

678.5 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕНОСТАБИЛИЗАТОРОВ НА СВОЙСТВА ЖЕСТКОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА, НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИОЛОВ

Васляев А. А.

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

Пенополиуретан является одним из самых эффективных теплоизоляционных и экологически чистых материалов, который используется в различных сферах деятельности человека, основным из которых является строительство (в качестве теплоизоляционного материала). Но быстрыми темпами пенополиуретан завоёвывает рынок автомобилестроения (сиденья, приборные и боковые панели, полки), за счет легкости материала, его прочности и долговечности. Материал биологически нейтрален, устойчив к микроорганизмам, плесени, гниению; не оказывает воздействия на физиологию человека, экологически чист. Пенополиуретан устойчив к воздействию пластификаторов и большинства растворителей, бензина, солянки, минерального масла, слабых растворов кислот и щелочей, а также к воздействию высоких температур. Материал имеет хорошую адгезию к бетону, кирпичу, дереву, штукатурке, металлу и другим строительным материалам. Так же полиуретановые материалы обладают большой универсальностью, они могут изготавливаться с широким диапазоном плотностей, коэффициентов полимерной жесткости и возможностью получать изделия практически любой формы и размеров, недоступных для формирования аналогичных изделий из других материалов. Так же хорошо известно, что для получения пенополиуретана необходимо присутствие как катализаторов, так и пеностабилизаторов. Технология переработки какой либо определенной рецептуры и конечные свойства пенопласта могут быть изменены путем варьирования химией процесса за что отвечает главным образом катализатор, и физика вспениваемой массы, которую определяют пеностабилизаторы. За счет тщательного подбора этой пары добавок удастся сбалансировать процессы вспенивания и отверждения реакционной массы и обеспечить получение наиболее качественного пенополиуретана.

Ключевые слова: жесткий пенополиуретан, пеностабилизатор, поверхностно активные вещества, Dabco-5604, LK-221E, Dabco-33-LV, IC-1806.

678.5 STUDY OF THE IMPACT OF PENOTHABILIZERS ON THE PROPERTIES OF HARD POLYURETHANE, BASED ON LOW-MOLECULAR POLYOLS

Vaslyayev A.A

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

Polyurethane foam is one of the most effective thermal insulation and environmentally friendly materials, which is used in various fields of human activity, the main of which is construction (as a thermal insulation material). But at a rapid pace, polyurethane foam is conquering the automotive market (seats, dashboards and side panels, shelves), due to the lightness of the material, its strength and durability. The material is biologically neutral, resistant to microorganisms, mold, rotting; does not affect human physiology, is environmentally friendly. Polyurethane foam is resistant to plasticizers and most solvents, gasoline, diesel fuel, mineral oil, weak solutions of acids and alkalis, as well as to high temperatures. The material has good adhesion to concrete, brick, wood, plaster, metal and other building materials. Also, polyurethane materials have great versatility, they can be manufactured with a wide range of densities, polymer stiffness coefficients and the ability to obtain products of virtually any shape and size that are not available for the formation of similar products from other materials. It is also well known that the production of polyurethane foam requires the presence of both catalysts and foam stabilizers. The processing technology of any particular formulation and the final properties of the foam can be changed by varying the chemistry of the process, which is mainly due to the catalyst, and the physics of the foaming mass, which the

foam stabilizers determine. Due to the careful selection of this pair of additives, it is possible to balance the foaming and curing processes of the reaction mass and to ensure the production of the best quality polyurethane foam.

Key words: rigid polyurethane foam, foam stabilizer, surface active agents, Dabco-5604, LK-221E, Dabco-33-LV, IS-1806.

Введение

Пенополиуретан (ППУ) - легкий и прочный гидротеплоизоляционный материал, имеющий ячеистую структуру, в которых процент закрытых пор составляет 99%. пенополиуретан гидротеплоизоляционная технология. Благодаря этому, материал обладает самым низким коэффициентом теплопроводности и самым малым водопоглощением в сравнении с другими теплоизоляционными материалами. Популярность пенополиуретанов объясняется простотой процесса их получения на месте применения.

Особенность пенополиуретана - исключительно высокие физико-механические свойства: достаточная механическая прочность и долговечность, не поддается гниению, не впитывает влагу, не выделяет в атмосферу каких-либо канцерогенных веществ.

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.

Целью данной работы являлось изучение влияния пеностабилизатора на свойства жесткого пенополиуретана на основе низкомолекулярных полиолов.

Объекты и методы исследования

Учитывая вышеизложенное, в качестве поверхностно активных веществ для получения жесткого пенополиуретана в настоящем исследовании были выбраны: Dabco DC5604, Dabco LK-221E, Dabco-33-LV, IS-1806.

Dabco DC5604, представляет собой силиконовый гликолевый сополимер, который производит тонкие, однородные ячейки в сочетании с превосходной стабильностью размеров пены и свойств потока пены.

Dabco LK-221E является уникальным органическим поверхностно-активное вещество для микроячеистой и жесткой пены составы, которые обеспечивают гладкую поверхность и отличная адгезия [2].

Dabco-33-LV это жидкий пеностабилизатор, состоящий из 33% триэтилендиамина и 67% дипропиленгликоля. DABCO 33-LV имеет такие же свойства, как и DABCO кристаллический, но в качестве плюса является жидкостью, что упрощает работу с этим продуктом. Он полностью растворяется в воде и смешивается с полиолами, фторосодержащими углеводородами и оловянными катализаторами.

IS-1806 кристаллический - это химически чистый пеностабилизатор для производства всех видов Пенополиуретанов. IS-1806 кристаллический состоит из 99,95% (минимум) триэтилендиамина (TEDA) на не содержащей воду, аминной основе. IS-1806 применяется

для производства всех типов пенополиуретанов, включая производство мягкой блочной пены, мягкой формованной пены, жесткой, полумягкой, эластомеров, а так же для производства покрытий и для напыления. ИС-1806 ускоряет реакцию между водой и изоцианатом, и реакцию между изоцианатом и органическими гидроксигруппами.

Образцы готовили по рецептуре (см. табл. 1 Состав рецептур) 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 необходимых параметров. Для приготовления образцов использовалась рецептура, представленная в таблице 1.

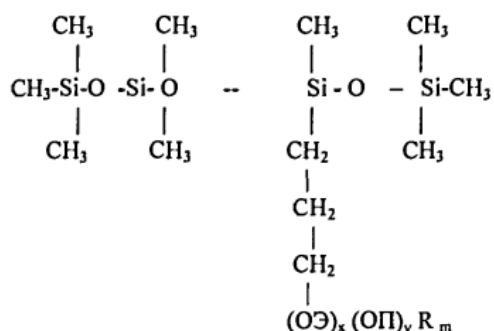
Таблица 1 - Состав рецептур

Компонент	Рец.1 масс.ч.
Лапрол 373	40
Лапрол 564	40
Трихлорпропилфосфат	15
Policat 8	0,7
ПАВ	1
Вода	2
Метиленхлорид	10
Метилendifенилдиизоцианат	140

Результаты и их обсуждение

Хорошо известно [3], что для получения ППУ необходимо присутствие как пеностабилизаторов.

Технология переработки какой либо определенной рецептуры и конечные свойства пенопласта могут быть изменены путем варьирования химией процесса за что отвечает главным образом катализатор, и физика вспениваемой массы, которую определяют пеностабилизаторы. За счет тщательного подбора этой пары добавок удается



сбалансировать процессы вспенивания и отверждения реакционной массы и обеспечить получение качественного пенополиуретана.

Пеностабилизаторами, контролирующими образование ячеек в пенополиуретанах являются производные полидиметилсилоксана [4]. В пеностабилизаторе необходимо присутствие как

солюбилизирующей части так и части, формирующей межфазную поверхность соответственно, гидрофильная и гидрофобная части в водных системах. Структура пеностабилизатора представлена на рисунке 1.

На рисунке ОЭ - оксиэтильные сегменты $[-CH_2-CH_2-O-]$; ОП - оксипропильные сегменты $[-CH_2-CH(O)-]CH_3$

Диметилсилоксановая часть пеностабилизатора выполняет функцию гидрофобной части в силиконовом ПАВ, в то время как оксиалкильные цепочки являются его солюбилизирующей составляющей. Современный взгляд на роль силиконовых ПАВ в процессе получения пенополиуретана состоит в следующем [4,5]. Прежде всего, они стабилизируют пену после смешения полиола и изоцианата, снижая поверхностное натяжение на поверхности раздела газ - жидкость. Упрощенно этот эффект возникает из-за предпочтительного накопления молекул ПАВ на поверхности раздела. Кроме того, столь же важна роль ПАВ в стабилизации поверхности жидкость - газ, когда объем растущей пены увеличивается почти в 50 раз.

При этом авторы статей по изучению влияния пеностабилизаторов на процесс получения ППУ не уделяют должного внимания первому шагу в изготовлении пены - это совмещение нескольких различных компонентов, некоторые из которых несовместимы друг с другом. А именно такая «не смешиваемая» композиция, состоящая из плохо совмещающихся ингредиентов (низкомолекулярный полиэфир, полиизоцианат) должна быть должным образом гомогенизирована, чтобы далее обеспечить синхронное протекание процессов вспенивания и отверждения легкого ППУ.

Поэтому была проведена работа по подбору пеностабилизатора. Использовали ПАВ в различной степени снижающих поверхностное натяжение системы (полиэфир - изоцианат), а также отличающийся по показателю гидрофильности (таблица 2). Влияние ПАВ на процесс оценивали по данным кинетики вспенивания и отверждения пенополиуретана при использовании различных типов пеностабилизаторов. Количество пеностабилизаторов всех типов брали одно и тоже (1 масс. ч на 80 масс. ч. полиэфирного компонента). Состав исследуемой рецептуры приведен ранее в таблице 1.

Таблица 2 - Влияние свойств пеностабилизаторов на параметры вспенивания реакционной массы при получении ППУ.

ПАВ	Характеристики ПАВ		Параметры вспенивания реакционной смеси		Внешний вид ППУ
	Температура помутнения, °С	Поверхностное натяжение, дН/см	Время старта, с	Время гелеобразования, с	
-	-	35	-	-	Коллапс
Dabco-	35	19	25	126	Равномерная

5604					ячеистая структура
LK-221E	48	20,1	19	142	Укрупненные ячейки
Dabco-33-LV	56	21,2	23	107	Разрывы, трещины
ИС-1806	71	27	22	183	Коллапс

Из данных таблицы 2 следует, что равномерная ячеистая структура ППУ получается только при использовании самого гидрофобного и в наибольшей степени снижающего поверхностное натяжение пеностабилизатора Dabco-5604. Повышение гидрофильности приводит к отрицательным результатам.

При этом было обнаружено, что пеностабилизаторы влияют на кинетику вспенивания и отверждение реакционной массы при получении легкого ППУ.

Как видно из рисунка 2, пеностабилизатор (LK-221E), обладающий повышенной гидрофильностью и в меньшей степени снижающий поверхностное натяжение, сильнее активизирует начальную стадию реакции воды с изоцианатом (время начала газообразования или время старта 15 с), но замедляет заключительную стадию вспенивания (время полного подъема пены). В системе, где используется относительно гидрофобный, и в большей степени снижающий поверхностное натяжение пеностабилизатор (Dabco-5604) начало вспенивания задерживается (время старта 25 с), но весь процесс ускорен (время полного подъема 126 с) [6]. Явные различия наблюдаются и на кривых отверждения ППУ (рисунок 2).

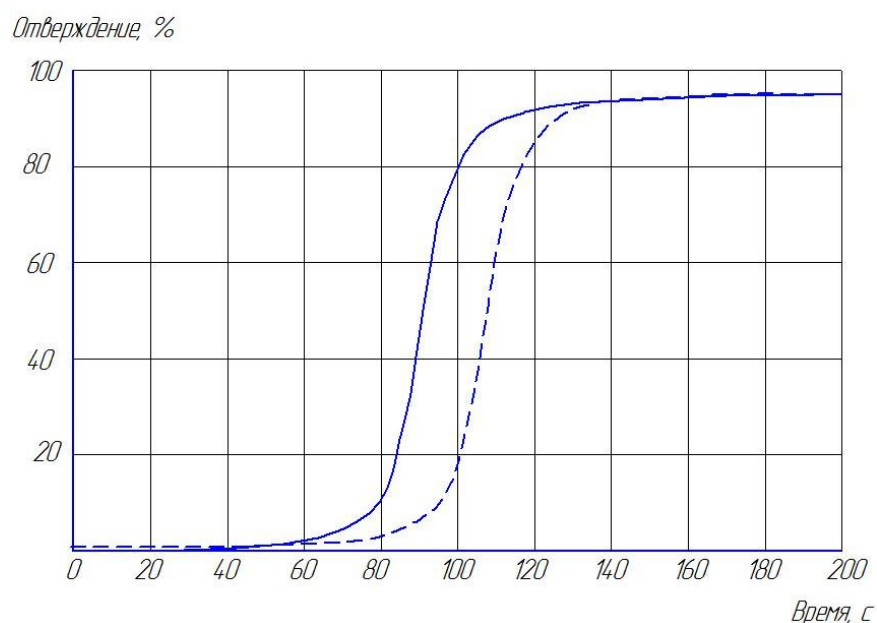
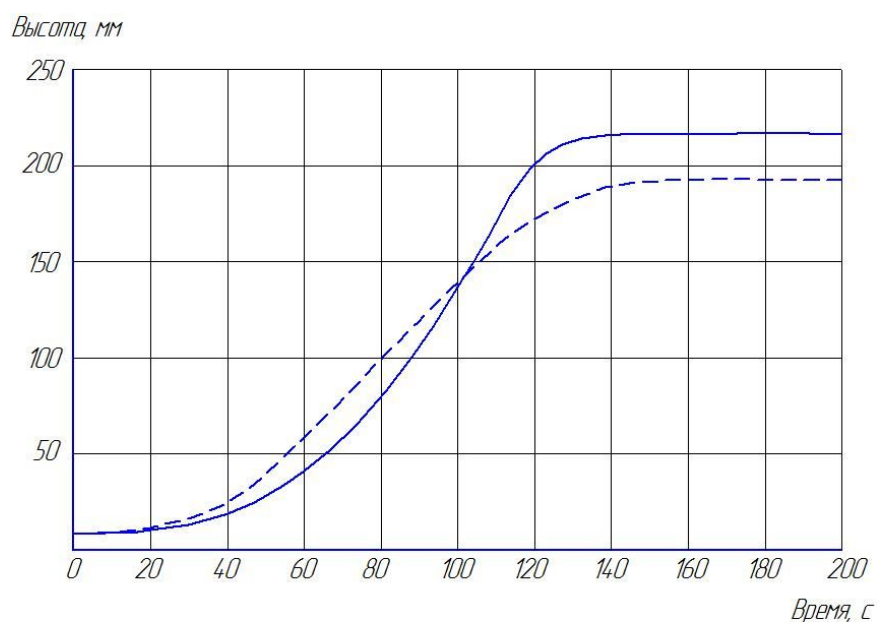


Рисунок 2 - Кинетика вспенивания (4.2а) и отверждения (4.3) ППУ-СЛ при использовании стабилизаторов ИС-1890 и ИС-1812.

Относительную степень отверждения (%) рассчитывали исходя из обратной величины уменьшающейся амплитуды колебания иглы, помещенной во вспенивающуюся и, одновременно отверждающуюся, реакционную массу. Наличие в композиции пеностабилизатора с повышенной эмульгирующей способностью и гидрофобностью (LK-221E) ускоряет момент начала отверждения, а при использовании Dabco-5604 этот процесс отстает. Вероятно, это происходит потому, что пеностабилизаторы с различными характеристиками по разному эмульгируют исходные компоненты, создавая «фазы» разного состава, обогащенные тем или другим ингредиентом. В результате различные пеностабилизаторы заставляют работать один и тот же катализатор в средах разного состава и катализировать то, что имеется в ближайшем окружении [7].

Это косвенно подтвердили опыты по совместимости полиэфирного компонента и изоцианата в присутствии пеностабилизаторов представленных в таблице 2. В опытах использовался полиэфирный компонент, который не содержал ПАВ. Если LK-221E обеспечил гомогенное состояние системы (отсутствие расслоения) не более 2 часов, то смесь с Dabco-5604 не проявляла следов расслоения в течение 6 часов.

Следовательно, при получении легкого ППУ пеностабилизаторы играют роль либо активирующих или ингибирующих добавок, оказывающих влияние на кинетику вспенивания и отверждения. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе катализатора, который должен работать в паре с пеностабилизатором, обеспечивая сбалансированность процессов вспенивания и отверждения сверхлегкого ППУ.

Выводы

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- равномерная ячеистая структура ППУ получается только при использовании самого гидрофобного и в наибольшей степени снижающего поверхностное натяжение пеностабилизатора Dabco-5604.

- пеностабилизатор, обладающий повышенной гидрофильностью и в меньшей степени снижающий поверхностное натяжение, сильнее активизирует начальную стадию реакции воды с изоцианатом (время начала газообразования), но замедляет заключительную стадию вспенивания (время полного подъема пены).

- пеностабилизаторы с различными характеристиками по разному эмульгируют исходные компоненты, создавая «фазы» разного состава, обогащенные тем или другим ингредиентом. В результате различные пеностабилизаторы заставляют работать один и тот же катализатор в средах разного состава и катализировать то, что имеется в ближайшем окружении.

Список литературы

1. Braun T., Navratil J.D., Farag A.B. Polyuretane Foam Sorbent in Separation Science. Boca Raton: CRC Press, 2005. 220 p.
2. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, Наукова думка, 2003, 220 с.
3. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1970. 277 с.
4. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. – М.: Химия, 2010. – 470 с.
5. Умеркин Г.Х. Структура пенополиуретановый материалов. 2001 г., с.18-19
6. Роземунд В.Р., Сандер М.Р. Использование силиконовых ПАВ и катализаторов для изменения технологичности и свойств различных пенополиуретанов, Cellular Plastics, 1977, М3, р. 183.
7. В. Gruning, G. koemer. Tenside Surfactant, 26, 1989, р. 3 13.
8. Дементьев А.Г. Влияние ПАВ на свойства пенополиуретана с различной структурой / Дементьев А.Г., Хлыстова Т.К. // Механика композитных материалов. - Рига, 1991, №2, - С.

230-234.