



中国科学院
山西煤炭化学研究所

INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY - CAS

PA-DLL400-PO三元共聚反应的影响因素

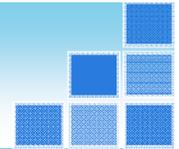
中国科学院山西煤炭化学研究所

报告人：李其峰

2012.09



中国科学院山西煤炭化学研究所
INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES



课题组研究方向简况



聚氨酯：性能多变，用途广泛，高分子、材料、物理化学等多学科相互交叉。



发展趋势：性能强化、功能多元化、过程绿色化；新产品、新原料、新过程、新应用。



课题研究：聚氨酯制品千变万化，类型多、应用性强，以应用开发为主，深化基础研究。



工作重点：特种聚氨酯弹性体、阻燃泡沫、水性胶粘剂、高性能多元醇、可再生资源利用。



聚氨酯

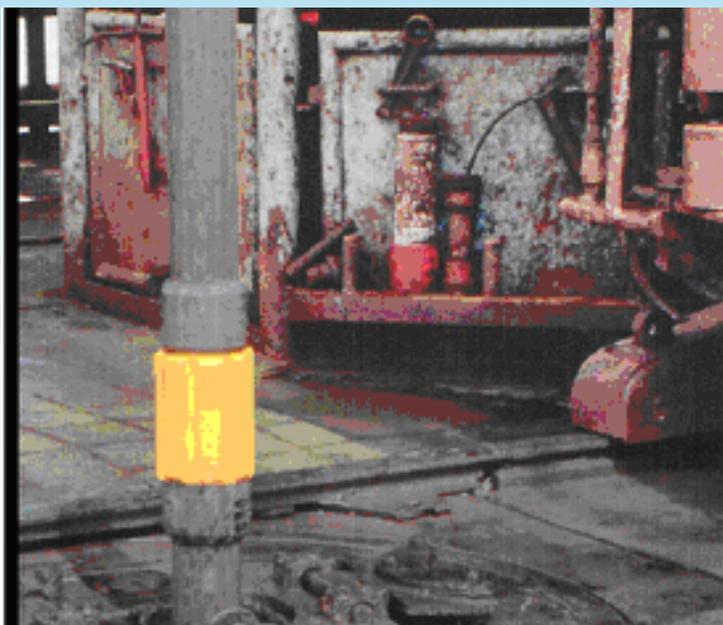


围绕聚氨酯形成比较系统全面的研究和应用格局。为进一步的发展奠定了扎实的基础。



1. 油田钻杆防磨套（山东大陆架）

- ▶ 要求高硬度、高韧性、耐温、耐磨；
- ▶ 原料和工艺过程的优化，制品的微观结构调控；
- ▶ 提高制品强度、耐温和耐磨性能，性能与进口品相当；
- ▶ 形成规模化生产，部分出口俄罗斯。50万元/2011年。



油井钻杆防磨套工作现场



油井钻杆防磨套/2011批量生产



2. 聚氨酯电控水阀隔膜（交城聚鑫）

- ▶ 用于高通量水阀的流量控制，提高控制灵敏性。
- ▶ 研究着重提高制品的强度、耐水性和挠曲性。
- ▶ 经受30000次以上水下弯折试验（国家标准10000次）。
- ▶ 系列产品已经定型，准备进入规模化生产。



电磁水阀隔膜系列制品，适应管道直径0.1~1m，耐压10MPa。



3. 蓖麻油基PU电器灌封材料（北京海拉）

- ▶ 改性蓖麻油、聚醚、异氰酸酯、阻燃剂、助剂等原料；
- ▶ 高强度、高耐热 ($>150^{\circ}\text{C}$)、高电绝缘的电器灌封材料，
- ▶ 性能与德国进口产品相当。



材料部分性能：

硬度：邵D70，

拉伸强度：45MPa，

断裂伸长率：15%，

耐高温性： $>150^{\circ}\text{C}$ ，

电绝缘性：优，

热老化试验： 150°C ，
24h无变化，

灌封料用于汽车前灯线路的固定



4. xxx发射药包覆层材料（某军工）

包覆层:火箭固体推进剂装药的重要组成部分。

- 控制发动机装药的燃烧面积，赋予发动机理想的内、外弹道性能；对发动机壳体的绝热保护；
- 防止在生产、贮存、运输和使用过程中外界对固体推进剂药柱机械损伤。

- ◆ 解决了火药组分向包覆层的迁移、粘接以及工艺过程中造成表面泡孔缺陷等问题，保证燃烧稳定性。
- ◆ 制品已通过测试，将根据合作方要求进行包覆材料的批量生产。



5. 水性聚氨酯皮革涂饰剂（山东祥和源）

- 改善皮革弹性、色泽、耐水/溶剂/耐磨性及耐候性，延长皮革使用寿命，提高成品革档次。
- 水性PU无污染，低成本。
- 解决成膜时间、强度、耐候性、固含量及贮存稳定性等问题。
- 已完成实验室制备和技术验证，准备试生产。



水性PU试样



样品流动性

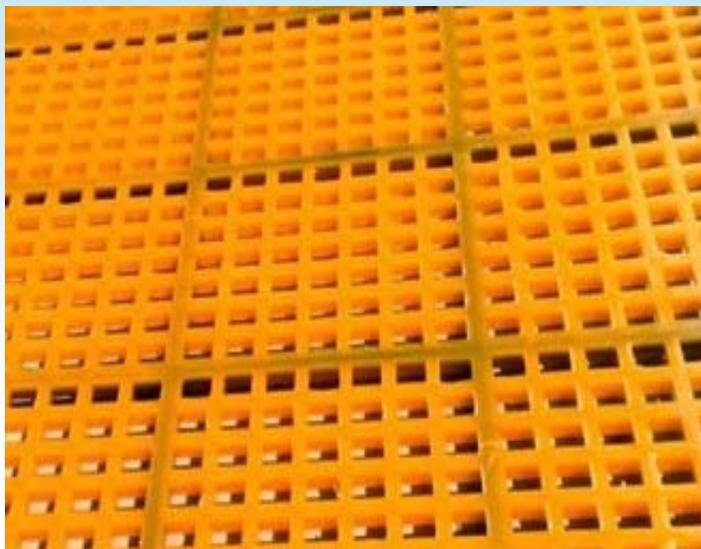


样品贮存稳定性（3个月）



6.碳纤维/聚氨酯复合材料研发（山西省科技重大专项）

- 加入碳纤维提高复合材料的耐热性和力学性能。
- 认识 and 解决材料的表面改性、界面相互作用、负荷传递和控制、材料的复合加工方式与工艺等问题。
- 以矿用设备部件和风电叶片材料为突破点，逐步走向产业



矿用聚氨酯筛板



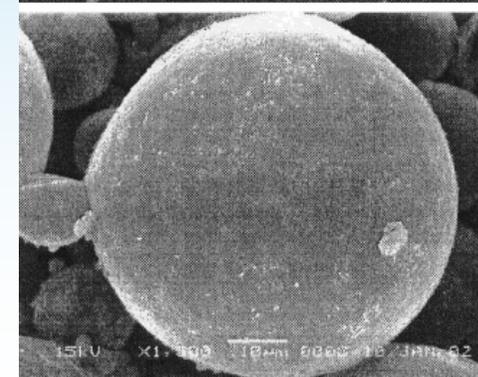
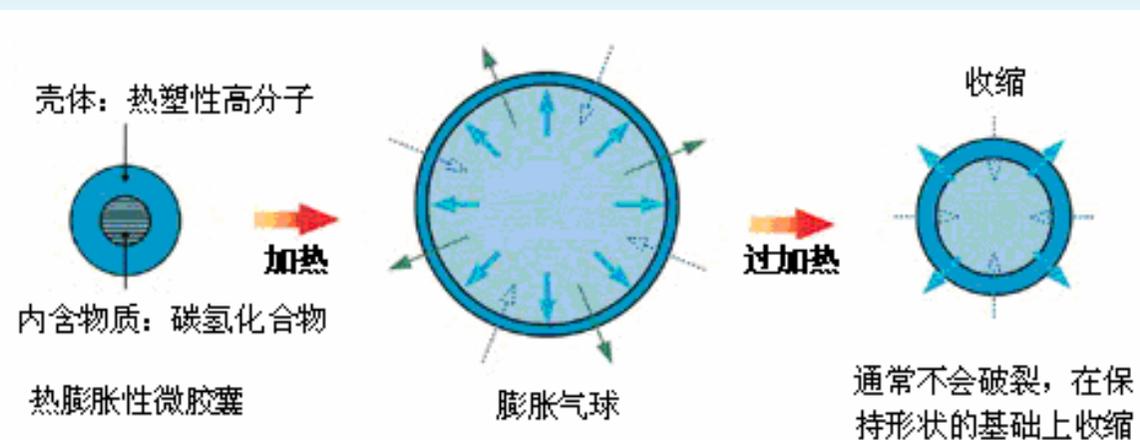
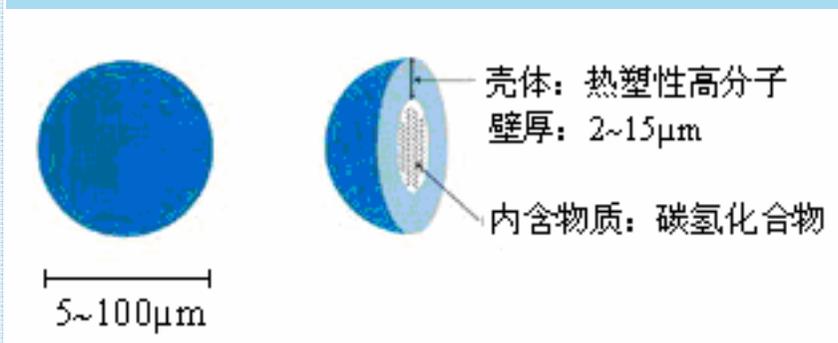
风力电机叶片



7. 丙烯腈-丙烯酸酯微胶囊发泡材料（烟台瑞

诚)

- ▶ 物理发泡材料，用于微孔弹性体填充，可以提高产品机械强度、弹性和使用寿命；还可用于药物缓释包覆材料等。
- ▶ 已完成实验室制备和工艺流程设计，发泡倍率**40**倍，接近日本同类产品。正在进行生产前调试，将填补国内空白。



发泡前后对比



8. 矿用煤岩体加固材料、瓦斯封堵材料（山西益邦）

- 煤岩体加固：适合于矿下破碎煤岩体的注浆加固。
- 充填密闭：适用于矿下对机械强度要求较高的高冒充填密闭。
- 瓦斯封孔：适用于不同深度孔径角度的瓦斯孔和注水孔封堵。



下



聚氨酯原料创新路线

1. 高分子量低饱和度聚醚多元醇催化剂（山东德

信）双金属络合物催化剂制备、聚醚多元醇合成工艺。

- ◆ 分子量：5000~15000；分子量分布： <1.1 ；不饱和度： <0.05 meq / g。
- ◆ 催化剂用量30ppm(30g催化剂可生产1吨产品)，无需分离。
- ◆ 实现了生产过程的连续化，5万吨/年的生产装置已投产。



双金属络合物催化剂

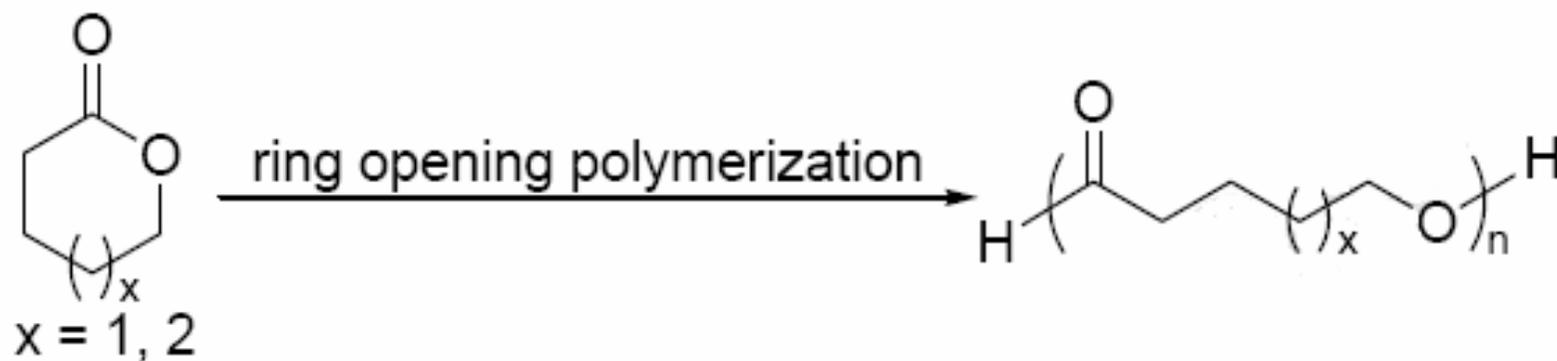


连续法聚醚多元醇生产现场



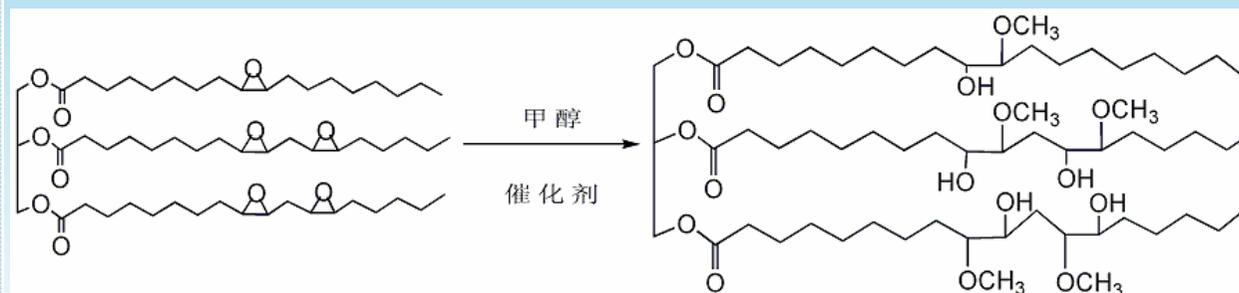
2. 高分子量聚己内酯多元醇的合成（江苏沃斯汀）

- 合成高分子量（5000）、窄分布的聚己内酯多元醇，
- 用于聚氨酯热熔胶生产，提高耐热性和机械强度。
- 研制出高活性锡类催化剂，产品达到日本同类水平，
- 目前合作方正在进行生产装置的搭建。

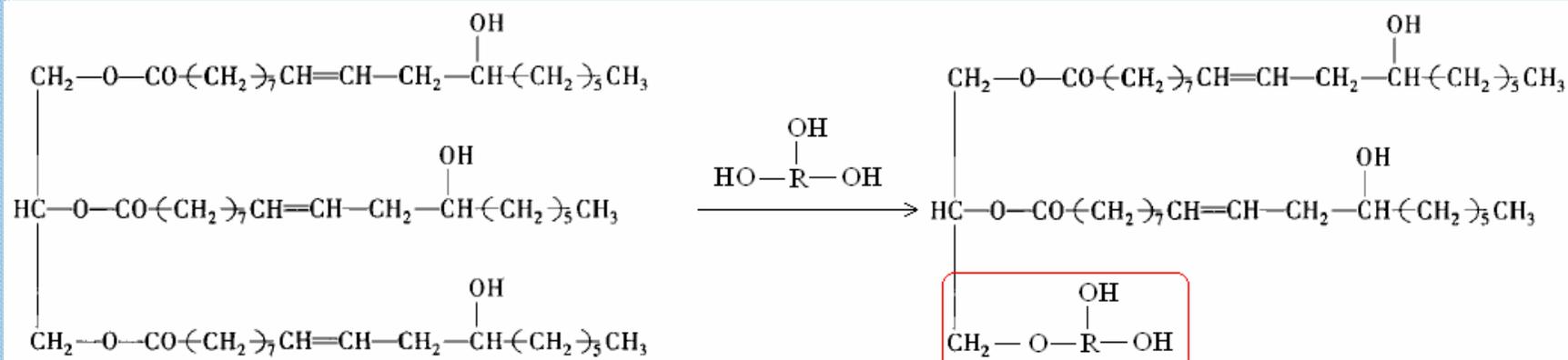


3. 植物油多元醇的制备及在聚氨酯中的应用 (Bayer)

- 寻找聚氨酯用多元醇的新来源，减少石油依赖性。
- 酯交换法合成蓖麻油多元醇、环氧大豆油醇解制备多元醇。
- 制备出高性能的Pb系催化剂和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体超强酸催化剂。
- 应用于聚氨酯弹性体制备中，显著提高制品强度和耐热性。

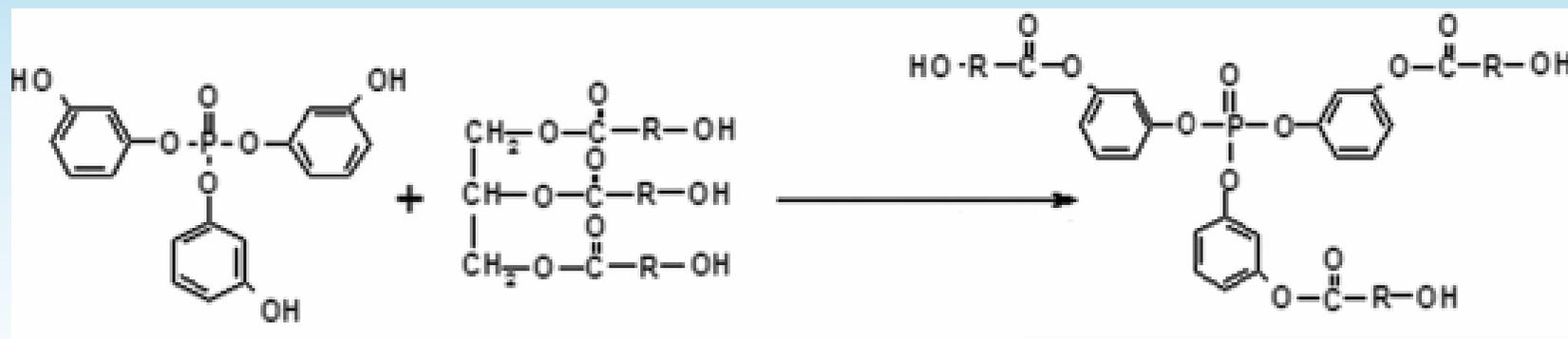


110°C, 2h,
ESBO 转化率
99%, 羟值
208mgKOH/g



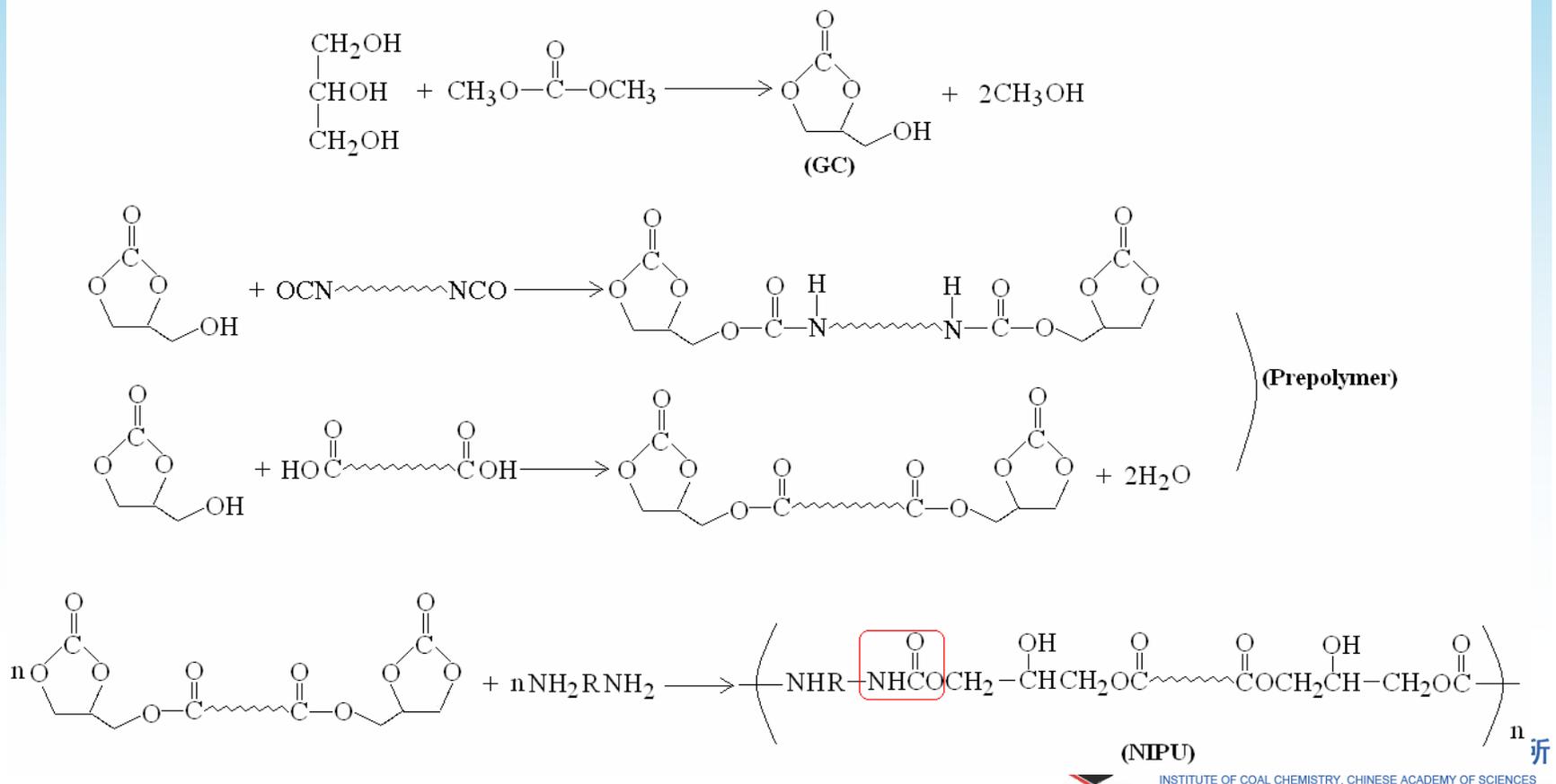
4.生物基阻燃聚氨酯的前沿研究（青年人才项目）

- 制备反应型阻燃聚氨酯硬质泡沫，提高泡沫的阻燃性能。
- 利用双键加成、环氧基团氢解、酯交换等方法向植物油分子链中引入阻燃基团（P、N）；
- 提高分散度和阻燃效果，减少对材料机械性能的破坏；
- 提升对分子组装技术和相关反应控制技术的认识。



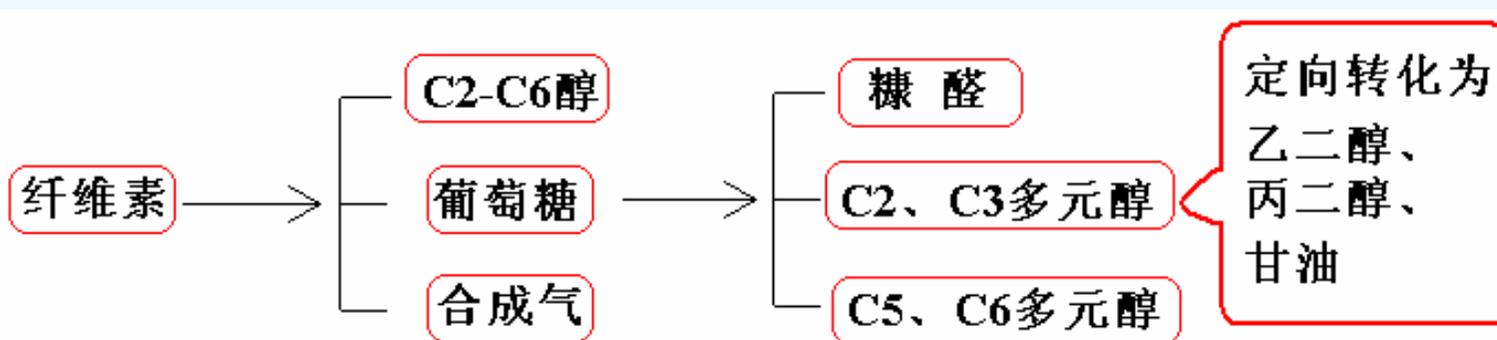
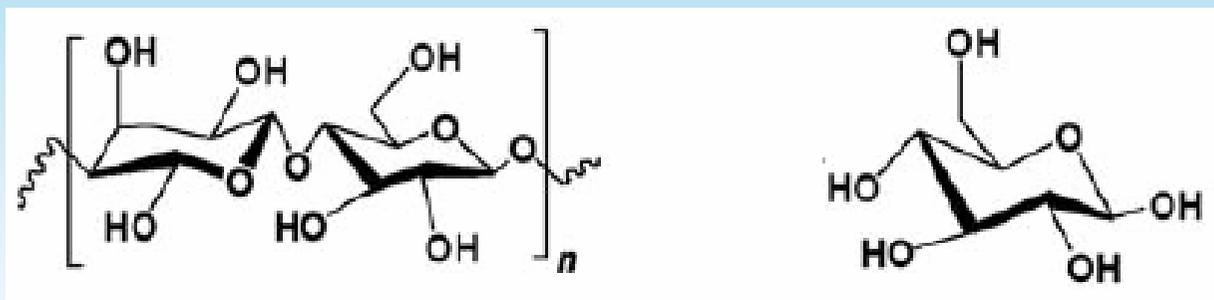
5. 碳酸甘油酯（GC）合成及应用（前瞻布局项目）

- 利用甘油、DMC制备碳酸甘油酯，再用于聚氨酯制备；
- 认识多羟基化合物在酯交换过程的反应特性、催化剂的作用机理、副反应控制及催化剂的制备技术等问题。
- 已制备出高活性的固体碱催化剂，分离GC收率大于90%。



6. 纤维素氢解制备小分子多元醇（973项目）

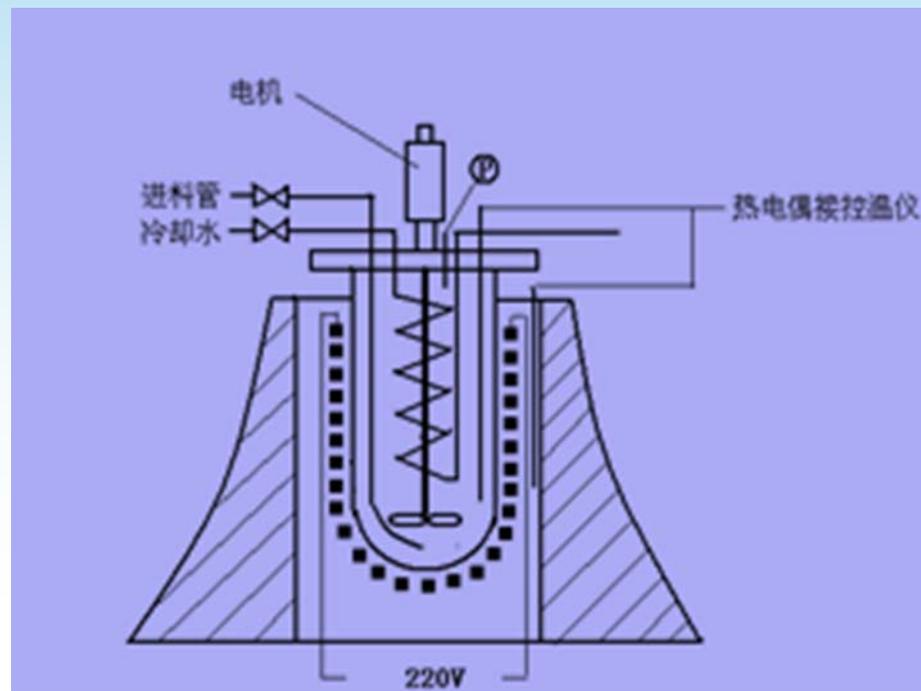
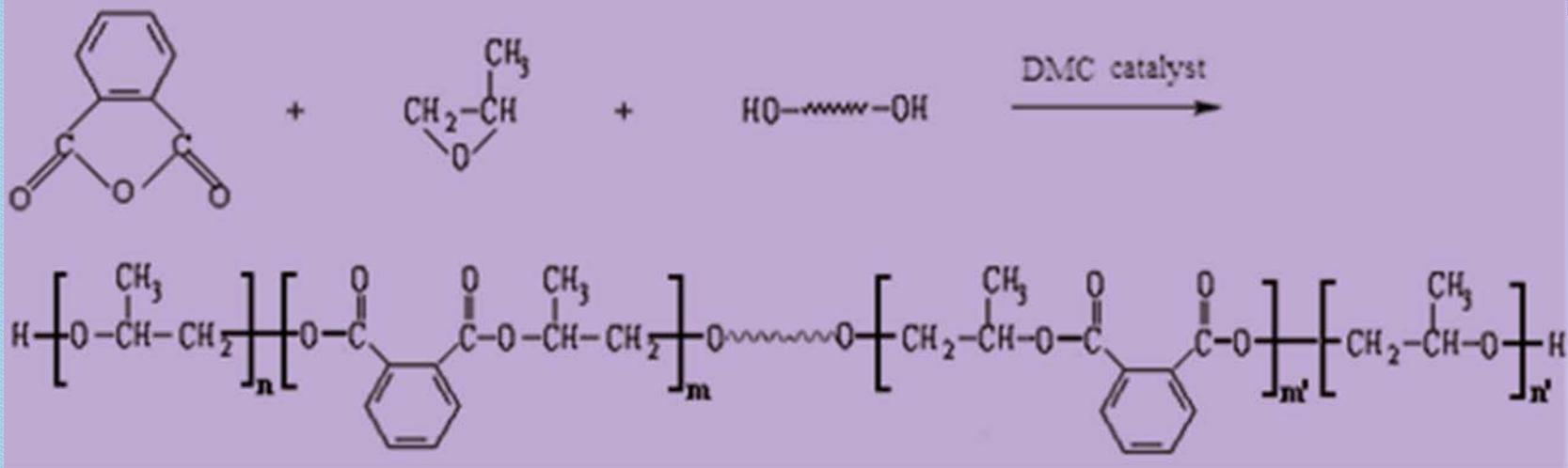
- ◆ 认识纤维素、葡萄糖等氢解历程、催化剂的作用机理、反应环境的影响等问题，
- ◆ 实现向甘油、丙二醇、乙二醇等小分子多元醇的定向转化。
- ◆ 已制备出具有较高丙二醇选择性的Ni-Co催化剂，建立了可靠的分析系统和反应装置。



聚醚酯合成的研究背景

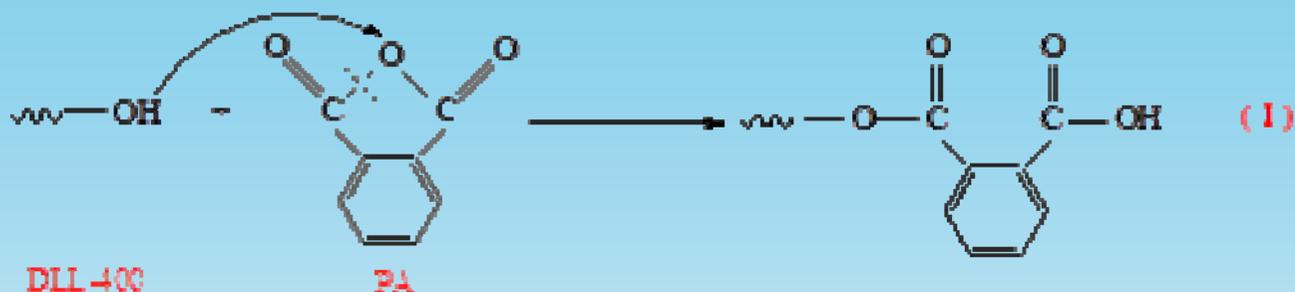
- 低聚物多元醇的化学特性、结构对聚氨酯的合成、加工性能及成品性质起着决定性的作用。
- 聚酯型聚氨酯的机械强度、耐磨性、耐油性和耐热性较好，但存在粘度较大、成本较高、工艺性能差、耐水解性和耐低温性较差等缺点。
- 聚醚型聚氨酯的耐水解性、耐霉菌性、耐屈挠性和耐低温性能优良，加工操作方便，但耐热性与耐磨性欠佳。



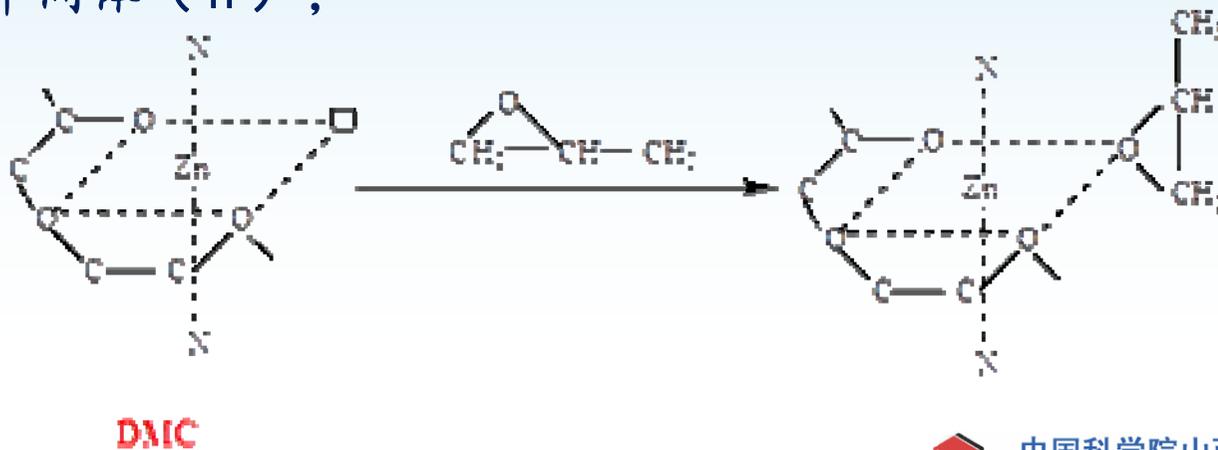


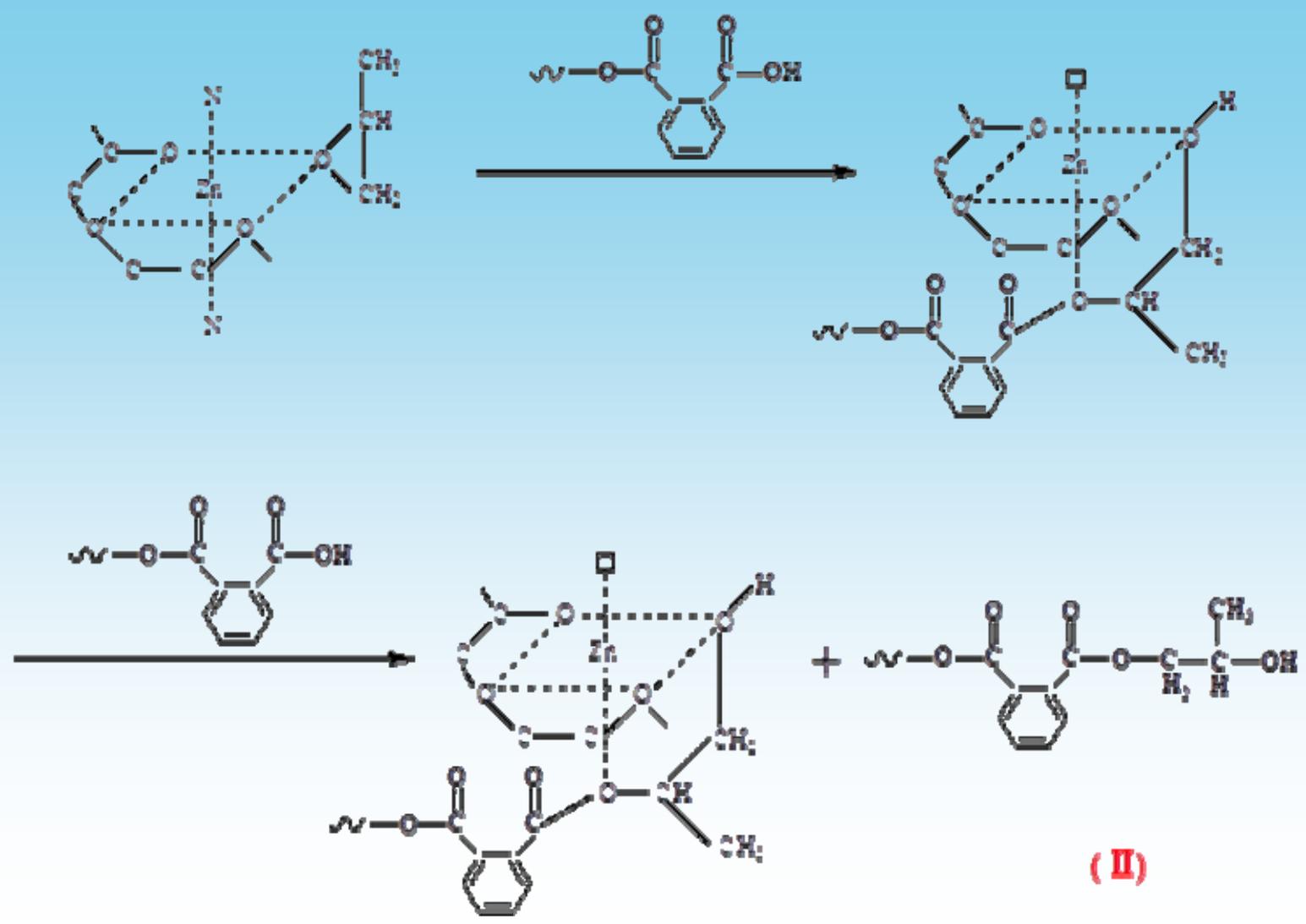
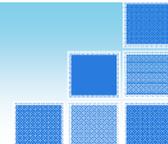
三元共聚反应的合成机理

① PA先与DLL400发生半酯化反应生成单酯（I）；

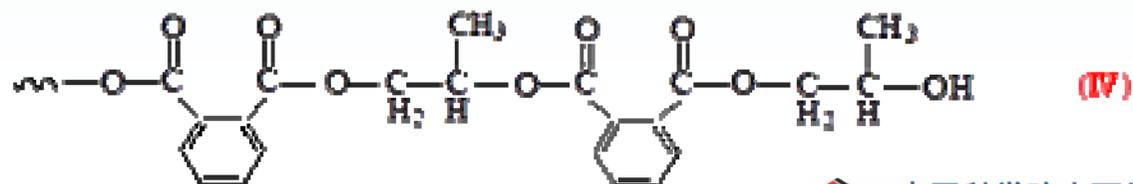
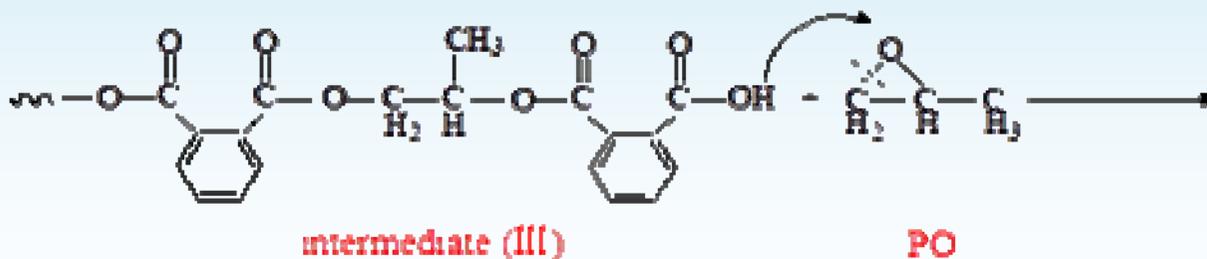
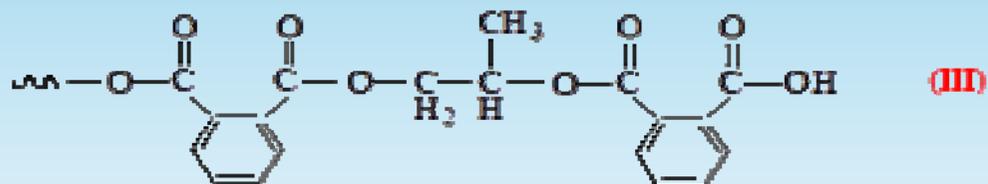
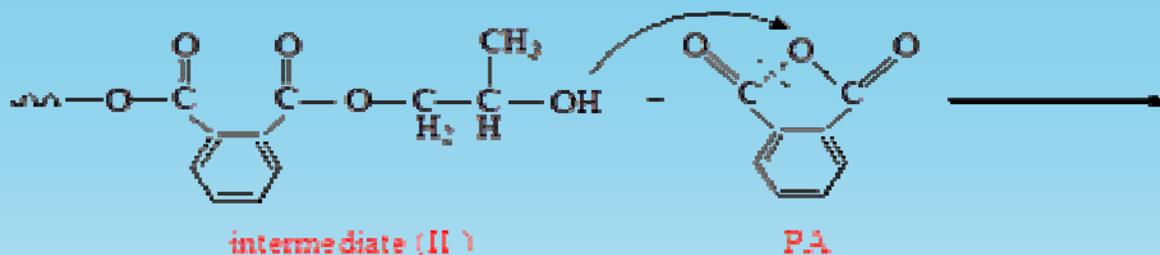


② PO与DMC催化剂发生络合作用后与单酯（I）发生交换反应：单酯（I）端羟基上的氢原子迁移到PO的氧原子上进行开环反应，同时氰基中的氮原子被单酯（I）中的羟基氧原子取代，然后再与单酯（I）发生置换反应，同时把环氧丙烷接到单酯（I）上生成中间体（II）；

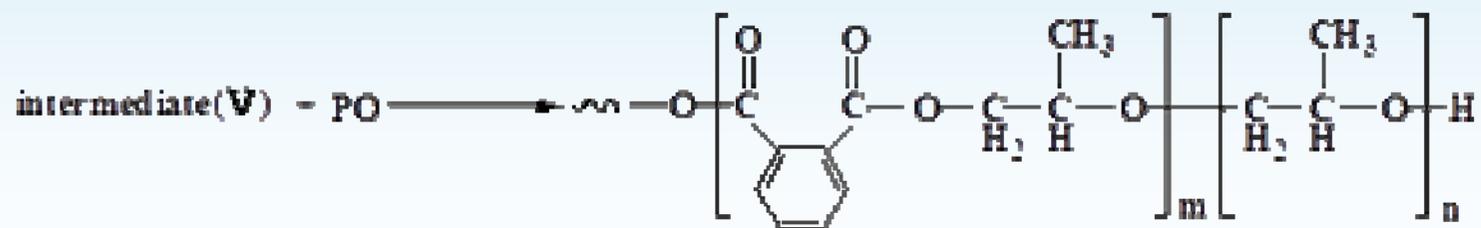
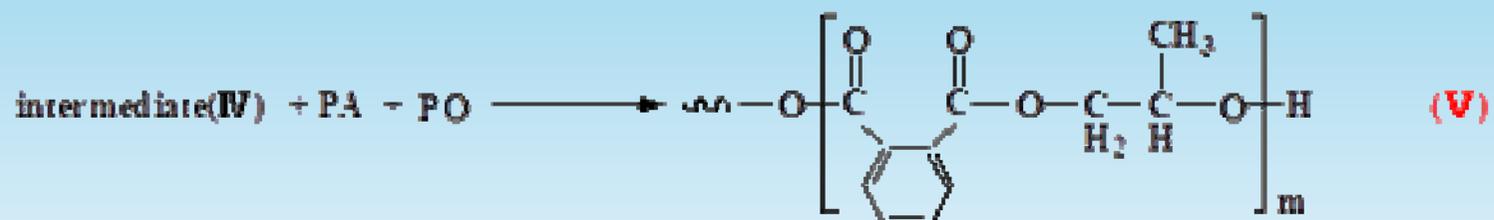




③ PA继续与中间体(II)发生半酯化反应生成单酯中间体(III), PO与中间体(III)反应生成中间体(IV);



- ④ PA和PO交替与中间体（IV）反应生成中间体（V）；PA单体反应完全后，剩余的PO开环嵌入中间体（V）分子链上生成产物为端羟基的PA-DLL400-PO三元共聚物。



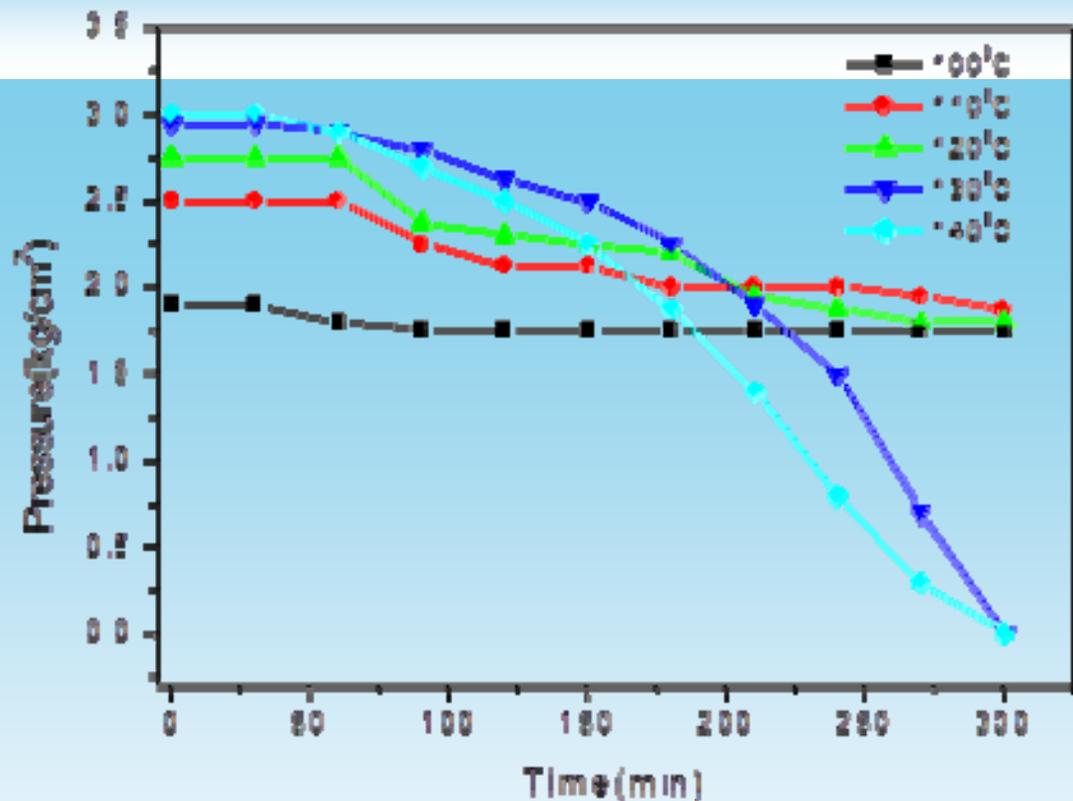
三元共聚反应的工艺条件

表1 反应温度对合成PA-DLL400-PO三元共聚物的影响

Temperature (°C)	Conversion of PA (%)	Hydroxyl value (mgKOH/g)	Acidic value (mgKOH/g)	Mn	Mw/Mn	Viscosity (60°C, cps)
100	33.1	—	260.9	498	1.42	1300
110	56.6	16.3	158.8	641	1.42	1600
120	75.4	62.2	84.6	764	1.31	1950
130	100	114.8	0.05	977	1.10	2450
140	100	114.4	0.05	980	1.10	2450

- 随着反应温度的提高，PA的转化率提高，产物的分子量、羟值、粘度增大，酸值变小，分子量分布变窄。
- 当反应温度控制在130°C或者更高时，PA的转化率达到100%，同时共聚产物的分子量、羟值达到理论值，分子量分布接近1.00；





- 反应温度低于130°C，系统压力降低很少；
- 反应温度高于130°C，系统压力在相同的反应时间内迅速降低至0kg/cm²，说明PA、PO完全插入到以DLL400为起始剂的共聚物分子链上。



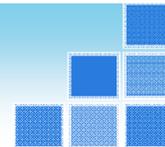
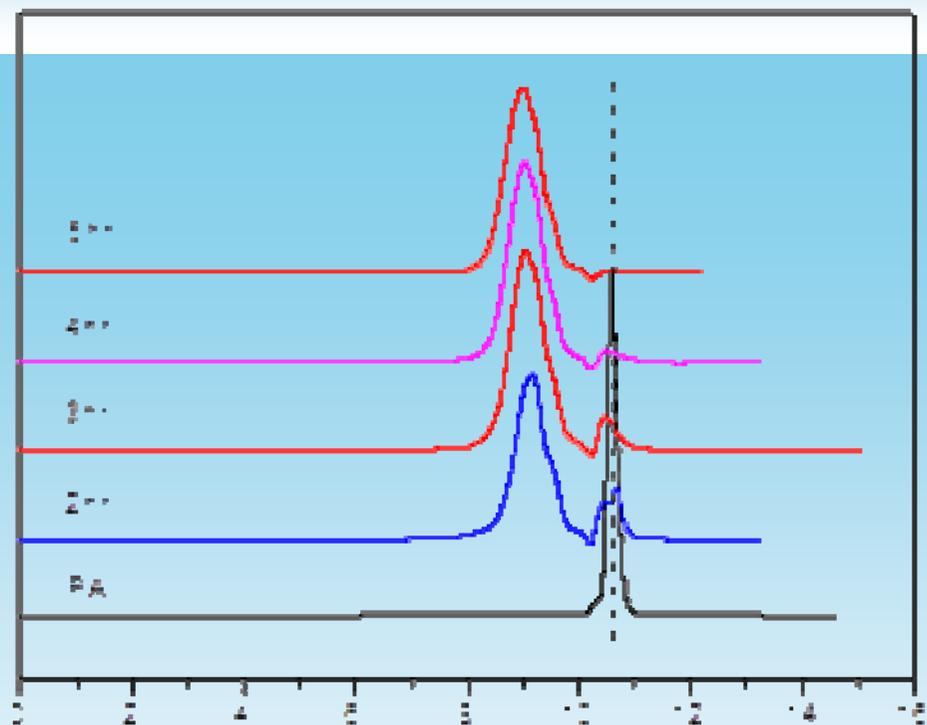


表2 反应时间对合成PA-DLL400-PO三元共聚物的影响

Reaction time (hr)	conversion of PA (%)	Hydroxyl value (mgKOH/g)	Acidic value (mgKOH/g)	Mn	Mw/Mn	Viscosity 60°C (cps)
1	9.2	—	—	—	—	—
2	62.3	30.5	135.9	674	1.22	1700
3	79.9	71.7	66.9	810	1.22	2050
4	91.1	99.4	29.0	874	1.13	2200
5	100	114.8	0.05	977	1.10	2450
6	100	113.8	0.05	986	1.10	2450

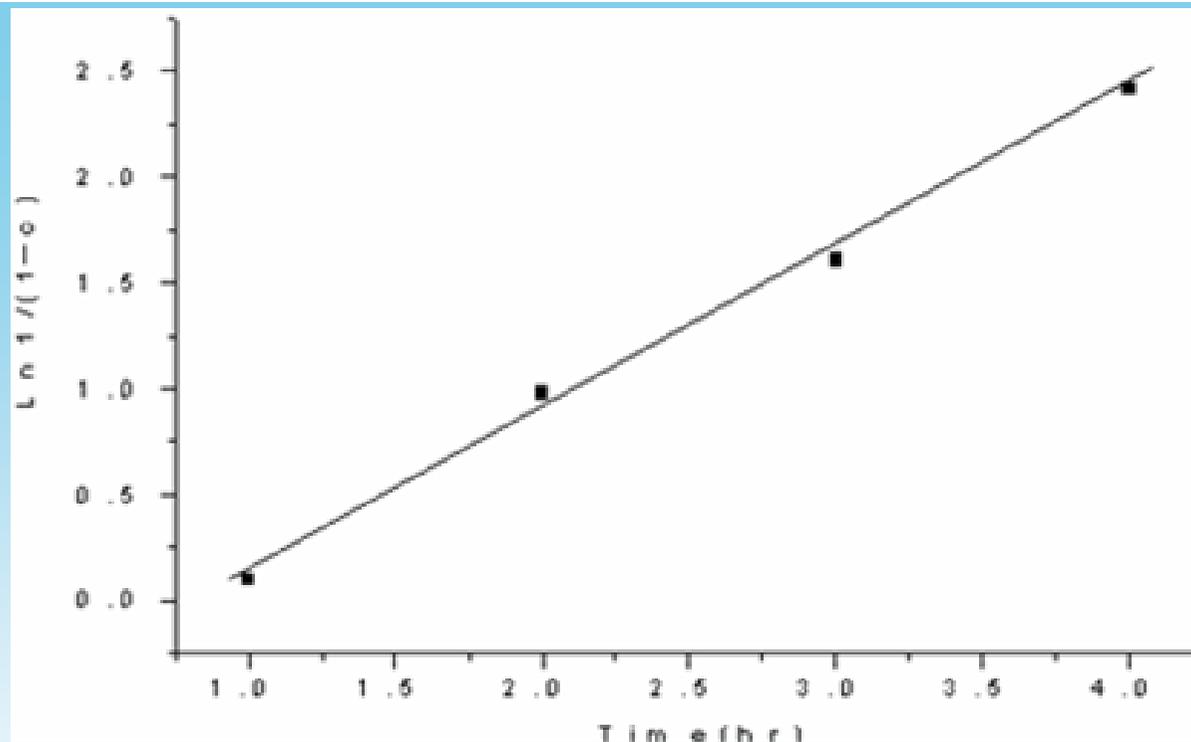
- ✓ 随着反应时间的延长，PA的转化率提高，产物的分子量、羟值、粘度增大，酸值变小，分子量分布变窄。





- ① 在凝胶色谱上单体PA的保留时间为10.70min，PA-DLL400-PO三元共聚物的保留时间为9.00min；
- ② 随着反应时间的延长，PA特征峰强度逐渐变小，反应时间大于5 hr时消失，同时共聚物的特征峰强度逐渐变大，说明PA-DLL400-PO三元共聚反应完成。





- $\ln 1/(1-c)$ 与时间呈线性关系，说明PA-DLL400-PO三元共聚反应在动力学上是一级反应。



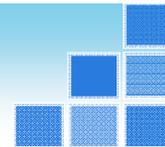
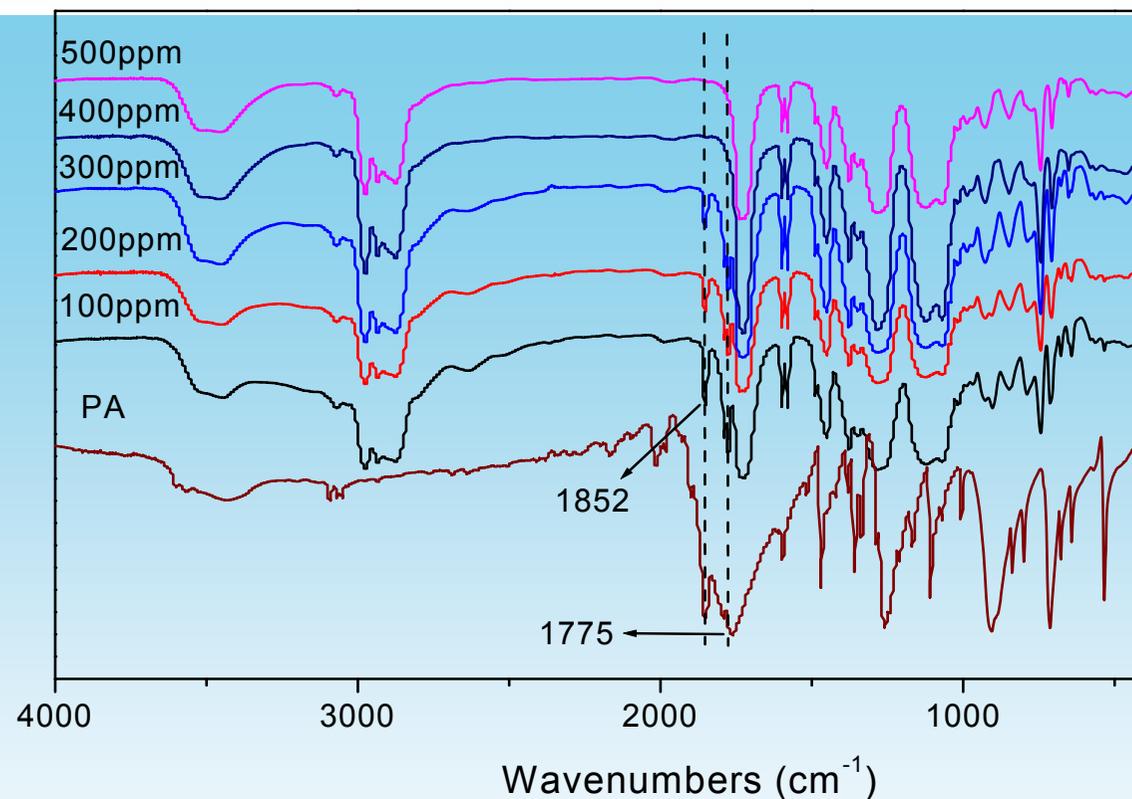


表3 催化剂用量对合成PA-DLL400-PO三元共聚物的影响

Catalyst level (ppm)	Conversion of PA (%)	Hydroxyl value (mg KOH/g)	Acidic value (mg KOH/g)	Mn	Mw/Mn	Viscosity 60°C (cps)
100	76.6	64.4	79.7	779	1.36	1950
200	83.8	84.3	53.4	815	1.29	2050
300	89.5	94.8	34.3	869	1.25	2200
400	100	114.8	0.05	977	1.10	2450
500	100	114.5	0.05	980	1.10	2450

- 随着催化剂用量的提高，PA的转化率提高，产物的分子量、羟值、粘度增大，酸值变小，分子量分布变窄。





- ① 随着DMC催化剂用量的增加，单体PA的特征吸收峰（ 1775cm^{-1} 、 1852cm^{-1} ）逐渐变弱；催化剂用量大于400 mg/kg时消失；
- ② 表明PA反应完全且未发生生成端羧基的副反应。



三元共聚反应的相关结论

- ① 合成了PA-DLL400-PO共聚物，探讨了共聚反应的机理，该反应是一种配位插入的开环共聚反应；
- ② 考察了温度、时间、催化剂用量对PA-DLL400-PO三元共聚反应的影响；
- ③ FT-IR、GPC、羟值、酸值、粘度等测试结果表明：PA-DLL400-PO三元共聚反应的最佳反应条件为反应温度130℃，反应时间5 hr，催化剂用量400 ppm。





中国科学院
山西煤炭化学研究所

INSTITUTE OF COAL CHEMISTRY CAS



欢迎各位领导批评指正！

Thank you!

