

0-803484

На правах рукописи

**Еганов Руслан Владимирович**

**ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИОЛЬНАЯ СУСПЕНЗИЯ И ПЕНОПОЛИУРЕТАНЫ  
НА ЕЕ ОСНОВЕ С ПОВЫШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ  
СВОЙСТВАМИ**

05.17.06-Технология переработки полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

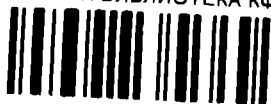
Казань 2013

Работа выполнена на кафедре технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Гарипов Руслан Мирсаетович**

**Официальные оппоненты:** **Сысоев Владислав Александрович**,  
доктор технических наук, доцент  
федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
профессионального образования  
«Казанский национальный исследовательский  
технологический университет», профессор  
кафедры плазмохимических и нанотехнологий  
высокомолекулярных материалов

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



852378

**Ушмарин Николай Филиппович**,  
кандидат технических наук, начальник  
технического отдела по резино-техническим  
изделиям ОАО "Чебоксарское производственное  
объединение имени В.И. Чапаева"

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
"Вятский государственный университет", г. Киров.

Защита диссертации состоится «23» декабря 2013 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, Казань, К. Маркса, 68 зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять на имя ученого секретаря по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.

Автореферат разослан «21» ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Черезова Елена Николаевна

**Актуальность работы.** Пенополиуретан – один из наиболее универсальных полимерных материалов. Изделия и конструкции на основе пенополиуретанов используются в большинстве отраслей промышленности. На основе пенополиуретанов изготавливают эластичные (автомобильные кресла и поролон), полужесткие (различные износостойкие изделия, например, панели автомобилей) и жесткие (теплоизоляционные листы, сэндвич-панели) материалы. Одним из основных направлений совершенствования структуры и свойств пенополиуретановых изделий является использование в качестве гидроксилсодержащих компонентов модифицированные наполнителями или добавками лапролов. Одними из наиболее успешных, апробированных и популярных модификаторов пенополиуретановых систем являются полимер-полиольные добавки, представляющие собой стабилизированную суспензию твердых полимерных частиц в жидкой олигомерной фазе. Их использование позволяет достичь новых свойств пенополиуретанов, требования к которым постоянно возрастают в связи с появлением новых областей их применения и добиться снижения себестоимости готовой продукции.

В настоящее время в промышленности применяются полимер-полиолы, твердые частицы которых получены на основе стирола и акрилонитрила методом радикальной полимеризации в среде лапролов. Акрилонитрил является дорогим и обладает повышенной токсичностью (класс опасности 2). В связи с этим разработка технологии получения полимер-полиольной добавки на основе лапролов и стирола для улучшения физико-механических свойств пенополиуретанов является актуальной задачей современной полимерной химии.

**Цель и задача работы** - разработка технологии получения полимер-полиольных добавок на основе простых полиэфиров и стирола, изучение структуры и свойств полимер-олигомерных суспензий и исследование физико-механических свойств полученных пенополиуретанов на основе данной добавки.

В соответствии с целью были поставлены и решены следующие задачи:

- синтезировать полистирол-полиольную суспензию на основе простых полиэфиров и стирола;
- исследовать свойства полистирол-полиольной суспензии на основе простых полиэфиров и стирола;
- исследовать физико-механические свойства пенополиуретанов на основе полученных полистирол-полиольных суспензий.

**Научная новизна работы.**

1. Впервые получена стабильная полистирол-полиольная суспензия методом радикальной полимеризации без применения сомомера акрилонитрила с содержанием твердой фазы 40 мас. % и средним радиусом частиц 0,6 мкм.

2. Показано, что введение синтезированной полистирол-полиольной суспензии до 25 мас. % в эластичные пенополиуретаны приводит к повышению физико-механических показателей пенополиуретанов: твердости при

вдавливании, напряжения сжатия при 40%-ной деформации, относительной остаточной деформации и эластичности по отскоку.

3. Введение синтезированной полистирол-полиольной суспензии в жесткие пенополиуретаны в количестве 25% приводит к повышению разрушающего напряжения при сжатии при 10%-ной деформации в 3 раза, температуры размягчения по Вика на 24 °С, что позволяет повысить верхний предел эксплуатации готовых изделий.

#### **Практическая значимость.**

1. Разработана технология получения полимер-полиольной суспензии на основе лапрола 3603 и стирола (полимер-полиол марки ЛапС 48-40), который по свойствам не уступает зарубежным аналогам.

2. Разработана технологическая документация на производства полимер-полиола марки ЛапС 48-40. Получена опытная партия полимер-полиола марки ЛапС 48-40 на ЗАО «Химтраст» объемом 10 т.

3. На ООО «РИФ Аметист» и ООО «Эгида» проведены лабораторные испытания по использованию полимер-полиола марки ЛапС 48-40 в составе компонента А при получении эластичных пенополиуретанов, свойства которых отвечают требованиям ТУ 2254-001-53938077-2009.

4. На установке непрерывного вспенивания «Hennicke QF» на ООО «РИФ Аметист» выпущена опытная партия эластичного пенополиуретана с использованием полимер-полиола марки ЛапС 48-40, свойства которых отвечают требованиям ТУ 2254-001-53938077-2009.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международной школе по химии и физикохимии олигомеров «Исследования в области получения полимер-полиола» (Петрозаводск, 2007), «Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений» (Казань, 2012), Всероссийская научная школа для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (Казань, 2010), «Актуальные проблемы науки о полимерах» научная школа с международным участием (Казань, 2011).

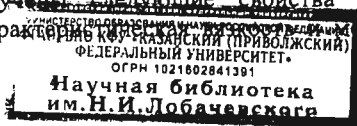
**Публикации.** Основные результаты работы изложены в 3 статьях в ведущих рецензируемых журналах в соответствии с перечнем ВАК Минобразования и науки РФ, 3 тезисах докладов, 3 патентах РФ на изобретение.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка литературы и приложений. Она изложена на 145 страницах, включая 30 таблиц и 29 рисунка. Библиография содержит 125 наименований.

#### **Объект и методы исследования.**

Основные объекты исследования: простые полиэфиры, стирол, перекись бензоила, трет-бутил пероксibenзоата, жесткие и эластичные пенополиуретаны.

В ходе работы были изучены следующие свойства полистирол-полиольной суспензии (ПТС): характер взаимодействия с высокомолекулярным



вес, кислотное число, температура плавления твердой фазы, элементный анализ, гидроксильное число, содержание летучих веществ, ИК-спектры. Также были определены физико-механические свойства пенополиуретанов на основе полимер-полиольной добавки и без нее, такие как: кажущаяся плотность, твердость по Шору А, водопоглощение, твердость эластичных ППУ при вдавливании, напряжение сжатия эластичных ППУ, эластичность по отскоку, разрушающее напряжение при сжатии жестких ППУ. Для оценки свойств объектов исследования использовали: цифровой микроскоп «Keyence VHX-1000», электронный микроскоп «TM-1000 Hitachi», ИК спектрофотометр «ИнфраЛЮМ ФТ-08», реовискозиметр «REOTHRON», спектрофотометр «СФ-46», прибор для определения размеров частиц «Malvern Zetasizer Nano», хроматограф «Malvern Viscotek».

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Синтез полимер-полиольной добавки.

В работе была получена ППС радикальной полимеризацией стирола в лапролах без использования акрилонитрила. В качестве простых полиэфиров были выбраны лапролы марок 3603-2-12, 5003-2-15, 3003. Для разработки такого процесса получения ППС были разработаны 12 рецептов на основе стирола и лапрола 3603, применяемого в производстве поролона, и 3 технологических режима, которые представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Рецептуры для синтеза ППС на основе лапрола 3603 и стирола

Компоненты	Рецептура											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Лапрол 3603, %	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Стирол, %	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Перекись бензоила, % (от массы стирола)	0,5	2	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Трет-бутил пероксибензоата, % (от массы стирола)	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1
БВД-1, % (от общей массы)	-	-	-	-	1	3	5	7,5	-	-	-	-
БВД-2, % (от общей массы)	-	-	-	-	-	-	-	-	1	3	5	7,5

Таблица 2. Технологические режимы для синтеза ППС

Параметр	Технологические режимы		
	1	2	3
Начальная температура синтеза, °С	90-100	90-100	90-100
Время, мин.	240	240	240
Способ загрузки компонентов *	1	2	3

\*1- одностадийный

2- в три этапа равными долями каждые 30 мин.

3- многостадийный, непрерывно 2,5-2,7 гр/мин.

Синтез ППС представляет собой растворную радикальную полимеризацию стирола. Растворителем является смесь лапрола и стирола. По мере растворения стирола, полистирол выпадает в осадок в твердом виде, так как не растворим в лапроле. Оказалось основной задачей получения ППС с использованием стирола является стадия стабилизации образующейся суспензии.

По рецептурам 1-4 и технологическим режимам 1-2 ППС получалась не стабильная, которая либо расслаивалась в ходе синтеза, либо в течение первых суток после синтеза. Анализ ИК спектров получаемых продуктов показал, что при получении ППС на чистом стироле практически не происходит прививка полистирола к простому полиэфире, или количество привитых сополимеров мала, чтобы стабилизировать образующуюся полистирольную суспензию.

Следовательно, процесс получения полистирольной суспензии в лапроле можно представить как реакцию гомополимеризации стирола, являющуюся типичной цепной реакцией, которая характеризуется стадиями инициирования, роста и обрыва цепи, с небольшой долей прививки в основном за счет обрыва цепи на присутствующие в реакционной смеси молекулы простого полиэфира.

Поэтому нами в дальнейшем был использован принцип стабилизации полистирольной суспензии за счет нереакционноспособных безводных диспергаторов (БВД).

В качестве БВД нами были использованы продукты взаимодействия 2 моль лапрола 3603 с 1 моль 2,4 дифенилметандиизоцианата (БВД-1), либо толуилендиизоцианата (БВД-2).

Характеристика полученных БВД представлена в таблице 3.

Таблица 3. Физико-химические свойства БВД

Параметр	Значение	
	БВД-1	БВД-2
Внешний вид	Светло желтый, прозрачный	Светло-бежевый, прозрачный
Вязкость при 25 °С, мПа·с	170	140
Гидроксильное число, мг КОН/г	28	30

Для получения полистирольной суспензии в лапроле использовали технологический режим №3 (табл.2) и в рецептуре 5-12 (табл. 1) часть лапрола

заменяли на БВД. Количество вводимого в шихту БВД составляло 1, 3, 5 и 7,5 мас. % от используемого в рецептуре лапрола (табл. 3). После завершения процесса оценивали визуально состояние суспензии, степень превращения стирола по содержанию сухого остатка (так как единственным летучим компонентом в реакционной массе является стирол), вязкость при 25 °С и молекулярную массу твердой фазы, которую выделяли фильтрованием, промывали изопропиловым спиртом и сушили до постоянной массы. При введении в рецептуру 1 и 3 мас. % БВД-1 окончательная стабилизация суспензии не происходит, так как наблюдается расслоение при хранении в течение 24 часов, и выпадает твердый осадок в большом количестве. В случае введения в исходную рецептуру 5 и 7,5 мас. % БВД-1 происходит образование стабильной суспензии, достигается высокая степень превращения стирола (98-99 %). Однако оказалось, что увеличение концентрации БВД приводит к существенному росту вязкости ППС (до 9000 мПа·с). При введении такого продукта в компонент А повышается вязкость последнего, поэтому высокая вязкость ППС является нежелательным. Поэтому продукт требуемого качества получается при добавлении 5 мас. % БВД-1. Аналогические результаты были получены при использовании в исходных рецептурах БВД-2.

Таким образом, разработана рецептура и технология получения стабильных ППС на основе различных лапролов. В таблице 4 приведено сравнение свойств синтезированной нами ППС и некоторых импортных, широко используемых в настоящее время для модификации компонента А при получении поролонa марок EL2345, EL2240, EL2545, EL1832 (полимер-полиолы марок Lupranol 4800H («BASF», Германия) и Voralux HL400 («Bayer», Германия)).

Таблица 4. Физико-химические свойства полимер-полиольных добавок

Свойства полимер-полиола	Марка полимер-полиола				
	ЛапС 48-40*	ЛапС 34-40	ЛапС 50-40	Lupranol 4800H	Voralux HL400
Полиольная основа	лапрол 3603	лапрол 5003	лапрол 3003	нет данных	нет данных
Гидроксильное число	25,2	20,3	27,5	26,3	26,8
Кислотное число	1,48	1,5	1,3	0,85	0,86
Вязкость, мПа·с	6200	7500	6300	5750	5450
Содержание летучих веществ, %	0,12	0,13	0,13	0,07	0,06
Содержание твердой фазы, %	40	40	40	40	40

\* ЛапС 48-40 – Лап (лапрол), С (стирол), 48 (гидроксильное число используемого полиэфира), 40 (содержание твердой фазы).

Из таблицы 4 видно, что такие показатели как гидроксильное и кислотное числа близки. Однако вязкости синтезированных ППС превосходят вязкости импортных полимер-полиолов. Это вероятно связано с тем, что при их получении были использованы другие типы простых полиэфиров, а также разным количеством и размерами твердых частиц.

Для подробного изучения процесса образования ППС была синтезирована опытная партия полимер-полиола ЛапС 48-40 на реакторе объемом 200 литров, снабженной мешалкой 60 об/мин, по рецептуре № 11 (таблица 1) и по технологическому режиму № 3 (таблица 2). В процессе синтеза через каждые 5 минут от начала ввода шихты отбирали образцы реакционной массы, с помощью которых исследовали изменение свойств реакционной массы. Процесс образования твердой фазы изучали по спектральному коэффициенту пропускания реакционной массы при длине волны 500 нм на спектрофотометре СФ-46 при комнатной температуре. Длину волны выбирали из спектральной кривой пропускания смеси всех исходных реагентов так, чтобы на данной длине волны наблюдался высокая степень пропускания (рис. 1).

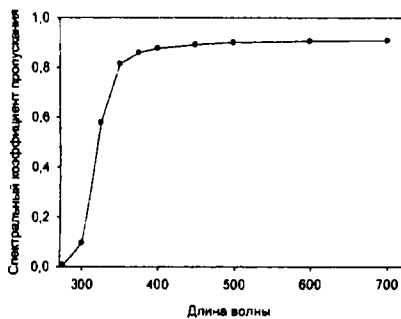


Рисунок 1. Спектральная кривая пропускания смеси всех исходных реагентов для синтеза полимер-полиола ЛапС 48-40

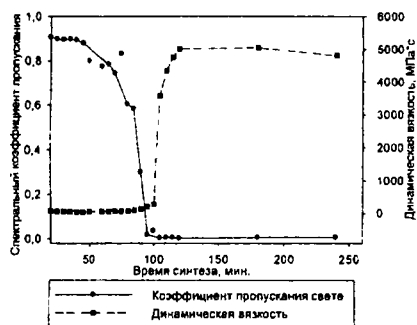


Рисунок 2. Изменение спектрального коэффициента пропускания на длине волны 500 нм и динамической вязкости (при 25 °С) реакционной массы от времени синтеза партии ЛапС 48-40

Процесс образования ППС можно разделить на три стадии, границы которых видно из рис. 2. На начальной стадии (50 мин от начала введения шихты, которую вводили в течение 60 мин) реакционная масса гомогенная, динамическая вязкость практически не меняется (рис. 2), наблюдается некоторое снижение плотности (рис. 4). Постоянство динамической вязкости при постоянном введении низковязкой шихты можно объяснить ростом

вязкости реакционной массы за счет образования полистирола (рис. 3), который на первой стадии находится в растворенном состоянии. Вероятно, смесь лапрола и стирола при определенных соотношениях обладают хорошей растворяющей способностью по отношению к полистиролу. Снижение плотности реакционной массы (рис. 4) на первой стадии объясняется тем, что плотность вводимой шихты меньше, чем у реакционной массы.

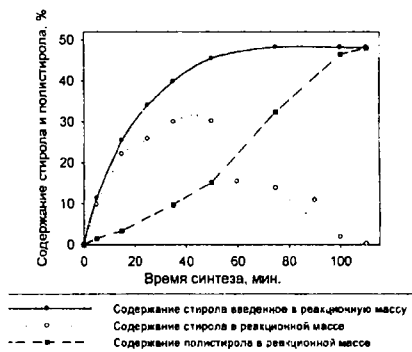


Рисунок 3. Содержание стирола и полистирола в реакционной массе от времени синтеза ЛапС 48-40 (определяли при 25 °С)

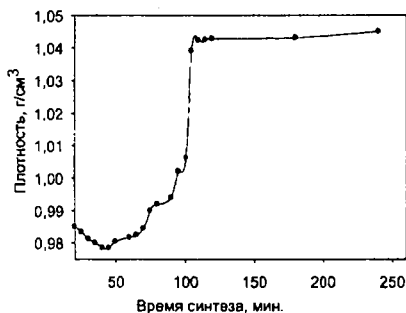


Рисунок 4. Изменение плотности реакционной массы от времени синтеза ЛапС 48-40 (определяли при 25 °С)

На второй стадии, начиная с 50 и до 95 минуты, реакционная масса претерпевает существенные изменения. Начинает расти мутность (рис. 2), что объясняется фазовым расслоением реакционной массы за счет образования твердых частиц, коэффициент пропускания в конце стадии практически становится равным 0. Вязкость реакционной массы на второй стадии начинает расти, затем наблюдается огромный скачок вязкости в небольшом интервале времени реакции: с 100 до 115 минуты вязкость увеличивается 45 раз. При этом также происходит скачок плотности реакционной массы (рис. 4). В этот отрезок времени прирост содержания полистирола в реакционной массе составляет всего 6 мас. % (рис. 3). Таким образом, такой скачок в свойствах реакционной массы трудно объяснить только превращением стирола в полистирол. Вероятно, в это время система наполняется большим количеством твердой фазы (до 50 мас. %), что приводит к существенному росту вязкости. На третьей стадии процесса образования ППС количество образовавшихся частиц практически остается постоянным, но происходит увеличение их размеров из-за дальнейшего образования полистирола из оставшегося стирола в реакционной массе (рис 3).

### Изучение структуры полистирол-полиольной суспензии

Для изучения структуры полученной ППС была отделена дисперсная фаза с помощью фильтрационной установки. Разделение твердой фазы от жидкой фазы проводилось путем фильтрации образцов ППС с использованием фильтрующего картона или фильтрующей бумаги до 4 слоев под давлением азота 0,6 МПа. Для этого разбавляли 100 г ППС в 500 мл изопропилового спирта, осуществляли фильтрация под давлением, осадок промывали изопропиловым спиртом и сушили осадок до постоянной массы. Выход твердого остатка составил 34 мас. %, при теоретическом содержании 40 мас. %. Попытка фильтрации импортных ППС завершилась неудачей. При малых количествах слоев фильтровальная бумага пропускала всю суспензию, а при увеличении количества слоев фильтр забивался на начале фильтрации и жидкая фаза в дальнейшем не продавливалась.

Нами изучены молекулярно-массовые характеристики ППС и выделенной твердой фазы с использованием гель-проникающей хроматографии на приборе Malvern Viscotek марки GPCmax (растворитель – тетрагидрофуран). Полученные результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5. Молекулярно-массовые характеристики основных фракций ППС

Показатель	Полимер-полиол ЛапС 48-40		Полимер-полиол Voralux HL400	
	1 фракция	2 фракция	1 фракция	2 фракция
Среднечисленная молекулярная масса (Mn)	7400	87600	6200	140200
Средневесовая молекулярная масса (Mw)	9500	99400	7200	169500
Полидисперсность (Mw/Mn)	1,29	1,13	1,16	1,21
Коэффициент $\alpha$ (для уравнения Марка-Хаувинка)	0,093	1,305	0,233	1,028
Коэффициент $\log K$ (для уравнения Марка-Хаувинка)	-0,567	-6,317	-1,021	-5,888

Из таблицы видно, что молекулярно-массовые характеристики первой фракции, являющейся лапролом, имеют завышенные значения. Это может быть объяснено погрешностью прибора при невысоких значениях молекулярных масс. Синтезированные полимеры отличаются по молекулярно - массовым характеристикам, однако надо учесть, что дисперсная фаза полимер-полиола Voralux HL400 получена на основе сополимера стирола с акрилонитрилом,

вероятно, поэтому молекулярная масса сополимера выше. Необходимо заметить, в таком способе синтеза полистирола и сополимера стирола с акрилонитрилом получается узкодисперсный полимер (коэффициент полидисперсности составляет 1,16-1,19). Этот факт трудно объяснить для свободно-радикальной полимеризации, но может быть объяснен протеканием реакции полимеризации в вязкой среде и протеканием реакции обрыва цепи в основном диспропорционированием, что способствует образованию макромолекул с близкими значениями молекулярных масс.

Представлял интерес изучение размеров частиц дисперсной фазы ППС. Распределение частиц дисперсной фазы по радиусу определяли на приборе «Malvern Zetasizer Nano» (Malvern, Англия). Образцы полимер-полиолов перед испытанием разбавляли в этиловом спирте в соотношении 1 г полимер-полиола на 6 г спирта и тщательно перемешаны непосредственно перед измерением радиуса частиц.

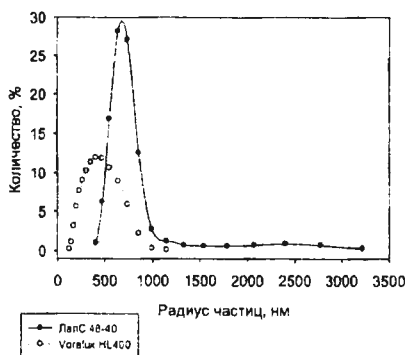


Рисунок 5. Распределение частиц дисперсной фазы по среднему радиусу частиц полимер-полиолов ЛапС 48-40 и Voralux HL400

Из рис. 5 видно, что радиус частиц основной доли (не менее 90 %) дисперсной фазы полимер-полиола ЛапС 48-40 колеблется в пределах 477,7 – 859,3 нм, а полимер-полиола Voralux HL400 92,0 % твердых частиц имеют размер 198 – 741,9 нм. Таким образом, средний радиус частиц дисперсной фазы полимер-полиола Voralux HL400 в полтора раза меньше, чем средний радиус частиц дисперсной фазы полимер-полиола ЛапС 48-40, однако в последнем случае распределение по размерам частиц несколько ниже (рис. 5). Мы предполагаем, что это можно объяснить двумя обстоятельствами.

Во-первых, полимер-полиолы получены по разным технологическим режимам и на разном оборудовании (при получении полимер-полиола Voralux HL400 используется реактор снабженный высокоскоростной мешалкой), во-вторых, в составе дисперсной фазы полимер-полиола Voralux HL400 присутствуют элементарные звенья на основе акрилонитрила. Следовательно, в процессе синтеза протекают процессы прививки сополимера к простому полиэфиру, большое количество привитых сополимеров приводит к снижению размера частиц твердой фазы.

## Влияние полимер-полиола ЛапС 48-40 на свойства формованных ЭППУ (автомобильные подушки)

Для изучения влияния полимер-полиола ЛапС 48-40 на свойства формованных ЭППУ в качестве стандартной системы была выбрана система марки Эластофлекс W 5115/112 производства ООО «Эластокам», где соотношение компонента А, к компоненту Б составляет 100:79 м.ч.

Введение ЛапС 48-40 в компонент А в количестве 5, 10 и 15% не меняло время старта пенообразования, при этом увеличивалось время, когда появляется устойчивость вытянутых нитей, то есть когда эти нити не сливаются с оставшейся композицией, кроме того, увеличивалось время полного подъема пены. Эти процессы объясняются, вероятно, всего несколькими факторами:

1) При введении ЛапС 48-40 в компонент А происходит снижение концентрации катализатора, стабилизатора и воды как вспенивающего агента, что должно привести к замедлению процесса вспенивания и сшивания.

2) Полимер-полиол ЛапС 48-40 имеет более высокую вязкость чем компонент А, и это приводит к тому, что повышается исходная вязкость модифицированного компонента А, и, не смотря на одинаковое время старта процесса вспенивания, с увеличением количества полимер-полиола в компоненте А время окончательного процесса вспенивания задерживается.

В таблице 6 представлены результаты физико-механических испытаний ЭППУ получаемых в закрытой форме. При увеличении количества полимер-полиола ЛапС 48-40 в системе Эластофлекс W 5115/112 происходит повышение физико-механические показателей формованных ЭППУ.

Таблица 6. Физико-механические свойства эластичных ППУ, полученных в закрытой форме.

Наименование параметра	Содержание полимер-полиола ЛапС 48-40 в компоненте А, %				Метод испытания
	0	5	10	15	
Твердость при вдавлении (режим В), Н (кгс)	238	247	275	415	ГОСТ 24616
Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	40,2	44,0	44,6	45,2	ГОСТ 409
Напряжение сжатия при 40%-ной деформации, кПа	5,1	5,5	6,8	9,0	ГОСТ 26605
Относительная остаточная деформация после 50%-ного сжатия в течение 72 ч. при температуре плюс 23°С, %	4,2	4,7	5,3	6,2	ГОСТ 18268
Эластичность по отскоку, %	58	60	62	65	Методика НТЦ «Владэластопен» г. Владимир

Так твердость при вдавливании увеличилась на 74%, напряжение сжатия при 40%-ной деформации на 76%, относительная остаточная деформация на 47%, эластичность по отскоку на 12%. При этом кажущаяся плотность возросла только на 12%, что свидетельствует о вкладе на рост физико-механических показателей пены не только повышения кажущейся плотности, но и введения в композицию твердых частиц полистирола. Таким образом, введение твердых частиц полимера в структуру полимерной матрицы ППУ приводит к повышению жесткости межпузырьковых стен.

#### **Влияние полимер-полиола ЛапС 48-40 на свойства ЭППУ (поролон)**

Влияние полимер-полиола ЛапС 48-40 на свойства поролона изучено при введении его в рецептуру эластичной пены, производимой на ООО «Эгида», где проведен сравнительный анализ влияния полимер-полиола ЛапС 48-40 и импортного аналога марки Voralux HL-400 на свойства поролона марки EL2240. В компоненте А 10% лапрола заменяли на полимер-полиолы и вспенивали по стандартной методике получения поролона. В таблице 7 представлены свойства полученных ЭППУ.

Таблица 7. Сравнительный анализ физико-механических показателей поролона марки EL2240 на полимер-полиоле марки ЛапС 48-40 с поролоном на импортном аналоге марки Voralux HL-400.

Показатель	Контрольный образец пены марки EL2240 с импортным полимер-полиолом Voralux HL-400	Образец пены марки EL2240 с полимер-полиолом ЛапС 48-40	Норма
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	22,8	22,4	22-23
Жесткость, кПа	4,2	3,9	3,7-4,4
Остаточная деформация, %	3,4	3,3	3-3,5

Из таблицы 7 видно, что поролон марки EL2240 как с ЛапС 48-40, так и с Voralux HL-400, входят по физико-механическим показателям в требуемые параметры на данную марку поролона. Но поролон, получаемый с добавлением импортного полимер-полиола, имеет более высокие физико-механические показатели, что объясняется наличием в составе Voralux HL-400 сополимера акрилонитрила со стиролом в качестве твердой фазы.

Также изучено влияние полимер-полиола ЛапС 48-40 на свойства готовой эластичной пены на заводе ООО «Интерформ», где провели сравнительный анализ влияния полимер-полиола ЛапС 48-40 и импортного аналога марки CORADOL SP 30-45 на свойства пен марок EL2240, EL2545, EL1832. В таблице 8 представлены свойства полученных поролонов.

Из таблицы 8 видно, что плотность поролона практически совпадает, а остаточная деформация 30% выше на 5%, не смотря на то, что полимер-полиол марки CORADOL SP 30-45 содержит 45% твердых полимерных частиц.

Таблица 8. Сравнительный анализ физико-механических показателей поролона марки EL2240 на полимер-полиоле марки ЛапС 48-40 с поролоном на импортном аналоге марки CORADOL SP 30-45.

Показатель	Контрольный образец поролона марки EL2240 с импортным полимер-полиолом CORADOL SP 30-45	Образец поролона марки EL2240 с полимер-полиолом ЛапС 48-40	Норма по внутреннему стандарту ООО «Эгида»
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	22,2	22,2	22-24
Напряжение сжатия, кПа	4,5	4,4	4-4,5
Воздухопродуваемость, л/ч	7729	7677	7650-7750
Остаточная деформация сжатия (22 ч, 70°С, 30%), %, ГОСТ 29089-91, метод А	3,9	4,1	3,7-4,3
Остаточная деформация сжатия (22 ч, 70°С, 90%), %, ГОСТ 29089-91, метод А	8,7	8,6	8,5-9

#### Влияние полимер-полиола на свойства ЖППУ

Полимер-полиол ЛапС 48-40 был использован для модификации компонента А для ЖППУ. Объектом модификации была выбрана система СКС-40 производства ЗАО «Химтраст».

В таблице 9 представлены влияния количества полимер-полиола ЛапС 48-40 в компоненте А на физико-механические свойства ЖППУ, получаемых вспениванием в закрытых формах. Увеличение ЛапС 48-40 приводит к увеличению кажущейся плотности, повышению разрушающего напряжения при сжатии (при введение 25% ЛапС 48-40 разрушающееся напряжение при сжатии увеличивается в 3 раза), при этом разрушающее напряжение при статическом изгибе уменьшается незначительно.

Введение 25% полимер-полиола ЛапС 48-40 приводит к повышению температуры размягчения на 24 °С, что позволяет повысить верхний предел эксплуатации изделий.

Таблица 9. Влияние количества полимер-полиола ЛапС 48-40 на физико-механические свойства жестких ППУ, получаемых в закрытой форме

Наименование параметра	Содержание полимер-полиола ЛапС 48-40 в компоненте А, %					
	0	5	10	15	20	25
Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	63,6	69,7	71,1	73,4	75,2	77,9
Разрушающее напряжение при сжатии при 10%-ной деформации, МПа	0,12	0,23	0,27	0,3	0,34	0,36
Разрушающее напряжение при статическом изгибе, МПа	0,77	0,75	0,70	0,68	0,64	0,61
Водопоглощение	7,5	4,1	3,8	3,3	3,1	2,9
Температура размягчения по Вика при нагрузке 10Н, °С	148	152	158	162	166	172

Таким образом, показано, что введение полимер-полиола ЛапС 48-40 в рецептуру компонента А при получении ППУ приводит к повышению физико-механических показателей и увеличивает температуру размягчения по Вика.

### ВЫВОДЫ

1. Разработана технология получения полистирол-полиольной суспензии на основе лапрола и стирола с использованием принципа стабилизации суспензии за счет нереакционноспособных БВД с непрерывной загрузкой компонентов.

2. Показано, что для получения стабильной полистирол-полиольной суспензии оптимальное содержание БВД в реакционной массе составляет 5 масс. %, при использовании в равных количествах (по 1 масс. % от исходных компонентов) двух инициаторов – перекисей бензоила и трет-бутил пероксibenзоата.

3. Изучено изменение физико-механических свойств реакционной массы в процессе получения полистирол-полиольной суспензии. Показано, что образование основной массы суспензионных частиц происходит за очень короткий отрезок времени, который приводит к существенному росту плотности, вязкости и снижению коэффициента пропускания реакционной массы.

4. Изучена структура полистирол-полиольной суспензии, молекулярно-массовые характеристики, изучены размеры частиц дисперсной фазы и сделан сравнительный анализ с импортными полимер-полиольными суспензиями. Полимеризация стирола в лапроле приводит к образованию узко дисперсного полистирола (степень полидисперсности равен 1,13), с среднечисленной молекулярной массой 87610 у.е., средний радиус частиц твердой фазы составляет 640 нм, что в полтора раза выше среднего радиуса частиц полимеполиола Lupranol-4600.

5. Получена опытно-промышленная партия полимер-полиола ЛапС 48-40 со следующими свойствами: вязкость 5800 мПа\*с, гидроксильное число 31 мг КОН/г, содержание полимерной фазы 40,5 масс. %, которые не уступают свойствам импортных полимер-полиолов марок Voralux HL-400 и Lupranol-4600.

6. Изучено влияние полимер-полиола ЛапС 48-40 на свойства ЭППУ. Физико-механические испытания ЭППУ, полученных в закрытой форме показали, что с увеличением содержания полимер-полиола ЛапС 48-40 до 15 мас. % повышается твердость при вдавливании на 74 %, напряжение сжатия при 40% деформации увеличивается на 76 %. Таким образом, введение твердых частиц полимера в структуру полимерной матрицы ППУ приводит к повышению жесткости межпузырьковых стен.

7. Показано влияние полимер-полиола ЛапС 48-40 на свойства готовых изделий из ЖППУ. При увеличении количества полимер-полиола ЛапС 48-40 до 25 мас. % кажущаяся плотность повышается на 40%, при этом увеличивается твердость по Шору А как в корке, так и внутренней части ЖППУ, на 92% и 39% соответственно. Установлено, что при введении в состав композиции полимер-полиола ЛапС 48-40 водопоглощение снижается на 46 %. Это можно объяснить тем, что полистирольные частицы являются более гидрофобными, чем основная полимерная матрица, которая получается взаимодействием лапрола и полиизоцианата. Также показано, что введение 25 мас. % полимер-полиола ЛапС 48-40 приводит к повышению температуры размягчения по Вика ЖППУ на 24 °С, что позволяет повысить верхний предел эксплуатации изделий.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах  
Статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ для размещения  
материалов диссертаций:**

1. Еганов, Р.В. Получение полимер-полиольной добавки на основе лапрола 3603 и изучение ее свойств / Р.В. Еганов, Р.М. Гарипов // Вестник Казанского технологического университета. -2011. -№13. – С.107-111.

2. Еганов, Р.В. Получение полимер-полиолов на основе лапролов и изучение их свойств / Р.В. Еганов, А.В. Севастьянов, Р.М. Гарипов // Клеи. Герметики. Технологии. -2013. - №1. - С. 29-33. Eganov, R.V. Preparation of Polymer Polyols on the basis of Laprols and studies of their properties / R.V. Eganov, A.V. Sevastianov, A.A. Efremova, R.M. Garipov // Polymer Science. Ser. D. – 2013. – V. 6. -№ 3. – PP. 181-185.

3. Севастьянов, А.В. Изучение размеров и формы дисперсных частиц полимер-полиольных суспензий / А.В. Севастьянов, Р.В. Еганов, Р.М. Гарипов // Вестник Казанского технологического университета. -2011. -№13. – С. 172-174.

## **Патенты**

1. Пат. 2265031 Россия, МПК C08G65/329. Способо получения полимер-полиола, полиольной дисперсной композиции. Еганов Р.В., Еганов В.Ф., Дебердеев Р.Я., Дебердеев Т.Р.: заявитель и патентообладатель - Еганов Владимир Федорович, Дебердеев Рустам Якубович - № 2004113728/04; заявл. 28.04.2004; опубл. 27.11.2005.

2. Пат. 2266302 Россия, МПК C08G65/329. Способ получения полимер-полиола, полиольная дисперсная композиция, эластичный пеноуретан и формованное изделие. Еганов Р.В., Еганов В.Ф., Дебердеев Р.Я., Дебердеев Т.Р.: заявитель и патентообладатель - Еганов Владимир Федорович, Дебердеев Рустам Якубович - № 2004113729/04; заявл. 28.04.2004; опубл. 20.12.2005.

3. Пат. 2275391 Россия, МПК C08G65/329. Способ получения полимер-полиола, полиольная дисперсная композиция, эластичный пенополиуретан и формованное изделие. Еганов Р.В., Еганов В.Ф., Дебердеев Р.Я., Дебердеев Т.Р.: заявитель и патентообладатель - Еганов Владимир Федорович, Дебердеев Рустам Якубович - № 2004113730/04; заявл. 28.04.2004; опубл. 27.04.2006.

## **Тезисы докладов научных конференций**

1. Еганов Р.В. Исследования в области получения полимер-полиола / Р.В. Еганов, А.В. Севастьянов, Р.М. Гарипов, Т.Р. Дебердеев // 3 Международная школа по химии и физикохимии олигомеров. - Петрозаводск, 2007. -С. 110.

2. Еганов Р.В. Получение полимер-полиольной добавки и изучение ее свойств / Р.В. Еганов, А.В. Севастьянов, Р.М. Гарипов // Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений». - Казань, 2012. -С. 120-121.

3. Еганов Р.В. Получение полимер-полиольной добавки на основе Лапрол 5003 и изучение ее свойств / Р.В. Еганов, А.В. Севастьянов, Р.М. Гарипов // «Актуальные проблемы науки о полимерах» научная школа с международным участием. - Казань, 2011. -С. 118-120.

Соискатель



Р.В. Еганов

Заказ *267*

Тираж *100* экз.

---

Офсетная лаборатория Казанского национального  
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К.Маркса, 68



102