

А. В. Севастьянов, Р. В. Еганов, Р. М. Гарипов

ИЗУЧЕНИЕ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ПОЛИМЕР-ПОЛИОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Ключевые слова: пенополиуретан, полимер-полиол, лапрол 5003, стирол, суспензия, размер частиц, микроскоп.

Изучены размеры и формы дисперсных частиц полимер-полиольных суспензий. Проведен сравнительный анализ размеров и распределения частиц по размерам лабораторных и промышленно выпускаемых образцов полимер-полиолов, определенных методами микроскопии и рассеяния света.

Keywords: polyurethane foam, polymer-polyol, laprol 5003, styrene, suspension, size of particles, microscope.

Studied size and shape of dispersed particles polymer-polyol suspensions. A comparative analysis of size and particle size distribution of laboratory and commercially available samples of polymer-polyols, certain methods of microscopy and light scattering.

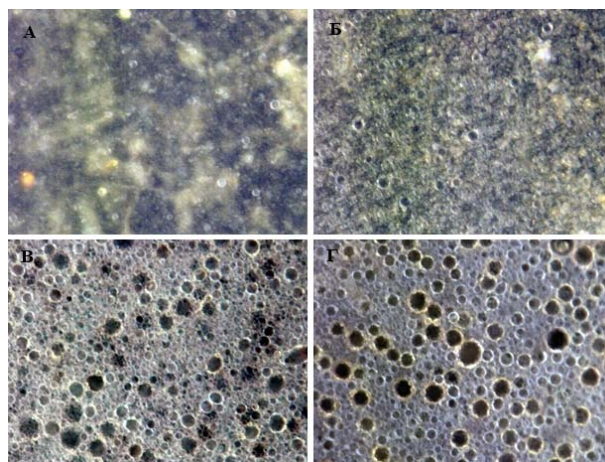
Пенополиуретан – один из наиболее универсальных полимерных материалов. Изделия и конструкции на основе пенополиуретанов используются в большинстве отраслей промышленности [1]. На основе пенополиуретанов изготавливают эластичные (автомобильные кресла и поролон), полужесткие (различные износостойкие изделия, например, панели автомобилей) и жесткие (теплоизоляционные листы, сэндвич-панели) материалы [2].

Одним из ключевых вопросов является вопрос качества изделий. Высокий интерес представляет модифицированный наполнителями или добавками пенополиуретан. Одними из наиболее широко применяемых модификаторов пенополиуретановых систем во всем мире являются полимер-полиолы [3].

Ранее нами был разработан и описан метод получения полимер-полиола с использованием полиэфира марки лапрол-5003-2-15 и стирола [4]. Исследованы некоторые свойства полимер-полиолов, такие как гидроксильное и кислотное число, вязкость, содержание летучих веществ и твердой фазы. Благодаря изучению ИК-спектров твердой и жидкой фазы полимер-полиолов было установлено, что полученный продукт является суспензией твердого полистирола в лапроле с наличием привитого сополимера в обеих фазах. Изучено влияние количества полимер-полиолов, вводимых в жестких ППУ, а также на параметры вспенивания. Доказано, что при использовании полимер-полиолов с увеличением их доли в компоненте А происходит упрочнение пен [5].

Представляло интерес более подробно изучить размеры и форму твердых частиц синтезированных суспензий, а также сравнить размеры частиц полученных нами образцов полимер-полиолов с промышленно выпускаемыми.

Нами были исследованы образцы полимер-полиола при помощи микроскопа Keyence VHX-100UR (Япония) [6] с увеличением в 1000 раз на отраженном свете. Пробы отбирали из реакционной смеси в разные промежутки времени по ходу синтеза полимер-полиола. На рисунке 1 представлены фотографии образцов полимер-полиола ЛС-5003 на разных стадиях синтеза.



а – 90 мин синтеза; б – 110 мин синтеза; в – 120 мин синтеза; г – 240 мин синтеза

Рис. 1 – Снимки полимер-полиольной дисперсии ЛС-5003 на разных стадиях синтеза, увеличение в 1000 раз

Снимки образцов подверглись статистической обработке. На каждом снимке с участка с одинаковой площадью выбиралось 100 видимых частиц, и производился их замер при помощи программного обеспечения микроскопа (рис. 2).

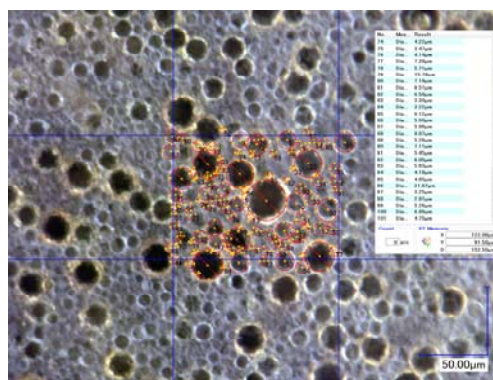


Рис. 2 – Снимок статистической обработки полимер-полиольной дисперсии ЛС-5003 на конечной стадии синтеза, увеличение в 1000 раз

После статистической обработки данные усреднялись. Зависимость среднего размера частиц

полимер-полиола от времени синтеза приведена в таблице 1, а распределение твердых частиц по размерам представлено в таблице 2.

Таблица 1 - Изменения среднего размера частиц от времени синтеза полимер-полиольной дисперсии ЛС-5003

Время синтеза, мин	Средний размер частиц, мкм
90	4,0850
95	4,6554
100	5,2770
105	5,2370
110	4,9500
115	5,7950
120	5,6690
180	5,9000
240	6,9600

Таблица 2 - График распределения твердых частиц полимер-полиола ЛС-5003 по размерам, полученный методом статистической обработки на микроскопе Keyence VHX-100UR

Доля частиц, %	Диаметр частиц, мкм
1-3	7
3-5	32
5-7	30
7-9	10
9-11	7
11-13	4
13-15	4
15-17	4
17-19	2
>21	1

С целью более точного определения статистических данных размеров частиц и их фракционного распределения образцы промышленно выпускаемых и лабораторных полимер-полиолов были изучены на приборе Malvern Zetasizer Nano [7], принцип действия которого основан на рассеянии света. Прибор позволяет определять размер, дзета-потенциал и молекулярный вес частиц или молекул, помещенных в жидкую среду. Кроме того, прибор позволяет исследовать распределение частиц по размерам. Рабочий диапазон определения размеров частиц - от 0,6 нм до 6 мкм.

Для исследования на приборе Malvern Zetasizer Nano образцы полимер-полиолов были предварительно разбавлены этиловым спиртом в массовом соотношении 1:6.

На рисунке 3 приведены кривые распределения твердых частиц по размерам синтезированных и промышленных образцов полимер-полиолов. Исследования показали, что все образцы имеют одно-модальный пик распределения размеров частиц.

Сравнение среднего радиуса частиц дисперсной фазы для промышленно выпускаемых полимер-полиолов и лабораторного образца ЛС-5003 (таблица 3) показало, что средний размер частиц синтезированного нами образца ниже чем ЛАПС 48-

40, однако выше чем у зарубежных образцов полимер-полиолов

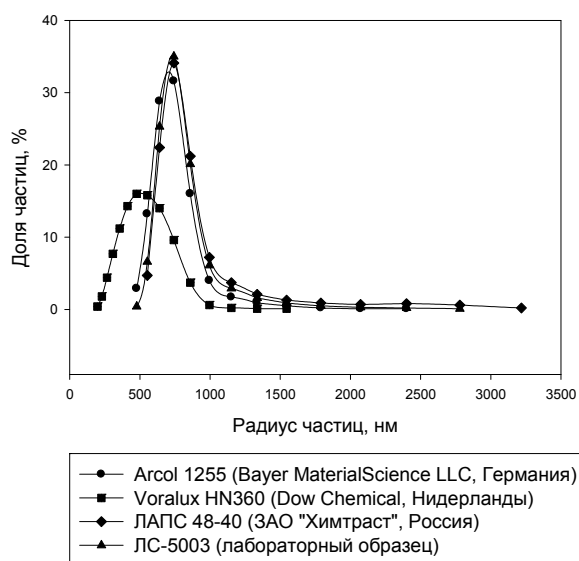


Рис. 3 - Кривые распределения частиц синтезированных и промышленных образцов полимер-полиолов

Таблица 3 - Сравнение среднего радиуса частиц твердой фазы различных марок полимер-полиолов

Наименование полимер-полиола	Средний радиус частиц дисперсной фазы, нм
ЛАПС 48-40 (ЗАО "Хим-траст", Россия)	1917,0
Voralux HN360 (Dow Chemical, Нидерланды)	768,6
Voralux HL400 (Dow Chemical, Нидерланды)	495,3
Hyperlite 1651 (Bayer MaterialScience LLC, Германия)	476,0
Arcol 1255 (Bayer MaterialScience LLC, Германия)	1013,0
Arcol 1159 (Bayer MaterialScience LLC, Германия)	950,5
ЛС-5003 (лабораторный образец)	1266,0

С целью изучения формы частиц нами была выделена твердая фаза, что было необходимо при использовании электронного микроскопа. Выделение дисперсной фазы проводили при помощи разбавления в большом объеме этилового спирта с последующей седиментацией частиц. Затем твердый осадок фильтровали пропусканием через фильтр Шотта №16 и сушили при комнатной температуре.

Изучение формы частиц при помощи электронного микроскопа ТМ-1000 Hitachi [8] показало, что твердая фаза имеет высокую полидисперсность. Частицы имеют разнообразную форму, преобладают частицы со сферической и овальной формой, также имеются частицы продолговатой формы. На рисунке 4 представлена фотография твердой фазы выделенной из полимер-полиола ЛС-5003.

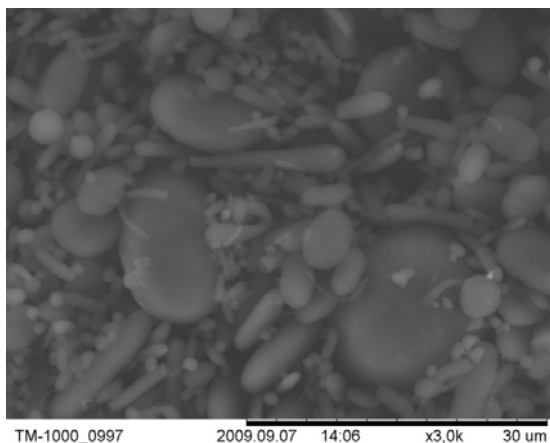


Рис. 4 – Снимок структуры полимер-полиольной дисперсии ЛС-5003 и ее размеры (1 μm = 1 мкм)

Таким образом, нами были изучены размеры и форма частиц полимер-полиольных суспензий. В результате сравнительного анализа размеров частиц и их дисперсного распределения было выявлено, что по данным показателям синтезированный нами образец полимер-полиола ЛС-5003 соответствует промышленно выпускаемым образцам.

Литература

1. Саундерс, Д. Х. Химия полиуретанов / Д. Х. Саундерс, К.К. Фриш. – М.: Химия, 1968. – 470с.
2. Berthevas, P. Новое поколение полиэфирполиолов и сополимерных полиолов для сидений автомобилей получаемых формованием из пенопластов, отвечающих последним требованиям OEM. Int. Polyurethane Ind. Conf. and Exhib. / P. Berthevas, H. Phan Thanh, S. Hamada. – London, 1997. – С. 27-34.
3. Randall, D. The polyurethanes book. John Wiley and Sons LTD / D. Randall, S. Lee. – 2002. – 477 p.
4. Севастьянов А.В. Получение полимер-полиольной добавки на основе лапрола 5003 и изучение ее свойств / А.В. Севастьянов, Р.М. Гарипов, Р.В. Еганов // Вестник казан. технол. ун-та. – 2010. №10 – С. 180-186.
5. Севастьянов А.В. Влияние полимер-полиольных добавок на свойства эластичных пенополиуретанов / А.В. Севастьянов, Р.М. Гарипов // Вестник казан. технол. ун-та. – 2011. №13 – С. 101-106.
6. <http://www.keyence.com/products/microscope/microscope/vhx100/vhx100.php>
7. <http://www.malvern.com/zetasizer>
8. <http://www.hht-eu.com/cms/7929.html>.

© А. В. Севастьянов – асп. КНИТУ, art.sevastianov@gmail.com; Р. В. Еганов – асп. КНИТУ, r.eganov@gmail.com; Р. М. Гарипов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. ТППК КНИТУ, rugaripov@mail.ru.