

聚氨酯弹性体的热分解动力学研究

袁开军^a 江 治^a 李疏芬^{a*} 周允基^b

(^a 中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026; ^b 香港理工大学屋宇设备工程系 香港)

摘 要 采用热分析技术考察了聚醚型聚氨酯和聚酯型聚氨酯在有氧条件和无氧条件下的热解反应,使用模型拟合法计算了各步反应的活化能 E 、指前因子 A 等动力学参数,提出了各步反应的机理函数。结果表明,2种聚氨酯第1阶段分解都受扩散过程控制,此外聚酯型聚氨酯比聚醚型聚氨酯的热稳定性高,同时氧气的存在促进了聚氨酯主链上 C—C 和 C—O 键的断裂。

关键词 聚醚型聚氨酯 聚酯型聚氨酯 热分解 动力学 模型拟合法

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2005)08-0861-04

由于聚氨酯弹性体的应用极为广泛,因此它的热分解特性日益重要。近几年来,许多工作者对聚氨酯泡沫塑料的热分解动力学研究较多^[1,2],采用不同的计算方法,得到的动力学数据差别较大。模型拟合法是近几年来发展起来的一种动力学计算方法^[3],用于聚氨酯的热分解计算较少。本文对2种不含添加剂的纯聚氨酯弹性体作热重分析,用模型拟合法计算其动力学参数,以期得到较准确的动力学数据,并比较二者的异同点。

1 实验部分

1.1 样品制备

聚氨酯弹性体采用浇注法,在常温下合成(由合肥安科精细化工厂提供);聚醚型聚氨酯的制备原料包括聚醚多元醇 PE-1000(数均分子量为1000),三羟甲基丙烷,甲基丙二醇,TDI-80(2,4-甲苯二异氰酸酯占80%),二月桂酸二丁基锡;聚酯型聚氨酯的制备原料包括聚酯多元醇 PE-3500(数均分子量为3500),三羟甲基丙烷,甲基丙二醇,TDI-80(2,4-甲苯二异氰酸酯占80%),二月桂酸二丁基锡。

1.2 热重分析

热重分析(TG)实验在日本岛津公司的 Pyris-1 型热分析仪上进行,对聚醚型聚氨酯样品,升温速率为10℃/min,对聚酯型聚氨酯样品,选用4种升温速率,分别为5、10、15、20℃/min。2类聚氨酯的升温范围均为20~700℃,气氛分别为N₂气和空气,流量为30 mL/min。每次样品用量约为10 mg。

2 结果与讨论

2.1 热分析的结果

图1a和图1b示出了聚醚型聚氨酯在N₂气和空气中的TG和DTG曲线。由图可见,在N₂气中,其起始失重温度约为258℃,存在2个失重阶段。第1个阶段温度范围为258~350℃,第2个阶段温度范围为350~433℃。在空气中,其起始失重温度约为245℃,存在2个失重阶段。第1个阶段温度范围为245~364℃,第2个阶段从364℃至600℃左右结束。

图2中a和b示出了在不同升温速率下($\beta=5、10、15、20$ ℃/min)聚酯型聚氨酯在N₂气和空气中的TG曲线。可以看出,提高升温速率使得聚氨酯的TG曲线向高温推移,这是由于在热分析过程中,试样的升温是靠介质-试样容器-试样进行热传递,在炉子和试样之间形成温差,并在试样内部也形成温度梯度,这个非平衡过程随升温速率的提高而加剧,即温差随升温速率的提高而增加。但是不同升温速率下的热分解过程是相同的,因此可选用DTG曲线相对较好的升温速率作动力学分析。

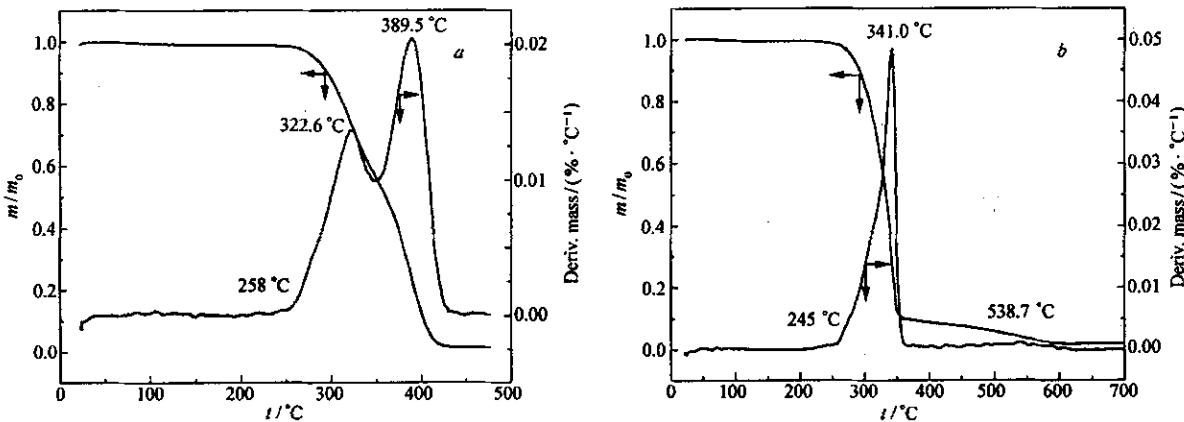


图 1 聚酯型聚氨酯在 N_2 气 (a) 和空气 (b) 中的 TG 和 DTG 曲线 ($\beta = 10\text{ }^\circ\text{C/min}$)

Fig. 1 TG and DTG curves of polyether polyurethane in (a) N_2 and (b) air ($\beta = 10\text{ }^\circ\text{C/min}$)

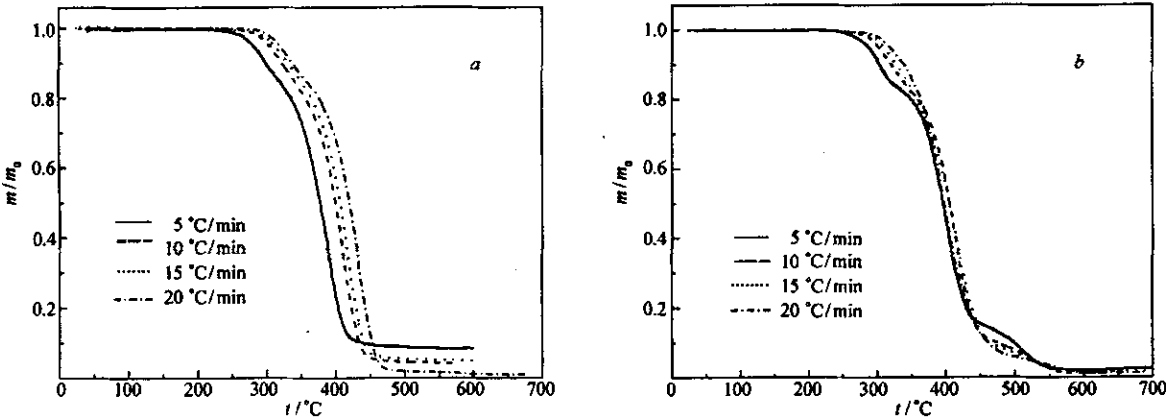


图 2 聚酯型聚氨酯在 N_2 气 (a) 和空气 (b) 中不同升温速率下的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of polyester polyurethane at different heating rates in (a) N_2 and (b) air

图 3 和图 4 示出了聚酯型聚氨酯在 N_2 气和空气中的 TG 和 DTG 曲线,升温速率分别为 20 和 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。由图可见,在 N_2 气中,其起始失重温度约为 $284\text{ }^\circ\text{C}$,存在 2 个失重阶段。第 1 个阶段温度范围为 $284\sim359\text{ }^\circ\text{C}$,第 2 个阶段从 $359\text{ }^\circ\text{C}$ 开始至 $481\text{ }^\circ\text{C}$ 结束。在空气中,其起始失重温度约为 $252\text{ }^\circ\text{C}$,存在 3 个失重阶段,第 1 个阶段温度范围为 $252\sim329\text{ }^\circ\text{C}$,第 2 个阶段温度范围为 $329\sim460\text{ }^\circ\text{C}$,第 3 个阶

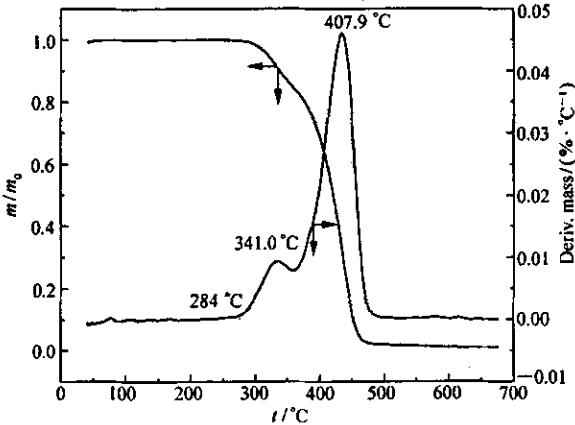


图 3 聚酯型聚氨酯在 N_2 气中的 TG 和 DTG 曲线 ($\beta = 20\text{ }^\circ\text{C/min}$)

Fig. 3 TG and DTG curves of polyester polyurethane in N_2 ($\beta = 20\text{ }^\circ\text{C/min}$)

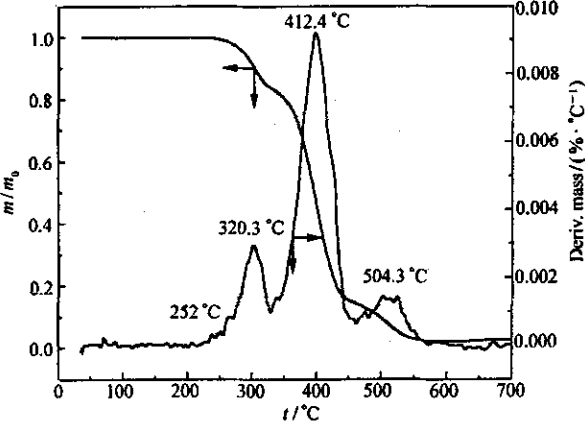


图 4 聚酯型聚氨酯在空气中的 TG 和 DTG 曲线 ($\beta = 5\text{ }^\circ\text{C/min}$)

Fig. 4 TG and DTG curves of polyester polyurethane in Air ($\beta = 5\text{ }^\circ\text{C/min}$)

段温度范围为 460 ~ 583 ℃。

这 2 种聚氨酯的热分解过程与文献 [1 2] 中报道的基本吻合 , 只是不同材料合成的聚氨酯分解温度略有差别。

2.2 动力学计算

2.2.1 方法介绍 对于反应 $aA(s) \longrightarrow bB(s) + cC(g)$, 其反应速率方程一般可表示为 :

$$da/dt = Ae^{-E/RT}f(a) \tag{1}$$

以式 (1) 作为基本方程 , 使用热分析动力学法对非等温动力学数据进行分析 , 常采用将微分法和积分法相结合的方法^[3] , 如果这 2 种方法计算所得结果相符合的话 , 就可以断定该反应的机理函数。这一方法的提出解决了获得反应机理的困难 , 因而得到广泛的应用。在本文研究中 , 所采用的微分和积分计算方法分别为 Achar 法^[4]和 Coats-Redfern 法^[5]。

Achar 微分法的方程见式 (2) :

$$\ln [da/(dTf(a))] = \ln(A/\beta) - E/(RT) \tag{2}$$

Coats-Redfern 法的方程见式 (3) :

$$\ln [g(a)/T^2] = \ln(AR/(\beta E)) - E/(RT) \tag{3}$$

在式 (1) ~ (3) 中 , T 为反应温度 (K) , a 为温度 T 时的转化率 , β 为升温速率 (K/min 或 ℃/min) , R 为气体常数 (8.314 J/(K · mol)) , E 、 A 分别为反应的表现活化能 (kJ/mol) 和指前因子 , $f(a)$ 和 $g(a)$ 分别为微分和积分形式的机理函数。

对聚氨酯在 N_2 气和空气中的 TG 曲线 , 在某一失重阶段取一系列转化率 a 、温度 T 和 da/dT 数据 , 根据固相分解常见的 15 个机理函数^[6]计算其相应的 $f(a)$ 和 $g(a)$, 分别代入方程 (2) 和 (3) 中 , 以 $\ln[(da/dT)/f(a)]$ 和 $\ln[g(a)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图 , 并对曲线进行线性回归 , 再根据所得直线斜率和截距求得动力学参数 E 和 A 。一般判断最适合的机理函数的依据为 : 用微分法和积分法计算结果的线性相关系数 r 均要大于 0.98 , 微分和积分计算结果应尽量一致^[7]。

2.2.2 计算结果 本实验计算中取点的方法是从每个热失重峰顶开始 , 依次向两边取点 , 到半峰高为止 , 大约取几百个点 , 然后代入方程 (2) 和 (3) 中计算。通过多种不同的取点方法的比较 , 计算结果显示 , 这样取点的方法可将误差降到最小。聚醚型聚氨酯在 N_2 气和空气中的热分析动力学拟合结果见表 1 (由图 1 中曲线计算得到) , 聚酯型聚氨酯在 N_2 气和空气中的热分析动力学拟合结果见表 1 (由图 3 图 4 中曲线计算得到)。从表中可看出 , 聚醚型聚氨酯在 N_2 气中 2 阶段的表现活化能分别为 210.55 和 128.69 kJ/mol , 在空气中为 205.07 kJ/mol ; 聚酯型聚氨酯在 N_2 气中的表现活化能分别为 167.01 和 117.94 kJ/mol , 在空气中分别为 186.63 和 108.75 kJ/mol。计算结果在文献报道^[1 ~ 6]范围内 , 但是每一阶段的机理函数都不相同 , 显示了聚氨酯不同温度范围下反应的微相过程 , 而且结果有一定的规律性 , 即聚醚型聚氨酯每一阶段的表现活化能都比聚酯型相应阶段的表现活化能要高 , 说明聚醚型的平均反应速率随温度的变化比聚酯型要快。此外 , 2 种聚氨酯在 N_2 气中的第 1 阶段热分解都是三维扩散过程 , 在空气中第 1 阶段热分解都是一维扩散过程 , 因此若能控制聚氨酯分解产物的扩散 , 便能提高材料的阻燃性。目前有不少工作者^[8 9]对聚氨酯的阻燃性作了研究 , 并提出了不同的阻燃机理。本文结论支持了

表 1 聚醚型聚氨酯和聚酯型聚氨酯的热分析结果

Table 1 The thermal analysis results of polyether-polyurethane and polyester-polyurethane

steps	Reaction model	Achar			Coats-Refem			Average energy $E/(kJ \cdot mol^{-1})$
		$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln(A/min^{-1})$	r	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\ln(A/min^{-1})$	r	
Step1(N_2) ^a	$f(a) = 3/2[(1-a)^{-1/3} - 1]$	206.64	37.03	-0.981 5	214.46	38.23	-0.997 4	210.55
Step2(N_2) ^a	$f(a) = [-\ln(1-a)]^{-1}$	131.19	21.97	-0.980 6	126.18	21.01	-0.999 4	128.69
Step1(air) ^a	$f(a) = 1/(2a)$	205.15	39.07	-0.989 8	204.98	38.95	-0.997 5	205.07
Step1(N_2) ^b	$f(a) = 3/2[(1-a)^{-1/3} - 1]$	153.47	23.7	-0.990 7	180.55	28.91	-0.990 9	167.01
Step2(N_2) ^b	$f(a) = 3(1-a)^{2/3}$	120.73	18.88	-0.990 9	115.14	17.86	-0.999 7	117.94
Step1(air) ^b	$f(a) = 1/(2a)$	187.21	33.58	-0.997 1	186.05	33.09	-0.992	186.63
Step2(air) ^b	$f(a) = 1-a$	110.85	17.77	-0.989 2	106.65	16.91	-0.999 3	108.75

a. polyether-polyurethane ; b. polyester-polyurethane.

一些研究者^[8,9]对膨胀型阻燃剂的阻燃机理的解释。他们认为膨胀型材料受热过程中发泡胀大而形成耐热且粘度适中的炭化物层,包覆着内层,阻止分解产物的扩散,从而提高了聚氨酯的热稳定性。

2种样品在空气中最后阶段失重的微分法和积分法计算结果相差很大,显示没有合适的机理函数,原因是热分解的最后阶段温度很高,在有氧的情况下,来自前面阶段的分解碎片大部分已经开始燃烧,反应过程变得极其复杂,已不能用简单的机理函数来反映动力学过程。

2.3 热稳定性比较

在升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,聚醚型聚氨酯和聚酯型聚氨酯在空气中的初始热分解温度分别为 $245.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $262.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 N_2 气中分别为 $258.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $264.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。空气中聚酯型聚氨酯的初始分解温度比聚醚型高 $16.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, N_2 气中聚酯型比聚醚型高 $6.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明聚酯型聚氨酯的热稳定性强于聚醚型聚氨酯。由于2种聚氨酯都是由软段和硬段交替排列,它们的硬段部分都是由TDI-80(甲苯二异氰酸酯)和三羟甲基丙烷,甲基丙二醇反应而成,只有软段不同。因此,不同软段能影响聚氨酯的热稳定性。从结构上看,聚酯型聚氨酯软段中聚酯多元醇的羰基上的氧原子易与硬段中氨基甲酸酯基中的氢形成氢键,软段和硬段之间作用增强,从而热稳定性强于聚醚型。

另外,聚醚型聚氨酯在空气中初始分解温度比在 N_2 气中提前 $13\text{ }^{\circ}\text{C}$,而聚酯型聚氨酯只提前约 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明 O_2 气的存在对聚醚热分解有较大影响, O_2 气促进了聚醚主链上 C—C 和 C—O 键等的断裂。

参 考 文 献

- 1 Branca C,Blasi C D,Casu A. *Thermochim Acta*[J] 2003 **399** :127
- 2 Font R,Fullana A,Caballero J A, *et al.* *J Anal Appl Pyro*[J] 2001 **63** 58
- 3 SHI Qi-Zhen(史启祯),ZHAO Feng-Qi(赵凤起),YAN Hai-Ke(阎海科), *et al.* Thermal Analysis Kinetics and Thermodynamics(热分析动力学与热动力学)[M]. Xi'an(西安) Science and Technology of Shanxi Press(陕西科学技术出版社) 2001
- 4 Achar B N,Bringly G W,Sharp G W. *Proc J H Int Clay Con*[C] Jerusalem,1966 **1** 67
- 5 Coats A W,Redfern J P. *Natur*[J] 1964 **201** 68
- 6 ZENG Wen-Ru(曾文茹),LI Shu-Fen(李疏芬),CHOW W K(周允基). *Chin J Chem Phys*(化学物理学报)[J], 2003 **16** 64
- 7 Zhang T L,Hu R Z,Li F P. *Thermochim Acta*[J] 1994 **244** 177
- 8 Duquesne S,Delobel R,Bras M L, *et al.* *Polym Degrad Stab*[J] 2002 **77** 333
- 9 Delobel R,Bras M L,Ouassou N, *et al.* *J Fire Sci*[J] 1990 **8** 85

Kinetics of Thermal Degradation of Polyurethane Elastomers

YUAN Kai-Jun^a,JIANG Zhi^a,LI Shu-Fen^{a*},CHOW W K^b

(^aDepartment of Chemical Physics,University of Science and Technology of China,Hefei 230026;

^bDepartment of Building Services Engineering,Hong Kong Polytechnic University,Hong Kong)

Abstract The thermal degradations of polyether-polyurethane and polyester-polyurethane in air and nitrogen atmospheres were investigated *via* thermogravimetry analysis(TG). The kinetic constants of the polyurethanes were obtained with the model fitting method. The investigation shows that the first-stage of thermal degradation of the polyurethane is controlled by diffusion mechanism. The results show that the thermal stability of polyester-polyurethane is higher than that of polyether-polyurethane, and the presence of oxygen affects significantly the break of the polymeric chains.

Keywords polyether-polyurethane, polyester-polyurethane, thermal degradation, kinetics, model fitting method