

УДК 678.664+678.027.7

Р. М. Долинская, Н. Р. Прокопчук

Белорусский государственный технологический университет

**РАЗРАБОТКА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ
ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА С КОНЦЕВОЙ ИЗОЦИАНАТНОЙ ГРУППОЙ**

Полиуретановые эластомеры находят широкое практическое применение в различных областях промышленности, сельском хозяйстве и быту благодаря комплексу ценных свойств. Время на получение одного готового изделия из полиуретана в разы превышает время, которое тратится на изготовление детали из резины. В этой связи работа, посвященная разработке полиуретановых полимерных композиционных материалов, обладающих ускоренным временем отверждения, является актуальной и целесообразной.

Разработаны полиуретановые композиции на основе каучуков Adipren-L 100 и Adipren-L 167, отличающиеся разным содержанием отвердителя (12,0 и 19,0 мас. ч. отвердителя на 100 мас. ч. уретанового каучука соответственно) и использованием катализатора – адипиновой кислоты, изучены их физико-механические свойства.

Установлено, что образец, содержащий отвердитель в большем количестве обладает более высокими физико-механическими показателями. Это, вероятно, связано с удлинением полимерной цепи, так как отвердитель на основе ароматических аминов способен регулировать степень образования поперечных связей или ветвей цепей в конечном вулканизате.

Кроме того, проведенные исследования показали, что применение адипиновой кислоты в качестве катализатора в количестве 0,3 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера позволяет сократить время до извлечения отливки из формы в 2,2–2,9 раза, при этом время жизни полиуретановой композиции сокращается в 2–3 раза, время отверждения изделия при 100°C сокращается в 3,75–4 раза в зависимости от марки Adipren-L.

Проведены физико-механические испытания полимерной композиции на основе Adipren-L различных марок при использовании катализатора (адипиновой кислоты), которые показали, что твердость составляет 91–94 ед. Шор А; сопротивление раздиру – 21,2–24,1 Н/мм.

Исходя из полученных результатов исследования можно сделать вывод, что введение в полиуретановую композицию адипиновой кислоты позволяет улучшить комплекс физико-механических и эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: уретановый каучук, скорость отверждения, поперечные связи.

R. M. Dolinskaya, N. R. Prokopchuk

Belarusian State Technological University

**DEVELOPMENT OF POLYURETHANE COMPOSITIONS BASED
ON THE LINEAR POLYMER WITH THE END OF ISOCYANATE GROUPS**

Polyurethane elastomers find wide practical application in various fields of industry, agriculture and everyday life, thanks to a set of valuable properties. Time to get one finished product made of polyurethane is several times longer than the time it takes to manufacture rubber parts. In this regard, the work devoted to the development of polyurethane polymer composite materials with accelerated curing time is relevant and expedient. Polyurethane compositions based on Adipren-L 100 and Adipren-L 167 rubbers differing in the different hardener content (12.0 parts by weight and 19.0 parts by weight of hardener per 100 parts by weight of urethane rubber, respectively) catalyst – adipic acid, their physical and mechanical properties are studied. It has been established that a sample containing a hardener in a larger quantity has higher physico-mechanical properties. This is probably due to the elongation of the polymer chain, an aromatic amine-based hardener is able to regulate the degree of cross-linking or branching of chains in the final vulcanizate. In addition, studies have shown that the use of adipic acid, as a catalyst in an amount of 0.3 parts by weight per 100 parts by weight polymer makes it possible to shorten the time before extraction of the casting from the mold by 2.2–2.9 times, while the lifetime of the polyurethane composition is reduced by 2–3 times, the curing time of the product at 100°C is reduced by 3.75–4 times depending on the brand Adipren-L. The physical and mechanical tests of a polymer composition based on Adipren-L of various grades using an adipic acid catalyst, showed that the hardness is 91 to 94 units Shore A; tear resistance – 21.2–24.1 N/mm. Based on the obtained results of the study, it can be concluded that the introduction of adipic acid into the polyurethane composition makes it possible to improve the complex of physico-mechanical and operational properties.

Key words: urethane rubber, speed of curing, cross bonds.

Введение. Полиуретаны как класс синтетических эластомеров с программируемыми свойствами широко применяются в промышленности как эффективные заменители резины – для изготовления деталей, работающих в агрессивных средах, в условиях больших знакопеременных нагрузок и температур.

Полиуретановые эластомеры находят широкое практическое применение в различных областях промышленности, сельском хозяйстве и быту благодаря комплексу ценных свойств. Рабочая температура для большинства полиуретанов – от минус 60°C до плюс 80°C, также допустим кратковременный (до 24 ч) нагрев до 120°C. Полиуретаны мало подвержены старению, имеют низкую температуру стеклования и высокую стойкость к воздействию окружающей среды, обладают устойчивостью к большинству органических растворителей, к озону и ультрафиолетовым лучам, морской воде. Прочность связи полиуретан – металл значительно выше, чем между резиной и металлом. Обладая уникальным сочетанием показателей стойкости к абразивному износу, прочности, твердости, они не лишены недостатков, к важнейшим из которых можно отнести низкую эластичность и термостойкость, сложность технологии их переработки в изделия и высокую стоимость.

Благодаря повышенной износостойкости и пониженному коэффициенту трения полиуретановые эластомеры широко используются для изготовления прокладок и уплотнений различного назначения – для статического, возвратно-поступательного действия, вращающиеся, работающие в пневматических, гидравлических системах или как простые скреперные уплотнения для плоских поверхностей и валов. Примечательно, что готовый термостатированный полиуретан может быть как мягким, так и очень твердым материалом, при этом его износостойкость не меняется. Изделия из полиуретана отлично переносят резкие атмосферные изменения, ударопрочны, долговечны в промышленной эксплуатации и обладают свойствами, которые недоступны для обычных резин.

Время на получение одного готового изделия из полиуретана в разы превышает время, которое тратится на изготовление детали из резины. Поэтому в настоящее время является актуальным наполнять полиуретановые композиции для сокращения производственного цикла.

В этой связи работа, посвященная разработке полиуретановых полимерных композиционных материалов, обладающих ускоренным временем отверждения, является актуальной и целесообразной.

Основная часть. Целью данного исследования является разработка полиуретановых композиций и изучение их свойств.

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 формирования полиуретановых деталей (метод свободного литья в открытые формы) позволяет получать изделия практически любой формы и размеров, недоступных для формирования резиновых изделий.

Разработаны рецепты композиций (табл. 1), отличающиеся разным содержанием отвердителя и катализатора.

Таблица 1

Рецептуры полиуретановых композиций

Наименование ингредиентов	Композиция, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
	1	2	3	4
Adipren-L 100	100,0	–	100,0	–
Adipren-L 167	–	100,0	–	100,0
Соединение на основе ароматических аминов	12,0	19,0	12,0	19,0
Адипиновая кислота	–	–	0,3	0,3

Уретановый каучук Adipren – это жидкий уретановый полимер, который можно отвердить до прочного каучукоподобного вещества посредством реакции изоцианатных групп с полиаминными соединениями. При отверждении соединениями на основе ароматических аминов вулканизаты Adipren имеют твердость от 88 до 95 усл. ед. Шор А. Отвержденный каучук Adiprene обладает высоким пределом прочности при растяжении и упругостью, отличной абразивной устойчивостью, остаточной деформацией при сжатии, устойчивостью к воздействию масел, растворителей, озона, окислению и низким температурам [1].

Уретановый каучук Adipren в неотвержденной жидкой форме содержит небольшое количество свободного толуилдиизоцианата (ТДИ). Ароматические диамины являются материалами, наиболее широко используемыми для отверждения каучука Adiprene. Они реагируют с изоцианатными группами полимера с образованием линейных высокомолекулярных полиуретанов.

При отверждении диамины замещенные группы мочевины, образующиеся в цепи, обеспечивают большие силы взаимодействия, функционирующие как «поперечные шивки». Считается, что силы, обеспечивающие упрочнение, обусловлены водородными связями между молекулярными цепями. Эти связи ответственны

за прочность, характерную для каучука Adipren, отвержденного диаминами [2].

Отвердитель 4,4'-метилен-бис-(2-хлоранилин) обеспечивает для композиций на основе Adipren требуемый баланс времени жизни и скорости отверждения композиции, свойств вулканизата и общей легкости обращения. Большинство других диаминов очень быстро реагируют с Adipren, поэтому не находят широкого применения.

Исследуемый отвердитель при комнатной температуре является твердым веществом с температурой плавления в диапазоне 100–109°C. При обработке Adipren отвердитель обычно используют в виде жидкости при температуре 121°C.

Установлено [2], что время жизни, или время пребывания композиции в жидком состоянии, равно примерно 6–12 мин, в зависимости от температуры смешения. Используемое количество отвердителя оказывает незначительное влияние на время жизни смеси.

Так как данная полимерная композиция предназначена для получения стандартных изделий, то используется 95%-ная стехиометрическая концентрация отвердителя, поскольку она обеспечивает получение вулканизатов с наилучшим комплексом физико-механических свойств [3].

В табл. 2 представлены физико-механические показатели полиуретановых композиций.

Образец, содержащий отвердитель в большем количестве, обладает более высокими физико-механическими показателями. Это, вероятно, происходит в результате удлинения полимерной цепи, что согласуется с данными [4].

Известно [5], что при введении отвердителя на основе ароматического амина в структуру форполимера Adipren сначала происходит удлинение полимерной цепи с образованием мочевиновых связей, а затем образование биуретовых связей и, как следствие, повышается прочность композиции.

Анализ литературы [6, 7] показал, что изменение процесса создания полиуретановой композиции возможно при введении в нее катализатора.

В работе изучено использование в композиции в качестве катализатора адипиновой кислоты (табл. 1), которая, как и другие карбоновые кислоты, вероятно, уменьшает общее время отверждения и обеспечивает возможность получения эквивалентного отверждения при температуре, более низкой, чем температуры, используемые при применении отвердителя без катализатора.

Установлено, что время жизни композиции, или рабочее время, заметно снижается при использовании адипиновой кислоты в качестве катализатора. Проведенные исследования показали, что при содержании катализатора 0,6 мас.ч на 100 мас.ч каучука (табл. 3) время жизни

составляет 60 с. Более высокие концентрации вызывают очень незначительное дополнительное снижение времени жизни или времени до извлечения отливки из формы.

Таблица 2

Физико-механические показатели полиуретановых композиций

Показатель	Композиция			
	1	2	3	4
Время жизни, мин	12	10	7	6
Плотность, кг/м ³	1100	1140	1100	1140
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	7,8	7,8	12,7	8,2
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	15,6	16,2	22,4	17,1
Условная прочность при растяжении, МПа	34,2	37,8	41,4	30,8
Относительное удлинение при разрыве, %	480	430	420	370
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	12	9	10	10
Сопротивление раздиру, Н/мм	20,4	22,8	23,1	21,2
Твердость Шор А, ед. Шор А	90	89	94	91
Относительная остаточная деформация сжатия (100°C×24 ч×(25±5)%), %	55	35	45	51

Нами проводилось дополнительное отверждение в течение 7 сут при температуре 24°C и 50%-ной относительной влажности. Свойства конечного вулканизата, полученного при отверждении смесей с катализатором в течение 15 мин при температуре 100°C или 60 мин при температуре 70°C, практически эквивалентны свойствам некатализированного контрольного образца, отверждавшегося в течение 60 мин при температуре 100°C. Более длительные сроки отверждения незначительно влияют на физико-механические свойства (табл. 4) при использовании дополнительного отверждения в течение 7 сут. Прочность композиций с использованием катализатора возрастает гораздо быстрее, чем прочность образцов без него, что обеспечивает более раннее извлечение из формы.

Таблица 3

Рецептуры полиуретановых композиций

Наименование ингредиентов	Композиция, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
	3	4	5	6
Adipren-L 100	100,0	–	100,0	–
Adipren-L 167	–	100,0	–	100,0
Соединение на основе ароматических аминов	12,0	19,0	12,0	19,0
Адипиновая кислота	0,3	0,3	0,6	0,6

Таблица 4
Физико-механические показатели
полиуретановых композиций

Показатель	Композиция			
	3	4	5	6
Время жизни, с	7	6	1,5	1
Плотность, кг/м ³	1100	1140	1100	1140
Условное напряжение при удлинении 100%, МПа	12,7	8,2	14,2	10,2
Условное напряжение при удлинении 300%, МПа	22,4	17,1	24,1	19,3
Условная прочность при растяжении, МПа	41,4	30,8	43,8	33,5
Относительное удлинение при разрыве, %	420	370	435	390
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	10	10	8	7
Сопrotивление раздиру, Н/мм	23,1	21,2	24,0	22,4
Твердость Шор А, ед. Шор А	94	91	95	92
Относительная остаточная деформация сжатия (100°C×24 ч×(25±5)%), %	45	51	44	49

Таким образом, для ускорения реакции между отвердителем и преполимером необходимо в композицию вводить катализатор – адипиновую кислоту. Адипиновую кислоту можно использовать для ускорения отверждения компаундов на основе Adipren-L и отвердителя при комнатной температуре. Катализированный

компаунд прочнее после отверждения в течение одного дня, чем некатализированный компаунд после 7 сут.

Заключение. Разработаны полиуретановые композиции на основе каучуков Adipren-L 100 и Adipren-L 167, отличающиеся разным содержанием отвердителя (12,0 и 19,0 мас. ч. отвердителя на 100 мас. ч. уретанового каучука соответственно), и изучены их физико-механические свойства.

Использование в композиции в качестве катализатора адипиновой кислоты уменьшает общее время отверждения и обеспечивает возможность получения эквивалентного отверждения при температуре более низкой, чем температуры, используемые при применении отвердителя без катализатора.

Проведены физико-механические испытания полимерной композиции на основе Adipren-L различных марок при использовании катализатора адипиновой кислоты, которые показали, что твердость Шор А составляет 91–94 усл. ед. Шор А, сопротивление раздиру – 21,2–24,1 Н/мм.

Исходя из полученных результатов исследования можно сделать вывод, что введение в полиуретановую композицию катализатора (адипиновой кислоты) позволяет улучшить комплекс физико-механических и эксплуатационных свойств и повысить производительность процесса за счет сокращения времени отверждения композиции.

Литература

1. Апухтина Н. П., Сотникова Э. Н. Уретановые эластомеры // Синтетический каучук / под ред. И. В. Гарманова. Л.: Химия, 1983. С. 444–470.
2. Мейер Д. А. Вулканизация уретановых эластомеров // Вулканизация эластомеров / под ред. Г. Аллигера, И. Съетауна. М.: Химия, 1967. С. 355–393.
3. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева А. М. Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1970. 279 с.
4. Кравцов Е. И., Шуманов Л. А. Влияние химической структуры и молекулярной массы эластичных блоков на прочностные и усталостные свойства мочевиноуретановых эластомеров // Международная конференция по каучуку и резине. М., 1994. Т. 3. С. 67–74.
5. Новаков И. А., Нистратов А. В., Медведев В. П., Пыльнов Д. В., Агаева В. Б., Ламарева П. Н., Гугина С. Ю. Особенности влияния отвердителя и молекулярной массы олигобутадиеنديолов марки Krasol LBH на структуру, физико-механические и динамические свойства полиуретановых эластомеров // Каучук и резина. 2010. № 5. С. 5–9
6. Aliphatic thermoplastic polyurethanes, processes for their preparation and their use: пат. CA2292020 A1 Германия, C08L75/04/ Heidingsfeld Herbert, Hoppe Hans-Georg, Kaufhold Wolfgang, Peerlings Henricus, Schulte Bernhard; заявитель Bayer Ag. № CA 2292020, заявл. 10.12.1999, опубл. 16.06.2000, Kaufhold Publ.
7. Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В. Физика и механика полимеров: учеб. пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1983. 391 с.

References

1. Apuhtina N. P., Sotnikova E. N. Urethane elastomers. *Sinteticheskij kauchuk* [Synthetic rubber]. Edited by I. V. Garmanova. Leningrad, Chemistry Publ., 1983, pp. 444–470 (In Russian).

2. Mejer D. A. Vulcanization of urethane elastomers. *Vulkanizacija jelastomerov* [Vulcanization of elastomers]. Edited by G. Alliger, I. Setaun. Moscow, Chemistry Publ., 1967, pp. 355–393 (In Russian).

3. Lipatov Yu. S., Kercha Yu. Yu., Sergeeva A. M. *Struktura i svojstva poliuretanov* [The structure and properties of polyurethanes]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1970. 279 p.

4. Kravtsov E. I., Shumanov L. A. Influence of the chemical structure and molecular weight of elastic blocks on the strength and fatigue properties of carbamid-urethane elastomers. *Mezhdunarodnaja konferencija po kauchuku i rezine* [International conference on rubber]. Moscow, 1994, vol. 3, pp. 67–74 (In Russian).

5. Novakov I. A., Nistratov A. V., Medvedev V. P., Pyl'nov D. V., Agaeva V. B., Lamareva P. N., Gugina S. U. Features of the influence of the curing agent and the molecular weight of oligobutadiendiols brand Krasol LBH on the structure, physic-mechanical and dynamic properties of polyurethane elastomers. *Kauchuk i rezina* [Rubber], 2010, no. 5, pp. 5–9 (In Russian).

6. Heidingsfeld Herbert, Hoppe Hans-Georg, Kaufhold Wolfgang, Peerlings Henricus, Schulte Bernhard. Aliphatic thermoplastic polyurethanes, processes for their preparation and their use: Pat. CA2292020 A1,C08L75/04/ 2000.

7. Bartenev G. M., Zelenev Yu. V. *Fizika i mekhanika polimerov* [Physics and mechanics of polymers]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1983. 391 p.

Информация об авторах

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

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: pkm@belstu.by

Information about the authors

Dolinskaya Raisa Moiseyevna – PhD (Chemistry), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: raisa_dolinskaya@mail.ru

Prokopchuk Nikolai Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pkm@belstu.by

Поступила 09.04.2018