

678

P88

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

УДК 678.664 + 678.027.7

РУСЕЦКИЙ ВАЛЕРИЙ ВИКТОРОВИЧ

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ
ЛИТЬЕВОГО ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА

05.17.06 - Технология и переработка пластических масс, эластомеров
и композитов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск 1997

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете

Научные руководители:

доктор технических наук,
профессор Федюкин Д.П.

доктор технических наук,
профессор Щербина Е.И.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор Струк В.А.;

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Мануленко А.Ф.

Оппонирующая организация
металлополимерных систем им. В.А.Белого АН Беларуси

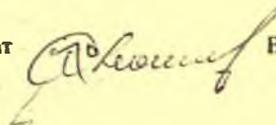
Институт механики

Защита состоится "26" июня 1997г. в 10⁰⁰ час. на заседании совета по защите диссертации Д 02.08.04 в Белорусском государственном технологическом университете, 220630, г.Минск, ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета.

Автореферат разослан "23" мая 1997г.

Ученый секретарь Совета
по защите диссертаций кандидат
технических наук

 В.Б.СНОПКОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

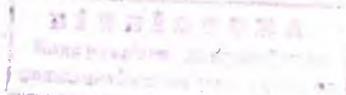
Расширение и систематическое обновление номенклатуры и ассортимента конструкционных материалов, заменяющих черные и цветные металлы, является одной из актуальных задач. В этом отношении представляют интерес полиуретановые эластомеры (ПУЭ), которые в качестве конструкционного материала широко используются в самых различных отраслях промышленности: заменяют металлы, пластмассы, резину, причем часто превосходят их по эксплуатационным свойствам.

Разработанные ранее технологии переработки литьевых ПУЭ - вакуумное, центробежное и ротационное формование - не нашли широкого применения в промышленности из-за высокой трудоемкости, низкой эффективности и сложности аппаратного оформления. Для изготовления формовых резино-технических изделий на предприятиях резиновой промышленности более эффективен процесс переработки литьевых ПУЭ на основе сложных полиэфиров (типа СКУ-7) методом прессования пластической смолы. Однако применение каучука СКУ-7 в ассортименте резино-технических изделий ограничивается низкой морозостойкостью и неудовлетворительной гидролитической стабильностью эластомера. В связи с изложенным представляет интерес для производства резино-технических изделий использовать литьевой ПУЭ, синтезированный на основе простых полиэфиров. Следует также учитывать, что Республика Беларусь располагает несколькими резино-техническими заводами, поэтому для нашей страны уретановые каучуки представляют практический интерес, так как они способны перерабатываться на обычном оборудовании, используемом для каучуков общего назначения.

В настоящей работе теоретически обоснована и разработана новая технология получения резино-технических изделий из полиуретанового каучука СКУ-ПФЛ-100 методом прессования.

Связь работы с крупными научными программами, темами

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с Республиканской и Союзной целевой комплексной научно-технической программой по проблеме 0.11.04 "Создать и освоить производство высококачественных резиновых технических изделий для новых автомобилей, сельскохозяйственной техники и других машин, обеспечивающих увеличение ресурса работоспособности изделий в 1,5-2 раза на 1986-1995 годы", а также в соответствии с планом НИР Белорусского государственного технологического университета по теме "Синтез полимерных композиционных материалов с повышенным комплексом эксплуатационных свойств" (№ гос. регистрации 01910016538).



Цели и задачи исследования

Цель настоящей работы заключалась в разработке технологического процесса, включающего:

- а) синтез полиуретанового каучука на основе простых полиэфиров с использованием удлинителей цепи аминного типа;
- б) получение формовых резино-технических изделий сложной формы и малой единичной массы методом прессования полимерной смолы.

Для достижения поставленной цели определены основные задачи исследования:

1. Изучить влияние рецептурных и технологических факторов на процесс образования пластической смолы.
2. Определить оптимальные технологические параметры переработки пластической смолы на основе полиуретановой композиции.
3. Исследовать характер изменения стехиометрического соотношения отвердителя к преполимеру на основе пластической смолы.
4. Изучить влияние минеральных наполнителей на свойства преполимера СКУ-ПФЛ-100 и эластомера на его основе.
5. Провести опытно-промышленные испытания изделий из литьевого полиуретана, полученного на основе простых полиэфиров методом прессования.

Научная новизна полученных результатов

Предложен и теоретически обоснован метод повышения жизнеспособности пластической смолы за счет соотношения блокированных и неблокированных аминогрупп при смешении полиуретанового каучука с отвердителями аминного типа.

Впервые установлено, что введение в полиуретановую композицию до определенных пределов комбинации удлинителей цепи аминного типа, у одного из которых блокированы реакционноспособные группы, позволяет повысить стабильность технологических свойств пластической смолы, сохраняя упруго-прочностные свойства ПУЭ на высоком уровне.

Модифицированы условия синтеза пластической смолы на основе СКУ-ПФЛ-100. Установлена взаимосвязь между составом полимерной композиции, технологическими параметрами синтеза и переработки полимерной смолы и свойствами полиуретанового эластомера. Предложенная композиция для получения полиуретанового эластомера защищена авторским свидетельством на изобретение № 1288190.

Практическая значимость полученных результатов

Определены оптимальные соотношения компонентов в полиуретановой композиции состава: СКУ-ПФЛ-100, 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан, 50%-ная дисперсия комплекса 4,4'-диамино-

дифенилметана с хлоридом натрия в диоктилфталате, позволяющие получить реакционную пластическую массу с хорошими технологическими свойствами. Выявленные соотношения внесены в технологический регламент ТР-513006117-87 "Производство формовых деталей из полиуретановой композиции на основе простых полиэфиров" и разработаны технические условия ТУ РБ 14768288-001-94 "Детали формовые из полиуретановой композиции на основе простых полиэфиров".

Для проведения экспресс-контроля свойств пластической массы разработана методика "Определение твердости полутвержденной полиуретановой композиции с помощью микротвердомера". Методика зарегистрирована в качестве стандартного анализа под шифром М № 38405611-85.

Разработанные композиционные материалы прошли опытно-промышленную проверку на предприятиях авто-тракторного, дорожного, сельскохозяйственного машиностроения и других отраслей промышленности.

Экономическая значимость полученных результатов

Разработанная технология получения формовых РТИ из литьевого полиуретанового эластомера СКУ-ПФЛ-100 внедрена на АО "Беларусьрезинотехника" с объемом реализации пять тонн изделий в 1996 году. Полиуретановые резино-технические детали имеют ресурс работы в шесть раз выше по сравнению с серийными, изготовленными на основе резины, что обеспечивает конкурентоспособность этих изделий по сравнению с лучшими зарубежными образцами.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту

1. Концепция создания резино-технических изделий различного назначения из литьевого полиуретана, синтезированного на основе простых полиэфиров методом прессования.

2. Закономерности влияния стехиометрического соотношения исходных компонентов в полиуретановых композициях, синтезированных на основе простых полиэфиров и отвердителей аминного типа на свойства пластической смолы.

3. Технология получения формовых резино-технических изделий сложной формы и малой единичной массы на основе полиуретанового каучука СКУ-ПФЛ-100.

4. Регулирование реологических и физико-механических свойств литьевых полиуретанов, при использовании модифицирующих добавок.

Личный вклад соискателя

Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, проведении экспериментов. Он лично осуществлял

планирование эксперимента, реализацию его в лабораторных условиях, проводил анализ экспериментальных результатов, подготовку публикаций, принимал участие в разработке новых технологических режимов. Все опытно-промышленные испытания и промышленное внедрение разработанной технологии проходили при его непосредственном присутствии и деятельном участии.

Апробация результатов диссертации

Основные результаты научных исследований доложены на трех научно-технических конференциях "Химические активные смеси" (г.Пермь, 1986г), "Опыт применения резинотканевых и полиуретановых уплотнителей в машиностроении" (г.Свердловск, 1986г), "Проблемы развития автомобилестроения в России" (г.Тольятти, 1996г), на Международной конференции "Каучук и резина" (г.Москва, 1994г), на Республиканской научно-технической конференции "Новые материалы и технологии" (г.Минск, 1996г), на трех научно-технических конференциях Белорусского государственного технологического университета (г.Минск, 1994-1996гг).

Опубликованность результатов

По материалам диссертации опубликовано 7 статей, 4 тезисов докладов и получено 3 авторских свидетельства СССР.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных выводов, изложена на 144 страницах машинописного текста, содержит 15 иллюстраций, 20 таблиц, приложения. В приложении приводятся акт о внедрении разработанной технологии и акты опытно-промышленных испытаний резино-технических изделий. Библиография включает 138 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

В первой главе диссертации обсуждается современное состояние проблемы синтеза и изучения структуры полиуретановых эластомеров, а также пути регулирования их физико-механических свойств. В свете современных представлений о структуре этих полимеров их можно рассматривать как блоксополимеры, построенные из гибкого сегмента и жесткого блока. В связи с этим значительное внимание должно уделяться влиянию природы гибких и жестких блоков на свойства уретановых эластомеров. Технологическое поведение полиуретановых эластомеров на основных стадиях переработки необходимо увязывать с учетом их реологических свойств. Анализ литературных данных показал, что рецептурно-технологические вопросы переработки литьевого полиуретанового эластомера методом прессования не получили должного

развития и поэтому продолжение и накопление работ в этой области весьма актуально.

Во второй главе описаны методы экспериментальных исследований, приведены необходимые данные об использованных материалах. Объектом исследования является пластическая смола, получаемая из полиуретановой композиции на основе изоцианатного преполимера, политетраметилэтиленгликоля, с молекулярной массой около 1000 ед. В качестве отверждающего агента использовали ароматический диамин-3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан и 50%-ную дисперсию комплекса вышеуказанного ароматического диамина с NaCl в диоктилфталате.

Эксперимент проводили по плану второго порядка - плану Хартли, позволяющему оценить влияние переменных факторов в комплексе и каждого в отдельности, рассчитать погрешность и оценить воспроизводимость эксперимента. Полиуретановую композицию синтезировали 2-х стадийным способом в течение 60 минут при температуре 50-70°C и непрерывном перемешивании. В качестве переменных были выбраны следующие параметры: 1) температура синтеза литьевого ПУЭ (T_c); 2) стехиометрическое соотношение функциональных групп отвердителя и преполимера (NH_2 / NCO); 3) температура хранения, при которой происходит удлинение цепи преполимера и образование пластической смолы (T_p); 4) температура прессования (T_n); 5) твердость пластической смолы (P).

Для изучения микроструктуры полиуретановой композиции использовали дифференциально-термический и термомеханический методы анализа. Состав и строение полиуретанового эластомера характеризовали концентрацией химических узлов сетки, содержанием сшитых макромолекул, которое оценивали по величине золь-гель фракции.

Определение твердости проводили по разработанной нами методике. Относительная ошибка определения твердости не превышала $\pm 1,6\%$.

Формуемость пластической смолы определяли по глубине затекания пластической смолы в спиральный канал плунжерной прессформы при постоянных значениях давления и температуры прессования, площади сечения литника и массы пластической смолы.

Физико-механические показатели полиуретановых эластомеров определяли по соответствующим методикам ГОСТ. Результаты экспериментов обрабатывали методами математической статистики с использованием ЭВМ в соответствии с требованиями ГОСТ 11.004-74.

Третья глава посвящена обсуждению результатов эксперимента.

Для качественной характеристики межмолекулярных взаимодействий в сшитых уретановых эластомерах нами был использован метод термомеханического анализа (ТМА), который позволяет не только

наблюдать в полимерах температурные переходы и обнаруживать образование и распад пространственных структур, но и оценивать уровень межмолекулярных взаимодействий. С этой целью в работе варьировался состав отвердителя (диамет или смесь диамета с Кейгуром 21) и количество отвердителя по отношению к преполимеру.

Сопоставление химического строения диамета и Кейгура 21 указывает на большую потенциальную способность диамета к образованию межмолекулярных водородных связей в уретановых эластомерах. Анализ физико-химических характеристик эластомеров (температур термоокислительной деструкции, плавления, размягчения, деструктивного течения, энергии активации термоокислительной деструкции), полученных методами дериватографического и термомеханического анализов, подтверждает это предположение.

Предложенный методический подход качественной оценки межмолекулярных взаимодействий и изменение структуры сегментированного уретанового эластомера в различных условиях может быть использован при формировании оптимальной структуры полиуретана, а также для описания и прогнозирования его свойств.

Возможность переработки жидкой полиуретановой композиции через стадию пластической смолы определяется температурой композиции на стадии синтеза (T_k), температурой хранения (T_x) и временем сохранения пластической смолы способности к переработке, а также стехиометрическим соотношением реакционноспособных групп преполимера и удлинителя цепи.

Температуру композиции на стадии синтеза (T_k) варьировали от 50 до 70°C, (T_x) - от 30 до 60°C. Температурные пределы хранения композиции, в которых происходит образование пластической смолы, выбраны с целью исключения или максимального замедления химических реакций, приводящих к образованию поперечных связей. В композиции соотношение групп NH_2 / NCO изменяли от 0,75 до 1,05. Качество полиуретановой смолы оценивали по твердости (P) и содержанию гелевой фракции (G). На основании проведенных исследований (рис. 4) определены оптимальные параметры приготовления композиций различных рецептур и хранения пластической смолы на основе преполимера СКУ-ПФЛ-100.

Установлено, что рецептуры композиций, в которых соотношение функциональных групп удлинителя цепи и преполимера равны 0,75-0,90, обеспечивают возможность переработки пластических масс в течение 6-7 часов при условии, что температура синтеза состав-ляет 60-70°C, а температура хранения не превышает 30°C. В этих условиях содержание гелевой фракции, установившееся в начале хранения пластической смолы практически не меняется, а технологичность смолы определяется низким содержанием доменных структур со связями физической природы.

Для сохранения техно-логичности смолы из компо-зиции с большим содержанием удлинителя цепи ($NH_2 / NCO - 1,05$) в том же проме-жутке времени температура синтеза должна быть сниже-на до $50^\circ C$.

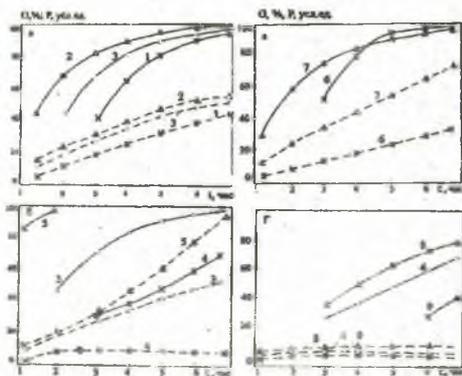


Рис 1. Зависимость твердости P (—) и содержания геля G (---) пластической смолы из полиуретановой композиции на основе СКУ-ПФЛ-100 от продолжительности отвержде-ния при различных условиях. а) $NH_2/NCO = 0,90$; $T_x = 45^\circ C$. 1 — $T_k = 50^\circ C$; 2 — $T_k = 70^\circ C$; 3 — $T_k = 60^\circ C$; б) $NH_2/NCO = 0,90$; $T_k = 60^\circ C$; 4 — $T_x = 30^\circ C$; 5 — $T_x = 60^\circ C$; в) $T_k = 60^\circ C$; $T_x = 45^\circ C$; 6 — $NH_2/NCO = 0,75$; 7 — $NH_2/NCO = 1,05$; г) $T_x = 30^\circ C$; 8 — $NH_2/NCO = 1,05$; $T_k = 50^\circ C$; 9 — $NH_2/NCO = 0,75$; $T_k = 70^\circ C$

логических параметров приготовления и переработки смолы. Достижение данной цели требует разработки новых подходов к созданию рецептур полиуретановых композиций на основе СКУ-ПФЛ-100, одним из которых может быть блокирование функциональных групп.

Оценку влияния технологических параметров синтеза преполимера на строение и свойства каучуков изучали путем варьирования следующих факторов:

- 1) стехиометрическое соотношение компонентов (NH_2 / NCO);
- 2) температура отверждения в форме в течение 1ч ($T_{отв}$);
- 3) продолжительность дополнительного термостатирования при $120^\circ C$

($\nu \tau$ термст).

В соответствии с планом эксперимента в оптимальном режиме подготовлены образцы и изучены структура и физико-механические характеристики ПУЭ. Установлена необходимость дополнительного термостатирования при температуре $100-120^\circ C$ в течение 2 часов, что приводит к увеличению химических сшивок и образованию более регулярной структуры эластомера, т.е. к повышению прочностных свойств (табл. 1).

Однако повышение стабильности технологических свойств пластической смолы полиуретановой композиции до требований технологического процесса массового производства (не менее 8 часов) не может быть достигнуто только за счет варьирования техно-

Изменение свойств ПУЭ в зависимости от режима термостатирования

Таблица 1

Свойства ПУЭ	Режим термостатирования, T, °C/т, час				
	без термостатирования	100/2	100/4	120/2	120/4
Условный предел прочности при растяжении, МПа	43,5	52,0	54,4	53,0	54,9
Сопротивление раздиру, Н/мм	86	87	86	99	95
Условно-равновесный модуль, МПа	16,1	16,1	18,7	17,9	17,8
Концентрация химических узлов сетки, моль/м ³	516	553	605	541	585
Равновесное набухание в диоксане, %	101	97,4	85,3	93,5	86,9

Для оценки строения конечного полиуретана использовали два параметра: степень химического сшивания (v_x) и физического сшивания (v_{ϕ}).

Установлено (табл. 2), что проведение синтеза при 100-120°C при стехиометрическом соотношении компонентов от 0,65 до 0,95 (образцы 2-7) позволяет добиться высокого фазового разделения жестких и гибких блоков. Повышение стехиометрии (NH_2 / NCO) до 1,1 (образец 1) приводит к снижению степени физического и химического сшивания, что, вероятно, обусловлено обрывом растущей цепи полимера при избытке NH_2 - групп. Увеличение температуры отверждения до 140°C способствует образованию химически сшитых полимеров при соотношении $NH_2 / NCO = 0,65$ (образец 9). Дальнейшее повышение температуры вызывает разрушение биуретовых и аллофановых связей и быстрое образование сетчатого полимера. Возникающие пространственные затруднения ограничивают образование доменов жестких блоков.

Влияние фазового разделения жестких и гибких блоков на свойства полиуретанов наглядно представлено кривыми 5 и 8 (рис. 2). Снижение содержания доменов жестких блоков вызывает уменьшение напряжений на начальных стадиях растяжения образца, обеспечивая их быстрый рост при удлинении, близком к критическому.

Фазовое разделение жестких и гибких блоков с образованием доменной структуры заметно влияет на твердость, эластичность и сопротивление раздиру. Домен жестких блоков, являясь физическим узлом, выполняет функцию упрочняющего элемента. Чем больше таких элементов,

Таблица 2

Влияние условий синтеза на строение и свойства СКУ-ГФД-100

Показатели	Образцы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Температура отверждения, T _{отв} , °C	100	100	100	100	120	120	120	140	140	160
Соотношение компонентов (NH_2 / NCO)	1,1	0,95	0,8	0,65	0,95	0,80	0,65	0,8	0,65	0,65
Длительность термостатирования, t _{тер} , час	0	2	4	6	0	2	4	0	2	0
Степень сшивания, моль/см ³ химическая, $v_x \cdot 10^{-4}$	2,14	3,33	3,73	2,73	5,09	5,08	5,07	5,13	5,92	0,66
Физическая, $v_{\phi} \cdot 10^{-4}$	7,45	28,92	26,92	25,52	27,29	26,90	25,18	6,85	9,57	8,67
Общая, $v_{\phi+x} \cdot 10^{-4}$	19,59	32,25	30,65	28,25	32,38	31,98	30,25	11,98	15,59	9,33
Твердость по Шор А, усл. ед.	91	93	93	91	93	91	90	77	76	80
Степень релаксации осевого сжатия, R, %	59	54	40	37	41	35	31	24	19	9
Остаточная деформация сжатия на 20% (72°C, 24ч), D, %	75	50	40	30	40	38	25	17	18	15

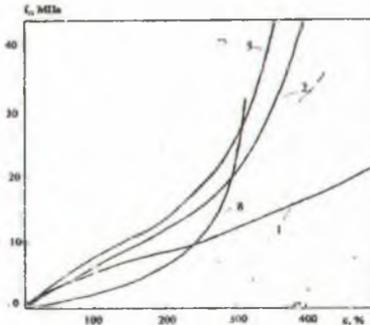


Рис.2. Влияние строения сшитого полиуретана на основе СКУ-ПФЛ-100 на зависимость напряжения от удлинения. 1, 2, 5, 8 - номера в соответствии с таблицей 2.

существенно зависят от технологических параметров синтеза и определяются содержанием биуретовых и аллофановых связей и наличием доменной структуры, образованной в процессе фазового разделения жестких и гибких блоков полимера. Химические узлы придают эластомеру повышенную стойкость к действию длительных статических напряжений, уменьшая остаточную деформацию и степень релаксации осевого сжатия. Физические узлы, обусловленные фазовым разделением блоков, повышают напряжение при растяжении, твердость, прочность и сопротивление раздиру, снижают гистерезисные потери. Таким образом, изменяя технологические параметры переработки СКУ-ПФЛ-100 можно получать полиуретаны с заданной структурой, обеспечивающей комплекс необходимых физико-механических свойств.

Применение наполнителей при получении изделий из литьевых полиуретановых эластомеров определяется необходимостью придания специфических свойств конструкционному материалу. Их введение в композиции полиуретанов на основе полиокситетраметиленгликоля позволяет снизить внутреннее напряжение и повысить стойкость эластомеров к динамическим нагрузкам. В связи с этим представляло интерес изучить влияние некоторых наименее изученных минеральных наполнителей на технологические и физико-механические свойства СКУ-ПФЛ-100. Характер изменения реологических свойств преполимера при введении таких наполнителей, как графит, тальк и дисульфид молибдена изучали на ротационном вискозиметре "Реостат-2". Графические данные (рис. 3) показывают, что введение 1-10 масс.ч. графита приводит к возрастанию динамической вязкости, а повышение температуры снижает

тем выше твердость материала и сопротивление раздиру, меньше гистерезисные потери.

Однако способность доменов жестких блоков перестраиваться под длительным действием нагрузки и высоких температур ухудшает релаксационные свойства полиуретана. Поэтому уменьшение степени фазового разделения и увеличение v_x способствует снижению остаточной деформации и степени релаксации осевого сжатия.

На основании изложенного можно сделать вывод, что строение и свойства сшитого полиуретана на основе преполимера СКУ-ПФЛ-100

вязкость смеси до вязкости чистого преполимера. Анализ кривых позволяет предположить, что флуктуационные структуры, образованные преполимером и графитом, стабильны при более высоких напряжениях сдвига. Поэтому введение графита в преполимер и дальнейшую переработку полученной смеси методом литья экономически целесообразно проводить при повышенных температурах и достаточно высоких скоростях сдвига в пределах, допустимых технологическим процессом.

Наполнитель влияет также на процесс гелеобразования. С увеличением содержания графита возрастает динамическая выпошливость на из-чб и уменьшается время образования геля с твердостью 30-55 ед. Оптимальной дозировкой является введение 5 масс.ч. на 100 масс.ч. преполимера. При таком соотношении компонентов графит проявляет свойства внутренней смазки, вследствие чего отвержденный полиуретан характеризуется высокой динамической устойчивостью и достаточно высокими прочностными показателями. Действие талька и дисульфида молибдена на реологические свойства преполимера идентично с действием графита (рис.3).

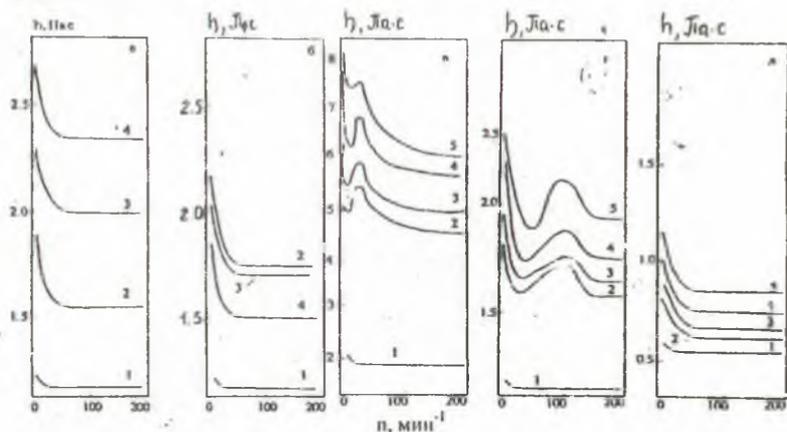


Рис.3. Зависимость вязкости образцов преполимера СКУ-ПКЛ-100 от частоты вращения ротора. Температура, °С: а, б, г — 60; в — 40; д — 80. Наполнители: а — графит; б — дисульфид молибдена; в, г, д — тальк. Содержание наполнителя, масс.ч.: 1 — 0; 2 — 3; 3 — 5; 4 — 10; 5 — 20.

Благодаря меньшему влиянию талька на структуру образующегося полимера в сравнении с графитом можно получать достаточно прочные наполненные материалы. Поэтому применение талька в качестве внутренней смазки полиуретанового эластомера предпочтительно.

Разработанный технологический процесс состоит из 3-х основных стадий: а) получение жидкой массы из преполимера и сшивающего агента в реакторе периодического действия; б) отверждение жидкого полиуретана до гелеобразного состояния; в) прессование геля и удаление облоя. Для исследования возможности переработки СКУ-ПФЛ-100 со сшивающим агентом диаметром X по приведенной схеме изучали состояние жидкого уретанового эластомера на каждой стадии. Количество сшивающего агента рассчитывали исходя из содержания NCO-групп в преполимере и соотношения NH_2 / NCO , равного 0,95 от стехиометрического. Смешение компонентов проводилось в интервале температур 52-90°C.

Полученную на первой стадии массу выдерживали продолжительное время при комнатной температуре. В этих условиях происходит главным образом удлинение цепи. В процессе реакции молекулярная масса увеличивается, что сопровождается переходом смеси из вязкотекучего состояния в пластичное. Изменение свойств контролировалось изменением мгновенного значения твердости геля.

Было установлено, что гель, достигая твердости 30 усл.ед. (по ТМ-2), приобретает пластические свойства и может перерабатываться методом прессования. Эти свойства гель сохраняет до твердости 50 усл.ед., при большей твердости он разрушается при прессовании. Как видно из рис. 4 время пребывания геля в состоянии, пригодном для переработки методом

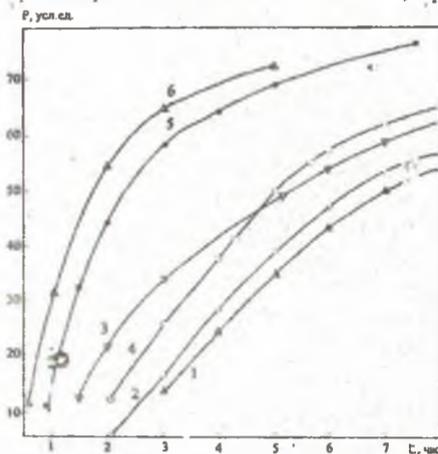


Рис.4. Зависимость твердости (по ТМ-2) геля СКУ-ПФЛ-100 от продолжительности вылежки. Температура 27+3°C (1, 2, 4-6) и 18+3°C (3). Температура смешения, °C: 1-52; 2-65; 3-80; 4-70; 5-83; 6-90.

прессования, обратно пропорционально температурам смешения и вылежки.

Результаты физико-механических испытаний отвержденного полиуретана показали, что для прессования полиуретанового геля предпочтительной является температура прессования в пределах 100-120°C.

С целью повышения жизнеспособности пластической смолы были изучены условия ее образования. Повышение жизнеспособности пластической смолы достигается тем, что литевой полиуретановый каучук последовательно смешивается с отвердителями аминного типа, в одном из

которых аминогруппы не блокированы и составляют 55,0-94,5 % от общего количества, а в другом - аминогруппы блокированы и составляют 45,0-5,5 % общих аминогрупп. Весьма важны также температурно-временные параметры синтеза.

На основе экспериментальных данных определены оптимальные параметры приготовления композиций различных рецептур и хранения пластической смолы изготовленной из преполимера СКУ-ПФЛ-100. Рецептуры композиций, в которых соотношение функциональных групп удлинителя цепи и преполимера равны 0,75 и 0,90 обеспечивают возможность переработки пластических масс в течение 6 - 7 часов при условии, что температура синтеза составляет 60-70°C, а температура хранения не превышает 30°C.

Таким образом, предложенная для прессования полиуретановая композиция в 3-4 раза превосходит по жизнеспособности пластическую смолу, полученную по существующей рецептуре.

В четвертой главе приводятся сведения о технологических и эксплуатационных свойствах резино-технических изделий, полученных методом прессования из полиуретанового эластомера, а также результаты их применения в различных отраслях промышленности. Разработанная технология позволяет значительно увеличить ассортимент резино-технических изделий на основе СКУ-ПФЛ-100 и соответственно расширить область использования данного материала. Наиболее целесообразно его применение для изготовления резино-технических изделий, работающих в условиях сильного износа, под действием высоких нагрузок, гидравлических ударов в диапазоне температур от минус 50 до плюс 80° С в маслах, растворителях. Результаты эксплуатационных испытаний показали, что замена резино-технических изделий, из резины с армирующими слоями, а также изделий из металла, кожи, полиамида и фторопласта на изделия из полиуретанового эластомера повышает рабочий ресурс и надежность узлов, в которых они применяются.

В Приложении приведена техническая документация, подтверждающая эффективность использования резино-технических деталей, полученных методом прессования из полиуретанового эластомера в авто-тракторной промышленности, машиностроении и сельскохозяйственной технике.

ВЫВОДЫ

1. Разработана технология получения резино-технических изделий из литьевых полиуретанов, полученных на основе простых полиэфиров методом прессования.

2. Установлено, что рецептуры композиций, в которых соотношение функциональных групп удлинителя цепи и преполимера равны 0,75-0,90, обеспечивают возможность переработки пластической смолы в течение 6-7 часов, 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 ($NH_2 / NCO=1,05$) в этом же промежутке времени температура синтеза должна быть снижена до 50°C.

3. Установлено, что дополнительное термостатирование пластической смолы при температуре 110-120°C в течение двух часов приводит к образованию более регулярной надмолекулярной структуры, т.е. к повышению прочностных свойств эластомера.

4. Показано, что применение удлинителя цепи с блокированными реакционноспособными группами позволяет получить пластическую смолу, обладающую длительной стабильностью технологических свойств, сохраняя упругопрочностные свойства ПУЭ на высоком уровне.

5. Определены соотношения исходных компонентов в полиуретановых композициях на основе СКУ-ПФЛ-100, 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенил-метана, 50% дисперсии в диоктилфталате комплекса 4,4'-диамино-дифенилметана с хлоридом натрия, обеспечивающие максимальный уровень прочностных свойств ПУЭ. Выявленные соотношения внесены в технологические регламенты на производство формовых РТИ методом прессования.

6. Показана эффективность применения минеральных наполнителей (графита, дисульфида молибдена, талька) при получении изделий из литьевых полиуретановых эластомеров, которые выполняют функции внутренней смазки, снижают теплообразование и увеличивают стойкость эластомера к динамическим нагрузкам.

7. Разработана методика "Определение твердости полуотвержденной полиуретановой композиции с помощью микротвердомера" для проведения экспресс-контроля свойств пластической смолы. Методика входит в отраслеой реестр физико-механических методов испытания резин (М № 38405611-86). Внедрение рекомендации по оценке качества полиуретановых эластомеров в отрасли повысило надежность контроля качества ПУЭ.

8. Изготовлены опытно-промышленные партии деталей и изделий широкого ассортимента РТИ общим объемом более одной тонны. Осуществлены опытно-промышленные испытания деталей на ряде предприятий России и Белоруссии. Организовано производство мощностью пять тонн формовых РТИ из ПУЭ. Серийно освоен выпуск широкого ассортимента РТИ для комплектации машиностроительного комплекса Белоруссии, России, Украины и стран Балтии.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Русецкий В.В., Колесников Н.М. Переработка форполимера СКУ-ПФЛ-100 методом прессования геля. //Каучук и резина. - 1985, № 11. - С. 26-28.
2. Русецкий В.В., Микульчик И.Д., Колесников Н.М. Свойства композиций на основе СКУ-ПФЛ-100, содержащих графит. //Каучук и резина. - 1986, № 7. - С. 6-8.
3. Русецкий В.В., Осипенко А.И., Колесников Н.М., Федюкин Д.Л., Юрцева Е.С. Влияние технологических параметров на процесс образования пластической смолы на основе СКУ-ПФЛ-100. // Химические активные смолы: Тез. докл. конф. - Пермь, 1986. - С. 10-11.
4. А.с. 1288190 СССР, МКИ⁴ С 08 L 75/04. Композиция для получения полиуретанового эластомера. / В.В.Русецкий, Н.М.Колесников, И.Я.Качур (СССР).- № 3800357/23-05; Заявлено 09.10.84; Оpubл. 07.02.87, Бюл. № 5. - 3с.
5. Русецкий В.В., Колесников Н.М. Влияние технологических параметров на строение и свойства каучуков на основе преполимера СКУ-ПФЛ-100 //Каучук и резина. - 1987, № 6. - С. 14-16.
6. Русецкий В.В., Колесников Н.М., Федюкин Д.Л., Юрцева Е.С. Влияние минеральных наполнителей на свойства преполимера СКУ-ПФЛ-100 и эластомера на его основе //Каучук и резина. - 1987, № 11. - С. 29-31.
7. А.с. 1338358 СССР, МКИ⁴ С 08 L 75/04. Способ переработки литьевого полиуретанового каучука в изделия. / В.В.Русецкий, Н.М.Колесников, А.И.Осипенко, Д.Л.Федюкин, Е.С.Юрцева, И.Я.Качур (СССР). - № 3914174/23-05; Заявлено 21.05.85; Оpubл. 15.05.87, Бюл. № 18. - 3с.
8. Русецкий В.В., Колесников Н.М., Юрцева Е.С., Федюкин Д.Л. Влияние технологических параметров на процесс образования пластической смолы из композиции на основе СКУ-ПФЛ-100. //Каучук и резина. - 1989, № 3. - С. 15-17.
9. Русецкий В.В., Долинская Р.М. Уплотнения из полиуретана для гидравлических устройств: Информ. листок о науч.-техн. дост.: № 92-5. - Минск: БелНИИПТИ, 1992. - 4с.
10. А.с. 1735027 СССР, МКИ³ В 29 С 35/02. Устройство для изготовления кольцевых полимерных изделий. / А.Н.Наталевич, А.Т.Скойбеда, И.А.Косырев, В.В.Русецкий, В.К.Добродородная (СССР). - № 4829993/23-05; Заявлено 29.05.90; Оpubл. 23.05.92, Бюл. № 19. - 3с.
11. Русецкий В.В., Щербина Е.И., Долинская Р.М. Технология изготовления и области применения формовых изделий из литьевого полиуретанового эластомера // Rubber'94: Тез. докл. конф.-М., 1994. - Т.3. - С. 113-117.
12. Русецкий В.В., Долинская Р.М., Щербина Е.И. Модификация свойств литьевого эластомера минеральными наполнителями. //Rubber'94: Тез. докл. конф.-М., 1994. - Т.3. - С. 118-122.

13. Русецкий В.В., Щербина Е.И. Технология изготовления и области применения формовых изделий из литьевого полиуретанового эластомера. //Сб. Химия и технология органических веществ. - Минск: БГТУ, 1994. - С. 32-36.
14. Русецкий В.В., Казак В.И., Щербина Е.И., Долинская Р.М. Технология изготовления и области применения формовых РТИ из литьевого полиуретанового эластомера СКУ-ПФЛ-100. //Проблемы развития автомобилестроения в России: Тез. докл. конф. - Тольятти, 1996. - С. 180-186.

РЭЗІЮМЭ

РУСЕЦКІ Вацерый Віктаравіч

Распрацоўка тэхналогіі атрымання і перапрацоўкі ліццявога поліурэтанавага эластэмеру.

ПОЛІУРЭТАНАВАЯ ЭЛАСТАМЕР; ПЛАСТЫЧНАЯ СМАЛА, МЕТАД ПРЭСАВАННЯ, НАПАЎНЯЛЬНІК, ТЭХНАЛАГІЧНЫЯ ПАРАМЕТРЫ, СІНТЭЗ, ФІЗІКА-МЕХАНІЧНЫЯ ПАКАЗЧЫКІ

Аб'ектам даследавання з'яўляецца пластычная смала, атрымліваемая з поліурэтанавай кампазіцыі на падставе ізацыанатнага прэпалімеру.

Мэта працы - распрацоўка тэхналагічнага працэсу, у які ўваходзіць сінтэз поліурэтанавага каучука на падставе простых эфіраў з ужываннем падаўжыцелей ланцуга амінага тыпу і атрыманне фармаваных гумава-тэхнічных вырабаў складанай формы і малой адзінкавай вагі метадам прэсавання палімернай смалы.

У працы прапанаваны і тэарэтычна абгрунтаваны метады павышэння жыццяздольнасці пластычнай смалы залік суадносін блакіраваных і неблакіраваных амінагруп пры змешванні поліурэтанавага каучука з ацвярдзіцелямі амінага тыпу. Выяўлена, што ўвядзенне ў поліурэтанавае кампазіцыю да акрэсленай мяжы падаўжыцеля ланцуга амінага тыпу, у аднаго з якіх блакіраваны рэакцыйназдольныя групы, дазваляе павысіць стабільнасць тэхналагічных уласцівасцей пластычнай смалы, захоўваючы пругка-трывалыя ўласцівасці ПУЭ на высокім узроўні. Мадыфікаваны ўмовы сінтэзу пластычнай смалы на падставе СКУ-ПФЛ-100. Выяўлена ўзаемасувязь паміж саставам палімернай кампазіцыі, тэхналагічнымі параметрамі сінтэзу і перапрацоўкі палімернай смалы на падставе СКУ-ПФЛ-100 і ўласцівасцямі поліурэтанавага эластэмеру. Устаноўлены суадносіны зыходных кампанентаў у поліурэтанавай кампазіцыі, якія дазваляюць атрымліваць рэакцыйную пластычную масу з добрымі тэхналагічнымі ўласцівасцямі.

Распрацаваныя кампазіцыйныя матэрыялы прайшлі доследна-прамысловую праверку на прадпрыемствах аўтааўтамабільнага, дарожнага, сельскагаспадарчага машынабудавання і іншых галін прамысловасці.

Распрацаваная тэхналогія атрымання фармаваных ГТВ з ліццявога поліурэтанавага эластэмеру СКУ-ПФЛ-100 укаранена на АА "Беларусьгуматэхніка".

РЕЗЮМЕ

РУСЕЦКИЙ Валерий Викторович

Разработка технологии получения и переработки
литьевого полиуретанового эластомера**ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ ЭЛАС ГОМЕР, ПЛАСТИЧЕСКАЯ СМОЛА, МЕТОД ПРЕССОВАНИЯ, НАПОЛНИТЕЛИ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ, СИНТЕЗ, ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ.**

Объектом исследования является пластическая смола, получаемая из полиуретановой композиции на основе изоцианатного преполимера.

Цель работы - разработка технологического процесса, включающего синтез полиуретанового каучука на основе простых полиэфиров с использованием удлинителей цепи аминного типа и получение формовых резинотехнических изделий сложной формы и малой единичной массы методом прессования полимерной смолы.

В работе предложен и теоретически обоснован метод повышения жизнеспособности пластической смолы за счет соотношения блокированных и неблокированных аминогрупп при смешении полиуретанового каучука с отвердителями аминного типа. Установлено, что введение в полиуретановую композицию до определенных пределов удлинителя цепи аминного типа, у одного из которых блокированы реакционно-способные группы, позволяет повысить стабильность технологических свойств пластической смолы, сохраняя упруго-прочностные свойства ПУЭ на высоком уровне. Модифицированы условия синтеза пластической смолы на основе СКУ-ПФЛ-100. Установлена взаимосвязь между составом полимерной композиции, технологическими параметрами синтеза и переработки полимерной смолы на основе СКУ-ПФЛ-100 и свойствами полиуретанового эластомера. Определены соотношения исходных компонентов в полиуретановой композиции, позволяющие получить реакционную пластическую массу с хорошими технологическими свойствами.

Работанные композиционные материалы прошли опытно-промышленную проверку на предприятиях автотракторного, дорожного, сельскохозяйственного машиностроения и других отраслей промышленности.

Разработанная технология получения формовых РТИ из литьевого полиуретанового эластомера СКУ-ПФЛ-100 внедрена на АО «Беларусьрезинотехника».

SUMMARY**RUSETSKY Valery Viktorovich****Development of polyurethane elastomer.**

POLYURETHANE, ELASTOMER, PLASTIC RESIN, MOLDING, FILLERS, TECHNOLOGICAL PARAMETERS, SYNTHESIS, PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES.

The object of study is plastic resin, got out of polyurethane composition on the basis of isocyanate prepolymer.

Object of work - development of technological process, including synthesis of polyurethane rubber on the basis of with amine type polyethers chain extenders and production of molded rubber articles of complex form and small single mass by molding of polymeric rubber.

This work offers the theoretically motivated method of increasing of pot life of plastic resin due to correlation of blocked and nonblocked amine groupes by mixing of polyurethane rubber with amine type curatives. It is stated that the introduction of amine type chain extender (one of them having blocked reactive end groups) into polyurethane composition allows to raise stability of technological characteristics of plastic resin, while elastic and strength properties of polyurethane elastomers are maintained on a high level. Synthesis conditions of plastic resin on the basis of СКУ-ПФЛ-100 were modified. There was made correlation between formulation of polymeric composition, technological parameters of synthesis and processing of polymeric resin on the basis of СКУ-ПФЛ-100 and characteristics of polyurethane elastomer. There was determined proportion of basic components in polyurethane composition, allowing to obtain reactive plastic mass with good technological characteristics.

The developed composite materials were tested at the enterprises of automotive-tractor, road, agricultural machinery and other branches of industry.

Production of molded rubber articles out of polyurethane elastomer СКУ-ПФЛ-100 is developed at JSC "Belarusrezinotecnica".



Русский Валерий Викторович

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ
ЛИТЬЕВОГО ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА**

Подписано в печать 22.05.97. Формат 60x84 1/16. Печать офсетная
Усл.печ. л.1,3. Усл.кр. - отг. 1,3. Уч. - изд. л. 1,1.
Тираж 80 экз. Заказ 219

Белорусский государственный технологический университет
220630, г.Минск, Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринтере Белорусского государственного
технологического университета.
220630, г.Минск. Свердлова, 13а.