

聚醚酯二元醇的合成及与进口产品对比研究

王 玮 鞠明杰

(上海优玥新材料科技有限公司 上海 201499)

摘 要: 为制备具有优异老化和抗冲击性能的电梯用聚氨酯缓冲器, 本文以 1000g/mol 聚四氢呋喃醚二元醇为起始剂、己内酯为单体, 采用开环聚合方法制备了聚醚酯二元醇, FTIR 测试结果表明聚合物结构符合预期设计; 随后以自制的聚醚酯二元醇和进口同类产品制备缓冲器产品, 在 85℃&85%RH 下老化 96h 后, 对其进行冲击测试和压缩测试, 结果表明二种缓冲器的抗冲击和抗压缩表现基本一致, 说明自制的聚醚酯二元醇与进口同类产品具有相同的技术水平。

关键词: 聚氨酯缓冲器; 聚四氢呋喃醚二元醇; 开环聚合; 聚醚酯二元醇

1 引言

聚醚酯类多元醇是一类同时具有聚醚链段和聚酯链段结构的二嵌段、三嵌段或多嵌段共聚物。其分子链上的羟基等功能基团既是嵌段聚合物合成过程中的反应基团, 也为后续在聚氨酯、环氧等体系内的应用提供了反应基础。聚醚酯多元醇嵌段共聚物可用于特种聚氨酯的制备, 此类聚氨酯产品兼具聚醚型聚氨酯的耐水性、柔韧性和耐低温性和聚酯型聚氨酯的高强度、高硬度和抗冲击性^[1]。

我国作为全球工业领域品类最全的国家, 在多个领域对特种聚氨酯的需求是长期、大量的存在。尤其是电梯行业, 我国贡献了全球一半以上的产能^[2], 其应用行业十分广泛、应用地域也横跨全球所有纬度, 且因具备安全设备属性, 对部件的耐高低温、力学性能、耐腐蚀性能、老化性能等要求极高。在众多材料品类中, 聚氨酯因其材料来源广泛、成本低且性能好, 是多个电梯部件的首选材料, 而普通的聚醚多元醇、聚酯多元醇或其他生物类多元醇难以直接、或通过物理共混的方式制备的聚氨酯部件满足应用的需求, 此时, 聚醚酯多元醇就成为特种聚氨酯产品制备领域不可或缺的原料^[3]。

长期以来, 特种的聚醚酯多元醇一直通过进口的方式进入我国, 如英国帕斯托公司的 7201A、日本大赛璐公司的 2205S 等产品。不但售价昂贵, 且供应不稳定, 断供的风险始终长期存在于相关产品领域。因此, 特种聚醚酯二元醇的国产化是诸多下游制品生产企业的共同心声, 对我国电梯等工业领域来说是迫在眉睫的。

本文在实验室自制了聚醚酯二元醇, 对其结构和特性进行了表征, 通过小型发泡设备制备国产化聚醚酯二元醇的聚氨酯产品, 并同进口聚醚酯二元醇(英国帕斯托公司的 7201A)制备的聚氨酯产品进行了性能上的对比。

2 实验部分

2.1 主要原料与设备

己内酯, 工业级, 岳阳石化; 聚四氢呋喃醚二元醇 (PTMEG),

分子量为 1000g/mol, 工业品, 巴斯夫公司; 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI-100), 工业品, 万华公司; 辛酸亚锡和二月桂酸二丁基锡均为化学纯, 西格玛试剂公司; 1,4-丁二醇, 工业品, 日本三菱公司; A33 和 DC193 均为工业品, 赢创公司; 二氯甲烷 (CH_2Cl_2), 工业品, 山东金岭公司。

NICOLET 6700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技公司; Bruker Avance 500 型核磁共振仪, 瑞士布鲁克公司; 1100 Series 型凝胶渗透色谱仪, 美国沃特斯公司; D/max-2550VB/PC 型 X 射线衍射仪, 日本理学电机公司; 型式试验冲击测试塔, 自制; HIO806 冲击信号处理器, 日本日置公司; DLL-100 型电子式万能试验机, 上海德杰仪器设备有限公司。

2.2 聚醚酯二元醇的合成

以聚四氢呋喃醚二元醇为引发剂、辛酸亚锡为催化剂、己内酯为开环单体进行聚醚酯二元醇的制备。方法如下: 将 500g 聚四氢呋喃醚二元醇和不同重量的己内酯等加入到经烘烤抽排除水、除氧的干燥烧瓶内, 继续加入烧瓶内总重量 0.5% 的辛酸亚锡/ CH_2Cl_2 溶液作为开环催化剂, 密封烧瓶并加热, 于 130-150 °C 下反应 6h, 而后抽真空 1h, 出去其中痕量的未参与反应的单体, 停止抽真空并冷却, 得到聚醚酯二元醇^[4]。

2.3 聚氨酯 A、B 组分的配制

A 组分: 准确称取 490g 聚醚酯二元醇、99g 1,4-丁二醇、3.96g 水、5.5g DC193、0.22g A33、0.22g 二月桂酸正丁基锡, 于 45°C 下混合均匀, 备用。

B 组分: 准确称取 900g 聚醚酯二元醇加入三口烧瓶, 升温至 60°C, 加入 570g MDI, 于 65°C 反应 30min, 升温至 75°C, 保温 6h, 得到 NCO 质量分数为 10.5% 左右的聚氨酯预聚体。

2.4 聚氨酯微孔弹性体的制备

将对应的模具置于 50°C 烘箱内预热, 分别称取一定重量的 A 组

分和B组分,按不同的配比于40℃高速搅拌20-30s,快速倒入模具并将其密封,置于80℃烘箱内熟化24h后开模,得到密度为550kg/m³的聚氨酯微孔弹性体样品,于室温下继续熟化7天后测试其性能^[5]。

3 结果与讨论

3.1 聚酯二元醇的结构表征

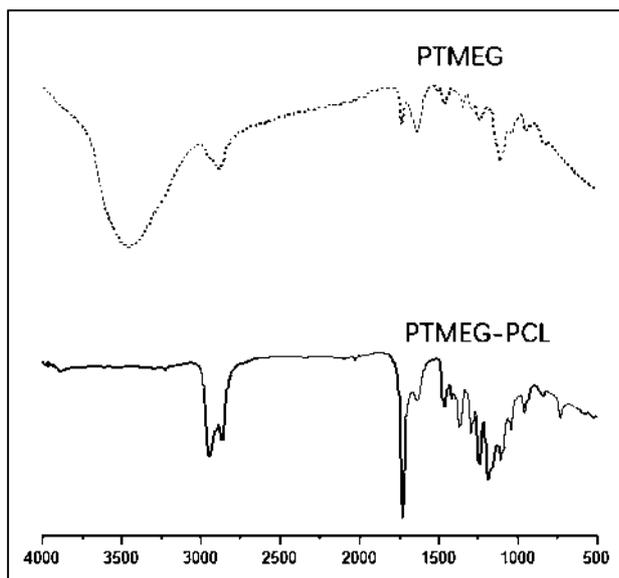


图1 PTMEG和PTMEG-PCL的红外谱图

Fig. 1 The spectrum of PTMEG and PTMEG-PCL

采用傅里叶红外光谱对PTMEG和PTMEG-PCL进行了表征,如图1所示。对比PTMEG-PCL的红外谱图,PTMEG在3100-3700cm⁻¹出现了较大的羟基吸收峰,这是由于未引发己内酯开环前聚合物的

羟基比例高。除此之外,在1720cm⁻¹处出现了强烈的酯羰基的伸缩振动峰,这些都说明聚四氢呋喃对己内酯的开环反应是成功的。而其他峰只有峰形发生变化,出峰位置无明显变化,可以初步确定无其他副反应发生,与设计的分子结构是一致的。

3.2 聚氨酯微孔弹性体的性能表征

按照2.3和2.4中的方法和步骤分布制备出4个电梯用聚氨酯缓冲器样品1#-4#,其中1#和3#由本文自制的聚酯二元醇为原料制备,2#和4#由进口7201A二元醇为样品制备。样品为高80mm,直径125mm的圆柱形微孔弹性体,其重量均位于540g±10g范围内。

按照GB/T-7588《电梯制造与安装安全规范》中和TSG T7007-2022《电梯型式试验规则》关于聚氨酯缓冲器的测试要求,先对1#-4#样品进行85℃&85%RH条件下老化96h,然后再对4个聚氨酯缓冲器样品进行冲击测试。重载和轻载的冲击测试结果分别如表1和表2所示。

从表1、表2以本文自制的聚酯二元醇制备的聚氨酯缓冲器同进口原料制备的产品在冲击测试过程的表现及各项数据基本一致,均能满足GB/T 7588的要求。

为进一步比较二者耐湿热老化的性能差异,对3#和4#在老化前后进行不同形变的压缩测试,并计算不同形变下的压缩性能保留率,如表3所示。从中可以看出,二者性能保留率基本一致,进一步说明本文制备的聚酯二元醇与进口产品在技术水平及应用效果上基本一致。

表1 1900公斤重载对1#和2#冲击的数据对比

Table 1 The data analysis of 1900kg loading impact to 1# and 2#

冲击次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1# (实验室自制)										
动作速度	1.17	1.23	1.24	1.26	1.23	1.20	1.22	1.24	1.20	1.20
平均减速度(G)	0.31	0.33	0.33	0.34	0.33	0.32	0.33	0.33	0.32	0.32
最大加速度(G)	4.02	4.65	4.88	4.95	4.48	4.72	5.03	4.93	4.88	4.66
2.5G 以上时间(秒)	0.029	0.029	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.029
反弹速度(m/s)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.23	0.28	0.29	0.25	0.28	0.25
2# (进口产品)										
动作速度	1.21	1.20	1.23	1.23	1.23	1.22	1.25	1.26	1.21	1.22
平均减速度(G)	0.32	0.32	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.34	0.33	0.33
最大加速度(G)	4.39	5.06	5.09	5.31	4.73	5.23	5.50	4.99	5.11	5.09
2.5G 以上时间(秒)	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.030	0.029	0.029	0.029	0.029
反弹速度(m/s)	0.23	0.30	0.26	0.30	0.25	0.31	0.29	0.25	0.29	0.27

表 2 650 公斤轻载对 1#和 2#冲击的数据对比

Table2 The data analysis of 650kg loading impact to 1# and 2#

冲击次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1# (实验室自制)										
动作速度	1.24	1.23	1.20	1.20	1.25	1.23	1.23	1.25	1.23	1.19
平均减速度(G)	0.33	0.33	0.32	0.32	0.34	0.33	0.33	0.33	0.33	0.32
最大加速度(G)	4.97	4.88	4.54	4.80	4.71	4.96	4.85	4.76	4.99	4.77
2.5G 以上时间(秒)	0.031	0.031	0.031	0.030	0.031	0.031	0.030	0.030	0.031	0.030
反弹速度(m/s)	0.36	0.35	0.34	0.36	0.32	0.36	0.34	0.31	0.37	0.36
2# (进口产品)										
动作速度	1.26	1.23	1.23	1.21	1.25	1.26	1.19	1.22	1.22	1.20
平均减速度(G)	0.34	0.33	0.33	0.32	0.34	0.34	0.31	0.33	0.33	0.32
最大加速度(G)	4.87	4.85	4.76	5.09	5.05	5.28	4.24	4.44	4.63	4.71
2.5G 以上时间(秒)	0.031	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.029	0.030	0.031	0.030
反弹速度(m/s)	0.34	0.34	0.33	0.37	0.34	0.35	0.33	0.31	0.33	0.34

表 3 两种体系缓冲器样品老化后性能保留率

Table 3 The performance retention rate of diffident buffer

3#样品 (实验室自制)							
形变量 (mm)		10	20	30	40	50	60
压力 (KN)	老化前	3.84	4.72	6.74	8.94	14.78	39.50
	老化后	2.44	3.36	4.83	6.54	11.42	36.94
保留率 (%)		63.54	71.17	71.66	73.15	77.23	93.52
4#样品 (进口)							
形变量 (mm)		10	20	30	40	50	60
压力 (KN)	老化前	3.66	4.84	6.40	8.94	14.80	38.1
	老化后	2.34	3.62	4.46	6.60	11.06	35.24
保留率 (%)		63.93	74.79	69.68	73.82	74.73	92.49

4 结论

本位首先以 1000g/mol 聚四氢呋喃醚二元醇为引发剂, 在高温和催化剂的作用下, 制备了 PTMEG-PCL 嵌段聚醚酯二元醇, FTIR 的表征测试结果表明结构符合预期设计; 随后以本试验制备的聚醚酯二元醇制备的聚氨酯缓冲器样品同进口的 7201A 多元醇制备的缓冲器进行了全方面的对比, 结果表明二者老化后的冲击性能相当; 经过 96h “双 85” 条件老化后, 二者的压缩性能保留率也基本一致。

参考文献

[1]曲文强. 可生物降解聚酯型聚氨酯的制备与性质研究[D]. 济

南: 山东师范大学, 2016

[2]安文广. 电梯使用与维护保养问题[J]. 中国特种设备安全, 2012, 28(12): 57-58.

[3]董旭, 顾尧. 端羟基聚醚酯二元醇的研制[J]. 上海塑料, 2011(4): 16-19.

[4]王彩. 生物基可降解聚氨酯的制备及结构与性能调控[D]. 北京: 北京科技大学, 2017

[5]叶世荣, 杨小兵, 郭小星. 高铁减震用聚氨酯微孔弹性体垫块的制备及其性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2015, 30(5): 38-42.