

Е. И. Щербина, профессор; Т. Д. Свидерская, инженер

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОТВЕРДИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ

The article is devoted to research into the influence of isocyanate structure and structure-forming agent nature on isocyanate properties. In this work as the objects of research was used the plastic resin, got from urethane elastomer composition on the basis of isocyanate prepolymer, polytetramethylenglykol. For the study of influencing of different factors on the process of formation of plastic resin the method of the statistical planning of experiment was applied. As hardener agents applied aromatic diamine and 50% dispersion of Keyture 21 firm of DuPont the USA. The paper introduces technical approach to use thermomagnetic analysis data to make qualitative evaluation of segmented urethane elastomer's physical network. This approach can be applied to represent polyurethane structure and to forecast its properties. The article evaluates influence of formulation and temperature-time factors of polymer mixture on its structuration during polymerization and storage process as well as on its viability.

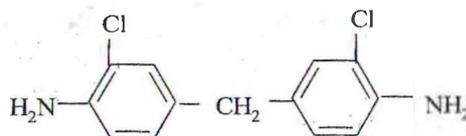
Введение. Огромные потенциальные возможности для регулирования свойств резинотехнических изделий содержат полиуретановые эластомеры (ПУЭ). Обусловлено это тем, что для их синтеза можно применять весьма обширное количество соединений различного химического строения, какое не наблюдается ни у одного из других классов эластомеров. Поэтому обогащение научных сведений, отражающих широкие возможности направленного синтеза, химической модификации полиуретановых эластомеров, обеспечивающих получение эластомерных материалов с комплексом необходимых свойств, актуально.

ПУЭ состоят из чередующихся блоков гибких цепей с низкой температурой стеклования, часто называемых гибкими блоками, и высокополярных, сравнительно жестких блоков. Гибкие блоки состоят из алифатических сложных или простых полиэфиров (например, полиэтиленгликольадипината и полиокситетраметиленгликоля) – кристаллических или аморфных легкоплавких ($T < 23^\circ\text{C}$) веществ с молекулярной массой 600–3000. Жесткие блоки образуются в результате взаимодействия диизоцианатов МДИ или ТДИ с низкомолекулярными гликолями (например, бутадиеном 1,4) или диамином. Доля жестких блоков в ПУЭ составляет обычно 30–50% мас. [1].

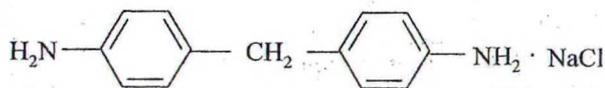
ПУЭ содержат большое количество разнообразных полярных групп, что создает широкие возможности для возникновения межмолекулярных связей различных типов и энергий. Вклад межмолекулярных связей в эффективную плотность сшивания зависит от химического состава и строения эластомера и может колебаться в широких пределах. Основной вклад в межмолекулярное взаимодействие в ПУЭ вносят водородные связи [1, 2]. Возникновение водородных связей обусловлено взаимодействием протонодонорной группировки NH-уретановых и мочевиновых групп с такими акцепторами, как карбониль-

ный кислород уретановой, мочевиновой, сложноэфирной групп или же кислород простого олигоэфира. Физико-механические свойства ПУЭ зависят не только от химического состава, но и от их надмолекулярной структуры. Высокий уровень физико-механических свойств ПУЭ обусловлен, прежде всего, их микрофазной доменной структурой [3]. Жесткие домены способствуют усилению композиций в силу общих для наполненных систем причин.

Основная часть. Объектом исследования является пластическая смола, получаемая из полиуретановой композиции на основе изоцианатного преполимера, политетраметиленгликоля молекулярной массой около 1000 ед. (торговое название СКУ-ПФЛ-100 (ТУ 38-103-137-72)). В качестве отверждающих агентов использовали ароматический диамин Диамет Х (ТУ 6-14-980-73)



и 50%-ную дисперсию Кейтур 21 фирмы Du Pont США



Характеристики свойств указанных компонентов приведены в табл. 1–3.

Полиуретановую композицию синтезировали на основе преполимера СКУ-ПФЛ-100 и удлинителя цепи (отвердителя) в реакционной колбе емкостью 0,5 л при температуре $50\text{--}70^\circ\text{C}$ в течение 60 мин при одновременном перемешивании. К реакционной колбе подключали вакуумотсос, чтобы исключить попадание воздуха в систему. Контроль температуры осуществляли с помощью термометра с ценой деления $\pm 1,0^\circ\text{C}$.

Таблица 1
Физико-механические свойства
преполимера СКУ-ПФЛ-100

Показатель	Величина
Внешний вид	Вязкая жидкость без механических включений и сгустков. Допускается при хранении ниже 15°C кристаллическое состояние
Массовая доля NCO-групп, %	5,3–6,4
Вязкость при 25°C, МПа·с	7,5–13,0

Таблица 2
Физико-механические свойства
отвердителя Диамет Х

Показатель	Величина
Внешний вид	Порошок от желтого до желто-серого цвета
Температура плавления, °C, не ниже	103
Массовая доля суммы изотирующихся веществ, %, не менее	98
Массовая доля нерастворимых в ацетоне примесей, %, не более	0,12
Цветность ацетонового раствора, не более	0,2
Массовая доля воды, %, не более	0,5

Таблица 3
Физико-механические свойства
отвердителя Кейтур 21

Показатель	Величина
Внешний вид	Суспензия белого цвета
Эквивалентная масса	217
Плотность при температуре (20 ± 1)°C, кг/м ³	1130
Массовая доля содержания влаги, %, не более	0,08
Размер частиц, мкм, не более	4
Содержание амидного азота, %	6,45
Динамическая вязкость при температуре (30 ± 1)°C, Па·с	400–800

Для изучения влияния различных факторов на процесс образования пластической смолы был применен метод статистического планирования эксперимента. В качестве переменных были выбраны следующие параметры: температура синтеза литьевого ПУЭ (T_c); стехиометрическое соотношение функциональных групп отвердителя и преполимера (NH_2 / NCO); температура хранения, при которой происходит

удлинение цепи преполимера и образование пластической смолы (T_{xp}); температура прессования (T_n); твердость пластической смолы (P). Эксперимент проводили в соответствии с композиционным планом второго порядка для трех переменных – планом Хартли. Опыты проводили многократно, что позволило рассчитать ошибку и проверить воспроизводимость эксперимента. Стехиометрическое соотношение функциональных групп отвердителя и преполимера изменяли в интервале 0,05–1,05; температуру синтеза полиуретанового эластомера – от 40 до 60°C; время отверждения – от 30 до 60 мин, температуру отверждения – от 40 до 60°C; температуру прессования – от 100 до 140°C.

Для изучения микроструктуры полиуретановых композиций использовали дифференциально-термический и термомеханические анализы [4]. Испытания проводили на дериватографе марки ОД-102.

Расчет энергии активации разложения вещества по кривой ДТА основан на уравнении

$$\ln\left(\ln\frac{100}{100 - \Delta m}\right) = -\frac{E}{RT} + \text{const},$$

где Δm – потеря массы вещества при каждой из выбранных температур (T) внутри интервала разложения; E – энергия активации.

Интервал разложения вещества определяли по кривой ДТГ: начало разложения вещества определяли с помощью точки на кривой ДТГ, соответствующей началу интенсивного отклонения ДТГ вниз; конец интервала разложения определяли по точке экстремума на ДТГ [5].

Сопоставление химического строения Диамета Х и Кейтура 21 указывает на большую потенциальную возможность первого к образованию межмолекулярных связей в уретановых эластомерах. Атомы хлора в бензольных кольцах Диамета дают возможность дополнительного образования водородных связей $\sim\text{H}\dots\text{Cl}\sim$ между макромолекулами полиуретанов. Атомы хлора в Кейтуре 21, очевидно, такой возможностью не обладают.

Анализируя данные табл. 4 и рисунка, легко убедиться в справедливости отмеченных положений. Так, переход от небольшого недостатка диамета к его небольшому избытку по отношению к количеству функциональных групп преполимера (от образца 1 к образцу 2) приводит к возрастанию температуры плавления на 4°C, температуры начала деструкции на 10°C, энергии активации термоокислительной деструкции на 16 кДж/моль, температуры размягчения на 5°C, температуры термомеханоокислительной деструкции при ТМА на 16°C.

Физико-химические характеристики полиуретановых эластомеров

Образец	Данные дериватографии			Данные ТМА	
	$T_{пл}$, °C	$T_{дес}$, °C	$E_{дес}$, кДж/моль	$T_{разм}$, °C	$T_{дес} / \epsilon_p$, %
1. Отвердитель Диамет Х. Соотношение функциональных групп отвердитель : преполимер = 0,95	195	250	76	187	240 / 28
2. Отвердитель Диамет Х. Соотношение функциональных групп отвердитель : преполимер = 1,05	199	260	92	192	256 / 24
3. Соотношение функциональных групп отвердитель : преполимер = 0,95 (0,55 – Диамет Х, 0,40 – Кейтур 21)	192	236	71	184	230 / 15
4. Соотношение функциональных групп 1,05 (0,65 – Диамет Х, 0,40 – Кейтур 21)	193	242	74	186	236 / 8

Полученные результаты подтверждают, что по мере перехода от небольшого недостатка диамета к его небольшому избытку по отношению к количеству функциональных групп преполимера повышается устойчивость доменных структур уретанового эластомера к воздействию температурного и температурно-силовых полей вследствие более полного формирования пространственной сетки.

Замена в отвердителе части Диамета Х на Кейтур 21 (образцы 1 и 3) приводит к снижению термических и термомеханических характеристик. Увеличение содержания отвердителя за счет повышения в нем доли активного к образованию межцепных связей Диамета Х (переход от образца 3 к образцу 4) заметно повышает устойчивость доменных структур уретанового эластомера к воздействию температурного и температурно-силового полей.

Предложенный методический подход качественной оценки физической сетки сегментированного уретанового эластомера и ее изменения в различных условиях можно использовать при формировании оптимальной структуры полиуретана, а также для описания и прогнозирования его свойств.

Таким образом, проведенные исследования показали, что максимальная жизнеспособность пластической смолы равна 4 ч при $T_x = 45^\circ\text{C}$ и $T_k = 50^\circ\text{C}$. Повышение температуры синтеза композиции до 60 и 70°C приводит к росту скорости удлинения цепи, что проявляется в резком увеличении твердости пластической смолы уже через 1–2 ч ее хранения.

Такому изменению свойств смолы и соответственно увеличению степени межмолекулярного взаимодействия и количества доменных структур способствует снижение вязкости композиции.

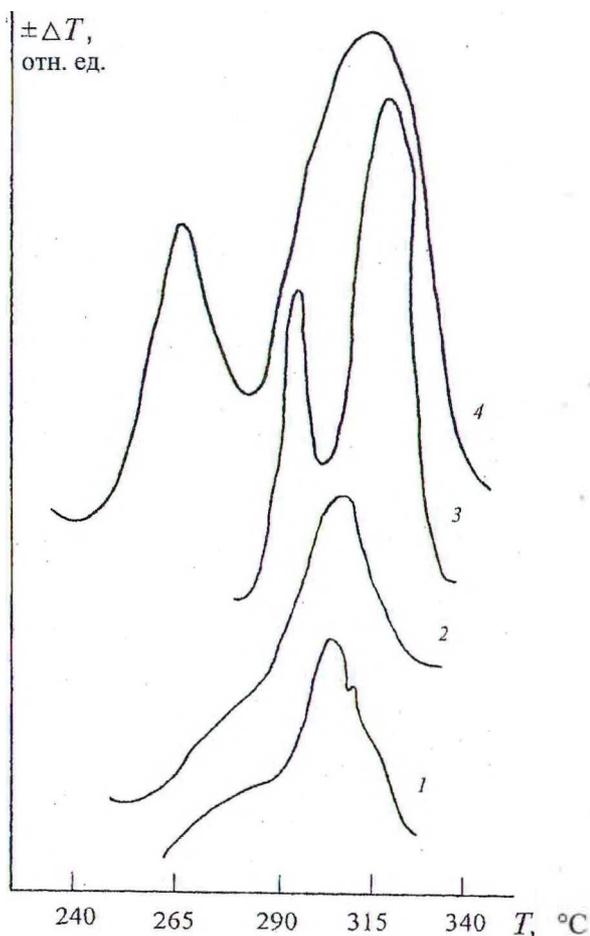


Рисунок. Термограммы ДТА.

Соотношение функциональных групп отвердителя и преполимера:

- 1 – Диамета Х – 0,95; 2 – Диамета Х – 1,05;
3 – Диамета Х – 0,55 + Кейтура 21 – 0,4, всего 0,95;
4 – Диамета Х – 0,65 + Кейтура 21 – 0,4, всего 1,05

Заключение. Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

– рецептуры композиций, в которых соотношения функциональных групп удлинитель

цепи и преполимера равны 0,75 и 0,90, обеспечивают возможность переработки пластических масс в течение 6–7 ч при условии, что температура синтеза составляет 60–70°C, а температура хранения не превышает 30°C;

– для сохранения технологичности смолы из композиции с большим содержанием удлинителя цепи ($\text{NH}_2 / \text{NCO} = 1,05$) в этом же промежутке времени температура синтеза должна быть снижена до 50°C.

Литература

1. Липатов, Ю. С. Структура и свойства полиуретанов / Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, А. М. Сергеева. – Киев: Наук. думка, 1970. – 279 с.

2. Бегишев, В. П. Изучение процесса макрофазного разделения в полиуретанах / В. П. Бегишев // Международная конференция по каучуку и резине. – М., 1994. – Т. 3. – С. 16–21.

3. Жарков, В. В. Сильные межмолекулярные взаимодействия в полиуретанах / В. В. Жарков // Синтез и физико-химия полимеров. – Киев: Наук. думка. – 1977. – Вып. 21. – С. 71–79.

4. Тейтельбаум, Б. Я. Термомеханический анализ полимеров / Б. Я. Тейтельбаум. – М.: Наука, 1979. – 234 с.

5. Прокопчук, Н. Р. Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии / Н. Р. Прокопчук // Весці АНБ. Сер. хім. навук. – 1984. – № 4. – С. 119–121.