

高性能分散剂对聚合物多元醇性能的影响研究

张鹏飞（中国石化集团资产经营管理有限公司天津石化分公司聚醚部，天津 300270）

摘要：高回弹聚氨酯软泡制造过程中，聚合物多元醇（POP）属于主要原料之一，在设计泡沫制造配方期间添加聚合物多元醇，可使泡沫具有更高承载性。近年来，软泡应用范围持续扩大，各领域对聚氨酯泡沫塑料制品提出更高的性能要求，为满足各类技术要求，急需开发高性能聚合物多元醇。本文选购分散剂（BDF-X），在该分散剂应用下合成了固含量较高的聚合物多元醇，通过实验研究，表明最终制成的聚合物多元醇的粒子更加细腻，黏度也更低，使用分散剂（BDF-X）合成普通型聚合物多元醇以及高活性聚合物多元醇，并制备相应的聚氨酯软泡，相比于其他同类产品，其所具备的承载力以及拉伸强度都更高。

关键词：高性能；分散剂；聚合物多元醇

0 引言

在聚氨酯（PU）制品制备过程中，产品性能直接受到聚合物多元醇种类影响，这主要是由于聚合物多元醇当中都含有接枝聚合物、刚性苯乙烯和丙烯腈共聚物以及均聚物，涉及到的乙烯基聚合物可发挥和有机填料相类似的功能，所以能够使软质泡沫塑料整体硬度得到明显改善，同时还有助于增强软泡产品的整体承载性能。在冷熟化高回弹泡沫制备过程中使用聚合物多元醇，可使所制成的泡沫制品压缩强度进一步增加，使其承载力以及硬度明显提升，同时还有助于提升泡沫开孔性，聚合物多元醇目前已广泛应用于反应注射模塑制品、自结皮泡沫、半硬泡、热模塑料软泡、高回弹泡沫、高硬度软质块泡等生产领域。基于高性能聚氨酯泡沫生产要求，本文研究中特设计实验，在保持生产工艺条件相同基础上，选择结构相对特殊的高性能分散剂（BDF-X）分别制备普通型聚合物多元醇以及高活性聚合物多元醇，结果证明这两种产品均保持较低黏度，并且在此基础上所制备的泡沫具有更高的强度以及承载能力。

1 实验

1.1 原料

实验所用聚醚多元醇 TEP-330N 和 TEP-565B 为天津石化分公司聚醚部产品，羟值分别为 $35 \pm 1.5\text{mgKOH/g}$ 和 $56 \pm 1.5\text{mgKOH/g}$ ；胺类催化剂 A33 采购于东莞市广思远聚氨酯材料有限公司；甲苯二异氰酸酯（即 TDI）采购于西格玛奥德里奇（上海）贸易有限公司；高性能分散剂（即 BDF-X）和聚合物多元醇分散剂（即 BDF-4）均采购于淮安巴德聚氨酯科技有限公司；多亚甲基多苯基多异氰酸酯（牌号为 PM200）采购于山东大化化学科技有限公司；另选用市售的分散剂 A 以及分散剂 B。上述材料都属于工业级材料。

在 25℃ 环境下，所用四种分散剂的黏度可见表 1。

表 1 聚合物多元醇（POP）用分散剂具体粘度比对

分散剂	黏度 (MPa·s)
BDF-4	4565

BDF-X	4010
分散剂 A	3990
分散剂 B	4950

实验所用其他原料：偶氮二异丁腈采购于安达佳诚化工有限公司，苯乙烯采购于中沙（天津）石化有限公司，异丙醇采购于天津市康友化工有限公司，丙烯腈采购于山东科鲁尔化学有限公司，以上材料属于工业级材料。二乙醇胺（DEOA）采购于济南铭威化工有限公司，为化学纯。

1.2 POP 合成

聚合物多元醇属于液体母液聚醚多元醇内部乙烯基聚合物（也就是单体和聚醚多元醇直接实现接枝聚合）的分散体，其能够于母液聚醚多元醇当中经乙烯基单体实现就地聚合，从而完成合成制备。乙烯基单体主要包含了丁二烯、醋酸乙烯酯、丙烯酸酯、氯乙烯、苯乙烯、丙烯腈等。聚合引发剂主要为过氧化物或偶氮化合物，制备聚氨酯泡沫塑料过程中，与使用过氧化物作为引发剂所制成的聚合物多元醇相比，选择偶氮化合物作为引发剂制备的聚合物多元醇具有更高的反应活性。制备期间，聚合温度不能超过可导致单体分解的温度，不过应比引发剂半衰期相关温度要高，一般情况下可将温度控制在 80~130℃ 区间，并且为了进一步提升转化率，反应时间不能低于引发剂半衰期的四倍。聚合物多元醇其化学性能受到聚醚多元醇的直接影响，为了有效提升聚氨酯泡沫塑料制品的质量，需要聚合物多元醇具有更低黏度，这是合成制备中的重点控制要素。

为了制备出没有悬浮物、分散性优良且黏度比较低的聚合物多元醇，不仅要注意尽量避免选用短链聚醚多元醇，做好温度控制工作，防止聚合温度过低，且控制好乙烯基单体整体加料速度，以防因加料过慢而对产品质量产生影响，还要重点关注在聚合反应当中优选分散作用优良的分散剂。比如制备中所选分散剂为酚类或醇类化合物，可在聚合反应体系内实现链转移反应，通

过对聚合物分子量进行调节,促使聚合物黏度下降。

合成聚合物多元醇时,选用小试不锈钢反应釜,配备测温测压、自动进样、搅拌等设备,首先在反应釜中加入部分聚醚多元醇,加热过程采取氮气保护措施,并对反应温度加以控制,保持在115~125℃之间。持续搅拌状态下,根据实际生产流程,加入丙烯腈、苯乙烯、异丙醇、AIBN、分散剂、聚醚多元醇,整体滴加时间控制在120min。完成加料操作后,在120℃条件下老化吸收,吸收时间为120min。将没有反应的单体进行氮气鼓泡、真空脱除处理,使用过滤网进行过滤处理之后可获得POP。

1.3 样品制备

首先科学设计聚氨酯软泡配方,基本配方可见表2。

表2 聚氨酯软泡基本配方

原料	用量 / 质量份
A33	0.4
水	2.5
POP	50
聚醚多元醇	50
DEOA	1.1
PM200	11.3
TDI	25
L-580	1

基于表2当中的配方,先将DEOA、L-580、A33、水、POP、聚醚多元醇进行均匀混合,而后缓慢的加入PM200、TDI,经过数秒的均匀搅拌后,倒在纸盒当中进行发泡处理,在泡沫完全熟化之后取出来,静置48h,之后展开物性测试。其中,黏度测试主要参考GB/T 12008.7-2010相关方法;羟值测试主要参考GB/T 12008.3-2009相关方法;密度测试主要参考GB/T 6343-2009相关方法;拉伸强度以及断裂伸长率测试主要参考GB/T 6344-2008相关方法;回弹性能测试主要参考GB/T 6670-2008相关方法;压陷硬度测试主要参考GB/T 10807-2006相关方法。

2 结果与讨论

2.1 在普通聚合物多元醇产品中的应用

基础聚醚选择聚醚多元醇TEP-565B,同时分散剂的质量分数确定为4%。之后分别利用分散剂A、分散剂B、BDF-4以及BDF-X合成普通型POP产品,产品固含量均为45%,对所制产品各项指标进行测试。经测试,用分散剂A所合成的普通型POP产品黏度是6625MPa·s,固体质量分数是44.6%,羟值是29.4mgKOH/g,100

目过网时间是85s;用分散剂B所合成的普通型POP产品黏度是6895MPa·s,固体质量分数是44.9%,羟值是28.7mgKOH/g,100目过网时间是76s;用BDF-4所合成的普通型POP产品黏度是6455MPa·s,固体质量分数是44.4%,羟值是28.5mgKOH/g,100目过网时间是80s;用BDF-X所合成的普通型POP产品黏度是5735MPa·s,固体质量分数是44.8%,羟值是28.9mgKOH/g,100目过网时间是54s。

结合测试结果,发现在普通型POP保持一致的固体含量时,使用分散剂BDF-X制成的普通型POP具有较低黏度。同时,以BDF-X作为分散剂制备普通型POP,其固含量更接近于理论固含量值。结合100目过网时间,可发现用BDF-X制备的普通型POP产品除了具有黏度低的特点,还具有过网时间较短的优势,证明以BDF-X为分散剂进行普通型POP产品的制备,产品粒度细腻,具有优异的性能。

2.2 在高活性聚合物多元醇产品中的应用

基础聚醚选择聚醚多元醇TEP-330N,同时将分散剂质量分数确定为4%,并分别将分散剂A、分散剂B、BDF-X以及BDF-4作为分散助剂制备高活性POP产品,设计所制产品的固含量均为42%,产品合成之后对各项指标进行测试。经测试,发现预聚体为分散剂A的高活性POP产品的黏度是7295MPa·s,固体质量分数是41.8%,羟值是22.2mgKOH/g,100目过网时间是77s;预聚体为分散剂B的高活性POP产品的黏度是7715MPa·s,固体质量分数是42.0%,羟值是22.0mgKOH/g,100目过网时间是94s;预聚体为BDF-X的高活性POP产品的黏度是6845MPa·s,固体质量分数是41.9%,羟值是21.8mgKOH/g,100目过网时间是65s;预聚体为BDF-4的高活性POP产品的黏度是7435MPa·s,固体质量分数是41.7%,羟值是22.4mgKOH/g,100目过网时间是89s。

结合检测结果,发现在高活性POP保持一致的固含量情况下,预聚体为BDF-X合成制备出的高活性POP产品和其他产品相比黏度更低。通过对比固含量测值,发现以BDF-X为预聚体所合成制备出的高活性POP产品实际固含量更接近于理论固含量值。通过对比100目过网时间,可发现由BDF-X所合成POP产品除了具有黏度低的特点,还保持着更短的过网时间,证明产品粒子具有较好的细腻度。综合分析,证明以BDF-X为预聚体所合成制备出的高活性POP产品具有优异性能。

2.3 泡沫的制备及性能测试

根据表1当中的基础配方内容,分别使用通过分散剂A、分散剂B、BDF-X以及BDF-3所合成制备的POP进行发泡,在完全熟化之后,对泡沫各项性能进行测试。分两组进行发泡实验,其中一组是用由四种不同的分散剂所合成制备的四种普通型POP为基础分别制备聚氨酯软泡,另外一组是由四种不同的分散剂所合成制

备的四种高活性 POP 产品为基础分别制备聚氨酯软泡。

2.3.1 由普通型聚合物多元醇所制备泡沫产品性能分析

使用四种不同的分散剂分别合成制备普通型 POP 产品,并用相应产品制备四种不同的聚氨酯软泡,制成之后进行性能测试,具体测试结果如表 3。

表 3 四种普通型 POP 制备的泡沫产品性能

普通型 POP 产品 所用分散 剂	泡沫产品性能					
	密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	拉伸强 度 (kPa)	伸长 率 (%)	回弹 率 (%)	25% 压 陷硬度 (N)	65% 压 陷硬度 (N)
分散剂 A	64.4	142	46.4	44.8	123	283
分散剂 B	68.4	146	46.0	42.9	136	299
BDF-4	66.8	149	48.4	45.4	124	285
BDF-X	70.6	186	46.8	43.0	176	390

通过分析表 3,可发现以 BDF-X 作为分散剂所制备的普通型 POP,将其应用在 PU 泡沫制备当中,所制成泡沫产品具有较高的压陷硬度与拉伸强度,相关测试参数明显比其他三种分散剂所合成 POP 制备出的泡沫要高,同时该泡沫产品的回弹率、密度以及断裂伸长率和其他三种分散剂所合成 POP 制备出的泡沫性能没有明显差异。综合分析,将 BDF-X 当做分散剂合成普通型的 POP 产品,并将其应用在 PU 泡沫产品制备中,能使所制成泡沫具有更高的强度以及承载能力。

2.3.2 由高性能聚合物多元醇所制备泡沫产品性能分析

使用四种不同的分散剂分别合成制备高活性 POP 产品,并用相应产品制备四种不同的聚氨酯软泡,制成之后进行性能测试,具体测试结果如表 4。

表 4 四种高性能 POP 制备的泡沫产品性能

高性能 POP 产 品所用 分散剂	泡沫产品性能					
	密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	拉伸强 度 (kPa)	伸长率 (%)	回弹率 (%)	25% 压 陷硬度 (N)	65% 压 陷硬度 (N)
分散剂 A	41.6	168	73.6	51.8	132	460
分散剂 B	43.2	195	68.9	48.1	151	521
BDF-4	42.3	183	70.3	49.7	143	473
BDF-X	45.9	254	64.6	46.9	222	681

通过分析表 4,可发现以 BDF-X 作为分散剂所制备高活性 POP,将其应用在 PU 泡沫制备当中,所制成泡沫产品具有较高的压陷硬度与拉伸强度,相关测试参数明显比其他三种分散剂所合成 POP 制备出的泡沫要高;同时该泡沫产品的回弹率、密度以及断裂伸长率和其他三种分散剂所合成 POP 制备出的泡沫性能没有明显差异。综合分析,将 BDF-X 当做分散剂合成高活性 POP 产品,并将其应用在 PU 泡沫产品制备中,能使所制成

泡沫具有更高的强度以及承载能力。

3 结论

其一,将 BDF-X 当做分散剂合成制备普通型 POP 以及高活性 POP,相应产品的黏度保持在较低水平,并且表现出的过网时间也更短,证明产品粒子具有良好的细腻度。

其二,相比于其他分散剂所制成的同类产品,将 BDF-X 当做分散剂合成制备普通型 POP 以及高活性 POP,并运用相应产品制备软质聚氨酯泡沫,所制成泡沫产品都具有较高的承载力以及拉伸强度。

4 结束语

近年来,各领域均对聚氨酯泡沫塑料制品提出更高的性能要求,并且软泡应用范围也逐渐扩大,特别是目前已相继出现特种泡沫,产品成型工艺更加完善,这就要求产品性能要充分达到各种技术应用要求,所以也急需提升聚合物多元醇性能,并积极研发高性能聚合物多元醇。本文通过高性能分散剂(BDF-X)分别合成普通型聚合物多元醇以及高活性聚合物多元醇,这两种产品均保持较低黏度,过网时间也显著缩短,产品粒子具有更高细腻度。同时,相比于其他同类产品,使用高性能分散剂(BDF-X)所合成的普通型聚合物多元醇以及高活性聚合物多元醇,并基于此所制备的软质聚氨酯泡沫都具有更强承载力和更高拉伸强度,有广泛应用与推广的价值。

参考文献:

- [1] 俞中锋,杨佳伟,高宏飞,申宝兵.TMI 改性聚醚型分散剂的合成及在 POP 中的应用[J].聚氨酯工业,2020,35(04):57-60.
- [2] 赵恒平,曹铨,赵军,沈沉,赵怡.高性能汽车扶手用聚氨酯半硬质泡沫的制备及性能[J].化学推进剂与高分子材料,2019,17(02):72-75.
- [3] 赵宝成,魏素玲,朱吕臣,刘三会,戚渭新.无色分散剂在聚合物多元醇中的应用研究[J].聚氨酯工业,2020,35(02):29-31.
- [4] 李海峰.聚合条件的扰动对连续法聚合物多元醇性能的影响[J].化工管理,2020(04):173-174+216.
- [5] 赵宝成,朱吕臣,严定尧,等.高性能聚合物多元醇的合成与应用研究[C]//第十一届中国聚氨酯工业协会多元醇专业委员会科研、生产、技术交流大会论文集,2019.
- [6] 郑旭生,修玉英,罗钟瑜.聚合物多元醇的现状与研究进展[J].合成材料老化与应用,2003,32(1):4.
- [7] 仲崇敏,朱宏,余成,等.高性能聚合物多元醇的合成与表征[J].高分子通报,2014(12):8.

作者简介:

张鹏飞(1986-),男,汉族,山东临沂人,大学本科,中级工程师,研究方向:聚醚生产工艺技术及使用性能研究。