

УДК 541.64

МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТИЧНЫХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ ВИНИЛОВЫМИ (СО)ПОЛИМЕРАМИ

© 2012 г.

С.А. Рябов, Е.А. Захарычев, М.С. Белов

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

ryabov_sa@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2011

Получены полу-взаимопроникающие полимерные сетки на основе полиуретанового пенопласта и виниловых мономеров (метилметакрилата, стирола, бутилакрилата и смесей бутилакрилата с метакриловой кислотой, метилметакрилатом и стиролом). Показана эффективность малых количеств винилового (со)полимера для улучшения физико-механических характеристик эластичного пенополиуретана.

Ключевые слова: пенополиуретан, взаимопроникающие полимерные сетки, модификация свойств, физико-механические свойства.

Введение

Эластичный пенополиуретан (ППУ) – это уникальный вспененный полимер, который практически не имеет конкурентов со стороны синтетических и натуральных материалов в области изготовления мягких элементов мебели, автомобильных и авиационных кресел. Однако ППУ в чистом виде зачастую не удовлетворяют условиям эксплуатации готовых изделий. Для увеличения жесткости пенопласта наибольшее распространение получили так называемые полимер-полиолы, дисперсии (со)полимера (обычно стирол-акрилонитрила) в полиэфире, которыми замещают часть простого полиэфира при получении полиуретана [1–4]. Применение полимер-полиолов приводит к существенному удорожанию готового ППУ и изделий из него.

В данной работе рассмотрен способ модификации ППУ введением виниловых мономеров в процессе одностадийного смешения компонентов полиуретана с последующей радикальной полимеризацией мономеров в объеме полиуретановой матрицы. По сути такой процесс относится к получению одновременных полу-взаимопроникающих полимерных сеток (полу-ВПС). ВПС – это комбинация двух полимеров в виде полимерных сеток, по крайней мере одна из которых получена и/или сшита в непосредственном присутствии другой [5]. Методы получения ВПС позволяют избежать дефектных структур наполненных полимеров (в случае полимер-полиолов), что дает возможность рассчитывать на гораздо более высокие характеристики подобных материалов [6]. Широкое распространение у исследователей получили ВПС на основе невспененных полиурета-

новых эластомеров и различных акриловых полимеров [7–10]. Однако на сегодняшний день в российской и зарубежной литературе практически нет информации о ВПС на основе ППУ.

Цель данной работы – синтез полу-ВПС на основе ППУ и малых количеств виниловых (со)полимеров методом одностадийного смешения исходных компонентов и исследование физико-механических свойств полученного материала.

Экспериментальная часть

В работе использовали следующие материалы: компонент А-215-08 (смесь длинноцепного полиола, катализаторов, стабилизатора пены) и полимерный МДИ (метилендиизоцианат), произведенные на научно-внедренческом предприятии «Владипур», стирол, метакриловую кислоту (МАК), метилметакрилат (ММА), бутилакрилат (БА) (мономеры были очищены вакуумной перегонкой), дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК, очищен перекристаллизацией).

ППУ-композиции получали одностадийным способом, состоящим в одновременном смешивании компонента А-215-08 и полимерного МДИ при комнатной температуре (~21°C) при помощи механической мешалки *Micro-Stirrer* при 2700 об/мин в течение 10 секунд. В компонент А-215-08 предварительно добавляли мономерную смесь с инициатором радикальной полимеризации (ЦПК, 0.5 масс.% к массе мономерной смеси), перемешивали и оставляли на сутки. Мономерную смесь использовали в количестве 1, 3, 5 и 10% дополнительно к суммарной массе компонента А-215-08 и полимерного МДИ. В качестве мономерной смеси брали

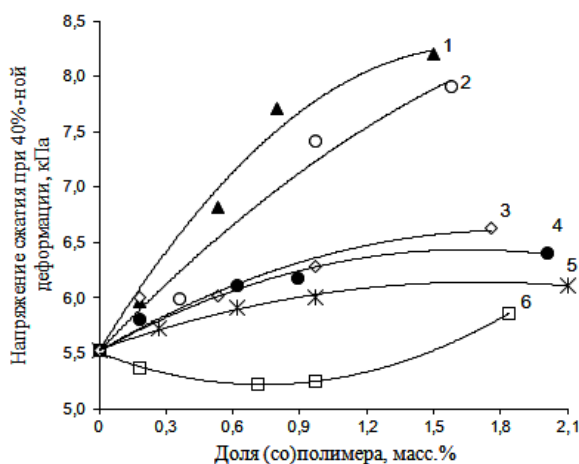


Рис. 1. Зависимость напряжения от массовой доли (со)полимера: 1 – стирол, 2 – БА–МАК, 3 – БА–стирол, 4 – ММА, 5 – БА–ММА, 6 – БА

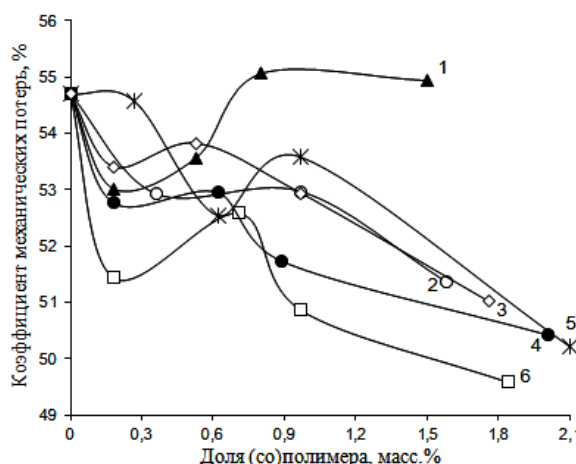


Рис. 2. Зависимость коэффициента механических потерь от массовой доли (со)полимера: 1 – стирол, 2 – БА–МАК, 3 – БА–стирол, 4 – ММА, 5 – БА–ММА, 6 – БА

стирол, БА, ММА и системы БА–МАК (21 масс.% МАК), БА–стирол (74,2 масс.% стирола), БА–ММА (50 масс.% ММА). Смешение проводили в пластиковых стаканах объемом 0,5 л, покрытых фторопластовыми пластинами, ограничивающими рост пены, для получения образцов одинаковой плотности и во избежание дефектов структуры ППУ. После подъема пены образцы помещали в сушильный шкаф при температуре 70°C на 6 часов, а затем сушили под вакуумом при той же температуре до постоянной массы.

О величине конверсии мономеров судили по приросту массы у высушенных образцов по сравнению с эталоном. Физико-механические характеристики определяли на разрывной машине *Roell/Zwick Z005* по стандарту испытаний DIN EN ISO 3386 часть 1+2. Брали показатель напряжения сжатия при 40%-ной деформации и коэффициент механических потерь (доля механической энергии, рассеянная в форме теплоты в одном цикле нагружения – сжатия). Температуру стеклования образцов определяли на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) NETZSCH STA 449 F1 в диапазоне температур от -100 до 200°C при скорости нагрева 10 К/мин.

Конверсия мономеров оказалась низкой, от 14 до 33%, из-за присутствия в компоненте А-215-08 третичных аминов, используемых в качестве катализаторов пенообразования, которые являются обрывателями цепи. Заметим, что термостатирование образцов больше 6 часов не приводит к дальнейшему увеличению конверсии мономеров. Из значений конверсии рассчитали массовые доли (со)полимеров в ППУ: полученные образцы содержали от 0 до 2,1 масс.% (со)полимера.

Добавка пяти из шести (со)полимеров монотонно увеличивает напряжение сжатия у образцов модифицированного ППУ и только образец с полибутилакрилатом демонстрирует экстремальную зависимость, проходя через минимум напряжения (рис. 1). Подобное влияние (со)полимерного наполнителя можно объяснить, опираясь на два фактора. С одной стороны, введение (со)полимера увеличивает количество зацеплений полимерной сетки, благодаря чему возрастает её прочность и упругость; с другой стороны, (со)полимер работает как пластификатор, уменьшая количество водородных и полярных связей и пространственные затруднения полиуретановых сегментов, тем самым повышая эластичность, но уменьшая прочность и жесткость материала. Степень влияния того и другого факторов определяется природой цепей (со)полимера. Для большинства выбранных систем фактор зацеплений полимерной сетки, по-видимому, сильнее эффекта пластификации во всем рассматриваемом диапазоне концентраций, и только для самого мягкого полимера – полибутилакрилата – в некоторой области концентраций эффект пластификации является более сильным. Такое объяснение можно применить и к данным о коэффициенте механических потерь для этих образцов (рис. 2).

ДСК-анализ показал, что добавки (со)полимера приводят к росту, хоть и незначительному, температуры стеклования модифицированного ППУ (таблица), что может свидетельствовать об увеличении степени упорядоченности макромолекул в полу-ВПС. Отсутствие температур стеклования, характерных для самих модифицирующих (со)полимеров, говорит о хорошем фазовом смешении двух полимерных фаз [6]. Расширение интервала перехода в области тем-

Таблица

Сопоставление данных ДСК-анализа с физико-механическими показателями

Образец	Параметры стеклования			Напряжение сжатия, кПа
	начало, °С	середина, °С	конец, °С	
Эталон	-66.1	-63.1	-60.1	5.52
БА (1.84%)	-66.1	-62.6	-58.7	5.86
ММА (2.01%)	-67.2	-62.3	-57.7	6.11
БА–МАК (1.58%)	-65.9	-62.2	-58.6	7.91
Стирол (1.5%)	-65.8	-61.5	-57.3	8.20

температуры стеклования по сравнению с чистым полиуретаном является характерной чертой ВПС [6]. Данные по температуре стеклования хорошо коррелируют с данными физико-механических испытаний. Так, в ряду: эталон – БА (1.84%) – ММА (2.01%) – БА–МАК (1.58%) – стирол (1.5%) рост температуры стеклования соответствует увеличению напряжения сжатия (таблица).

Выводы

Показана возможность одностадийного получения полу-ВПС на основе эластичного ППУ и малых количеств виниловых (со)полимеров, что является эффективным способом повышения физико-механических свойств эластичного ППУ. Установлено, что из шести изученных систем чистый полистирол – самый эффективный модификатор ППУ для увеличения прочности при сжатии: рост составляет 48.5% при массовой доле полистирола 1.5%. По величине коэффициента механических потерь наилучшие результаты показала система с полибутилакрилатом: уменьшение данного показателя на 9.4% при одновременном росте напряжения сжатия на 6.2% при содержании полибутилакрилата 1.84 масс.%.

Список литературы

1. Пат. 4305861 США, МКИ C08L 71/00, C08J 3/11, C08L 71/02, C08J 3/02, C08G 59/18, C08G 59/00, C08G 59/50, C08L 63/00, C08K 005/0. Process for the manufacture of stable polymer polyol dispersions.
2. Пат. 5011908 США, МКИ C08G 18/00, C08G 18/63, C08G 18/40, C08K 005/06. Polymer polyol compositions and their use in the preparation of polyurethane foams.
3. Пат. 5955534 США, МКИ C08G 65/00, C08G 18/00, C08G 65/30, C08G 65/26, C08G 18/48, C08G 18/40, C08G 18/63, C08G 18/08, C08K 005/06, C08K 005/053. Process for the preparation of polymer polyol dispersions.
4. Пат. 6756414 США, МКИ C08F 2/04, C08F 2/06, C08F 283/00, C08F 283/06, C08G 18/63, C08G 18/00, C08G 018/10. Polymer polyol composition, process for producing the same, and process for producing polyurethane resin.
5. Sperling J.H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. New York: Plenum Press, 1981. 269 p.
6. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 1. С. 138–159.
7. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроницающие полимерные сетки. Киев: Наукова думка, 1979. 160 с.
8. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. Т. 2. М.: Мир, 1981. 445 с.
9. Hourston D.J., Zia Y.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 10. P. 2963–2967.
10. Patel M., Suthar B. // J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. 1987. V. 25. № 8. P. 2251–2260.

MODIFICATION OF FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM BY VINYL (CO)POLYMERS

S.A. Ryabov, E.A. Zakharychev, M.S. Belov

Semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane foam and vinyl monomers (methyl methacrylate, styrene, butyl acrylate and mixtures of butyl acrylate and methacrylic acid, methyl methacrylate and styrene) were synthesized. We show that small amounts of vinyl (co)polymers can effectively improve the physical and mechanical properties of flexible polyurethane foam.

Keywords: polyurethane foam, interpenetrating polymer networks, modification of properties, physical and mechanical properties.