

ПРОДУКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СЕТЧАТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Бакирова И.Н. Зенитова Л.А.

Казанский государственный технологический университет

**Россия, 420059. Казань, ул. К. Маркса 68
E-mail: zenit@kstu.ru**

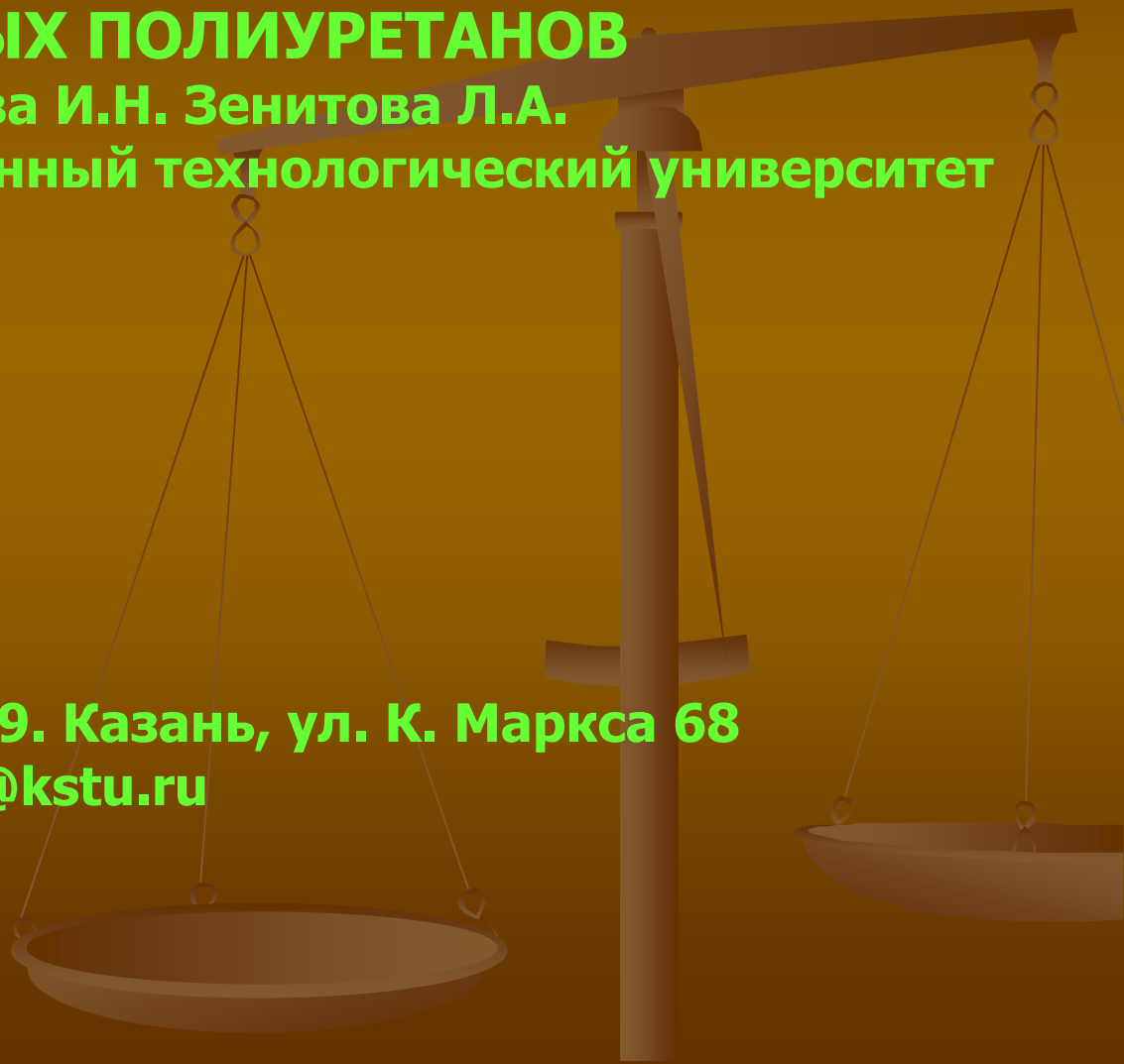
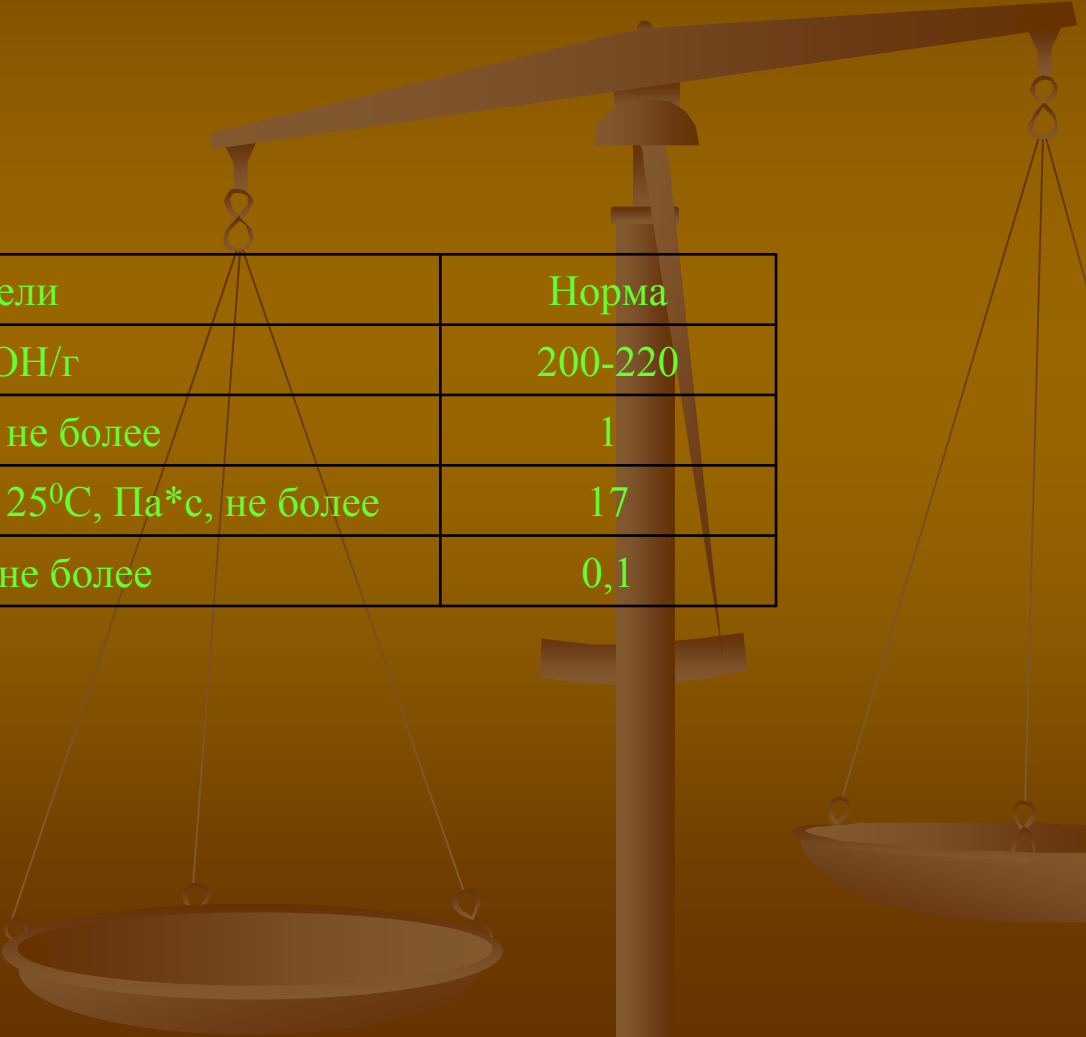


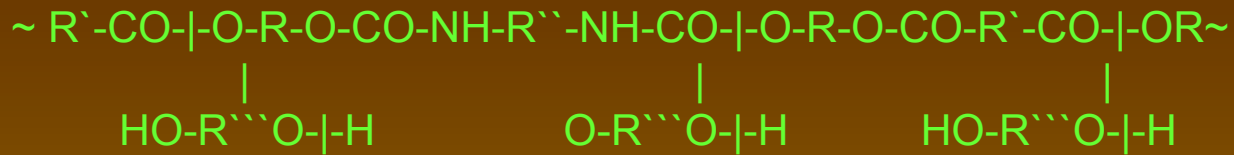
Таблица 1. Основные показатели адипинатных полиэфир-полиолов

Показатели	П-6	П6- БА	ПБА	ЭДА	ПДА м1	ПДА м2	ПВ	ПС
Функциональность	2	2	2	2	2	2	2	2
Гидроксильное число, мг КОН/г	53- 63	50- 60	53- 63	50- 63	135- 145	66- 76	76- 86	95- 105
Вязкость, Па*с: -при 25 ⁰ С	-	-	-	0,50- 1,20	0,90- 1,40	4,0- 5,0	6,0- 8,0	2,50- 5,50
-при 60 ⁰ С	0,85- 1,25	1,00- 1,50	1,00- 1,60	-	-	-	-	-
Кислотное число, мг КОН/г не более	1,3	0,9	1,0	1,0	1,2	1,2	0,5	0,5

Таблица 2. Основные показатели полиэфир ПЭФД



Показатели	Норма
Гидроксильное число, мг КОН/г	200-220
Кислотное число, мг КОН/г не более	1
Вязкость динамическая при 25 ⁰ С, Па*с, не более	17
Содержание влаги, масс.%, не более	0,1



120°C, катализатор



уретанполиол



полиол

где: R- остаток гликоля; R'-остаток адипиновой кислоты;

R''-фрагмент ТДИ; R'''- фрагмент цепи полиэфира

Рис



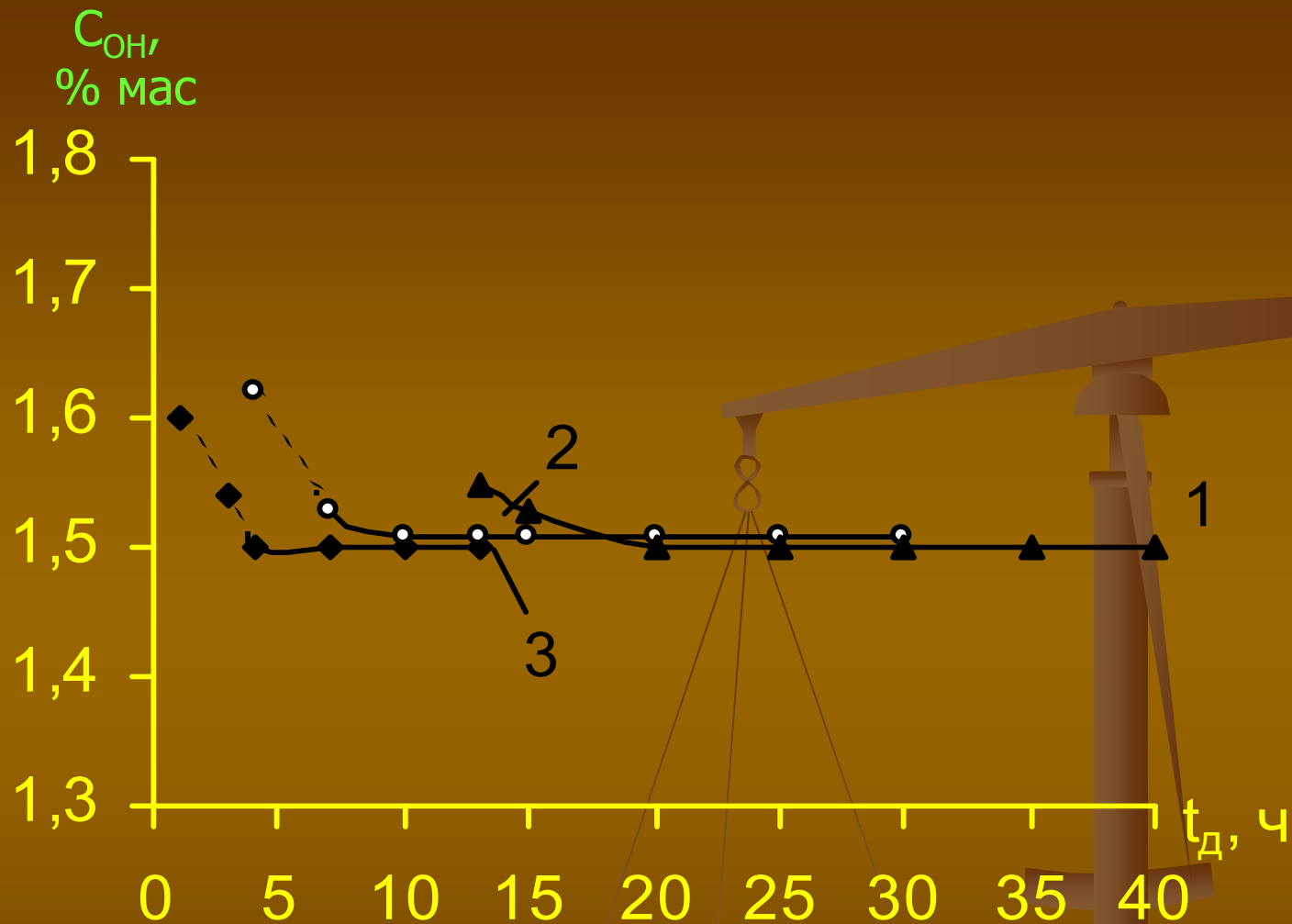


Рис. 1. Зависимость концентрации ОН-групп (C_{OH}) в продуктах алкоголиза системы (СКУ-ОМ/ПЭБА+ +ПЭБА+ОМ) от времени деструкции (t_d) при различных температурах, °С: 1 -120; 2 -150; 3 -180

$[\eta] \cdot 10^2,$
мл/г

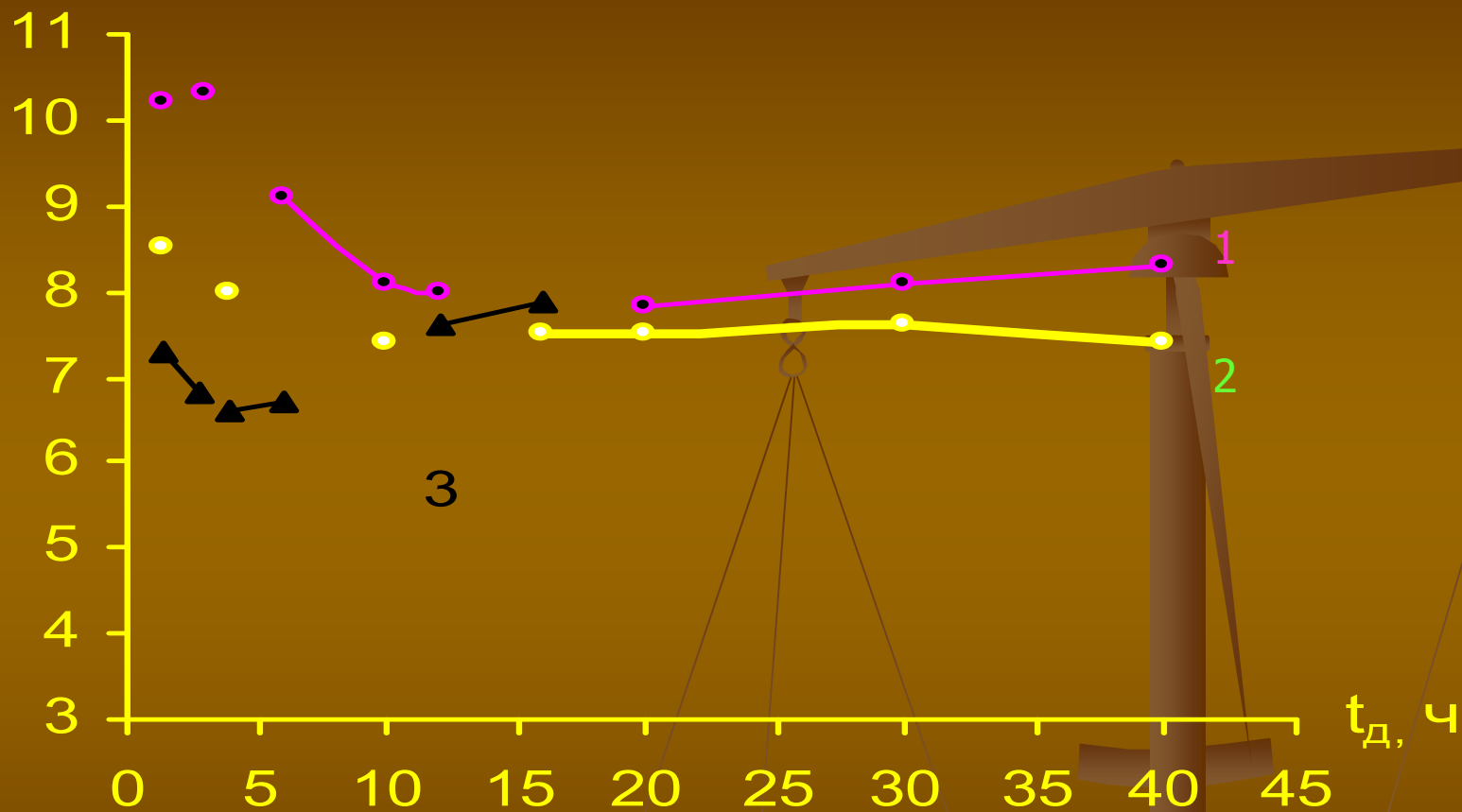


Рис.2. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ продуктов алкоголиза системы (СКУ-ОМ/ПЭБА + ПЭБА+ОМ) от времени деструкции (t_d) при различных температурах, оС: 1 - 120; 2 - 150; 3 - 180

Таблица 2. Физико-химические свойства продуктов алкоголиза СКУ-ОМ, полученных через 16 ч при 120 °С

Показатели	Продукт алкоголиза системы	
	(СКУ-ОМ/ПЭБА+ +ПЭБА+ОМ)	(СКУ-ОМ/ПЭА+ +ПЭБА+ОМ)
C_{OH} , % мас.	1,48 ÷ 1,52	1,27 ÷ 1,35
$\bar{f}_{n,C6}$	1,15 ÷ 1,16	1,20 ÷ 1,25
$[\eta]$, мл/г	0,077 ÷ 0,080	0,083 ÷ 0,087
\bar{M}_n	2500 ÷ 2550	2600 ÷ 2650
\bar{M}_w	5000 ÷ 5500	5500 ÷ 5800
\bar{M}_w / \bar{M}_n	2,1 ÷ 2,2	2,37 ÷ 2,50

Таблица 3. Влияние содержания продукта алкоголиза системы (СКУ-ОМ/ПЭБА+ПЭБА+ОМ) на свойства СКУ-ОМ/ПЭБА_{СКУ-ОМ}

Показатели	Содержание продукта алкоголиза в ПЭБА (количество отходов в продукте алкоголиза), % мас.					
	0	10 (6)	20 (12)	30 (17)	40 (23)	50 (29)
$f_{100\%}$, МПа	1,5	1,6	1,4	1,2	1,2	1,1
$f_{300\%}$, МПа	2,7	2,9	2,4	1,9	1,9	2,2
f_p , МПа	20,9	25,3	25,0	22,0	18,6	8,5
ε_p , %	600	550	630	600	500	400
θ , %	0	0	0	0	0	0
Ξ , %	62	60	52	48	48	45
N_{TM-2} , усл. ед.	52	53	52	50	50	48

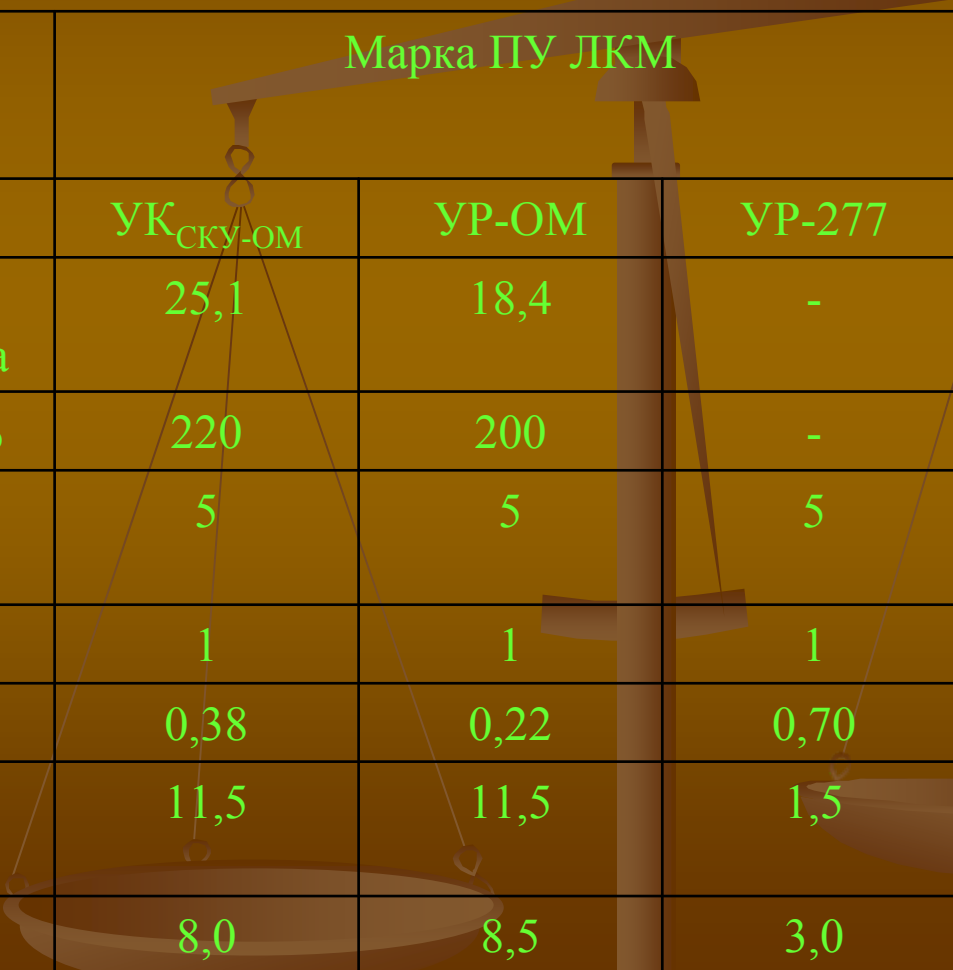


Рис. 4. Технологическая блок-схема получения УКСКУ-ОМ клеевого и лакокрасочного назначения

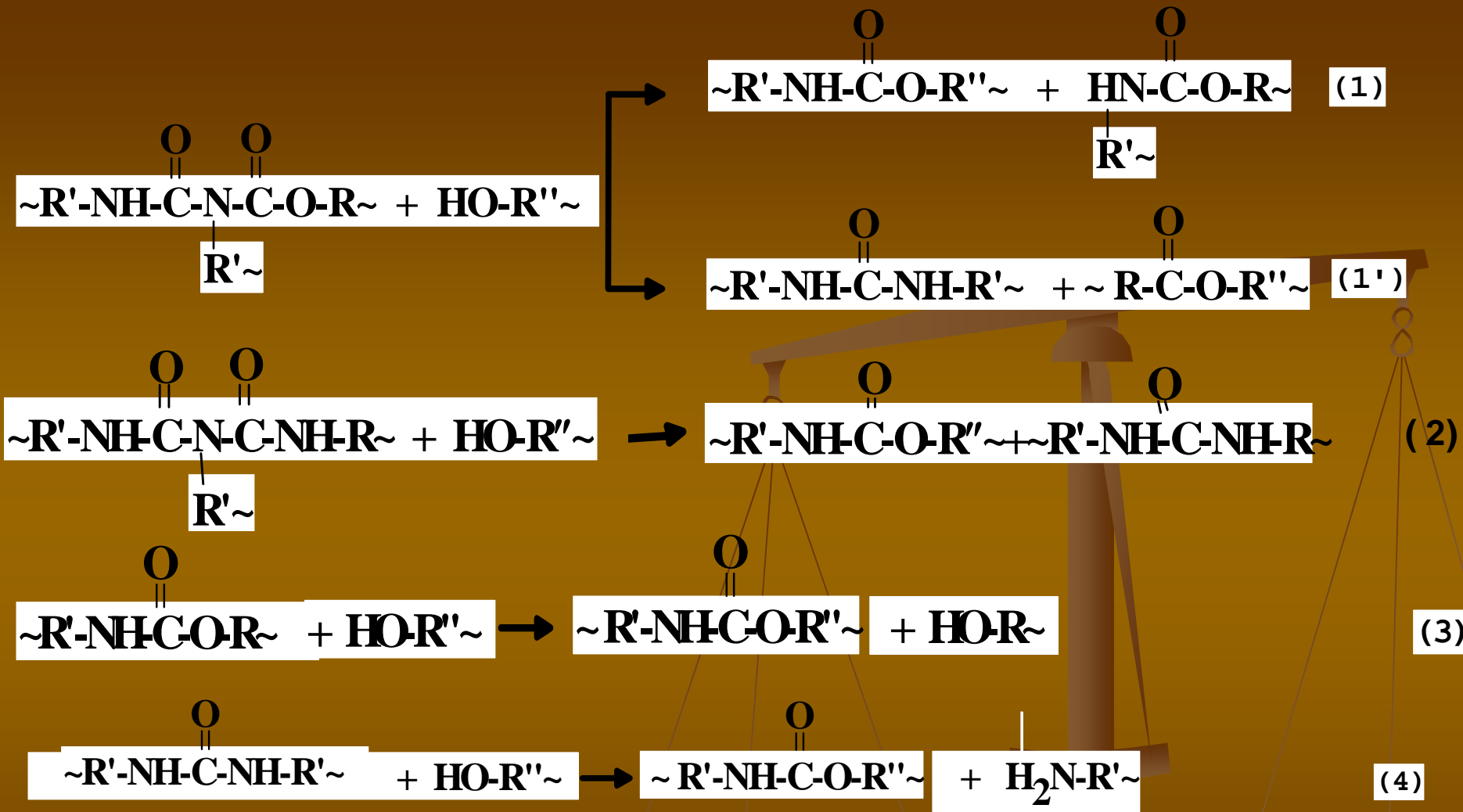
Таблица 5. Прочность клеевых соединений, выполненных различными ПУ клеями

Показатели	Марка ПУ клея			
	УК _{СКУ-ОМ}	УКБ-1	УКБ-2	Вилад-13-2
$\sigma_{сд.}$, МПа (ст.3-ст.3)	5,2	1,5	-	2,0-5,0
$\sigma_{рассл.}$, кН/м (кирза-кирза)	3,0	2,4	3,0	-

Таблица 6. Свойства пленок и покрытий на основе различных ПУ ЛКМ



Показатели	Марка ПУ ЛКМ		
	УК _{СКУ-ОМ}	УР-ОМ	УР-277
<u>Пленка:</u> Прочности при разрыве, МПа	25,1	18,4	-
Относительное удлинение, %	220	200	-
<u>Покрытие:</u> Прочность при ударе, Н·м	5	5	5
Прочность при изгибе, мм	1	1	1
Твердость, усл. ед.	0,38	0,22	0,70
Эластичность по Эриксену, мм	11,5	11,5	1,5
Адгезия по Эриксену, мм	8,0	8,5	3,0

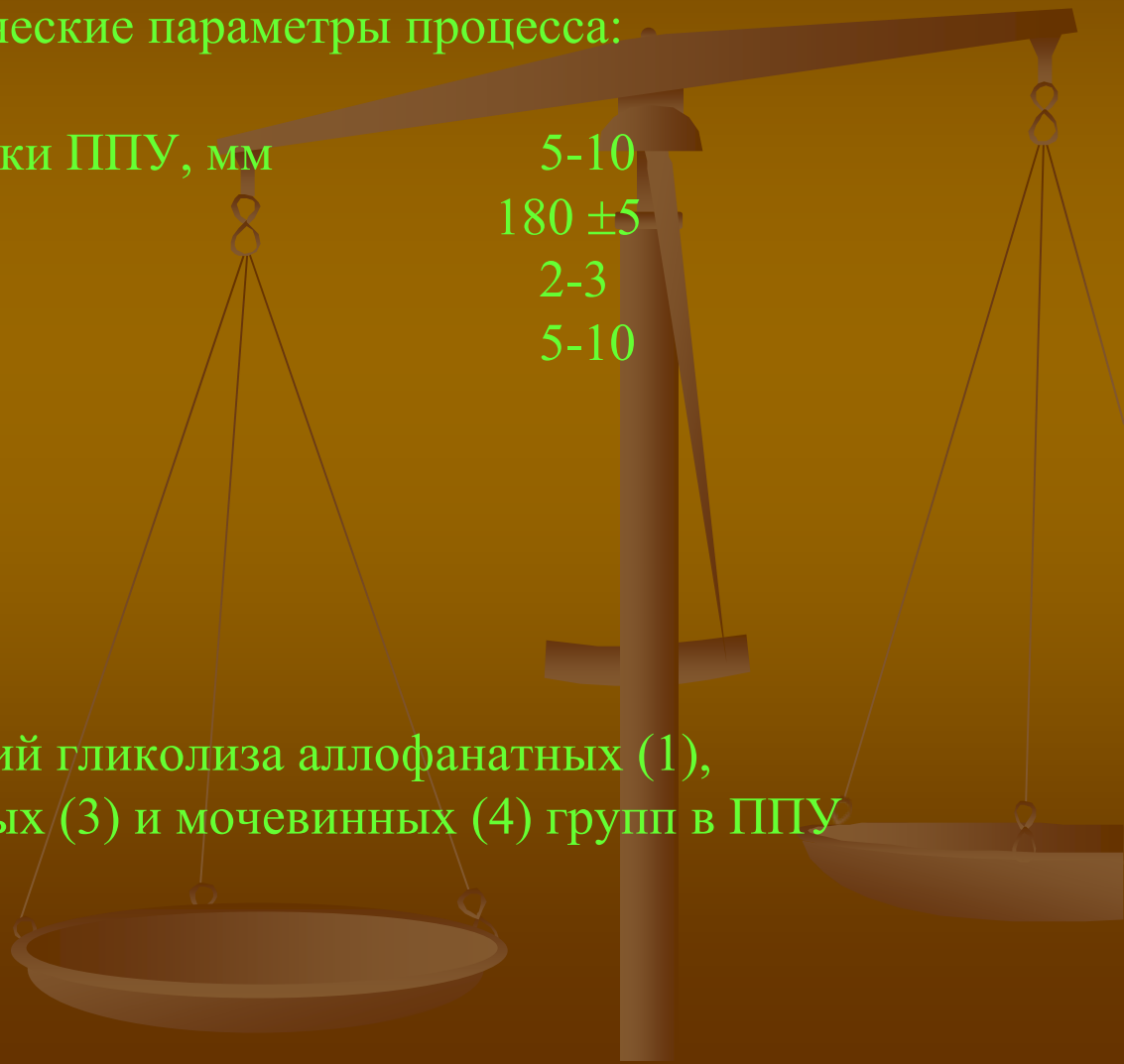


где: R - фрагмент полиола в ППУ; R' - фрагмент изоцианата;
 R'' - фрагмент полиола или аминополиола в разрушающем агенте

Технологические параметры процесса:

Условный диаметр у крошки ППУ, мм	5-10
Температура процесса, 0С	180 ±5
Время смешения, часы	2-3
Время процесса, часы	5-10

Рис. 7. Схема реакций гликолиза аллофанатных (1), биуретовых (2), уретановых (3) и мочевиновых (4) групп в ППУ



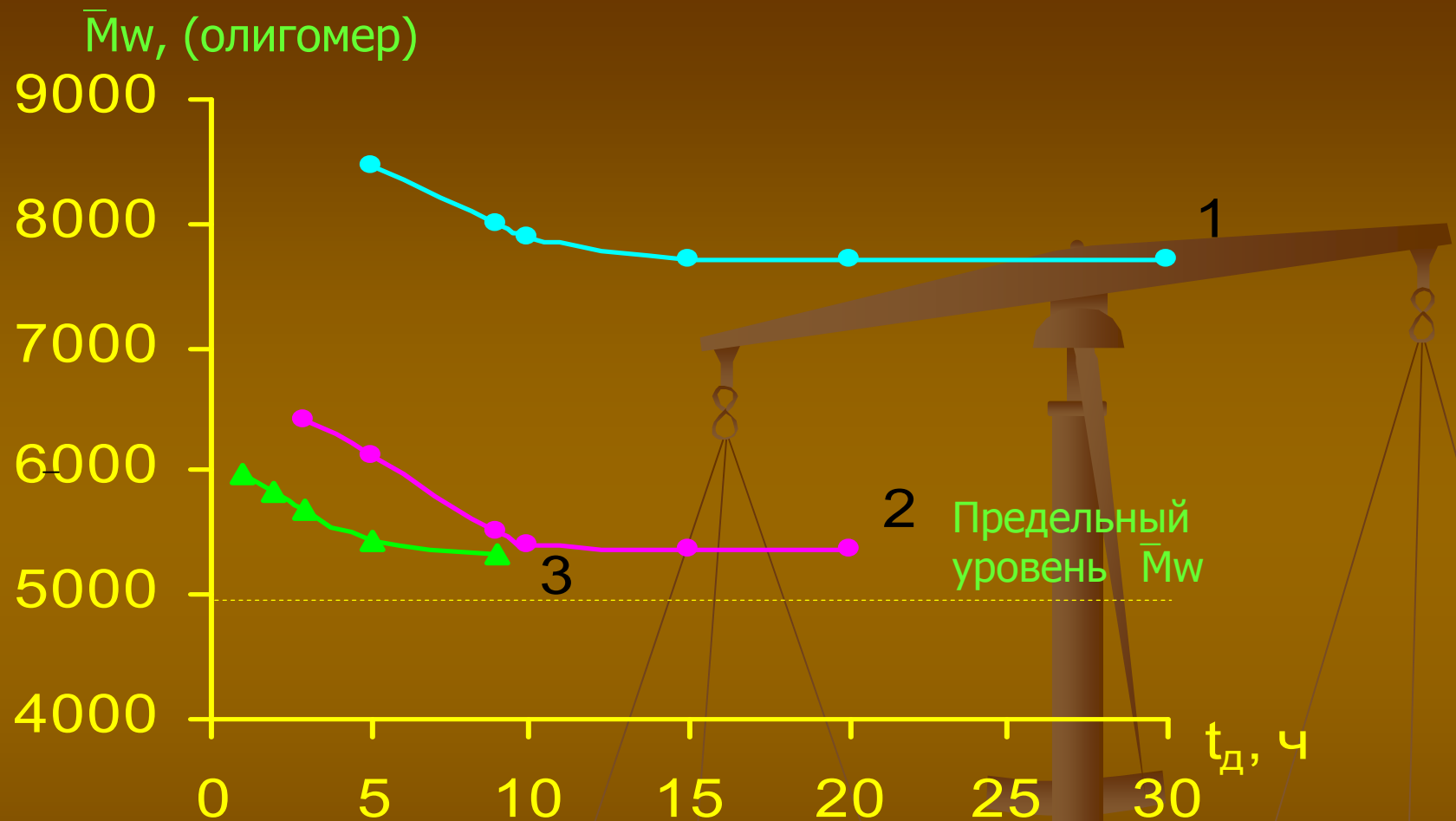


Рис. 5. Зависимость \bar{M}_w олигомера в продуктах системы (ППУЭ+Л 294) от времени (t_d) при T_d , °C: 1 - 120; 2 - 150; 3 - 180

алкоголиза

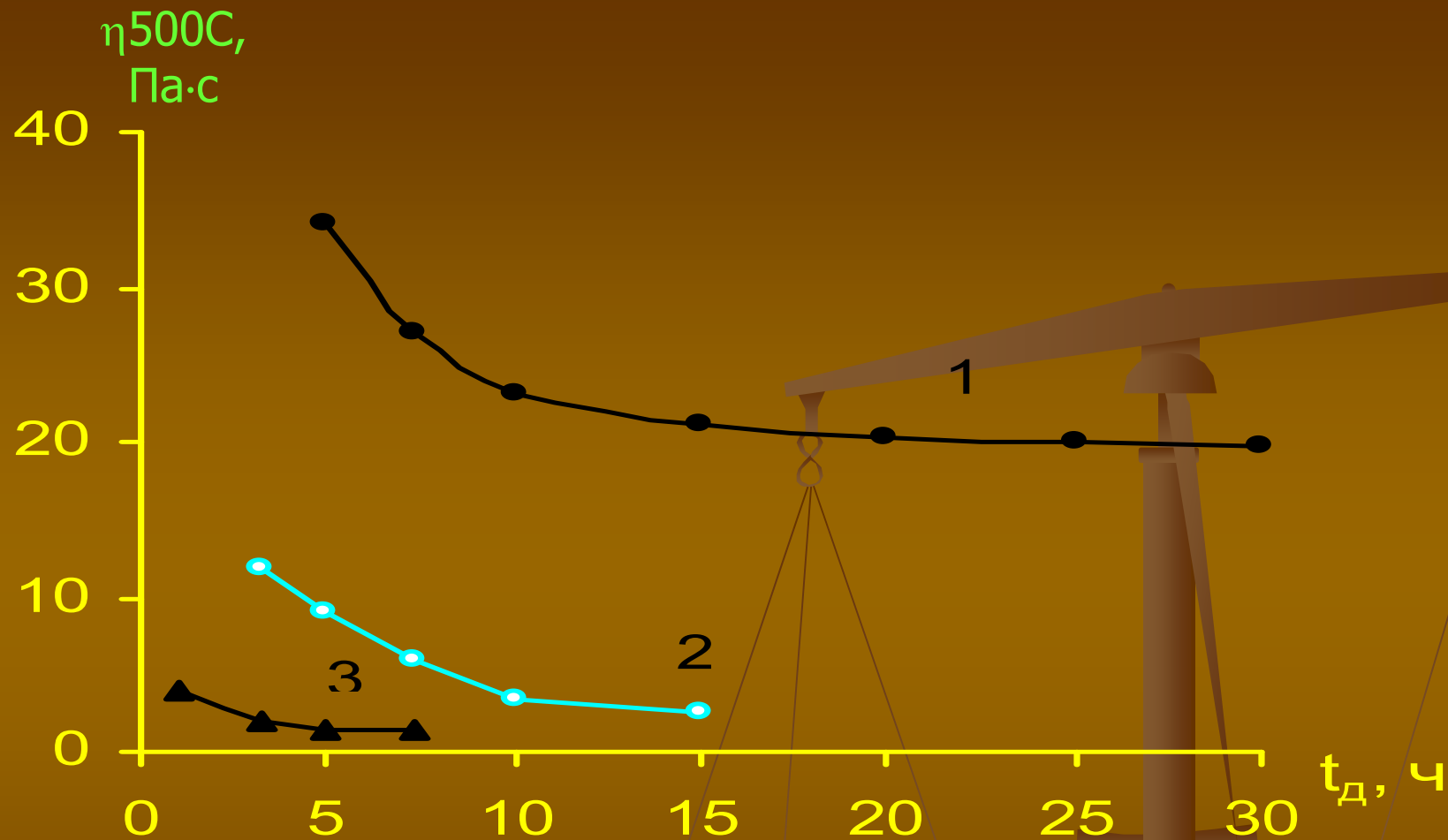


Рис. 6. Зависимость динамической вязкости ($\eta_{50^{\circ}\text{C}}$) продуктов алкоголиза системы (ППУЭ+Л 294) от времени деструкции (t_d) при температурах, $^{\circ}\text{C}$: 1 - 120; 2 - 150; 3 - 180

ОН,
%мас.

CNH₂,
% мас.

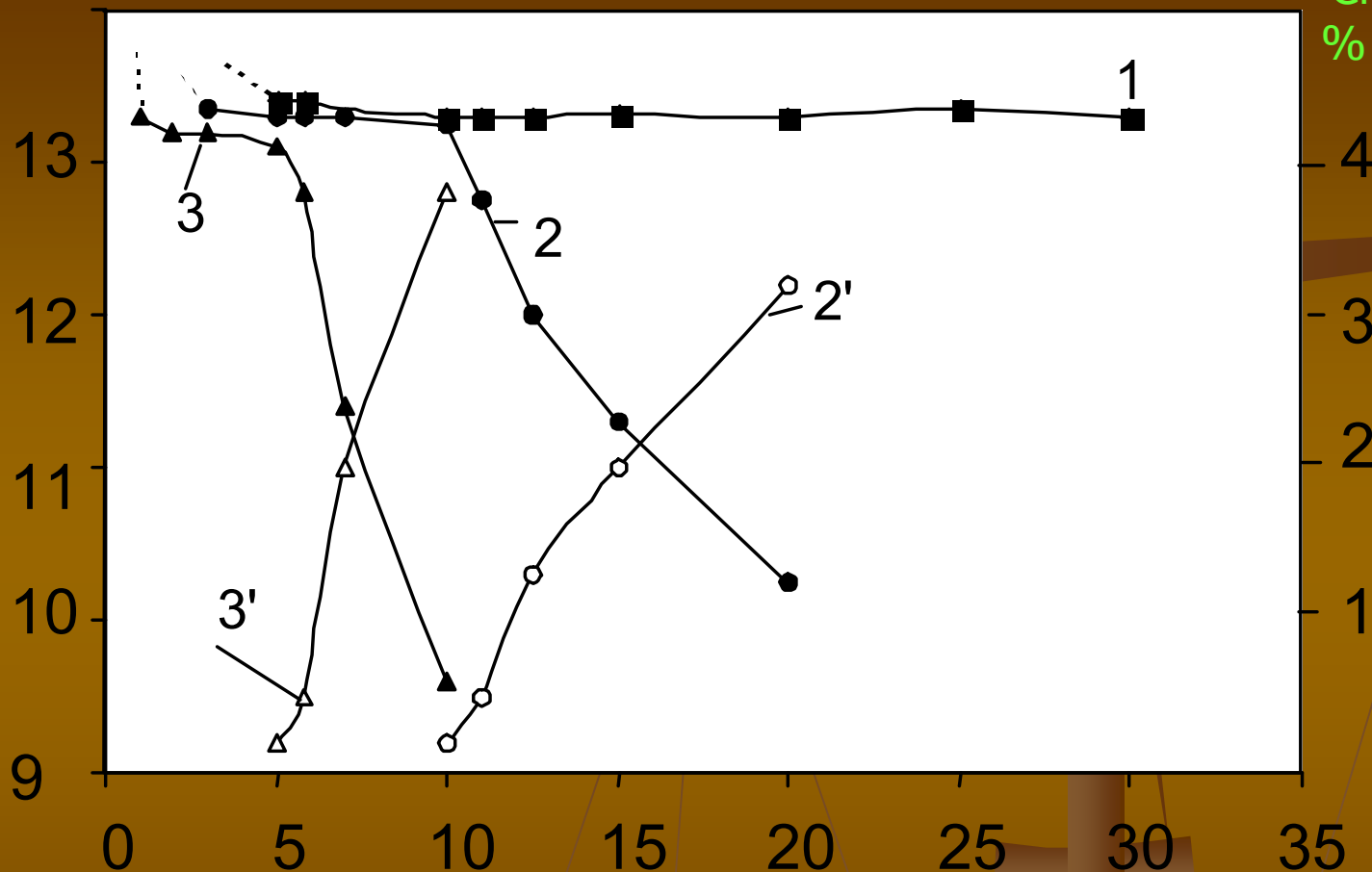


Рис. 7. Зависимость концентрации ОН-(кривые 1, 2, 3) и NH₂- (кривые 2', 3') групп от времени деструкции (td) в продуктах алкоголиза системы (ППУЭ+Л294) при температурах, оС: 1 - 120; 2 - 150; 3 - 180

Таблица 7. Физико-химические свойства продуктов алкоголиза системы (ППУЭ+Л 5003) при 180 °С в зависимости от времени деструкции

$t_{д}, ч$	\bar{M}_W	\bar{M}_n	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	$\bar{f}_{n, ГДИ}$	РТФ, % мол. функциональность по фрагментам ГДИ		$\eta_{50}^{\circ C},$ Па·с	$C_{ОН},$ % мас
					0	1		
5	8300	5530	1,50	0,18	82	18	-	1,03
10	7900	5530	1,43	0,16	84	16	20,70	1,00
15	7530	5680	1,33	0,15	85	15	8,64	1,03
20	6180	5240	1,18	0,13	87	13	1,68	1,03
30	5770	5120	1,12	-	-	-	0,50	1,00
40	5730	5120	1,12	0,12	88	12	0,51	1,00

Таблица 8. Физико-химические свойства и технологические параметры получения продуктов алкоголиза ППУ на момент стабилизации их свойств

	Продукт алкоголиза системы			
Показатели	(ППУЭ+Л 294)	(ППУЭ+ +Л 5003)	(ППУЭ+ +Л 294+Л 5003)	(ППУЖ+ +Л 564)
Внешний вид	Вязкий продукт коричневого цвета			
C_{OH} , % мас.	13,3÷13,5	1,0÷1,03	8,3÷8,5	9,5÷9,7
\bar{f}_{nOH}	4,5÷4,6	3,1÷3,2	4,2÷4,3	5,0÷5,3
$\eta_{50}O_c$, Па·с	1,6÷1,7	0,4÷0,5	0,9÷1,0	68÷70*
\bar{M}_n	570÷580	5120÷5200	830÷870	900÷950
\bar{M}_w	2300÷2400	5730÷5770	3000÷3100	3650÷3670
\bar{M}_w / \bar{M}_n	4,0÷4,2	1,10÷1,13	3,6÷3,7	3,9÷4,1
Технологические параметры				
T_d , °C	180			
t_d , ч	3	25	5	10

*Значения динамической вязкости определялось при 80 °C

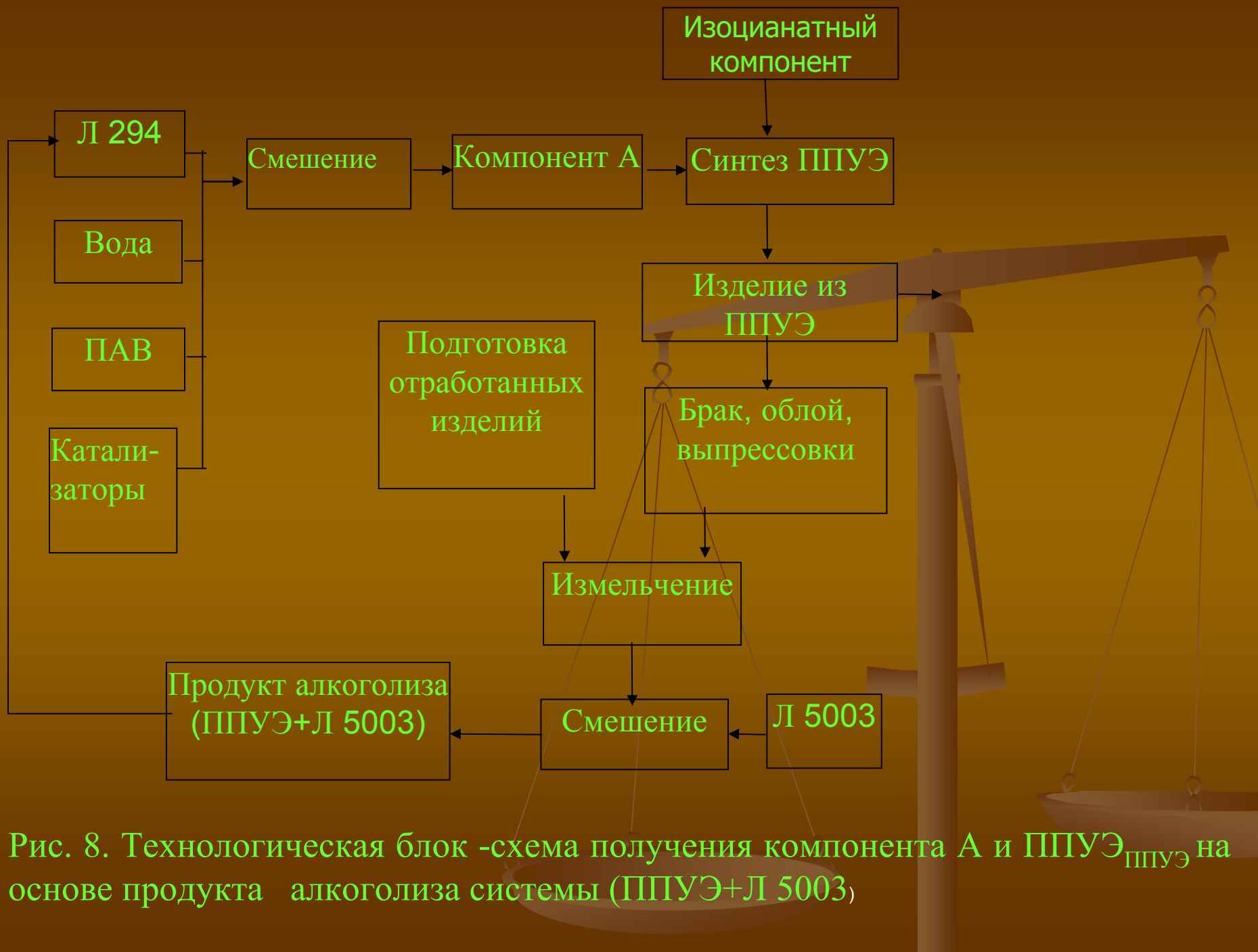


Рис. 8. Технологическая блок-схема получения компонента А и ППУЭ_{ППУЭ} на основе продукта алкоголиза системы (ППУЭ+Л 5003)

Таблица 9. Влияние количества продукта алкоголиза системы (ППУЭ+Л 5003) на процесс вспенивания и свойства ППУЭ_{ППУЭ}

Показатели	Количество продукта алкоголиза в Л 5003 (количество ППУЭ в продукте алкоголиза), % мас. ч.						
	0	10 (4)	20 (8)	30 (12)	40 (16)	50 (20)	60 (24)
Технологические свойства: t_c , с t_{II} , с	13 125	13 125	13 130	14 130	14 135	15 140	15 140
Качество поверхности	дефектная	гладкая, без дефектов					
ρ , кг/м ³	45	45	47	47	50	55	62
σ , кПа	135	140	140	150	155	160	170
ε_p , %	100	100	100	90	90	80	60
σ_{40} , кПа	6,3	6,1	6,6	7,2	7,0	7,7	8,4

Таблица 10. Влияние количества продукта алкоголиза системы (ППУЭ+ +Л 294+Л 5003) на прочность клеевых соединений, выполненных клеем УК_{ППУЭ}

Показатели	Количество продукта алкоголиза в смеси (Л 294+Л 5003), (количество отходов ППУЭ в продукте алкоголиза), % мас.						
	0	20 (8)	40 (16)	50 (20)	60 (25)	75 (30)	100 (40)
$\sigma_{отр}$, МПа (ст.3-ст.3)	1,3	4,2	9,8	15,4	18,9	21,1	20,8
$\sigma_{сд}$, МПа (ст.3-ст.3)	0,5	1,5	6,0	8,8	10,1	11,2	11,7

Таблица 11. Влияние марки компонента А в деструктируемом ППУЭ и блочного ППУ на прочность клеевых соединений, выполненных клеем УК_{ППУЭ}

Показатели	Марка компонента А в ППУЭ				Блочный
	Эластофом А	А 222	КАМА-А	КАМА-2А	ППУ
$\sigma_{отр}$, МПа (ст.3-ст.3)	20,8	22,1	21,2	19,2	15,7
$\sigma_{сд}$, МПа (ст.3-ст.3)	11,7	10,3	10,9	9,8	8,3

Таблица 12. Прочность клеевых соединений, выполненных различными ПУ клеями конструкционного назначения

Показа- тели	Марка ПУ клея					
	УК _{ППУЭ}	УК _{СКУ_ФЛ}	ПУ-2	ВК-5	ВК-20М	Вилад 11
$\sigma_{отр}$, МПа (ст.3-ст.3)	21	14	22	21	-	26
$\sigma_{сд}$, МПа (ст.3-ст.3)	12	7	12	11	9	22

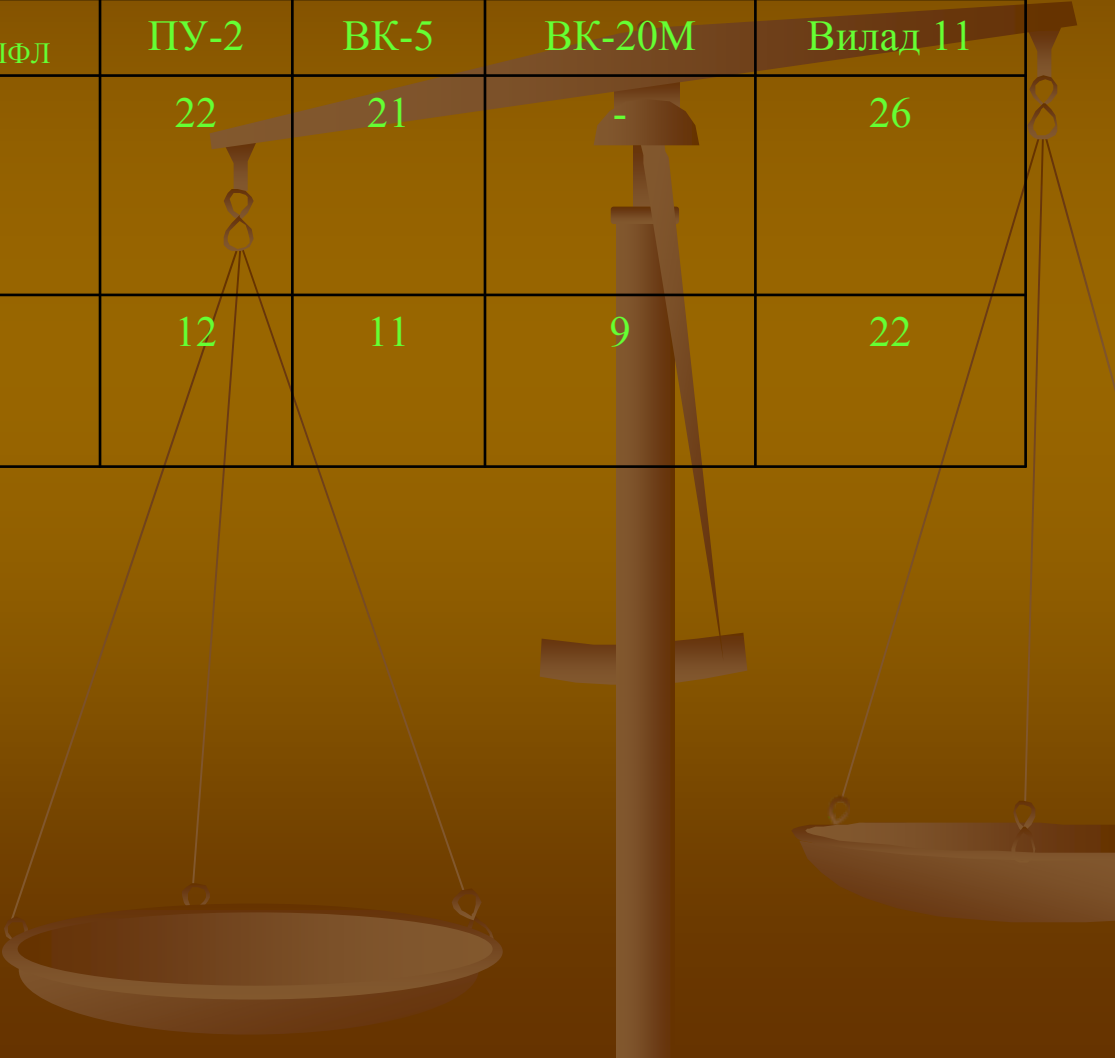


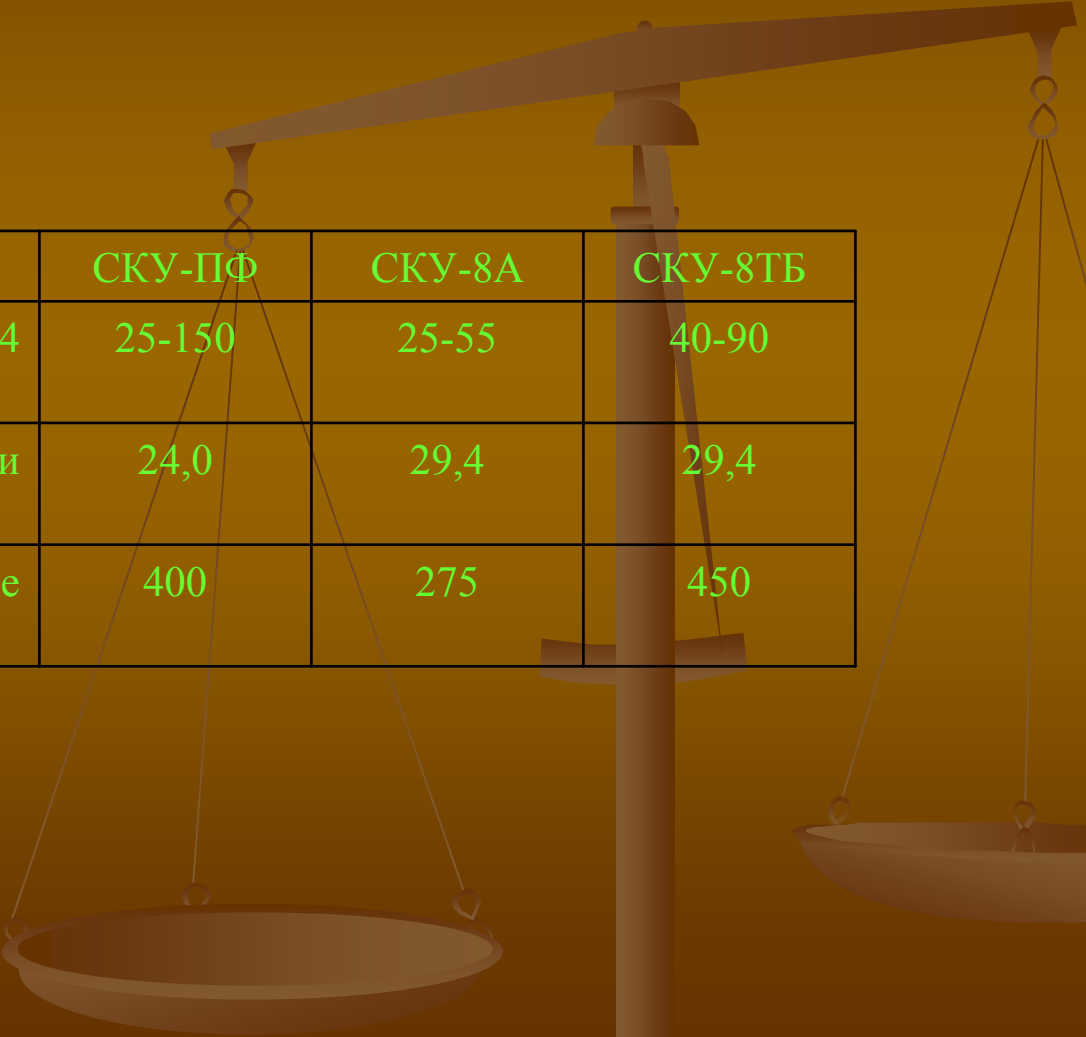
Таблица 13. Свойства ПУ герметиков

Показатели	Марка ПУ герметика	
	Форсаж	УГ _{ППУЭ}
f_p , МПа	1,5-2,0	3,2-3,8
ϵ_p , %	300-400	350-400
θ , %	10-12	8-10
$f_{отсл.}$ (ст. 3), МПа	0,3-0,5	4,5-5,0

Таблица 3. Основные показатели уретановых форполимеров.


<u>Форполимеры</u>	СКУ-ПФЛ-100	СКУ-ПФЛ-74	СКУ-ПФЛ-65
Массовая доля NCO - групп, %	5,3-6,4	3,9-4,3	4,9-5,6
Вязкость, Па*с -при 25 ⁰ С -при 60 ⁰ С	7,5-13,0 -	- 12-22	- 12-26

Таблица 4. Основные показатели вальцуемых уретановых каучуков



Показатели	СКУ-ПФ	СКУ-8А	СКУ-8ТБ
Вязкость по Муни МБ 10±4 (100 °С) ед., в пределах	25-150	25-55	40-90
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	24,0	29,4	29,4
Относительное удлинение при разрыве, % не менее	400	275	450

Таблица 5. Основные показатели эпоксиуретановых каучуков



Показатели	ПЭФ-3А	ПЭФ-3АК
Массовая доля эпоксидных групп, %, в пределах	6,0 – 7,5	6,0 – 8,0
Вязкость при 50 0С, Па*с, не более	18	20
Условная прочность при растяжении, МПа, не менее	15	15
Относительное удлинение, %, не менее	100	100

Таблица 6. Основные показатели полимера уретанового УК-1.

Показатели	1 марка	2 марка	3 марка
Растворимость в ацетоне, %, не менее	98	97	95
Вязкость раствора с массовой долей полимера в ацетоне 25%, Па*с	0,05 - 0,40	0,41-2,50	2,51-10,0
Прочность связи при расслаивании, кН/м, не менее	4,12	3,92	3,52

Таблица 7. Основные показатели изооктилбензилфталата.

Наименование показателей	Норма
Внешний вид	Прозрачная жидкость от бесцветного до светло-желтого цвета
Цветность по Хазену, не более	200
Кислотное число, мгКОН/г., не более	0,07
Гидроксильное число, мгКОН/г., не более	3
Влага, % масс, не более	0,1
Плотность при 20 °С, г/см ³ , в пределах	1,05-1,08
Число омыления, мгКОН/г, в пределах	300-308

Таблица 1. Свойства различных марок литьевых ПУ

Свойства	Марка литьевого ПУ			
	СКУ-ОМ/ ПЭБА (NCO:OH=1, 15)	СКУ-ОМ/ ПЭА (NCO:OH=1 ,5)	СКУ-6	СКУ- 7-60 Л
$(v_e/V)_{25}^{\circ C}, 10^2$ моль/м ³	2,54	4,64	5,88	18,24
$(v_e/V)_{110}^{\circ C}, 10^2$ моль/м ³	2,48	4,56	5,76	11,84
Природа поперечных Связей	аллофа- натная	аллофа- натная	урета- новая	биуре- товая
$f_{100\%},$ МПа	1,6	2,4	2,4	2,6
$f_{300\%},$ МПа	2,5	3,7	4,1	5,4
$f_p,$ МПа	24,0	37,9	37,2	41,6
$\varepsilon_p,$ %	680	500	480	550
$\theta,$ %	0	0	0	0
$B,$ кН/м	24,4	36,7	32,8	48,6
$\Xi,$ %	54	47	28	32
$N_{TM-2},$ усл. ед.	48	53	56	60
N при растяжении на 100 %, тыс. цикл.	35	22	2,5	3
ΔG в бензине, % мас. не более	2	2	2	2
Стойкость к действию высокоскоростных ударных нагрузок	отл.	-	удовл.	удовл.
$T_c,$ °C	-45	-28	-26	-28
$T_p,$ °C	170	198	228	163

