

А. В. Севастьянов, Р. М. Гарипов, И. И. Муратов

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИОЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ

Ключевые слова: пенополиуретан, полистирол-полиольная суспензия, лапрол 5003, стирол, наночастицы, оксид кремния.

Получена стабильная полистирол-полиольная суспензия с пониженной вязкостью методом радикальной полимеризации стирола в среде простого полиэфира в присутствии наночастиц на основе оксида кремния, а также изучено влияние наночастиц на механизм и процесс образования полистирол-полиольной суспензии в ходе синтеза.

Keywords: polyurethane foam, polystyrene-polyol suspension, laprol 5003, styrene, nanoparticles, silicon oxide.

Obtained stable polystyrene-polyol suspension with reduced viscosity by free radical polymerization of styrene in the medium of polyether in the presence of nanoparticles based on silicon oxide, also investigated the effect of nanoparticles on the mechanism and process of obtaining polystyrene-polyol suspension during synthesis.

В настоящее время полимер-полиольные суспензии образуют одну из важнейших групп полиольных интермедиатов для получения эластичных пенополиуретанов [1]. Полимер-полиольные суспензии представляют собой стабильные продукты, получаемые диспергированием твердых полимеров (виниловых полимеров и сополимеров, полимочевины, полиуретанов) в процессе синтеза в жидких простых полиэфирах. При добавлении полимер-полиольной суспензии в компонент А, который является полиольным компонентом при производстве пенополиуретанов, в количестве 10-50 мас. % значительно возрастают физико-механические свойства эластичных пенополиуретанов [1, 2, 3, 4]. Одним из существенных недостатков полистирол-полиольных суспензий (ППС) является то, что во время их получения на стадии выделения твердой фазы часто образуются частицы разнообразной формы и размеров, содержащие также крупную фракцию размером свыше 5 мкм, которая создает трудности при вспенивании полиуретанов в аппаратах непрерывного типа и требует многократной фильтрации [5]. Кроме того, образование частиц разнообразной формы приводит к получению ППС повышенной вязкости, что ограничивает количество вводимой в компонент А суспензии и осложняет процесс получения пенополиуретанов [6,7].

В связи с этим регулирование форм и размеров твердых частиц в процессе получения ППС полимеризацией стирола в среде простых полиэфира является актуальной задачей.

С целью снижения среднего размера частиц твердой фазы ППС и повышения стабильности в процессе синтеза без изменения технологии и рецептуры основных компонентов нами было высказано предположение, что наличие предварительно введенных центров осаждения в процессе образования полистирола позволит получить более однородные частицы твердой фазы меньшего размера. Для получения частиц меньшего диаметра (d) на стадии выпадения в осадок образованного полистирола мы воздействовали на процесс синтеза предварительным введением в

реакционную массу наночастиц на основе оксида кремния, характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики использованных наночастиц

Наименование	Химич. формула	Внешний вид	Форма частиц	Средние размеры
Аэросил R380 [8]	SiO ₂	порошок голубовато-белого цвета	нерегулярная	d=7 нм
Nanomer Nanoclay [9]	(Na,Ca) _{0,33} (Al _{2-y} Mg _y)Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ nH ₂ O	порошок желтовато-белого цвета	пластинчатая	длина и ширина пластины до 1000 нм, толщина 1 нм
Nanocryl C140 [10]	SiO ₂	светло-желтая 50 % суспензия в гександиол-диакрилате	нерегулярная	d=20 нм
Glycidyl Poss [11]	(C ₆ H ₁₁ O ₂) _n (SiO _{1,5}) _n	вязкая прозрачная жидкость	сферическая	d=1,5 нм

Наночастицы предварительно диспергировали в простом полиэфире. Распределение наночастиц в твердом агрегатном состоянии в простом полиэфире производилось методом УЗ диспергирования при помощи установки «ИЛ100 – 6/4» [12]. В простой полиэфир вначале механическим перемешиванием вводили 0,1-1 мас. % наночастицы, затем подвергали ультразвуковой обработке с частотой 22 кГц, интенсивностью 0,21 кВт/см² и временем воздействия 5-30 сек.

Размеры частиц, достигнутые при диспергировании, определяли на приборе «Malvern Zetasizer Nano» [13], принцип действия которого основан на рассеянии света. На рис. 1 приведено распределение твердых частиц аэросила R380 в количестве 1 мас. % в простом полиэфире марки лапрол 5003-2-15 после УЗ воздействия в течение 30 сек.

Видно, что средний радиус частиц в суспензии составляет 7 нм (т.е. состоит из двух частиц аэросила), крупные агломераты содержат не

более 4 частиц, так как средний диаметр частиц аэросила марки R380 составляет 7 нм (табл. 1). Более крупных агломератов в суспензии не наблюдается. Такие данные показывают эффективность УЗ диспергирования, поэтому методика была взята за основу для дальнейших исследований.

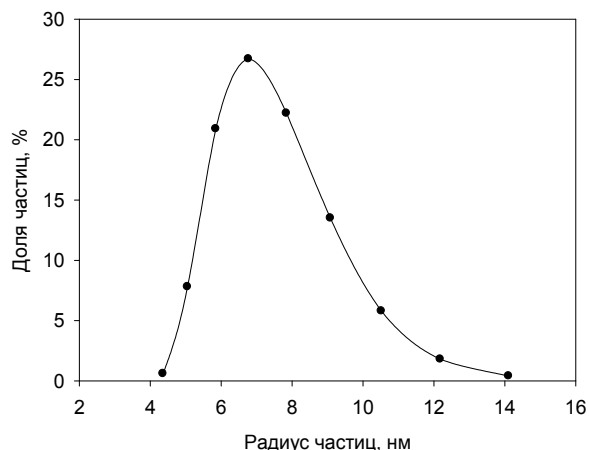


Рис. 1 – Распределение по размерам твердых частиц аэросила R380 в количестве 1 мас. % в простом полиэфире марки лапрол 5003-2-15 после УЗ воздействия в течение 30 сек на установке «ИЛ100 – 6/4»

Для определения оптимальных режимов УЗ диспергирования было изучено влияние объема взятой навески, времени воздействия и концентрации аэросила на качество диспергирования. Исходя из проведенных экспериментов, наиболее эффективным оказался метод УЗ диспергирования с дозой воздействия 125 Дж/(см²·г) на частоте 22 кГц.

Суспензии в простом полиэфире на основе наночастиц Nanocryl C140 и Glycidyl Poss с содержанием 0,25 мас. % были получены механическим смешением с помощью лабораторной мешалки в течение 15 мин. Суспензии наночастиц в простом полиэфире использовались в синтезе ППС в течение одного часа после их получения.

Процесс получения ППС представляет собой радикальную полимеризацию стирола в растворе простого полиэфира в присутствии смеси инициаторов. Основным отличием процесса получения ППС от радикальной полимеризации стирола в растворе является то, что получаемый полистирол с уменьшением концентрации стирола выпадает в осадок, создавая стабильную суспензию твердых частиц полистирола в среде простого полиэфира. Для стабилизации суспензии был использован безводный диспергатор (БВД) в количестве 5 мас. %, полученный взаимодействием 2 моль лапрола 5003-2-15 и 1 моль толуилендиизоцианата.

За основу получения ППС была взята технология, описанная в работах Еганова Р.В. [14, 15, 16]. В качестве простого полиэфира нами был выбран лапрол 5003-2-15, который применяется для получения высокоэластичных формованных ППУ в

автомобильной, мебельной и авиационной промышленности. При синтезе ППС лапрол 5003-2-15 с наночастицами использовался для введения в начальной стадии синтеза в количестве 30 мас. % от исходного простого полиэфира и при получении шихты, содержащей стирол, 20 мас. % от исходного простого полиэфира, БВД и инициаторы. Разбавление после окончания синтеза проводили лапролом 5003-2-15, не содержащим наночастицы, в количестве 50 мас. % от исходного простого полиэфира. После разбавления продукта синтеза удаление остаточного мономера не проводили. Рецепт получения ППС приведена в табл. 2, а технологический режим – в табл. 3.

Таблица 2 - Рецепт синтеза ППС

Компоненты	Количество, мас. %
Простой полиэфир марки лапрол 5003-2-15	67,5
Стирол марки СДМФК	27,5
Пероксид бензоила (L-W75)	0,1 от стирола
Трет-бутил пероксибензоат (CAS 000614-45-9)	0,1 от стирола
БВД (продукт взаимодействия 2 моль лапрола 5003-2-15 и 1 моль толуилендиизоцианата)	5

Таблица 3 - Технологический режим синтеза ППС

Параметр	Значение
Температура, °С	90-130
Время, мин	120
Способ загрузки шихты	непрерывно в течение 60 мин

Свойства ППС, полученных в присутствии различных наночастиц, представлены в табл. 4. Также приведены свойства промышленно выпускаемых ППС. Наблюдается значительное снижение вязкости ППС при введении наночастиц, так для марки ПСП-Р-0,25 и ПСП-NC-0,25 снижение составило 210 %, для марки ПСП-N-0,25 – 170 %, для марки ПСП-A-0,1 – 50 %.

Для изучения влияния наночастиц на механизм и процесс образования ППС в ходе синтеза образцов марки ПСП, ПСП-A-0,1, ПСП-Р-0,25 и ПСП-N-0,25 через каждые 15 минут от начала ввода шихты отбирали пробы реакционной массы и при температуре 25 °С определяли коэффициенты пропускания при длине волны 500 нм на спектрофотометре «СФ-46» (рис. 2). Длина волны была выбрана из спектральной кривой пропускания смеси исходных реагентов так, чтобы на данной длине волны наблюдалась высокая степень пропускания.

Таблица 4 - Свойства полученных ППС

Марка	Наименование наночастиц	Концентрация наночастиц, мас. %	Вязкость, мПа·с
ПСП	-	-	9100
ПСП-А-0,75	Аэросил R380	0,75	6300
ПСП-А-0,5	Аэросил R380	0,50	6200
ПСП-А-0,25	Аэросил R380	0,25	6000
ПСП-А-0,1	Аэросил R380	0,10	6200
ПСП-Р-0,25	Glycidyl Poss	0,25	2900
ПСП-NC-0,25	Nanocryl C140	0,25	2900
ПСП-Н-0,25	Nanomer Nanoclay	0,25	3400
ЛапС 48-40 (ЗАО «Химтраст», РФ)	-	-	9300
ЛапС 34-40 (ЗАО «Химтраст», РФ)	-	-	9000
Ultiflow UF-100 («Mitsui Chemicals», Япония)	-	-	3400
Lupranol 4800H («BASF AG», Германия)	-	-	7300

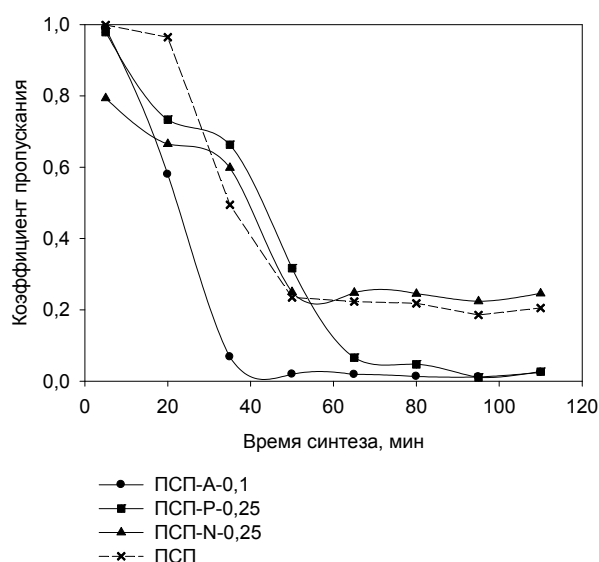


Рис. 2 – Изменение коэффициента пропускания реакционной массы при длине волны 500 нм от времени синтеза ППС

На рис. 2 представлено изменение коэффициента пропускания реакционной массы в ходе синтеза ППС в присутствии различных типов наночастиц. Видно, что в присутствии наночастиц наблюдается снижение прозрачности реакционной массы с началом процесса полимеризации, что объясняется фазовым расслоением реакционной массы за счет образования твердых частиц. В присутствии наночастиц скорость образования твердых частиц суспензии существенно выше. На это указывает снижение коэффициента пропускания реакционной массы при синтезе ППС на основе рецептур с наночастицами за 20 минут до 0,6-0,8, а при отсутствии наночастиц до 20 минуты синтеза помутнение реакционной массы не наблюдается. Это подтверждает предположение о влиянии

наночастиц на процесс образования твердых частиц полистирола.

Определение содержания летучих веществ в пробах реакционной массы в ходе синтеза образцов ППС позволяет оценить содержание стирола в реакционной массе и рассчитать его конверсию (рис. 3).

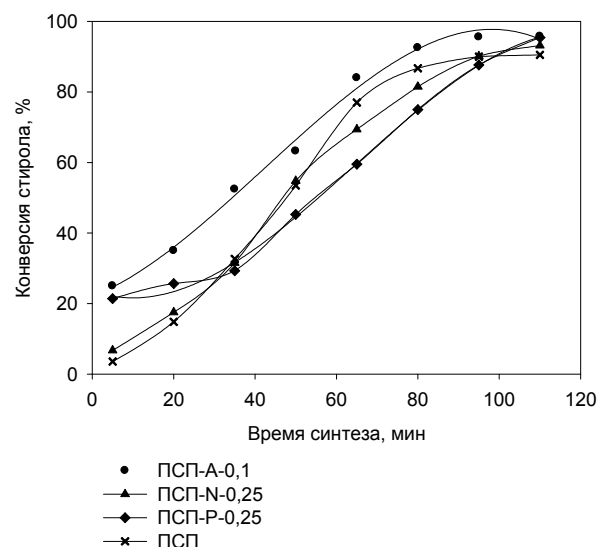


Рис. 3 – Зависимость конверсии стирола в реакционной массе от времени синтеза ППС

Из рис. 3 видно, что введение наночастиц в исходную композицию приводит к повышению конверсии стирола на начальных этапах синтеза, что, вероятно, может быть связано с выпадением твердой фазы из образовавшегося полистирола, после чего увеличивается концентрации стирола в реакционной массе.

На рис. 4 приведены кривые распределения частиц твердой фазы образца ППС марки ПСП по размерам в зависимости от времени синтеза, определенные на приборе «Malvern Zetasizer Nano».

Установлено, что на начальной стадии синтеза средний диаметр частиц твердой фазы составляет 0,5 мкм, а с увеличением времени реакции полимеризации средний диаметр частиц постоянно растет и достигает значения 2,2 мкм, при этом также увеличивается доля крупной фракции (рис. 4). Следовательно, образующийся на последующих стадиях синтеза полистирол выпадает из раствора на поверхности уже образовавшихся твердых частиц, тем самым увеличивая их размеры.

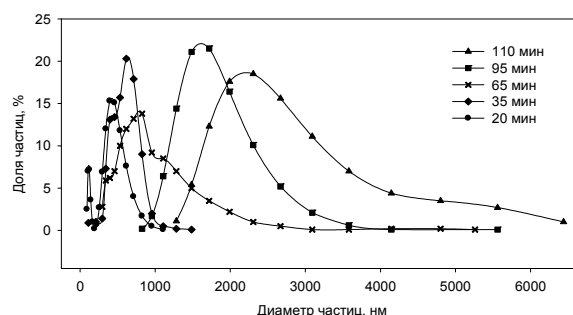


Рис. 4 - Кривые распределения частиц твердой фазы образца ППС марки ПСП по размерам в зависимости от времени синтеза

Таким образом, нами была получена стабильная ППС с пониженной вязкостью методом радикальной полимеризации стирола в среде простого полиэфира в присутствии наночастиц на основе оксида кремния, а также изучено влияние наночастиц на механизм и процесс образования ППС в ходе синтеза.

Литература

1. Randall, D. The polyurethanes book. John Wiley and Sons LTD / D. Randall, S. Lee. – 2002. – 477 p.
2. Пат. 2419637 РФ, МПК C08G18/10. Пенополиуретан и способ получения пенополиуретана / Каушва Брайан Д., Мур Майках Н.; заявитель и патентообладатель Байер Материаль Сайенс ЛЛСИ. - №2006111985/04; заявл. 12.04.2006; опубл. 27.05.2011.
3. Саундерс, Дж.Х. Химия полиуретанов / Дж.Х. Саундерс, К.К. Фриш. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
4. Пат. 2423388 РФ, МПК C08F220/26. Стабильный низковязкий полимер-полиол, имеющий гидроксильное число 35, и способ его получения / Эдкинс Рик Л., Чок Шринивас С.; заявитель и патентообладатель Байер Материаль Сайенс ЛЛСИ. - №2006132291/04; заявл. 08.09.2006; опубл. 10.07.2011.
5. Пат. 2330708 РФ, МПК B01D37/04. Способ фильтрации привитых полимерных полиолов / Лайза Рудольф Эрнест, Эбрахэм Джордж; заявитель и патентообладатель БАСФ Корпорейшн. - №2005115963/04; заявл. 17.06.2003; опубл. 10.08.2008.
6. Пат. 2462483 РФ, МПК C08G18/63. способ получения полимерных полиолов / Баушман Ерун Патрик Михель, Феннис Паулус Якобус, Де Риддер Ронни; заявитель и патентообладатель Шелл Интернэшнл Рисерч Маатсхаппий Б.В. - №2009140743/04; заявл. 03.04.2008; опубл. 27.09.2012.
7. Пат. 2316567 РФ, МПК C08F283/06. Графтполиолы с бимодальным распределением частиц по размерам и способ получения таких графтполиолов, а также применение для получения полиуретанов / Цашке Бернд, Хоппе Андреас, Шустер Марита, Венцель Марион, Вагнер Клаус; заявитель и патентообладатель БАСФ Акциенгезелльшафт. - №2004130828/04; заявл. 13.03.2003; опубл. 10.02.2008.
8. Материалы компании «Evonik Degussa» GmbH, Германия [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.aerosil.com/>
9. Материалы компании «Nanocor Inc.», США [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.nanocor.com/tech_papers/Pira-Enviro-F-FR-Nanocor-7-20-07%20%20in%201.pdf
10. Материалы компании «Evonik Degussa» GmbH, Германия [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://evonik.tego.de/pdf/daten/ru/NANOCRYL_C_145.pdf
11. Материалы компании «Hybrid Plastics», США [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.hybridplastics.com/products/ep0409.htm>
12. Прибор «ИЛ100 – 6/4» [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://assets.utinlab.ru/uploads/ru/prices/lab_sys.pdf
13. Прибор «Malvern Zetasizer Nano» [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.malvern.com/zetasizer>
14. Еганов, Р.В. Полистирол-полиольная суспензия и пенополиуретаны на ее основе с повышенными физико-механическими свойствами: дис. ... канд. техн. наук / Р.В. Еганов. - Казань, 2013. – 144 с.
15. 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.
16. 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. – P. 181-185.

А. В. Севастьянов – канд. техн. наук, науч. сотр. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, art.sevastianov@gmail.com; **Р. М. Гарипов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, rgaripov@mail.ru; **И. И. Муратов** – магистрант той же кафедры.