

BLUESTAR

山东蓝星东大化工有限责任公司

孫剛



高固含量低粘度聚合物多元醇的研究

前 言

聚合物多元醇（简称POP）是随聚氨酯泡沫塑料领域的发展涌现出的一种新型聚醚原料，它作为一种固体有机填料用在聚氨酯泡沫塑料中可提高聚氨酯泡沫塑料的硬度，改进泡沫综合性能，主要用来生产高承载、高回弹块状泡沫，模塑软泡等，用于汽车坐垫、靠背、家具垫材、床垫、地毯衬底及汽车饰件等。

聚合物多元醇是一种新型的改性聚醚多元醇。它是以聚醚为母体经乙烯基单体接枝聚合制得的聚醚改性品种，它既保持了聚醚主链原有的柔性，又具有支链乙烯基聚合物的某些特性，从而使聚氨酯制品的物性得到改善。

聚合物多元醇属共混聚合物，产物为分散液，其中含有3种聚合物：（1）未改性聚醚多元醇或基础聚醚；（2）乙烯基共聚物分散体；（3）乙烯基共聚物改性的接枝聚醚多元醇。这些分散的有机固体颗粒主要起气体成核剂的作用，使气泡均匀，改善了发泡工艺；附着在泡孔壁上，起弱化作用，使气泡比较容易打开，形成开孔泡沫，增加开孔率；这些附着在聚氨酯网络上的接枝共聚物微粒在网络间通过化学键结合，大大提高了泡沫网络强度和承载能力，同时对泡沫其他物理性能影响不大。

制备聚合物多元醇的主要目标是获得高的固体含量，尽可能低的粘度和较好的产品稳定性，以满足设备自动化程度的提高及复杂化和大体积泡沫生产设备的使用。目前国内常见的POP品种中，有些产品具有高的固含量，产品强度以及硬度都较好，但粘度较大；有些产品具有较低的粘度，但产品的固含量偏低，产品强度以及硬度较差。

新型高固含量低粘度聚合物多元醇POP是通过采用混合聚醚多元醇作为基础聚醚，以苯乙烯和丙烯腈为聚合单体，使用新型引发体系和链转移剂，采用两种分散剂，采用新型引发剂以及调整苯乙烯与丙烯腈的比例，最终合成了性能粘度俱佳的产品。

实验部分

一、POP的反应机理及制备配方

1 POP的反应机理

新型高固含量低粘度聚合物多元醇POP是采用混合聚醚多元醇作为基础聚醚，以苯乙烯和丙烯腈为聚合单体，使用新型引发体系和链转移剂，采用两种分散剂，在适宜的搅拌运行方式和聚合条件下聚合而成。

2 POP的制备配方

POP的制备配方组成包括：（A）基础聚醚多元醇；（B）聚合物单体；（C）引发剂；（D）大分子分散剂；（E）链转移剂；（F）溶剂。

二、POP反应条件的讨论

1 基础聚醚的选择

根据POP的性能要求，即保证其具有较低的粘度，我们首先选用了以KOH为催化剂生产的数均分子量3000的软泡聚醚DEP-5631作为基础聚醚，但通过实验发现，由DEP-5631作为基础聚醚合成的POP所制得的泡沫制品存在泡沫撕裂强度低的问题。为解决此问题，我们又选用了双金属催化剂生产的数均分子量3000的软泡聚醚DEP-5631D作为基础聚醚进行了实验，结果发现能够提高泡沫的撕裂强度，但POP的粘度也相应增加。主要原因是该类聚醚是低不饱和度聚醚多元醇，以其为基础聚醚制备的泡沫的撕裂强度自然就高于普通的软泡聚醚，但双金属生产的聚醚多元醇DEP-5631D的粘度也高于KOH生产的聚醚多元醇DEP-5631，因此使用DEP-5631D合成的POP的粘度也较高。为了保证产品既具有高撕裂强度，又有较低的粘度，我们选择了将两种基础聚醚混合使用。通过实验发现，两种聚醚在1:1的比例时，所合成的POP产品的粘度和泡沫制品的撕裂强度都能达到一个较好的平衡点。

表1是保持其他条件不变的情况下，两种聚醚（DEP-5631D与DEP-5631）按不同比例混合使用所合成的POP产品的性能比较。

表1 基础聚醚不同比例时的POP产品指标及性能比较

性能 \ 比例	35:65	50:50	65:35
POP粘度/mPa·s	5800	6100	7500
断裂伸长率/%	39.4	62.7	65.4

2 聚合单体的比例

众所周知，合成POP所使用的聚合单体为苯乙烯（SM）与丙烯腈（AN），通过调整苯乙烯与丙烯腈的比例进行试验发现，制备高固含量POP时，随着苯乙烯比例的提高，POP的体系稳定性会显著下降，分散相粒子变大，体系的粘度增加，但是泡沫制品的力学性能会明显上升，当聚合单体中苯乙烯的比例增加到一定程度后，泡沫的力学性能又会下降；反之亦然。通过实验，最终确定聚合单体中苯乙烯与丙烯腈的最佳混合比例为65:35。

表2是保持其他条件不变的情况下，苯乙烯与丙烯腈以不同比例所制得的POP产品的性能比较。

表2 不同苯乙烯与丙烯腈比例的POP产品的指标及性能比较

指标与性能 \ SM与AN比例	35:65	50:50	65:35	80:20
体系粘度/mPa · s	6000	6800	6500	8500
体系粒度/ppm	20	20	30	100
制品硬度（邵氏硬度）	55	64	74	82
压陷强度（25%）/N	450	630	720	750
断裂伸长率/%	39.2	45.2	62.7	53.2

3 引发剂的选择

在目前POP的生产过程中，采用的聚合引发剂几乎全部是偶氮二异丁腈（AIBN）。和同类的偶氮引发剂相比，AIBN引发聚合活性强，使聚合比较迅速，会导致聚合反应提前终止，转化率不高，单体残留较多；另外，POP产品粒径偏小且分布过于集中，导致粘度偏大，直接影响其下游的应用；并且AIBN分解后的产物是固态四甲基丁二腈，它在单体和聚合物中不能溶解，因此，POP生产过程中管道堵塞是普遍存在的问题；而且随着产品固含量的提高，产物粘度升高特别明显。而本实验采用的偶氮二异丁酸二甲酯（AIBME）能有效的克服这些问题，不仅解决了管道堵塞的问题，还使POP的质量跃上了一个新的台阶。

表3是保持其他条件不变的情况下，AIBN和AIBME作为引发剂制得的POP产品的性能比较。

表3 不同引发剂对POP产品的指标及性能影响

引发剂	AIBN	AIBME
粘度/mPa·s	6000-8000	5500-7500
转化率/%	96-97	>98
粒径大小分布/um	0.1-1	0.5-1
残留单体/ $\times 10^{-6}$	<2000	<100
固体质量分数/%	45	45

通过综合考虑，我们选择AIBME作为本实验的聚合引发剂。

4 大分子分散剂的选择

为了得到高固含量的POP，一般采用引入带有双键的聚醚多元醇的方法（分散剂1），称之为大单体法。该方法是先将不饱和双键引入聚醚多元醇中，然后用乙烯基单体进行接枝共聚，如使用马来酸酐引入双键，并用环氧乙烷封端。大单体在聚醚多元醇基质中的含量直接影响到高固含量POP的颗粒大小和粘度。采用这种方法制得的分散剂随着其用量的增加，POP的颗粒粒径减小，体系稳定性增加，但同时也会导致POP的粘度增加。而另一种制备分散剂的方法（分散剂2）是采用丙烯酸羟乙酯与TDI、聚醚多元醇反应形成聚合物，这种分散剂能有效降低体系粘度，但体系颗粒粒径大，体系稳定性差。所以采用两种分散剂混合使用，这样既能保证体系颗粒粒径较小，体系稳定性好，又能保证体系有较小的粘度。通过实验发现，分散剂1与分散剂2的比例在80：20时，能达到体系稳定性与体系粘度的最佳结合点。

5 链转移剂的选择

制备高固含量POP时，加入链转移剂能有效的控制产物的相对分子质量及其分布，显著改善物性，并能降低体系粘度。常用的链转移剂有醇，苯，醛，环己烷等。实验中发现，使用硫醇作为链转移剂时，高温下产生刺激性气味，不易脱除；单独使用异丙醇作为链转移剂时，异丙醇用量大，且容易造成POP粘度过大，处理困难；而单独使用二甲苯作为链转移剂，能够显著降低POP的粘度，但会造成固含量偏低，收率降低；因此本项目使用异丙醇与二甲苯两种链转移剂，异丙醇与二甲苯的比例为1：1，链转移剂用量为所生产POP总质量的5%。此选择既能保持产品的低粘度，又能保证高的收率，高的固含量。

6 溶剂的使用

在POP的制造工艺中，往往引入有机溶剂，以制备优良品质的POP，但过程中使用溶剂，不但增加成本，而且环境污染严重。因此，本实验过程中没有引入有机溶剂，但仍制备出了高固含量、低粘度、高稳定性的POP产品。

7 聚合温度的选择

采用AIBME作为引发剂，其分解温度为67℃，如果温度过低，则由于半衰期过长，接枝效率过低，易产生颗粒而分层；而温度过高，分解速度过快，同样也会产生分层现象。经过多次试验，最后确定了最佳聚合反应温度，即 $120 \pm 2^\circ\text{C}$ 的反应温度。

表4是保持其他条件不变的情况下，不同反应温度生产的POP产品的性能比较。

表4 聚合温度对POP产品的影响

性能 \ 温度	90-110℃	110-130℃	130-150℃
粘度/mPa·s	9500	7100	8600
收率/%	97.2	99.1	96.5
反应时间/h	4	2	2.5

通过综合考虑，最终选择 $120 \pm 2^\circ\text{C}$ 作为产品的反应温度。

8 转速的选择

搅拌转速对POP的粘度以及接枝效率有着显著的影响。转速越高，其生产的POP产品粘度越小，接枝效率越高，但转速的提高，就需要相应的搅拌设备以及减速器的提高，代价较大。通过实验发现，在搅拌转速为110转/分钟的时候，POP的粘度较小，且接枝效率较高。根据实际生产以及经济效益多方面的考虑，选用转速110转/分钟。

表5是保持其他条件不变的情况下，变换搅拌转速所生产的POP产品的性能比较。

表5 不同转速对POP产品指标的影响

指标 \ 转速	90转/分钟	100转/分钟	110转/分钟
粘度/mPa·s	11000	8500	7100

三、本产品性能与其它产品的比较

通过以上各项试验，得到了最佳工艺条件、工艺配方，按照该条件和配方进行了确认试验，所生产的POP与国内外各知名企业POP的对比见表6和表7：

表6 不同厂家生产的POP产品指标比较

	试验POP	国内 某品牌	国外 某品牌
固含量/%	45.3	42.4	43.9
羟值/mgKOH/g	28.9	28.5	29
pH	6.84	6.95	5.7
水分/%	0.01	0.04	0.06
粒度/ppm	70	85	50
粘度/mPa. s	5800	6200	5000

表7 不同厂家POP所制泡沫性能比较

名称	试验POP	国内某品牌	国外某品牌
密度/Kg/m ³	14.02	13.85	14.26
抗张强度/mPa	0.07	0.05	0.09
断裂伸长率/%	62.7	52.66	69.56
压陷强度（25%）/N	610	532	572.5
压陷强度（40%）/N	665	564	600.5
压陷强度（65%）/N	720	611	679.5

通过以上数据说明，我公司方法生产的高固含量聚合物多元醇具有良好的综合性能。

结 论

新型高固含量低粘度聚合物多元醇POP是通过采用混合聚醚多元醇作为基础聚醚，采用新型引发体系和链转移剂，采用两种分散剂、以苯乙烯和丙烯腈为聚合单体，在适宜的搅拌运行方式和聚合条件下聚合而成。产品能够满足低密度、高承载性能等泡沫制品的应用。该产品选用混合聚醚作为基础聚醚，解决了产品即要求低不饱和值又要求低粘度的问题；选用两种分散剂作为分散体系，保证了POP生产的体系稳定性；采用新型引发剂以及调整苯乙烯与丙烯腈的比例，找到了POP粘度和泡沫制品力学性能的最佳平衡点；采用新型的链转移剂，解决了POP产品的气味问题。该产品通过性能测试，达到国外同类产品的先进水平，具有良好的市场前景。

THANK YOU!