



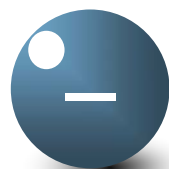
POP中的分散颗粒 及其影响因素分析

——中石化股份有限公司
天津分公司研究院

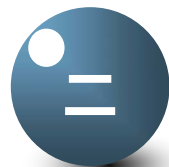




主要内容



背景



分散颗粒对POP粘度的影响



分散颗粒形状及粒径分布的影响因素



结论





背景

聚合物多元醇（POP）是聚氨酯（PU）制品的重要原料之一，广泛用于软质PU泡沫、PU弹性体的合成，能够显著提高PU制品的硬度，改善加工性能。





背景

第一代POP：始于20世纪60年代，由美国联合碳化物公司（UCC）研究开发，用5~20%丙烯腈作乙烯基单体，产品颜色发黄、粘度较高、热稳定性较差。

第二代POP：20世纪70年代中期，用丙烯腈和其它乙烯基单体（如苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酰胺等）进行共聚，克服了以上弊端。产品为白色分散液、粘度较低、性能优良，一般固含量在20~30%。

第三代POP：固含量在40%以上，以满足更高的负载、回弹泡沫的要求。





背景

天津石化公司研究院三室一直致力于POP方面的研究工作，我们在实践中发现：POP产品的粘度除随体系固含量提高相应提高，还受体系连续相，即基础聚醚载体粘度的影响。基础聚醚粘度越大，则POP产品的粘度也越大。因此需要选取合适的多元醇作为载体。另外，我们发现对于选定的多元醇体系，一定固含量的情况下，分散颗粒的**形态和粒径分布**是影响其粘度的两个最主要的因素。





分散颗粒对POP粘度的影响

1 颗粒形态的影响

2 颗粒分布的影响





分散颗粒对POP粘度的影响

1 颗粒形态的影响

根据浓分散体的流变学理论分析，浓分散体的粘度常常是有效流体力学体积分数（ Φ_{eff} ）和其最大有效堆积体积分数（ $\Phi_{\text{eff.max}}$ ）两个因素协调作用的宏观结果，可用下式表示：

$$\mu = f\left(\frac{\Phi_{\text{eff}}}{\Phi_{\text{eff.max}}}\right)$$





分散颗粒对POP粘度的影响

1 颗粒形态的影响

当产品固含量一定时，有效流体力学体积分数 Φ_{eff} ，会显著依赖分散相颗粒中小粒子的多少。因为小粒子具有相对较厚的溶剂化层，当分布中小粒子比较多时，有效流体力学体积分数 Φ_{eff} 增加较大，体系粘度增高；

在相同固含量的情况下，形状不规则的颗粒比球形颗粒具有更大的流体力学体积分数，即 Φ_{eff} 也较大。因此形状不规则的颗粒较多时，体系的粘度也较大。





分散颗粒对POP粘度的影响

2 颗粒分布的影响

乙烯基单体颗粒粒径分布对POP产品的粘度也有很大影响，表现为分散体系的粒径分布越宽，分散体的最大有效堆积体积分数 $\Phi_{\text{eff.max}}$ 越大，体系的粘度会越小。

因此，均一粒径不利于浓分散体降粘，粒径分布较宽的浓分散体粘度才低。





分散颗粒对POP粘度的影响

2 颗粒分布的影响

采用间歇或半连续聚合工艺制得的POP产品，大部分颗粒在反应的早期已经产生，因而产品中粒径分布较窄，很难制得高固含量低粘度的产品。

采用连续工艺，由于反应釜里存在已形成颗粒的竞争性生长和新颗粒的形成，颗粒在反应器中不断返混、进料和洗出，造成粒子的增长寿命不同，使POP中分散粒子尺寸形成比较宽的分布，这一过程有利于高固含量POP的降粘。





分散颗粒对POP粘度的影响

2 颗粒分布的影响

因而连续化工艺是合成高固含量低粘度POP的可行途径。通常情况下，分散颗粒间若没有发生聚并或者聚并很少，则颗粒的平均粒径越大，粒径分布越宽，体系的粘度就越小。

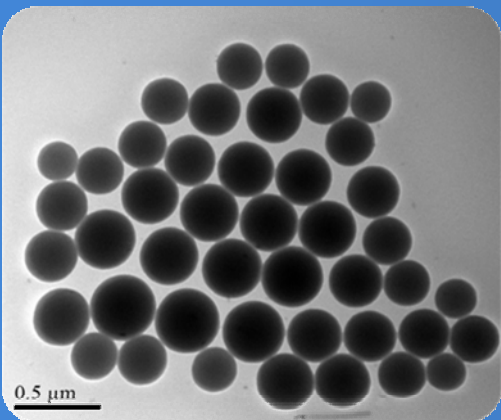




分散颗粒对POP粘度的影响

2 颗粒分布的影响

通过透射电镜 (TEM) 观察产品中颗粒形态的变化。下图为固含量均为45%的不同粘度POP产品的透射电镜 (TEM) 图片。

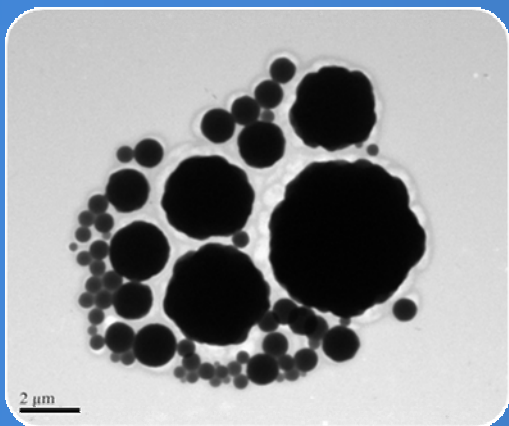


间歇工艺产品，粘度为9600 mPa·s。其产品中分散相颗粒粒径分布较窄，虽然颗粒形状较好接近圆球状，但还是表现出较高的粘度。

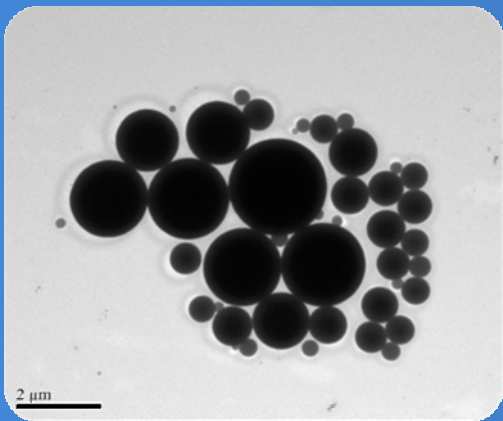




分散颗粒对POP粘度的影响



连续工艺产品，粘度5900 mPa·s。
其产品中分散相颗粒粒径分布呈现较宽的范围，虽然表现为较大粒径的颗粒形状不规则，但整个体系粘度还是比较低。



连续工艺产品，粘度5200 mPa·s。
其产品中分散相颗粒不但粒径分布较宽而且颗粒形状较圆，表面也比较光滑，因此固含量虽然与上图产品一样，但却表现出更低的粘度。





分散颗粒对POP粘度的影响

小结：

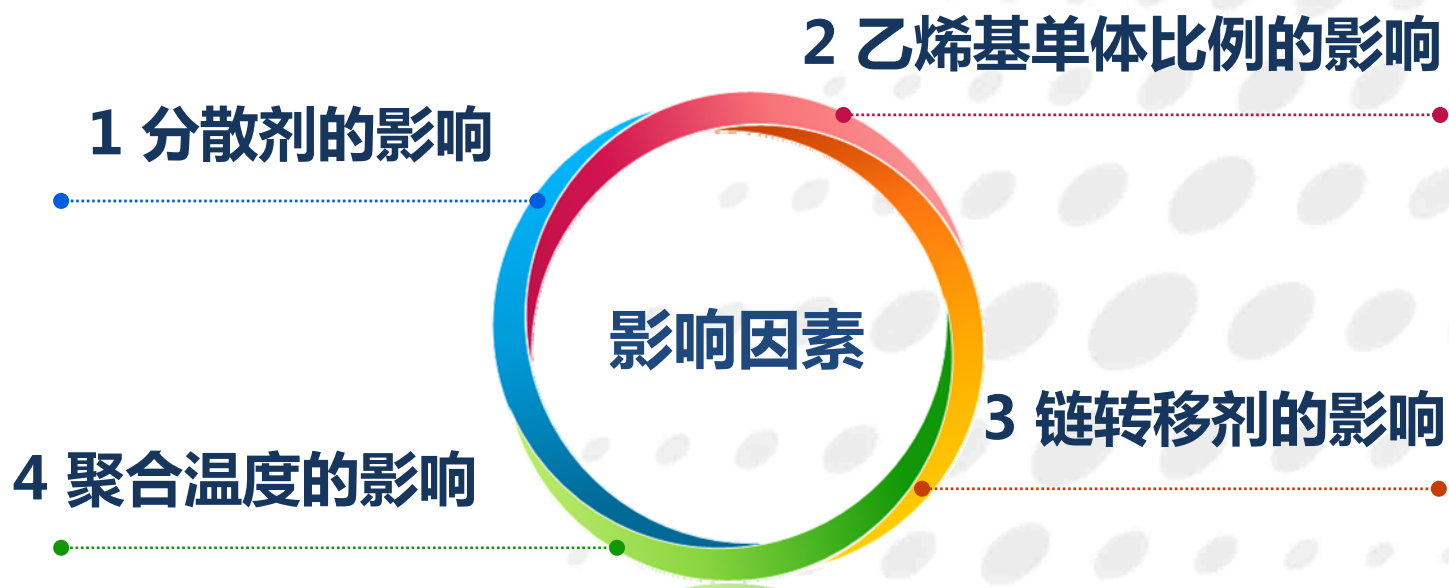
对于选定的多元醇体系，一定固含量的POP产品，其粘度大小是分散相颗粒形状及粒径分布综合作用的结果。POP的固含量越高，其产品粘度的变化越明显依赖于分散相颗粒的粒径分布。

因此，生产中应制定合理的配方及工艺操作条件使产品中颗粒得到尽量宽的粒径分布和更接近圆球状的光滑表面，以得到粘度较低的产品。





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素

1 分散剂的影响

POP用分散剂（不饱和大分子单体），是一种含有不饱和双键的大分子多元醇，具有典型的界面保护的两亲聚合物。其中亲水的聚醚部分使分子链伸向聚醚连续相中，而憎液的乙烯基部分对分散相聚合物则有特殊的亲和力。分散剂提高了液固界面处的润湿性，改善了液固相间的相容性，使分散剂分子吸附或键合在POP体系中的悬浮粒子表面，让每一个小颗粒都能稳定地分散并悬浮在介质中，不发生凝聚，从而提高了分散体系的稳定性。





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素

1 分散剂的影响

分散剂的分子结构(尤其是聚醚部分的分子结构)对高固含量POP粘度也会产生影响。当分散剂分子结构与基础聚醚的分子结构差异较大时,分散体系虽仍稳定,但却表现出较高的粘度。原因可能是由连续相多元醇与大分子单体接枝共聚物结构的相容性引起的。为了降低粘度,需使分散剂的聚醚部分与基础聚醚多元醇有相似的化学组成,以使其能完全的延伸到连续相聚醚中,且不被分散相颗粒所吸附。





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素

1 分散剂的影响

表1 不同种类分散剂合成的POP产品的固含量和粘度

分散剂	POP产品固含量 (%)	POP产品粘度 (mPa·s)
D1	44.71	7100
D2	44.62	5600





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素

1 分散剂的影响

分散剂的用量对分散相颗粒产生的影响表现为：分散剂用量过少时，体系中分散颗粒表面的裸露部分没有被保护，颗粒间聚并明显，形成不规则的形状，使体系趋向不稳定性，粘度增大。分散剂用量过多时，对相同固含量的聚合物多元醇体系来讲，其中乙烯基聚合物颗粒变细，粒子数目增加，总表面积增加，表面张力也增加，使得聚合物多元醇的流动阻力增大，粘度提高。





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素

1 分散剂的影响

只有当分散剂用量合适时，可使生成的聚合物颗粒呈光滑圆球状，体系分散稳定性得到提高，粘度才最低。一般稳定的分散体系选择分散剂用量在2~4%。





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素

2 乙烯基单体比例的影响

目前最常用的乙烯基单体为苯乙烯和丙烯腈的混合物。通常，在聚醚介质中分散的聚苯乙烯颗粒为表面光滑的球体，粒径分布较宽；聚丙烯腈颗粒表面粗糙，形状不规则且粒径较小。但苯乙烯很难直接与聚醚发生接枝反应，只有当一定比例的丙烯腈存在时，才能发生共聚反应。

在固含量相同的情况下，苯乙烯与丙烯腈混合单体中苯乙烯质量分数低于60%时，生成的粒子形状不规则，体系粘度较高。





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素

2 乙烯基单体比例的影响

当苯乙烯质量分数大于70%时，体系生成的大颗粒较多，并且苯乙烯单体转化率下降，影响产品的过滤性，也增加了进一步脱除未反应的苯乙烯单体的负担。另外苯乙烯用量过大，产品稳定性会有所下降。但基于成本等方面的考虑，人们还是希望苯乙烯用量超过75%。

因此合适的苯乙烯与丙烯腈比例一般选在60:40 ~ 75:25之间。





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素

3 链转移剂的影响

链转移剂，也称作分子量控制剂或反应调节剂，其作用在于聚合物多元醇分散体系形成的期间，使高分子活性链发生链转移，生成新的活性中心。该中心又会引起新链的增长，从而改变了乙烯基聚合物的分子结构，控制乙烯基聚合物的相对分子质量，避免交联现象发生，提高乙烯基聚合物在基础聚醚中的溶解性，从而显著改善POP体系的分散稳定性，使POP综合性能得到提高。





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素

3 链转移剂的影响

常用链转移剂包括：异丙醇、异丁醇等烷基醇，十二烷基硫醇，卤代烃等。链转移剂的品种及用量由乙烯基单体种类及单体混合物中单体的摩尔比而定，也由乙烯基聚合物的玻璃化温度决定。





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素

3 链转移剂的影响

目前工业上生产POP常用的链转移剂是十二烷基硫醇，有研究表明，随链转移剂用量的增加，颗粒平均粒径及分布变化不大，但颗粒形状和表面形态却有显著变化，表现为：链转移剂用量小时，颗粒呈不规则的球形，表面粗糙并且发生聚并。链转移剂用量适当时，颗粒为圆球状，表面光滑，电镜下难以看出堆积痕迹。

十二硫醇作为链转移剂时，一般合适的用量选在3~5%。





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素

4 聚合温度的影响

聚合温度是由制备POP所用引发剂的半衰期以及乙烯基共聚物的玻璃化稳定决定的。一般要求在聚合温度下，引发剂半衰期 $<6\text{min}$ ，最好为 $2\sim 3\text{min}$ 。





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素

4 聚合温度的影响

有研究表明，反应温度太高会使聚合物相对分子质量变小，温度升高 10°C 聚合物的相对分子质量就降低1.47倍。而低相对分子质量的聚合物颗粒在搅拌作用下易形成不规则的形状，与其它颗粒发生聚并时形成不规则的大颗粒，造成体系粘度增加。苯乙烯与丙烯腈共聚物的玻璃化温度为 107°C ，一般在生产中聚合温度控制在 $110\sim 125^{\circ}\text{C}$ 之间。





分散颗粒形状及粒径分布的影响因素

5 其它因素的影响

连续工艺中的停留时间及搅拌速度也会对聚合物颗粒的粒径大小及分布产生影响。选取适宜的停留时间和搅拌速度能获得粒径尺寸合适及分布较宽的共聚物。





结论



高固含量POP中分散颗粒的粒径分布及颗粒形状对其粘度的影响十分显著。要得到高固含量低粘度且分散稳定的高品质POP产品，首先需要选取合适的基础聚醚，合适的分散剂、链转移剂用量以及适当的乙烯基单体比例。在工艺操作中，需不断优化，以获得分散相颗粒光滑且粒径分布较宽的产品。





联系方式：

郝敬颖

TEL : 13920018610

Email : heavywater@163.com



中国石油化工股份有限公司天津分公司



谢谢



中国石油化工股份有限公司天津分公司