

Sinteza i svojstva polimer poliola

J. Sadadinović i V. Rek*

Tehnološki fakultet Univerzitet u Tuzli,

*Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

KUI 39/2001

Prispjelo 14. travnja 2000.

Prihvaćeno 21. svibnja 2001.

Sintetizirani su polimer polioli od poli(oksipropilen)(oksietilen) triola relativne molekularne mase 5000, monomera stirena (ST) i akrilonitrila (AN), uz inicijator 2,2'-azo-bis(izobutironitril) (AIBN). Utjecaj temperature polimerizacije, načina i protočnosti doziranja monomera, brzine vrtnje miješala, udjela inicijatora, sadržaja monomera i omjera monomera ($\zeta_{S/AN}$), na tok reakcije i svojstva polimer poliola, praćen je za polimer polirole s udjelom monomera $w = 20, 25, 27$ i 30% uz omjere $\zeta_{S/AN} = 50/50, 60/40$ i $70/30$.

Definirani su optimalni uvjeti sinteze, uz koje su dobiveni polimer polioli odgovarajućeg hidroksilnog broja, viskoznosti i stabilnosti za daljnju primjenu u viskoelastičnim (HR) hladnooblikovanim poliuretanskim (PUR) pjenama. Uvjeti uz koje rezultiraju stabilni i niskoviskozni polimer polioli su: temperatura $115\text{ }^\circ\text{C}$, udjel AIBN inicijatora $w = 0,4$ i $0,5\%$, protočnost doziranja monomera od $1,7$ do $2,2\text{ g min}^{-1}$, s ukupnim vremenom sinteze od 3 sata.

Iz postignutih rezultata može se zaključiti da utvrđeni uvjeti sinteze omogućavaju proizvodnju stabilnih i niskoviskoznih polimer poliola s udjelom monomera 20% i omjerima $\zeta_{S/AN} = 50/50, 60/40$ i $70/30$, kao i polimer poliola s $w = 25\%$ monomera uz omjer $\zeta_{S/AN} = 50/50$ i $60/40$.

Ključne riječi: Polimer polioli · disperzija · stabilnost · sinteza · hidroksilni broj · poliuretani (PUR)

Uvod

Proizvodnjom polimer poliola u svijetu bavi se veoma mali broj proizvođača poliuretanskih sirovina, i još uvijek nije dostupna licencija za njihovu proizvodnju. Sve veća potreba za njihovom primjenom, kao poliola koji daju izvanredna svojstva viskoelastičnim hladnooblikovanim poliuretanskim pjenama, stvorila je potrebu istraživanja u ovoj oblasti.

Nazivi „polimer polioli“, „graft polioli“, „kopolimer polioli“ ili „modificirani polioli“ ističu samo jedan od aspekata prirode tih produkata, ali njihov fizikalno-kemijski sastav i struktura ni do danas nisu u potpunosti razjašnjeni. Proizvode se polimerizacijom u masi vinilnih monomera, najčešće stirena (S) i akrilonitrila (AN) u osnovnom polioliu uz 2,2'-azo-bis(izobutironitril) (AIBN) inicijator.¹⁻³ Bazni polioli najčešće je poli(oksipropilen)(oksietilen) triol relativne molekularne mase 1000–5000, sa oko 80 do 85 % primarnih hidroksilnih skupina. Nastali polimer polioli je fina, stabilna disperzija S/AN kopolimera parcijalno grafitiranog na osnovni polioli.⁴⁻⁷ Vjeruje se da te parcijalno grafitirane vrste pridonose stabilnosti disperzije, svojstvima polimer poliola i kasnijoj primjeni. Stabilnost i viskoznost polimer poliola jedan je od osnovnih uvjeta za njegov daljnji razvoj i primjenu. Najvažniji činitelji ko-

ji utječu na stabilnost i viskoznost polimer poliola su⁶: struktura i relativna molekularna masa osnovnog polieter poliola, ukupni udjel monomera, omjer stirena i akrilonitrila i reakcijski uvjeti. Relativna molekularna masa upotrebljenog osnovnog polieter poliola ovisi o krajnoj primjeni polimer poliola. Varijacijom masenog omjera $\zeta_{S/AN}$ u polimer polioli mijenjaju se svojstva polimer poliola.⁸ Akrilonitril ima veću sklonost stvaranja grafitiranih vrsta te čini veoma važnu vezu između vinil polimer lanca i polieter lanca.^{1,4,5,7,9} Povećanjem udjela stirena smanjuje se stupanj grafitiranja, te nastaju veće polimerne čestice koje su slabije zaštićene grafitiranim polioliom i zato postoji tendencija bržeg povećanja viskoznosti zbog asocijacije čestica-čestica.⁸ Mogućnost povećanja ukupnog udjela monomera i promjena omjera $\zeta_{S/AN}$ u polimer polioli ovisi o relativnoj molekularnoj masi i strukturi osnovnog polieter poliola. S osnovnim polieter polioliom manje relativne molekularne mase mogu se dobiti polimer polioli s udjelom do 25 % monomera, kao stabilni produkti sa 100 % sposobnosti filtriranja, a s polioliima veće relativne molekularne mase polimer polioli s $> 25\%$ monomera, ali udjelom stirena $< 50\%$.^{10,11}

Razvoj polimer poliola usmjeren je na dobivanje polimer poliola s povećanim ukupnim udjelom monomera i povećanim udjelom stirena u odnosu na akrilonitril.^{12,13} S tim ciljem razvijaju se i modifi-

ciraju postojeći procesi za proizvodnju polimer poliola, uvođenjem steričkih stabilizatora "makromonomera" u obliku nevodjenih disperzanata (NAD).⁵

Kada je riječ o sintezi polimer poliola razmatranoj u ovom radu, postavljen je klasičan optimalizacijski zadatak; sintetizirati polimer polioli koji će po svojoj kvaliteti biti u specifikaciji po standardu već tržišno plasiranih polimer poliola (ARCOL; POLYURAX...-udjel monomera $w = 20\%$ i maseni omjer $\zeta_{S/AN} 50/50$, OH 26–28 mg g⁻¹ KOH, viskoznost 1900–3500 mPas s 25 °C), kao i istražiti uvjete sinteze polimer poliola s različitim ukupnim udjelom monomera i različitim omjerima $\zeta_{S/AN}$. Sintetizirani polimer polioli treba da omogućuje proizvodnju viskoelastičnih hladnooblikovanih (HR) pjena koje će zadovoljiti oštre zahtjeve proizvođača automobilskih sjedala.

Eksperimentalni dio

Materijali

Poli(oksipropilen)(oksietilen)trioi (SALINOL TPE 5001), prozirna uljasta tekućina s 15 % oksietilenskih skupina, proizvod Poliuretanske kemije Tuzla, BiH. Hidroksilni broj (OH) 32–34 mg m⁻³ KOH, viskoznost 950–990 mPas na 25 °C, relativna molekularna masa 5000.

Akrilonitril (MERCK), bezbojna tekućina, oštrog mirisa, relativne molekularne mase 53,06, tališta –82 °C, vrelišta 77,3 °C. Primijenjen bez pročišćavanja.

Stiren (OKI Zagreb), bezbojna tekućina, ugodnog mirisa, relativne molekularne mase 104,14, tališta –30,63 °C, vrelišta 145,2 °C. Primijenjen bez pročišćavanja.

2,2'-azobisisobutironitril-AIBN (MERCK p.a.), bijeli prah, molekularne mase 164,21. Korišten u isporučenom stanju.

Sinteza polimer poliola

Sinteza je provedena u četverogrloj reakcijskoj tikvici od 500 ml postavljenoj u uljnu kupelj, uz povratno hladilo, mješalo, termometar, lijevak za doziranje i inertnu atmosferu dušika. Inicijator je otopljen na sobnoj temperaturi u smjesi stirena, akrilonitrila i dijela polietera, pripremljenih u lijevku za doziranje. Ta smjesa dodavana je kap po kap 1–2 sata u preostali polietar zagrijan na temperaturu reakcije. Po završetku doziranja, proces se nastavlja 1–2 sata uz intenzivno miješanje na temperaturi reakcije. Ukupno trajanje reakcije iznosilo je 3 sata. Dobiveni polimer polioli je tretiran 30 minuta na temperaturi 110 °C i tlaku od 1 bara, s ciljem uklanjanja nepolimeriziranog stirena i akrilonitrila.

Metode ispitivanja

Osnovne značajke polimer poliola (hidroksilni i kiselinski broj, viskoznost, i dr.) bitne za daljnju primjenu određene su prema propisanim standardima. Hidroksilni broj (OH) i kiselinski broj određeni su standardnom metodom ASTM D-2849-69. Udio nepolimeriziranog stirena i akrilonitrila utvrđen je određivanjem stupnja nezasićenosti poliola prema ASTM D-2849-69. Viskoznost je mjerena u mPas na 25 °C, Brookfieldovim viskozimetrom sa L-2 vretenom.

Stabilnost je određena testom filtrabilnosti (spособnosti filtriranja)⁶, koji se sastoji u sljedećem: 470 g polimer poliola razrijedi se s 940 g izopropanola da bi se smanjila viskoznost. Razrijeđeni uzorak polimer poliola propušta se kroz žičano sito od 200 mesha površine 0,0015 m² s prosječnim otvorima od 82 mikrona i sito od 700 mesha površine 0,0015 m² s prosječnim otvorima od oko 30 mikrona. Sita su očišćena, osušena i izvagana prije testiranja. Po završetku filtracije sita su isprana izopropanolom, osušena i izvagana. Razlika u masi sita nakon filtracije i prije odgovara dijelu polimera koji nije prošao kroz sita. Sposobnost filtracije izražava se u %.

Infracrveni spektri snimani su na Fourier transform infracrvenom spektrometru (FTIR) Nicolet MX-5. Filmovi za snimanje pripremljeni su nanošenjem uzorka na KBr pločicu.

Molekularna raspodjela i relativna molekularna masa određene su gel-kromatografijom visokog razlučivanja (HPGPC) s RI detektorom, instrumentom Varian 5000, uz otapalo tetrahidrofuran (THF), obujam zadržavanja 0–10 ml. i polistirensku kalibraciju. Boja je određivana vizualno. Kao dobra boja smatra se bijela/manje bijela, a kao loša svijetla/tamno bež.

Rezultati i rasprava

S ciljem istraživanja uvjeta sinteze polimer poliola praćen je utjecaj temperature, udjela AIBN inicijatora, protočnosti i načina doziranja monomera, brzine vrtnje mješala na tok sinteze i svojstva polimer poliola s $w = 20, 25, 27$ i 30% monomera i omjerom $\zeta_{S/AN} = 50/50$, kao i polimer poliola s $w = 20\%$ monomera i omjerima $\zeta_{S/AN} = 60/40$ i $70/30$. Rezultati su dani u tablicama 1–3 i slikama 1–7.

Sinteza polimer poliola s $w = 20\%$ monomera i omjerom $\zeta_{S/AN} = 50/50$

Utjecaj temperature polimerizacije na hidroksilni broj, viskoznost i stabilnost polimer poliola prikazani su u tablici 1.

Tablica 1 – Utjecaj temperature sinteze na svojstva polimer poliola s 20 % monomera i omjerom $\zeta_{S/AN} = 50/50$
 Table 1 – Influence of temperature of synthesis on the properties of polymer polyols with 20 % monomer and $\zeta_{S/AN} = 50/50$ ratio

Sinteza Synthesis		1	2	3	4	5	6
Reakciona temperatura Reaction Temperature	°C	100	105	110	115	120	130
Svojstva polimer poliola Properties of polymer polyols							
Zaostali AN Residual AN	w / %	0,08	0,06	0,05	0,04	0,07	0,06
Zaostali stiren (S) Residual styren (S)	w / %	0,80	0,62	0,62	0,60	0,55	0,52
Konverzija AN Conversion AN	x / %	99,2	99,4	99,5	99,6	99,3	99,4
Konverzija stirena (S) Conversion styren (S)	x / %	92,0	93,8	94,0	94,5	94,8	95,7
Ukupno Total	x / %	95,6	96,6	96,7	97,0	97,0	97,5
Monomer u produktu Monomer in product	w / %	19,2	19,3	19,4	19,4	19,4	19,5
Udjel stirena (S) Fraction styren (S)	w / %	48	49	49	49	49	49
Udjel AN Fraction AN	w / %	52	51	51	51	51	51
OH broj OH Number	mg g ⁻¹ KOH	27,0	26,5	26,6	26,7	26,5	27,0
Kiselinski broj Acid number	mg m ³ KOH	0,048	0,053	0,055	0,066	0,056	0,063
Viskoznost na 25 °C Viscosity on 25 °C	mPas	3500	2450	2280	2125	2165	3045
Boja Color		bijela white	bijela white	bijela white	bijela white	bijela white	krem creamy
Filtrabilnost Filterability							
Kroz sito 200 mesha Through screen 200-mesh	%	100	100	100	100	100	100
Kroz sito 700 mesha Through screen 700-mesh	%	33	100	100	100	100	100

Hidroksilni broj polimer poliola bitnije se ne mijenja s promjenom temperature reakcije od 100 do 130 °C i kreće se od 26,5 do 27,0 mg g⁻¹ KOH. Viskoznost polimer poliola opada s povišenjem temperature do 115 °C, dok u temperaturnom intervalu 115 do 120 °C nema bitnijih promjena viskoznosti. To se može pripisati skraćanju vremena poluraspada AIBN inicijatora s povišenjem temperature te povećanju brzine napada inicijator radikala na osnovni lanac polieter poliola, što dovodi do pove-

ćanja stupnja grafitiranja i time nastajanja stabilnih tvorevina niže viskoznosti.^{4,5} Može se reći da povišenje temperature do 120 °C uvjetuje povećanje do određenog nivoa djelotvornosti grafitiranja, dok povišenje iznad 120 °C uvjetuje odvijanje i sporednih reakcija koje dovode do povećanja viskoznosti. Polimer polioli sintetizirani na temperaturi 100 °C lošije su disperzijske stabilnosti, što pokazuje i test sposobnosti filtracije. Propusnost kroz sito od 700 mesha kod ovog polimer poliola je 33 %, dok je kod

Tablica 2 – Utjecaj temperature sinteze na relativnu molekulu masu i polidisperznost polimer poliola s 20 % monomera i $\zeta_{S/AN} = 50/50$

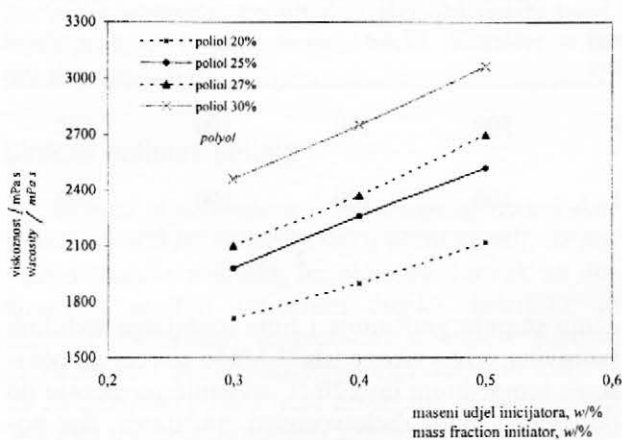
Table 2 – Influence of temperature of synthesis on the relative molecular mass distribution and polydispersity of polymer polyols with 20 % monomers and $\zeta_{S/AN} = 50/50$

•	$t / ^\circ\text{C}$	$M_{r,n}$	$M_{r,w}$	$M_m / M_{r,w}$	viskoznost* viscosity
1	100	771	9 473	12,2	3500
2	105	1750	10 369	5,9	2450
3	110	3019	16 216	5,3	2280
4	115	1980	11 450	5,7	2125

- uzorci polimer poliola iz tablice 1
- samples of polymer polyols from table 1
- * Brookfield viskoznost na 25 °C, mPa s
- * Brookfield viscosity on 25 °C mPa s

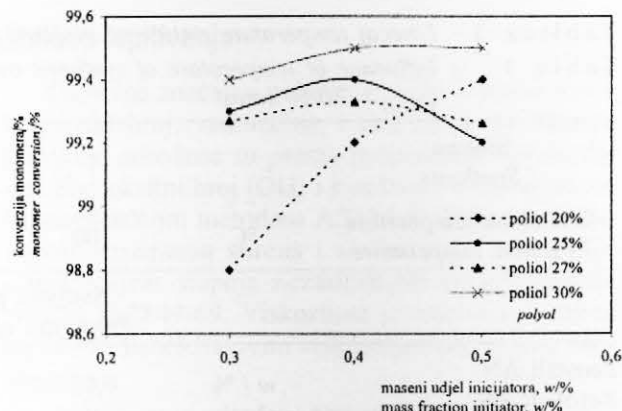
ostalnih polimer poliola 100 %. Kromatogrami tog polimer poliola pokazuju lošiju raspodjelu relativnih molekularnih masa, veću neuniformnost u odnosu na polimer polirole sintetizirane na ostalim temperaturama (tablica 2). Povišenje temperature iznad 120 °C uvjetuje i promjenu boje polimer poliola od uobičajene bijele do bež.

Rezultati pokusa provedenih u ovom radu pokazuju da na svojstva i tok sinteze polimer poliola utječe udjel inicijatora, način i protočnost doziranja monomera. Variranjem udjela AIBN-a od $w = 0,3$ do 0,5 % dolazi do povećanja viskoznosti polimer poliola (slika 1) i konverzije monomera (slika 2). Uz udjel AIBN-a $w = 0,5$ % na ukupnu masu polimer poliola u reaktoru nastaju polimer polioli vi-



Slika 1 – Utjecaj udjela inicijatora na viskoznost polimer poliola s različitim udjelom monomera i omjerom $\zeta_{S/AN}$

Fig. 1 – Influence of fraction of initiator on viscosity of polymer polyol with different content of monomer and ratio $\zeta_{S/AN}$



Slika 2 – Utjecaj udjela inicijatora na konverziju monomera (polimer poliola sa različitim udjelom monomera i omjerom $\zeta_{S/AN} 50/50$)

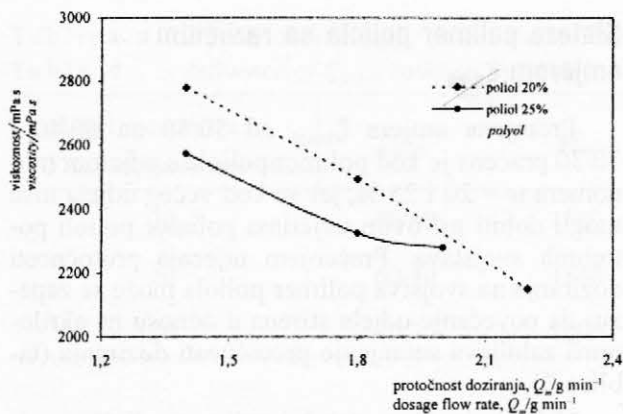
Fig. 2 – Influence of fraction of initiator on the conversion of monomer (polymer polyol with different content monomer and ratio $\zeta_{S/AN} 50/50$)

skoznosti pogodne za daljnju primjenu sa visokim stupnjem konverzije monomera od 99,4 % i 100 % sposobnosti filtriranja. Iako se u osnovi može reći da udjel nije kritičan, niži udjeli inicijatora daju polimer polirole s niskom viskoznosti i njihova primjena u proizvodnji hladnooblikovanih pjena nije dala poliuretanske pjene zadovoljavajućih fizikalno-mehaničkih svojstava.

Istraživanja u ovom radu pokazala su da i način dodavanja inicijatora i monomera čine ključan utjecaj u odvijanju procesa sinteze. Dodavanje monomera i inicijatora izravno u polieter poliola dovodi do stvaranja naslaga polimera na stijenkama reakcijske posude, što samim tim uvjetuje smanjenu konverziju monomera. Rezultati dobiveni u provedenim pokusima pokazuju da se najoptimalniji rezultati postižu otapanjem inicijatora i monomera u dijelu osnovnog polietera, te laganim doziranjem tako pripremljene otopine u preostali polieter prethodno zagrijan na temperaturu sinteze 115 °C.

Provedenim načinom doziranja, brzinom vrtnje mješala od $n = 500$ do 750 min^{-1} i protočnošću doziranja monomera od $Q_m = 2,2 \text{ g min}^{-1}$ osigurava se održavanje niskog omjera mase monomera prema polioliu u reakcijskoj smjesi za vrijeme cjelokupne reakcije. Takav način provođenja sinteze omogućava brzo prevođenje monomera u polimer te dobivanje proizvoda zadovoljavajuće viskoznosti i stabilnosti. Manje protočnosti doziranja monomera dovode do povećanja viskoznosti polimer poliola (slika 3).

Na osnovi rezultata provedenih istraživanja za polimer poliola s udjelom od $w = 20$ % monomera i omjerom $\zeta_{S/AN} 50/50$, može se zaključiti da su optimalni uvjeti sinteze s obzirom na konverziju monomera i svojstva (hidroksilni broj, viskoznost, sposobnost filtriranja) sljedeći: temperatura sinteze

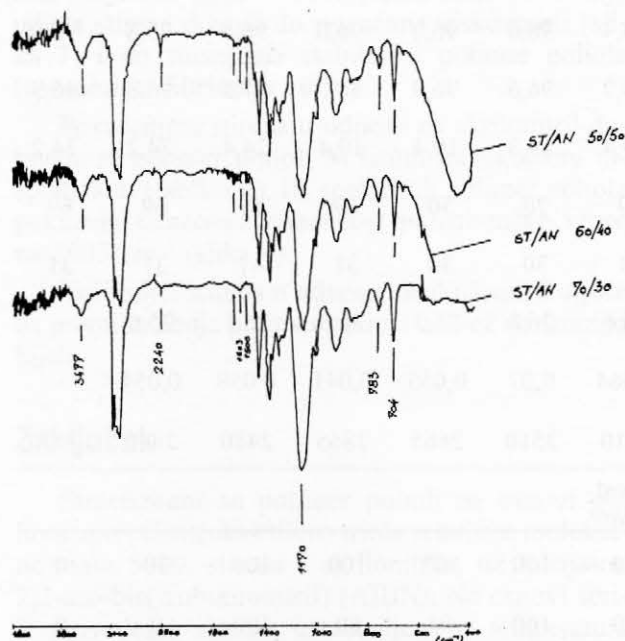


Slika 3 – Utjecaj protočnosti doziranja monomera na viskoznost polimer poliola s 20 i 25 % monomera i omjerom $\zeta_{S/AN}$ 50/50

Fig. 3 – Influence of dosage rate of monomer on viscosity of polymer polyol with 20 % and 25 % monomer and ratio $\zeta_{S/AN}$ 50/50

115 °C, udjel AIBN-a $w = 0,5$ %, maseni protok doziranja monomera $Q_m = 2,2$ g min⁻¹, uz primijenjeni način doziranja monomera i brzinu vrtnje mješalica.

IR spektri dobivenih polimer poliola uz razmatranje uvjete (slika 4) pokazuju apsorpcijske vrpce karakteristične za polimer poliola i to na: 3477 cm⁻¹ karakteristična vrpca za hidroksilnu skupinu poliola, 1170 cm⁻¹ karakteristična vrpca za etersku skupinu, 2240 cm⁻¹ karakteristična vrpca za nitrilnu skupinu, te u području 1500–1600 cm⁻¹ i 600–700 cm⁻¹ vrpce karakteristične za poli(stirenakrilonitril).



Slika 4 – IR spektri polimer poliola s 20 % monomera i omjerima $\zeta_{S/AN}$ 50/50, 60/40 i 70/30

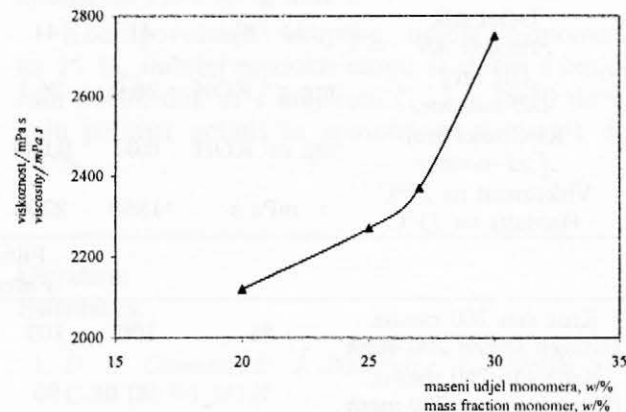
Fig. 4 – IR spectra of polymer polyol with 20 % monomer and ratio $\zeta_{S/AN}$ 50/50, 60/40 i 70/30.

Sinteza polimer poliola s različitim ukupnim udjelom monomera i omjerom $\zeta_{S/AN}$ 50/50

Rezultati sinteze polimer poliola s udjelom monomera $w = 25, 27$ i 30 %, sintetiziranih uz udjel AIBN-a $w = 0,5$ % pokazuju da polimer polioli imaju nižu konverziju monomera, veću viskoznost i lošiju stabilnost (sposobnost filtracije kroz sito od 700 mesha je 40 % za poliola sa 27 i 30 % monomera i 60 % za poliola sa 25 % monomera), te je zato praćen utjecaj udjela inicijatora na svojstva polimer poliola (slika 1 i 2). Iz rezultata se vidi da s povećanjem udjela monomera u polimer poliolu udjel inicijatora utječe na konverziju monomera, kao i na viskoznost i stabilnost polimer poliola i da kod te vrste polimer poliola treba upotrijebiti $w = 0,4$ % inicijatora da bi se dobio polimer polioli željenih svojstava. S obzirom da se radi o povećanom udjelu monomera u polioli, nužno je smanjiti protočnost doziranja monomera u polioli kako bi se omogućilo održavanje odgovarajućeg masenog omjera komponenata u reakcijskoj smjesi i spriječila mogućnost odvijanja sporednih reakcija, što bi dalo polimer polioli nezadovoljavajućih svojstava. Utvrđena protočnost doziranja za polimer polioli s udjelom monomera od 25 % je 2,0 g min⁻¹, a za polimer polioli s masenim udjelom monomera od 27 % i 30 % je 1,8 g min⁻¹.

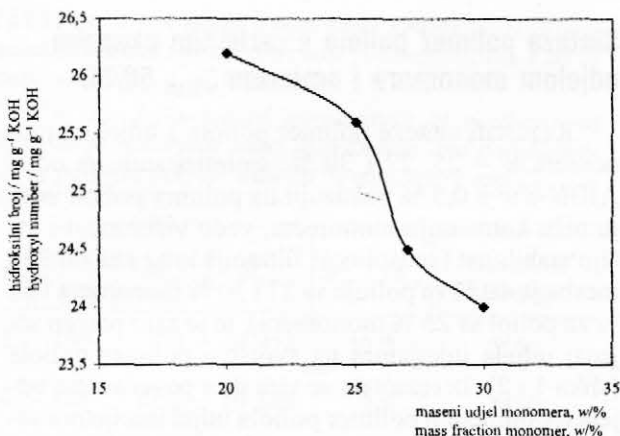
S povećanjem ukupnog udjela monomera u polimer polioli, viskoznost polimer poliola se povećava (slika 5). Hidroksilna vrijednost se smanjuje s povećanjem udjela monomera (slika 6).

Na osnovi provedenih istraživanja definirani su uvjeti sinteze polimer poliola s omjerom $\zeta_{S/AN} = 50/50$ i ukupnim udjelom monomera $w = 25, 27$ i 30 %. Za sve polimer polioli temperatura sinteze je 115 °C, udjel AIBN-a 0,4 %, ukupno trajanje polimerizacije 3 sata i protočnost doziranja monomera 1,8 i 2,0 g min⁻¹.



Slika 5 – Utjecaj udjela monomera u polimer polioli na viskoznost

Fig. 5 – Influence of fraction of monomer in polymer polyol on the viscosity



Slika 6 – Utjecaj udjela monomera na hidroksilnu vrijednost polimer poliola

Fig. 6 – Influence of fraction of monomer on hydroxyl number of polymer polyol

Sinteza polimer poliola sa različitim omjerom $\zeta_{S/AN}$

Promjena omjera $\zeta_{S/AN}$ od 50/50 na 60/40 i 70/30 praćena je kod polimer poliola s udjelom monomera $w = 20$ i 25 %, jer se kod većeg udjela nisu mogli dobiti pri ovim uvjetima polimer polioli potrebnih svojstava. Praćenjem utjecaja protočnosti doziranja na svojstva polimer poliola može se zapažiti da povećanje udjela stirena u odnosu na akrilonitril zahtijeva smanjenje protočnosti doziranja (tablica 3).

Vidljivo je da su stabilni polimer polioli uz udjel monomera od 20 % dobiveni uz omjer monomera $\zeta_{S/AN}$ 60/40 i 70/30 i protočnost doziranja $Q_m = 1,8$ i $1,7$ g min⁻¹. Veće protočnosti doziranja uz omjere $\zeta_{S/AN} = 60/40$ i 70/30 daju manje stabilne poli-

Tablica 3 – Utjecaj protočnosti doziranja monomera na sintezu i svojstva polimer poliola s omjerom $\zeta_{S/AN} = 60/40$ i 70/30

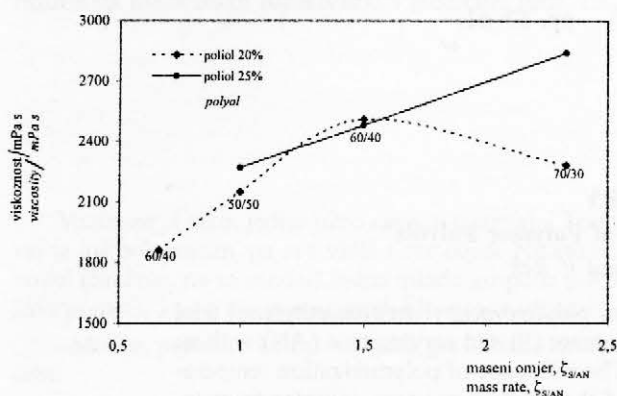
Table 3 – Influence of rate of dosage of monomers on the synthesis and properties of polymer polyol with $\zeta_{S/AN} = 60/40$ and 70/30 ratio

Sinteza Synthesis		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Protočnost doziranja Metering flow rate	g min ⁻¹	1,7	1,8	2,0	1,7	1,8	2,2	1,8	1,7	2,0
Svojstva polimer poliola Properties polymer polyol										
Zaostali AN Residual AN	w / %	0,11	0,12	0,08	0,12	0,12	0,06	0,10	0,06	0,07
Zaostali stiren (S) Residual styren (S)	w / %	0,50	0,45	0,55	0,55	0,50	0,54	0,52	0,73	0,07
Konverzija AN Conversion AN	x / %	98,6	98,5	99,0	98,0	98,0	99,0	99,0	99,2	99,0
Konverzija stirena (S) Conversion of styren (S)	x / %	95,8	96,2	95,4	96,0	96,0	96,0	96,5	95,8	96,0
Ukupno Total	x / %	96,9	97,1	96,7	96,6	96,9	97,0	97,5	96,8	96,9
Monomer u produktu Monomer in product	w / %	19,4	19,4	19,4	19,3	19,4	19,4	24,4	24,2	24,2
Udjel stirena (S) Fraction styren (S)	w / %	59	59	59	70	70	69	59	69	69
Udjel AN Fraction AN	w / %	41	41	41	30	30	31	41	31	31
OH broj OH number	mg g ⁻¹ KOH	26,9	26,1	26,6	26,8	26,3	26,0	25,1	25,0	-
Kiselinski broj Acid number	mg m ³ KOH	0,07	0,044	0,064	0,07	0,055	0,041	0,050	0,054	-
Viskoznost na 25°C Viscosity on 25°C	mPa s	1860	2200	2510	2510	2665	2865	2480	2840	7070
Filtrabilnost Filtrearability										
Kroz sito 200 mesha Through screen 200-mesh	%	100	100	100	100	100	100	100	10	0
Kroz sito 700 mesha Through screen 700-mesh	%	90	90	100	100	60	80	100	0	0

Uzorci 1–6 udjel monomera 20 %, omjer $\zeta_{S/AN}$ u uzorcima 1–3 60/40, a uzorcima 4–6 70/30. Udjel inicijatora u uzorcima 1–6 0,5 %.
Samples 1–6 fraction monomers 20 %, ratio $\zeta_{S/AN}$ in samples 1–3 60/40, and samples 4–6 70/30. Fraction initiator in samples 1–6 0,5 %
Uzorci 7–9 udjel monomera 25 %, omjer $\zeta_{S/AN}$ 60/40 uzorak 7 i 70/30 uzorci 8 i 9.
Samples 7–9 fraction of monomer 25 %, ratio $\zeta_{S/AN}$ 60/40 sample 7 and 70/30 samples 8 and 9.

Tablica 4 – Utjecaj omjera $\zeta_{S/AN}$ na molekularnu raspodjelu polimer poliolaTable 4 – Influence of $\zeta_{S/AN}$ ratio on the molecular distribution of polymer polyols

Udjel monomera % Fraction monomer %	$\zeta_{S/AN}$	$M_{r,n}$	$M_{r,w}$	$M_{r,n} / M_{r,w}$	Viskoznost mPas Viscosity mPas
20	50/50	1980	11450	5,7	2165
20	60/40	1848	10418	5,6	2510
20	70/30	1009	10832	10,7	2865

Slika 7 – Utjecaj masenog omjera na viskoznost
Fig. 7 – Influence of mass rate on the viscosity

mer poliola, što je osobito vidljivo pri sintezi uz omjer $\zeta_{S/AN} = 70/30$ (tablice 3).

S povećanjem udjela monomera na $w = 25\%$ stabilni polimer polioli mogu se dobiti s maksimalnim omjerom $\zeta_{S/AN} = 60/40$, dok dalje povećanje udjela stirena dovodi do povećane viskoznosti (slika 7) i do smanjenja stabilnosti polimer poliola (sposobnost filtriranja 10 %).

Povećanjem stirena u odnosu na akrilonitril dobivaju se polimer polioli sa širom molekularnom raspodjelom (tablica 4). IR spektri tih polimer poliola pokazuju izraženiju nazočnost polistirenske vrpce na 1603 cm^{-1} (slika 4).

Veći udjel stirena u odnosu na akrilonitril utječe na promjenu boje polimer poliola od bež do izrazito bijele.

Zaključak

Sintetizirani su polimer polioli na osnovi poli(oksipropilen)(oksietilen) triola relativne molekularne mase 5000, stirena i akrilonitrila, uz inicijator, 2,2-azo-bis(izobutironitril) (AIBN). Na osnovi serije provedenih sinteza ustanovljena je temperatura sinteze, način i protočnost doziranja monomera, udjel inicijatora i trajanje polimerizacije.

Stabilni i niskoviskozni polimer polioli s ukupnim udjelom od 20 % monomera i omjerom $\zeta_{S/AN} =$

50/50 sintetiziraju se na temperaturi $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$, s $w = 0,5\%$ AIBN inicijatora računato na ukupnu masu polimer poliola u reaktoru, protočnost doziranja od $2,2\text{ g min}^{-1}$ i trajanje polimerizacije od 3 sata. Sintetizirani polimer polioli tog tipa, odgovaraju po svojstvima tržišno plasiranim polimer poliolima tipa ARCOL 1352, POLYURAX za proizvodnju hladnooblikovanih poliuretanskih pjena.

Polimer polioli s udjelom monomera od $w = 25$ do 30 %, i omjerom $\zeta_{S/AN} = 50/50$ sintetiziraju se na temperaturi $115\text{ }^{\circ}\text{C}$, s $w = 0,4\%$ inicijatora, protočnost doziranja $Q_m = 1,8\text{ g min}^{-1}$, trajanjem polimerizacije od 3 sata. Uvjeti sinteze definirani u ovom radu za polimer poliola s $w = 25$ do 30 % monomera i $\zeta_{S/AN} = 50/50$ omogućili su dobivanje stabilnih tvorevina niske viskoznosti, bez upotrebe makromonomera, što se može smatrati uspješnim, s obzirom da se u sintezi^{6,7,10,12} tih tipova polimer poliola dodaju određene količine «makromonomera» da bi sintetizirali stabilni produkti. Sintetizirani polimer polioli su prema uvjetima definiranim u ovom radu stabilne disperzije, tako da u suštini sve čestice polimera ostaju dispergirane tijekom dugog stajanja i nema bilo kakvog zamjetnog taloženja.

Polimer polioli s udjelom monomera od 20 % i omjerima $\zeta_{S/AN}$ od 60/40 i 70/30 kao stabilni produkti sintetiziraju se na $115\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri protočnosti doziranja od $1,8$ i $1,7\text{ g min}^{-1}$.

Kod povećanja ukupnog udjela monomera na 25 %, stabilni produkti mogu se dobiti s omjerom 60/40, dok se s omjerom $\zeta_{S/AN} = 70/30$ dobivaju polimer polioli sa sposobnosti filtriranja do 10 %.

Literatura:

References:

1. D. W. Osmond, D. J. Walbridge, *J. Polymer Sci. C-30* (1970) 381.
2. K. E. J. Barrett, H. R. Thomas, *J. Polymer Sci. A-19* (7) (1969) 2621.
3. K. E. J. Barrett, *Dispersion Polymerization in Organica Media*, John Wiley & Sons, 1975.

4. W. C. Kuryla, F. E. Critchfield, L. W. Platt, P. Stamberger, *J. Cell. Plast.* **2** (1966) 84.
5. R. W. Cloetens, A. Lidy, *et al*, Polymer Polyols-Properties and Applications, Polyurethane World Congress, Aachen 1987, pp. 480–489.
6. D. Simorth, *et al*, (Union Carbide Corp.) U.S. Pat. Appl. 593 164, 1975.
7. E. G. Shook, D. Simorth, V. Cleve, *et al* (Union Carbide Corp.), U.S. Pat. Appl. 4 172 825, 1979.
8. F. E. Crithfield, J. V. Koleske, D. C. Priest, *Rubber Chem. Technol.* **45** (1972) 1468.
9. G. G. Ramlow, D. A. Heyman, O. M. Grace *et al* (BASF Corp.), U.S. Pat. Appl. 4 454 255, 1984.
10. D. Simorth (Union Carbide Corp.), U.S. Pat. Appl. 4 104 236, 1978.
11. V. R. Kamath, L. Palys, *Modern Plastics Intern.* **58** (1980) 106.
12. K. Draka, *et al* (Union Carbide Corp.), U.S. Pat. Appl. 4 198 488, 1980.
13. J. E. Davis, D. A. Heyman, New Family of Graft Polyols, Polyurethane World Congress 1987, sep.29-oct.2, pp 490.
14. A. Nishikawa, T. Kunihiro, T. Izukawa, New Technology of Polymer Polyols Developed for Flexible Foam Applications, Polyurethane 1995, sep. 1995, pp. 57–61.

SUMMARY

Synthesis and Properties of Polymer Polyols

J. Sadadinović and V. Rek

The polymer polyols were synthesized from poly(oxypropylene)(oxyethylene) triol with relative molecular mass 5000, styrene monomere (S) and acrylonitrile (AN) with an initiator 2,2'-azo-bis(isobutyronitrile) (AIBN). The influence of polymerization temperature, monomer dosage flow rate, stirring rate of the reaction mixture, initiator fraction, monomer fraction and monomer ratio, $\zeta_{S/AN}$ were investigated and their influence on the reaction course and the properties of polymer polyols with the fraction of monomer, $w = 20, 25, 27$ and 30% and with ratios $\zeta_{S/AN} 50/50, 60/40$ i $70/30$.

The optimal synthesis conditions are defined for polymer polyols with defined hydroxyl number, viscosity and stability, as well as for the further application in high resilience cold-molded polyurethane (PUR) foams. The conditions resulting with stabile, low-viscosity polymer polyols are: temperature $115\text{ }^{\circ}\text{C}$, initiator fraction $w = 0.4$ and 0.5% monomer, dosage flow rate $1.7\text{--}2.2\text{ g min}^{-1}$ with time of synthesis 3 hours.

The basic characteristics of polymer polyols were determined in accordance with the standard ASTM methods. Hydroxyl number, acid number, as well as content of non-reacted styrene and acrylonitrile was determined in accordance with ASTM D-2849-69. Characterization was made by IR-analysis, gel permeation chromatography. Viscosity was determined with Brookfield viscosimeter.

The optimal conditions for the synthesis of polyols which ensure the production of stabile and low-viscosity polymer polyols with monomer fraction 20% and ratios $\zeta_{S/AN} = 50/50, 60/40$ and $70/30$, are defined, and can be applied in the production of high resilience cold-moulded polyurethane foams.

In this paper the optimal conditions for the synthesis of polymer polyols with monomer fraction 25% and ratio $\zeta_{S/AN} = 50/50$ and $60/40$, are defined, and can be applied in the production of high resilience cold-moulded polyurethane foams.

*Faculty of Technology, 75000 Tuzla, BiH
Faculty of Chemical Engineering and Technology,
10000 Zagreb, Croatia*

*Received April 14, 2000
Accepted May 21, 2001*