

聚氨酯的热分解研究进展

袁开军¹, 江 治¹, 李疏芬^{1*}, 周允基²

(1. 中国科学技术大学 化学物理系, 合肥 230026; 2. 香港理工大学屋宇设备工程系, 香港)

摘要:介绍了有关聚氨酯热性能研究的状况,着重阐述了聚氨酯在不同气氛下的热解机理及热解动力学的
内容,同时也阐述了聚氨酯今后热解研究的发展方向。

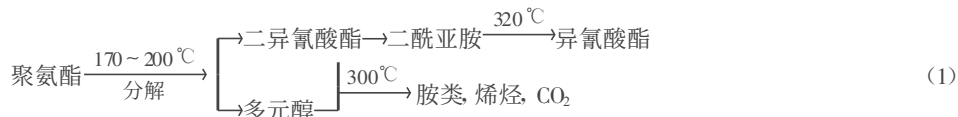
关键词:聚氨酯; 热分解机理; 热分解动力学

聚氨酯是聚氨基甲酸酯的简称。凡是在高分子主链上含有许多重复的氨基甲酸酯基团的高分子化合物通称为聚氨基甲酸酯。一般聚氨酯系由二元或多元有机异氰酸酯与多元醇化合物(聚醚多元醇或聚酯多元醇)相互作用而得。根据所用原料官能团数目的不同,可以制成线形结构或体型结构的高分子聚合物。由于聚合物的结构不同,性能也不一样。利用这种性质,聚氨酯类聚合物可以分别制成塑料、橡胶、纤维、涂料、粘合剂等。近20年来,聚氨酯在这几个方面的应用发展很快,已成为塑料中应用最广的品种之一。但是近几年来,聚氨酯材料的火灾事故频繁发生,国内外学者对聚氨酯的热分解研究日益重视,并取得了很好的进展。

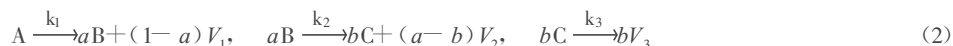
1 聚氨酯的热分解机理研究进展

聚氨酯在惰性气体环境下的热分解机理有较多的研究^[1~3]。普遍认为在低温下有小分子量的气体产物释放出来,剩下大分子量的液体残渣。如果温度继续升高,液体残渣就会进一步分解。

其后许多研究者提出了较详细的分解机理^[4~9]。Yoshitake 等^[4]认为聚氨酯的热分解开始于170℃~200℃,聚合物主链上氨基甲酸酯基团于C—O键处断裂,分解生成异氰酸酯和多元醇,然后进一步分解为胺类、烯烃和CO₂。在热分解过程中一部分二异氰酸酯产物反应形成二酰亚胺。当温度达到300℃左右,聚氨酯实际上已经分解完成。从320℃开始,二酰亚胺又分解生成异氰酸酯。反应过程见式(1)。Camino^[5]和Duquesne^[6]提出的机理与此类似,只是分解温度更高一些。



Branca^[7]对一种商业化的聚氨酯泡沫塑料(商品编号VORACOR)在空气和惰性气体气氛下的热分解进行了比较,结果表明两种气氛下聚氨酯都有三个主要反应阶段,第一个反应峰值温度相同,第二个反应峰值在氮气中比在空气中推迟了30K,第三个反应峰值则推迟了55K,由此说明了氧气可以使热分解反应提前。Branca认为氧气的存在对聚氨酯分解为异氰酸酯和多元醇的反应速率没有什么影响,但是对聚合物链的断裂有促进作用。根据这些特点及热分析实验,他提出聚氨酯的热氧化分解机理是由三个连续的方程所组成,见式(2)。



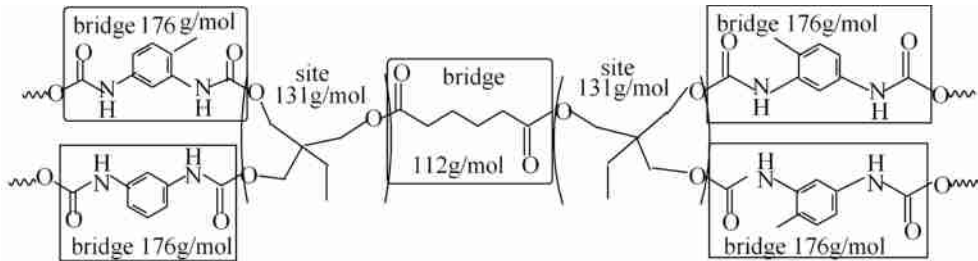
式中A是聚氨酯泡沫塑料,B是大分子量的炭化物残渣,C是小分子量的多元醇残渣,V₁, V₂, V₃代表气体产物,a, b系数代表质量分数。Branca由热分析数据得出a=0.94, b=0.47。

作者简介:袁开军(1981—),男,硕士研究生,主要研究方向为,物理化学和燃烧化学动力学;

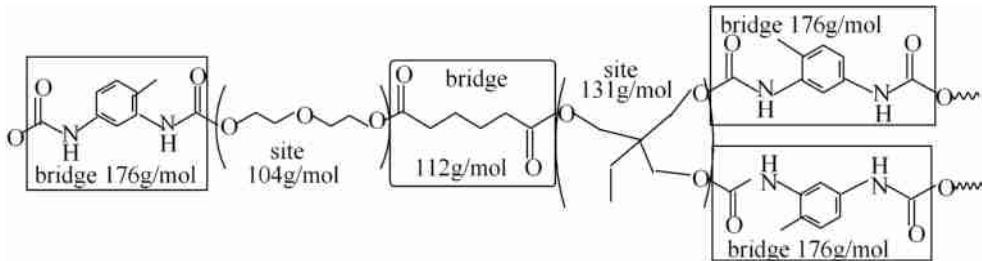
* 通讯联系人, E-mail: lsf@ustc.edu.cn

更详细的热分解过程由 Hobbs^[8] 给出。他对基于 TDI(甲苯二异氰酸酯)的硬质聚氨酯泡沫塑料采用 TGA、NMR、IR 等分析方法,给出了聚氨酯的主要化学结构及热分解过程中的键断裂方式。他认为这种塑料的可能结构有如下几种,见图 1。

(A)该硬质聚氨酯泡沫塑料 60%的最概然结构:



(B) 该硬质聚氨酯泡沫塑料 20%的最概然结构:



(C)该硬质聚氨酯泡沫塑料 20%的最概然结构:

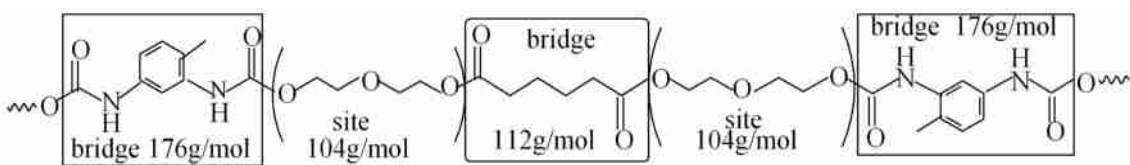
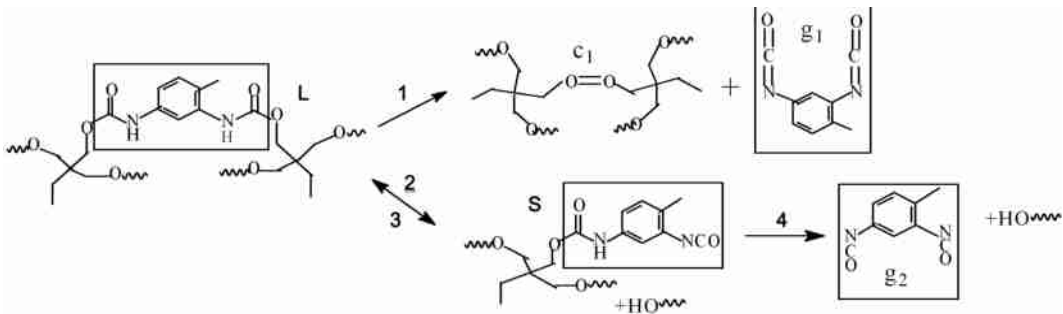


图 1 硬质聚氨酯泡沫塑料三种最常见的结构单元

Figure 1 Three most common structural units of a rigid polyurethane foam

原始的聚氨酯分子开始分解的温度在 250℃~350℃之间,于两个 sites 之间的 bridge 处键断裂,产生小分子碎片,同时部分碎片也可以在 sites 之间形成 bridge,构成次级聚合物结构。次级聚合物分解类似于原始聚合物,但分解温度在 350℃以上,分解速率也不同。Hobbs 认为聚氨酯热分解有如下四个过程:(1)在原始聚合物中小区域内键的交叉与支链形成之间的竞争;(2)原始聚合物中支链扩张与次级聚合物形成之间的竞争;(3)在次级聚合物中小区域内键的交叉与支链形成之间的竞争;(4)次级聚合物中支链扩张。分解机理见图 2。

初级聚合物分解路径:



次级聚合物分解路径:

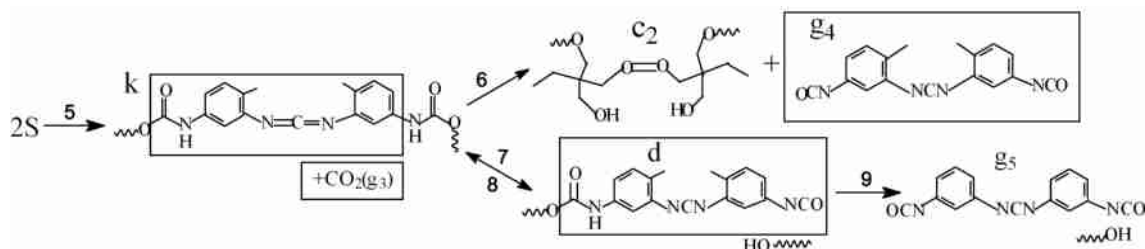


图2 硬质聚氨酯泡沫塑料分解机理

Figure 2 Kinetic mechanism for decomposition of a rigid polyurethane foam

分解图中 L, k 分别代表原始聚合物和次级聚合物中不稳定的 bridges, c₁ c₂ 分别代表连接 sites 的热稳定性高的 bridges。S, d, g_i 分别代表原始聚合物上的支链, 次级聚合物上的支链以及各种气体产物。Herrera 等^[9] 通过对分解产物的检测, 得出与此相似的结论。

2 聚氨酯的热分解动力学研究进展

聚氨酯的动力学研究一般采用等温法和非等温法热分析手段。等温法是从初始温度开始以很低的升温速率升温到设定的温度, 然后恒温一段时间, 直至样品完全分解。等温法计算的动力学参数比较准确, 能较为真实地反映出反应过程的实质。

Bilbao^[10] 用此方法研究了不同密度的聚醚型聚氨酯泡沫塑料, 在不同气氛下的热失重过程。他认为密度对动力学结果没有影响, 同时采用式(3)作为动力学分析的基本方程。

$$\frac{dX_s}{dt} = k(A_s - X_s)^n \quad (3)$$

A_s 为样品指定温度下的最大失重分数, X_s 为指定温度下样品在一定时间里的转化率。他认为每一个温度下反应均为一级反应, 即 n = 1, 从而计算出动力学常数 k_β, β (°C/min) 为升温速率。在氮气气氛下聚氨酯有三个热失重阶段, 其动力学方程如(4)~(6)式:

$$200 < T \leq 240^\circ\text{C}, k_{\beta=5}(\text{min}^{-1}) = 39 \exp\left[-\frac{28702}{RT}\right] \quad (4)$$

$$240 < T \leq 282^\circ\text{C}, k_{\beta=5}(\text{min}^{-1}) = 1.07 \times 10^5 \exp\left[-\frac{63036}{RT}\right] \quad (5)$$

$$315 < T \leq 393^\circ\text{C}, k_{\beta=5}(\text{min}^{-1}) = 9.4 \times 10^{13} \exp\left[-\frac{180205}{RT}\right] \quad (6)$$

因此三个阶段活化能分别为 28.702, 63.036, 180.205 kJ/mol。

在空气气氛下聚氨酯有两个失重阶段, 在 200~230 °C 之间速率常数值非常低, 而且不随温度的增加而变化, 因此得到动力学方程如(7)~(8)式:

$$200 < T \leq 230^\circ\text{C}, k_{\beta=5} = 0.035 \text{ min}^{-1} \quad (7)$$

$$230 < T \leq 300^\circ\text{C}, k_{\beta=5}(\text{min}^{-1}) = 2.76 \times 10^8 \exp\left[-\frac{97361}{RT}\right] \quad (8)$$

这两个阶段活化能分别为 0 和 97.361 kJ/mol。

等温法的缺点是实验很费时, 另外在温度升至指定的实验温度之前, 物质已发生分解而容易引入误差。Bilbao 的实验结果与其他工作者^[7, 13] 的结果相比, 其相应阶段分解温度明显提前了, 而且在空气中若继续升温, 应该还存在一个分解过程。因此, 近几年来很多研究工作者都采用非等温法计算聚氨酯热分解动力学参数^[11~14], 并分别提出了不同的热分解机理。非等温法的优点是采用动态技术, 即一边升温一边分析, 能将分解过程比较完整地反映出来, 误差较小; 而且从单一的非等温实验曲线中, 就可以推导出 Arrhenius 参数以及过程的反应模型。

一些研究者认为热分解过程是多步串连反应^[11, 12]。Ohlemiller 等^[11] 对软质聚氨酯泡沫研究得出其在空气中的热分解是两步串连反应机理, 首先是泡沫的氧化分解, 产物为小分子气体和炭化物残渣(多元醇类), 然后是残渣的氧化。这两步反应活化能分别为 140 kJ/mol 和 126 kJ/mol, 并且第二步的反应速率远远大

于第一步的反应速率。Dosanjh^[13] 则将过程简化为一步反应,即聚氨酯的完全氧化,计算出活化能为 155 kJ/mol。

另一些研究者则认为热分解过程是多步平行反应^[13,14]。Esperanza^[13] 对聚氨酯油漆废料在惰性气体条件下进行了不同升温速率的热分析实验,采用三步平行反应模型,计算得出三步反应活化能分别为 89.5 kJ/mol, 186.6 kJ/mol 和 341 kJ/mol。Font^[14] 则用两步平行反应模型解释了聚氨酯粘合剂的分解过程,得出活化能为 133.6 kJ/mol 和 190.4 kJ/mol。

Branca^[7] 提出热分解过程可用模型拟合,他对硬质聚氨酯泡沫在有氧情况下的热分解作动力学分析,采用四种不同的升温速率(5, 10, 15, 20 °C/min)在空气中作热失重实验,得到三个热失重阶段,同时他认为反应机理为扩散过程,算出三个阶段的活化能和指前因子分别为: $E_1 = 133.6 \text{ kJ/mol}$, $A_1 = 2.55 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$; $E_2 = 81.0 \text{ kJ/mol}$, $A_2 = 3.26 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$; $E_3 = 180.0 \text{ kJ/mol}$, $A_3 = 8.70 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 。

目前对聚氨酯的热分解动力学还有另外的看法^[15,16]。Oili^[15] 认为聚氨酯的热分解数据来源于热失重实验是不可靠的,而且同一个阶段的动力学参数值取决于计算方法,不同的计算方法得到不同的机理函数。因此对聚氨酯这类复杂的体系用单一的反应级数和活化能来描述是无意义的。Mequanint^[16] 在对磷酸盐-聚氨酯交联化合物进行热分解实验时,认为磷元素处于聚氨酯不同的片段上会导致不同的热分解模式,同时他提出聚合物的热稳定性主要由聚合物中最弱键的断裂温度决定,所以初始阶段的热分解动力学知识是最重要的。他利用不同的升温速率作热重分析,取机理函数为化学反应过程,即 $f(a) = (1-a)^n$, a 为失重率或转化率。计算结果表明,在 $0 < a < 0.1$ 的初始分解范围内,活化能值与磷元素含量有关。当磷元素含量为 0% 时,聚氨酯活化能为 250 kJ/mol; 磷元素含量为 1% 时,聚氨酯活化能为 145 kJ/mol; 磷元素含量为 2% 时,聚氨酯活化能为 134 kJ/mol。

3 结束语

聚氨酯的热分解研究一直为人们所关注。聚氨酯在各种气氛下的热解机理文献报道较多,所得结论基本一致;而对于其热解动力学研究,由于采用了不同的计算方法和模型,因而报道的结果有较大差异,尤其是目前还无法准确预测聚氨酯热解过程中一些有害物质,如 HCN、CO、烟气等的生成速率,这一领域的研究将会继续成为今后研究工作的一个重点。

参考文献:

- [1] Voorhees K J, et al. J Polym Sci, 1978, 16: 213.
- [2] Takamoto D Y, Petrich M A. Ind Eng Chem Res, 1994, 33: 3004.
- [3] Rotival C, Renacco E, Arfi C, et al. J Thermal Anal, 1994, 41: 1519.
- [4] Yoshitake N, Furugawa M. J Anal Appl Pyrolysis, 1995, 33: 269.
- [5] Camino G, et al. 220th ACS National Meeting, 20-24 August 2000, Washington, DC.
- [6] Duquesne S, Bras M L, Bourbigot S, et al. Polym Degrad Stab, 2001, 74: 493.
- [7] Branca C, Blasi C D, Casu A. Thermochim Acta, 2003, 399: 127.
- [8] Hobbs M L, Erickson K L, Chu T Y. Polym Degrad Stab, 2000, 69: 47.
- [9] Herrera M, Matuschek G, Ketrup A. Polym Degrad Stab, 2002, 78: 323.
- [10] Bilbao R, et al. J Anal Appl Pyro, 1996, 37: 69.
- [11] Ohlemiller T J, Bellan J, Rogers F. Combust Flame, 1979, 36: 197.
- [12] Dosanjh S S, Pagni P J, Fernandez Pello A C. Combust Flame, 1987, 68: 131.
- [13] Esperanza M M, Garcia A N, Font R, et al. J Anal Appl Pyro, 1999, 52: 151.
- [14] Font R, Fullana A, Caballero J A, et al. J Anal Appl Pyro, 2001, 63: 58.
- [15] Sauerbrunn S, Oili P. P Am Lab, 1994, 26: 29.
- [16] Mequanint K, Sanderson R, Pasch H. Polym Degrad Stab, 2002, 77: 121.

The Thermal Degradation of Polyurethane

YUAN Kai jun¹, JIANG Zhi¹, LI Shu fen^{1*}, CHOW W. K.²

(1. *Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;*

2. *Department of Building Services Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong*)

Abstract: Better understanding the thermal behaviors of polyurethane would give a more practical useful material. In this paper, thermal degradation mechanisms of polyurethane under different environmental conditions are critically reviewed. Recent studies on the kinetics of polyurethane are introduced.

Key words: Polyurethane; Thermal degradation mechanism; Thermal degradation kinetics

(上接第 21 页)

Hydrophilic Modification of Porous Polymer Membranes by Low Temperature Plasma

HUANG Jian¹, WANG Xiao lin²

(1. *College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;*

2. *Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

Abstract: This paper reviews recent developments of the hydrophilic modification of porous polymer membranes by the low temperature plasma method, with 46 references referred. After a brief description of the plasma principle, three plasma treatment techniques, plasma surface treatment technique by some unreactive and reactive gas, such as Ar, He, O₂, N₂, CO₂, H₂O, NH₃ and SO₂, plasma deposition polymerization by saturated and unsaturated monomers such as alkyl alcohol, alkyl amine, allyl alcohol, and allyl amine, and plasma induced graft polymerization by the alkene monomer with a polar group, are discussed applying in the membrane surface hydrophilic modification. Their effects on the chemistry structure and morphology structure of both the membrane surface and pore wall, on the degree and permanence of the hydrophilicity, and on the improvement of water flux and the protein antifouling of the modified membrane, are summarized.

Key words: Plasma; Porous polymer membrane; Membrane surface; Hydrophilic modification.