

MFT成核剂对聚氨酯硬泡泡孔结构及物理性能的影响

李 彬

美的厨卫电器制造有限公司, 安徽 芜湖

收稿日期: 2022年12月5日; 录用日期: 2023年1月7日; 发布日期: 2023年1月13日

摘 要

通过添加MFT成核剂, 制备出泡孔均匀细腻的聚氨酯硬泡, 降低泡沫固相导热系数和辐射导热系数, 当MFT成核剂添加3份时, 泡沫孔径可降低三分之一, 导热系数下降5.5%, 与LBA发泡体系保温效果相当。

关键词

聚氨酯泡沫, 成核剂, 泡孔, 导热系数

Effect of MFT Nucleating Agent on Cell Structure and Physical Properties of Polyurethane Rigid Foam Cells

Bin Li

Midea Kitchen and Bathroom Appliance Manufacturing Co., Ltd., Wuhu Anhui

Received: Dec. 5th, 2022; accepted: Jan. 7th, 2023; published: Jan. 13th, 2023

Abstract

By adding MFT nucleating agent, polyurethane rigid foam with uniform and fine pores was prepared, and the thermal conductivity and radiative thermal conductivity of the foam were reduced. When 3 parts of MFT nucleating agent were added, the pore size of the foam was reduced by one-third and the thermal conductivity decreased by 5.5%, which was equivalent to the thermal insulation effect of LBA foaming system.

Keywords

Polyurethane Foam, Nucleating Agent, Cell, Thermal Conductivity

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

导热系数是衡量聚氨酯硬泡保温性能的重要指标,直接影响冰箱、热水器等产品的保温性能和能耗。聚氨酯硬泡热传导 λ_{foam} 主要通过气相导热 λ_g 、固相导热 λ_s 和辐射导热 λ_r 三部分组成,气相导热系数主要由发泡剂等气体的气相导热率决定,约占总体导热的 50% 左右,气相导热系数与泡孔内发泡剂等气体气相导热系数成正比,固体导热系数主要由聚氨酯本身骨架结构性质和泡沫密度决定,约占总体导热的 30%,固体导热系数与泡沫密度成正比,辐射导热主要由聚氨酯泡沫密度和泡沫孔径决定,约占总量的 20%,辐射导热系数与泡沫密度成反比,与泡沫孔径大小成正比。即同性质聚氨酯泡沫情况下,发泡剂等泡孔内气体的气相导热系数越低,泡沫孔径越细腻均匀、闭孔率越高,则泡沫导热系数 λ_{foam} 越小,泡沫密度在 35 kg/m^3 左右,泡沫固相导热系数和辐射导热系数($\lambda_s + \lambda_r$)的贡献总值相对较低[1]-[13]。

$$\lambda_{\text{foam}} = \lambda_g + \lambda_s + \lambda_r + \lambda_c$$

气体
树脂
辐射
对流

$$\lambda_s = \frac{\lambda_p}{\rho_p} \rho \quad \lambda_r = \frac{aS_z}{\rho} \quad \text{孔径小于2mm不考虑}$$

λ_p : 固体热传导率

ρ_p : 固体密度

ρ : 泡沫密度

a : 常数

S_z : 泡沫孔径尺寸

随着环保法规要求的日趋严格,以及家电能效标准的日益提高,现有发泡技术主要解决方案有降低泡孔内气体导热系数或降低泡沫孔径。目前大部分采用气相导热系数低且环保的第四代发泡剂 Solstice TM LBA (HFO-1233zd) [14]-[20]来解决,但是单价昂贵且垄断。

MFT 成核剂为全氟烯烃类,含有成核点氟元素,其作为含氟聚合物分散体的前体,形成聚合物核作为成核位点,聚合反应生成的聚氨酯泡沫骨架结构均匀细腻。本文通过添加 MFT 成核剂,以调节聚氨酯硬泡泡沫结构和孔径分布的方法,减少聚氨酯泡沫固相和辐射导热系数,从而实现降低整体泡沫导热系数,达到提升泡沫保温效果的目的。

2. 实验部分

2.1. 主要原料和设备

MFT 成核剂,巴斯夫;异氰酸酯(黑料),巴斯夫;组合聚醚(白料),自配。

XMGM300 硬泡模具,上海宝科仪器设备有限公司;EN630 搅拌机,上海现代环境工程技术股份有限公司;EKO HC-074 热导率仪器,北京五洲东方科技发展有限公司;TM3030 扫描电镜,上海科学仪器有限公司;ULTRAPYC1200e 密度分析仪,安东帕(上海)商贸有限公司;高压发泡机,蓬莱强兴聚氨酯机业有限公司。

2.2. 聚氨酯泡沫制备

2.2.1. 手工发泡

手工发泡样品制作: 将配制好的白料与黑料按照设定发泡料比(黑料/白料 = 1.2), 控制料温(黑料 20℃, 白料 20℃), 在搅拌器下以 4500 rpm 的转速均匀搅拌 5 秒, 倒入硬泡模具中发泡固化 5 min, 脱模取出泡沫在常温下放置熟化 24 h, 切成相应的标准泡沫样块, 测试泡沫导热系数等物理性能。

2.2.2. 高压发泡

高压发泡样品制作: 将设定好的配方配置好的白料, 经抽料泵加入高压发泡机料罐中, 设定发泡参数料比黑料/白料 = 1.2、黑白料压力 130/130 bar、黑白料温 18℃~22℃, 流量在 400 g/s, 注入硬泡模具中, 熟化 5 min, 脱模取出泡沫在常温下放置熟化 24 h, 切成相应的标准泡沫样块, 测试泡沫导热系数等物理性能。

3. 结果与讨论

3.1. MFT 成核剂对泡沫孔径的影响

配制不同份数 MFT 成核剂的白料, 按 1.2 制备聚氨酯硬泡泡沫, 测试泡沫 SEM 见图 1:

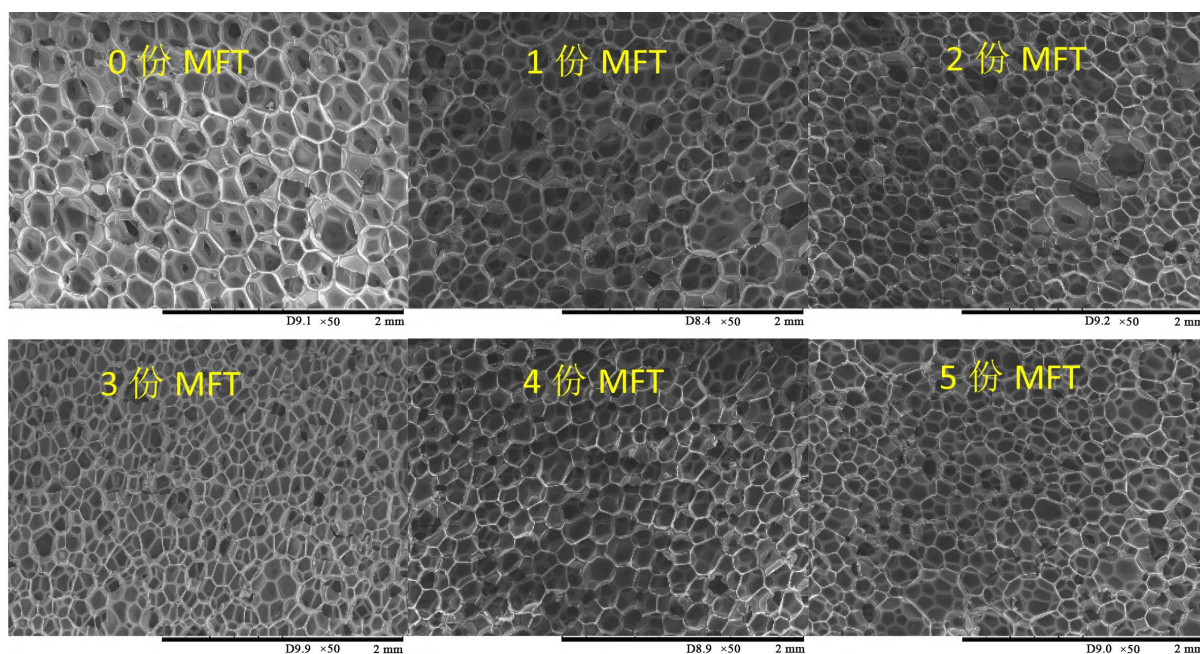


Figure 1. SEM images of foams with different MFT nucleating agent fractions

图 1. 不同 MFT 成核剂份数泡沫 SEM 图

由图 1 可知, 添加多氟烯烃 MFT 成核剂后能起到很好乳化成核效果, 为聚氨酯发泡提供成核位点, 从而形成更多细腻的泡沫孔, 当 MFT 份数达到 3~4 份时, 泡沫孔径细腻度和均匀度均达到最优, 随着进一步增加 MFT 成核剂的份数, 泡沫并泡大气泡增多, 泡沫孔径分布反而出现大小不均匀的现象, 可能原因是因为过量的 MFT 成核剂容易聚集反而产生负面效果。

3.2. MFT 成核剂对泡沫物理性能的影响

MFT 成核剂的添加对聚氨酯泡沫物理性能的影响见下表 1。

Table 1. Effect of MFT nucleating agent fraction on foam physical properties**表 1.** MFT 成核剂份数对泡沫物理性能的影响

MFT 份数	密度 kg/m ³	压缩强度 kPa	导热系数 mW/m·K	泡孔大小 um	闭孔率 %
0	32.3	143	19.9	270	90.2
1	32.6	146	19.4	230	91.5
2	32.8	147	19.0	200	92.3
3	32.9	150	18.8	180	93.1
4	32.9	151	18.8	180	93.3
5	32.9	148	18.9	190	92.8

MFT 成核剂份数与泡沫孔径大小和导热系数曲线图见下图 2:

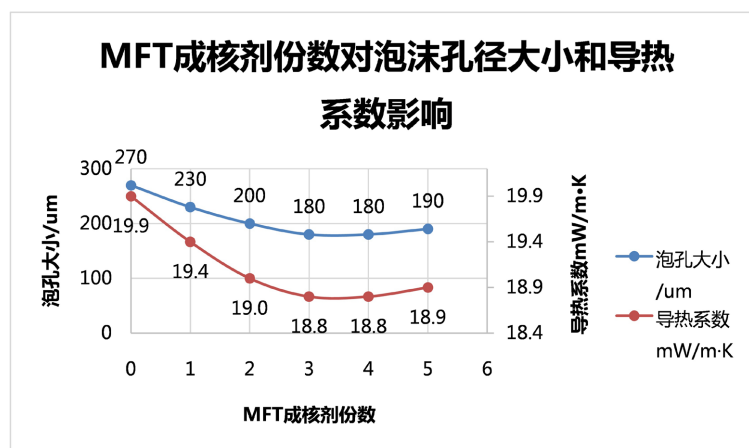


Figure 2. Effect of MFT nucleating agent fraction on foam cell size and thermal conductivity

图 2. MFT 成核剂份数对泡沫孔径大小和导热系数影响

由以上图表可知, MFT 成核剂的添加, 由于成核剂的成核效果让泡沫孔径迅速变小, 泡沫密度和压缩强度均成上升趋势, 泡沫闭孔率也提高, 由于孔径的变小, 闭孔率的提升, 泡沫的固相导热系数和辐射导热系数均降低, 而气相导热系数保持不变, 因此整体泡沫导热系数降低, 当 MFT 成核剂在 3 份时, 各项物理性能基本达到最佳, 泡沫孔径可降低三分之一, 导热系数下降 5.5%, 泡沫导热系数的下降将直接提升泡沫的保温性能。随着 MFT 成核剂持续增加到 5 份后, 泡沫各项物理性能开始出现下降, 可能 MFT 成核剂浓度高了反而起到聚集增塑效应。

3.3. 高压发泡试验

按 1.2.2 高压发泡方法, 选用 MFT 体系在 3 份时(14 份环戊烷、3 份 MFT)配置好白料, 进行上机高压发泡试验验证, 同时对比了 LBA 体系(12 份环戊烷, 7 份 LBA)高压发泡试验, 验证结果如下表 2。

见上图 3, 对比 MFT 配方体系与 LBA 配方体系, MFT 体系泡沫孔径明显较 LBA 体系要均匀细腻, 闭孔率也高, 说明 MFT 起到了较好的成核效果, 可降低泡沫的固体导热系数和辐射导热系数, 而 LBA 体系的泡沫孔径虽然没有 MFT 体系更好的泡孔结构, 但 LBA 体系的气相导热系数要低, 可以弥补固相系数和辐射导热系数, 综合情况下, 两者的最终泡沫导热系数基本相当。

Table 2. High pressure foaming parameters and physical properties of foam
表 2. 高压发泡参数及泡沫物理性能

	MFT 体系	LBA 体系
料温 $^{\circ}\text{C}$	18~20	18~20
料比 ISO/POL	1.2	1.2
压力 bar	130	130
流量 g/s	400	400
模具温度 $^{\circ}\text{C}$	40	40
熟化时间 min	5	5
凝胶时间 s	40	40
模塑密度 kg/m^3	32.47	32.31
导热系数(10°C) $\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$	18.34	18.32
压缩强度 kPa (垂直方向)	165	167
尺寸稳定性% (-30°C 、48 h)	0.26	0.22
泡孔大小 μm	140	180
闭孔率%	95.3	93.7

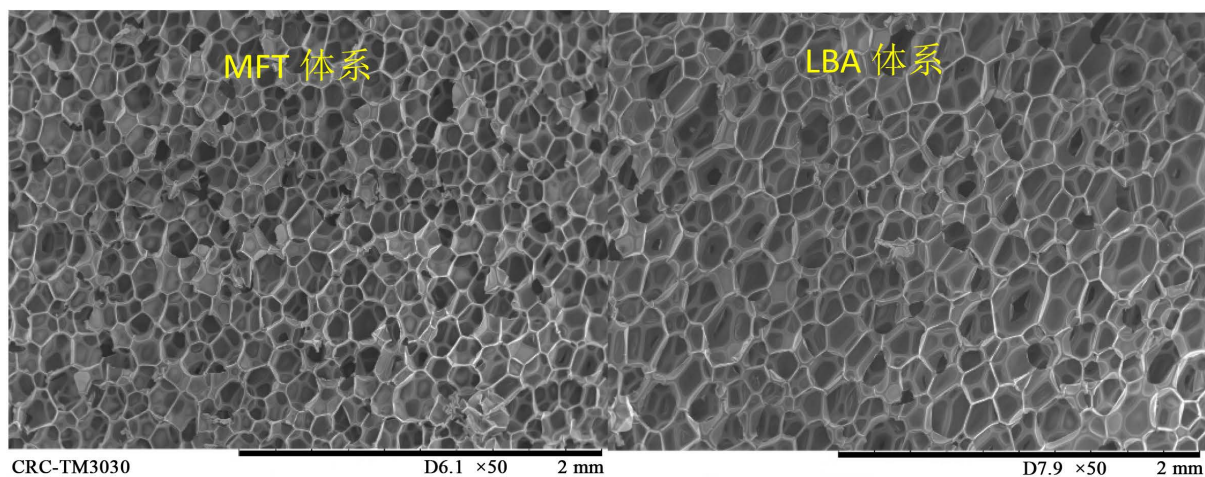


Figure 3. SEM images of foam of MFT and LBA systems

图 3. MFT 体系与 LBA 体系的泡沫 SEM 图

4. 结论

通过 MFT 成核剂的添加, 调节聚氨酯硬泡的泡孔结构和孔径大小, 降低聚氨酯泡沫的固相导热系数和辐射导热系数, 达到降低整体泡沫导热系数的目的, 从而提升泡沫的保温性能。通过高压发泡对比验证, MFT 成核剂的添加可以达到第四代发泡剂 LBA 体系同等保温性能水平。

参考文献

- [1] 米欣, 张杰, 田新宝, 等. 3M 添加剂在聚氨酯发泡上的应用研究[J]. 家电科技, 2014(2): 56-57.

- [2] 李锋华, 蒋兴华. 聚合物基泡体复合材料的传热性能及机理[J]. 合成材料老化与应用, 2002(4): 30-34.
- [3] Zhang, H., Fang, W.Z., Li, Y.M., *et al.* (2017) Experimental Study of the Thermal Conductivity of Polyurethane Foams. *Applied Thermal Engineering*, **115**, 528-538. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.12.057>
- [4] Hee, K.S., Lim, H., Chul, S.J., *et al.* (2008) Effect of Blowing Agent Type in Rigid Polyurethane Foam. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, **45**, 323-327. <https://doi.org/10.1080/10601320701864260>
- [5] Pietrak, K. and Wiśniewski, T.S. (2015) A Review of Models for Effective Thermal Conductivity of Composite Materials. *Journal of Power Technologies*, **95**, 14-24.
- [6] Antunes, M., Velasco, J.I., Solórzano, E., *et al.* (2010) Heat Transfer in Polyolefin Foams. In: *Heat Transfer in Multi-Phase Materials*, Springer, Berlin, 131-161. https://doi.org/10.1007/8611_2010_44
- [7] Jarfelt, U. and Ramnäs, O. (2006) Thermal Conductivity of Polyurethane Foam-Best Performance. In: *10th International Symposium on District Heating and Cooling*, Chalmers University of Technology, Goteborg, 12.
- [8] Wu, J.W., Sung, W.F. and Chu, H.S. (1999) Thermal Conductivity of Polyurethane Foams. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **42**, 2211-2217. [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(98\)00315-9](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(98)00315-9)
- [9] Choi, S.W., Jung, J.M., Yoo, H.M., *et al.* (2018) Analysis of Thermal Properties and Heat Transfer Mechanisms for Polyurethane Foams Blown with Water. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **132**, 1253-1262. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-6990-8>
- [10] Song, H.Y., Cheng, X.X. and Chu, L. (2014) Effect of Density and Ambient Temperature on Coefficient of Thermal Conductivity of Heat-Insulated EPS and PU Materials for Food Packaging. *Applied Mechanics and Materials*, **469**, 152-155. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.469.152>
- [11] Harikrishnan, G. and Khakhar, D.V. (2007) Effect of Monomer Temperature on Foaming and Properties of Flexible Polyurethane Foams. *Journal of Applied Polymer Science*, **105**, 3439-3443. <https://doi.org/10.1002/app.26391>
- [12] Chen, Y., Das, R. and Battley, M. (2015) Effects of Cell Size and Cell Wall Thickness Variations on the Stiffness of Closed-Cell Foams. *International Journal of Solids and Structures*, **52**, 150-164. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2014.09.022>
- [13] Tseng, C., Yamaguchi, M. and Ohmori, T. (1997) Thermal Conductivity of Polyurethane Foams from Room Temperature to 20 K. *Cryogenics*, **37**, 305-312. [https://doi.org/10.1016/S0011-2275\(97\)00023-4](https://doi.org/10.1016/S0011-2275(97)00023-4)
- [14] 杨加栋, 张晓灵, 吴文通, 等. 零 ODP 值发泡剂对硬质聚氨酯泡沫的泡孔结构和导热系数的影响[J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(1): 9-13.
- [15] 郑冬芳, 吴克安, 钱跃言, 等. 《蒙特利尔议定书》HFCs 修正提案浅析[J]. 浙江化工, 2016(1): 1-5.
- [16] 李彬, 汤春花. 第四代发泡剂 LBA 泡沫老化趋势探讨[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(1): 15-19. <https://doi.org/10.12677/HJCET.2019.91003>
- [17] Reichenauer, G., Heinemann, U. and Ebert, H.P. (2007) Relationship between Pore Size and the Gas Pressure Dependence of the Gaseous Thermal Conductivity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **300**, 204-210. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.01.020>
- [18] 潘榕伟, 秦桑路, 林云. 新一代高效节能环保家电发泡剂技术的开发与应用[J]. 电器, 2012(z1): 83-86.
- [19] 王耀, 尹良敏. 新型发泡剂 LBA 在冰箱发泡应用中的研究[J]. 广州化工, 2015, 43(23): 134-136.
- [20] 魏路, 信延奎, 于楠, 等. 电热水器用 LBA 型硬泡组合聚醚的研究[J]. 聚氨酯工业, 2017, 32(5): 52-55.