聚氨酯泡沫
在电冰箱中的应用

内容提要

- 陶氏化学公司简介
- 陶氏化学聚氨酯业务简介
- 聚氨酯原材料及发泡化学
- 冰箱聚氨酯发泡技术
- 冰箱发泡的常见缺陷及故障排除
- 陶氏化学宁波聚氨酯研发中心简介

陶氏化学公司简介

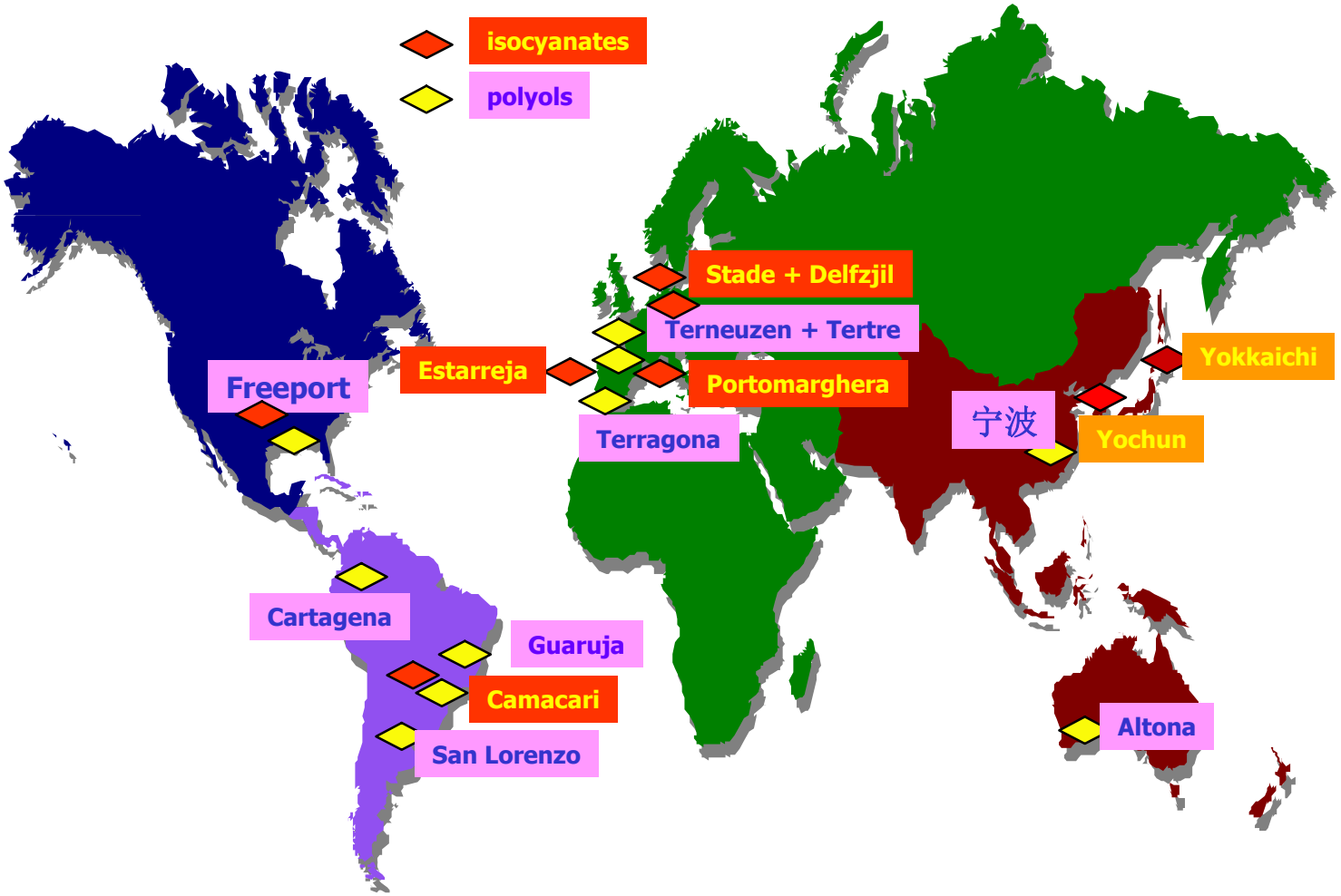
- 高科技公司，2004年全球销售额超过402亿美元
- 1897年由Herbert H. Dow创立于Michigan州 Midland市
- 在全球37个国家的165个工厂生产超过3,300多种产品
- 全球员工人数约43,000人

陶氏化学公司在全球的区域总部

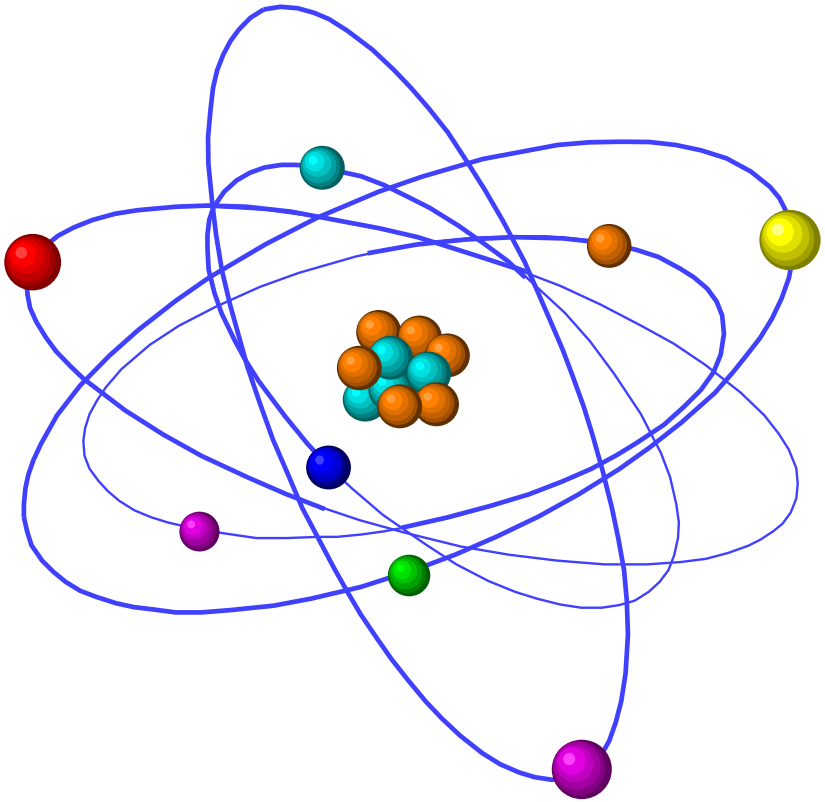
陶氏化学聚氨酯业务简介

- 全球最大的多元醇和环氧丙烷生产商
- 世界上主要的异氰酸酯生产商
- 2004年聚氨酯业务销售额超过30亿美元
- 员工约2500人
- 在全球拥有26个制造工厂（包括研发中心）及26个组合料工厂（含服务中心）
  - 中国的宁波工厂和广州组合料工厂

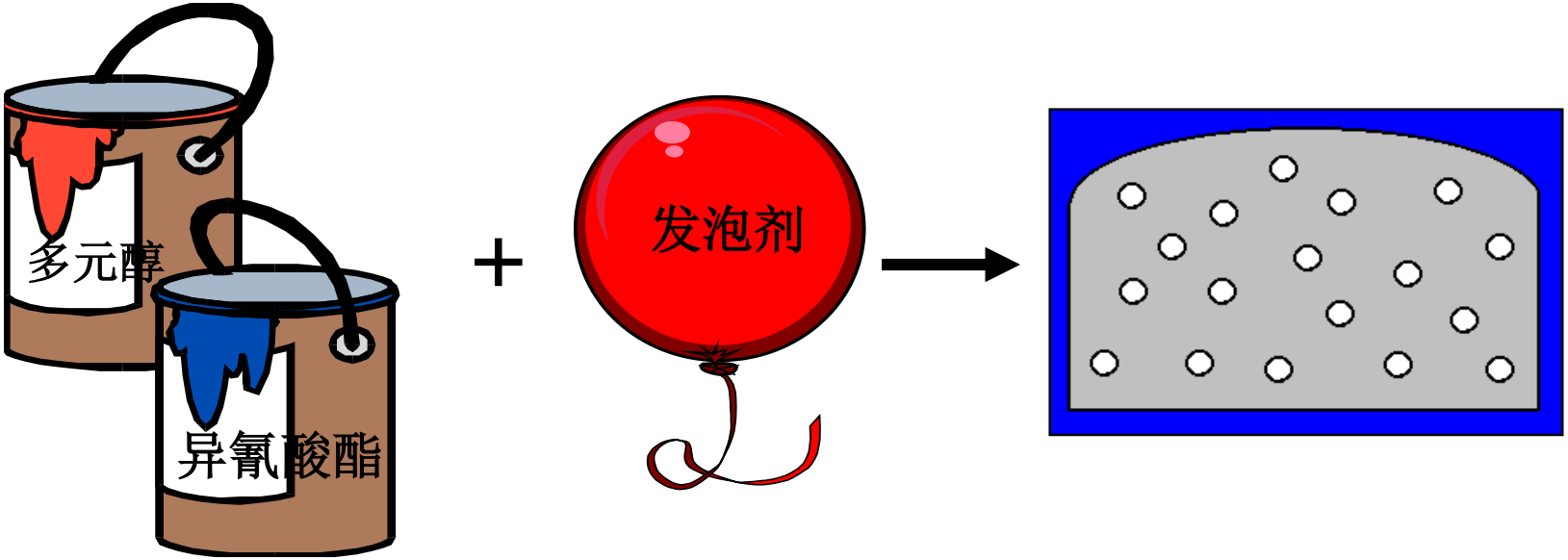
陶氏化学主要聚氨酯生产厂



聚氨酯基本化学



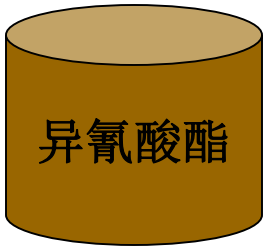
聚氨酯泡沫



2种液体组份
多元醇和异氰酸酯

+ 发泡剂 → 聚氨酯泡沫

反应时间

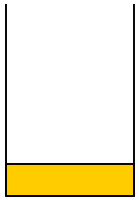


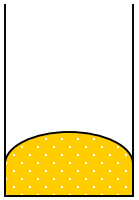
异氰酸酯与水
反应生成CO_2 +放热

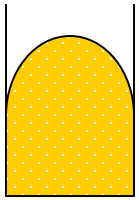
异氰酸酯 + 多元醇
反应, +放热

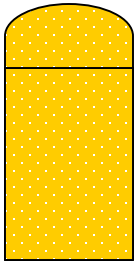
发泡剂气化,
泡沫膨胀,
聚合物形成

PU泡沫,
闭孔









液体状态

气体生成,
颜色变化

膨胀,
泡沫上升

稳定,
上升终止

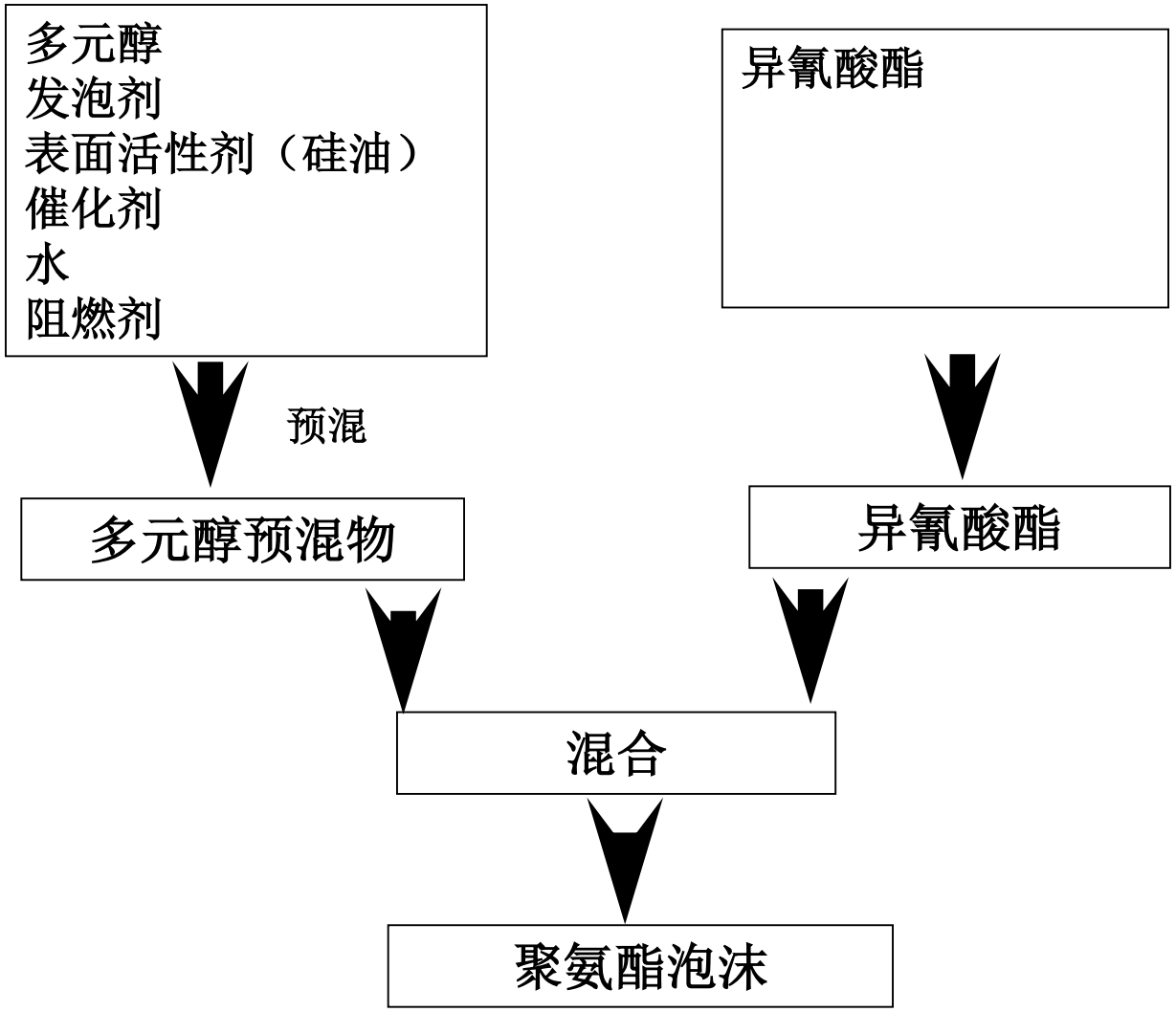
时间: 0

乳白

拉丝

不粘手

如何制造聚氨酯泡沫？



组合聚醚多元醇

- 单体聚醚和助剂的混合物

如:

多元醇1 多元醇2 多元醇3, …..	多元醇
水 催化剂1 催化剂2, ….. 硅油 稳定剂 …..	助剂

聚氨酯反应

异氰酸酯 + 多元醇 ⟶ 氨酯

异氰酸酯 + 水 ⟶ 胺 + CO_2

异氰酸酯 + 胺 ⟶ 脲

异氰酸酯 + 异氰酸酯 ⟶ 异氰酸酯三聚体

+ 各种副反应

所有反应都是放热的，每一反应可以选择性催化。

聚合反应

$$R\text{-}N{=}C{=}O + R'\text{-}OH \longrightarrow R\text{-}\underset{\underset{H}{|}}{N}\text{-}\underset{\underset{O}{||}}{C}\text{-}O\text{-}R'$$

异氰酸酯　　多元醇

聚氨酯

+

热

（升温至120-160 ºC）

发泡 ‘反应’（物理发泡）

液　体 + 热量 ⟶ 蒸气

如： **HCFC-141b**
HFC-245fa
戊烷

发泡反应（化学发泡）：

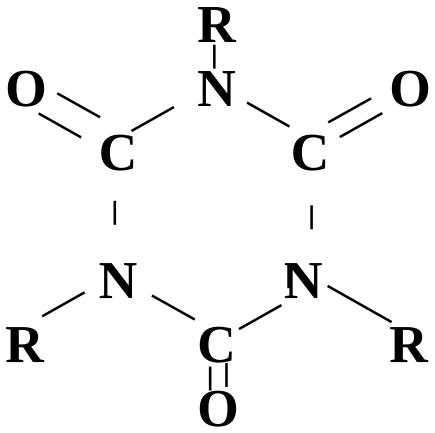
$$R\text{-}N{=}C{=}O \quad + \quad H_2O \longrightarrow R\text{-}\underset{H}{N}\text{-}\underset{O}{C}\text{-}\underset{H}{N}\text{-}R \; + \; CO_2$$

异氰酸酯　　水　　脲　　二氧化碳

聚合反应 （三聚）
（在高指数下）

3 R-N=C=O

异氰酸酯



异氰酸酯环
高热稳定性

聚氨酯原材料

- 异氰酸酯
- 多元醇
  - 多元醇混合物
  - 助剂（硅油，催化剂等）
- 发泡剂
  - 化学发泡剂：水
    - CO_2 (由异氰酸酯与水反应生成)
  - 物理发泡剂

异氰酸酯

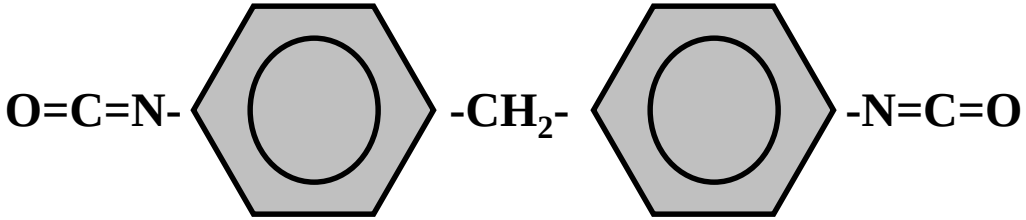
- 含有如下反应基团的物质

-N=C=O

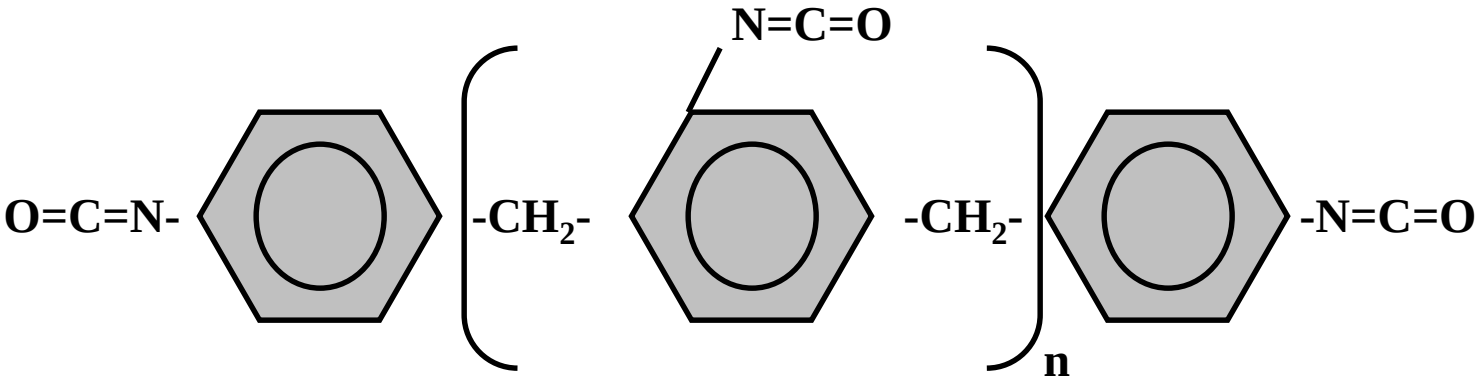
  - 甲苯二异氰酸酯 (TDI)
  - 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)
  - *聚合MDI* ⇨ *硬质泡沫*

纯MDI和聚合MDI

纯MDI: *官能度 = 2*



聚合MDI: *官能度 = 2.7*



聚合MDI储存条件

- 在15 - 35°C下可稳定存放六个月
  - 在低于15°C可能发生结晶（二聚体）而导致机器的过滤器和泵堵塞
    - 结晶物在加热至70°C以上可以熔解
  - 在高于35°C产生聚合反应，改变物理/化学性能,并释放气体
    - 这种反应是不可逆的
- 对湿汽敏感，与水和空气中的湿汽反应
  - 密闭容器储存，氮封

多元醇

- 含有以下反应基团的物质

-OH

- 多元醇
  - 聚醚型, 聚酯型, 芳香族, 脂肪族
  - 胺类
- 单体聚醚多元醇和 组合聚醚多元醇

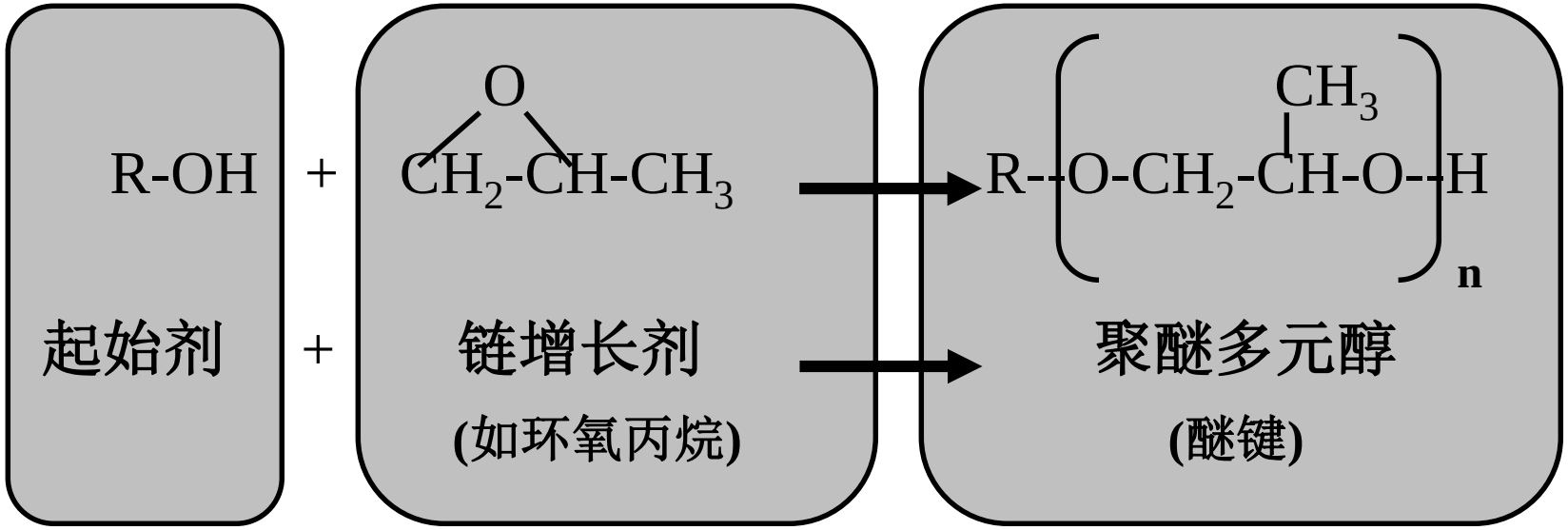
单体聚醚多元醇

	弹性体	软质	硬质
官能度	2－3	2－3	4－8
交联程度	低	低	高
羟值 (mgKOH/g)	25－400	30－60	350－850
粘度 (CPS@25℃)	40－1500	400－800	3000-20000

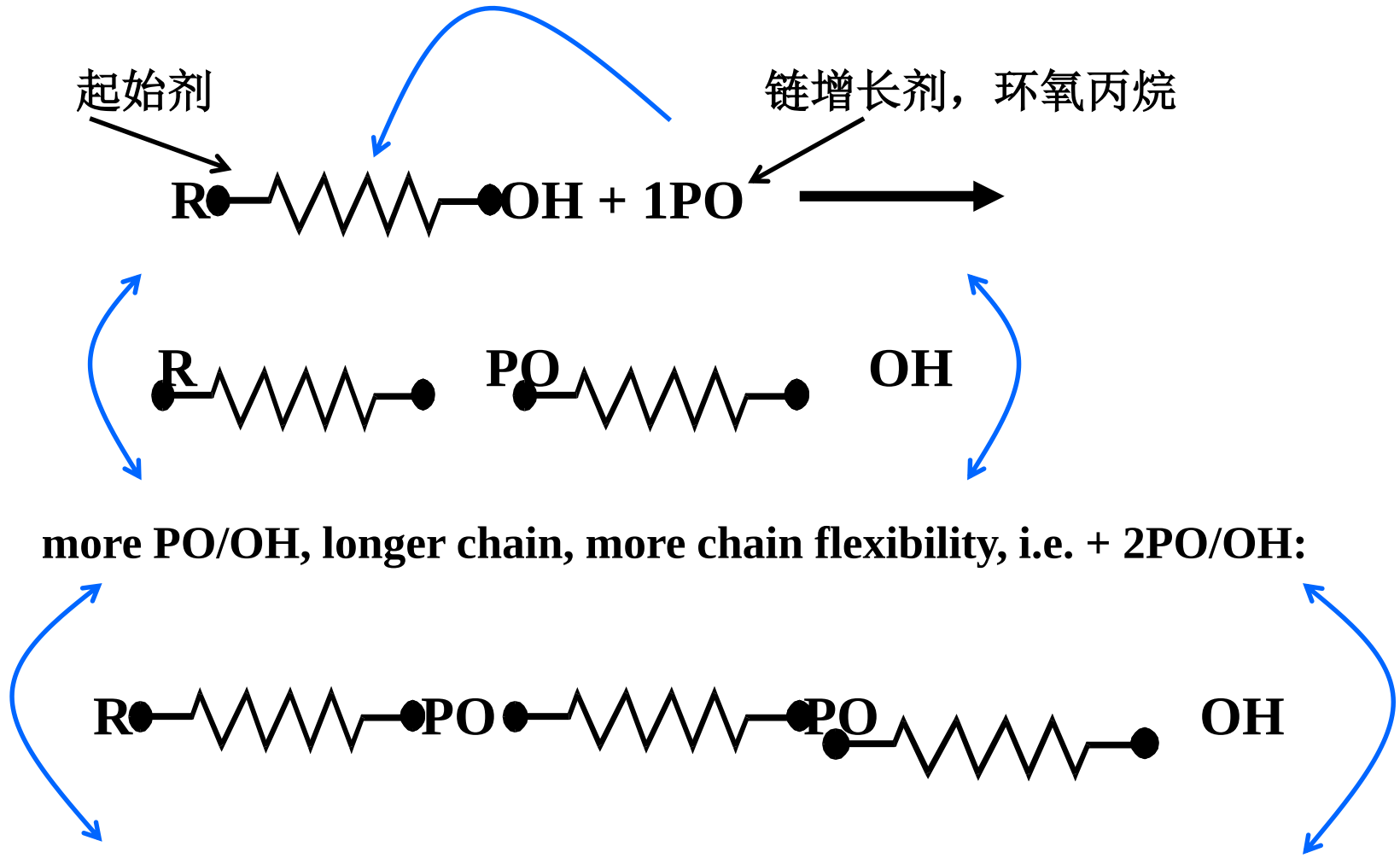
多元醇合成

起始剂 + 链增长剂 ⟶ 多元醇

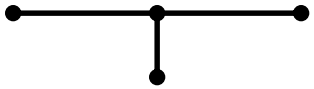
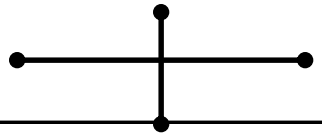
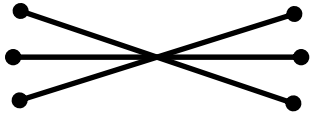
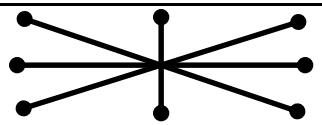
例:



多元醇合成举例


起始剂
链增长剂，环氧丙烷
R
OH + 1PO
R
PO
OH
more PO/OH, longer chain, more chain flexibility, i.e. + 2PO/OH:
R
PO
PO
OH

多元醇起始剂

起始剂	官能度		结构
乙二醇	2	二醇	
丙三醇	3	三醇	
乙二胺	4	四醇	
山梨醇	6	六醇	
蔗糖	8	八醇	

多元醇储存条件

- *组合聚醚多元醇*在 10 - 35° C下可稳定储存6个月
  - 低于10° C时粘度高，并可能导致配方中各组份分层而改变性能
    - 可在50° C以上重新混合后重新使用
  - 在高温（长时间>35° C） 可能造成某些催化剂失效而导致反应活性降低
- 单体聚醚多元醇可稳定储存2年以上

助剂

- 催化剂
  - 胺类和金属盐类: 反应控制和平衡
- 表面活性剂
  - 主要为硅油类
    - 改善多元醇与异氰酸酯的混合效果
    - 控制泡孔尺寸
    - 控制泡沫流动和密度分布

水的重要性

- 与异氰酸酯反应产生 CO_2 (发泡反应)
- 改善泡沫流动性
- 增加泡沫交联程度 （泡沫强度）
- 水-异氰酸酯反应是高放热性的 （脱模问题）
- 由于脲的生成使泡沫发脆（影响与面材的粘接）

发泡剂

已较少使用

- CFC, Chloro-Fluoro-Carbons
  - ODP=1 (CFC 11), GWP=1 (CFC 12)
- HCFC, Hydro- Chloro-Fluoro-Carbons
  - 较低ODP和GWP (141b, 22, 124,…)
- HFC, Hydro-Fluoro-Carbons
  - ODP=0, 高GWP(134a, 245fa,…)
- HC, 碳氢化合物
  - ODP=0, GWP很低但可燃! (环戊烷等,…)

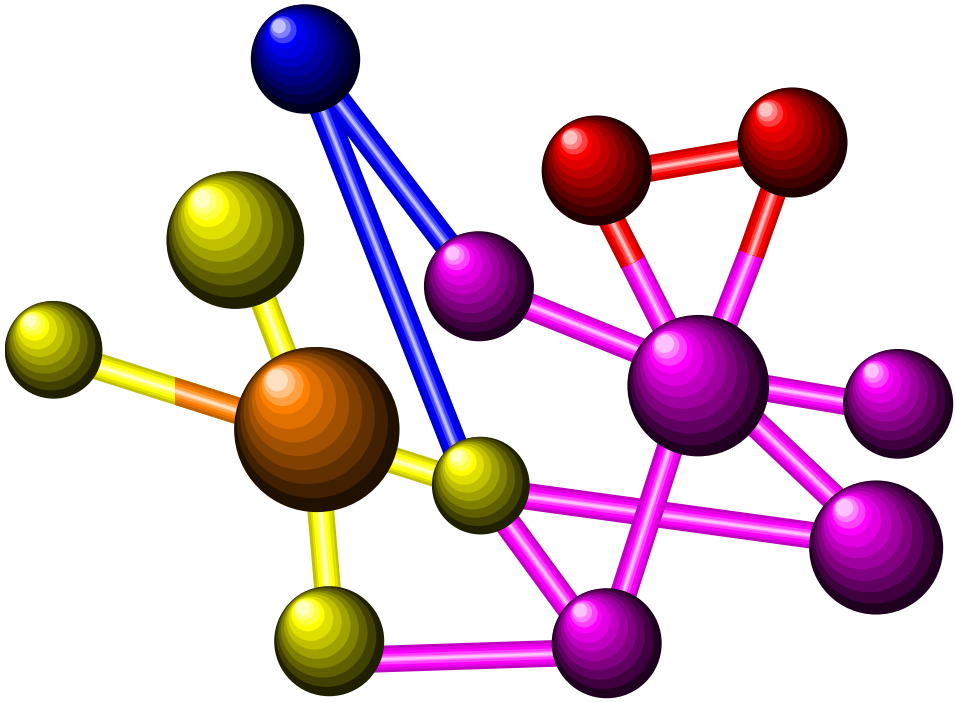
冰箱泡沫用发泡剂

- 欧洲，亚太地区和拉丁美洲
  - 碳氢发泡
    - 环戊烷
    - 碳氢混合发泡
      - 环/异戊烷 (70/30) ⟶ 比纯环戊烷省料3~5%
      - 环戊烷/丁烷 (80/20) ⟶ 比纯环戊烷省料8~10%
- 美国
  - **HFC 134a**
  - **HFC 245fa**（目前美国海尔采用**HFC 245fa**发泡）

碳氢发泡剂

Substance	沸点 (°C)	气体K值 25°C (mW/mK)	气体压力 20°C (bars)
环戊烷 = C_5H_{10}	49	12.4	0.34
异戊烷 = C_5H_{12}	28	13.6	0.80
正戊烷 = C_5H_{12}	36	14.5	0.65
异丁烷 = C_4H_{10}	-11	15.9	2.94
正丁烷 = C_4H_{10}	-1	15.3	2.08
(CFC-11 = CCl_3F	*24*	*6.9*	*0.8)*

聚氨酯泡沫加工



主要的泡沫性能

- 发泡反应性
- 自由发泡密度 – FRD（Free Rise Density）
- 流动性
  - 泡沫填充空洞的能力
- 固化时间
  - 脱模性能好->固化时间短->生产效率高

发泡反应性

- 乳白时间 Cream time
  - 从混料开始至出现发泡的时间：这时发泡料颜色变浅并开始上升（发泡）
- 凝胶化时间(拉丝时间) Gel time
  - 聚合物形成（粘度极高），此时当用棒状物插入，拔出时会有纤维拉出
- 不粘手时间 Tack free time
  - 泡沫上升完成, 表面失去粘性

自由发泡密度 Free Rise Density

- 自由发泡密度取决于:
  - 配方中的含水量 (CO_2) 和发泡剂含量
  - 多元醇本性， 环境温度T和大气压力P
- 自由发泡密度与发泡反应性是发泡工艺中重要的控制参数
  - 因配方而异
  - 环戊烷发泡系统通常为 23~26 kg/m^3

配方

- 以组合聚醚为100，例如:

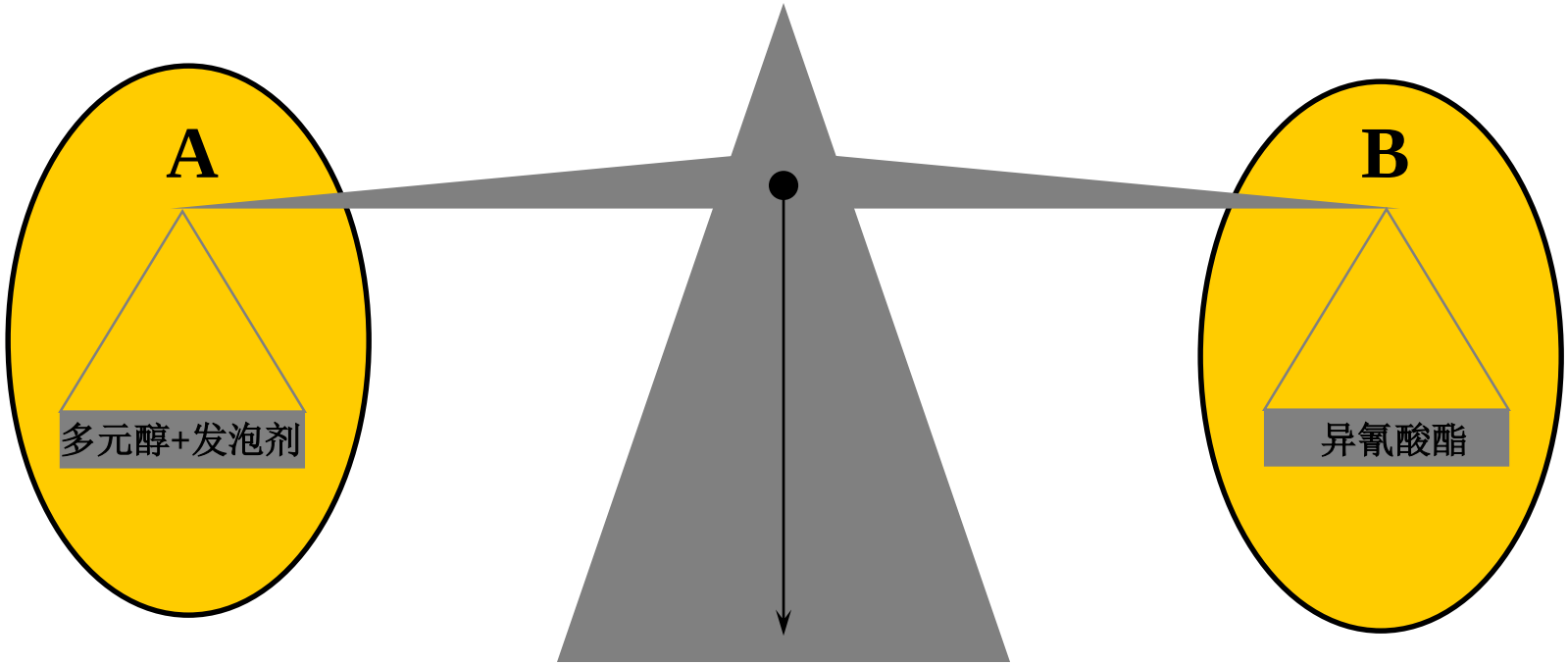
DSD 360.01多元醇	100份
环戊烷	13份
PAPI* 27异氰酸酯	133份

表示:

- 对于每100克DSD 360.01多元醇，我们需要混合13克环戊烷组成多元醇/发泡剂预混物 （A组份）
- 113克的多元醇预混物将与133克PAPI*27异氰酸酯（B组份）混合进行聚氨酯发泡反应
- 相对用量是基于多元醇和异氰酸酯的特性
  - 多元醇的羟值和含水量
  - 异氰酸酯的NCO%

ISO/POL比例（黑白料比）

- 因配方而异



ISO/POL比例的重要性

- 确保反应完全
  - 多元醇的每一个-OH基团与异氰酸酯的所有 -NCO基团反应
- +/- 2%的波动是可接受的
- 为确保反应完全通常使异氰酸酯适当过量
  - 一般过量10~15%（异氰酸酯指数110~115%）
  - 多余异氰酸酯会在三聚催化剂催化下进行三聚反应

比例不当之后果

- 异氰酸酯过量
  - 泡沫颜色发深，发硬，发脆 (影响粘接性!)
  - 自由密度变高, 流动性变差
  - 反应速度变慢
- 多元醇过量
  - 浅色软泡沫，在低温下可能收缩
  - 自由密度变小，反应速度加快
  - 可能造成溢料

泡沫流动性

- 泡沫填充空隙的能力
- 好的泡沫流动性有以下优点：
  - 在相同的泡沫注射量下可填充更多的空间（省料）
  - 泡沫的分布较好
  - 泡沫表皮较薄
- 流动性受模温影响极大
  - 冷模将严重影响泡沫的流动
    - 理想的模温为40~45°C，不宜低于35^{o}C及高于50^{o}C

泡沫固化

- 箱体的脱模时间取决于:
  - 泡沫熟化的快慢（熟化快，则脱模时间短）
  - 模具温度
  - 泡沫过填充量
- 脱模时间因以下原因延长:
  - 泡沫厚度增加（一般厚度增加1厘米脱模时间延长1分钟）
  - 复杂的箱体设计 (需更多泡沫，较高过填充量)
  - 模温太高(>50°C)或太低(<30°C)

模温对DSD360.01泡沫性能的影响

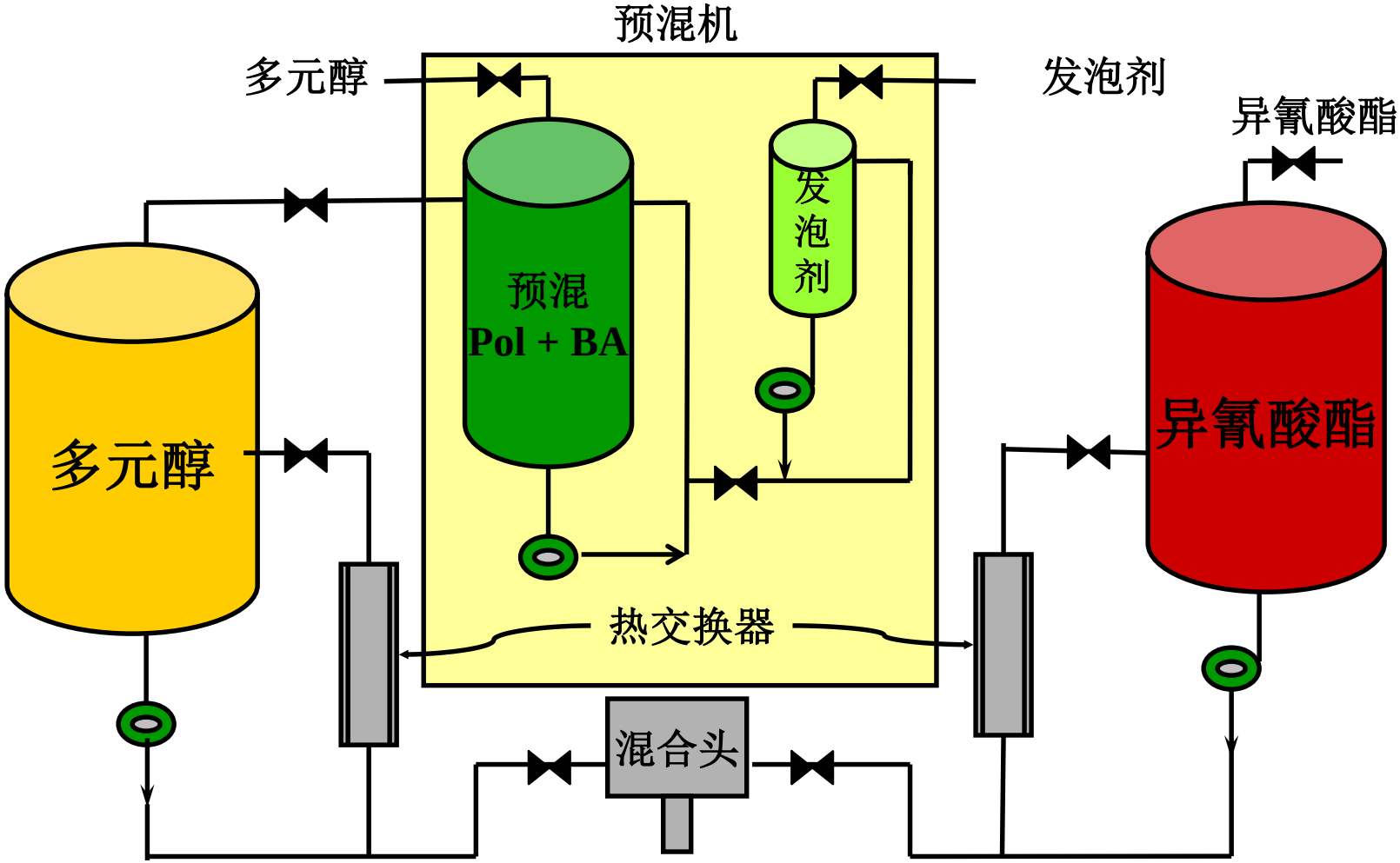
模温(°C)	30	40
恰填充量（克）	578	547
流动指数	1.358	1.285
15%过填充泡沫导热系数(15°C) mW/mK	19.865	19.798
15%过填充泡沫整体密度(kg/m³)	40.36	38.39
带皮泡沫压缩强度 (kPa)	164.1	161.2
推算至32 kg/m³密度时的压缩强度 (kPa)	111.0	118.1
芯密度 (kg/m³)	34.20	33.8
去皮泡沫压缩强度(kPa)	172.6	178.1
20%过填充，4分钟脱模的离模膨胀 (%)	5.64	4.62

聚氨酯泡沫制造

聚氨酯发泡机器

- 低压机
  - 成本低，但泡沫质量差
  - 通过高速剪切机械混合
  - 目前已基本不用于冰箱的发泡
- 高压机
  - 成本高，非常好的混合效果
  - 通过高压撞击混合 ->高质量泡沫
  - 所有冰箱厂商均采用高压发泡
  - 主要机械厂商：**Cannon**，**Hennecke**，**Krauss Maffei**等

高压发泡机流程图



冰箱隔热用聚氨酯泡沫技术

发泡剂现状

- 欧洲家电工业从1993年起选择碳氢发泡作为CFC的替代
- 在1993-2002年间， HCFC 141b在全球范围特别是在北美被广泛使用
- 目前，碳氢发泡剂在欧洲，拉丁美洲和亚太地区被广泛使用
- 中国目前主要用碳氢发泡技术（纯环戊烷和环/异戊烷混合发泡），部分厂商仍使用HCFC-141b
- 北美HFC 245fa和134a被作为HCFC 141b的替代品
  - 这些HFC类发泡剂不可燃，而且245fa提供比环戊烷较好的k值 （但成本很高：8-9 US$/kg）

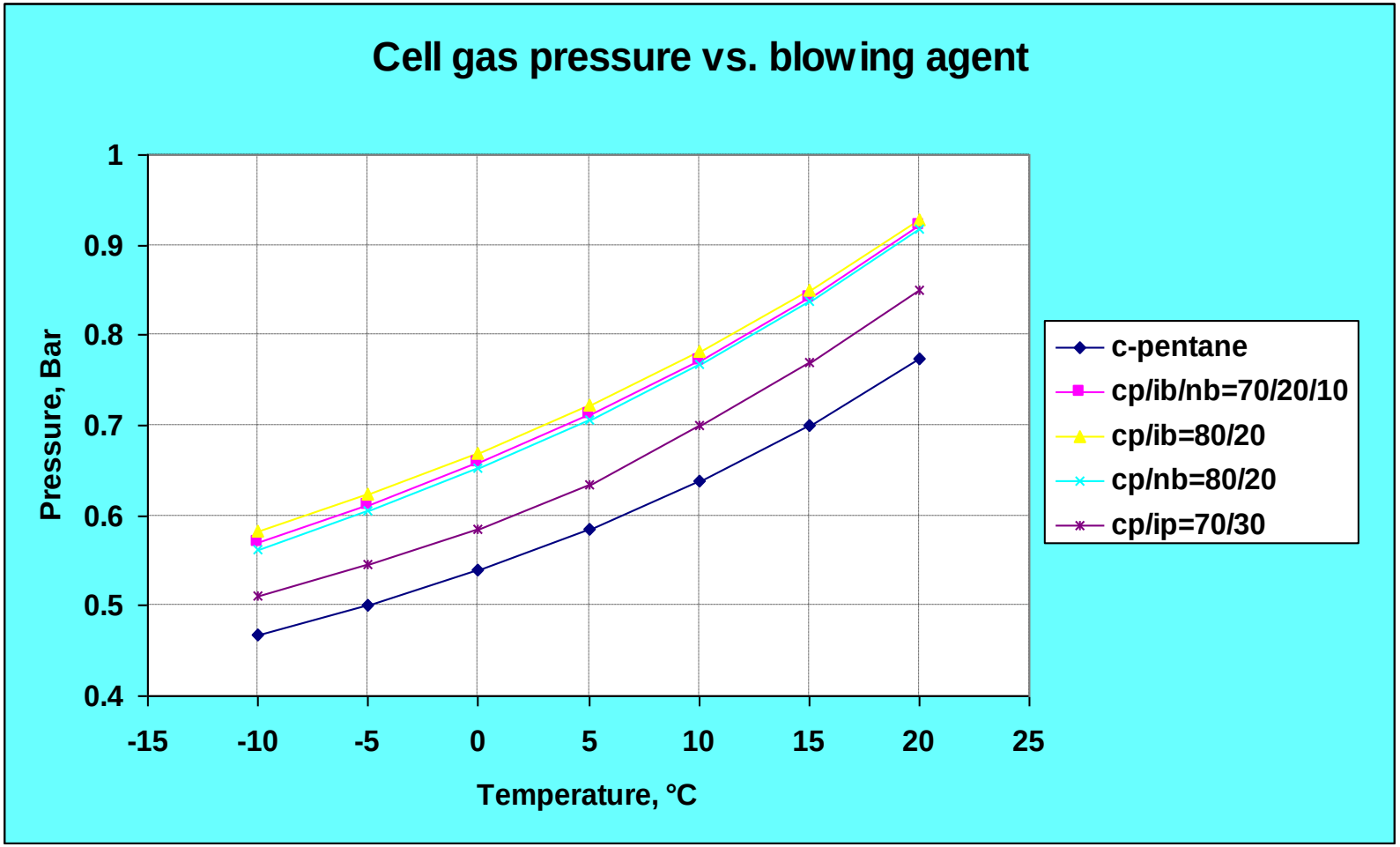
碳氢发泡剂特性

- 在所有的碳氢发泡剂中，环戊烷的气体k值最低
  - ... 但比CFC-11要差得多：12.4 vs. 6.9 mW/m.K！
- 环戊烷沸点为 49° C，因而蒸气压较低 （环戊烷：0.34 巴； CFC-11：0.8巴）

→发泡剂冷凝，低泡孔压力，发泡效率较低，泡沫机械性能和尺寸稳定性较差，流动性较差

与 CFC-11发泡相比：
泡沫k值高约15%，约 +2 mW/m.K
填充密度升高15%以上
总成本大幅升高 !!!

碳氢混合物对泡孔气体压力的影响



欧洲的发泡剂现状

- 环戊烷
- 环戊烷/异戊烷= 70/30
  - 密度比环戊烷系统降低约-5%，k值稍高 0.3~0.5mW/mK
  - 不需对预混和工艺进行改造
- 环戊烷/异丁烷 = 80/20
  - 密度比环戊烷系统降低约10%， k值基本相似
  - *需对预混设备进行改造，异丁烷是气体！*
- 目前三种技术基本平分秋色，但在欧洲趋势为混合发泡技术（降低成本考虑！）

发泡常见故障排除指南

- 泡沫空洞
- 与板材粘接性差（泡沫分层）
- 漏料
- 泡沫收缩
- 脱模膨胀

泡沫空洞

可能原因	解决办法
注入量太少	增加注射量
箱体排气不良	增加排气孔
箱体流道设计不良（阻挡物）	改善流道设计
发泡剂含量太少	增加发泡剂含量
模具温度太低，导致泡沫流动性变差	确保合适的模温（40~45°C）
原料混合不良	加强混合效果

发泡漏料

可能原因	解决办法
料温太低，初始粘度太低	确保合适的料温
箱体密封不良	改善箱体密封
注射量太高，过填充大	降低注射量（过填充量20%左右）
原料反应性太慢，物料初始粘度低	改善配方，加快反应性
模具温度太高，发泡时箱体内压高	确保合适的模温（40~45°C）

与板材粘接性差（分层）

可能原因	解决办法
外壳，内胆表面污染（油，湿气）	确保外壳，内胆表面清洁
箱体温度过低，模温过低	确保箱体温度/模温符合工艺要求
注射量太少	确保合适的过填充量
黑白料比例严重失调	确保黑白料比例在建议范围

泡沫收缩

可能原因	解决办法
黑白料比不对（多元醇过量）	调整黑白料比例
过填充量不够	确保一定的过填充量
发泡剂过量	降低发泡剂用量
黑白料混合不良	加强混合效果（提高注射压力）

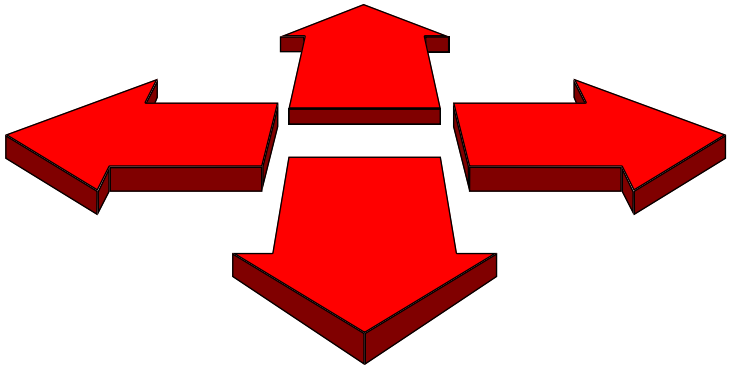
泡沫膨胀

可能原因	解决办法
脱模时间过短	延长脱模时间
注射量太高，过填充大	降低注射量（过填充量20%左右）
发泡剂比例过高	减少发泡剂用量
模具温度过低，泡沫熟化慢	确保合适的模温（40~45°C）
模具夹紧不实	调整模具

冰箱市场驱动力

节能
- 低泡沫k值
- 真空绝热板
- 高效压机

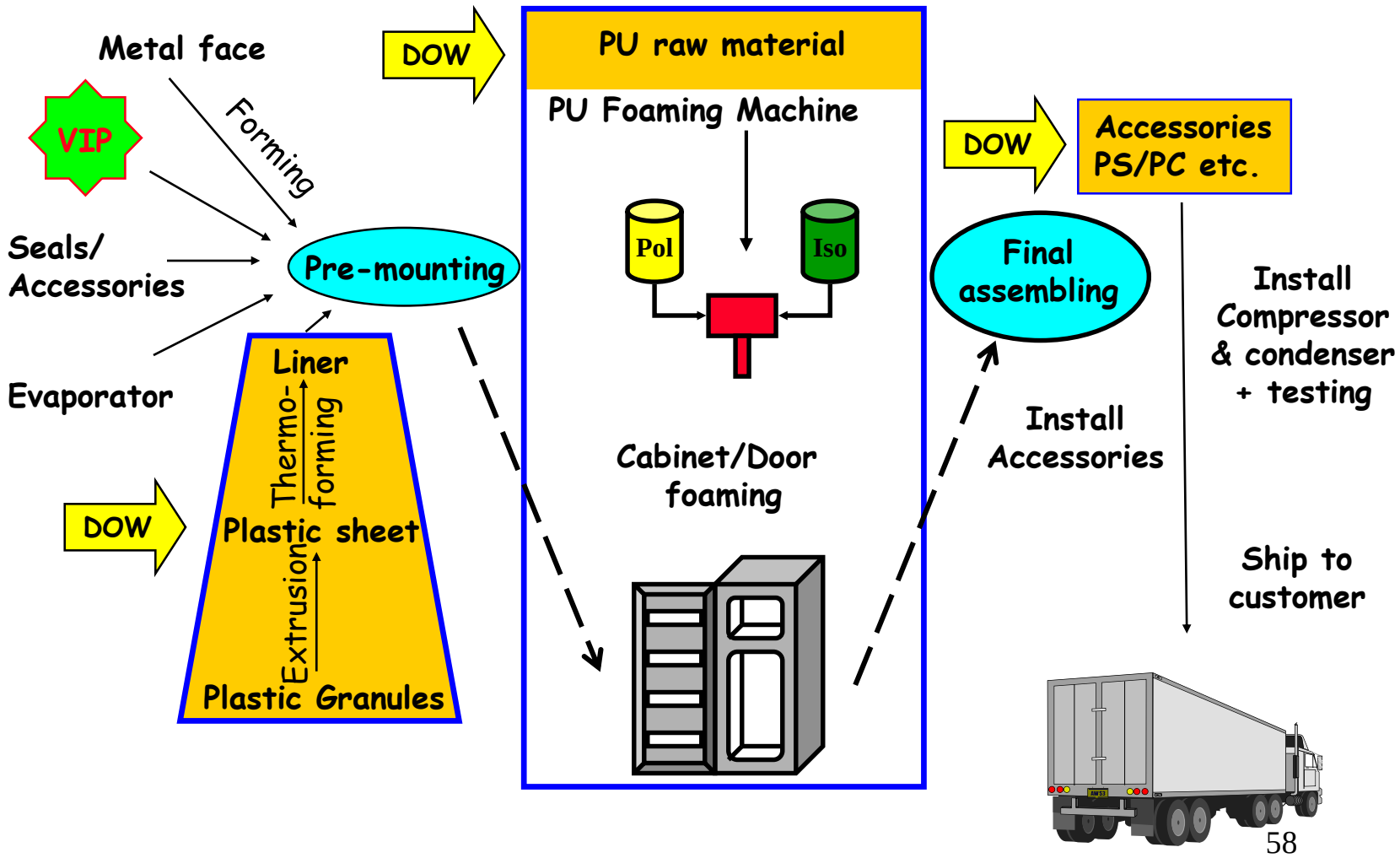
良好的操作性
- 气泡少，不良率低
- 流动性/填充性好



低成本
- 低密度
- 快速离模

新法规
- 回收
- CFC废止

冰箱的价值链


Metal face
VIP
Forming
Seals/
Accessories
Evaporator
DOW
Pre-mounting
Liner
Thermo-
forming
Plastic sheet
Extrusion
Plastic Granules
DOW
PU raw material
PU Foaming Machine
Pol
Iso
Cabinet/Door
foaming
DOW
Accessories
PS/PC etc.
Final
assembling
Install
Accessories
Install
Compressor
& condenser
+ testing
Ship to
customer

安全操作

- 基本规则：在操作任何化学物品前先查询相关资料如物料安全数据表
- 物料安全数据表（MSDS）
  - 名称和组成
  - 危害和急救方法
  - 灭火措施
  - 操作，储存及运输
  - 物理性质
  - 毒性，生态学和废弃信息
  - 法规信息等等

陶氏化学宁波聚氨酯研发中心

- 多台高压发泡机
  - 流量:　200 ~1000 克/秒
  - 可操作戊烷等易燃发泡剂
- 多种发泡模具用于制造泡沫样品供物性测试
  - 流动性，脱模性等
- 泡沫切割机
- 物性测试仪器
  - 导热系数(EKO HC-074)
  - 压缩强度 (Instron拉力机)
  - 冷热尺寸稳定性 (环境试验箱)
  - 等等

-配方的开发和改进

-协助客户进行泡沫物性测试

如需技术支持，请联络：

焦建清
jqjiao@dow.com
021-2301 9219
(0)13801689300