

УДК 622.4.076; 620.197.6

Л. Голушкова¹, І. Галань², М. Непріла³, О. Гулай⁴

¹ВАТ "Український НДІ поліграфічної промисловості ім. Т.Г. Шевченка",

²Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України,

³Луцький Національний університет

ВПЛИВ ПОЛІЕСТЕРНИХ ТА ІЗОЦІАНАТНИХ СКЛАДОВИХ НА НАРОСТАННЯ ВІДНОСНОЇ В'ЯЗКОСТІ ПОЛІУРЕТАНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ У ПРОЦЕСІ ЇХ ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Вимірюванням амплітуди коливань низькочастотного вібраційного зонда досліджено процеси полімеризації в'язкотекучих поліуретанових композицій. Встановлено порівняльну реакційну здатність поліестерів та ізоціанатів різної природи і структури. Зроблено висновки щодо оптимізації технологічних процесів приготування, переробки і тверднення литтєвих поліуретанових композицій.

Структура полієфірів (поліестерів, поліетерів і полідієндіолів) та ізоціанатних складових суттєво впливає на комплекс фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей литтєвих поліуретанових еластомерів [1]. Вказані характеристики суттєво визначають можливості застосування вказаних полімерів як захисних покриттів трубопроводів у нафтогазовому комплексі [2], компаундів у радіоелектроніці та приладобудуванні [3], оболонок друкарських валиків у поліграфії [4] тощо.

Велике значення для реалізації технологічних процесів приготування та нанесення високов'язких композицій на металеві поверхні та заливання електроізоляційних компаундів мають технологічні параметри основних стадій процесів уретаноутворення. До них, насамперед, належать тривалість збереження життєздатності реакційної маси (збереження литтєвих властивостей до наростання в'язкості, час формування гель-фракції) та час тверднення структурованих композицій [4].

Метою даної роботи є дослідження часових змін в'язкості поліуретанових композицій у процесі їх міграційної полімеризації і визначення впливу реакційної здатності поліестерних та ізоціанатних компонентів на швидкості формування гель-фракції і тверднення поліуретанових еластомерів.

Методична частина

Використовували в'язкотекучі при температурі 20 ± 2 °С поліуретанові системи на основі полідієтиленглікольадипінатів промислового виробництва та їх сумішей:

- лінійних полієтиленглікольадипінатів (ПДА-800 і ПЕ-2200), а
- також - полієтиленглікольадипінату (ЕДА-50);
- розгалужених гліцерином (ПЕГ-3) і пентаеритритом (П-2200) полідієтиленглікольадипінатів.

Як рідкі ізоціанатні компоненти застосовували:

- 2,4-толуїлендіізоціанат (102-Т);
- суміш 65/35 процентів 2,4- і 2,6- толуїлендіізоціанатів (Т-65-35);
- термооброблений 4,4'-дифенілметандіізоціанат (МДІ-Т);
- поліізоціанат (ПІЦ).

Детальніше характеристики вихідних поліестерів та ізоціанатів, їх реакційних сумішей і властивості поліуретанових еластомерів на їх основі описано в публікаціях [1,4].

Часові залежності наростання відносної в'язкості поліуретанових композицій у процесі полімеризації встановлювали, фіксуючи самописцем інтенсивність низькочастотних вібраційних коливань датчика зонда приладу контролю в'язкості ПКВ-2 (див. рис. 1). У процесі експерименту отримано криві непрямої характеристики в'язкісних параметрів поліуретанових композицій. Тобто досліджено їх "відносну в'язкість". Зазначимо, що характер зафіксованих нами графічних залежностей

відносної в'язкості, в основному, відповідав результатам дослідження М.І.Карякіною кінетичних кривих зміни в'язкості та життєздатності поліефірного лаку [6]. Детальніше методику вимірювань і основні характеристики приладу ПКВ-2 описано у публікаціях [4,5].

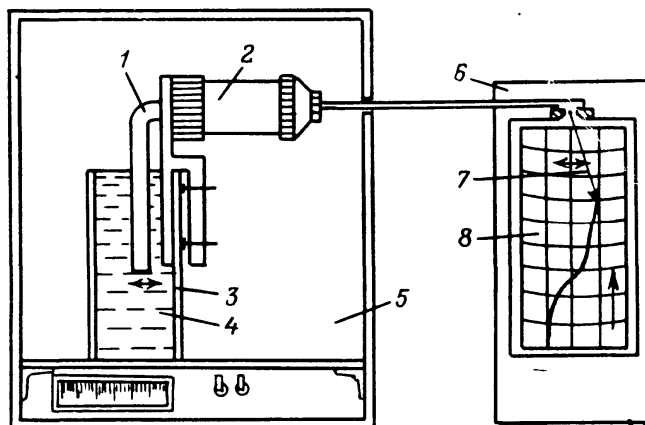


Рисунок 1 - Схема приладу контролю зміни відносної в'язкості литтєвих поліуретанових композицій у процесі їх полімеризації: 1 – віброронд; 2 – генератор вібрації; 3 – місткість для композиції; 4 – високов'язка композиція; 5 – термостат; 6, 7, 8 – вузли реєструвального пристрою.

Експериментальна частина. Експериментальні графічні залежності зміни відносної в'язкості композицій на основі розгалуженого поліестера П-2200 (мол. маса 2200 од.) і суміші діізоціанатів Т-65-35 у технологічному діапазоні концентрацій, який використовували для отримання покриттів і виробів, наведено на рис. 2,а. Аналізуючи залежності, можна зробити висновок, що основна ділянка кривої (до перегину), яка відповідає формуванню гель-фракції (“ниткоутворення”), зі зростанням концентрації Т-65-35 характеризується підвищенням значень відносної в'язкості. Для усіх, без винятку, композицій на другій ділянці (1,0...3,0 год.) суттєво зменшуються швидкості зростання вказаного параметру. Хоча, загалом, виявлено тенденцію до незначного збільшення відносної в'язкості з ростом концентрації Т-65-35.

Контроль стану полімеризації поліуретанових композицій при стабілізації значень їх відносної в'язкості на кінцевих відтинках кривих (після перегину, що відповідав точці утворення гель-фракції (рис. 2,а), зафіксував їх перетворення в поліуретанові еластомери. Структуроутворення усіх, без винятку, поліуретанових композицій на цій стадії полімеризації підтвердив перехід відібраних нами контрольних проб в аналогічні проміжки часу з в'язкотекучого стану у пружно-еластичний з досягненням твердості у межах 25...30 ° за Шором А.

Встановлено, що після досягнення часу 1,0 год. процес зміни відносної в'язкості поліуретанових композицій суттєво сповільнювався. Внаслідок максимальних змін абсолютних значень зростання відносної в'язкості композицій до досягнення гелі-точка (до перегину кривих в інтервалі 10 – 70 відн. %) порівняльну реакційну здатність поліестерних та ізоціанатних складових у реакціях уретаноутворення оцінювали, в основному, за цим параметром. Як слідує з рис. 2,а, зростання мольного співвідношення поліестер П-2200:діізоціанат Т-65-35 з 1,0:1,0 до 1,0:1,5 підвищує швидкість реакції уретаноутворення.

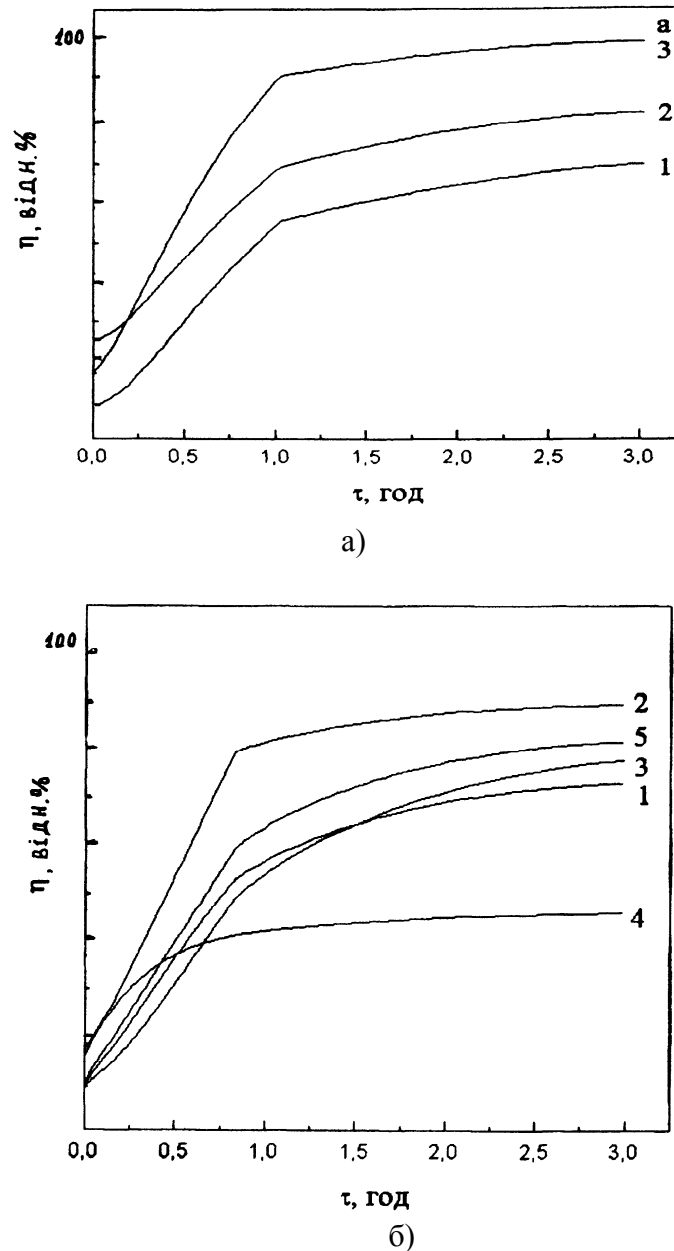


Рисунок 2 - Криві зміни в'язкості поліуретанових композицій на основі поліестера П-2200 з мольним співвідношенням поліестер – Т-65-35 (а): 1-1,0; 2 –1,3; 3 – 1,5 - і різними ізоціанатами (б): 1 – Т-65-35; 2 – ПЦ; 3 – 102-Т; 4 – МДІ-Т.

Наведені на рис.2,б експериментальні графічні залежності ілюструють активність ізоціанатів різної структури в реакції з розгалуженим поліестером П-2200. На обох стадіях процесу уретаноутворення максимальною була швидкість зростання відносної в'язкості композицій, що містили МДІ-Т. До того ж, полімеризація проходила за мінімальний проміжок часу - 0...0,75 год. Експериментальні криві рис. 2, б показують, що інші ізоціанати, порівняно з МДІ-Т, мають нижчу реакційну здатність. Це узгоджується з дослідженнями С.І. Омельченко, Т.І. Кадуріної, В.А. Прокопенко [7,8], які встановили мінімальну активність 2,6-голуїлендіізоціанату - основної складової продукту Т-65-35 серед ароматичних діізоціанатів.

У подальшому досліджували залежності швидкостей полімеризації поліуретанових систем на основі розгалуженого поліестера П-2200 та ізоціанатних компонентів: ПЦ, Т-65-35 та їх сумішей. Встановлено (рис. 3), що чистий ПЦ має перевагу у швидкості структуроутворення з поліестером П-2200 порівняно з Т-65-35, а також - порівняно з сумішами ПЦ з Т-65-35. Отримані результати корелюють з

залежностями впливу різних ізоціанатів на зміну відносної в'язкості поліуретанових композицій (див. рис. 2 б). Зазначимо, що лише ізоціанатна система «ПЩ – Т-65-35», з надлишком останнього компонента (мольне співвідношення 1,0:3,0), забезпечує достатні значення зростання відносної в'язкості поліуретанової композиції під час всього експерименту.

Вплив поліестерних компонентів на полімеризацію композицій з ПЩ характеризують графічні залежності, що показані на рис. 4,а. Найактивнішим у реакції з ПЩ є лінійний низькомолекулярний поліестер ПДА-800 (мол. маса 800 од.). Його високу реакційну здатність пояснюють підвищеною концентрацією гідроксильних груп і більшою рухливістю макромолекул ПДА-800, ніж у високомолекулярного П-2200 (мол. маса 2200 од.). Мінімальною активністю при взаємодії з ПЩ характеризується лінійний поліестер ПЕ-2200 (рис.4,а). Його молекулярна маса у 2,75 рази більша від молекулярної маси ПДА-80, що свідчить про меншу концентрацію кінцевих ОН-груп.

Дещо активнішим за ПЕ-2200 є лінійний поліетилендіетилен- глікольадипінат ЕДА-50 (мол.маса 1850 од.). Розгалужені поліестери П-2200 і ПЕГ-3 (мол. маса 2200 од.) займають проміжне місце між ПДА-800 і ПЕ-2200 (див. рис. 4,а).

Важливе значення мають результати дослідження, які отримано при додаванні до малоактивного високомолекулярного лінійного поліестеру ПЕ-2200 низькомолекулярного лінійного ПДА-800 чи розгалуженого ПЕГ-3 поліестерів. В обох випадках на стадіях основної та кінцевої полімеризацій спостерігалось підвищення швидкості зростання відносної в'язкості поліуретанових композицій. Максимальною реакційною здатністю характеризується система "ПЕ-2200, ПЕГ-3, 102-Т" (рис. 4,б), в склад якої входить малов'язкий і рухливіший, ніж ПЩ, діізоціанат марки 102-Т. Підвищенню швидкості уретаноутворення також сприяє використання у системі з малоактивним лінійним поліестером ПЕ-2200 найбільш активного діізоціанату - МДІ-Т.

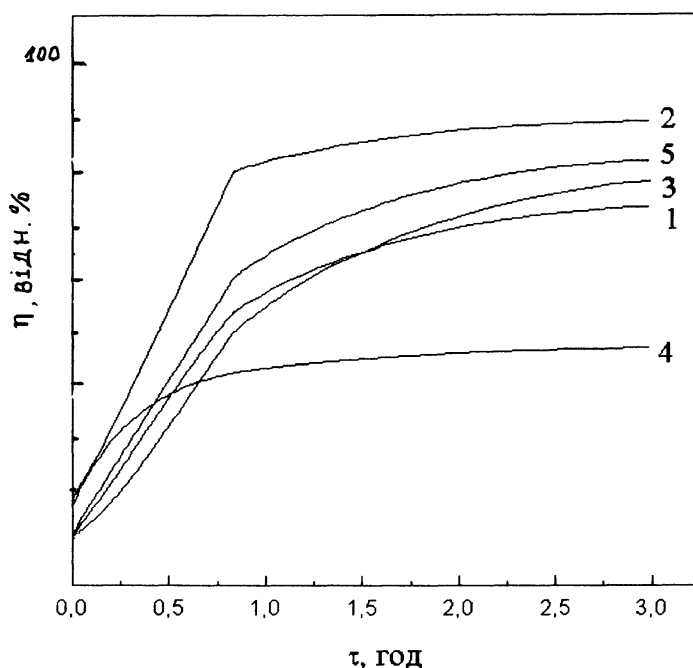
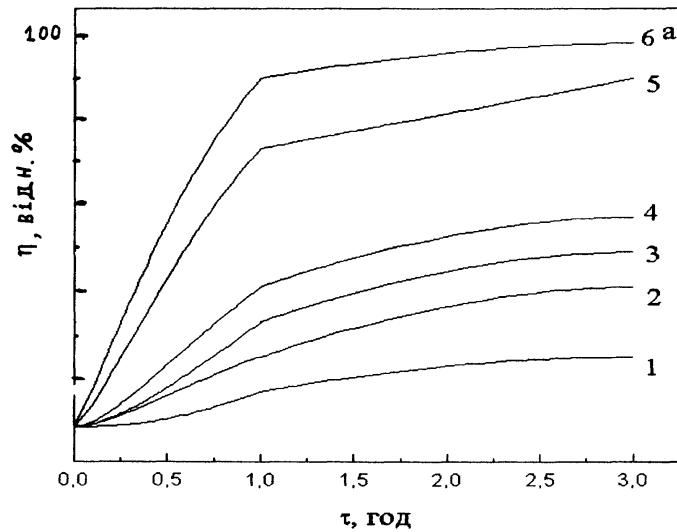
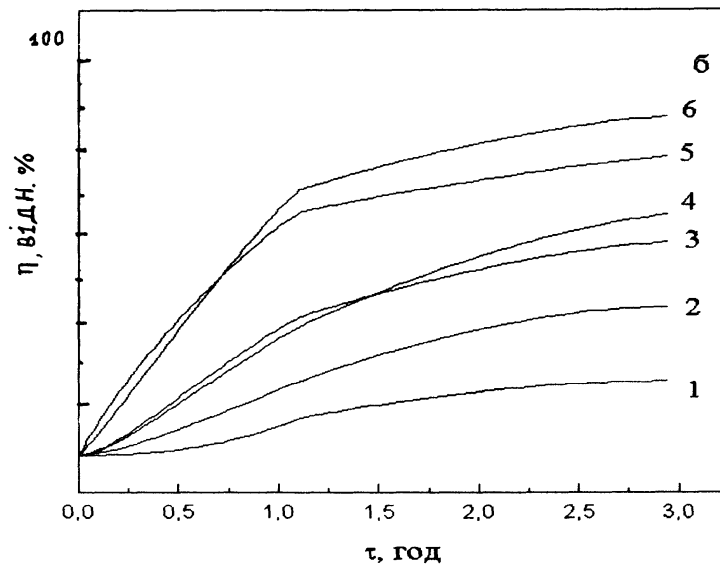


Рисунок 3 - Вплив складу системи ПЩ – Т-65-35 на зміну в'язкості в реакції з поліестером П-2200: 1 - Т-65-35; 2 – Т-65-35, ПЩ (3:1); 3 – Т-65-35, ПЩ (1:3); 4 – Т-65-35, ПЩ (1:1); 5 - ПЩ.



а)



б)

Рисунок 4 - Криві зміни в'язкості поліуретанових композицій на поліестерах та ПЦЦ (а):
 1 – ПЕ-2200; 2 – ЕДА-50; 3 – ПЕ-2200, ПДА-800 (1:1); 4 – ПЕ-2200, ПЕГ-3 (1:1); 5 – П-2200;
 6 – ПДА-800. На різних складових (б): 1 - ПЕ-2200, ПЦЦ; 2 – (ПЕ-2200 + ПДА-800), ПЦЦ; 3 – (ПЕ-2200 +
 ПЕГ-3), ПЦЦ; 4 – ПЕ-2200, МДІ-Т; 5 - ПЕ-2200 + ПДА-800), МДІ-Т; 6 – (ПЕ-2200 + ПЕГ-3), 102-Т.

Комп'ютерна обробка графічних кривих полімеризації в'язких поліуретанових композицій з рис.2-4 за розробленою програмою показує, що залежність відносної в'язкості поліуретаної маси (η) від часу (τ) для усіх композицій має параболічний характер і описується рівнянням:

$$\eta = K_1 \tau^2 + K_2 \tau + K_3,$$

де η - відносна в'язкість поліуретанової композиції;

τ - час полімеризації;

K_1 - коефіцієнт відрізка максимального зростання в'язкості (основна полімеризація) до перегину кривої;

K_2 - коефіцієнт відрізка стабілізації в'язкості (кінцева полімеризація) після перегину кривої;

K_3 - коефіцієнт, початкового відрізка на осі ординат ($\tau = 0$), з якого починається наростання в'язкості.

Розраховані за методом найменших квадратів коефіцієнти вказаної залежності подано в таблиці. Для усіх наведених у таблиці результатів досліджень спостерігали, що максимальне значення коефіцієнта K_1 відповідає відтинку кривої з найвищою швидкістю наростання відносної в'язкості. Тобто, величину значення K_1 можна вважати основним критерієм оцінки оптимальності рецептури з точки зору реакційної здатності компонентів у реакції уретанотворення.

Використання критерію K_1 у наукових дослідженнях і практичних роботах дає можливість цілеспрямовано регулювати технологічний процес переробки в'язкотекучих поліуретанових композицій. Цілеспрямованому регулюванню підлягають, зокрема, такі технологічні параметри, як життєздатність і швидкість тверднення поліуретанових композицій на основі поліестерів і ди-(полі)ізоціанатів різної природи і структури.

Таблиця 1 - Вплив реакційної здатності компонентів поліуретанових композицій на величину коефіцієнта K_1 рівняння зростання в'язкості при полімеризації

№ п/п	Основний компонент	Другий компонент у мольному співвідношенні (1,0:1,0)	Значення K_1
На основі розгалуженого поліестера П-2200 і різних ізоціанатів (рис. 2,а,б)			
1.	П-2200	Т-65-35 (1,0:1,0)	5,9
2.	П-2200	Т-65-35 (1,0:1,3)	6,2
3.	П-2200	Т-65-35 (1,0:1,5)	8,3
4.	П-2200	Т-65-35	5,9
5.	П-2200	ПЩ	5,3
6.	П-2200	102-Т	8,1
7.	П-2200	МДІ-Т	8,5
На основі поліізоціаната ПЩ (рис. 4,а)			
8.	ПЩ	ПЕ-2200	1,1
9.	ПЩ	ЕДА-50 (поліетиленглікольадипінат)	2,1
10.	ПЩ	ПЕ-2200, ПДА-800 (1,0:1,0)	3,3
11.	ПЩ	ПЕ-2200, ПЕГ-3 (1,0:1,0)	4,3
12.	ПЩ	П-2200	8,1
13.	ПЩ	ПДА-800	10,1
На основі різних поліестерів та ізоціанатів (рис. 4,б)			
14.	ПЩ	ПЕ-2200	1,1
15.	МДІ-Т	ПЕ-2200	3,4
16.	МДІ-Т	ПЕ-2200, ПДА-800 (1,0:1,0)	6,6
17.	102-Т	ПЕ-2200, ПЕГ-3 (1,0:1,0)	7,7

Експериментальними даними таблиці підтверджено збільшенням швидкості зростання відносної в'язкості поліуретанової маси для низькомолекулярного ПДА-800 при взаємодії з ПЩ (композиція № 13, $K_1=10,1$), а також його сумішей з високомолекулярним лінійним полідиетиленглікольадипінатом ПЕ-2200 (композиція № 10; $K_1 = 3,3$). Суттєвою є різниця між швидкостями структурування лінійного ПЕ-2200 при взаємодії з ПЩ (композиція № 12; $K_1 = 8,1$) і розгалуженого П-2200 (композиція № 8; $K_1 = 1,1$) поліестерів. Максимальну реакційну здатність в досліджених системах на основі поліестеру П-2200 має МДІ-Т (композиція № 7; $K_1 = 8,5$).

Висновки. Отримані залежності впливу реакційної здатності поліестерів та ізоціанатів на зростання відносної в'язкості у процесі уретанотворення доцільно розглядати як науково-практичну основу для подальшого вивчення впливу природи і

структури поліестерних поліуретанів на їх фізико-механічні та фізико-хімічні властивості, а також - технологічні параметри приготування і переробки литтєвих поліуретанових композицій на в'язкотекучих складових. Зокрема, ступінь структуроутворення поліестерів ізоціанатами у процесі формування поліуретанових еластомерів залежить від концентрації гідроксильних груп і розгалуженості поліестерів. Отримані залежності, загалом, корелюють з результатами досліджень реакційної здатності поліестерів та ізоціанатів співробітниками Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України [7-8].

У подальшому планується проведення досліджень у напрямку удосконалення рецептур миттєвих поліуретанових еластомерів.

The polymerization processes of viscous-flow polyurethane compositions was investigated by measuring the oscillation amplitude of a low-frequency vibration probe. The comparative reactivity of polyesters and isocyanates was established. Conclusions about the optimization of the technological processes of production, processing and solidification of cast polyurethane compositions here drawn.

Література

1. Середницький Я.А. Вплив структури поліефірного блока та ізоціанатних складових на властивості литтєвих поліуретанових еластомерів// Композиційні полімерні матеріали. - 2001. - Т. 23. - №2. - С.119-124.
2. Середницький Я.А. Поліуретанові матеріали як протикорозійні покриття трубопроводів// Фізико-хімічна механіка матеріалів.- 2000. - № 3.- С. 84-90.
3. Середницький Я.А., Голушкова Л.П., Галань І.К. Матеріалознавчо-технологічні та експлуатаційні аспекти працездатності поліуретанових електроізоляційних компаундів// Зб. наукових праць "Фізичні методи та засоби контролю середовищ, матеріалів і виробів". - Львів. - 2003. - Вип. 8. - С. 182-185.
4. Середницький Я., Банахевич Ю., Драгілев А. Сучасна протикорозійна ізоляція в трубопроводному транспорті (2-а частина). – Львів: ТзОВ "Сплайн", С. 2004. – 276 .
5. СССР № 324474. Прибор для контроля отверждения вязких композиций/ Д.А. Назаров, Б.П. Покровский, Л.Я. Шиманская. - 05.12.1972. – Бюлл. изобретений № 7. – С. 89.
6. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – С. 60-64.
7. Омельченко С.И., Кадурина Т.И. Модифицированные полиуретаны. - К.: Наукова думка, С. 1983.- 228.
8. Кадурина Т.И., Прокопенко В.А., Омельченко С.И. Полиуретановые покрытия с повышенной химической стойкостью и защитными свойствами // Сб."Прогрессивные лакокрасочные материалы и техника окрашивания". - М.:Химия, 1985. - С. 7-12.
9. Муратов А.А., Королев А.И. Некоторые характеристики грунтовок из полиуретана для изоляционных покрытий // Тезисы докл. Междунар. конгресса "Защита - Protection II - 1995".- Ноябрь 1995 г., Москва. – С. 23-24.

Одержано 04.09.2005 р.