

## 研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20180593

## 高压气体氛围中的聚氨酯非等温固化动力学

杨泽<sup>1</sup>, 胡冬冬<sup>1</sup>, 刘涛<sup>1</sup>, 曹堃<sup>2</sup>, 赵玲<sup>1</sup><sup>(1)</sup> 化学工程联合国家重点实验室, 华东理工大学, 上海 200237;<sup>(2)</sup> 化学工程联合国家重点实验室, 浙江大学, 浙江 杭州 310058)

**摘要:** 采用高压 DSC 对 0.1~6 MPa 压力范围二氧化碳(CO<sub>2</sub>)及氮气(N<sub>2</sub>)氛围中的聚氨酯非等温固化动力学进行了研究。利用 Kissinger 法及两种不同积分形式的等转化率法求取了聚氨酯固化过程的表现活化能  $E_a$ , 在此基础上采用 Málek 法确定了固化反应的机理函数及动力学参数, 得到固化反应动力学方程, 并分析了高压 CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> 的存在对固化过程的影响。研究结果表明, 该聚氨酯体系的活化能随着反应转化率的增加呈现出典型的先减小后增加的 S 型反应特征, 由于高压气体的静压作用及溶剂效应, 体系的表现活化能随着气体压力的升高而逐渐降低, CO<sub>2</sub> 的溶剂效应明显强于 N<sub>2</sub>; 利用 Sestak-Berggren 模型进行拟合, 发现在不同压力的气体氛围中该模型与非等温测试得到的 DSC 曲线较为吻合, 表明该体系在常压及高压气体存在下均符合自催化模型。

**关键词:** 聚氨酯; 二氧化碳; 氮气; 非等温固化动力学; 动力学模型; 自催化

中图分类号: TQ 323.8

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2018) 11—4728—09

## Non-isothermal curing kinetics of polyurethane under high-pressure gas atmosphere

YANG Ze<sup>1</sup>, HU Dongdong<sup>1</sup>, LIU Tao<sup>1</sup>, CAO Kun<sup>2</sup>, ZHAO Ling<sup>1</sup><sup>(1)</sup> State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;<sup>(2)</sup> State Key Laboratory of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, Zhejiang, China)

**Abstract:** The non-isothermal curing kinetics of polyurethane under CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> atmosphere in the pressure range of 0.1—6 MPa were studied using a high-pressure DSC. The Kissinger method and isoconversional method with two different integral equations were adopted to calculate the activation energy. Based on the non-isothermal measurements, the curing mechanism functions  $f(\alpha)$  and kinetic parameters could be obtained by the Málek method. Then the curing kinetic equations of PU at different pressures of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> were determined, and the effects of high pressure CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on the curing process could also be investigated. The results indicated that the activation energy decreased with the increasing of gas pressures which could be explained by the solvent effect and static pressure effect, and high pressure CO<sub>2</sub> is more beneficial to promote curing reaction than N<sub>2</sub>. Using the Sestak-Berggren model, it is found that the model is consistent with the DSC curve obtained by non-isothermal test in different pressure gas atmospheres, indicating the system conforms to the autocatalytic model in the presence of atmospheric pressure and high pressure gas.

**Key words:** polyurethane; carbon dioxide; nitrogen; non-isothermal curing kinetics; kinetic modeling; autocatalysis

2018-05-31 收到初稿, 2018-08-15 收到修改稿。

联系人: 赵玲。第一作者: 杨泽(1988—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFB0302202); 国家自然科学基金项目 (21676092)。

Received date: 2018-05-31.

Corresponding author: Prof. ZHAO Ling, zhaoling@ecust.edu.cn

Foundation item: supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFB0302202) and the National Natural Science Foundation of China (21676092).

## 引 言

聚氨酯 (PU) 由于其多变的结构与特性, 被广泛应用于制造泡沫塑料、弹性体、胶黏剂、密封胶、合成革涂层树脂、弹性纤维和铺装材料等各个领域<sup>[1-2]</sup>。由于不同类型的多元醇与异氰酸酯分子结构差异较大, 认识它的固化过程特征对于聚氨酯体系加工的工艺参数确定与优化有着极其重要的意义。

CO<sub>2</sub> 作为一种新型的绿色发泡剂, 在聚氨酯发泡中正得到越来越多的关注<sup>[3-6]</sup>。CO<sub>2</sub> 作为发泡剂制备硬质聚氨酯发泡材料时, 不仅起到物理发泡的作用, 由于反应与发泡同时进行, 其存在还会对聚氨酯体系的固化反应产生影响。为了调控发泡过程得到合适的发泡产物, 有必要对 CO<sub>2</sub> 环境中聚氨酯固化过程进行研究。

针对热固性树脂体系的固化动力学, 常用的方法有 DSC 法<sup>[7-9]</sup>、FTIR 法<sup>[10-11]</sup>以及 Raman 光谱法<sup>[12-13]</sup>等。其中, 国际热分析及量热联合会 (ICTAC) 提出了一整套标准化流程, 可以通过对反应热的测量得到可靠的动力学模型与参数。目前, 学术界对于其他热固性树脂在常压下的固化动力学有了较为系统的研究<sup>[14-17]</sup>。Roudsari 等<sup>[15]</sup>利用 DSC 研究了双酚 A 型环氧树脂的非等温固化动力学, 发现等转化率法中的 KAS 法及 Starink 法计算反应活化能的准确性较高, 并对固化过程中反应速率随转化率的变化趋势进行了分析; 吕佳逊<sup>[18]</sup>在环氧树脂常压固化动力学的基础上, 利用自催化模型对 0.1~10 MPa CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> 存在下的环氧树脂动力学参数进行了回归, 发现 CO<sub>2</sub> 对环氧树脂固化反应有促进作用。而针对聚氨酯体系, Lee 等<sup>[7]</sup>利用 DSC 和流变仪对聚氨酯的固化动力学参数进行测定和比较; Wu 等<sup>[19]</sup>利用 DSC 分析聚氨酯非等温固化过程时发现其固化反应速率先增加后减小, 符合 S 型反应特征; Chiacchiarelli 等<sup>[8]</sup>考察了纳米硅填料的存在对反应过程非等温及等温固化动力学的影响, 发现随着纳米硅填料含量的增加(0.5%~2%, 质量分数), 该体系反应活性随之减小。尽管对常压下的聚氨酯固化动力学已有一定认识, 但 CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> 等高压氛围对其固化反应的影响鲜有报道。

本文利用高压 DSC 及 ICTAC 的热分析法对高压 CO<sub>2</sub> 与 N<sub>2</sub> 气氛中的聚氨酯非等温固化过程及其动力学模型进行了分析。采用 Kissinger 法及等转化率法对固化过程的表现活化能进行了计算, 并分析

了高压气体存在对反应活化能的影响, 在此基础上对高压气体氛围下 PU 固化过程的机理函数进行了考察。研究将有助于加深高压气体氛围下的聚氨酯固化过程的认识, 并指导相关加工过程。

## 1 实验及计算方法

### 1.1 实验原料

聚醚多元醇 (C-1), 官能度 3.3, 分子量 650, 羟值 285 mg KOH/g, 由陶氏化学公司提供; 异氰酸酯 PAPI-135c, 由陶氏化学公司提供; 催化剂 pc-5, 添加量 1% (质量分数); 高纯 CO<sub>2</sub>(99.99%)及高纯 N<sub>2</sub>(99.99%), 上海成功气体有限公司。

### 1.2 实验方法

采用耐驰公司的高压 DSC(NETZSCH, 204HP, 德国)对多元醇与异氰酸酯在非等温固化反应过程中的热行为进行测试。测试温度范围 283~453 K, 升温速率 6、8、12、15 K/min, 测试压力 0.1~6 MPa。实验前先将多元醇与异氰酸酯以机械搅拌的方式进行混合以得到均相溶液, 原料配比按照羟基与异氰酸酯基团 1:1 的比例计算得到; 再称取质量为 5~10 mg 的样品置入坩埚, 将不同压力的 CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> 气体注入 DSC 腔体, 待压力稳定后开启 DSC 动态扫描并分析所得曲线。测试结束后, 将 DSC 数据导出并由数据分析及图形绘制软件 Origin 进行分析。

### 1.3 动力学分析方法

目前, 热分析测定热固性树脂固化动力学的标准和方法由国际热分析及量热联合会 (ICTAC) 提出并完善<sup>[20-21]</sup>, 其基本关系式为

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(P) \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  为固化反应的转化率,  $t$  为时间。当压力恒定时, 压力项  $h(P)$  的变化可以忽略。温度项  $k(T)$  符合 Arrhenius 方程, 式 (1) 可以转化为

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) = \frac{A}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

式中,  $\beta = dT/dt$ , 为非等温测试的升温速率, K/min;  $R$  为气体常数;  $A$  为指前因子;  $E_a$  为固化反应的表现活化能, kJ/mol;  $f(\alpha)$  为机理函数, 有多种不同的表达形式, 是整个模型的关键。对于  $f(\alpha)$ , 最传统的分析法为模型拟合法, 在众多反应动力学模型中选择合适的  $f(\alpha)$  表达形式, 这些模型按照反应速率的变化趋势大致分为加速、减速和 S 型模型三类, 其中聚氨酯固化过程的常用模型为  $n$  级模型

与 Sestak-Berggren 模型<sup>[22]</sup>, 分别隶属于减速模型与 S 型模型, 如式 (3) 和式 (4) 所示

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

$$f(\alpha) = \alpha^n (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (4)$$

模型拟合法需要对固化反应的过程有深入的了解, 否则无法快速合理地确定机理函数, 效率不高。因此热固性树脂的非等温固化动力学研究常采用 Model-free 法作为基础, 该方法无须了解固化过程的机理函数, 就可以得到反应的活化能、指前因子等参数, 其反馈结果可以为选择合适的动力学模型提供基础。常见的 Model-free 法有等转化率法与 Kissinger 法两种<sup>[23]</sup>。

等转化率法基于假定: 当反应达到特定的转化率时, 温度为反应速率的唯一影响因素。在此基础上, 经过几组不同升温速率的测量, 可获得温度与等转化率之间的关系, 处理手段一般分为微分法和积分法。最常用的微分法为 Friedman 方法<sup>[24]</sup>, 如式 (5) 所示

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

积分法的一般表达式为<sup>[25]</sup>

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \text{Const} - C\left(\frac{E_a}{RT_{\alpha,i}}\right) \quad (6)$$

Kissinger 法如式 (7) 所示, 其计算方法简单, 应用广泛, 但存在较多的限制。当反应速率达到最大值时,  $d^2\alpha/dt^2=0$ , 通过变换式 (2) 可得

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (7)$$

式中,  $T_p$  为 DSC 曲线的峰值温度, K。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 PU 固化过程的 DSC 非等温测试

以 0.1 MPa 和 6 MPa CO<sub>2</sub> 氛围下的非等温固化动力学测试为例, C-1 与 PAPI-135c 的固化反应在不同升温速率下的 DSC 曲线如图 1 所示, 通过对曲线进行积分, 可得到转化率  $\alpha$

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{total}}} \quad (8)$$

式中,  $\Delta H_t$  为反应进行到  $t$  时刻的反应焓,  $\Delta H_{\text{total}}$  为反应的总放热焓。

由图 1 可知, 峰值温度随着升温速率的增加而逐渐升高, 这是由热传递效应所引起的<sup>[7]</sup>; 当 CO<sub>2</sub> 压力由 0.1 MPa 上升至 6 MPa 时, 峰值温度及对应的转化率较常压环境均有变化。图 2 为不同 CO<sub>2</sub> 压力及升温速率下转化率随温度的变化曲线, 可以发现在固化反应的初始阶段, 转化率随温度的升高增加较慢, 随后速率陡然加快, 转化率迅速增大, 临近反应终点时速率变缓直至达到最终转化率 1。当升温速率增加, 转化率曲线上升的起始阶段会随之推迟, 达到相同的转化率所需要的温度逐渐升高。由图 2(b) 可知, 随着压力的升高, 相同升温速率下的转化率增速加快, 表明 CO<sub>2</sub> 对反应进程有促进作用。

### 2.2 固化过程表观活化能的确定

为了在众多动力学模型中选择最佳的机理函数以匹配聚氨酯非等温固化动力学, 需要对它的固化过程有一定的了解, 而表观活化能正是其中的重要因素, 它决定着反应能否进行及其难易程度。常见的表观活化能计算方法有 Kissinger 法及等转化

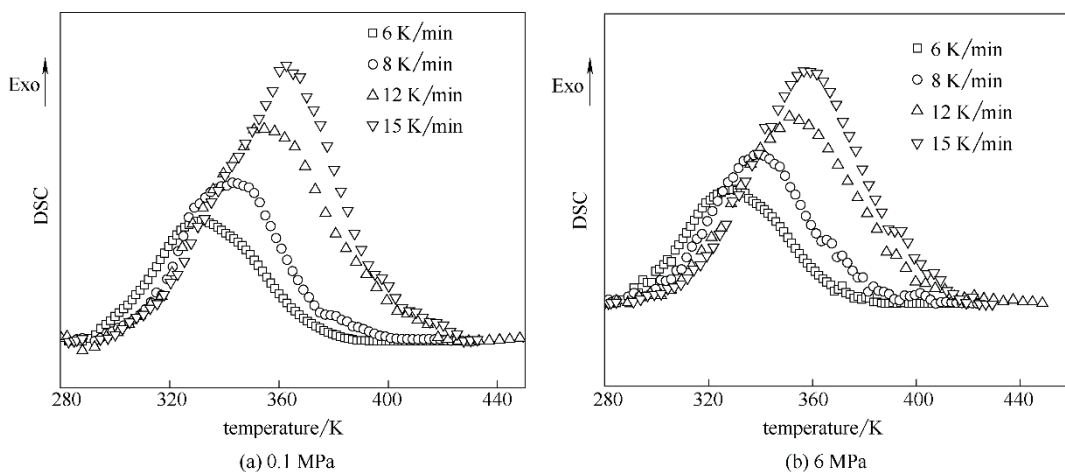


图 1 0.1 MPa 及 6 MPa CO<sub>2</sub> 下聚氨酯固化 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of polyurethane curing at CO<sub>2</sub> pressures of 0.1 MPa and 6 MPa

率法, 如式(5)~式(7)所示。

在 Kissinger 法中, 通过观察 DSC 曲线的峰值温度  $T_p$ , 利用数据处理软件 origin 分别计算  $\ln(\beta/T_p^2)$  与  $1/T_p$  的数值, 并以  $\ln(\beta/T_p^2)$  对  $1/T_p$  作图并线性回归, 可以通过拟合直线的斜率与截距分别计算其表观活化能  $E_a$  与指前因子  $A$ 。等转化率法常用其积分形式[式(6)], 使用与 Kissinger 法类似处理方法以  $\ln(\beta/T_{\alpha_i}^B)$  对  $1/T_{\alpha_i}$  作图并线性回归可得到活化能  $E_a$  与指前因子  $A$ 。式(6)中  $B$  和  $C$  为不同积分表达形式的参数: Ozawa-Flynn-Wall 法<sup>[26-27]</sup>中,  $B=0$ ,  $C=1.052$ ; Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 方程<sup>[28]</sup>中,  $B=2$ ,  $C=1$ ; Starink 方程<sup>[29]</sup>中,  $B=1.92$ ,  $C=1.008$ 。后两种表达式可以得到比 Ozawa-Flynn-Wall 法更为精确的活化能数值, 图 3 以 0.1 MPa CO<sub>2</sub> 的条件为例分别展示了 Kissinger 法与 KAS 法, 计算结果如表 1 所

示, 详细计算过程见文献[23, 28]。

Kissinger 法计算的活化能为单一的固定值, 只

表 1 Kissinger 法及等转化率法计算的转化率-活化能关系

| Conversion, $\alpha/\%$ | Activation energy $E_a/(kJ/mol)$ |         |           |
|-------------------------|----------------------------------|---------|-----------|
|                         | Kassinger-Akahira-Sunose         | Starink | Kissinger |
| 10                      | 31.35                            | 31.31   |           |
| 20                      | 30.02                            | 29.99   |           |
| 30                      | 29.88                            | 29.86   |           |
| 40                      | 28.28                            | 28.28   |           |
| 50                      | 29.60                            | 29.59   |           |
| 60                      | 29.15                            | 29.16   |           |
| 70                      | 32.23                            | 32.21   |           |
| 80                      | 32.48                            | 32.46   |           |
| 90                      | 33.17                            | 33.15   |           |
| average                 | 30.68                            | 30.67   | 25.20     |

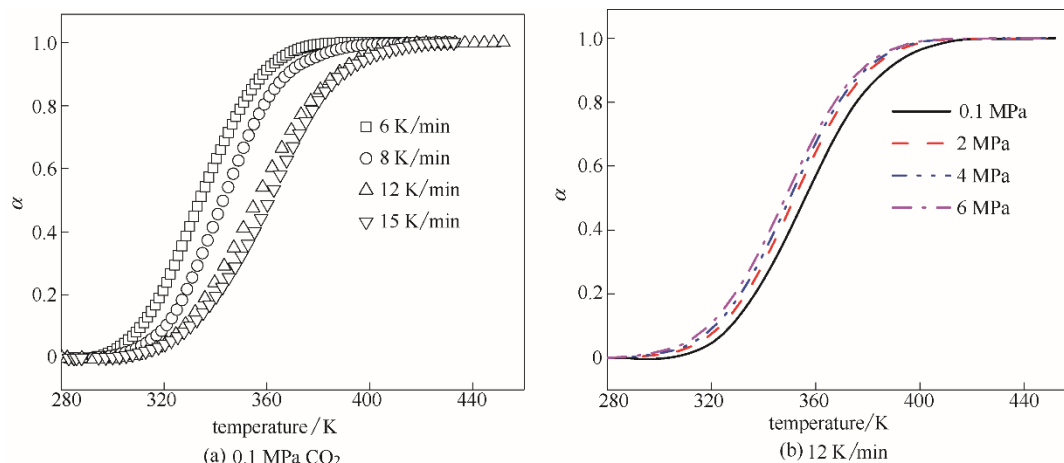


图 2 不同升温速率及 CO<sub>2</sub> 压力下转化率随温度的变化

Fig.2 Dependence of conversion degree ( $\alpha$ ) on temperature at different heating rates and pressures

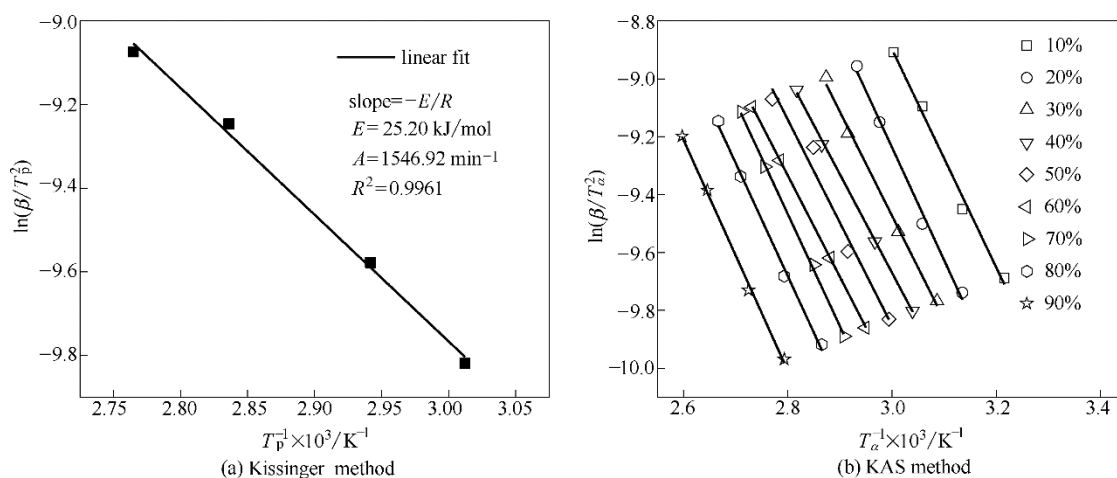


图 3 Kissinger 法及 KAS 法计算固化过程活化能

Fig.3 Calculation of activation energy during curing process by Kissinger and KAS methods

能得到整个固化过程的平均活化能 25.20 kJ/mol 与指前因子  $1546.92 \text{ min}^{-1}$ , 无法对不同转化率下的表观活化能进行独立计算。由于计算方式较为简单, 结果不够精确, 无法如实反映实际固化过程中反应速率随转化率变化的动态过程。而 KAS 法与 Starink 法, 可以分别计算不同转化率时的活化能数值, 其结果较为接近, 呈现出先减小后增大的趋势, 这表明聚氨酯固化反应是一个典型的 S 型反应。固化反应的实际过程是在化学反应控制与扩散控制共同作用下完成的。在升温过程的初始阶段, 随着温度的升高, 多元醇与异氰酸酯的反应体系流动性增加, 分子链的流动加快, 所需要的表观活化能更小。由文献[30]可知, 反应生成的氨基甲酸酯基团( $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}$ )能够催化 $-\text{NCO}$ 与 $-\text{OH}$ 的反应, 使反应呈现出一定的自催化特征。在反应的后期, 由于分子链增大, 体系黏度增加, 链段运动越来越慢, 未反应的官能团也大大减少, 整个固化过程由反应控制转变为扩散控制, 活性基团需要经过一个扩散的过程才能与另一基团进行接触, 导致反应速率变慢, 表观活化能随之增加; 此外, 由于固化过程后期 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ 与 $-\text{NCO}$ 基团的副反应其活化能高于羟基与异氰酸酯基团反应的活化能, 也会导致表观活化能的增加<sup>[31]</sup>。

由于 KAS 法与 Starink 法计算的活化能数值较为接近, 故本文选取 KAS 法对聚氨酯非等温固化动力学的表观活化能进行详细分析, 表 2 为不同  $\text{CO}_2$  及  $\text{N}_2$  压力下表观活化能及指前因子的 KAS 法计算结果。当体系为  $\text{CO}_2$  时, 随着压力的增加, 表观活化能逐渐降低, 说明  $\text{CO}_2$  的存在对反应有着促进作用。Hu 等<sup>[32]</sup>的研究证明, 当热固性树脂的固化反应体系处于  $\text{CO}_2$  环境中时, 溶解在聚合物基体中的  $\text{CO}_2$  可以起到溶剂效应, 促进聚氨酯分子间的运动, 使得活化分子间碰撞概率增加, 从而减小了反应所需克服的自由能垒。随着压力的升高,  $\text{CO}_2$  的溶解度增加, 溶剂作用增强, 表观上体现为活化能的减小; 其次, 高压  $\text{CO}_2$  的存在还会对体系有一定的静压作用。通过比较不同压力区间中的活化能降低数值, 可以发现 0.1~2 MPa 区间内的活化能降低 (3.14 kJ/mol) 最为明显, 这是因为 0.1 MPa 下的  $\text{CO}_2$  溶解度几乎可以忽略不计, 而 0.1~2 MPa 区间内的溶解度变化相对于其他区间更为显著, 最能体现溶剂效应的影响。

从表中可以看出, 随着  $\text{N}_2$  压力的增加, 表观活化能随之降低, 但其 0.1~6 MPa 下总的降低数值

表 2 不同气体压力下的表观活化能及指前因子

Table 2 Activation energy and pre-exponential factor at different pressures

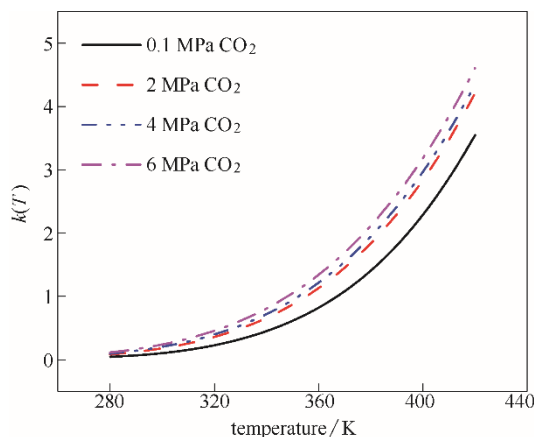
| Gas           | Pressure/MPa | $E_a$ /(kJ/mol) | $A/\text{min}^{-1}$ |
|---------------|--------------|-----------------|---------------------|
| $\text{CO}_2$ | 0.1          | 30.68           | $2.32 \times 10^4$  |
| $\text{CO}_2$ | 2            | 27.54           | $1.15 \times 10^4$  |
| $\text{CO}_2$ | 4            | 26.73           | $9.18 \times 10^3$  |
| $\text{CO}_2$ | 6            | 25.79           | $7.53 \times 10^3$  |
| $\text{N}_2$  | 0.1          | 31.93           | $2.51 \times 10^4$  |
| $\text{N}_2$  | 2            | 31.32           | $2.48 \times 10^4$  |
| $\text{N}_2$  | 4            | 31.18           | $2.43 \times 10^4$  |
| $\text{N}_2$  | 6            | 30.76           | $2.37 \times 10^4$  |

(1.17 kJ/mol) 相较  $\text{CO}_2$  体系 (4.89 kJ/mol) 不明显。这是由于  $\text{N}_2$  在多元醇/异氰酸酯反应体系中的溶解度较小且远低于  $\text{CO}_2$ <sup>[33]</sup>, 体系中所溶解的气体小分子数量相较于高压  $\text{CO}_2$  氛围中较小, 故溶剂效应可以忽略, 表观活化能随压力的变化主要受静压力的影响, 其对反应的促进效应主要由静压作用造成。通过比较以上两种体系的活化能变化趋势, 证明所选高压气体的溶剂效应及静压效应对聚氨酯非等温固化过程的都有着促进作用, 其中当体系所能溶解的气体小分子足够多时, 溶剂效应占据主导地位。

由表 2 可知, 指前因子随着  $\text{CO}_2$  及  $\text{N}_2$  压力的增加而减小, 这对于反应速率的促进是不利的。图 4 为定量考察不同  $\text{CO}_2$  压力下的速率常数随温度的变化规律, 其中  $k(T)$  由 Arrhenius 方程  $k(T) = A \exp(E_a/RT)$  运算。可以发现随着  $\text{CO}_2$  压力的升高, 对应的速率常数随之增加, 进一步说明  $\text{CO}_2$  的存在对固化反应速率的促进作用。

### 2.3 机理函数及固化动力学参数的确定

对于聚氨酯非等温固化动力学研究, 仅知道表

图 4 不同  $\text{CO}_2$  压力下  $k(T)$  与温度的关系Fig.4 Dependence of  $k(T)$  on temperature at different  $\text{CO}_2$  pressures

观活化能对于深刻认识固化过程是不够的, 机理函数  $f(\alpha)$  的确定同样十分重要。

部分报道对常压下的聚氨酯固化动力学进行了研究, 并选用了  $n$  级模型为其机理模型<sup>[34]</sup>。由 2.2 节的内容可知, 该体系聚氨酯固化反应是一个反应速率先增加后减小的 S 型反应, 而  $n$  级模型则是一个典型的减速反应模型, 只能用于描述忽略了凝胶、玻璃化转变及扩散等影响的简单反应, 尤其是后期反应分子量增大, 聚氨酯反应呈现出由反应控制向扩散控制的趋势时, 不能精确描述固化过程。

Málek<sup>[35-36]</sup>提供了一套完整的最概然机理函数法, 用于确定常见聚合物固化反应的动力学模型。主要步骤分为三步: ①通过适当的方法求取固化反应的活化能  $E_a$ ; ②引入两个特殊方程  $y(\alpha)$  及  $z(\alpha)$ , 通过它们的形状与特征值来确定机理函数  $f(\alpha)$ ; ③计算所确定的机理函数  $f(\alpha)$  的动力学参数。

本文中, 固化反应的活化能  $E_a$  已通过 2.2 节中等转化率的 KAS 法测得 (表 2), 特殊方程  $y(\alpha)$  及  $z(\alpha)$  的形式如下

$$y(\alpha) = \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \exp(x) \quad (9)$$

$$z(\alpha) = \pi(x) \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \frac{T}{\beta} \quad (10)$$

其中,  $x = E_a/RT$ ,  $\pi(x)$  为温度的积分形式, 可以通过 Senum-Yang 方程近似表达

$$\pi(x) \approx \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (11)$$

$y(\alpha)$  及  $z(\alpha)$  的表达式中, 所有参数都可通过对 DSC 数据进行分析而得,  $d\alpha/dt$  为转化率对时间的微分,  $\beta$  为对应非等温测试的升温速率。如图 5 所示, 以 0.1 MPa 及 6 MPa 的  $\text{CO}_2$  压力环境为特例对热分析结果进行处理, 通过观察  $y(\alpha)$  及  $z(\alpha)$  随着  $\alpha$  变化的规律, 可以得到特征值  $\alpha_M$  与  $\alpha_P^\infty$ 。其中,  $\alpha_M$  为  $y(\alpha)$  最大时所对应的转化率, 而  $\alpha_P^\infty$  为  $z(\alpha)$  最大时所对应的转化率, 其数值如表 3 所示, 并采用了相同的处理手法对其他压力条件下的特征函数进行了计算。结果表明, 随着  $\text{CO}_2$  压力的增加, 所对应的  $\alpha_M$  与  $\alpha_P^\infty$  平均值呈现出逐渐减小的趋势。由于  $\text{N}_2$  的存在仅对反应有微弱的静压力影响, 表观活化能与反应速率在不同压力下变化很小, 故仅对  $\text{N}_2$  常压下的反应进行分析, 并与  $\text{CO}_2$  环境中的动力学参数进行对比。

由 Málek 的最概然机理函数法可知, 当

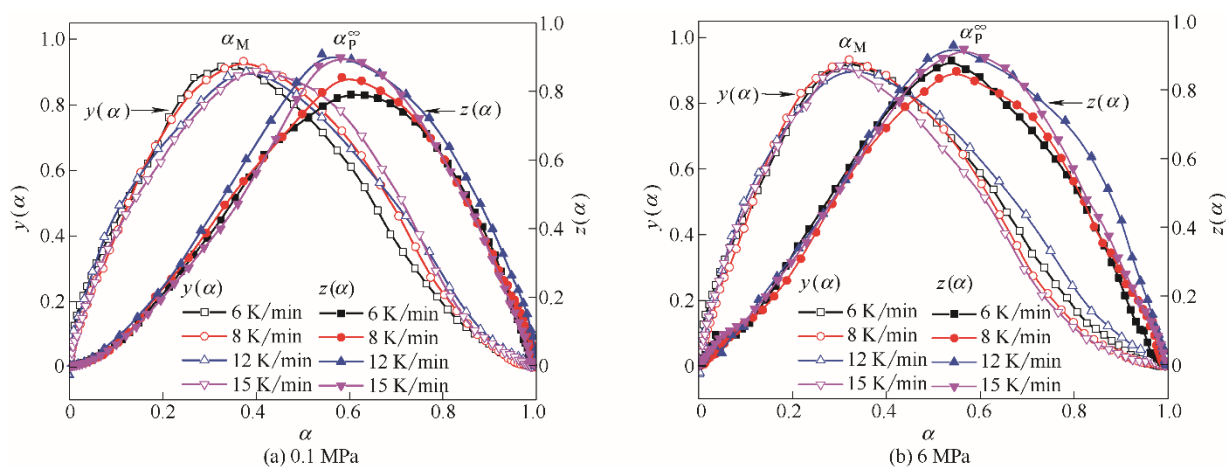


图 5 不同  $\text{CO}_2$  压力下的 PU 固化体系  $y(\alpha)$  与  $z(\alpha)$

Fig. 5 Normalized function curves of  $y(\alpha)$  and  $z(\alpha)$  at different  $\text{CO}_2$  pressures

表 3  $y(\alpha)$  与  $z(\alpha)$  函数特征值  $\alpha_M$  与  $\alpha_P^\infty$

Table 3 Values of  $\alpha_M$  and  $\alpha_P^\infty$  at different pressures

| $\beta/(\text{K/min})$ | 0.1 MPa $\text{CO}_2$ |                   | 2 MPa $\text{CO}_2$ |                   | 4 MPa $\text{CO}_2$ |                   | 6 MPa $\text{CO}_2$ |                   | 0.1 MPa $\text{N}_2$ |                   |
|------------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
|                        | $\alpha_M$            | $\alpha_P^\infty$ | $\alpha_M$          | $\alpha_P^\infty$ | $\alpha_M$          | $\alpha_P^\infty$ | $\alpha_M$          | $\alpha_P^\infty$ | $\alpha_M$           | $\alpha_P^\infty$ |
| 6                      | 0.353                 | 0.603             | 0.361               | 0.578             | 0.326               | 0.543             | 0.315               | 0.551             | 0.342                | 0.585             |
| 8                      | 0.367                 | 0.575             | 0.385               | 0.592             | 0.337               | 0.574             | 0.322               | 0.549             | 0.349                | 0.561             |
| 12                     | 0.379                 | 0.563             | 0.354               | 0.566             | 0.361               | 0.561             | 0.319               | 0.542             | 0.372                | 0.572             |
| 15                     | 0.392                 | 0.579             | 0.362               | 0.527             | 0.374               | 0.562             | 0.308               | 0.546             | 0.385                | 0.549             |
| average                | 0.373                 | 0.580             | 0.366               | 0.566             | 0.349               | 0.560             | 0.316               | 0.547             | 0.362                | 0.567             |

$0 < \alpha_M < \alpha_P$ , 且  $\alpha_P \neq 0.632$  (否则为 JMA 模型) 时, 体系符合 Sestak-Berggren 模型 (S-B 模型, 即自催化模型)。较为常见的 S-B 模型如式(12)所示, 为式(4)的简化形式

$$f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n \quad (12)$$

将式(5)与式(12)结合可以得到动力学方程的变形形式[式(13)], 其中  $p=m/n$  为动力学参数比, 数值可以通过  $p=\alpha_M/(1-\alpha_M)$  进行计算。通过对  $\ln[(d\alpha/dt)e^x]$  和  $\ln[\alpha^p(1-\alpha)]$  作线性回归, 斜率即为  $n$ , 截距为  $\ln A$ 。

$$\ln[(d\alpha/dt)e^x] = \ln A + n \ln[\alpha^p(1-\alpha)] \quad (13)$$

表 4 不同压力下的聚氨酯非等温固化动力学 S-B 模型参数

Table 4 Parameters of S-B ( $m, n$ ) model

| Pressure/MPa           | $E_a$ /(kJ/mol) | $m$  | $n$  | $A$                | Kinetic equation                                                                |
|------------------------|-----------------|------|------|--------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 0.1 (CO <sub>2</sub> ) | 30.68           | 0.71 | 1.19 | $2.32 \times 10^4$ | $d\alpha/dt = 2.32 \times 10^4 \exp(-30680/RT) \alpha^{0.71} (1-\alpha)^{1.19}$ |
| 2                      | 27.54           | 0.68 | 1.18 | $1.15 \times 10^4$ | $d\alpha/dt = 1.15 \times 10^4 \exp(-27540/RT) \alpha^{0.68} (1-\alpha)^{1.18}$ |
| 4                      | 26.73           | 0.62 | 1.15 | $9.18 \times 10^3$ | $d\alpha/dt = 9.18 \times 10^3 \exp(-26730/RT) \alpha^{0.62} (1-\alpha)^{1.15}$ |
| 6                      | 25.79           | 0.59 | 1.13 | $7.53 \times 10^3$ | $d\alpha/dt = 7.53 \times 10^3 \exp(-25790/RT) \alpha^{0.59} (1-\alpha)^{1.13}$ |
| 0.1 (N <sub>2</sub> )  | 31.93           | 0.70 | 1.22 | $2.51 \times 10^4$ | $d\alpha/dt = 2.51 \times 10^4 \exp(-31930/RT) \alpha^{0.70} (1-\alpha)^{1.22}$ |

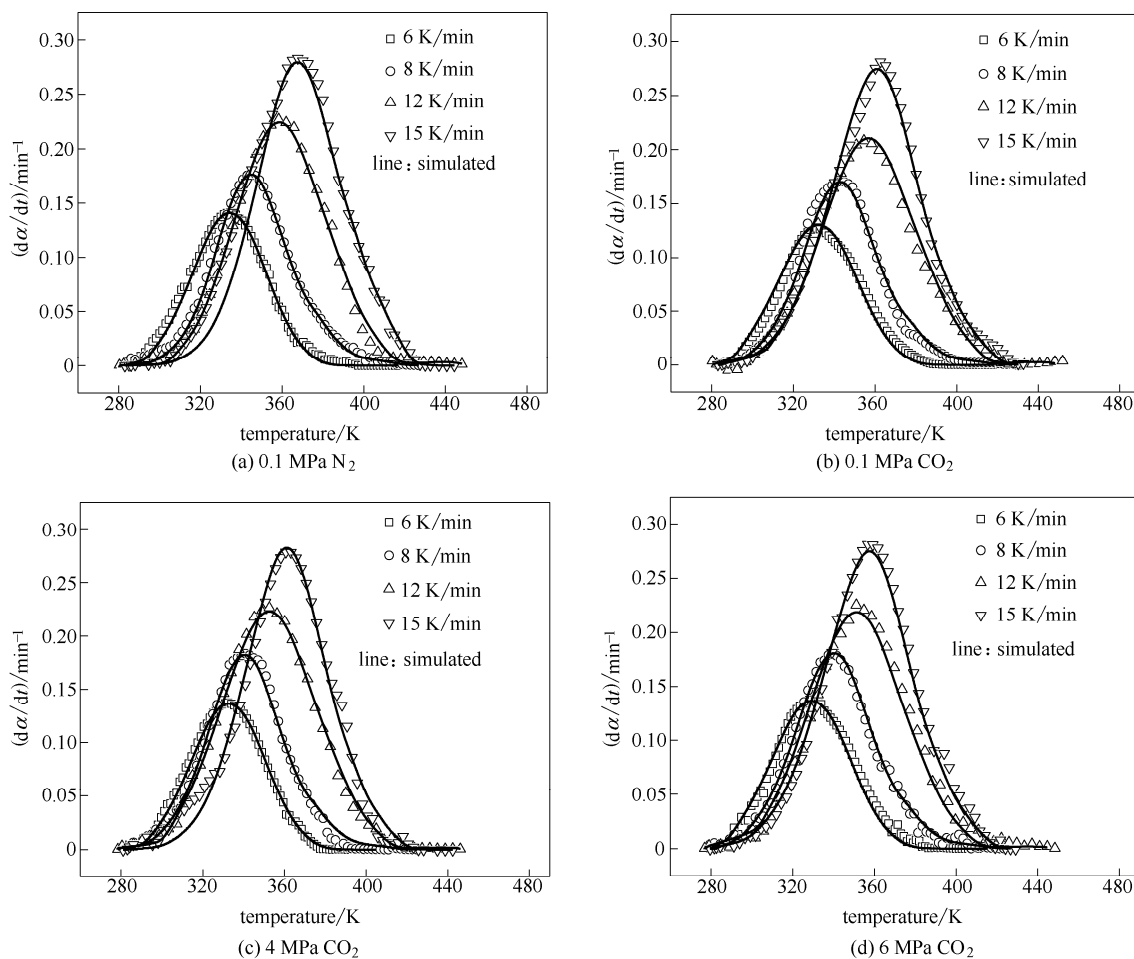


图 6 不同高压气体氛围下 S-B 模型拟合曲线与实验数据的对比

Fig.6 Comparison rates of experimental and simulated for PU curing process at different CO<sub>2</sub> pressures using S-B model

针对每个不同的气体压力, 分别计算不同升温速率下的动力学参数, 并求取平均值, 详细结果如表 4 所示。利用表 4 中得到的动力学方程对实验数据进行拟合, 并与 0.1 MPa 的 N<sub>2</sub> 氛围及 0.1~6 MPa 的 CO<sub>2</sub> 氛围下的 DSC 实验曲线进行对比, 如图 6 所示。结果表明, 实验得到的实际反应速率曲线与自催化模型拟合曲线有较好的重合性, 只在反应的初期和末期有微小的偏差, 证明自催化模型 (S-B 模型) 可以较好地描述不同 CO<sub>2</sub> 压力氛围下的聚氨酯非等温固化过程特征。聚氨酯固化过程的自催化效应, 源自于反应生成的氨基甲酸酯基团(—NH—

CO—O)，它能够催化—NCO 与—OH 的氨酯化反应，使反应呈现出自催化现象<sup>[30]</sup>，这在一定程度上解释了自催化模型对于描述本文聚氨酯体系在高压气体氛围中固化过程的适用性，该模型可以为聚氨酯在 CO<sub>2</sub> 环境下加工过程的工艺参数优化提供必要的理论依据。

### 3 结 论

本文采用高压 DSC，并选取 CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> 这两类聚合物加工中的常用气体，对聚氨酯在高压气体氛围下的非等温固化动力学进行了考察，分析了 CO<sub>2</sub> 及 N<sub>2</sub> 对聚氨酯固化过程的影响。

高压 DSC 的非等温测试中，采用的升温速率为 6、8、12、15 K/min，气体压力为 0.1~6 MPa。利用 Kissinger 法及两种不同积分形式的等转化率法对非等温过程中聚氨酯体系的表现活化能进行了测定。结果表明 KAS 法及 Starink 法的效果较为接近，且活化能呈现出先减小后增加的趋势，说明固化过程是一个反应速率先增加后减小的 S 型反应。随着 CO<sub>2</sub> 压力的增加，PU 非等温固化过程的表现活化能呈现明显的降低趋势，这是由于 CO<sub>2</sub> 对体系的溶剂效应与静压作用降低了聚氨酯固化反应的自由能垒，使反应更易进行。不同 N<sub>2</sub> 压力下的研究同样表明其静压作用的存在，但由于 N<sub>2</sub> 的溶剂作用较小，其表现活化能降低(1.17 kJ/mol)相较 CO<sub>2</sub> 体系(4.89 kJ/mol)不明显。

通过 Málek 最概然机理函数法对非等温固化体系的机理函数进行了分析，结果表明：不同高压气体氛围中的聚氨酯固化过程均符合自催化 Setak-Berggren 模型，分别确定了 0.1、2、4、6 MPa 的 CO<sub>2</sub> 及 0.1 MPa 的 N<sub>2</sub> 氛围下非等温固化反应动力学参数，其拟合曲线与实验曲线重合性较好，为高压气体氛围下聚氨酯体系在加工过程中的工艺参数选择与优化提供了可靠的理论依据。

### 符 号 说 明

$B, C$  ——等转化率法积分形式中的参数，随表达形式变化

$P$  ——压力，MPa

$T$  ——温度，K

$y(\alpha), z(\alpha)$  ——Málek 最概然概率函数法特征方程

### References

[1] ENGELS H W, PIRKL H G, ALBERS R, *et al.* Polyurethanes: versatile materials and sustainable problem solvers for today's

challenges[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**(36): 9422-9441.

[2] RANDALL D, LEE S. The Polyurethanes Book[M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 2002.

[3] MARTINI J E. The production and analysis of microcellular foam[D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1981.

[4] LI D C, LIU T, ZHAO L, *et al.* Controlling sandwich-structure of PET microcellular foams using coupling of CO<sub>2</sub> diffusion and induced crystallization[J]. *AIChE Journal*, 2012, **58**(8): 2512-2523.

[5] HOPMANN C, LATZ S. Foaming technology using gas counter pressure to improve the flexibility of foams by using high amounts of CO<sub>2</sub> as a blowing agent[J]. *Polymer*, 2015, **56**: 29-36.

[6] YOUN J R, PARK H. Bubble growth in reaction injection molded parts foamed by ultrasonic excitation[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1999, **39**(3): 457-468.

[7] LEE S, CHOI J H, HONG I K, *et al.* Curing behavior of polyurethane as a binder for polymer-bonded explosives[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **21**: 980-985.

[8] CHIACCHIARELLI L M, PURI I, PUGLIA D, *et al.* Cure kinetics of a highly reactive silica-polyurethane nanocomposite[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, **549**: 172-178.

[9] DIMIER F, SBIRRAZZUOLI N, VERGNES B, *et al.* Curing kinetics and chemorheological analysis of polyurethane formation[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2004, **44**(3): 518-527.

[10] HAN Q W, URBAN M W. Kinetics and mechanisms of catalyzed and noncatalyzed reactions of OH and NCO in acrylic polyol-1, 6-hexamethylene diisocyanate (HDI) polyurethanes(VI)[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **86**(9): 2322-2329.

[11] SANKAR G, NASAR A S. Cure-reaction kinetics of amine-blocked polyisocyanates with alcohol using hot-stage fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **109**(2): 1168-1176.

[12] HARDIS R, JESSOP J L P, PETERS F E, *et al.* Cure kinetics characterization and monitoring of an epoxy resin using DSC, Raman spectroscopy, and DEA[J]. *Composites Part A*, 2013, **49**(49): 100-108.

[13] ROCKS J, RINTOUL L, VOHWINKEL F, *et al.* The kinetics and mechanism of cure of an amino-glycidyl epoxy resin by a co-anhydride as studied by FT-Raman spectroscopy[J]. *Polymer*, 2004, **45**(20): 6799-6811.

[14] 刘晓东, 程珏, 林欣, 等. 环氧树脂和环氧/环硫树脂与胺的固化反应动力学[J]. *化工学报*, 2013, **64**(11): 4046-4053.

LIU X D, CHENG J, LIN X, *et al.* Curing kinetics of epoxy resins/amine system and epoxypolythiophene resin/amine system[J]. *CIESC Journal*, 2013, **64**(11): 4046-4053.

[15] ROUDSARI G M, MOHANTY A K, MISRA M. Study of the curing kinetics of epoxy resins with biobased hardener and epoxidized soybean oil[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, **2**(9): 2111-2116.

[16] LI C, LIU M H, LIU Z Y, *et al.* DSC and curing kinetics of epoxy resin using cyclohexanediol diglycidyl ether as active diluents[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2014, **116**(1): 411-416.

[17] WU G M, KONG Z W, CHEN C F, *et al.* Kinetics of the crosslinking reaction of nonionic polyol dispersion from terpene-maleic ester-type epoxy resin[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, **111**(1): 735-741.

[18] 吕佳逊. 高压 CO<sub>2</sub> 环境中环氧树脂的固化及发泡过程研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.

- LYU J X. Epoxy resin curing and foaming processes under high pressure CO<sub>2</sub>[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- [19] WU G M, KONG Z W, CHEN C F, *et al.* Evaluation of the crosslinking reaction kinetics of cationic polyol dispersions with differential scanning calorimetry and dielectric analysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, **551**: 118-123.
- [20] VYAZOVKIN S, CHRISSAFIS K, DI LORENZO M L, *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, **590**: 1-23.
- [21] VYAZOVKIN S, BURNHAMA K, CRIADO J M, *et al.* ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data[J]. *Thermochimica Acta*, 2011, **520**(1/2): 1-19.
- [22] ŠESTÁK J, BERGGREN G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures[J]. *Thermochimica Acta*, 1971, **3**(1): 1-12.
- [23] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, **29**(11): 1702-1706.
- [24] FRIEDMAN H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic[J]. *Journal of Polymer Science Part C Polymer Symposia*, 1964, **6**(1): 183-195.
- [25] STARINK M J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods[J]. *Thermochimica Acta*, 2003, **404**(1): 163-176.
- [26] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965, **38**(11): 1881-1886.
- [27] FLYNN J H, WALL L A. General treatment of the thermogravimetry of polymers[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards-a Physics & Chemistry*, 1966, **70A**(6): 487.
- [28] AKAHIRA T, SUNOSE T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials[J]. *Res. Report Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.)*, 1971, **16**: 22-31.
- [29] STARINK M J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods[J]. *Thermochimica Acta*, 2003, **404**(1/2): 163-176.
- [30] BAKER J W, GAUNT J. The mechanism of the reaction of aryl isocyanates with alcohols and amines[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1949: 9-31.
- [31] ZHU L M. *Polyurethane Synthetic Material*[M]. Nanjing: Phoenix Science Press, 2002: 15.
- [32] HU D D, LYU J X, LIU T, *et al.* Solvation effect of CO<sub>2</sub> on accelerating the curing reaction process of epoxy resin[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2018, **127**: 159-167.
- [33] FIEBACK T, MICHAELI W, LATZ S, *et al.* Sorption and swelling measurements of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on polyol for their use as blowing agents in a new PU foaming process device[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, **50**(12): 7631-7636.
- [34] 刘晶如, 朱梦冰, 俞强等. 非等温 DSC 研究超支化聚醚/PEG/IPDI 体系的固化反应动力学[J]. *高分子材料科学与工程*, 2011, **27**(1): 108-111.
- LIU J R, ZHU M B, YU Q, *et al.* Cure kinetics of hyperbranched polyether/PEG/IPDI system by non-isothermal DSC[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2011, **27**(1): 108-111.
- [35] MÁLEK J. Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials[J]. *Thermochimica Acta*, 2000, **355**(1/2): 239-253.
- [36] MÁLEK J. The kinetic analysis of non-isothermal data[J]. *Thermochimica Acta*, 1992, **200**(92): 257-269.