

УДК 678.684.82.04

Р. М. Долинская¹, Н. Р. Прокопчук¹, М. Е. Лейзеронк²
¹Белорусский государственный технологический университет
²ОАО «Беларусьрезинотехника»

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ УРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Для производства синтетических эластомеров с программируемыми свойствами на основе олигомеров для отверждения используются в качестве отвердителя полиамидные соединения (МОКА).

Установлено, что в зависимости от типа уретанового каучука количество МОКА в составе композиции изменяется от 11,8 до 19,1 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера. Время жизни уретанового каучука и МОКА в процессе литья при комнатной температуре составляет ~6–12 мин.

Показано, что небольшое количество карбоновой кислоты ускоряет реакцию отверждения и уменьшает время жизни полиуретанового каучука в процессе литья при комнатной температуре. Предложено использовать адипиновую кислоту как катализатор процесса отверждения, при этом время жизни уретанового каучука и МОКА составляет ~6–12 мин в процессе литья при комнатной температуре, а физико-механические показатели практически не изменяются, что позволяет получать формовые изделия методом свободного литья с заданным комплексом свойств.

Ключевые слова: полиуретан, отвердитель, катализатор, время жизни, адипиновая кислота.

R. M. Dolinskaya¹, N. R. Prokopchuk¹, M. E. Leyzeronok²
¹Belarusian State Technological University
²OAO "Belarus' rezinotekhnika"

CATALYTIC HOT-SETTING OF URETHANE OLIGOMERS

The polyamide compounds as a curing agent (MOCA) are used for curing to produce synthetic elastomers with programmable properties based on oligomers.

It is determined that MOCA amount in the composition ranges from 11.8 to 19.1 parts by weight per 100 parts by weight polymer depending on the type of urethane rubber. The lifetime of urethane rubber and MOCA during casting at room temperature is about 6–12 minutes.

It is shown that a small amount of a carboxylic acid accelerates the curing reaction and reduces the lifetime of the polyurethane rubber in the molding process at room temperature. It is proposed to use adipic acid as the hardening catalyst, while the lifetime of urethane rubber and MOCA is about 6–12 minutes in a molding process at room temperature, and physical and mechanical properties are substantially unchanged. It allows us to obtain molded articles with given set of properties by free casting.

Key words: polyurethane, curing agent, catalyst, lifetime, adipic acid.

Введение. Полиуретан – это современный конструкционный материал. Благодаря своим особым эксплуатационным свойствам, полиуретаны широко используются в качестве замены резины различных марок, каучуков, металла, пластика во многих отраслях промышленности. Готовый полиуретан может быть как мягким, так и очень твердым материалом. При этом износостойкость полиуретана не меняется. Изделия из полиуретана отлично переносят атмосферные изменения, ударопрочны, долговечны в эксплуатации и обладают свойствами, которые недостижимы для обычных резин [1].

Изготовление полиуретана – это сложный и энергоемкий технологический процесс, происходящий путем смешивания и термостатирования двух основных компонентов: изоцианата и полиола, а также полиэфираминов с помощью достаточно дорогостоящего оборудования.

Исходное сырье производится в России, США, Италии и Германии.

Для получения готовых изделий полиуретаны перерабатывают практически всеми существующими технологическими методами: экструзией, прессованием и литьем в свободные формы. Наиболее широкое применение в промышленности получили литьевые полиуретановые эластомеры. Литьевая технология формования полиуретановых деталей (метод свободного литья в открытые формы) позволяет получать изделия практически любой формы и размеров, недоступных для формирования резиновых изделий [2].

Основная часть. Для исследований нами использованы соединения, характеристика которых приведена в табл. 1.

Полиуретан получали смешиванием форполимера с отвердителем на литьевой машине «Гиматик» 1 в следующем порядке:

– заполняли емкости для форполимера и отвердителя с катализатором подготовленными компонентами, а емкость для промывочного состава – промывочным составом. Масса загружаемых компонентов определялась исходя из производственного задания;

– устанавливали заданную температуру, поддерживаемую автоматически, в системах для форполимера (80 ± 5)°C и отвердителя – (120 ± 5)°C. Время хранения разогретого преполимера в емкости литьевой машины не более 24 ч при температуре от 60 до 80°C;

– проводили вакуумирования для дегазации форполимера. Температура вакуумирования (80 ± 5)°C.

Степень заполнения формы контролировали визуально. Температура форм при литье – (120 ± 4)°C.

Время заливки от 2 до 5 мин в зависимости от массы детали.

Отверждение производили в формах при температуре (120 ± 5)°C в течение 10–15 мин. Отвержденные изделия для завершения структурирования помещали в термошкаф на 1 ч при температуре (120 ± 5)°C.

Концентрацию МОКА рассчитывали с учетом специфического содержания уретановых групп эластомера.

Использованное количество МОКА регулирует степень образования поперечных связей или ветвей цепей в конечном вулканизате. Если используется количество МОКА, которое меньше необходимого расчетного количества, избыток изоцианата в системе реагирует с замещенной группой мочевины с образованием биуретовой структуры, которая является разветвлением цепи, поскольку она трифункциональна. По мере возрастания концентрации биуретовых групп, количество водородных связей между цепями снижается. Биуретовые сшивки приводят к увеличению модуля упругости и снижению стойкости к истиранию и износу. При возрастании концентрации МОКА в направлении расчетного количества (20 частей на сто частей полимера) конечный продукт становится более линейным по структуре и приобретает максимальную устойчивость к физическим факторам.

В табл. 2 представлены рецептуры полиуретановых композиций для изготовления заготовок изделий различной массы.

Таблица 1

Характеристика ингредиентов

Наименование компонентов	Назначение материалов	Контролируемые параметры
Adiprene L 100	Эластомер – форполимер	1. % NCO – 3,95–4,30. 2. Внешний вид при 25°C – прозрачная вязкая жидкость. 3. Вязкость по Брукфильду при 100°C, пуаз – 4,0–6,0
Adiprene L 167	Эластомер – форполимер	1. % NCO – 6,15–6,55. 2. Внешний вид при 25°C – прозрачная вязкая жидкость. 3. Вязкость по Брукфильду при 100°C, пуаз – 1,5–2,5
Vibrathane B-600	Эластомер – форполимер	1. % NCO – 3,95–4,35. 2. Внешний вид при 25°C – вязкая жидкость. 3. Вязкость по Брукфильду при 100°C, пуаз – 3,0–6,0
МОКА	Отвердитель	1. Массовая доля диизоцианатов, %, не менее – 98. 2. Температура плавления, °C, не ниже – 103
Адипиновая кислота	Катализатор	1. Массовая доля адипиновой кислоты, %, не менее – 99,7. 2. Температура плавления, °C, не ниже – 151,0

Таблица 2

Рецептуры полиуретановых композиций

Наименование каучуков и ингредиентов	Массовые части на 100 мас. ч. каучуков	Массовые %
Композиция № 1		
Adiprene-L 100	100,0	88,89
МОКА	12,5	11,11
Композиция № 2		
Adiprene L 167	100,0	83,96
МОКА	19,1	16,04
Композиция № 3		
Vibrathane B-600	100,0	89,45
МОКА	11,8	10,55

Уретановый каучук Adiprene L 100 – это жидкий уретановый форполимер, который можно отвердить до прочного каучукоподобного вещества посредством реакции изоцианатных групп с полиамидными соединениями. При отверждении отвердителем МОКА вулканизаты Adiprene L 100 имеют твердость от 88 до 92 ед. по Шору А.

При отверждении диаминовые замещенные группы мочевины, образующиеся в цепи, обеспечивают большие силы взаимодействия, функционирующие как «поперечные шивки». Вероятно, силы, обеспечивающие внутреннее упрочнение, принципиально обусловлены водородными связями между молекулярными цепями. Эти связи ответственны за образование прочности Adiprene L 100, отвержденного диаминами.

Отвердитель МОКА 4,4'-метилен-бис-(2-хлоранилин) обеспечивает требуемый баланс времени жизни композиции, ее скорости отверждения и свойств вулканизата. Время жизни, или время пребывания смеси Adiprene L 100 и МОКА в жидком состоянии, равно примерно 12 мин.

Использованное количество МОКА регулирует степень образования поперечных связей или ветвей цепей в конечном вулканизате, конечный продукт становится более линейным по структуре и приобретает максимальную устойчивость к физическим факторам. Для ускорения реакции между МОКА и Adiprene L 100 применяли катализатор – адипиновую кислоту. Рецепт полиуретановой композиции с катализатором представлен в табл. 3.

В табл. 4 продемонстрированы физико-механические показатели полиуретановых композиций. Адипиновую кислоту использовали для ускорения отверждения компаундов Adiprene L 100, Adiprene L 167, Vibrathane B-600 и МОКА при комнатной температуре. Катализированный компаунд прочнее после отверждения в течение одного дня, чем некатализированный компаунд после семи дней. При-

менение адипиновой кислоты в качестве катализатора в количестве 0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. Adiprene L 100 позволяет сократить время до извлечения отливки из формы с 20 до 7 мин. При этом время жизни полиуретановой композиции сокращается с 12 до 4 мин, и время отверждения изделия при 100°C сокращается с 60 до 15 мин. Адипиновую кислоту удобнее всего растворять в расплавленной МОКЕ перед добавлением к форполимеру. Хотя адипиновая кислота плавится при 152°C, она растворима в МОКА при 121°C и полностью смешивается с амином. Смесь хорошо перемешивали, чтобы в ней не содержалось нерастворенного материала. Катализ с использованием адипиновой кислоты уменьшает общее время отверждения при любой температуре и обеспечивает возможность получения эквивалентного отверждения при температуре более низкой, чем температуры, используемые при применении только МОКА.

При отверждении отвердителем МОКА вулканизаты Adiprene L 167 имеют твердость 95 по Шору А. Уретановый каучук Adiprene L 167 в неотвержденной жидкой форме содержит небольшое количество свободного толуолдиизоцианата (ТДИ). Время жизни, или время пребывания смеси Adiprene L 167 и МОКА в жидком состоянии, равно примерно 6 мин, в зависимости от температуры смешивания. Используемое количество МОКА оказывает незначительное влияние на время жизни смеси.

Применение адипиновой кислоты в качестве катализатора в количестве 0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. Adiprene L 167 позволяет сократить время до извлечения отливки из формы с 11 до 5 мин. При этом время жизни полиуретановой композиции сокращается с 6 до 2 мин, и время отверждения изделия при 100°C сокращается с 45 до 12 мин. Физико-механические свойства полимерной композиции № 2 при использовании катализатора адипиновой кислоты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Рецептуры полиуретановых композиций с катализатором

Наименование каучуков и ингредиентов	Массовые части на 100 мас. ч. каучуков	Массовые %
Композиция № 1		
Adiprene L 100	100,0	88,65
МОКА	12,5	11,08
Адипиновая кислота – катализатор	0,3	0,27
Композиция № 2		
Adiprene L 167	100,0	83,75
МОКА	19,1	16,00
Адипиновая кислота – катализатор	0,3	0,25
Композиция № 3		
Vibrathane B-600	100	89,21
МОКА	11,8	10,53
Адипиновая кислота – катализатор	0,3	0,27

Таблица 4

Физико-механические показатели полиуретановых композиций

Условное напряжение при удлинении на 100%, МПа не менее	Условная прочность при растяжении, МПа не менее	Условное напряжение при удлинении 300%, МПа, не менее	Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	Твердость Шор А, ед. Шор А	Сопротивление раздиру, Н/мм, не менее	Оносительная остаточная деформация при сжатии (100°С×24 ч×(25 ± 5)%), % не более	Остаточное удлинение при разрыве, %
Композиция № 1 без катализатора							
7,8	34,2	15,6	480	90	20,4	38	12
Композиция № 1 с катализатором							
8,2	30,8	17,1	370	91	21,2	51	10
Композиция № 2 без катализатора							
13,1	40,3	20,1	470	95	22,9	33	14
Композиция № 2 с катализатором							
12,7	41,4	22,4	420	94	23,1	45	10
Композиция № 3 без катализатора							
7,8	37,8	16,2	430	89	22,8	35	9
Композиция № 3 с катализатором							
9,1	40,2	16,8	400	91	24,1	42	10

Уретановый каучук Vibrathane В-600 представляет собой жидкий преполимер на основе простого полиэфира (полифурит), который дает эластомеры в диапазоне твердостей от 80 до 85 ед. Шор А при отверждении МОКА.

Время жизни, или время пребывания смеси Vibrathane В-600 и МОКА в жидком состоянии, равно примерно 10 мин в зависимости от температуры смешивания. Используемое количество МОКА оказывает незначительное влияние на время жизни смеси.

Использованное количество МОКА регулирует степень образования поперечных связей или ветвей цепей в конечном вулканизате. На 100 мас. ч. уретанового каучука Vibrathane В-600 добавляется 11,8 мас. ч. МОКА.

Применение адипиновой кислоты в качестве катализатора в количестве 0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. Vibrathane В-600 позволяет сократить время до извлечения отливки из формы с 25 до 10 мин. При этом время жизни полиуре-

тановой композиции сокращается с 10 до 5 мин и время отверждения изделия при 100°С снижается с 60 до 15 мин. Адипиновую кислоту удобнее всего растворять в расплавленной МОКА перед добавлением к преполимеру. Катализ с использованием адипиновой кислоты уменьшает общее время отверждения, необходимое при любой температуре, и обеспечивает возможность получения эквивалентного отверждения при температуре более низкой, чем температуры, используемые при применении только МОКА.

Заключение. Показано, что при использовании адипиновой кислоты при отверждении эластомерных композиций происходит ускорение реакции отверждения, что снижает время до извлечения отливки из формы на 4–6 мин уменьшает в два раза количество форм, необходимых для изготовления заданного количества литых деталей за определенный промежуток времени без ухудшения эксплуатационных свойств изделий.

Литература

1. Межиковский С. М. Физико-химия реакционноспособных олигомеров. М.: Наука, 1998. 253 с.
2. Табачков А. А., Зенитова Л. А., Бакирова И. Н. Литые полиуретаны на основе полиэфира и уретанизоцианурата // Каучук и резина. 1994. № 1. С. 5–7.

References

1. Mezhirovskiy S. M. *Fiziko-khimiya reaktivnospobnykh oligomerov*. Moscow, Nauka Publ., 1998. 253 p.
2. Tabachkov A. A., Zenitova L. A., Bakirova I. N. Casting polyurethanes based on polyester and urethanosocyanurate. *Kauchuk i rezina* [Caotchouc and rubber], 1994, no. 1, pp. 5–7.

Информация об авторах

Долинская Раиса Моисеевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

Лейзеронюк Марина Евгеньевна – начальник центральной лаборатории ОАО «Беларусь-резинотехника» (213829, г. Бобруйск, Могилевская область, ул. Минская, 102, Республика Беларусь). E-mail: czl@aobrt.by

Information about the authors

Dolinskaya Raisa Moiseyevna – Ph. D. Chemistry, associate professor, associate professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Prokopchuk Nicholas Romanovich – corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. Chemistry, professor, Head of the Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Leyzeronok Marina Evgenyevna – Head of the central laboratory. ОАО «Belarus'rezintekhnika» (102, Minskaya str., 213829, Bobruisk, Mogilev region, Republic of Belarus). E-mail: czl@aobrt.by

Поступила 20.02.2015