

Изоцианатные ТДИ-предполимеры «Эласт» и литьевые полиуретановые эластомеры на их основе

Докладчик - Летуновский Михаил Павлович, технический директор ООО «Эласт-ПУ», г. Владимир

ООО «Эласт-ПУ» – дочернее предприятие ЗАО «Сомэкс», г. Москва

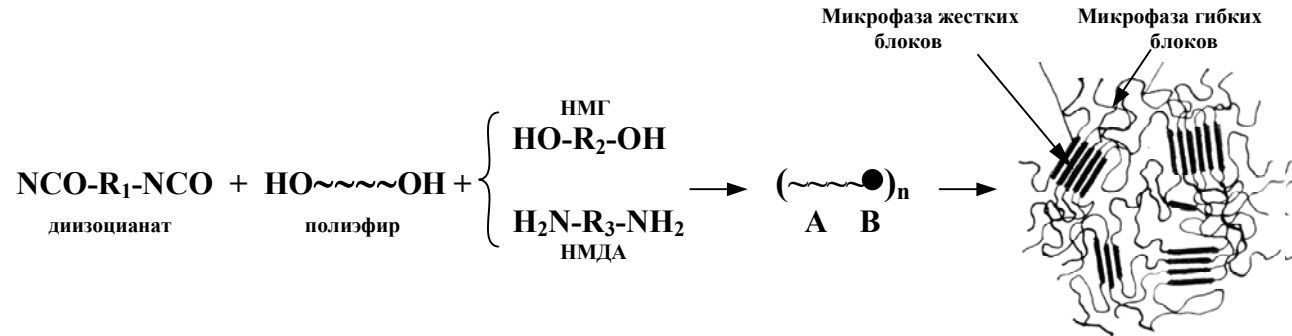
Область деятельности ООО «Эласт-ПУ» – разработка и промышленное производство сырья для получения различных материалов на основе полиуретанов:

- литьевых полиуретановых эластомеров горячего отверждения на основе ТДИ и МДИ;
- защитно-декоративных полиуретановых покрытий;
- полиуретановых эластомеров холодного отверждения;
- связующих для резиновой крошки и др.

Цель доклада - рассмотрение особенностей литьевых полиуретановых эластомеров на основе ТДИ, способов регулирования их свойств, а также марочного ассортимента изоцианатных ТДИ-предполимеров, выпускаемых ООО «Эласт-ПУ»

Получение и структура ЛПУЭ.

В основе химического процесса получения ЛПУЭ лежит реакция взаимодействия диизоцианата, полиэфира с концевыми гидроксильными группами и низкомолекулярного удлинителя цепи - гликоля (НМГ) или диамина (НМДА):



В химическом отношении ЛПУЭ представляют собой блок-сополимеры строения (AB)_n (так называемые сегментированные полиуретаны). Их макромолекулы имеют строение (~~~●)_n, где ~::~~ - гибкие полиэфирные, и ● - жесткие уретановые или уретан-мочевинные блоки.

Вследствие ограниченной взаимной растворимости гибких и жестких блоков ЛПУЭ обнаруживают способность к фазовому разделению, результатом которого является образование микрофаз гибких и жестких блоков. Именно присутствие в ЛПУЭ микрофаз гибких и жестких блоков определяет основные особенности их свойств, важнейшими из которых являются следующие:

- возможность сочетания эластичности с высокими значениями твёрдости, модуля упругости, износостойкости и прочности;
- широкий диапазон изменения свойств (твёрдости – в пределах от 20 ед. по Шору А до 70 ед. по Шору Д);
- высокие масло-, бензо- и морозостойкость;
- низкая остаточная деформация.

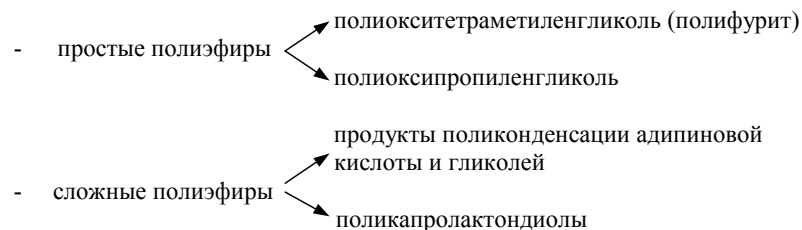
Особенности литьевых полиуретановых эластомеров на основе ТДИ и способы регулирования их свойств

Основные особенности процесса получения литьевых полиуретановых эластомеров на основе ТДИ:

- 1) как правило включает две стадии:
 - получение изоцианатного предполимера;
 - отверждение предполимера на стадии получения изделий в результате его взаимодействия с веществом, содержащим активные атомы водорода (отвердителем, сшивающим агентом);
- 2) содержание свободного диизоцианата в предполимере - на минимально возможном уровне;
- 3) в качестве отвердителя как правило используются низкорективные ароматические диамины (МОСА, Ethacure 300 и др);
- 4) размер жестких уретан-мочевинных блоков фиксирован, поэтому регулирование свойств эластомеров посредством изменения размеров жестких блоков в данном случае невозможно (в отличие от эластомеров на основе МДИ).

Способы регулирования свойств литьевых полиуретановых эластомеров на основе ТДИ:

1. Изменение химического строения полиэфира, используемого для получения ТДИ предполимера. На практике широко используют два вида полиэфиrow:



2. Изменение размера гибких полиэфирных блоков посредством изменения ММ полиэфира, используемого для получения ТДИ предполимера (обычно в пределах от 600 до 2500). Следует отметить, что при этом, естественно, изменяется и важнейший параметр ТДИ предполимеров - концентрация NCO-групп (в пределах от 9 до 2,5% (вес).
3. Изменение химического строения диамина, используемого в качестве отвердителя. Кроме широко известных МОСА (Crompton) и Ethacure 300 (Albemarle) на практике применяют также Baytec 1604 (Bayer), MCDEA (Lonza) и др.
4. Использование в качестве отвердителей смесей
 - диамин + гидроксилсодержащее соединение
 - полиэфирдиол, полиэфиртриол
 - низкомолекулярные диол, триол
5. Использование совместимых смесей ТДИ предполимеров с различной концентрацией NCO-групп.
6. Использование пластификаторов.

Основные особенности и области применения ТДИ предполимеров «Эласт»

Марка предполимера «Эласт»	Твёрдость по Шору А ЛПУЭ на основе МОСА	Особенности свойств предполимера и ЛПУЭ на его основе	Типичные области применения
----------------------------	---	---	-----------------------------

ТДИ предполимеры на основе сложных полиэфиров

A-101T	86	Высокие прочностные свойства, масло-, бензо- и износостойкость, сравнительно невысокие гидролитическая стойкость, морозостойкость и “pot life”	Манжеты, уплотнения, скребки, покрытия валов, ролики и др.
A-101TM	86	Высокие прочностные свойства, масло-, бензо- и износостойкость, сравнительно невысокие гидролитическая стойкость, морозостойкость, повышенное “pot life”	Крупногабаритные изделия
A-103T	86	Легкоплавкий предполимер, улучшенная морозостойкость и стойкость к гидролизу, высокие прочностные свойства, масло-, бензо- и износостойкость, невысокое “pot life”	Горнодобывающая, нефтяная промышленности, машиностроение и др.
A-103TM	86	Легкоплавкий предполимер, улучшенная морозостойкость и стойкость к гидролизу, высокие прочностные свойства, масло-, бензо- и износостойкость, повышенное “pot life”	Крупногабаритные изделия
A-102T	98	Высокие модуль упругости, износостойкость, прочность и сопротивление раздиру	Ролики, колёса, молотки, набойки для ремонта обуви и др.

ТДИ предполимеры на основе простых полиэфиров

A-202T	90	Высокие технологичность, , износостокость, стойкость к гидролизу, морозостойкость	Ролики, покрытия, амортизаторы, уплотнения и др.
A-203T	95	Высокие технологичность, прочностные свойства, износостойкость, стойкость к гидролизу, морозостойкость	Ролики, колёса, амортизаторы, уплотнения и др.
A-302T	80	Высокая технологичность, в том числе “pot life”, невысокий уровень свойств (прочности, износостойкости и др.) и стоимости	Изделия различного назначения, не требующие высокого уровня свойств
A-301T	95	Высокая технологичность, невысокий уровень свойств (в частности-износостойкости) и стоимости	Изделия различного назначения, не требующие высокого уровня свойств

ТДИ предполимеры на основе поликапролактондиолов

A-401T	81	Низкая вязкость предполимера, повышенное “pot life”, высокие прочностные свойства, стойкость к гидролизу, износо- и морозостойкость	Горнодобывающая промышленность, машиностроение и др.
A-402T	94	Низкая вязкость предполимера, повышенное “pot life”, высокие прочностные свойства, стойкость к гидролизу, износо- и морозостойкость	Горнодобывающая промышленность, машиностроение, ролики, колёса и др.

Характеристика ТДИ предполимеров «Эласт» на основе сложных полиэфиров

Показатель	Марка предполимера «Эласт»				
	A-101T	A-101TM	A-103T	A-103TM	A-102T

Свойства предполимеров

Содержание NCO-групп, % (вес.)	3,5	3,5	3,5	3,5	6,1
Вязкость динамическая при 80°C, Па.с	2,1	2,1	2,1	2,1	1,3

Условия переработки

Состав композиции: отвердителя (МОСА) на 100 в.ч. предполимера, в.ч. (% от стехиометрического)	9,2 (90)	9,2 (90)	9,2 (90)	9,2 (90)	15 (90)
Температура, °C:					
- предполимера	90	90	90	90	85
- отвердителя	120	120	120	120	120
- смешения	100	100	100	100	100
- формы	100	100	100	100	100
Время до потери текучести ("pot life"), мин	4	6	4	6	2
Время выдержки в форме, мин	30	30	30	30	20
Условия окончательного отверждения, час (°C)	16(100)	16(100)	16(100)	16(100)	16(100)

Свойства ЛПУЭ

Твёрдость по Шору А, ед.	86	84	86	84	98
Прочность при растяжении, МПа	54	51	53	54	55
Относительное удлинение при разрыве, %	640	680	650	660	360
Соппротивление раздиру, Н/мм	56	54	57	55	120

Характеристика ТДИ предполимеров на основе простых полиэфиров

Показатель	Марка предполимера «Эласт»			
	А-202Т	А-203Т	А-302Т	А-301Т

Свойства предполимеров

Содержание NCO-групп, % (вес.)	4,1	5,7	3,9	6,2
Вязкость динамическая при 80°C, Па.с	1,3	0,9	0,9	0,8

Условия переработки

Состав композиции: отвердителя (МОСА) на 100 в.ч. предполимера, в.ч. (% от стехиометрического)	10,6 (90)	16,5 (90)	10,1 (90)	15,2 (90)
Температура, °C:				
- предполимера	90	90	90	90
- отвердителя	120	120	120	120
- смешения	100	100	100	100
- формы	100	100	100	100
Время до потери текучести ("pot life"), мин	8	4	12	4
Время выдержки в форме, мин	40	30	60	20
Условия окончательного отверждения, час (°C)	16(100)	16(100)	16(100)	16(100)

Свойства ЛПУЭ

Твёрдость по Шору А, ед.	90	95	80	94
Прочность при растяжении, МПа	36	41	11	30
Относительное удлинение при разрыве, %	470	390	630	320
Сопротивление раздиру, Н/мм	43	95	15	90

Характеристика ТДИ предполимеров на основе поликапролактондиолов

Показатель	Марка предполимера «Эласт»	
	А-401Т	А-402Т

Свойства предполимеров

Содержание NCO-групп, % (вес.)	4,1	5,9
Вязкость динамическая при 80°C, Па.с	1,7	1,0

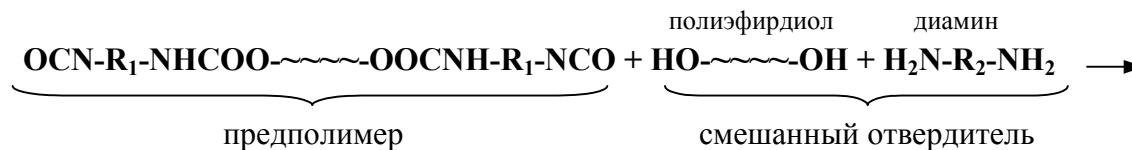
Условия переработки

Состав композиции: отвердителя (МОСА) на 100 в.ч. предполимера, в.ч. (% от стехиометрического)	10,6 (90)	10,1 (90)
Температура, °С:		
- предполимера	90	90
- отвердителя	120	120
- смешения	100	100
- формы	100	100
Время до потери текучести ("pot life"), мин	7	3,5
Время выдержки в форме, мин	40	20
Условия окончательного отверждения, час (°С)	16 (100)	16 (100)

Свойства ЛПУЭ

Твёрдость по Шору А, ед.	81	94
Прочность при растяжении, МПа	44	60
Относительное удлинение при разрыве, %	550	370
Сопротивление раздиру, Н/мм	57	130

**Использование отвердителей состава ДА + ГСС
при получении литевых полиуретановых эластомеров на основе ТДИ**



$\sim\sim\sim$ - гибкие полиэфирные блоки,

\bigcirc - жесткие уретановые блоки строения
-OOCNH-R₁-NHCOO-

\bullet - жесткие уретан-мочевинные блоки строения
-OOCNH-R₁-NHCONH-R₂-NHCONH-R₁-NHCOO-

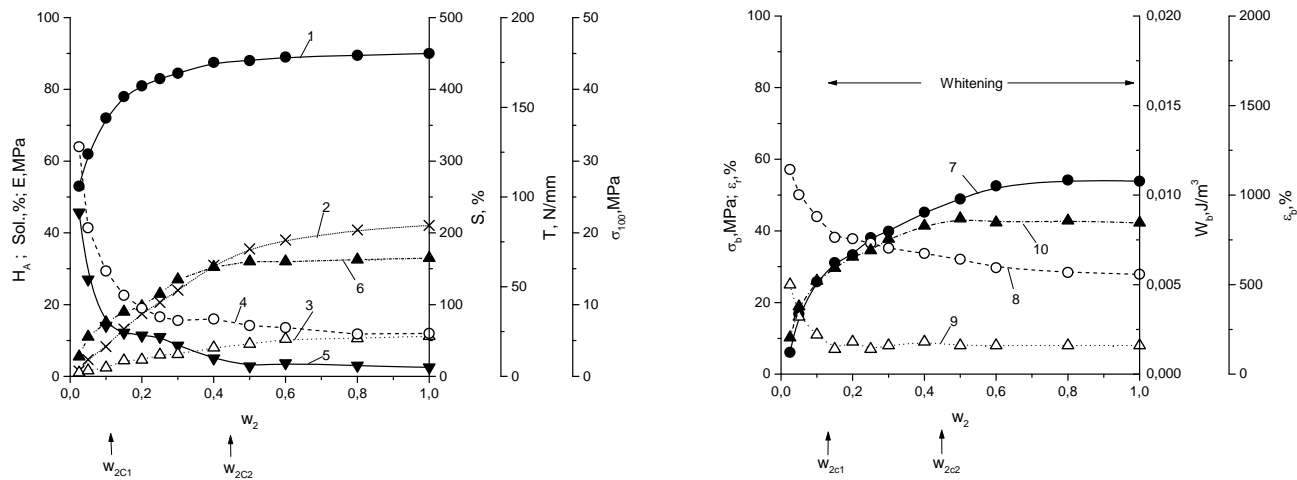


Рис.4. Зависимости твёрдости по Шору А H_A (1), модуля упругости при растяжении E (2), напряжения при 100%-ом удлинении σ_{100} (3), набухания в этилацетате S (4), содержания золь-фракции Sol (5), сопротивления раздиру T (6), прочности σ_b (7), относительного ϵ_b (8) и остаточного ϵ_r (9) удлинения при разрыве и энергии разрушения W_b (10) ЛПУЭ состава (А-103Т + сложный полиэфир + МОСА) от содержания МОСА в отвердителе W_2 (вес.).

W_{2c1} и W_{2c2} - критические концентрации, соответствующие появлению непрерывных физических сеток, образованных уретан-мочевинными блоками, способными к чрезвычайно сильным межмолекулярным взаимодействиям (W_{2c1}), и уретановыми блоками, характеризующимися слабыми межмолекулярными взаимодействиями (W_{2c2}).

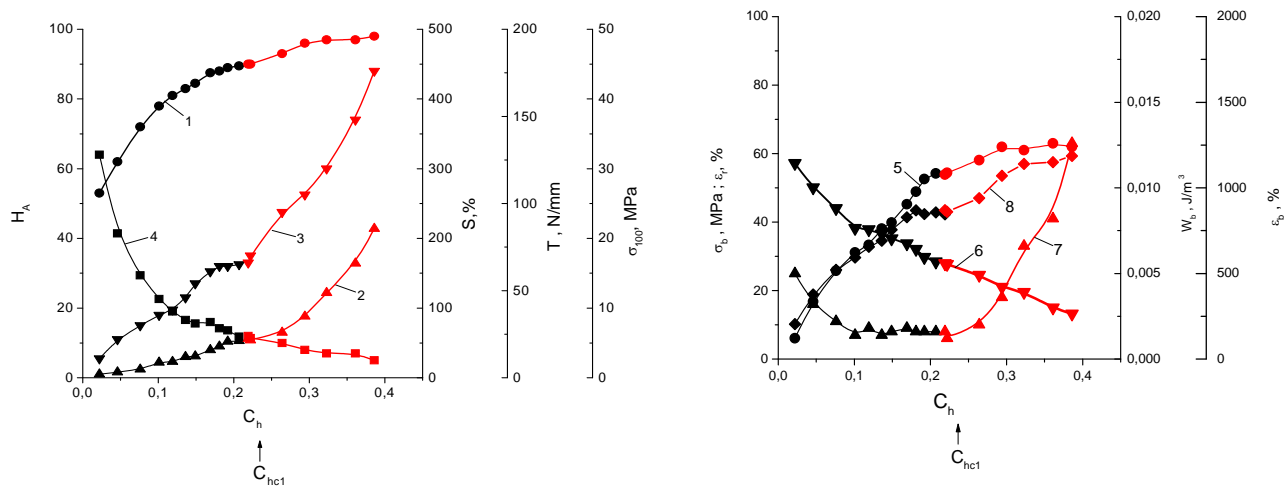


Рис. 5. Зависимости твёрдости по Шору А H_A (1), напряжения при 100%-ом удлинении σ_{100} (2), сопротивления раздиру T (3), набухания в этилацетате S (4), прочности σ_b (5), относительного ϵ_b (6) и остаточного ϵ_r (7) удлинения при разрыве и энергии разрушения W_b (8) ЛПУЭ состава (А-103Т + сложный полиэфир + МОСА) (чёрн.) и (А-103Т + А-102Т + МОСА) (красн.) от содержания жестких мочевиных блоков в ЛПУЭ C_h .

Концентрация C_{hc1} отвечает образованию непрерывной микрофазы жестких блоков.