

# **РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ЖЕСТКОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ИНТЕРЬЕРА АВТОМОБИЛЯ**

**Васляев А. А.**

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых (600000, Владимир, ул. Горького, 87).

В настоящее время в автомобилестроении большое распространение получили жесткие пенополиуретаны на основе смеси простых полиолов с метилендифенилдиизоцианат. Эта композиция предназначена для изготовления формованных деталей внутреннего интерьера в автомобилестроении, например, в качестве подложки дверной или приборной панели. Это связано с тем, что полиуретановые материалы обладают большой универсальностью, они могут изготавливаться в широком диапазоне сортов, плотностей и коэффициентов полимерной жесткости. Данная технология формования деталей из жесткого пенополиуретана позволяет получать изделия практически любой формы и размеров, недоступных для формирования аналогичных изделий из других материалов. Как показала практика, композиция имеет ряд преимуществ, это в частности повышенные износостойкость и абразивная стойкость, (пенополиуретаны превосходят резины, пластики и металлы по своей абразивной стойкости в несколько раз), облегченный вес (пенополиуретан, достаточно прочный, выдерживает значительные нагрузки, но не хрупкий), минимальное паро- и влагопоглощение (изделия, состоят из миллионов закрытых, изолированных друг от друга ячеек-пузырьков, наполненных газом, образовавшимся в результате взаимодействия компонентов) и экологическая чистота (материал не выделяет никаких токсичных веществ).

Ключевые слова: жесткий пенополиуретан, лапрол 564, лапрол 373, метилендифенилдиизоцианат, полиол-изоцианат.

## **FORMULATION OF RIGID POLYURETHANE FOAM FOR CAR INTERIOR PRODUCTS**

**Vaslyayev A.A**

Vladimir State University named after the Stoletov brothers (600000, Vladimir, Gorykogo st., 87).

At present, rigid polyurethane foams based on a mixture of polyols with methylene diphenyl diisocyanate are widely used in the automotive industry. This composition is intended for manufacturing molded interior parts in the automotive industry, for example, as a door or dashboard backing. This is due to the fact that polyurethane materials have great versatility, they can be produced in a wide range of varieties, densities and coefficients of polymer hardness. This technology of forming parts from rigid polyurethane foam allows to obtain products of almost any shape and size that are not available for the formation of similar products from other materials. As the practice has shown, the composition has a number of advantages, in particular increased wear resistance and abrasion resistance (polyurethane foams exceed the rubber, plastics and metals by their abrasive resistance by several times), light weight (polyurethane foam, strong enough, withstand considerable loads, but not brittle), minimum vapor and moisture absorption (products, consisting of millions of closed, isolated bubble cells filled with gas formed as a result of interaction of components) and ecologically (material does not emit any toxic substances).

Key words: rigid polyurethane foam, laprol 564, laprol 373, methylenediphenyl diisocyanate, polyol-isocyanate.

### **Введение**

Полиуретановые материалы обладают большой универсальностью, они могут изготавливаться в широком диапазоне сортов, плотностей и коэффициентов полимерной жесткости. Их варианты прикладного применения варьируются от эластичных пен,

применяемых в сиденьях, до жестких материалов, используемых в конструкциях корпуса, например, в качестве подложки дверной панели.

Эксплуатационные свойства и технологические характеристики пенополиуретановых (ППУ) материалов для конкретных случаев применения могут задаваться путем использования соответствующего изоцианата и соответствующего полиола. В результате создается полимер со свойствами, отвечающими требованиям любого конечного назначения.

Современные тенденции рынка автомобилестроения предполагают более широкое использование модульных систем, повышение сенсорного комфорта, увеличение долговечности материалов, улучшение качества воздуха в салоне автомобиля. Эти факты оказали большое влияние на конструкцию рулевого колеса, которое теперь вмещает такие устройства, как подушка безопасности и системы управления радиомузыкальным центром. В результате эти детали стали более сложными по своим свойствам, что обуславливает исключительную важность характеристик текучести и стабильности геометрических размеров пенополиуретановых (ППУ) материалов [1]. Эти материалы уникальны и находятся в не конкуренции среди натуральных и синтетических материалов.

Целью данной работы являлось разработка рецептуры жесткого пенополиуретана, для изделий интерьера автомобиля, со следующими требованиями: время старта = 25-30 секунд, время гелеобразования = 120-140 секунд, кажущаяся плотность при свободном вспенивании = 35-40кг/м<sup>3</sup>, предел прочности на сжатие = 400-450 кПа, предел прочности на растяжение = 580-630 кПа.

### **Объекты и методы исследования**

Учитывая вышеизложенное, в качестве исходных компонентов для получения жесткого пенополиуретана в настоящем исследовании были выбраны компонент А-370 и компонент Б (МДИ). В состав компонента А-370 входят следующие компоненты: Лапрол 564 и Лапрол 373, Трихлорпропилфосфат TCPF [2], Dabco DC5604 / Dabco LK-221E, вода, Метиленхлорид, POLYCAT® 8 Catalyst / POLYCAT® 5 Catalyst. В качестве оптимального и наиболее часто используемого изоцианата был выбран метилендифенилдиизоцианат (МДИ).

В качестве антипирена был выбран трихлорпропилфосфат. Данный продукт относится к традиционным антипиренам для повышения огнезащитных свойств полиуретановых и других полимерных материалов. Среди основных достоинств данного вещества можно выделить следующие: низкая вязкость, хорошая термостойкость, устойчивость к гидролизу.

Поверхностно-активным веществом выбраны Dabco DC5604, представляющий собой силиконовый гликолевый сополимер, который производит тонкие, однородные ячейки в сочетании с превосходной стабильностью размеров пены и свойств потока пены, и Dabco LK-221E является уникальным органическим поверхностно-активное вещество для микроячеистой и жесткой пены состава, которые обеспечивают гладкую поверхность и отличная адгезия [3].

В качестве пенообразователя выступают два агента метилхлорид и вода. При использовании данных вспенивателей наблюдаются следующие преимущества: испаряющийся газ охлаждает пену и улучшает технологические характеристики переработки и свойства ППУ, замедляет скорость гелеобразования расширяющейся пены, давая более крупные поры и проявляя меньшую тенденцию к скорчингу (подгоранию) и появлению дефектов в структуре пены [4].

Катализатором являются POLYCAT® 8 N, N-диметилциклогексиламин (DMCHA) и Катализатор POLYCAT® 5, N-[2-(диметиламин)этил]-N,N',N'-триметил-1,2-этандиамина представляют собой третичные амины, используемые главным образом для продвижения реакции уретана (полиол-изоцианат) в широком диапазоне применений жестких пенопластов[5]. Специальные свойства: 1) отличные характеристики стабильности, 2) хорошая способность гелеобразования.

Образцы готовили следующим способом: по заданным пропорциям компонентов готовили компонент А-370, затем в него добавляли компонент Б (из расчета 100 мас. ч. компонента А-370 на 120-130 мас. ч. компонента Б), интенсивно перемешивали на лабораторной мешалке в течение 10-15 секунд, полученную композицию заливали в формы и ожидали вызревание пены в течение суток. После этого образец вынимали из формы и обрабатывали до нужных размеров, для дальнейшего исследования необходимый параметров. Для приготовления образцов использовалась рецептура, представленная в таблице 1.

Таблица №1. Рецептура приготовления образцов

№опыта	ПУ А01, масс. ч.	ПУ А03, масс. ч.	ТХПФ, масс. ч.	Рo5, масс. ч.	Рo8, масс. ч.	DC5604, масс. ч.	LK-221E, масс. ч.	Вода, масс. ч.	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , масс. ч.	МДИ, масс. ч.
1	40	40	15	0,5		1		1,2	5	122
2	40	40	15	0,7		1		1,2	5	122
3	40	40	15	0,7		1		1,2	8	125
4	40	40	15	0,7		1		1,2	10	127
5	40	40	15	0,7		1		1,2	12	129
6	40	40	15	0,7		1		1,2	15	132
7	40	40	15	0,7		1		1,5	5	133
8	40	40	15	0,7		1		1,9	5	134
9	40	40	15	0,7		1		2,1	5	134
10	40	40	15	0,7		1		2,3	5	135
11	40	40	15	0,7		1		1,5	8	137
12	40	40	15	0,7		1		2	10	141
13	40	40	15	0,7		0		2	10	139
14	40	40	15	0,7		-	1	2	10	141

15	40	40	15		0,7	1		2	10	141
16	40	40	15		1	1		2	10	141

### Результаты и их обсуждение

В результате проведенных работ приготовлены и исследованы 16 рецептур жесткого пенополиуретанана, основе сложных полиэфиров, а также ароматического диизоцианата, не содержащие легколетучих органических растворителей и свободных изоцианатных групп, что делает их экологически безопасными продуктами. В качестве параметров исследования были взяты такие физические и механические свойства, как кажущаяся плотность, время старта, время гелеобразования, предел прочности на сжатие и предел прочности на растяжение представленные в таблице №2.

Таблица №2. Физико-механические свойства образцов.

№опыта	Кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	Вр. Старта, с	Вр. Геля, с	Предел прочности на сжатие, кПа	Предел прочности на растяжение, кПа
1	60,4	64	192	-	-
2	60,3	57	178	-	-
3	58,2	52	169	-	-
4	58,3	49	171	-	-
5	58,1	48	167	-	-
6	57,9	47	166	-	-
7	54,2	33	160	-	-
8	47,3	17	128	-	-
9	43,2	16	121	-	-
10	42,4	16	118	-	-
11	47,8	32	116	-	-
12	37	16	171	-	-
13	-	23	104	-	-
14	-	17	112	-	-
15	37,5	39	194	411	576
16	38,1	26	126	427	591

С целью изучения возможности оптимизации структуры ячеек были проведены сравнительные испытания дисперсий на основе Dabco DC5604 и Dabco LK-221E. При использовании силиконового гликолевого сополимера Dabco DC5604, в полученные образцы обладали тонкими, однородными ячейками и низкими k-факторами в сочетании с превосходной стабильностью размеров пены, отличными свойствами потока пены и превосходной стабильностью премикса из-за негидролизующей структуры. В эксперименте

силиконовый ПАВ (DC 5604) был заменен на несиликоновый ПАВ (LK-221E), в следствии чего структура образца с несиликоновым ПАВ (LK-221E) получилась рыхлая, неоднородная открыто- и крупнопористая с множеством явных дефектов [6].



Рис. 1. Структура ППУ: а) Dabco DC5604; б) Dabco LK-221E;

Вспенивающий агент - метиленхлорид, используемый в образующей полиуретан композиции, является физическим вспенивающим агентом. Углеводородные вспенивающие агенты являются предпочтительными. Экспериментальные исследования зависимости кажущейся плотности, времени старта и времени гелеобразования от концентрации метиленхлорида показали, что увеличение количества вспенивающего агента приводит к незначительному уменьшению исследуемых параметров. Дальнейшее увеличение количества вспенивающего агента не привело к снижению параметров, в связи с чем наблюдается предел кажущейся плотности, времени старта и времени гелеобразования который можно достичь при увеличении концентрации физического вспенивающего агента [7].

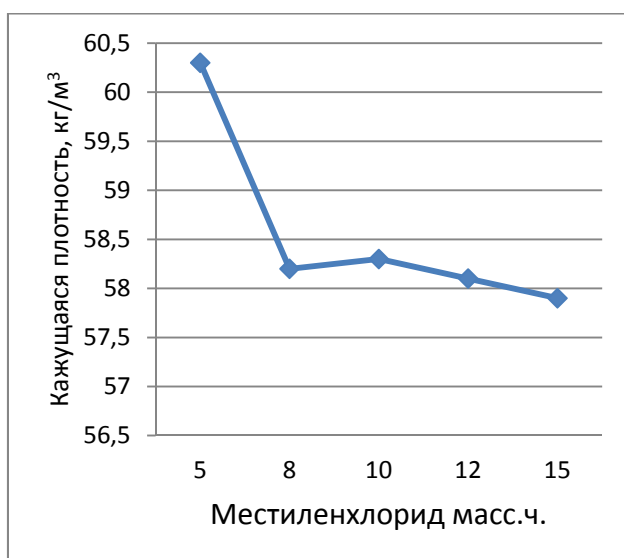


Рис. 2. Зависимость кажущейся плотности от концентрации метиленхлорида.

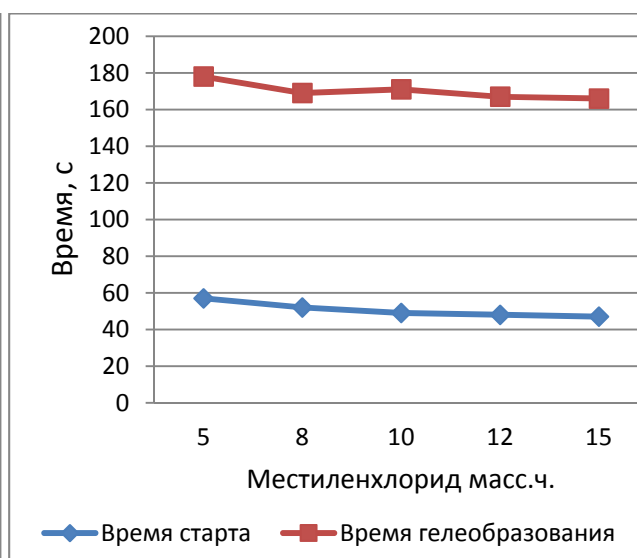


Рис. 3. Времени старта и времени гелеобразования от концентрации метиленхлорида.

Но предпочтительно дополнительно включать в состав композиции воду, помимо физического вспенивающего агента. Вспенивающим агентом является газообразный диоксид углерода (CO<sub>2</sub>), образующийся при реакции воды с изоцианатом - химическое вспенивание. Вода и полиол вместе с катализатором реагируют с изоцианатом приблизительно в стехиометрическом соотношении, давая пены с различными плотностями в зависимости от содержания воды [8].

Экспериментальные исследования зависимости кажущейся плотности, времени старта и времени гелеобразования от концентрации воды показали, что изменение концентрации физического вспенивающего агента оказывает значительное влияние на время старта и время гелеобразования. При увеличении количества воды с 1,2г до 2,3г наблюдается снижение времени старта с 57 до 16 секунд и времени гелеобразования с 178 до 118 секунд, (см. рис. 3). Но полученные системы сформованы с большим числом закрытых ячеек, низким водопоглощением, хорошей термостойкостью и эксплуатационностью.

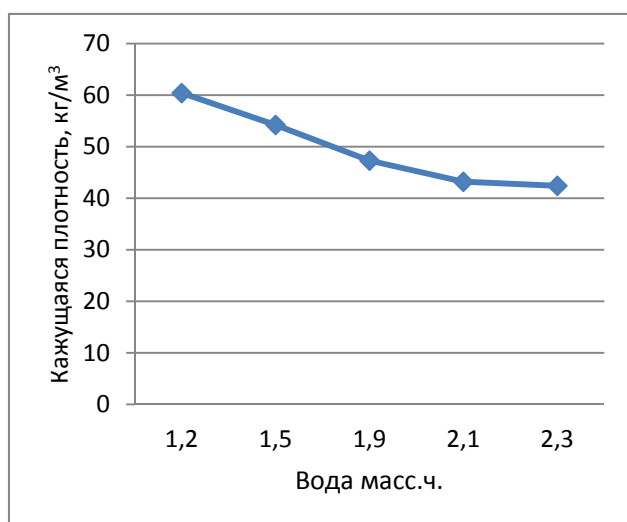


Рис. 4. Зависимость кажущейся плотности от концентрации воды.

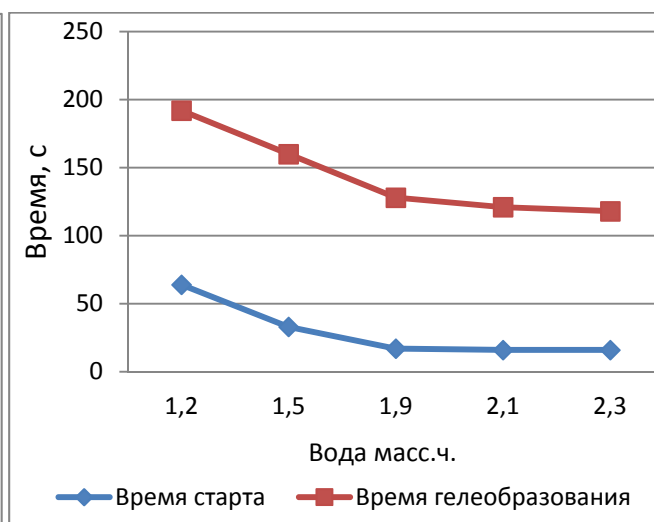


Рис. 5. Времени старта и времени гелеобразования от концентрации воды.

Вспенивающие агенты предпочтительно используют в количестве, достаточном для отверждения композиции с образованием пены, имеющей плотность после отверждения от 50 до 70 кг/м<sup>3</sup>. Для достижения этих значений плотности просто используют углеводородный вспенивающий агент в количестве в интервале от 5 до 15, по массе на 100 частей по массе полиолов и воду подходящим образом используют в количестве в интервале 1-2, по массе на 100 частей по массе полиолов. Преимуществом является образование мочевиновых звеньев и увеличение в полимере числа ароматических фрагментов, а также более низкая температура кипения газа внутри ячеек пены [9].

### Выводы

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- увеличение концентрации воды способствует уменьшению плотности, времени старта и времени гелеобразования. Структура изделий получилась однородной и

мелкоячеистой с небольшим количеством укрупнённых ячеек. Усадки и деформации образцов не наблюдалось.

- увеличение концентрации метилхлорида способствует незначительному уменьшению плотности, времени старта и времени гелеобразования. Структура изделий получилась однородной и мелкоячеистой с небольшим количеством укрупнённых ячеек. Усадки и деформации образцов не наблюдалось.

- тип поверхностно активных веществ (ПАВ) оказывает значительное влияние на структуру изделий. Структура образцов с несиликоновым ПАВ (LK-221E) получилась рыхлая, неоднородная открыто- и крупнопористая с множеством явных дефектов. Структура образцов с силиконовым ПАВ (DC 5604) получилась однородной и мелкоячеистой с небольшим количеством укрупнённых ячеек.

### **Список литературы**

1. Бегишев В. П., Иванов С. В., Романова В. А., Карманов В. И. Высокомолекулярные соединения, Серия Б, 2010, том 39, № 6, с. 1075-1077.
2. Булатов Г.А. Пенополиуретаны. М.: Машиностроение, 2008. - 184 с.
3. Braun T., Navratil J.D., Farag A.B. Polyuretane Foam Sorbent in Separation Science. Boca Raton: CRC Press, 2005. 220 p.
4. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, Наукова думка, 2003, 220 с.
5. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1970. 277 с.
6. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. – М.: Химия, 2010. – 470 с.
7. Sallberg S.-E., Nilsson S., Bergstrom G. Leakage ways for ground-water in PUR-foam. 10th Intern. Symposium on District Heating and Cooling 3-5 Sept. 2012, Hannover, Germany, p 8. материалов. Волгоград, 2008. – с. 5.
8. Умеркин Г.Х. Структура пенополиуретановый материалов. 2001 г., с.18-19
9. Ушков В. А., Калинин В. И., Асеева Р. М., Андрианов Р. А., Воробьев В. Н., Тарасов В. А. Пожароопасные свойства пенополиуретанов. Межвуз. Сб. науч. Тр. Горючесть полимерных