

# 偶氮二甲酰胺热分解机理及氧化锌对其分解的影响

张 婕 史 翎\* 张军营

(北京化工大学 碳纤维及功能高分子材料教育部重点实验室, 北京 100029)

**摘 要:** 采用 TG-MS 联用仪表征了不同温度下偶氮二甲酰胺热分解的气体种类, 红外光谱表征了偶氮二甲酰胺在不同温度下的分解残留物, 探讨了偶氮二甲酰胺的热分解机理以及氧化锌对其分解的影响。研究表明, 偶氮二甲酰胺热分解过程分为 3 个阶段: 第一阶段的气相产物为  $N_2$ 、CO、HNCO, 固体残留物为联二脲等; 第二阶段的气相产物为  $NH_3$ 、HNCO; 第三阶段的气相产物为  $NH_3$ 、 $CO_2$ , 固体残留物为尿唑等。ZnO 的加入使得偶氮二甲酰胺热分解的第一阶段反应提前, 第二阶段反应和第三阶段反应滞后。

**关键词:** 偶氮二甲酰胺; 发泡剂; 氧化锌; 热解机理

**中图分类号:** TQ314. 259

## 引 言

偶氮二甲酰胺, 俗称 ADC 发泡剂, 广泛应用于聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺 11、氯丁胶、乙腈胶、丁基胶、丁苯胶和硅橡胶等材料的发泡<sup>[1]</sup>。偶氮二甲酰胺的分解温度在 200 ~ 210 °C, 而许多高分子材料的加工温度都低于 ADC 的分解温度, 这就需要对 ADC 发泡剂进行化学改性<sup>[2]</sup>。偶氮二甲酰胺的热分解机理及各种物质对其热分解的影响是改性研究的基础, 因此研究偶氮二甲酰胺的热分解机理及常用改性剂如氧化锌对其热分解的影响具有十分重要的意义, 它将为偶氮二甲酰胺的改性及应用提供理论依据和指导作用。

前人对偶氮二甲酰胺热解机理的研究虽多, 但由于其热分解反应复杂, 影响因素较多, 争议也很多。Reed<sup>[3]</sup>首先提出了偶氮二甲酰胺在矿物油中的分解机理, 认为偶氮二甲酰胺首先分解生成尿素和联二脲, 随着温度的继续升高尿素分解生成异氰酸和氨气, 联二脲分解成尿唑和异氰酸, 气体主要有  $N_2$ 、CO、 $NH_3$ 、 $CO_2$ , 其中  $NH_3$ 、 $CO_2$  含量较少。Sant 等<sup>[4]</sup>认为偶氮二甲酰胺热分解生成联二脲和尿唑过程是同时发生, 并且未反应的偶氮二甲酰胺会和

生成的异氰酸反应生成联二脲。Wight<sup>[5]</sup>在研究偶氮二甲酰胺在 HDPE 和 PVC 中的分解情况时, 则提出了偶氮二甲酰胺通过脱羧基作用生成  $N_2$  和 CO。同时, 也有人研究了各种活化物对偶氮二甲酰胺的影响和活化规律<sup>[6-8]</sup>。

本文为了进一步探究该反应机理, 首次采用了 TG-MS、TG-DSC、IR 等现代测试手段对偶氮二甲酰胺的热分解机理进行了研究, 并推断出偶氮二甲酰胺的热分解机理。同时研究了 ZnO 对偶氮二甲酰胺分解的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

偶氮二甲酰胺, 工业级, 江苏索普集团有限公司; 氧化锌, 分析纯, 北京化工厂。

### 1.2 测试与表征

#### (1) TG-DSC

采用德国 Netzsch 公司 STA449C 型同步 TG-DSC 热分析仪, 升温速度 10 °C/min, 保护气体为 Ar, 流速 24 mL/min, 升温范围 0 ~ 300 °C。

#### (2) 红外光谱

采用德国 Bruker 公司 TENSOR27 型红外光谱仪, 制样方式为 KBr 压片法, 光谱范围 4000 ~ 500  $cm^{-1}$ , 分辨率为 0.5  $cm^{-1}$ 。

#### (3) TG-MS

采用法国 Setaram 公司 SetsysEV24 型热分析仪, 联用瑞士安维公司 OMNISTAR 型质谱仪, 升温速度 10 °C/min, 保护气体为 Ar, 流速 100 mL/min,

收稿日期: 2010-10-22

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划(2008BAE64B04)

第一作者: 女, 1984 年生, 硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: shiling@mail.buct.edu.cn

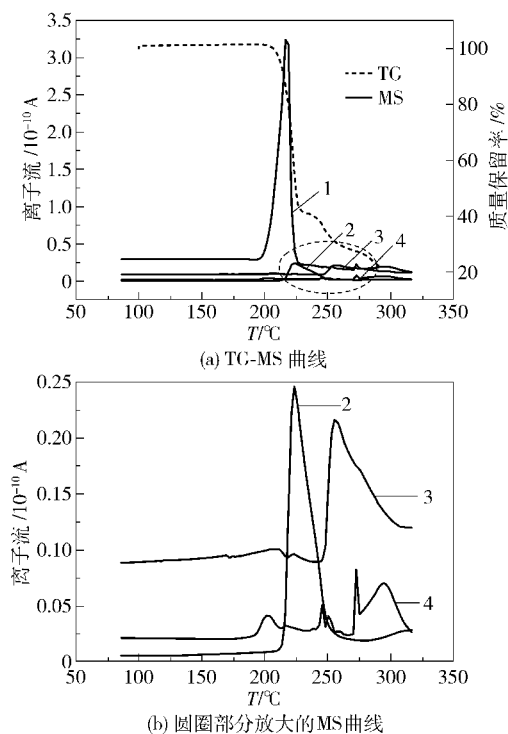
升温范围 0 ~ 300 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 偶氮二甲酰胺的热分解机理

#### 2.1.1 热分解过程的 TG-MS 曲线

从图 1 中可以看出,偶氮二甲酰胺热分解有 3 个失重台阶,第一失重台阶是 200 ~ 225 °C 之间,此时气相产物中最先检测到了大量的质核比( $m/z$ )等于 28 的  $N_2$ ,CO 和少量  $m/z$  等于 43 的 HNCO,失重率为 51%;第二失重台阶是 225 ~ 260 °C 之间,此时气相产物中检测到相对较多量的 HNCO 和少量  $m/z$  等于 17 的  $NH_3$ ,失重率为 19%;第三失重台阶是 260 ~ 285 °C 之间,此时气相产物中检测到  $NH_3$  和  $m/z$  等于 44 的  $CO_2$ ,失重率为 5%。并且通过定量的计算可以得出  $N_2$  和 CO 在气相中体积分数为 74.1%,HNCO 为 10.34%, $NH_3$  为 10.16%, $CO_2$  为 5.4%。



$m/z$  分别为:1—28; 2—43; 3—17; 4—44

图 1 偶氮二甲酰胺热分解过程的 TG-MS 曲线

Fig. 1 TG-MS curves of the thermal decomposition of azodicarbonamide

#### 2.1.2 热分解产物的 IR 谱图

从图 2 偶氮二甲酰胺在 202 °C 的热分解残留物的红外谱图上可以看出联二脲的特征峰:3395  $cm^{-1}$  为羰基两端  $-NH_2$  的伸缩振动,3297 和 3203  $cm^{-1}$  为与羰基相连的  $N-H$  伸缩振动峰,1690  $cm^{-1}$  处为

$-C=O$  的伸缩振动,1599  $cm^{-1}$  处为  $-NH_2$  的剪式振动,1502  $cm^{-1}$  附近为  $C-NH_2$  的弯曲振动峰,1415  $cm^{-1}$  处为联二脲两端的  $C-NH_2$  伸缩振动峰。这说明在偶氮二甲酰胺热分解的第一失重台阶的固体残留物为联二脲。

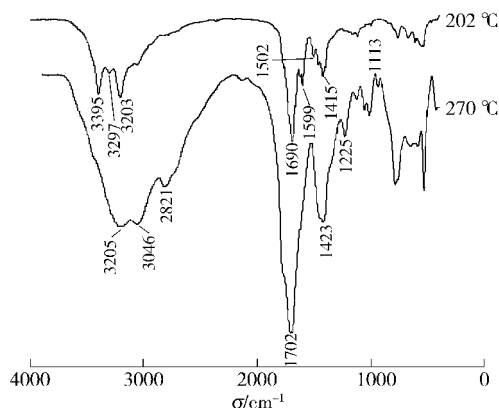


图 2 偶氮二甲酰胺热分解残留产物的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectra of the solid residue of azodicarbonamide after thermal decomposition

从 270 °C 下残留物的红外谱图中可以看出羰基两端  $-NH_2$  的伸缩振动峰,剪式振动峰以及与羰基相连的  $N-H$  伸缩振动峰明显减弱。这说明偶氮二甲酰胺分解生成的联二脲发生了环化反应生成尿唑,对应着偶氮二甲酰胺热分解的第三个失重台阶。

#### 2.1.3 偶氮二甲酰胺热分解机理推测

通过对偶氮二甲酰胺热分解过程的 TG-MS 表征以及对其热解残留物的 IR 表征,可以看出偶氮二甲酰胺热分解过程分为 3 个阶段,第一阶段是 200 ~ 225 °C 之间,此时气相产物中最先检测到了大量  $N_2$  和 CO,这说明热分解初期首先发生了均裂反应生成

酰胺基 ( $NH_2-C\cdot$ ) 和  $N_2$ ,这是由于  $N=N$  键比  $N-C$  键的键能大, $N-C$  键更易发生断裂,生成的酰胺基之间相互反应脱去 CO 生成尿素,同时在第一个失重台阶后半段也有少量的 HNCO 生成,这说明第一阶段的反应放出的热量以及外部的加热使得部分酰胺基与未分解的偶氮二甲酰胺反应, $N=N$  双键断裂生成了联二脲和异氰酸,结合后面 DSC 曲线可以看出此阶段反应为放热反应,因此第一阶段主要产物为  $N_2$ ,CO 和少量的 HNCO,固体产物为联二脲,检测失重率为 51%,理论失重率按照表 1 中方

程式(1)完全反应为 48.3%, 按表 1 中方程式(2)完全反应为 49.2%。

表 1 偶氮二甲酰胺热分解反应历程

Table 1 The mechanism of the thermal decomposition reaction of azodicarbonamide

温度 区间/°C	理论		实际 失重率/%	气相产物	
	失重率/%	分解反应式			
48.3		$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}=\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\cdot + \text{N}_2$ $\downarrow$ $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 + \text{CO}$	(1)	51	N <sub>2</sub> , CO HNCO
200 ~ 225		$\text{N}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}=\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\cdot \longrightarrow$ $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-\overset{\cdot}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ $\downarrow$ $\text{O}=\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{NH}_2$ $\downarrow$ $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 + \text{HNCO}$	(2)		
225 ~ 260	17	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \longrightarrow \text{HNCO} + \text{NH}_3$	(3)	19	HNCO, NH <sub>3</sub>
260 ~ 285	5	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \longrightarrow$ $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{NH} + \text{NH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$	(4)	5	NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub>

第二阶段是 225 ~ 260 °C 之间, 此时气相产物中检测到相对较多的 HNCO 和少量的 NH<sub>3</sub>, 这是由于第一阶段反应生成的尿素发生了热分解反应, 生成了异氰酸和氨气, 对应着偶氮二甲酰胺的第二个失重台阶, 检测失重率为 19%, 理论失重率按照表 1 中方程式(3)完全反应为 17%。

第三阶段是 260 ~ 285 °C 之间, 此时气相产物中检测到了 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub>, 这是由于联二脲发生环化反应脱出氨气, 从该温度段的残留物红外谱上得出固体产物为尿唑, 对应着偶氮二甲酰胺的第三个失重台阶, 检测失重率为 5%, 理论失重率按照表 1 中方程式(4)完全反应为 5%, 如表 1 所示。可以看出实际检测值总体较理论值偏高, 这可能由于偶氮二甲酰胺含有杂质, 这些杂质在高温下分解失重造成。

研究表明 Reed<sup>[4]</sup> 提出的偶氮二甲酰胺在矿物油中的分解机理与偶氮二甲酰胺的实际热分解情况相符, 并且可以看出, 偶氮二甲酰胺分解放出气体主要在第一阶段。这些为偶氮二甲酰胺今后的应用和改性提供了理论依据。

## 2.2 ZnO 对偶氮二甲酰胺的热分解机理的影响

### 2.2.1 热分解过程的 TG-MS 曲线

由图 3 可以看出, 偶氮二甲酰胺与 ZnO 按照质量比为 10:1 的比例混合后的改性产物热分解过程分为两个失重台阶, 第一个失重台阶是 175 ~ 200 °C 之间, 此时气相产物中最初除了检测到了大量 N<sub>2</sub> 和 CO 外, 还检测到异氰酸和极少量的酰胺基团, 这说明 ZnO 的加入使得异氰酸在第一个失重台阶中就完全生成, 并且分解温度较偶氮二甲酰胺提前到 175 °C。第二个失重台阶是 200 ~ 270 °C, 此时气相产物中检测到 NH<sub>3</sub>, 并且 NH<sub>3</sub> 的生成较偶氮二甲酰胺明显滞后, 说明 ZnO 对联二脲环化生成尿唑反应起到抑制的作用。

### 2.2.2 热分解残留产物的 IR 谱图

从图 4 可以看出, ZnO 改性偶氮二甲酰胺热分解残留产物在 2205.81 cm<sup>-1</sup> 出现了 —N=C=O 的伸缩振动峰, 说明偶氮二甲酰胺热分解后生成的异氰酸作为升华物并没有完全挥发完, 部分冷却后又沉积到残留物中。

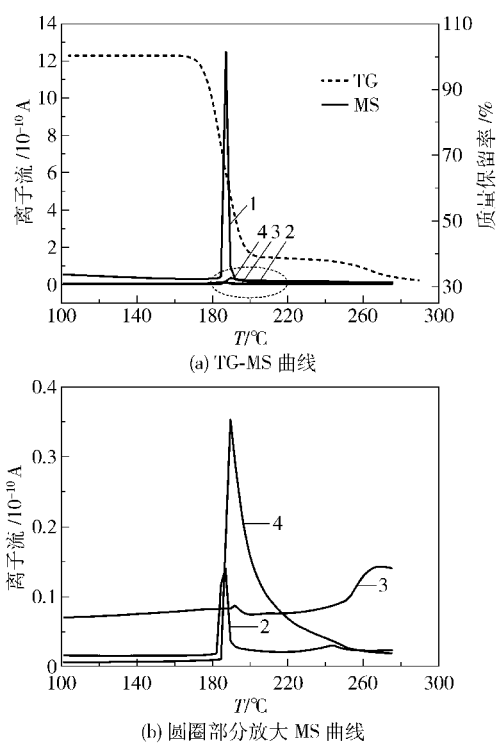


图3 ZnO 改性后偶氮二甲酰胺热分解过程的 TG-MS 曲线  
Fig. 3 TG-MS curves of the thermal decomposition of azodicarbonamide modified by zinc oxide

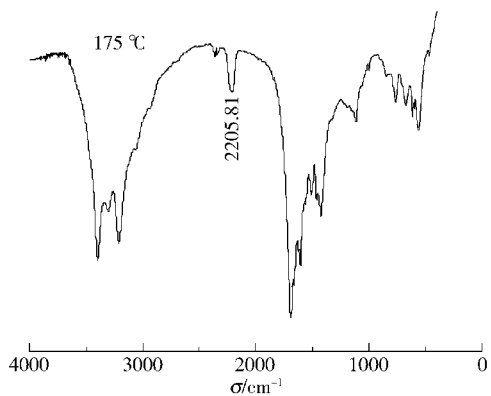
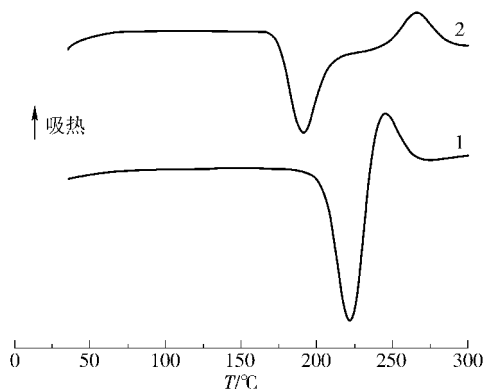


图4 ZnO 改性偶氮二甲酰胺热分解残留产物的 IR 谱图  
Fig. 4 IR spectrum of the solid residue of azodicarbonamide modified by zinc oxide after thermal decomposition

### 2.2.3 DSC 曲线

从图 5 中偶氮二甲酰胺的 DSC 曲线可以看出, 偶氮二甲酰胺在 195 °C 开始缓慢出现放热分解峰, 到 222 °C 时出现最大值, 放出的热量为 367.2 J/g, 此时对应着偶氮二甲酰胺第一阶段的反应。240 °C 时, 逐步出现吸热峰, 245 °C 达到最大值, 吸收热量为 152.5 J/g, 此时对应着偶氮二甲酰胺的第二、三阶段的反应, 并且放热峰与吸热峰连在一起。由此

可见偶氮二甲酰胺的热分解过程为先是放热反应后吸热反应, 并且放出的热量远大于吸收的热量。这说明偶氮二甲酰胺具有放热强, 突发性强, 分解速度快的特性。



1—偶氮二甲酰胺; 2—ZnO 改性偶氮二甲酰胺  
图5 偶氮二甲酰胺及氧化锌改性后偶氮二甲酰胺的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of azodicarbonamide and azodicarbonamide modified by zinc oxide

ZnO 改性偶氮二甲酰胺在 158 °C 就开始逐渐出现放热峰, 191 °C 时达到最大值, 放出的热量为 270.1 J/g, 260 °C 时, 才开始出现吸热峰, 峰顶温度为 266 °C, 吸收的热量为 119.9 J/g, 如表 2 所示。这说明 ZnO 的加入降低了偶氮二甲酰胺的分解活化能, 促进了偶氮二甲酰胺第一阶段的放热反应, 抑制了第二阶段和第三阶段的吸热反应。

表2 偶氮二甲酰胺及氧化锌改性后的分解温度与焓值  
Table 2 Decomposition temperature and enthalpy of azodicarbonamide and azodicarbonamide modified by zinc oxide

偶氮二甲酰胺	性质	分解温度/°C	焓值/ $J \cdot g^{-1}$	总焓值/ $J \cdot g^{-1}$
未改性	放热	221.8	367.2	214.7
	吸热	245.2	152.5	
ZnO 改性后	放热	191	270.1	150.2
	吸热	266	119.9	

### 2.2.4 机理分析

根据路易斯酸碱理论分析, 由于偶氮二甲酰胺中的 N, O 上皆有孤对电子, 并有提供孤对电子的能力, 系路易斯碱性物质, 而  $Zn^{2+}$  外围的电子排布式为  $4s^2 4p^2$ , 有空轨道, 具有接受孤对电子的能力, 系路易斯酸性物质, 路易斯酸-碱的配位原理, 两者发生络合, N, O 的孤对电子进入到  $Zn^{2+}$  的空轨道, 使

N—C 电子云浓度变稀, 中间重叠程度减小, 最终导致 N—C 键断裂。ZnO 起到了活化偶氮二甲酰胺的作用。

### 3 结论

(1) 通过 TG-MS 和 IR 测试, 证明偶氮二甲酰胺的热分解过程分为 3 个阶段。分解产物气体为  $N_2$ , CO,  $NH_3$ , 升华物为 HNCO, 固体残留物为联二脲, 尿唑。

(2) ZnO 的加入活化了偶氮二甲酰胺的热分解反应, 促使放热反应向低温方向发生, 抑制了吸热反应向高温方向发生。

#### 参考文献:

- [1] 狄伯秋. ADC 发泡剂的改性及其研究概况[J]. 塑料助剂, 1997(5): 5-8.  
Di B Q. Study situation of the modification of azodicarbonamide[J]. *Plastics Additives*, 1997(5): 5-8. (in Chinese)
- [2] 林广梁. 发泡剂的分解性质研究[J]. 橡胶工业, 1990, 37(10): 584-587.  
Lin G L. Study on decomposition behaviour of blowing agents[J]. *China Rubber Industry*, 1990, 37(10): 584-587. (in Chinese)
- [3] Reed R A. The kinetics and mechanism of the thermal decomposition of azodicarbonamide [J]. *British Plastics*, 1960, 33(10): 468-472.
- [4] Sant P A, Swann W A, Strachan A N. The thermal decomposition of azodicarbonamide (1, 1'-Azobisformamide) [J]. *Journal of the Chemical Society: Perkin Transactions II*, 1975(1): 46-51.
- [5] Wight F R. Thermal decomposition of azobisformamide in high-density polyethylene and poly(vinyl chloride) [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1977, 16(4): 481-482.
- [6] Reyes-Labarta J A, Marcilla A. Kinetic study of the decompositions involved in the thermal degradation of commercial azodicarbonamide [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107: 339-346.
- [7] 陈立军, 陈焕钦. 活性物质对 AC 发泡剂性能的影响研究及其活化机理[J]. 绝缘材料, 2005(1): 30-32.  
Chen L J, Chen H Q. Study on the active substances effect on the property of AC blowing agent and their activated mechanism [J]. *Insulation Material*, 2005(1): 30-32. (in Chinese)
- [8] 邓辉, 蒋新. 纳米 ZnO 催化 AC 发泡的过程研究[J]. 浙江化工, 2007, 38(2): 4-6.  
Deng H, Jiang X. Research on catalytic of nano-ZnO on AC blowing agent [J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2007, 38(2): 4-6. (in Chinese)

## The mechanism of thermal decomposition of azodicarbonamide and the influence of zinc oxide

ZHANG Jie SHI Ling ZHANG JunYing

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The mechanism of the thermal decomposition of azodicarbonamide and the influence of zinc oxide on the decomposition process have been investigated by characterizing its thermal decomposition by TG-MS and IR. The results showed that azodicarbonamide undergoes a three-stage decomposition process: the first stage decomposition gaseous products are  $N_2$ , CO, and HNCO and biurea is present in the residue; the second stage decomposition gaseous products are  $NH_3$  and HNCO; the third stage decomposition gaseous products are  $NH_3$  and  $CO_2$  and urazole is present in the residue. The first stage of azodicarbonamide thermal decomposition was initiated at lower temperature and the second and third stages were delayed by addition of zinc oxide.

**Key words:** azodicarbonamide; foaming agent; zinc oxide; thermal decomposition mechanism