

УДК 541.64:539.3

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕР-ПОЛИОЛАМИ

© 2006 г. А. Н. Маслов, Л. А. Смирнова, С. А. Рябов, Ю. И. Дергунов

Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Поступила в редакцию 24.08.2005 г.
Принята в печать 16.02.2006 г.

Изучены механические свойства пенополиуретана на основе толуилендиизоцианата и полиола, модифицированного полимер-полиолом, представляющим собой привитой сополимер стирола с акрилонитрилом на полиол. Величина разрушающего напряжения, твердость при 40%-ном сжатии, относительное удлинение и плотность зависят от содержания как твердой фазы в полимер-полиоле, так и полимер-полиольного компонента в пенополиуретановой композиции. Получены образцы, имеющие плотность ~30 кг/м³ против ~37–47 кг/м³ для стандартных образцов при практически одинаковых других механических показателях.

В настоящее время наблюдается интенсивный рост производства формованного пенополиуретана (**ФППУ**), который широко используют при изготовлении изделий, эксплуатирующихся в условиях длительных динамических нагрузок (автомобильные и авиационные сиденья, мебель, конструкционные материалы и т.п.). Ключевыми параметрами, отвечающими за жесткость и несущую способность разнообразных пенополиуретанов (**ППУ**), являются плотность ρ и твердость. В настоящее время довольно легко получить изделия из ФППУ с удовлетворительными потребительскими механическими свойствами: относительным удлинением при разрыве ~60–100%, разрушающем напряжении ~40–100 кПа, твердостью ~70–500 Н, напряжением сжатия ~1.2–6.0 кПа, остаточной деформацией ~1.5–10%. Однако очень часто улучшение указанных показателей (приближение к верхней границе) идет путем увеличения плотности материала. Вместе с тем прогресс в использовании ФППУ диктует необходимость создания материалов с повышенными механическими показателями (относительное удлинение более 100%, разрушающее напряжение >100 кПа) при относительно невысокой для ФППУ плотности ρ ~ 32–45 кг/м³. Поэтому актуальной задачей является уменьшение материало-

емкости изделий при сохранении требуемого комплекса механических свойств.

Одним из подходов к решению указанной проблемы является модификация структуры полиполиуретановой матрицы путем получения сополимеров ППУ с полимерами иной природы. Это достигается, в частности, введением полимер-полиолов в реакционные компоненты перед синтезом ППУ [1]. Термин полимер-полиолы объединяет группу дисперсий полиолов, которые синтезируют в процессе привитой радикальной полимеризации олефиновых мономеров на полиэфиры. Наиболее часто в этом случае используют акрилонитрил, стирол, (мет)акрилаты [1]. Научные аспекты получения сополимеров с ППУ и данные по их свойствам в научно-технической литературе ограничены, а имеющаяся информация представлена в основном патентными источниками [2, 3].

Цель настоящей работы – изучение влияния полимер-полиольного компонента на механические свойства ФППУ на основе толуилендиизоцианата (ТДИ) и полиэфира, модифицированного добавлением полимер-полиола, с целью получения материала с пониженной плотностью при сохранении основных механических показателей. В качестве полимер-полиолов были взяты привитые сополимеры стирола с акрилонитрилом на полиол с содержанием твердой фазы 20 и 30 мас. % и соотношением стирол : акрилонитрил = 70 : 30 мол. %.

E-mail: smirnova_la@mail.ru (Смирнова Лариса Александровна).

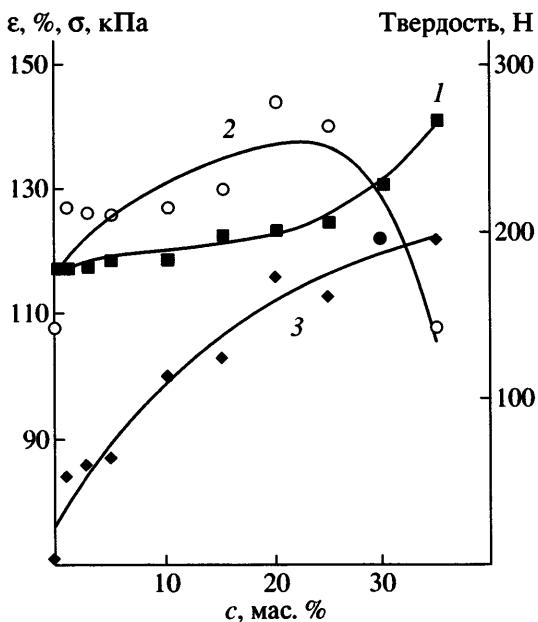


Рис. 1. Зависимость твердости образцов ФППУ (система 2) (1), а также относительного удлинения ε (2) и разрушающего напряжения σ (3) образцов ФППУ от содержания полимер-полиола c в компоненте А.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изготовлении образцов ФППУ во всех случаях использовали один и тот же изоцианатный компонент – ТДИ, представляющий собой смесь 2.4- и 2.6-изомеров в соотношении 80 : 20 соответственно (компонент Б) с содержанием основного вещества 99.5%.

В качестве полиольного компонента (компонент А) применяли полиэфир с ММ либо 5000 (Лапрол 5003-2-15) либо 6000 (Лапрол 6003-2Б-18) и гидроксильным числом 28–33 мг КОН/г, который модифицировали добавлением полимер-полиола. Содержание основного вещества в лапролах 99.8%.

Для изучения механических свойств готовили стандартные образцы ППУ размером $0.4 \times 0.4 \times 0.1$ м. Для этого смешивали в нужном соотношении мешалкой при частоте вращения 2700 мин⁻¹ в емкости в течение 5–7 с предварительно подготовленный полиольный компонент и изоцианатный компонент в количестве, необходимом для получения образца нужной плотности. Затем полученную смесь быстро выливали в нагретую до нужной температуры форму и закрывали ее; через 7–8 мин извлекали образец. Механические

показатели образцов ФППУ измеряли на приборе “Zwick-Z005/TH 2A”. Плотность образцов определяли по ГОСТ 409-77 (ISO 845), относительное удлинение и разрушающее напряжение по ГОСТ 15873 (ISO 1798), твердость – по ГОСТ 24616 (ГОСТ Р ИСО 2439-93), напряжение сжатия – по ГОСТ 26605-93 (ISO 3386-1-86), остаточную деформацию при сжатии (50%, 72 ч, 20°C) – по ГОСТ 18268-72 (ISO 1856).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были изучены образцы ФППУ, изготовленные на двух системах (полиольный компонент А и изоцианатный компонент Б), которые обозначим как система 1 и система 2. Системы различаются полиольным компонентом: для системы 1 – компонент А на базе простого эфира с $M = 6 \times 10^3$, для системы 2 – на базе простого эфира с $M = 5 \times 10^3$. Использование полиолов с различной ММ дает возможность варьировать химические показатели изделий. В качестве основного механического показателя для обеих систем рассматривали твердость, величина которой для системы 1 должна быть не ниже 130 Н, а системы 2 – не ниже 160 Н, что соответствует существующим эксплуатационным характеристикам.

Изучена зависимость механических свойств от концентрации полимер-полиольного компонента, введенного в лапрол перед синтезом ФППУ. Полученные зависимости иллюстрируются данными, представленными на рис. 1. Видно, что введение полимер-полиола в компонент А перед синтезом ФППУ приводит к повышению основных механических показателей последнего. Так, твердость образцов непрерывно нарастает с увеличением концентрации полимер-полиольного компонента, и при содержании его в смеси с лапролом 35 мас. % в 1.5 раза превышает показатели немодифицированных базовых образцов. В пределах изученных концентраций (0–35 мас. % полимер-полиола) эта зависимость описывается эмпирическим уравнением $y = 0.0821x^2 - 0.6203x + 180.71$, где y – твердость, x – процентное содержание полимер-полиола, при достоверности аппроксимации $R^2 = 0.9545$. С более высокой точностью указанную зависимость можно представить в следующем виде: $y = 0.0047x^3 - 0.1615x^2 + 2.5112x + 175.26$ с $R^2 = 0.9831$.

Таблица 1. Механические показатели образцов ФППУ на основе Лапрола 6003, модифицированного добавлением полимер-полиола

Содержание твердой фазы в полимер-полиоле, мас. %	Содержание полимер-полиола в компоненте А, мас. %	Плотность эффективная, кг/м ³	Твердость (при сжатии 40%), Н	Относительное удлинение при разрыве, %	Разрушающее напряжение, кПа	Напряжение сжатия (при деформации 40%), кПа
Система 1						
0	0	41.8	135	144	104	2.1
	0	38.3	120	140	80	1.8
	0	35.8	107	138	79	1.7
20	40	38.9	152	140	118	2.4
	40	35.6	148	138	106	2.3
	50	35.8	153	145	116	2.3
30	40	35.4	135	128	132	2.4
	40	32.2	130	128	116	2.3
	50	29.5	143	123	133	2.6
Система 2						
0	0	45.6	178	104	70	3.4
	0	47.1	186	111	71	3.6
	1	46.7	178	127	84	3.1
20	3	46.2	179	126	86	3.1
	5	46.1	183	126	87	3.1
	10	45.2	184	127	100	3.2
	15	45.0	199	130	103	3.3
	20	45.5	202	144	116	3.3
	25	45.7	206	140	113	3.4
	30	45.8	229	122	122	3.9
	35	45.4	268	108	122	4.6

Зависимость относительного удлинения при разрыве от концентрации полимер-полиола носит экстремальный характер, достигая максимального значения в области содержания полиольного компонента ~20–25 мас. %. Прочность образцов возрастает до концентрации 30 мас. % полимер-полиола и практически не изменяется при дальнейшем увеличении его содержания.

С целью повышения твердости изучаемых пенополиуретанов далее были синтезированы и испытаны образцы с содержанием полимер-полиола в компоненте А 40 и 50 мас. %. Результаты представлены в табл. 1 и 2. Как видно из данных табл. 1, для системы 1 введение полимер-полиолов дает возможность снизить плотность изделий до 30 кг/м³ против $\rho \geq 37$ кг/м³ для базовых немодифицированных образцов, при этом механические показатели остаются практически на заданном уровне. Для базовой системы 2 заданное ис-

ходное значение прочности образцов достигается лишь при существенном (по сравнению с системой 1) повышении плотности: даже при $\rho > 46$ кг/м³ предел прочности остается ниже 100 кПа. Введение 10 мас. % полимер-полиола с содержанием в ней твердой фазы 20 мас. % повышает предел прочности до 100 кПа. При увеличении содержания полимер-полиола до 30–35 мас. % появляется возможность снизить значение плотности до 41 кг/м³ при сохранении на необходимом уровне механических показателей (табл. 2).

По-видимому, причина повышения физико-механических характеристик ФППУ при введении в полиольный компонент полимер-полиола на основе привитого сополимера стирол–акрилонитрил на полиол кроется в модификации структуры ППУ-матрицы.

Причины улучшения механических показателей в системах, содержащих указанные полимер-

Таблица 2. Механические показатели образцов ФППУ (система 2) на основе Лапрола 5003, модифицированного добавлением полимер-полиола, при содержании твердой фазы 20 мас. %

Содержание полимер-полиола в компоненте А, мас. %	Плотность, кг/м ³	Твердость (при сжатии 40%-м), Н	Относительное удлинение при разрыве, %	Разрушающее напряжение, кПа	Напряжение сжатия (при деформации 40%), кПа
25	45.7	206	140	113	3.4
25	41.3	192	119	95	3.2
25	39.6	180	115	92	3.0
30	45.8	229	122	122	3.9
30	40.9	208	116	105	3.4
30	38.2	185	107	84	3.1
35	45.4	268	108	122	4.6
35	41.5	225	106	105	3.8

полиолы, при сохранении плотности или комплекса качественных характеристик пенополиуретановых изделий в условиях заметного снижения их плотности не имеют в настоящее время однозначного объяснения. Так, авторы [4] предполагают, что качественная картина этого эффекта заключается в том, что вводимые в полиол полимеры виниловых мономеров на стадии образования ППУ-структур упрочняют ребра жесткости газоструктурного элемента (12- или 14-гранные ячейки). При этом обращает на себя внимание тот факт, что сополимеры стирол–акрилонитрил, привитые на гибридных макромолекулах (полиола, полибутидиена), обладают структурными особенностями, позволяющими существенно влиять на свойства полимерных материалов и композитов (в частности, полиуретанов, ABC-пластиков).

Таким образом, существенное повышение всего комплекса механических показателей изделий ФППУ достигается модификацией путем введения полимер-полиола. При этом обеспечивается существенное (до 20%) снижение материоемкости изделий (снижения ρ до 30 кг/м³) при сохранении требуемого уровня механических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beckes G.W., Braun D. Kunststoff Handbuch 7 Polyurethane. Munchen, Wien: Hanser, 1983.
2. Vatalis A.S., Kanapitsas A., Delides C.G., Pissis P. // Thermochim. Acta. 2001. V. 372. P. 33.
3. Sanders J. Eur. pat. 0731118B1. 1995.
4. Heinemann T. Pat. 19547632. Germany. 1995.

Mechanical Properties of Polyurethane Foams Modified by Polymer–Polyols

A. N. Maslov, L. A. Smirnova, S. A. Ryabov, and Yu. I. Dergunov

Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia

Abstract—The mechanical properties of polyurethane foams based on tolylene diisocyanate and polyether modified by polymer–polyol, which presents a styrene–acrylonitrile copolymer grafted onto polyol, were studied. The breaking stress, the hardness at 40% compression, the elongation at break, and the density depend on the amount of both hard phase in the polymer–polyol and the polymer–polyol component in the polyurethane foam composition. Samples with a density of ~30 kg/m³ were prepared to have other mechanical properties practically identical to those of standard samples with a density of ~37–47 kg/m³.