

发泡剂的研究现状与发展趋势

吕咏梅
(中石化南京化工厂, 南京, 210038)

摘要: 概述了发泡剂的发展、分类及国内外生产与应用情况。物理发泡剂介绍了各种 CFCs 替代品的品种和特性; 化学发泡剂重点介绍了发泡剂 ADC 生产、应用和改性研究状况及未来发展趋势。目前国内产品在品种和应用方面与国外先进水平有较大的差距, 提出国内今后发泡剂的发展趋势。

关键词: 发泡剂; CFCs; 替代品; ADC; 改性

发泡剂是掺进聚合物体系中, 在加工过程中适时释放出气体, 使高分子材料形成微孔的一类助剂, 根据气体形成的机理分为物理发泡剂和化学发泡剂。

1 物理发泡剂

物理发泡剂种类较多, 如脂肪烃、氯代烃、氟氯烃和二氧化碳气体等, 自 20 世纪 50 年代, 一氟三氯甲烷(CFC-11)作为聚氨酯首选的发泡剂被广泛应用, 因其对大气臭氧层有破坏作用, 为了保护地球生态环境, 必须禁止使用 CFCs 类化合物。多年来国内外一直在寻找和开发理想的替代产品, 替代发泡剂除考虑发泡剂本身的性质外, 一般还需要对聚醚多元醇、匀泡剂、催化剂等原料进行适当调整与改善, 使配方体系达到最优化, 因此物理发泡剂的关键在于替代产品的开发与应用研究。到目前为止, 对发泡剂 CFC-11 的替代主要有以下四种方案。

1.1 二氧化碳发泡剂

二氧化碳发泡剂有两种, 一种是异氰酸酯和水反应生成二氧化碳(水发泡)作为发泡剂, 另一种是液体二氧化碳。

水发泡与 CFC-11 相比优点在于, 二氧化碳 ODP(臭氧损耗值)为零, 无毒、安全、不存在回收利用问题, 不需要投资改造发泡设备; 缺点是发泡过程中多元醇组份粘度较高, 发泡压力与泡沫温度都较高, 泡沫塑料与基材粘接性变差, 尤其是硬

泡产品的热导率高; 由于二氧化碳从泡孔中扩散速度较快, 而空气进入泡孔较慢, 从而影响泡沫塑料尺寸稳定性, 虽然可以通过改性有所改进, 但是仍然不如 CFC-11 发泡材料。目前主要用于对绝热性要求不高的供热管道保温、包装泡沫塑料和农用泡沫塑料等领域。

液体二氧化碳发泡优缺点与水发泡相同, 目前主要用于聚氨酯软泡, 用于硬泡可以克服水发泡增加了异氰酸酯的消耗量、泡沫塑料发脆和与基材粘接性差等缺点。但是液体发泡要对发泡机进行改进, 液体二氧化碳储运费用增加, 目前液体二氧化碳发泡技术尚在不断研究与发展之中。

1.2 氢化氟氯烃发泡剂

氢化氟氯烃(HCFC)类发泡剂, 分子中含有氢, 化学特性不稳定, 比较容易分解, 因此其 ODP 要远远小于 CFC-11, 所以 HCFC 被当作 CFC 发泡剂第一代替产品, 在过渡时期内暂时使用, 应尽可能在短时间内被无氯化合物所取代。目前欧盟、美国、日本禁止使用 HCFC 类发泡剂的时间为 2004 年底, 我国截止使用年限为 2030 年。目前商业上可以替代 CFC-11 最成熟的产品为 HCFC-141b, 它与多元醇和异氰酸酯的相溶性好, 在不增加设备的条件下可以直接用 HCFC-141b 代替 CFC-11, 在达到同样密度和相近的物理特性泡沫体时用量要少于 CFC-11。HCFC-141b 的缺陷在于原料价格较高, 对某些 ABS 和高抗冲击性聚苯乙烯具有溶解性, 且其导热系数

比 CFC-11 高,因此需要得到的泡沫体密度较高,才可以达到隔热效果。另外一类代替 CFC-11 的氢化氟氯烃产品为 60:40 的 HCFC-22/HCFC-141b 混合物,这类混合物是工业生产中最常用的溶剂,生产技术成熟,价格适中,缺点在于 HCFC-22/HCFC-141b 体系在一般多元醇中的溶解度相对较低,加工含有 HCFC-22 的多元醇相对困难。另外 HCFC-124 的 ODP 值仅为 HCFC-141b 的 1/5,允许使用年限更久,国外一些企业计划将其用于建筑和冰箱器具泡沫中,与较高成本的氢化氟烷烃(HFC)进行竞争。

1.3 烃类发泡剂

用于聚氨酯发泡剂的烃类化合物主要是环戊烷,特别是环戊烷的硬泡体系具有导热系数较低和抗老化性能,ODP 值为零等优点,常被用于冰箱、冷库和建筑的隔热保温等领域,已经成为我国硬泡 CFC-11 替代品的首选。另外以正丁烷、异丁烷作为辅助发泡剂,制备环戊烷聚氨酯硬泡必须解决以下两个问题,选用防爆设备解决环戊烷易燃、易爆的问题;采用一定措施如正戊烷、异戊烷与环戊烷一起使用,可以改善泡沫流动性,从而解决环戊烷在聚醚多元醇中溶解性差的问题。

近年来我国环戊烷的生产开发取得较大进展,以乙烯裂解副产 C₅ 为原料,经过解聚、加氢等工艺可以获得高纯度环戊烷。北京化工研究院承担的“环戊烷产品开发”项目通过鉴定,目前国内吉林龙山化工厂、北京东方化工厂、南京红宝丽股份有限公司等已经成功建设环戊烷生产装置,并与国内多家著名的冰箱生产企业联合,为其提供环戊烷型组合聚醚用作发泡材料使用。

1.4 氢化氟烷烃(HFC)发泡剂

HFC 类化合物 ODP 值为零,在软质 PU 泡沫生产中是 CFC-11 理想的替代产品,早期的 HFC 类发泡剂主要是 HFC-134a 和 HFC-152a,这两种发泡剂具有低分子量和低沸点,达到相同密度和相近物理特性泡沫体时,用量比 CFC-11 用量少,并且性能比较稳定,但是它们的缺陷在于导热系数比较高,且在一般多元醇中的溶解度较低,加工含有 HFC-134a 和 HFC-152a 的组合聚醚相对比较困难,另外需要发泡设备以满足加工要求。由于这两种产品的缺点,人们加快了新型 HFC 类发泡剂的研究开发工作。

目前研究开发表明 HFC-245fa 和 HFC-365mfc 两个品种非常具有潜力。这两种产品与 CFC-11 具有相近的特性,导热系数与 HCFC-141b 在同一范围内,其 ODP 值为零,毒性极低,尺寸稳定性好,HFC-245fa 电绝缘性能优异,缺点是沸点较低;HFC-365mfc 的沸点高,但是具可燃性。目前国内外业界一致认为上述两种产品是最为理想的 CFC-11 的替代产品,受到特别重视,研究生产步伐迅速,国外已经进入工业化生产的阶段,如 2003 年 10 月日本中央玻璃公司化学子公司建设了年产 5000t 的 HFC-245fa 装置,2002 年底索尔维公司在法国建设了年产 1.5 万 t 的 HFC-365mfc 装置。预示着高绝缘性能、不破坏臭氧层的高性能发泡剂将在全球推广使用。

1.5 其他

近年来国外许多科研机构加快 CFCs 发泡剂替代品的研究工作,如日本地球环境产业技术研究机构,推出特定的新替代化合物氢化聚醚(HFE),并开发出七种系列 HFE 产品,该产品不破坏臭氧层,在以水为溶剂的情况下,进行醇与氟化烯烃的反应,效果非常不错。另外随着 CFCs 替代技术的发展,聚氨酯泡沫塑料的表面活性剂产品结构也发生很大变化。由于软质聚氨酯发泡过程中,液态二氧化碳几乎瞬间就会转化成气体,因此要求表面活性剂具有很强的成核能力,否则难以得到泡孔结构优良的成核能力,如德国金施密特公司和美国威特科公司的表面活性剂产品均适用于液态二氧化碳发泡制软泡聚氨酯产品等。

我国 CFCs 替代研究进展较快,目前大量生产 HCFC-141b、HCFC-22,并借鉴国外开发经验开发出氢化氟烷烃类发泡剂 HFC-134a 和 HFC-152a,对高性能的 HFC-245fa 和 HFC-365mfc 也进行研究开发工作;环戊烷年生产能力已经达到 1 万 t,生产技术处于国际先进水平。

由于生产成本、应用习惯和环保法规不完善等诸多原因,我国泡沫塑料行业仍大量使用消耗臭氧层的 CFCs 产品,1999 年仅聚氨酯泡沫行业就消费 CFC-11 达 19162t。面对如此严峻的局势,国内外进行大量合作,截止 2000 年底,我国聚氨酯行业共获得多边基金赠款援助 6200 万美元,用于淘汰 CFC-11;2003 年中国塑料加工业协会组织召开了“中国聚氨酯行业 CFC-11 整体淘汰

计划”，获得 5384.6 万美元赠款，将从目前到 2010 年分年度对中国未获资助的 1000 家聚氨酯泡沫制品生产企业消费的 10651t 的 CFC-11 逐步进行改造，利用节余资金支持替代技术、原料和设备的开发。2010 年前全部禁止使用 CFCs 产品。我国的一些新型环保发泡剂推广应用力度还不够，以环戊烷为例，目前国内年生产能力超过 1 万 t，但是消费量较少，潜在市场需求很大但是没有形成真正的消费，因此今后我国要在多方面努力支持下加快环戊烷等替代型环保发泡剂的推广应用工作，加大替代产品生产技术、设备和配方对泡沫塑料质量影响等诸多技术的研究推广。

2 化学发泡剂

作为化学发泡剂使用的物质种类很多，按化学结构分主要有 N-亚硝化合物，如 N,N'-二亚硝基五次甲基四胺(DPT)、N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯二甲酰胺(NTA)等；偶氮化合物，如偶氮二甲酰胺(ADC)、偶氮二异丁腈、偶氮二甲酸二异丙酯、偶氮二甲酸二乙酯、二偶氮氨基苯、偶氮二甲酸钡等；酰肼类化合物，如 4,4'-二磺酰肼二苯醚(OBSH)、对苯磺酰肼、3,3'-二磺酰肼二苯砜、4,4'-二苯二磺酰肼、1,3-苯二磺酰肼、1,4-苯二磺酰肼等。主要使用的品种有发泡剂 ADC、DPT、OBSH 等，其中 ADC 在国外占化学发泡剂消费量的 90%，在我国占 95%以上。

2.1 ADC 发泡剂

我国是全球最大的 ADC 生产国与供应国，年生产能力达到 15 万 t，约占全球总生产的 50%左右，1995 ~ 2003 年生产能力年均增长率约为 18%，呈现了快速的发展势头。生产厂家约为 30 余家，遍布全国 30 个省市，其中江苏索普集团、浙江巨化集团公司、江西电化厂、宁夏电化厂年生产能力都达到万吨级水平；生产设备有许多改进，如次氯酸钠生产设备大型化、连续化；缩合釜、氧化釜大型化；改用连续干燥工艺等。优化了合成水合肼工艺、氧化工序的控制参数，提高各工序收率，副产品的综合利用等。目前国内 ADC 发泡剂的消费结构约为聚氯乙烯占 40%、聚乙烯 35%、聚丙烯 12%、橡胶 5%、其他 8%。每年有 5000 ~ 6000t 的出口量，产品主要出口到东南亚、日本、韩国、俄罗斯等地。

尽管我国 ADC 生产能力和工艺技术有较大进步，但是仍普遍采用尿素法合成水合肼为原料，资源浪费和环境污染严重；而国外主要采用酮肟法或过氧化氢法原料生产 ADC 发泡剂。其中差距最明显的是国内只能生产 ADC 纯品，只有极少数厂家开发生产有限的改性 ADC 发泡剂品种，但产量不高、性能不稳定、应用范围窄。

随着塑料工业的发展，单一的 ADC 发泡剂已不能满足需求，因此改性 ADC 发泡剂应运而生。丰富的改性方法导致 ADC 品种多样化、专用化、系列化，改性研究已成为 ADC 发展的关键，而且 ADC 改性工艺基本没有三废、投资少、经济和社会效益可观。近年来上海向阳化工厂生产系列化 ADC 改性产品 AC-K，用于 PVC 人造革时，工艺易控制，泡孔细密；巨化集团也开发出 3 种改性产品。但与国外相比仍存在较大差距，目前国外已开发出数百个品种，每年仍有大量专利报道，许多新品种不断问世主导市场，而我国主要是以 ADC 原粉销售和出口，为发达国家提供初级的原料，因此将污染留在国内，将利润送给国外，行业发展缺乏后劲。

ADC 产品的改性就是对发泡剂的发气量、颗粒度、颜色、热分解温度进行优化，其途径主要有：在制备过程中改变一定反应条件或添加一定的助剂；ADC 粒子微细化；在 ADC 原粉中加入添加剂；将不同类型的发泡剂复配以达到改性效果。

目前主要的改性产品类型有：

1. 粒子微细化型。目前国内的 ADC 粒子粗、牌号少，国外按颗粒度不同有多种牌号，以适应不同合成材料的发泡需要。主要是对发泡剂的原粉进行粉碎、分级。

2. 低温型。普通 ADC 分解温度一般高于 200℃，许多软化点低和受热易老化的树脂希望能够有低温分解型的产品。目前开发低温型 ADC 是其改性领域的主要研究课题之一。主要是选择一种或多种活化剂，与 ADC 以一定比例组合，活化剂可选用铬、锌、铅等金属化合物、尿素衍生物和硝基胍等，改性后 ADC 发泡剂最低分解温度可达到 80℃。

3. 高分散性型。要得到均匀无孔洞、具有光滑表面的聚合物，就要求发泡剂在聚合物内能完全按比例分散开。一般 ADC 发泡剂易受静电等

因素影响, 附聚成团, 影响产品质量。因此开发高分散性的产品非常重要, 可将 ADC 发泡剂与某些惰性无机化合物的细粉混合, 另外可以在 ADC 产品中添加表面活性剂等制得高分散型产品。

4. 抑制发泡型。二元羧酸及其酰肼、酚类、胺类和三唑类等物质能抑制 ADC 的分解, 当有金属离子型活化剂时其抑制效果更好。如加入抑制发泡型发泡剂材料, 会因发泡效果的差异而造成花纹凹凸不平, 由此生产发泡墙纸等室内装潢材料等。

5. 复合型。可以把具有特定功能的其他助剂与 ADC 混合, 或几种发泡剂互相混合, 根据各种助剂之间协同作用的原理, 复合成为一体。复合型助剂已成为目前塑料助剂工业的发展的主流。

6. 发泡剂母粒。与其他合成材料助剂发展趋势一样, 母粒化成为发泡剂 ADC 的改性趋势之一。将 ADC、发泡助剂、聚合物进行混炼得到母粒, 有效解决了分散性和粉尘污染等问题, 目前国内尚没有开发。Americhem 公司是最著名的发泡剂母粒生产商, 供应专用的 ADC 产品系列牌号为 Supercell; 美国 Henly 公司推出的 Exocerol 等系列发泡剂, 均为母粒形式, 如 Exocero1232 和 LAB010 是吸热型和放热型的共混物, A038 是几种放热发泡剂的混合物等。

因此今后 ADC 发泡剂关键在于借鉴国外经验, 大力开发吸热型、吸热/放热型以及高温分解型发泡剂品种, 并通过母料化和表面改性降低发泡剂的粉尘污染等。

2.2 发泡剂 OBSH

发泡剂 OBSH 化学名称为 4, 4'-二磺酰肼二苯醚, 是塑料和橡胶工业常用的低温发泡剂, 主要

由二苯醚磺化后与水合肼反应而得, 最早是由日本开发使用, 尤其在超高频电线电缆领域得到青睐和广泛应用。OBSH 优点为分解温度较低, 不需要加分解助剂; 适合各种合成材料; 毒性极低, 适用于接触食品的包装材料; 电绝缘性能好; 有硫化剂和发泡剂双重作用; 泡孔细密均匀。目前国外已经开发出多种 OBSH 的改性系列化产品, 如日本永和化成的 N[#]3000、5000、100S、100M 等 OBSH 改性产品。我国也对 OBSH 进行了研究开发, 目前山西化工研究院、杭州海虹公司等建有小规模的生产装置。发泡剂 OBSH 由于价格相对较高, 应用受到一定限制。

2.3 发泡剂 DPT

化学名称 N, N'-二亚硝基五次甲基四胺, 主要用作橡胶发泡剂, 分解热大, 常加入尿素、脲的衍生物、三聚氰胺等防止刺激性气味产生, 基本上不用于塑料发泡使用, 国内有多家生产企业, 如北京化工三厂、上海助剂厂、南京化学助剂厂、苏州助剂厂、衡阳有机合成化工厂等。消费量不高。

3 结束语

随着我国合成树脂工业的迅猛发展, 发泡剂与其他塑料助剂一样呈现良好发展前景和巨大市场潜力。我国发泡剂工业生产基础较好, 今后应加快 CFCs 化合物的替代产品开发与推广; 紧跟国际潮流, 加大主要发泡剂 ADC 的改性研究与生产, 增加产品附加值和技术含量; 随着国内塑料品种多样化, 加大万能发泡剂 OBSH 的生产与改性研究, 满足国内合成树脂行业不断增长的需求。

参考文献: 略

RCD-II 型

橡 胶 炭 黑 分 散 度 测 定 仪

北京万汇一方科技发展有限公司 橡胶技术部

电话: 010-68049822 68040705

传真: 010-68016773

E-mail: info@rubberinfo.com.cn