

高性能聚合物多元醇的合成与表征

仲崇敏,朱 宏*,余 成,潘爱娣

(华南师范大学化学与环境学院,环境理论化学省部共建教育部重点实验室,广州 510006)

摘要:以聚丙二醇-400(PPG-400)和顺丁烯二酸酐为原料,合成了一种反应型大分子单体。以聚醚多元醇 GP-330 为基础聚醚,苯乙烯和丙烯腈为单体,AIBME 为引发剂,异丙醇和十二硫醇为链转移剂,制得的反应型大分子单体为分散剂,合成了聚合物多元醇。考察了合成聚合物多元醇的适宜条件,并用 MS、GPC、DSC、偏光显微镜,激光粒度分析仪等分析方法对产物进行表征。

关键词:反应型大分子单体; AIBME; 合成; 表征

聚合物多元醇(POP)是由聚醚多元醇、接枝聚醚多元醇、苯乙烯与丙烯腈等乙烯基单体的共聚物或自聚物组成的共混体系,是微米级聚合物粒子在聚醚多元醇中形成的稳定的粒子分散体^[1]。POP 的优点是既保持了聚醚链原有的柔性,又具有乙烯基聚合物的良好结构性能,使聚氨酯泡沫具有较高的承载能力和良好的回弹性能,多用于汽车、家具行业等领域。

POP 通常是在分散剂的作用下,乙烯基单体在聚醚介质中分散聚合得到的。其中,分散剂在 POP 的制备过程中起着非常重要的作用,因为聚合物颗粒的大小、POP 的稳定性好坏都与分散剂的性质有关^[2]。常用的分散剂是接枝改性聚醚多元醇。在早期 POP 的合成过程中,不用加稳定剂,原因是丙烯腈自由基有较高的反应活性,可以与基础聚醚或是与含有双键的聚醚共聚,这样足以使体系稳定。但是在加入苯乙烯时,由于其自由基与聚醚的反应活性较低,并且丙烯腈又与苯乙烯共聚,所以只能外加分散剂来保持体系稳定。

分散剂主要有嵌段和接枝型^[3]、均聚物型^[4,5]和大分子单体型^[6,7]等几种类型。大分子单体型分散剂的末端带有可聚合基团,在分散聚合中,大分子单体作为第三单体参与小单体的共聚,原位形成两亲性接枝共聚物分散剂。采用这一技术具有适应性强、方法简便等优点。接枝共聚物分散剂主要有乙烯基共聚物改性的接枝聚醚多元醇^[8],这是一种两亲物质,其分子中乙烯基聚合物或嵌段末端连接在不溶的共聚物表面,而聚合物的多元醇部分伸入到多元醇载体内,这样可以防止分散的聚合物微粒互相紧密接触而产生凝聚,从而起到良好的分散作用^[9,10]。此外,分散剂的用量对形成的颗粒大小和光滑度、体系的稳定性也起着非常重要的作用。

本文先是以聚丙二醇-400 和马来酸酐为原料,制备了一种反应型大分子分散剂,再以分子量为 3000 的聚醚多元醇(GP-330)作为基础聚醚,苯乙烯和丙烯腈作为单体,AIBME 为引发剂,异丙醇和十二硫醇作为链转移剂,合成了一系列的聚合物多元醇,并用 MS、GPC、偏光显微镜、激光粒度分析仪、DSC 等分析测试方法对产物进行表征。

1 实验部分

1.1 实验原料及规格

基础聚醚-330(GP-330):分子量约为 3000 的聚醚多元醇,工业级,辽宁省抚顺市化工三厂;聚丙二

10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.017

收稿:2014-10-14;修回:2014-10-31;

作者简介:仲崇敏(1984—),男,江苏连云港人,硕士研究生,研究方向为聚合物聚醚多元醇;

* 通讯联系人:朱宏,福建南平人,博士,华南师范大学研究员,主要研究方向为精细化工和功能高分子材料。E-mail: zhuhong201@sina.com.

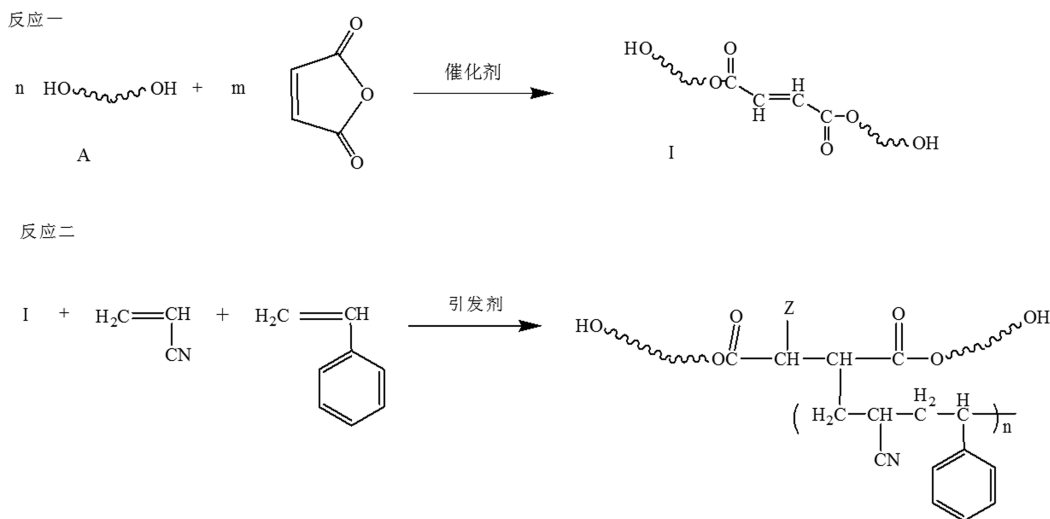
醇-400(PPG-400):分子量约为 400 的聚丙二醇,工业级,江苏海宁化学有限公司;苯乙烯:AR,国药集团化学试剂有限公司;丙烯腈:AR,天津大茂化学试剂厂;顺丁烯二酸酐:AR,天津科密欧试剂有限公司;环氧丙烷:工业级,佛山市科的气体厂;异丙醇:AR,国药集团化学试剂有限公司;十二硫醇:AR,天津大茂试剂厂;AIBN:工业级,杜邦公司;AIBME:偶氮二异丁酸二甲酯,AR,青岛润兴光电材料有限公司。

1.2 仪器与设备

高压反应釜:山东威海自控反应釜有限公司;核磁共振仪;凝胶渗透色谱仪:waters 1515;激光粒度分析仪:Mastersize2000;DSC:DSC200PC 型差示扫描量热分析仪,德国耐驰公司。

1.3 反应原理

本文首先以聚丙二醇-400、顺丁烯二酸酐、环氧丙烷为原料,合成了反应型大分子单体(I)。以聚醚多元醇 330 为基础聚醚,合成的反应型大分子单体为分散剂,苯乙烯和丙烯腈为共聚单体,在引发剂的作用下,原位聚合得到聚合物多元醇,其反应方程式如下:



注: 其中 $n>m$, A为聚丙二醇-400, Z为引发剂

1.4 合成过程

(1) 反应型大分子单体的合成

在高压反应釜中加入 PPG-400, 100°C 下减压脱水 1h, 加入一定量的无水顺丁烯二酸酐, 少量的催化剂, 用氮气交换三次, 升温到 120°C , 在该温度下反应 5h。反应结束后滴加适量的环氧丙烷, 直到反应结束。冷却, 抽真空, 出料。

(2) 聚合物多元醇的合成

在装有冷凝管, 恒压滴液漏斗, 氮气进口, 搅拌桨的五口烧瓶中, 先在其中加入定量的基础聚醚 GP-330, 引发剂和少量基础聚醚放在一支恒压滴液漏斗中, 大分子单体, 苯乙烯和丙烯腈, 链转移剂放入另一支滴液漏斗中, 在氮气氛围中, 升温到一定温度, 两支滴液漏斗同时滴加, 滴完后再反应一段时间。之后, 产物经过减压蒸馏, 蒸出未反应的单体, 最终得到聚合物多元醇, 观察其稳定性。

1.5 分析测试

(1) 反应型大分子单体的表征

用 $^1\text{H-NMR}$ 核磁谱和 GPC 对合成的反应型大分子单体进行了表征。核磁谱中用氘代氯仿做溶剂, GPC 测试时采用四氢呋喃做流动相。

(2) 分散粒子表面形态的观察

先将 POP 试样经乙醇稀释和超声分散后, 置于载玻片上, 用偏光显微镜测定。

(3) 分散相粒子平均粒径及其分布

POP 试样先用无水乙醇稀释, 再用去离子水做分散剂, 恒温下在样品槽中测定粒度。

(4) 羟值的测定

采用 GB-T 2008.3—1989 的方法,以 KOH 作为标准溶液,酚酞为指示剂,测定羟值。

(5) 固含量的测定

称取定量的 POP 试样于离心管中,用无水乙醇稀释均匀,于离心机中,在 8000r/min 的情况下,离心 40min 后倒掉上层清液,再用无水乙醇稀释,离心,这样重复三次。得到的产物在 50℃ 下置于真空干燥箱中干燥 3h,之后称重。

2 结果与讨论

2.1 反应型大分子单体的合成与表征

在 POP 的工业生产过程中常以马来酸酯型大分子单体作为分散剂,但是该类大分子单体的结构和性质对 POP 的稳定性有很大的影响,因此有必要对合成的大分子单体的结构进行分析和研究。

在大分子单体的合成中,常采用多官能度的聚醚来提供羟基,本实验研究了 PPG-400 和顺丁烯二酸酐的反应。顺丁烯二酸酐与 PPG-400 的酯化过程存在着酯化程度的差异,据报道,当顺丁烯二酸酐与聚醚的比例小于 1 的时候,产物性状较好,若比值过高,在聚合物聚醚的合成初期体系就会出现凝胶。

采用¹H-NMR 测定了大分子单体的顺反双键的比例,如图 1 所示。

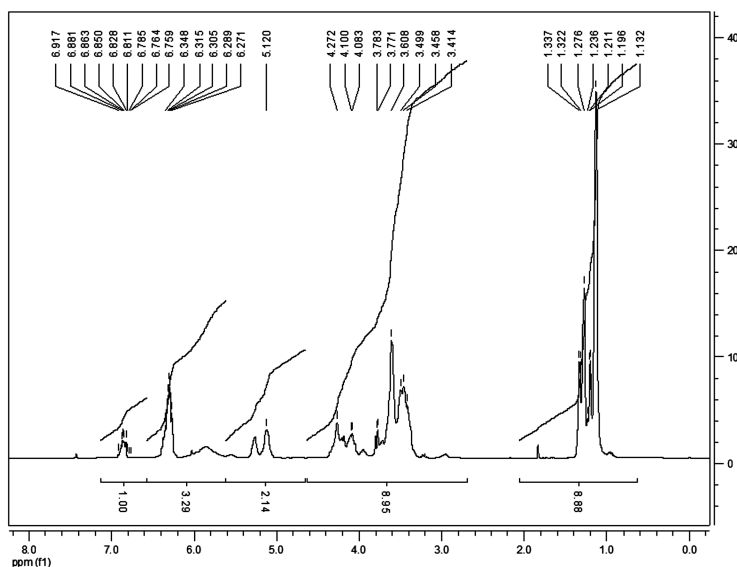


图 1 反应型大分子单体的¹H-NMR 图

Figure 1 ¹H-NMR spectra of reactive macromonomer

由图可知,在¹H-NMR 图中看到双键峰,在化学位移 6~7ppm 处是大分子单体的双键,对比丁烯二酸的¹H-NMR,可知其中化学位移在 6.8~7.0ppm 为反式结构的产物,而在化学位移是 6.2~6.4ppm 为顺式结构产物,由积分面积可以计算出,所得到的大分子单体的双键顺反比例约为 2:1。

另外,采用 GPC 测定了大分子单体的分子量及其分布,结果如图 2 所示。

根据结果可知大分子单体的重均分子量 $M_w = 1956$,数均分子量是 $M_n = 1817$,分子量分布 M_w/M_n 约为 1.09。

按照 GB-T 2008.3—1989 方法,测定了合成得到的大分子单体的羟值,其值为 60mgKOH/g。

2.2 聚合物多元醇的合成与表征

相关文献报道^[11],在聚合物多元醇的合成过程中,影响其最终性能的主要因素有:反应型大分子单体的用量、引发剂的选择和用量、链转移剂、反应温度、苯乙烯和丙烯腈的配比等,其中苯乙烯和丙烯腈的合适配比是 1:1,下面就影响 POP 性能的主要因素进行讨论。

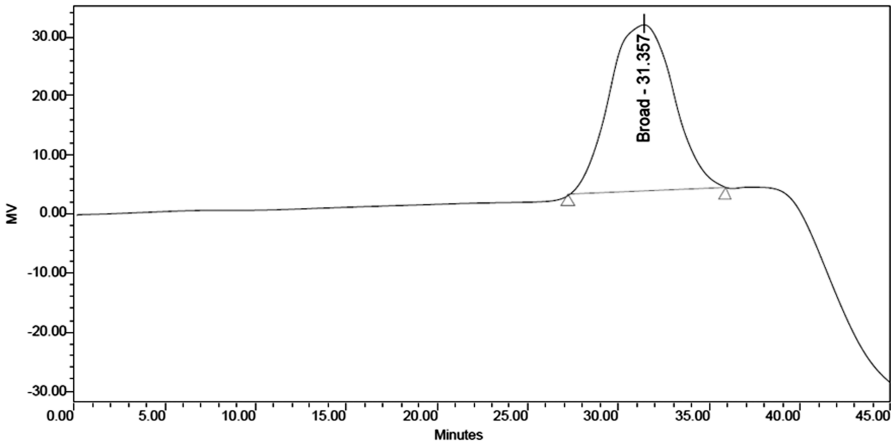


图 2 反应型大分子单体的 GPC 图

Figure 2 GPC plot of reactive macromonomer

2. 2. 1 反应型大分子单体用量对 POP 性能的影响 本实验分别采用不同量的大分子单体合成一系列 POP 试样,结果如表 1 所示。

表 1 大分子单体用量对 POP 性能的影响

Table 1 Effect of macromonomer dosage on the properties of POP

大分子单体量/%	稳定性	实测固含量
10. 0	很差,结成膏状	—
15. 0	较差,聚并严重	—
20. 0	有大量可见粒子	44. 2
25. 0	较好,有少量团聚粒子	44. 6
30. 0	好,很少团聚粒子	44. 4

从表 1 中可以看出,当大分子单体用量作为分散剂用量为 10%、15%时反应很快,在烧瓶壁有大量膏状结块,随着大分子单体用量的增大,体系的稳定性变好,当用量达到 30%体系的稳定性很好。图 3、图 4 分别给出,25%和 30%时的偏光显微镜的照片。

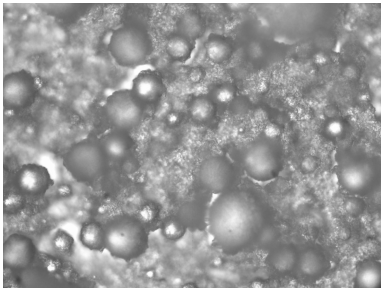


图 3 分散剂用量 25%时 POP 偏光显微镜的照片

Figure 3 Polarization microscopy of POP at 25% dispersant



图 4 分散剂用量 30%时 POP 偏光显微镜的照片

Figure 4 Polarization microscopy of POP at 30% dispersant

根据分散聚合机理,大分子单体在体系中通过接枝共聚反应,原位生成接枝共聚物,对聚合物聚醚起到稳定作用,当大分子单体的用量较少时,生成的粒子较大,导致稳定性较差,从图 3 和图 4 可以看出当大分子单体的用量较少时,粒子出现粘结,当大分子单体的用量较大时,形成的接枝共聚物多到能稳定体系时,就不会出现粘结,生成的颗粒也就均匀。

以上实验结果表明,在 130℃,AIBME 为引发剂时,大分子单体的用量约在 30%为宜。

2.2.2 引发剂的影响 本文考察了新型 POP 引发剂 AIBME 对 POP 性能的影响,探讨了釜底预加引发剂与否对聚合过程和体系的稳定性的影响,实验结果如表 2 所示。

表 2 AIBME 加入方式对 POP 性能的影响

Table 2 Effect of AIBME adding method on the properties of POP

引发剂用	瓶底未加引发剂		瓶底加 0.02%引发剂	
	样品稳定性	固含量	样品稳定性	固含量
0.1%	出现结块	—	一些可见粒子	43.2
0.3%	大量可见	40.2	极少量可见粒子	43.4
0.6%	少量可见粒子	43.4	无可见粒子	44.4
1%	无可见粒子	44.5	无可见粒子	44.5

由表 2 可知,是否在釜底部预加少量的引发剂对 POP 性能有着显著的影响。当 AIBME 用量为 1% 并且在瓶底加 0.02%的 AIBME 时,POP 稳定性良好,未见乳液分层。聚合单体残留的阻聚剂可能对 POP 制备过程产生影响,预先加入少量引发剂可消除这些阻聚剂的不良的影响。当反应体系不加少量引发剂时,开始滴入的引发剂用于消耗阻聚剂,而这时候单体浓度却逐渐增高,导致反应加快,从而出现大量颗粒,并容易产生聚并或是膏状物,使 POP 体系不稳定。

2.2.3 链转移剂的影响 高固含量的 POP 的稳定性是生产的难题之一。目前生产过程中,常采用加入链转移剂的方法来调节体系的稳定性。链转移剂的作用是在聚合物多元醇分散体系形成期间,使高分子活性链发生转移,生成新的活性中心。而新形成的活性中心可产生新的聚合物增长链,从而改变乙烯基聚合物的结构,避免交联发生,提高了 POP 的稳定性。图 5 和图 6 分别给出了 10%十二硫醇、1%十二硫醇和 10%异丙醇作为链转移剂时制得的 POP 的激光粒度分析图。

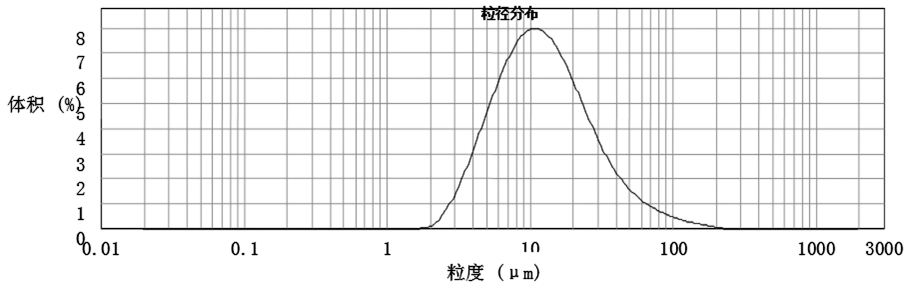


图 5 10%十二硫醇作链转移剂时的激光粒径分布

Figure 5 Particle size distribution of POP in the presence of 10% twelve mercaptan

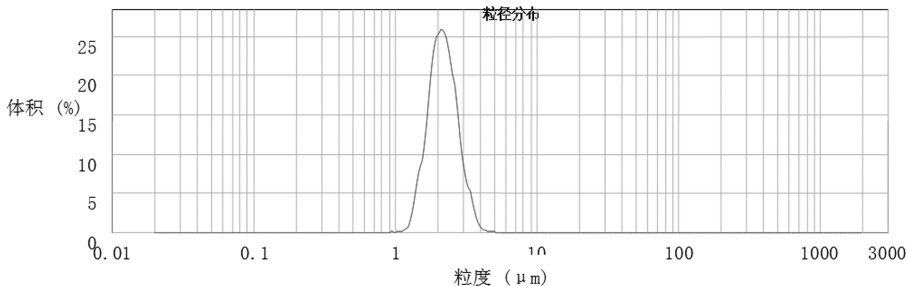


图 6 1%十二硫醇和 10%异丙醇作链转移剂时的激光粒径分布

Figure 6 Particle size distribution of POP in the presence of 1% twelve mercaptan and 10% isopropanol

由于在实际生产过程中,十二硫醇有难闻的刺激性气味,本实验探讨了用异丙醇加上少量十二硫醇作为链转移剂制备 POP 的粒径分布情形。由图 6 的激光粒度的分布可知,当加上少量的十二硫醇作链转移剂时,粒径分布较窄,这可能是协同效应的原因;而在只用十二硫醇作链转移剂时,粒径分布较宽,而且有大的粒子出现,这可能是因为在核的生长过程中,颗粒快速生长的所致,见图 5 所示。

2.2.4 反应温度的影响 由于在实际反应中反应温度将直接影响引发剂的分解,因此反应温度的控制很重要。本实验分别研究了 AIBN 和 AIBME 作为引发剂时,反应温度对 POP 合成的影响,实验结果见表 3。

表 3 两种不同引发剂下反应温度对 POP 稳定性的影响

Table 3 Effect of reactive temperature on stabilization of POP in the presence of two kinds of initiators

温度	AIBME 作引发剂		AIBN 作引发剂	
	样品稳定性	粘度	样品稳定性	粘度
100℃	结块严重	很大	有较多团聚粒子	很大
115℃	大量团聚粒子	较大	少量可见粒子	一般
120℃	较多团聚粒子	一般	很少团聚粒子	很低
130℃	极少团聚粒子	很低	少量团聚粒子	较低
140℃	大量团聚粒子	较大	团聚严重	很大

由表 3 以及图 7、图 8 可以看出,AIBME 作引发剂时的最佳反应温度是 130℃,而以 AIBN 作引发剂时的最佳温度是 120℃。如果温度过低,引发剂不能分解,而温度过高,引发剂的分解又太快,反应进行过于激烈,出现粘结,导致体系的稳定性较差。表中的实验结果可以很好地说明上述情况。

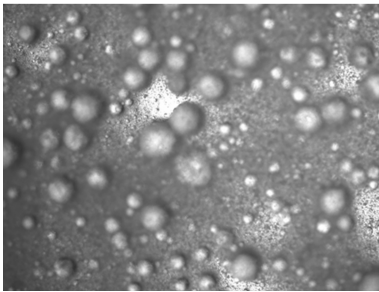


图 7 130℃时 AIBME 为引发剂的偏光显微镜照片

Figure 7 Polarization microscopy of POP at 130℃ in the presence of AIBME

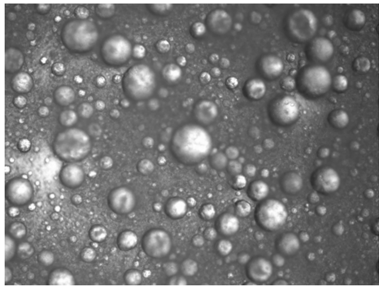


图 8 120℃时 AIBN 为引发剂的偏光显微镜照片

Figure 8 Polarization microscopy of POP at 120℃ in the presence of AIBN

由图 9 可知,苯乙烯/丙烯腈共聚物的玻璃化转变温度是 101℃,据文献报道,POP 体系中的分散颗粒大小受到单体溶胀的影响,当聚合温度低于苯乙烯/丙烯腈共聚体的玻璃化温度时,单体向粒子相扩散比较困难,从而导致体系粘度加大,不稳定,粘度加大。

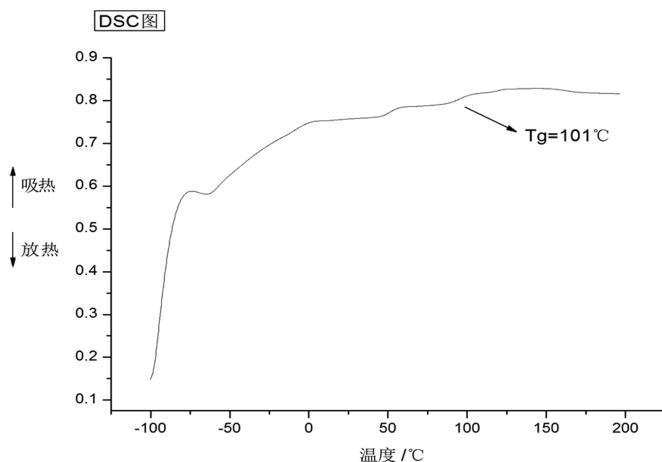


图 9 苯乙烯丙烯腈共聚物的 DSC 图

Figure 9 DSC chart of St/AN copolymers

由于 AIBME 的分解温度较高,使用 AIBME 作引发剂时,反应温度应该控制在 130°C 左右,当反应温度高于 140°C 时,聚合物多元醇体系不稳定。而 AIBN 在 $110^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 之间分解较稳定,生成的 POP 体系较稳定,如果再提高反应温度将引起粘结,不利于体系的稳定。

3 结论

本实验采用间歇法合成了一系列聚合物多元醇(POP),探讨了反应型大分子单体的用量、引发剂的类型、链转移剂、反应温度等聚合条件对 POP 的稳定性和粘度的影响,得出的结论如下:

(1) 采用了 $^1\text{H-NMR}$ 和 GPC 对合成的反应型大分子单体做了测定,结果可知反应型大分子单体的合成过程涉及双键的异构化,由 $^1\text{H-NMR}$ 谱可算出双键的顺反比例为 $2:1$ 。大分子单体的重均分子量 $M_w = 1956$,数均分子量是 $M_n = 1817$,分子量分布 M_w/M_n 约为 1.09,羟值为 60mgKOH/g ;

(2) 实验结果表明,反应型大分子单体的用量控制在 30% 较为合适;

(3) 在烧瓶底部加少量的引发剂,能提高反应的效果,得到的 POP 性能稳定。用 AIBME 作引发剂,较 AIBN 的用量较少,且得到的试样体系较稳定;

(4) 使用 10% 异丙醇和 1% 十二硫醇的混合物代替十二硫醇单一组分作链转移剂时,合成的 POP 具有较好的稳定性;

(5) 使用 AIBME 作为引发剂时,最佳的反应温度是在 130°C 左右,而用 AIBN 作引发剂时最佳的反应温度是 120°C 。

参考文献:

- [1] 方道斌,郭睿威,封彤波. 化工进展,1994,12(6):21~27.
- [2] Heyman D A, Grace O M. J Cell Plast, 1985, 101~106.
- [3] 邓联东. 苯乙烯和丙烯腈在聚醚中分散聚合的研究. 天津: 天津大学硕士学位论文, 1997.
- [4] Paine A J. J Colloid Interface Sci, 1990, 138(1): 157~169.
- [5] Kawaguchi S, Winnik A. Macromolecules, 1995, 28: 1159~1166.
- [6] Tseng C M, LU Y Y, Vanderhoff J W. J Polym Sci (Part A), 1986, 24: 2995~3007.
- [7] LU Y Y, Vanderhoff J W. J Polym Sci, 1988, 26: 1187~1203.
- [8] 郭睿威, 马晓飞, 刘双平等. 上海: 中国聚氨酯工业协会第十次年会文集, 2000, 68.
- [9] 王俊卿, 苏致兴. 应用化学, 2000, 17(6): 669.
- [10] 方道斌, 郭睿威, 封彤波. 应用化学, 1995, 12(4): 70.
- [11] 吕世军. 高固含量聚合物聚醚多元醇的合成研究. 天津: 天津大学硕士学位论文, 2004. 10.14028/j.cnki.1003-3726.2014.12.017

Preparation and Characterization of High Performance Polymer Polyols

ZHONG Chong-min, ZHU Hong^{*}, YU Cheng, PAN Ai-di

(*School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Minister of Education, Guangzhou 510006, China*)

Abstract: A reactive macromonomer was synthesized by using PPG-400 and maleic anhydride as raw materials, then polymer polyols were synthesized in the presence of the synthesized reactive macromonomer, GP-330 as basic polyether, styrene and acrylonitrile as monomers, AIBME as initiator, isopropyl alcohol and 1-dodecanethiol as a chain transfer agent. The optimal conditions of synthesizing polymer polyols were investigated and the obtained products were characterized by MS, GPC, DSC, polarization microscopy, and laser particle size analyzer.

Key words: Reactive macromonomer; AIBME; Synthesis; Characterization