的聚氨酯材料。

1.2.2 偶氮二甲酰胺的改性

偶氮二甲酰胺热分解主要有 3 个阶段,第 1 个阶段为吸热反应,第 2,第 3 阶段为放热反应。利用氧化锌改性偶氮二甲酰胺,降低 AC 的热分解活化能,同时抑制其第 2、第 3 放热反应阶段。利用偶氮二甲

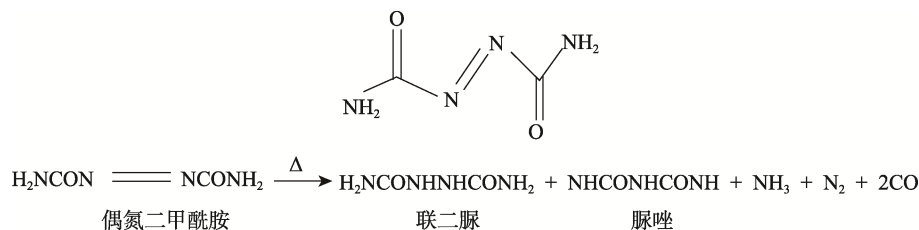


图 1 偶氮二甲酰胺结构及偶氮二甲酰胺热分解反应式

Fig.1 Structure and thermal decomposition reaction equation of azodicarbonamide

酰胺的改性降低发泡温度,加快 AC 的热分解速率^[21]。

按照 1:10 的质量比分别取一定量的氧化锌和偶氮二甲酰胺颗粒于研钵中,捣碎细化颗粒,再将其混合均匀,存于药品容器中备用。

1.2.3 聚氨酯发泡流程及测试方法

发泡流程见图 2。本实验采用一步法^[22]发泡、模具成型工艺制备 RPUF 材料。将称量好的聚醚多元醇、三乙醇胺、三乙胺、二月桂酸二丁基锡、二甲基硅油、N,N-二甲基甲酰胺、无卤素发泡剂依次添加到发泡塑料容器中,搅拌棒以 600 r/min 的速度搅拌 1 min 得到混合白料,再往物料容器中添加称量好的黑料,将搅拌棒以 600~700 r/min 的速度搅拌混合料至出现乳白、凝胶现象,停止搅拌,将混合料导入发泡模具中,静置混合料发泡、固化。将硬质聚氨酯泡沫在室温下熟化 12 h 后按照测试标准测定泡沫试样的性能。

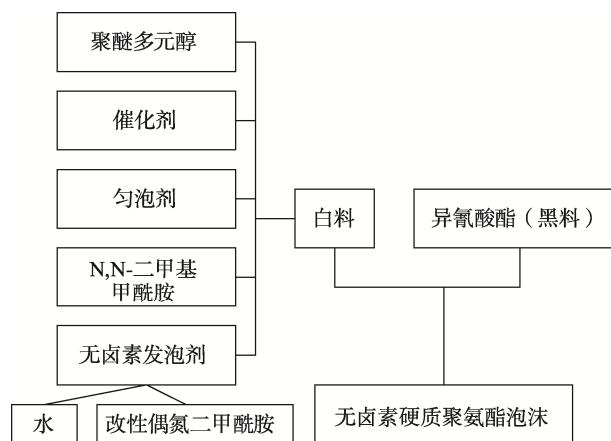


图 2 无卤素聚氨酯泡沫发泡流程

Fig.2 Foaming process of halogen-free polyurethane foam

本研究采用改性偶氮二甲酰胺和水作为硬质聚氨酯的共发泡剂,通过调整改性 AC 的添加量,研究改性 AC 的添加量对 RPUF 聚醚体系的黏度及流动性、泡沫力学性能、表观密度及导热系数的影响。

混合聚醚发泡体系黏度测试:将聚醚置于烧杯中,选取 s64 号转子,调节转速使扭矩值大于 10%,改变改性偶氮二甲酰胺添加量,使用 BROOKFIELD DV-C 黏度计测试物料黏度^[23]。试样压缩强度按照 GB/T 8813—2020 测定;试样表观密度按照 GB/T 6343—2009

测定。试样导热系数按照 GB/T 10294—2008 测定,试样尺寸为 300 mm×300 mm×25 mm。

2 结果与分析

2.1 改性偶氮二甲酰胺对聚醚发泡体系黏度及流动性的影响

配方中固定聚醚混合体系中多元醇 150 份、催化剂 5.58 份、匀泡剂 5.18 份、水 2.24 份、N,N-二甲基甲酰胺 11.20 份。改性 AC 变化量及体系黏度变化如图 3 所示。

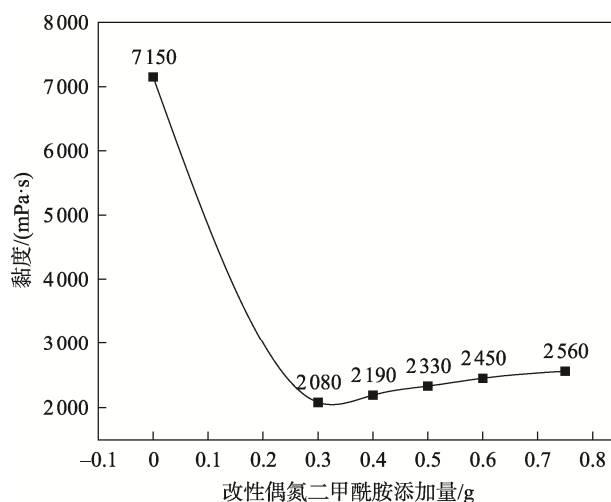


图 3 改性 AC 的用量对聚醚体系黏度的影响

Fig.3 Effect of modified AC dosage on viscosity of polyether system

由图 3 可知,纯聚醚多元醇的黏度较大,随着发泡物料的加入体系黏度迅速降低,在改性 AC 添加量为 0.3 g 时,体系黏度最低,为 2 080 mPa·s。随着改性 AC 的用量逐渐增加,其黏度稍微有所增加,改性 AC 为粉末状固体物料,与聚醚混合物料的互溶性有限,分散性变差。

2.2 改性偶氮二甲酰胺用量对 RPUF 表观密度影响

将熟化的 RPUF 通过机械切割成 50 mm×50 mm×50 mm 的试样,对试样进行表观密度测试。测试结果如图 4 所示。

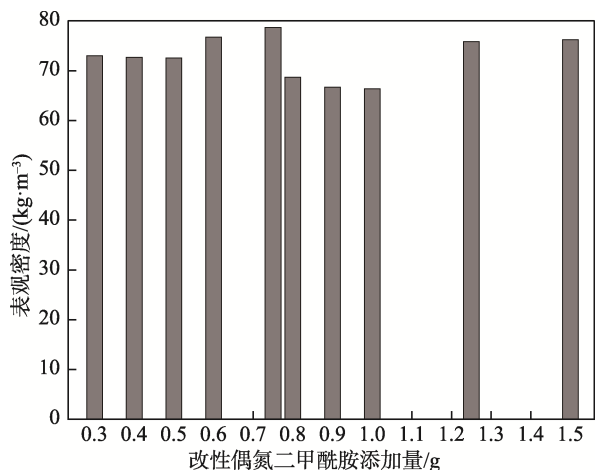


图4 改性AC用量对RPUF材料的表观密度影响

Fig.4 Effect of modified AC dosage on apparent density of RPUF materials

由图4可知,随着改性AC含量的增加,RPUF材料的表观密度先增加,后下降,然后再增大。表观密度在改性AC用量为0.75 g时达到78.65 kg/m³。当改性AC的用量小于0.75 g时,改性AC在发泡体系内的分散性较好,发泡反应稳定,发气量不大。随着改性AC的含量增加,发气量逐渐增加,泡沫孔径增大,泡沫密度变小。当改性AC用量增加到1.25 g以上时,改性AC在混合体系中的分散性变差,热分解不完全,泡沫中残留的改性AC增多,泡沫的表观密度增大。

2.3 发泡剂对比对硬质聚氨酯压缩性能影响

在改性AC的用量不同时,研究硬质聚氨酯压缩性能的变化,影响结果如图5所示。

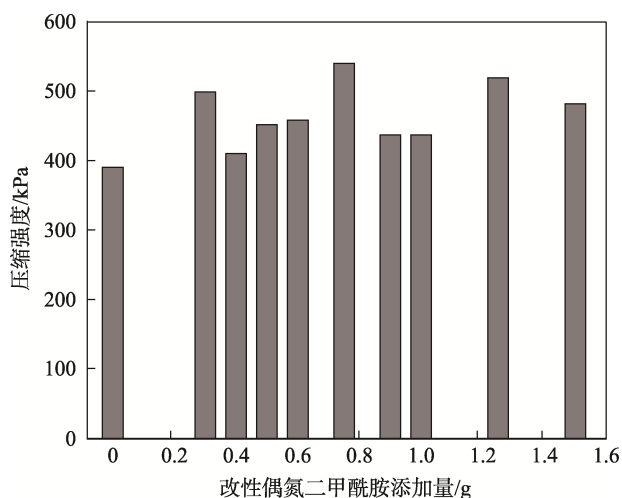


图5 改性AC添加量对RPUF压缩性能影响

Fig.5 Effect of modified AC dosage on RPUF compression performance

由图5可知,当改性偶氮二甲酰胺添加量为0.75 g时,RPUF材料的压缩性能达到最佳,其压缩强度为539.35 kPa。当改性AC添加量为0 g时,纯蒸馏水发泡(不添加N,N-二甲基甲酰胺)制备的RPUF材料的压缩强度为390.02 kPa。可见改性AC的加入能显著提高RPUF材料的压缩性能,而纯水发泡得到的RPUF材料的脆硬程度高、力学性能较差。在改性AC添加量为0.3 g时,压缩强度达到490 kPa以上,主要是因为RPUF发泡大部分由水承担,泡沫结构完整。当改性AC的量继续增多,改性AC的发气量开始增加,组分发泡反应速率不一致,导致RPUF材料内部有缺陷。当改性AC的用量达到1.25 g时,RPUF材料内部的氧化锌的含量增多,泡沫强度增大。当改性AC的含量过多时,体系发泡的气体量变得更多,发泡过程中的RPUF材料起泡不稳定,制备的泡沫内部空隙不均匀,压缩强度降低。

2.4 改性AC用量对RPUF导热系数影响

由图6可知,当改性AC添加量为0 g时,RPUF的导热系数为0.021 46 W/mK;当改性AC添加量为0.3 g时,RPUF的导热系数增高至0.023 95 W/mK,泡沫绝热性能下降。主要是因为改性AC发泡释放的气体中有大量的CO₂存在,而CO₂在常温下导热系数相对较高,传热主要以气相热传导为主,RPUF材料中残留的CO₂的量变多使得泡沫导热系数升高。当改性AC的添加量为0.75 g时,泡沫导热系数为0.023 51 W/mK,此时制备的RPUF密度和压缩强度均较大,泡孔更加均匀,降低了辐射热传导作用,隔热效果稍好。

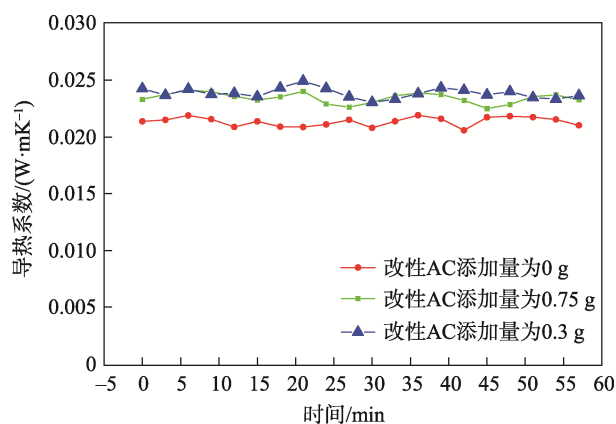


图6 改性AC添加量对RPUF材料导热系数的影响

Fig.6 Effect of modified AC dosage on thermal conductivity of RPUF materials

3 结语

本课题主要研究了改性偶氮二甲酰胺/水复合

发泡体系制备的硬质聚氨酯泡沫的性能,得到的结论如下:

在无卤素改性偶氮二甲酰胺/水复合发泡体系中,采用单因素变量法。当改性AC的用量为0.75 g时,白料的黏度降低到2 560 mPa·s,制备的RPUF表观密度为78.65 kg/m³,压缩强度达到539.35 kPa,泡沫导热系数为0.023 51 W/mK。制备的泡沫力学性能优异,绝热性能良好。

本研究只探讨了改性偶氮二甲酰胺/水复合发泡在RPUF材料中应用的可行性,并未对硬质聚氨酯发泡配方进行优化。改性偶氮二甲酰胺/水复合发泡剂制备的无卤素硬质聚氨酯的材料性能良好,可应用于硬质聚氨酯材料的发泡。

参考文献:

- [1] JIANG Y, YANG H, LIN X, et al. Surface Flame-Retardant Systems of Rigid Polyurethane Foams: An Overview[J]. *Materials*, 2023, 16(7): 2728.
- [2] 季新宇, 冶昕瑶, 朱恩清, 等. 含磷木质素/聚磷酸铵硬质聚氨酯泡沫的制备及性能研究[J]. *西南林业大学学报(自然科学)*, 2023, 43(3): 145-153.
JI Xin-yu, YE Xin-yao, ZHU En-qing, et al. Preparation and Characterization of Phosphorus-Containing Lignin/Ammonium Polyphosphate Rigid Polyurethane Foam[J]. *Journal of Southwest Forestry University*, 2023, 43(3): 145-153.
- [3] 刘道春. 聚氨酯材料发展趋势分析[J]. *化学工业*, 2015, 33(10): 34-37.
LIU Dao-chun. The Analysis of Polyurethane Materials Development Trend[J]. *Chemical Industry*, 2015, 33(10): 34-37.
- [4] ENGELS H W, PIRKL G, ALBERS R, et al. ChemInform Abstract: Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(36): 9422-9441.
- [5] SZYCHER M. Rigid Polyurethane Foams[J]. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 2012: 257-308.
- [6] YAKUSHIN V, CABULIS U, FRIDRICHSON V, et al. Properties of polyurethane foam with fourth-generation blowing agent[J]. *e-Polymers*, 2021, 21(1): 763-769.
- [7] WAN Dan, XU Jian-hua, ZHANG Jian-bo, et al. Historical and Projected Emissions of Major Halocarbons in China[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(36): 5822-5829.
- [8] 王勇. 聚氨酯泡沫行业 HCFC-141b 淘汰行动计划及淘汰对策分析[J]. *聚氨酯工业*, 2010, 25(3): 1-3.
WANG Yong. Plan and Countermeasure of Phase-out HCFC-141b in Polyurethane Foam Industry[J]. *Polyurethane Industry*, 2010, 25(3): 1-3.
- [9] 陈文靖, 席强, 朱霞林. HCFO-1224yd(Z)对硬质聚氨酯泡沫性能的影响[J]. *聚氨酯工业*, 2023, 38(1): 15-18.
CHEN Wen-jing, XI Qiang, ZHU Xia-lin. Effects of HCFO-1224yd(Z) on the Properties of Rigid Polyurethane Foam[J]. *Polyurethane Industry*, 2023, 38(1): 15-18.
- [10] 杨绍斌, 杜斌. 发泡剂复配对聚氨酯泡沫封孔材料性能的影响[J]. *塑料工业*, 2015, 43(12): 113-116.
YANG Shao-bin, DU Bin. Effect of the Proportion of Foaming Agents on Properties of Polyurethane Foam Sealing Materials[J]. *China Plastics Industry*, 2015, 43(12): 113-116.
- [11] 周艳艳, 邹宇田, 李思成, 等. 戊烷发泡剂特性及其硬质聚氨酯泡沫的性能[J]. *聚氨酯工业*, 2022, 37(1): 1-3.
ZHOU Yan-yan, ZOU Yu-tian, LI Si-cheng, et al. Properties of Pentane Foaming Agent and Its Rigid Polyurethane Foam[J]. *Polyurethane Industry*, 2022, 37(1): 1-3.
- [12] 陈金炎, 沈晨光, 章林杰, 等. 液态 CO₂ 辅助喷涂发泡聚氨酯硬泡的研究[J]. *聚氨酯工业*, 2020, 35(1): 8-11.
CHEN Jin-yan, SHEN Chen-guang, ZHANG Lin-jie, et al. Study on Liquid CO₂ Assisted Spray Foaming RPUF[J]. *Polyurethane Industry*, 2020, 35(1): 8-11.
- [13] 黄腾华, 王军锋, 宋恋环, 等. 偶氮二甲酰胺发泡剂对脲醛树脂性能的影响[J]. *林产工业*, 2021, 58(2): 12-15.
HUANG Teng-hua, WANG Jun-feng, SONG Lian-huan, et al. Effect of Azodicarbonamide Foaming Agent on Properties of Urea-Formaldehyde Resin[J]. *China Forest Products Industry*, 2021, 58(2): 12-15.
- [14] 周信芳, 韩宁, 张琳萍, 等. 偶氮二甲酰胺在纺织品中的应用及检测现状[J]. *纺织检测与标准*, 2021, 7(6): 1-4.
ZHOU Xin-fang, HAN Ning, ZHANG Lin-ping, et al. Application and Detection Status of Azodicarbonamide in Textiles[J]. *Textile Testing and Standard*, 2021, 7(6): 1-4.
- [15] 赵颖俊, 周兆良. 偶氮二甲酰胺的改性[J]. *广东化工*, 2005, 32(2): 8-9.
ZHAO Ying-jun, ZHOU Zhao-liang. Modification of Azodicarbonamide[J]. *Guangdong Chemical Industry*,

- 2005, 32(2): 8-9.
- [16] GUO R L, LIU S H, LU Y M. Investigation of How Pressure Influences the Thermal Decomposition Behavior of Azodicarbonamide[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2023, 83: 105062.
- [17] 张婕, 史翎, 张军营. 偶氮二甲酰胺热分解机理及氧化锌对其分解的影响[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2011, 38(3): 39-43.
- ZHANG Jie, SHI Ling, ZHANG Jun-ying. The Mechanism of Thermal Decomposition of Azodicarbonamide and the Influence of Zinc Oxide[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2011, 38(3): 39-43.
- [18] CHAROEYTHORNKHAJHORNCHAI P, SAMTHONG C, BOONKERD K, et al. Effect of Azodicarbonamide on Microstructure, Cure Kinetics and Physical Properties of Natural Rubber Foam[J]. Journal of Cellular Plastics, 2017, 53(3): 287-303.
- [19] 杨伟涛. 异氰酸酯和水的反应过程及动力学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- YANG Wei-tao. Study on Reaction Process and Kinetics of Isocyanate and Water[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [20] 王啸. 异氰酸酯与醇的反应动力学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- WANG Xiao. Study on Reaction Kinetics of Isocyanate and Alcohol[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [21] 赵美杰. 偶氮二甲酰胺的合成及其改性研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2011.
- ZHAO Mei-jie. Study on Synthesis and Modification of Azodicarbonamide[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2011.
- [22] 吕小健. 影响温敏硬质聚氨酯泡沫材料性能的因素研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.
- LYU Xiao-jian. Study on the Factors Affecting the Properties of Temperature-Sensitive Rigid Polyurethane Foam[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2021.
- [23] 程士金, 姜贵全, 胡金国, 等. 乙醇/水无卤发泡及木质素磷酸酯基阻燃硬质聚氨酯泡沫的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2022, 50(11): 29-35.
- CHENG Shi-jin, JIANG Gui-quan, HU Jin-guo, et al. Study on Preparation and Performance of Ethanol/Water Halogen-Free Foaming and Lignin Phosphate Flame Retardant Rigid Polyurethane Foam[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(11): 29-35.

责任编辑: 曾钰婵