

P. WRIGHT,  
A. P. C. CUMMING

S o l i d  
p o l y u r e t h a n e  
e l a s t o m e r s

П. РАЙТ  
А. КАММИНГ

П о л и -  
у р е т а н о в ы е  
э л а с т о м е р ы

27  
КОНТРОЛЬНЫЙ  
ЭКЗЕМПЛЯР

MACLAREN AND SONS  
LONDON  
1969

ЛЕНИНГРАД  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»  
Ленинградское отделение · 1973

## Предисловие редактора

Райт П., Камминг А.

P18 Полиуретановые эластомеры. Пер. с англ. под ред. докт. хим. наук Н. П. Апухтиной. Л., «Химия», 1973.

304 стр., 97 рис., 47 табл., список литературы 472 ссылки.

В книге изложены вопросы, связанные с получением и применением сравнительно нового класса полимеров — полиуретановых эластомеров, характерной особенностью которых является отличная износостойкость в сочетании с высокой прочностью, эластичностью и твердостью.

Рассмотрена связь между структурой эластомеров и их свойствами; приведены физико-механические свойства конкретных современных марок полиуретановых эластомеров, выпускаемых за рубежом, в частности в США, ФРГ и Англии.

Книга предназначена для широкого круга инженерно-технических работников как химической промышленности, так и отраслей промышленности, применяющих пластмассы, эластомеры и др., а также может быть полезна работникам проектных и исследовательских институтов, преподавателям и учащимся химико-технологических вузов.

В настоящее время вопросам химии и технологии полиуретанов посвящена обширная литература. Однако в большинстве оригинальных статей рассматривается, как правило, механизм синтеза полиуретанов, кинетика реакций изоцианатов с различными соединениями и зависимость между структурой и свойствами этих полимеров.

В немногочисленных монографиях также, в основном, рассматриваются общие принципы синтеза, химические и физические свойства полиуретанов в целом.

Известно, что главной отличительной особенностью полиуретанов является тот факт, что на основе исходных соединений одной и той же природы (полиизоцианатов и полимердиолов) могут быть получены важнейшие в техническом отношении различные типы полимеров: пластмассы, эластомеры и волокна.

Общим основным свойством, выделяющим класс полиуретанов из других типов полимеров, является их высокая износостойкость. Однако все вышеперечисленные разновидности полиуретанов имеют и свои характерные особенности, связанные со способами их получения, различными физическими и техническими свойствами, а также и областями их применения.

В последнее десятилетие все большее практическое значение приобретают полиуретановые эластомеры, прежде всего, вследствие уникальной возможности сочетания высоких величин твердости и эластичности. Поистине, трудно назвать такую отрасль промышленности, для которой бы не требовались эти полимеры.

До последнего времени отсутствовала достаточно полная информация о способах получения и переработки полиуретановых эластомеров, так как имеющиеся публикации по этим вопросам содержали, в основном, описание технологических процессов получения пенополиуретанов. Монография П. Райта и А. П. К. Камминга «Полиуретановые эластомеры» в большой мере восполняет этот пробел. В книге, наряду с общими сведениями о главных типах полиуретановых эластомеров, описаны рецептура и технология их получения, свойства

P  $\frac{3149-116}{050 (01) -73}$  72-73

© ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“, 1973

важнейших в техническом отношении представителей этого класса эластомеров, выпускаемых зарубежной промышленностью, а также приведены данные по синтезу и свойствам исходных олигомеров и диизоцианатов. Много внимания уделено применению уретановых эластомеров для различных отраслей промышленности. Подробно освещены вопросы экономики полиуретановых эластомеров и дан обоснованный прогноз развития на ближайшие годы этого интересного и ценного для промышленности нового класса полимеров.

Вместе с тем, книга не лишена некоторых недостатков. Следует отметить также отсутствие ссылок на работы советских авторов. Учитывая, что с момента английского издания книги прошло более трех лет и за это время появился ряд новых интересных работ в области полиуретановых эластомеров, списки литературы, приведенные в конце каждой главы, дополнены новыми ссылками на работы советских и зарубежных авторов (от 1968 до 1971 г. включительно).

Настоящая монография посвящена весьма актуальной проблеме, поэтому можно с уверенностью полагать, что она будет очень полезна, прежде всего, химикам и технологам, занимающимся получением и переработкой полиуретановых эластомеров, а также инженерам-технологам различных специальностей, заинтересованным в применении изделий из этих полимеров в различных отраслях промышленности.

Редактор благодарит Ф. Б. Новоселок за помощь при редактировании настоящей книги.

Доктор химических наук *Н. П. Анухтина*

### Список сокращений

- ТДИ — Толуилендиизоцианат (изомер 2,4-, за исключением особо указанных случаев).  
МДИ — 4,4'-Дифенилметандиизоцианат.  
ГДИ — 1,6-Гексаметилендиизоцианат.  
НДИ — 1,5-Нафтилендиизоцианат.  
ФДИ — Фенилендиизоцианат (положение заместителей указано в каждом случае).  
ТОДИ — 3,3'-Диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат.  
КДИ — Ксилилендиизоцианат.  
ПТМГ — Политетраметилентглицоль.  
ППГ — Полипропиленгликоль.  
МДА — Метилендипенилин.  
МФД — Фенилендиамин.  
ГМД — Гексаметилендиамин.  
МБТС — Меркаптобензотиазилдисульфид.  
МБТ — 2-Меркаптобензотиазол.

*Эта книга посвящается всем тем, кто своими неустанными поисками раздвигает границы науки и способствует прогрессу человечества*

## 1

## Введение

Полиуретановые эластомеры сейчас широко используются как конструкционный материал во многих отраслях промышленности и известны высокой прочностью, износостойкостью и сопротивлением раздиру, стойкостью к маслам. По сравнению с жесткими и мягкими пенополиуретанами эластомеры все еще представляют собой относительно новый материал для многих производств, возможности применения которого далеко не исчерпаны. Иногда их даже считают малодоступными материалами, не имеющими важного значения для промышленности, что связано с непониманием тех значительных достижений в области технологии получения и изучения свойств полиуретанов, которые были сделаны за последние 5—7 лет.

Цель этой книги — описать существующее положение дел в области полиуретановых эластомеров и показать, где они успешно применяются и чем обусловлен этот успех. Возможно, это изменит сложившееся мнение о полиуретановых эластомерах как о весьма специализированных материалах, слишком дорогих для широкого использования. Полиуретановые покрытия и пенопласты уже нашли широкое применение, и есть все основания надеяться, что полиуретановые эластомеры займут в скором будущем такое же положение.

Термин «полиуретаны» не совсем точен, так как относится к целому ряду материалов, которые, наряду с многими общими характеристиками, могут иметь и различные свойства. Это различие свойств может быть объяснено разными химическими структурами, встречающимися в полиуретанах. Тридцать лет назад, когда появился этот материал, он был назван полиуретаном, потому что основной группой в нем была уретановая. Теперь это уже не так: введение в цепь полимера других функциональных групп может привести к изменению свойств конечных продуктов. Иногда с целью уточнения употребляют такие названия, как полиуретаны сложноэфирного типа, полиуретаны на основе простых полиэфиров, полимочевинуретаны. Хотя эти термины технически более точны, пользоваться ими постоянно довольно неудобно.

Синтетические каучуки и пластмассы получают обычно путем полимеризации — аддиционной\* или конденсационной, причем первый способ используется чаще. При аддиционной, или цепной полимеризации, как ее иногда называют, ненасыщенный мономер полимеризуется путем цепной реакции по свободнорадикальному или ионному механизму: эта реакция управляема лишь в некоторых пределах.

Поликонденсация, или ступенчатая полимеризация, представляет собой реакцию между полифункциональными молекулами с низким и средним молекулярным весом под влиянием тепла и (или) катализаторов. Образование продуктов с более высоким молекулярным весом происходит в результате выделения воды, хлорида натрия и других аналогичных компонентов низкого молекулярного веса. Примерами аддиционных полимеров могут служить полихлоропреновые каучуки, получаемые полимеризацией хлоропрена, поливинилхлорид, получаемый полимеризацией винилхлорида. Можно использовать несколько исходных материалов и получить, например, такой продукт, как сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС).

Примером поликонденсационных полимеров являются полиэфиры; их получают при совместном нагревании бифункциональных органических кислот и бифункциональных спиртов с удалением воды. К этому же классу относятся полиамиды и мочевиноформальдегидные смолы.

Полиуретановые эластомеры нельзя безоговорочно отнести к одной из этих двух категорий. Полифункциональные компоненты с низким и средним молекулярным весом, одним из которых является диизоцианат, соединяются по принципу аддиционной полимеризации, но по способу межмолекулярного переноса водорода, а не по свободнорадикальному или ионному механизму.

Сшивание полимера и образование вулканизованного эластомера также происходит путем полиприсоединения. Для обозначения такой реакции ввели термины «диизоцианатное полиприсоединение» или просто «полиприсоединение», которые все еще употребляются при описании процессов, используемых в настоящее время\*\*.

\* В советской литературе не применяются указанные авторами термины. Аддиционная полимеризация называется просто полимеризацией, а конденсационная полимеризация — конденсацией. — Прим. ред.

\*\* Ряд исследователей реакцию взаимодействия гликолей с диизоцианатами с образованием полиуретанов, наряду с приведенными выше терминами — аддиционной полимеризацией или полиприсоединением, — называют также миграционной, конденсационной, совместной или ступенчатой полимеризацией. Однако рассмотрение особенностей стадии роста цепи, а именно, зависимости молекулярного веса от степени завершенности процесса и соотношения исходных компонентов, а также характера молекулярно-вещного распределения и некоторых других факторов позволяет отнести реакцию образования полиуретанов к поликонденсационным процессам (Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, Изд. «Химия», 1966; Ф. В. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, ИЛ, 1958). В переводе сохранена терминология авторов этой книги. — Прим. ред.

## 1.1. Историческая справка

Основные исследования в области полиуретанов, получивших теперь столь широкую известность в виде эластомеров, пенопластов, покрытий и клеев, были начаты в Германии в 1937 г. фирмой «И. Г. Фарбениндустри А. Г.» в Леверкузене. После работы Каро-зерса (США) по полиаминам эта фирма встала перед проблемой получения аналогичных материалов методом, отличным от запатентованного американской фирмой «Дюпон». Перспективным направлением оказалось получение таких продуктов путем реакции полиприсоединения диизоцианатов и диаминов или гликолей [1]. Линейные полимочевины, полученные при взаимодействии алифатических диаминов и алифатических диизоцианатов, оказались неплавкими и очень гидрофильными и, следовательно, непригодными для производства волокон и пластмасс. С другой стороны, линейные полиуретаны, полученные из алифатических гликолей и алифатических диизоцианатов, обнаружили интересные свойства, и вскоре появилось несколько таких полимерных материалов под торговыми названиями игамид U (для переработки формованием) и перлон U (для производства волокон и щетины). Стандартный линейный полиуретан приготавливали полимеризацией 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГДИ) и 1,4-бутандиола. Степень полимеризации, или длина цепи, регулировалась температурой и продолжительностью реакции, а также использованием монофункциональных реагентов для обрыва цепи (образование концевой группы). Основные принципы этого процесса поликонденсации диизоцианатов были описаны в германском патенте 728981, опубликованном в 1942 г.

Ниже представлены свойства линейного полиуретана игамид U и полиамида игамид В:

	Игамид U	Игамид В
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,21	1,15
Температура плавления, °С . . . . .	~183	~210
Твердость по Бринеллю, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	752	597
Температура текучести, °С . . . . .	170—180	160—180
Неориентированный материал (без вытяжки)		
сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	618	379
стойкость к низким температурам, °С . . . . .	8	13
Ориентированный материал (подвергшийся вытяжке)		
сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .		
в продольном направлении . . . . .	871	105
в поперечном направлении . . . . .	400	731
относительное удлинение, % . . . . .		
в продольном направлении . . . . .	60	73
в поперечном направлении . . . . .	81	70
стойкость к низким температурам, °С . . . . .	—30	—30

Термин «линейный» используется для того, чтобы отличать эти полиуретаны от разветвленных или сшитых материалов, которым посвящена эта книга. Материалы игамид U были в дальнейшем

заменены материалами дуретан U, сходными с предыдущими по химическому составу и свойствам.

Одновременно с исследованиями фирмы «И. Г. Фарбениндустри» возможности использования диизоцианатов изучались Пинтенем («Динамит А. Г.»). Работа касалась реакции полиэфиров с диизоцианатами [2], сопровождавшейся ростом цепи с незначительной сетчатой структурой. Так были созданы материалы I гумми на основе полиэфиров, диизоцианатов и триметилпропана в качестве агента сшивки. Эти материалы имели высокое сопротивление разрыву и сопротивление истиранию, но низкое сопротивление раздиру и затвердевали при длительном хранении. В результате дальнейших работ был создан модифицированный материал 1N гумми.

Несмотря на то что исследования «И. Г. Фарбениндустри» широко отражены в литературе того времени, английская фирма «Ай-Си-Ай» и американская «Дюпон» в 30-х годах вели работы в этом же направлении. Однако результаты исследований «И. Г. Фарбениндустри» были первыми использованы в промышленных масштабах.

В Германии изготавливались эластомерные полиуретаны, которые использовались во время второй мировой войны, хотя они и значительно уступали по качеству современным материалам этого класса. К 1952 г. уже сложились основные принципы технологии получения литьевого полимера марки вулколлан. Эти эластомеры получали реакцией между диизоцианатом, высокомолекулярным полиэфиром и низкомолекулярным гликолем. Обычно использовали 1,5-нафтилендиизоцианат (НДИ) и полистиленадицинат. В качестве агентов роста цепи применяли воду, гликоли и диамины.

Этот процесс был описан в ряде публикаций [3, 4] в начале 1950-х годов. С тех пор система вулколлан осталась в основном без изменений, хотя «Фарбенфабрикен Байер А. Г.» (отделение старой фирмы «И. Г. Фарбениндустри») непрерывно совершенствует этот материал до сих пор. Основные свойства вулколланов — высокое сопротивление раздиру и истиранию и способность выдерживать большие нагрузки в сочетании с хорошей стойкостью к маслам. Исчерпывающее описание исследований вулколланов содержится в работе [5] и более поздних работах [6, 7].

Аналогичные работы по созданию полимеров на основе диизоцианатов велись в США с конца 1930-х годов, хотя первый американский патент был выдан Лизеру [8] в 1941 г. Вскоре после этого появились еще два патента [9, 10]. Содержание оригинального германского патента 728981 (1932 г.) стало заявкой на американский патент в 1938 г., и патент был наконец выдан в 1950 г. [11].

В 1953 г. были опубликованы подробные сведения [12] о кемигам SL—вальцуемом каучуке, вулканизованном изоцианатом, фирмы «Гудьер». В 1954 г. появились сообщения [15] о произведенных испытаниях адипрена В — аналогичного материала фирмы «Дюпон». Промышленное использование полиуретанов в США было ускорено благодаря созданию в 1954 г. «Мобей кемикл Ко.» — фирмы, представляющей собою совместное предприятие «Монсанто» и «Байер» (теперь

ею полностью владеет фирма «Байер»). В 1958 г. «Дюпон» опубликовала сведения [14] о литьевых полиуретанах адипрен, полученных на основе политетраметилэтиленгликоля, толуиленидиизоцианата и ароматического диамина в качестве удлинителя цепи.

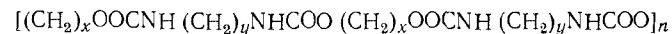
В Великобритании исследования возможностей использования диизоцианатов были начаты в 30-х годах, главным образом фирмой «Империл Кемикл Индастриз». Заявка на патент (вулканизация продукта реакции полиэфирамида с диизоцианатом и формальдегидом) [15] была подана в 1941 г.; этот материал [16, 17] начали продавать в широких масштабах в виде вальцуемого каучука под торговым названием вулкапрен.

Выше приведены лишь краткие сведения о начальном периоде разработки полиуретановых эластомеров, поскольку подробное освещение этого вопроса, с указанием фирм и патентов, содержится в других публикациях [18]. Следует помнить, что помимо твердых диизоцианатных полимеров занимались и пеноматериалами, и клеями, и покрытиями, которые стали применяться в промышленных масштабах раньше, чем твердые эластомеры. Однако все эти способы переработки развились на базе работ и исследований, описанных выше.

## 1.2. Типы полиуретановых эластомеров

За последние 15 лет появилось много различных типов полиуретанов, значительно увеличилось количество фирм, производящих полиуретановые эластомеры или исходные материалы для этих систем. Ниже приводятся сведения о различных типах полиуретанов, которые можно разделить на следующие классы: 1) линейные полиуретаны\*; 2) литьевые полиуретаны; 3) вальцуемые полиуретаны; 4) термопластичные полиуретаны; 5) ячеистые полиуретаны; 6) напыляемые полиуретаны; 7) полиуретановые поромеры; 8) волокна спандекс.

**Линейные полиуретаны\*\*.** Первыми полиуретанами, выпускаемыми в промышленных масштабах, были полиуретаны марок игамид U, перлон U. Их получали посредством реакции полиприсоединения алифатических гликолей и алифатических диизоцианатов без попереочного сшивания цепей и без добавления трифункциональных соединений, вызывающих рост боковых цепей (разветвление цепи). Цепь состояла из уретановых групп, соединенных короткими углеводородными цепями:



\* Строго говоря, в приведенной классификации к линейным полиуретанам можно отнести не только класс 1. Многие типы вальцуемых полиуретанов являются линейными полимерами. В СССР к ним относятся уретановые каучуки СКУ-8, СКУ-8ПГ и др. Термопластичные полиуретаны, полученные при эквимолекулярном соотношении исходных компонентов, также будут иметь линейную структуру. — Прим. ред.

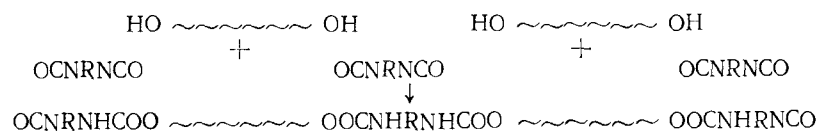
\*\* Полимеры этого типа не являются эластомерами и представляют технический интерес только для использования их в качестве пластмасс или волокон. — Прим. ред.

При использовании бутандиола и ГДИ  $x$  и  $y$  равны соответственно 4 и 6. Этот материал вполне отвечает названию полиуретан, так как главной структурной группой является уретановая. Поскольку свойства таких материалов сходны со свойствами полиамидов (см. выше), линейные полиуретаны не представляют большого интереса.

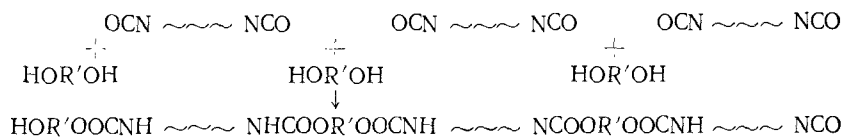
**Литьевые полиуретаны.** Литьевые полиуретаны первыми получили широкое распространение и даже сейчас составляют большую часть выпускаемых уретановых эластомеров. Примерами этих материалов являются вулколлан («Байер»), адипрен («Дюпон»), формрез («Уитко Кемикл») и многие другие. Их можно подразделить на три основные группы: нестойкие преполимеры, стойкие преполимеры\* и системы, получаемые в одну стадию; химическая основа у них примерно одинакова, хотя технология получения различна.

Во всех случаях используют три основных компонента:

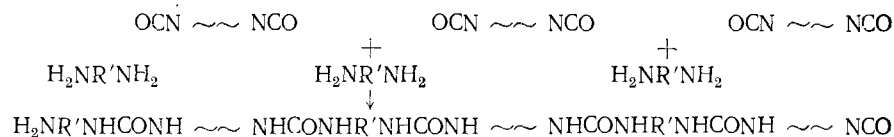
1) высокомолекулярный полиол — сложный или простой полиэфир с концевыми гидроксильными группами; 2) ароматический диизоцианат и 3) удлинитель цепи в виде низкомолекулярного гликоля, воды или диамина. Для получения преполимеров из обоих типов полиолов удлиняют цепь последних с помощью диизоцианатов:



Дальнейший рост цепи происходит после добавки гликоля



или диамина



где OCN — NCO — преполимер с концевыми NCO-группами.

Диизоцианат обычно вводят в небольшом избытке, и это приводит к поперечному сшиванию по уретановым или мочевиным группам. В материалах, где был использован в качестве удлинителя гликоль, встречаются в основном только уретановые группы; в материалах, где был использован диамин, встречаются и уретановые и мочеви-

ные группы. В первом случае сшивание осуществляется посредством аллофановых связей, во втором — биуретовых. В материалах, полученных одностадийным способом, имеются те же сетчатые структуры, образованные несколько иным путем, а именно: низкомолекулярный полиол и удлинитель цепи смешиваются, не вступая в химическое взаимодействие. Затем добавляется диизоцианат, после чего рост цепи и сшивание происходит более или менее одновременно.

Литьевые материалы получают обычно при высоких температурах, хотя при соответствующем выборе ингредиентов одностадийный процесс может протекать и при комнатной температуре; конечный продукт, однако, имеет худшие физические свойства.

**Вальцуемые полиуретаны.** Литьевые полиуретаны обычно получают при небольшом избытке диизоцианата, в результате чего происходит поперечное сшивание. При недостатке диизоцианата получается относительно стойкий несшитый полимер с гидроксильной группой на конце цепи. При определенном молекулярном весе продукт представляет собой мягкий каучук, который можно перерабатывать на вальцах подобно другим эластомерам. Для сшивки материала применяют диизоцианат, перекись или серу. При вальцевании можно также ввести наполнители, например сажу; весь процесс, включая вулканизацию при высокой температуре и под давлением, аналогичен процессу производства обычных резин.

Свойства конечного продукта сходны со свойствами литьевых полиуретанов, однако диапазон свойств ограничен. Эти материалы особенно пригодны в тех случаях, когда форма или размер изделия не позволяют изготовить его литьевым способом. Другое важное преимущество заключается в том, что их можно перерабатывать на обычном оборудовании для резин.

**Термопластичные полиуретаны\*.** Линейные полиуретаны, описанные выше, относятся к термопластичным материалам и обладают свойствами, сходными со свойствами других термопластов, например, нейлона. Современные термопластичные полиуретаны представляют собой эластомеры, но тем не менее их можно перерабатывать на оборудовании для обычных пластмасс. По химическому составу они очень похожи на литьевые полиуретаны, а для поперечной сшивки обычно используют избыток диизоцианата. При использовании соответствующего диизоцианата поперечные связи оказываются термолабильными, так что при температурах переработки в машине для литья под давлением поперечные связи разрушаются (при  $\sim 160^\circ\text{C}$ ) и полимер становится линейным. Поперечные связи восстанавливаются после охлаждения изделия.

По свойствам термопластичные полиуретаны близки к литьевым материалам, но их основное преимущество в том, что из них можно экономично и в больших масштабах изготавливать малогабаритные из-

\* Нестойкие преполимеры обычно получают на основе сложных полиэфиров, стойкие — на основе простых полиэфиров. — *Прим. ред.*

\* Правильнее эти полиуретаны, в отличие от полиуретанов класса I, называть уретановыми термоэластопластами, как это принято в советской литературе. — *Прим. ред.*

делия литьем под давлением, экструзией, шприцеванием и каландрованием на стандартном оборудовании для переработки пластмасс\*.

**Ячеистые полиуретаны.** Плотность большинства полиуретановых эластомеров  $1,10\text{--}1,30\text{ г/см}^3$ . Плотность мягких пенополиуретанов, используемых для обивки (мебели и пр.), и жестких изоляционных пеноматериалов меняется от  $0,02$  до  $0,20\text{ г/см}^3$ . Ячеистые полиуретановые эластомеры можно получить с плотностью  $0,35\text{--}0,65\text{ г/см}^3$ . Такие ячеистые материалы следует скорее рассматривать как более эластичные и мягкие полиуретановые эластомеры; их практически нельзя сравнивать с обычными пенополиуретанами. При взаимодействии воды с изоцианатами выделяется двуокись углерода, и поэтому воду часто использовали в качестве вспенивающего агента (вспенивателя). Аммиак, образующийся в ходе реакции, действует как удлинитель цепи. Вместо воды можно применять агенты, выделяющие азот, или некоторые жидкости с низкой температурой кипения, которым иногда отдается предпочтение при изготовлении ячеистых структур.

**Напыляемые полиуретаны.** Ни литьевые, ни вальцуемые полиуретаны непригодны для нанесения покрытий на изделия сложной геометрической формы или с большой площадью поверхности. Необходимость решить эту проблему явилась стимулом для разработки напыляемых полиуретановых композиций (обычно на основе литьевых эластомеров, полученных одностадийным способом), которые наносятся на изделия при высокой температуре. Использование катализатора обеспечивает быстрое отверждение покрытий толщиной до  $12,5\text{ мм}$ . Напыляемые полиуретаны отличаются от обычных материалов для покрытий тем, что не содержат растворителя.

Термопластичные или вальцуемые материалы можно модифицировать, придав им более линейную структуру, в результате чего они могут растворяться в таких обычных растворителях, как метилэтилкетон, ацетон, этилацетат и т. д. Такие растворы можно наносить на покрываемую поверхность кистью или разбрызгиванием. Однако так можно получить только очень тонкие покрытия (толщина одного слоя несколько тысячных долей сантиметра). Хотя такие покрытия и имеют большое значение в качестве защитных, они не рассматриваются в этой книге.

**Полиуретановые поромеры.** Поромеры имеют пористую полимерную структуру, например корфам фирмы «Дюпон» — материал, имитирующий кожу, на основе полиуретана с беспорядочно расположенными волокнами. Благодаря пористой структуре этот материал «дышит», как кожа. В настоящее время имеется несколько разновидностей такого материала; другие фирмы также выпускают аналогичные материалы. Хотя поромеры входят в класс полиуретановых эластомеров, технология их производства и особенно применение довольно специфичны.

\* Необходимо иметь в виду, что хорошими термопластичными и механическими свойствами уретановые эластомеры этого класса обязаны не только наличию поперечных лабильных химических связей, но и сильным межмолекулярным взаимодействием, обусловленным особенностью структуры этих полиуретанов. — *Прим. ред.*

**Волокна спандекс.** Эти волокна состоят из полимеров с длинной цепью, содержащих, по крайней мере,  $85\%$  полиуретановых сегментов. По сравнению с волокном натурального каучука спандекс прочнее и устойчивее к старению, что позволяет делать его более тонкими.

Кроме того, можно получить волокна чистых белых оттенков, и они легче окрашиваются, чем волокна на основе обычных каучуков. Правда, они легче разрушаются под напряжением и обесцвечиваются в хлорных отбеливателях. Как полиуретановые поромеры, так и волокна спандекс относятся к особой области, которая не рассматривается в настоящей книге.

Из всего сказанного выше ясно, что технология получения полиуретанов весьма разнообразна и открывает широкие возможности для модифицирования молекулярной структуры материала в зависимости от его возможных новых областей применения, что является уникальным свойством полиуретановых эластомеров.

### 1.3. Применение полиуретановых эластомеров

Полиуретановые эластомеры как конструкционный материал используются в самых различных областях, хотя уровень их годового потребления все еще относительно невелик по сравнению с другими каучуками и термопластами. Тем не менее за последние 10 лет потребление полиуретановых эластомеров увеличилось в 5—10 раз и продолжало расти с еще большей скоростью, особенно в Великобритании. Такой стремительный рост затрудняет получение точной картины потребления этого материала. Многие из прогнозов оказались не соответствующими действительности.

Ниже приведены данные по потреблению (в *т*) полиуретановых эластомеров [19]:

	1964	1965	1966	1967	1968
Англия . . . . .	800	1200	1400	1600	1800
ФРГ . . . . .	2600	3000	3500	4000	4500
США . . . . .	3500	4200	6300	8000	9000

Для сравнения приводим сведения по потреблению (в *т*) пенополиуретанов [20, 21, 22]:

	1964	1965	1966	1967	1968
Англия . . . . .	24 000	26 000	28 000	29 000	33 000
ФРГ . . . . .	35 000	42 000	50 000	57 000	70 000
Франция . . . . .	17 000	20 000	24 000	27 000	33 000
Италия . . . . .	16 000	22 000	28 000	34 000	43 000
США . . . . .	112 000	134 000	194 000	232 000	280 000

Доля полиуретановых эластомеров в общем потреблении — 3—6 вес. %; поскольку по стоимости готовых изделий это составляет ~15% общей стоимости изделий из полиуретанов, можно утверждать, что полиуретаны начинают играть важную роль в потреблении. Ниже

показаны области применения полиуретановых эластомеров в Англии (в %):

	1966	1967	1968
Общее машиностроение	45	44	40
Колеса и массивные шины	28	26	24
Автомобилестроение	18	20	22
Уплотнения	4	4	5
Термопластичные материалы	5	6	9

В производстве колес и шин используются почти исключительно литьевые полиуретаны, причем наибольший объем потребления приходится на производство шин из-за их крупных размеров. В общем машиностроении используются и литьевые, и вальцуемые полиуретаны, а изделия из них различаются по размерам.

В автомобилестроении номенклатура изделий довольно разнообразна, но по весу они обычно невелики, так что общий тоннаж потребления полиуретанов здесь относительно невысок. Раньше эти изделия изготовлялись почти исключительно из вальцуемого полиуретана, однако теперь наблюдается усиливающаяся тенденция к использованию термопластичного материала.

В настоящее время доля Англии в общем потреблении термопластичного полиуретана самая небольшая, но ситуация, очевидно, изменится в ближайшие несколько лет.

Ниже показано потребление полиуретановых эластомеров в ФРГ (в %):

Тип полиуретана		1966	1968
Литьевой		68	66
Термопластичный		18	20
Вальцуемый		9	8
Ячеистый		5	6
Применение			
Листы (каблуки)		30	26
Общее машиностроение		27	26
Массивные шины		18	20
Автомобилестроение		20	22
Гидравлические уплотнения		5	6

Основное отличие в потреблении здесь состоит в большей доле обувной промышленности. Ожидается, что эта область применения будет разработана в Англии в ближайшие 2—3 года.

Стоимость полиуретановых эластомеров оказывает большое влияние на их применение; этот вопрос рассматривается более подробно в гл. 11 и 12.

Цифры, приведенные выше, не включают показатели для полиуретановых порошков и волокон спандекс. Сбыт этих материалов непрерывно растет. Корфам, например, используется в технике для изготовления уплотнений для гидравлического и пневматического оборудования, однако крупнейшая область применения корфама —

обувная промышленность: он заменяет кожу для верха обуви. Так, в 1967 г. только в США было выпущено 20 млн. пар обуви с верхом из корфама.

Волокна спандекс уже широко используются для изготовления купальных костюмов, дамских поясов и т. п., несмотря на их относительно высокую стоимость. Очевидно, и в дальнейшем изготовление эластичных тканей из этих волокон будет расширяться.

## Литература

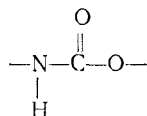
1. O. Bayer, Modern Plastics, **24**, 149 (1947).
2. Dynamit AG, пат. ФРГ 932633, 1955.
3. O. Bayer et al., Angew. Chem., **62**, 57 (1950); Rubber Chem. Technol., **23**, 812 (1950).
4. E. Muller et al., Angew. Chem., **64**, 523 (1952); Rubber Chem. Technol., **26**, 493 (1953).
5. E. Weinbrenner, Kaut. u. Gummi, **5**, WT 49—54 (1952); RABRM Transl. No 333, IBC 402.
6. O. Bayer, E. Muller, Angew. Chem., **72**, 934 (1960).
7. O. Bayer, Chemistry of Polyurethanes in Kunststoff-Handbuch, vol. 7, Eds. Viewig R. and A. Hochtlen, Munich, 1966.
8. T. Lieser, пат. США 2266777, 1947.
9. Du Pont, пат. США 2284637, 1942.
10. Du Pont, пат. США 2284896, 1942.
11. E. Rinke, H. Schild, W. Siefken, пат. США 2511544, 1950.
12. N. V. Seeger et al., Ind. Eng. Chem., **45**, 2538 (1953).
13. Rubber Age, **75**, 568 (1954).
14. R. J. Athey, J. G. Di Pinto, J. S. Rugg, E. I. Du Pont de Nemours & Co, Elastomer Chemicals Dept., Development Products Report No 10, «Adiprene L, A Liquid Urethane Elastomer», March, 1958.
15. Imperial Chemical Industries Ltd., англ. пат. 580524, 1948.
16. D. A. Harper et al., Review of Polycondensation Rubbers. Paper to Xith Int. Congr. Pure and Appl. Chem., London, 1947.
17. D. A. Harper, W. E. Smith, H. G. White, Rubber Chem. Technol., **23**, 608 (1950).
18. J. Acres. Polyurethane Elastomers, RABRM Information Bureau Circular No 442, 1958.
19. Частное сообщение.
20. Urethane Industry Directory/Encyclopedia 1966.
21. British Plastics, **41**, No 1, 61 (1968).
22. Modern Plastics, **45**, No 5, 84 (1968).



## Химия полиуретановых эластомеров

### 2.1. Введение

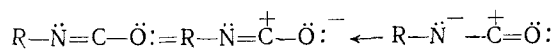
Полиуретаны — это полимерные соединения, содержащие помимо других химических группировок повторяющуюся уретановую группу [1—6]. Уретановая связь



может быть получена либо реакцией полиприсоединения, либо реакцией поликонденсации, но для промышленного использования перспективна лишь реакция полиприсоединения между диизоцианатом и диолом. Что касается реакции поликонденсации, то здесь наиболее интересна реакция между бисхлорформиатом и диамином, хотя она и не нашла еще промышленного применения.

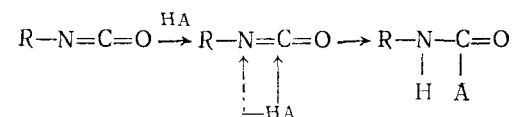
### 2.2. Реакции изоцианатов

Реакционная способность изоцианатной группы может быть объяснена на основе ее электронной структуры:

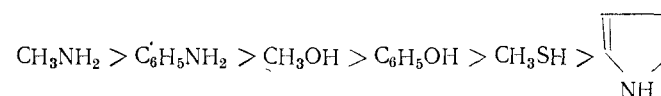


Возможные резонансные структуры показывают, что наивысшая плотность электронов наблюдается на кислороде, а наименьшая на углероде, так что наибольший общий отрицательный заряд имеет кислород, наибольший положительный — углерод; азот имеет промежуточный (средний) общий отрицательный заряд. Реакции изоцианатов с соединениями, содержащими активный водород (способный замещаться на натрий), протекают путем воздействия нуклеофиль-

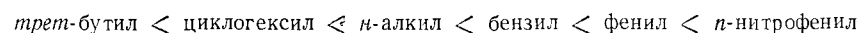
ного центра на электрофильный углерод в изоцианатной группе:



Тот факт, что соединения с активным атомом водорода действуют в этой реакции как донор электронов, а не донор водорода, подтверждается влиянием электрофильных групп в этих соединениях. Эти группы способны отнимать электроны от активного водорода, обедняя его как донор электронов и уменьшая скорость реакции с изоцианатом. Такое снижение активности наблюдалось у соединений, содержащих активный водород, как показано ниже:



Противоположный эффект наблюдается, когда изоцианат связан с электрофильной группой, так как в этом случае положительный заряд атома углерода в изоцианате увеличивается. Активность электрофильных групп возрастает в следующем порядке:



Помимо указанных особенностей на скорость реакции изоцианатов с соединениями, содержащими активный водород, влияют стерические эффекты. Орто-заместитель изоцианата вызывает больший модифицирующий эффект скорее вследствие пространственных затруднений, чем в результате его электрофильного или нуклеофильного характера.

**Соединения, содержащие ОН-группы.** Все методы получения полиуретанов основаны на реакции изоцианатов с соединениями, содержащими ОН-группы, поэтому они изучены наиболее подробно. Все соединения этого типа взаимодействуют в соответствующих условиях, хотя есть отдельные случаи, когда сильные пространственные затруднения предотвращают реакцию.

**С п и р т ы.** В результате реакции изоцианатов со спиртами образуются урстаны:

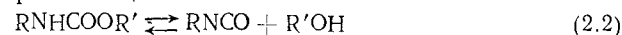


Сильное каталитическое действие на эту реакцию оказывают основания, металлы, слабое — кислоты. Пространственные затруднения также могут значительно менять скорость реакции. Так, первичные спирты хорошо реагируют при 25—50° С, вторичные — менее активны, а третичные — еще менее активны. В общем, стабильность уретанов зависит от скорости их образования, причем более медленные реакции дают более устойчивые уретаны. Уретаны, полученные

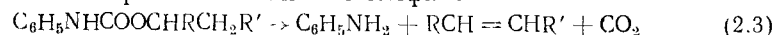
из алифатических изоцианатов, более устойчивы, чем уретаны из ароматических изоцианатов\*.

Термостойкость уретановой группы зависит также от структуры спирта. При соответствующих условиях могут осуществляться три вида реакций:

разложение на спирт и изоцианат



образование первичного амина и олефина



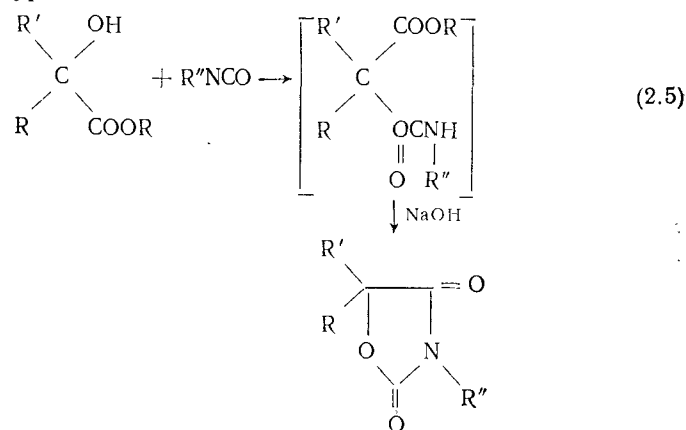
образование вторичного амина



Реакция выделения изоцианата происходит при  $\sim 200^\circ\text{C}$  и может давать значительный выход. Уретаны на основе фенолов могут распадаться при относительно низкой температуре ( $150^\circ\text{C}$ ). Разложение на первичные амины у уретанов на основе первичных и вторичных спиртов происходит при более высоких температурах, а у уретанов из третичных спиртов — при  $50\text{--}100^\circ\text{C}$  с высоким выходом олефинов.

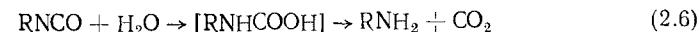
Вторичные амины образуются только при  $300^\circ\text{C}$ .

При взаимодействии спиртов более сложной структуры с изоцианатами могут протекать некоторые побочные реакции. Так, в реакции с  $\alpha$ -гидроксиэфирами, особенно в присутствии натриевого катализатора, сложноэфирная и уретановая группы могут образовывать циклические структуры:



\* Неясно, о какой устойчивости уретанов идет речь. Если имеется в виду термостойкость, то известно, что полиуретаны, полученные на основе ароматических диизоцианатов, более стойки к термоокислительной деструкции, чем полиуретаны из алифатических диизоцианатов (см. Н. П. Апухтина, М. Г. Зиминая и др., Труды международной конференции по каучуку и резине, М., 1969; В. Ф. Антипова, А. И. Марей и др., Высокомолекулярные соединения, 10А, 2242 (1970); Ф. Б. Новоселок, Г. В. Лужкова и др., сб. «Уретановые эластомеры», Изд. «Химия», 1971, стр. 114) — Прим. ред.

Вода. При взаимодействии изоцианатов с водой образуются амины и выделяется двуокись углерода. Обычно считают, что в ходе реакции образуется неустойчивое производное карбаминовой кислоты:

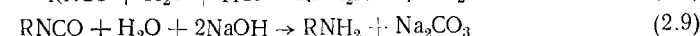
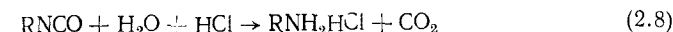


Полученные амины проявляют еще большую активность по отношению к изоцианатам, чем вода, и образуют двузамещенную мочевины:



Ниже в этой главе сравниваются скорости реакций изоцианатов с гидроксильными группами, водой и аминами.

Сильные кислоты и основания оказывают значительное влияние на взаимодействие воды и изоцианатов. В присутствии сильных кислот образуются соли аминов в значительном количестве:

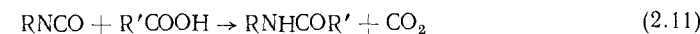


Интересно, что изоцианаты легко реагируют с безводными галогенводородными кислотами, образуя галогенпроизводное карбаминовой кислоты:

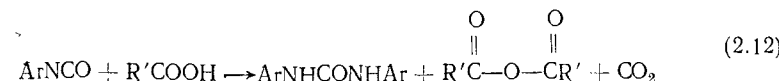


Полученные соединения устойчивы при комнатной температуре, но разлагаются при  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Они реагируют с соединениями, содержащими активный водород, подобно изоцианатам, но при этом выделяются галогенводороды.

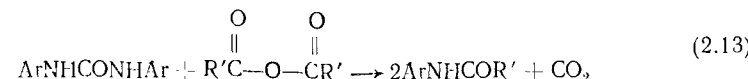
Карбоновые кислоты. Изоцианаты легко реагируют с карбоновыми кислотами, при этом скорость реакции зависит от силы кислоты. В общем, они несколько менее реакционноспособны, чем первичные спирты и вода. Реакция протекает через образование нестабильного производного, продукты разложения которого зависят от типа реагирующего изоцианата и карбоновой кислоты. Алифатические изоцианаты и алифатические кислоты могут давать замещенные амиды:



Ароматические изоцианаты и алифатические кислоты могут образовывать ангидрид кислоты, мочевины и двуокись углерода:



При  $160^\circ\text{C}$  мочевины и ангидриды реагируют, образуя амид:



Амиды и замещенные амиды, образовавшиеся в результате этой реакции, в определенных условиях могут и дальше реагировать с изоцианатом, образуя ацилмочевину:



**Фенолы.** С фенолами, являющимися слабыми кислотами, изоцианаты реагируют медленнее, чем с алифатическими спиртами, образуя уретаны. Обычно используют такие катализаторы, как третичный амин или хлористый алюминий:

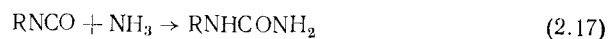


**Соединения, содержащие NH-группы.** Первая стадия образования полиуретанов — реакция между полиолом и диизоцианатом. Вторая стадия — удлинение цепи — достигается с помощью соединений, содержащих OH- или NH-группы. Кроме того, группы NH участвуют наряду с изоцианатами в реакциях, приводящих к поперечной сшивке. Поэтому химия этих реакций имеет столь же важное значение, как и тех, которые уже были описаны.

**Амины.** Изоцианаты реагируют с аминами, образуя мочевины. В общем, чем выше основность амина, тем быстрее протекает реакция. Первичные алифатические амины обладают высокой реакционной способностью даже при 25° С и дают высокий выход двузамещенных мочевины. Вторичные алифатические и первичные ароматические амины имеют меньшую активность. Как и в случае с ароматическими изоцианатами, присутствие заместителей в ароматических аминах может изменять их активность в зависимости от электронной или стереохимической структуры:



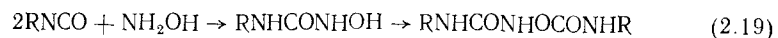
Другие вещества типа аминов тоже легко реагируют с изоцианатами, например аммиак



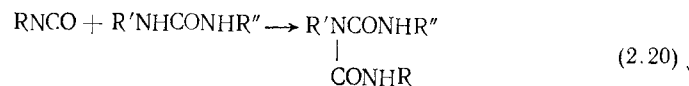
и гидразин



Когда присутствуют и аминные, и гидроксильные группы, могут реагировать и те, и другие. В гидроксилamine, например, сначала реагирует аминная группа, а затем менее активная гидроксильная группа:



**Мочевины и уретаны.** Мочевина, образовавшаяся в результате взаимодействия амина и изоцианата, реагирует дальше с изоцианатом, давая биурет. Для этого обычно необходима температура выше 100° С:



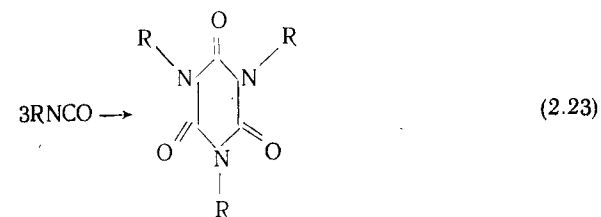
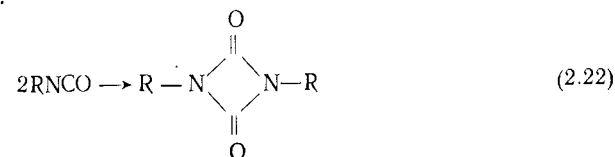
Реакция подобного типа происходит и между уретановой группой и изоцианатом, в результате чего образуется аллофанат.

Уретановая группа обычно менее активна, чем мочевиная, и для этой реакции требуется температура 120—140° С:



Обе реакции имеют большое значение, так как приводят к образованию разветвленных и сшитых структур в полиуретанах. Эти реакции протекают довольно медленно, но удобны тем, что требуют температуры, обычно используемой на производстве, т. е. 120—140° С.

**Димеры и тримеры изоцианата.** Изоцианаты могут вступать во взаимодействие друг с другом, образуя димеры (уретдионы) и тримеры (изоцианураты):



В особых условиях эта реакция идет дальше, и образуются полимерные изоцианаты (см. также Прочие реакции, стр. 25).

Образование изоцианатных димеров катализируется фосфинами, метилпиридинами и триалкиламинами. Наиболее активный катализатор — триалкилфосфины, однако обычно применяют диалкил-(арил)овые соединения, так как при этом реакция легче поддается контролю.

Алифатические диизоцианаты не образуют димеров, но многие из ароматических диизоцианатов димеризуются, полученные продукты обычно нерастворимы и имеют высокую температуру плавления. Они разлагаются при высоких температурах: димер 2,4-толуилendiизоцианата (ТДИ), например, начинает разлагаться при 150° С и почти полностью превращается в мономер при 175° С. Эти изоцианатные димеры обычно реагируют со спиртами и аминами в весьма специфических условиях, но в нормальных условиях их можно считать относительно инертными.

Димеризация может проходить даже без участия катализаторов, так что при хранении некоторых диизоцианатов, например 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ), может образоваться небольшое

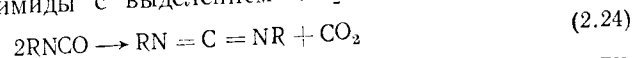
количество димера с соответствующей потерей содержания эффективного изоцианата.

Тримеризацию можно катализировать аминами и различными растворимыми солями металлов. Один из последних методов [7] основан на реакции спирта и ароматического изоцианата при высокой температуре в присутствии третичных аминов. Предполагается, что реакция протекает с образованием промежуточных продуктов аллофаната и димеров, которые, взаимодействуя, дают изоцианурат.

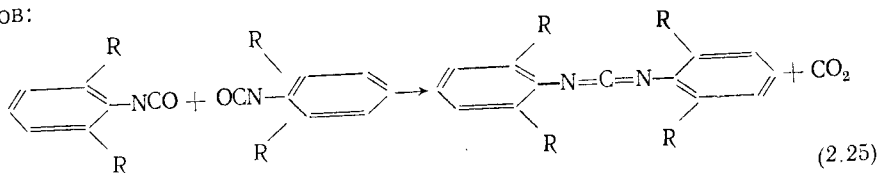
Можно было бы предположить, что реакцией тримеризации объясняется получение разветвленной структуры, однако Когон [8] показал, что эта реакция не может серьезно конкурировать с образованием аллофаната при комнатной температуре под действием катализатора. Эквимолекулярные количества фенилизотиоцианата и этилкарбанилата в присутствии кобальт-2-этилгексаната в качестве катализатора дают выход аллофаната 95,5% по сравнению с 0,84% фенилизотиоцианатного тримера.

Изоцианатные тримеры устойчивы при 150—200° С.

**Образование карбодиимидов.** При нагревании с некоторыми катализаторами, например фосфонилоксидами, изоцианаты превращаются в карбодиимиды с выделением CO<sub>2</sub>:

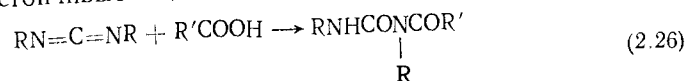


Подобным же образом из диизоцианатов можно получить поликарбодиимиды (R—N=C=N)<sub>n</sub>. Один из последних способов [9] состоит в использовании особых диизоцианатов с пространственными затруднениями для приготовления моно- и полимерных карбодиимидов:



Алкильные группы стабилизируют карбодиимид (и поликарбодиимид), предупреждая дальнейшую полимеризацию, а также, делая эти продукты более совместимыми с полимерами, содержащими сложноэфирные группы.

Важное значение карбодиимидов связано с их использованием в полиуретанах сложноэфирного типа в качестве ингибиторов гидролиза. Один из продуктов гидролиза сложных полиэфиров содержит свободную карбоксильную группу. Предполагается, что эта группа в дальнейшем катализирует полный гидролитический распад. Карбодиимиды легко взаимодействуют с карбоновыми кислотами, образуя относительно устойчивые ацилмочевины:

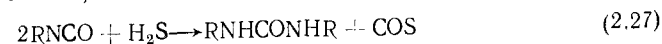


Предполагают, что именно благодаря такому удалению карбоновой кислотной группы карбодиимиды являются эффективными стабилизирующими агентами сложноэфирных полиуретанов.

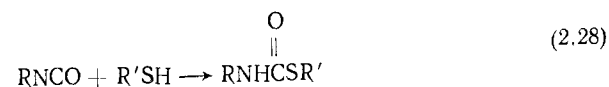
Интересно также, что эти пространственно затрудненные карбодиимиды имеют весьма специфическую реакционную способность, так что введение их в реакцию образования полиуретанов не меняет механизма образования полимера и реакции сшивания.

**Прочие реакции.** Основные реакции изоцианатов, особенно связанные с образованием полиуретанов, были описаны выше. Однако существует и ряд других реакций изоцианатов, которые могут представлять определенный интерес.

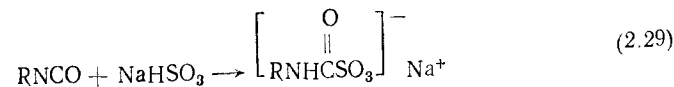
**Соединения с группой SH.** Изоцианаты взаимодействуют с серосодержащими соединениями так же, как с их кислородными аналогами, хотя и с меньшей активностью. Например, сероводород реагирует так же, как вода:



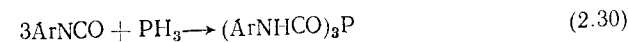
Подобным же образом меркаптаны образуют тиоуретаны:



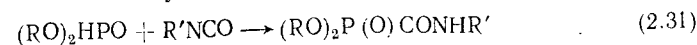
В водных растворах изоцианаты реагируют с бисульфитами, образуя водорастворимые соли:



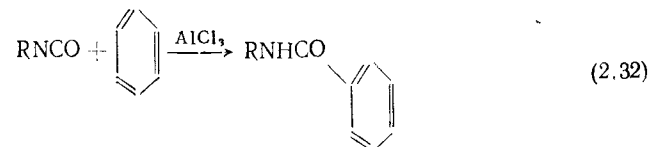
**Соединения с группой PH.** Фосфины реагируют с изоцианатами, особенно в присутствии третичных аминов, образуя продукты присоединения, относительно стойкие к нагреванию и гидролизу. Термодеструкция может происходить лишь при температуре выше 200° С:



Ферменты, в частности диэтилфосфит, образуют продукты присоединения в аналогичных условиях:



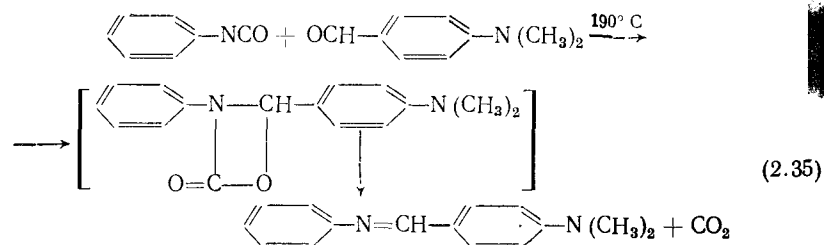
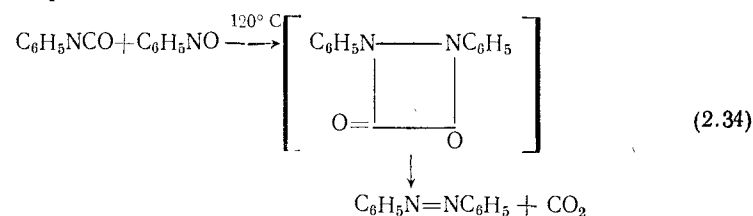
**Реакции Фриделя—Крафтса и Гриньяра.** В условиях, предусмотренных реакцией Фриделя—Крафтса, в присутствии хлорида алюминия изоцианаты образуют амиды:



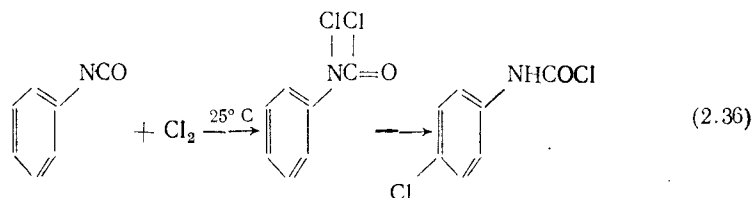
Взаимодействие с реактивами Гриньяра также протекает в довольно обычных условиях:



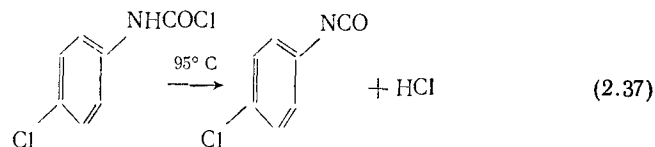
**Ненасыщенные соединения.** Изоцианаты вступают во взаимодействие с такими ненасыщенными группами, как нитрозо- или альдегидная группа. Промежуточный продукт присоединения имеет четырехчленное кольцо, которое распадается, выделяя при этом двуокись углерода:



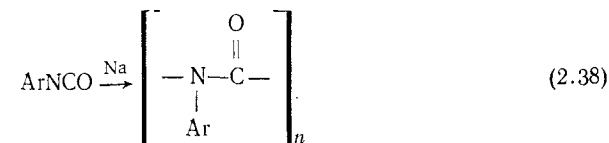
**Галогены.** Хлор и бром образуют с изоцианатами продукты присоединения, которые подвергаются перегруппировке и дают хлорированные хлорангидриды карбаминной кислоты:



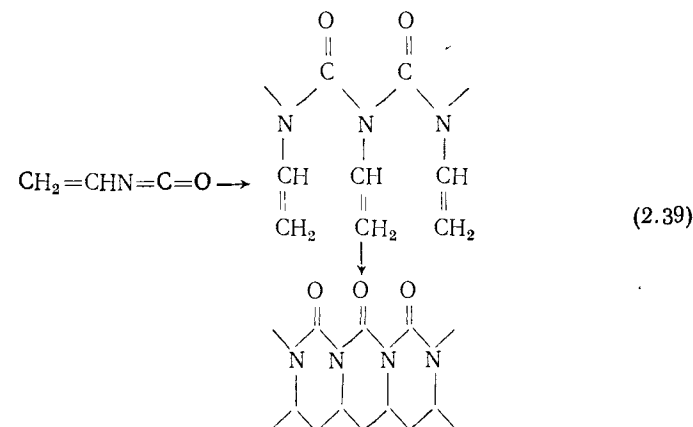
Хлористый водород затем отщепляется при высокой температуре:



**П о л и м е р и з а ц и я.** Изоцианаты полимеризуются в присутствии металлического натрия в диметилформамиде при температуре ниже  $0^\circ \text{C}$ . Продукт полимеризации — **наилон 1**:



Особым случаем является полимеризация винилизоцианата. Первый продукт — **наилон 1**, в котором винильная группа атома азота может реагировать дальше, замыкая кольцо:



## 2.3. Образование полимера

Полиуретановые эластомеры получают из мономерных, в основном, бифункциональных, исходных материалов путем ступенчатой реакции полиприсоединения. Таким образом, имеется возможность получать полимерную структуру в соответствии с заранее заданными свойствами. Действие повышенной температуры, следов катализатора, изменение скорости реакции могут помешать полностью осуществить эту возможность. Но все же в случае полиуретанов легче получить полимеры с желаемыми свойствами, чем для других каучуков.

При однородной структуре напряжение, действующее на полимер, распределяется равномерно по всей сетке и каждая поперечная связь в равной мере сшивает полимер. В более беспорядочных структурах напряжение концентрируется лишь в некоторых из таких связей, так что эти точки несут большую часть напряжения.

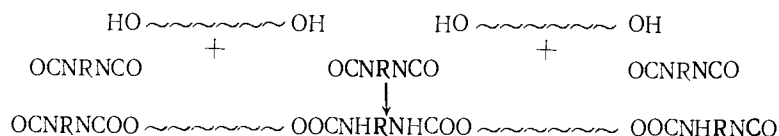
Идеально однородную структуру невозможно получить на практике по нескольким причинам. Так, молекулярновесовое распределение в основной цепи полиола уже вызывает некоторую неоднородность. Сложная зависимость между скоростью роста цепи и попереч-

ной сшивкой также не позволяет точно контролировать реакцию. И все же механизм получения полиуретана таков, что позволяет получить более однородную структуру, чем в случае других каучуков, у которых механизм поперечного сшивания отличается беспорядочным характером. Кроме того, можно регулировать прочность полиуретанов соответствующим распределением поперечных связей. Можно еще более усовершенствовать структуру, создав цепь из слабополярного материала, который будет аморфным в ненапряженном состоянии и кристаллическим — под напряжением.

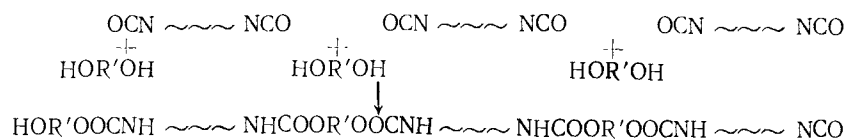
Экономические соображения не позволяют применять эти идеальные полимеры на практике, однако данные, полученные при изучении их, неоценимы для более углубленного понимания и модификации материалов, имеющих практический интерес. Поэтому исследование химии идеальных соединений носит отнюдь не чисто академический характер, а направлено на усовершенствование как самого полимера, так и технологии его производства.

**Системы гидроксил-изоцианат.** Разработка системы вулколлан [10, 11] проходила в соответствии с принципами, описанными выше. В качестве гибкой полярной основной цепи был выбран полиэтиленадипинат, а в качестве жесткой поперечной сшивки — НДИ. 1,4-Бутандиол со сравнительно короткой цепью был удлинителем цепи.

Первая стадия получения вулколлана представляет собой взаимодействие избыточного количества диизоцианата с полиэфиром, в результате чего образуется «удлиненный» диизоцианат или изоцианатный преполимер.



Этот последний можно затем превратить в полимер с длинной цепью с помощью так называемого удлинителя цепи. Как уже говорилось, удлинитель цепи представляет собой низкомолекулярный гликоль, который обладает способностью концентрировать жесткие диизоцианатные молекулы через некоторые интервалы вдоль основной цепи. Обозначив преполимер  $\text{O}=\text{C}=\text{N} \sim \sim \sim \text{N}=\text{C}=\text{O}$ , получаем следующую стадию реакции:



Если диизоцианат имеется в избытке относительно гидроксильных групп, то не весь преполимер будет использован для удлинения

цепи. Лишний диизоцианат сможет взаимодействовать с уретановыми группами вдоль цепи, образуя боковые аллофановые ответвления. Весьма важен тот факт, что преполимер используется и для удлинения цепи, и для поперечного сшивания, так что в результате получается сетчатая структура, состоящая из сегментов одинаковой длины, соединенных жесткими изоцианатными молекулами. Именно такая структура получается, когда готовят преполимер при небольшом избытке диизоцианата по сравнению со сложным полиэфиром.

Что касается более твердого и наиболее распространенного вулколлана, то здесь все обстоит сложнее. В этом случае используют такой избыток диизоцианата, чтобы преполимер состоял из одной молекулы полиэфира с двумя молекулами диизоцианата — по одной на каждом конце — и еще оставался бы свободный диизоцианат. Удлинитель цепи — гликоль вводится в таком количестве, чтобы число свободных изоцианатных групп превышало общее число гидроксильных групп. Происходит сложный процесс полиприсоединения. Полученная сетчатая структура на самом деле более сложна, чем описанная выше, и состоит, вероятно, из блоков жестких полиуретановых цепей, соединенных гибкими и менее полярными цепями сложных эфиров.

При использовании воды или диаминов вместо гликоля для удлинения цепи получаем аналогичную сетчатую структуру, где некоторые уретановые группы замещаются мочевиными, а вместо аллофановых поперечных связей возможны биуретовые. Действительно, как будет видно в дальнейшем, скорость образования биуретов такова, что вполне вероятно замена всех аллофановых групп биуретовыми. Частичное использование низкомолекулярного триола вместо бифункционального удлинителя цепи может привести к образованию уретановых поперечных связей, которые прочнее и аллофановых, и биуретовых.

**Системы гидроксил—диизоцианат—диамин.** Как выяснилось, преполимеры, полученные из НДИ не очень устойчивы и проявляют тенденцию к желатинизации при хранении. Поэтому в системах, предназначенных для хранения, обычно используют ТДИ. Он не столь активен, как НДИ, и для него в качестве удлинителя цепи приходится применять диамины, а не гликоли. Наиболее подходящими оказались ароматические диамины, так как ТДИ менее жесткий, чем НДИ. Это особенно необходимо учитывать, когда вместо сложных полиэфиров используются более гибкие простые полиэфиры, например ППГ или ПТМГ.

Кроме этого отличия образование полимера протекает так же, как в гидроксилсодержащих системах. Однако вдоль цепи будут находиться мочевиные группы, а поперечные связи будут образованы биуретовыми группами.

Аналогичные особенности встречаем и у МДИ, удлиненного алифатическими или ароматическими гликолями (см. табл. 2.17., на стр. 57). На практике при использовании алифатического удлинителя цепи для достижения той же твердости требуется ~7 моль диизоциа-

ната по сравнению с ~4 моль диизоцианата, которые используются при удлинителе на основе ароматического диола.

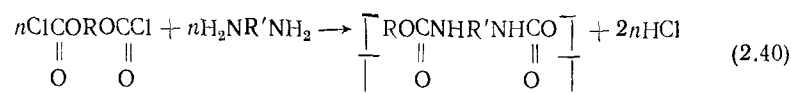
**Системы, получаемые в одну стадию.** Системы, описанные выше, называются преполимерными, поскольку сначала получают удлинённый диизоцианат, или преполимер, после чего следуют стадии роста цепи и поперечного сшивания. Преимущество этого метода состоит в возможности регулирования процесса, в результате чего можно получить более однородный и, следовательно, более высококачественный полимер.

Однако можно привести доводы и в пользу одностадийного процесса, при котором три ингредиента смешиваются за одну операцию. Главная трудность здесь заключается в том, чтобы сбалансировать скорость реакции полиола основной цепи и удлинителя цепи; в системе, содержащей только гидроксильные группы, это не должно быть слишком трудно. В системе гидроксил—диамин последний обычно оказывается слишком активным, так что иногда приходится ингибировать реакцию диамина с диизоцианатом или, наоборот, катализировать реакцию гидроксила с диизоцианатом (последнее проще).

Исследования систем, получаемых в результате одностадийного процесса [12—15], указывают, что они вполне практичны и продукт по свойствам весьма сходен с материалами, получаемыми на основе преполимера.

Особый случай системы, полимеризуемой в одну стадию — алифатический диизоцианат и гликоль с короткой цепью. Процесс протекает по стандартному механизму аддиционной полимеризации, в результате чего получают однородные линейные полимеры без поперечной сшивки. По этому принципу изготавливают материалы марки дуретан U — полностью термопластичные и сходные по общим свойствам с полиамидами [16].

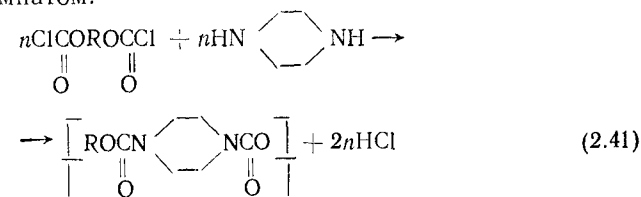
**Процесс с бисхлорформиаом.** Как уже отмечалось, в настоящее время во всех промышленных процессах производства полиуретана используются диизоцианаты. Однако реакция между бисхлорформиаом [3, 17, 18] и диаминами представляет интерес:



Применяя этот процесс, можно получить материалы, очень сходные с продуктами одностадийной реакции полиприсоединения алифатических диизоцианатов и диолов. Судя по сообщениям, сейчас предпочитают использовать последнюю реакцию, поскольку она обеспечивает более узкое молекулярновесовое распределение. Обе эти реакции можно проводить в растворе, и система бисхлорформиаом—диамин особенно удобна для осуществления поликонденсации на границе раздела фаз.

Реакция бисхлорформиаом с вторичными диаминами — единственный способ получения полиуретанов с алкильным заместителем

у атома азота. Частным случаем является реакция между пиперазином и бисхлорформиаом:



Эти высокомолекулярные алкилированные полиуретаны отличаются хорошей термо- и гидролитической стойкостью, но они еще не нашли промышленного применения\*.

## 2.4. Скорости реакций

Из всего вышесказанного очевидно, что в процессе производства полиуретанов могут одновременно протекать несколько реакций. Относительные скорости этих реакций оказывают значительное влияние на свойства конечного полимера, поэтому необходимо изучить скорости этих реакций более подробно.

Таблица 2.1

Константы скорости реакций  $k$  [в л/(моль·сек)] и энергии активации  $E$  (в ккал/моль) для реакций диизоцианатов с соединениями, содержащими активный водород, при 100 °C

Функциональная группа	Диизоцианат					
	<i>n</i> -фенилен	2-хлор-1,4-фенилен	2,4-толуилен	2,6-толуилен	1,5-нафтилен	1,6-гексаметилен
Гидроксил						
полиэтиленадипинат						
$k \cdot 10^4$	36,0	38,0	21,0	7,4	4,0	8,3
$E$	11,0	7,5	7,9	10,0	12,0	11,0
вода						
$k \cdot 10^4$	7,3	3,6	5,8	4,2	0,7	0,5
$E$	17,0	6,5	10,0	24,0	7,7	9,2
Мочевина (дифенилмочевина)						
$k \cdot 10^4$	13,0	13,0	2,2	6,3	8,7	1,1
$E$	15,0	15,0	17,0	11,8	13,0	17,0
Амин (3,3'-дихлорбензидин)						
$k \cdot 10^4$	17,0	23,0	36,0	6,9	7,1	2,4
$E$	7,9	3,4	9,5	9,9	12,0	17,0
Уретан ( <i>n</i> -фениленбутилуретан)						
$k \cdot 10^4$	1,8 (130 °C)	—	0,7 (при 130 °C)	—	0,6	$2 \cdot 10^{-5}$ (при 130 °C)

\* По-видимому, эта реакция представит наибольший интерес для получения не эластомеров, а полиуретановых волокон или пластмасс. — Прим. ред.

**Влияние структуры изоцианата.** В табл. 2.1 сравниваются скорости реакции и энергия активации нескольких диизоцианатов с различными соединениями, содержащими активный водород [19]. На основании этой таблицы можно сделать несколько интересных выводов. Реакция ГДИ с гидроксидом протекает относительно быстро, но реакции с мочевиной и уретаном (приводящие к образованию поперечных сшивок) идут довольно медленно, особенно по сравнению с реакциями других диизоцианатов. Это до некоторой степени объясняет термопластичную природу линейных полиуретанов, полученных на основе этого диизоцианата. Скорость реакции НДИ с водой невелика по сравнению со скоростью реакции с гидроксидом, так что в результате преполимер, полученный из этого диизоцианата и хорошо высушенного сложного полиэфира, будет содержать минимальное количество мочевиновых групп. Кроме того, поскольку скорости реакций данного диизоцианата с водой и уретаном почти одинаковы, свободный диизоцианат имеет лучшие шансы образовать аллофановые связи, чем при применении других диизоцианатов. С другой стороны, ТДИ довольно быстро реагирует с водой, но мочевины, образующаяся таким путем, менее реакционноспособна по отношению к свободному диизоцианату. 2,6-изомер более активен по отношению к мочевиновым группам, и, таким образом, смесь 2,4- и 2,6-изомеров в отношении 65 : 35 обычно дает продукт с большей плотностью сшивания, чем смесь 80 : 20, и с еще большей плотностью сшивания, чем продукт чистого 2,4-изомера.

Таблица 2.2

Константы скорости реакции \*  $k \cdot 10^4$  [в л/(моль·сек)]  
диизоцианатов при различных температурах [20]

Диизоцианат	Температура, °С						Энергия активации, ккал/моль
	29—31,5	40	39—50	60	72—74	100—102	
м-Фенилен							
NCO-группа в положении 1	1,4	1,9	2,8	4,0	—	—	7,5
NCO-группа в положении 3	0,7	1,0	1,5	2,3	—	—	8,4
2,4-Толуилен							
NCO-группа в положении 2	0,057	—	0,18	—	0,72	3,2	12,6
NCO-группа в положении 4	0,45	—	1,2	—	3,4	8,5	9,3
4,4'-Дифенилметан (обе NCO-группы симметричны)	0,34	—	0,94	—	3,6	9,1	10,5
4,4'-Толидин (обе NCO-группы симметричны)	0,048	—	—	—	0,74	3,2	13,1

\* 0,2 моль диэтиленгликольадипината с 0,02 моль изоцианата в монохлорбензоле.

В ароматических диизоцианатах одна изоцианатная группа может изменять активность другой, а активность обеих этих групп может меняться в присутствии заместителя в ароматическом ядре (табл. 2.2).

В м-фенилендиизоцианате (ФДИ) и ТДИ одна изоцианатная группа значительно активнее другой. Очевидно, что увеличение температуры благоприятно для более медленной реакции, но даже при 100° С изо-

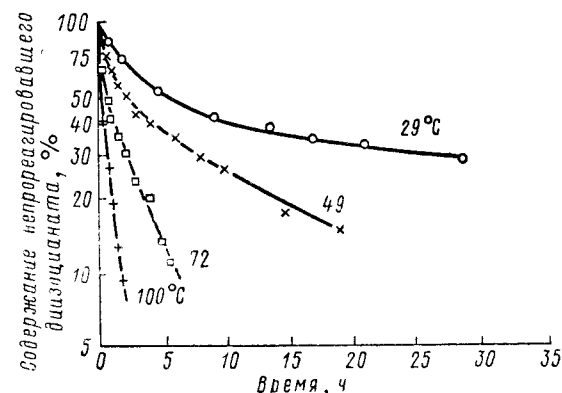


Рис. 2.1. Реакция ТДИ со сложным полиэфиром на основе диэтиленгликольадипината в хлорбензоле.

цианатная группа в положении 2 в ТДИ в два—три раза менее активна, чем в положении 4. Разница в скоростях протекания реакции для этого диизоцианата показана на рис. 2.1. Четко проявляется

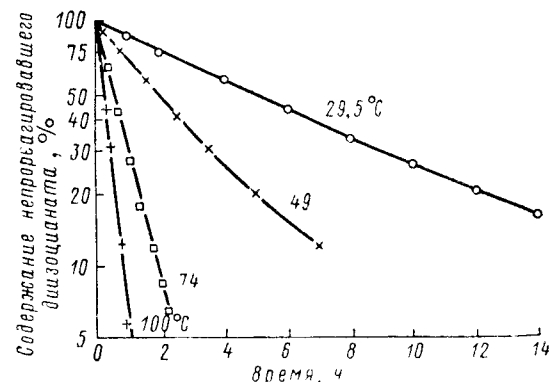


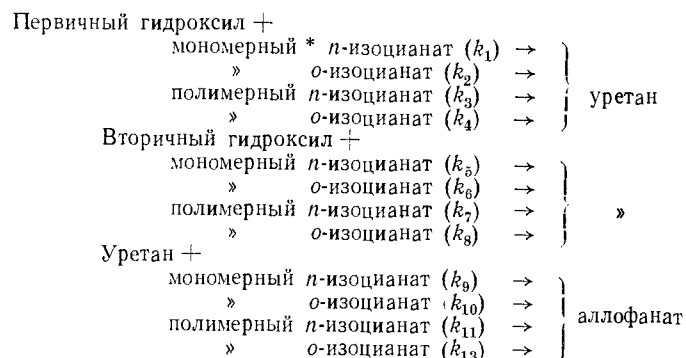
Рис. 2.2. Реакция МДИ со сложным полиэфиром на основе диэтиленгликольадипината в хлорбензоле.

уменьшение скорости реакции, после того как она завершена на 50%, особенно при более низкой температуре. Этот график можно сравнить с графиком на рис. 2.2 для МДИ.

Недавно была сделана попытка [21] собрать количественные данные обо всех реакциях ТДИ и увязать их с экспериментальными данными. Если взять смесь 2,4- и 2,6-изомеров с полиолами, содержа-



щими первичные и вторичные гидроксильные группы, то здесь, очевидно, возможны 12 следующих реакций, протекающих одновременно:



\* Под термином «мономерный изоцианат» подразумевается первая изоцианатная группа в бензольном ядре, которая вступает в реакцию и активность которой увеличивается благодаря присутствию других свободных изоцианатных групп. Как только первая реакция завершится, оставшийся свободный изоцианат замещается растущей полимерной цепью и поэтому может быть назван полимерным изоцианатом.

На основе этих реакций можно вывести 7 дифференциальных уравнений второго порядка, которые решаются при подстановке значений различных констант скорости. Вначале для этого использовали существующие величины констант скорости и с помощью компьютера находили кривую хода реакции. Согласование экспериментальных данных и кривых, полученных путем такого подсчета, было не совсем удовлетворительным, но благодаря постепенному уточнению значений 12 констант скорости получили кривую (рис. 2.3), которая совпала с экспериментальной кривой.

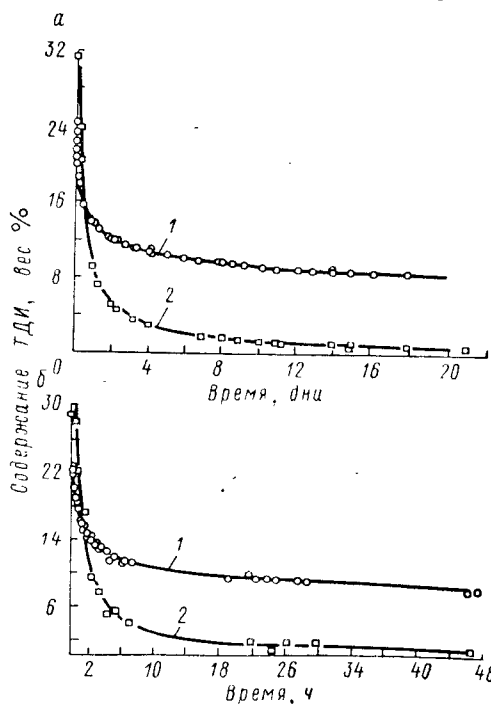


Рис. 2.3. Экспериментальная и расчетная кривые хода реакции между ТДИ и полиолами при 25 (а) и 60 °С (б): 1 — общее содержание ТДИ; 2 — содержание свободного ТДИ.

Константы скорости реакций ТДИ и полиолов при различных температурах приводятся ниже:

$k \cdot 10^4$ , л/(экв·сек)	25 °С	60 °С
$k_1$	0,613	4,17
$k_2$	0,230	1,67
$k_3$	0,161	1,10
$k_4$	0,0605	0,439
$k_5$	0,204	1,67
$k_6$	0,0273	0,333
$k_7$	0,0538	0,439
$k_8$	0,00717	0,0877
$k_9$	0,00307	0,0208
$k_{10}$	0,000409	0,00417
$k_{11}$	0,000807	0,00548
$k_{12}$	0,000108	0,00110

**Влияние структуры полиолов.** Полимеры, используемые в качестве основной цепи в большинстве полиуретановых эластомеров, обычно представляют собой высокомолекулярные сложные полиэфиры, например полиэтиленадипинат, или высокомолекулярные простые полиэфиры, например политетраметилэтиленгликоль или пропиленгликоль. Ниже приводятся константы скорости реакций для соединений, содержащих первичные гидроксильные группы с ФДИ при 100 °С [19]:

	$k \cdot 10^4$
Полиэтиленадипинат (мол. вес. 2000)	36
Политетрагидрофуран (различного молекулярного веса)	10—32
1,4-Бутандиол	9,0
1,4-цис-Бутандиол	4,0
1,5-Бис (гидроксиэтокси) нафталин	2,5
1,4-Бутиндиол	0,6

Величины констант для простых и сложных полиэфиров почти равны или несколько больше величин для 1,4-бутандиола. Введение неопределенности сильно снижает скорость реакции. ППГ содержат ~96% вторичных гидроксильных групп, и можно ожидать, что их реакции протекают значительно медленнее. ППГ с аналогичным молекулярным весом имеют скорости реакции, равные примерно 1/10 скорости реакции ПТМГ и полиэтиленадипината с первичными гидроксильными группами (табл. 2.3).

Как будет показано ниже, присутствие следов ионов металлов может оказывать сильный каталитический эффект на реакцию изоцианатов с гидроксидом. Скорость реакции полиольных соединений сильно зависит от их чистоты, поэтому для получения продукта с постоянными свойствами желательно использовать сырье самого высокого качества (чистоты).

**Влияние температуры.** Температура, при которой протекает реакция полиприсоединения, может оказывать большое влияние на структуру конечного полимерного продукта (рис. 2.4). При повышении температуры реакционной смеси до 140 °С все скорости реакции

Таблица 2.3

Константа скорости  $k$  и энергия активации  $E$  для реакций между МДИ и некоторыми полиолами [2.2]

Тип полиола	Функцио- нальность	$k \cdot 10^4$ , л/(моль·сек)		$E$ ккал/моль
		100 °C	130 °C	
Первичная концевая ОН-группа				
Полиэтиленадипнат, мол. вес 2000	2	34	106	11,4
Политетраметилэтиленгликоль, мол. вес 1000	2	38	81	7,7
Вторичная концевая ОН-группа				
Полипропиленгликоль мол. вес 2000	2	3,5	8,4	9,1
» » 1090	2	4,2	9,9	8,6
» » 424	2	8,7	14	4,8
Касторовое масло, мол. вес 930	2,8	48	96	6,9

проявляют тенденцию к уравниванию. Это значит, что создаются благоприятные условия для поперечного сшивания, особенно при образовании биуретовых поперечных связей. Поскольку константы скорости реакций меняются с различной скоростью при изменении температуры, для получения продукта с устойчивыми воспроизводимыми свойствами необходим точный контроль температуры.

Повышение температуры сильно влияет и на свойства вулканизованного полимера, поскольку и биуретовые, и аллофановые связи склонны разрываться при повышенных температурах, так что в результате получается более линейный полимер. Исследуя это явление, Когон [23] определил константы скорости первого порядка для разрыва биуретовых и аллофановых связей в растворе. Результаты, приведенные в табл. 2.4, показывают, что алкилзамещенные биуреты имеют стабильность того же порядка, что и аллофанаты, и что при температуре выше 130 °C скорость разрыва связей сильно возрастает.

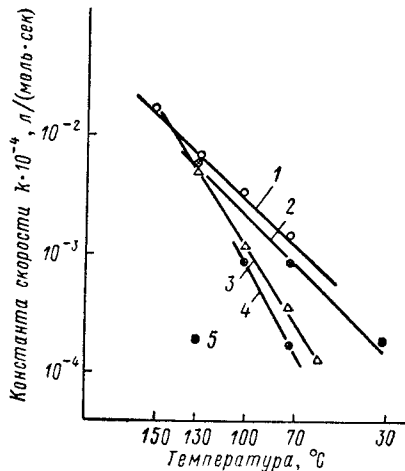


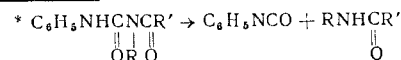
Рис. 2.4. Зависимость реакционной способности ФДИ по отношению к полиэтиленадипнату и другим модельным соединениям от температуры:

1 — диол (полиэтиленадипнат); 2 — амин (3,3'-дихлорбензидин); 3 — мочевины (дифенилмочевина); 4 — вода; 5 — уретан (1,4-фенилдибутилуретан).

Таблица 2.4

Разрыв аллофановых и биуретовых связей \*

$R$	$R'$	Температура, °C	$k \cdot 10^4$ (1-го порядка), сек <sup>-1</sup>	$E_1$ , ккал/моль
Аллофанаты				
$C_6H_5$	$OC_2H_5$	132	0,39	26,2
$C_6H_5$	$OC_2H_5$	150	1,65	
Арилзамещенные биуреты				
$C_6H_5$	$N(CH_3)C_6H_5$	131	6,8	17,8
$C_6H_5$	$N(CH_3)C_6H_5$	145	15,0	
$C_6H_5$	$N(C_2H_5)_2$	138	0,9	20,0
$C_6H_5$	$N(C_2H_5)_2$	145	1,5	
Алкилзамещенные биуреты				
$C_2H_5$	$N(C_2H_5)_2$	131	0,2	34,2
$C_2H_5$	$N(C_2H_5)_2$	150	1,32	



**Влияние катализаторов.** Катализаторы широко используются в производстве пенополиуретанов, особенно в одностадийном процессе, где для обеспечения нужного баланса скоростей реакций требуется два или больше избирательных катализаторов. Проще обстоит дело в производстве пенополиуретанов из преполимера, где катализаторы применяются в основном для общего ускорения всех реакций. Так как полнуретановые эластомеры до сих пор получали главным образом на основе преполимера, катализаторам уделяли довольно мало внимания. Однако, как уже указывалось выше, в настоящее время разрабатываются системы для получения полиуретановых эластомеров в одну стадию, а для этого потребуются катализаторы, особенно в тех случаях, когда имеются два активных атома водорода, сильно различающихся по степени активности.

Кислоты и особенно основания могут сильно влиять на реакцию между гидроксидом и изоцианатом, а также на реакцию образования поперечных связей. Кислоты несколько ускоряют реакцию роста цепи, но замедляют поперечное сшивание (рис. 2.5). Увеличение концентрации *n*-нитробензоилхлорида оказывает слабое каталитическое действие на рост цепи, сильно замедляет образование биуретовых связей и никак не влияет на образование аллофановых. Единственная реакция, которая подвергается сильному катализу, это взаимодействие с водой, а ее, собственно говоря, не должно быть в полиуретановых эластомерах. Благодаря такому избирательному действию

*n*-нитробензоилхлорид можно с успехом использовать в качестве стабилизатора для систем полиуретановых преполимеров. Основность полиола можно нейтрализовать и ввести его в избытке, чтобы предупредить образование поперечных связей при хранении преполимера.

Это предотвращает увеличение вязкости и упрощает производственный процесс.

Основания ускоряют все реакции изоцианатов; в общем, их каталитическая эффективность увеличивается с увеличением основности. Вследствие их общего каталитического действия трудно получить достоверные данные (табл. 2.5). Наблюдается значительное увеличение скорости реакции, особенно в случае триэтилендиамина (1,4-диазо [2.2.2] бициклооктана), известного под названием дабко. Это, возможно, объясняется полным отсутствием пространственных затруднений в его структуре:

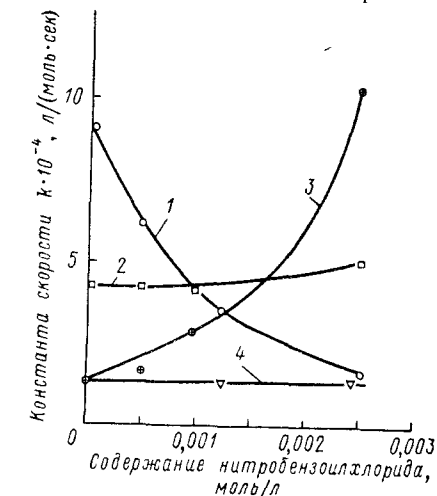
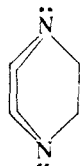


Рис. 2.5. Влияние содержания *n*-нитробензоилхлорида на реакцию между ФДИ и различными активными соединениями:

1 — дифенилмочевина; 2 — полиэтилендипиперидин; 3 — вода; 4 — 1,5-нафтилсбугтилуретан.

Таблица 2.5

Влияние различных катализаторов на скорость реакции фенилизотиоцианата с 2-этилгексанолом при 23 °C [24, 25]

Катализатор	$pK_b$	$k \cdot 10^4, \text{ л/(моль} \cdot \text{сек)}$	
		в бензоле	в диоксане
Без катализатора	—	0,39	0,055
Триэтиламин	3,36	5,3	—
Триэтилендиамин	5,40	21,7	6,0
<i>N,N'</i> -Диметилпиперазин	5,71	4,3	—
<i>N</i> -Этилморфолин	6,49	1,6	—

Ионы металлов также катализируют реакции изоцианатов. Их действие необязательно носит специфическую направленность в отношении той или иной реакции, однако некоторое представление об их относительной активности можно получить, определив время, требующееся для желатинизации смеси диизоцианата и полиола. Эти значения приведены в табл. 2.6 (концентрация катализатора ~1 %).

Таблица 2.6

Влияние катализаторов на продолжительность реакции [26]

Соединение	Содержание металла, %	Время желатинизации при 70 °C, мин	
		I *	II **
Фенолят натрия	19	Мгновенно	1
<i>т</i> -Фенилфенолят	14	4	4
Трихлорфенолят	10	4	2
Тетрахлорфенолят	9	16	16
Пентахлорфенолят	8	71	90
Линорезинат свинца	30	8	4
Нафтенат свинца	37	8	2
Олеат свинца	28	15	4
2-Этилгексанат свинца	24	60	1
2-Этилгексанат железа	6	16	16
Хлорид железа	34	60	6
Ацетилацетонат железа	16	>240	16
Сульфид дибутилолова	44	60	20
Ацетилацетонат олова	27	65	4
Дибутроксид олова	31	90	3
Ди-2-этилгексанат олова	21	>240	5
Олеат олова (II)	17	55	8
2-Этилгексанат олова (II)	29	100	4
Хлорид олова (II)	63	>240	8
2-Этилгексанат кобальта	6	60	12
Нафтенат кобальта	6	90	32
Ацетилацетонат ванадия	14	180	60
Ванадилацетилацетонат	19	180	60
Тетраизопропилтитанат	16	120	9
Тетра-2-этилгексилтитанат	8	240	5
Ацетилацетонат титана	15	240	30
Триэтилендиамин	25	60	4
Этилэтиленимин	19,7 <sup>3*</sup>	60	32
Тетраметилгуанидин	36,5 <sup>3*</sup>	155	44
<i>N</i> -Этилморфолин	12,1 <sup>3*</sup>	>240	180
Триэтиламин	13,8 <sup>3*</sup>	>240	120
Ацетилацетонат меди	24	180	30
Нафтенат меди	11	>240	120
Ацетилацетонат цинка	24	>240	15
Нафтенат цинка	14,5	>240	60
Ацетилацетонат хрома	14	>240	240
Трибутилфосфин	15	>240	240

\* Преполимерная смесь диола ППГ и триола с ТДИ; 7% свободных NCO-групп.

\*\* Триол ППГ с мол. весом 3000 (марка ниакс LG 56) + ТДИ (марка мондур ТД 80) в соотношении 80 : 20.

<sup>3\*</sup> В расчете на азот.

Для сравнения относительной активности ионов металлов и аминов в таблицу включены некоторые амины. Некоторые соединения металлов, например фенолят натрия, имеют очень высокую основность, так что их каталитическая активность зависит от последней.

Снижение основности фенолятов натрия приводило к уменьшению их активности как катализаторов.

Некоторые соли металлов [8] способствуют образованию аллофановых связей; наиболее эффективными в этом отношении являются соли свинца, кобальта и цинка (табл. 2.7). Как уже указывалось (стр. 24), эти соединения способствуют также тримеризации изоцианатов в изоцианураты, но реакция протекает гораздо медленнее, так что она не может конкурировать с процессом образования аллофановых связей.

Таблица 2.7

Образование аллофановых связей под влиянием карбоксилатов металлов при комнатной температуре \* [24, 25]

Соединение	Содержание металла $\cdot 10^3$ , моль	Время, ч	Выход аллофана, %
Нафтенат			
свинца . . . . .	7,7	4	96
кобальта . . . . .	6,1	6	96
меди . . . . .	11,2	88	69
марганца . . . . .	6,0	88	69
железа . . . . .	6,9	88	36
кадмия . . . . .	6,0	88	10
ванадия . . . . .	5,5	88	10
2-Этилгексанат			
свинца . . . . .	5,2	5	95
цинка . . . . .	5,2	5	95
марганца . . . . .	7,1	88	10
кобальта . . . . .	6,2	7	97
Линорезинат			
свинца . . . . .	5,4	5	96
кобальта . . . . .	6,1	7	96
марганца . . . . .	7,3	88	45
цинка . . . . .	10,1	88	12
меди . . . . .	12,2	88	50
железа . . . . .	5,2	90	42

\* Состав смеси: фенилизотиоцианат — 10,52 г (0,0088 моль), этилкарбонат — 1,48 г (0,009 моль), катализатор.

Известно, что в настоящее время катализаторы используются в весьма ограниченном масштабе в производстве полиуретановых

эластомеров. Это не значит, что можно совсем игнорировать влияние катализаторов, так как в сырье всегда имеются следы катализатора. Если их не убрать или не нейтрализовать, может нарушиться равновесие процессов роста цепи и поперечного сшивания.

Катализаторы можно использовать в производстве полиуретанов на основе как сложных так и простых полиэфиров. Однако в первом случае наряду с преимуществами, получаемыми в процессе производства на этой стадии, имеется и отрицательный эффект — конечный продукт имеет гораздо более низкую гидролитическую стабильность, так как многие катализаторы ускоряют гидролиз полиуретанов на основе сложных полиэфиров.

## 2.5. Влияние структуры на свойства

Свойства полиуретановых полимеров определяются несколькими взаимосвязанными факторами, основные из которых — молекулярный вес, склонность к кристаллизации и плотность поперечных сшивок. Молекулярный вес между двумя узлами разветвления ( $M_c$ ) зависит от степени поперечного сшивания. На способность к кристаллизации оказывает влияние наличие сильных межмолекулярных взаимодействий, а также жесткость полимерных цепей. В последнее время были сделаны попытки установить взаимосвязь между свойствами полиуретанов и их структурой, и хотя полученные результаты носят лишь частично количественный характер, все же химик, разрабатывающий полимерные композиции для специфических применений, уже может использовать эти данные.

**Молекулярный вес и поперечное сшивание.** Известно, что свойства большинства полимеров зависят от изменения молекулярного веса лишь до определенной величины его. Так, сопротивление разрыву и сопротивление раздиру с увеличением молекулярного веса увеличиваются, а растворимость ухудшается. Полимеры для общих целей производят таким образом, что их молекулярный вес достигает предела, после которого значительных изменений свойств не происходит. На этой стадии становятся важными такие показатели, как плотность поперечных сшивок и  $M_c$ .

Как указывалось, поперечные связи могут образовываться в полиуретанах тремя различными способами: а) при использовании трифункционального удлинителя цепи; б) путем образования аллофанатов и в) биуретов. Поперечное сшивание, вызванное образованием изоцианурата, не рассматривается, так как не имеет большого значения. Путем химического анализа трудно получить количественные данные о плотности сшивания на основе аллофановых и биуретовых связей. При использовании трифункциональных удлинителей цепи можно получить гораздо более точные сведения, особенно если при этом свести до минимума образование аллофановых и биуретовых связей. Такие условия достигаются, когда используют эквивалентные количества соединений с активным водородом и

диизоцианата и когда известно мольное количество трифункционального удлинителя цепи, например:

	Вес. ч.	Моль
Полиэтиленадипонат (мол. вес. 2000) . . . . .	2000	1,00
МДИ . . . . .	750	3,00
1,4-Бутандиол . . . . .	135	1,50
Триметилпропан . . . . .	45	0,33

Допустив, что плотность сшивания зависит только от количества триола, находим  $M_c$ , разделив общий молекулярный вес компонентов  $(2000 + 750 + 135 + 45)$  на мольное количество  $(0,33)$  трифункционального реагента. Для этой рецептуры  $M_c = 8790$ .

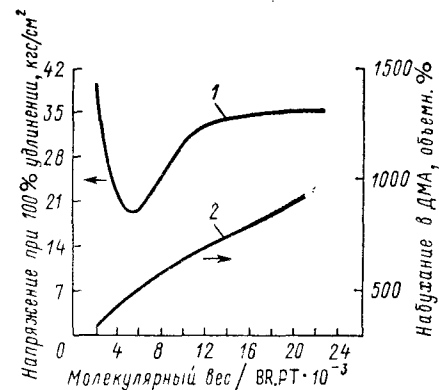


Рис. 2.6. Зависимость напряжения при удлинении (1) и набухания (2) сложнэфирного полиуретана от  $M_c$ .

Пиготт [27] с сотрудниками составил ряд композиций, аналогичных рассмотренной выше, и получил различные значения  $M_c$ , меняя соотношение диола и триола (табл. 2.8 и рис. 2.6).

Как и следовало ожидать, объемное набухание возрастает с увеличением  $M_c$ , т. е. при уменьшении плотности сшивания. Интересен тот факт, что при увеличении плотности сшивания от  $M_c = 21\,000$ , модуль уменьшается и достигает минимума при  $M_c \approx 5300$ . Этот факт как будто подтверждает мнение, что высокий модуль полиуре-

Таблица 2.8

Влияние плотности поперечного сшивания на свойства сложнэфирных полиуретанов

$M_c$	Сопротивление разрыву * кгс/см <sup>2</sup>	Удлинение *, %		Напряжение при 100% удлинении * кгс/см <sup>2</sup>	Сопротивление раздиру ** кгс/см	Твердость по Шору А **	Остаточная деформация при сжатии % ***
		относительное	остаточное				
2 100	126	170	0	40,0	5,3	57	1,5
3 100	123	200	0	29,5	4,4	53	16
4 300	102	280	0	21,0	5,3	49	10
5 300	196	350	0	18,2	5,3	46	5
7 100	316	410	0	28,2	7,1	51	25
10 900	393	490	5	32,3	10,8	55	40
21 000	386	510	10	35,1	25,0	56	45
∞	474	640	15	44,2	53,0	61	55

\* ASTM 412.

\*\* FTMS — 601/M 4221.

\*\*\* ASTM 676.

\*\*\*\* ASTM 395 (70° С, 22 ч).

тановых эластомеров связан с межмолекулярными взаимодействиями и что увеличение плотности сшивания имеет тенденцию уменьшать ориентацию цепей, а следовательно, вероятность образования водородных связей. При определенной величине  $M_c = 5300$  первичные связи становятся решающим фактором, определяющим модуль, и дальнейшее увеличение плотности сшивки приводит к увеличению модуля.

Исследовалось влияние плотности и типа поперечных связей на динамические свойства [28]. Как выяснилось, в системе полиэтиленадипонат—дифенилметандиизоцианат и применении смеси 1,4-бутандиол + триметилпропан для достижения различных плотностей сшивания, сопротивление усталостной прочности при сжатии зависит от плотности сшивания и снижается как в случае очень малой плотности поперечных связей, так и при очень высокой. Если преобладали менее термостабильные аллофановые связи, сопротивление усталостной прочности при сжатии зависело от плотности сшивания уже значительно меньше (табл. 2.9).

Аналогичные результаты были получены и другими авторами [29], исследовавшими динамические свойства полиуретанов, удлиненных аминами. При этом также был сделан вывод, что при увеличении плотности сшивания путем снижения мольной концентрации удлинителей цепи уменьшаются потери при гистерезисе, теплообразование и сопротивление усталостной прочности.

Обнаружилось, что зависимость между  $M_c$  и модулем принимает обратный характер для некоторых полиуретанов на основе простых полиэфиров (табл. 2.10). В этом случае [15] снижение модуля при увеличении  $M_c$  можно рассматривать как подтверждение того, что в эластомерах на основе простых полиэфиров, содержащих менее полярные цепи, межмолекулярные взаимодействия не имеют такого значения, как в сложнэфирных полиуретанах. Были проведены довольно обширные исследования [30—33] взаимозависимости свойств и плотности сшивания на модельных полиуретановых композициях. Подробности этих исследований выходят за пределы этой работы, хотя они, несомненно, помогают глубже понять химию полиуретанов.

В материалах, описанных выше, образование боковых цепей регулировалось путем использования точных соотношений триола и диола, удлиняющих цепь и образующих поперечные связи. Однако в большинстве промышленных полиуретанов преобладают аллофановые и биуретовые связи. Была сделана попытка [34—35] определить количество таких связей в вулканизованном полиуретане методом ЯМР. ЯМР-спектры были получены для ряда модельных соединений, имеющих все азотсодержащие связи, которые встречаются в вулканизованном полиуретане. Затем исследовались ЯМР-спектры полиуретанов. Так как этот метод применим только для растворов, чтобы растворить полимеры, было необходимо разрушить поперечные связи. Для этого использовали дибутиламин в диметилацетамиде или диметилсульфоксиде. Полученные продукты деструкции были определены по их ЯМР-спектрам; было подсчитано

Таблица 2.9

Влияние плотности и типа поперечных связей на динамические свойства сложноэфирных полиуретанов

Показатели	Аллофановые связи (без использования триметилолпропана)					Уретановые и аллофановые связи (с использованием триметилолпропана)				
	0,90	1,00	1,03	1,10	1,20	1,03	1,03	1,03	1,03	0,98
Отношение NCO : OH	—	—	—	—	—	75 000	34 000	22 000	10 000	22 000
Молекулярный вес на поперечную связь (для уретановых связей)	175	492	527	541	534	548	—	576	478	—
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	18	66	44	27	21	28	21	18	13	11
Сопротивление раздиру, кгс/см	81	84	85	83	84	85	80	73	75	70
Твердость по Шору А *	0,5	—	10	5	5	16	60	60	18	60
Испытание на флексомере Гудрич (сжатие до разрушения)	24	—	33	22	23	37	29	28	41	24
время, мин	—	—	1,6	2,9	3,0	1,9	6,6	5,7	Разорван на куски	2,8
$\Delta t$ , °C	Деформирован	100	100	50	10	—	—	7,4	3,8	—
остаточная деформация, %	10	1450	1125	700	575	700	590	440	350	440
Испытания по Цинку (растяжение до разрыва), килоциклы	Растов-ряется	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Объемное набухание в ДМА, %	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\* В СССР приняты единицы твердости, определенные на твердоме TM-2 по ГОСТ 263—53, которые близки к условным единицам твердости по Шору А. — Прим. ред.

Таблица 2.10

Влияние условий реакции на образование аллофановых и биуретовых связей

#### А. Вулканизирующий агент МОКА

Синтез преполимера — 3 ч при 85 °C. Поперечные связи в преполимере отсутствуют. Вулканизация 2 ч при 120 °C, дополнительная вулканизация — 5 ч при 140 °C.

Образец	1	2	3	4	5
Количество мока, мол. %	90	80	70	50	30
Содержание поперечных связей в эластомере (аллофановые + биуретовые), определенное методом ЯМР	0	0	6,0	11,0	16,0

#### Б. Вулканизирующий агент этиленгликоль

Образование поперечных связей в преполимере при 140 °C, количество этиленгликоля — 100 мол.%. Вулканизация — 10 ч при 120 °C

Образец	Время образования поперечных связей ч	Содержание поперечных связей (аллофановые + биуретовые), %			
		в преполимере		в отвержденном эластомере	
		метод ЯМР	метод с эквивалентным количеством аммиака	метод ЯМР	расчетные данные

#### Синтез преполимера — 2 ч при 85 °C

6	1	6,1	4,5	3,4	3,2
7	2	12,1	9,0	7,2	6,4
8	4	16,6	16,5	10,1	9,9
9	8	24,5	24,0	18,7	16,2

#### Синтез преполимера — 3 ч при 60 °C

10	0,5	3,1	3,0	—	1,5
11	2,0	16,9	17,7	12,6	10,1
12	4,0	25,7	25,1	18,1	17,1
13	6,0	30,6	33,9	22,7	22,2

количество поперечных связей в материале до деструкции (табл. 2.10). Преполимер получали из 1 моль ППГ (мол. вес 1000) и 2 моль МДИ. Образование аллофановых связей обеспечивалось нагреванием преполимера при 140 °C в течение 1—8 ч., а мочевиных (в полимерах типа 10—13) — путем добавления в ППГ определенного количества воды. Методика анализа продуктов довольно сложна, и хотя результаты подсчета поперечных связей, полученные разными методами, довольно хорошо согласуются, все же наблюдаются некоторые аномалии. Так, особое удивление вызывает тот факт, что в образцах 1 и 2 избыток диизоцианата не приводит к заметному образованию биуретовых поперечных связей.

В общем, не удалось полностью установить присутствие и количество аллофановых и биуретовых поперечных связей в полиуретанах. Наличие сильных межмолекулярных физических связей между концевыми изоцианатными группами и полярными группами вдоль цепи могло бы объяснить многие явления, приписываемые аллофановым или биуретовым химическим связям.

Чтобы проиллюстрировать зависимость между структурой полимера и его физическими свойствами, приводятся данные о температурах размягчения по Вика [36] и результаты дифференциального термического анализа (ДТА) [37]. Последний метод особенно интересен для изучения термопластичных сшитых полиуретанов, поскольку разрушение аллофановых и биуретовых связей носит эндотермический характер.

**Химическая структура функциональных групп.** Как уже упоминалось, полиуретановые эластомеры обязаны, очевидно, некоторыми из свойств присутствию вторичных химических связей или межмолекулярным взаимодействиям, которые, в свою очередь, являются результатом присутствия различных полярных групп в полиуретановых цепях. Степень прочности этих вторичных связей определяется мольной энергией когезии [38].

Ниже приводятся величины мольной энергии когезии для различных органических групп (в ккал/моль).

—CH <sub>2</sub> — (углеводород)	0,68
—O— (простой эфир)	1,00
—COO— (сложный эфир)	2,90
—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> — (ароматическая)	3,90
—CONH— (амид)	8,50
—OCONH— (уретан)	8,74

Приведенные величины дают представление о степени притяжения различных групп; в длинных цепях эта величина может несколько меняться в зависимости от гибкости цепи и степени ориентации (рис. 2.7). Можно было ожидать, что температура плавления понизится с уменьшением концентрации полярных групп — это и наблюдается в случае полимочевин, полиамидов и полиуретанов. Температуры плавления сложноэфирных полиуретанов ниже температуры плавления исходного углеводорода, хотя энергия когезии сложноэфирной группы выше, чем группы CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, которую она заменяет. Предполагалось, что сложноэфирная группа вызывает вращение соседних углеродных связей и, следовательно, увеличивает гибкость цепи. Аналогичное объяснение было выдвинуто и для полиэтиленоксидов (полимеров окиси этилена), у которых наблюдается такой же эффект в отношении температур плавления.

Зависимость температуры плавления от количества полярных групп в цепи полимера недавно подтвердилась [40] для ряда полиуретанов и полимеров, на основе как алифатических, так и ароматических диизоцианатов. Во всех случаях зависимость между темпе-

ратурой плавления и концентрацией полярных групп выражается прямой линией.

Потенциал этих вторичных химических связей зависит от возможности геометрического упорядочения цепей полимера. Если конфигурация цепи такова, что взаимно расположенные группы не могут притягиваться друг к другу, вторичная связь будет слабее, а температура плавления, следовательно, ниже (рис. 2.8). Полиуретаны из диизоцианатов, содержащих нечетное число метиленовых групп, имеют гораздо более низкие температуры плавления, чем полиуретаны, полученные из диизоцианатов с четным числом метиленовых групп.

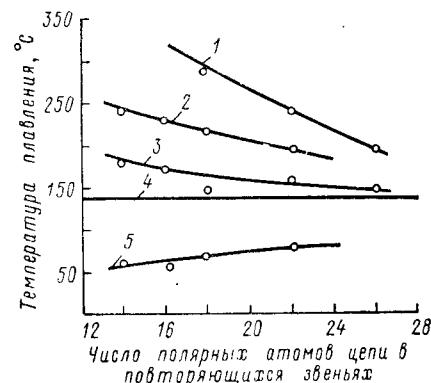


Рис. 2.7. Изменение температуры плавления различных полимеров в зависимости от концентрации полярных групп в цепи [39]:

1 — полимочевина; 2 — полиамиды; 3 — полиуретаны; 4 — линейный полиэтилен; 5 — сложные полиэфиры.

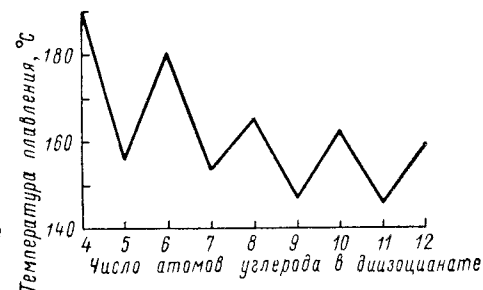


Рис. 2.8. Температура плавления полиуретанов, полученных на основе 1,4-бутандиола и различных алифатических диизоцианатов [41].

Эти результаты были получены при расположении полярных групп вдоль неполярной метиленовой цепи. Общие выводы применимы и для полиуретанов, где метиленовая цепь заменяется сложноэфирной цепью, но сложноэфирные группы сильно изменяют свойства.

Примеры, приведенные выше, дают представление о том, какую роль играют различные полярные группы, присутствующие в полиуретановой молекуле.

**Полиол основной цепи.** Для получения полиуретанов используют три различных полиола, а именно: сложные полиэфиры, неразветвленные простые полиэфиры (например ПТМГ) и разветвленные полиэфиры (ППГ). Как уже говорилось, сложноэфирная группа имеет более высокое значение мольной энергии когезии, чем простая эфирная группа, так что можно предполагать, что полимеры на основе сложного полиэфира будут прочнее, чем на основе простого полиэфира того же молекулярного веса. Этот эффект можно несколько снизить, если взять простые полиэфиры с меньшим молекулярным весом, так как при этом повысится концентрация уретановых групп в цепи.

Ниже показано влияние различных полиолов, использованных для построения основной цепи на свойства полиуретанов на основе МДИ (МДИ — 2 моль, полиола — 1 моль, 1,3-пропандиола или 1,4-бутандиола — 1,02 моль) [15]:

	Полиэтиленпропилен-адипинат (9 : 1), мол. вес 1040	Поли-капро-лактон, мол. вес 1050	Поли-тетра-метил-ен-гликоль, мол. вес 808	Политри-метил-ен-гликоль, мол. вес 658
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	397	450	410	272
Напряжение, кгс/см <sup>2</sup> при удлинении				
100%	49	46	53	54
300%	70	73	89	—
Относительное удлинение, %	1035	1000	930	830
Остаточная деформация при разрыве, %	50	45	45	45
Сопротивление раздиру (Die C), кгс/см	67	65	72	67
Твердость по Шору А	81	81	82	83
Температура плавления, °С	200	197	172	140

Полученные результаты позволяют предполагать, что, благодаря увеличению концентрации уретановых групп при использовании низкомолекулярного ПТМГ (политриметил-ен-гликоль) обеспечивается такое же количество связей, как и в случае сложных полиэфиров с более высоким молекулярным весом. Кроме того, при максимальной концентрации гибких простых эфирных групп, например в ПТМГ, получают наименее прочный полимер. Этот эффект усугубляется при использовании ППГ, боковые метильные группы которого препятствуют образованию связей между полярными уретановыми группами.

Как установлено [42], между молекулярным весом использованного полиэфира и напряжением при удлинении полиуретанов, полученных из него, существует линейная зависимость. Сложные полиэфиры были приготовлены из адипиновой кислоты и смеси этилен- и пропиленгликоля с мольным отношением 70 : 30. 1 моль полиэфира реагировал с 2 моль 4,4'-МДИ и 0,95 моль воды. Затем определялось напряжение при заданной деформации (рис. 2.9).

НДИ при взаимодействии с полиэтиленпропиленадипинатом дает полимер, модуль которого примерно на 40% выше, чем у полимера из МДИ, который, в свою очередь, обладает модулем на 250% выше, чем у полимера из ТДИ. Если вместо смеси 70 : 30 полиэтиленпропиленадипината взять только полиэтиленадипинат, напряжение при 300% удлинения увеличится приблизительно в два раза при использовании 1,5-нафтилендиизоцианата (рис. 2.10).

Дальнейшее подтверждение того, что структура сложного полиэфира может значительно влиять на свойства полученного полиуретана, представлено в табл. 2.11, где приводятся свойства материалов, приготовленных из МДИ, 1,4-бутандиола и различных сложных по-

Рис. 2.9. Зависимость напряжения при удлинении полиуретана от молекулярного веса (М) сложного полиэфира

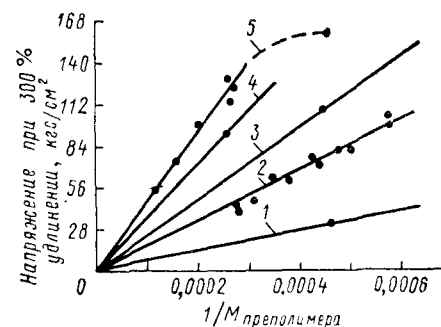
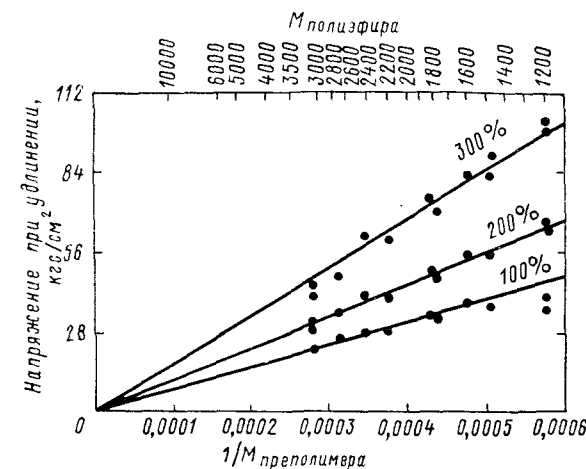


Рис. 2.10. Влияние природы диизоцианата и сложного полиэфира на напряжение при 300% удлинении:

Отношение 2 : 1 — 2,4-толуил-ен : этиленпропиленадипинат (1); 4,4'-дифенилметан : этиленпропиленадипинат (2); 1,5-нафтилен : этиленпропиленадипинат (3). Отношение 1,6 : 1 — 1,5-нафтилен : этиленадипинат (4, 5).

Таблица 2.11

Влияние типа сложного полиэфира на свойства литевых полиуретанов [27]

Сложный полиэфир	Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Остаточная деформация при сжатии, %	Напряжение при 300% удлинении, кгс/см <sup>2</sup>	Сопротивление раздиру *, кгс/см	Твердость по Шору В
Этиленадипинат . . . . .	485	590	15	1550	43	60
1,4-Тетраметиленадипинат . . . . .	421	510	15	1900	50	70
Пентаметиленадипинат . . . . .	442	450	10	1800	11	60
1,3-Тетраметиленадипинат . . . . .	224	520	15	1100	18	58
Этиленсукцинат . . . . .	478	420	40	3200	36	75
2,3-Тетраметиленсукцинат . . . . .	246	380	105	— **	92 3*	85
Неопентилсукцинат . . . . .	182	400	70	2000	41	67

\* Образец с надрезом, методика FTMS 8-601/М4221.

\*\* Наблюдалась хладотекучесть.

3\* Из-за хладотекучести этот результат, возможно, не отражает истинного сопротивления раздиру.



лиэфиров. Присутствие подвесных метильных групп в простых и сложных полиэфирах оказывает сильное влияние, так что полиуретаны, полученные из таких полиэфиров, имеют худшее сопротивление разрыву и напряжению. Удаленность друг от друга сложноэфирных групп оказывает менее заметное влияние, хотя 1,5-полипентаметиленадипинат имел весьма низкое сопротивление раздиру.

Модуль кручения для этих эластомеров также зависит от структуры полиэфира и, в частности, от расположения эфирных групп относительно друг друга (рис. 2.11). Чем больше расстояние между эфирными группами, например в поли-

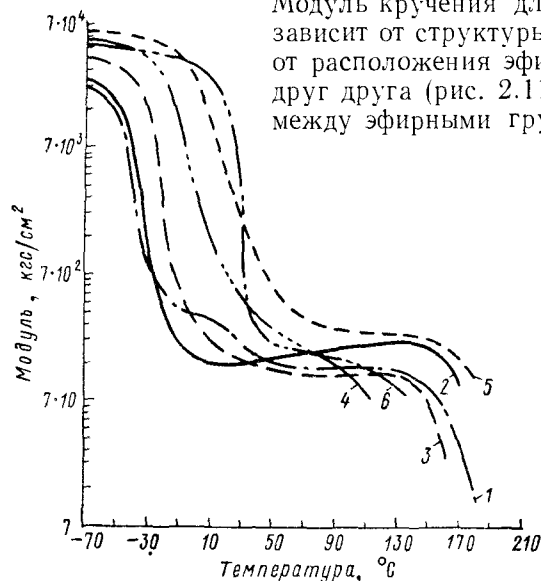


Рис. 2.11. Зависимость модуля упругости полиуретана от природы сложного полиэфира:

1 — поли-1,4-бутиленадипинат; 2 — поли-1,5-пентаметиленадипинат; 3 — полиэтиленадипинат; 4 — полинеопентилсукцинат; 5 — поли-2,3-бутиленисукцинат; 6 — полиэтиленисукцинат.

тетраметиленадипинате или полипентаметиленадипинате, тем ниже температура стеклования. Для полиуретана на основе полиэтиленисукцината характерна сравнительно высокая температура стеклования.

Смит и Питерсон [43] также исследовали влияние структуры полиэфира и обнаружили, что полиуретаны на основе политетраметиленадипината значительно превосходят по свойствам полиуретаны на основе полидиэтиленгликольадипината, в то время как смеси этих полиэфиров давали полимеры, приближающиеся по свойствам к полимерам на основе чистого полидиэтиленгликольадипината.

Как выяснилось, температура стеклования поликапролактонуретана обратно пропорциональна молекулярному весу поликапролактона (рис. 2.12). Точка пересечения на температурной оси при  $-65^{\circ}\text{C}$  является температурой стеклования поликапролактона.

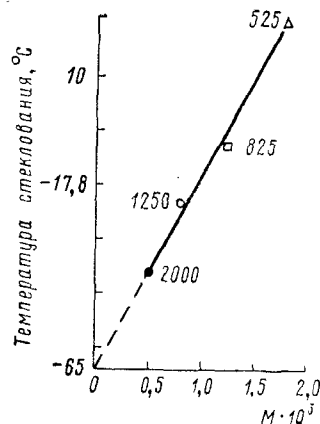


Рис. 2.12. Зависимость температуры стеклования полиуретана от молекулярного веса (M) [44].

В общем, свойства полиуретана как при низких, так и при высоких температурах улучшаются при увеличении молекулярного веса полиола.

Вайсфельд и сотрудники [45] исследовали с количественной точки зрения влияние вторичных связей на увеличение прочности полимера. Результаты исследований показывают, что в случае преполимера с концевыми NCO-группами, полученного на основе сложного полиэфира, вулканизованного диамином, вторичные связи обеспечивают от 20 до 58% напряжения при комнатной температуре, при уменьшении плотности сшивания от 3,95 до  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/см³. В то же время модуль упругости возрастает от 12,30 до  $14,30 \times 10^6$  дин/см². Это свидетельствует о том, что при более высокой плотности сшивания первичные химические связи мешают образованию полярных связей, что приводит к понижению напряжения при удлинении.

Использование простых полиэфиров, например полипропиленгликолей, в качестве диолов основной цепи сильно меняет картину. Присутствие подвесных метильных групп оказывает такое же действие и в сложных полиэфирах (см. табл. 2.11), но эффект усугубляется из-за невозможности образования межмолекулярных связей между уретановыми или мочевиными группами и цепью простого полиэфира. В табл. 2.8 и 2.9 (стр. 42, 44) показано, что уретаны на основе простого полиэфира при уменьшении степени сшивания имеют пониженное напряжение по сравнению со сложноэфирными полиуретанами. Один из способов преодоления этого состоит в том, что используется более низкомолекулярный простой полиэфир, в результате чего увеличивается доля уретановых или мочевиных групп.

Ниже показано влияние молекулярного веса и структуры диола на свойства эластомеров МДИ—мока (I—ППГ с мол. весом 2000, II—ППГ с мол. весом 1500, III—полиэтиленадипинат с мол. весом 2000) [13]:

	I*	II**	III
Сопротивление разрыву, кгс/см²	104	168	355
Напряжение при 100% удлинении, кгс/см²	45	74	618
Относительное удлинение, %	560	690	930
Сопротивлению раздиру (образец Грейвза), кгс/см	49	76	76
Твердость по Шору А	83	86	88

\* Плюракол Р-2010.

\*\* ППГ 1527.

При снижении молекулярного веса ППГ свойства его обычно улучшаются, за исключением сопротивления разрыву, которое все еще сильно уступает этому показателю для сложноэфирных полиуретанов. Несмотря на перечисленные недостатки, ППГ представляют большой интерес для производства полиуретанов благодаря их низкой стоимости.

Типичные свойства полиуретанов, полученных из полипро-

3\* ППГ, ТДИ и мока (NCO : OH = 2 : 1 в преполимере).

4\*

пипенгликолей с мол. весом 1000 (I), 1250 (II), 1500 (III) и 2000 (IV) приведены ниже [5, 46]:

	I	II	III	IV
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	355	316	246	84
Относительное удлинение, % . . . . .	—	860	—	—
Напряжение при 300% удлинении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	147	703	42	28
Сопротивление раздиру (образец Грейвза), кгс/см . . . . .	55	43	40	22
Твердость по Шору А . . . . .	88	77	67	70
Сопротивление истиранию по Таберу (потери), мг/1000 циклов . . . . .	85	60	25	8
Температура хрупкости, °С . . . . .	—40	—50	—55	—56
Эластичность по отскоку, % . . . . .	24	20	22	38

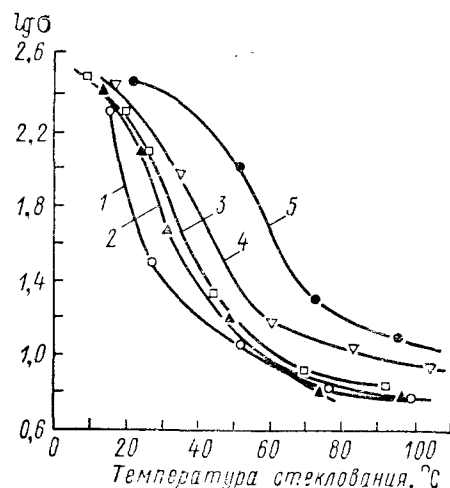


Рис. 2.13. Зависимость логарифма сопротивления разрыву ( $\lg \sigma$ ) от температуры для ряда полиуретанов:

Кривая	Содержание уретановых групп, моль/1000 г	Температура стеклования, °С
1	1,42	—51
2	1,57	—48
3	1,85	—43
4	2,30	—34
5	2,89	—24

концентрации уретановых групп при значениях последней от 1,42—1,85 моль/1000 г. Однако при более высоких концентрациях уретановых групп сопротивление разрыву значительно увеличивалось. Это явление пока еще полностью не объяснено, хотя и предполагают что сопротивление разрыву увеличивается отчасти благодаря увеличению количества водородных связей.

Заметное улучшение свойств достигается при уменьшении молекулярного веса полиэфира от 2000 до 1000, хотя при этом снижается эластичность по отскоку.

Смит и Магнуссон [30] исследовали количественный эффект увеличения концентрации уретановых групп для ряда соединений на основе ППГ мол. вес 1800), ТДИ, дипропиленгликоля и триметилопропана. Рецептуры были составлены таким образом, что концентрация уретановых групп повышалась, а плотность сшивания оставалась постоянной.

При увеличении концентрации уретановых групп увеличивалось напряжение и сопротивление разрыву, но, как выяснилось, эти показатели являются функцией температуры стеклования  $T_g$ , которая также увеличивается пропорционально концентрации уретановых групп (рис. 2.13). Сопротивление разрыву не зависело от

Диизоцианат. Влияние структуры диизоцианата на свойства полиуретана изучалось Пиготтом с сотрудниками [27]. Были использованы полиэтиленадипинат (мол. вес 2000), различные диизоцианаты и 1,4-бутандиол в мольном отношении 1 : 3,2 : 2 (табл. 2.12, рис. 2.14). Примененные мольные отношения не являются оптимальными для этих диизоцианатов, поскольку целью было изучить влияние различных диизоцианатов на свойства. Влияние метильного заместителя ярко выражено и приводит к сильному снижению величины напряжения и сопротивления раздиру. Это можно видеть при сравнении МДИ и 3,3'-диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианата (ТОДИ), с одной стороны, и ТДИ и *n*-ФДИ, с другой. Уменьшение объемности диизоцианата при переходе от нафтилена к *n*-ФДИ приводит к падению величины напряжения, аналогично тому, что происходит при увеличении эластичности молекулы путем замещения бистолуилендиизоцианата ТОДИ.

В случае сложноэфирных полиуретанов, вулканизованных диамином, влияние структуры диизоцианата про-

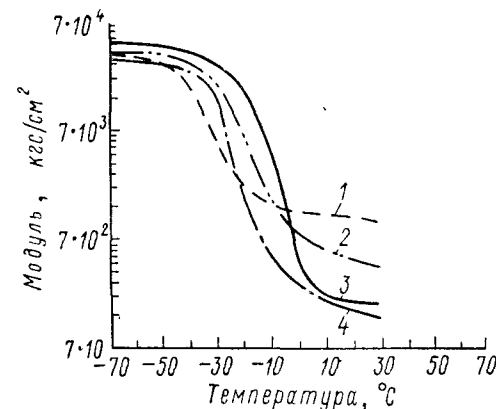


Рис. 2.14. Зависимость модуля при кручении сложноэфирных полиуретанов от природы диизоцианата:

1 — 1,5-нафтилендиизоцианат; 2 — 4,4'-толуидиндиизоцианат; 3 — 3,3'-диметил-4,4'-дифенилметандиизоцианат; 4 — 4,4'-дифенилметандиизоцианат.

Таблица 2.12

Свойства литьевых сложноэфирных полиуретанов, отвержденных гликолем и полученных на основе различных диизоцианатов

Диизоцианат	Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Напряжение при 300% удлинении, кгс/см <sup>2</sup>	Сопротивление раздиру, кгс/см	Твердость по шору В
1,5-Нафтилен . . . . .	302	500	85	210	36	80
<i>n</i> -Фенилен . . . . .	449	600	25	161	54	72
2,4-Толуилен . . . . .	323	600	1	24	27	40
4,4'-Дифенилметан . . . . .	555	600	10	112	48	61
3,3'-Диметил-4,4'-дифенилметан . . . . .	372	500	0	42	7	47
Дифенилпропилиден . . . . .	246	700	10	21	17	56
Битолуилен . . . . .	281	400	10	161	34	70

является менее заметно. Результаты исследований, проведенных Блейчем и Сэмпсоном [47] на ряде сложноэфирных полиуретанов, вулканизованных мока, представлены в табл. 2.13.

Таблица 2.13

Свойства литьевых полиуретанов на основе различных диизоцианатов, вулканизованных аминами

Диизоцианат	Твердость по Шору Д	Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>		Сопротивление раздиру (образец с надрезом)*, кгс/см	Остаточная деформация, %
				100%	300%		
2,4-Толуилен . . . . .	40	400	490	110	234	48	—
м-Фенилен . . . . .	85 **	478	500	70	208	98	74
п-Фенилен . . . . .	53	419	450	104	279	62	—
м-Ксилилен . . . . .	87 **	421	550	73	193	30	30
4,4'-Дифенилметан . . . . .	42	490	430	134	315	54	26
3,3'-Диметил-4,4'-дифенилметан . . . . .	48	376	450	163	297	122	56
3,3'-Диметил-4,4'-бифенил . . . . .	53	460	450	181	333	124	57
3,3'-Диметокси-4,4'-бифенил . . . . .	45	527	510	100	239	—	—

\* Модифицированная методика ASTM D 571-52Т.

\*\* ASTM, метод В.

\*\* по Шору Д.

Аналогичный ряд полиуретанов на основе простых полиэфиров и ППГ с молекулярным весом 2000 исследовал Рауш с сотрудниками [13]. В качестве вулканизующих агентов использовались амины. Свойства (табл. 2.14) не определяются структурой диизоцианата

Таблица 2.14

Свойства полиуретанов, полученных на основе различных диизоцианатов и отвержденных аминами \*

Диизоцианат	Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	Напряжение при 100% удлинении, кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Сопротивление раздиру, кгс/см		Твердость по Шору А
				образец Грейза	образец с надрезом	
Толуилен (80 : 20) . . . . .	62	37	830	38	12	83
4,4'-Дифенилметан . . . . .	103	45	550	43	14	82
Смесь изомеров МДИ **	104	45	560	51	16	83
3,3'-Диметил-4,4'-дифенилметан . . . . .	100	57	460	54	18	85
3,3'-Диметил-4,4'-дифенилметан . . . . .	161	75	720	80	21	89

\* Мока.

\*\* Смесь 4,4'- и 4,2'-МДИ в соотношении 90 : 10.

Таблица 2.15

Влияние увеличения содержания МДИ на свойства полиуретанов [48]

Показатели	Рецептура, вес. ч.				
	F-66 100; БД 6,5; МДИ 0	F-66 100; БД 9,1; МДИ 7,2	F-66 100; БД 11,7; МДИ 14,3	F-66 100; БД 16; МДИ 28,7	F-66 100; БД 21; МДИ 42,8
Твердость по Шору А . . . . .	80—85	83—85	88—91	50—55	66—69
» Д . . . . .	—	—	—	—	—
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	457—562	457—527	421—492	351—421	246—316
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	49—63	63—73	98—112	161—168	—
100% . . . . .	126—140	161—189	179—193	239—267	—
300% . . . . .	—	—	—	—	246—267
Напряжение в точке начала течения, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	—	—	—	—	30—40
Удлинение, % . . . . .	550—650	500—600	500—600	380—430	300—350
относительное . . . . .	10—20	15—30	40—60	60—80	—
Сопротивление раздиру, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	36—54	36—62	72—108	108—125	81—108
Температура хрупкости (соленион), °С . . . . .	—50	—40	—	—	90—115
Прогиб при сжатии, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	—	—	—	—	от —10 до —20
при 4% прогибе . . . . .	—	5,6	21,7	40,4	53,7
» 10% » . . . . .	—	16	49,2	105,4	118

\* Приспособлен F-66 был приготовлен из сложного полнефтира и МДИ, содержание свободного изоцианата 6,5%.

\*\* Бугандиол.

в такой степени, как это наблюдалось в соединениях, где в качестве агента роста цепи использовали полиэфирдиол. Общий уровень свойств значительно ниже, чем у сложноэфирных систем.

При увеличении количества диизоцианата и удлинителя цепи относительно полиэфиров (сложных или простых) увеличивается концентрация уретановых и ароматических групп, а отсюда следует ожидать и повышения твердости и напряжения (табл. 2.15).

При увеличении содержания изоцианата наряду с увеличением напряжения и твердости происходит постепенное снижение сопротивления разрыву и относительного удлинения. Сопротивление раздиру увеличивается, достигая максимума при содержании МДИ 28,7%, после чего начинает уменьшаться.

Удли н и т е л и ц е п и. Влияние структуры удлинителя цепи на свойства вулканизованного полимера следует рассматривать в двух аспектах: а) сравнение гликольных и диаминовых удлинителей цепи и б) влияние изменения структуры одного или другого из них (сравнительные данные для этих двух групп удлинителей цепи см. в табл. 2.12 и 2.13). В общем, для эластомеров, вулканизованных диамином, характерен несколько более высокий уровень свойств.

Таблица 2.16

Влияние различных гликолевых удлинителей цепи на свойства сложноэфирных полиуретанов [27]

Гликоль	Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Остаточная деформация, %	Напряжение при 300% удлинении, кгс/см <sup>2</sup>	Сопротивление раздиру, кгс/см	Твердость по Шору В
Этиленгликоль	457	500	20	140	41	61
1,3-Пропандиол	464	600	15	66	48	61
1,4-Бутандиол	555	600	10	70	48	61
1,5-Пентандиол	499	600	10	63	50	62
1,6-Гександиол	520	500	5	59	30	60

Влияние изменения структуры гликоля на вулканизуемую им систему относительно невелико (табл. 2.16). Изменение структуры гликоля, например введение ароматического ядра, приводит к повышению твердости продукта, что обусловлено увеличением как жесткости, так и содержания ароматических групп. Этот эффект можно проследить на свойствах системы сложный полиэфир — МДИ, вулканизованной либо 1,4-бутандиолом, либо диэтилолгидрохиноном (табл. 2.17).

В системах, вулканизованных диамином, структура последнего может влиять на свойства эластомера (табл. 2.18) [50]. Как следует из таблицы, метильный заместитель в орто-положении к аминогруппе оказывает меньшее влияние на свойства полиуретана, чем

Таблица 2.17

Сравнение алифатических и ароматических удлинителей цепи, используемых в сложноэфирных полиуретанах

Рецептура, моль	I	II	III	IV	V	VI	VII
Полиэтиленадипинат, мол. вес 200	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
МДИ	7,20	5,60	4,00	4,00	3,20	2,80	2,00
1,4-Бутандиол	6,00	4,44	2,80	—	—	—	—
Диэтилолгидрохинон	—	—	—	2,83	2,02	1,61	0,82
Свойства							
Твердость (IRHD)	94	88	83	97	93	89	80
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	362	399	268	246	239	246	267
Относительное удлинение, %	480	580	690	400	600	570	75
Сопротивление раздиру, кгс/см	148	135	128	123	130	105	72

Таблица 2.18

Влияние различных удлинителей цепи на свойства полиуретанов

Диамин	Твердость по Шору А	Напряжение при удлинении, кгс/смк		Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Сопротивление раздиру (образец Грейва), кгс/см <sup>2</sup>
		100%	300%			
4,4'-Диаминдифенилметан	86	73	144	310	520	95
3,3'-Дихлор-4,4'-диаминдифенилметан	91	65	147	351	450	85
Бензидин	86	76	163	305	470	101
3,3'-Диметилбензидин	95	129	220	492	550	120
3,3'-Диметоксисбензидин	93	52	70	173	550	74
3,3'-Дихлорбензидин	94	119	286	383	390	111
n-Фенилендиамин	91	109	163	163	300	115

в диизоцианате. Это подтверждается и на примере сложноэфирных полиуретанов, вулканизованных диаминами, где заместитель в орто-положении к мочевиной группе оказывает меньшее влияние, чем в орто-положении к уретановой группе.

Было изучено также влияние удлинителя цепи на свойства поликапролактонуретанов. При этом обнаружилось [44], что материалы, полученные с помощью аминов, в качестве удлинителя цепи имеют более высокие показатели свойств, особенно в условиях низких температур. При вулканизации этих материалов серой эластичность при низких температурах ухудшилась, но превосходство аминных

удлинителей цепи оставалось неизменным. Ниже приводятся значения температуры стеклования для системы капролат — уретан:

Вулканизирующий агент . . . . .	$T_{см}, ^\circ C$
Амин . . . . .	—40
Сера, с аминсодержащим удлинителем цепи . . . . .	—36
Гидроксилсодержащее соединение . . . . .	—33
Сера с гидроксилсодержащим удлинителем цепи . . . . .	—30

## 2.6. Полиуретановые системы, получившие практическое применение

Выше были приведены лишь краткие сведения о влиянии структуры на свойства, при этом были освещены не все аспекты проблемы. Потребуется еще значительная работа, прежде чем будут получены количественные данные о влиянии структуры на свойства. Однако из всего сказанного понятны основные принципы создания промышленных типов полиуретанов, использующихся в настоящее время.

Разработка большинства полиуретановых систем определялась наличием различных диизоцианатов. Выбор трех основных видов диизоцианатов: НДИ, ТДИ и МДИ — был обусловлен не столько их специфическими свойствами, сколько доступностью сырья и легкостью переработки. Так, толуол — дешевый и доступный исходный материал, легко нитруемый и затем восстанавливаемый перед фосгенированием. МДИ готовится из такого легкодоступного сырья, как анилин и формальдегид. Более дорогой НДИ используется только для полиуретанов специальных марок.

Эти три диизоцианата используются для производства литевых полиуретанов, хотя в общем свойства их конечных продуктов мало различаются. Для производства вальцуемых полиуретанов применяются только ТДИ и МДИ; в производстве термопластичных полиуретанов единственным диизоцианатом, используемым в широких масштабах, является МДИ, хотя менее широко применяют также ГДИ и ТОДИ.

При разработке систем марки вулколлан широко изучалось применение различных диизоцианатов, полиолов и удлинителей цепи. Так, использование НДИ обеспечивает получение продукта с общим высоким уровнем свойств. В этом случае был получен заданный уровень кристалличности полиэтиленадипината с мол. весом 2000, а в результате использования 1,4-бутандиола — система, которая удовлетворительно обрабатывалась и давала продукты высокого качества. Применение первичных диаминов также дает продукт с высоким уровнем свойств, но скорость реакции слишком высока, что затрудняет технологию процесса.

В тех случаях, когда нужно получить продукт с хорошими низкотемпературными характеристиками, необходимо снизить кристалличность полимера. Удобным для этих целей способом является снижение кристалличности полиола, образующего основную цепь.

Достигнуть этого можно, используя смешанный гликольадипинат, например полиэтиленпропиленадипинат или полиэтилентетраметиленадипинат, хотя, как и следует ожидать, при этом наблюдается некоторое общее ухудшение свойств. Однако это ухудшение не принимает серьезного характера, если не слишком нарушать регулярность структуры основной цепи.

Применение ТДИ вместо НДИ приводит к резким изменениям свойств и технологии получения. Это происходит отчасти из-за активности изоцианатной группы в положении 2, а также из-за менее объемной структуры. Эти недостатки устраняются, если вместо 1,4-бутандиола использовать в качестве удлинителя цепи ароматический диамин — в результате получается материал, сходный по свойствам с вулколланом. Эта система сложный полиэфир — ТДИ — ароматический диамин является основой полиуретанов марки формрез, где в качестве удлинителя цепи обычно применяется мока.

В системе вулколлан твердость можно повысить, увеличив избыток диизоцианата, необходимого для образования концевых групп цепи сложного полиэфира, и заставив избыток диизоцианата прореагировать со стехиометрическим количеством удлинителя цепи. Этот прием имеет тот же эффект, что и введение большего количества уретановых и ароматических групп. Непрореагировавший диизоцианат, имеющийся в системе до удлинения цепи, снижает стабильность преполимера, но не мешает течению процесса производства. Этот метод увеличения твердости оказывается практически нецелесообразным при использовании ТДИ, в основном из-за высокой летучести свободного диизоцианата, так что приходится изыскивать другие способы. Наиболее эффективным из них является снижение молекулярного веса основной цепи сложного полиэфира, что по результатам аналогично увеличению концентрации уретановых и ароматических групп.

При замене сложного полиэфира простым снижается полярность основной цепи и ухудшаются свойства конечного продукта. В некоторых случаях, например для ПТМГ, увеличение концентрации уретановых и ароматических групп путем применения менее высокомолекулярного простого полиэфира (~1000) приводит к образованию продуктов высокого качества. Так получают систему адипрен.

Свойства МДИ сходны со свойствами НДИ. Обе изоцианатные группы в МДИ обладают одинаковой активностью, а содержание ароматического вещества относительно высоко, хотя отсутствие сопряженной ароматической системы несколько снижает жесткость структуры. Однако полиуретаны на основе этого диизоцианата и сложного полиэфира в качестве основной цепи при удлинении ее низкомолекулярными алифатическими диолами приобретают высокий уровень показателей свойств. Так изготавливают материалы марки малтратан F-66. Хотя этот диизоцианат имеет относительно низкую температуру плавления ( $39^\circ C$ ), он менее летуч, чем ТДИ, так что здесь можно с успехом использовать метод, связанный с введением избытка диизоцианата и удлинителя цепи для обеспечения большей

твердости. Другой метод состоит в использовании ароматического диола (диэтилгидрохинона) вместо 1,4-бутандиола, что дает аналогичные результаты.

Получение всех промышленных полиуретанов высокого качества основано на принципах, описанных выше; для придания продукту специфических свойств прибегают к варьированию полиолов основной цепи и удлинителей цепи.

Обычно во все литьевые системы диизоцианат вводят в небольшом избытке относительно активного атома водорода, и этот избыток участвует в реакции образования поперечных связей, благодаря чему увеличивается молекулярный вес продукта. Если же имеется избыток соединения с активным водородом, поперечные связи почти не образуются или образуются в небольшом количестве, так что рост молекулярного веса ограничен. На этом принципе основано производство вальцуемых полиуретановых резин. Поперечное сшивание и увеличение молекулярного веса достигаются позже введением перекиси, серы или добавочного количества диизоцианата. Материалы с большей твердостью обычно получают введением сажи, а не модификацией рецептуры, как это было описано для литьевых систем. Однако в системах, вулканизуемых избытком диизоцианата, например урепан 600, введение избытка диизоцианата и ароматического диола в качестве удлинителя цепи имеет тот же эффект, что и для литьевых систем, описанных ранее.

Как было обнаружено, единственный подходящий диизоцианат для уретановых термоэластопластов — МДИ. При использовании НДИ и ТДИ получается продукт с худшей способностью к переработке. Причина этого остается пока невыясненной, но можно предполагать, что это явление связано с количеством и прочностью поперечных связей. Другие диизоцианаты, например ТОДИ, дают удовлетворительные продукты, но в экономическом отношении они не могут соперничать с МДИ.

## Литература

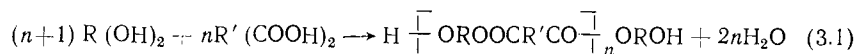
1. R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanс, Chem. Rev., 57, № 1, 47 (1957).
2. B. A. Dombrow, Polyurethanes, 2nd Ed., New York, 1965.
3. D. J. Lyman, Rev. in Macromol. Chem., 1, 191 (1966).
4. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 12, 2nd Ed., New York, 1967.
5. J. H. Saunders, K. C. Frisch, Polyurethanes, Chemistry and Technology, p. I, New York, 1962, p. II, 1964.
6. R. Vieweg, A. Hochtlen, Kunststoff-Handbuch, Vol. 7, Polyurethane, Munich, 1966.
7. I. C. Kogon, J. Am. Chem. Soc., 78, 4911 (1956).
8. I. C. Kogon, J. Org. Chem., 26, № 8, 3004 (1961).
9. W. Neuman, J. Peter, H. Holdschmidt, W. Kallert, Proc. Fourth Rubber Technol. Conf., IRI, London, 1962, p. 934.
10. O. Bayer, E. Muller, Angew. Chem., 72, 934 (1960).
11. O. Bayer, Polyadditionsverfahren. Historische und Chemische Grundlagen Monographie aus Kunststoff-Handbuch, Bd. VII, Munich, 1963.
12. S. L. Axelrood, C. W. Hamilton, K. C. Frisch, Ind. Eng. Chem., 53, № 11, 889 (1961).
13. K. W. Rausch, R. F. Martel, A. A. R. Sayigh, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 3, № 2, 125 (1964).
14. S. E. Berger, W. Szukiewicz, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 3, № 2, 129 (1964).
15. K. W. Rausch, A. A. R. Sayigh, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 4, № 2, 92 (1965).
16. Bayer Pocket Book for the Plastics Industry, 3d Ed., 1963.
17. P. W. Morgan, S. L. Kwolek, J. Polymer Sci., 40, 299 (1959).
18. E. L. Wittbecker, K. Katz, J. Polymer Sci., 40, 367 (1959).
19. W. Cooper, B. W. Pearson, S. Darke, Ind. Chem., 36, № 421, 121 (1960).
20. C. E. McGinn, R. G. Spaunburgh, Dyestuffs, 42, № 7, 224 (1958).
21. R. A. Martin, K. L. Hoy, R. H. Peters, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 6, № 4, 218 (1967).
22. Частное сообщение.
23. I. C. Kogon, J. Org. Chem., 23, 1594 (1958).
24. A. Farkas et al., Ind. Eng. Chem., 51, № 10, 1299 (1959).
25. A. Farkas, K. G. Flynn, J. Am. Chem. Soc., 82, 642 (1960).
26. J. W. Brittain, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1, № 4, 261 (1962).
27. K. A. Pigott et al., J. Chem. Eng. Data, 5, № 3, 391 (1960).
28. E. C. Haag, K. A. Pigott, J. H. Saunders, Paper presented to the American Chemical Society, Division of Rubber Chemistry, Montreal, May 1967.
29. P. A. Gianatasio, R. J. Ferrari, Rubber Age, 98, № 6, 83 (1966).
30. T. L. Smith, A. B. Magnusson, J. Polym. Sci., 42, № 140, 391 (1960).
31. T. L. Smith, A. B. Magnusson, J. Appl. Polym. Sci., 5, № 14, 218 (1961).
32. E. F. Cluff, E. K. Gladding, J. B. Rogan, J. Appl. Polym. Sci., 5, № 13, 80 (1961).
33. T. Tanaka, T. Yokayama, Rubber Chem. Technol., 35, № 4, 970 (1962).
34. M. Sumi et al., Makromol. Chem., 78, 146 (1964).
35. H. Okuto, Makromol. Chem., 98, 148 (1966).
36. W. C. Darr, P. G. Gemeinhardt, J. H. Saunders, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 2, № 3, 194 (1963).
37. W. C. Darr, P. G. Gemeinhardt, J. H. Saunders, J. Cell. Plastics, 2, № 5, 266 (1966).
38. C. W. Bunn, J. Polymer Sci., 16, 323 (1955).
39. R. Hill, E. E. Walker, J. Polymer Sci., 3, 609 (1948).
40. K. Saotome, H. Kotomo, J. Polymer Sci., A-1, 5, № 1, 119 (1967).
41. O. Bayer, Angew. Chem., A59, 257 (1947).
42. J. R. Little, R. A. Gregg, Rubber Chem. Technol., 39, No 4, 1089 (1966).
43. C. H. Smith, C. A. Peterson, Modern Plastics, 38, № 11, 125 (1961).
44. R. A. Dunleavy, F. E. Critchfield, Rubber World, 156, № 3, 353 (1967).
45. L. B. Weisfeld, J. R. Little, W. E. Wolstenholme, J. Polymer Sci., 56, 455 (1962).
46. S. L. Axelrood, K. C. Frisch, Rubber Age, 88, № 3, 465 (1960).
47. C. F. Blaich, A. J. Sampson, Rubber World, 142, № 4, 87 (1960).
48. K. A. Pigott et al., Rubber Age, 91, № 4, 629 (1962).
49. Частное сообщение.
50. A. J. Sampson, C. F. Blaich, Rubber Age, 89, № 2, 263 (1961).

## 3 Сырье

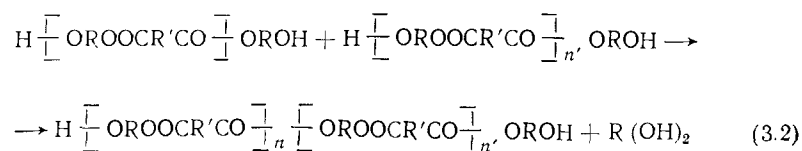
Сырье для производства полиуретанов получают более или менее обычными способами, хотя получение диизоцианатов и представляет новую отрасль химического производства. Зная способы производства всех видов сырья, можно понять причины недостаточной чистоты продукта и разработать эффективные методы контроля качества поступающего сырья.

### 3.1. Сложные полиэфиры

К сложным полиэфирам, наиболее широко используемым в настоящее время в производстве полиуретановых эластомеров, относится полиэтиленадипинат; представляют интерес и смешанные полиэфиры типа полиэтиленпропиленадипината. Сложные полиэфиры должны иметь гидроксильную концевую группу, поэтому обычно создают условия для взаимодействия избытка бифункционального гликоля в реакции с двухосновной кислотой:



В результате реакции этерификации получается смесь низкомолекулярных полимеров. Проведение реакции при высокой температуре и (в некоторых случаях) при пониженном давлении приводит к выделению некоторого количества гликоля и образованию сложных полиэфиров с более высоким молекулярным весом:



Синтез обычно проводится [1] отдельными партиями периодическим способом в реакторах из нержавеющей стали или с облицовкой

из стекломали (рис. 3.1). Вес партии (загрузки) определяется потребностью в данном продукте, экономическими факторами, типом оборудования. Гликоль обычно вводят в избытке (5—20 мол. %); после загрузки в реактор смесь нагревают до температуры перегонки, т. е. 200—250 °С. При этих температурах может наблюдаться изменение цвета продукта под влиянием окисления, но это явление можно предотвратить, создав вакуум или используя инертный газ. Обычно применяют азот или углекислый газ; поток газа также способствует отводу воды, образующейся при реакции. Чтобы облегчить отделение воды от гликоля, непосредственно над реактором иногда устанавливают ректификационную колонну; гликоль возвращается в реактор, а водяные пары поступают в конденсатор с водяным охлаждением. Температура реакции на практике определяется условиями реакции и эффективностью ректификационной колонны, но, в общем, обычно составляет ~100 °С у верха колонны.

Процесс реакции контролируется измерением кислотного числа отобранных образцов. Когда оно достигает желаемой величины, реакцию останавливают. Обычно кислотное число должно быть 2 (или меньше). На этой стадии, несмотря на возможные потери при этерификации, будет наблюдаться некоторый избыток гликоля, который необходимо удалить. Избыток определяется при сравнении гидроксильного числа образца с заданной величиной. Удаление гликоля осуществляется с помощью вакуума или благодаря увеличению потока инертного газа. После того как гидроксильное число достигает заданной величины, жидкий полиэфир спускается из реактора и либо подается прямо в емкости для хранения, либо охлаждается на стальных вальцах и затем перерабатывается в чешуйки\*.

Процесс этерификации, описанный выше, может протекать без катализаторов, однако при использовании последних время реакции можно значительно уменьшить. Один из классов применяемых катализаторов — органические производные [2] титана и циркония, например тетрабутилтитанат. Однако некоторые катализаторы оказывают неблагоприятное побочное действие, что следует учитывать при выборе этих соединений.

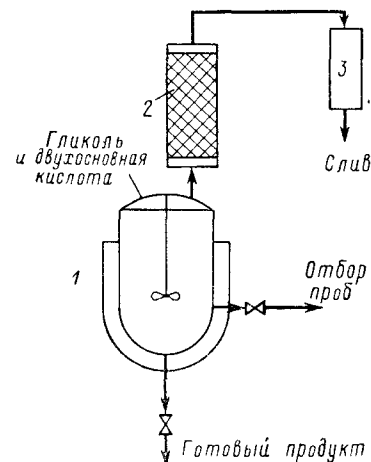
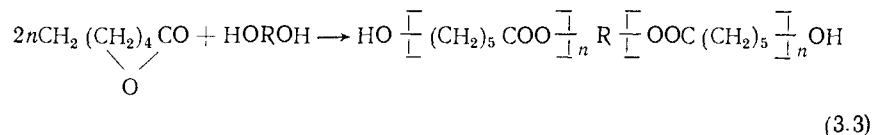


Рис. 3.1. Технологическая схема производства полиэтиленадипината:

1 — емкость с рубашкой; 2 — колонна для отделения воды; 3 — конденсатор для воды

\* Очевидно, что перерабатывать в чешуйки можно только твердые полиэфиры. — Прим. ред.

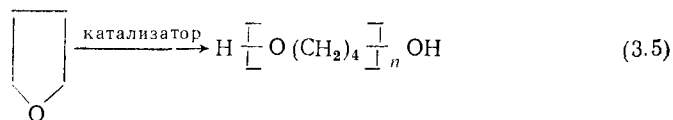
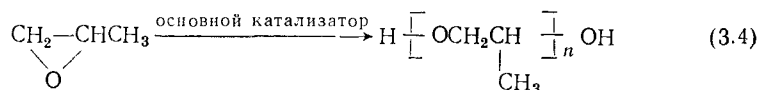
Другой тип полиэфира, представляющий интерес для производства полиуретановых эластомеров, получают путем аддиционной полимеризации [3]  $\epsilon$ -капролактона в присутствии инициатора:



Эта реакция протекает быстро и дает полимер с узким молекулярновесовым распределением, если между концевой гидроксильной группой одной цепи и сложноэфирной группой в середине другой цепи не происходит эфирного обмена. Преимущество реакции также в том, что не образуется воды в качестве побочного продукта. В зависимости от желаемых свойств продукта можно варьировать применяемый в качестве инициатора диол; ненасыщенность можно ввести, используя такие материалы, как моноаллиловый эфир триметилпропана.

### 3.2. Простые полиэфиры

Из простых полиэфиров наибольший интерес для производства полиуретановых эластомеров представляют ППГ и ПТМГ. В обоих случаях процесс осуществляется методом аддиционной полимеризации мономерного эпоксида:



Оксид пропилен получают из пропилена через хлоргидрин в качестве промежуточного соединения; она представляет собой жидкость с температурой кипения 35 °С. Оксид пропилен полимеризуется под действием основных или кислых катализаторов (в том числе, кислот Льюиса), но чаще используются основные катализаторы.

ППГ обычно получают [4] периодическим способом, как и сложные полиэфиры, в реакторах из нержавеющей стали или облицованных стекломалью (рис. 3.2). В качестве катализатора применяют натрий, либо водные растворы гидроксида натрия или калия, либо метилат натрия, карбонат калия и ацетат натрия.

Чтобы контролировать тип получаемого простого полиэфира, используют инициатор полимеризации. Этиленгликоль, пропиленгликоль, диэтиленгликоль и дипропиленгликоль применяют как инициаторы в производстве бифункциональных простых полиэфиров,

а глицерин — как инициатор общего назначения для трифункциональных полиэфиров.

Смесь инициатора и катализатора подается насосом в емкость для катализаторов и нагревается до 80—100 °С в вакууме для удаления из катализатора растворителя и ускорения образования алколята, который затем подается в реактор и нагревается до 90—120 °С. При этой температуре туда же насосом вводится оксид про-

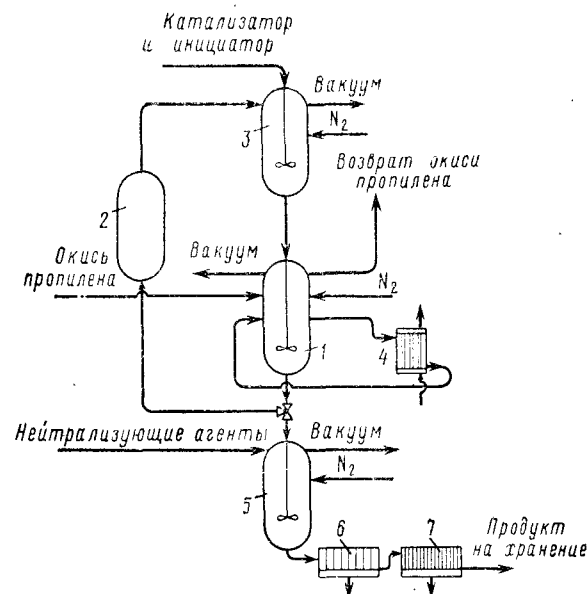


Рис. 3.2. Технологическая схема производства полипропиленгликолей:

1 — реактор; 2 — промежуточная емкость для хранения; 3 — емкость для катализаторов; 4 — теплообменник; 5 — нейтрализатор; 6 — грубый фильтр; 7 — тонкий фильтр.

пилен и создается давление порядка 0,70—3,51 кгс/см<sup>2</sup>; оксид пропилен подают непрерывно, поддерживая это давление. На этой стадии реакция продолжается до тех пор, пока не будет получен продукт с заданным молекулярным весом. Оставшаяся оксид пропилен отгоняется. Смесь простого полиэфира транспортируется в нейтрализатор, где она нейтрализуется серной или любой другой подходящей кислотой. Это процесс весьма ответственный, содержание натрия или калия должно быть не более 3 млн<sup>-1</sup>, а кислотность полиэфира не должна увеличиваться. Иногда для облегчения операции используют землю Фуллера или синтетические силикаты. После окончания нейтрализации смесь фильтруют, и содержание воды должно быть не более 0,05%; вводят антиоксиданты, например замещенные фенолы.



Чтобы увеличить производительность установки, процесс полимеризации можно сделать двухстадийным. На первой стадии полимеризация проводится до достижения молекулярного веса 400—500, а на второй — от этого значения до 2000—3000 или другой необходимой величины.

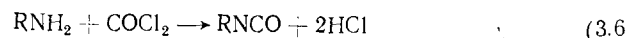
Другие эпоксиды полимеризуют аналогичным путем, но температура процесса и используемые катализаторы определяются типом эпоксида. Так, при полимеризации тетрагидрофурана можно использовать трифторид бора, пентахлорид сурьмы, смесь хлорида железа (II) и тионилхлорида, фторсульфовую кислоту или многие другие подобные материалы. В присутствии катализаторов полимер простого полиэфира при повышенных температурах подвергается деструкции, поэтому полимеризация обычно проводится при температурах ниже 10 °С.

В одной из ранних работ [5], посвященной синтезу и использованию ПТМГ для получения полиуретанов, описано применение в качестве катализатора фторсульфоновой кислоты при температуре реакции 20 °С и продолжительности 2 дня. После завершения полимеризации катализатор удаляли кипячением продукта в большом количестве воды. Одна из работ [6] описывает сополимеризацию тетрагидрофурана и других эпоксидов при температурах от —10 до +70 °С.

### 3.3. Диизоцианаты

**Методы получения.** Первый органический изоцианат был синтезирован Вюрцем в 1849 г., но, несмотря на множество разработанных с тех пор методик получения, изоцианаты не приобрели промышленного значения до конца 30-х годов, когда в Германии начали получать полиуретановые соединения.

Для изготовления изоцианатов наиболее широко используется метод, состоящий во взаимодействии фосгена и первичного амина.



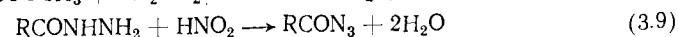
Реакция не столь проста, как показано в уравнении (3.6), так как осложняется множеством побочных реакций (см. стр. 67). Она была подробно изучена: были разработаны практически приемлемые условия, обеспечивающие высокий выход; в настоящее время это основной метод получения промышленных диизоцианатов.

В других методах используются перегруппировки Куртиуса, Гофманна и Лоссена; первая из них [7], связана с перегруппировкой азидов

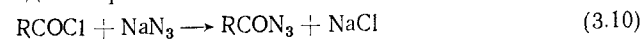


Азиды нестабильны, поэтому и условия перегруппировки их могут быть самыми различными: от спонтанной реакции при комнатной температуре до полной инертности. Все же большинство азидов подвергаются перегруппировке в интервале температур

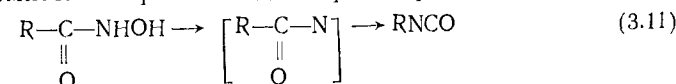
20—150 °С в инертном растворителе. Азиды кислоты обычно получают путем обработки гидразидов кислоты азотистой кислотой в холодном водном растворе. Гидразиды образуются при взаимодействии сложного эфира и гидразина. Из-за неустойчивости этих азидов с ними нужно обращаться очень осторожно:



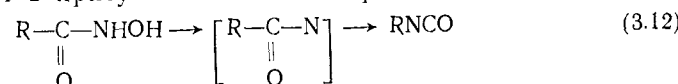
Азиды кислоты можно получить и в результате взаимодействия хлорангидрида и азиды натрия:



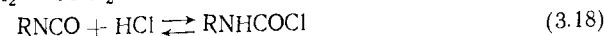
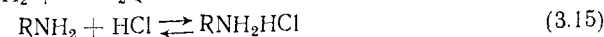
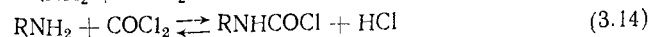
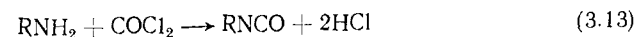
Перегруппировка Гофманна связана с реакцией взаимодействия амида с гипобромитом натрия в водном растворе:



Перегруппировка Лоссена связана с перегруппировкой гидроксамовых кислот в присутствии тионилхлорида:



**Производство.** Как уже было сказано, изоцианаты обычно получают фосгенированием аминов. Этот процесс усложняется из-за высокой реакционной способности изоцианата по отношению и к амину, и к кислоте, так что наряду с основной реакцией (3.13) возможны несколько побочных:



Общая схема процесса производства приведена в технологической карте [8] (рис. 3.3). Раствор амина смешивается с раствором фосгена при температуре ниже 60 °С. Растворителем может быть ксилол, хлорбензол или *o*-дихлорбензол. Смесь затем реагирует, проходя несколько стадий в течение нескольких часов при постепенном повышении температуры до 200 °С и добавлении фосгена. Продукты реакции фракционируют и получают изоцианат, растворитель, соляную кислоту и избыток фосгена.

Если нет готового амина, его получают из соответствующего углеводорода путем азотирования и дальнейшего восстановления. При производстве ароматических диизоцианатов этот процесс приводит к образованию изомерной смеси аминов, которые обычно не разделяют до фосгенирования, как, например, ТДИ, получаемый

Алифатические диизоцианаты приготавливают аналогичным способом, но в этом случае амины не представляют собой смеси изомеров. Из алифатических диизоцианатов наиболее широко используется ГДИ.

SOCl<sub>2</sub>

Амми

1

2

Растворитель

3

HCl на адсорбцию

SOCl<sub>2</sub> на регенерацию

ТДИ (готовый продукт)

ТДИ на повторный цикл

4

4

4

4

6

5

5

5

Рис. 3.3. Технологическая схема производства ТДИ:

1 —  $\text{COCl}_2$ ; 2 — амин; 3 — разделение газов; 4 — фракционная колонна; 5 — горячий фосгенатор ( $100\text{--}200^\circ\text{C}$ ); 6 — холодный фосгенатор ( $0\text{--}60^\circ\text{C}$ ).

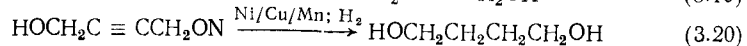
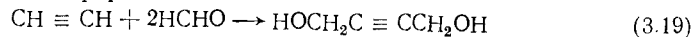
*Отстаивок в печи  
для сжигания*

Температура плавления этого диизоцианата  $\sim 39^\circ\text{C}$ , однако описана интересная модификация процесса [10], когда при нагревании до  $160\text{—}250^\circ\text{C}$  в присутствии триалкилфосфита получают жидкий продукт, стойкий при температуре выше  $150^\circ\text{C}$ . В ходе этого процесса эквивалентный вес повышается от  $\sim 125$  для чистого МДИ до  $130\text{—}150$ , и это свидетельствует о том, что частично прошла полимеризация.

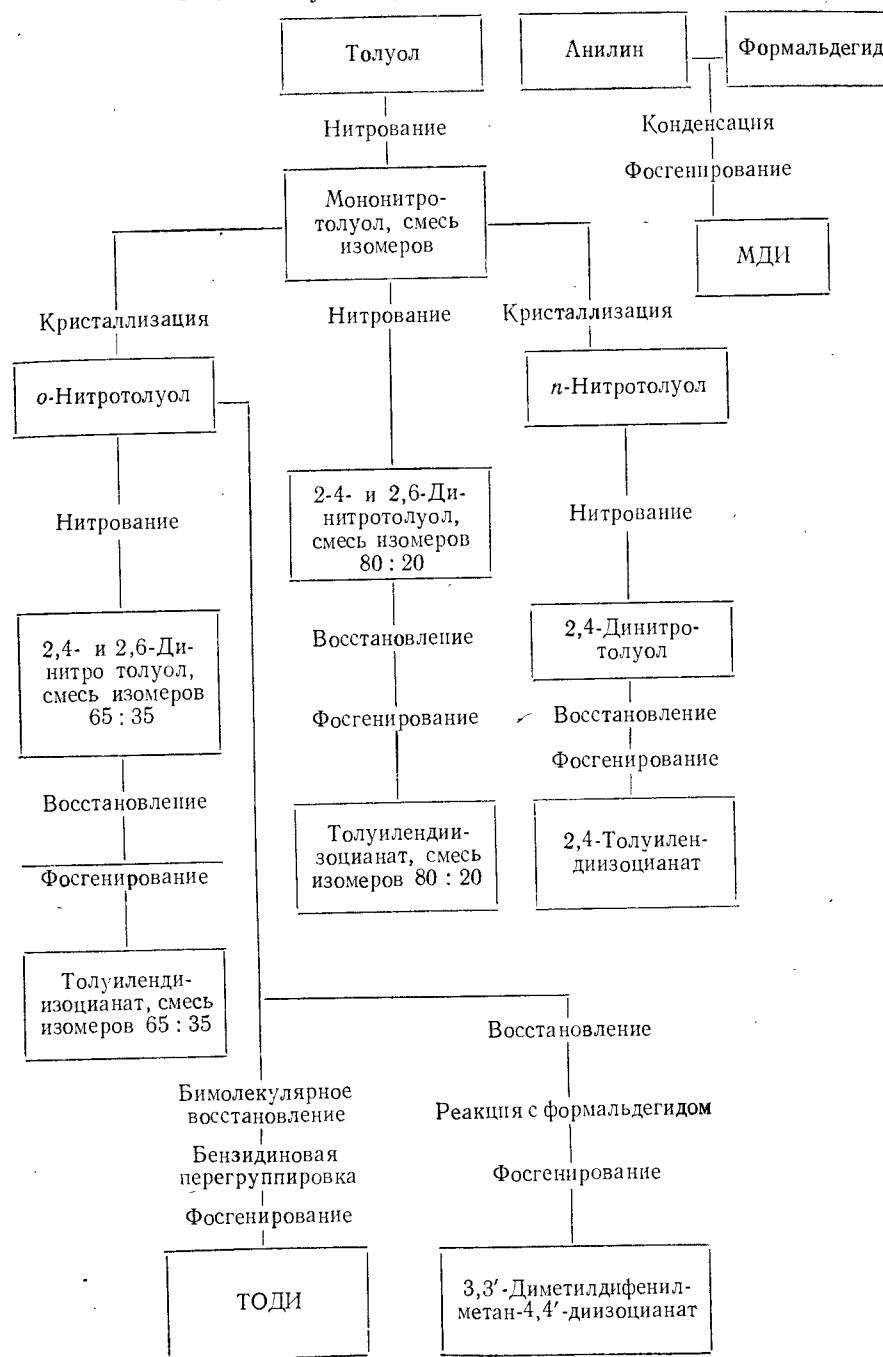
### 3.4. Гликоли

Различные гликоли используются в производстве полиуретановых эластомеров как удлинители цепи, причем наиболее широко — 1,4-бутандиол. Этот материал входит как гликолевый компонент в сложные полиэфиры, применяемые в производстве полиуретанов и пластификаторов для самых различных термопластов.

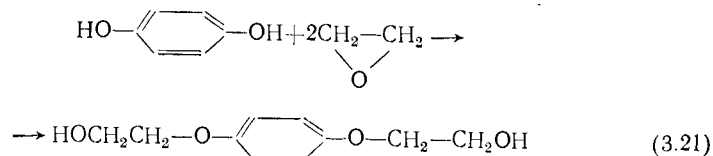
Производство [11] 1,4-бутандиола состоит в гидрогенизации 1,4-бутиндиола под высоким давлением в присутствии никелево-марганцевого катализатора. Бутиндиол получают взаимодействием ацетилена и формальдегида:



### Способы получения различных динизоцианатов



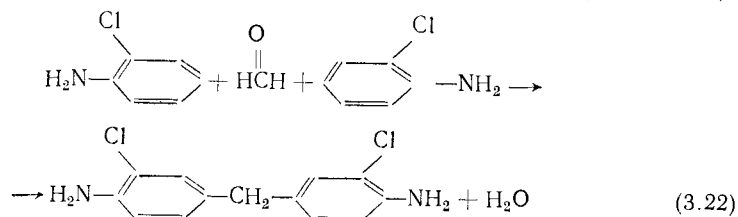
Другой гликоль, представляющий особый интерес для термопластичных полиуретанов, — диэтилолгидрохинон, твердый кристаллический материал с температурой плавления  $\sim 110^\circ\text{C}$ . Его получают при взаимодействии гидрохинона и окиси этилена в условиях, аналогичных описанным для полипропиленгликолей [12]:



Гидрохинон получают, восстанавливая хинон с помощью железных опилок в воде.

### 3.5. Диамины

Для производства полиуретановых эластомеров можно использовать различные диамины, но в настоящее время чаще всего используют мока. Этот материал готовят путем конденсации о-хлоранилина с формальдегидом в кислой среде (см. раздел 4.3):



Конденсацию начинают при низкой температуре, которую затем постепенно доводят до  $\sim 80^\circ\text{C}$ . После окончания реакции смесь подщелачивают, промывают водой, фильтруют и сушат.

### Литература

1. Частное сообщение.
2. B. F. Goodrich Co., Англ. пат. 851600, 1960.
3. F. Hostettler, Пат. США 2933477, 1960.
4. Частное сообщение.
5. Imp. Chem. Ind. Ltd., англ. пат. 733624, 1955.
6. E. I. Du Pont de Nemours & Co. Inc. Англ. пат. 834158, 1960.
7. P. A. S. Smith, «The Curtius Reaction» in Organic Reactions, vol. 3, a. Eds. R. Addams et al., New York, 1946.
8. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, v. 12, a. Edn., New York, 1967.
9. Editorial, Ind. Eng. Chem., 48, N-9, 1383 (1956).
10. Upjohn Co., Англ. пат. 1069858, 1967.
11. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 10, a. Edn., New York, 1966.
12. Частное сообщение.

## 4

## Токсическое действие

Широкие исследования проводились с целью выяснения токсического действия полиуретановых продуктов. Так, Запп [1], проводя опыты (аппликации) на более чем 200 подопытных животных, не обнаружил чувствительности ни в одном из случаев, лишь у трех наблюдалось легкое раздражение слизистых оболочек. Толо [2] с сотрудниками констатировал лишь один случай с симптомами аллергии, когда у пациента в дальнейшем развился конъюнктивит, стоматит и фарингит; у рабочих, имевших дело с вулканизованным пенополиуретаном на фабрике игрушек, наблюдались легкие признаки астмы. В настоящее время считается, что при обращении с полиуретановыми материалами в обычных условиях, если и существует опасность, то весьма незначительная.

Однако при термодеструкции пенополиуретана (а также эластомеров на основе тех же изоцианатов) при температуре выше  $200^\circ\text{C}$  выделяются токсичные продукты. Так, Бергтольдт [3] сообщает о симптомах токсикоза у группы рабочих (21 человек), занятых резкой стали с пенополиуретановым покрытием на судовых верфях.

### 4.1. Изоцианаты

Фосген, один из главных продуктов, использующихся в производстве изоцианатов — очень токсичный газ. Концентрация его в атмосфере около  $50 \text{ млг}^{-1}$  приводит к смертельному исходу.

Может показаться удивительным, что несмотря на токсичность одного из исходных продуктов, вначале не уделяли особого внимания исследованию токсического действия самих изоцианатов. Одна из первых публикаций на эту тему принадлежала Фуксу и Валаде [4] и появилась в 1951 г. С тех пор проводятся довольно широкие исследования на животных, был опубликован целый ряд работ, но все же остаются сомнения относительно биологического механизма появления симптомов отравления у человека.

Наиболее широкому изучению подвергся ТДИ, в связи с его особым значением для производства различных типов полиуретанов.

Хотя некоторые другие, менее летучие изоцианаты принято считать менее вредными, если нет определенных указаний о противном, при работе с ними рекомендуется соблюдать все те предосторожности, которые предусмотрены для ТДИ (см. стр. 71, 74, 75).

Использование полиуретанов всех типов быстро возросло за последние 10 лет, так что относительно немногие из персонала работали в контакте с изоцианатами более 10 лет. В связи с этим долговременный эффект действия этих материалов еще предстоит изучить, хотя пока нет сведений о существовании такого эффекта.

**Толуиленизоцианат (ТДИ).** Бругш и Элкинз [5], а также Молтен и Зилхус [6] сделали обзоры ранее опубликованных работ о медицинских аспектах использования ТДИ в промышленности. Физиологическое действие его довольно хорошо известно. ТДИ, жидкость с температурой плавления 24,6 °С, вызывает у людей раздражение глаз, раздражение и сухость в горле и тяжесть (давление) в груди, кашель, особенно по ночам. Эти симптомы пациент часто даже не связывает со своей работой с изоцианатами. В серьезных случаях может развиться более тяжелый астматический бронхит, а иногда даже настоящая астма. Длительность контакта, приведшего к заболеванию, может составлять несколько часов, дней, недель или месяцев. До наступления более определенных симптомов может появиться раздражение верхних дыхательных путей. Сильные жалобы обычно бывают уже через несколько часов после прекращения контакта. Интенсивность поражения определяется концентрацией диизоцианата в воздухе, длительностью контакта и индивидуальными особенностями организма.

Лица, не имевшие ранее нарушений в работе дыхательных органов, не обладают иммунитетом к этому действию. Чаше, чем острые приступы астмы, наблюдается общая легочная недостаточность с приступами кашля и одышки. Появляются спазмы бронхов и снижается эффективность работы легких. Признаки хронического токсикоза наблюдаются редко. Они могут быть вызваны и другими токсическими веществами. Если контакт с диизоцианатами прерывается, симптомы отравления обычно исчезают в течение нескольких дней или недель. В редких случаях улучшения не наступает и развивается хронический бронхит.

В литературе широко отмечаются случаи, когда после полного выздоровления, т. е. после полного прекращения контакта с изоцианатами, пациенты через различные промежутки времени начинают работать с ними снова, и даже при минимальной концентрации паров ТДИ наблюдалось такое резкое возобновление симптомов, что приходилось совершенно отказываться от работы в контакте с этим веществом. При наличии малейших признаков такой аллергической реакции рекомендуется перевести рабочего на другую работу.

Предположение об аллергической реакции организма на изоцианаты, высказанное в 1953 г., подтвердилось недавно, когда у четырех рабочих [8], которые находились в контакте с ТДИ, были обнаружены антитела [7], специфические для ТДИ. Однако еще

предстоит доказать, что эти антитела действительно вызывают описанные симптомы.

Значительное число экспериментальных исследований было посвящено токсическому действию различных концентраций изоцианата (ТДИ). По сведениям Заппа [1], токсичность ТДИ при введении внутрь низкая ( $LD_{50} = 5,8 \text{ г/кг}$ ), токсичность при действии на кожные покровы также низка. ТДИ является умеренно сильным раздражителем ненарушенных кожных покровов и может вызывать раздражение аллергического характера на коже морских свинок [1]. В настоящее время общепринято мнение, что опасность токсикоза через кожу для человека весьма невелика и что основная проблема связана с вдыханием паров ТДИ.

Эрлихер с сотрудниками [9], подвергнув подопытных животных действию аэрозоля ТДИ различной концентрации (в  $\text{млн}^{-1}$ ) в течение одной минуты, получили следующие результаты:

0,13	.....	Легкий запах
0,60	.....	Явный запах без раздражающего действия
1,9	.....	Ощущение жжения в глазах и носу
3,9	.....	Сильное раздражение глаз и дыхательных путей

Другая попытка [10] связать токсический эффект и концентрацию ТДИ в атмосфере (в  $\text{млн}^{-1}$ ) дала следующие результаты (действие на человека в течение 0,5 ч):

0,01—0,02	....	Запаха нет
0,05	....	Характерный запах
0,05—0,10	....	Слабое раздражение глаз и носа
0,10	....	Спорадические выделения из глаз и носа
0,5	....	Непрерывные выделения из глаз и носа

В опыте с группой из 24 человек Стрейер [11] определил, что для половины группы порог чувствительности (минимальная концентрация паров, при которой чувствуется запах) составляет  $0,4 \text{ млн}^{-1}$ , а при  $0,5 \text{ млн}^{-1}$  наблюдается раздражение слизистых оболочек. По наблюдениям Манна [12] пороговые концентрации для раздражения ниже, чем у Стрейера и Эрлихера; в его экспериментах запах появляется при концентрации паров  $0,1—0,2$ , а явное раздражение при концентрации выше  $0,2 \text{ млн}^{-1}$ . По данным Хейшлера пороговая концентрация запаха еще ниже —  $0,05 \text{ млн}^{-1}$  [10].

Такое несоответствие результатов свидетельствует о необходимости более тщательного и точного исследования вопроса. Однако эти результаты позволяют сделать один важный вывод: ни одна из найденных пороговых концентраций появления запаха не является достаточно низкой, чтобы служить заблаговременным сигналом об опасности, запах появляется, когда концентрация уже слишком велика.

Предельно допустимая концентрация ТДИ. Как было показано выше, принято считать, что отравление ТДИ вызывается почти исключительно вдыханием паров. Таким образом, самой эффективной мерой предосторожности является снижение концентрации изоцианата в воздухе. Запп в 1957 г. [1] предложил предельно допустимой концентрацией (ПДК) для ТДИ считать величину  $0,1 \text{ млн}^{-1}$ , которая и была принята. В 1961 г. на Американской конференции государственных промышленных врачей-гигиенистов было предложено считать ПДК равной  $0,02 \text{ млн}^{-1}$ . Так как эта концентрация не всегда предохраняет от появления повторных симптомов, была принята ПДК  $0,01 \text{ млн}^{-1}$ . Во всех закрытых рабочих помещениях концентрация должна быть еще ниже.

**1,5-Нафтилендиизоцианат (НДИ).** По токсическому действию НДИ сходен с ТДИ, хотя НДИ — твердое вещество, имеющее высокую температуру плавления ( $127^\circ\text{C}$ ) и низкое давление паров при комнатной температуре. Получение полиуретанов из НДИ связано с высокими температурами ( $\sim 130^\circ\text{C}$ ). В этих условиях токсический эффект может быть столь же серьезен, как и у ТДИ.

Авторам этой книги приходилось наблюдать явление сенсibilизации и по отношению к НДИ. В таких случаях у человека появляются очень серьезные симптомы отравления даже при самых незначительных концентрациях. Это подтверждают наблюдения других авторов [13]: один химик в результате высокой восприимчивости испытал симптомы отравления от того, что в его лаборатории стоял открытый контейнер с НДИ.

Недавно проводились исследования [14] на установке по изготовлению вулколлана с использованием НДИ. Несколько работников этого предприятия жаловались на раздражающий кашель и расстройство желудка. Результаты анализа воздуха, взятого в разных частях помещения, приведены ниже:

Помещение	Объем воздуха для анализа, л	Содержание изоцианата в воздухе, $\text{млн}^{-1}$
1. Выдача сырья . . . . .	100	0,12
2. Реакторы для получения литьевого материала . . . . .	50	0,093
3. Реакторы для материала, обрабатываемого на центрифуге . . . . .	56	0,102
4. Центрифуги . . . . .	32	0,215
5. Стол для литья . . . . .	9	0,92

В дальнейшем была усовершенствована система вентиляции, что привело к улучшению состава воздуха в этих помещениях. Концентрация изоцианата в воздухе в помещениях 1 и 5 осталась слишком высокой, о чем свидетельствовали и жалобы работающих в этих помещениях. В помещении 1 проблема была решена благодаря использованию масок, а в помещении 5 — путем реорганизации ра-

боты. После этого жалоб больше не было. Ниже приводятся новые анализы воздуха для тех же помещений:

Помещение	Объем воздуха для анализа, л	Содержание изоцианата в воздухе, $\text{млн}^{-1}$
1. Выдача сырья . . . . .	60	0,07
2. Реакторы для получения литьевого материала . . . . .	90	0,013
3. Реакторы для материала, обрабатываемого в центрифугах . . . . .	70	0,015
4. Центрифуги . . . . .	206	0,0001
5. Стол для литья . . . . .	21	0,310

**4,4'-Дифенилметандиизоцианат (МДИ).** МДИ — твердое вещество при комнатной температуре с температурой плавления  $39^\circ\text{C}$ . При таких условиях это довольно безопасное вещество. Только при нагревании до  $60^\circ\text{C}$  и выше концентрация паров может достигать опасного уровня. Некоторые виды использования МДИ связаны с распылением или розливом реакционноспособных смесей МДИ и полиэфиров, когда может образовываться опасный аэрозоль. Лонгли [15] в 1964 г. описал 12 случаев поражения, причем некоторые рабочие находились на расстоянии 36 м от места распыления МДИ.

Большинство из пострадавших в дальнейшем, после прекращения симптомов, смогли вернуться к прежней работе. Только в крайне редких случаях развивается повышенная чувствительность к МДИ. Это отличает его от ТДИ и НДИ и делает сравнительно более безопасным.

**1,6-Гексаметилендиизоцианат (ГДИ).** ГДИ также используется иногда в производстве полиуретанов, особенно для изготовления светостойких материалов. Это жидкий диизоцианат, оказывающий сильное действие на кожу и глаза; по летучести он похож на ТДИ. Будучи алифатическим диизоцианатом, он менее способен вызвать аллергию, хотя Геррицен и предполагает [16], что астма у рабочего, пораженного ГДИ, была аллергического происхождения. К сожалению, об этом изоцианате собрано относительно мало сведений.

Из сказанного очевидно, что собранная информация недостаточна, а в некоторых случаях и противоречива. Предстоит провести еще значительные исследования и систематизировать результаты, а пока можно сказать, что при работе с изоцианатами следует всегда соблюдать осторожность.

**Изучение токсичности на животных.** Фирма «Мобей Кемикл» организовала широкие и исчерпывающие исследования токсичности на животных [17]. Острые отравления при приеме внутрь и уровни токсичности при поглощении через кожу определялись соответственно на крысах и кроликах. Изучались также последствия вдыхания паров, раздражение кожи и глаз. В общем, диизоцианаты оказались менее токсичными при введении внутрь, чем моноизоцианаты; исключение составил ГДИ, проявивший очень высокий уровень токсичности. Большинство изоцианатов обладали приблизительно одинаковой токсичностью при поглощении через кожу, причем наиболее токсичным оказался ГДИ. Как и следовало ожидать, жидкие изоцианаты оказывают значительное токсическое действие при вдыхании их паров,

но при этом ГДИ, против ожиданий, наименее токсичен. Все изоцианаты в той или иной степени раздражают глаза; наиболее сильнодействующими являются ГДИ и ТДИ. Результаты этих испытаний говорят о том, что помимо предосторожностей в отношении вдыхания паров изоцианатов следует избегать контакта этих веществ с кожей и глазами.

## 4.2. Полиэфиры и гликоли

Гликоли — вещества относительно малотоксичные за исключением тех случаев, когда они вводятся внутрь (введение более 56,7 г этиленгликоля уже вызывает сильное отравление или смерть [18]). Они не испаряются легко при комнатной температуре и не представляют опасности при вдыхании.

## 4.3. Диамины

Диамины сильно поражают глаза и иногда вызывают сильные ожоги при попадании на кожу. И пары, и жидкость могут вызывать повышенную чувствительность у некоторых людей, в результате чего появляется дерматит или астма, или и то и другое. Поскольку некоторые диамины могут быть канцерогенными, необходимо получить подробные сведения у фирмы-изготовителя, прежде чем начинать работу с веществами этого класса. В производстве полиуретановых эластомеров часто используется 4,4'-метиленис-(о-хлоранилин), более известный под торговым названием мока. При работе с ним необходимо соблюдать особую осторожность.

## 4.4. Меры предосторожности при работе с сырьем, используемым в производстве полиуретановых эластомеров

**Изоцианаты.** Очевидно, уже было достаточно сказано об опасностях, связанных с использованием изоцианатов в производстве полиуретанов. Для промышленности наиболее важными являются ТДИ, МДИ и НДИ, и хотя МДИ считается наименее токсичным из них, рекомендуемые меры предосторожности следует соблюдать при работе со всеми этими материалами. Основной мерой предупреждения отравлений является обеспечение удовлетворительной вентиляции помещений. Должна быть хорошая общая вентиляция; вблизи рабочих мест и в местах скопления паров, например около реакторов, емкостей для расплава, столов для литья, должны быть предусмотрены вытяжные трубы. Опыт показал [20], что одна вентиляционная система, обеспечивающая 25-кратный обмен воздуха в час и установленная с учетом источников образования паров, дает достаточно низкий уровень концентрации паров вблизи рабочего места (0,005 млг<sup>-1</sup>). В описанном случае производственная площадь составляла 1394 м<sup>2</sup>, а производительность — 5 т за 80-часовую

неделю. Из изоцианатов использовался в основном НДИ, но присутствовали также и МДИ, и ТДИ (см. таблицу).

Загрязнение атмосферы \* на заводе по производству полиуретана

Помещение	Концентрация диизоцианата, млг <sup>-1</sup>				Содержание (от общего ПДК = 0,020 млг <sup>-1</sup> ), %
	НДИ	ТДИ	МДИ	всего	
Отливка горячей плиты . . . . .	0,0013	0,0018	0,0020	0,0051	25,5
Реакторы для получения преполимера . . . . .	0,0022	0	0	0,0022	11,0
Печи для отверждения (вулканизации) . . . . .	0,0028	0	0	0,0028	14,0
Центрифуги . . . . .	0,0025	0	0,0017	0,0042	21,0
Хранение диизоцианата (помещение для взвешивания)	0,0013	0	0,0006	0,0019	9,5
Случайный образец, отобранный в любом месте . . . . .	0,0017	0,0004	0,0007	0,0028	14,0

\* Измерения проводились методом газовой хроматографии (см. гл. 5).

При показанных уровнях концентраций и температурах 20—21 °С жалоб почти не было. В условиях жаркого и влажного лета при ~26 °С вентиляция оказалась достаточной, и, следовательно, может быть принята за минимально необходимую.

Даже при соблюдении гигиенических условий, указанных выше, может наблюдаться значительное скопление паров изоцианата на некоторых участках, поэтому в цехах, где идет реакция, плавление и литье, дополнительно рекомендуется пользоваться защитными масками.

Операции, связанные с распылением, следует проводить в особом помещении; работник должен при этом надевать защитную одежду (воздушный колпак, капюшон), закрывающую верхнюю половину тела, а в вентиляционной системе должен быть предусмотрен вытяжной шкаф с водяным барьером.

Необходимо регулярно проводить анализ проб воздуха, отобранных в разных частях завода, чтобы удостовериться, что вентиляция работает нормально и увеличение производительности не привело к повышению концентрации изоцианатов в воздухе.

До того как приступить к работе на полиуретановой установке, новые работники должны пройти медицинский осмотр, который должен выявить людей, склонных к аллергическим реакциям и заболеваниям дыхательных путей.

Лица, приступившие к работе по производству полиуретанов, должны находиться под непрерывным медицинским наблюдением, особенно в течение первых двух месяцев. Если в этот период

у работника появятся симптомы заболеваний или признаки повышенной чувствительности к изоцианатам, то его следует перевести на другую работу. Помимо мер техники безопасности, описанных выше, все лица, работающие в контакте с изоцианатами, должны регулярно, по крайней мере один раз в год, проходить медицинский осмотр, даже если у них нет симптомов отравления и с их стороны нет никаких жалоб.

Во всех случаях при работе с изоцианатами необходимо надевать перчатки и защитные очки.

Если изоцианат попал на пол, его следует немедленно убрать. Это легче сделать в случае с твердыми НДИ и МДИ, чем с жидким ТДИ. В последнем случае ТДИ нужно абсорбировать каким-либо порошком, например землей Фуллера или другими абсорбирующими глинами. Затем абсорбент сметают, кладут в открытые барабаны, заполняют их водой и оставляют на 48 ч под открытым небом. После этого содержимое можно вылить, не опасаясь вредных последствий.

Более эффективен для этой цели абсорбент следующего состава (в вес. %) [21]:

Опилки	23,0
Земля Фуллера	38,5
Этанол	19,2
Триэтанолламин	3,8
Концентрированный раствор аммиака	3,8
Вода	11,5
Растворимый краситель	0,2

Пролитый на пол изоцианат покрывают слоем этой смеси, которая его поглощает и разрушает в течение нескольких минут.

При попадании изоцианата на кожу и в глаза его следует немедленно смыть большим количеством чистой воды. Не рекомендуется применять растворители, так как они могут занести изоцианат через поры в кровь и вызвать дальнейшее поражение. Особенно осторожно следует относиться к диметилсульфоксиду, который часто рекомендуют применять для промывания химического оборудования, так как это вещество быстро проникает в кровеносную систему.

**Сложные и простые полиэфиры.** Сложные и простые полиэфиры широко используются в промышленности, работа с ними не представляет опасности.

**Гликоли.** Как уже говорилось, гликоли не представляют какой-либо особой опасности при обычном использовании, и меры предосторожности здесь не описываются.

**Диамины.** Ввиду токсичности этих веществ, например мока, при работе с ними необходимо соблюдать особые меры предосторожности, о которых должен сообщить поставщик этого сырья.

**Уничтожение отходов.** Уничтожение отходов, загрязненных изоцианатом, должно производиться в соответствии с установленными правилами. Ни в коем случае нельзя сливать в канализацию жидкие изоцианаты вместе с водой: их следует сначала дезактивировать, превратив в мочевины с помощью нейтрализующего абсорбента

(см. выше). Твердые изоцианаты упаковывают в контейнеры и выбрасывают в соответствии с правилами, предусмотренными местной санинспекцией.

Все фирмы, производящие токсичные материалы, обязаны сообщить сведения о технике безопасности при работе с ними.

Главная цель данного раздела — сообщить имеющиеся в настоящее время сведения по этому вопросу и особенно указать на серьезные последствия, к которым может привести неаккуратное обращение с этими материалами.

Исследования токсического действия диизоцианатов продолжают [22, 23], и надо надеяться, что новые результаты и накопленный опыт работы с этими веществами помогут уменьшить риск, связанный с их использованием.

## Литература

1. J. A. Zapp, Arch. Ind. Health, **15**, 324 (1957).
2. F. Tolot et al., Arch. Maladies Prof., **22**, 147 (1961).
3. C. P. I. Bergtholdt, Arch. Environ. Health, **2**, 257 (1961).
4. S. Fuchs, P. Valade, Arch. Maladies Prof., **12**, 191 (1951).
5. H. G. Brugsch, H. B. Elkins, New Engl. J. Med., **268**, 353 (1963).
6. K. E. Malten, R. L. Zielhuis, Industrial Toxicology and Dermatology in the Production and Processing of Plastics, Elsevier, London, 1964.
7. A. Munn, Ann. Occup. Hyg., **8**, 163 (1965).
8. Leading Article, Lancet, **1**, 32 (1966).
9. H. Ehrlicher, Zbl. Arbeitsmed., **6**, 138 (1965).
10. D. Henschler, W. Assman, K. O. Meyer, Arch. Toxicol., **19**, 364 (1962).
11. I. C. Strayer, Arch. Ind. Health, **19**, 351 (1959).
12. A. Munn, Trans. Assoc. Ind. Med. Off., **9**, № 4, 134 (1960).
13. M. D. Goldblatt, E. R. A. Merewether (Ed.), Industrial Medicine and Hygiene, v. VIII, pp. (a) 430, (b) 426, (c) 423, London.
14. H. Ehrlicher, Arbeitsmed., Sozialmedizin, Arbeitshygiene, **1**, № 4 (1966).
15. E. O. Longley, Arch. Ind. Health, **8**, 898 (1964).
16. W. B. Gerritzen, Chem. Weekblad, **51**, 269 (1955).
17. Mobay Chemical Co. pamphlet, Toxicity and Safe Handling of Isocyanates.
18. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, v. 10, 2nd Ed., New York, 1966.
19. Du Pont pamphlet, Moca, a Diamine Curing Agent for Isocyanatecontaining Polymers.
20. Частное сообщение.
21. Chemical Safety Data Sheet SD73. Property and Essential Information for Safe Handling and Use of Toluene Diisocyanate, Manufacturing Chemists' Association, Inc., Washington D. C., 1959.
22. H. C. Bruckner et al., Arch. Environ. Health, **16**, 619 (1968).
23. J. M. Peters et al., Arch. Environ. Health, **16**, 642 (1968).

## 5 Методы анализа

Чистота сырья является существенным фактором для успешного производства полиуретановых эластомеров. Используемые рецептуры рассчитаны на точную дозировку, так что отклонение в содержании активного вещества в сырье может сильно повлиять на свойства конечного продукта. Присутствие даже следов примесей может катализировать или ингибировать различные реакции и вызывать тем самым изменения сетчатой структуры вещества и, следовательно, свойств эластомеров. В связи с этим все поступающее сырье рекомендуется регулярно проверять на качество и чистоту. Подробные методики анализа и приводятся в этом разделе.

Часто возникает необходимость определить и охарактеризовать какие-то неизвестные полимеры. Для этого используются специально разработанные методы анализа.

### 5.1. Общие методы

#### 5.1.1. Диизоцианаты

Свойства наиболее широко использующихся диизоцианатов приведены в таблице 5.1 [1, 2]. Обычно эти материалы имеют высокую чистоту, и их вполне достаточно проверить на содержание NCO-групп. Если диизоцианат хранят в неблагоприятных условиях, то часть его под действием влаги может превратиться в нерастворимую мочевины.

Другая побочная реакция — димеризация. В обоих случаях расходуются NCO-группы, в результате чего уменьшается содержание активного вещества. Однако даже и без этого активность НДИ и, в меньшей степени, МДИ может меняться, поэтому при использовании в производстве полиуретанов рекомендуется проверять их реакционную способность по отношению к сложным (или простым) полиэфирам. Эмпирический метод анализа имеет то преимущество, что дает быстро результаты, которые можно непосредственно использовать в соответствии с условиями производства. Другие, более детальные анализы проводятся при сопоставлении различных партий

сырья. Сюда относятся определение содержания общего и гидролизующего хлора, кислотности и соотношения изомеров.

**Определение содержания NCO-групп в диизоцианате.** Содержание NCO-групп в диизоцианате можно определить [3], проведя реакцию с избытком стандартного раствора дибутиламина в хлорбензоле и титровании избытка соляной кислотой.

Раствор дибутиламина готовят растворением 129 г свежеперегнанного дибутиламина в 871 г дважды перегнанного хлорбензола, полученный раствор хранят в темноте. Раствор относительно стабилен, однако рекомендуется еженедельно определять содержание амина титрованием раствором 1 н. соляной кислоты в метаноле.

2 г диизоцианата точно взвешивают, помещают в коническую колбу и добавляют 5 мл хлорбензола. В случае НДИ рекомендуется слегка нагреть смесь, чтобы ускорить растворение. Затем в эту смесь добавляют 25 мл стандартного раствора дибутиламина. Реакция протекает быстро (несколько минут), после чего образуется прозрачный раствор. После добавления 2—3 капель 1% спиртового раствора бромфенола голубого и 100 мл метанола, избыток дибутиламина титруют 1 н. соляной кислотой.

Содержание NCO-групп  $x$  (в %) определяют по следующей формуле:

$$x = 4,2N \frac{V_2 - V_1}{1000m} \cdot 100$$

где  $N$  — нормальность HCl;  $V_1$  — объем раствора HCl, пошедший на титрование образца, мл;  $V_2$  — объем раствора HCl, пошедший на титрование 25 мл раствора дибутиламина (контрольная проба), мл;  $m$  — масса образца, г.

**Определение активности диизоцианата.** Реакционная способность некоторых диизоцианатов может изменяться, хотя обычные методы анализа этого не выявляют. Поэтому рекомендуется иногда определять активность опытным путем, используя реакцию диизоцианата с соответствующим полиолом. Ниже приводится описание этой методики [4].

К 100 г сухого полиэтиленадипината (мол. вес 2000) при 130 °C добавляют 30 г нафтилендиизоцианата, при этом реактор предохраняют от контакта с воздухом и измеряют температуру смеси. После добавления диизоцианата температура обычно падает, но затем в процессе реакции температура поднимается до максимума, после чего опять начинает снижаться. Типичная кривая показана на рис. 6.3 (гл. 6). Время между добавлением диизоцианата и достижением максимальной температуры рассматривается как мера активности. Можно продолжить испытание, введя 7 г 1,4-бутандиола и вылив полученный полиуретан на горячую (110 °C) поверхность, и измерить длительность отверждения. Оба эти метода носят эмпирический характер, однако они помогают получать продукт с устойчивыми свойствами.



Поскольку активность сложных полиэфиров также может меняться, этот метод применяется успешно лишь в случае, когда активность полиэфира и бутандиола стандартна. Аналогичные результаты получаются и при испытании других диизоцианатов. Практический опыт позволит определить, какие допуски приемлемы, однако для одностадийных процессов производства термопластичных продуктов они очень малы.

**Определение содержания общего хлора.** Содержание общего хлора в диизоцианате можно определить [5], используя стандартный метод анализа, основанный на разложении образца в кислородной бомбе и определении образовавшихся ионов хлора потенциометрическим титрованием раствором азотнокислого серебра.

**Определение содержания гидролизующего хлора.** Основные источники гидролизующего хлора в диизоцианатах — это карбамоилхлорид и фосген. Оба они реагируют со спиртами и водой, образуя карбаматы, мочевины и двуокись углерода вместе с соляной кислотой.

К взвешенному количеству [5] диизоцианата добавляют метанол и размешивают, пока температура не начнет повышаться, что указывает на начало реакции. На этой стадии добавляют большой избыток воды и смесь кипятят на слабом огне в течение 30 мин.

Таблица 5.1

Свойства некоторых диизоцианатов

Свойства	Толуилеидиизоцианат *			НДИ	МДИ	ГДИ
	тип I	тип II	тип III			
Молекулярный вес	174	174	174	210	250	168
Содержание активного вещества, %	99,5	99,5	99,5	99,0	99,5	99,5
Соотношение изомеров, %	Не менее 97,5 **	80 ± 2 **	65 ± 2 **	—	Не менее 98,5 **	—
Температура плавления, °C	Т. кип. 120 ± 1 (10 мм рт. ст.)			126,5—127	38,8	Т. кип. 112 (5 мм рт. ст.)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,22	1,22	1,22	1,42	1,19	1,05
Содержание гидролизующего хлора, не более	0,01	0,01	0,01	0,01	0,008	0,05
Содержание общего хлора, не более	0,2	0,2	0,2	0,1	0,01	0,1

\* ASTM D 1786—66.

\*\* 2,4-Изомер.

\*\* 4,4'-Изомер.

После охлаждения смесь подкисляют азотной кислотой и титруют потенциометрически раствором азотнокислого серебра.

**Определение кислотности.** Кислотные компоненты, присутствующие в диизоцианатах, можно определить [5], используя реакцию изоцианата с избытком пропанола, при которой образуется уретан; затем кислоту титруют потенциометрически раствором гидроокиси калия в метаноле.

**Определение соотношения изомеров.** Как видно из табл. 5.1, диизоцианаты, и особенно ТДИ, могут быть получены в виде смесей 2,4- и 2,6-изомеров в различных соотношениях. Пропорция этих изомеров может быть определена [5] инфракрасной спектрофотометрией. Используемый метод основан на количественном измерении интенсивности спектров поглощения в области 12,35 и 12,80 мк для 2,4- и 2,6-изомеров соответственно. Поскольку ширина спектров поглощения не меняется линейно с концентрацией (закон Бира), необходимо построить калибровочные кривые.

#### 5.1.2. Определение содержания диизоцианатов в атмосфере

Как уже было отмечено (см. гл. 4), предельно допустимая концентрация изоцианата в атмосфере очень мала, и для точного определения ее разработана довольно сложная и длинная методика, состоящая из двух стадий: а) отбора пробы из атмосферы и б) определения содержания изоцианата в образце. Для определения можно использовать два способа — диазотирование и газовую хроматографию.

**Диазотирование.** Метод состоит в том, что известный объем воздуха пропускают через раствор абсорбента, гидролизуют изоцианат до амина, диазотируют, проводят реакцию сочетания диазосоединения и сравнивают полученный цвет со стандартной шкалой цветов. Метод можно варьировать в зависимости от определяемого изоцианата.

При определении ТДИ [6] пробу воздуха объемом 3 л пропускают через абсорбирующий раствор соляной кислоты и *N, N*-диметилформамида. Раствор готовят разбавлением 2,5 мл соляной кислоты (плотность 1,18 при 20 °C) водой до 50 мл; затем добавляют 25 мл свежеперегнанного *N, N*-диметилформамида и разбавляют водой до 100 мл. Пробу воздуха (3 л) пропускают через абсорбент со скоростью приблизительно 1 л/мин. После поглощения диизоцианата добавляют 3 капли раствора нитрита натрия (3 г нитрита натрия, 5 г бромида натрия, 100 мл воды) и оставляют на 1—2 мин. Затем добавляют 3 капли 10% раствора сульфаминовой кислоты и встряхивают. После этого вводят 3 капли раствора *N*-(1-нафтил)этилендиаминдигидрохлорида. Последний готовят растворением 0,05 г твердого вещества в 25 мл соляной кислоты (плотность 1,18 при 20 °C) и разбавлением водой до объема 50 мл. Через 1,5—2 мин после добавления этого реагента цвет полученного конечного раствора сравнивают с тремя стандартными растворами неоргани-

ческих веществ. Эти стандартные растворы для определения цвета приготавливаются смешением в различных пропорциях разбавленного раствора соляной кислоты, содержащей 59,5 мг хлорида кобальта в 1 мл, и разбавленного раствора соляной кислоты, содержащего 62,4 мг пентагидрата сульфата меди в 1 мл. Пропорции, эквивалентные различным концентрациям ТДИ в воздухе, приведены ниже:

Стандартный раствор, мл			
хлорида кобальта	8,75	17,50	35,0
сульфата меди	13,75	27,50	55,0
ТДИ, млн. <sup>-1</sup>	0,01	0,02	0,04

Аналогичный метод может быть использован для определения [7] содержания МДИ в атмосфере. В этом случае 5 л воздуха пропускают через 3 мл 0,4 н. соляной кислоты. После добавления 3 капель 0,6% раствора нитрита натрия вводят 6 капель 10% сульфаминовой кислоты и переносят смесь в делительную воронку, содержащую 2 мл 1 н. раствора гидроксида натрия и 6 капель суспензии 0,5 г 2-гидрокси-3-нафтольного анилида (брентол AS) в 50 мл воды. Эту смесь встряхивают и добавляют сначала 1 мл 6 н. серной кислоты, а затем 3 мл хлороформа, встряхивают и отделяют слой хлороформа. Цвет слоя хлороформа сравнивается с цветовыми стандартными растворами, приготовленными смешением раствора хлорида кобальта (см. выше) с раствором 32 г безводного хлорида железа, 25 мл концентрированной соляной кислоты (плотность 1,18 при 20 °С) и 975 мл воды. Ниже приводятся соотношения смесей этих растворов, соответствующие различному содержанию МДИ в воздухе:

Стандартный раствор, мл			
хлорида кобальта	13	23	42
хлорида железа	15	10	9
МДИ, млн. <sup>-1</sup>	0,01	0,02	0,04

Методика определения НДИ сложнее, поскольку не существует известных цветных стандартных растворов неорганического вещества. Проблема решается так: проводят полный анализ [8] известных количеств НДИ, и эти растворы в дальнейшем используются в качестве цветовой шкалы для визуального сравнения или, еще лучше, при построении калибровочной кривой для спектрофотометра (например, марки Уникам SP 600 с фильтром 622). Максимум поглощения — при 400 мк.

Абсорбирующий раствор приготавливают следующим образом. Смешивают 1 мл концентрированной серной кислоты с 50 мл свежеперегнанного *N, N*-диметилформамида, охлаждают водой и разбавляют диметилформамидом до 100 мл.

Чтобы получить нужное количество изоцианата, рекомендуется брать 10 л воздуха и пропускать его через 10 мл абсорбирующего раствора. После поглощения раствор оставляют на 2 ч, а затем в него добавляют 20 мл воды. Если на этой стадии появятся кристаллы изоцианата, раствор нужно слегка подогреть. После этого раствор пере-

ливают в другую колбу, доводят водой приблизительно до 100 мл и охлаждают до 0—5 °С. Затем каждые 5 мин добавляют последовательно 1 мл раствора нитрита натрия (1 г/100 мл воды), 2 мл раствора серной кислоты (2,13 г/100 мл воды), 10 мл раствора фенола (2 г/100 мл воды) и 25 мл раствора бикарбоната натрия (8,4 г/100 мл воды). Смесь выдерживают в темноте 15 мин, после чего экстрагируют, используя для этого 10 мл пентанола, затем экстракт высушивают с 1 г безводного сульфата натрия. Получают светло-желтый цвет.

**Газовая хроматография.** Методы, связанные с диазотированием, требуют много времени и достаточного опыта экспериментирования для получения удовлетворительных результатов. Более новый способ исследования, использующий газовую хроматографию [6, 9], требует значительно меньше времени и является наиболее удобным и современным.

Для этого можно использовать любой достаточно чувствительный газовый хроматограф, снабженный пламенно-ионизационным детектором. В качестве насадки колонны берется смесь промытого кислотой цеолита 545 (цеолит 545, от 30 до 60 меш.) и силиконового эластомера Е301 в соотношении 7 : 3. Навивку проводят постукиванием, но без давления. Эту же насадку можно использовать для адсорбционной трубки. Образец воздуха объемом 10 л пропускается через адсорбирующую трубку в течение приблизительно 10 мин. Адсорбирующая трубка должна иметь длину 60 мм и внутренний диаметр 4,5 мм; 25 мм длины должны быть заполнены насадкой, а входное и выходное отверстия должны быть закрыты пробками из стекловаты. На расстоянии 12 мм от выходного конца трубка должна быть сужена. Температура в колонне поддерживается на уровне 160—180 °С. Калибровку проводят с помощью стандартных растворов диизоцианата в сероуглероде. Концентрация раствора должна быть приблизительно эквивалентна общему количеству диизоцианата, имеющемуся в 10 л воздуха при концентрации 0,01 млн.<sup>-1</sup>. Перед каждым определением нужно проверять оборудование и готовить свежий калибровочный раствор.

Метод требует меньше времени и имеет то преимущество, что за одну операцию можно определить несколько изоцианатов, содержащихся в воздухе.

### 5.1.3. Сложные и простые полиэфиры

Как сложные, так и простые полиэфиры могут содержать различные примеси в зависимости от способа их производства. Будучи полимерными материалами, они различаются по молекулярному весу и природе концевой группы. Для повседневного контроля сырья при производстве полиуретановых эластомеров обычно достаточно определить содержание гидроксильных групп, кислотное число и содержание воды. Однако, как выяснилось [10], реакционная способность сложных полиэфиров одного и того же типа меняется

в довольно значительных пределах, поэтому рекомендуется проводить испытание на активность. Этот метод аналогичен приведенному для диизоцианатов (см. стр. 81), с тем непременным условием, что используется диизоцианат стандартной активности.

Вторая особенность полиэфиров состоит в том, что химически тождественные материалы могут сильно различаться по гидролитической стойкости, что скорее всего зависит от присутствия следов катализаторов. Для повседневного контроля легче провести эмпирическую проверку на гидролиз, чем делать полный химический анализ.

**Определение кислотного числа.** Кислотное число определяется как количество гидроокиси калия в мг, необходимое для нейтрализации кислотных групп, присутствующих в 1 г полиола. Это число определяют [5] растворением образца в смеси бензола и спирта и титрованием этого раствора стандартным спиртовым раствором гидроокиси калия, используя в качестве индикатора фенолфталеин. Одновременно проводится контрольное титрование без полиола. Кислотное число  $x$  определяют по следующей формуле:

$$x = \frac{V_1 - V_2}{m} N \cdot 56,1$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — объем раствора гидроокиси калия, пошедшего на титрование образца и контрольного раствора, мл;  $N$  — нормальность раствора гидроокиси калия;  $m$  — масса образца полиола, г.

Кислотное число полиолов, используемых для получения твердых полиуретановых эластомеров, должно быть ниже 3.

**Определение гидроксильного числа.** Гидроксильное число определяется как количество мг гидроокиси калия, эквивалентное содержанию гидроксила в 1 г полиола. Его определяют [5] по реакции полиола с известным избыточным количеством уксусного или фталевого ангидрида в пиридине с последующим титрованием избытка реагента стандартным раствором гидроокиси натрия. Избыток воды в полиоле мешает реакции, взаимодействуя с реагентом, поэтому рекомендуется полиол предварительно высушить (содержание воды должно быть не более 0,2%). Уксусный ангидрид используется для сложных полиэфиров, содержащих первичные гидроксильные группы, а фталевый ангидрид более применим для анализа простых полиэфиров, содержащих вторичные гидроксильные группы.

Как выяснилось на практике, иногда бывает трудно получить воспроизводимые результаты для некоторых сложных полиэфиров. В связи с этим был разработан другой метод [11].

В соответствии с этим методом, уксусный ангидрид смешивают с хлорной кислотой и 1,2-дихлорэтаном. В раствор добавляют образец сложного полиэфира и смесь медленно нагревают. Потом добавляют вторую смесь, состоящую из  $N$ ,  $N$ -диметилформамида, пиридина и воды: избыток кислоты титруют стандартным раствором гидроокиси калия, используя в качестве индикатора тимол голубой.

**Определение содержания воды.** Содержание воды в сложных и простых полиэфирах можно определить [5] известным методом

Карла Фишера, основанным на восстановлении иода двуокисью серы в присутствии воды. Взаимодействие носит количественный характер только в присутствии пиридина и метанола, которые участвуют в реакции. Рекомендуется использовать стандартный реактив Фишера, состоящий из иода, пиридина и двуокиси серы в монометиловом эфире этиленгликоля.

Полиол смешивают с безводным метанолом и оттитровывают влагу реактивом Карла Фишера. Изменение цвета от желтого к коричневого трудно определить с точностью визуальную, поэтому рекомендуется применять потенциометрическое титрование.

Чаще всего содержание воды в полиоле не превышает 0,5 вес. %. В таких случаях этот метод позволяет получать воспроизводимые результаты с отклонениями менее 0,01 абс. %.

**Определение гидролитической стойкости.** В зависимости от некоторых особенностей процесса производства гидролитическая стойкость сложных полиэфиров может меняться, что отражается на гидролитической стойкости полученных из них полиуретанов. В связи с этим желательно проводить быстрое упрощенное испытание на гидролитическую стойкость; полученные результаты хорошо согласуются с показателем гидролитической стойкости конечного продукта. Один из методов [12] основан на гидролизе сложного полиэфира раствором гидроокиси натрия при 100 °С. К 150 г 0,1 н. гидроокиси натрия при 100 °С добавляют ~5 г полиэфира (мол. вес 2000).

Отбирают пробы смеси, взвешивают, охлаждают водой и остаток щелочи титруют соляной кислотой с фенолфталеином в качестве индикатора (рис. 5.1). Полученные результаты, очевидно, зависят от гидрофобных свойств сложного полиэфира, но это испытание очень удобно для проверки любого специфического полиэфира.

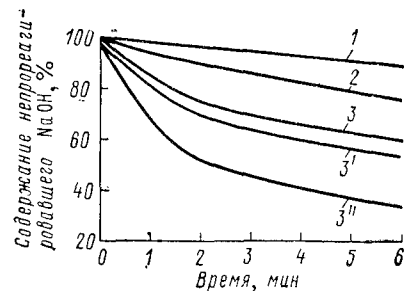


Рис. 5.1. Щелочной гидролиз сложных полиэфиров при 100 °С:

1 — поликапролактон; 2 — полигексилеиленгликольадипинат; 3 — полиэтилглицеринадипинат.

## 5.2. Методы анализа полиуретановых полимеров

Методы анализа полиуретановых полимеров представляют значительный интерес как для определения неизвестных полиуретанов, так и для дальнейшего, более фундаментального исследования взаимосвязи структуры и свойств различных полимеров. Для быстрого определения неизвестных полиуретанов существует два скоростных метода. С целью более подробного исследования используются методы ИК-спектроскопии, ЯМР и газовой хроматографии.

### 5.2.1. Скоростные методы

**Определение сложных и простых полиэфиров.** Существует качественный анализ для определения природы вулканизованного полиуретана, т. е. получен ли он на основе простого или сложного полиэфира [13]. По существу этот метод обнаруживает присутствие сложноэфирных связей, и, если опыт дает отрицательный результат, предполагается, что полиуретан получен из простого полиэфира. Метод основан на реакции сложного эфира с гидроксилами, в результате которой образуется соль гидроксамовой кислоты. Затем в ходе реакции с хлоридом железа в кислой среде образуется комплекс интенсивного фиолетового или пурпурного цвета.

Около 50 мг полимера режут на маленькие кусочки и добавляют несколько капель 2 н. раствора гидроксида калия в метаноле и фенолфталеин. Эта смесь должна иметь щелочную реакцию по фенолфталеину. Затем добавляют несколько капель насыщенного раствора солянокислого гидроксиламина в метаноле и в течение нескольких секунд смесь нагревают (не более чем до 50 °С). После этого смесь подкисляют 1 н. соляной кислотой и добавляют одну каплю 3% раствора хлорида железа. В присутствии сложных эфиров при этом немедленно появляется характерная фиолетовая окраска.

**Определение различных диизоцианатов.** Диизоцианаты можно определить путем гидролиза полиуретана и исследования продуктов распада методом инфракрасной спектроскопии или бумажной хроматографии. Однако для быстрого качественного анализа существует капельный метод [14]. Небольшой образец полиуретана нагревают в пробирке до выделения белого дыма, который абсорбируется фильтровальной бумагой. Для определения диизоцианата на бумагу капают одну каплю раствора (~1%) 4-нитробензолдиазофторбората в метаноле и получают характерную окраску:

Фиолетовый . . . . .	НДИ
Красновато-коричневый . . . . .	ТДИ (2,4- и 2,6-изомеры); димеризованный ТДИ
Желтый . . . . .	МДИ

### 5.2.2. ИК-спектроскопия

Для определения природы полиуретанов можно использовать методы, основанные на ИК-спектроскопии, особенно метод АТР (затухающего общего отражения). Не рекомендуется исследовать гидролизованные фракции, так как это связано с определенными трудностями. Кориш [15] разработал методику исследования растянутых микротомных срезов.

Наиболее важные из областей использования этого метода [16]: определение различия между полиуретанами на основе сложных и простых полиэфиров;

наблюдение за ходом вулканизации при уменьшении спектра поглощения изоцианатных групп в области 4,4 мк;

обнаружение аминных вулканизующих агентов по наличию или отсутствию пика при 6,1 мк;

обнаружение карбодинида по пику поглощения при 4,65 мк.

Ниже приведены длины волн спектров (в мк) наиболее интенсивного поглощения для различных функциональных групп, входящих в состав полиуретана [17]:

—NCO, в изоцианате . . . . .	4,4
—N=C=N . . . . .	4,7
—C=O	
в уретидоне . . . . .	5,61—5,83
изоцианурате . . . . .	5,85—5,92
	7,0—7,1 валентные колебания
уретане . . . . .	5,75 (пленки и эластомеры)
	5,75—5,85 (растворы)
уретонимине . . . . .	5,75
мочевине . . . . .	5,9—6,1
аллофановых и биуретовых связях *	5,71—5,85;
	5,85—6,06
сложных эфиров . . . . .	5,71—5,83
—C=N	
в димере карбодинида . . . . .	5,96
тримере карбодинида . . . . .	5,98;
	8,1—8,3
=NH	
полоса амида . . . . .	6,5
полоса растяжения . . . . .	3,0
C—O	
в алифатическом эфире . . . . .	9,3
полоса растяжения и (или) деформационные колебания OH . . . . .	8,1
—C=C—, структурное растяжение связей бензольного ядра . . . . .	6,2
—C=CH <sub>2</sub> , симметричные деформационные колебания . . . . .	7,25

\* В смеси определению не поддаются.

Ввиду сложности этот метод нельзя рекомендовать для рабочего контроля различных диизоцианатов в полиуретане. Нельзя его также применять и для определения отдельных составляющих цепи полиола.

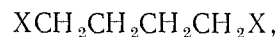
### 5.2.3. Ядерный магнитный резонанс

В настоящее время уделяют большое внимание исследованию полиуретанов с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Этот метод уже сейчас сулит большие возможности, хотя он несомненно требует дальнейшей разработки. Неудобство применения метода состоит в том, что для измерений используются растворы; преимущество же — в том, что исследование спектров позволяет получить как качественные, так и количественные данные. Этот метод дает много важных сведений для анализа компонентов, но исследование структуры затрудняется тем, что она изменяется

в растворителе. Тем не менее делаются попытки [14] получить данные о строении вещества путем определения азотсодержащих фракций в растворе (см. гл. 2).

Были проведены обширные исследования полиуретанов, растворенных в трихлориде мышьяка при концентрации 15% [18]. Спектры были получены при 100—110 °C на ЯМР-спектрофотометре модели А-60 (Varian Associates) с контрольным температурным зондом. В качестве внутреннего эталона использовали тетраметилсилан или гексаметилдисилоксан; спектры получали при скорости развертки 1 *гц/сек* и при ширине развертки 500 *гц*. В треххлористом мышьяке полиуретаны обычно медленно разлагаются, но в течение двух дней признаков деструкции не наблюдалось и спектры были воспроизводимы (рис. 5.2 и 5.3).

В табл. 5.2 приведены данные о химическом сдвиге для различных полиуретанов, которые можно использовать для интерпретации спектров. Хотя многие метиленовые группы идентичны по химическому составу, их протоны в магнитном отношении не эквивалентны. Из-за сильной сопряженности могут возникать сложные мультиплетные структуры, например



встречающиеся в полите-траметиленгликоле, 1,4-бутандиоле и адипиновой кислоте. Мультиплет с полем более высокого заряда принадлежит внутренней

метиленовой группе, и ее химический сдвиг больше зависит от соседней метиленовой группы, чем от группы X. Так, внутренняя метиленовая группа обнаруживает химические сдвиги, равные 1,62; 1,62 и 1,69 *млн.<sup>-1</sup>* (т. е. *гц/Мгц* приложенного *rf* поля) для политетраметилена, адипиновой кислоты и бутандиоловых фрагментов полиола основной цепи соответственно и 1,68 *млн.<sup>-1</sup>* в случае, если рядом находится уретановая группа. Соседняя же метиленовая группа в этих случаях имеет соответственно следующие сдвиги: 3,6; 2,3; 4,0—4,3 и 4,10 *млн.<sup>-1</sup>*.

Фрагменты диизоцианата в полиуретане также могут быть идентифицированы с помощью ЯМР. Так, для МДИ имеется резонанс  $\text{CH}_2$ -групп при 3,88 *млн.<sup>-1</sup>*, а характерный структурный резонанс группируется при 7,16 *млн.<sup>-1</sup>*. ТДИ дает рисунок резонанса, характерный для ароматического ядра между 7,0 и 8,0 *млн.<sup>-1</sup>* и для метильной группы при 2,13 *млн.<sup>-1</sup>*.

Количественный анализ полиуретанов достигается при использовании полных интенсивностей разрешенных групп резонансов, хотя могут возникнуть неточности, если резонанс  $\text{NH}$ -групп известен не полностью.

Для полиуретана *а* (см. рис. 5.2) нужно измерить три полных амплитуды: *а*) от 1,0 до 2,5; *б*) от 2,5 до 5,5 и *в*) от 5,5 до 8,0 *млн.<sup>-1</sup>*. Потом зависимости между этими величинами рассчитываются

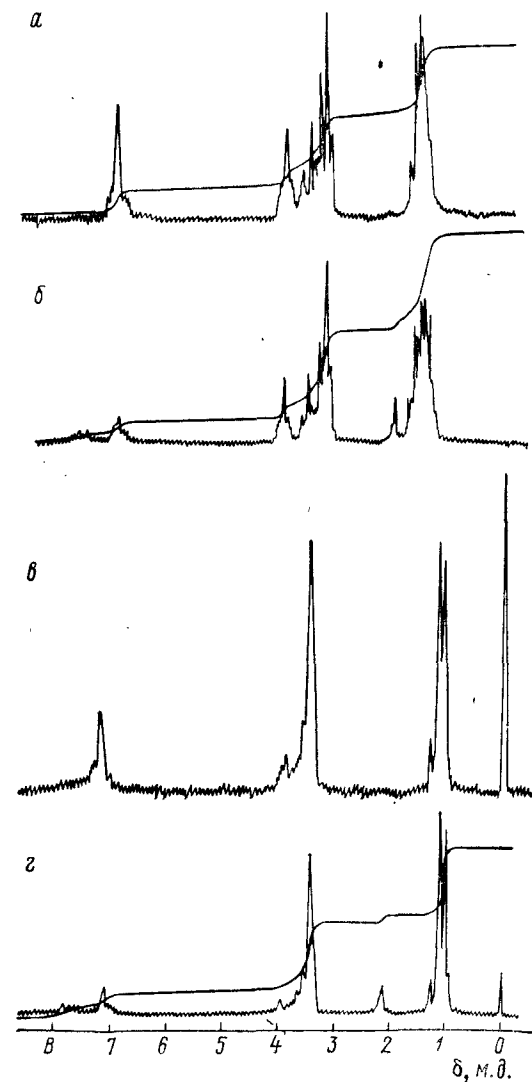


Рис. 5.2. Спектры ЯМР (60 *гц*, раствор  $\text{AsCl}_3$  при 100 °C):

*а* — полиуретан на основе ПТМГ и МДИ; *б* — полиуретан на основе ПТМГ и ТДИ; *в* — полиуретан на основе ППГ и МДИ; *г* — полиуретан на основе ППГ и ТДИ.

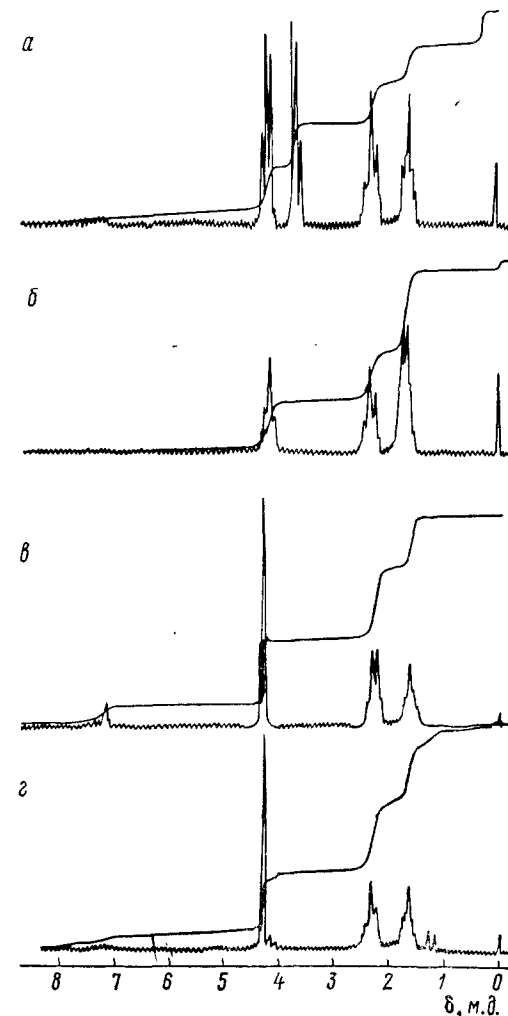


Рис. 5.3. Спектры ЯМР (60 *Мгц*, раствор  $\text{AsCl}_3$  при 100 °C):

*а* — полиуретан на основе сложного полиэфира диэтиленгликольадипината и диизоцианата; *б* — полиуретан на основе сложного полиэфира 1,4-бутилгликольадипината и ТДИ; *в* — полиуретан на основе сложного полиэфира 1,2-этиленгликольадипината и ТДИ; *г* — полиуретан на основе сложного полиэфира 1,2-этилен-1,2-пропилгликольадипината и ТДИ.

### Химические сдвиги для различных полиуретанов

Структура	Группа	Код прибора	Химический сдвиг
Простые полиэфиры			
$\begin{array}{c} -O(CH_2CH_2O)_n \\   \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_2 \\ CH \end{array}$	$\begin{array}{c} 1-CbO \\ 2-Ca_oO_a \\ 3-AB_oOb \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,15 \\ 3,64 \\ 3,6-3,8 \end{array}$
$O(CH_2CH_2\overset{(a)}{CH_2}\overset{(b)}{CH_2}O)_n-$	$\begin{array}{c} CH_2 (a) \\ CH_2 (b) \end{array}$	$\begin{array}{c} C-BbBo \\ 2-BbOb \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,62 \\ 3,6 \end{array}$
Сложные полиэфиры			
$\begin{array}{c} O \qquad \qquad O \\    \qquad \qquad    \\ -OCH_2CH_2CH_2CH_2CO \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2 (a) \\ CH_2 (b) \end{array}$	$\begin{array}{c} 2-BbBk \\ 2-BbKb \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,62 \\ 2,30 \end{array}$
$\begin{array}{c} O \qquad \qquad O \\    \qquad \qquad    \\ -COCH_2CH_2OC \end{array}$	$CH_2$	$2-BbQb$	$4,19$
$\begin{array}{c} O \qquad \qquad O \\    \qquad \qquad    \\ -C-OCHCH_2OC- \\   \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_2 \\ CH \end{array}$	$\begin{array}{c} 1-Cbq \\ 2-CaqQb \\ 3-ABqQb \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,20 \\ 4,23 \\ 4,8-5,2 \end{array}$
$\begin{array}{c} O \qquad \qquad O \\    \qquad \qquad    \\ -C-OCH_2CH_2CH_2CH_2O-C \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2 (a) \\ CH_2 (b) \end{array}$	$\begin{array}{c} 2-BbBq \\ 2-BbQb \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,69 \\ 4,0-4,3 \end{array}$
$\begin{array}{c} O \qquad \qquad O \\    \qquad \qquad    \\ -C-OCH_2CH_2OCH_2CH_2O-C \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2 (a) \\ CH_2 (b) \end{array}$	$\begin{array}{c} 2-BaOb \\ 2-BoQb \end{array}$	$\begin{array}{c} 3,62 \\ 4,13 \end{array}$
Полиуретаны			
$\begin{array}{c} O \qquad \qquad O \\    \qquad \qquad    \\ -NCOCH_2CH_2OCN- \end{array}$	$CH_2$	$2-BqQn$	$4,30$
$\begin{array}{c} O \qquad \qquad O \\    \qquad \qquad    \\ -OCNH- \text{C}_6\text{H}_4 -CH_2- \text{C}_6\text{H}_4 -NHCO \\ \quad \quad \quad \nearrow (a) \quad \quad \quad \nwarrow (b) \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2 \\ CH (a) \\ CH (b) \end{array}$	$\begin{array}{c} 2-V_{hh}V_{hh} \\ 14-HB \\ 14-HN \end{array}$	$\begin{array}{c} 3,88 \\ 7,07 \\ 7,25 \end{array}$
$\begin{array}{c} O \qquad \qquad O \\    \qquad \qquad    \\ -OCNH- \text{C}_6\text{H}_4 -NHCO- \\ \quad \quad \quad \nearrow (a) \quad \quad \quad \nwarrow (b) \end{array}$	$CH_3$	$1-V_{hn}$	$2,13$
$\begin{array}{c} O \\    \\ >NCOCH_2CH_2CH_2CH_2OCN< \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2 (a) \\ CH_2 (b) \end{array}$	$\begin{array}{c} 2-BbBqn \\ 2-BbQn \end{array}$	$\begin{array}{c} 1,69 \\ 4,10 \end{array}$

по трем уравнениям:

$$K(a) = 4 [C_4]$$

$$K(b) = 4 [C_4] + 2 [MДИ]$$

$$K(c) = 8 \text{ [МДИ]}$$

Коэффициент пропорциональности  $K$  включает концентрацию раствора и переменные прибора, а  $[C_4]$  и  $[МДИ]$  — молярные доли фракции —  $O(CH_2)_4O$  и изоцианатной фракции соответственно.

#### 5.2.4. Хроматография

С помощью хроматографии можно выделить и определить продукты деструкции после гидролиза полимера.

Реакцию гидролиза предпочтительно проводить в щелочной среде [15, 19], так как гидролиз в кислой среде проходит не до конца и осложняется побочными реакциями. Гидролиз в водной среде под давлением также не завершается, особенно когда мы имеем дело с ароматическими полиуретанами. При щелочном гидролизе в стеклянных емкостях может образоваться большое количество силиката, что мешает дальнейшему анализу, поэтому рекомендуется использовать емкости из стали или даже из никелированной стали.

При гидролизе сложноэфирных полиуретанов из диизоцианата выделяется диамин, а из сложного полиэфира соль кислоты и гликоли. При гидролизе полиуретанов на основе простых полиэфиров выделяется диамин и простой полиэфир. Если в качестве вулканизующих агентов использовались диамины, среди продуктов гидролиза будут два диамина.

Гидролизированные вещества можно разделить с помощью многократного экстрагирования простым эфиром или, еще лучше, с помощью хроматографического метода. Различные компоненты разделяются на хроматографической колонне и определяются методом ИК-спектроскопии, методом газовой или бумажной хроматографии или методом хроматографии в тонком слое.

При использовании хроматографии в тонком слое алифатические амины можно разделить [19] только на порошкообразной целлюлозе. Как алифатические, так и ароматические амины можно разделить на кизельгеле G-HR, но при этом требуются различные растворители для элюирования: для алифатических аминов — смесь 5 объемов 17%-ного аммиака, 10 объемов хлороформа и 11 объемов метанола; для ароматических аминов — смесь 12 объемов хлороформа и 1 объема метанола. При проявлении хроматограммы раствором 300 мг нингидрина в смеси 100 мл бутанола и 3 мл уксусной кислоты с последующим нагреванием в течение 5 мин при 110 °C появляется пурпурная окраска в случае алифатических диаминов и красновато-коричневая — для ароматических диаминов. Это является также дополнительной проверкой значений величины  $R_F$ , которая выражает относительную скорость движения растворенного вещества и растворителя.

Ниже представлены значения  $R_F$  для ароматических аминов (адсорбент — кизельгель G-HR, элюент — смесь хлороформа и метанола в объемном соотношении 12 : 1):

4,4'-Дифенилметандиамин . . . . .	0,43 (красный)
2,4-Толуилендиамин . . . . .	0,27 (желтый)
2,6-Толуилендиамин . . . . .	0,37 (желтый)
1,5-Нафтилендиамин . . . . .	0,53 (коричневый)
4,4', 4''-Трифенилметантриамин . . . . .	0,29 (красный)

Для разделения низкомолекулярных полиолов подходит ряд адсорбирующих веществ. Если при использовании какого-то определенного адсорбента окажется, что значения  $R_F$  очень близки друг к другу, для улучшения разделения можно взять другой адсорбент.

Ниже приведены значения  $R_F$  для многоатомных спиртов:

	I*	II**	III**	IV**
Глицерин . . . . .	0,49	0,30	0,54	0,30
Глицерин . . . . .	0,27	0,05	0,26	0,09
Диэтиленгликоль . . . . .	0,43	0,46	0,44	0,28
Триэтиленгликоль . . . . .	0,33	0,55	0,32	0,27
1,3-Пропандиол . . . . .	0,56	0,76	0,61	0,39
1,2-Пропандиол . . . . .	0,60	0,48	0,66	0,48
1,4-Бутандиол . . . . .	0,62	0,58	0,67	0,51
2,3-Бутандиол . . . . .	0,70	0,65	0,73	0,65
1,5-Пентандиол . . . . .	0,67	0,61	0,70	0,68

\* Адсорбент — кизельгель G; кизельгур G = 1 : 1; элюент — бутанол, насыщенный водой.

\*\* Адсорбент — окись алюминия G + 3% борная кислота; элюент — хлороформ : метанол = 12 : 1.

\*\*\* Адсорбент — кизельгель G; элюент — эфир : метанол = 9 : 1.

\*\*\*\* Адсорбент — окись алюминия G; элюент — эфир : этанол = 14 : 1.

Спирты можно определять с помощью сильного окислителя, например 10 г бихромата калия в 80 мл воды и 20 мл концентрированной серной кислоты. После проявления хроматограммы и нагревания ее при 110 °С в течение 5 мин спирты проявляются в виде светлоголубых пятен на желтом фоне.

Дикарбоновые кислоты можно разделить, используя адсорбент из смеси кизельгура G с полиэтиленгликолем (мол. вес 4000) в соотношении 10 : 3 и элюент, состоящий из смеси диизопропилового эфира, муравьиной кислоты и воды (90 : 7 : 3). В качестве индикатора можно использовать 0,04% раствор бромкрезола пурпурного в 50% метаноле с pH 10 (раствор гидроокиси натрия).

Значения  $R_F$  для дикарбоновых кислот:

	I*	II**		I*	II**
Щавелевая кислота . . . . .	0,19	0,13	Азеланиновая . . . . .	0,92	0,75
Малеиновая . . . . .	0,29	0,27	Себацಿನовая . . . . .	0,96	0,82
Янтарная . . . . .	0,39	0,31	ω-Гидроксикапроновая . . . . .	0,62	—
Глутаровая . . . . .	0,53	0,44	о-Фталевая . . . . .	0,84	0,33
Адипиновая . . . . .	0,62	0,49	Изофталевая . . . . .	0,78	0,54
Пимелиновая . . . . .	0,74	0,62	Терефталевая . . . . .	—	0,62
Пробковая . . . . .	0,85	0,65			

\* Адсорбент — кизельгур G; полиэтиленгликоль = 10 : 3; элюент — диизопропиловый эфир; муравьиная кислота : вода = 90 : 7 : 3.

\*\* Адсорбент — полиамид; элюент — диизопропиловый эфир; петролейный эфир : хлороформ : муравьиная кислота : вода = 50 : 25 : 25 : 8 : 1.

Почти аналогичные методы анализа описаны Шродером [20]. Диамин получают из фильтрата окисленного продукта щелочного гидролиза диизоцианата и определяют количественно колориметрическим путем. Если предварительный анализ указывает на присутствие НДИ, фильтрат окисляют иодной кислотой и получают окраску от фиолетовой до розовой. Для определения других диизоцианатов цвета, пригодные для колориметрического анализа, получают при смешении с диазотированным *n*-нитроанилином. Интенсивность окраски определяется на колориметре и сравнивается с цветами стандартных растворов. На основании этого определяется исходное количество диизоцианата. Дикарбоновую кислоту отделяют от продуктов гидролиза на катионообменной колонне и затем титруют 0,1 н. гидроокисью калия; в качестве индикатора используют фенолфталеин. Глицерин также экстрагируют на колонке после удаления диамина и обрабатывают иодатом калия и серной кислотой. Затем добавляют иодид калия и смесь титруют раствором тиосульфата натрия, в качестве индикатора используют крахмал.

Полный анализ полиуретана известного состава, содержащего НДИ и полиэтиленадипинат, дал следующие количественные результаты: общее содержание этиленгликольадипината — 77%, НДИ — 15,5%. В сумме это составляет 92,5%, т. е. 7,5% остались не определенными. Однако, учитывая всю сложность метода, этот результат следует рассматривать как относительно удовлетворительный.

В настоящей главе описаны различные методы анализа, в том числе и эмпирические, которые сейчас считаются наиболее полезными для анализа полиуретанов и сырья. Многие методы требуют значительного усовершенствования, что, очевидно, и будет сделано в будущем.

## Литература

1. ASTM D1786—66.
- 2—4. Частное сообщение.
5. ASTM D1638—61T.
6. N. W. Hanson, D. A. Reilly, H. E. Stagg, The Determination of Toxic Substances in Air, 2nd ed., Cambridge, 1965.
7. ICI Bulletin PC/U73, A New Method for the Determination of MDI in Air, 1966.
- 8—10. Частное сообщение.
11. J. A. Magnuson, R. J. Cerri, Anal. Chem., 38, № 8, 1088 (1966).
12. Частное сообщение.
13. G. F. Baumann, S. Steingiser, J. Appl. Polymer Sci., 1, № 2, 251 (1959).
14. H. Ostroumow, Adhesion, 8, № 11, 453 (1964).
15. P. J. Corish, Anal. Chem., 31, № 8, 1298 (1959).
16. Частное сообщение.
17. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 12, 2nd ed., N. Y., 1967.
18. E. G. Brame, R. C. Ferguson, G. J. Thomas, Anal. Chem., 39, № 4, 517 (1967).
19. J. L. Mulder, Anal. Chem. Acta, 38, 563 (1967).
20. E. Schröder, Plaste u. Kaut., 10, № 1, 25 (1963).



## Литьевые полиуретаны

### 6.1. Введение

Работы, начатые в 1937 г. в лабораториях фирмы «И. Г. Фарбениндустри», привели к созданию литьевых полиуретановых эластомеров марки вулколлан. Это побудило другие химические компании заняться разработкой аналогичных систем, так что в настоящее время существует целый ряд литьевых полиуретанов, выпускаемых в широких промышленных масштабах (см. Приложение I).

В публикациях Байера и его сотрудников [1, 2] описаны исследования, направленные на усовершенствование вулколлана, кратко изложенные также в более поздних работах [3, 4]. Вулколлан до сих пор остается единственным литьевым полиуретановым эластомером, разработанным и выпускаемым в промышленных масштабах европейской фирмой. \* «Уитко Кемикл Компани» в Англии выпускает в настоящее время ряд литьевых полиуретанов марки формрез, но они были разработаны первоначально в США.

В США подошли к разработке этой проблемы несколько иначе. В 50-х годах фирма Дюпон проделала значительную работу в этой области и в 1958 г. опубликовала сведения [5] о жидком полиуретановом эластомере адипрен L. После этого «Мобей Кемикл Компани» — фирма, организованная на общих началах фирмами «Байер» и «Монсанто Кемикл Корпорейшн», но теперь полностью принадлежащая первой из них, — создала материал малтратан. За последние несколько лет и другие химические фирмы выпустили на рынок ряд литьевых полиуретановых систем, например цианопрен 4590 («Американ Цианамид Компани»), формрез («Уитко Кемикл Компани»), неотан («Гудьир Тайер энд Раббер Компани»), новитан («Б. Ф. Гудрич»), солитан 291 («Тиокол Кемикл Компани»), вибртан («Ю. С. Раббер Компани») и т. д.

\* Известно, что в настоящее время в ГДР в промышленном масштабе выпускаются литьевые уретановые эластомеры под торговым наименованием Сиспур Eg Народным предприятием «Синтезверке» в Шварцхайде (I. Noack, M. Reichelt, Plaste u. Kaut., 11, 826, 1971). — Прим. ред.

Многие предприятия, изготавливающие различные полиуретаны, продают эти продукты под одним или несколькими различными торговыми наименованиями. Это создает некоторую путаницу, так как более или менее идентичные материалы имеют самые различные названия. Новые торговые наименования продолжают вводиться и сейчас. Следует указать, что в области каучуков такое положение создалось только в отношении полиуретановых эластомеров, и было бы очень желательно в будущем провести здесь некоторую рационализацию.

Исследования в области литьевых полиуретанов продолжаются. Хотя в настоящее время широко используются как вальцуемые (гл. 7), так и термопластичные (гл. 8) полиуретаны, наибольшая часть сырья используется для изготовления литьевых полиуретанов и такое положение сохранится и в ближайшие несколько лет. Наблюдается тенденция к увеличению размеров изделий, изготавливаемых из этого материала, и к улучшению методов переработки. Методы становятся совершеннее и позволяют получить продукт более высокого качества и меньшей стоимости. Большинство материалов все еще изготавливается через стадию преполимеров, но несколько фирм, в том числе «Уайандот Кемикл Корпорейшн» [6, 7], разрабатывают технологию одностадийного процесса, что облегчит производство полиуретановых эластомеров.

### 6.2. Методы производства

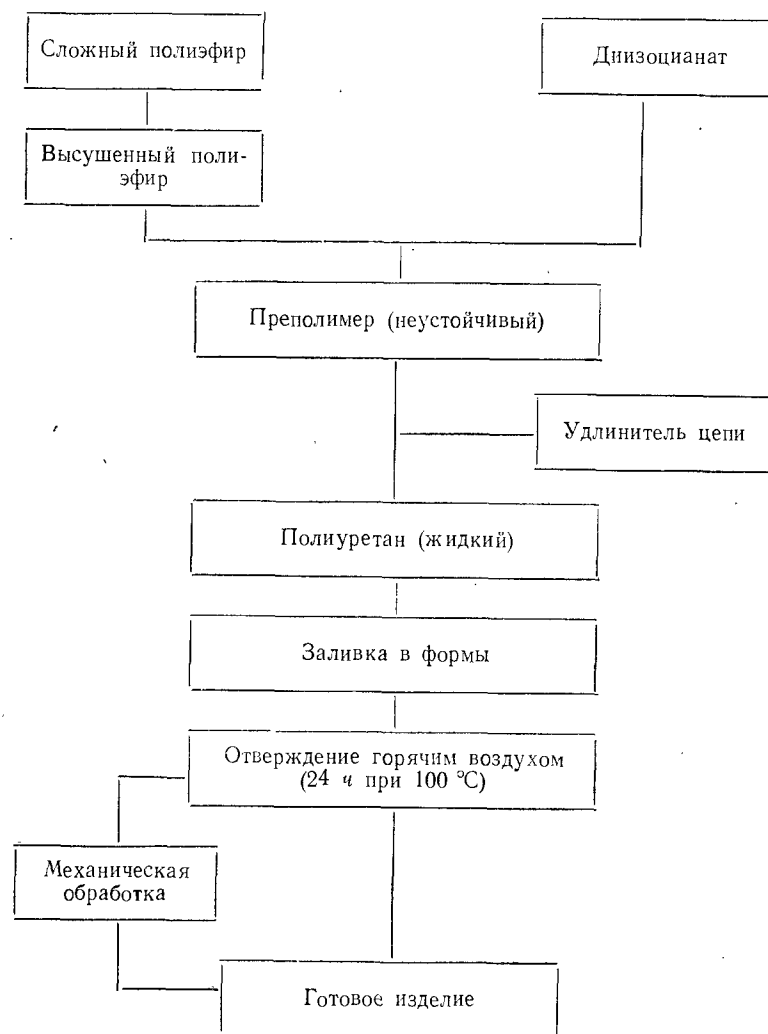
#### Нестабильные преполимерные системы (вулколлан).

Вулколлан изготавливается в две стадии, т. е. предварительно синтезируется преполимер, который, однако, не подлежит хранению и должен быть быстро использован для дальнейшей переработки (см. схему 1). В качестве сырья для преполимера используется бифункциональный сложный полиэфир с гидроксильными группами на концах цепи и диизоцианат. Диизоцианат вводится в таком количестве, чтобы обеспечить концевые изоцианатные группы в полиэфире и в большинстве случаев иметь некоторый избыток свободного диизоцианата. Эта реакция протекает при  $\sim 130^\circ\text{C}$ . Полученный таким образом преполимер несколько нестабилен, так как могут проходить дальнейшие побочные реакции. Поэтому следует как можно быстрее (максимально — в течение 30 мин) ввести удлинитель цепи. Для этого удлинитель цепи, обычно низкомолекулярный гликоль, смешивается с горячим преполимером, и удлинение цепи и сшивка протекают одновременно и довольно быстро. Сшивка вызывается небольшим избытком изоцианатных групп по сравнению с гидроксильными. Последняя ступень процесса состоит в отверждении этого полимера горячим воздухом.

**Устойчивые преполимерные системы.** Большинство литьевых полиуретановых эластомеров, кроме вулколлана, получают на основе стабильного преполимера (см. схему 2). В этом случае фирма-поставщик сырья предоставляет готовый стойкий при хранении преполимер,

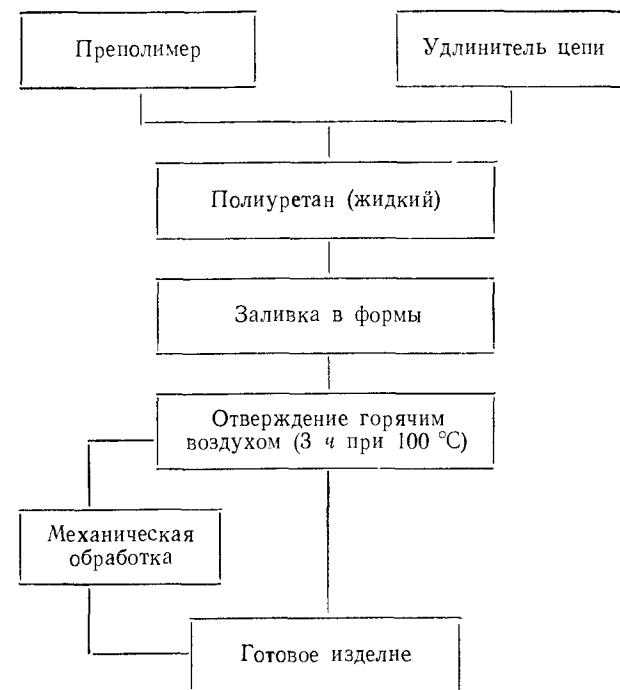


Схема 1. Производство литьевого вулколлана



и остается только провести стадию удлинения цепи. Преполимер поставляется в герметически закрытых барабанах в виде вязкой жидкости или твердого вещества с низкой температурой плавления, которые нужно подогреть до температуры реакции. Потом вводится удлинитель цепи, и довольно быстро происходит реакция удлинения цепи и сшивание. Для обеспечения оптимальных свойств необходимо провести отверждение в горячей печи. Поскольку для получения стабильного преполимера используются различные диизоцианаты (в отличие от систем вулколлан), в качестве удлинителя цепи обычно

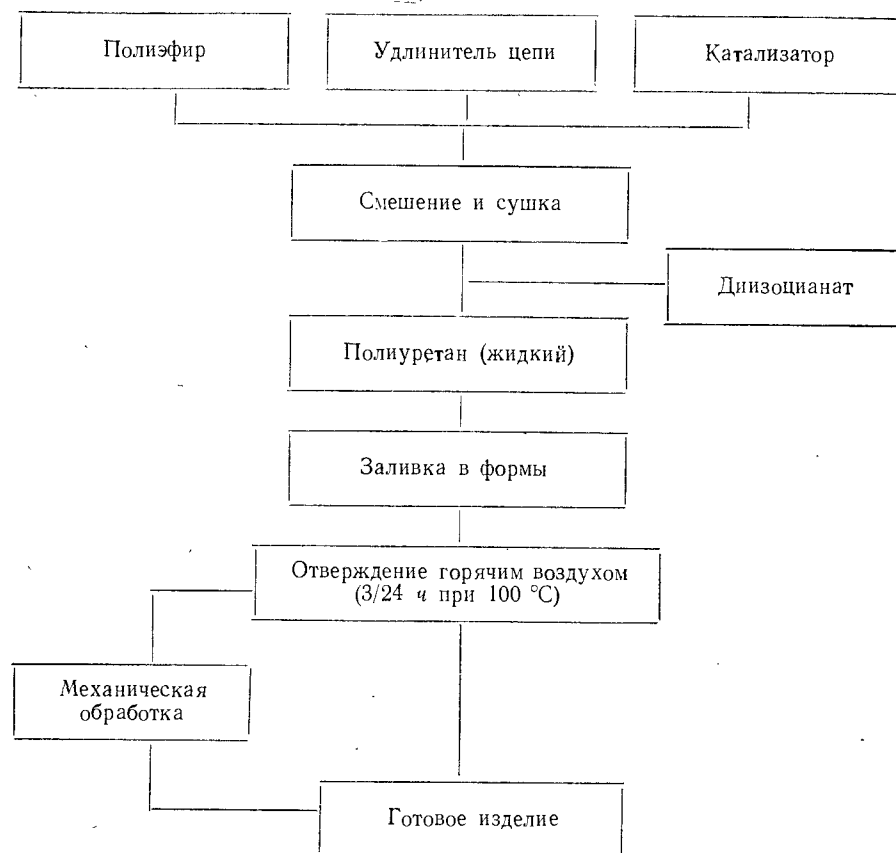
Схема 2. Производство литьевых систем на основе преполимеров (адипренформрез и др.)



применяют не гликоль, а диамин. Примером стабильных преполимеров могут служить адипрен, формрез, цианопрен, солитан, вибретан и др.

**Системы, получаемые в одну стадию.** Метод получения полиуретановых эластомеров на основе стабильного преполимера, описанный в предыдущем разделе, хотя и может показаться простым, связан с некоторыми трудностями. Преполимеры обычно бывают довольно вязкими и требуют специального оборудования для смешения и подачи в емкости без попадания воздуха. Свойства готового продукта могут в значительной мере зависеть от точного соблюдения температурного режима; то же можно сказать и о длительности хранения преполимера. Одностадийный процесс (см. схему 3), не связанный с использованием преполимера, свободен от этих недостатков. В литературе описаны два таких процесса — фирмы «Уайан дот», с использованием простых полиэфиров [6, 7] и другой, фирмы «Апджон», на основе сложных полиэфиров [8]. Оба процесса основаны на том, что сложный (или простой) полиэфир смешивается с удлинителем цепи, а диизоцианат добавляется позже. Поскольку полиол и удлинитель цепи не взаимодействуют, эта смесь очень устойчива. Основная трудность состоит в том, чтобы сбалансировать реакционную

Схема 3. Одностадийный процесс производства литьевых изделий



способность полиола и удлинителя цепи таким образом, чтобы получить удовлетворительную сетчатую структуру. Проблема решается благодаря использованию катализаторов, хотя при этом появляются и некоторые нежелательные побочные эффекты. Однако одностадийный процесс обладает неоспоримыми преимуществами, и в настоящее время усиленно разрабатываются системы, способные обеспечить получение продуктов с устойчивыми свойствами.

### 6.3. Вулколлан

Вулколлан — это торговое наименование, относящееся только к полиуретанам, изготовленным из сложных полиэфиров, НДИ и удлинителей цепи, которые поставляются фирмой «Фарбен-фабрикен Байер». Можно получить материалы с почти аналогичными свойствами, используя МДИ вместо НДИ, но этот материал уже

нельзя называть вулколланом. Состав вулколлана был разработан к началу 50-х годов, и технология его изготовления не менялась. Однако это не значит, что продукт не совершенствовался. В действительности непрерывно вносятся небольшие изменения, связанные и с технологией изготовления, и с контролем качества сырья, что привело к стабилизации свойств продукта и расширило диапазон его применения.

#### 6.3.1. Сырье

В производстве вулколлана используют главным образом два вида сложного полиэфира: десмофен 2000 и десмофен 2001. Первый представляет собой линейный полиэтиленадипинат с мол. весом ~2000 и низким кислотным числом и может рассматриваться как обычный сложный полиэфир. Десмофен 2001 — тоже линейный сложный полиэфир с аналогичным кислотным числом, но он получен из смеси гликолей. Благодаря использованию этого смешанного сложного полиэфира снижается кристалличность конечного продукта, что позволяет применять его при более низких температурах. Однако при нормальных температурах материал на основе десмофена 2001 несколько уступает по свойствам материалам на основе Десмофена 2000.

Ниже сравниваются свойства десмофена 2000 и десмофена 2001:

Тип	Сложный полиэфир	Сложный полиэфир
Структура	Линейная	Линейная
Получен на основе	Адипиновой кислоты и этиленгликоля	Адипиновой смеси 1,4-бутен-1,2-этиленгликолей
Средний молекулярный вес	~2000	~2000
Внешний вид	Твердые белые воскоподобные хлопья	Слабоокрашенное воскоподобное вещество, превращающееся в жидкость при температуре выше 30 °C
Цвет (по иодной цветовой шкале)	3 (в расплавленном состоянии)	7
Плотность, г/см <sup>3</sup> при 20 °C	1,27	1,20
» 100 °C	1,14	—
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,4669 ± 0,0003	1,4760
Вязкость при 75 °C, спз	500—600	500—700
Температура, °C застывания	(диапазон размягчения 50—55)	10
вспышки	324	221
воспламенения	356	336

Средняя удельная теплоемкость		
10—35 °С	0,444	0,43
50—90 °С	0,450	—
Теплопроводность при 20 °С, ккал/(м·ч·град)	0,20	0,18
Гидроксильное число	55±3	55±3
Содержание гидроксильных групп, %	1,57—1,76	1,57—1,76
Кислотное число	0,5	0,5
Содержание воды, %	0,3	0,15

НДИ, получивший торговое наименование десмодур 15, — твердое кристаллическое вещество со слабым изоцианатным запахом и высокой температурой плавления. В процессе производства при высоких температурах пары его оказывают сильное токсическое действие; но даже и при комнатной температуре порошкообразный десмодур 15 также проявляет активность. В связи с этим при работе с ним следует соблюдать большую осторожность и стараться не загрязнять им атмосферу. Токсичность свойственна всем диизоцианатам, о чем уже подробно говорилось в гл. 4. Ниже приведены свойства десмодура 15 [15]:

Молекулярный вес	210
Внешний вид	Желтовато-белые кристаллические хлопья (чешуйки)
Содержание активного вещества, %, не менее	99,0
Температура затвердевания, °С	126,5—127
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	1,42
Содержание хлора, %	
общего, не более	0,1
гидролизуемого, не более	0,01
Температура, °С	
вспышки	15
кипения при 5 мм рт. ст.	167
Удельная теплоемкость	
25—60 °С	0,28
60—120 °С	0,33
140—150 °С	0,51
Теплота, кал/г	
плавления	33
сгорания	6650
Срок хранения	6 месяцев; десмодур 15 рекомендуется использовать в течение этого срока, так как он чувствителен к различным воздействиям

В качестве удлинителя цепи чаще всего используется 1,4-бутандиол, свойства которого приведены ниже [11]:

Температура кипения (при 760 мм рт. ст.) °С	229,5
Пределы перегонки, град	2
Плотность $\rho_{20}^0$ , г/см <sup>3</sup>	1,0154
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,4460

Температура, °С	
воспламенения	134
замерзания	19,3—19,5
Вязкость при 20 °С, сПз	90—92
Гидроксильное число	~1230
Кислотное число	0
Содержание воды, %, не более	0,2

Вместо 1,4-бутандиола можно использовать 2,3-бутандиол, который сообщает конечному продукту те же свойства, но замедляет реакцию роста цепи. Иногда для получения более мягкого материала используют триметилпропан в сочетании с бутандиолом.

### 6.3.2. Получение вулколлана

Ввиду того, что вода взаимодействует с изоцианатными группами, следует принять все меры, чтобы уменьшить содержание влаги в сырье, так как это может вызвать нежелательные побочные реакции во время изготовления вулколлана. Особенно нужно следить за условиями хранения НДИ, чтобы он не разлагался под влиянием влаги. Гликоли — удлинители цепи обычно уже изготавливаются безводными, так что если они правильно хранятся, то больше не требуют никакой обработки. Совсем иначе обстоит дело с десмофеном, особенно под индексом 2000. Во время изготовления в нем присутствует вода, к тому же он гигроскопичен и может содержать до 0,5% воды. Из-за большого различия в молекулярном весе между десмофеном 2000 и водой 1 моль десмофена 2000 может содержать до 0,5 моль воды. Ниже приведен состав вулколлана [12]:

	Вес. ч.	Моль
Десмофен 2000	2000	1,00
Десмодур 15	600	2,86
1,4-Бутандиол	140	1,55

Эта рецептура содержит 2,55 моль бифункционального гидроксилсодержащего соединения и 2,85 моль диизоцианата; избыток диизоцианата составляет 0,31 моль. Из-за присутствия 0,5% воды в десмофене 2000 избыток изоцианата будет израсходован и создается недостаток диизоцианата — 0,24 моль. Поскольку необходим избыток диизоцианата, содержание воды в десмофене 2000 надо снизить до <0,05%; лишь при таких условиях можно получить продукт с нужными свойствами. Присутствие воды не только изменяет стехиометрию, но может вызывать преждевременное удлинение цепи и выделение газа. И то и другое плохо влияет на процесс.

Таким образом, первая ступень в приготовлении вулколлана — сушка десмофена. Это можно сделать по-разному. Наиболее эффективный способ — сушка [13] нагретого материала сухим горячим воздухом (рис. 6.1). Десмофен при 90 °С подается насосом к распыляющему соплу со скоростью 2,26 кг/мин. Горячий воздух поступает со скоростью 2,832 м<sup>3</sup>/мин при 155 °С. Сухой десмофен собирается

на дне и в случае необходимости может быть перенесен в емкость для хранения. Продолжительность контакта при этом методе сушки минимальна; он позволяет организовать непрерывное производство продукта с устойчивыми свойствами и достаточно низким (гораздо менее 0,05%) содержанием влаги. Другой метод состоит в использовании вакуумных пленочных сушилок. Оба эти метода с успехом заменили довольно примитивный периодический метод сушки в реак-

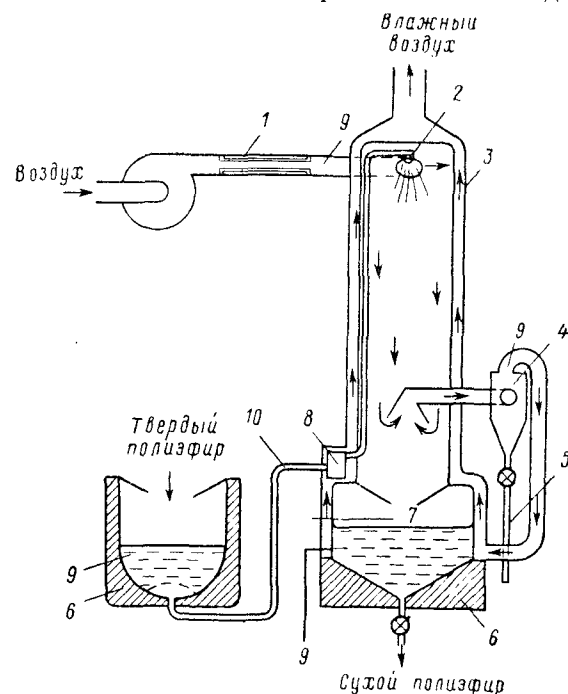


Рис. 6.1. Сушка сложных полиэфиров распылением:

1 — теплообменник (электрический); 2 — распылитель; 3 — тангенциальный канал для подачи воздуха; 4 — циклон; 5 — ловушка; 6 — масляная рубашка для нагрева; 7 — емкость с жидким сложным полиэфиром; 8 — дозирующий насос; 9 — контроль температуры; 10 — контроль уровня.

торах, когда 22,7 кг сложного полиэфира сушится в течение 90 мин при 140 °С под вакуумом при 711 мм рт. ст. Этот способ не обеспечивает ни воспроизводимых результатов, ни низкого содержания влаги.

Чтобы избежать стадии сушки, некоторые фирмы изучают возможность получать сложные полиэфиры сразу с минимальным содержанием влаги. Многие полиэфиры поставляются в форме чешуек, но в этом случае как в процессе изготовления, так и в готовом виде материал способен поглощать атмосферную влагу. При заполнении емкостей жидким сложным полиэфиром непосредственно из перегонного куба и охлаждении сухим воздухом поглощение атмосферной влаги доводится до минимума. Затем, когда возникает необхо-

димость, полиэфир можно расплавить с помощью электрообогревателей для барабанов, а для достижения нужной температуры используется теплообменник.

Какой бы метод ни использовался, десмофен следует нагреть до 130 °С, после чего можно приступить к следующей стадии — получению преполимера. Большинство фирм-изготовителей используют для этой цели периодический процесс, хотя нет никаких ограничений со стороны химии процесса, чтобы сделать эту операцию непрерывной. Очевидно, в будущем разрабатывают установку для такого процесса.

Периодический процесс состоит в том, что нужное количество десмодура 15 добавляется к нагретому высушенному десмофену, помещенному в реактор из нержавеющей стали. Синтез протекает в вакууме. Реакция носит экзотермический характер, и после начального падения температуры при введении твердого десмодура в нагретый десмофен наблюдается постепенное повышение температуры вплоть до окончания реакции, когда она становится постоянной, а затем, наконец, падает. Нормальное время реакции ~10 мин

(рис. 6.2) [14]. После этого стравливается вакуум и добавляется удлинитель цепи. Синтез преполимера с помощью гликолей — удлинителей цепи может проводиться непрерывно с помощью простой машины, смешивающей два потока вещества, откуда реакционная смесь непрерывно подается в горячие формы. После введения удлинителя цепи, как известно, срок хранения смеси ограничен приблизительно от 30 сек (для более твердых сортов) до 5 мин (для более мягких). Температура форм должна быть ~110 °С. Выемку из форм можно производить уже через 10 мин после заливки — для более твердых сортов и через ~45 мин — для мягких. Материал на этой стадии несколько похож на мягкий сыр и требует осторожного обращения. Последняя ступень — отверждение в горячем термостате при 110 °С в течение 24 ч.

Последние стадии процесса были усовершенствованы таким образом, что формы подаются в термостат с помощью конвейера. Скорость конвейера можно регулировать, чтобы обеспечить нужный цикл отверждения для каждой данной марки полиуретана. Основные преимущества этого устройства: получение более стабильного продукта, снижение содержания воздуха в продукте, меньшая стоимость производства.

Некоторые марки материала отчетливо меняют свой цвет на стадии формования и отверждения. Так, например, более твердые марки

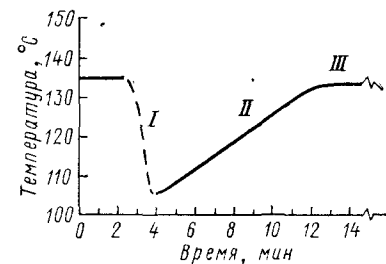


Рис. 6.2. Изменение температуры во времени в процессе получения преполимера вулкколана:

Материал — десмофен 2000: I — добавление десмодура 15; II — экзотермическая реакция; III — конец реакции.

в виде жидкого полимера имеют янтарный цвет и прозрачны. При отверждении они становятся белыми непрозрачными, а при отверждении в печи темнеют до светло-коричневого цвета, оставаясь непрозрачными. Под воздействием солнечных лучей в отвержденном материале, в основном на поверхности, возникают фотохимические изменения, в результате чего окраска становится темно-коричневой. Последнее изменение не ухудшает свойств, но с эстетической точки зрения лучше все же предотвращать потемнение материала, поэтому его не следует хранить на солнечном свете. Меньшим изменениям подвергается окраска более мягких марок, так что и конечный продукт сохраняет прозрачность и янтарную окраску. Промежуточные марки претерпевают средние изменения.

Воздух или влага, находящаяся в нем, сильно влияют на отверждение. Эти факторы, а также низкая проницаемость вулколлана объясняют длительность цикла отверждения толстостенных изделий. Изделия с толщиной стенок 6,3 мм рекомендуется выдерживать на воздухе при комнатной температуре несколько дней после 24-часового отверждения в термостате. После этого изделия подвергаются еще 18-часовой выдержке в термостате. Изделия с более толстыми стенками проходят этот цикл несколько раз; очень толстостенные изделия требуют 5—6 недель для полного отверждения.

Для приблизительного расчета можно руководствоваться следующим принципом: при увеличении толщины изделия на 6,3 мм нужно добавлять один цикл отверждения [15]. Так, если толщина составляет ~50 мм, потребуется 8 циклов отверждения в печи с трехдневной выдержкой на воздухе между ними, т. е. в сумме более 30 дней. Для отверждения склеенных изделий требуется еще больше времени, поскольку площадь поверхности, подвергающаяся воздействию среды, меньше.

Для приготовления небольших количеств особых марок материала используется периодический процесс. Отмеренное количество удлинителя цепи — гликоля вливают в преполимер и тщательно перемешивают лопастной мешалкой. Затем смесь выливают в формы, далее технология та же, что в непрерывном процессе. Помимо формованных изделий изготавливают листы. Их получают, главным образом, в горизонтальных вращающихся барабанах — центрифугах. Толщина листа регулируется весом полимера, заливаемого в барабан.

Размеры листа ограничены размером барабана, поэтому разработаны и другие способы производства листов. Один из них состоит в разрезании с помощью ленточного ножа цилиндрической массивной болванки (рис. 6.3). Таким способом можно изготовить длинные листы толщиной от 0,794 до 3,175 мм при условии, что в болванке нет пузырьков воздуха. К другим методам относятся экструзия и каландрование термопластичных полиуретанов (см. гл. 8).

Для получения вулколлана различной твердости — от 55 по Шору А до 70 по Шору Д — увеличивают отношение десмодура 15 к десмофену 2000, сохраняя избыток десмодура 15 [12] в тех же пределах, благодаря одновременному увеличению содержания бутан-

диола. Твердость можно также изменить, применяя другие удлинители цепи, например смесь бутандиола и триметилолпропана вместо одного бутандиола. Ниже приведены рецептуры стандартных марок вулколлана:

	I	II	III	IV	V	VI
Десмофен 2000 . . . . .	100	100	—	100	—	100
» 2001 . . . . .	—	—	100	—	100	—
Десмодур 15 . . . . .	18	18	18	30	30	60
1,4-Бутандиол . . . . .	1,38	2	2	7	7	—
2,3-Бутандиол . . . . .	—	—	—	—	—	16
Триметилолпропан . . . . .	0,92	—	—	—	—	3
Срок хранения, мин . . . . .	5	4	4	1	1	1,5
Время пребывания в формах, мин . . . . .	45	25	25	10	10	10
Твердость по Шору А . . . . .	65	80	85	94	96	98
» » Д . . . . .	—	—	—	44	46	61

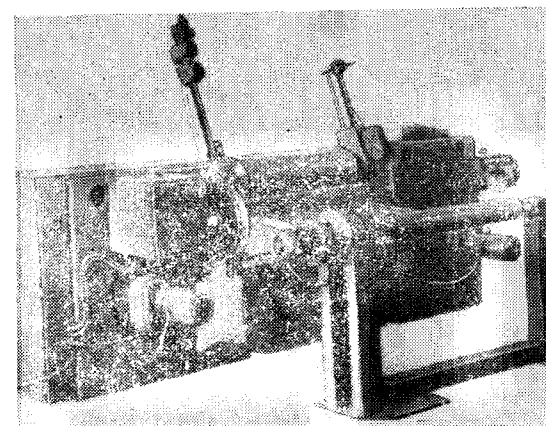


Рис. 6.3. Оборудование для строжки листа с цилиндрической литой заготовки из полиуретана.

Свойства вулколлана суммированы в табл. 6.1 (см. также гл. 10).

Чтобы получить продукт с улучшенными низкотемпературными свойствами, можно десмофен 2000 полностью или частично заменить десмофеном 2001. При этом температура стеклования понижается на несколько градусов, но тенденция к кристаллизации значительно ослабляется. Общий уровень свойств такого материала несколько ниже, чем у материала на основе Десмофена 2000.

В тех случаях, когда необходимо обеспечить какие-то определенные свойства, можно использовать некоторые другие полимеры. Так, для получения материалов с хорошей гидролитической стойкостью можно использовать сложный полиэфир на основе гександиола и адипиновой кислоты.

Таблица 6.1

## Физические свойства стандартных марок вулколлана

Показатели	Метод испытания DIN	Вулколлан, сшитый водой	Марки *					
			I	II	III	IV	V	VI
Плотность, г/см <sup>3</sup>	53505	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26
Твердость по Шору А	53505	70	65	80	85	94	96	98
» Шору Д	53504	—	—	—	—	44	46	16
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>								
20%	53504	10	7,0	15	15	70	63	140
300%	53504	29	50	70	65	176	147	316
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	53504	300	300	300	250	280	240	360
Относительное удлинение, %	53504	650	600	650	650	450	500	500
Сопротивление раздиру, кгс/см								
образец Грейвза	53575	74	25,0	55,0	44	69	55	134
» с надрезом	53506	110	63,5	89,0	85,0	110,0	98,0	130,0
Потери при истирании, мм <sup>3</sup>	53516	35	50	40	65	55	61	42
Остаточная деформация при сжатии, %	53517							
70 ч при 20 °С		7	12	7	9,5	5	6	23
24 ч » 70 °С		21	22	17	22	14	12	41
24 ч » 100 °С		58	55	43	47	27	25	56
Эластичность по отскоку, %	53512	60	47	50	55	45	53	33

\* Рецептуры см. стр. 107.

## 6.3.3. Добавки

Вулколлан отличается от большинства других эластомерных материалов тем, что для получения хороших механических свойств в него не нужно вводить усиливающие наполнители. Даже наоборот, введение большого количества наполнителя, например сажи, значительно ухудшает его свойства. Хотя небольшое количество (до 10%) допустимо, это настолько усложняет технологию производства, что выигрыша в стоимости продукта не получается.

Таким образом, если в вулколлан и вводят наполнители, то не для удешевления материала и придания дополнительной прочности, а для создания некоторых специфических свойств. Сюда относятся антигидролитические добавки, пигменты и добавки для уменьшения трения (антифрикционные).

**Антигидролитические добавки.** Один из недостатков вулколлана, свойственный большинству полиуретановых материалов, — это плохая гидролитическая стабильность (см. гл. 10). Однако срок службы

вулколлана во влажной среде можно удвоить и даже утроить, введя в него один из карбодиимидов [18]. Так, при введении 2 ч. карбодиимида марки стабаксол 1 [16] на 100 ч. десмофена 2000 получается хорошая защита против гидролитического воздействия при весьма незначительном ухудшении свойств.

**Пигменты.** Вулколлан имеет цвет от полупрозрачного коричневого (для более мягких марок) до непрозрачного светло-коричневого (для более твердых марок). Все марки на свету быстро темнеют. Это изменение цвета не сопровождается изменением свойств, но может ухудшать внешний вид изделия. К сожалению, воспрепятствовать этому совсем или почти совсем невозможно, так как УФ-абсорберы оказываются здесь неэффективными. Можно лишь до некоторой степени замаскировать это явление, введя в материал пигменты. Ниже перечислены подходящие для этой цели пигменты [19]:

Helio Yellow GWN (желтый)  
 Helio Fast Carmine G (карминовый светостойкий)  
 Helio Fast Marine RLW (темно-синий светостойкий)  
 Heliogen Blue B, фирма БАСФ (голубой)  
 Heliogen Green GN, фирма БАСФ (зеленый)  
 Helio Fast Brown RW (коричневый светостойкий)  
 Helio Black TW 6653N (черный светостойкий)

Перечисленные пигменты рекомендуется диспергировать в удлинителе цепи (гликоле) на краскотерках или другом подходящем смесителе и перед употреблением пропустить через тонкий фильтр. После такой обработки суспензия становится довольно стабильной.

Низкая светостойкость объясняется ароматической природой использованного диизоцианата. Этот недостаток устраняется при применении ГДИ [17], но свойства материала при этом ухудшаются и он уже не может быть отнесен к классу вулколланов. Полиуретаны на основе ГДИ представляют интерес как термопласты (см. гл. 8), а также как литые эластомеры особого назначения.

**Антифрикционные добавки.** Твердые марки вулколлана имеют относительно низкие коэффициенты трения, но для некоторых областей применения требуются самосмазывающиеся материалы. В таких случаях в вулколлан можно ввести силиконовые жидкости, графит или дисульфид молибдена, но в некоторых случаях эффективность этих добавок сомнительна. К тому же есть данные о том, что присутствие этих добавок снижает гидролитическую стойкость вулколлана.

**Клей.** С помощью правильно выбранных клеев можно получить прочное соединение вулколлана с металлом. Наиболее прочными оказываются соединения с мягкой (незакаленной) сталью, но почти так же прочны соединения с чугуном, алюминием и латунью. Так, соединения с незакаленной сталью настолько прочны, что если и происходит разрыв, то в полиуретане, а не в месте склеивания [20]. При испытании на растяжение перпендикулярно к склеенным поверхностям прочность сцепления достигает 210—280 кгс/см<sup>2</sup>. При испытании на отслаивание под углом ~90° также в первую очередь разрушается

материал, а не соединение (шов); в этом случае обычно достигаются показатели 21—28 кгс/см<sup>2</sup> на 25,4 мм ширины для полиуретанового листа толщиной 6,35 мм.

Для обеспечения такой высокой прочности соединения всю процедуру склеивания следует выполнять с большой точностью. Можно использовать несколько видов клея, но наилучшие результаты дают двухкомпонентные клеи на основе изоцианатов. После смешения двух компонентов смесь не подлежит длительному хранению. Срок хранения можно определить, испытав прочность соединений, полученных через различные промежутки времени после смешения. В общем, срок хранения смеси, в зависимости от использованных компонентов, может быть различным (меньше 1 ч и больше 10 ч).

Металлическую поверхность в устройстве для обезжиривания следует предварительно тщательно очистить с помощью паров трихлорэтилена, затем подвергнуть пескоструйной обработке и опять обезжирить. Металл должен иметь температуру ~110 °С, при использовании некоторых клеев рекомендуется нагреть металл до нанесения клея. Наносится очень тонкий слой клея, и температура металла поддерживается все время на уровне 110 °С. Промежутки времени между нанесением клея на горячий металл (110 °С) и отливкой вулколлана может оказывать большое влияние на результаты и составлять всего  $10 \pm 2$  мин. Этот срок, однако, зависит от выбранного клея и определяется на практике.

Не следует слишком сильно смазывать формы и, в частности, не рекомендуется пользоваться силиконовыми смазками. После нанесения жидкого вулколлана на металлическую поверхность прочность соединения постепенно увеличивается в ходе обычного цикла отверждения. При выемке изделия из формы и переносе его в печь соединение пока довольно слабое и с изделием нужно обращаться весьма осторожно.

Отвержденный вулколлан тоже можно склеивать с металлом, но соединение получается менее прочным, чем при склеивании в процессе изготовления вулколлана. При испытаниях на прочность соединение обычно разрушается при величинах, составляющих ~50 % прочности, полученной при склеивании в процессе изготовления материала. Можно использовать двухкомпонентные клеи на основе неопрена или сложных полиэфиров, вулканизуемых изоцианатами. До склеивания поверхность вулколлана следует подвергнуть механической обработке, с целью придания ей шероховатости, и очистить растворителями.

#### 6.3.4. Вулколлан, вулканизованный водой [12]

Как указывалось в гл. 2, вода реагирует с изоцианатами с выделением углекислого газа. Эта реакция была использована для получения вулколлана, сшитого при помощи воды, которая заменяет гликоли, используемые обычно для удлинения цепи. Этот процесс применяется для производства одной из марок вулколлана,

содержащей 18 ч. десмодура 15 на 100 ч. десмофена 2000; требуемое количество воды составляет 0,6 ч.

Процесс получения вулколлана, сшитого водой, протекает в основном так, как это описано на стр. 105, до момента введения удлинителя цепи. На этой стадии в преполимер вводят необходимое количество воды и перемешивают с помощью лопастной мешалки. Поскольку температура преполимера превышает температуру кипения воды, следует принять меры, чтобы предотвратить потери воды при испарении. Для этого лучше всего добавлять воду в воронку, образующуюся при вращении мешалки. После перемешивания в течение 30—60 сек пенящийся материал можно вылить в глубокий противень для отверждения в печи. Для обеспечения правильного распределения тепла при экзотермической реакции внутри ячеистой массы не следует делать ее слишком тонкой. Удовлетворительной является толщина 76,2 мм; этот блок выдерживают в печи при 100 °С от 45 до 60 мин или до тех пор, пока поверхность перестанет быть липкой на ощупь. После этого блок можно охладить, а затем переработать на обычных холодных вальцах для резины. Ячеистый полимер вначале крошится, а затем образует листовый материал с мелкозернистой креповой поверхностью. Лист можно хранить несколько часов при комнатной температуре или несколько дней при 0 °С. Образцы, вырезанные из этого листа, можно перерабатывать прессованием в формах при 150 °С. Выдержка под давлением составляет приблизительно 15 мин, но в большинстве случаев, прежде чем снять давление, нужно охладить форму, иначе могут образоваться воздушные пузыри. После этого изделие необходимо подвергнуть отверждению в горячей печи при 110 °С в течение 12—24 ч для получения оптимальных свойств. Готовое изделие имеет ценные свойства и твердость по Шору А 70.

Некоторые предприятия все еще применяют эту технологию производства из-за высокого уровня свойств конечного продукта, хотя этот материал уже до некоторой степени вытесняется вальцуемыми полиуретанами, имеющими худшие свойства, но с широким диапазоном твердости (см. гл. 7).

Свойства вулколлана 18 W, сшитого водой, см. в табл. 6.1.

#### 6.3.5. Ячеистый вулколлан [12]

Как указывалось в предыдущем разделе 6.3.4, ячеистый вулколлан можно получить, применяя воду вместо гликолей для удлинения цепи. Однако при получении вулколлана, сшиваемого водой, ячеистый полимер является лишь промежуточной формой продукта и структура ячеек при этом не имеет особого значения. Тем не менее при тщательном регулировании условий и использовании стабилизирующих добавок можно получить целый ряд марок с широким диапазоном плотностей от 0,25 г/см<sup>3</sup> и выше. Плотность монолитного вулколлана составляет 1,25 г/см<sup>3</sup>. Однако плотность ячеистых вулколланов все же значительно превышает плотность гибких пенополиуретанов, а с точки зрения технологии производства,

исходных материалов и свойств конечного продукта их следует скорее считать специфическим монолитным материалом. Газ, содержащийся в нем, можно отчасти рассматривать как не усиливающий наполнитель, обеспечивающий получение продукта более мягкого и эластичного, чем твердые марки того же класса.

Процесс приготовления ячеистого вулколлана почти аналогичен процессу получения обычного полиуретана, за исключением того что стадию удлинения цепи лучше проводить с помощью агрегата, обеспечивающего непрерывное или периодическое перемешивание и дозирование. Преполлимер получают как было описано на стр. 105 и охлаждают до температуры 70—100 °С. Затем эта смесь потоком поступает в агрегат для непрерывного смешения. Другим потоком поступают вода, эмульгатор (например, сульфированное касторовое масло) и стабилизатор пены (силиконовое масло). Варьируя содержание десмодура 15 и воды, можно получить продукты различной твердости. Плотность материала регулируется точной дозировкой смеси, заливаемой в формы, которые затем закрывают, и материал вспенивается, заполняя всю форму, но не выходя наружу. После выемки из формы изделие нужно отверждать в термостате при 110 °С в течение 24 ч. Для получения устойчивых результатов и продукта высокого качества необходимо очень точно соблюдать продолжительность каждого цикла.

Таблица 6.2

Свойства ячеистых сложноэфирных полиуретанов [12]

Показатели	24N *			27N **			30N **		
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,313	0,465	0,580	0,300	0,460	0,610	0,317	0,490	0,640
Жесткость при сжатии, кгс/см <sup>2</sup> 4*									
100% . . . . .	0,69	2,89	3,69	1,09	2,89	5,39	1,39	3,29	4,28
30% . . . . .	1,19	4,28	7,39	2,19	4,99	9,89	2,89	6,69	11,79
50% . . . . .	2,69	8,19	10,79	3,49	10,89	21,99	5,69	11,79	23,99
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	24	29	39	22	35	42	28	38	54
Относительное удлинение, %	380	410	440	390	410	380	370	390	370
Сопротивление раздиру (угловой образец с надрезом), кгс/см	13	17	23	11	18	19	15	16	24
Эластичность, %	53	56	58	52	57	61	56	55	58

\* Десмофен 2000 — 100 ч.; десмодур 15 — 24 ч.; добавка SM — 2,15 ч.  
 \*\* Десмофен 2000 — 100 ч.; десмодур 15 — 27 ч.; добавка SM — 2,62 ч.  
 \*\*\* Десмофен 2000 — 100 ч.; десмодур 15 — 30 ч.; добавка SM — 3,10 ч.  
 \*\* DIN 53577.

Таблица 6.3

Жесткость при сжатии (в кгс/см<sup>2</sup>) ячеистых сложноэфирных полиуретанов при различных температурах \* [23]

Плотность г/см <sup>3</sup>	Деформация, %											
	20° C				40° C				60° C			
	20	30	40		20	30	40		20	30	40	100° C
30N (десмофен 2000 — 100 ч., десмодур 15 — 30 ч., добавка SM — 3,10 ч.)												
0,640	8,01	11,60	16,59	8,78	12,02	17,43	8,99	12,30	17,57	8,78	12,02	24,53
0,500	4,92	6,60	8,99	5,13	6,22	9,20	4,92	6,60	9,06	4,78	6,53	8,85
0,350	2,10	2,88	4,07	2,17	3,02	4,28	2,10	2,88	4,07	2,32	3,02	4,21
27N (десмофен 2000 — 100 ч., десмодур 15 — 27 ч., добавка SM — 2,62 ч.)												
0,600	7,03	9,91	14,48	5,38	9,13	12,79	7,38	10,19	14,27	7,31	9,98	14,20
0,480	3,58	4,99	7,10	3,58	4,99	7,10	3,58	4,92	6,89	3,79	5,13	7,10
0,425	3,09	4,21	5,90	3,09	4,07	5,69	3,23	4,21	5,76	3,23	4,21	5,69
0,290	1,47	1,89	2,46	1,47	1,82	2,46	1,40	1,82	2,39	1,40	1,82	2,39
24N (десмофен 2000 — 100 ч., десмодур 15 — 24 ч., добавка SM — 2,15 ч.)												
0,600	5,20	7,31	10,19	4,99	7,10	9,98	5,34	7,45	10,19	5,34	7,45	10,40
0,465	3,30	4,42	5,90	3,37	4,64	6,11	3,23	4,28	5,90	3,30	4,28	5,83
0,330	1,47	1,89	2,60	1,61	1,96	2,60	1,61	1,96	2,74	1,47	1,96	2,60
0,285	0,91	1,19	1,68	0,98	1,26	1,68	0,91	0,91	1,61	0,91	1,12	1,47

\* Размер образца 50×50×50 мм; скорость 50 мм/мин.



При другом способе получения аналогичного продукта используют вещества, выделяющие воду [21], например дигидрат сульфата кальция. По этой технологии преполимер охлаждается до 70 °С, после чего смешивается с донором воды, эмульгатором и пеностабилизатором. Газ при этом не выделяется, и полученная смесь — очень вязкая жидкость — стабильна приблизительно в течение 60 мин. Эта жидкость подается в формы либо с помощью дозатора с шестеренчатым насосом, либо с помощью специально приспособленного для этой цели пистолета для нанесения герметиков. При нагревании формы в прессе начинается цикл вспенивания и отверждения. При высокой температуре отверждение обычно продолжается ~15 мин; перед выемкой из формы последнюю нужно охладить до температуры ниже 100 °С. После этого изделие подвергается отверждению в горячей печи при 110 °С в течение 24 ч.

Для получения удовлетворительных результатов с помощью каждого из описанных методов необходимо очень точно регулировать все рабочие параметры. Материалы, полученные таким способом, вызывают все более широкий интерес, и производство их быстро растет. Полиуретан применяется для изготовления элементов пружин и деталей подвески автомобилей; применение описано более подробно в гл. 11. Механические свойства некоторых стандартных марок ячеистого материала приведены в табл. 6.2, а сопротивление сжатию в некотором диапазоне температур — в табл. 6.3.

Ниже показаны величины затухания колебаний (в %) для ячеистых сложноэфирных полиуретанов при различных температурах [22]:

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0 °С	30 °С	60 °С	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	0 °С	30 °С	60 °С
0,30*	34	12,5	7,5	0,50**	20	8,5	5
0,40*	34	14	8	0,30**	32	12,5	6,5
0,50*	33	10	5	0,40**	26	8,9	4
0,30**	31	8,5	6	0,50**	24	9	5
0,40**	29	8,5	5				

\* Полиуретан 24N. \*\* Полиуретан 27N. \*\*\* Полиуретан 30N.

### 6.3.6. Напыляемые системы

В этом разделе описывается материал, который, строго говоря, вулколланом не является, ибо в нем не используется НДИ. Тем не менее мы сочли удобным описать его здесь, так как он расширяет возможности применения вулколлана и технология его получения была разработана тоже фирмой Байер. Относительно высокая вязкость и нестабильность преполимера\* вулколлана не позволяет напылять его с помощью соответствующего оборудования. С этой целью НДИ заменили специально модифицированным МДИ и ввели катализатор, обеспечивающий почти мгновенное отверждение. Смесь десмофена 2000, бутандиола и катализатора при 100 °С подается как один поток к смесительной головке. Другим потоком подается модифицированный диизоцианат, нагретый до 40 °С. Распыление про-

исходит исключительно под давлением, обеспечиваемым насосными установками (при ~100 ат) без дополнительного давления воздуха. Небольшое количество воздуха между распылительной головкой и покрываемой поверхностью обеспечивает слегка микропористую структуру покрытия. Плотность составляет 0,85—1,1 г/см<sup>3</sup> в зависимости от типа и вида распыляемого материала. Поскольку напыляемая смесь не содержит никакого растворителя, толщину покрытия можно увеличивать довольно быстро. Нанося все новые и новые слои, толщину покрытия можно довести до 12,7 мм и более. Отверждения при высокой температуре не требуется, но прежде чем использовать продукт по назначению, рекомендуется довести его до кондиции при комнатной температуре в течение нескольких дней.

Системы для распыления удобны в тех случаях, когда требуются довольно толстые и эластичные полиуретановые покрытия, а вулколлан применять нецелесообразно.

Ассортимент распыляемых полиуретановых композиций можно расширить, меняя соотношение диизоцианата и гликоля. Некоторые стандартные свойства таких композиций приведены ниже.

Рецептура, ч	I	II	III	IV	V	VI
Десмофен 2000 . . . . .	100	100	100	—	—	—
1,4-Бутандиол . . . . .	5	13	18	—	—	—
Десморепид Z . . . . .	2	2	2	—	—	—
Десмофен 300 (простой полиэфир) . . . . .	—	—	—	80	50	20
Десмофен ТМ (простой полиэфир) . . . . .	—	—	—	10	40	70
LK 1397 . . . . .	—	—	—	1	1	1
LK 1363 . . . . .	—	—	—	10	10	10
Паста цеолит Т . . . . .	—	—	—	10	10	10
Десмодур LK 1234 (модифицированный МДИ) . . . . .	31	54	70	—	—	—
Десмодур 44V (технический МДИ) . . . . .	—	—	—	49,2	80,7	120
Свойства						
Твердость по Шору А . . . . .	63	84	87	68	57	65
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,13	1,08	—	0,86	0,72	—
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	204	192	164	42	103	95
Относительное удлинение, % . . . . .	685	438	388	40	13,5	—
Сопротивление раздиру, кгс/см . . . . .	30	58	53	0,7	—	—
Потери при истирании, мм <sup>3</sup> . . . . .	12	40	—	560	428	—
Эластичность по отскоку, % . . . . .	40	30	13	30	—	—

Использование катализатора, обеспечивающего быстрое отверждение, привело к ухудшению гидролитической стойкости продукта по сравнению с обычными разновидностями вулколлана, что конечно, является недостатком этой композиции. Вместо сложного полиэфира десмофена 2000 можно использовать простые полиэфиры, но при этом значительно ухудшаются свойства. Однако уже сейчас ведутся работы по созданию аналогичных комбинаций на основе полиолов, которые будут сочетать ценные свойства с гидролитической стойкостью; некоторые из этих материалов уже проходят испытания.

## 6.4. Адипрен

Первый литьевой полиуретан марки адипрен L был выпущен на рынок в 1958 г. американской фирмой «Дюпон». С тех пор ассортимент марок адипрена постепенно расширялся и теперь насчитывает пять основных разновидностей [25—29] с диапазоном твердости по Шору А от 80 до 99 (80 по Шору Д).

Адипрен отличается от вулколлана тем, что во-первых, его поставляют в виде стабильного преполимера, который перед смешением с удлинителем цепи следует подогреть; во-вторых, полиол основной цепи представляет собой не сложный полиэфир, как в вулколлане, а простой ПТМГ с концевыми группами, образованными ТДИ, что придает материалу стабильность в сухой и прохладной среде. Поскольку преполимер содержит изоцианатные концевые группы, он может реагировать с удлинителем цепи, образуя при этом твердый вулканизированный эластомер. Для получения конечного продукта различной твердости необходимо использовать преполимеры с определенным содержанием NCO-групп. В качестве удлинителя цепи обычно используется мока, хотя сейчас разработаны и другие.

### 6.4.1. Сырье

**Преполимеры.** Преполимеры адипрена при нормальной температуре представляют собой вязкие жидкости с легким запахом изоцианата. Они устойчивы при комнатной температуре в отсутствие влаги, но при повышенных температурах даже в сухой среде имеют ограниченную жизнеспособность.

Некоторые свойства преполимеров марки адипрен приведены ниже:

	L315	L200	L167	L100	L420
Химический состав	Полностью насыщенный уретановый преполимер				
Внешний вид	Вязкая жидкость				
Цвет	Медя				
Запах	Легкий запах изоцианата				
Содержание изоцианата, %	9,45 ±0,20	7,5 ±0,20	6,35 ±0,20	Без запаха 4,10 ±0,20	Слабый запах 2,80
Плотность $\rho^{24}_4$ , г/см <sup>3</sup>	1,11	1,09	1,07	1,06	1,03
Вязкость по Брукфильду, спз					
при 30 °С	15 000—2 500	8000—1000	6000—1000	18 000—3 000	17 000
» 100 °С	300—400	—	250—350	500—600	675
Температура вспышки, °С	204	204	249	249	
Устойчивость при хранении	Отличная (при комнатной температуре в отсутствие влаги)				
Растворимость	Растворимы в ароматических углеводородах, кетонах, сложных эфирах и хлорированных углеводородах				
<i>Свойства типичных вулканизатов, полученных с помощью мока</i>					
Твердость по Шору А	>99	—	95	90	80
» » Д	79	58	50	43	—
Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	>562	>562	>351	>231	210

При нагревании до обычной температуры переработки (~95 °С) в них происходят некоторые химические изменения. К видимым изменениям [31] относится увеличение вязкости, снижение содержания изоцианата, потемнение и желатинизация. Даже если желатинизации не происходит, отвержденный продукт из перегретого преполимера по свойствам отличается (обычно в худшую сторону) от правильно синтезированного материала. Максимальные сроки хранения: адипрен L100 — 8 ч при 100 °С; адипрен L167 — 20 ч при 95 °С; адипрен L315 — 20 ч при 85 °С.

Влияние длительности хранения преполимера L 100 в нагретом состоянии на свойства конечного продукта показано ниже:

Тепловое старение при 70 °С	0 ч	48 ч	168 ч	336 ч
<b>Свойства преполимера</b>				
Вязкость по Брукфильду при 30 °С, спз	20 900	20 800	27 700	39 800
Содержание изоцианата, %	4,10	4,03	3,88	3,79
<b>Свойства материала*</b>				
Твердость по Шору А	89	89	87	81
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>				
100%	66	66	59	52
300%	105	112	105	103
Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	305	312	274	286
Относительное удлинение, %	540	920	500	490
Сопrotивление раздиру (образец с надрезом), кгс/см	18	16	15	12
Тепловое старение при 100 °С	0 ч	5 ч	10 ч	14 ч
<b>Свойства преполимера</b>				
Вязкость по Брукфильду при 30 °С, спз	19 300	24 000	31 400	74 800
Содержание изоцианата, %	4,10	3,96	3,91	3,52
<b>Свойства материала**</b>				
Твердость по Шору А	88	86	86	67
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>				
100%	77	72,0	66	26
300%	175	174,0	158	56
Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	316	288	288	175
Относительное удлинение, %	410	400	370	340
Сопrotивление раздиру (образец Грейвза), кгс/см	105	100	98	30
Остаточная деформация (метод В) после 22 ч при 70 °С, %	25	26	23	76

\* Адипрен L100 — 100 ч, мока — 12,5 ч; смешение при 100 °С, отверждение 3 ч при 100 °С.

\*\* Адипрен L100 — 100 ч, мока — 12,5 ч; смешение при 100 °С, отверждение при 100 °С в течение 19 ч.

При температуре хранения ниже 20 °С преполимеры адипрена могут замерзнуть. Это не ухудшает свойств полимера, но при плавлении нужно соблюдать некоторые меры предосторожности. Температура плавления не должна превышать 50 °С, а время нагревания

нужно стараться сделать минимальным по причинам, указанным выше. Так, для плавления преполимера, замерзшего при 0 °С, в емкости 208,2 л требуется 32 ч нагревания при 50 °С, а для емкости ~19 л — 7 ч. После того как преполимер полностью расплавится, его необходимо тщательно размешать, вращая контейнер в течение 1—2 ч (в зависимости от размера контейнера).

**Удлинитель цепи.** Чаще всего для вулканизации адипренов используются диамины; особенно хорошим вулканизирующим агентом общего назначения оказался мока [30]. Кроме того, что это твердый ароматический диамин, по химической структуре он сходен с *о*-дихлорбензидином, который известен канцерогенными свойствами. Это обстоятельство заставило задуматься о вредном физиологическом действии мока, и сейчас активно ищут ему замену. Ниже приведены свойства мока:

Внешний вид . . . . .	Гранулы (100% пропущено через сито с диаметром отверстий 12,7 мм)
Цвет . . . . .	Светлый рыжевато-коричневый
Запах . . . . .	Легкий
Плотность, г/см <sup>3</sup>	
в твердом состоянии (24 °С) . . . . .	1,44
в расплавленном состоянии (107 °С) . . . . .	1,26
Диапазон температур плавления, °С . . . . .	100—109
Содержание влаги, %, не более . . . . .	0,5
Способность к хранению . . . . .	Отличная, слегка гигроскопичен
Растворимость . . . . .	Растворим в кетонах, сложных эфирах и ароматических углеводородах

Вместо мока можно использовать другие ароматические амины, например метилendiанилин (МДА), *м*-фенилендиамин (МФД) или эвтектическую смесь МФД с кумолдиамином (кейтур 7). МДА настолько активен, что обычные композиции нельзя перерабатывать нормальными методами. Смесь этого материала с мока можно использовать для уменьшения цикла отверждения; свойства конечного продукта почти не меняются. Преимущество кейтура 7 состоит в том, что это жидкость при комнатной температуре, но из-за высокой реакционной способности его нельзя вводить в процесс вручную. Свойства конечного продукта, полученного с использованием этого материала, почти те же, что у материалов, полученных на основе мока, но усадка (остаточная деформация) при сжатии больше. Дополнительные сведения об этих материалах приведены в этой главе ниже (см. стр. 125—127).

Для вулканизации адипрена вместо диаминов можно использовать полиолы, особенно в тех случаях, когда хотят получить более мягкий материал. Так, используя смеси 1,4-бутандиола с триметилпропаном, можно получить материал с твердостью 60 по Шору А. Свойства материалов, полученных при помощи полиолов, в общем, низкие по сравнению с материалами, вулканизированными мока, но в некоторых областях применения, где требуются мягкие материалы,

они оказываются вполне удовлетворительными. Более подробно эти материалы описаны ниже (см. стр. 126, 127), а здесь приводится краткое сравнение свойств материалов, вулканизированных диаминами (I) и полиолами (II):

	I	II
Эластичность . . . . .	Средняя	От средней до высокой
Реакционная способность . . . . .	От средней до высокой	От низкой до средней
Напряжение при удлинении . . . . .	От среднего до высокого	Низкое
Сопротивление разрыву . . . . .	То же	От низкого до среднего
Относительное удлинение . . . . .	»	Высокое
Сопротивление раздиру . . . . .	Высокое	От низкого до среднего
Стойкость к истиранию при скольжении . . . . .	От высокой до очень высокой	От низкой до средней
» ударе . . . . .	От средней до высокой	От высокой до очень высокой
Остаточная деформация при сжатии . . . . .	Средняя	Низкая
Твердость . . . . .	Высокая	От низкой до средней

#### 6.4.2. Переработка адипрена

**Литье.** Для переработки полимеров адипрен может использоваться периодический процесс с загрузкой партиями или литьевой автомат. В обоих случаях процесс происходит в основном одинаково. Процесс делится на пять основных ступеней: 1) нагревание адипрена и мока до рабочей температуры; 2) дегазация адипрена; 3) смешение адипрена и мока; 4) разлив этой смеси в горячие формы; 5) отверждение продукта. Преполимерный адипрен можно нагреть до рабочей температуры в барабанах, в которых он поставляется, с помощью специально обогреваемой рубашки.

В процессе, где используется литьевой автомат, нагретый преполимер перекачивается через установку для дегазации, где обычно имеется теплообменник, для доведения материала до нужной температуры и подается в литьевую машину. Мока хранится в отдельной емкости при температуре ~110 °С и подается в литьевую машину насосом в виде второго потока. Литьевая машина представляет собой смеситель периодического действия, в котором продукт получается отдельными партиями. Эти партии, однако, получают непрерывно, и в промежутке машина заполнена материалом. После остановки машины ее следует промыть растворителем. Есть другие литьевые машины — непрерывного действия. В установке для дегазации тонкая пленка материала дегазируется вакуумом.

Смешанный материал разливается в формы, нагретые до ~100 °С. Жизнеспособность смеси различна у разных видов адипрена, но в общем составляет от 1 до 15 мин, а отверждение наступает между 5 и

45 мин в зависимости от вида адипрена. После этого изделия отверждаются в термостате в течение 3 ч.

При периодическом процессе необходимое количество преполимера адипрена помещают в реактор из нержавеющей стали и присоединяют к вакуумной установке для дегазации. Чтобы полностью дегазировать 453 г материала, нужно держать его 10 мин при максимальном абсолютном давлении 5 мм рт. ст.; для дегазации ~9 кг материала требуется 60 мин. Мока нагревают до 120 °С, при которой он сохраняет годность в течение 48 ч. Его стабильность при более высоких температурах значительно меньше, так что температура 140 °С должна рассматриваться как максимальная даже для коротких периодов хранения. При более высокой температуре начинается самопроизвольная деструкция с выделением тепла. Жидкий мока при 120 °С вводят в дегазированный адипрен и размешивают как можно тщательнее с помощью лопастной мешалки, после чего заливают в формы. При обеих операциях нужно стараться, чтобы в смесь не попал воздух, так как повторную дегазацию проводить нельзя из-за малой жизнеспособности смесей, полученных с мока. Жизнеспособность полученной смеси и цикл отверждения аналогичны уже описанному.

Ниже приведены режим отверждения и свойства отвержденных полимеров адипрена:

	L 315	L 200	L 167	L 100	L 420
<b>Рецептура</b>					
Преполимер, ч	100	100	100	100	100
Мока, ч . . . . .	26	23,2	19,5	12,5	8,8
% от теоретической концентрации мока . . . . .	90	95	97	95	100
<b>Режим</b>					
Температура смешения, °С	76	85	85	100	100
Отверждение при 100 °С, ч . . . . .	1	1	1	3	3
Жизнеспособность при температуре смешения, мин	1	5	6	15	6—12
Срок выдержки в формах, мин	5—15	—	15	30—45	45—60
<b>Свойства</b>					
Твердость по Шору А	—	—	95	90	80
» » Д	79	58	50	43	—
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>					
100% . . . . .	302	210	126	77	28
300% . . . . .	—	548	239	147	43
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	773	583	351	316	210
Относительное удлинение, %	270	315	400	450	800

	L 315	L 200	L 167	L 100	L 420
<b>Сопротивление раздиру, кгс/см</b>					
образец с надрезом . . . . .	—	—	—	13	—
образец Грейва . . . . .	129	—	107	89	—
<b>Деформация при сжатии (22 ч при 70 °С), %</b>					
ASTM D624, метод В	—	40	45	27	45
ASTM D624, метод А	9	—	9	9	—
<b>Эластичность, %</b>					
(нагрузка 90 кгс/см <sup>2</sup> )	48		40	72	70
(по отскоку)			(по отскоку)	(Ерзли)	(Ерзли)
<b>Сопротивление истиранию (NBS индекс), %</b>					
	435	370	275	175	110

**Формование литьевых марок адипрена в прессе.** Литьевые марки адипрена могут формоваться различными способами. Простейший способ — свободное литье, но существуют и более сложные способы, например, изготовление листового материала и других изделий во вращающихся центрифугах. Адипрен можно перерабатывать и формованием с переносом, разливая его в жидком виде в промежуточные емкости и оставляя его там до желатинизации. Под давлением поршня (пуансона) желатинизированный материал передавливается в полость формы. Можно применять и технику ротационного литья, используемую обычно для переработки поливинилхлоридных пласти-золей. Однако для этого способа переработки необходимо, чтобы срок хранения смеси в жидком виде составлял по меньшей мере 10 мин, иначе невозможно получить однородное покрытие на стенках формы.

В некоторых случаях оказывается предпочтительным перерабатывать адипрен как обычные каучуки, и для этого был разработан метод пресс-формования [28, 32]. В ходе процесса адипрен и мока смешиваются и начинается реакция удлинения цепи, затем температуру смеси понижают, чтобы уменьшить скорость реакции роста цепи и сшивания. Горячую жидкую смесь выливают на алюминиевые противни, толщина слоя должна быть не больше 6,35 мм. Затем противни выдерживают при комнатной температуре несколько часов, пока твердость не составит 20 единиц по Шору А. После этого можно продолжать переработку. Если противни выдерживать слишком долго, твердость может дойти до 45 единиц по Шору А, а это уже слишком много, и материал не годится для дальнейшей переработки (рис. 6.4). Из рисунка следует, что срок выдержки адипрена L100, вулканизованного с помощью мока, составляет от 8 до 10 ч после заливки в противни. После этого изделия изготавливают обычным методом прессования в формах при ~120 °С. Время выдержки под

давлением зависит от формы и размера формованной детали и определяется экспериментальным путем.

Технику прессования можно модифицировать, используя смеси различных преполимеров адипрена, а также смеси различных аминных вулканизующих агентов.

**Напыление.** Преполимеры адипрена растворяются в ряде растворителей, в том числе в ацетоне, метилэтилкетоне, этилацетате и толуоле.

Адипрен и аминные вулканизующие агенты в растворителе взаимодействуют гораздо медленнее, чем просто в смеси, поэтому такие растворы можно использовать для нанесения на обрабатываемые поверхности распылением, кистью, ножом, валиком или маканием. Независимо от использованного метода после испарения растворителя изделие желательно выдержать в термостате при 100 °С в течение часа. Если это невозможно, отверждение проводится при комнатной температуре в течение 7 дней. Рекомендуется наносить относительно тонкие слои (в несколько тысячных сантиметра); при этом каждый последующий слой нужно наносить после высыхания предыдущего, чтобы между слоями не оказалось раство-

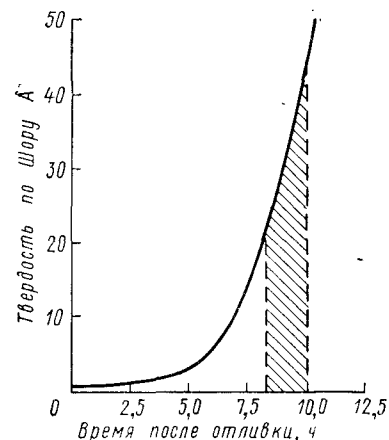


Рис. 7 6.4. Изменение твердости адипрена L100 во времени при 24 °С.

Рецептура: адипрен L100—100 ч; мока — 12,5 ч. Заштриховано полезное время формования.

Таблица 6.4

Адгезия адипрена L100 к стали и алюминию \* (кгс/см)

Клеевая грунтовка	Верхний слой	Сталь	Алюминий
Тиксон **	Тиксон		
ХАВ 199	ХАВ 199	125	15,0
ХАВ 772	ХАВ 772	250	13,5
ХАВ 772	ХАВ 706	270	Соединения нет
ХАВ 772	ХАВ 894	270	» »
ХАВ 930	ХАВ 930	330	38
ХАВ 930	ХАВ 894	300	Соединения нет
ХАВ 936	ХАВ 936	330	33
ХАВ 936	ХАВ 934	300	—
ХАВ 894	ХАВ 894	336	29
Конап 3* 1146	Конап 1146	355	17

\* Адипрен L100 — 100 ч., мока 12,5 ч.; ASTM D42 — 56Т, метод В; адгезия при отслаивании под углом 90° и скорости 50,8 мм/мин.

\*\* Фирма «Дейтон Кемикл Продактс».

3\* Фирма «Конап Инк.».

рителя. Используя вулканизующие агенты ускоренного действия, можно распылять адипрен методом, описанным на стр. 114, хотя он еще не полностью разработан.

**Склеивание.** Прочные соединения адипрена с металлом можно получить склеиванием их на стадии синтеза. Металлическую поверхность необходимо очистить пескоструйным методом и обезжирить сначала ксилолом, а затем метилэтилкетонном. Предварительно следует нанести два слоя грунтовки с временным интервалом между слоями 15 мин, после чего выдержать в термостате 1 ч при 100 °С.

В табл. 6.4 приведены значения прочности соединений, полученных на основе различных комбинаций грунтовок и клея. Величина адгезии в условиях статических нагрузок не всегда коррелирует с величиной адгезии при динамических нагрузках, поэтому, хотя приведенные клеи и пригодны при получении соединений для эксплуатации в динамических условиях, все-таки необходимо провести испытания в условиях, приближенных к реальным.

### 6.4.3. Параметры технологического процесса

**Концентрация мока.** Преполимеры адипрена получают взаимодействием простого полиэфира с ТДИ, при этом образуется преполимер с концевыми NCO-группами. Полученные цепи затем соединяются с помощью удлинителя цепи (например, мока), количество которого в значительной мере определяет свойства конечного продукта. Теоретически количество удлинителя цепи, вводимого в систему, должно быть эквивалентно количеству изоцианата в преполимере, но для увеличения концентрации поперечных связей удлинитель цепи вводят в несколько меньшем количестве; в результате образуются биуретовые связи. Некоторые свойства материала улучшаются при введении избытка удлинителя цепи.

Влияние различного содержания амина показано на рис. 6.5. Остаточная деформация, которую можно рассматривать как величину, обратную степени сшивания, быстро увеличивается при повышении концентрации мока от 80 до 110% (от теоретического). Возрастание остаточной деформации при сжатии сопровождается увеличением сопротивления изгибу, что является дополнительным доказательством того, что степень сшивания снижается при увеличении содержания мока. При содержании мока 100% (по расчету) степень разветвленности и количество швов минимальны, а стойкость полимера к физическим напряжениям максимальна. Однако для достижения общего приемлемого уровня свойств, включая и остаточную деформацию при сжатии, рекомендуется вводить 90—95% мока (от теоретического).

**Температура реакции.** Образование биуретовых связей происходит интенсивнее при повышении температуры; таким образом, меняя температуру реакции, можно варьировать свойства продукта (рис. 6.6). В общем, повышение температуры по производимому эффекту подобно уменьшению концентрации мока. Так, показатель

остаточной деформации при сжатии улучшается, но сопротивление раздиру и разрыву снижается. Наиболее приемлемый диапазон рабочих температур для переработки адипрена L100 составляет 70—

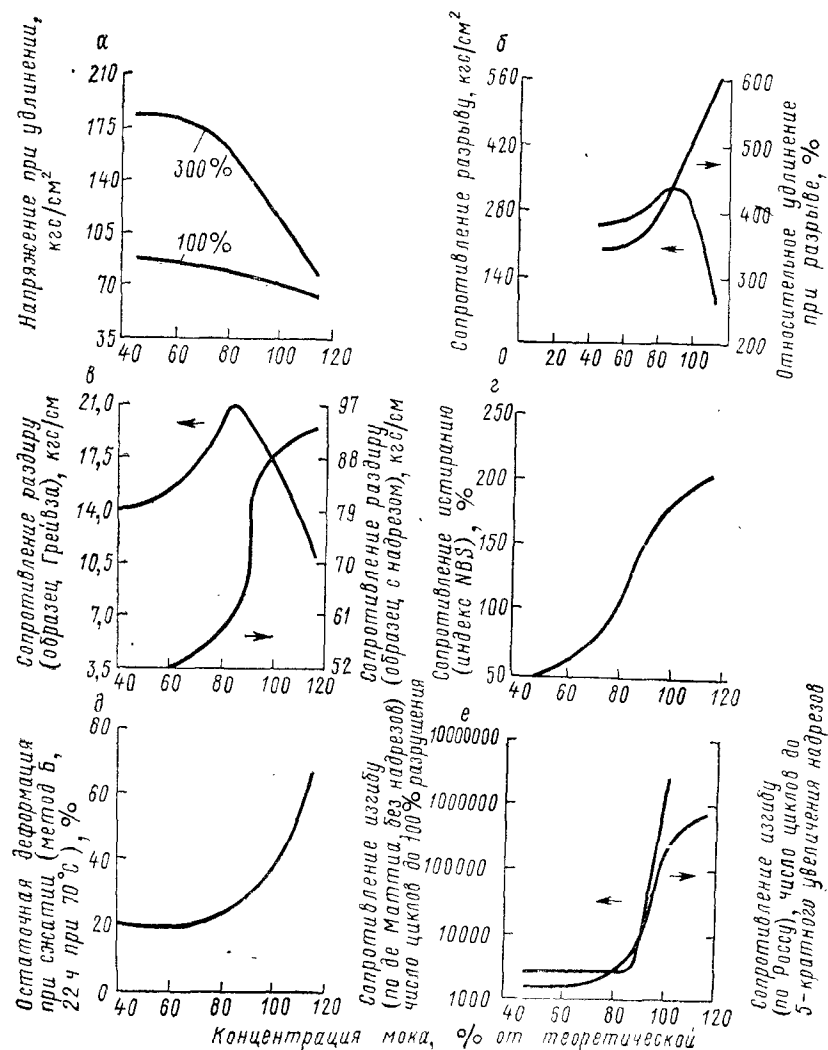


Рис. 6.5. Зависимость физических свойств адипрена L100 от концентрации мока.

100 °С. Вязкость при этом достаточно низкая, чтобы проводить дегазацию материала и розлив, а общий уровень свойств почти оптимальный. Поскольку реакция изоцианата и амина носит экзотермический характер, температура переработки зависит от толщины слоя материала. При большем объеме продукт дольше сохраняет тепло

экзотермической реакции и поэтому рабочая температура может быть несколько ниже. Она также зависит от размера, температуры формы и окружающей среды.

**Тип вулканизирующего агента.** Кроме вулканизирующего агента общего действия — мока для этой цели используются другие диамины, смеси диаминов или даже полиолы.

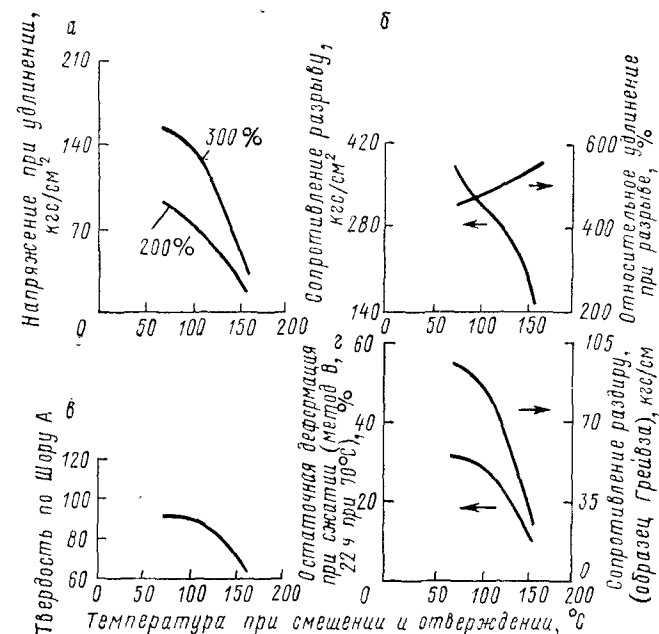


Рис. 6.6. Зависимость свойств адипрена L100, вулканизированного мока, от температуры процесса.

Кейтур 7 представляет собой эвтектическую смесь МФД и кумолдиамин, жидкую при температуре выше 18 °С. Из табл. 6.5 видно, что свойства вулканизатов, полученных с мока, и вулканизатов с кейтуром 7 [28] почти одинаковы, за исключением величины остаточной деформации при сжатии, которая для кейтура 7 составляет 54%, а для мока — 27%.

Жизнеспособность смеси, как видно из той же таблицы, очень мала, так что смешение вручную исключено и даже возможность переработки на машине периодического действия остается под сомнением. Вызывает некоторое удивление тот факт, что смесь мока и кейтура 7 дает продукты с совершенно иными свойствами. При использовании смеси с мольным соотношением мока: кейтур 7 = 60 : 40 твердость продукта падает до 78, в то время как она составляет 90 для продуктов, где каждый из агентов был использован в отдельности. Возможно, это объясняется увеличением беспорядочности цепей

Таблица 6.5

Режим отверждения и свойства адипрена L100, вулканизованного различными аминами

Рецептура	I	II	III	IV	V	VI
Адипрен L100, ч. . . . .	100	100	100	100	100	100 (адипрен L420)
Мока, ч. . . . .	12,5	—	7,5	8,7	7,5	8,8
Кейтур 7, ч. . . . .	—	6,2	2,5	—	—	—
МДА, ч. . . . .	—	—	—	2,9	1,85	—
Мольное соотношение аминов мока : кейтур 7 : МДА : МФД . . . . .	100 : 0 : 0 : 0	0 : 100 : 0 : 0	60 : 40 : 0 : 0	70 : 0 : 30 : 0	60 : 0 : 20 : 20	100 : 0 : 0 : 0
Режим						
Температура смеси, °С . . . . .	100	75	85	85	100	100
Отверждение при 100 °С, ч. . . . .	3	1	3	3	3	3
Жизнеспособность при температуре смещения, мин . . . . .	14	30—40 сек	3	2	7	6—12
Средняя продолжительность выдержки в форме, мин . . . . .	20	—	10	8	12	45—60
Свойства						
Твердость по Шору А . . . . .	90	90	78	90	82	80
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	77	68	26	70	35	28
100% . . . . .	147	117	59	131	73	43
300% . . . . .						
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	315	350	200	305	320	210
Относительное удлинение, % . . . . .	450	480	470	470	450	800
Сопротивление раздиру, кгс/см . . . . .	13	20	12	15	9	—
Сопротивление истиранию, индекс NBS, % . . . . .	175	175	133	147	88	110
Остаточная деформация при сжатии (ASTM D624, метод В, 22 ч при 70°С), % . . . . .	27	54	46	31	26	45

полимера, вызванным использованием трех различных диаминов и последующим уменьшением количества межмолекулярных связей. Бинарные смеси мока и МДА не обнаруживают такого эффекта и, как следует из табл. 6.5, значительного изменения свойств у продуктов, содержащих мока 100% и смесь мока и МДА 70 : 30, не наблюдается. Однако при введении в смесь МФД и образовании тройной смеси твердость и модуль конечного продукта снижаются.

Смеси с кейтуром 7, бинарные и тройные смеси имеют пониженные жизнеспособность и время выдержки в форме (см. табл. 6.5). Бинарные смеси при этом не меняют свойств эластомеров. Тройные смеси значительно снижают модуль и твердость, так что адипрен L100, вулканизованный смесью мока, МДА и МФД, по основным свойствам напоминает адипрен L420.

При использовании полиолов в качестве вулканизующих агентов получают мягкие материалы со сравнительно низкой прочностью, но и малой остаточной деформацией при сжатии (см. ниже). Введение аминных вулканизующих агентов с некоторым недостатком приводит к образованию биуретовых связей, благодаря чему улучшаются показатели остаточной деформации при сжатии. При использовании диолов аналогичным образом возникают аллофановые связи, но у адипренов эта реакция протекает очень медленно. Для получения разветвленной структуры рекомендуется добавлять небольшое количество триола вместе с диолом. Чаще всего применяют бутандиол и триметилпропан. Жизнеспособность и время выдержки в формах при использовании полиолов сравнительно велики, но при необходимости можно добавить катализаторы. Катализатор общего действия — триэтилендиамин; можно также использовать ацетилацетонат железа и октоат олова. При введении 0,01 ч. триэтилендиамина на 100 ч. адипрена L100 жизнеспособность при 100°С уменьшается от 120 до 50 мин, а длительность выдержки в формах от 240 до 80 мин.

Ниже приведены некоторые данные о полимерах адипрен, вулканизованных полиолами:

	I	II	III	IV
Рецептура				
Адипрен L100 . . . . .	100	100	100	—
» L167 . . . . .	—	—	—	100
1,4-Бутандиол . . . . .	4,0	3,2	3,0	5,5
Триметилпропан . . . . .	0,3	0,9	1,3	1,0
Режим				
Температура смешения, °С . . . . .	100	100	100	100
Отверждение, ч/град . . . . .	20/100	20/100	20/100	6/140
Жизнеспособность при 100°С, мин . . . . .	45	40	30	—
Время пребывания в форме при 100°С, мин . . . . .	90	90	90	—
Свойства				
Твердость по Шору А . . . . .	57	58	60	62
Напряжение при 300% удлинении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	21	28	30	49
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	91	119	105	193

	I	II	III	IV
Относительное удлинение, %	560	480	470	470
Сопротивление раздиру (образец Грейвза), кгс/см	25	26	30	36
Остаточная деформация при сжатии (метод В, 22 ч при 70° С), %	18	8	6	45

#### 6.4.4. Ячеистый адипрен

Как и в случае вулколлана, можно изготавливать и ячеистый адипрен. Первой была разработана технология с применением нитрозана [33], активным ингредиентом которого является *N*, *N'*-диметил-*N*, *N'*-динитрозотерефаламид. По этой технологии получают ячеистый материал в основном с открытыми порами. Материал с закрытыми порами получают при использовании воды в качестве вспенивающего агента и путем уменьшения содержания мока до соответствующего уровня [34]. Можно получить закрытую ячеистую структуру и с помощью вспенивающего растворителя.

Нитрозан имеет несколько недостатков. Он требует осторожного обращения и очень нестабилен. При механизированном изготовлении материала нитрозан должен подаваться в смесь в виде отдельного, третьего потока, что требует значительной модификации используемого оборудования.

Вода как вспениватель тоже имеет недостатки: вода и мока конкурируют при взаимодействии с изоцианатом в преполимере, поэтому соотношение воды и мока в системе имеет важное значение. Кроме того, выделение газа и рост цепи полимера протекают одновременно, так что для получения продукта с хорошими свойствами необходимо поддерживать очень точное равновесие между образованием газа и физико-химическими изменениями в полимере.

Этих недостатков можно избежать, если вместо воды использовать растворители — при этом получают ту же ячеистую структуру закрытого типа. Обычно применяют метиленхлорид, который относительно безопасен при работе и не требует больших изменений в оборудовании.

Ниже приводится стандартная рецептура для получения микроячеистого адипрена:

	Вес. ч.
<b>Поток 1</b>	
Адипрен L167	100
Метиленхлорид	8
Силиконовый сополимер (в качестве поверхностно-активного агента)	2
<b>Поток 2</b>	
Кейтур 7 (+ пигменты, если надо)	9,4

Значительное изменение плотности продукта достигается при варьировании количества метиленхлорида или типа адипрена, а также при изменении начальной температуры преполимера (рис. 6.7.). Преполимер адипрена, метиленхлорид и поверхностно-

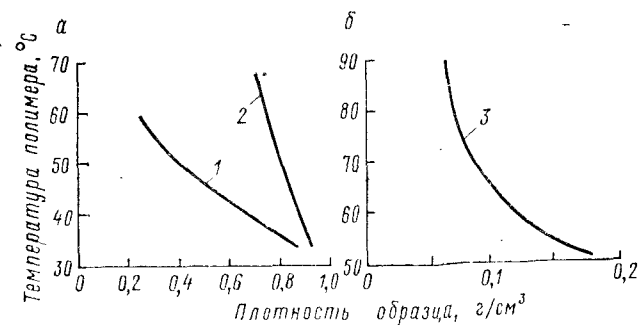


Рис. 6.7. Зависимость плотности микроячеистого адипрена L167 от содержания метиленхлорида:  
1 — 8 ч.; 2 — 4 ч.; 3 — 10 ч.

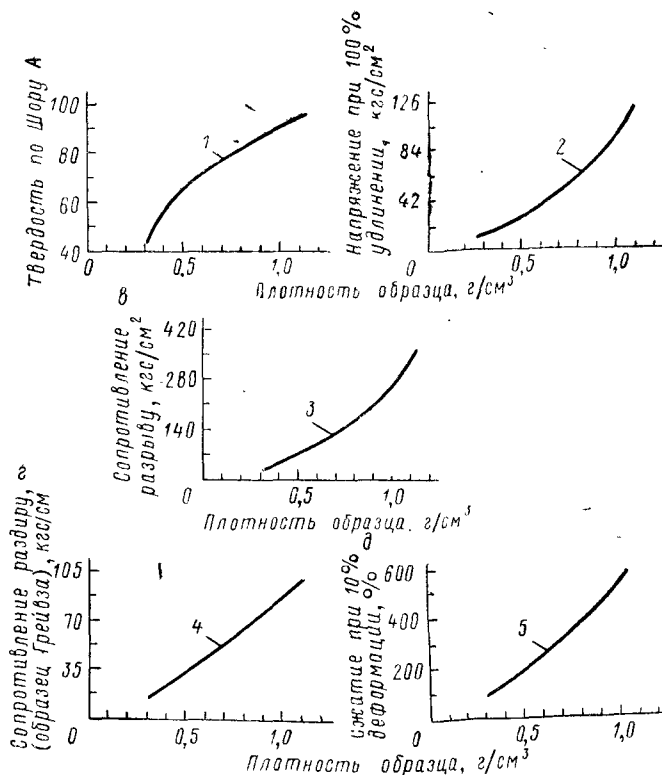


Рис. 6.8. Зависимость свойств микроячеистого адипрена L167 от плотности.



активный агент смешивают и хранят при температуре переработки. Чтобы избежать потерь растворителя (т. кип. 40 °С), в сосуде для хранения поддерживается давление ~0,70 кгс/см<sup>2</sup>.

При условии, что в емкости для хранения поддерживается указанное давление, для введения смеси преполимера с растворителем в процесс вполне достаточно уже описанного дозирующего оборудования, температуру смеси можно менять от 50 до 90 °С, в зависимости от того, какими свойствами должен обладать конечный продукт.

После смешения материал заливают в закрытые формы при определенной, регулируемой температуре. Вспенивание завершается в пределах 20 сек, и изделие можно вынуть из формы приблизительно через 5 мин. Толщина поверхностной оболочки зависит от температуры стенки формы, которая обычно ниже температуры материала.

Свойства микроячеистого адипрена типичны для обычного эластомера, но они несколько снижаются пропорционально плотности (рис. 6.8). Свойства можно модифицировать, как и в случае обычных эластомеров, меняя концентрацию диамина, что приводит к различной степени разветвленности полимера. Избыток диамина по сравнению с теоретической величиной значительно увеличивает сопротивление изгибу, но при этом увеличивается остаточная деформация при сжатии.

## 6.5. Другие преполимерные системы

В предыдущем разделе адипрен был описан довольно подробно, в основном, потому, что это был один из первых литевых полимеров, поступивших на рынок, и явился предметом широких исследований и разработок. Существует много других преполимерных систем, которые, однако, не будут рассматриваться столь подробно. Это не значит, что они в чем-то уступают адипрену, — просто многое из того, что уже было освещено, относится и к этим системам. Технология синтеза и переработки также не описывается, указываются лишь некоторые характерные особенности.

### 6.5.1. Кастомеры А4 и А7

Кастомеры А4 и А7 — это два полиуретановых преполимера [36], выпускаемых фирмой «Изоцианат Продактс Инк.». В противоположность адипрену, основанному на простых полиэфирах, эти материалы — сложнэфирного типа. Интересно, что в них использованы не обычные полиэтилен- или полиэтиленпропиленадипинаты, а поликапролактон. Поликапролактоны обычно более стойки к щелочному гидролизу, чем полиадипинаты, поэтому от поликапролактоновых уретанов следует ожидать большей гидролитической стабильности, чем от других сложнэфирных полиуретанов (см. гл. 10).

Преполимеры, полученные на основе поликапролактона с применением ТДИ, содержат свободный изоцианат — 4% для кастомера А4 и 7% для кастомера А7.

При использовании мока в качестве вулканизирующего агента на основе кастомера А4 получают эластомер с твердостью по Шору А—88, а на основе кастомера А7 — продукт с твердостью по Шору Д—60. Свойства кастомера А4 и кастомера А7 приведены ниже:

	Кастомер А4	Кастомер А7
Твердость по Шору А . . . . .	88	—
» » Д . . . . .	—	60
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	400	421
Относительное удлинение, % . . . . .	420	300
Сопротивление раздиру (D470), кгс/см . . . . .	82	140
Остаточная деформация при сжатии (ASTM, метод В), % . . . . .	30	40

Таблица 6.6

Свойства полиуретанов конатан на основе простых и сложных полиэфиров

Марка полиуретана	Твердость по Шору А	Сопротивление разрыву кгс/см <sup>2</sup>	Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>		Относительное удлинение, %	Сопротивление раздиру кгс/см	Остаточная деформация при сжатии (метод В), %
			100%	300%			

#### Полиуретаны на основе сложного полиэфира

Конатан 3000							
АН 5*	89—92	316	49	80	500	64	29
АН 18**	84—87	393	49	87	500	62	30
АН 20**	55—60	295	24	49	460	36	5
АН 21**	55—60	175	21	38	460	36	7
Конатан 3010							
АН 28**	58—62	351	10	28	650	47	44
АН 29**	70—74	351	35	91	570	70	53
АН 30**	80—84	365	56	105	490	90	30
АН 31**	94—96	351	91	147	540	153	45
Конатан 3020							
АН 27**	38—42	119	7	3	800	22	24

#### Полиуретаны на основе простого полиэфира

Конатан 1500							
АН 5*	86—90	316	56	147	440	90	26
АН 18**	82—86	358	56	84	570	85	35
Конатан 1510							
АН 5	94—96	365	126	253	480	102	41
АН 18	87—90	435	70	119	510	103	45
Конатан 1530, АН 23**	79—92	210	49	98	460	75	24

\* Ароматический диамин.

\*\* Ароматический диамин + полиол.

\*\*\* Амин.

\*\*\*\* Ароматический полиол.

\*\*\*\*\* Состав не известен.

### 6.5.2. Конатан

Фирма «Конап Инк» изготавливает ряд преполимеров на основе как сложных, так и простых полиэфиров. Ассортимент полиуретанов расширяется путем использования различных вулканизирующих агентов (табл. 6.6). Кроме того, фирма «Конап Инк» изготавливает и другие полиуретановые преполимеры на основе касторового масла, а также клеи и смазки для форм (для облегчения выемки изделий из форм).

### 6.5.3. Цианопрен

«Американ Цианамид Компани» изготавливает ряд полиуретановых преполимеров [38] под торговым названием цианопрен. Ассортимент включает марки с индексами 4590, А8, А9, D5, D6 и D7. При использовании Мока в качестве вулканизирующего агента получают продукты с диапазоном твердости от 82 по Шору А до 78 по Шору Д. Ассортимент материалов еще более расширяется, если использовать для отверждения другие вулканизирующие агенты, а также смеси полиолов. На основе шести преполимеров получают ассортимент продуктов, аналогичный адипренам. Свойства этих материалов, вулканизованных с помощью мока, приведены ниже:

	4590	A8	A9	D5	D6	D7
Содержание свободных NCO-групп, %	2,7	2,9	4,2	5,1	6,0	7,1

#### Рецептура

Полимер, ч.	100	100	100	100	100	100
Мока, ч.	9,0	8,3	12,0	14,5	17,1	20,0
% от теоретического	102	90	90	90	90	90

#### Свойства

Твердость по Шору А	88	82	90	95	96	—
» » Д	—	—	44	50	60	78
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>						
100%	63	37	70	118	172	320
300%	126	77	126	179	330	—
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	358	457	457	457	562	671
Относительное удлинение, %	657	650	550	450	430	270
Сопротивление раздиру, кгс/см						
Die C	117	75	99	122	234	294
образец с надрезом	—	45	72	81	126	—
Остаточная деформация при сжатии (метод В, 22 ч, при 70° С), %	20	25	28	26	29	30
Напряжение при сжатии, кгс/см <sup>2</sup>						
деформация 5%	—	14	22	28	52	179
» 10%	—	21	45	59	87	277
» 25%	—	43	77	119	175	414

### 6.5.4. Формрез

Полиуретановые преполимеры формрез изготавливает фирма «Уитко Кемикл Компани». Они получены на основе сложного полиэфира и ТДИ и представляют собой полимеры с концевыми NCO-группами. В качестве вулканизирующего агента рекомендуется применять мока. Имеется широкий ассортимент преполимеров с самыми различными свойствами. Марки серии P211, P311, P411 и P611 обеспечивают материал высокого качества, но эластомеры с повышенной твердостью иногда трудно поддаются переработке вследствие высокой реакционной способности. Для марок P310, P410 и P610 характерен более длительный цикл переработки, но это сопровождается некоторым снижением уровня показателей свойств. Существуют еще два вида преполимера — P910 и P314. На основе первого получают продукт с твердостью по Шору Д 80 при вулканизации с помощью мока. Преполимер марки P314 позволяет получить продукты с широким диапазоном свойств в зависимости от используемого вулканизирующего агента. Ниже приведены свойства формрез P314, вулканизованного мока и триметилпропаном:

	I	II	III	IV
Рецептура, ч				
Формрез	100	100	100	100
Мока	8,0	7,0	6,0	5,0
Триметилпропан	0,35	0,7	1,0	1,3

#### Режим

Температура смешения, °С	100	100	100	100
» отверждения, °С	150	150	150	150
Время отверждения, ч	1	1	1	1

#### Свойства

Твердость по Шору А	78	76	74	71
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	379	407	421	372
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>				
100%	28	24	24	21
300%	52	45	42	40
Относительное удлинение, %	630	610	580	550
Сопротивление раздиру (образец с надрезом), кгс/см	32	28	18	9

Переработку материала формрез проводят аналогично переработке адипрена. Температура преполимера меняется в зависимости от его вида, но лежит в пределах 80—100 °С. Фирма-поставщик не рекомендует проводить дегазацию при этих температурах, хотя, в общем, дегазация желательна. Смесь преполимера и вулканизирующего агента заливают в формы при 70—100 °С. После выемки из формы изделие отверждается в термостате, при этом общая продол-

жизнеспособность циклов смешения и отверждения составляет 16—24 ч при 70 °С, 4 ч при 80 °С или 3 ч при 100 °С.

Ниже приведены условия переработки и свойства некоторых марок формрез, вулканизированных мока:

	P211	P410	P610	P611	P910
Режим					
Жизнеспособность, мин . . . . .	9	8	2—3	45 сек	2
Время схватывания, мин . . . . .	15	16	6—8	2	3
» выдержки в форме, мин . . . . .	40—45	60	40—45	25—30	15—20
» отверждения, ч . . . . .	3	3	3	3	2
Температура отверждения, °С . . . . .	100	100	100	100	100
Свойства					
Твердость по Шору А . . . . .	77	91	95	97	—
» » Д . . . . .	—	44	55	59	80
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>					
100% . . . . .	30	74	126	171	351
300% . . . . .	44	122	253	270	400
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	403	421	428	442	703
Относительное удлинение, % . . . . .	770	530	440	480	500
Сопротивление раздиру (ASTM), кгс/см					
Die C . . . . .	25	97	144	126	—
образец с надрезом . . . . .	45	79	108	130	88

### 6.5.5. Малтратан

«Мобей Кемикл Компани» (теперь полностью принадлежащая фирме «Байер») использовала в США технологию изготовления полиуретанов, разработанную фирмой «Байер». «Мобей К°» выпускала два вида твердого полиуретана под названием малтратан.

**Малтратан F66.** Малтратан F66 — преполимер [40, 41], полученный на основе сложного полиэфира и МДИ с содержанием свободного изоцианата 6,5%. Этот преполимер вулканизуется рядом полиолов и в зависимости от примененного полиола может иметь разные свойства.

Диапазон свойств можно еще более расширить в сторону увеличения твердости, вводя избыток МДИ с соответствующим количеством диола. Малтратан F66 более похож на вулколлан, чем на адипрен, так как для него не рекомендуется использовать диамины в качестве вулканизирующих агентов и он также получен на основе сложных полиэфиров. Сходство проявляется еще и в том, что для получения более твердых материалов нужно вводить избыток диизоцианата. Собственно говоря, основное отличие состоит в использовании вместо НДИ МДИ, который придает материалу большую стабильность при хранении. При использовании МДИ получают более мягкие материалы, чем с эквивалентным количеством НДИ,

и хотя для более мягких сортов используется бутандиол, в качестве замены ему рекомендуется специальный удлинитель цепи малтратан ХА. При более низком содержании диизоцианата в преполимере применение малтратана ХА позволяет получить более твердый продукт, чем применение бутандиола. С другой стороны, при использовании ароматических гликолей с высокой температурой плавления возникают некоторые трудности при литье под давлением. По этой причине некоторые фирмы предпочитают жидкие вулканизирующие агенты.

Малтратан F66, подобно другим преполимерам, имеет ограниченную жизнеспособность при повышенной температуре. Максимальное время хранения при 50 °С — 6—7 дней, при 90 °С — 8 ч, при 100 °С — 2,5 ч.

Дегазация обычно проводится нагреванием преполимера под вакуумом от температуры хранения (50 °С) до температуры переработки (110 °С). Для смешения преполимера с удлинителем цепи рекомендуется использовать то же оборудование, что и для адипрена.

Если для получения более твердого материала требуется избыток МДИ, то он вводится в преполимер при 110 °С, и смесь дегазируется при этой температуре в течение 30 мин. Свойства некоторых разновидностей малтратана F66 приведены ниже:

	I	II	III	IV
Рецептура, ч.				
Малтратан F66 . . . . .	100	100	100	100
1,4-Бутандиол . . . . .	4,8	6,5	—	16
Диэтиленгликоль . . . . .	2,0	—	—	—
Малтратан ХА* . . . . .	—	—	14,3	—
МДИ . . . . .	—	—	—	28,7

Свойства				
Твердость по Шору А . . . . .	70—75	78—83	90—95	—
» » Д . . . . .	—	—	—	50—55
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>				
100% . . . . .	28—38	59—63	98—112	161—168
300% . . . . .	63—77	126—140	168—182	289—267
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	386—492	457—562	281—351	351—321
Относительное удлинение, % . . . . .	530—630	550—650	500—600	380—480
Сопротивление раздиру (образец с надрезом), кгс/см . . . . .	37—47	35—54	54—72	108—126

\* Ароматический диол эквивалентного веса 99.

**Малтратан F196.** Малтратан F196 — преполимер [42] на основе ППГ и ТДИ. Оба материала широко используются в производстве пенополиуретанов и являются самым дешевым сырьем. Правда, полиуретаны на основе ППГ обычно обладают несколько ухудшенными свойствами. Малтратан F196 представляет в этом отношении удачный компромисс.

Малтратан F196 готовят так же, как Малтратан F66, но в качестве вулканизующего агента используют не гликоли, а мока; не рекомендуется вводить диизоцианат в избытке. Конечный продукт имеет твердость по Шору Д 43, а другие свойства колеблются в зависимости от отношения  $\text{NCO} : \text{NH}_2$  (рис. 6.9).

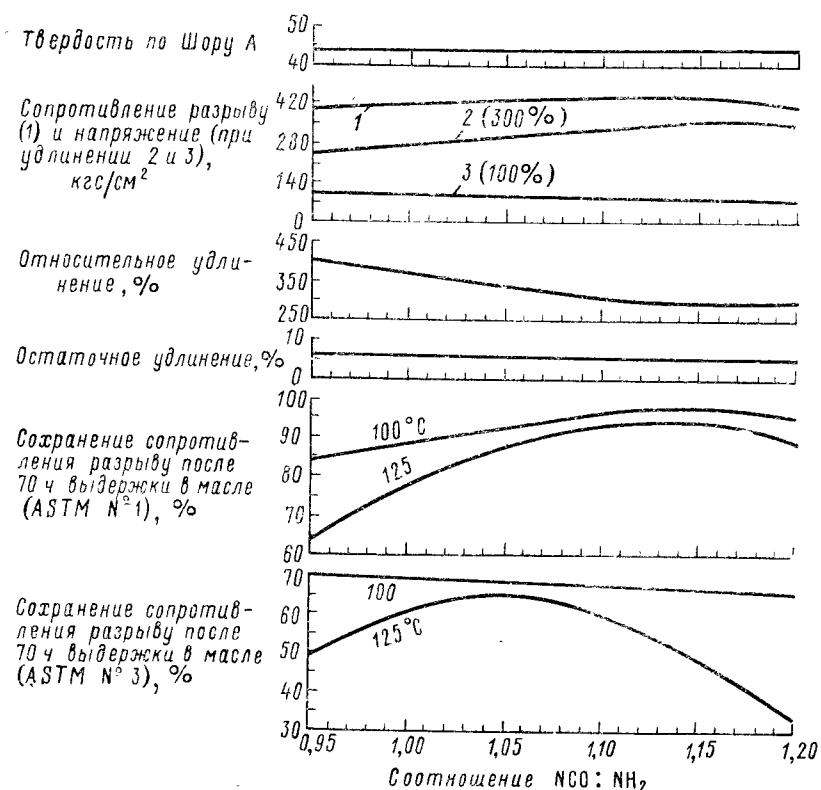


Рис. 6.9. Зависимость физических свойств малтратана F196 от соотношения  $\text{NCO} : \text{NH}_2$ .

### 6.5.6. Солитан

**Солитан 291.** Солитан 291 — торговое наименование полиуретанового преполимера фирмы «Тиокол Кемикл Корпорейшн» [43]. Содержание свободных изоцианатных групп в нем составляет 3%; после вулканизации с помощью мока полученный продукт обладает твердостью по Шору А 80 и типичными показателями сопротивления разрыву и раздиру. При применении дихлорбензидаина получается материал с максимальной твердостью (85 по Шору А), а с помощью полиолов твердость по Шору А снижается до 50 и менее.

Ниже приведены свойства солитана 291 [44]:

Рецептура, ч.	I	II	III
Солитан 291 . . . . .	100	100	100
Триметилпропан . . . . .	2,43	—	—
Триизопропаноламин . . . . .	1,15	2,30	—
Мока . . . . .	—	—	9,66
3,3'-Дихлорбензидин . . . . .	—	4,58	—

Свойства	I	II	III
Твердость по Шору А . . . . .	55	65	80
Напряжение при удлинении, $\text{кгс/см}^2$			
100% . . . . .	17	21	30
300% . . . . .	37	42	56
Сопротивление разрыву, $\text{кгс/см}^2$ . . . . .	350	455	331
Относительное удлинение, % . . . . .	500	580	600
Сопротивление раздиру, (Die C), $\text{кгс/см}$ . . . . .	34	46	67
Остаточная деформация, % (ASTM, метод В, 22 ч при 70°C) . . . . .	40	20	30
Эластичность (Башор), % . . . . .	45	35	30

**Солитан 113.** Еще один преполимер, изготавливаемый той же фирмой «Тиокол», солитан 113, с содержанием свободных изоцианатных групп 10,6%. Для этой системы разработаны специальные вулканизующие агенты С 113—300 и С 113—328. Ниже приводятся характеристики ряда этих соединений, различающихся количеством использованных вулканизующих агентов:

Рецептура, ч.	I	II	III	IV
Солитан 113 . . . . .	100	100	100	100
С 113—300 . . . . .	150	36,5	21,5	—
С 113—328 . . . . .	—	7,5	10,5	15,0

Свойства	I	II	III	IV
Твердость по Шору после выдержки при 27°C в течение				
1 суток . . . . .	16 (A)	70 (A)	40 (D)	75 (D)
3 » . . . . .	—	72 (A)	52 (D)	75 (D)
5 » . . . . .	15 (A)	78 (A)	56 (D)	80 (D)
7 » . . . . .	15 (A)	80 (A)	58 (D)	80 (D)
После выдержки при 149°C в течение 1 ч и при комнатной температуре — 7 суток				
Напряжение при 100% удлинении, $\text{кгс/см}^2$ . . . . .	3	80	—	—
Сопротивление разрыву, $\text{кгс/см}^2$ . . . . .	5	147	202	177
Удлинение при разрыве, % . . . . .	145	120	95	20
Эластичность по отскоку (Башор), % . . . . .	10	25	40	30

Таблица 6.7

Свойства литевых полиуретановых полимеров марки вибратан \*

Показатели	6005	6008	6004	A682	6006	B602	B600	B601	B605 **
На основе сложных полиэфиров									
Температура переработки, °C	100	93	88	71	65	100	100	71	110
Твердость по Шору А	70	80	89	94	98	80	90	95	65
» » Д	—	—	37	44	54	—	42	50	—
Напряжение при 300% удлинения, кгс/см <sup>2</sup>	70	42	38	36	28	35	30	26	49
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	386	421	457	457	492	281	386	421	316
Относительное удлинение, %	450	600	550	520	400	500	460	380	700
Сопротивление раздиру, кгс/см образец с надрезом (ASTM D470)	11	18	21	27	32	7	14	27	11
Die C (ASTM D624)	54	84	90	126	180	—	—	—	—
Остаточная деформация, (22 ч при 70 °C), %	10	30	27	—	33	20	25	35	—
Потери при истирании (испытание по Табору), г/1000 оборотов	0,018	0,085	0,05	—	0,10	—	—	—	—
Температура хрупкости (Белл), °C	—29	—59	—59	—55	—33	—62	—62	—62	—68
Эластичность (Башор), %	8	40	34	—	32	50	40	40	70
Теплообразование при испытании на изгиб (метод Гудрич), °C	19,4	22,2	27,8	29	47	14	22,2	36	—
Усталость при изгибе, (модификация де Маттия), циклы	30	300	100	300	30	—	—	—	—
На основе простых полиэфиров									
Температура переработки, °C	100	93	88	71	65	100	100	71	110
Твердость по Шору А	70	80	89	94	98	80	90	95	65
» » Д	—	—	37	44	54	—	42	50	—
Напряжение при 300% удлинения, кгс/см <sup>2</sup>	70	42	38	36	28	35	30	26	49
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	386	421	457	457	492	281	386	421	316
Относительное удлинение, %	450	600	550	520	400	500	460	380	700
Сопротивление раздиру, кгс/см образец с надрезом (ASTM D470)	11	18	21	27	32	7	14	27	11
Die C (ASTM D624)	54	84	90	126	180	—	—	—	—
Остаточная деформация, (22 ч при 70 °C), %	10	30	27	—	33	20	25	35	—
Потери при истирании (испытание по Табору), г/1000 оборотов	0,018	0,085	0,05	—	0,10	—	—	—	—
Температура хрупкости (Белл), °C	—29	—59	—59	—55	—33	—62	—62	—62	—68
Эластичность (Башор), %	8	40	34	—	32	50	40	40	70
Теплообразование при испытании на изгиб (метод Гудрич), °C	19,4	22,2	27,8	29	47	14	22,2	36	—
Усталость при изгибе, (модификация де Маттия), циклы	30	300	100	300	30	—	—	—	—

\* Удлинитель цепи — курадон М.  
 \*\* Удлинитель цепи — 1,4-бутандиол.

### 6.5.7. Вибратан

Широкий ассортимент полиуретановых преполимеров под торговым названием вибратан выпускает отделение «Наугатук Кемикл Дивижн» фирмы «Юнайтед Раббер Компани» [45]. Преполимеры изготавливаются на основе как сложных, так и простых полиэфиров (политетраметилэтиленгликоль), а в качестве вулканизующего агента рекомендуется использовать мока, хотя можно применять и другие отвердители (табл. 6.7).

Общие требования технологии производства и хранения преполимеров, нагревания, дегазации, смешения и дозирования (подачи в формы) применимы также и к вибратану. Длительность отверждения зависит от вида материала и может проводиться либо при комнатной температуре, либо при повышенной. Вибратан 6006 рекомендуется для получения жестких эластомеров: вибратан 6004 — для материалов средней жесткости, а вибратан 6005 — низкой. На основе вибратана 6008 можно получить материал с хорошими динамическими свойствами. Преполимеры на основе простого полиэфира рекомендуется использовать в тех случаях, когда требуется хорошая эластичность при низких температурах и влагостойкость.

В Приложении I перечислены и другие преполимерные системы, но из-за недостатка места они не рассматриваются в настоящем разделе. Технология переработки всех преполимерных систем, в основном, одна и та же, и при соблюдении указанных выше условий можно получать вполне удовлетворительные продукты. Учитывая, что многие преполимеры имеют одинаковый химический состав, изделия, изготовленные из них, должны обладать одинаковыми свойствами и при эксплуатации. Однако это рекомендуется проверить с помощью стендовых испытаний или в условиях эксплуатации.

### 6.6. Системы для одностадийного способа производства полиуретанов

Полиуретановые системы, описанные в этой главе, как было показано выше, дают продукты с похожими свойствами. Технология производства, в основном, тоже одинакова, за исключением некоторых особенностей, характерных для вулкollана. Во всех случаях вначале готовят преполимер из полиола и диизоцианата, затем следуют операции удлинения цепи и вулканизации этого полимера с помощью полиола или диамина. Процесс на первый взгляд как-будто не вызывает затруднений, но на деле получить продукты с устойчивыми высокими характеристиками довольно сложно. Все преполимерные системы очень чувствительны к колебаниям температуры, так что при использовании автоматических дозирующих устройств следует очень точно поддерживать необходимую температуру.

Другой способ получения полиуретанов — одностадийный, при котором полиол основной цепи и удлинитель цепи смешиваются

до введения диизоцианата. Преимущество способа состоит в том, что полиол и вулканизующий агент не взаимодействуют, так что эта смесь вполне стабильна. При использовании ароматических диаминов или диолов метод выгоден еще и тем, что позволяет перерабатывать эти кристаллические материалы с относительно высокой температурой плавления на дозирующих аппаратах, благодаря тому что смесь полиола с вулканизующим агентом не является кристаллической и имеет более низкую температуру плавления. Основная трудность, связанная с этим методом, состоит в том, чтобы уравновесить реакционные способности полиола основной цепи и отвердителя с целью получения необходимой степени сшивания. Если оба материала — диолы, это, очевидно, не представляет собой трудности, но при использовании аминных вулканизующих агентов для ускорения реакции гидроксиль с изоцианатом требуется ввести катализаторы.

**Метод фирмы «Уайандот Кемикл корпорейшн».** Фирма «Уайандот» опубликовала сведения [6, 7] о разработанной ею двухкомпонентной системе для одностадийного производства полиуретана: 1) ППГ и мока, 2) диизоцианат. Диизоцианат представляет собой смесь 80 : 20 2,4- и 2,6-изомеров ТДИ. Кинетика реакции довольно сложная, поскольку, с одной стороны, мока превосходит ППГ по реакционной способности, а с другой — изоцианатная группа значительно более активна в пара-положении, чем в орто-положении. Тем не менее с помощью избирательных катализаторов удается достигнуть нужного баланса реакционной способности для полиола и диамина и получать эластомеры одностадийным путем.

Как и обычно, присутствие влаги нежелательно, и первая операция заключается в высушивании смеси полиола и диамина (содержание воды не более 0,02%). Это достигается с помощью тонкого пленочного дегазатора или посредством сушки материала отдельными партиями под вакуумом при 120° С. Затем смесь охлаждается до комнатной температуры. До смешения с ТДИ надо ввести необходимое количество катализатора. Процесс можно осуществлять в дозирующем аппарате непрерывного действия или вручную (в небольших масштабах). В обоих случаях два компонента смешиваются при комнатной температуре и заливаются в формы, нагретые до 100° С. Для получения оптимальных свойств необходимо проводить отверждение в термостате. В качестве наполнителя можно использовать сажу; в таком случае ее нужно смешивать с полиолом до операции сушки.

Как и у других полиуретанов на основе ППГ, эластичность этого материала низкая, а сопротивление разрыву и раздиру ниже, чем у более распространенных марок литьевых полиуретанов. Тем не менее этот материал находит применение в тех областях, где не требуется очень высоких показателей свойств; низкая стоимость материала и легкость получения стимулируют его дальнейшее производство.

Ниже приведены свойства полиуретанов фирмы «Уайандот»:

	A80	A80B*	D45	D45B*	D60	D60B*
Твердость по Шору А . . . . .	82	82	94	—	—	—
» » Д . . . . .	27	28	46	52	60	71
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>						
100% . . . . .	44	40	105	106	130	183 **
300% . . . . .	67	55	224	178	426	—
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	140	66	267	239	478	444
Относительное удлинение, %	750	480	330	390	315	265
Сопротивление раздиру, кгс/см						
образец с надрезом	21	34	27	75	54	95
» Грейва . . . . .	50	50	81	84	108	106
Сопротивление истиранию, индекс NBS . . . . .	500	—	950	—	1125	—
Остаточная деформация (метод В, 22 ч при 70° С), %	27	27	23	—	43	—
Эластичность по отскоку, %	47	46	30	32	37	42
Набухание (увеличение объема) при поглощении масла (ASTM № 3, 70 ч при 100° С), % . . . . .	29	—	12,5	—	6,5	—

\* С сажевым наполнителем.

\*\* При растяжении 50,8 вместо 508 мм/мин.

**Метод фирмы «Апджон Компани».** «Апджон Компани» использует несколько иной метод для получения полиуретанов одностадийным способом на основе простых и сложных полиэфиров. Катализаторы не применяются благодаря использованию в качестве удлинитель цепи только диолов. Технология в основном аналогична описанной выше, с той разницей, что реакцию начинают при ~60° С из-за более высокой температуры плавления полиолов основной цепи. Вместо ТДИ можно использовать МДИ.

В табл. 6.8 приведены свойства полимеров, полученных по одной и той же рецептуре, но разными способами — одностадийным и двухстадийным. Сопротивление разрыву, относительное удлинение и температура плавления выше у продукта, полученного одностадийным способом. Возможно, это объясняется тем, что взаимодействие гликоля и диизоцианата происходит в несколько более благоприятных условиях и первая стадия представляет собой образование высококристаллических подвижных элементов цепи. Это может приводить к созданию более упорядоченной сетчатой структуры по сравнению с образующейся при двухстадийном процессе, где рост цепи и сшивка происходят более беспорядочно.

В качестве простого полиэфира были использованы полиоксипропиленгликоль и политриметиленгликоль; и тот, и другой обладают более высокой кристаллическостью, чем пропиленгликоль, применяв-

Таблица 6.8

Характеристика полиуретанов, синтезированных одностадийным и двухстадийным способами

Показатели	Рецептура I*		Рецептура II**	
	одностадий- ный процесс	двухстадий- ный процесс	одностадий- ный процесс	двухстадий- ный процесс
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	620	492	586	312
Напряжение при 100% удлинении, кгс/см <sup>2</sup>	96	99	60	52
Относительное удлинение, %	750	655	780	700
Остаточная деформация, %	28	—	15	12
Сопротивление раздиру (образец Die C), кгс/см	100	106	77	70
Твердость по Шору А	88	86	84	83
Температура плавления, °C	210	164	193	142

\* Полиэтиленпропиленадипинат (9:1), мол. вес 980; МДИ; 1,3-пропандиол; диизоцианат/сложный полиэфир = 2,5; избыточный эквивалент гликоля — 2%.

\*\* Поликапролактон, мол. вес 1050; МДИ; 1,4-бутандиол; диизоцианат/сложный полиэфир = 2,5; избыточный эквивалент гликоля — 2%.

шийся для полиуретанов фирмы «Уайандот». Свойства эластомеров, полученных на основе этих простых полиэфиров, очень похожи на свойства полиуретанов на основе сложных полиэфиров.

Одностадийный способ синтеза все еще представляет некоторые трудности. Преимущество его состоит в более усовершенствованной технологии и в большей свободе выбора как сырья, так и свойств конечного продукта. С другой стороны, для получения продукта с хорошими воспроизводимыми свойствами необходим строгий химический контроль качества сырья и хода процесса, ибо очевидно, что различные реакции, протекающие одновременно при одностадийном процессе, способствуют протеканию побочных реакций.

## Литература

1. O. Bayer et al., *Angew. Chem.*, **62**, 57 (1950); *Rubber Chem. Technol.*, **23**, 812 (1950).
2. E. Muller et al., *Angew. Chem.*, **64**, 523 (1952); *Rubber Chem. Technol.*, **26**, 493 (1953).
3. O. Bayer, *Polyadditionsverfahren. Historische und Chemische Grundlagen* Monographic aus *Kunststoff-Handbuch*, Bd. VII, Munich, 1963.
4. O. Bayer, E. Muller, *Angew. Chem.*, **72**, 934 (1960).
5. R. J. Athey, G. J. Dipinto, J. S. Rugg, E. I. Du Pont de Nemours and Co., *Elastomer Chemicals Dept., Development Products Report* № 10, «Adiprene L, A Liquid Urethane Elastomer», March 1958.
6. S. L. Axelrood, C. W. Hamilton, K. C. Frisch, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 889 (1961).
7. S. L. Axelrood, L. S. Smith, K. C. Frisch, *Rubber Age*, **96**, № 2, 233 (1964).

8. K. W. Rausch, A. A. R. Sayigh, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **4**, № 2, 92 (1965).
9. Частное сообщение.
10. Частное сообщение.
11. B. A. S. F. Technical pamphlet, Febr. 1964.
12. K. Ellegast, W. Kallert, H. Schultheis, *Preparation and Properties of Polyurethane Elastomers in Kunststoff-Handbuch*, Vol. 7, Eds. Viewig R. and A. Hochtlen, Munich, 1966.
- 13—15. Частное сообщение.
16. Bayer Pocket Book for the Plastics Industry, 3d Ed., 1963.
17. W. Kallert, *J. Inst. Rubber Ind.*, **2**, № 1, 26 (1968).
18. W. Neumann et al., *Fourth Rubber Technology Conf.*, London, 1962.
19. Bayer, *Technical Pamphlet, Colouring of Vulcollan*, April 1960.
20. Частное сообщение.
21. John Bull Rubber Co. Ltd., Patent applied for.
22. U. Knipp, *Technology and Applications of Polyurethane Elastomers in Kunststoff-Handbuch*, Vol. 7, Eds. Viewig R., A. Hochtlen, Munich, 1966.
23. Bayer Publication DD5637e, *Spraying Technique of Polyurethane Elastomers*, 1964.
24. Частное сообщение.
25. R. J. Athey, J. G. Dipinto, E. I. Du Pont de Nemours and Co. Inc., *Elastomer Chemicals Dept., Bulletin* № 1, Adiprene L315, A Liquid Urethane Elastomer, July 1962.
26. D. J. Ryan, E. I. Du Pont de Nemours and Co. Inc., *Bulletin* № 10, Adiprene 200, Urethane Rubber, 1966.
27. R. J. Athey, E. I. Du Pont de Nemours and Co. Inc., *Development Products Report* № 12, L167, A liquid Urethane Elastomer, 1967.
28. R. J. Athey, J. G. Dipinto, J. M. Keegan, E. I. Du Pont de Nemours and Co. Inc., *Bulletin* № 7, Adiprene L100, A Liquid Urethane Elastomer, Oct. 1965.
29. R. J. Athey, E. I. Du Pont de Nemours and Co. Inc., *Bulletin* № 6, Adiprene L240, Sept. 1965.
30. R. J. Dipinto, J. G. Athey, E. I. Du Pont de Nemours and Co. Inc., *Moca, A Diamine Curing Agent for Isocyanate-containing Polymers*, Nov. 1964.
31. J. G. Dipinto, E. I. Du Pont de Nemours and Co. Inc., *Heated Storage of Adiprene L Polymers*, Nov. 1962.
32. R. J. Athey, E. I. Du Pont de Nemours and Co. Inc., *Bulletin* № 8, Compression Moulding Adiprene L, 1966.
33. R. O. Menard, E. I. Du Pont de Nemours and Co. Inc., *Microcellular Adiprene L Vulcanizates Blown with Nitrosan*, Jan. 1964.
34. R. P. Kane, *Rubber World*, **147**, № 5, 35 (1963).
35. D. Bianca, R. E. Knox, E. I. Du Pont de Nemours and Co. Inc., *Bulletin* № 9, New Method for Producing Microcellular Adiprene L; *Rubber Age*, **98**, № 5, 76 (1966).
36. Isocyanate Products Inc., *Technical Bulletin*, Castomer A4, Castomer A7. Urethane Elastomer Prepolymers.
37. Conap Inc. *Technical Bulletin* № ES105, Conathane Urethane Elastomer Systems, 1966.
38. American Cyanamid Co. *Technical Bulletins*, Cyanaprene Urethane Elastomers.
39. Witco Chemical Co. Ltd, *Technical Bulletin* № 1114 (F-12), March 1966; 1103 (F-19), Jan. 1966; 1089 (F-10), Nov. 1966; 1091 (F-11), Nov. 1966; 1115 (F-15), March 1966; 1101 (F-20), Jan. 1966.
40. Mobay Chemical Co., *Technical Bulletin*, Multrathane F66.
41. K. A. Pigott et al., *Rubber Age*, **91**, № 4, 629 (1962).
42. Mobay Chemical Co., *Technical Bulletin* № 72-E2, 1963.
43. Thiokol Chemical Corp., *Technical Bulletin* № UR-11.
44. Thiokol Chemical Corp., *Technical Bulletin* № UR-12.
45. United States Rubber Co., *Technical Bulletins* № 740-B1, 740-B3, 740-B5, 740-B6, 740-B7, 740-B8, 740-B10, 740-B16, 740-B18A.

## Вальцуемые полиуретаны

### 7.1. Введение

Тот факт, что полиуретаны обладают эластомерными свойствами, явился толчком к созданию полиуретановых систем, которые можно перерабатывать на обычном оборудовании резиновой промышленности. Как мы видели, для переработки литьевых полиуретанов требуется специальное оборудование и новые технологические методы, которые не всегда доступны. Вальцуемые системы, таким образом, расширяют возможности использования полиуретанов, ибо они применяются для тех изделий, которые нельзя изготовить удовлетворительно из литьевых систем, например тонкостенные гибкие шланги, мембраны и другие аналогичные изделия.

Как уже отмечалось в гл. 6, все литьевые полиуретаны состоят в основном из одинаковых компонентов — высокомолекулярного полиола, представленного сложным или простым полиэфиром, диизоцианата и удлинителя цепи. При получении литьевых систем в преполимер вводится избыток диизоцианата; в конечном продукте также имеется некоторый избыток диизоцианата. Именно избыток диизоцианата вызывает поперечное сшивание полимера и вулканизацию. Однако тот же избыток диизоцианата в преполимере делает последний потенциально нестабильным и может вызвать вулканизацию еще до удлинения цепи. Даже для относительно стабильных систем, например адипрена, формреза и других, необходимо принимать меры, предотвращающие преждевременное сшивание, и ни один из этих материалов не является основой для создания стабильной при хранении вальцуемой системы.

Поскольку нестабильность литьевых полиуретанов обусловлена избытком диизоцианата и реакционной способностью NCO-группы по отношению к уретановым или мочевиным группам, имеющимся в преполимере а также к атмосферной влаге, один из способов приготовления стабильных при хранении материалов состоит в том, чтобы подобрать соотношение концевых гидроксильных групп полиола и изоцианатных таким образом, чтобы последние прореагировали полностью и при этом не происходило сшивания. На практике для получения стабильных преполимеров, удлиненных изоцианатами,

применяется небольшой избыток гидроксильных групп. Хотя молекулярный вес этого преполимера ( $\sim 20\,000$ ) можно регулировать, сшитой структуры практически не образуется, и свойства эластомеров плохие. Для получения сшитой структуры по типу литьевых полимеров необходима дальнейшая обработка.

Один из методов такой обработки состоит в том, чтобы в преполимер с концевыми гидроксильными группами ввести диизоцианат и тем самым вызвать сшивание. Этот принцип использован фирмой «Фарбенфабрикен Байер» для получения урепана 600. По аналогии с литьевыми полиуретанами для получения более твердого материала достаточно ввести эквивалентные количества диизоцианата и низкомолекулярного диола. Это и было сделано при изготовлении урепана 600, так что он в значительной мере напоминает литьевые системы по композиции и не требует усиливающих добавок для обеспечения соответствующей твердости.

Другой способ создания сшитой системы из стабильного преполимера, полученного с недостатком диизоцианата, состоит в использовании обычных вулканизирующих агентов, применяющихся для каучуков, — перекисей и серы. В результате соответствующей модификации преполимера оба эти вулканизирующих агента могут реагировать с цепями, содержащими гидроксильные концевые группы, и вызывать сшивание. Однако полимер, полученный этим методом, не столь прочен, как полимер, сшитый диизоцианатом, и его обычно усиливают каким-нибудь наполнителем, например сажей.

Предварительная обработка полимера зависит от используемого вулканизирующего агента — перекиси или серы. Сложные полиэфиры, удлиненные МДИ, могут быть сшиты перекисями, причем реакция протекает с водородными атомами метиленового мостика диизоцианата. Аналогичным образом сложные полиэфиры, содержащие незначительное количество двойных связей и также удлиненные МДИ, могут быть сшиты перекисью, причем реакция происходит частично по метиленовой группе рядом с двойной связью, а частично с метиленовым мостиком диизоцианата. В этом случае, по некоторым данным [1], для получения той же плотности сшивания требуется меньшее количество перекиси. И, наконец, сложные полиэфиры, содержащие двойные связи, модифицированные МДИ или ТДИ, можно вулканизовать серой.

### 7.2. Системы, вулканизованные диизоцианатом

**Урепан 600.** Характерным широко используемым материалом этого типа является урепан 600, известный ранее как десмофен А, получаемый предприятием «Фарбенфабрикен Байер». Урепан 600 — это продукт реакции сложного полиэфира, полученного из диэтиленгликоля и адипиновой кислоты, и ТДИ. Отношение полиэфира к диизоцианату таково, что каучук имеет концевые гидроксильные группы, а не изоцианатные. Длина цепи сохраняется сравни-



тельно небольшой для облегчения процесса переработки и предотвращения излишнего теплообразования при переработке; средний молекулярный вес — менее 20 000. Благодаря отсутствию свободных изоцианатных групп материал относительно стабилен и может храниться в течение года и даже больше.

Для преобразования этого полимера в сшитый эластомер с более длинной цепью необходим диизоцианат, который в ходе реакции удлиняет цепь полимера и вызывает сшивание. Наиболее предпочтительно использовать димеризованный ТДИ, десмодур ТТ — белый кристаллический материал с т. пл.  $\sim 145^\circ\text{C}$ . Относительно высокая температура плавления этого продукта имеет свои преимущества, так как при этом несколько тормозится реакция изоцианатных групп во время вальцевания и хранения сырой смеси; взаимодействие начинается лишь при температуре вулканизации. Центральное уретидиновое ядро при высоких температурах может расщепляться, в результате чего появляются еще две изоцианатные группы; однако при обычных температурах вулканизации ( $130\text{--}150^\circ\text{C}$ ) эта реакция не имеет большого значения. Количество свободных гидроксильных групп в урепане 600 таково, что на каждые 100 вес. ч. полимера требуется приблизительно 4 вес. ч. десмодура ТТ. Этого количества теоретически достаточно, чтобы прореагировали все гидроксильные группы, но для получения нужной степени сшивания необходимо добавить еще 4—6 вес. ч. десмодура ТТ. Введение еще большего количества диизоцианата снижает молекулярный вес и ухудшает свойства (рис. 7.1). При введении дополнительно 4 вес. ч. десмодура ТТ происходит взаимодействие с уретановыми группами, в результате возникают аллофановые связи в боковых цепях. Вследствие избытка диизоцианата некоторые цепи имеют концевые изоцианатные группы, которые могут реагировать с влагой, образуя мочевиные группы. Затем эти группы реагируют с изоцианатом и образуют биуретовые связи в боковых цепях.

Хотя обычно в производстве полиуретанов следует избегать присутствия воды, небольшое количество ее всегда имеется в вальцуемых продуктах, в том числе и в урепане 600, так что конечный полимер всегда содержит и аллофановые, и биуретовые боковые связи. При нормальных условиях хранения урепан 600 содержит 0,3—0,7 вес. ч. воды, и это количество оказывает значительное влияние на процесс вулканизации. В условиях повышенной влажности содержание воды может достигать 2%, из-за чего ухудшаются свойства конечного продукта, так как вода является конкурентом гидроксил-содержащего сложного полиэфира в реакциях с диизоцианатом. Именно по этой причине урепан 600 следует хранить в закрытых контейнерах в сухом и прохладном помещении. Если урепан 600 содержит избыток влаги, ее можно удалить сушкой материала при  $30\text{--}40^\circ\text{C}$  в печи с хорошей вентиляцией в течение 12 ч.

Интересное наблюдение относительно влияния влаги на технологию переработки материала, вулканизованного диизоцианатом, сделал Буйст с сотрудниками [4]. Они приготавливали партии полиэтилена-

дипината с различным содержанием влаги, проводили реакцию с *n*-фенилендиизоцианатом (ФДИ) и измеряли пластичность полученных материалов.

Ниже показано влияние содержания влаги на удлинение цепи полиэтиленадипината (мол. вес 1850) с помощью ФДИ:

Содержание влаги в полиэфире, %	0,06	0,06	0,39
ФДИ			
вес. % (в расчете на сложный полиэфир)	8,95	9,20	10,30
моль/моль полиэфира	1,03	1,06	1,19
моль/моль полиэфира и воды	0,97	1,00	0,85
Пластичность продукта по шкале Вильямса	591	>1000	489

Расхождение результатов можно объяснить тем, что эквивалентный вес воды равен 9 по сравнению с эквивалентным весом сложного

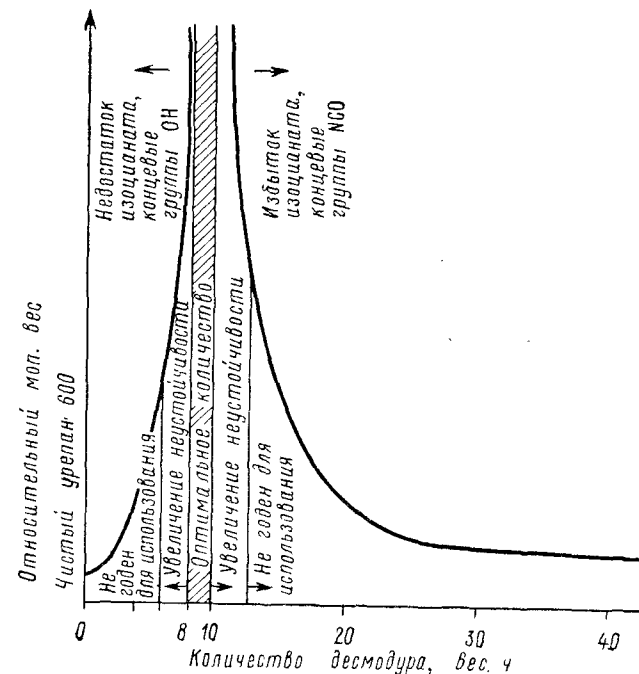


Рис. 7.1. Влияние содержания десмодура ТТ на относительный молекулярный вес вальцуемого каучука урепан 600.

полиэфира (более 900) с молекулярным весом 1850. Чтобы добиться воспроизводимых результатов, использовали полиэфир, содержащий 0,03% влаги.

Следующая стадия состояла в добавлении, как уже описывалось для урепана 600, избытка диизоцианата, чтобы вызвать рост цепи и сшивание. Полимеры, приготовленные таким методом, вулкани-

зовались удовлетворительно, если они были получены из сложных полиэфиров с достаточно большим содержанием воды; если же брали сухой полиэфир, плотность сшивания оказывалась недостаточной. Это явление, возможно, объясняется тем фактом, что мочевиные группы, образовавшиеся при взаимодействии воды, содержащейся в полиэфире, с диизоцианатом, обладают большей реакционной способностью по отношению к изоцианату, чем уретановые группы. Поэтому очевидно, что мочевиные группы или группы с аналогичной активностью необходимы для вулканизации вальцуемых материалов

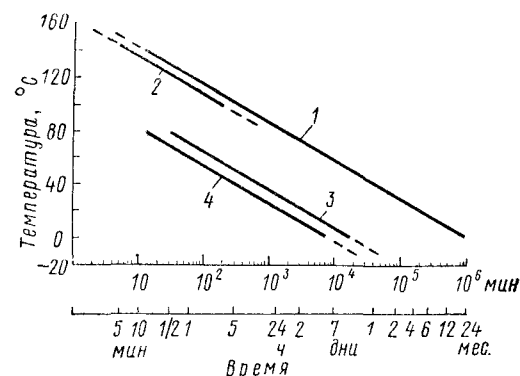


Рис. 7.2. Зависимость длительности вулканизации от температуры для материалов типа урепана 600 с ускорителем и без него:

1 — минимальная температура или длительность вулканизации без ускорителя (также с ускорителем при температуре  $< 90^\circ\text{C}$ ); 2 — вулканизация с содержанием ускорителя 0,5 вес. ч.; 3 — время хранения для переработки прессованием; 4 — то же — для экструзии.

получения более твердого материала с высоким модулем. При использовании наполнителей следует помнить, что они легко могут внести дополнительное количество влаги, поэтому наполнители нужно хранить и обрабатывать в таких же условиях, что и урепан 600. Более твердый продукт можно получить, и не прибегая к уже упомянутым наполнителям. Подобно тому как свойства вулканизата меняют, вводя избыток диизоцианата, который реагирует с эквивалентным количеством удлинителя цепи, в урепан 600 вводят избыток десмодура ТТ с эквивалентным количеством диэтилолгидрохинона (бифункционального ароматического диола с эквивалентным весом 99).

Сразу же после введения в урепан 600 десмодура ТТ и наполнителя или, если необходимо, диэтилолгидрохинона свободные изоцианатные группы могут вызывать рост цепи и сшивание; скорость этих реакций зависит от температуры. Они протекают даже при комнатной температуре, хотя и медленно, и смесь, следовательно, имеет ограниченный срок годности. Если же смесь хранить в прохладном сухом помещении, срок хранения составит несколько дней, а при

с применением диизоцианатов, и именно поэтому рекомендуется регулировать содержание этих групп. Буйст и его сотрудники достигали этого, высушивая полиэфир и вводя амидные группы в цепь полиэфира, замещением частично гликоля аминспиртом или диамином (см. таблицу).

Стандартная рецептура урепана 600 состоит из 100 ч. полимера и 8—10 ч. десмодура ТТ. Эта рецептура в дальнейшем может быть модифицирована двумя способами. Один из способов — введение наполнителя — сажи или двуокиси кремния — для по-

# Влияние содержания амида на вулканизацию сложноэфирных полиуретанов

Количество амидных групп на 10 000 единиц молекулярного веса	Вулканизация при $150^\circ\text{C}$ мин	Сопротивление разрыву * кгс/см <sup>2</sup>	Напряжение при 300% удлинении * кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение *, %	Остаточная деформация *, %	Качественная оценка отверждения сразу после выемки из формы
--	--	---	---	------------------------------	----------------------------	---

## Вулканизация 1,5-нафтиледиизоцианатом

5,8	—	Листы перевулканизованы и непригодны для испытаний				
2,9	20	232	54	650	10	Хорошая
1,45	20	358	28	830	25	»
0 (сложный полиэфир)	40	Листы недостаточно отверделись под давлением и с трудом отделяются от формы				

## Вулканизация 3,3'-диметилдифенил-4,4'-диизоцианатом

5,8	20	84	47	510	10	Хорошая
2,9	20	442	45	710	10	Легкое подгорание
1,45	20	393	33	770	40	Хорошая
0 (сложный полиэфир)	40	Листы недостаточно отверделись под давлением и с трудом отделяются от формы				

## Вулканизация гексаметилендиизоцианатом

5,8	20	298	40	620	10	Недостаточно отверделись и непригодны для испытаний Отверждения не произошло	
2,9	40						
1,45	40						

\* Определенные через 15 суток после вулканизации.

температурах ниже нуля — до двух недель (рис. 7.2). При повышенных температурах вулканизация ускоряется и при  $130^\circ\text{C}$  для полной вулканизации обычно достаточно 30 мин.

Время вулканизации можно уменьшить, применяя специальные ускорители, а именно вулкацит 600 и десморепид ДА, которые являются органическими солями свинца. Эти ускорители оказывают действие при температуре не ниже  $90^\circ\text{C}$ , и если вальцевание проводится при более низких температурах, время хранения смеси не меняется из-за присутствия ускорителей. Влияние различных концентраций ускорителя на время преждевременной вулканизации по Муну показано ниже (урепан 600—100 ч., сажа — 20 ч., десмодур ТТ — 10 ч.):

Концентрация вулкацита 600, вес. ч. . . . .	0,1	0,3	0,5
Время подвулканизации по Муну, мин			
при $50^\circ\text{C}$ . . . . .	>45	>45	>45
» $70^\circ\text{C}$ . . . . .	>45	>45	>45
» $90^\circ\text{C}$ . . . . .	12,5	10,5	9,3
» $110^\circ\text{C}$ . . . . .	4,7	3,8	3,5
» $130^\circ\text{C}$ . . . . .	2,6	1,9	1,7
» $150^\circ\text{C}$ . . . . .	1,5	1,05	1,0

Хотя урепан 600 почти полностью вулканизуется при условиях, указанных выше, все же рекомендуется проводить дополнительную вулканизацию. Обычно она осуществляется выдержкой при комнатной температуре в течение 8 дней, или, когда это необходимо, в течение нескольких часов при 110 °С.

Ниже приведены свойства урепана 600 \* после различных циклов вулканизации:

	I*	II*	III*
Твердость по Шору А . . . . .	77	80	81
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	137	210	221
Относительное удлинение, % . . . . .	950	860	860
Остаточная деформация при разрыве, % . . . . .	70	45	45
Сопротивление раздиру, кгс/4 мм . . . . .	22	30	31

\* Условия вулканизации: I — 10 мин при 132 °С, испытания проводились в тот же день; II — 10 мин при 132 °С, испытания проводились через 8 суток; III — 10 мин при 132 °С + 2 ч при 110 °С, испытания проводились в тот же день.

Из приведенных данных следует, что по полученным результатам двухчасовая выдержка в термостате эквивалентна восьмидневной выдержке при комнатной температуре. В двух последних случаях материалы по уровню показателей свойств явно превосходят первые.

**Технология производства.** Технология вулканизации урепана 600 весьма похожа на технологию получения обычных резин; смешение проводится на открытых вальцах. Сначала загружается урепан 600, затем, если надо, наполнители и диэтилолгидрохинон. Потом вводят десмодур ТТ и, наконец, ускорители. Во время вальцевания температура смеси должна поддерживаться на возможно более низком уровне, чтобы избежать преждевременной подвулканизации (скорчинга). Хотя десмодур ТТ не проявляет полной активности при температуре вальцевания, в этих системах, вулканизованных изоцианатом, уже на стадии вальцевания может произойти удлинение цепи, что сопровождается увеличением вязкости и теплообразования. По этой же причине концентрация вводимого наполнителя ограничивается максимумом 30 вес. ч. сажи или двуокиси кремния. Ненаполненные материалы можно экструдировать на воздухе, но нельзя охлаждать водой, так как это вызовет реакцию.

Что касается переработки формованием, то для этого можно использовать обычные формы и прессы. Стандартная температура вулканизации составляет ~130 °С в течение 10—15 мин. Во избежание преждевременной вулканизации необходимо вводить наполнитель и закрывать формы очень быстро.

Урепан 600 можно перерабатывать методом экструзии, но при этом надо следить, чтобы не происходило перегрева материала. Вследствие того, что вода ухудшает свойства полиуретанов, экструдированные изделия следует вулканизовать горячим сжатым воздухом, а не применять пар, так как в этом случае может наблю-

\* Урепан 600—100 ч.; двуокись кремния — 20 ч.; десмодур ТТ — 10 ч.; десморapid ДА — 0,3 ч.

даться пористость изделий. Давление при этом должно быть 4,218—6,327 кгс/см<sup>2</sup>. При изготовлении изделий с очень тонкими стенками можно обойтись без вулканизации сжатым воздухом. При использовании более низких температур переработки также можно обойтись без сжатого воздуха; можно вулканизовать изделие в течение 24 ч при 90 °С вместо отверждения при 130 °С в короткий промежуток времени.

Система урепан 600 не очень пригодна для тех методов переработки, где требуется повышенная текучесть, т. е. для каландрования и покрытия тканей. Обычные пластификаторы для него неприменимы — иногда из-за несовместимости, а иногда потому, что они ухудшают свойства полиуретанового полимера. Один из рекомендованных [1] методов улучшения пластичности материала состоит в использовании жидкого сложного полиэфира, например десмофена 2001. При соблюдении правильного соотношения диизоцианата и полиэфира реологические свойства перерабатываемого материала улучшаются, а после вулканизации сложный полиэфир становится органической частью структурной решетки полимера и не вымывается в дальнейшем растворителями, как это происходит с большинством пластификаторов. Если требуется более точно регулировать реологические свойства материала, можно ввести небольшое количество дибензилового эфира.

Для склеивания урепана 600 с металлом используются те же клеи, что были описаны в гл. 6 для вулколлана и адипрена. До нанесения клея металлическую поверхность следует обработать пескоструйным методом и обезжирить.

**Свойства.** Свойства эластомеров этого типа рассмотрены на примере урепана 600:

	I	II	III	IV
Рецептура, ч.				
Урепан 600 . . . . .	100	100	100	100
Стеариновая кислота . . . . .	0,5	0,5	0,5	0,5
Сажа НАФ . . . . .	20	—	—	20
Диэтилолгидрохинон . . . . .	—	12,5	23,9	—
Десмодур ТТ . . . . .	10	30	50	10
Ускоритель . . . . .	0,5	0,3	0,3	—
Поликарбодинмид . . . . .	—	—	—	3
Режим				
Температура вулканизации, °С . . . . .	150	130	130	130
Продолжительность вулканизации, мин . . . . .	5	10	10	10
Выдержка после вулканизации . . . . .	15 часов	при 110 °С		
Свойства				
Твердость				
по Шору А . . . . .	84	92	96	84
» Д . . . . .	—	45	65	—
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	239	239	281	217
Относительное удлинение, % . . . . .	650	450	310	680
Сопротивление раздиру, кгс/см . . . . .	47	42	75	42
Остаточная деформация при сжатии после выдержки в течение 24 ч при 70 °С, % . . . . .	35	40	—	35
Эластичность по отскоку, % . . . . .	45	37	36	45
Потери при истирании, мм <sup>3</sup> . . . . .	45	50	60	60

Приведенные значения типичны для этих полиуретанов, но они несколько ниже, чем у литевых композиций. Более подробно свойства полиуретанов обсуждаются в гл. 10. При высоких температурах вода взаимодействует с урепаном 600, как и со всеми полиуретанами, но в большинстве случаев это не имеет особого значения. В тех же областях применения, где этот эффект нежелателен, в материал рекомендуется вводить добавку под названием антиоксидант PCD, который вдвое увеличивает срок службы изделия. Эта добавка представляет собой полимер карбодимида; предполагается, что он вступает в реакцию с продуктами гидролитического расщепления и таким образом уменьшает опасность автокаталитического разрушения материала. Обычно достаточно ввести 2 ч. PCD на 100 ч. урепана 600. Эту антигидролитическую добавку можно вводить в системы, вулканизованные как изоцианатом, так и перекисью и серой.

Для тех областей применения, где изделие может подвергаться сильному гидролитическому воздействию, рекомендуется использовать другой полимер — урепан 601. В основном он очень похож на урепан 600; разница состоит в том, что основная цепь урепана 601 состоит из более гидролитически стойкого сложного полиэфира [6] на основе гександиола и адипиновой кислоты. Помимо улучшенной гидролитической стойкости урепан 601 проявляет более сильную тенденцию к кристаллизации, в результате чего обнаруживает и более высокие показатели при испытаниях на растяжение и разрыв. С другой стороны, повышенная способность к кристаллизации ухудшает характеристики при низких температурах и повышает температуру стеклования от  $-27^{\circ}\text{C}$  для урепана 600 до  $-23^{\circ}\text{C}$ .

Некоторые свойства урепана 601:

Рецептура, ч.	I	II	III	IV
Урепан 601 . . . . .	100	100	100	100
Сажа NAF . . . . .	—	—	20	20
Диэтиленгидрохин . . . . .	—	12,5	12,5	—
Десмодур TT . . . . .	8	30	30	10
Стеариновая кислота . . . . .	0,5	0,5	0,5	0,5
Свойства				
Твердость по Шору А . . . . .	74	95	96	83
» Д . . . . .	—	51	60	—
Плотность, $\text{г/см}^3$ . . . . .	1,11	1,21	1,25	1,24
Сопротивление разрыву, $\text{кгс/см}^2$ . . . . .	320	421	421	330
Относительное удлинение, % . . . . .	480	400	400	420
Сопротивление раздиру (образец Грейвза), $\text{кгс/см}$ . . . . .	—	89	100	—
Эластичность по отскоку, % . . . . .	43	37	36	35
Потери при истирании, $\text{мм}^3$ . . . . .	30	55	70	50

Ниже приведено сопротивление разрыву (в  $\text{кгс/см}^2$ ) урепана 601 после испытаний на старение в различных условиях:

	До старения	3 мес.	6 мес.	9 мес.	12 мес.	18 мес.	24 мес.
При $40^{\circ}\text{C}$ в воде							
Рецептура IV . . . . .	330	—	299	—	230	105	17
» IV + 3 ч. PCD * . . . .	330	—	299	—	260	249	240
При $70^{\circ}\text{C}$ и влажности 90%							
Рецептура IV . . . . .	330	80	—	—	—	—	—
(1 мес.)							
» IV + 3 ч. PCD . . . . .	330	160	—	—	—	—	—
» II . . . . .	421	—	—	—	—	—	—
» II + 3 ч. PCD . . . . .	421	320	—	—	—	—	—
(1 мес.)							
При $125^{\circ}\text{C}$ на воздухе							
Рецептура II . . . . .	421	298	—	—	—	—	—
» II + 3 ч. PCD . . . . .	421	—	200	160	—	—	—

\* Полимер карбодимида.

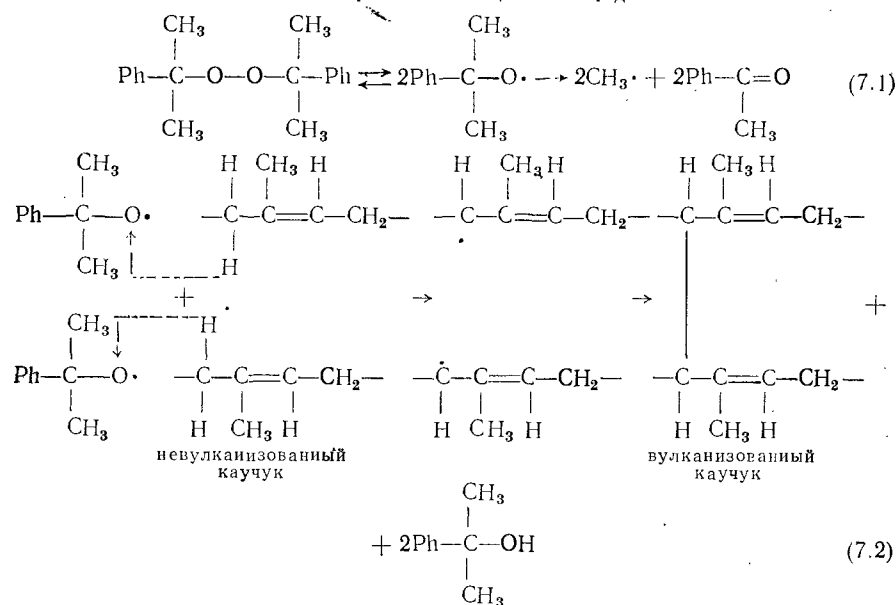
### 7.3. Системы, вулканизованные перекисью

Системы, вулканизованные диизоцианатом, например урепан 600, по химической структуре весьма сходны с литевыми полиуретанами. Они состоят из длинных полярных цепей, сшитых аллофановыми или биуретовыми связями; высокие показатели свойств обусловлены ярко выраженной полярностью сложноэфирной цепи и уретановых и мочевиновых групп, соединяющих эти цепи. Для вальцуемых композиций можно использовать обычные сшивающие агенты, т. е. серу или перекиси, которые вводят при вальцевании и которые обеспечивают более прочные химические связи между цепями.

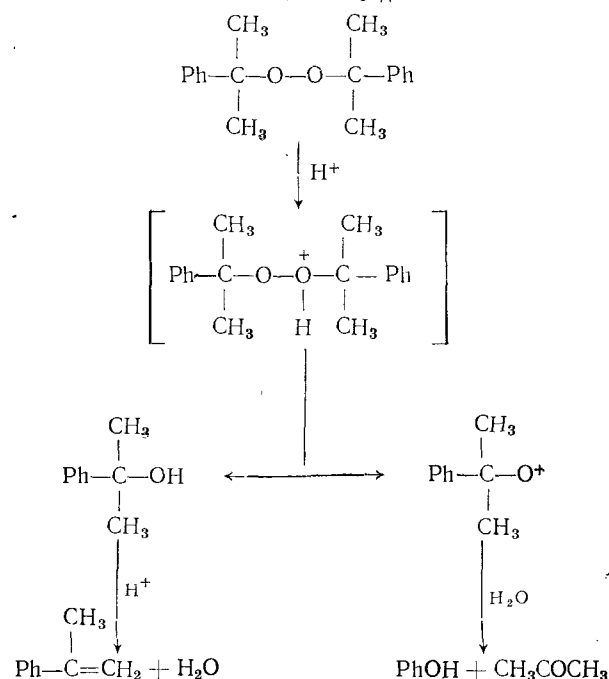
Наличие прочных и относительно коротких связей оказывает большое влияние на свойства полиуретана. Длинные полярные цепи уже не могут располагаться с прежней свободой и поэтому многие свойства, обусловленные физическим взаимодействием цепей, значительно ухудшаются. С другой стороны, сильные химические связи препятствуют скольжению цепей относительно друг друга под напряжением, и благодаря этому снижается остаточная деформация эластомера. Вальцуемые композиции, вулканизованные диизоцианатом, дают продукты с довольно высокой твердостью, а ценные свойства трудно получить при твердости по Шору А 75. Вальцуемые полиуретаны, вулканизованные перекисью и не содержащие наполнителя, дают очень мягкие изделия с низкими свойствами; для получения желательного уровня свойств в них необходимо вводить усиливающие добавки, как и в обычные каучуки. Но даже и с такими добавками диапазон твердости этих материалов ниже, чем у материалов, вулканизованных диизоцианатом, так что эти две системы отнюдь не конкурируют, а скорее дополняют друг друга.

Химия вулканизации полимеров с помощью перекисей изучена детально [7]. Для вулканизации можно использовать многие органические перекиси, но наибольшее применение в этой области нашла перекись дикумила (см. схему).

А. Нейтральная или щелочная среда



Б. Кислая среда



При термической деструкции перекиси дикумила образуются свободные радикалы; в кислой среде деструкция осуществляется по механизму ионного расщепления без образования свободных радикалов. Поскольку вулканизация полимера протекает по свободно-радикальному механизму, необходимо предотвратить ионное расщепление, избегая кислой среды. Это определяет и тип наполнителя. Термодеструкция — это реакция первого порядка, зависящая от температуры и не зависящая от растворителя и концентрации (рис. 7.3). Приемлемый уровень свойств у материала достигается после того, как прореагирует ~95% перекиси. Так, вулканизация в течение 45 мин при 150 °C

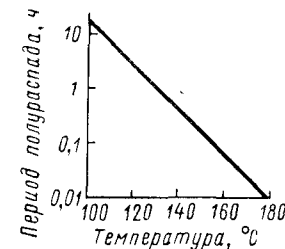


Рис. 7.3. Зависимость скорости термической деструкции перекиси дикумила в растворе от температуры.

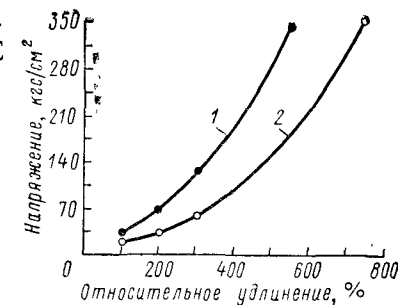


Рис. 7.4. Зависимость напряжения — деформации вальцуемого полиуретана от содержания мочевинных групп: 1 — полимочевиниуретан; 2 — полиуретан.

эквивалентна вулканизации в течение 7 мин при 177 °C. Этот и другие эквиваленты рассчитываются на основании кривых на рис. 7.3. Первичными продуктами распада перекиси дикумила в нейтральной и щелочной средах являются два кумилоксирадикала, образующиеся при разрыве кислород-кислородной связи. Эти радикалы реагируют с полимером, отнимая у него атом водорода и образуя стабильный спирт, а в цепи полимера остается свободный радикал. В другом случае кумилоксирадикал может разложиться на ацетофенон и метильный радикал, который опять-таки отнимает атом водорода у полимерной цепи. Свободные радикалы, образовавшиеся в цепи полимера, затем могут соединяться и образовывать сшитую структуру. При вулканизации перекисью обычные ускорители не эффективны, а иногда оказывают отрицательное действие, поглощая свободные радикалы. Щелочные соединения иногда могут, по всей видимости, ускорять реакции вулканизации, очевидно вызывая более эффективное расходование свободных радикалов.

При вулканизации с помощью перекиси вначале получают полиуретан с недостатком изоцианата, причем обычно предпочитают МДИ [8, 9, 10]. Предполагается, что свободные радикалы реагируют с метиленовой группой этого диизоцианата; по другой теории [11] во взаимодействие вступает α-метиленовая группа адипиновой кислоты в сложном полиэфире.

Уже отмечалось, что в вальцуемых каучуках, вулканизуемых диизоцианатом, обязательно присутствие мочевиновых групп; есть свидетельства, что их присутствие благоприятно влияет и на системы, вулканизуемые перекисями. Урс [9] приготовил два полимерных каучука — один на основе полиэтиленполипропиленадипината и МДИ, а другой на основе полиэтиленполипропиленадипината (1 моль) МДИ (1,2 моль) и ГДИ (0,2 моль). Полимочевинуретан, полученный из второй композиции, имел одну мочевиновую группу на мол. вес 6792. В каждый из этих каучуков затем ввели 20 ч. сажи НАФ и 4 ч. 40% перекиси дикумила (дикап 40С) на 100 ч. каучука и вулканизовали в течение 3 мин при 177 °С (рис. 7.4). Более высокое значение напряжения имеют полимочевинуретаны. Аналогичную кривую напряжения получили для обычного полиуретана, который вулканизовали в течение 45 мин при 151 °С, из чего можно сделать вывод, что мочевиновые группы позволяют ускорить реакцию вулканизации при более высокой температуре.

### 7.3.1. Условия вулканизации

**Количество перекиси.** Количество перекиси, применяемой для вулканизации, оказывает большое влияние на свойства конечного продукта. Недостаток перекиси приводит к высоким показателям остаточной деформации и теплообразования при изгибе. При избытке перекиси получается большая плотность сшивания, материал отличается высокой твердостью и высоким модулем, но малым сопротивлением растрескиванию при изгибе и пониженным сопротивлением раздиру. Оптимальная концентрация перекиси определяется в некоторой мере теми свойствами, которые желательно получить, и тем какой полимер использован в качестве основы композиции. Ниже приведены свойства композиций вибрата 5004 (вальцуемый каучук фирмы «Юнайтед Стейтс Раббер Компани», вулканизация в течение 45 мин при 150 °С) в зависимости от концентрации перекиси:

Рецептура	I	II	III	IV	V
Вибратан 5004 . . . .	100	100	100	100	100
Стеариновая кислота . . . .	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Сажа НАФ . . . . .	20	20	20	20	20
Дикап 40С * . . . . .	3	4	5	6	8
Свойства					
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	311	295	267	239	196
Относительное удлинение, % . . . . .	570	400	310	260	210
Напряжение при 300% удлинении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	121	193	246	—	—
Сопротивление раздиру, кгс/см . . . . .	112	109	117	107	75
Твердость по Шору А . . . . .	60	66	68	69	70

\* 40% перекись дикумила, диспергированная на карбонате кальция (фирма «Геркулес Паулер»).

Степень сшивания иногда можно увеличить с помощью бифункционального триаллилдиизоцианурата [1, 10], в этих случаях перекиси требуется меньше.

**Температура вулканизации.** Скорость разложения перекиси на свободные радикалы зависит от температуры. Взаимодействие свободных радикалов с полимером протекает быстрее, и поэтому реакция разложения определяет скорость процесса. Продолжительность вулканизации при различных температурах рассчитывают по графику аналогичному тому, который приведен на рис. 7.3. При условии, что высокие температуры не оказывают иного влияния, кроме ускорения разложения перекиси, свойства материалов, вулканизованных при различных температурах, должны быть в общем одинаковыми. Это и подтверждается на примере вибрата 5004, отвержденного при 150, 177 и 204 °С [13]:

Рецептура, ч.	I	II	III	IV	V
Вибратан 5004 . . . .	100	100	100	100	100
Стеариновая кислота . . . .	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Сажа НАФ . . . . .	20	20	20	20	20
Дикап 40С . . . . .	4	3	4	3	4
Режим					
Температура вулканизации, °С . . . . .	150	177	177	204	204
Продолжительность вулканизации, мин . . . . .	45	3	3	2	2
Свойства					
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	295	295	291	293	302
Относительное удлинение, % . . . . .	400	660	470	560	450
Напряжение при 300% удлинении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	203	105	160	128	168
Сопротивление раздиру (Die C), кгс/см . . . . .	98	80	98	102	96
Твердость по Шору А . . . . .	68	68	70	65	70

Тот факт, что скорость разложения перекиси зависит только от температуры, позволяет перерабатывать эти материалы литьем под давлением (шприцеванием) при высоких температурах и с коротким циклом вулканизации. Общая продолжительность цикла снижается благодаря использованию максимально допустимых температур цилиндра и сопла, не вызывающих разложения перекиси. Температура может меняться от 60 до 90 °С; во втором случае общая продолжительность цикла значительно ниже, чем в первом. Большое значение имеет и температура формы. Так, при 200 °С продолжительность вулканизации составляет всего 2 мин.

### 7.3.2. Влияние наполнителей

Для полиуретанов, вулканизованных перекисью, в качестве наполнителей чаще всего применяются сажа и двуокись кремния в количестве 10—50 ч. наполнителя на 100 ч. полимера,

но обычная норма составляет 20—25 ч. Ниже приведены свойства урепана 640 («Фарбенфабрикен Байер») с сажей и кремневыми наполнителями [2]:

Рецептура, ч.	I	II
Урепан 640 . . . . .	100	100
Сажа HAF . . . . .	20	—
Двуокись кремния с высоким усиливающим действием	—	20
Перекись трет-бутилкумила . . . . .	3	3
Триаллилизоцианурат . . . . .	1	1

Свойства	I	II
Твердость по Шору А . . . . .	62	65
Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	288	281
Относительное удлинение, % . . . . .	380	450
Эластичность по отскоку, % . . . . .	43	37
Сопrotивление раздиру (кольцевой образец), кгс/см . . . . .	22	20
Потери при истирании, мм <sup>3</sup> . . . . .	45	60
Остаточная деформация при сжатии, %		
24 ч при 70 °С . . . . .	12	18
24 ч » 100 °С . . . . .	25	50

При использовании сажевого наполнителя материал имеет обычно лучшие характеристики, в частности меньшую остаточную деформацию при сжатии, более высокую эластичность по отскоку и стойкость к истиранию.

### 7.3.3. Комбинированные сшивающие агенты на основе перекиси и диизоцианата

Перекись и диизоцианат совместимы и могут быть с успехом использованы вместе для вулканизации полимеров. Из диизоцианатов наиболее часто применяется димер ТДИ, который значительно увеличивает твердость эластомеров и гидролитическую стойкость. Оба эти свойства характерны для двух вальцуемых материалов фирмы «Дженерал Тайер энд Раббер», известных под торговым названием «Джентан S и Джентан SR». При добавлении 4 ч. диизоцианата на 100 ч. джентана SR твердость материала по Шору А увеличивается от 56 до 77 [14]. Напряжение также увеличивается. Остаточное сжатие остается неизменным до 70 °С, но при температуре выше 100 °С значительно возрастает у всех трех эластомеров. Композиция с 4 ч. диизоцианата — единственная из трех, выдерживающая 70 ч в кипящей воде. Свойства этих композиций\* приведены ниже (вулканизация — 20 мин при 160 °С, дополнительная вулканизация — 24 ч при 150 °С):

\* Джентан SR — 100 ч., стеариновая кислота — 0,2 ч., сажа FEF, 40% перекись дикумила на карбонате кальция — 4 ч., димер ТДИ — 4 ч. (III), 2 ч. (II) и без ТДИ (I).

Свойства	I	II	III
Твердость по Шору А . . . . .	56	71	77
Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	191	240	207
Относительное удлинение, % . . . . .	610	400	330
Напряжение при 300% удлинении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	87	167	207
Остаточная деформация, при сжатии, %			
22 ч при 70 °С . . . . .	—	13	14
70 ч » 100 °С . . . . .	—	34	45
70 ч » 120 °С . . . . .	52	70	80
После выдержки в течение 70 ч в кипящей воде			
Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	Испытания невозможны из-за сильной деформации	Сильная деформация	101
Относительное удлинение, % . . . . .	То же	То же	350
Твердость по Шору А . . . . .	То же	26	64

Ниже показано влияние на свойства полимеров марки джентан\* дополнительной вулканизации димером ТДИ при 150 °С в течение 24 ч:

	Джентан S	Джентан S+4 ч. ТДИ	Джентан SR	Джентан SR+4 ч. ТДИ
Твердость по Шору А				
без дополнительной вулканизации . . . . .	66	77	64	75
с дополнительной вулканизацией . . . . .	62	76	69	80
Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>				
без дополнительной вулканизации . . . . .	346	346	326	369
с дополнительной вулканизацией . . . . .	253	315	216	263
Относительное удлинение, %				
без дополнительной вулканизации . . . . .	560	420	560	450
с дополнительной вулканизацией . . . . .	640	430	670	370
Остаточная деформация при сжатии ** (22 ч при 70 °С), %				
без дополнительной вулканизации . . . . .	15,5	15,6	15,1	14,5
с дополнительной вулканизацией . . . . .	29,2	17,1	14,1	16,5
После выдержки в воде при 93 °С в течение 72 ч				
Сопrotивление разрыву, % изменения				
без дополнительной вулканизации . . . . .	—33	—14	—6	—4
с дополнительной вулканизацией . . . . .	—48	—19	—19	—9

\* Джентан SR с 4 ч. ТДИ хорошо выдерживает испытание в горячей воде и без дополнительной вулканизации.  
\*\* Вулканизация в течение 30 мин при 160 °С.

	Джентан S	Джентан S+4 ч. ТДИ	Джентан SR	Джентан SR+4 ч. ТДИ
Напряжение при 300% удлинении, % изменения				
без дополнительной вулканизации	-64	-27	-9	+2
с дополнительной вулканизацией	-69	-6	-6	0
Относительное удлинение, % изменения				
без дополнительной вулканизации	+46	+14	+11	0
с дополнительной вулканизацией	+43	+7	+11	-12
Твердость по Шору А, % изменения				
без дополнительной вулканизации	-12	-2	-3	-1
с дополнительной вулканизацией	-14	-4	-6	-1

#### 7.4. Системы, вулканизованные серой

Обычные полиуретановые композиции не пригодны для серной вулканизации, поскольку сложные и простые полиэфиры и диизоцианаты не имеют ненасыщенных связей, которые могли бы связываться серой. Однако при необходимости можно создать системы с введением ненасыщенности, заместив часть полиола ненасыщенным диолом, например моноаллиловым эфиром глицерина. При взаимодействии последнего с диизоцианатом и простым или сложным полиэфиром с недостатком изоцианата получается материал, который можно вулканизовать серой. Подобные материалы существуют, но еще не нашли такого широкого применения, как системы, вулканизуемые перекисью и диизоцианатом. Химические связи в эластомерах, сшитых серой или перекисями, более стабильны, и это приводит к снижению прочности полимера, так что в него необходимо вводить усиливающие наполнители. Ненаполненные системы, сшитые серой, обладают, однако, более высокими характеристиками, чем системы, сшитые перекисью; к тому же они обычно легче перерабатываются. Недостаток их в том, что из-за низкого содержания двойных связей в полимере он требует очень активного ускорителя, который уменьшает стабильность других групп, что приводит к снижению гидролитической стойкости. Ниже сравниваются различные вулканизирующие системы для двух таких полиуретановых материалов, обозначенных буквами А и Б. Полиуретан А [1] получен на основе полиэтиленполипропиленадипината, ТДИ и моноаллилового эфира глицерина; полиуретан Б — на основе полиэтиленбутиленадипината, МДИ и различных аллильных соединений. Последние являются продуктами реакции бисхлорформината и 1,4-бутандиола с *N*-аллилэтаноламинном:

Рецептура, ч.	I	II	III	IV	V	VI
Вальцуемый каучук А	100	100	—	—	—	—
» Б	—	—	100	100	100	100
Стеариновая кислота	—	—	0,5	0,5	0,5	0,5
Сажа НАФ	30	30	30	30	30	30
Окись цинка	—	—	—	—	1	1
Стеарат кадмия	0,5	0,5	0,5	0,5	—	—
Поликарбонимид	—	3	—	—	—	—
Меркаптобензотиазилдисульфид (МБТС)	4	4	4	4	—	—
2-Меркаптобензотиазол (МБТ)	2	2	2	2	1	1
Тетраметилтиурамдисульфид	—	—	—	—	—	—
<i>N</i> -Циклогексил-2-бензотиазилсульфенамид	—	—	—	—	4	4
2,5-Димеркаптодиотиазол	—	—	—	—	2	2
Комплекс $ZnCl_2$ с дибензотиазилдисульфидом	1	1	1	—	—	—
Цинк- <i>N</i> -этилфеинилдитиокарбамат	—	—	—	1	—	—
Сера	2	2	2	2	0,3	0,6
Вулканизация при 151 °С, мин	20	20	30	30	30	30
Свойства						
Твердость по Шору А	68	70	63	63	66	69
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	289	279	210	189	149	170
Относительное удлинение, %	330	490	590	570	500	460
Сопротивление раздиру, кгс/4 мм	27	26	20	19	15	17
Остаточная деформация при сжатии (24 ч при 70 °С), %	38	35	70	92	59	45
После выдержки в течение двух недель при 125 °С						
Твердость по Шору А	64	70	66	66	82	84
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	132	210	170	175	205	220
Относительное удлинение, %	268	350	175	170	205	200

Было изучено влияние увеличения содержания окиси цинка на свойства вулканизатов при старении (вулканизация при 161 °С в течение 20 мин) для полиуретана Б следующего состава (в ч.):

Вальцуемый каучук Б	100
Стеариновая кислота	0,5
Сажа НАФ	30
Стеарат кадмия	0,5
Сера	1,5
Дибензотиазилдисульфид	4
МБТ	2
2,5-Димеркаптодиотиазол	1
Окись цинка (см. ниже)	
Содержание окиси цинка, ч.	0 1 3 5
Свойства	
Твердость по Шору А	71 71 71 71
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	137 207 137 122
Относительное удлинение, %	560 503 433 413
Эластичность, %	23 20 19 19
Сопротивление раздиру, кгс/4 мм	18 23 18 18
Потери при истирании, мм <sup>3</sup>	68 88 130 140
Остаточная деформация при сжатии (24 ч при 70 °С), %	87 74 79 80



После выдержки при 125 °С в течение

3 недель

Твердость по Шору А . . . . .	85	79	74	79
Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	189	105	47	37
Относительное удлинение, % . . . . .	95	147	118	53

После выдержки при 100 °С в течение

24 ч

Твердость по Шору А . . . . .	60	65	45	Разрушился
Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	70	105	7	—
Относительное удлинение, % . . . . .	568	278	53	—

Эластотан 455 — вальцуемый каучук [15, 16], способный вулканизоваться серой, и выпускаемый фирмой «Тиокол Кемикл Корпорейшн». Цикл отверждения обычно составляет 45 мин при 142 °С, но для тонкостенных изделий его можно уменьшить до 12 мин при 160 °С. Ниже приведены свойства наполненных и ненаполненных композиций Эластотана 455. Увеличение содержания сажи до 50 ч. обеспечивает твердость по Шору А до 85.

Рецептура, ч.	I	II
Эластотан 455 . . . . .	100	100
Сажа SAF . . . . .	—	30
МБТС . . . . .	4	4
МБТ . . . . .	2	2
Активатор ZC456 * . . . . .	1	1
Стеарат кадмия . . . . .	0,5	0,5
Сера . . . . .	2,0	2,0

Вулканизация при 142 °С 45 мин

Свойства

Твердость по Шору А . . . . .	44	72
Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	305	358
Напряжение при 300% удлинении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	26	189
Относительное удлинение, % . . . . .	600	520
Сопrotивление раздиру, кгс/см . . . . .	35	62
Остаточная деформация при сжатии (22 ч при 70 °С), % . . . . .	34	30
Эластичность по отскоку, % . . . . .	42	25

\* Активатор уретан (фирма «Тиокол»).

Недавно была разработана новая полиуретановая композиция эластотан ZR625, которую можно вулканизовать как серой, так и перекисью. Материал отличается повышенной гидролитической стойкостью. Сообщается, что он не разрушается в течение 48 ч в кипящей воде и не гидролизуются при 70 °С (рис. 7.5 и 7.6).

Очень похож на эластотан другой полиуретановый эластомер, который с 1957 г. выпускает фирма «Дюпон» под названием адипрен С [18]. Его можно вулканизовать и серой, и перекисью. При вулканизации серой материал имеет более высокое сопротивление разрыву и раздиру, но худшие показатели остаточного сжатия и старения при высокой температуре на воздухе.

Ниже сравниваются свойства полиуретановых систем марки адипрен С, вулканизованных с помощью серы (I) и перекиси (II) (вулканизация в течение 45 мин при 153 °С):

Рецептура, ч.	I	II
Адипрен С . . . . .	100	100
Сажа HAF . . . . .	30	30
Кумаронинденовая смола . . . . .	10	—
Бутилолеат . . . . .	—	10
Сера . . . . .	0,75	—
МБТС . . . . .	4	—
МБТ . . . . .	1	—
Активатор RCD 2098 . . . . .	0,35	—
Дикап 40С . . . . .	—	2,5

Свойства

Твердость по Шору А . . . . .	64	62
Сопrotивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	362	221
Напряжение при 300% удлинении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	173	123
Относительное удлинение, % . . . . .	540	450
Сопrotивление раздиру (образец Грейвза), кгс/см . . . . .	67	46
Остаточная деформация при сжатии, % . . . . .	20	21
22 ч при 70 °С . . . . .	86	59
70 ч при 100 °С . . . . .	57	56
Эластичность по Ерзли, % . . . . .	—	—

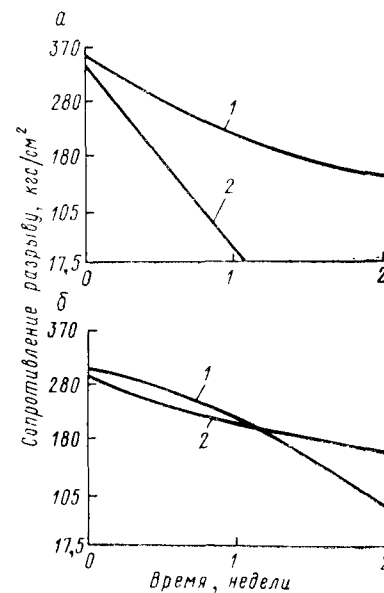


Рис. 7.5. Гидролитическая стойкость при 70 °С эластотана ZR625 (1) и обычного вальцуемого сложноэфирного полиуретана (2):

а — вулканизация серой; б — вулканизация перекисью.

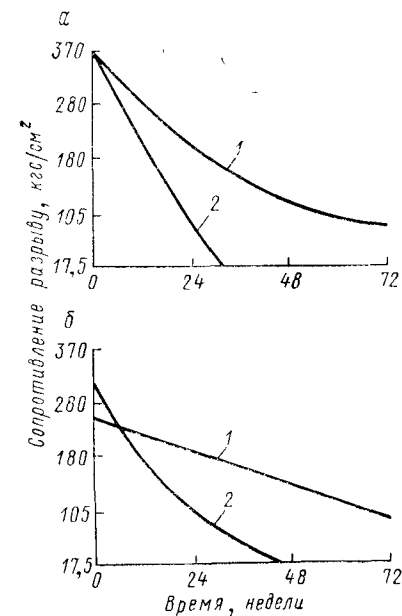


Рис. 7.6. Гидролитическая стойкость при 100 °С эластотана ZR625 (1) и обычного вальцуемого сложноэфирного полиуретана (2):

а — вулканизация серой; б — вулканизация перекисью.

Кинсейд с сотрудниками [19] описал вулканизованный серой вальцуемый каучук на основе поликапролактонов. Поликапролактон взаимодействовал с ТДИ и удлинителем цепи; полученный каучук смешивали с сажей, серой и ускорителями. В обычных каучуках, вулканизуемых серой, ненасыщенность создается введением удлинителя цепи — ненасыщенного диола. В случае поликапролактона ненасыщенные связи могут вводиться либо с помощью удлинителя цепи, либо с помощью инициатора полимеризации капролактона. Было подробно изучено влияние молекулярного веса поликапролактонов, природы инициаторов полимеризации и удлинителей цепи. Выяснилось, что поликапролактон с мол. весом  $>1000$  дает эластомеры, склонные к кристаллизации, и именно по этой причине вначале использовали материал с таким молекулярным весом. Обнаружилось также, что свойства этих каучуков зависят от местоположения двойной связи: так, наилучшие свойства получают в тех случаях, когда ненасыщенные связи вводят с помощью инициатора полимеризации и сосредоточены они в основной цепи. Ниже приведены свойства вальцуемых поликапролактоновых каучуков следующего состава:

Рецепт вулканизации, ч.			
Каучук . . . . .	100		
Сажа HAF . . . . .	30		
МБТС . . . . .	4		
МБТ . . . . .	1		
Комплекс $ZnCl_2$ — МБТ . . .	0,35		
Сера . . . . .	0,8		

Рецепт получения полиуретана, моль			
Поликапролактон (мол. вес 1000)	1	1	1
ТДИ 80 : 20 . . . . .	2	2	2
Диэтиленгликоль (ДЭГ) . . .	—	1	—
Моноаллиловый эфир триметилпропана (АТМП) . . . . .	1	—	1
Инициатор полимеризации капролактона . . . . .	ДЭГ	АТМП	АТМП
Местоположение двойной связи (для вулканизации серой)	Удлинитель цепи	Основная цепь	Удлинитель цепи и основная цепь

Свойства			
Твердость по Шору А . . . . .	76	78	74
Сопротивление разрыву, $кгс/см^2$	288	281	318
Напряжение при 300% удлинении, $кгс/см^2$ . . . . .	163	170	210
Относительное удлинение, %	460	420	300
Сопротивление раздиру, $кгс/см$	30	43	39
Остаточная деформация при сжатии, % . . . . .	48	12	10
Эластичность по отскоку, % .	15	9	7

Если моноаллиловый эфир триметилпропана используется как в качестве инициатора, так и в качестве удлинителя цепи, тогда можно применять поликапролактон с молекулярным весом 2000, который не обладает склонностью к кристаллизации и обеспечивает лучшую эластичность. Вальцуемый каучук получили из 1 моль поликапролактона с применением в качестве инициатора триметилпропана, 2 моль ТДИ и 1 моль триметилпропана в качестве удлинителя цепи. Смешение проводили, как указано выше, вулканизацию — в течение 45 мин при  $150^\circ C$ . Ниже сравниваются свойства этого материала со свойствами вальцуемых каучуков на основе сложного и простого полиэфиров:

	Поликапролактон	Простой полиэфир	Сложный полиэфир
Твердость по Шору А . . . . .	68	71	68
Сопротивление разрыву, $кгс/см^2$	288	278	318
Относительное удлинение, %	520	325	550
Напряжение при удлинении, $кгс/см^2$			
100% . . . . .	28,8	4,9	29,5
300% . . . . .	156	256	132
Сопротивление раздиру (Die C), $кгс/см$ . . . . .	41	32	41
Эластичность по Цвику, %	47	40	45
Остаточная деформация при сжатии, % . . . . .	17	19	20
Стойкость к маслам, % (набухание при выдержке в течение 70 ч при $100^\circ C$ )			
в масле 1 (ASTM) . . . . .	0	2	0
в масле 3 (ASTM) . . . . .	13	29	5
в контрольном топливе В	29	45	16
Стойкость к гидролизу, 0,25 срока эксплуатации в воде при $25^\circ C$ , годы . . . . .	1,1	0,5	0,3

Таким образом, гидролитическая стойкость у этих материалов превосходная и даже лучше, чем у простых полиэфиров. Это свойство более подробно описано в гл. 10.

## Литература

1. W. Kallert, Kaut. u. Gummi Kunststoffe, **19**, 363 (1966).
2. Bayer, Technical Notes for the Rubber Industry № 34 (1964).
3. Bayer, Technical Notes for the Rubber Industry № 35 (1965).
4. J. M. Buist, G. P. Crowley, H. France, G. Trappe, Fourth Rubber Technol. Conf., London, May 1962.
5. K. Ellegast, W. Kallert, H. Schultheis, Preparation and Properties of Polyurethane Elastomers, Kunststoff-Handbuch, Bd. 7, Eds. R. Viewig, A. Hocht, Munich, 1966.
6. Частное сообщение.
7. L. O. Amberg, W. D. Willis, Proc. Int. Rubber Conf., Washington, D. C., 565 (1959).
8. E. E. Gruber, O. C. Keplinger, Ind. Eng. Chem., **51**, № 2, 151 (1959).

9. S. V. Urs, Ind. Eng. Chem. Res. Dev., 1, № 3, 199 (1962).
10. Bayer, Technical Notes for the Rubber Industry № 36, 1965.
11. L. B. Weisfeld, J. R. Little, W. E. Wolstenholme, J. Polymer Sci., 56, 455 (1962).
12. United States Rubber Co. Bulletin, Vibrathane 5004. Millable Polyurethane Elastomer.
13. United States Rubber Co. Bulletin, Vibrathane 5004, Rapid Curing.
14. The General Tire and Rubber Co. Bulletin No. GT-SR-1. Genthane SR.
15. Thiokol Chemical Corp. Bulletin, Thiokol Facts, Vol. 5, № 2 (1963).
16. M. M. Swaab, Rubber Age, 92, № 4, 567 (1963).
17. G. A. Kanavel, R. E. Lauer, A. F. Santaniello, A New Millable Polyester Urethane with Improved Water Resistance. Paper presented at American Chemical Society Meeting, Division of Rubber Chemistry, Chicago, Sept. 1967.
18. Du Pont Development Products Report № 4, July 1957, Adiprene C. A Urethane Rubber.
19. H. S. Kinsaid, G. P. Sage, F. E. Critchfield, Polycaprolactone Millable Urethane Elastomers. Paper presented at American Chemical Society Meeting, Division of Rubber Chemistry, Montreal, May 1967.

## 8

# Термопластичные полиуретаны

## 8.1. Введение

Одним из последних достижений химии полиуретановых эластомеров было создание термопластичных полиуретанов, которые можно перерабатывать на оборудовании для литья под давлением и экструдирования, используемом в промышленности пластмасс. Первые полиуретановые эластомеры, разработанные Байером в конце 30-х годов, были термопластичными. Некоторое время велись работы в этом направлении, но в дальнейшем основное внимание стали уделять литьевым и вальцуемым материалам. За последние несколько лет термопластичные полимеры опять привлекли большое внимание, применение их быстро растет.

Первые термопластичные полиуретаны получили название линейных и разрабатывались в качестве материала, заменяющего найлон. Линейные полиуретаны были получены взаимодействием алифатических диизоцианатов и гликолей [1]. Из диизоцианатов был выбран ГДИ; используя ряд гликолей, получили продукты с различными свойствами. Реакция проводилась в растворителе и имела экзотермический характер. Степень полимеризации можно регулировать, поддерживая соответствующую температуру и длительность реакции, а также путем добавления монофункциональных агентов, ингибирующих рост цепи. В результате дальнейших разработок фирма «Байер» создала целый ряд материалов дуретан U, свойства которых приведены ниже:

	Дуретан U <sub>0</sub>	Дуретан U <sub>20</sub>	Дуретан ВК*
Плотность (DIN 53479), г/см <sup>3</sup>	1,21	1,21	1,13
Сопротивление изгибу (DIN 53 452), кгс/см <sup>2</sup> . . .	~632	~421	~421
Ударная прочность по Изоду (ASTM D256—56) (образец с надрезом), фут/(фунт·дюйм)	0,51	0,83	4
Модуль Юнга (20 °C), кгс/см <sup>2</sup>	~1968	~984	~2531
Твердость по Роквеллу (ASTM D785—51), шкала R . . .	115	106	618
Температура размягчения по Вика (VDE 0302), °C . . .	180	160	>200

\* Полиамид испытывался при содержании воды 3%.

Новые термопластичные полиуретаны представляют собой эластомеры и почти не отличаются от литевых материалов. Их можно подразделить на две категории — линейные полиуретаны, почти несшитые, например эстан, и частично сшитые, например тексин. Первый тип является термопластичным материалом по сравнению с частично сшитыми полимерами, а второй по свойствам занимает промежуточное положение между термопластичными и термореактивными материалами.

**Линейные полиуретаны.** Выше авторы описали первые линейные полиуретаны, которые хотя и имели определенное историческое значение, сейчас не представляют интереса для промышленности.

Интерес к линейным полимерам появился вновь тогда, когда стало ясно, что эластомерные свойства можно получить, полностью изменив рецептуру. Шолленберг и сотрудники [3] в 1958 г. описали материал полиуретан ВС как «практически сшитый» эластомер со средним мол. весом 36 000. Однако с современной точки зрения такое определение несколько неверно. Этот материал сейчас представляется фирмой «Б. Ф. Гудрич» под торговым названием эстан [4, 5]; он получен на основе политетраметиленадипината, МДИ и 1,4-бутандиола. Важно, что количество использованного диизоцианата эквивалентно общему содержанию активного водорода. Здесь уместно сравнение с литевыми полиуретанами, где применяется избыток диизоцианата, и с вальцуемыми полиуретанами, где используется избыток соединения с активным водородом. Благодаря стехиометрическому соотношению компонентов получается линейный полимер с небольшим количеством швов или совсем без них. Свойства полученного таким образом материала очень сходны со свойствами литевых полиуретанов, за исключением показателей остаточного сжатия, которые из-за отсутствия сшивания довольно высоки. С другой стороны, такой материал может перерабатываться всеми используемыми для термопластов методами.

Относительно высокие показатели остаточной деформации, характерные для этого материала, зависят от рецептуры и могут меняться в некоторых пределах. В патентной литературе [5] описаны исследования, связанные с использованием различных гликолей в качестве удлинителей цепи и направленные на изменение остаточной деформации. Полимеры изготовляли из политетраметиленадипината (мол. вес 1000), МДИ и гликоля в качестве удлинителя цепи. Применялись стехиометрические соотношения диизоцианата сложного полиэфира и гликоля. В этих условиях и мольное отношение гликоля к сложному полиэфиру, и тип использованного гликоля оказывают заметное влияние на остаточную деформацию (табл. 8.1). Если мольное отношение гликоля к полиэфиру составляет 0,3 : 1 или 2 : 1, тогда остаточная деформация относительно высока. Во всех случаях примененный гликоль сильно влияет на свойства; как было показано, этиленгликоль обеспечивает лучшие характеристики остаточной деформации, чем 1,4-бутандиол.

Таблица 8.1

Влияние удлинителя цепи на остаточную деформацию полиуретана на основе сложного полиэфира и МДИ

Удлинитель цепи	Мольное отношение		Свойства эластомера					
	удлинитель цепи : полиэфир	диизоцианат : полиэфир	Остаточная деформация, %	Твердость по Шору		Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Напряжение при 300% удлинении, кгс/см <sup>2</sup>
				А	Д			
Этиленгликоль . . .	0,3 : 1	1,3 : 1	60	65	—	418	700	32
1,4-Бутандиол . . .	0,3 : 1	1,3 : 1	80	72	—	336	795	30
Этиленгликоль . . .	1 : 1	2 : 1	10	73	25	493	560	63
1,4-Бутандиол . . .	1 : 1	2 : 1	47	87	37	565	570	95
Этиленгликоль . . .	2 : 1	3 : 1	30	90	42	406	350	237
1,4-Бутандиол . . .	2 : 1	3 : 1	70	95	48	464	480	253

Влияние природы гликоля показано в табл. 8.2. Наибольшее различие отмечается между политетраметиленадипинатом и полигексаметиленадипинатом. Возможно, влияние удлинителей цепи в этих примерах не столь значительно, как показано в табл. 8.2, и противоречит наблюдениям Пиготта и сотрудников [6], которые обнаружили, что значения остаточной деформации для литевых полиуретанов, полученных с применением этиленгликоля, выше, чем в случаях, когда использовался 1,4-бутандиол и 1,6-гександиол.

**Частично сшитые термопласты.** Другой класс полиуретанов представлен частично сшитыми материалами, которые можно перерабатывать многими методами, используемыми для переработки пластмасс. По этой причине такие материалы обычно называют термопластичными полиуретанами, хотя между ними и линейными термопластами типа эстан существует фундаментальное различие. Общей чертой для всех частично сшитых термопластов является то, что для их получения применяется избыток диизоцианата. Это делает их сходными в химическом отношении с литевыми полиуретанами. В некотором отношении их можно рассматривать как литевые полиуретаны, в которых в процессе синтеза сшивание проводится не полностью. При дальнейшей переработке при высоких температурах образуются поперечные связи и продукт уже не имеет линейной структуры. Выдержка изделия после формования в горячем термостате при 110 °С в течение 24 ч улучшает свойства материала. Влияние времени отверждения продукта в термостате на остаточную

Таблица 8.2

Влияние типа сложного полиэфира и удлинителя цепи на свойства полиуретана на основе сложного полиэфира и МДИ

Сложный полиэфир			Мольное отношение			Эластомер					
название	мол. вес	кислотное число	Удлинитель, цепи	Удлинитель		остаточная деформация %	Твердость по Шору	концентрация разрывов ксц/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение %	напряжения при 300% удлинении ксц/см <sup>2</sup>	
				цепи : полиэфир	диазоцианат : полиэфир						
Политетраметиленадипинат	1030	2,89	Этиленгликоль 1,4-Бутандиол	1 : 1	2 : 1	10	73	493,5	560	63,2	
	1030	2,89		1 : 1	2 : 1	47	87	565,2	570	94,9	
Полигексаметиленадипинат	971	0,35	Этиленгликоль 1,4-Бутандиол 1,6-Гександиол	1 : 1	2 : 1	5	77	558,9	550	137,0	
	998	3,34		1,2 : 1	2,2 : 1	50	86	423,9	530	140,6	
	998	3,34		1,2 : 1	2,2 : 1	85	88	350,1	500	140,6	
Полиэтиленадипинат	1031	2,02	Этиленгликоль 1,4-Бутандиол 1,6-Гександиол	1 : 1	2 : 1	23	85	433,1	650	109,6	
	1031	2,02		1 : 1	2 : 1	30	82	410,6	670	75,9	
	1031	2,02		1 : 1	2 : 1	60	87	453,4	720	84,3	

деформацию при сжатии и другие свойства термопластичных полиуретанов показано ниже:

Джектотан А Джектотан D\*

Без дополнительной вулканизации

Твердость по Шору А . . . . .	87	95
Сопротивление разрыву, $\text{кгс/см}^2$ . . . . .	309	281
Относительное удлинение, % . . . . .	660	450
Сопротивление раздиру (угловой образец), $\text{кгс/см}$ . . . . .	98	134
Остаточная деформация при сжатии (22 ч при 70 °С), % . . . . .	50	51

После дополнительной вулканизации

Твердость по Шору А . . . . .	87	95
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	337	316
Относительное удлинение, % . . . . .	600	400
Сопротивление раздиру (угловой образец), кгс/см . . . . .	98	134
Остаточная деформация при сжатии (22 ч при 70 °С), % . . . . .	28	35

\* «Анкор Кемнкл Ко Лтд».

Стандартная рецептура термопластичного полиуретана: 1,00 моль полиэтиленадипината, 2,40 моль МДИ и 1,21 моль диэтиолгидрохинона. Сложный полиэфир вступает в реакцию с диизоцианатом при 110 °С в течение 20 мин, и образовавшийся преполимер затем смешивают непрерывным способом с диэтиолгидрохиноном, температура которого должна быть 120 °С. Смесь непрерывным потоком подается на нагретую ленту конвейера и удаляется оттуда через 20 мин. После охлаждения материал можно гранулировать и хранить в герметически закрывающихся контейнерах. Гранулят можно перерабатывать литьем под давлением при рабочей температуре в цилиндре ~180 °С. Формованный материал имеет следующие свойства:

Твердость по Шору А . . . . .	87
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	309
Относительное удлинение, % . . . . .	700
Сопротивление раздиру (Die C), кгс/см . . . . .	98
Остаточная деформация при сжатии (без дополнитель- ной выдержки в термостате), % . . . . .	50

Материал с аналогичными свойствами, но обладающий большей твердостью, можно получить, увеличив количества МДИ и диэтилогидрохинона. В качестве удлинителя цепи можно также использовать бутандиол. При использовании рецептуры: 1,00 моль полиэтиленадипината, 7,20 моль МДИ и 6,00 моль 1,4-бутандиола — получают

материал, обладающий следующими свойствами (после литья под давлением):

Твердость по Шору Д . . . . .	55
Сопротивление разрыву, $\text{кгс/см}^2$ . . . . .	386
Относительное удлинение, % . . . . .	500
Сопротивление раздиру (Die C), $\text{кгс/см}$ . . . . .	134
Остаточная деформация при сжатии (без дополнительной выдержки в термостате), % . . . . .	60

В обоих описанных выше случаях использовался избыток диизоцианата по отношению к соединению с активным атомом водорода. Так как избыток диизоцианата вызывает сшивание полимера, как это наблюдалось для литьевых полиуретанов, можно ожидать, что и в этом случае имеется оптимальный избыток изоцианата. Существуют некоторые доказательства в пользу этого предположения. Ниже показано влияние отношения изоцианат: гидроксил [9] на свойства полученного полиуретана. Оптимальным для переработки и ценности свойств оказывается соотношение  $\text{NCO} : \text{OH} = 1,04 \div 1,12$ .

Рецептура	I	II	III	IV
Полиэтиленадипинат (мол. вес 2000) . . . . .	100	100	100	100
МДИ . . . . .	40	40	40	40
n-Фенилендигидроксиэтиловый эфир . . . . .	21,1	20,3	18,4	17,4
Мольное отношение NCO : OH	1,02	1,04	1,12	1,16
Переработка				
Отверждение при 100° С, мин	-60	12	12	Очень быстро
Гранулирование . . . . .	Слипание	Процесс протекает гладко		
Формование . . . . .	Затруднено	Без трудностей		
Свойства				
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>				
100% . . . . .	78	77	77	Образцы для испыта- ний негomo- генны
200% . . . . .	98	98	102	
300% . . . . .	123	133	140	
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	182	232	302	
Относительное удлинение, %	540	580	600	

Аналогичные материалы можно получить методом межфазной конденсации. Один из таких методов [10] состоит в том, что МДИ растворяют в изооктане при  $85^\circ \text{C}$  и добавляют смесь полиэтиленадипината и диэтилолгидрохинона. Растворимость последних в изооктане составляет менее 5 вес. %. Температура смеси поднимается в течение 20 мин, и продукт выпадает в осадок. После удаления растворителя полученный продукт можно перерабатывать в листовой материал с хорошими свойствами методом литья под давлением.

Материал аналогичного состава, но полученный в расплаве при  $80^\circ \text{C}$ , а не в растворителе, имеет худшие свойства:

	В растворе	В расплаве
Сопротивление разрыву, $\text{кгс/см}^2$ . . . . .	583	309
Остаточное удлинение, % . . . . .	600	600
Сопротивление раздиру (образец с надрезом), $\text{кгс/см}$ . . . . .	100	53
Остаточная деформация при сжатии, % . . . . .	25	45
Твердость по Шору А . . . . .	94	92

Рецептура в обоих случаях была следующая: 1,00 моль полиэтиленадипината (мол. вес 2000), 3,22 моль МДИ и 1,92 моль диэтилолгидрохинона.

Таким образом, на свойства конечного продукта влияет не только рецептура, но и способ производства. В другом методе [11] используется нагретая жидкость, куда загружают реагенты в расплаве; свойства полученного материала сравниваются со свойствами аналогичного материала, полученного путем непрерывной отливки смеси реагентов на нагретую поверхность в обычных атмосферных условиях. В смесь 1 моль полиэтиленадипината (мол. вес 2000) и 6,40 моль МДИ после их взаимодействия вводили непрерывно 5,11 моль бутандиола. Полученный материал выливали на движущуюся ленту конвейера, обогреваемую баней с силиконовым маслом при  $90^\circ \text{C}$ . После двухминутного пребывания в бане отвержденный полиуретан извлекали из формы, охлаждали и промывали в четыреххлористом углероде. Затем продукт гранулировали и перерабатывали литьем под давлением. Для сравнения аналогичную смесь наливали на поверхность при  $90^\circ \text{C}$  и после двухминутной выдержки снимали. Ниже приведены свойства этих материалов, полученных при применении бани с силиконовым маслом (I) и способом отливки на нагретый лист (II):

	I	II
Сопротивление разрыву, $\text{кгс/см}^2$ . . . . .	618	365
Относительное удлинение, % . . . . .	570	560
Остаточное удлинение (после 1 мин), % . . . . .	28	57
Сопротивление раздиру (образцы по Грейвзу), $\text{кгс/см}$ . . . . .	134	126
Твердость по Шору Д . . . . .	52	52

Материал, полученный способом отливки на горячий лист, не только обладал худшими свойствами, но и был неомогенным, и вязкость его при повторных циклах формования увеличивалась.

Как можно предположить, чистота сырья также иногда оказывает решающим фактором для свойств конечного продукта. Известно, что вода вступает во взаимодействие с изоцианатом и при относительно небольшом избытке диизоцианата в приведенных рецептурах даже небольшое количество воды в полиэфире может сильно нарушить отношение изоцианата к активному водороду.

Большое значение имеет также и чистота МДИ. Этот диизоцианат обычно называют 4,4'-изомером, но многие промышленные партии его имеют небольшую примесь 2,4'-изомера, а также димера. В процессе приготовления он может быть также загрязнен кислотными хлоридами, и если впоследствии материал не подвергается эффективной очистке, активность изоцианата может значительно измениться. В примере, приведенном фирмой «Мобей» [12], указывалось, что содержание в диизоцианате ионов хлора играет важную роль в процессе получения термопласта. Использовалась следующая рецептура (в *моль*):

Полиэтиленадипинат (мол. вес 2000) . . . . .	1,00
МДИ . . . . .	3,20
1,4-Бутандиол . . . . .	2,00

Разные партии диизоцианата содержали 4% 2,4-изомера и 1,5% димера и различные количества ионов хлора, которые рассчитывались по HCl — 0,00009, 0,0005, 0,017 и 0,03%. Диизоцианат, содержащий 0,00009% HCl, реагировал очень быстро, и формованное изделие из полученного материала (использовался метод литья под давлением) имело много дефектов. При содержании HCl 0,03% реакция протекала очень медленно, и изделие, полученное литьем под давлением, также было далеком от совершенства. При использовании двух других диизоцианатов получили хорошие эластомеры и на основании этого допустимое содержание кислоты в изоцианате было определено от 0,0001 до 0,020% (по HCl).

Во всех приведенных рецептурах был использован некоторый избыток диизоцианата по отношению к соединению с активным атомом водорода. Есть основания предполагать, что этот избыток является оптимальным. Как и в случае литевых и вальцуемых материалов, считается, что избыток диизоцианата способствует реакции сшивания посредством аллофановых и биуретовых связей, так что конечный продукт имеет сшитую структуру, хотя и перерабатывался как термопласт. Эта теория подтверждается относительно низкими величинами остаточной деформации, полученными для этих термопластов, однако действительный механизм образования сетчатой структуры еще не выяснен. Так как реакция обычно прекращается вскоре после смешения, то можно предположить, что аллофановые и биуретовые связи образуются не сразу, а лишь в процессе литья под давлением или экструзии. Другое объяснение состоит в том, что эти связи термолабильны и разрушаются при температурах переработки, так что материал становится линейным, а затем восстанавливаются при охлаждении изделия. В результате мы имеем относительно низкие показатели остаточной деформации, что указывает на присутствие сетчатой структуры.

Материал можно перерабатывать неоднократно, но не бесконечно, и это указывает на то, что происходит подвулканизация. Таким образом, эти материалы нельзя назвать истинно термопластичными,

хотя для их переработки пригодны большинство из тех методов, которые используются для термопластов. Некоторые недостатки этих методов переработки компенсируются улучшением свойств, обусловленным образованием поперечных связей.

Степень сшивания можно свести до минимума, если использовать стехиометрические количества диизоцианата и гидроксилсодержащего соединения, в результате чего образуется преимущественно линейный полиуретан.

Такой продукт, практически не имеющий поперечных связей, очевидно, полностью термопластичен и обладает хорошими свойствами даже при повторной переработке. Примером такого материала может служить эстан.

## 8.2. Методы переработки

И линейные, и разветвленные термопластичные полиуретаны перерабатываются так же как и другие термопласты, например наylon, делрин, поликарбонаты и другие, на оборудовании предпочтительно шнекового типа.

Как уже отмечалось, линейные полиуретаны — это термопласты, а разветвленные полиуретаны были первоначально разработаны как материалы, которые можно перерабатывать по методу термопластов. Материалы второго типа явились своего рода компромиссом, выражающимся в несколько ухудшенной перерабатываемости и более высоких показателях остаточной деформации. Основной недостаток их заключается в том, что отходы можно повторно гранулировать и перерабатывать не бесконечно, а лишь 4—5 раз. Кроме того, при некоторых неблагоприятных условиях может проявляться тенденция материала к вулканизации в разогретом цилиндре шнековой машины, что, разумеется, следует предотвращать.

Различие между линейными и частично сшитыми материалами проявляется сильнее при использовании более сложных методов переработки, например при каландровании, формовании шприцеванием и экструзией. В этих случаях тенденция к увеличению степени сшивания или разветвленности может значительно повлиять на реологические свойства материала и, следовательно, на его способность перерабатываться. До сих пор указанное обстоятельство ограничивало применение этих материалов, хотя методы шприцевания и экструзии широко используются в настоящее время.

**Литье под давлением.** Большинство термопластичных полиуретанов — как линейных, так и частично сшитых — можно удовлетворительно перерабатывать на плунжерных и шнековых машинах, но предпочтительнее использовать шнековые машины возвратно-поступательного действия, так как они обеспечивают более точный контроль температуры и пластификацию гранул. Эти материалы обычно плохо работают на сдвиг, так как при больших сдвигах возникает большая теплота трения; по этой причине рекомендуется использовать умеренную скорость впрыска и относительно широкие литники.

Совершенно не следует использовать точечные литники. Оптимальные температуры переработки лежат в диапазоне от 20 до 50 °С, хотя они, конечно, зависят от рода изделия и самого перерабатываемого материала. Полиуретаны плохо проводят тепло, и иногда придется увеличить срок охлаждения в форме, чтобы потом при извлечении изделия из формы не повредить его. Это особенно касается материалов с пониженной твердостью. Типичные условия переработки литьем под давлением [13] для материала с твердостью по Шору А 90 приведены ниже\*:

Температура формы, °С	40
Продолжительность максимального давления впрыска, сек.	5
Выдержка давления, сек.	9
Длительность охлаждения, сек.	8
Время охлаждения, сек.	10
Длительность цикла, сек.	39
Скорость вращения шнека, об/мин	46
Обратное давление, ат	14
Температура в отдельных зонах цилиндра (начиная от бункерного конца), °С	
I	120
II	190
III	195
IV	195

В табл. 8.3 суммированы данные [14—19] о температурах переработки ряда термопластичных полиуретанов.

Отходы можно подвергнуть повторному гранулированию и переработке, однако обычно это не рекомендуется делать больше четырех раз; при переработке этот материал смешивается с первичным, при этом количество вторичного материала не должно превышать 50%. Исключением является эстан, поскольку он полностью термопластичен.

Большая часть термопластичных полиуретанов поставляется уже в высушенном виде; если во время хранения гранулы абсорбировали влагу, то перед переработкой их необходимо высушить в обычной печи с циркуляцией горячего воздуха. Для удовлетворительного хода процесса содержание влаги в гранулах не должно превышать 0,07%, что легко определяется с помощью прибора фирмы «Консолидейтед Электродинамикс Корпорейшн». Метод основан на электронном определении изменения в электролитической кювете из пятихлористого фосфора. При увеличении содержания влаги ухудшаются все свойства изделия, особенно сопротивление разрыву и показатели остаточной деформации. В изделии могут образоваться

\* Джектотан D («Анкор Кемикл Ко. Лтд.») предварительно 2 ч высушивали в горячей (80 °С) сушилке с циркуляцией воздуха (тип машины — Анкерверк V 15-75 с предпластификатором шнекового типа, расположение последовательное).

Таблица 8.3  
Температура переработки и свойства термопластичных полиуретанов

Материал	Температура *, °С		Плотность г/см <sup>3</sup>	Твердость по Шору		Сопротивление разрыву кгс/см <sup>2</sup>	Относительное удлинение, %	Сопротивление раздиру (Die C) кгс/см	Остаточная деформация при сжатии %	
	в цилиндре	формы (максимальная)		A	D				22 ч при комнатной тем- пературе	22 ч при 70° С
Десмонан **	190—210	80—100	1,25	—	60	400	450	135	10—15	20—30
295	160—180	50—60	1,25	75	—	232	650	—	15—25	35—45
375										
Эластолан 3*	150—220	20—60	1,22	80	—	351	700	39	15	30
TN 61EH			1,23	90	—	457	600	69		
180 AK			1,23	—	50	457	450	89		
190 AK			1,24	84	—	281	600	62	20	30
198 AK	150—200	20—60	1,25	—	55	246	400	116	20	40
Джекотан 4*	150—200		1,25	—	—	351	600	134	27	50
A	188—193	38	—	—	40	386	400	116	20—25	30—40
D	200—204	50	—	—	50	386	350	142		
E	204—212	55	—	—	60	457	225	178		
Ройлар 5*										
S4	150—176	18—45	1,23	80	—	386	450	59	—	40—50
S5	176—204	33—50	1,25	90	—	386	450	80	—	25—35
S6	190—218	40—70	1,25	—	52	316	400	98	—	25—35
Тексин 6*										
480A	116—171	—	1,21	78	—	—	550	60	18	85
192A	121—177	38	1,21	90	—	407	520	74	25	87
365D	132—182	—	1,22	96	—	—	500	125	50	73
Эстан 7*										
5740×100										
5701										
5740×70										

\* Температуры даны для ориентировки. Действительная температура зависит от типа и размера машины.

\*\* «Фарбанфабрикс Байер».

3\* «Эластомер Продактс Лтд».

4\* «Анкор Кемикл Ко Лтд».

5\* «Юнайтед Стейтс Раббер Ко».

6\* «Мобей Кемикл Ко».

7\* «В. Ф. Гудрич Кемикл Ко».



воздушные пузырьки и вздутия («оспины»). Влияние содержания влаги на свойства тексина 192А показаны ниже [19]:

Содержание влаги, вес. %	0,033	0,182
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	400	274
Относительное удлинение, %	640	555
Остаточная деформация при сжатии, %	19	50
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>		
100%	78	73
200%	111	97
300%	158	131
Сопротивление раздиру, кгс/см	105	89

Материалы марки эстан обычно прозрачны, янтарного цвета; изделия тоже сохраняют этот цвет. Естественный цвет других термопластичных полиуретанов меняется от полупрозрачного (бесцветного) до непрозрачного белого в гранулах. Изделия, полученные из полупрозрачных гранул, обычно бывают также полупрозрачными или даже прозрачными.

Непрозрачные гранулы, если их перерабатывать при низких температурах, дают непрозрачные изделия, а при высоких температурах — прозрачные. Получение прозрачного изделия из непрозрачных гранул может служить признаком того, что температура переработки слишком высока и происходит химическая деструкция.

Все описанные термопластичные полиуретаны, полученные на основе МДИ, чувствительны к УФ-лучам и темнеют на солнце. Правда, сейчас уже имеются несколько материалов на основе ТДИ, которые, как сообщается, являются светостойкими. Однако в основном потемнение материала на свету не имеет большого значения.

Окрашенные сорта получают при введении пигментов во время изготовления материала. Можно смешивать готовый материал с пигментами в барабане. Следует помнить, что все добавки являются потенциальными носителями влаги и их нужно хорошо высушить, прежде чем смешивать с полимером.

Термопластичные полиуретаны можно склеивать с металлом с помощью тех же клеев, которые были описаны для вулколлана и адипрена в гл. 6. Однако у термопластичных материалов трудно получить соединение высокой прочности; поэтому рекомендуется по возможности усиливать соединения механическим путем. Поверхность металла до нанесения клея следует обработать пескоструйным методом и обезжирить.

**Экструзия.** Большую часть выпускаемых термопластичных полиуретанов можно перерабатывать экструзией, но существуют и специальные марки для этого вида переработки. Наибольшее применение для переработки экструзией нашли материалы марки эстан, но и разветвленные полиуретаны можно перерабатывать этим методом. Экструдеры с одним цилиндром и степенью сжатия 1,7 : 1 обычно вполне удовлетворительны для переработки этого материала, хотя можно использовать и экструдеры с более высокой степенью

сжатия, однако это может привести к снижению производительности. Предпочтительно использовать экструдеры с большим отношением длины цилиндра к диаметру (например, 24 : 1), хотя можно и с меньшим (до 15 : 1). При этом способе переработки содержание влаги в материале имеет еще большее значение, чем при литье под давлением. Некоторые партии материала можно загружать в литьевую машину без подсушивания, но для переработки экструзией его надо предварительно высушить. Рекомендуется также использовать набор сит.

Подробные сведения о переработке некоторых материалов марки эстан сообщаются в работе [20].

Ниже приведены типичные параметры переработки экструзионных полиуретанов (материал находился в течение 2 ч в сушилке с циркуляцией воздуха при 80° С):

Экструдер	60 мм, Андоуарт (Бертонвуд)
Шнек	Диаметр плавно увеличивается по направлению к дозирующей зоне; без охлаждения; степень сжатия 2,37 : 1; отношение длина : диаметр = 15 : 1
Изделия	Труба, наружный диаметр 7,9 мм, внутренний диаметр 3,1
Набор сита, меш	20/20
Скорость шнека	5 об/мин
Производительность	22,680 кг/ч
Температура в различных зонах цилиндра (начиная от бункера), °С	
I	185
II	175
III	175
Головка	155
Мундштук	160

Иногда бывает трудно обеспечить необходимый температурный режим экструзии. В таких случаях можно специально установить температуру более высокую, чем нужно, особенно в загрузочном конце цилиндра. Как только экструзия достигнет заданной скорости, температуру можно понизить, причем это не оказывает отрицательного действия на скорость экструзии и потребление электроэнергии.

Если выбранные рабочие параметры не соответствуют перерабатываемому материалу, он может вулканизоваться уже внутри цилиндра. В таких случаях рекомендуется прочистить цилиндр полиэтиленом или полипропиленом. Эту же операцию следует проделывать в конце экструзионного цикла, чтобы предотвратить загрязнение его вулканизатом.

Листовой материал делают, используя формующую головку типа «рыбий хвост». Ниже приведены параметры процесса для 88,9-миллиметрового экструдера марки Бридж-НРМ Пейсмейкер с формующей головкой типа «рыбий хвост»; с хромированными, полированными, охлаждающимися тянущими валками с резиновым покрытием (материал — джектотан В, твердость по Шору А—92,

фирмы «Анкор Кемикл Ко. ЛДТ» — находился 2 ч в сушилке при 80 °С с циркулирующей воздухом):

Толщина листа, мм	0,63
Ширина листа, мм	1371
Температура в зонах цилиндра, °С	
I (задняя зона)	180
II	185
III	185
IV	185
V	185
VI	185
Температура головки (все зоны), °С	175
Скорость вращения шнека, об/мин	15
Питание двигателя, а	138
Набор сит, меш	20/40/40

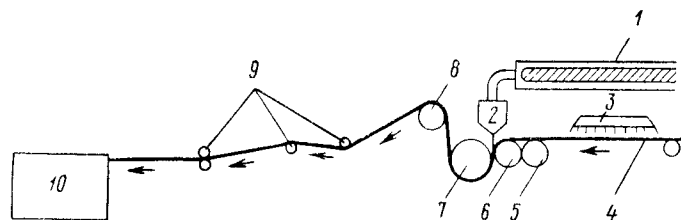


Рисунок  
Схема установки для экструзионных покрытий:

1 — экструдер; 2 — формующая головка; 3 — нагреватель; 4 — подложка; 5 — охлаждающий валик для резинового валика; 6 — валик из силиконовой резины; 7 — хромированный валик диаметром 406,4 мм; 8 — то же диаметром 304,8 мм; 9 — тянущие валики; 10 — приемное устройство.

Для экструзионных покрытий различных материалов лучше использовать термопластичные полиуретаны; Дормон и Лейдлоу [22] описали такой процесс для материалов марки эстан. Использовался 63-миллиметровый экструдер с отношением длина : диаметр = 24 : 1 и шнеком из полиэтилена со степенью сжатия 2,8 : 1. Пленка экструдировалась через головку типа «рыбий хвост» непосредственно на подложку (покрываемый материал) до того, как она поступала на валики для прокатки (см. рисунок). Как и у многих других материалов, поверхность у эстана во время переработки становится липкой и сохраняет это свойство некоторое время после окончания переработки. Именно благодаря этому свойству и способности «смачивать» многие материалы эти полимеры можно настилавать на различные поверхности без предварительной обработки последних. Ниже приведены некоторые сведения о процессе настилавания эстана на бумагу, поливинилхлоридные листы, хлопчатобумажную ткань и ткань из нейлона:

Эстан, смесь	№ 58092	№ 58092	№ 58054	№ 58095
Подложка	Крафт-бумага 18,144 кг	Лист из ПВХ, 0,038 мм толщиной	Хлопчатобумажная ткань	Ткань из нейлона 120×72
Толщина экструдированной пленки, мм	0,025—0,003	0,127	0,304	0,010
Температура в зонах цилиндра, °С				
I (задняя зона)	138	149	121	149
II	149	168	144	170
III	166	184	162	178
IV (передняя)	174	193	172	182
Температура переходной муфты, °С	176	182	172	182
Зазор формующей головки (щель), мм	2,54	2,54	2,54	2,54
Температура в зоне формующей головки, °С				
I	182	176	176	182
II	182	176	176	182
III	182	176	176	182
Скорость вращения шнека, об/мин	21	28	28	28
Охлаждение шнека		Нейтральное		
Давление в головке, кгс/см <sup>2</sup>	246	140	140	295
Набор сит, меш	40/60/80/100	20/120/120/20	20/40/60	40/60/80/100
Температура расплава (материала), °С	182	182	176	182
Потребляемая сила тока, а	14	13	12	15
Предварительное нагревание подложки, °С	Низкое, 71	Среднее, 82	Низкое, 71	Высокое, 93
Температура охлаждающих валков, °С	30	38	38	38
Линейная скорость экструдата, м/мин	39,62	9,14	6,09	41,14

Хотя это относительно новый метод переработки, однако слоистые материалы уже нашли себе применение в различных областях [23], например при изготовлении ткани для плащей с улучшенной износостойкостью, эластичных контейнеров для топлива, покрытий лент конвейера. Предлагается использовать этот метод при покрытии полиуретановых пенопластов, используемых для изготовления мебели; преимуществом в данном случае является то, что это покрытие не влияет значительным образом на деформацию пенопласта под нагрузкой.

**Каландрование.** Каландрование термопластичных полиуретанов — более сложный технологический процесс, чем литье под давлением или экструзия, особенно в случае разветвленных термопластов. Для обеспечения хороших реологических свойств, прочности горячего расплава и предотвращения излишней клейкости материала решающее значение имеет правильный температурный режим. Клейкость материала, о которой уже упоминалось по отношению к маркам эстан, выгодна при экструзионных покрытиях, но является

недостатком при каландровании. Чтобы устранить ее, приходится применять смазки, например стеарат кальция или стеариновую кислоту. Когда расплав поступает из мельницы на каландр, очень важно, чтобы он не остыл. Реальные условия рабочего процесса зависят от типа мельницы и каландра и обычно определяются на практике, однако ниже для примера даны некоторые параметры для четырехвалкового каландра типа L [24] (Джектотан В (твердость по Шору А — 92) + 0,25% стеариновой кислоты):

Температура, °C	
расплава	150
валков каландра	
1	160
2	160
3	165
4	165
Отношение трения	
валик 1 : валик 2 =	1,2 : 1
валик 3 : валик 4 =	1 : 1

**Использование растворов.** Все термопластичные полиуретаны растворяются в определенных растворителях, хотя для большинства требуются такие растворители, как тетрагидрофуран, диметилформамид и диметилсульфоксид.

Однако после некоторой модификации эти материалы могут растворяться и в более слабых растворителях. Один из способов такой модификации заключается в снижении молекулярного веса полиуретана; для этого при получении полиуретана применяется избыток гидроксилсодержащего соединения относительно изоцианата [25]. Так, полиуретановый эластомер, синтезированный при следующем соотношении компонентов: 1 моль полиэтиленадипината, 2,13 моль МДИ и 1,33 моль 1,4-бутандиола, растворяют в метилэтилкетоне.

Выпускаются несколько марок эстана [14], растворимых в смесях метилэтилкетона, ацетона, толуола и этилового спирта; растворы характеризуются различным временем высыхания, чем определяется сфера их применения. Покрытие поверхностей растворами можно производить кистью, напылением, мажанием; растворы соответствующей рецептуры можно использовать и как клеи. Материалы марки эстан представляют собой линейные полиуретаны, не требующие вулканизации. После высыхания пленка из раствора сразу приобретает конечную прочность. Однако для клея лучше вводить вулканизирующие агенты, например полиизоцианаты, перекиси, триэтиламин или эпоксидные смолы, и в таком случае важное значение приобретает выдержка при высокой температуре.

**Прочие методы переработки.** В печати практически нет сведений о переработке термопластичных полиуретанов методом шприцевания, вакуум-формованием и об изготовлении рукавной пленки экструзией, хотя эти методы и используются разными фирмами. Порошкообразные материалы можно применять для покрытия металлических изделий в ваннах.

Из того, что уже было сказано, очевидно, что линейные термопласты (например эстан) перерабатываются легче, чем частично сшитые материалы, например тексин, при переработке которых требуется более высокая квалификация и больше экспериментирования для создания оптимальных условий.

Необходимость тщательного контроля параметров, в том числе содержания влаги и вязкости, имеет огромное значение при переработке термопластов. Одна из трудностей, с которыми сталкивались переработчики раньше, состояла в том, что для получения удовлетворительных материалов требовалось каждый раз подбирать условия синтеза. Эта неустойчивость рабочих параметров ограничивала применение термопластичных полиуретанов.

### 8.3. Свойства

Выше уже приводились свойства ряда термопластов. На основании этих сведений, а также химического состава полимеров ясно, что они по общим характеристикам весьма сходны с литьевыми полиуретанами. Подробно свойства термопластов описаны в гл. 10.

Здесь рассмотрим более подробно свойства деформации при сжатии и растяжении. На различные структуры линейных и разветвленных термопластов уже было указано. Разветвленные термопласты в соответствующих условиях обладают способностью образовывать аллофановые и, возможно, биуретовые связи, хотя механизм их образования пока неизвестен. Такие условия отчасти создаются при температурах переработки, но для обеспечения оптимальных показателей остаточной деформации обычно требуется последующая выдержка при высокой температуре. Выше было показано, как снижается значение остаточной деформации после такой обработки.

Таблица 8.4

Сравнительные свойства некоторых эластомеров и пластмасс

Показатели	Карблекс TR 201	Полиуретан (джектотан А)	Натуральный каучук	Бутадиен-стирольный каучук	Полиэтилен низкой плотности	Сополимер этилена с винил-ацетатом	Пластифицированный ПВХ	
Твердость по Шору А	85	87	55	45	94	91	40	67
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	119	337	210	147	77	133	84	210
Напряжение при 300% удлинении, кгс/см <sup>2</sup>	77	130	35	21	—	66	66	—
Остаточное удлинение, %	600	600	600	900	120	660	360	250
Сопротивление раздиру (Die C), кгс/см	71	98	—	—	—	—	—	—
Максимальная температура переработки (приблизительно), °C	65	110	110	110	70	60	60	60

Единственный тип термоэластопластов, который можно перерабатывать теми же методами, что и термопластичные полиуретаны, это бутадиен-стирольные термопластичные каучуки, но они уступают полиуретанам по свойствам и используются лишь в некоторых областях (табл. 8.4) [17, 27].

## Литература

1. O. Bayer, Modern Plastics, 24, 149 (1947).
2. Bayer Pocket Book for the Plastics Industry, 3d Ed., 1963.
3. C. S. Schollenberger, H. Scott, G. R. Moore, Rubber World, 137, № 4, 549 (1958).
4. B. F. Goodrich, англ. пат. 849136.
5. B. F. Goodrich, англ. пат. 1025970.
6. K. A. Pigott et al., J. Eng. Chem. Data, 5, № 3, 391 (1960).
7. Частное сообщение.
8. Частное сообщение.
9. Mobay Chemical Co., англ. пат. 1024381.
10. Mobay Chemical Co., англ. пат. 1029086.
11. Bayer, англ. пат. 1037393.
12. Mobay Chemical Co., пат. США 3214411.
13. P. Wright, Rubber Plast. Age, 47, № 10, 1077 (1966).
14. British Geon Ltd, Technical Bulletin № LI, Estane Polyurethane Materials, 1963.
15. Bayer Pamphlet DD 5867e, Desmopan Technical Information, 1967.
16. Elastomer Products Ltd pamphlet Elastollan.
17. Anchor Chemical Co. Ltd, Bulletin Ref. 173/R/65, Jectothane Thermoplastic Polyurethanes.
18. United States Rubber Co. Pamphlet № 740-B9, Roylar Elastoplastic.
19. Mobay Chemical Co. pamphlet Texin, 1964.
20. F. L. Pittenger, Extrusion of Thermoplastic Polyurethanes. Paper Presented at the SPE Technical Conference, Detroit, 1967.
21. Частное сообщение.
22. W. Dormon, A. Laidlaw, Modern Plastics, 43, № 4, 132 (1965).
23. D. Esarove, SPE J., 21, № 10, 1184 (1965).
24. Частное сообщение.
25. Частное сообщение.
26. Shell Technical Bulletin RBR 66 PII.
27. R. D. Deakin, SPE J., 23, № 1, 45 (1967).

## 9

## Дополнительные данные о переработке полиуретанов

При описании различных методов переработки полиуретанов в гл. 6—8 были намеренно опущены некоторые аспекты изготовления изделий. Дело в том, что материал этих глав связан с переработкой полиуретанов, в то время как изготовление изделий из них включает операции, хотя непосредственно и не связанные с переработкой, но влияющие на качество конечного продукта. Сюда относятся конструкция инструментов для механической обработки, механическая обработка и отделка формованных изделий, виды брака, повторное использование отходов и контроль качества в ходе технологического процесса.

### 9.1. Конструкция инструментов для механической обработки

**Литьевые полиуретаны.** Одно из преимуществ литьевых полиуретанов состоит в том, что оборудование для их производства гораздо дешевле, чем оборудование, используемое в производстве обычных резин. В связи с тем, что в процессе формования формы не подвергаются давлению, они могут иметь более легкую конструкцию, чем формы для прессования или литья под давлением. Однако соответствие заданным размерам и качество поверхности изделия, как и при других способах переработки, зависит от качества поверхности формы и точности ее размеров, а стоимость изготовления форм, соответствующих таким стандартам, в общем, одинакова, независимо от их назначения. Как уже отмечалось, одно из преимуществ полиуретанов состоит в более широком диапазоне методов переработки, которые к ним можно применять, по сравнению с другими эластомерными материалами. Это позволяет выбрать способ переработки наиболее рациональный для получения изделий данного вида. Так, из литьевых полиуретанов обычно делают крупногабаритные изделия довольно простой конфигурации, и именно в этих случаях формы для отливок обходятся дешевле, чем формы для обычных эластомеров.

В качестве примера можно привести изготовление шин (рис. 9.1). Вполне очевидно, что открытая форма для отливки стоит значительно дешевле, чем более массивная пресс-форма; выигрыш в стоимости возрастает с увеличением размеров изделия в тех случаях, когда форма

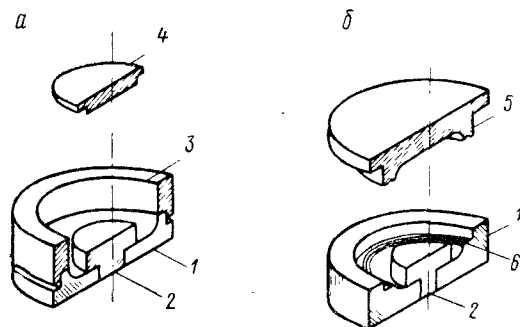


Рис. 9.1. Стандартные формы для массивных шин:

а — для литвеного полиуретана; б — для прессования обычной резины; 1 — основание; 2 — сердечник; 3 — наружное кольцо; 4 — крышка; 5 — верхняя плита; 6 — канавка.

если нужны долговечные формы, рекомендуется использовать обычную мягкую сталь с химико-термическим упрочнением поверхности (цементированной поверхностью), выполненным до введения формы в эксплуатацию. При необходимости в форме могут быть предусмотрены отверстия для выхода воздуха, и если их размер (в разрезе) не превышает 0,10 мм, воздух будет выходить без заметной утечки полиуретана (рис. 9.2). В некоторых случаях необходим также и вертикальный воздухоотвод (см. рис. 9.2, б).

При разработке конструкции формы необходимо иметь в виду, что изделие обычно вынимается из формы недоотвержденным и, следовательно, подвержено механическим повреждениям. Поэтому форма должна быть сконструирована таким образом, чтобы при выемке изделие не подвергалось излишней деформации, вплоть до того что форма может быть разъемной и состоять из нескольких частей (рис. 9.3).

Иногда конструкция формы такова, что неизбежно образование воздушных раковин при заливке жидкого полиуретана в верхнюю

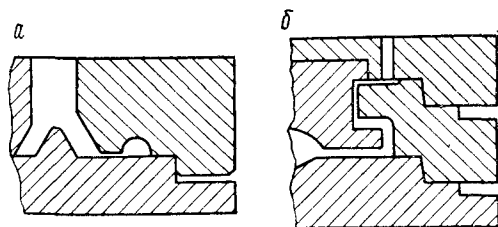


Рис. 9.2. Отвод воздуха в формах для полиуретана:

а — стандартный горизонтальный воздухоотвод; б — вертикальный воздухоотвод.

не слишком высока и может обогреваться горячими пластинами. В случае больших высоких форм температурный градиент при нагревании только на плоских горячих пластинах (столах) может оказаться слишком большим, и тогда в самой форме должно быть предусмотрено устройство для обогрева, а это, увеличит стоимость формы.

Формы для отливки полиуретановых изделий можно изготавливать из разных металлов, однако,

часть формы. Это можно предотвратить, если жидкий полиуретан подавать насосом в нижнюю часть формы так, чтобы он постепенно вытеснял воздух из формы. Другой способ заключается в том, что

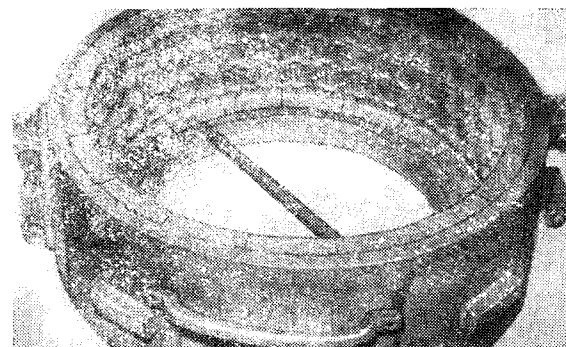


Рис. 9.3. Большая форма для массивных шин со съемными вставками для профилирования протектора.

в форме предусматривается отдельная полость, в которую заливают жидкий полиуретан, после чего он поступает в нижнюю часть самотеком (рис. 9.4).

Значительная экономия достигается при изготовлении форм из полиуретана, силиконового каучука или пластмасс по профилю изделия (рис. 9.5). Такие формы обладают значительной прочностью и выдерживают несколько десятков циклов. При изготовлении шестерен иногда даже рекомендуется делать не стальные формы, а полиуретановые, заливая жидким полиуретаном прототип изделия (шестерни). Это определяется в некоторой мере профилем шестерни а также высокой стоимостью изготовления металлической формы такого профиля и нестандартных размеров из-за усадки. При изготовлении форм для таких изделий иногда желательно готовить наружную оболочку из металла, к которой полиуретан приклеивается во время заливки. Благодаря этому усадка впоследствии происходит только в направлении от центра к наружной поверхности и полость формы будет больше, чем прототип шестерни

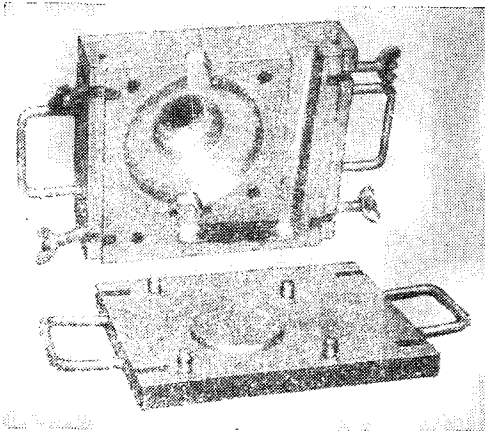


Рис. 9.4. Форма для детали из полиуретана.

из металла. После заливки полиуретана в эту форму усадка детали будет происходить в направлении от стенок к центру, и окончательные размеры готового изделия будут очень близки к размерам шестерни из металла.

Для производства небольшого числа крупногабаритных изделий иногда можно использовать стекловолокно или стальные полоски, свернутые трубкой, что обходится гораздо дешевле, чем литой алюминий. Однако трудность состоит в нагревании больших форм, так

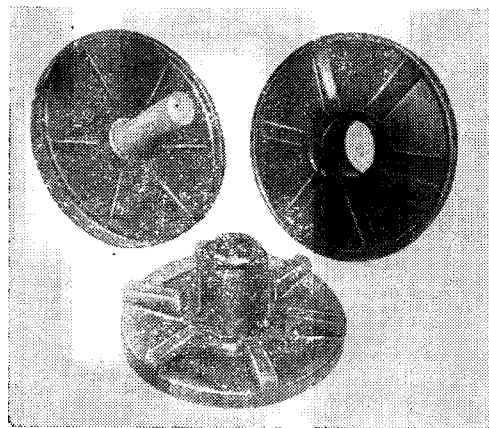


Рис. 9.5. Образец формы, изготовленной из полиуретанового эластомера.

Так, если нужно сделать форму для изготовления большого валика, можно взять два цилиндра разного диаметра из свернутой в трубку листовой стали и заполнить кольцевой зазор между ними жестким пенопластом (методом, описанным выше). Перед тем как использовать эту форму, ее нужно нагреть, и она сохранит достаточно высокую температуру без дополнительного обогрева на время заливки и отверждения валика.

Иногда даже оказывается возможным удалить внутренний стальной цилиндр и использовать самый пенопласт как полость формы. Однако в этом случае полиуретан прилипнет к пенопласту и нужно будет очищать его механическим путем. Вместо стального цилиндра иногда можно использовать картонный.

**Вальцуемые и термопластичные полиуретаны.** Формы для вальцуемых и термопластичных полиуретанов изготавливаются так же, как для обычных эластомеров и термопластов. В связи с жесткостью полиуретанов рекомендуется использовать такие формы, в которых не образуются заусенцы (облой) или, если образуются, то чтобы их можно было снимать не полировкой, а механической обработкой.

Основное отличие форм для полиуретанов состоит в том, что литник у них обычно должен быть значительно шире, чем это тре-

буется для других материалов. В результате след от литника гораздо больше, чем обычно на изделиях, изготовленных литьем под давлением. Должно быть предусмотрено устройство для нагревания формы и изоляции ее от задней пластины.

Для освобождения отливки от литников более эффективной оказывается конструкция с поднутрением или с обратной конусностью (по сравнению с типом Z).

**Усадка.** Усадка имеет место при формовании самых различных полиуретанов и зависит от типа материала и конфигурации изделия. В общем, все типы материалов — для свободного литья, прессования и литья под давлением — испытывают усадку от 0,45—0,55 мм на 25,4 мм.

В случае отливок усадка больше зависит от размера изделия, и при толстых стенках большого диаметра усадка по наружному диаметру может достигать до 0,88 мм на 25,4 мм. В высоких формах от 60—90 см, усадка по высоте неравномерна, что зависит от неравномерности температуры в форме. Различные полиуретаны имеют свои особенности, и единственно правильная информация в этом отношении может быть получена только на основании собственной практики. В случае отливок, где размеры должны быть соблюдены очень точно, необходимо строго выдерживать температурный режим в форме. Температура жидкого полиуретана и те температуры, которым он подвергался в ходе синтеза, сильно влияют на усадку и поэтому должны быть стандартизованы.

## 9.2. Смазывание и чистка форм

При формовании литевых и вальцуемых полиуретанов для облегчения выемки изделий из формы используются смазки. При формовании термопластичных полиуретанов смазки обычно не применяют, но рекомендуется время от времени смазывать форму силиконовым составом для предотвращения прилипания литника.

Для смазки пресс-форм обычно используется эмульсия соли жирной сульфокислоты в воде, хотя она и имеет тенденцию накапливаться на стенках. Применяются и дисперсии на основе силикона и политетрафторэтилена, но первую из них нужно применять осторожно, если в дальнейшем предполагается склеивать изделия.

Для литевых полиуретанов годятся многие смазки, в том числе и уже упомянутые дисперсии политетрафторэтилена и силикона. Для полиуретанов на основе сложных полиэфиров вполне эффективной смазкой оказался очищенный воск карнауба и некоторые другие аналогичные синтетические воски. Хотя полиуретаны обычно не прилипают к твердому политетрафторэтилену, все-таки между ними образуется некоторое трение, что затрудняет выемку изделия из формы. По этой причине формы, покрытые изнутри пленкой ПТФЭ, для полиуретанов непригодны.

Для полиуретанов на основе простых полиэфиров синтетические и карнаубский воски не годятся; рекомендуется использовать

силиконовые смазки и дисперсии. При правильном нанесении их склеивание формованных изделий с подготовленными металлическими частями не ухудшается.

Наиболее эффективным методом очистки форм является обдувка струей очень мелких стеклянных шариков («вакью-бласт»). Кроме того, формы можно отмачивать в одном из многих патентованных щелочных средств для чистки форм, после чего проводят продувание абразивным порошком и полирование жидкими абразивами «брассо»).

### 9.3. Механическая обработка

При механической обработке полиуретановых изделий следует соблюдать некоторые определенные условия, однако ввиду разнообразия самих полиуретанов эти рекомендации носят

весьма общий характер. Опыт работы с конкретным материалом является основной предпосылкой достижения высокого качества получаемых из него изделий.

При обработке любого вида полиуретана, каким бы твердым он ни был, следует помнить, что по своей природе это эластичный материал, имеющий тенденцию отклоняться от режущего инструмента. Чтобы противодействовать этому движению, режущие инструменты всегда должны быть очень хорошо заточены. Из-за эластичности полиуретана зажимы, в кото-

рых удерживается деталь при механической обработке, не должны сдавливать ее слишком сильно, иначе она деформируется. Практика показала, что при любых операциях механической обработки целесообразно использовать высокие скорости и медленную подачу обрабатываемой поверхности, чтобы избежать перегрева.

Применение водорастворимых масел для операций резания помогает предотвращать излишний перегрев и обычно рекомендуется для более мягких марок полиуретанов. Удовлетворительными оказались следующие параметры: скорость режущего инструмента — 91—152 м/мин; подача обрабатываемой поверхности — не более 0,20 мм для твердых сортов и 0,12 мм — для мягких на один оборот (рис. 9.6). При фрезеровании рекомендуется, чтобы окружная скорость составляла 182—365 м/мин и сохранялся большой зазор. Скорость подачи обрабатываемой поверхности также важна.

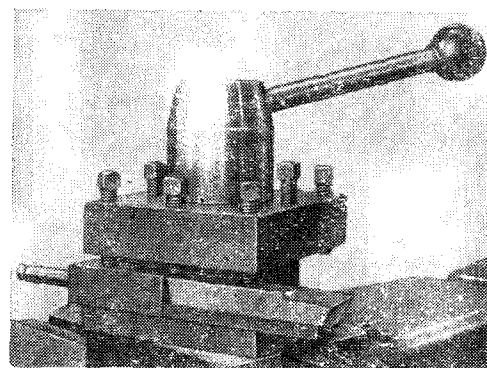


Рис. 9.6. Режущие инструменты для полиуретанов (справа — резец общего назначения, слева — специальный резец для нешлифованных диаметров).

Наилучшая отделка поверхности у мягких полиуретанов достигается шлифованием. Рекомендуется применять тонкий шлифовальный порошок и шлифовальный круг с грубой поверхностью; скорость круга 30—60 м/мин. Обрабатываемая поверхность подается медленно — 0,02 мм на один оборот круга. При более высоких скоростях подача поверхности полиуретана может оплавиться и круг загрязниться.

Поскольку для полиуретанов характерно высокое сопротивление раздиру, неудивительно, что удаление заусенцев с поверхности изделия представляет известную трудность. Легкого полирования, достаточного для многих других резиновых изделий, здесь недостаточно; для полного удаления заусенцев необходимо шлифование.

Иногда применяется удаление заусенцев с помощью замораживания, но во многих случаях трудно обеспечить нужные условия. Необходимо полностью удалить заусенцы и при этом не повредить изделие. Применение этого метода для полиуретанов требует большей точности, чем для обычных каучуков.

### 9.4. Контроль качества и брак

Количество брака при переработке полиуретанов во многом зависит от вида изделия, типа используемого полиуретана, контроля качества и хода процесса.

Для литьевых полиуретанов при широком ассортименте изделий общий уровень брака не должен превышать 5%. По отдельным группам изделий показатели брака приблизительно следующие: массивные шины — менее 1%, промышленный листовой материал общего назначения — менее 2%, прочие профилированные изделия — 5—15%. Относительно высокий процент брака в последней группе объясняется тем, что к некоторым изделиям этой группы предъявляются очень высокие требования в отношении качества отделки поверхности и точности размеров. К таким изделиям относятся гидравлические затворы, и здесь уровень брака может достигать 25%. Это, кстати, является веским доводом в пользу того, чтобы эти и подобные им изделия высокого качества изготавливали из вальцуемых или термопластичных полиуретанов при условии, что последние обладают необходимыми свойствами. Дефекты, которые приводят к бракованию отливок из полиуретана, обычно вызываются плохим перемешиванием преполимера и удлинителя цепи, образованием пузырьков из-за присутствия влаги или воздуха, захваченного при перемешивании, воздушных раковин, вызванных неправильным способом заливки форм или неправильной конструкцией самой формы и, наконец, излишком смазки в форме.

Максимальный уровень брака для изделий из вальцуемого полиуретана — также 5%, но причины брака, как и следует ожидать, здесь иные. Основная причина — плохие реологические свойства некоторых материалов, которые вследствие этого плохо отверждаются и дают некачественные детали. Материалы, вулканизуемые с помощью



изоцианата, имеют ограниченный срок годности для сырых смесей; при формовании материалов, срок годности которых истек, можно ожидать таких же видов брака.

Как показала практика, термопластичные полиуретаны дают более низкий уровень брака, чем литьевые и вальцуемые (максимальный уровень — 1%). Этот показатель в значительной степени зависит от надежности оборудования для литья под давлением, а также от конструкции форм. Брак может быть вызван перегревом материала в цилиндре или подачей материала в форму через очень узкий литник. Из-за присутствия влаги в грануляте в формованном изделии могут образоваться пузырьки газа. Неправильная длительность циклов при формовании может привести к деформации изделия при выемке из формы.

Бракованные изделия — лишь одна форма отходов. К ним добавляются отходы при переработке и механической обработке изделий. В общем, приемлемым считается использование материала на 70%, особенно если основная доля приходится на литьевые марки. Из отходов по 10—15% приходится на отходы при переработке и механической обработке изделий, а остальное на брак. Отходы при механической обработке можно уменьшить, улучшив конструкцию форм, хотя тщательное изучение проблемы иногда показывает, что экономически более выгодны потери при механической обработке, чем дополнительные расходы на усовершенствование форм.

Другой путь к снижению отходов — повышение требований к контролю за ходом процесса и качеством сырья. Регулярный анализ сырья на содержание примесей, реакционную способность, содержание влаги помогает преодолеть некоторые трудности, возникающие в процессе синтеза (см. гл. 5). Периодический контроль свойств формованных изделий может обеспечить получение устойчивых результатов и накопить полезную информацию о качестве продукта. Если производство литьевых полиуретанов ведется периодическим или полупериодическим способом, контроль в ходе процесса может выявить непредвиденные изменения, которые всегда можно ожидать в любом процессе, ход которого зависит от квалификации исполнителя. На более крупных предприятиях для устранения подобных отклонений можно рекомендовать автоматизацию наиболее трудоемких стадий процесса. Вполне удовлетворительным методом контроля является регулярный статистический анализ готового продукта.

### 9.5. Повторное использование отходов

Возможность повторного использования отходов всегда выгодна. При формовании большинства термопластичных материалов все отходы — литники, разводящие каналы и бракованные изделия — можно подвергнуть вторичному гранулированию и использовать для формования, смешав с первичным материалом. То же относится и к термопластичным полиуретанам. Это — важный фактор в снижении стоимости переработки этих материалов.

Такой способ использования отходов неприменим для литьевых и вальцуемых полиуретанов. Отходы при переработке этих видов полиуретанов обрабатываются паром под высоким давлением или даже горячим воздухом, в результате чего материал разрушается до такой степени, что может быть раздроблен на мельнице, смешан со свежим материалом и переработан в изделие. Процесс разрушения, однако, должен находиться под точным контролем и должен быть остановлен на определенной стадии. По этой причине желательно, чтобы отходы имели какую-то определенную форму — гранул или тонкой ленты. Это предполагает дополнительные расходы, так что не все формованные изделия можно использовать повторно. Тем не менее эта практика, в общем, оправдывает себя, и полученный материал имеет свойства, сравнимые со свойствами вальцуемых полиуретанов.



Эластомер — материал, для которого характерна высокая эластичность. Это значит, что он может сильно растягиваться под нагрузкой и полностью или почти полностью восстанавливаться после удаления нагрузки. Полиуретаны, описываемые в этой книге, обладают эластичностью и могут быть отнесены к классу эластомеров.

Эластичность полимеров обусловлена их особой молекулярной структурой. Схематично эта структура представляет собою длинные гибкие молекулярные цепи, соединенные через некоторые промежуточные боковыми цепями. Эти связи называются поперечными и могут быть либо первичными химическими связями, либо просто механическими переплетениями цепей. Например, в натуральном сыром каучуке почти нет или очень мало химических поперечных связей, но достаточно переплетений цепей, чтобы обеспечить некоторую эластичность. Натуральный каучук может применяться только после вулканизации с помощью серы, перекиси и т. д., в результате которой образуются химические связи. Это значительно улучшает его эластичность.

В гл. 7 было описано применение серы и перекиси для сшивания полиуретановых эластомеров; полученная сетчатая структура в основном аналогична структуре других эластомеров; основные различия в свойствах обусловлены строением полимерных цепей внутри сетки.

В полиуретанах, сшитых с помощью диизоцианата, сетчатая структура представлена в сильно модифицированном виде. Диизоцианатные поперечные связи между цепями в некоторых случаях бывают гораздо длиннее, чем в материалах, вулканизованных серой или перекисью, поэтому сетка имеет менее жесткую структуру.

## 10.2. Напряжение — деформация

Полиуретановые цепи в отличие от большинства молекулярных цепей других каучуков содержат большое количество высокополярных групп, и поскольку они не так жестко соединены первичными химическими связями, эти полярные группы могут

свободно располагаться относительно друг друга, образуя очень прочные вторичные химические связи. Большое количество полярных групп не позволяет цепям скользить относительно друг друга под напряжением, что обуславливает очень высокий модуль, присущий эластомерам. Цепи обычных каучуков не содержат полярных групп и могут сравнительно легко передвигаться относительно друг друга. Для обеспечения более высокого модуля в таких случаях требуется вводить усиливающие агенты, например сажу. Полиуретаны, сшитые серой или перекисью, находятся где-то между этими материалами, поскольку присутствующие в них короткие поперечные связи между цепями не позволяют полярным группам в полной мере занять соответствующее положение. В этих случаях для увеличения модуля можно ввести сажу.

Присутствие сильных вторичных химических связей помогает объяснить некоторые свойства полиуретановых эластомеров. Высокий показатель напряжения при удлинении и сжатии можно получить не меняя макромолекулярную структуру эластомера, введением армирующего наполнителя. Это значит, что эластомеры по природе своей обладают некоторой твердостью, не свойственной обычным резинам. Подобным же образом можно объяснить и высокое сопротивление раздиру.

Свойства при повышенных температурах зависят от стойкости поперечных связей, и поскольку вторичные химические связи легче распадаются при высоких температурах, можно ожидать, что показатели свойств полиуретанов ухудшаются с повышением температуры. И, наконец, при достаточно высокой нагрузке, направленной на преодоление полярного взаимодействия между цепями, материалы с относительно длинными изоцианатными поперечными связями дают более высокую остаточную деформацию, чем материалы с менее длинными серными или перекисными связями. Этот вывод подтверждается и экспериментальным исследованием остаточной деформации материалов, сшитых диизоцианатом и модифицированных дополнительной вулканизацией с помощью перекиси.

**Модуль эластичности полиуретанов.** Кривые напряжение — удлинение для полиуретановых эластомеров аналогичны подобным кривым других эластомерных материалов (рис. 10.1). Как и у других эластомеров, вид кривой меняется при увеличении деформации, так что эластичность не может быть оценена в полной мере с помощью модуля Юнга. На рис. 10.2 приведена кривая напряжение — деформация для вулканизата 30 при небольших удлинениях [1]. В этих условиях кривая может быть описана общим уравнением [3]:

$$f = G(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (10.1)$$

где  $f$  — напряжение, приложенное к недеформированному образцу (расчет на поперечное сечение);  $G$  — модуль сдвига (или модуль жесткости);  $\lambda$  — отношение длины деформированного образца к исходной длине (длина измеряется в направлении деформации).

Дифференцируя уравнение (10.1), получаем уравнение (10.2), в соответствии с которым находим, что исходный наклон кривой (т. е., когда  $\lambda$  приближается к 1) дает модуль Юнга, равный  $3G$ :

$$df/d\lambda = G(1 + 2\lambda^{-3}), \text{ т. е. } 3G \text{ при } \lambda = 1 \quad (10.2)$$

Даже при относительно небольшом удлинении (см. рис. 10.2) 5% закон Гука не соблюдается и предел эластичности, следова-

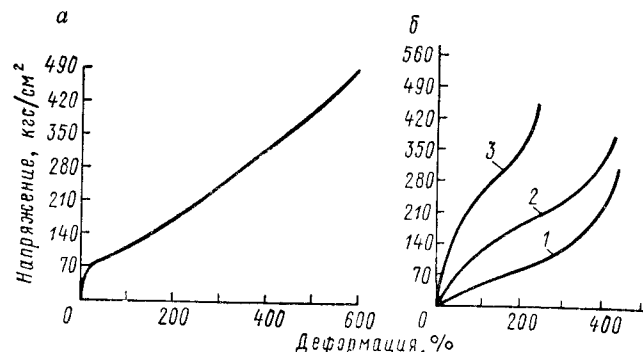


Рис. 10.1. Кривые напряжение — деформация при разрыве для вулкколлана 30 (а) и адипрена (б) (ASTM Д412—61Т).

Твердость по Шору А: 1 — 80; 2 — 95; по Шору Д: 3 — 75.

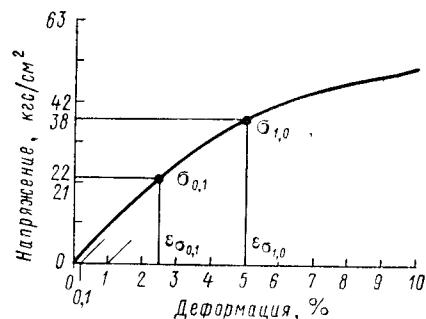


Рис. 10.2. Кривые напряжение — деформация при низких значениях деформации для вулкколлана 30.

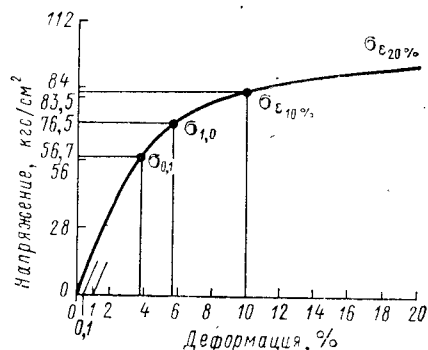


Рис. 10.3. Кривые напряжение — деформация при сжатии для вулкколлана 40.

тельно, равен  $\sim 2,5\%$  удлинения. Постоянное действие нагрузок, особенно динамических, вызывающих удлинение выше этого предела, приводит к постоянной деформации. В табл. 10.1 приведены значения модуля Юнга для других марок вулкколлана, рассчитанные этим методом.

Уравнение (10.2) представляет собой общую зависимость для предсказания поведения эластомеров под напряжением и может быть использовано и для расчета напряжения сжатия. Правда,

Таблица 10.1

Константа напряжение — деформация для материалов вулкколлан

Вулколлан	Твердость		Модуль Юнга, кгс/см²	$\sigma_{0,1}$ , кгс/см²	$\varepsilon\sigma_{0,1}$ , %	$\sigma_{1,0}$ , кгс/см²	$\varepsilon\sigma_{1,0}$ , %	Относительное удлинение, %
	по Шору А	по Шору Д						
18/40 *	65	17	50	2	4,7	5	11	600
18	80	27	200	6	3,5	14	8	650
25	90	37	600	17	2,7	30	6	600
30	93	42	900	22	2,5	37	5	450
40	95	52	2000	44	2,3	70	4,5	400
50	95	57	3000	60	2,1	92	4,2	400
60	—	64	4100	80	2,0	125	4	350
70	—	68	5300	98	1,9	150	3,8	250
80	—	70	6000	110	1,9	165	3,7	150

\* В качестве удлинитель цепи была использована смесь 1,4-бутадиола и триметилпропана.

в этом случае есть небольшое осложнение, состоящее в том, что поверхности под напряжением не перемещаются, и уравнение будет иметь вид:

$$f = -G(\lambda - \lambda^{-2})S \quad (10.3)$$

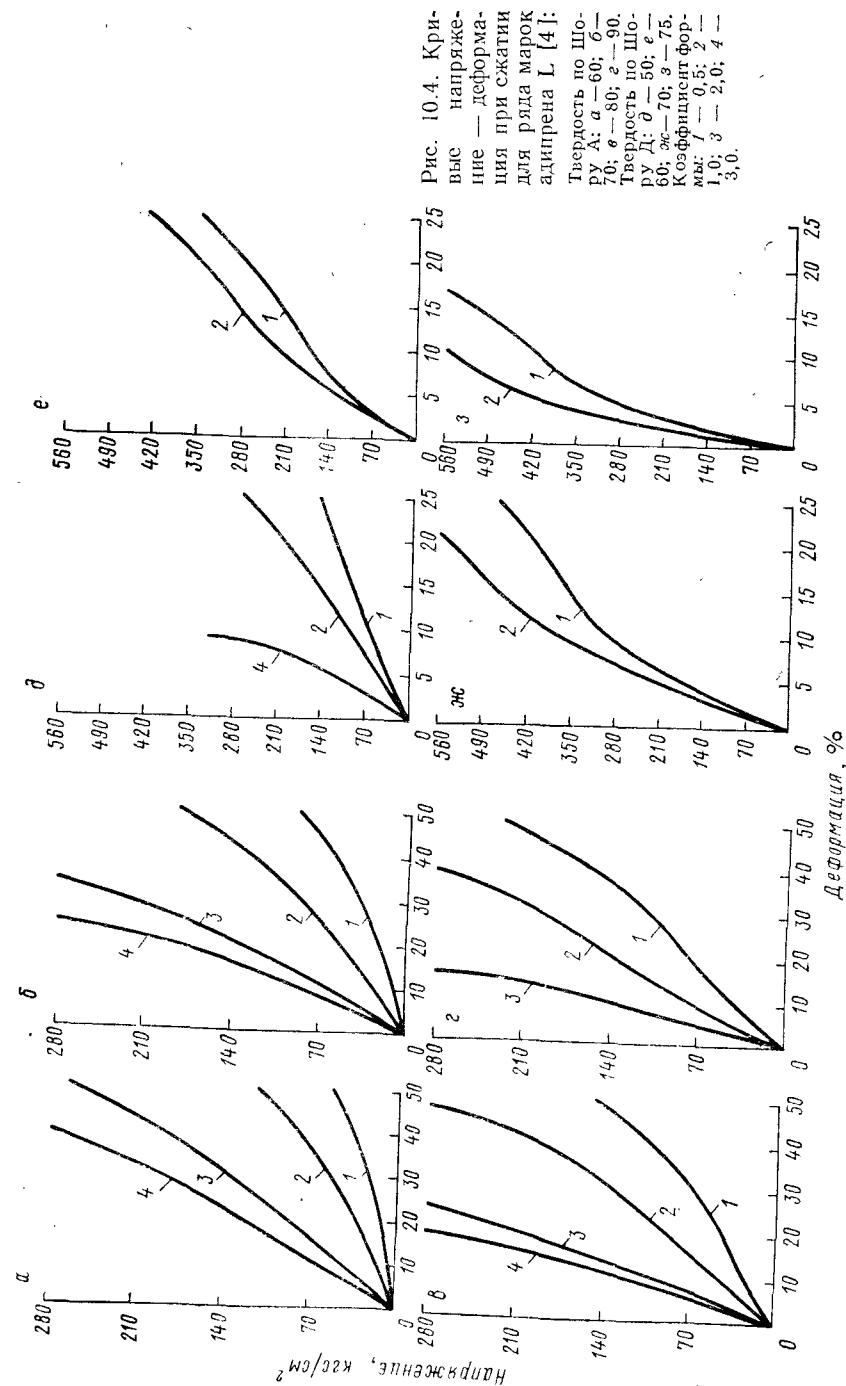
Дополнительно введенный коэффициент  $S$  называется коэффициентом формы и представляет собой отношение площади под нагрузкой к площади без нагрузки. Минус в уравнении обозначает напряжение сжатия, поскольку  $\lambda$  меньше 1 и выражение в скобках имеет отрицательный знак.

Значения, полученные на основании рис. 10.3, верны только для образцов той же формы, испытываемых в тех же условиях, которые отражены на графике. Эти значения могут быть использованы только для приблизительного расчета поведения материала в условиях эксплуатации; более точные сведения можно получить, испытывая не образец, а настоящую деталь. Это относится, разумеется, не только к полиуретанам, но и ко всем эластомерам.

Как и можно было ожидать, полиуретановые эластомеры превосходят другие эластомеры по свойствам в условиях нагружения. Все эластомеры с твердостью по Шору А ниже 75 имеют одинаковые показатели сжатия — деформации, и только полиуретаны с твердостью по Шору А 85 и выше сохраняют эластические свойства. Большинство жестких полиуретановых эластомеров одинаковой твердости имеют аналогичные свойства в условиях нагружения (рис. 10.4).

Высокие показатели при сжатии проявляются и при сдвиге (рис. 10.5).

В предыдущих разделах указывалось, что законы поведения эластомеров в общем верны и для обычных полиуретанов. Мы не будем рассматривать их подробно, так как о них достаточно сказано



в других публикациях; подчеркнем только, что полиуретаны остаются эластомерами даже при высоких значениях твердости, например 50 по Шору Д, в то время как обычные эластомеры теряют в значительной мере эластичность гораздо ниже этого показателя твердости.

При рассмотрении (рис. 10.6) можно сделать два вывода. Во-первых, основной диапазон значений модуля Юнга для полиуретанов занимает промежуточное положение между значениями для каучуков и пластмасс. Поэтому неудивительно, что большая часть полиуретанов изготавливается как раз в этом диапазоне модулей. Вторым выводом заключается в том, что, с одной стороны, есть общие

Рис. 10.5. Кривые напряжение — деформация при сдвиге для полимеров адипрен L [4] (испытание закончилось разрывом клеевого соединения полимера с металлом, а сам полиуретан остался неповрежденным).

Твердость по Шору А: 1 — 40; 2 — 55; 3 — 65; 4 — 75; 5 — 85; 6 — 95; 7 — 97.

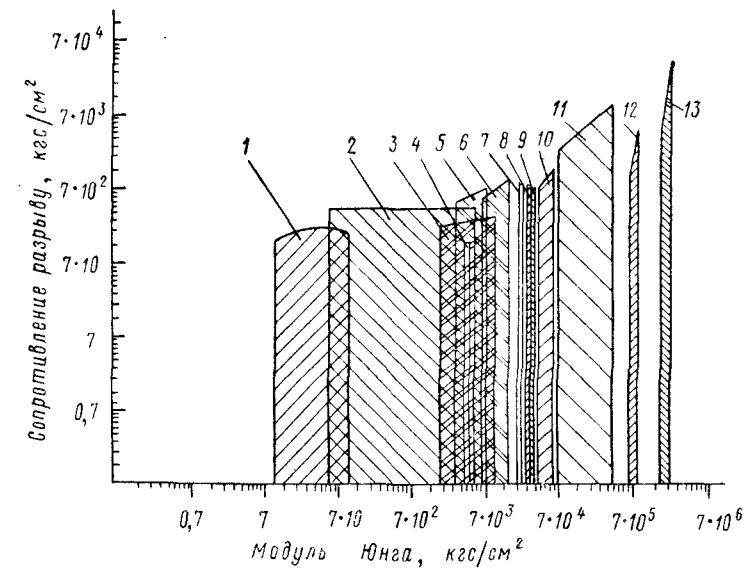
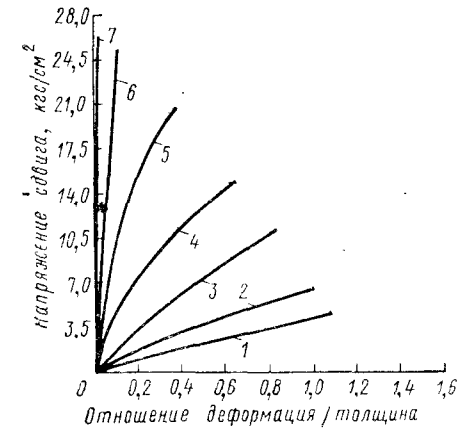


Рис. 10.6. Зависимость модуля Юнга от сопротивления разрыву для ряда материалов:

1 — резина; 2 — сшитые полиуретаны; 3 — полиэтилен; 4 — тефлон (ПТФЭ); 5 — линейные полиуретаны; 6 — полиамид; 7 — поликарбонат; 8 — акриловая смола; 9 — жесткий поливинилхлорид; 10 — вулканизированные волокна; 11 — эпоксидные смолы и полиэфир, наполненные стекловолокном; 12 — алюминиевые сплавы; 13 — сталь.

области, где полиуретаны имеют низкий модуль, а обычные эластомеры — высокий модуль, и с другой стороны, области, где полиуретаны имеют высокий модуль, а пластмассы — низкий. В этих общих областях значений модуля обычно предпочтение отдают полиуретанам вследствие их специфических свойств. Так, полиуретановые эластомеры выгодно отличаются от других эластомеров необычным сочетанием — износостойкостью, высоким сопротивлением раздиру и хорошей стойкостью к действию масел, а от более мягких пластмасс — большей стойкостью к износу и эластичностью. Интересно также, что определенные свойства сшитых полиуретанов (вулколлан), типичны для большинства полиуретанов, сшитых динизоцианатом, в то время как линейные полиуретаны (в основном, дуретан U) более близки к полиаидам.

Диапазон твердости сшитых полиуретанов составляет приблизительно от 60 по Шору А до 80 по Шору Д (верхний предел). Этот диапазон не укладывается в одну шкалу твердостей, поэтому приходится пользоваться двумя шкалами.

И в этом, и в последующих разделах главы предполагается, что данные о том или ином свойстве полиуретанов верны для всех разновидностей — литевых, вальцуемых и термопластичных. В общем это верно; очень трудно провести точное сравнение этих трех типов полиуретанов, особенно в тех случаях, когда исследуемое свойство не имеет непосредственного влияния на применение продукта.

Однако опыт эксплуатации полиуретановых эластомеров позволяет сделать несколько выводов. В случаях, когда особенно важны физико-механические свойства эластомеров, следует отдать предпочтение литевым полиуретанам, так как они превосходят в этом отношении и вальцуемые, и термопластичные полиуретаны; правда, последние достижения в области термопластичных полиуретанов сглаживают эту разницу. И все же литевые марки остаются непревзойденными в отношении остаточной деформации при сжатии и сохранения свойств при низких и высоких температурах. Термопласты, в свою очередь, превосходят вальцуемые материалы, особенно по сопротивлению раздиру и истиранию. По химической стойкости литевые и термопластичные полиуретаны несколько выше вальцуемых, но разница эта часто очень невелика. Для всех полиуретанов характерен высокий уровень свойств, и упомянутыми различиями между отдельными марками можно пренебречь, когда речь идет о сравнении полиуретанов как класса с другими эластомерами.

### 10.3. Механические свойства

В этом разделе рассматриваются наиболее важные механические свойства полиуретановых эластомеров и делается попытка сравнивать их, где это возможно, с другими видами каучуков. Это сравнение представляет некоторую трудность, поскольку многие каучуки можно модифицировать, усилив какое-то свойство за счет менее важных свойств, так что с помощью этого сравнения можно

Таблица 10.2

Основные свойства некоторых типичных каучуков [5]

Показатели	Натуральный каучук			Хлоропреновый каучук			Акрилонитрил-бутадиеновый каучук			Бутадиен-стирольный каучук		
Твердость, град BS . . .	62—70	72—80	82—89	61—70	71—80	81—88	61—70	71—80	81—88	61—70	71—80	81—88
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> , не более . . .	140	105	87	140	168	154	84	126	126	154	175	140
Относительное удлинение, % не более . . .	350	250	150	300	200	100	400	250	150	400	300	200
Остаточная деформация при сжатии (24 ч при 70 °С), % не более . . .	30	35	45	25	25	25	30	20	20	25	25	30
Набухание *, % не более . . . . .	—	—	—	70	70	60	25	25	25	—	—	—
Изменение сопротивления разрыву после старения при 70 °С в течение 7 дней, % . . .	± 10	± 10	± 10	—12	—12	—12	—	—	—	± 15	± 10	± 10

\* Жидкость для испытания: 30 объемов чистого толуола в смеси со 100 объемами чистого изоктана.

скорее указать некоторые тенденции, нежели действительные значения.

Приведенные данные можно сравнивать со стандартными свойствами некоторых типичных каучуков (табл. 10.2) и некоторых пластмасс (табл. 10.3).

Таблица 10.3

Свойства термопластичных материалов [6]

Показатели	Пластифицированный ПВХ *	Сополимер этилена с этилакрилатом **	Сополимер этилена с винил-ацетатом **	Термопластичный полиуретан **
Индекс расплава . . . . .	0,2	6,0	2,0	1,0
Плотность, г/см <sup>3</sup> . . . . .	1,273	0,931	0,943	1,21
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	225	129	218	296
Относительное удлинение, % . . . . .	260	960	1150	995
Напряжение при 300% удлинении, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	—	55	57	60
Сопротивление раздиру, кгс/см . . . . .	85	49	55	125
Эластичность, % . . . . .	24	38	32	33
Индекс хрупкости (80% перехода), °C . . . . .	—20	—100	—100	—65

\* QYTQ («Юнион Карбайд») + 26% пластификатора + стабилизаторы.

\*\* DPDA 6169 («Юнион Карбайд»).

\*\* DQDE 1868 («Юнион Карбайд»).

\* Эстан 5740×1 (Б. Ф. Гудрич)

На основании данных таблиц можно сделать вывод, что для полиуретанов характерно высокое сопротивление разрыву и удлинению в сочетании с прекрасным сопротивлением раздиру и истиранию. Полиуретаны по этим свойствам превосходят другие эластомеры той же твердости, хотя несколько уступают по показателям остаточной деформации при сжатии и эластичности. Эти свойства меняются под действием некоторых факторов окружающей среды — температуры, присутствия различных жидкостей.

**Упругость, гистерезис и амортизация.** Когда к эластомерному материалу прикладывается какая-то нагрузка, всегда проходит небольшой промежуток времени, прежде чем материал деформируется. Этот временной интервал необходим для того, чтобы колебательная энергия атомов преодолела межмолекулярное притяжение. На практике в динамических условиях этот временной интервал приводит к тому, что кривая напряжение — деформация при восстановлении отклоняется от направления, соответствующего моменту приложения нагрузки, что сопровождается потерей энергии (гистерезисом), которая превращается в тепло. Эта потеря энергии

может быть определена, например, измерением эластичности по отскоку. Так как колебательная энергия атомов увеличивается пропорционально температуре, можно ожидать, что упомянутый временной интервал будет уменьшаться при повышении температуры. Так, эластичность по отскоку полиуретанов и других эластомерных материалов увеличивается с повышением температуры (рис. 10.7). При динамических нагрузках наблюдается выделение тепла, которое, в свою очередь, улучшает эластичность и уменьшает теплообразование.

Потеря энергии и соответствующее выделение тепла наблюдается в той или иной степени у всех эластомеров, а так как они плохо проводят тепло, температура может подниматься очень резко. Это может ограничивать их использование в условиях высоких динамических нагрузок; поэтому при разработке новых областей применения рекомендуется рассчитать теплообразование, наблюдающееся в конкретных условиях. Одно из преимуществ полиуретанов заключается в том, что благодаря их высокому модулю по сравнению с другими эластомерами изделия из них можно делать с более тонкими стенками. Это помогает решить и проблему теплообразования, так как тепло легче рассеивается. В условиях постоянной динамической нагрузки верхним температурным пределом эксплуатации большинства полиуретанов следует считать 80° C.

Таблица 10.4

Динамические свойства полиуретанов, натурального и бутилкаучука

Эластомер	Твердость по Шору А	Статический модуль сдвига, кгс/см <sup>2</sup>	Отношение динамического модуля к статическому модулю сдвига	Критическое затухание (амортизация), %
Натуральный каучук . . . . .	60	10	1,5	4
	70	15	1,6	7
Бутилкаучук . . . . .	60	10	2,2	33
	70	13	2,6	50
Полиуретаны				
тип I . . . . .	73	23	1,5	8
» II . . . . .	75	28	1,3	6
» III . . . . .	94	75	1,4	8

В табл. 10.4 сравниваются динамические свойства некоторых полиуретанов, натурального каучука и бутилкаучука [7]. Значение статического модуля сдвига было рассчитано по графику жесткости при 20% деформации при сдвиге. Динамический модуль и критическая амортизация были определены методом резонанса для деформации при динамическом сдвиге от 5 до 8% в диапазоне

частот 10—30 гц. В этих условиях при равной твердости полиуретаны имеют те же показатели, что натуральный каучук, причем динамические свойства мало меняются при изменении твердости. Для этого испытания использовали три типа сложноэфирных полиуретанов: I — вальцующий материал, сшитый диизоцианатом, II и III — литые материалы.

**Сопротивление раздиру и истиранию.** Наиболее известным свойством полиуретанов является сопротивление износу. Это свойство очень трудно оценить в лабораторных условиях, однако некоторое представление о степени износостойкости можно получить с помощью обычных испытаний на разрыв и стойкость к истиранию. Полиуретаны с твердостью того же порядка, что и у обычных эластомеров обладают высоким сопротивлением раздиру, но у полиуретанов с более высоким модулем этот показатель уве-

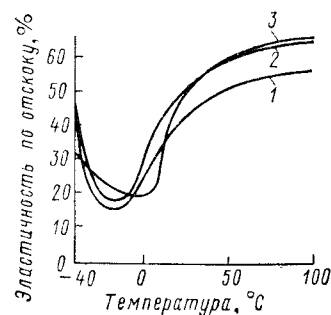


Рис. 10.7. Зависимость эластичности по отскоку от температуры для ряда материалов вулканизата [1].

Твердость по Шору А: 1 — 65; 2 — 94; 3 — 85.

личивается в 2—3 раза. Большая часть полиуретанов, выпускаемых в настоящее время, имеет диапазон твердости от 90 до 95 по Шору А, и эти марки стали известными именно благодаря высокому сопротивлению раздиру. Нет смысла сравнивать эти полиуретаны с другими эластомерами той же твердости из-за высокого содержания в них наполнителей и ухудшения их вязко-эластических свойств, но что касается пластмасс той же твердости, полиуретаны их значительно превосходят.

Для измерения сопротивления раздиру необходима методика, которая не зависела бы от величины модуля. Эйтин и Тодд [8] сопоставляли твердость и вязко-упругие свойства нескольких систем

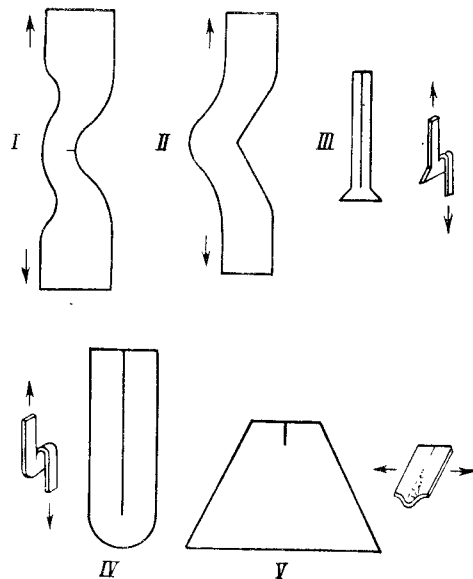


Рис. 10.8. Форма образцов при различных методах испытаний:

I — метод Винкельмана; II — метод Грейвза; III — ASTM D470; IV — инстрон; V — трапециевидный образец.

марок адипрен, сопротивление раздиру которых определялось пятью различными методами (рис. 10.8). Результаты этих испытаний приведены ниже:

Рецептура	I	II	III	IV	V	VI
Адипрен L100 . . . . .	100	100	100	100	—	—
Адипрен L167 . . . . .	—	—	—	—	100	—
Адипрен L315 . . . . .	—	—	—	—	—	100
Мока . . . . .	—	11	11	13	20	26
1,4-Бутандиол . . . . .	2	—	—	—	—	—
Триметилпропан . . . . .	0,8	—	—	—	—	—
Ацетилацетонат железа . . . . .	0,05	—	—	—	—	—
Режим						
Температура смешения, °C . . . . .	100	150	100	100	100	75
Условия отверждения продолжительность, ч . . . . .	6	3	3	3	1	1
температура, °C . . . . .	100	100	100	100	100	100
Свойства						
Твердость						
по Шору А . . . . .	54	67	50	92	95	98
по Шору Д . . . . .	14	20	43	46	53	78
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	93	232	351	351	351	527
Сопротивление раздиру, кгс/см						
образец Грейвза						
500 мм/мин . . . . .	26	34	87	99	112	178
25 мм/мин . . . . .	—	—	—	—	—	144
Образец Винкельмана						
500 мм/мин . . . . .	10	16	65	79	92	195
25 мм/мин . . . . .	—	—	—	—	—	178
ASTMD 470, 500 мм/мин	2,9	4,5	12	18	31	19
Инстрон						
500 мм/мин . . . . .	2,3	4	13	26	42	39
25 мм/мин . . . . .	—	—	—	—	—	29
Трапециевидный, 500 мм/мин . . . . .	7	9	23	42	167	—

На основании этой серии опытов был сделан вывод, что при всех методах испытаний сопротивление раздиру увеличивается пропорционально твердости материала. Однако в трех методах, связанных с испытанием образцов с надрезом, эта зависимость от прочностных свойств менее заметна. Влияние сопротивления разрыву на результат испытаний можно снизить, уменьшив скорость растяжения, но не исключить полностью.

Износостойкость является, очевидно, мерой сопротивления раздиру и истиранию. Общеизвестно, что большинство испытаний на истирание имеет малую практическую ценность, они лишь позволяют несколько дифференцировать материалы с одной и той же твердостью. Возможно, именно этим объясняется недостаточное количество

опубликованных данных о результатах сравнительных испытаний полиуретанов, натурального и синтетического каучуков и пластмасс.

Абразивный износ, особенно у полиуретанов, в значительной мере зависит от выделения тепла на поверхности испытуемого образца. Степень нагревания поверхности определяется коэффициентом трения полиуретана, относительной скоростью трущихся поверхностей и приложенной нагрузкой.

Фирма «Дюпон» в разработанной ею методике связывает сопротивление истиранию с энергией, рассеянной по испытываемой поверхности. Величина абразивного износа при трении мягких образцов, испытанных этим методом, оказывается низкой, поскольку существенная часть энергии используется на преодоление трения. Ниже сравниваются данные для ряда адипренов, полученные этим методом [9], с результатами, полученными другими методами:

Рецептура, ч.	I	II	III	IV	V
Адипрен L100 . . . . .	100	100	100	100	—
Адипрен L167 . . . . .	—	—	—	—	100
Мока . . . . .	—	11	11	12,5	19,5
1,4-Бутандиол . . . . .	3,5	—	—	—	—
Триметилпропан . . . . .	1	—	—	—	—
Триэтилендиамин . . . . .	0,01	—	—	—	—
Режим					
Температура смешения, °C . . .	100	149	100	100	100
Условия отверждения					
продолжительность, ч . . . .	16	1	3	3	1
температура, °C . . . . .	100	140	100	100	100
Свойства					
Твердость					
по Шору А . . . . .	60	67	90	90	94
по Шору Д . . . . .	20	27	47	45	50
Сопротивление истиранию					
по Дюпону (ASTM D394—47, метод А), см <sup>3</sup> /(л. с. · ч) . . .	2,1	4,4	13,7	13,6	59
NBS 135, метод В . . . . .	31	40	113	145	280
по Таберу *, потеря в весе . .	87	83	94	79	118

\* мг/1000 об, диск Н-18, нагрузка 1000 г.

Замечания, приведенные выше, касаются лишь испытаний сухих поверхностей; при испытаниях мокрых поверхностей вода, смачивая поверхности, снижает коэффициент трения; тепло, образующееся при трении, также легче рассеивается. Именно в таких условиях полиуретаны проявляют себя как весьма ценные материалы, поскольку присущий им абразивный износ не уменьшается из-за теплообразования. Это свойство описали Веллинггер и Ютц [10], которые сравнивали потери при истирании у различных материалов при повышении содержания воды в абразиве (песке); в качестве материала для сравнения использовали сталь (рис. 10.9).

Девис [11] попытался увязать экспериментальные данные с данными, собранными при эксплуатации материалов в сельскохозяй-

ственной технике. Износ сельскохозяйственного инвентаря зависит от типа обрабатываемой почвы и особенно от вида абразива, содержащегося в ней.

В качестве абразива Девис использовал кремневый песок. Полиуретан с твердостью по Шору А 95 обнаружил очень низкие потери при истирании по сравнению с большинством других материалов. Как выяснилось, результаты испытания (по данной методике) зависят

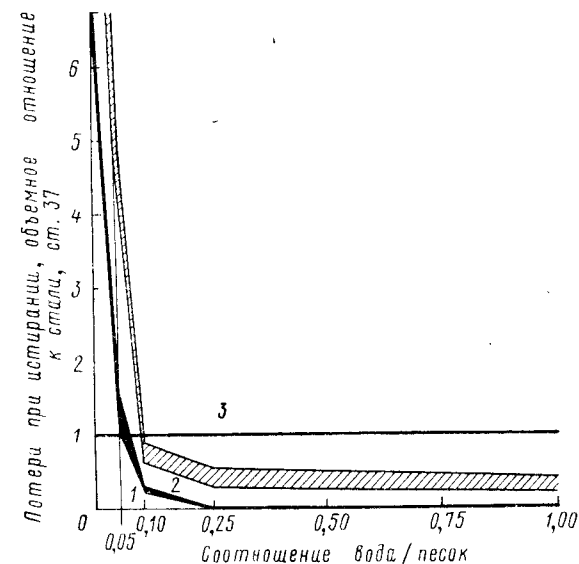


Рис. 10.9. Потери при истирании вулколлана, натурального каучука и стали при различных соотношениях песка и воды в смеси (данные по истиранию относительно спецификации ФРГ для стали ст. 37):

1 — вулколлан, твердость по Шору А — 72; 2 — натуральный каучук, твердость по Шору А — 72; 3 — сталь ст. 37.

от эластичности опытного образца. Этим объясняются относительно хорошие результаты для каучука по сравнению с результатами, полученными для более твердых материалов (см. табл. 11). Испытания проводили с сухим песком; параллельные испытания с влажным песком подтвердили повышение сопротивления к истиранию полиуретанов в таких условиях.

Условия испытания	
Абразив . . . . .	Кремневый песок
Средний размер частиц абразива, мм . . . . .	1,1
Скорость истирания, м/сек . . . . .	3,55
Радиальная глубина образца в абразиве, мм . . . .	32
Смещение образца в абразиве, м . . . . .	6360

Получены следующие значения относительного истирания (за единицу принят результат для мягкой стали):

#### Термопластичные смолы

Акрилаты	
полиметилметакрилат . . . . .	11
Полистирольные	
полистирол различного типа . . . . .	28—31
стирол-акрилонитрил . . . . .	13—14
акрилонитрил-бутадиенстирол . . . . .	13
Полиамиды	
нейлон 6,6 . . . . .	6
нейлон 6,6 со стеклонеполнителем . . . . .	11
нейлон 6, 10 . . . . .	5
нейлон 6 . . . . .	4
Полиацетали различного типа . . . . .	18—20
Полиэтилен	
высокой плотности . . . . .	19
низкой плотности . . . . .	12
Полипропилен . . . . .	7—12
Поливинилхлорид	
жесткий . . . . .	12—19
эластичный (пластифицированный) . . . . .	1—2
Винилиденхлорид	
жесткий . . . . .	8
эластичный . . . . .	1
Политетрафторэтилен . . . . .	5
Хлорированный полиэфир . . . . .	15
Поликарбонат . . . . .	6

#### Термореактивные смолы

Феноло-формальдегидные с различными наполнителями . . . . .	15—23
Мочевинно-формальдегидные с различными наполнителями . . . . .	8
Казеиновые . . . . .	5
Эпоксидные . . . . .	16
Полиэфирные (формовочные смеси) . . . . .	27—33

#### Эластомеры

Полиуретан . . . . .	0,8
Каучуки различного типа . . . . .	0,6—1,9

#### Металлы

Медь . . . . .	1,2
Алюминий (дюраль) . . . . .	5,2
Сталь	
высокой прочности . . . . .	0,4
мягкая BSE1a (стандарт) . . . . .	1,0

**Коэффициент трения.** Фрикционные свойства [12] полиуретановых эластомеров в основном соответствуют стандартным свойствам синтетического каучука, т. е. коэффициент трения равен приблизительно 0,2 для более жестких типов материала и до 2—3 для самых мягких. Высокое значение коэффициента трения для мягких материалов объясняется большой истинной площадью контакта. Однако, как и при испытаниях на истирание, значения коэффициента трения, полученные лабораторным путем, нельзя принимать за

абсолютные величины. Их следует рассматривать лишь как приближительную оценку действительных величин при эксплуатации. В процессе эксплуатации величина, характеризующая трение, во многом зависит от таких факторов, как чистота поверхности, естественная смазка частицами пыли, имеющимися в воздухе, частицами абразивов или следами жидкости.

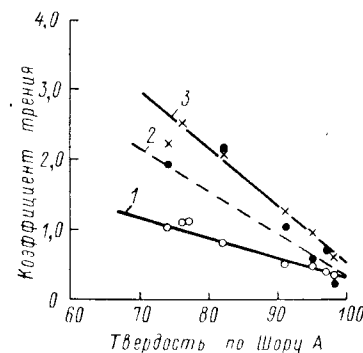


Рис. 10.10. Зависимость коэффициента трения от твердости для полиуретанов (скорость скольжения 1 см/сек):

1 — полиуретан — притертая сталь;  
2 — полиуретан — полиуретан;  
3 — полиуретан — иайлон.

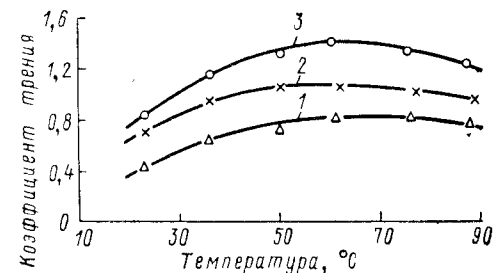


Рис. 10.11. Зависимость коэффициента трения полиуретанов по накатанной хромированной латуни (скорость скольжения 2 см/сек) от температуры:

1 — твердость по Шору Д — 50; 2 — твердость по Шору А — 94; 3 — твердость по Шору А — 86.

Влияние твердости материала показано на рис. 10.10 для трех различных поверхностей при постоянной скорости скольжения (1 см/сек). Коэффициент трения во всех случаях увеличивается линейно с уменьшением твердости. Как и у других эластомеров, коэффициент трения меняется также в зависимости от температуры, достигая максимума около 60 °C (рис. 10.11). Скорость скольжения мало влияет на коэффициент трения, хотя при более высоких скоростях он несколько увеличивается. Как видно на рис. 10.10, коэффициент трения на гладких формованных пластмассовых поверхностях выше, чем на относительно шероховатой поверхности грубо обработанной стали.

При использовании больших нагрузок сила трения увеличивается, хотя с течением времени коэффициент трения снижается (рис. 10.12). Это, возможно, вызвано смазкой трущихся поверхностей осколками абразивов.

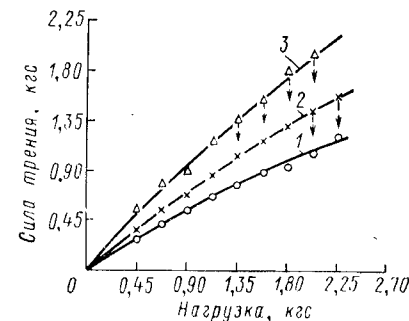


Рис. 10.12. Зависимость трения полиуретана по накатанной хромированной латуни от нагрузки (нагрузка в 0,45 кгс равна приблизительно 28 кгс/см<sup>2</sup>):

1 — твердость по Шору Д — 50; 2 — твердость по Шору А — 94; 3 — твердость по Шору А — 86. Стрелками показано уменьшение во времени.



Коэффициент трения можно значительно снизить с помощью смазки, поэтому при использовании полиуретанов в качестве несущих поверхностей (подшипники) применяют масла или смазки. В случаях, когда наружные смазки нежелательны, в полиуретаны вводят добавки, придающие материалу свойства самосмазывания. Обычно для этой цели используют дисульфид молибдена, графит и силиконовые масла. Однако при использовании этих добавок следует соблюдать осторожность, так как в некоторых случаях они могут снизить стойкость материала к старению.

#### 10.4. Влияние окружающей среды на свойства полиуретанов

Все свойства эластомеров зависят от окружающей среды, которая может вызывать в материале физические или химические изменения. Физические изменения обычно (хотя и не всегда) обратимы. Так, полиуретаны набухают в некоторых жидкостях. Однако, если образцы удалить из этой среды и высушить, они восстановят свои первоначальные размеры. Это не всегда верно в отношении других эластомеров или пластмасс, так как они могут содержать пластифика-

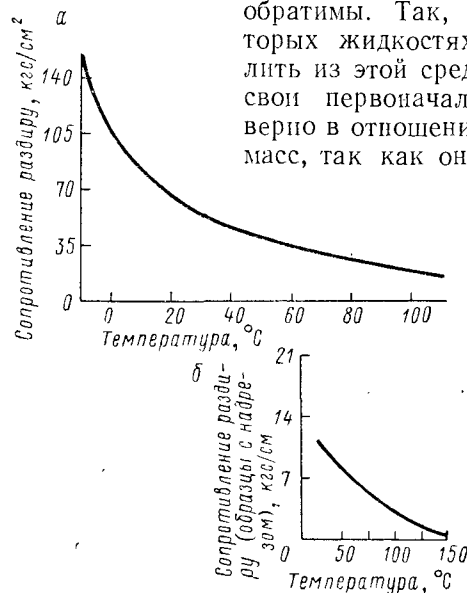


Рис. 10.13. Влияние высоких температур на сопротивление раздиру полиуретанов.  
а — вулколлан 30; б — адипрен L100.

торы, которые вымываются данной жидкостью. В этом случае происходит необратимая усадка материала.

**Высокие температуры.** В полиуретанах, подвергающихся действию высоких температур, могут происходить два процесса: а) временное ухудшение свойств, вызванное общим ослаблением связей, и б) деструкция — необратимые изменения химической структуры.

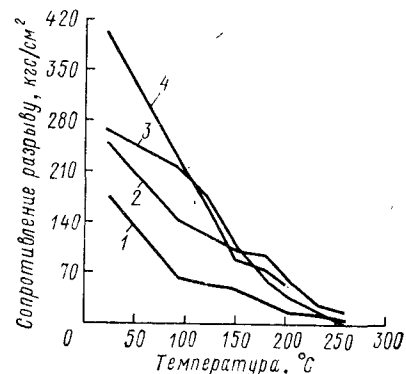


Рис. 10.14. Влияние высоких температур на сопротивление раздиру различных эластомеров:

1 — нитрильный каучук; 2 — неопреновый каучук; 3 — натуральный каучук; 4 — сложноэфирный полиуретан.

В первом случае все свойства, за исключением модуля Юнга, меняются в одинаковой степени. Для вулколлана 30 и адипрена L100 (рис. 10.13) показатели при 70—80 °C составляют лишь 50% от величин при комнатной температуре, а при 110 °C они падают до 20% [1, 13]. Аналогичные значения получены и для прочностных свойств и истираемости, так что неизбежен вывод о нецелесообразности эксплуатации полиуретанов при температуре выше 80 °C.

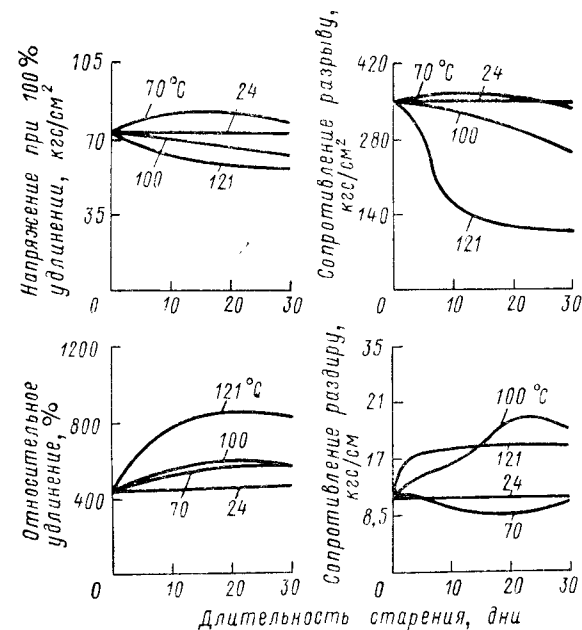


Рис. 10.15. Влияние теплового старения на свойства адипрена L100, вулканизованного мока (образцы испытывались при комнатной температуре).

Это явление свойственно не только полиуретанам. Оно наблюдается в той или иной степени у всех синтетических каучуков (рис. 10.14).

Смит [14] исследовал полиуретан на основе сложного полиэфира, но вулканизированный перекисью, поэтому предполагается, что этот материал лучше сохраняет исходные свойства, чем вулколлан, вулканизированный изоцианатом, и адипрен L100.

Второй процесс — деструкция — обычно не протекает при температуре ниже 70—80 °C в сухой среде, так что еще раз подтверждается общее правило: верхний температурный предел эксплуатации полиуретанов равен 80 °C. При температурах выше 80 °C наблюдается постепенное ухудшение свойств [13], прямо пропорциональное температуре (рис. 10.15).

По некоторым сведениям сопротивление раздиру уменьшается не в такой степени, однако это требует дальнейшего подтверждения.

Начальные изменения структуры полимера могут на первых порах увеличить сопротивление раздиру, но в конечном счете деструкция неизбежна.

Полиуретаны на основе простых полиэфиров по своей природе менее устойчивы к действию высоких температур, чем полиуретаны на основе сложных полиэфиров. Это объясняется разрывом химических связей в простом эфире из-за окисления при высокой температуре. Этот вывод был подтвержден опытами старения на воздухе и в азоте [15] полиуретанов на основе полиэтиленадипината и ПТМГ (рис. 10.16). Хотя полиуретаны не рекомендуется эксплуатировать при температуре окружающей среды

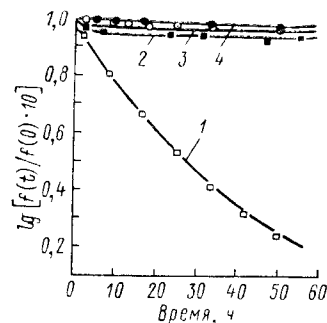


Рис. 10.16. Прерывное падение напряжения полиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров во времени при 130°С: 1 — простой полиэфир на воздухе; 2 — простой полиэфир в N<sub>2</sub>; 3 — сложный эфир на воздухе; 4 — сложный эфир в N<sub>2</sub>.

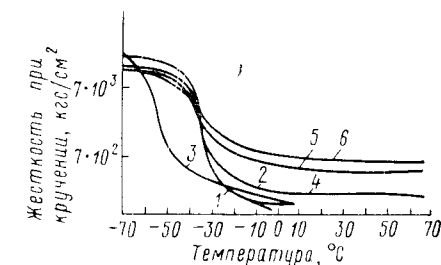


Рис. 10.17. Зависимость жесткости при кручении различных эластомеров от температуры:

1 — каучук бунэ S; 2 — каучук неопрен GN; 3 — натуральный каучук; 4 — вулколлан 18; 5 — вулколлан 25; 6 — вулколлан 30.

130 °С, во многих случаях, например при эксплуатации массивных шин, происходит непрерывное прогибание под нагрузкой, в результате чего из-за относительно высоких потерь при гистерезисе полиуретанов и низкой их теплопроводности материал сильно перегревается. Эта проблема может быть решена выбором соответствующей конструкции детали. В противном случае температура может подняться до такой степени, что сердцевина массивной шины может совершенно расплавиться. Либо, если она сделана из полиуретанов на основе простых полиэфиров, произойдет ускоренное старение материала.

Для определения срока эксплуатации детали при высоких температурах необходимо учитывать и все другие факторы окружающей среды. Так, присутствие влаги и прочих жидкостей иногда может ускорить старение.

**Низкие температуры.** Действие низких температур изменяет свойства полиуретановых эластомеров, но деструкции при этом не происходит и изменения носят обратимый характер. Главное изменение заключается в увеличении модуля Юнга при температуре ниже 0 °С, что сопровождается увеличением показателей твердости,

сопротивления разрыву, жесткости при кручении и снижением эластичности.

Два из упомянутых факторов могут ограничить использование полиуретанов при низких температурах: уменьшение эластичности и увеличение жесткости (рис. 10.17).

В интервале от + 20 до — 25 °С наблюдается лишь небольшое увеличение жесткости при кручении, но после этого кривая поднимается более резко. Температура стеклования находится в интервале 30—40 °С. Она зависит от упорядоченности молекулярной структуры; более низкая температура стеклования наблюдается у материалов на основе смешанных полиадипинатов по сравнению с более часто используемым полиэтиленадипинатом. Хотя все полиуретаны становятся значительно более жесткими при низких температурах, хрупкость обычно не проявляется, пока температура не снизится до — 60 ÷ — 80 °С. Температура хрупкости также зависит от типа используемого сложного полиэфира; смеси полиэфиров обладают более высокими показателями.

При эксплуатации полиуретанов на основе сложных полиэфиров иногда можно наблюдать еще одно явление — кристаллизацию полиуретана после некоторой выдержки его при умеренно низкой температуре. Полимер, подвергшийся кристаллизации, отличается большей твердостью, а жесткость его приближается к показателям, наблюдающимся при гораздо более низких температурах. Это явление, однако, обратимо и может быть устранено нагреванием или сгибанием образца (детали), в результате чего образуется внутреннее тепло.

Используя смешанные полиэфиры, можно уменьшить опасность кристаллизации.

**Гидролитическая стабильность.** Говоря о недостатках полиуретанов, чаще всего отмечают их склонность к гидролизу. В связи с этим кажется странным, что до самого последнего времени было опубликовано сравнительно мало работ на эту тему. Данные, содержащиеся в этих работах, вряд ли проясняют механизм гидролиза полиуретанов, а некоторые выводы представляются весьма спорными. И все же за последние годы удалось несколько улучшить гидролитическую стойкость полиуретанов; по-видимому, еще более тщательные работы в этом направлении проводятся в настоящее время, и можно ожидать, что в недалеком будущем появятся полиуретаны со значительно улучшенной гидролитической стабильностью (см. гл. 13).

В 1956 г. Руссель и его сотрудники [16] опубликовали результаты исследования старения сложноэфирного пенополиуретана. Для этих испытаний получили специальные соединения, по структуре близкие к пенополиуретанам; их подвергали гидролизу в присутствии третичного амина. В этих условиях обнаружилось, что легче всего гидролизуются мочевиная группа, за ней — биуретовая, и наиболее стойкими из четырех групп оказались уретановая и сложноэфирная. Так как биуретовые группы встречаются в небольших количествах, авторы [16] сделали вывод, что реакция происходит по связи азот—карбонил, в результате чего образуется цепь с концевой аминогруппой.

Химический анализ пенополиуретанов, подвергшихся гидролизу, подтвердил наличие цепей с аминной концевой группой, а с помощью инфракрасной спектроскопии обнаружили сложноэфирные группы, следы гидроксильных групп; совсем не было обнаружено карбоксильных групп.

К этим выводам надо относиться с осторожностью, так как исследования проводились относительно давно, а также потому, что они не подтвердились при сравнении гидролитической стойкости полиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров.

Гораздо позже Эйти [17] сравнивал старение полиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров, вулканизованных аминами и гликолями. В качестве простых полиэфиров использовали ПТМГ и ППГ, а сложных — полиэтиленадипинат и полиэтиленпропиленадипинат. Некоторые из исследованных рецептов приведены ниже:

#### Простые полиэфиры

Рецептура, ч.	I	II	III
ПТМГ +			
ТДИ (4,2% NCO) . . . . .	100	—	—
ТДИ (6,3% NCO) . . . . .	—	100	—
ППГ + ТДИ (4,8% NCO) . . . . .	—	—	100
Мока . . . . .	12,5	19,5	13,8

#### Режим и свойства

Условия отверждения			
продолжительность, ч . . . . .	3	1	1
температура, °C . . . . .	100	100	100
Твердость по Шору А . . . . .	90	95	92

#### Сложные полиэфиры

Рецептура, ч.	I	II	III	IV
Полиэтиленпропиленадипинат +				
ТДИ (2,8% NCO) . . . . .	100	—	—	—
МДИ (6,5% NCO) . . . . .	—	100	100	—
Полиэтиленадипинат (4,7% NCO) . . . . .	—	—	—	100
1,4-Бутандиол . . . . .	—	—	6,5	5,0
Мока . . . . .	9,0	—	—	—
Диэтиленгидрохинон . . . . .	—	14,0	—	—

#### Режим и свойства

Условия отверждения				
продолжительность, ч . . . . .	1	24	24	24
температура, °C . . . . .	150	110	110	110
Твердость по Шору А . . . . .	78	93	79	90

Зависимость сопротивления разрыву от продолжительности погружения при 50 и 70 °C приведена на рис. 10.18. При более низких температурах почти нет признаков разрушения ни у простых, ни у сложноэфирных полиуретанов, но при повышенных температурах

вторые разрушаются гораздо быстрее, независимо от примененной вулканизирующей системы\*.

Материалы на основе простых полиэфиров, вулканизованные полиолом, более устойчивы к гидролизу, чем системы, вулканизованные амином. Эйти пришел к выводу, что, поскольку вулканизирующий агент не влияет на скорость гидролиза, главная группа, подвергающаяся деструкции в сложноэфирном полиуретане — сложноэфирная. За ней следует мочевиная группа, затем полиуретановая. Простая эфирная группа никаким изменениям не подвергается. Извлечение

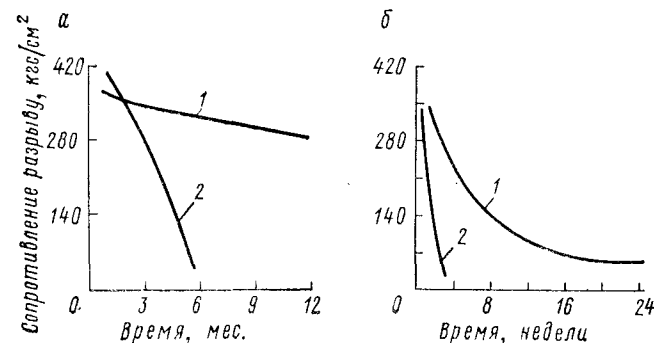


Рис. 10.18. Снижение сопротивления разрыву полиуретанов при погружении в воду при 50 (а) и 70 °C (б):

1 — простой полиэфир; 2 — сложный полиэфир.

адипиновой кислоты из воды, в которую были погружены сложноэфирные образцы, подтвердило этот вывод, совершенно обратный выводу Русселя. Эйти также выдерживал образцы в воде, содержащей масло при 70 °C, и оказалось, что результаты почти идентичны результатам старения в воде. Вода с маслом не образовывала эмульсии, а оставалась несмешанной на дне сосуда. Масло же содержало только 0,02% воды.

Как уже упоминалось, адипиновую кислоту извлекали из воды, в которой выдерживались образцы. Эйти обнаружил, что при испытаниях во влажной атмосфере при 24 °C скорость деструкции была выше, чем при погружении образцов в воду. Это подтвердило наблюдения, сделанные ранее Купером [18], и его предположение о том, что адипиновая кислота, образующаяся на ранних стадиях деструкции, катализирует дальнейший ход реакции. Образцы не имели признаков поражения грибами и плесенью.

Более поздней работой Магнуса [19] и его сотрудников подтвердились, хотя и не все, но некоторые из этих результатов.

\* К. Б. Пиотровский с сотрудниками также пришли к этому выводу путем изучения характеристической вязкости двух невулканизованных валыцемых каучуков на основе простого (СКУ-ПФ) и сложного полиэфира (СКУ-8) при погружении их в воду в диапазоне температур 200—100° C в течение 100 ч (сб. «Уретановые эластомеры», Изд. «Химия». 1971, стр. 76). — Прим. ред.

Магнус использовал следующие полиолы: один простой полиэфир, ПТМГ и два сложных полиэфира—полн-1,4-бутиленадипинат и поликапролактон. Сравнивались материалы на основе трех полиолов, вулканизованные серой, а также диамином и полиолом. Рассматривалось также защитное действие бис (2,6-диэтилфенил) карбодинида в поликапролактоне. Хотя влияние карбодинида на полибутиленадипинат не проверялось, разумно предположить, что степень защиты та же, что в поликапролактоне.

В то время как Эйги для оценки деструкции полимера исследовал снижение сопротивления разрыву, Магнус изучал снижение напря-

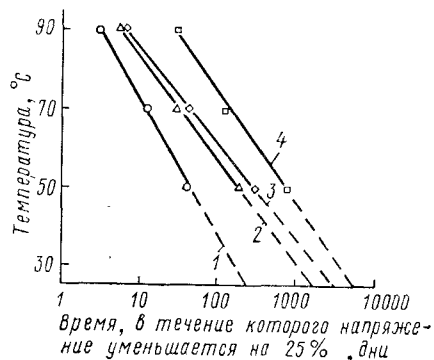


Рис. 10.19. Влияние насыщенного влажного воздуха и воды на напряжение при 100% удлинении для различных литевых полиуретанов, вулканизованных гидроксилсодержащими соединениями:

1 — полиадипинат ТДИ во влажном воздухе и воде; 2 — поликапролактон — ТДИ во влажном воздухе и воде; 3 — политетраметилэтиленгликоль — ТДИ во влажном воздухе; 4 — политетраметилэтиленгликоль — ТДИ в воде.

жения при 100% удлинении. В качестве допустимого предела он выбрал потерю 25% от первоначального значения. Поэтому результаты этих двух авторов не поддаются прямому сравнению. Данные, полученные при испытании систем, вулканизованных полиолом, приведены на рис. 10.19. Ниже экстраполированы результаты сравнительных испытаний различных полиуретанов, суммированные с целью предсказания длительности эксплуатации при 25 °С. Время, в течение которого напряжение при 100% удлинении уменьшается на 25%, дано в годах; вулканизирующий агент I—диол, II—амин, III—сера:

	I	II	III
Поликапролактон			
в воде . . . . .	4,7	4,1	1,1
во влажном воздухе . . .	4,7	4,1	1,1
Поликапролактон + карбодинид			
в воде . . . . .	5,5	35,6	—
во влажном воздухе . . .	5,5	35,6	—
Политетраметилэтиленгликоль			
в воде . . . . .	20,6	49,5	0,5
во влажном воздухе . . .	9,5	49,5	0,5
Политетраметиленадипинат			
в воде . . . . .	0,7	1,9	0,3
во влажном воздухе . . .	0,7	1,9	0,3

Из всех изученных материалов наименьшую стойкость к гидролизу проявили системы, вулканизованные серой. По этому поводу Магнус высказывает предположение, что гидролиз происходит в

местах поперечного сшивания, но, очевидно, разумнее объяснить это явление тем, что ускорители, применяемые при серной вулканизации, одновременно ускоряют и процесс гидролиза.

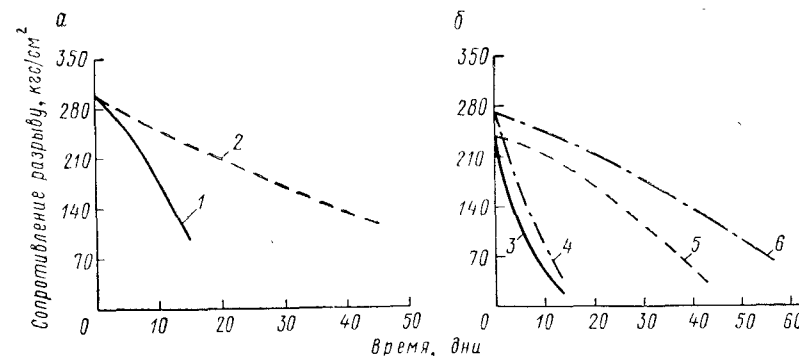


Рис. 10.20. Действие карбодинида на гидролитическую стойкость сложноэфирных полиуретанов (относительная влажность 95%, температура 70 °С):

а — литевые марки; б — вальцуемые марки, вулканизованные изоцианатом; 1 — вулколлан, твердость по Шору А—92; 2 — то же +2% монокарбодинида; 3 — вальцуемый полиуретан, твердость по Шору А—80; 4 — то же +3% поликарбодинида; 5 — цуемый полиуретан, твердость по Шору А—95; 6 — то же +3% поликарбодинида.

Об использовании карбодинидных соединений, предотвращающих процесс гидролиза, для стабилизации сложноэфирных полиуретанов сообщал Нойман с сотрудниками [20]. Поликарбодинид использовали для вальцуемых систем, которые затем сшивали перекисью или диизоцианатом. Для литевых полиуретанов использовали монокарбодинид, имеющий стерические затруднения. Во всех случаях наблюдалась очень хорошая защита против гидролиза при 70 °С (рис. 10.20). Улучшенные результаты были получены и при испытаниях этих эластомеров на старение на воздухе при 125 °С и в масле при 100 °С (масло № 3 (ASTM) (рис. 10.21).

Приведенные результаты говорят о том, что полиадипинаты по стойкости к гидролизу значительно уступают простым полиэфирам и даже поликапролактонам. Магнус объясняет меньшую стойкость полибутиленадипината к гидролизу по сравнению с поликапролактоном тем, что у первого электрофильные сложноэфирные группы расположены ближе друг к другу и поэтому легче могут отнять электрон от соседней ацильной группы, в результате чего последняя

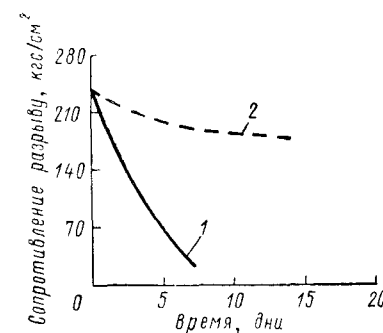


Рис. 10.21. Действие карбодинида на стойкость сложноэфирного полиуретана к маслу № 3 (ASTM) при 100 °С:

1 — вальцуемый материал, твердость по Шору А—80; 2 — то же +3% поликарбодинида.

становится более чувствительной к нуклеофильному гидролитическому действию. Поскольку сложноэфирные группы в поликапролактонах отделены друг от друга лишь пятью метиленовыми группами, а в полибутиленадипинате четырьмя, вряд ли это объяснение можно считать исчерпывающим.

В общем, наблюдается следующая зависимость: чем длиннее углеводородная цепь гликольного отрезка полигликольадипината, тем большей гидролитической стойкостью отличается сложный полиэфир. Если сложноэфирная группа представляет собой первую точку

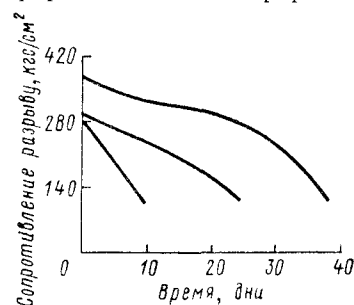


Рис. 10.22. Гидролитическая деструкция при 70 °С полиуретанов на основе полиэтиленадипинатов, полученных из различного сырья (вулканизация с помощью гидроксилсодержащего соединения).

где сравнивается гидролитическая деструкция трех полиуретанов на основе полиэтиленадипината. Рецепт полиуретанов, представленных на рисунке, одинакова, только полиэтиленадипинат получен из различного сырья, хотя и приготовлен в соответствии с идентичными требованиями. Все три сложных полиэфира были представлены полиэтиленадипинатом, с мол. весом 2000, гидроксильным числом от 56 до 60 и кислотным числом ~2,0. При введении в сложные полиэфиры карбодиимида материал приобретает еще большую стойкость.

Хотя причина различия между двумя, по всей видимости, одинаковыми сложными полиэфирами неизвестна, практически используя полиэтиленадипинат, теперь можно получать более стойкие к гидролизу материалы, чем раньше. Указанный факт, а также хорошие свойства, получаемые при применении данного материала, позволяют сделать вывод, что этот сложный полиэфир будет с успехом использоваться еще какое-то время в будущем (несмотря на большую гидролитическую стойкость полигексиленадипината).

В случаях, когда стойкость к гидролизу имеет особое значение, можно применять полигексиленадипинат; однако сейчас трудно предсказать перспективы его использования, так как данных об общих свойствах полиуретанов на его основе еще недостаточно.

Каллерт [22] сделал обзор различных полиолов, которые используют для улучшения гидролитической стойкости, и сравнил свойства материалов, полученных на основе сложных гександиолполиэфиров и поликапролактонов. На рис. 10.23 показан результат погружения в воду при 100 °С полиуретанов на основе гександиола, вулканизированных перекисями. Эластомер 1 был получен на основе сложного полиэфира гександиола, 2 — на основе сложного полиэфира этиленгликоля и 3 — на основе смешанного сложного полиэфира. В каждый из материалов был введен поликарбодиимид.

Интересное исследование гидролитической стабильности полиуретанов провели Оссефорт и Тестроэт [23]. Стимулом к проведению

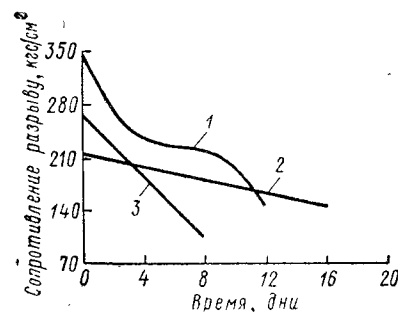


Рис. 10.23. Влияние природы полиола, использованного в качестве основной цепи, на гидролитическую стойкость при 100 °С вальцуемых полиуретанов, содержащих поликарбодиимид:

1 — сложный полиэфир, на основе гександиола, вулканизированный димером ТДИ, твердость по Шору А—69; 2 — смешанный сложный полиэфир, на основе гександиола, вулканизированный перекисью, твердость по Шору А—63; 3 — смешанный сложный полиэфир этиленгликоля, вулканизированный перекисью, твердость по Шору А—63.

этих исследований послужило быстрое разрушение некоторых сложноэфирных полиуретанов при экспозиции на открытом воздухе при высокой влажности. Лабораторные испытания проводились в некотором диапазоне температур, причем часть образцов погружалась в воду, а другие испытывались над водой, т. е. во влажной атмосфере. Оказалось, что механизм деструкции при температуре выше 50 °С отличается от такового при более низких температурах. При испытаниях вальцуемого сложноэфирного полиуретана при 70 °С в воде и над водой никаких различий не обнаружено. Литевой материал на основе поликапролактона при испытаниях над водой обнаружил лишь незначительные преимущества по сравнению с литьевым материалом на основе полиадипината.

При 50 °С и ниже результаты испытаний не столь ясны. Так, старение сложноэфирных материалов над водой было более ярко выражено, чем старение образцов, погруженных в воду. Удивительно, что введение поликарбодиимида ускорило деструкцию (рис. 10.24).

Помимо уменьшения сопротивления разрыву сложноэфирные образцы, испытываемые над водой, обнаружили значительные трещины, в то время как образцы, погруженные в воду, трещин не имели. На этом основании делается вывод, что старение, очевидно, вызвано не только гидролитической деструкцией, но и каким-то иным фактором, например действием грибковых организмов. Для проверки образцы были подвергнуты старению над водой в стерильной атмосфере, и трещин не образовалось даже на образцах, испытывавшихся под напряжением. Кроме того, сопротивление разрыву хотя и умень-

шалось, но гораздо медленнее, а введение поликарбодиимида задерживало разрушение образца. Другое подтверждение гипотезы о влиянии грибов на деструкцию было получено при испытаниях на старение вальцуемых сложноэфирных образцов, вулканизованных серой, над водой в нестерильных условиях. Они оказались

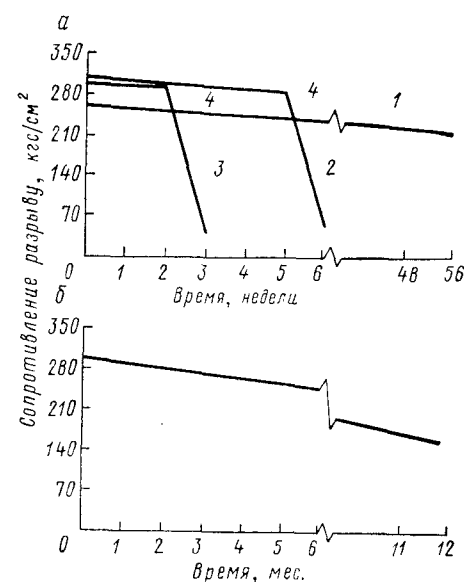


Рис. 10.24. Старение полиуретанов во влажном воздухе и воде при комнатной температуре.

а — старение над водой: 1 — вальцуемый полиуретан на основе простого полиэфира; вулканизация перекисью; 2 — вальцуемый полиуретан на основе сложного полиэфира, без добавок; 3 — вальцуемый полиуретан на основе сложного полиэфира с 4% поликарбодиимида; 4 — растрескивание образцов (место излома кривых 2, 3; б — старение при погружении в воду вальцуемого полиуретана на основе сложного полиэфира.

при 70 °С, но его эффективность снижается при введении фунгицида. При температурах ниже 50 °С фунгицид замедляет гидролитическую деструкцию, а поликарбодиимид, наоборот, может ускорить разрушение материала. Ускоренное разрушение при 25 °С (экспозиция над водой) заметил и Эйти, но в этом случае не было доказано влияние грибов.

Применение фунгицидов для введения в полиуретаны исследовали Канавель и сотрудники [24]. Несколько образцов подвергались воздействию спор гриба *aspergillus niger* в течение 7 дней при 29 °С. Материал на основе простого полиэфира проявил наилучшую природную стойкость к грибковым образованиям. На сложноэфирных полиуретанах, вулканизованных серой, роста грибов не наблю-

гораздо более стойкими к растрескиванию, чем полиэфируретаны, вулканизованные перекисью, и на основании этого предположили, что сера действует как фунгицид. Аналогичные результаты были получены при испытаниях сложноэфирной системы, сшитой перекисью, в которую в качестве фунгицида ввели пентахлорфенол. Таким образом, собралось достаточно фактов, подтверждающих гипотезу о деструкции под влиянием грибов при 50 °С и ниже; данные лабораторных испытаний хорошо согласовались с данными испытаний на открытом воздухе. Системы на основе простых полиэфира оказались относительно инертными к воздействию грибов.

Описанная работа позволяет сделать вывод, что сложноэфирные полиуретаны требуют различных добавок в зависимости от того, в какой области и при каких условиях они будут использованы. Поликарбодиимид защищает полимер от гидролитического разрушения

далось, что было приписано действию серы. Однако, поскольку зон ингибирования не наблюдалось, нельзя говорить об убедительности такого мнения. На материалах, сшитых перекисью, были замечены значительные грибковые образования. Из нескольких фунгицидов, использованных для защиты, лишь один проявил достаточную активность, но он одновременно вызвал некоторое ухудшение свойств образца. Таким образом, защита полиуретановых систем, вулканизованных перекисью, представляет большие трудности, чем защита систем, вулканизованных серой или изоцианатами (табл. 10.5).

Таблица 10.5

Влияние фунгицидов на старение сложноэфирных полиуретанов эластотан 455

Фунгицид	Вулканизация серой			Вулканизация перекисью		
	части на 100 г каучука	наросли микроорганизмов на образце	ширина зоны ингибирования в питательной среде, мм	части на 100 г каучука	наросли микроорганизмов на образце	ширина зоны ингибирования в питательной среде, мм
Без фунгицида . . . . .	—	Нет	0	—	Обильные	3 *
Био Мет ТВТО . . . . .	0,15	»	15	0,15 *	Нет	—
Коробекс СР4 . . . . .	1	»	0	1	Обильные	—
Коробекс СS . . . . .	1 *	»	3	0,25	»	—
Коробекс RB . . . . .	0,25	»	0	0,25	»	—
Коробекс TH . . . . .	0,15	»	3	—	—	—
	0,25	»	5	0,25 *	Нет	0
	0,50	»	9	0,50 *	»	3
Диоксин . . . . .	0,20	Небольшие	0	—	—	—
G4 . . . . .	2	Небольшие	0	—	—	—
Тиокол TP 90B . . . . .	10	Нет	7	10	Нет	4 3*
Ванисайд BL . . . . .	0,5	»	0	—	—	—
Ванисайд PA . . . . .	0,5	»	0	—	—	—
Ванисайд 89 . . . . .	0,5 **	—	—	—	—	—

\* Исходные свойства несколько ухудшаются.

\*\* Слишком замедляет отверждение.

\*\*\* В зоне наблюдались слабые колонии грибов, поэтому их не относят к фунгицидам.

В работе Каллерта [25] сообщается, что N-(фтордихлорметил)тиофталимид является эффективным защитным средством против почвенных микроорганизмов, но он несовместим с перекисными отверждающими агентами.

**Химическая стойкость.** Стойкость полиуретановых эластомеров к действию воды подробно обсуждалась выше. Полученные результаты аналогичны тем, которые наблюдаются при погружении образцов в разбавленные растворы неорганических веществ в воде. При условии, что данное неорганическое вещество не имеет каталити-

ческого действия, раствор можно рассматривать как обычную воду. Что касается кислой или щелочной среды, то она ускоряет гидролиз, поэтому в растворах солей слабых кислот или оснований деструкция полиуретанов проходит быстрее, чем в воде. Обобщая, можно сказать, что если pH раствора составляет от 5,5 до 8, действие его аналогично действию воды; при более высокой кислотности или основности раствора рекомендуется проверить, как он действует на полиуретан. Естественно, что сильные кислоты и основания значительно ускоряют деструкцию полиуретанов.

Влияние органических соединений на полиуретаны зависит от химических групп, присутствующих в этих материалах. Спирты, кислоты, кетоны и сложные эфиры вызывают набухание и деструкцию, особенно при высоких температурах. Алифатические углеводороды и сложные эфиры обычно инертны, но ароматические углеводороды более активны, и эластомеры набухают в них при комнатной температуре и постепенно деструктируют — при повышенных. Такое действие наблюдалось при контакте полиуретанов с топливом для двигателей внутреннего сгорания в тропических условиях, но не ясно, вызвано ли оно только топливом или комплексным действием топлива, влаги и процесса старения. Однако при температурах до 40—50 °C не заметно никаких изменений, и полиуретаны широко применяются как седла клапанов в насосах, перекачивающих бензин. То же самое можно сказать и о влиянии смазочных масел и смазок в указанном интервале температур. Полиуретановые эластомеры можно считать одним из самых стойких материалов к комбинированному действию масел или смазок и атмосферных факторов.

В хлорированных растворителях полимеры набухают и иногда деструктируют. Сопротивление разрыву и раздиру снижается приблизительно на 25% от исходной величины после выдержки в течение шести месяцев в хлороформе при комнатной температуре. В метилхлориде полимер разрушается еще быстрее. Четыреххлористый углерод и трихлорэтилен относительно инертны, хотя и вызывают набухание.

Быстрая деструкция наблюдается при погружении в 12%-ный гипохлорит натрия и пергидроль. В 10%-ной перекиси водорода деструкция гораздо слабее.

Деструкция полиуретанов марки вулколлан 30 в различных жидкостях показана в табл. 10.6. Тем не менее эта таблица может служить лишь приблизительным руководством; рекомендуется проводить испытания в условиях, максимально приближенных к условиям эксплуатации.

Стойкость полиуретанов к УФ-лучам и атмосферным условиям, в общем, хорошая. Большинство полиуретанов темнеет на солнце, но это не свидетельствует об ухудшении свойств. При длительном воздействии очень яркого солнечного света может произойти частичная деструкция поверхности, но она не проникает в глубь материала. Этот эффект можно смягчить, введя в полиуретановую композицию немного сажи.

Таблица 10.6

Химическая стойкость \* вулколлана 30 при 20 °C

Реагент	Длительность погружения, месяцы	Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	Сопротивление раздиру, кгс/см	Твердость по Шору А	Изменение веса, %
Контрольный образец . . . . .	0	280	40	92	2,6
Ацетон . . . . .	6	120	27	84	39,3
	12	170	30	89	38,4
Амилацетат . . . . .	6	220	39	93	14,5
	12	170	41	89	14,6
Бензол . . . . .	6	210	34	85	37,4
	12	260	43	88	37,6
Бутан (газ) . . . . .	6	290	56	94	0,6
Хлористый кальций (насыщенный раствор) . . . . .	12	260	59	92	0,5
	6	290	38	92	0,3
	12	270	45	91	0,2
Двуокись углерода . . . . .	6	280	41	94	0,4
	12	250	44	94	0,2
Сероуглерод . . . . .	6	230	37	90	11,6
	12	280	41	92	11,8
Четыреххлористый углерод . . . . .	6	250	95	92	31,8
	12	230	49	92	31,8
Хлороформ . . . . .	6	66	12	81	248,0
	12	70	16	82	249,0
Каменноугольный газ (насыщенная атмосфера) . . . . .	6	270	49	92	1,0
	12	250	60	92	0,4
Медный купорос (насыщенный раствор) . . . . .	6	260	36	93	1,3
	12	290	45	91	1,3
Циклогексанол . . . . .	6	240	48	92	4,9
	12	290	45	91	7,1
Циклогексанон . . . . .	6	130	29	84	52,0
	12	100	27	80	53,5
Этилацетат . . . . .	6	180	27	91	37,5
	12	170	31	91	37,5
Этиловый спирт, 96% . . . . .	6	190	36	92	7,9
	12	230	40	90	8,4
Этилглицоляцетат . . . . .	6	130	26	90	40,7
	12	180	33	85	40,2
Реактивное топливо Фриджен 11/12 (под давлением, 25 °C) . . . . .	6	280	42	94	9,2
	12	270	40	93	10,6
				92	1,9
Перекись водорода, 10% . . . . .	6	200	34	89	2,7
	12	140	28	92	—
Реактивное топливо, IP4 (т. кип. 97—209 °C) . . . . .	6	260	44	92	2,6
	12	300	43	92	2,9
Промышленное топливо для двигателей . . . . .	6	250	34	90	13,9
	12	290	36	90	13,7
BV Арал . . . . .	6	270	46	94	0,0
Кислород, 2 ат . . . . .	12	220	25	93	0,3
Озон, 2 млн <sup>-1</sup> в воздухе . . . . .	6	270	43	92	—0,1
	12	250	45	93	—0,1

Продолжение табл. 10.6

Реагент	Длительность погружения, месяцы	Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	Сопротивление раздиру, кгс/см	Твердость по Шору А	Изменение веса, %
Петролейный эфир	6	350	55	94	1,4
Фенол, 90%	12	300	42	91	1,8
	6	растворился	—	—	—
Морская вода	6	270	44	92	1,1
	12	260	31	94	1,0
Хлористый натрий (насыщенный раствор)	6	260	39	92	0,9
	12	270	44	89	0,9
Гипохлорит натрия (5 г Cl <sub>2</sub> /л, 0,1 г NaOH/л)	6	200	35	89	3,8
	12	110	30	84	2,5
Двуокись серы (сухая)	6	250	35	93	7,4
	12	120	29	90	7,7
Толуол	6	220	31	88	25,9
	12	280	41	88	25,8
Трихлорэтилен	6	150	27	85	75
	12	250	42	88	73,9
Вода (дистиллированная)	6	260	43	92	1,1
	12	250	49	92	1,1
	6	250	54	94	0,2
Обычная атмосфера **	12	230	53	94	0,1
Высокогорный воздух **	6	230	61	95	—0,5
	12	180	46	90	0,1
Морской воздух **	6	270	47	95	0,3
	12	220	59	91	0,0
Живица из дерева	6	250	50	94	2,4
	12	270	41	90	3,3
Ксилол	6	200	34	91	16,8
	12	240	35	90	16,8

\* Образец погружается в среду ненапряженным.

\*\* Образцы экспонировались на солнце.

Ниже показана стойкость адипрена L к маслам, растворителям и химическим реагентам. Условные обозначения:  $\pm$  незначительный эффект или полное отсутствие его;  $+$  от малого до умеренного эффекта  $++$  от сильного эффекта до полного разрушения;  $+++$  до эксплуатации рекомендуется провести испытания, данных нет, но, по всей видимости, они удовлетворительны; — данных нет, но эффект скорее всего, неблагоприятный:

Уксусная кислота, 20%	+
Ацетон	++
Хлорид алюминия в растворе	+++
Безводный аммиак	+++
Гидроокись аммония в растворе	$\pm$
Углеводород для испытаний по ASTM	+++
Масло № 1 по ASTM (70° C)	$\pm$
Масло № 3 по ASTM (70° C)	+
Контрольное масло C по ASTM	++

Гидроокись бария в растворе	$\pm$
Бензол	++
Растворы буры	$\pm$
Борная кислота в растворе	$\pm$
Бутан	$\pm$
Бисульфит кальция в растворе	$\pm$
Хлорид кальция в растворе	+++
Гидроокись кальция в растворе	++
Гидроокись кальция, 5%	+++
Двуокись углерода	$\pm$
Окись углерода	$\pm$
Четыреххлористый углерод	++
Касторовое масло	$\pm$
Хлор (газ), сухой	—
Хлор (газ), влажный	—
Хромовая кислота, 10—50%	—
Хлорид меди в растворе	$\pm$
Сульфат меди в растворе	$\pm$
Хлопковое масло	$\pm$
Циклогексан	$\pm$
Даутерм А	+
Этилацетат	++
Этиловый спирт	++
Этиленгликоль	+
Формальдегид, 37%	—
Муравьиная кислота	—
Фреон-11	+
Фреон-12	$\pm$
Фреон-22	++
Фреон-113	$\pm$
Фреон-114	+++
Мазут	+
Бензин	+
Клей животный	$\pm$
Глицерин	$\pm$
Гексан (50° C)	+
Гидравлические масла	+
Соляная кислота, 20%	+
Соляная кислота, 37%	—
Водород	—
Перекись водорода, 90%	+++
Изооктан (70° C)	+
Изопропиловый эфир	+
JP-4	++
JP-5	++
JP-6	—
Керосин	++
Растворители для лаков	—
Льняное масло	+
Смазочные масла	+
Хлорид магния в растворе	$\pm$
Гидроокись магния в растворе	$\pm$
Ртуть	$\pm$
Метиловый спирт	++
Метилэтилкетон	++
Минеральное масло	$\pm$
Нафта	+
Нафталин	+
Азотная кислота, 10%	++
Олеиновая кислота	+



Пальмитиновая кислота	±
Перхлорэтилен	++
Фенол	++
Фосфорная кислота, 20%	+++
Кали едкое в растворе	±
Масло № 10 АЕ (70°С)	±
Скайдрол 500	++
Мыльные растворы	±
Едкий натр, 20%	+++
Едкий натр, 46,5%	±
Гипохлорит натрия, 5%	+++
Гипохлорит натрия, 20%	—
Соевое масло	+
Стеариновая кислота	±
Двуокись серы, жидкость	+++
Двуокись серы, газ	+++
Трехокись серы (серный ангидрид)	+++
Серная кислота до 50%	+++
Серная кислота от 50 до 80%	++
Сернистая кислота	+++
Дубильная кислота, 10%	±
Виннокаменная кислота	±
Толуол	++
Трихлорэтилен	++
Трикрезиловый эфир фосфорной кислоты	+
Раствор тринатрийфосфата	±
Тунговое масло	+
Живица	+
Вода (50°С)	±

Причиненный ущерб: I — от незначительного до легкого, может быть использован почти всегда; II — от легкого до умеренного, часто бывает вполне удовлетворительным при эксплуатации; III — от умеренного до сильного; применение ограниченное.

I — полиакрилаты; 2 — бутилкаучуки; 3 — фторэластомеры; 4 — гипалоны; 5 — натуральный каучук; 6 — неопрены; 7 — нитрильные каучуки; 8 — полисульфиды; 9 — силиконы; 10 — полистиролы; 11 — полиуретаны; 12 — винилпиридины; 13 — полиэтилены; 14 — фторопласты; 15 — поливинилхлориды; 16 — силиконы со стеклонеполнителем; 17 — керамика; 18 — металлы.

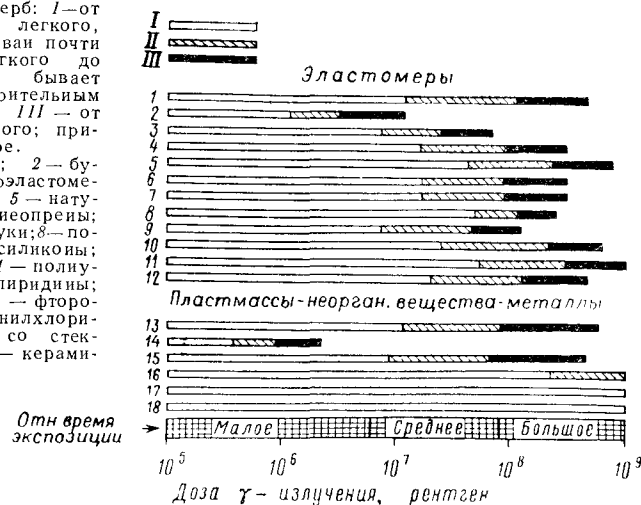


Рис. 10.25. Относительная стойкость к радиации эластомеров и других материалов.

**Стойкость к облучению.** Полиуретаны, как правило, относятся к эластомерам наиболее стойким к радиации. Подробное исследование было проведено Харрингтоном [27—30], который сравнил

влияние облучения на сопротивление разрыву и твердость ряда эластомеров. Он обнаружил, что стойкость полиуретанов к радиации по сравнению с другими материалами хорошая, и сделал вывод, что их можно использовать при довольно высокой дозе радиации порядка  $1 \cdot 10^9$  рад, хотя сопротивление разрыву на этой стадии уменьшается (рис. 10.25). На основании полного исследования Харрингтон пришел к выводу, что скорость облучения мало влияет на деstrukцию, так как определяющим фактором является общая доза радиации.

Большинство исследованных полиуретанов были сшитыми. В других работах Харрингтон [29] и Шолленбергер с сотрудниками [31] изучали термопластичный несшитый полиуретан марки эстан. Уже при небольших дозах наблюдаются реакции расщепления цепи, затем образования боковых цепей, сшивания и, наконец, вулканизации. Ниже сравниваются характеристики эстана до (I) и после облучения дозой  $5 \cdot 10^8$  рад при ограниченном поступлении воздуха (II):

	I	II
Твердость по Шору Д	40	82
Остаточная деформация при сжатии (22 ч при 70°С), %	84	69
Сопротивление раздиру, угловой образец, кгс/см	9	6
Температура хрупкости, °С	—74	>25
Действие тетрагидрофурана	Растворяется	Набухает

Увеличение твердости, уменьшение растворимости и деформации при сжатии указывают на значительную степень сшивания.

## 10.5. Электрические свойства

Полиуретановые эластомеры имеют в основном хорошие электрические характеристики, хотя они несколько ухудшаются из-за гидрофильности полимера. Вследствие поглощения атмосферной влаги удельное электрическое сопротивление снижается, поэтому они не нашли широкого применения в тех областях, где требуются хорошие изоляционные свойства, однако успешно используются в условиях герметизации. Электрические свойства вулканизата показаны в табл. 10.7 [1].

Ниже приведены типичные электрические характеристики адипрена \* [2]:

\* Твердость материала по Шору А—90. Материалы с большей твердостью имеют более высокие показатели объемного электрического сопротивления и диэлектрической прочности.

Таблица 10.7  
Электрические свойства вулколлана

Метод испытаний	Размеры образца	Показатели	Вулколлан						
			18/10	18/40	18	25	30	40	50
VDE 0303 часть 2 DIN 53481	Диаметр 95 мм, толщина 10 мм	Диэлектрическая прочность (50 гц, 0,5 кВ/сек), кВ/см сухой образец . . . .	200	250	230	240	260	270	260
		4 дня при 80% относительной влажности	140	220	210	220	250	260	250
		24 ч в воде . . . .	110	150	180	210	230	220	200
VDE 0303 часть 3 DIN 53482	Стандартный стержень	Объемное электрическое сопротивление, ом сухой образец . . . .	4·10 <sup>9</sup>	1·10 <sup>10</sup>	2·10 <sup>10</sup>	3·10 <sup>10</sup>	4·10 <sup>10</sup>	1·10 <sup>11</sup>	6·10 <sup>11</sup>
		4 дня при 80% относительной влажности	2·10 <sup>9</sup>	1·10 <sup>9</sup>	4·10 <sup>9</sup>	4·10 <sup>9</sup>	5·10 <sup>9</sup>	2·10 <sup>10</sup>	4·10 <sup>10</sup>
		24 ч в воде . . . .	7·10 <sup>8</sup>	9·10 <sup>8</sup>	5·10 <sup>8</sup>	4·10 <sup>9</sup>	5·10 <sup>9</sup>	9·10 <sup>9</sup>	2·10 <sup>10</sup>
VDE 0303 часть 3 DIN 53482	Стандартный стержень	Сопротивление изоляции, ом сухой образец . . . .	3·10 <sup>10</sup>	9·10 <sup>10</sup>	7·10 <sup>10</sup>	7·10 <sup>10</sup>	1·10 <sup>11</sup>	3·10 <sup>10</sup>	5·10 <sup>10</sup>
		4 дня при 80% относительной влажности	3·10 <sup>9</sup>	7·10 <sup>9</sup>	6·10 <sup>9</sup>	7·10 <sup>9</sup>	2·10 <sup>10</sup>	3·10 <sup>10</sup>	5·10 <sup>10</sup>
		24 ч в воде . . . .	2·10 <sup>9</sup>	4·10 <sup>9</sup>	4·10 <sup>9</sup>	5·10 <sup>9</sup>	1·10 <sup>10</sup>	3·10 <sup>10</sup>	3·10 <sup>10</sup>

Продолжение табл. 10.7

Метод испытаний	Размеры образца	Показатели	Вулколлан						
			18/10	18, 40	18	25	30	40	50
VDE 0303 часть 3 DIN 53482	Диаметр 95 мм	Удельное объемное электрическое сопротивление, ом·см	2·10 <sup>10</sup>	5·10 <sup>10</sup>	6·10 <sup>9</sup>	3·10 <sup>11</sup>	4·10 <sup>11</sup>	3·10 <sup>11</sup>	1·10 <sup>12</sup>
		сухой образец . . . .							
		4 дня при 80% относительной влажности	2·10 <sup>9</sup>	4·10 <sup>9</sup>	2·10 <sup>9</sup>	8·10 <sup>9</sup>	1·10 <sup>10</sup>	2·10 <sup>10</sup>	8·10 <sup>10</sup>
VDE 0303 часть 4 DIN 53483	Диаметр 95 и 30 мм	24 ч в воде . . . . .	2·10 <sup>9</sup>	4·10 <sup>9</sup>	2·10 <sup>9</sup>	8·10 <sup>9</sup>	1·10 <sup>10</sup>	2·10 <sup>10</sup>	2·10 <sup>10</sup>
		Диэлектрическая постоянная, сухой образец	8,5	8,0	8,5	7,4	6,7	7,0	6,3
		50 гц . . . . .	7,4	7,5	7,7	7,2	6,7	6,6	6,2
VDE 0303 часть 4 DIN 53483	Диаметр 95 и 30 мм	800 гц . . . . .	6,9	6,6	7,1	6,5	6,2	6,2	5,6
		1 Мгц . . . . .							
		Тангенс угла диэлектрических потерь, сухой образец	0,360	0,190	0,200	0,047	0,055	0,010	0,050
VDE 0303 часть 4 DIN 53483	Диаметр 30 мм	50 гц . . . . .	0,030	0,020	0,025	0,021	0,017	0,003	0,024
		800 гц . . . . .	0,030	0,020	0,025	0,021	0,017	0,003	0,024
		1 Мгц . . . . .	0,053	0,078	0,060	0,060	0,060	0,006	0,052
		Водопоглощение после 7 дней (поверхность, 100 см <sup>2</sup> ), мг . . . . .	82	62	53	59	40	54	85

	Частота 0,1 кгц	Частота 100 кгц
Синус угла потерь, % (ASTM D150—59T)		
25° C . . . . .	4,7	5,9
70° C . . . . .	4,7	—
100° C . . . . .	12,6	3,9
Диэлектрическая постоянная (SIC, ASTM D150—59T)		
25° C . . . . .	9,4	7,8
70° C . . . . .	11,0	—
100° C . . . . .	11,5	9,9
Удельное объемное электрическое сопротивление при постоянном токе (ASTM D150—59T), ом·см		
25° C . . . . .	$4,8 \cdot 10^{11}$	$4,8 \cdot 10^{11}$
70° C . . . . .	$3,8 \cdot 10^{10}$	$3,8 \cdot 10^{10}$
100° C . . . . .	$2,3 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^{10}$
Диэлектрическая прочность объем/0,001 дюйм (ASTM D149)	450—500	450—500
Сопротивление дуговому разряду (ASTM D495), сек	73— (без следов обугливания)	

Поглощение воды и последующее снижение удельного электрического сопротивления в некоторой мере зависит от того, какой полиол составляет основную цепь полиуретана. Это показано ниже на примере двух вальцуемых сложноэфирных полиуретанов на основе сложного полиэфира адипиновой кислоты и диэтиленгликоля (I) и сложного полиэфира адипиновой кислоты и гександиола (II) 25

	I	II
Удельное объемное электрическое сопротивление; ом·см		
сухой образец . . . . .	$4 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{12}$
после погружения в воду на 24 ч . . . . .	$1 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^{11}$
Набухание, вес. % . . . . .	2,1	0,9

Система II поглощает меньше воды при погружении при комнатной температуре, и это выражается в более высоких показателях электрического сопротивления.

## Литература

1. Bayer, Pamphlet No DD5638e, 1964.
2. Du Pont, Pamphlet, Engineering Properties of Adiprene Urethane Rubber.
3. A. B. Davey, A. R. Payne, Rubber in Engineering Practice, London, 1964.
4. J. G. Dipinto, S. D. McGready, Du Pont Development Products Report No 17, Engineering Properties of Urethane Elastomers, April 1960.
5. British Standards 1154 (1952), 2751 (1956), 2752 (1956), 3515 (1962).
6. S. Bonotto, Rubber Age, 98, No 11, 79 (1966).
7. Частное сообщение.
8. R. J. Athey, C. C. Todd, Du Pont Report, Tear Strength of Adiprene Compounds, August 1962.
9. R. J. Athey, Du Pont Report, Abrasion Resistance of Adiprene L Vulcanizates, January 1962.

10. K. Wellinger, H. Uetz, VDI-Forschungsh., 449, Ausg. B, 21 (1955).
11. G. R. Davies, Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers, 180, Part 2A, 237 (1966).
12. Частное сообщение.
13. R. J. Athey, J. G. Dipinto, J. M. Keegan, Du Pont Bulletin No 7, Adiprene L100, October 1965.
14. F. M. Smith, Rubber World, 139, No 4, 533 (1959).
15. A. Singh, L. Weissbein, J. C. Mollica, Rubber Age, 98, No 12, 77 (1966).
16. P. A. Roussel et al., Du Pont Elastomers Div. Report HR-14, The Ageing of Polyesterurethane Foams, 1956.
17. R. J. Athey, Rubber Age, 96, No 5, 705 (1965).
18. W. Cooper, R. W. Pearson, S. Darke, Ind. Chemist, 36, 121 (1960).
19. G. Magnus, R. A. Dunleavy, F. E. Critchfield, Rubber Chem. Technol., 39, No 4, 1328 (1966).
20. W. Neumann et al., Fourth Int. Rubber Technol. Conf., London, May 1962.
21. P. Wright, Aircraft Eng., 39, No 11, 20 (1967).
22. W. Kallert, J. Inst. Rubb. Ind., 2, No 1, 26 (1968).
23. Z. T. Ossefort, F. B. Testroet, Rubber Chem. Technol., 39, No 4, 1308 (1966).
24. G. A. Kanavel, P. A. Koons, R. E. Lauer, Rubber World, 154, No 5, 80 (1966).
25. W. Kallert, Kaut. u. Gummi Kunststoffe, 19, No 6, 363 (1966).
26. Bayer Pocket Book for the Plastics Industry, 1963.
27. R. Harrington, Rubber Age, 82, No 3, 461 (1957).
28. R. Harrington, Rubber Age, 83, No 3, 472 (1958).
29. R. Harrington, Rubber Age, 85, No 6, 963 (1959).
30. R. Harrington, Rubber Age, 88, No 3, 475 (1960).
31. C. S. Schollenberger et al., Rubber World, 142, No 6, 81 (1960).

## Применение

### 11.1. Введение

Полиуретановые эластомеры сейчас широко используются в самых различных областях промышленности. С развитием дальнейших исследований расширяется и сфера применения этих материалов.

Из всех свойств полиуретанов прежде всего бросается в глаза высокий модуль Юнга при твердости по Шору А 85—95, при этом сохраняется хорошая эластичность. Прямым следствием этого является тот факт, что полиуретановые эластомеры выдерживают гораздо более высокие нагрузки, чем обычные эластомеры. Одновременно полиуретаны проявляют высокое сопротивление раздиру и истиранию, и оба эти свойства определяют высокую прочность этих материалов.

Кроме того, полиуретаны отличаются сравнительно хорошей стойкостью к маслам и прекрасной стойкостью к действию УФ-лучей. Все перечисленные свойства относятся в основном к полиуретанам с твердостью от средней до высокой, т. е. в диапазоне 80—98 по Шору А. Более мягкие низко модульные материалы имеют и худшие показатели сопротивления раздиру и истиранию, и поэтому полиуретаны с твердостью ниже 70 по шору А почти не пользуются спросом. В тех случаях, где наиболее важна эластичность, а не мягкость, из полиуретана средней жесткости можно получить более тонкостенные изделия с такой же эластичностью, как у более мягкого обычного каучука, но при большей толщине изделия.

Рабочие температуры полиуретановых изделий лежат в диапазоне от —30 до 70—80° С, эластичность при этом практически не меняется. Выше указанного верхнего предела начинается процесс старения, который сильно сокращает срок эксплуатации изделия. Это один из недостатков полиуретанов, о котором следует помнить, планируя их использование. Допускается периодическое повышение температуры до 100—110° С, но не постоянная эксплуатация при этих температурах.

Другой фактор, о котором не следует забывать, — ограниченная водостойкость полиуретанов. Непрерывное пребывание в воде при

температуре выше 50° С может привести к гидролитической деструкции, поэтому максимальный верхний предел эксплуатации составляет ~70° С. При этом следует учитывать действие среды, ибо бывают случаи, когда в условиях более сильного износа и механических напряжений полиуретаны оказываются более долговечными при эксплуатации в воде при 60° С, чем другие эластомеры с более высокой стойкостью к гидролизу.

Какими бы ценными свойствами ни обладал материал, широта его использования определяется в значительной степени стоимостью. Вначале полиуретаны были дорогими материалами, и многие до сих пор сохранили о них такое представление. Однако с тех пор стало дешевле сырье, усовершенствовалась технология производства, что привело к удешевлению этих материалов. В некоторых случаях, например при крупномасштабном производстве изделий литьем под давлением, готовый продукт по стоимости почти не отличается от изделий из других эластомеров, полученных обычными методами переработки каучуков. Стоимость крупногабаритного изделия зависит в основном от стоимости сырья, производственные издержки на единицу веса изделия уменьшаются при увеличении его веса. На изделие из полиуретана требуется меньший объем материала, чем на то же изделие, например, из натурального каучука, что влияет на конечную стоимость продукта.

И все же, несмотря на все эти преимущества, полиуретаны остаются более дорогим материалом, чем большинство других эластомеров, хотя разница в стоимости теперь заметно ниже, чем пять лет назад. Не следует забывать, что применение полиуретанов может дать значительный общий выигрыш в стоимости, когда речь идет об учете таких факторов, как надежность изделия, долговечность и отсутствие простоев оборудования, а не только чистой стоимости материала.

В связи с тем, что непрерывно разрабатываются все новые и новые возможности использования полиуретанов [1], трудно полностью охватить эту тему, и все же мы надеемся, что предлагаемая глава дает достаточно ясное представление об основных областях применения этих материалов.

### 11.2. Массивные шины и валики

**Внутризаводской транспорт.** Шины для внутризаводского транспорта — первая область крупномасштабного использования полиуретанов.

Полиуретановые шины по сравнению с резиновыми или стальными обладают более высокой грузоподъемностью (табл. 11.1).

Все шины, упомянутые в таблице, размером 152—558 мм имеют грузоподъемность в 6 раз больше, чем у соответствующих шин из натурального каучука. Очень часто, однако, это преимущество по каким-либо причинам используется не в полной мере, так как обычно их делают меньшего диаметра. При использовании стандартных

Таблица 11.1

Грузоподъемность шин одинакового диаметра из полиуретана и натурального каучука [2]

Размеры, мм	Грузоподъемность, кг		Коэффициент сравнения полиуретан/каучук	
	полиуретан	НК	нагрузка	стоимость
558×203×406 *	17 237	2499	6,9	4,2
457×127×308	8 391	1174	7,1	4,1
406×76×308	3 773	548	7,0	2,4
304×89×203	4 096	539	7,6	2,5
254×76×158	3 052	381	8,0	1,4
152×127×76	3 447	476	7,2	1,7

\* Наружный диаметр металлического обода, на который надевается шина.

Таблица 11.2

Грузоподъемность массивных шин из полиуретана и натурального каучука

Полиуретан		Натуральный каучук		Коэффициент сравнения полиуретан/каучук	
размеры, мм	грузоподъемность, кг	размеры, мм	грузоподъемность, кг	нагрузка	стоимость
558×76×406 *	5896	558×203×406	2499	2,4	1,6
457×76×308	4535	457×127×308	1174	3,9	2,5
406×76×308	3764	406×127×308	1052	3,6	2,0
330×76×254	3061	330×127×254	571	5,3	1,8
254×76×158	3050	254×177×158	1097	2,8	1,0
152×50×76	1111	152×127×76	476	2,3	0,4

\* Наружный диаметр металлического обода, на который насаживается шина.

грузовых машин диаметр шины, естественно, уменьшить нельзя, и тогда уменьшают ширину ходовой поверхности. Даже при уменьшении ширины более чем в два раза грузоподъемность полиуретановых шин значительно выше, чем обычных (табл. 11.2). Естественно предположить, что для удешевления полиуретановой шины можно еще больше уменьшить ее ширину, однако при небольшой ширине шин ухудшается устойчивость автомобиля. Если грузовой транспорт заранее проектируется для использования полиуретановых шин, обычно уменьшают и ширину шины, и диаметр. Из табл. 11.1 видно, что полиуретановая шина размером 254×76×158 (т. е. наружный диаметр шины 254 мм, ширина 76 мм и наружный диаметр металлической части 158 мм) имеет большую грузоподъемность, чем шина с размерами 558×203×406 мм из натурального каучука. Снижение диаметра шины может оказаться очень выгодным для заводов и складов с ограниченной маневренной площадью.

В общем, там, где большая грузоподъемность полиуретановых шин используется полностью, достигается большая экономия средств (рис. 11.1).

Срок эксплуатации полиуретановых шин для грузовых машин даже при более высоких нагрузках заметно выше, чем у массивных шин из натурального каучука. Это объясняется повышенным сопротивлением материала к порезам и истиранию (рис. 11.2).

Условия эксплуатации заводского транспорта весьма разнообразны: неровная поверхность дворов, гладкие площадки складов, промасленные полы механических цехов. Хорошая стойкость полиуретанов к маслам несомненно удлиняет срок их службы по сравнению

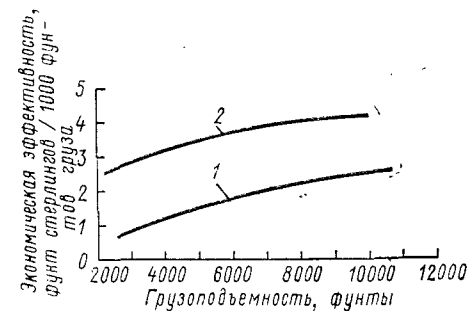


Рис. 11.1. Сравнительная экономическая эффективность полиуретановых шин из пресколлана и массивных шин из натурального каучука.

1 — полиуретан; 2 — каучук.

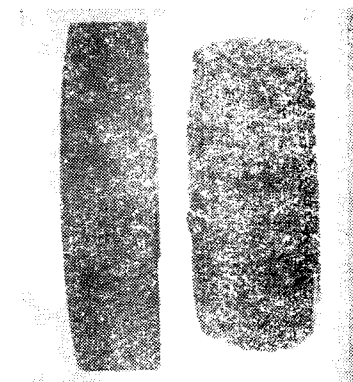


Рис. 11.2. Износостойкость шин из пресколлана и натурального каучука (слева — шина из пресколлана после 3 лет эксплуатации, справа — шины из натурального каучука после 5 месяцев эксплуатации).

с массивными шинами из натурального каучука. По сравнению со стальными полиуретановые шины обеспечивают лучшую тягу и не причиняют вреда бетонным и другим покрытиям. Шины из натурального каучука, конечно, не повреждают поверхности в такой мере, как стальные, но сажа, которая вводится в каучук как наполнитель, может загрязнять поверхности.

Полиуретановые шины испытывают значительно меньшее сопротивление качению, чем резиновые, в основном из-за различной твердости рассматриваемых материалов (рис. 11.3). Для электрического транспорта необходима менее частая перезарядка батарей, что позволяет более эффективно использовать транспорт. На ручных тележках с такими шинами можно везти более тяжелый груз, чем на тележках с резиновыми шинами.

Многие виды промышленного транспорта используются при температурах ниже 0 °С на складах-холодильниках. Твердые полиуретановые шины способны врезаться в лед, образовавшийся при этой температуре, улучшая тем самым тягу. Кроме того, для

полиуретана характерна такая зависимость эластичности от температуры, которая обеспечивает меньшую потребность в мощности при работе шин при минусовых температурах, чем для резиновых шин из обычных каучуков. Поэтому на складах-холодильниках рекомендуется использовать транспорт с полиуретановыми шинами.

В настоящее время полиуретановые шины чаще используются для ведущих колес, где их преимущества очевидны. Недавно стали изготавливать полупневматические шины для промышленных грузовых автомобилей из более мягкого полиуретана, с твердостью 75—80 по Шору А. Этот материал увеличивает тягу и обеспечивает амортизацию. Износостойкость таких шин ниже, чем у массивных шин,

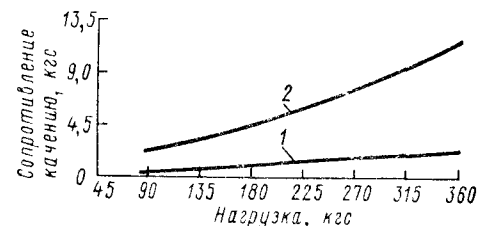


Рис. 11.3. Сопротивление качению полиуретановых шин и шин из натурального каучука:

1 — полиуретан, твердость по Шору А-95;  
2 — каучук, твердость по Шору А-70.

для этих шин составляет  $\sim 16$  км/ч, однако при тщательном расчете размера колеса, толщины и ширины профиля ходовой поверхности (поверхности качения протектора) можно добиться и более высоких скоростей. Так, в некоторых случаях массивные шины эксплуатируются при скорости до 48 км/ч.

Одно из новых применений полиуретанов — в качестве шин топливозаправочного механизма для атомных реакторов (разработан Отделением оборудования атомных реакторов фирмы «Инглиш Электрик Ко. Лтд»). Эти транспортеры с грузом весят 240 т каждый и должны перемещаться внутри реактора. Устройство передвигается на восьми колесах в виде четырех двухколесных тележек (вагонеток), причем на каждом колесе имеется по восемь полиуретановых шин диаметром 635 мм. Резиновые шины в этом случае не могли бы сочетать достаточную грузоподъемность и маневренность. Колеса из стали или твердого пластика не обладают достаточной тягой и к тому же повредили бы поверхность зоны реактора. Возможно, это довольно редкий пример, но он прекрасно иллюстрирует применение полиуретановых эластомеров с использованием совершенно новых принципов конструирования.

**Портальные краны.** Полиуретановые шины с успехом используются в конструкции портальных кранов, где они заменяют обычное колесо с ребордой. Полиуретановая шина движется не по рельсу, а прямо по верхней балке портального крана или по конструкции,

к которой раньше прикреплялись рельсы. Для предотвращения сильной боковой качки используется боковой ролик. Кран работает от электросети; благодаря использованию полиуретановых шин, значительно уменьшается вибрация и шум. Последнее имеет немаловажное значение для современных производственных цехов, а уменьшение вибрации обеспечивает снижение расходов по ремонту и обслуживанию оборудования.

Аналогичное применение найдено для полиуретановых шин в системе отстойников на станциях очистки сточных вод. На обычной установке используются стальные колеса, передвигающиеся по круговой колее и приводимые в движение с помощью довольно сложной системы передач. При использовании полиуретановых шин тяга сильно увеличивается, что позволяет заменить этот сложный механизм одним двигателем с одним колесом. Даже при этом условии тяга остается лучшей, чем в случае, когда два стальных колеса приводятся в движение самостоятельно, особенно при движении по мокрым поверхностям.

**Установки с барабанными ситами.** Установки с барабанными ситами широко используются для промывки и сортировки песка и гравия, а также для сушки булыжников горячим воздухом. Применяются они и в производстве натуральных и искусственных удобрений.

В тех случаях, где рабочие температуры и обрабатываемый материал позволяют использовать натуральный каучук, замена последнего полиуретаном обеспечивает увеличение срока службы и производительности.

Раньше из-за больших нагрузок часто использовали стальные ролики, а не резиновые. В этих случаях наблюдается сильный абразивный износ стальных роликов, стальной колен и самого барабана. Из-за износа увеличивается вибрация, что, в свою очередь, приводит к разрушению сварных швов и заклепок. Для предупреждения серьезных повреждений направляющей колен барабана ее приходится регулярно ремонтировать, и в это время установка простаивает. В последнее время стальные ролики в ряде случаев были с успехом заменены полиуретановыми. Если взять для примера типичную установку с производительностью 50—60 т/ч промытого гравия, то стоимость комплекта полиуретановых роликов для замены стальных составляет десятую часть стоимости еженедельных затрат.

Использование полиуретановых шин значительно снижает вибрацию и существенно сокращает время ремонта и технического обслуживания. Шум при работе установки также уменьшается. Иногда и в системе, обеспечивающей вращение барабана, можно использовать полиуретановые ролики, что еще больше снижает вибрацию.

**Ролики.** И в горнодобывающей промышленности, и в карьерных разработках для транспортировки угля и породы широко используются ленточные конвейеры. Один из типов конвейеров состоит из бесконечной ленты, к обеим сторонам которой прикреплен стальной трос. Трос движется по роликам и приводит в движение сам кон-

вейер. При использовании металлических роликов возникают две проблемы—износ ролика и износ троса. Последний представляет собой более серьезную проблему, так как ремонт или замена троса требует много времени, да и сам трос стоит дорого. На помощь приходит облицовка поверхностей ролика полиуретаном. При этом значительно уменьшается износ троса, что уже даёт большой экономический эффект. Время простоев из-за поломки также уменьшается, и совершенно очевидно, что при производительности до 1000  $m^3$ /ч один лишь этот фактор обеспечивает значительную экономию. Второй фактор заключается в увеличении долговечности ролика. Снижение уровня шума также является большим выигрышем, особенно в условиях угольных шахт.

Полиуретановые покрытия применяются и в блоках, используемых для монтажа воздушных линий электропередач. Проводник, заключенный в алюминиевую трубку, присоединен во время монтажа к стальному тросу относительно небольшого диаметра. Блок должен быть достаточно прочным, чтобы выдерживать нагрузку, и достаточно мягким, чтобы не повредить алюминиевую оболочку.

**Валки.** Полиуретаны настолько широко используются для производства самых различных валков и роликов, что придется ограничиться лишь несколькими примерами. Например, валки [3] используются для транспортировки ящиков с пивом к автоматическому штабелеукладчику и расположены в конце ленточного конвейера под прямым углом к нему. Благодаря этому ящики поворачиваются с помощью валков на 90°. При таком повороте наблюдается очень сильное истирание и обычные резиновые валки изнашиваются после контакта с 250 000 ящиками. На этом же предприятии используются и полиуретановые валки, которые сохранили рабочее состояние после транспортировки 10 127 000 ящиков. Таким образом, для обработки указанного числа ящиков потребовалось бы 40 комплектов резиновых валков на один комплект полиуретановых. Очевидно, что это даёт больший экономический эффект не только благодаря меньшей стоимости оборудования, но и благодаря снижению простоев оборудования, необходимых для замены резиновых валков.

Широко используются полиуретановые валки при работе с абразивами и предметами с острыми краями, например для подачи лент из термопластов в грануляторы, в машинах для обдирки риса, для рубки стекловолокна непосредственно на валках. Сюда же относятся подающие ролики на установке для шлифовки панелей из фанеры, ролики для подачи перфокарт в компьютер, направляющие ролики на установке для изготовления зеркальных стекол. Полиуретановые ролики оказались очень выгодными на конвейере для цемента, так как их надо менять не чаще чем через год, в то время как чугунные ролики приходилось менять каждые 12 недель.

Приведенные примеры позволяют судить о широком использовании полиуретановых валков и роликов, а также об их преимуществах.

### 11.3. Автомобилестроение

Полиуретаны вытеснили и резину и металл в ряде деталей, использующихся в современном автомобиле, и здесь главными преимуществами, которые привлекли конструкторов, оказались высокое сопротивление полиуретанов износу и истиранию в сочетании со стойкостью к маслам и топливам. Большую роль сыграли и два других фактора: более низкая в некоторых случаях стоимость детали, сделанной из полиуретана, и снижение уровня шума, вызываемого вибрацией.

**Эластичные вкладыши.** Шаровые шарниры рулевого механизма и передней подвески автомобилей должны предохраняться от износа, иначе возникает люфт, который передается обратно на рулевое колесо, и ухудшается управление машиной. В качестве предохранительной меры шарнир уплотняют смазкой, которая удерживается на месте с помощью эластичных вкладышей (рис. 11.4). Этот вкладыш предохраняет сочленение также от пыли и влаги. Соединения конструируются либо герметически закрытыми на весь срок эксплуатации (в этом случае смазка никогда не меняется); либо предусматривается регулярное повторное смазывание, для чего должен быть ниппель. Вкладыш предохраняется от деформации во время смазывания. Между ниппелем и верхней крышкой соединения имеется нейлоновый диск, который закрывает маленькое отверстие в верхней крышке. При избыточном давлении смазки нейлоновая мембрана поднимается и смазка может выйти наружу. Поскольку штифт должен вращаться внутри вкладыша, этот последний не должен слишком плотно охватывать стержень, иначе это будет препятствовать движению. При угловом движении стержня может образоваться зазор; для предупреждения этого в данной конструкции предусмотрена стальная шайба, заформованная во вкладыше. В других конструкциях стальная шайба надевается отдельно снаружи или используется вкладыш с утолщением вместо шайбы. Это шарнирное соединение было усовершенствовано следующим образом: полиуретановый вкладыш помещается в полиуретановый чехол, который предохраняет вкладыш от повреждения корпусом рулевого механизма, изготовляемого из закаленной стали.

Вкладыши подвергаются изнутри действию смазки, а снаружи — действию влаги и должны работать без разрушения в течение нескольких лет. Они также должны выдерживать разрушающее действие небольших камешков, отбрасываемых шинами. Таким образом, здесь совершенно очевидно преимущество полиуретана, заключаю-

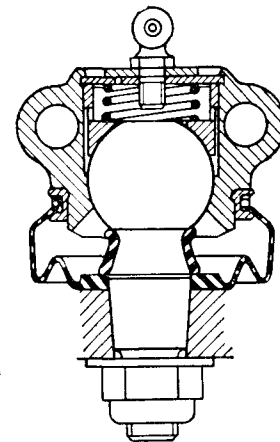


Рис. 11.4. Рулевой механизм с полиуретановым вкладышем.

щееся в его стойкости к истиранию, смазкам, воде, озону и вообще атмосферным воздействиям, по сравнению с обычными неопревыми или нитрильными каучуками. Вначале вкладыши делали из вальцуемых полиуретанов, и они стоили в 2—3 раза дороже вкладышей из неопревого каучука. Но даже и при такой стоимости полиуретановые вкладыши нашли довольно широкое применение, хотя и считается, что их надо усовершенствовать. Сейчас уже в некоторых случаях такие вкладыши делают не из вальцуемого полиуретана, а из термопластичного, методом литья под давлением.

Кроме уже описанных вкладышей, работающих в наиболее жестких условиях, полиуретан используется и в других узлах: вкладыши кремальберной рулевой тяги, вкладыши телескопического амортизатора, вкладыши сочленений системы передач, уплотнения вала коробки передач дистанционного управления. В некоторых автомобилях механизм дистанционного управления на коробке передач может быть поврежден при попадании металлической крошки. Чтобы этого не случилось, используют эластичные полиуретановые уплотнения, которые эффективно защищают механизм от пыли и крошек.

**Рычаги переключения передач.** Механизм дистанционного переключения передач на многих автомобилях работает со значительной вибрацией и является источником неприятного шума. Он может усугубляться по мере износа шарнирных соединений. В обоих случаях можно использовать шаровую головку с полиуретановым покрытием или сферическое седло из полиуретана. Такая система показана на рис. 11.5. Дополнительное преимущество таких сферических соединений состоит в том, что соприкасающиеся поверхности не требуют особо тщательной механической обработки. Она совершенно необходима, когда и седло, и шаровая головка выполнены из металла. Полиуретановое покрытие полностью изолирует металлическую поверхность от контакта с седлом; ее не нужно дополнительно шлифовать.

Механизм переключения передач, показанный на рис. 11.5, предназначен для рычагов, монтируемых на полу кабины. Механизмы переключения передач, монтируемые на рулевой колонке, обычно представляют собой очень сложную систему, так что использование полиуретановых оболочек во всех шарнирных соединениях может снизить до минимума шум и обеспечить некоторый амортизирующий эффект.

**Прочие области применения.** Широко используют подшипники с полиуретановыми прокладками в конструкции валов управления дросселями. Они обеспечивают меньшее трение и большую износостойкость, чем резиновые прокладки; они снижают вибрацию и шум по сравнению с теми случаями, когда в конструкции использованы жесткие пластики и металлические подшипники. Благодаря эластичности полиуретанов компенсируются некоторые неточности при сборке узлов, обусловленные существующим ныне массовым способом производства. Применение полиуретановых прокладок дает и некоторый экономический эффект благодаря упрощению монтажа: прокладки можно запрессовать в отверстие, просверленное в под-

порной стойке, без использования специального гнезда (обоймы) (рис. 11.6)

Из полиуретанов также делают опорные фланцы рулевой колонны, опорные фланцы спиральной рессоры; прокладки (шайбы, решетки)

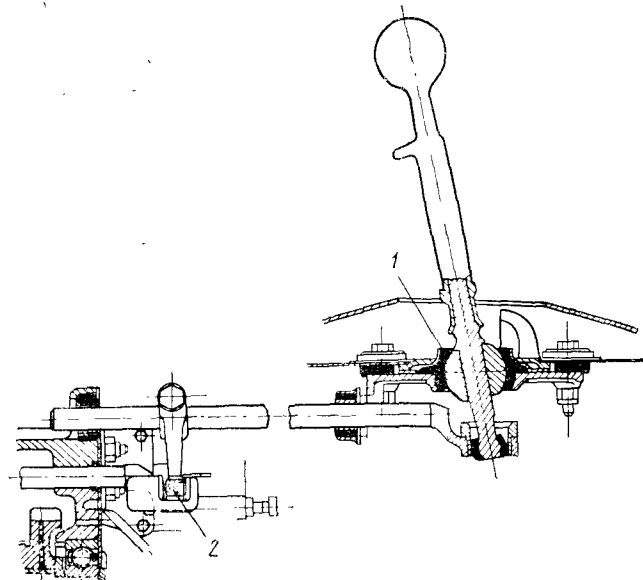


Рис. 11.5. Применение полиуретана в механизме переключения передач:

1 — сферическая пята из полиуретана; 2 — сферическое седло из полиуретана.

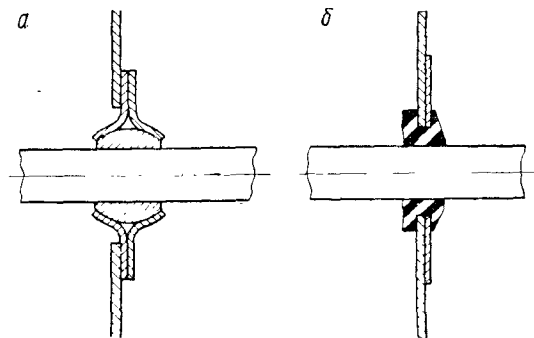


Рис. 11.6. Устройства с резиновым (а) и полиуретановыми (б) прокладочными кольцами.

внутри трубок Диона в системе независимой подвески задней оси и для штифтов крепления капота. Используются в автомобилестроении и ячеистые полиуретаны.



## 11.4. Прокладки и уплотнения

Широко используются полиуретаны для изготовления прокладок и уплотнений самого разного назначения. Уплотнения могут быть статическими, возвратно-поступательного действия или вращающимися: они могут использоваться в пневматических или гидравлических системах или как простые скреперные уплотнения для плоских поверхностей или валов. В связи с огромным разнообразием уплотнений — кольцеобразных, фланцевых или простых прямоугольных — совершенно невозможно подробно описать все, так как для этого пришлось бы рассматривать все отрасли промышленности.

Мы укажем лишь на основные преимущества и недостатки использования полиуретановых уплотнений и проиллюстрируем это несколькими конкретными примерами.

Экономические преимущества использования полиуретанов в качестве материала для уплотнений обусловлены повышенной износостойкостью и пониженным коэффициентом трения. При давлении до  $100 \text{ кгс/см}^2$  уплотнения из нитрильного каучука оказываются вполне удовлетворительными, но при более высоком давлении это уплотнение приходится усиливать пластиком или тканью, иначе оно выдавливается. Более твердые виды полиуретана выдерживают без всякого армирования давления до  $420 \text{ кгс/см}^2$ . При очень высоких давлениях ( $\sim 3165 \text{ кгс/см}^2$  в производстве синтетических алмазов) полиуретановые уплотнения работают вполне удовлетворительно с использованием специальных антиэкструзионных колец.

Так как уплотнения должны иметь максимально высокий уровень физико-механических свойств, ранее в этой области широко использовались литые полиуретаны. Исключением были кольцеобразные уплотнения, где из-за специфичности формы применялись вальцуемые марки; сейчас во многих случаях вместо вальцуемых используются термопластичные полиуретаны. U-образные уплотнения и манжеты небольших размеров также можно делать из термопластичных полиуретанов без ухудшения свойств и со значительной экономией расходов при изготовлении. При использовании полиуретановых уплотнений в контакте с гидравлическими жидкостями основным недостатком является ограниченный диапазон допустимых температур: так, при непрерывной эксплуатации верхний предел не должен превышать  $70^\circ\text{C}$ . Если масло имеет примесь воды или используется гидравлическая жидкость на водной основе, верхний предел снижается до  $40^\circ\text{C}$ . Синтетические масла также разрушают полиуретаны. Эти ограничения, однако, не столь серьезны, как может показаться на первый взгляд, потому что существует множество примеров использования полиуретановых уплотнений, которые не выходят за указанные пределы. Очень важно, что действие гидравлической жидкости на полиуретан известно.

Хотя стойкость полиуретанов к истиранию при низких скоростях вращения исключительно высока, при высоких скоростях может наблюдаться преждевременное разрушение материала. Именно по

этой причине для уплотнений вращающихся узлов можно использовать полиуретан лишь в тех случаях, когда скорость вращения не превышает  $0,30\text{—}0,60 \text{ м/сек}$ .

**Пневматические и гидравлические уплотнения.** Один из примеров успешного использования полиуретановых уплотнений — это масляно-пневматический амортизатор для железнодорожных подвижных составов [6]. Давления в этой системе не очень высокие, но эффективное уплотнение имеет первостепенное значение. В этом амортизаторе сжатый воздух или азот используется в качестве пружинящей среды, оказывающей статическое сопротивление: газ герметизируется в амортизаторе, содержащем масляную среду, с помощью плавающего поршня. Уплотнение последнего должно быть достаточно эффективным и долговечным, чтобы его не приходилось менять в течение нормального срока службы амортизатора. Обычное давление нагнетания при полном растяжении амортизатора составляет  $\sim 10 \text{ кгс/см}^2$ , а при полном закрытии буфера давление может возрастать до  $84\text{—}175 \text{ кгс/см}^2$ , причем истинное давление зависит от степени сжатия. Скорость движения в системе амортизатора высока, начальная же (при столкновении вагонов) может составлять  $\sim 5 \text{ м/сек}$ .

Опыт эксплуатации показал, что уплотнения из нитрильного каучука имели малую износостойкость, а от этого зависит срок службы амортизатора в целом. После трехлетних испытаний уплотнений из полиуретановых эластомеров их преимущества стали совершенно очевидными: при осмотре амортизаторов с полиуретановыми уплотнениями, использованных в самых тяжелых условиях, не было обнаружено признаков износа, в то время как аналогичные уплотнения на основе нитрильных каучуков были бы полностью разрушены.

Полиуретановые уплотнения можно с успехом использовать и в гидравлических опорных стойках для шахтных перекрытий и пр. (рис. 11.7). В этой системе создается довольно высокое давление, но уплотнение должно предотвращать утечки и при низком давлении, когда стойка не работает. Так, на одном из южноафриканских золотых рудников масло загрязнилось кварцевой пылью, и уплотнение из нитрильного каучука, усиленное тканью, быстро вышло из строя. Давление в системе составляло  $420 \text{ кгс/см}^2$  и уплотнение было усилено антиэкструзионным кольцом. Уплотнение из полиуретана без такого кольца дешевле и обеспечивает гораздо больший срок эксплуа-

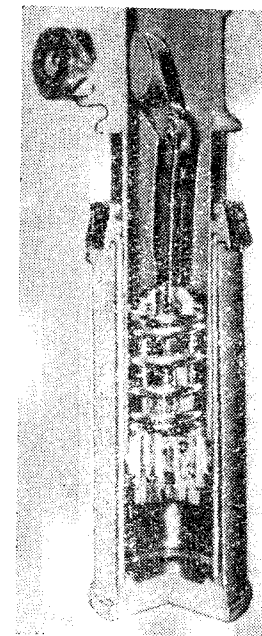


Рис. 11.7. Секционная рудничная стойка (подпорка).

тации в тех же условиях, а с усиливающим кольцом может работать при давлении до  $560 \text{ кгс/см}^2$ , что было бы совершенно невозможно при применении уплотнения из нитрильного каучука. Кроме того, полиуретановое уплотнение было сконструировано таким образом, что герметизирующая поверхность была относительно небольшой; благодаря этому, а также меньшему коэффициенту трения величина трения всего уплотнения снизилась: это облегчает проблемы, связанные с «плотным замыканием» гидравлических затворов при низких давлениях. Усиливающие кольца изготавливаются обычно из делрина.

В горнодобывающей промышленности полиуретановые уплотнения используются также в регулирующих (распределительных) клапанах тормозных колодок, т. е. в узлах соединения нескольких крепежных стоек. В этом случае уплотнение является одновременно и уплотнением выпускного клапана высокого давления. На поверхность уплотнения при этом непрерывно действует быстро движущийся поток гидравлической жидкости, который сильно разрушает нитрильный каучук, в то время как более износостойкий полиуретан держится дольше.

При использовании полиуретановых уплотнений такого типа возникает лишь одна проблема — связанная с гидравлическими жидкостями. Иногда гидравлическая жидкость представляет собой масляную эмульсию в воде, и эта система может быть очень щелочной. В таких случаях полиуретановые уплотнения неприменимы; строго говоря, в системах с полиуретановыми уплотнениями нужно использовать только рекомендованные жидкости. Эта же проблема характерна и для уплотнений из нитрильного каучука, хотя и не в такой степени.

В ряде применений полиуретановые уплотнения удлиняют срок эксплуатации благодаря стойкости к высоким давлениям и износу: уплотнительные кольца гидравлических плунжеров в землеройных машинах; уплотнения для смазочных аппаратов с высоким давлением всех систем, используемых в гаражах; большинство видов уплотнений статических и возвратно-поступательного действия для пневмо- и гидравлических систем, работающих под высоким давлением.

Гидравлические уплотнения из полиуретана очень эффективны для систем, эксплуатирующихся в загрязненной среде, например в землеройных машинах, где хорошая герметизация имеет большое значение, так как простой машин обходится очень дорого. Дольше, чем обычные, служат полиуретановые уплотнения и на самосвалах, что дает значительный экономический эффект.

**Прочие области применения.** Уплотнения и особенно другие элементы клапанов одновременно должны выдерживать действие потока жидкостей (иногда абразивных) и шламов. На рис. 11.8 показан клапан для системы, рабочей средой которой является абразивный керамический шлам. На фотографии видна степень износа детали из закаленной стали после 50 ч работы и почти полное отсутствие износа на детали из полиуретана, которая проработала 300 ч. Полиуретаны проявляют особую стойкость именно к такому типу

износа, и в последнее время наблюдается растущая тенденция к замене стали полиуретаном в применениях подобного рода.

Полиуретановые седла клапанов широко используются в разливочных автоматах для бензина в гаражах. Здесь стойкость полиуретана к порезам и бензину дает ему преимущество перед другими синтетическими материалами.

Однако следует относиться с осторожностью к заявлению о стойкости полиуретанов к бензину. Оно вполне справедливо в условиях нормальных температур без доступа или при небольшом доступе воздуха. Но в шлангах для заливки бензина в легковые и грузовые машины одновременное воздействие высокой влажности атмосферы, высокой температуры под капотом и бензина приводит иногда к относительно быстрому разрушению полиуретана.

Другой тип полиуретанового уплотнения, который широко используется в промышленности, это — скреперное уплотнение, предотвращающее загрязнение гидравлических плунжеров, плит оснований станков, труб и т. п. (рис. 11.9). Эти уплотнения счищают острую металлическую стружку со станины, по которой движется станок, и одновременно способствуют распределению смазки по станине. Другие резины, которые использовались для этой цели, повреждались металлической стружкой, а войлок, широко применявшийся раньше,



Рис. 11.9. Стандартные смазочные гребни кулачков.

обладает способностью вбирать стружку, после чего он повреждает поверхность станины.

Еще один пример использования полиуретанов — вращающаяся мембрана для систем с большим перепадом давления — газовых двигателей внутреннего сгорания, газовых холодильных установок,

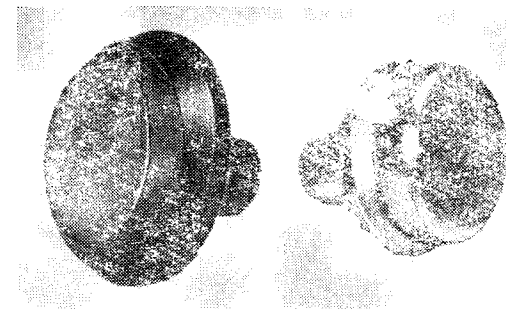


Рис. 11.8. Клапан, работающий в среде керамической суспензии (слева — стальной клапан после 50 ч эксплуатации, справа — полиуретановый после 500 ч).

безмасляных компрессоров [7]. Для этих систем недавно была разработана новая мембрана, благодаря которой вместо герметизации пространства, заполненного газом, герметизируется пространство, заполненное маслом, откуда допустима некоторая утечка (рис. 11.10). Полиуретановая мембрана не требует усиления из ткани. Это одно из ее преимуществ, так как выяснилось, что такие армированные прокладки укорачивают срок службы мембраны. Последний зависит от температуры, и об этом не следует забывать.

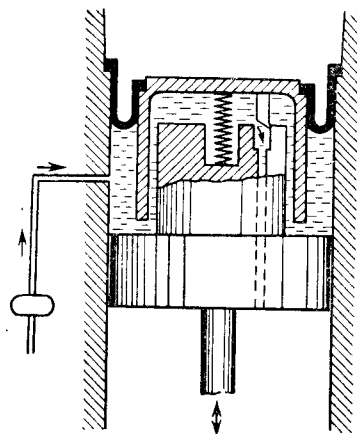


Рис. 11.10. Поворотная диафрагма из полиуретана (плавающая крышка поршня—плунжера поддерживает постоянную разность давлений).

Полиуретаны успешно используются и в качестве сальниковых уплотнений благодаря их относительно низкому коэффициенту трения и стойкости к маслам и смазкам. Такие сальники особенно выгодны в тех случаях, где они функционируют лишь периодически, например в городской газораспределительной системе.

При использовании других материалов в качестве сальников наблюдались случаи забивки. Для повышения эффективности сальников при их изготовлении можно сделать по внутреннему диаметру кольцевые канавки, по которым будет поступать смазка.

## 11.5. Штамповка металлов

В металлообрабатывающей промышленности натуральный каучук довольно долгое время использовался для гибки, вытяжки и формовки листового металла. Большая твердость, высокое сопротивление раздиру и порезам, стойкость к маслам полиуретановых эластомеров позволили заменить ими натуральный каучук. Каучук в таких случаях используется под давлением и может рассматриваться как несжимаемая жидкость, т. е. он не меняет объема, но изменяет форму. Когда сжимающая нагрузка снимается, материал принимает свою первоначальную форму. При этом наиболее подходящими оказываются материалы с более высоким модулем сжатия, при условии что они сохраняют эластичность. Полиуретаны как раз относятся к этой категории материалов, в то время как натуральный каучук с высокой твердостью в значительной мере теряет свою исходную эластичность, а также сопротивление порезам и раздиру.

**Гибка.** Принцип гибки металлических деталей с помощью резинового блока показан на рис. 11.11. Обычно эта операция состоит в сгибании листового металла под углом или в дугу с помощью фасонных матриц и пуансона. Замена фасонной матрицы прямоугольным

блоком из полиуретана позволяет сократить расходы на оборудование, так как для одного и того же блока полиуретана можно использовать пуансоны различной формы. Кроме того, при формовании листового металла с помощью металлических пуансонов и матриц для листов различной толщины необходимы и различные матрицы. Этого не требуется, если оборудование изготовлено из полиуретанового эластомера. При использовании полиуретановых матриц и пуансонов металлический лист можно заранее полировать, красить или наносить на него печать, так как это проще и обходится дешевле.

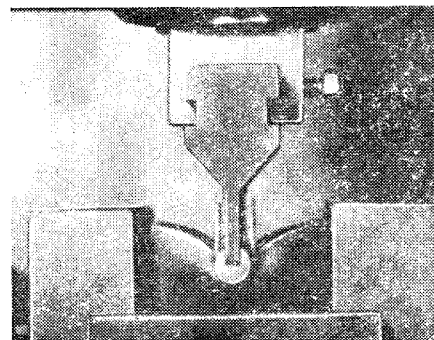


Рис. 11.11. Формование листового металла с помощью полиуретановых штампов.

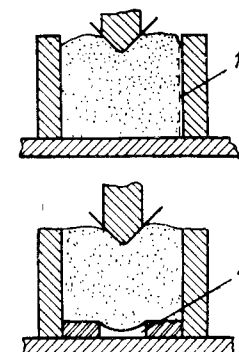


Рис. 11.12. Методы снятия локальных напряжений в прижимной подушке при штамповке металлов:

1 — зазор между подушкой и металлическим кожухом;  
2 — полость в центре нижней части кожуха.

При изготовлении металлических штампов этого делать нельзя, так как они портят поверхность детали.

Опыт также показал, что при таком способе штампования, благодаря более равномерному распределению давления на металл, удается делать более острые углы и меньшие радиусы при гибке. При этом практически устраняется отдача металлического листа.

При конструировании прижимной подушки из полиуретана следует помнить, что наилучшие результаты получаются, когда все ее поверхности, кроме рабочей, заключены в металлический контейнер. Последний должен удерживать полиуретан при операции штампования, т. е. он должен быть сделан из металла, выдерживающего значительные нагрузки. Если подушка не заключена в металлический контейнер, эффективность ее снижается и глубина хода погружения должна быть увеличена.

При конструировании не следует забывать о необходимости устройств для снятия локальных напряжений в блоке. Это можно сделать двумя способами (рис. 11.12): а) создав небольшой зазор между подушкой и стенками контейнера, или б) с помощью небольшой полости в центре дна последнего. И в том, и в другом случае

эффективность блока несколько снижается; но это компенсируется увеличением его срока службы.

Если требуются очень большие матрицы, совсем необязательно изготавливать их из монолитных блоков, можно использовать составную конструкцию из небольших заготовок. Некоторые фирмы для этой цели выпускают стандартные небольшие блоки. Иногда верхнюю рабочую часть можно покрыть нетолстым полиуретановым листом.

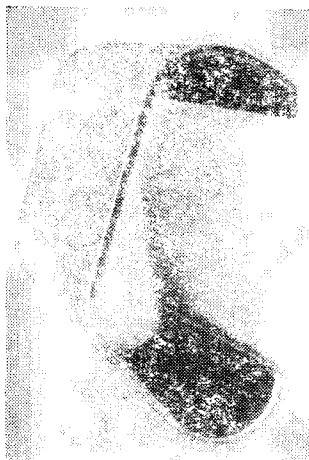


Рис. 11.13. Толстая (9,5 мм) деталь из рифленой листовой стали, отштампованная с помощью полиуретановой прижимной подушки.

С помощью полиуретановых штампов можно штамповать не только тонкие металлические листы. На рис. 11.13 показана деталь из рифленой стали толщиной 9,525 мм, используемая на топливных баках грузовиков. Она была отштампована с помощью полиуретановой прижимной подушки.

**Формовка и вытяжка.** Полиуретан можно использовать как для формовки, так и для вытяжки, хотя преимущества его использования не столь наглядны. При формовке полиуретановые части оборудования служат дольше, чем изготовленные из обычных каучуков, они годятся для переработки более толстостенных изделий или более твердых металлов. При вытяжке, однако, необходимо прижимать фланец при повышении давления, иначе может быть деформация.

Эти особенности иногда настолько усложняют конструкцию инструмента и проблему подачи металла, что массовое производство не представляется выгодным.

**Пробивка отверстий и вырубка.** Операция пробивки состоит в образовании отверстий в металлическом листе, причем удаленная часть листа рассматривается как отходы. Вырубка — это, в принципе, та же операция, но вырезанный материал представляет собой не отходы, а заготовку. Иначе говоря, у простой плоской шайбы наружный диаметр получают с помощью вырубки, а внутренний — пробивкой. Для обеих операций можно использовать полиуретановые штампы (матрицы и подушки) (рис. 11.14). В этом конкретном случае одновременно проводятся операции пробивки, вырубки и неглубокой штамповки. В первых двух операциях полиуретан функционирует как гидравлическая жидкость, при этом требуемые нагрузки, как выяснилось, очень близки к теоретическим, рассчитанным на основании уравнений гидростатического сдвига (рис. 11.15). Необходимые нагрузки одинаковы для полиуретанов различной твердости, но рекомендуется использовать полиуретаны с большей твердостью и более высокой стойкостью к раздиру и порезам.

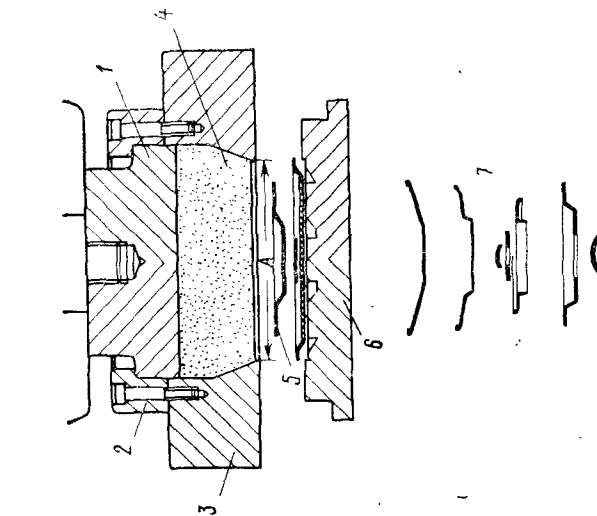


Рис. 11.14. Пробивка и вырубка с помощью полиуретановых подушек:  
1 — стальной плунжер; 2 — плунжер; 3 — стальная деталь; 4 — полиуретан; 5 — штампующая матрица; 6 — стальная матрица (различные по диаметру соответствующие А); 7 — детали универсального блока.

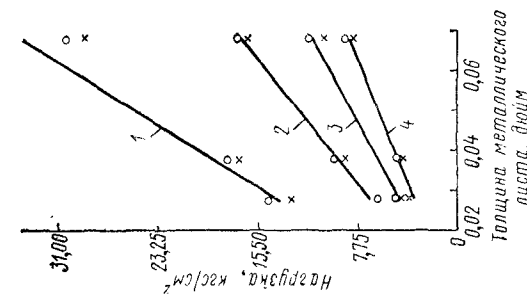


Рис. 11.15. Теоретические нагрузки для пробивки отверстий различного диаметра в листовом алюминии.  
— теоретическая нагрузка; О — действительная нагрузка на полиуретан 95 IRHD; X — действительная нагрузка на полиуретан 75 IRHD.  
Диаметр пробитых отверстий (в дюймах): 1 — 0,125 (3,17 мм); 2 — 0,250 (6,35 мм); 3 — 0,375 (9,5 мм); 4 — 0,500 (12,70 мм).

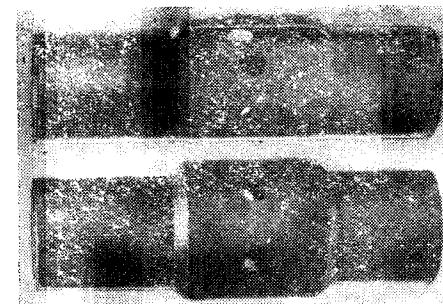


Рис. 11.16. Пробивка отверстий с помощью полиуретана [18]:  
а — нержавеющая сталь — заусенцы на отверстиях нет; б — алюминий — заусенцы на наружной поверхности.

На рис. 11.16 показаны штамповки с пробитыми отверстиями. Отверстия, пробитые на трубке из нержавеющей стали (а), отличаются точными размерами; заусенцев нет ни на наружной, ни на внутренней поверхности. Однако при штамповке отожженного алюминия (б) на наружной поверхности детали могут быть заусенцы. Следы осевого сдвига, различимые на алюминиевом образце, указывают на возможности применения этого метода обработки.

Преимущества использования полиуретановых деталей перед применением полностью металлического оборудования для пробивки и вырубки заключаются в весьма значительном снижении стоимости оборудования и меньших затратах времени на его изготовление. Кроме того, указанные операции можно объединить с неглубокой штамповкой в начале или в конце хода плунжера. Операцию формовки также можно объединить с пробивкой отверстий, расположенных точно по радиусу.

### 11.6. Горнодобывающая промышленность и карьерные разработки

В горном деле и карьерных разработках широко используют полиуретан вместо обычного каучука или даже твердой стали. Эти применения связаны с транспортировкой абразивных шламов, состоящих из частиц относительно небольшого размера, например в шаровых и стержневых мельницах, флотационных установках, гидроциклонах и трубопроводах.

В шаровых и стержневых мельницах обычно использовалась съемная облицовка из марганцевой стали, но в последние годы перешли на каучуковую. В зависимости от рабочих условий эта новая футеровка может служить в несколько раз дольше, чем из марганцевой стали, а полиуретановая еще значительно дольше, чем из обычной резины. Дополнительное преимущество состоит в том, что полиуретан требует меньшей механической обработки, а также в том, что более твердые сорта могут служить конструкционным материалом без усиления металлом.

На флотационных установках крыльчатки, роторы, статоры и скребки делаются из стали, покрытой чаще всего обычными эластомерами. В некоторых случаях можно использовать полиуретаны, при этом срок службы деталей увеличивается. Главные ограничения — температура, а также повышенная кислотность или щелочность шлама.

В гидроциклонах, используемых для разделения руды и глин, существует сильная абразивная среда, и полиуретаны с успехом применяются в этих условиях. Например, сравнивалась стойкость к истиранию облицовок для ловушки циклона (рис. 11.17) из различных материалов по отношению к мягкой стали [9]. В этот циклон диаметром 508 мм загружали смесь промежуточного продукта, сланцевой глины и магнитного железняка. На стенках ловушки образовывалась канавка от износа, и глубина ее была мерой износостойкости. Резуль-

таты этих испытаний приведены в табл. 11.3. Листы вулколлана по износостойкости далеко превосходят другие износостойкие материалы.

В моечном цехе в системе регенерации использовались циклоны 355 мм, выходное отверстие которых изготовлялось из мягкой стали,

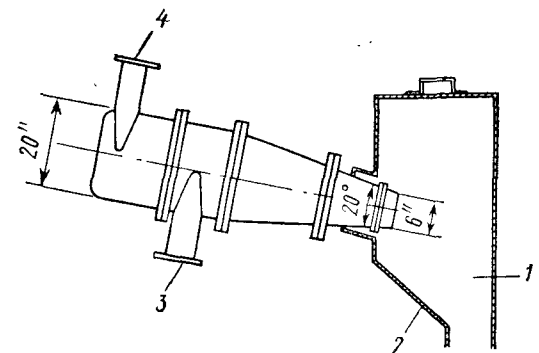


Рис. 11.17. Схема циклонной ловушки:

1 — ловушка; 2 — облицовка из обожженных плиток; 3 — питательное отверстие; 4 — выход для избыточного потока.

Таблица 11.3

Износостойкость различных футеровок ловушки циклона

Материал	Максимальная глубина канавки, мм	Длительность испытаний, ч	Расчетная максимальная глубина канавки после 3000 ч, мм	Сопротивление износу по сравнению с показателем для мягкой стали
Вулколлан листовой, 5 мм	3,2	2872	3,3	5,76
Базальтовые плитки, 30 мм, литые	9,9	2026	15	1,27
Пластина 8 мм из нержавеющей стали (Сг 18%, Ni 8%)	5,3	954	17	1,12
Пластина из мягкой стали, 35 мм	12,7	1985	19	1,00
Твердые обожженные плитки, 15 мм	10,2	1326	23	0,83
Пластины из высокоуглеродистой (0,6% С) стали, 16 мм	8,7	954	27	0,70
Резиновые листы лайнатека, 35 мм	21,5	2100	31	0,61
Стекло, 8 мм	8,0	574	42	0,45

стекла и двух сортов полиуретана различной твердости. Регенерированный продукт, проходя через отверстие, постепенно увеличивает его диаметр (за счет истирания). И в этом случае полиуретан

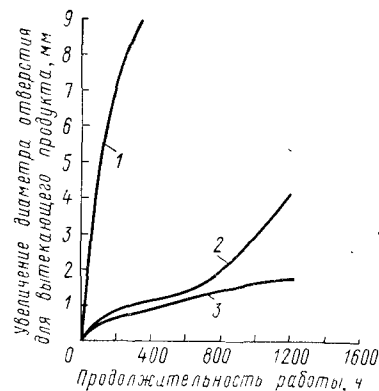


Рис. 11.18. Сравнительные скорости износа различных материалов, используемых в выходном отверстии циклона (первоначальный диаметр 26 мм):

1 — мягкая сталь; 2 — стекло; 3 — вулканолан, твердость по Шору — 75 и 95.

обнаружил прекрасное сопротивление износу (рис. 11.18) по сравнению с другими материалами.

В рудниках, где всегда имеется опасность возникновения пожара, не должно быть оборудования, дающего искры. По этой причине запрещено использовать путеукладчик с металлическими гусеницами. Покрытие звеньев гусениц натуральным каучуком не решает этой проблемы в полной мере, так как эти покрытия, вследствие высокой абразивности ходовой поверхности, довольно быстро изнашиваются. Проблема была решена путем применения полиуретановых подушек. Другое преимущество полиуретана состоит в увеличении тяги, что позволяет такой машине взбираться по более крутым склонам.

## 11.7. Общее машиностроение

В предыдущих разделах описаны области применения полиуретанов, требующие значительных количеств этого материала. Однако они не дают полного представления обо всех возможностях применения полиуретанов, которые существуют в настоящее время. Прочность полиуретана в сочетании с его эластичностью и стойкостью к маслам — главные предпосылки к его использованию, и это станет очевидным при рассмотрении областей применения, описанных ниже.

**Авиационная промышленность** Одна из проблем в авиастроении — защита несущих поверхностей от дождя, пыли и повреждения камнями. Это, в первую очередь, поверхности пропеллеров и лопастей вертолетов, хотя защищаются также и несущие поверхности фюзеляжа и даже хвостовое оперение и хвостовой стабилизатор.

Для пропеллеров используются специальные маты для защиты от обледенения, которые покрыты тонким полиуретановым листом. Последний защищает верхний слой нитрильного каучука мата от повреждения камнями и пыли при взлете и посадке, а также от эрозии, вызываемой действием дождя во время полета.

Лопasti винта вертолета делаются из специального алюминиевого сплава или нержавеющей стали; и тот и другой материал при высоких скоростях, и особенно в условиях пустыни, подвержен раз-

рушению. Были опубликованы данные [10] о том, что после использования защитных полиуретановых покрытий срок службы лопасти винта увеличился от 40 до 1000 ч. Таким образом, эта мера приводит к удлинению срока службы данной детали и дает значительный экономический эффект. Эрозия незащищенной лопасти винта показана на рис. 11.19.

**Текстильная промышленность.** Наиболее важным в настоящее время в этой отрасли машиностроения является использование полиуретановых эластомеров для изготовления гонков ткацких станков, которые работают в весьма жестких условиях: челнок весом около 450 г пробегает станок длиной около 1200 мм 150—200 раз в 1 мин. Раньше гонки делали из сыромятной кожи или слоистого материала на основе резины и ткани. Вообще полиуретановые гонки служат дольше других, но иногда они выходят из строя неожиданно быстро, причем причины остаются неизвестными. Срок службы гонка во многом определяется точностью его монтажа (установки) относительно челнока; если его положение плохо отлажено, он быстро выходит из строя. Конструкторы продолжают разрабатывать гонки нового типа, и одна из новых конструкций представляет собой комбинацию из полиэтилена высокой плотности, заключенного в блок из эластичного жесткого термопластичного полиуретана.

Для текстильных машин и смежного оборудования используют следующие детали из полиуретана: сбрасывающие плиты для отобранных игл на вязальном аппарате, покрытия для валиков прядильных машин и сцепления привода для бобин.

**Обувная промышленность.** Полиуретановые каучуки уже несколько лет используются для набоек каблучков дамской обуви. Их обычно делали из литевых полиуретанов средней или высокой твердости, но в последнее время для этой цели все шире используют термопластичные полиуретаны. Полиуретан дороже, чем другие материалы, используемые для этой цели, поэтому, чтобы обеспечить конкурентоспособность полиуретана, нужно удешевить до минимума технологию изготовления. Из-за высокой стоимости полиуретан не использовали для изготовления подметок обуви, но теперь, с появлением ячеистого полиуретана, этот вопрос может быть пересмотрен, так как подошва из такого материала с плотностью 0,4 г/см<sup>3</sup> дешевле подметки из обычного полиуретана. При соответствующем усовершенствовании технологии переработки (в сторону удешевления) станет возможным изготовление подметок из полиуретана для обуви, подвергающейся сильному износу. Здесь нужно будет использовать



Рис. 11.19. Типичная эрозия незащищенной лопасти вертолета.



материал с закрытыми ячейками, чтобы подметки не вбирали воду.

Процесс изготовления обуви все больше автоматизируется. Высокая твердость, прочность и эластичность полиуретана делает его превосходным материалом для изготовления ряда деталей, используемых в оборудовании обувной промышленности (рис. 11.20). Срок службы диафрагмы в результате замены каучука на полиуретан увеличился от двух месяцев до года.

**Бумагоделательная промышленность и полиграфия.** Полиуретан широко используется для изготовления верхней части вакуумных камер в бумагоделательных машинах. Тонкая проволоочная ткань

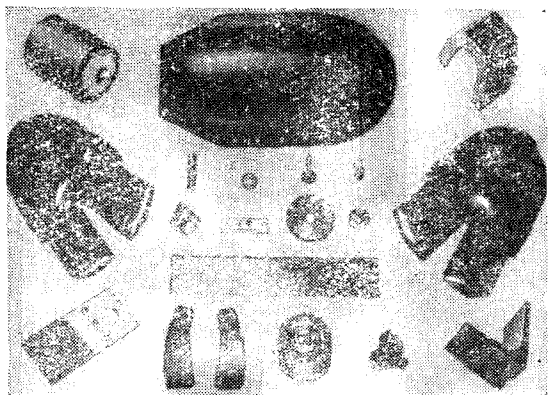


Рис. 11.20. Детали из полиуретанов, используемые в оборудовании для изготовления обуви.

с бумажным волокном проходит через вакуумную камеру, и излишки влаги испаряются. Полиуретан причиняет меньше вреда ткани, чем другие материалы, да и сам он более стоек к износу. Это пример того, как полиуретаны могут успешно использоваться в водной среде при температуре  $\sim 50^\circ\text{C}$ .

Уже много лет для валиков печатных машин используют специальные марки очень мягкого полиуретана. Твердость их по Шору А составляет 10—30, а остальные свойства сильно отличаются от обычных типов полиуретанов. По этой причине они не включены в круг материалов, рассматриваемых в этой книге. Более твердые полиуретаны (60—70 по Шору А) используются для изготовления скребков для машин шелкотрафаретной печати, так как они стойки к растворителям и краски к ним почти не пристаут.

### 11.8. Прочие отрасли промышленности

Трудно найти такую отрасль промышленности, где бы полиуретаны не нашли практического применения. Так, в производстве электронных трубок используются полировальные подушки из

полиуретана; на установке для автоматической закупорки бутылок — специальные кольца из полиуретана. Эти материалы применяются для ведущих роликов и приводов. Из полиуретана делают рукоятки ручных пневматических дрелей и отбойных молотков, так как полиуретан поглощает высокочастотные вибрации. Втулки пневматических дрелей также делают из полиуретана для амортизации ударов. Такая же амортизирующая втулка из полиуретана используется в боевом огнестрельном пистолете (рис. 11.21). Весь пистолет покрыт полиуретаном для защиты от повреждений при падении на бетонный пол.

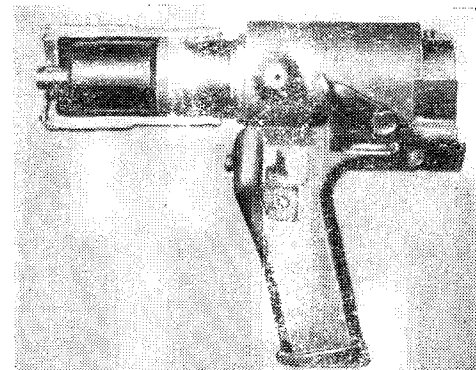


Рис. 11.21. Огнестрельное боевое оружие, покрытое полиуретаном. В разрезе ствола виден амортизатор из полиуретана.

Для снижения шума из полиуретана делают зубчатые колеса с низким крутящим моментом, например в вытяжном приборе для намотки синтетического волокна на волоочильно-крутильном станке [12]. Вытяжной прибор (ровничная машина) представляет собой горизонтальный вал, расположенный вдоль машины; длина его около 9 м. Под прямым углом к нему расположены короткие поперечные вытяжные валики, которые приводятся в движение попарно с помощью геликондальных зубчатых колес. Шум при использовании металлических шестерен определялся как естественная продольная частота агрегата вытяжных валиков и вала, вызываемая наложением усилий зубцов шестерен. Шум можно было снизить двумя способами: использовав прокладку из полиуретана между шестерней и валом или сделав шестерню из полиуретана. Из этих двух методов наиболее эффективен второй, так как он позволяет снизить общий уровень шума на 8 децибел, а звенящий шум при 3500 гц — на 20

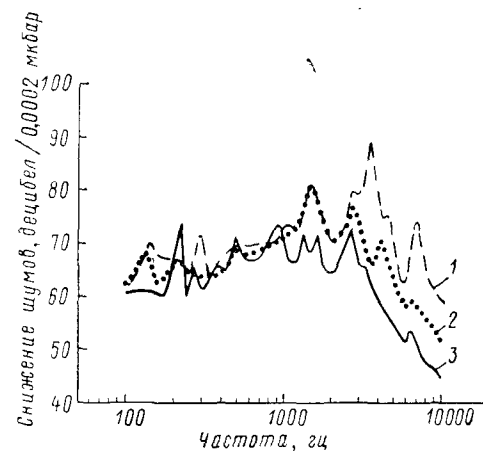


Рис. 11.22. Эффективность полиуретана в снижении уровня шума:

1 — обычные стальные и латунные системы; 2 — шестерни с эластичной прокладкой; 3 — шестерни из литейного полиуретана.

децибел (рис. 11.22). Таким образом, создается впечатление, что вытяжной прибор работает бесшумно, так как теперь производимый шум находится вне диапазона частот человеческого уха.

Успешно применяются гибкие муфты разных конструкций из полиуретана. Если такие муфты полностью (или почти полностью) заключены в обкладку, они могут передавать высокую мощность (рис. 11.23). Широкое применение нашли подушки в установках для намотки кабеля и проволоки; они эластичны и износостойки. Из полиуретана делают детали машин для подметания улиц; прокладки

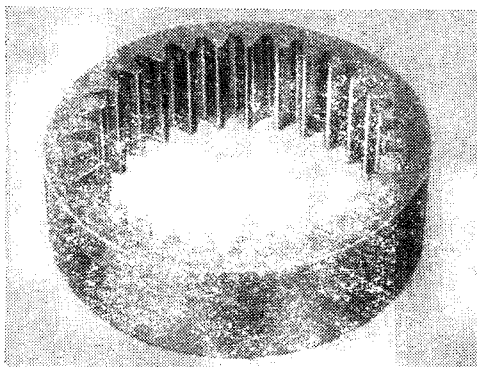


Рис. 11.23. Муфта из полиуретана.

в баках для отходов; облицовку цилиндров вибратора для удаления заусенцев и шлифования изделий из металла и пластика. Очевидны преимущества использования полиуретана и для изготовления таких деталей машин, как скребки вибрационных сит, головки молотов, подушек кулачков (храповиков), направляющих валков для нити, зубчатых ременных приводов для швейных машин и прочих низкоскоростных приводов, скребковых лопастей в песочной мельнице.

Высокая прочность полиуретана важна для систем, где рабочей средой является бетон и цемент. Из него делают лопасти мешалок и подшипники. Особенно успешно применяются диафрагмы из полиуретана в насосах для цемента.

Таким образом, ассортимент изделий, изготавливаемых из полиуретана, весьма велик и непрерывно расширяется. Многие изделия применяются не в очень широких масштабах и потому не представляют особого интереса для крупнотоннажного производства. Но, с другой стороны, они очень важны для предприятий-потребителей, которые могут достичь значительной экономии, увеличив долговечность оборудования благодаря использованию некоторых полиуретановых деталей. Таким образом, полиуретановые эластомеры уже не относятся к каучукам специального назначения, как было несколько лет назад, а считаются теперь скорее эластомерами общего назначения. С увеличением объема потребления полиуретана эта тенденция несомненно возрастет.

### 11.9. Блоки и листы

Преимущество литьевых полиуретановых эластомеров состоит в том, что из них можно легко изготовить блоки разного размера. Стоимость оборудования для переработки очень низка;

благодаря простой конфигурации формы изготавливаются быстро. Другим ценным свойством является то, что для большинства типов полиуретанов, особенно для более твердых марок, можно применить почти все способы механической обработки, описанные в гл. 9. Это позволяет быстро изготовить нужные фасонные изделия для общей оценки и выбора оптимальной конфигурации.

Кроме блоков большим спросом пользуются листы из полиуретана различной толщины, которые широко применяются в самых разных областях. Листы из полиуретана изготавливают обычно в центрифугах. При этой технологии рамеры листа ограничены максимальной длиной и шириной  $4,5 \times 0,9$  м и толщиной 0,07—12 мм. Более длинные листы можно получить строжкой цилиндрического блока (см. рис. 6.3), но при этом толщина листа ограничена 3,1 мм.

Для изготовления листов большого размера можно воспользоваться методом каландрования вальцуемых или термопластичных марок полиуретана или методом экструзии рукавного листа с раздувом (через кольцевой мундштук). В последнем случае получают очень тонкие листы большой длины.

Как уже указывалось в гл. 8, термопластичные полиуретаны можно экструдировать прямо на ткань или другую подложку. Изготавливаются полиуретановые листы с клеевым покрытием с одной стороны со съемным неклеяким бумажным покрытием.

### 11.10. Ячеистые полиуретаны

В последнее время все больший интерес проявляется к ячеистым полиуретанам (см. гл. 6). Применение ячеистых полиуретанов связано с их двумя основными преимуществами: а) они более эластичны, чем обычные полиуретаны, и б) имеют более специфические свойства, обусловленные ячеистой структурой.

Если классифицировать изделия из ячеистых полиуретанов по этому принципу, то к первой группе относятся самые разные изделия, начиная от ременных приводов в аппаратах для подсчета чеков до изделий, используемых в хирургии (протезы). Ассортимент изделий непрерывно расширяется, по мере того как все новые фирмы проявляют интерес к технологии получения ячеистых полиуретанов. Вряд ли можно найти другой материал, кроме ячеистого полиуретана, который удовлетворял бы всем этим требованиям и одновременно имел приемлемый срок службы.

Ячеистый полиуретан применяется и в протезной хирургии. Для изготовления хорошего протеза стопы недостаточно использовать просто эластичный материал. Оказалось, что для максимального приближения к естественным характеристикам различные части стопы должны иметь разную степень жесткости. Так, одна из конструкций состоит из частей, изготовленных из ячеистых полиуретанов трех различных плотностей. Одна из причин использования для этих целей ячеистых полиуретанов — относительная простота



технологии получения формовок различной плотности, хотя стойкость к истиранию и раздиру также играют важную роль.

Сочетание эластичности и прочности объясняет применение ячеистого полиуретана в изготовлении валков для оборудования пищевой и других отраслей промышленности.

Валки из ячеистого полиуретана иногда используются для намыливания обода автомобильного колеса с целью облегчения монтажа пневматической шины.

Ячеистый полиуретан применяется в качестве основы при изготовлении полировальной подушки для шлифования стекол или сам служит подушкой для шлифования. Основанием для выбора этого материала также послужило сочетание прочности и эластичности.

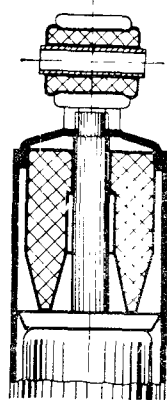


Рис. 11.24. Схема устройства автомобильного амортизатора с буфером из ячеистого полиуретана (штриховка — ячеистый полиуретан).

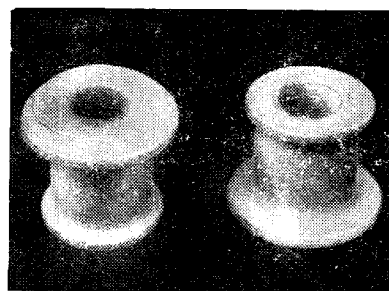


Рис. 11.25. Арматура заднего моста автомобиля из ячеистого полиуретана.

Вторая группа представлена изделиями из ячеистого полиуретана, в которых используются специфические характеристики этого материала: низкая деформация при больших напряжениях, относительно хорошие амортизационные свойства, например низкая

статическая и динамическая ползучесть. В большинстве случаев к этой группе относятся амортизирующие устройства разного рода, иногда в сочетании с другими типами амортизаторов. Один из таких примеров приведен на рис. 11.24, где показан буфер из ячеистого полиуретана [14], вставленный в обычный автомобильный амортизатор. Буфер функционирует как вторичная рессора, модифицирующая амортизационные свойства всего узла. В этой конструкции в качестве втулочного подшипника использован рукав из ячеистого материала, но более высокой плотности.

Ту же роль выполняет полиуретан в качестве листовых рессор и винтовых пружин в автомобилях [15, 16]. Во всех описанных случаях ячеистый полиуретан не только обеспечивает амортизационный эффект, который можно создать, выбрав материал соответствующей

плотности и подходящую конструкцию, но выполняет и другие функции. Он должен выдерживать абразивное действие грязи и пыли, быть стойким к маслам и смазкам, быть устойчивым к действию озона и солнечного света и иметь хорошие показатели динамической усталости. Полевые испытания показали, что ячеистый полиуретан отвечает всем этим требованиям, и теперь он уже используется во всех описанных выше случаях.

Еще одно успешное использование полиуретана — в системе двигателя легковой машины (рис. 11.25), которая препятствует передаче вибрации на кузов [17].

Интересно также использование буфера из ячеистого полиуретана для передвигающегося крана [18]. Диаметр буфера 400 мм, а длина — почти 600 мм. Наружная поверхность его покрыта обычным полиуретановым эластомером (методом напыления) для защиты от повреждений. Этот буфер амортизирует пиковые нагрузки до 200 т, сжимаясь при этом до 120 мм (в длину). Испытания показали, что буфер выдерживает 140 000 рабочих циклов без явного ухудшения свойств. Этот буфер был сконструирован специально для мостовых кранов, но его, очевидно, можно использовать и в других случаях, где нужны амортизаторы.

### 11.11. Напыляемые полиуретаны

Напыляемые полиуретаны используются для покрытия крупногабаритных изделий или изделий сложной конфигурации. Раньше для этой цели применялись литые полиуретаны, но это было связано с определенными трудностями: иногда требовались формы сложной конфигурации и поэтому они стоили дорого, или требовались дополнительные затраты труда, например крепление футеровки для вибрационных желобов. Таким образом, многие из примеров использования распыляемых полиуретанов не новы, это просто новая технология нанесения покрытий, которая обходится дешевле и поэтому получила более широкое распространение.

Полиуретановое покрытие обеспечивает долговечность систем, работающих в контакте с абразивами. Полиуретаном покрывают шибер (задвижку) бункера для песка; емкость для смешения цемента; особо изнашиваемые части в пескоструйном аппарате; кузова самосвалов; бункеры для удобрений и даже гребные винты для судов. Испытывались покрытия палубы траловых судов с целью предотвратить обледенение, которое происходит при ловле рыбы в северных морях зимой.

Напыление можно использовать для покрытия больших валков в тех случаях, когда выгодно использовать листы из литого полиуретана из-за того, что это обошлось бы дорого. При нанесении покрытия валки нужно медленно вращать. Быстро и экономически выгодно покрывать напыляемым полиуретаном длинные отрезки тканей.

В общем, напыляемые полиуретаны все еще остаются относительно новым продуктом, и многие из областей применения сейчас находятся еще в стадии испытаний. Можно ожидать, что использование этого класса полиуретанов сильно возрастет в ближайшие несколько лет. Сейчас диапазон применения несколько ограничен существующим ассортиментом напыляемых систем. Например, покрытия, стойкие к гидролизу, можно наносить только из раствора и очень тонкими слоями, порядка нескольких тысячных сантиметров.

При нанесении покрытий напылением слой быстро достигает толщины ~1, 2, 5 мм и больше, но не имеет той гидролитической стойкости, что обычные литые полиуретаны. Существуют более гидролитически стойкие системы на основе простых полиэфиров, но у них меньшее сопротивление истиранию. Однако уже сейчас разрабатываются новые системы, которые сочетали бы стойкость и к истиранию, и к гидролизу.

### Литература

1. A. P. C. Cumming, P. Wright, J. Inst. Rubb. Ind., 2, № 1, 29 (1968).
2. Частное сообщение.
3. Du Pont Elastomer Notebook № 131, August, 1966.
4. Automobile Eng., 54, 14 (1964).
5. P. Wright, Automotive Design Eng., 3, № 17, 31 (1964).
6. Частное сообщение.
7. J. A. Rietdijk et al., Eng. Digest, 27, 81 (1966).
8. H. A. Al-Qureshi, P. B. Mellor, Materials Selector and Converter, Part II, presented in Eng. Materials and Design, 57, Oct. 1967.
9. J. H. J. Leeman, J. Th. Heynen, The Use of Polyurethane as a Wear-resistant Material under Wet Conditions in Coal Washeries. 3d Int. Coal Preparation Congr., Brussels, June 1958.
10. US Army Aviation Material Laboratories Report № 65-39, 1965, Polyurethane as Erosion Resistant Material for Helicopter Rotor Blades.
11. P. Wright, Machine Design Eng., 1, № 1, 37 (1963).
12. R. Crawford, Paper presented to Royal Society, March 1967.
13. Du Pont, Elastomers Notebook № 50, 1966.
14. Частное сообщение.
15. R. Szopp, Automobil Industrie, № 21F, October, 1962.
16. G. Reuter, J. Cell. Plastics, 1, 167 (1965).
17. Частное сообщение.
18. G. Bechtloff, M. Schmidt, Fördern und Heben, 15, 249 (1965) Special Ed.

## 12

## Экономика

### 12.1. Введение

В предыдущей главе приведено много примеров применения полиуретанов с данными экономического характера. Точную экономическую картину для полиуретанов и других материалов в обобщенном виде дать трудно, тем не менее мы сочли нужным дать некоторую обобщенную информацию, которая могла бы послужить своего рода руководством для читателя, хотя и неполным.

Выше уже упоминалось об относительно высокой стоимости многих полиуретановых эластомеров по сравнению с другими эластомерами и пластмассами, но для более полного представления о том, в каких областях выгоднее всего использовать полиуретаны, потребуются более подробные сведения. Отдельно будут рассмотрены следующие аспекты: экономика производства полиуретанов, сбыт полиуретановых изделий и перспективы.

### 12.2. Экономика производства полиуретанов

Для любого типа полиуретанов обычно используются в основном одни и те же исходные продукты. Стоимость сырья для всех видов полиуретанов поэтому приблизительно одинакова; разная цена полиуретана зависит от того, в каком виде оно поставляется потребителю, и это оказывает значительное влияние на стоимость производства готового изделия. Преполимерные литые системы, вальцуемые и термопластичные полиуретаны, представляющие собой как бы полуфабрикаты, оцениваются поставщиками дороже, чем материалы, предназначенные для одностадийного процесса, или нестабильные преполимерные литые системы. Ниже приведены официальные цены (в пенс/фунт) на сырье для полиуретанов в Англии (по состоянию на август 1968 г.):

Полиэтиленадипинат, мол. вес 2000 (5 т) *	36 (средн.)
НДИ (5 т)	241
МДИ	
чистый	60—75
технический (5 т)	38

ТДИ 80/20 и 6/35 (5 m)	34,5
ППГ, диолы	24,0
1,4-Бутандиол	~50
Диэтиолгидрохинон	230
Мока	~100

Приведенные цифры можно сравнить с закупочными ценами (в пенс/фунт на август 1968 г.) для полуфабрикатов полиуретанов (преполимеров, вальцуемых каучуков и термопластов):

Литьевые преполимеры	
преполимеры формрез P211, P411, P611 (5 m) *	78
преполимеры адипрен L100, L167 (1 m)	95,5
L315 (1 m)	110
Вальцуемые полиуретаны	
урепан 600 (5 m)	69
джентан S, джентан SR	186
эластотан 455 (5 m)	127
эластотан ZR625, экспериментальный продукт	204
вибратан 5004	149
Термопластичные полиуретаны	
эстан (5000 фунт)	144—156
тексин (5 m)	141
джектотан (1000 фунт)	93—118

\* В скобках указан минимальный размер партии при закупках.

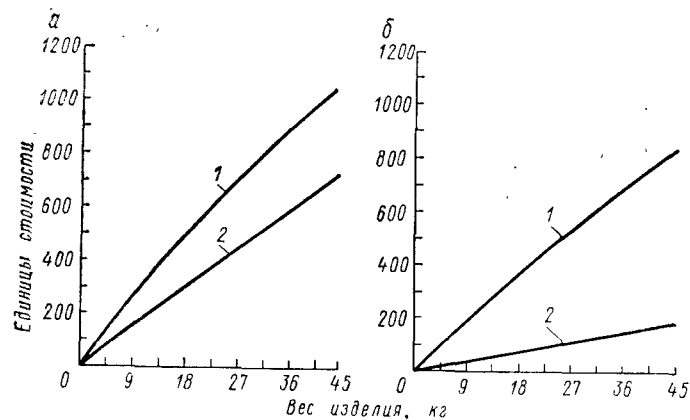


Рис. 12.1. Стоимость производства литьевых полиуретанов (а) и крупногабаритных формованных изделий из каучука (б): 1 — общая стоимость производства; 2 — стоимость материала.

Стоимость готового изделия из полиуретана складывается из уже упомянутых расходов и стоимости превращения полуфабриката в готовый продукт; последняя зависит от вида используемого полиуретана и обработки. Некоторые переработчики с целью снижения общей стоимости изделия рассматривают возможность изготовления собственного преполимера.

Литьевые полиуретаны часто используют для изготовления крупногабаритных изделий, при этом наблюдается меньший разрыв между стоимостью материала и готового изделия (рис. 12.1). Стоимость производства рассчитана на основании данных о стоимости оборудования и труда. Следует отметить, что для наиболее крупногабаритных изделий стоимость форм и особенно оборудования меньше при применении полиуретанов, чем обычных каучуков, и это в определенных случаях может компенсировать более высокую цену полиуретана (графики приведены лишь для сравнения, единицы стоимости — условные).

На основании представленных графиков можно сделать вывод, что, хотя полиуретаны приблизительно в 4 раза дороже, чем натуральный каучук, общая стоимость производства изделий из них лишь на треть выше того же показателя для натурального каучука. Изделия весом 0,45—4,5 кг более дороги, чем приведенные на рис. 12.1, так что натуральный каучук имеет в этой группе явное преимущество. При больших габаритах и весе значительно больше 45 кг полиуретановые изделия не будут стоить дороже изделий из натурального каучука. Примером могут служить большие крыльчатки, используемые в карьерных разработках.

Стоимость небольших (не более 50 г) изделий из полиуретана в 4 раза больше, чем таких же изделий из натурального каучука, да и по издержкам производства менее выгодно использовать полиуретан, так как он требует более длительной выдержки в форме для отверждения. Это означает, что общая стоимость производства изделий из литьевых полиуретанов в 2—3 раза выше, чем для натурального каучука (рис. 12.2). Небольшие изделия выгоднее изготавливать из термопластичных, а не из вальцуемых полиуретанов. Цена этих двух материалов почти одинакова, но переработка литьем под давлением термопластов дешевле: ее стоимость составляет лишь 70% от затрат на переработку вальцуемых марок и лишь на 50% превышает расходы на переработку натурального каучука.

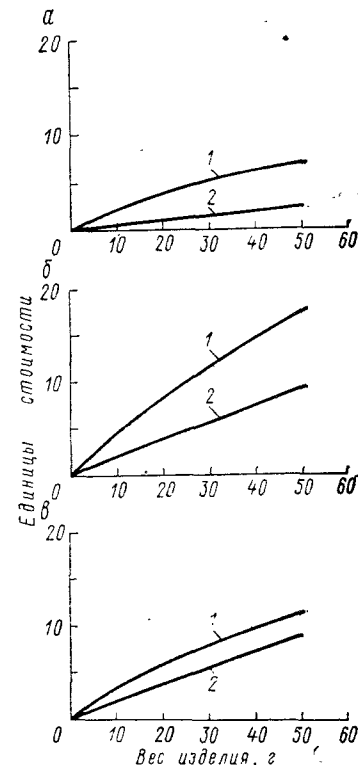


Рис. 12.2. Стоимость производства мелких формованных изделий из каучука (а), прессованных полиуретановых изделий (б) и полиуретановых изделий литьем под давлением (в): 1 — общая стоимость производства; 2 — стоимость материала.

Целесообразность использования термопластов зависит от размера изделия, так как стоимость оборудования довольно высока. При снижении габаритов изделия более высокая цена полиуретана постепенно теряет решающее значение в общих затратах при изготовлении изделия, и, таким образом, готовый продукт по стоимости приближается к аналогичному изделию из натурального каучука или пластмассы.

В общем, переработка термопластичных полиуретанов обходится, как и переработка других термопластов, и поэтому цена изделия определяется в основном стоимостью материалов. Так как наиболее распространенные термопласты значительно дешевле полиуретанов, общая стоимость производства также будет ниже, поэтому стоимость изделия из нейлона, например, при цене 60—70 пенс/фунт составит около двух третей общей стоимости изделия из термопластичного полиуретана.

Хотя все эти оценочные данные очень приблизительны, они все же позволяют сделать некоторые выводы. При изготовлении крупногабаритных изделий в больших или малых количествах целесообразно использовать литьевые полиуретаны; при этом чем больше габариты изделия, тем выгоднее их производство. Для изготовления мелких изделий весом ~14 г предпочтительно использовать термопласты. Здесь, наоборот, чем меньше изделие, тем дешевле обходится применение полиуретанов. Вальцуемые полиуретаны занимают промежуточное положение и используются обычно в тех случаях, когда габариты изделия или количество изделий не оправдывают применения литьевых или термопластичных полиуретанов.

Для сравнения был использован натуральный каучук, хотя это и не совсем удобно, так как цена его постоянно меняется. Полиуретаны применяются также для замены более дорогих синтетических каучуков, таких как неопреновый, нитрильный и т. п., цены на которые (в пенс/фунт) приведены ниже (на август 1968 г.):

<b>Каучуки</b>	
натуральный каучук . . . . .	14,5—17,5
полихлоропрен-неопреновый (1 м*) . . . . .	38,5
нитрильный (1 м) . . . . .	43,0
бутадиен-стирольный	
1500 . . . . .	17,25
1712 . . . . .	14,25
бутилкаучук . . . . .	21,25
<b>Пластмассы</b>	
пластифицированный ПВХ, средней мягкости (5 м) . . . . .	20,75
полиэтилен высокой плотности (10 м) . . . . .	21,5
полиэтилен низкой плотности (10 м) . . . . .	16—21,5
полипропилен общего назначения (10 м) . . . . .	24,2
нейлон 6, общего назначения (10 м) . . . . .	63
нейлон 11, общего назначения (10 м) . . . . .	115
нейлон 66, общего назначения (10 м) . . . . .	63
полиакрилонитрил-бутадиен-стирол (10 м) . . . . .	40
сополимер этилена с винилацетатом, стандартный сорт** (5 м) . . . . .	32

\* В скобках указан минимальный размер партии при закупках.  
\*\* Цены зависят от соотношения этилена и винилацетата.

## 12.3. Экономика сбыта

Полиуретаны в полтора — три раза дороже, чем другие эластомеры и пластмассы, наиболее близкие им по применению. По этой причине необходимо очень тщательное изучение тех условий, в которых применение полиуретанов вместо других материалов может принести выгоду. Это было рассмотрено для отдельных случаев в гл. 11. При определении экономических преимуществ того или иного материала для конкретной цели необходимо учитывать три основных фактора: исходную стоимость продукта, долговечность изделия и стоимость простоя оборудования, вызванного поломкой или заменой неисправной детали. Так как полиуретан относится к дорогим материалам, надо искать преимущества в двух других областях. Благодаря превосходным физико-механическим свойствам использование полиуретана во многих случаях оказывается выгодным, так как высокая цена компенсируется большей долговечностью, поэтому его применение, с учетом всех факторов, дает значительную экономию. В общем, это легче доказать для очень крупных или, наоборот, очень мелких изделий, где стоимость самого материала имеет минимальное значение.

Еще одно довольно важное соображение заключается в том, что в некоторых случаях для изготовления одного и того же изделия полиуретана требуется меньше чем других эластомеров, и это опять-таки дает некоторую экономию. Толщина или ширина изделий иногда может быть значительно уменьшена из-за более высокого уровня физико-механических свойств полиуретана (например, в случае масивных шин).

Другие эластомеры иногда приходится армировать тканью, и технология может быть связана со значительными затратами. Полиуретаны чаще всего не нуждаются в таком усилении (например, уплотнения, мембраны), и конечный продукт в этом случае обходится дешевле.

Кроме тех случаев, когда полиуретаны заменяют обычные резины, имеется много областей применения, где они являются единственным пригодным материалом. В качестве примера можно привести шины машин для заправки атомных реакторов топливом. Как уже отмечалось, полиуретаны имеют уникальную особенность сохранять свойства в широком диапазоне изменения твердости. У большинства обычных эластомеров ухудшаются свойства при твердости по Шору А выше 85—90. Термопласты или имеют более высокую твердость, или не являются эластомерами. Поэтому неудивительно, что до настоящего времени полиуретановые эластомеры выпускаются в основном с твердостью по Шору А 85—95.

## 12.4. Перспективы

За последние 10 лет стоимость сырья для полиуретанов и их переработки значительно снизилась. Это, естественно, вызвало увеличение потребления полиуретанов. В гл. 1 было высказано

предположение, что в ближайшие несколько лет годовой прирост использования полиуретанов составит 100%, и можно предположить, что это приведет к дальнейшему снижению цен на сырье, однако вряд ли цены упадут более чем на 20—30%. Возросшее потребление вызовет и снижение стоимости переработки, при условии, что описанные выше методы производства будут внедрены в промышленность. Особенно заметные сдвиги ожидаются в области изготовления крупногабаритных изделий из литьевого полиуретана и очень маленьких деталей из термопластичных полиуретанов. И, очевидно, именно этот последний вид полиуретанов является наиболее перспективным и увеличит объем потребления.

Недалеко то время, когда в качестве сырья для полиуретанов будут применяться и другие материалы, не используемые в настоящее время. Уже сейчас рост потребления простых полиэфиров, особенно полипропиленгликолей, дает возможность получить более дешевый продукт, хотя и с несколько худшими свойствами, который, однако, оказывается вполне удовлетворительным для целого ряда областей применения.

## 13

### Новые разработки

#### 13.1. Введение

Спрос на полиуретановые эластомеры быстро растет, о чем можно судить по данным об увеличении потребления, приведенным в гл. 1. Эти данные основаны на предположении, что химическая база и стоимость сырья не претерпят радикальных изменений. Сейчас уже нет сомнений в том, что полиуретановые эластомеры широко используются в тех областях, где требуется высокий уровень физико-механических свойств в сочетании с хорошей эластичностью. Они не только заменяют другие эластомеры, но и используются там, где существующие материалы оказываются непригодными. Эта ситуация сохранится и в будущем, когда потребление будет возрастать.

Улучшение физических и химических свойств полиуретанов приведет к расширению областей их применения, связанных с жесткими условиями эксплуатации; уже сейчас созданы материалы с повышенной гидролитической стабильностью и термостойкостью при повышенных температурах. В этих материалах были в какой-то мере преодолены два основных недостатка полиуретанов, хотя следует считаться с тем фактом, что сама природа уретановой группы такова, что этот материал всегда будет несколько нестойким к гидролизу.

Полиуретановые системы представляют большой интерес для химиков вследствие того, что они могут быть легко модифицированы с образованием новых структур. Метод полиприсоединения, используемый для синтеза полиуретанов, обеспечивает такие возможности. Это может привести к созданию нового класса полиуретанов с широким диапазоном свойств. В противоположность материалам, предназначенным для использования в специальных целях, которые были рассмотрены в этой книге, новые полиуретаны могут найти применение в качестве эластомеров общего назначения и будут вполне способны конкурировать по свойствам и стоимости с существующими обычными каучуками и пластмассами. Насколько далеко зайдет развитие этих материалов, зависит от многих факторов, но уже сейчас можно говорить об основных направлениях этих работ. В этой главе рассматриваются вопросы разработки новых исходных материалов и новых полиуретановых систем общего назначения.

### 13.2. Новое сырье

**Полиолы.** Для синтеза полиуретанов, эксплуатирующихся в жестких условиях, чаще всего используются сложные полиэфиры, в том числе полиэтиленадипинат, полиэтиленпропиленадипинат или линейные простые полиэфиры типа ПТМГ. Применение полипропиленгликолей (см. гл. 6) привлекает особое внимание вследствие низкой стоимости этого вида простых полиэфиров. Было описано и применение таких новых сложных полиэфиров, как поликапролактон и полигексаметиленадипинат, придающих полиуретанам улучшенную стойкость к гидролизу.

Полипропиленгликоли имеют очень хорошую гидролитическую стойкость, но относительно низкую реакционную способность вследствие наличия вторичных гидроксильных групп на концах цепи полимера. Они, однако, легко превращаются в аминополиефиры с первичными аминными концевыми группами, в результате чего значительно возрастает их активность. Это превращение достигается взаимодействием обычного полипропиленгликоля с нитроариленизоцианатом, и последующим восстановлением нитрогрупп [1]. Полученные аминополиефиры представляют собой низковязкие жидкости с высокой реакционной способностью по отношению к изоцианатам.

Эти материалы вначале рассматривали как заменители сложных и простых полиэфиров, применяющихся для синтеза нерастворимых напыляемых полиуретанов. Обычные полипропиленгликоли малоактивны, а применение катализаторов, например, солей олова или третичных аминов, может ухудшить гидролитическую стойкость и ускорить процесс теплового старения.

Недавно стал доступен новый тип полимера. Он представляет собой полимер или сополимер бутадиена с концевыми гидроксильными группами. Ниже приводятся свойства двух гомополимеров [2, 3] и двух сополимеров полибутадиендиола:

	R15M гомополимер	R45M гомополимер	CS15 сополи- мер со сти- ролом	CN15 сополи- мер с акри- лонитрилом
Рецептура, вес. %				
Бутадиен . . . . .	100	100	75	85
Стирол . . . . .	—	—	25	—
Акрилонитрил . . . . .	—	—	—	15
Свойства				
Вязкость при 30 °С, пз . . . .	220±50	50±10	225±50	500±10
Содержание гидроксила, мэкв/г . . . .	0,73±0,1	0,80±0,10	0,75±0,1	0,70±0,1
Средний мол. вес . . . . .	3000—3500	2500—2800	2800—3800	3300—3800
Содержание влаги, % . . . . .	0,05	0,05	0,05	0,05
Иодное число . . . . .	395	398	335	345

Так как эти полимеры имеют гидроксильные концевые группы они могут заменить сложные и простые полиэфиры во всех типах полиуретанов. Они не являются полностью линейными (функциональность порядка 2,1—2,6), поэтому не требуют удлинителя цепи:

при использовании одного диизоцианата получается вулканизованный полимер. Неусиленные полимеры, приготовленные этим методом, имеют низкую прочность и непригодны для применения в качестве резины. Их можно использовать как уплотнители или заливочные компаунды. Прочность материала увеличивается при введении сажи; наличие углеводородной цепи обеспечивает совместимость с маслами, а также с обычными каучуками. Свойства материала существенно улучшаются при введении в цепь полимера полимочевинных групп с помощью ароматических диаминов.

В табл. 13.1 приведены свойства саже-маслонаполненных эластомеров. Как и предполагалось, гидролитическая стойкость этого материала превосходна, что уже подтвердилось в ходе некоторых опытов. Тепловое старение на воздухе также хорошее, хотя для обеспечения оптимальной стойкости к тепловому воздействию рекомендуется вводить антиоксидант (табл. 13.2). Если рассматривать свойства этого материала в целом, они уже не являются типичными для тех полиуретанов, к которым мы привыкли; тем не менее, появление этих полибутандиенолов можно рассматривать как первый шаг к созданию полиуретанов общего назначения.

Совершенно новый способ изменения природы основной цепи был избран Тобольским и Рембо [4], которые получили блоксополимеры полиуретана и полистирола. Сначала был синтезирован преполимер на основе полиэтиленпропиленадипината и ТДИ. Затем, при взаимодействии его с трет-бутилгидроперекисью получают перкарбамат, который смешивают со стиролом и нагревают в течение 24 ч при 73 °С. В этих условиях перкарбамат, очевидно, разлагается, с образованием свободного радикала на каждом конце полимерной цепи, который затем инициирует полимеризацию стирола. Готовый полимер состоит из блока преполимера сложного полиэфира, к обоим концам которого присоединены полистирольные блоки (на рис. 13.1).

Полимеры подобного типа могут быть получены из других исходных материалов; можно получить и сшитые структуры. На рис. 13.2 показано влияние увеличения степени сшиваний для преполимера на основе ППГ—ТДИ, который реагировал со стиролом и различными количествами диена в качестве агента сшивки (тетраэтиленгликольдиметакрилат ТЭГДМ). Увеличение степени сшивания приводит к повышению температуры стеклования и модуля эластичности, а также расширяет температурное плато эластичности материала. Расширение температурного диапазона эластичности — одна из важнейших задач разработки новых видов полиуретанов [5].

**Диизоцианаты.** В настоящее время промышленность производит четыре вида диизоцианатов, используемых в производстве полиуретанов, а именно: НДИ, МДИ, ГДИ и ТДИ (чистый изомер 2,4 или смесь 2,4- и 2,6-изомеров). Можно было бы изготавливать и другие диизоцианаты, но в настоящее время нет данных о том, что при этом получаются более дешевые продукты с лучшими свойствами. Сейчас имеются три новых диизоцианата, которые могут представить интерес в будущем.

Таблица 13.1

## Свойства полибутиаденимочевинууретанов

Рецептура: полибутиаденидиол R45M; диамин \* — 3,3-дихлорбензидин; масляный наполнитель для резин \*\* — Tuiflo

Показатели	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Концентрация масла, г/100 г полимера	0	0	10	20	30	40	50	50	50	50	50
Концентрация сажи ** в расчете на полимер	10	20	20	20	20	20	10	20	30	40	50
Жизнеспособность, мин текучесть	—	—	—	—	—	2	7—10	4	2	—	—
Способность к переработке	30—40	30	45	50—60	80—90	180	180	180	180	180	180
Свойства вулканизованных эластомеров											
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	103	148	135	120	96	58	58	85	85	98	74
Относительное удлинение, %	218	320	306	371	301	270	283	205	261	271	170
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>											
100%	73	111	70	60	49	45	33	39	48	17	12
200%	100	145	95	89	76	68	48	58	74	54	56
Сопротивление раздиру (образец Грейвза), кгс/см	42	58	53	47	34	27	25	22	33	34	39
Твердость по Шору А	90	90	87	80	80	81	67	72	79	81	81

\* NCO : (NH<sub>2</sub> + OH) = 1,1; NH<sub>2</sub> : OH = 1,0.

\*\* Наполнитель марки Tuiflo Rubber Oil 6024, фирма «Синклер Рефайнинг Ко».

\* Сажа марки эфтекс 5, HAF, фирмы «Кэбот Корпорейшн».

Таблица 13.2

## Гидролитическая стойкость и термостойкость полибутиаденимочевинууретанов

Цикл отверждения: 24 ч при комнатной температуре + 3 ч при 100 °С + 1 ч при 125 °С; NCO : (OH + NH<sub>2</sub>) = 1,1; NH<sub>2</sub> : OH = 1,0

## А. Рецепт

	I	II	III
R45M	100	100	100
Дихлорбензидин	11,1	11,1	11,1
Октоат олова	0,5	0,5	0,5
Антиоксидант Этил 702	—	—	—
ТДИ	16,8	16,8	16,8
Сажа HAF эфтекс 5	—	—	14,4

## Б. Испытание на старение при 100 °С

Показатели	Рецептура I				Рецептура II				Рецептура III			
	0	3 дня	6 дней	9 дней	0	3 дня	6 дней	9 дней	0	3 дня	6 дней	9 дней
В воде												
Твердость по Шору А	87	86	85	81	87	83	81	80	89	90	88	87
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	95	107	103	86	101	95	101	93	153	154	144	145
» раздиру, кгс/см	48	40	39	40	44	40	45	39	57	60	55	55
Относительное удлинение, %	250	322	325	285	297	347	371	394	270	329	362	399
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>												
100%	61	60	58	53	58	45	52	48	85	79	74	67
300%	—	—	100	—	—	—	90	80	—	—	139	126
В термостате с принудительной вентиляцией												
Твердость по Шору А	87	88	89	90	87	86	86	87	89	91	90	89
Сопротивление разрыву, кгс/см <sup>2</sup>	95	88	70	67	101	100	100	99	153	163	159	153
» раздиру, кгс/см	48	32	29	23	44	40	45	48	51	52	55	53
Относительное удлинение, %	250	177	60	60	297	287	286	265	270	274	279	259
Напряжение при удлинении, кгс/см <sup>2</sup>												
100%	68	70	2	2	58	62	58	62	85	94	90	92
300%	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Один из недостатков МДИ состоит в том, что он представляет собой твердое вещество с низкой температурой плавления ( $\sim 39^\circ\text{C}$ ) и склонен к димеризации при этой температуре. Этот диизоцианат был получен в жидком виде. Новый материал — изонат 143L [6] — по сообщениям, имеет в основном ту же структуру, что и МДИ, и хотя при нормальной температуре это жидкость, однако давление паров у него низкое и потому токсическое воздействие невелико.

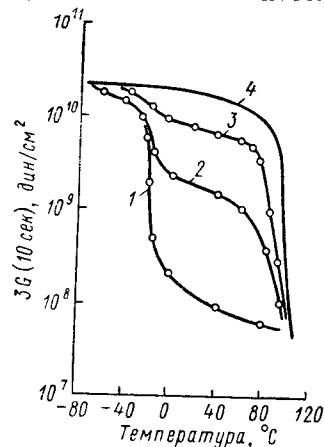


Рис. 13.1. Зависимость модуля эластичности от температуры для ряда блоксополимеров полиуретана на основе сложного полиэфира и стирола:

1 — преполимер на основе сложного полиэфира, вулканизированный этилендиамин; 2 — преполимер на основе сложного полиэфира — 42% стирол — 58%; 3 — преполимер на основе сложного полиэфира — 25% стирол — 75%; 4 — чистый полистирол.

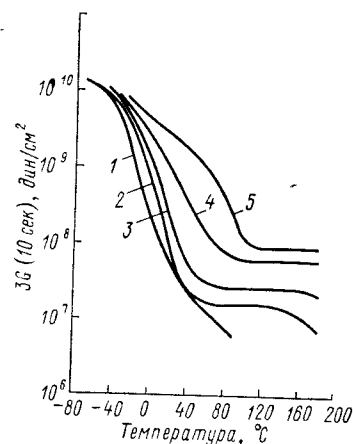


Рис. 13.2. Влияние плотности сшивания блоксополимеров полиуретана на основе сложного полиэфира и стирола на модуль эластичности:

1 — преполимер на основе простого полиэфира — 50%; стирол — 50%; 2 — то же + 2% ТЭГДМ; 3 — то же + 10% ТЭГДМ; 4 — то же + 20% ТЭГДМ; 5 — то же + 30% ТЭГДМ.

Ниже приводятся свойства изоната 143L, модифицированного МДИ американской фирмы «Апджон К°»:

Аминный эквивалент	144
Гидролизующий хлор, %	0,05
Внешний вид при 25 °C	Жидкость
Цвет	Светло-желтый
Вязкость при 25 °C, спз	30
Плотность при 25 °C	1,22
Температура кипения, °C	
при 1 мм рт. ст.	175
при 0,1 мм рт. ст.	100
Показатель преломления при 25 °C	1,6130

С помощью изоната 143L в смеси с полиоксипропилендиолами и триолами получили ряд одностадийных систем, в которых в качестве удлинителя цепи использовали диолы и диамины.

Физико-механические свойства полиуретанов на основе изоната 143L приведены ниже:

#### Рецептура

Триол * 3000 EB=1000	—	0,05	0,1	—	0,1
Триол * 4542 EB=1500	—	—	—	—	—
Диол * 2000 EB=1000	0,1	0,05	—	0,1	—
Диол * 3000 EB=1500	—	—	—	—	—
Диол ** 650 EB=340	—	—	—	—	—
Мока	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
1,4-Бутандиол	—	—	—	—	—
Изонат 143L (IE=140)	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3

#### Свойства

Сопrotивление разрыву, кгс/см²	224	100	90	357	258
Относительное удлинение, %	577	544	400	382	266
Сопrotивление раздиру, кгс/см					
образец Die C	35	17	14	80	41
образец с надрезом	3,4	3,4	2,0	8,0	5,1
Остаточная деформация при сжатии, %	25	0	0	90	12
Твердость по Шору А	—	54	57	—	90
Мол. вес на поперечную связь	∞	28 240	14 120	∞	16 860

#### Рецептура

Триол * 3000 EB=1000	—	—	—	—	—
Триол * 4542 EB=1500	0,1	0,05	0,0125	0,0125	0,0125
Диол * 2000 EB=1000	—	—	—	—	—
Диол * 3000 EB=1500	—	0,05	—	—	—
Диол ** 650 EB=340	—	—	0,10	0,1	0,1
Мока	—	—	—	—	—
1,4-Бутандиол	0,5	0,5	—	0,1	0,225
Изонат 143L (IE=140)	0,6	0,6	0,1125	0,2125	0,3375

#### Свойства

Сопrotивление разрыву, кгс/см²	167	226	24	141	351
Относительное удлинение, %	290	451	825	766	394
Сопrotивление раздиру, кгс/см	40	70	10	34	59
образец Die C	40	70	10	34	59
образец с надрезом	4,1	5,8	2,0	7,8	13
Остаточная деформация при сжатии, %	13	49	10	36	5
Твердость по Шору А	85	85	25	65	90
Мол. вес на поперечную связь	7686	15 372	Данных нет		

\* Полипропиленгликоль.  
\*\* Политриметиленгликоль.

При применении двухстадийного способа синтеза можно получить материал с широким диапазоном свойств. Процесс может осуществляться при комнатной и повышенной температуре. Для проведения реакции при комнатной температуре можно применять катализаторы, которые вводятся в смесь полиола с удлинителем цепи. Если смесь предполагается хранить долгое время, следует использовать стойкий, негидролизующий катализатор.



Эту рецептуру можно модифицировать, используя наполнители или различные удлинители цепи.

Другой относительно новый диизоцианат это ТОДИ. Этот материал рекомендуется [7] использовать для получения очень высококачественных эластомеров, предназначенных для эксплуатации в жестких условиях; сообщается, что этот диизоцианат обладает несколькими преимуществами по сравнению с другими диизоцианатами, особенно по влиянию на свойства готового продукта. Он обеспечивает получение эластомеров с лучшим сочетанием сопротивления раздиру, высокого модуля и сопротивления разрыву, а также стойкости к растворителям и повышенным температурам. Пока еще вследствие недостатка данных трудно сказать, станет ли ТОДИ важным исходным материалом, но он может оказаться конкурентом МДИ в области производства термопластичных полиуретанов высокого качества.

Третий новый диизоцианат, выпускаемый сейчас в полупромышленном масштабе — такенат 500 — ксилилендиизоцианат (КДИ), получаемый из смеси 70% *m*- и 30% *p*-ксилилендиаминов фирмой «Такеда Кемикл Индастриз», Япония [8]. Обстоятельство, что азот изоцианатной группы не присоединен непосредственно к ароматическому ядру, очевидно, объясняет стабильность окраски полиуретана при старении. Выбор смеси изомеров 70 : 30 был обусловлен как экономическими соображениями — получением промежуточного диамина, — так и трудностью получения чистого КДИ с достаточно низким содержанием хлора. В смеси изомеров 70 : 30 содержание хлора может составлять 0,01% и ниже. Благодаря тому, что эластомер на основе КДИ не меняет цвета, его можно использовать для покрытий; КДИ к тому же обладает повышенной реакционной способностью по сравнению с гексаметилендиизоцианатом и, вследствие наличия ароматического кольца эластомеры на его основе обладают более высокими механическими характеристиками. Механические свойства полиуретанов аналогичны получаемым с применением толуилдендиизоцианата. Цена КДИ пока высока — 1,5 долл/фунт, но она, очевидно, снизится, когда производство достигнет промышленных масштабов. Сейчас трудно предполагать, представит ли интерес этот материал для производства эластомеров, но он безусловно может заменить гексаметилендиизоцианат для тех областей применения, где необходимо сохранение цвета.

### 13.3. Полиуретаны общего назначения

**Эластомеры.** Полиуретановые эластомеры обычно рассматриваются как материалы, обладающие высокой прочностью, предназначенные для специальных целей. Это удивительно, так как известно, что можно получать полиуретаны различной структуры. Один из способов создания полиуретанов общего назначения — это получение эластомеров на основе полибутандиендиолов. Исследовались также возможности использования для этих целей простых поли-

эфиров. Оссефорт и Верёвен [9] изучали различные эластомеры с целью найти наиболее пригодный — с хорошими свойствами при низких температурах в сочетании со стойкостью к горячим нефтяным маслам, озону, гидролитической стабильностью и стойкостью к тепловому старению при 120 °С. Они синтезировали несколько линейных сополимеров на основе простых полиэфиров и терполимердиолов, с боковыми ненасыщенными связями, которые являются местами поперечного сшивания, при вулканизации перекисью или серой. Один из полиуретанов был приготовлен из смеси терполимера на основе тетрагидрофурана, окиси этилена и аллилглицидилового эфира в мольном отношении 5 : 4 : 1 и сополимера тетрагидрофурана и окиси этилена с мольным отношением 1 : 1. Молекулярный вес каждого полимера был 2500—3000. Эти диолы смешивались с дихлорбензидином и несколько меньшим, чем стехиометрическое количество МДИ. В полученный вальцуемый каучук вводили сажу и вулканизовали серой или перекисью.

В табл. 13.3 сравниваются свойства этого материала — каучук «А» (RIA) с другими эластомерами. Промышленные эластомеры смешивались в соответствии с рекомендациями поставщиков; пластификаторы не вводились. Исследователи сделали вывод, что можно получить полиуретаны, обладающие хорошей прочностью, прекрасными низкотемпературными свойствами, превосходной стойкостью к маслам, озону и топливам, хорошей стойкостью к тепловому старению при температурах до 120 °С в сухом воздухе и хорошим упругим восстановлением вплоть до 100 °С. Хотя отдельные свойства у других материалов могли быть лучше, такого сочетания свойств, как у каучука «А», не было ни у одного другого промышленного или экспериментального эластомера. Полиуретаны совсем не обязательно считать эластомерами специального назначения, они могут быть использованы и как эластомеры общего назначения, с хорошими свойствами.

В работе [9] приведены более широкие возможности применения этих полиуретанов. Они, очевидно, представляют собой вальцуемые системы, перерабатываемые как обычные эластомеры (см. гл. 7).

Полиуретаны можно получать и перерабатывать на базе жидких компонентов с использованием оборудования для литья под давлением с короткими циклами. Быстрые циклы можно обеспечить, применяя высоко активные простые полиэфиры или соответствующие катализаторы. Для снижения стоимости в материал можно вводить наполнители. Для некоторых специальных изделий уже применялись и эти материалы, и эту технологию производства, но ни материал, ни оборудование еще не усовершенствованы до такой степени, чтобы их можно было использовать в крупномасштабном производстве. Однако уже достигнутые успехи могут служить основанием к дальнейшим разработкам.

**Конструкционные полиуретаны.** Диапазон полиуретанов не ограничен эластомерами. Используя простые полиэфиры соответствующего молекулярного веса, можно получить продукты с твердостью

Таблица 13.3

Сравнительные характеристики непластифицированных эластомеров, стойких к маслам

Показатели	Вальцующий каучук Guma RIA *	Промышленный вальцовый поли- уретан			Фторсиликон **	Каучук на основе оксида пропилена *	Нитрильный каучук (бутилен/акрило- нитрил 82/18 **)	Хлоропреновый **	Фторуглеродный эластомер **	Карбоксильный эластомер **
		на основе сложного эфира **	на основе простого эфира **	на основе простого эфира **						
Эластичность (температура, при которой модуль Юнга при кручении равен 4536 кгс/м <sup>2</sup> , ASTM D1053), °C . . . . .	—58	—39	—37	—64	—58	—35	—33	—16	—8	
Остаточная деформация при сжатии (после 30-минутного восстановления, ASTM D 1229), % 70 °C при —55 °C . . . . .	90	100	100	87	70	100	100	100	100	
70 °C при —40 °C . . . . .	54	—	—	30	66	96	93	98	100	
Набухание (в масле № 3 70 °C при 100 °C, ASTM), % . . . . .	13	5	30	3	128	35	77	2	20	
Сопротивление разрыву первоначальное, кгс/см <sup>2</sup> . . . . .	122	260	247	56	176	172	224	168	202	
Напряжение при 300% удлинении, кгс/см . . . . .	—	72	188	—	72	101	180	154	71	
Начальное удлинение, % . . . . .	220	640	470	170	595	470	360	335	470	

Продолжение табл. 13.3

Показатели	Вальцующий каучук Guma RIA *	Промышленный вальцовый поли- уретан			Фторсиликон **	Каучук на основе оксида пропилена *	Нитрильный каучук (бутилен/акрило- нитрил 82/18 **)	Хлоропреновый **	Фторуглеродный эластомер **	Карбоксильный эластомер **
		на основе сложного эфира **	на основе простого эфира **	на основе простого эфира **						
Остаточная деформация при сжатии (70 °C при 100 °C, ASTM, метод В), % . . . . .	45	64	66	11	77	40	25	27	46	
Старение в озоне 30 дней (ASTM D1149) . . . . .	Трещин нет	Трещин нет	Трещины	Трещин нет	Трещин нет	Трещины	Трещин нет	Трещин нет	Трещины	
Изменение сопротивления разрыву после теплового старения при 100 °C в течение 70 ч, % . . . . .	0	0	+12	0	0	—5	+10	0	0	
Первоначальная твердость по Шору А . . . . .	70	62	63	64	66	67	67	66	66	

\* «Рок Айленд Арсенал», Иллинойс.

\*\* Джентан S, «Дженерал Тайер Энд Раббер Ко».

\*\* Адипрен С, «Дюпон».

\*\* LS-53, «Дау Корнинг Корпорейшн».

\*\* Дайнаджел ХР 139, «Дженерал Тайер энд Раббер Ко».

\*\* Паракрил 18/80, «Ноугатук Кемикал Корпорейшн».

\*\* Неопрен WD, «Дюпон».

\*\* Вайтон АНУ, «Дюпон».

\*\* Хайкар 1072, «Б. Ф. Гудрич Кемикал Ко».

по Шору Д—80 и выше. Эти материалы можно смешивать с наполнителями или изготавливать их в виде слоистых конструкций типа сэндвича — с плотной сплошной оболочкой и ячеистой сердцевинной. Это обеспечивает хороший баланс легкости и жесткости. В настоящее время проходит испытание опытный образец автомобиля, шасси которого сделано из твердого пенополиуретана, армированного стекловолокном (см. рис. 13.3) [10]. Другая область применения таких материалов в виде особых блоков в строительной технике.

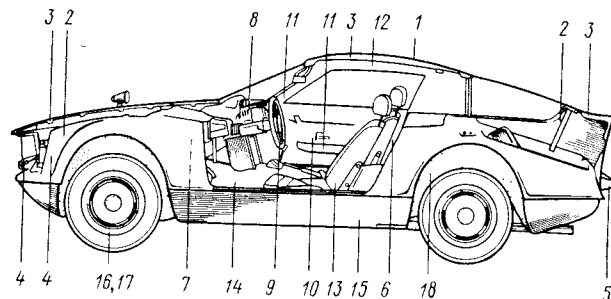


Рис. 13.3. Возможности использования полиуретанов в легковых автомобилях (модель—Гугелот Дизайн СбмН, Ной-Ульм, корпус и шасси — WMD Вагон- и Maschinenbau AG, Донауверт. Двигатель, колеса и рулевой механизм система управления BMW 2000, стандартного образца):

1 — отделка поверхности — покрытие из светостойкого полиуретана; 2 — боковые панели — конструкция «сэндвич» из эпоксида, армированного стекловолокном (оболочка), и пенополиуретана марки молтопреп; 3 — капот, крыша и крышка багажника — полиуретановый дуромер фирмы «Байер», состоящий из твердой оболочки, внутри которой заключен жесткий пенопласт; 4 — гнездо передних фар и передний бампер — полужесткий полиуретановый пенопласт в сплошной оболочке; 5 — задние бамперы — полиуретановый эластомер десмофлекс; 6 — язычки (или упоры) дверного замка — термопластичный полиуретан десмопан; 7 — устройство для монтажа рулевой колонки и педалей — термопластичный полиуретан десмопан; 8 — приборный щиток и амортизационные прокладки — полужесткий полиуретан в сплошной твердой оболочке; 9 — рулевое колесо с клаксоном — полужесткий полиуретан в сплошной твердой оболочке; 10 — внутренняя отделка двери — слоистый материал на основе пластифицированного поливинилхлорида, полужесткого полиуретана марки молтопреп и фиброкартона; 11 — подлокотники и отделка передней стойки (колонны) — полужесткий пенополиуретан в сплошной твердой оболочке; 12 — обшивка потолка — полужесткий молтопреп; 13 — сиденья и спинки — молтопреп; 14 — пол в пассажирском салоне — коврик с основой из полужесткого молтопрепа; 15 — шасси цельной конструкции — конструкция «сэндвич» из эпоксидной смолы со стеклонанополнителем и жесткого пенополиуретана молтопреп; 16 — подшиппик — термопластичный полиуретан десмопан; 17 — противодилежные покрышки и пневматические амортизаторы — термопластичный полиуретан десмопан; 18 — дополнительные (вторичные) рессоры — ячеистый вулканизат.

Жесткие полиуретановые эластомеры уже используются вместо металла для изготовления формованных панелей для корпусов промышленного оборудования (машин), вместо металла и дерева, для изготовления распорных гильз подвески локомотива в фильтровальных прессах в химической промышленности. Общий уровень потребления пока еще невысоок. В данном случае производство мелких деталей формованием на специальных машинах для литья под давлением. Сырье для этих материалов стоит недорого, т. е. сравнимо с сырьем для других пластмасс, которые уже широко используются. Так как есть возможность получать продукт с заданными свойствами, подходящими

для данного применения, сферу использования этого материала можно значительно расширить.

В общем, все полиуретаны представляют собой перспективный и развивающийся класс полимеров, который представляет и будет представлять большой интерес как для химиков, так и для потребителей.

## Литература

1. W. Kallert, J. Inst. Rubb. Ind., 2, № 1, 26 (1968).
2. J. A. Verdol et al., Rubber Age, 98, № 7, 57 (1966).
3. J. A. Verdol et al., Rubber Age, 98, № 8, 62 (1966).
4. A. V. Tobolsky, A. Rembaum, J. Appl. Polymer Sci., 8, № 1, 307 (1964).
5. Saunders J. H., J. Inst. Rubb. Ind., 2, № 1, 21 (1968).
6. K. W. Rausch et al., Rubber Age, 99, № 3, 78 (1967).
7. K. W. Rausch, T. R. McClellan, A. A. R. Sayigh, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Rev., 6, № 1, 12 (1967).
8. Chem. Eng. News, 44, № 44, 38 (1966).
9. Z. T. Ossefort, W. M. Veroeven, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 6, № 1, 2 (1967).
10. Automobile Engineer, 58, № 9, 350 (1968).

## Дополнительная литература

1. Сыры для полиуретанов
- Корнев К. А., Островерхов В. Г., Второе Всесоюзное совещание по химии и физико-химии полиуретанов. Тезисы докладов, Киев, 1968, стр. 14.
- Лебедев В. С., Всесоюзное научно-техническое совещание по химии и технологии производства, переработки и применения полиуретанов и сырья для их производства. Тезисы докладов, Владимир, 1970, стр. 8.
- Мозжухина Л. В., Короткина Д. Ш., Апухтина Н. П., сб. «Уретановые эластомеры», сер. «Производство СК», ЦНИИТЭНефтехим, 1969, стр. 10.
- Фурман М. С., Шестакова Л. Д. и др., в сб. «Химия и технология продуктов органического синтеза», Труды ГИАП, вып. 4, М., 1970, стр. 61.
- Шевляков А. С. и др., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 5, Киев, 1968, стр. 66.
- Chatge N. D., Patil V. S., Angew. makromol. Chem., 19, 75 (1971).
- Chem. Eng. News., 49, № 38, 51, 1971.
- Nashimoto Sh., Jinnai Sh., Chem. of High Polym., 25, № 273, 1 (1968).
- Hydrocarbon Process, 48, № 11, 242 (1969).
- Jtoh K., Japan Chem. Quart., 4, № 4, 31 (1968).
- Kallert W., J. IRI, 2, № 1, 26 (1968).
- Plaste u. Kautschuk, 15, № 8, 622 (1968).
- Plastic World, 29, № 1, 69 (1971).
- Polytechn. tijdschr., 23, № 5, 164 (1968).
- Rubb. a. Plast. Age, 50, № 6, 419 (1969).
- Rubb. World, 161, № 2, 112 (1969).
- Rubb. World, 164, № 3, 43 (1971).
- Rubb. World, 164, № 4, 87 (1971).

## 2. Методы анализа исходного сырья и полиуретанов

- Бочкарева Т. П., Техническая и экономическая информация НИИТЭХим, сер. «Методы анализа и контроля производства в химической промышленности», вып. 8, М., 1969, стр. 22.
- Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Апухтина Н. П., Высокомол. соед., 106, № 3, 147 (1968).

- Головастики Ю. Н., Лемкова Н. А., сб. «Газовая хроматография в химической промышленности», вып. 8, 1969, стр. 22.  
 Гудим Л. И., ДАН УССР, сер. Б12, 1100 (1968).  
 Гурyleва А. А., Тейтельбаум Б. Я., Изв. АН СССР, сер. хим., № 1, 61 (1971).  
 Жарков В. В., Ковасов Л. И., Всесоюзное научно-техническое совещание по химии и технологии производства, переработки и применения полиуретанов и сырья для их производства. Тезисы докладов, Владимир, 1970, стр. 60.  
 Жаркова И. А. и др., Пластмассы, № 10, 55 (1968).  
 Иванов А. И. и др., Высокомол. соед., 11Б, № 9, 659 (1969).  
 Липатова Т. Э. и др., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 6, Киев, 1970, стр. 73.  
 Маклаков Л. И., Коваленко В. И., Апухтина Н. П., Сипайский А. Г., в кн.: «Спектроскопия полимеров», Киев, 1968, стр. 23.  
 Мокеева Р. Н., Царфин Я. А., Всесоюзное научно-техническое совещание по химии и технологии производства переработки и применения полиуретанов и сырья для их производства. Тезисы докладов, Владимир, 1970, стр. 61.  
 Петров С. И., Молчанова А. А., Романова А. Д., Труды I конференции по аналитической химии неводных растворов и их физико-химическим свойствам, ч. I, М., 1968, стр. 252.  
 Полякова В. М., Горшечникова О. В., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 5, Киев, 1968, стр. 181.  
 Привалко В. П., Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Высокомол. соед., 11А, № 1, 237 (1969).  
 Симонов В. А. и др., Гигиена и санитария, № 4, 59 (1971).  
 Шляхтер Р. А., Валуев В. И., Апухтина Н. П., Мозжухина Л. В., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 5, Киев, 1968, стр. 174.  
 Binder H., J. Chromatogr., 41, № 3—4, 448 (1969).  
 Bovee H. N., Monteith L. E. и др., Am. Ind. Hig. Assoc., 32, № 4, 256 (1971).  
 Braun D., Mai Ed., Kunststoffe, 58, № 9, 637 (1968).  
 Campbell D. R., Microchem. J., 14, № 4, 536 (1969).  
 Gnauck R., Fijolka P., Plaste u. Kautschuk, 18, № 7, 498 (1971).  
 Klacel Z., Vaculikova J., Plast. Hmoty a kauc., 7, № 11, 334 (1970).  
 Lesiak T., Orlikowska H., Chem. Analit., 16, № 2, 317 (1971).  
 Meddle D. W., Radford D. и др., Analyst, 94, 369 (1969).  
 Ruth G. W., J. Gas. Chromat., 6, № 10, 513 (1968).  
 Suzuki и др., Makromol. Chem., 132, 309 (1970).

### 3. Получение полиуретановых эластомеров

- Алеев К. М., Ушаков С. Н., Изв. АН СССР, сер. хим., 12, 2840 (1969).  
 Апухтина Н. П., сб. «Уретановые эластомеры», сер. «Производство СК», ЦНИИТЭНефтехим, 1969, стр. 3.  
 Гриценко Т. М., Второе Всесоюзное совещание по химии и физико-химии полиуретанов, Киев, 1968, стр. 21.  
 Дубляга Е. Г. и др., сб. «Химия и технология вспененных пластмасс», Владимир, 1970, стр. 163.  
 Житинкина А. К., Шоштаева М. В., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 5, Киев, 1968, стр. 117.  
 Золотаревская Н. Н., Журавлев Е. З., Константинов И. И., Научно-Техническая конференция по проблеме: Основные направления синтеза исходных продуктов и мономеров для получения полимерных материалов, Ярославль, 1968, стр. 127.  
 Коган Ф. С., Раппопорт Л. Я. и др., Каучук и резина, № 4, 3 (1971).  
 Корнев К. А., Саржевская В. П. и др., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 6, Киев, 1970, стр. 51.  
 Кузнецов Б. В., Высокомол. соед., 13Б, № 5, 346 (1971).

- Липатников Н. А. и др., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 5, Киев, 1968, стр. 96.  
 Липатова Т. Э., Бакало Л. А. и др., Высокомол. соед., 12А, № 10, 2302 (1970).  
 Липатова Т. Э., Зубко С. А., ДАН СССР, 184, № 4, 877.  
 Липатова Т. Э., Иващенко В. К., Высокомол. соед., 11А, № 10, 2217 (1969).  
 Липатова Т. Э. и др., Высокомол. соед., 11А, № 3, 601 (1969).  
 Липатова Т. Э. и др., Высокомол. соед., 12А, № 4, 911 (1970).  
 Липатова Т. Э., Шаповал Г. С., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 5, Киев, 1968, стр. 133.  
 Морган П. У., Поликонденсационные процессы синтеза полимеров, Изд. «Химия», 1970.  
 Нестеров А. Е., Высокомол. соед., 13Б, № 5, 346 (1971).  
 Петров Г. Н., Раппопорт Л. Я., Коган Ф. С., Высокомол. соед., 11Б, № 11, 828 (1969).  
 Соколов Л. Б., Поликонденсационный метод синтеза полимеров, Изд. «Химия», 1966.  
 Спирин Ю. Л. и др., Высокомол. соед., 10А, № 2, 263 (1968).  
 Спирин Ю. Л. и др., Высокомол. соед., 10А, № 9, 2116 (1968); сб. «Уретановые эластомеры», Изд. «Химия», 1971, стр. 208.  
 Энтелис С. Г., Доклады на Юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, 1970, стр. 3.  
 Atlas S., Nuova Chim., 47, № 3, 47 (1971).  
 Barre J. G., Technicuir, 4, № 1, 15 (1970).  
 Chatge N. D., Phadke V. B., Rubb. Age, 100, № 4, 60 (1968).  
 Chatge N. D., Jadav S. D., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. a. Dev., 8, № 2, 182 (1969).  
 Chem. Eng., 76, № 26, 52 (1969).  
 Chem. Eng., 77, № 7, 78 (1970).  
 Chem. Ind., 22, № 2, 98 (1970).  
 Chem. a. Ind., 43, 1336 (1971).  
 Chem. Proc., 14, № 8, 8 (1968).  
 Critchfield F. E., Koleske J. W. и др., Rubb. World., 164, № 5, 61 (1971).  
 Gummi, Asbest, Kunststoffe, 21, № 1, 998 (1968).  
 Gummi, Asbest, Kunststoffe, 21, № 9, 53 (1968).  
 Klotz M. A., Carleton L. T., Ind. Eng. Chem., 7, № 3, 165 (1968).  
 Magnusson A., J. Appl. Polymer. Sci., 11, № 11, 2175 (1967).  
 Mitchell D. C., J. of the IRI, 2, № 1, 37 (1968).  
 Noack J., Reichelt M., Plaste u. Kaut., 11, 826 (1971).  
 Piperno A., Ind. chim., 56, № 623, 213 (1969).  
 Reppo D., Leder, Schuhe, Lederwar, 4, № 11, 428 (1969).  
 Rubb. a. Print., 35, № 2, 16 (1967).  
 Rubb. World., 160, № 6, 116 (1968).  
 Ryaw R. W., Brit. Polym. J., 3, № 3, 145 (1971).  
 Smith H. A. J. Polymer Sci., 6, A-1, № 5, 1299 (1968).  
 SPE J., 25, № 5, 79 (1969).

### 4. Структура и свойства

- Антипова В. Ф., Меламед В. И. и др., Пластмассы, № 2, 49 (1970).  
 Антипова В. Ф., Меламед В. И., Марей А. И., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 7, Киев, 1970, стр. 5.  
 Апухтина Н. П., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 7, Киев, 1970, стр. 137.  
 Апухтина Н. П., Антипова В. Ф. и др., Высокомол. соед., 12А, № 10, 2242 (1970).  
 Апухтина Н. П., Белов И. Б., Новоселок Ф. Б. и др., сб. «Уретановые эластомеры», Изд. «Химия», 1971, стр. 109.

Апухтина Н. П., Зими́на М. Г., Новоселок Ф. Б., Мюллер Б. Е. Международная конференция по каучуку и резине, М., 1969.

Апухтина Н. П., Короткина Д. Ш. и др., Высокомол. соед., **13Б**, № 3, 175 (1971).

Апухтина Н. П., Мюллер Б. Е. и др., Высокомол. соед., **10А**, № 7, 1600 (1968).

Апухтина Н. П., Тейтельбаум Б. Я., Черкасова Л. А. и др., Высокомол. соед., **13А**, № 11, 2481 (1971).

Белов И. Б., Новоселок Ф. Б. и др., сб. «Уретановые эластомеры», Изд. «Химия», 1971, стр. 117.

Боярчук Ю. М., Медведева Г. И. и др., Высокомол. соед., **10Б**, № 3, 173 (1968).

Бублик А. Т., Щеголевская Н. А., Труды МИХМ, **2**, № 2, 197 (1970).

Бублик А. Т., Щеголевская Н. А., Соколов С. И., Высокомол. соед., **11А**, 5, 1077 (1969).

Валуев В. И., Шляхтер Р. А., Короткина Д. Ш. и др., сб. «Уретановые эластомеры», Изд. «Химия», 1971, стр. 53.

Германова Г. Б., Меламед В. И. и др., Республиканская научно-техническая конференция по проблемам совершенствования переработки каучуков и резиновых смесей, Ярославль, 1971, стр. 10.

Годовский Ю. К., Липатов Ю. С., Высокомол. соед., **10А**, № 4, 741 (1968).

Губанов Э. Ф., Тейтельбаум Б. Я., Апухтина Н. П. и др., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 5, Киев, 1968, стр. 168.

Губанов Э. Ф., Тейтельбаум Б. Я., Синайский А. Г., Апухтина Н. П., ДАН СССР, **179**, № 8, 621 (1968).

Дульцева Л. Д., Тагер А. В., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 7, 1970, стр. 21.

Загаринская Л. А., Школьник С. И., Полиграфия, № 12, 25 (1970).

Зими́на М. Г., Апухтина Н. П., Марей А. И., сб. Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны), вып. 7, Киев, 1970, стр. 28.

Зими́на М. Г., Апухтина Н. П., Короткина Д. С., Пантелева Б. Н., сб. «Уретановые эластомеры», Изд. «Химия», 1971, стр. 94.

Кравченко А. Л., Попов И. А., Поддубная С. А., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 7, Киев, 1970, стр. 99.

Куксин А. Н. и др., Высокомол. соед., **12А**, № 10, 2332 (1970).

Липатников Н. А. и др., Высокомол. соед., **12Б**, № 11, 824 (1970).

Липатов Ю. С., Апухтина Н. П. и др., Высокомол. соед., **11А**, № 4, 682 (1969).

Липатов Ю. С. и др., Высокомол. соед., **10Б**, № 11, 816 (1968).

Липатов Ю. С. и др., Высокомол. соед., **11Б**, № 4, 248 (1969).

Липатов Ю. С. и др., сб. «Адгезия и прочность адгезионных соединений», М., 1968, стр. 143.

Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М., Структура и свойства полиуретанов, Изд. «Наукова думка», Киев, 1970.

Липатов Ю. С., Щепеткина Н. И., ДАН СССР, **179**, № 4, 897 (1968).

Липатова Т. Э. Всесоюзное научно-техническое совещание по химии и технологии производства, переработки и применения полиуретанов и сырья для их производства. Тезисы докладов, Владимир, 1970, стр. 59.

Липатова Т. Э., Зубко С. А., Высокомол. соед., **12А**, № 7, 1555 (1970).

Липатова Т. Э., Иващенко В. К. и др., ДАН СССР, **178**, № 5, 1116 (1968).

Липатова Т. Э. и др., Вторая республиканская конференция по высокомолекулярным соединениям, Киев, 1970, стр. 13.

Липатова Т. Э. и др., Высокомол. соед., **12А**, № 5, 1039 (1970).

Лысобык С. Е., Саржевская В. П., Вторая республиканская конференция по высокомолекулярным соединениям, Киев, 1970, стр. 23.

Манагадзе О. К. и др., Пластмассы, № 11, 38 (1968).

Манагадзе О. К. и др., Пластмассы, № 12, 30 (1969).

Мюллер Б. Е., Панова Н. В., Апухтина Н. П., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 5, Киев, 1968, стр. 89.

Новикова Г. Е., Мюллер Б. Е., Ершова Н. М., Марей А. И., Апухтина Н. П., Высокомол. соед., **10Б**, № 8, 619 (1968).

Новоселок Ф. Б., Лужкова Г. В., Белов И. Б., Апухтина Н. П. и др., сб. «Уретановые эластомеры», Изд. «Химия», 1971, стр. 114.

Окунев П. А. и др., Высокомол. соед., **11А**, № 2, 359 (1969).

Павлов В. И., Липатов Ю. С., Высокомол. соед., **12А**, № 1, 89 (1970).

Панова Н. В., Мюллер Б. Е., Апухтина Н. П. и др., Высокомол. соед., **13Б**, № 2, 129 (1971).

Пиотровский К. Б., Ронина М. П., Апухтина Н. П. и др., сб. «Уретановые эластомеры», Изд. «Химия», 1971, стр. 74.

Привалко В. П., Липатов Ю. С., Высокомол. соед., **12Б**, № 4, 268 (1970).

Раппопорт Л. Я., Апухтина Н. П. и др., Каучук и резина, № 2, 3 (1968).

Савинский П. А., Эрлих И. М., Петров Г. Н. и др., Пластмассы, № 9, 48 (1971).

Сергеева Л. М. и др., Каучук и резина, № 6, 17 (1969).

Сотникова Э. Н. и др., Каучук и резина, № 10, 6 (1971).

Сотникова Э. Н., Орленко Г. П. и др., Каучук и резина, № 8, 15 (1969).

Тейтельбаум Б. Я., Апухтина Н. П., Мюллер Б. Е. и др., Высокомол. соед., **13А**, № 10, 2291 (1971).

Цурыгин Н. П. и др., сб. «Уретановые эластомеры», сер. «Производство СК», ЦНИИТЭНефтехим, 1969, стр. 53.

Черкасова Л. А., Сидорович Е. А., Апухтина Н. П., Марей А. И., сб. «Уретановые эластомеры» Изд. «Химия», 1971, стр. 123.

Яблоков Г. А. и др., Коллоид. журн., **32**, № 1, 37 (1970).

Bonart R., Morbitzer L., Kolloid. Z., **241**, № 1—2, 909 (1970).

Brokenbrow B. E. и др., Rubb. J., **153**, № 7, 44 (1971).

Brokenbrow B. E. и др., Rubb. J., **153**, № 8, 45 (1971).

Brokenbrow B. E., Sims D., Wright J., Rubb. J., **153**, № 6, 48 (1971).

Buist J. M., Crowley G. P., Rev. Gen. Caut. Plast., **48**, № 7, 751 (1971).

Clough S. B., Schneider N. S., J. Makromol. Sci. Phys., **132**, № 4, 553 (1968).

Cooper S. L., J. Polymer Sci., A-7, № 7, 1765 (1969).

Evang D. M., Levisohn J., Internat. Biodeteriorat, Bull. 4, № 2, 89 (1968).

Gable C. L., Bruins B. F., New Polymeric Materials, № 7, Int. Pub., 1969, 47.

Gage F., J. of the IRI, **2**, № 1, 47 (1968).

Harrel L. L., Macromolecules, **2**, № 6, 607 (1969).

Jahn H. I., Kautschuk u. Gummi Kunststoffe, **21**, № 9, 469 (1968).

Jamaguchi J., Joshitake, Chem. High Polym., **26**, 293, 651 (1969).

Kanavel, Lauer, Santaniello, Rubb. Age, **100**, № 7, 134 (1968).

Kleimann H., Kautschuk u. Gummi Kunststoffe, **24**, № 6, 290 (1970).

Klosser J. M. и др., J. Appl. Phys., **39**, № 1, 15 (1968).

Mallet M., Rev. Gen. Caut. Plast., **48**, № 7, 793 (1971).

McNicholas J. B., Rankilar P. R., Strain, **5**, № 2, 74 (1969).

Miller E., Angew. Makr. Chem., **16/17**, 117 (1971).

Miller G. W., Saunders J. H., J. Polym. Sci., A-8, № 8, 1923 (1970).

Moor R. A., Kanel K. L., Gower B. G., Rubb. World, **159**, № 5, 55 (1969).

Nicholas T., Frendenthal A. M., Trans. Soc. Rheol., **13**, № 3, 323 (1969).

Oberbach K., Waldenrath W., Kunststoffe, **58**, 519 (1968).

O'Shaughnessy F., Hoesechele G. K., Rubb. Chem. a. Techn., **44**, № 1, 52 (1971).

Perrault G., Can. J. Chem., **47**, № 24, 4515 (1969).

Piggot K. A., Wells E. R., Hudson G. A., Paint a. Varnish Product., **58**, № 1, 39 (1968).

Plast. World, **28**, № 8, 120 (1970).

Puett D., J. Polym. Sci., A-2, № 5, 839 (1967).

- Reegen S. L., Frisch R. C., J. Polym. Sci., Part. C., № 16, 2733 (1967).  
 Rubb. Age, 101, № 3, 113 (1969).  
 Saunders J. H., J. of the IRI, 2, № 1, 21 (1968).  
 Schollenberger C. S., Stewart F. D., J. Elastoplast, 3, № 1, 28 (1971).  
 Tanaka T. и др., Techn. Repts. Kyushu Univ., 41, № 3, 519 (1968).  
 Tanaka T., Jokayama T., J. Polym. Sci., № 23, Part 2, 865 (1968).  
 Thorbjornson B., Industr. tekhn., 96, № 21, 371 (1968).  
 Vogt H. C., McClellan J. M., Adhesives Age, 11, № 3, 26 (1968).  
 Williams B. L., Weissbein L., Singh A., Rubb. Age, 100, № 7, 57 (1968).  
 Wright P., Aircraft Engin., 39, № 11, 20 (1967).

## 5. Технология и методы переработки

- Бобровников Г. А., Зенкин А. С. и др., Известия вузов. Технология легкой промышленности, 1, 150 (1971).  
 Корнев К. А., Саржевская В. П. и др., сб. «Синтез и физико-химия полимеров (полиуретаны)», вып. 6, Киев, 1970, стр. 143; № 30, 20 (1971).  
 Павлов Н. Г., Саракуз В. Н., Герцензон М. Р., Центробежный способ формования топкослойных изделий из литьевых полиуретанов, ЛДНТП, 1968, стр. 27.  
 Саракуз В. Н., Оборудование и средства автоматизации в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, № 1, 19 (1968).  
 Саракуз В. Н., «Заливочные компаунды и герметики», ЛДНТП, 1971, стр. 87.  
 Саракуз В. Н., Павлов Н. Г., Международная конференция по каучуку и резине, М., 1969.  
 Штефан В. М., Альбам М. А., Республиканская научно-техническая конференция по проблемам совершенствования способов переработки каучуков и резиновых смесей, Ярославль, 1971, стр. 132.  
 Bina J., Cermiska O., Elektroizola. Kabi. techn., 24, № 1, 14 (1971).  
 Breitenbach J., Plastverarbeiter, 19, № 1, 41 (1968).  
 Cook G. J., Com. Metalwork. Prod., № 2, 26 (1971).  
 Corcutt D. P. T., J. of the IRI, 2, № 1, 41 (1968).  
 Eng. Prod., 2, 8, 41 (1971).  
 Fester W. E., SPE J., № 23, 8 (1967).  
 Gelder P. V., Rev. Gen. Caut. Plast., 48, № 7—8, 812 (1971).  
 Gianatasio Ph. A., Rubb. Age, 101, № 8, 57 (1969).  
 Kestler J., Mod. Plast., 46, № 3, 48 (1969).  
 Kunststoffe-Plast., 17, № 1, 23 (1970).  
 Plast. Mod. Elast., 22, № 8, 117 (1970).  
 Plast. mod. et. elastom., 23, № 5, 137 (1971).  
 Rubb. Age, 103, № 3, 117 (1971).  
 Rubb. a. Plast. Age, 49, № 12, 1135 (1968).  
 Rubb. World, 159, № 2, 120 (1968).  
 Ryan J., Rubb. Age, 103, № 7, 73 (1971).  
 Turner J., Mach. a Tool Blue Book, 63, № 11, 114 (1968).  
 Vill C. A., Rubb. World, 160, № 5, 50 (1969).  
 Zak J., Chlodnictwo, 4, № 2—3, 24 (1969).

## 6. Техника безопасности

- Багдинов Ю. М., Материалы к конференции молодых научных работников, Уфа, 1968, стр. 3.  
 Вознесенская Г. А., Гигиена труда и профзаболевания, № 8, 59 (1968).  
 Ломонова Г. В., Фролова И. Н., Гигиена труда и профзаболевания, № 10, 40 (1968).  
 Титова Н. Н., Гигиена труда и профзаболевания, № 9, 48 (1971).  
 Филатова В. С., сб. «Гигиена и токсикология высокомолекулярных соединений и химического сырья, используемого для их синтеза», Л., 1969, стр. 136.  
 Филатова В. С., Курандо Т. Б., Губина А. Я., Гигиена труда и профзаболевания, № 4, 3 (1968).

- Фролова И. Н., Материалы республиканской научной конференции по итогам гигиенических исследований за 1966—1967 гг., Московский НИИГ, 1968, Ставрополь, 1969, стр. 219.  
 Фролова И. Н., сб. «Гигиена и токсикология высокомолекулярных соединений и химического сырья, используемого для их синтеза», Л., 1969, стр. 174.  
 Mautz J. M., Arch. malad. profess., 28, № 9, 673 (1967).  
 Nat. Safety News, 98, № 4, 61 (1968).  
 Orłowski, Plast. inform., 20, № 426, 4 (1969).  
 Rubb. J., 151, № 2, 16 (1969).

## 7. Применение

- Абалымов Н. Е. и др., сб. «Уретановые эластомеры», сер. «Производство СК», ЦНИИТЭНефтехим, 1969, стр. 42.  
 Альбам М. А. и др., сб. «Уретановые эластомеры», сер. «Производство СК», ЦНИИТЭНефтехим, 1969, стр. 59.  
 Апухтина Н. П. и др., Каучук и резина, № 2, 28 (1971).  
 Замятин Ю. П., сб. «Уретановые эластомеры», сер. «Производство СК», ЦНИИТЭНефтехим, 1969, стр. 40.  
 Зарецкий А. В., сб. «Уретановые эластомеры», сер. «Производство СК», ЦНИИТЭНефтехим, 1969, стр. 62.  
 Кецлер Н. Ю., Калаус А. Е. и др., сб. «Уретановые эластомеры», Изд. «Химия», 1971, стр. 171.  
 Короткина Д. Ш., Новая полиграфическая техника, Львов, 1968, стр. 72.  
 Короткина Д. Ш., Новая полиграфическая техника, Львов, 1971, стр. 157.  
 Матясевиц В. Н., Калаус А. Е. и др., сб. «Уретановые эластомеры», Изд. «Химия», 1971, стр. 173.  
 Морозов Ю. Л., сб. «Уретановые эластомеры», сер. «Производство СК», ЦНИИТЭНефтехим, 1969, стр. 59.  
 Никифорова А. П. и др., Кожевенно-обувная пром., № 3, 40 (1969).  
 Павлов Н. Г., Саракуз В. Н. и др., сб. «Уретановые эластомеры», Изд. «Химия», 1971, стр. 162.  
 Садовникова Л. С., Сотникова Э. Н. и др., Кожевенно-обувная пром., № 7, 41 (1969).  
 Саракуз В. Н., Павлов Н. Г. и др., сб. «Уретановые эластомеры», Изд. «Химия», 1971, стр. 177.  
 Сотникова Э. Н., Орленко Г. П. и др., Кожевенно-обувная пром., № 4, 40 (1971).  
 Стрельцова Э. М., Полиграфия, № 1, 19 (1969).  
 Штерн И. А. и др., Кожевенно-обувная пром., № 4, 25 (1969).  
 Anti Corr. Meth. a mat., 18, № 10, 25 (1971).  
 Arband P., Rev. techn. inds. cuir, 61, № 10, 301 (1969).  
 Bacter Beo., Electrificazione, № 4, 201 (1968).  
 Barron B., Rubb. J., 153, № 8, 41 (1971).  
 Blaich Ch. F., Plast. Technol., 14, № 12, 55 (1968).  
 Boretos J. W., Pierce W. S., J. Biomed. Mater. Res., 2, № 1, 121 (1968).  
 Brit. Plast., 41, № 10, 84 (1968).  
 Canad. Chem. Processing, 53, № 2, 20 (1969).  
 Chem. Processing, 14, № 6, 6 (1968).  
 Davis R. G., Canad. Mach. a. Metalwork, 80, № 4, 74 (1969).  
 Deutsche Farben Z., 24, № 10, 484 (1970).  
 D'Janni J. D., J. of the IRI, 2, № 3, 125 (1968).  
 Donath G., Prz. Skor., 26, № 2, 53 (1971).  
 Eshelman R., Rubb. Age, 100, № 9, 68 (1968).  
 Faggate Ch. M., Rubb. Age.  
 Gruber H., Paint a. Varnish Prod., 58, № 11, 28 (1968).  
 Havenith L., Paint Manufact., 38, № 12, 33 (1968).  
 Iron Age, 203, № 23, 64 (1969).  
 Iwata K., Chem. Economy a. Eng. Rev., 2, № 6, 35 (1970).  
 Koch F., Elastomer Maschinenmarkt, 75, № 99, 2170 (1969).

Kunststoffe. Plast, 16, № 12, 489 (1969).  
 Lasek W., Prz. Skorz, 26, № 6, 187 (1971).  
 Light Prod. Eng., 5, № 12, 4 (1967).  
 Maas M. A., Desigh News, 23, № 1, 58 (1968).  
 Mass. Product., 45, № 2, 60 (1969).  
 Mat. Plast. Elast., 12, № 14, 84 (1968).  
 Metal. Prod. Manufact., 25, № 1, 74 (1968).  
 Mod. Plastica, 46, № 11, 173 (1969).  
 Parks L. E., Materials Protection, 6, № 12, 37 (1967).  
 Payne A. R., SRS, 4, № 2, 34 (1969).  
 Peintures, pigments, vernis, 45, № 9, 592 (1969).  
 Plast World, 27, № 5, 44 (1969).  
 Plaste u. Kautschuk, 17, № 6, 464 (1970).  
 Polym. tw. wiek, 14, № 2, 98 (1969).  
 Ress K., Plast. Austral., 19, № 7, 16 (1968).  
 Rev. Gen. Caut. Plast., 47, № 2, 198 (1970).  
 Rubb. Age, 100, № 8, 112 (1968).  
 Rubb. Age, 100, № 11, 141 (1968).  
 Rubb. Age, 101, № 6, 55 (1969).  
 Rubb. Age, 101, № 12, 118 (1969).  
 Rubb. Age, 101, № 11, 129 (1969).  
 Rubb. Age, 101, № 10, 142 (1969).  
 Rubb. Age, 100, № 10, 113 (1969).  
 Rubb. Age, 100, № 10, 138 (1969).  
 Rubb. Age, 102, № 6, 142 (1970).  
 Rubb. Age, 102, № 3, 136 (1970).  
 Rubb. Age, 103, № 7, 109 (1971).  
 Rubb. Age, 103, № 8, 98 (1971).  
 Rubb. Age, 103, № 8, 61 (1971).  
 Rubb. a. Plast. Age, 49, № 11, 1021 (1968).  
 Rubb. a. Plast. Age, 50, № 3, t-11 (1969).  
 Rubb. J., 150, № 4, 41 (1968).  
 Rubb. J., 153, № 8, 14 (1971).  
 Rubb. World, 159, № 2, 128 (1968).  
 Rubb. World, 159, № 3, 112 (1968).  
 Rubb. World, 160, № 4, 108 (1969).  
 Rubb. World, 160, № 5, 52 (1969).  
 Rubb. World, 161, № 1, 115 (1969).  
 Rubb. World, 161, № 3, 109 (1969).  
 Rubb. World, 162, № 1, 101 (1970).  
 Rubb. World, 162, № 4, 125 (1970).  
 Rubb. World, 163, № 4, 68 (1971).  
 Rubb. World, 164, № 1, 93 (1971).  
 Rubb. World, 164, № 3, 34 (1971).  
 Samios J. M., Austral. Paint. J., 15, № 12, 11 (1970).  
 Tooling, 23, № 9, 37 (1969).  
 Weber K. A., Text. Prax., 23, № 5, 323 (1968).  
 Werner W., Schuh-Techn., 61, № 9, 1220 (1967).  
 Wolf R. F., Rubb. Age, 100, № 9, 58 (1968).

## 8. Экономические вопросы

Angew. makromol. chem., № 16—17, 1 (1971).  
 British Plastics, 44, № 1, 68 (1971).  
 Canad. Chem. Processing, 55, № 1, 7 (1971).  
 Chem. Age, 101, № 2676, 19 (1970).  
 Chem. Age, 102, № 2696, 6 (1971).  
 Chem. Eng. News, 47, 8 (1969).  
 Chem. Eng. News, 47, № 50, 18 (1969).  
 Chem. Eng. News, 47, № 29, 71 (1969).

Chem. Rundschau, 22, № 28, 549 (1969).  
 Cumming A. B. C., Wright P., J. of the IRI, 2, № 1, 29 (1968).  
 Gummi, Asbest. Kunst., 21, № 1, 69 (1968).  
 Gummi, Asbest. Kunst., 21, № 5, 587 (1968).  
 Gummi, Asbest. Kunst., 23, № 12, 1410 (1970).  
 Japan Chem. Quarterby, 4, № 4, 31 (1968).  
 Japan Plast., 21, № 1, 41 (1970).  
 Japan Plast., 22, № 1, 43 (1971).  
 Mod. Plast., 45, № 15, 67 (1968).  
 Oil, Paint a. Drug Reporter, 194, № 12, 7 (1968).  
 Piechota H., Angew. Chem., 83, № 5, 179 (1971).  
 Plast. Hnoty a Kauc., 5, № 8, 251 (1968).  
 Plast. Mod. et Elast., 21, № 1, 133 (1969).  
 Plast. Mod. et Elast., 21, № 7, 186 (1969).  
 Plast. World, 28, № 11, 22 (1970).  
 Plast. World, 28, № 11, 66 (1970).  
 Plaste u. Kautschuk, 17, № 12, 955 (1970).  
 Rev. gen. caout. plast., 46, № 9, 1073 (1969).  
 Rev. gen. caout. plast., 48, № 6, 629 (1971).  
 Rev. gen. caout. plast., 48, № 7—8, 759 (1971).  
 Rev. prod. chim., 71, № 1379, 582 (1968).  
 Rubb. Age, 100, № 1, 141 (1968).  
 Rubb. Age, 101, № 8, 99 (1969).  
 Rubb. Age, 101, № 12, 135 (1969).  
 Rubb. Age, 103, № 1, 47 (1971).  
 Rubb. a. Plast. Age, 48, № 5—6, 474, 575 (1967).  
 Rubb. J., 152, № 8, 9 (1970).  
 Rubb. World, 158, № 4, 20 (1968).  
 Rubb. World, 159, № 1, 16 (1968).  
 Rubb. World, 159, № 4, 39 (1969).  
 Rubb. World, 160, № 5, 49 (1969).  
 Rubb. World, 161, № 5, 54 (1970).  
 Rubb. World, 163, № 5, 43 (1971).  
 Will C. A., Rubb. World, 164, № 5, 59 (1971).

Приложение I

Торговые марки полиуретановых эластомеров  
и промежуточных продуктов

Марки	Фирма-изготовитель	Общая характеристика
Activator ZC456	Thiokol Chemical Corporation	Активатор для уретановых эластомеров
Adiprene C	E. I. Du Pont de Nemours & Co.	Вальцуемый полиуретановый каучук на основе политетраметилена гликоля и ТДИ
Adiprene L*	E. I. Du Pont de Nemours & Co.	Жидкий полиуретановый преполимер
Aptane*	Applied Polymers Ltd.	Полиуретановый эластомер
Armstrong P. O. 650*	Armstrong Cork Co.	Полиуретановый эластомер
Avothane*	Avon Rubber Co. Ltd.	Полиуретановый эластомер
Bibbisol 200	J. Bibby Chemicals Ltd.	Полиэтиленадипинат, MB 2000
Brandoflex*	Brandford Synthetic Products	Полиуретановый эластомер
Calthane*	Cal Polymers Inc.	Жидкий полиуретановый преполимер
Caradate 30	Shell Chemical Co. Ltd.	Технический МДИ
Caradol	Shell Chemical Co. Ltd.	Простые полиэфиры
Carwinate	Upjohn Co.	Диизоцианаты, например 125 М, 4,4-дифенилметандиизоцианат
Castomer*	Isocyanate Products Inc.	Полиуретановые преполимеры на основе поликапролактона
Cellasto*	Lemforder GmbH	Ячеистый полиуретановый эластомер
Chemigum S. L.	Goodyear Tire and Rubber Co.	Вальцуемый полиуретановый каучук
Chemothane*	Chemical Products Corporation	Полиуретановый преполимер

\* Здесь и далее звездочкой отмечены марки, выпускаемые в нескольких разновидностях

Марки	Фирма-изготовитель	Общая характеристика
Conacure	Conar Inc.	Диамины и полиолы, используемые в качестве вулканизирующих агентов для полиуретановых полимеров
Conar 1146	Conar Inc.	Клей для полиуретановых эластомеров
Conathane*	Conar Inc.	Полиуретановый преполимер
Contour 1711	Contour Chemical Co.	Смазки, облегчающие выемку из формы изделий из полиуретанов
CPR*	Upjohn Co.	Полиуретановые преполимеры
Crestapol 70	Scott Bader & Co. Ltd.	Полиэтиленадипинат, MB 2000
Curalon	United States Rubber Co.	Диаминные вулканизирующие агенты для полиуретановых преполимеров
Curithane	Upjohn Co.	Диаминные вулканизирующие агенты для полиуретановых преполимеров
Cyanaprene*	American Cyanamide Co.	Полиуретановый преполимер
Dabco	Houdry Process Co.	1,4-диазо [2.2.2] бициклооктан
DADI	Upjohn Co.	Дианизидиндиизоцианат
Daltocel	Imperial Chemical Industries Ltd.	Смолы на основе простых и сложных полиэфиров
Daltolac	Imperial Chemical Industries Ltd.	Смолы на основе простых и сложных полиэфиров
Daltosec	Imperial Chemical Industries Ltd.	Полиуретановые преполимеры и лаки
Daycollan	Dayton Rubber Co.	Полиуретановый эластомер
DDI	General Mills Inc.	Диизоцианат на основе двусосновой жирной кислоты с 36 атомами С
Desmocoll	Farbenfabriken Bayer AG	Сложные полиэфиры в основном для клеев
Desmodur	Farbenfabriken Bayer AG	Диизоцианаты и полиизоцианаты
Desmopan	Farbenfabriken Bayer AG	Термопластичный полиуретановый эластомер
Desmophen	Farbenfabriken Bayer AG	Полигидроксильные соединения, включая бифункциональные сложные и простые полиэфиры



## Продолжение прилож. I

Марки	Фирма-изготовитель	Общая характеристика
Desmorapid	Farbenfabriken Bayer AG	Активатор для полиуретановых систем
Dicup 40C	Hercules Powder Co.	40% перекись дикумила на карбонате кальция
Disogrin*	Disogrin Industries Inc.	Полиуретановый эластомер
Durethan U	Farbenfabriken Bayer AG	Линейный термopластичный полиуретан
Duthane*	The Dunlop Co. Ltd.	Полиуретановый эластомер
Dyalon*	Thombert Inc.	Полиуретановый эластомер
Elastacast*	Acushnet Process Co.	Полиуретановый эластомер
Elastollan*	Elastomer Products Ltd.	Термopластичный полиуретановый эластомер
Elastothane	Thiokol Chemical Corporation	Вальцуемый полиуретановый каучук
Epoxyllite*	The Epoxyllite Corporation	Полиуретановый преполномер для герметиков и покрытий
Estane*	B. F. Goodrich Chemical Co.	Термopластичный полиуретановый эластомер
Flexane*	Devcon Corporation	Жидкий полиуретановый преполномер
Formrez	Witco Chemical Co.	Жидкий полиуретан
Formrez 50	Witco Chemical Co.	Сложный полиэфир
Genthane S	General Tire and Rubber Co.	Вальцуемый полиуретановый эластомер
Genthane SR	General Tire and Rubber Co.	То же
Heavithane	H. M. C. Wheels Ltd.	Полиуретановый эластомер
Helithane*	Carl H. Biggs Inc.	Жидкий полиуретановый преполномер для герметиков и покрытий
Humiseal	Columbia Technical Corporation	Жидкий полиуретановый преполномер для герметиков и покрытий
Hycathane*	F. P. T. Industries Ltd.	Полиуретановый эластомер
Hydrofit*	Carl Freudenberg	Полиуретановый эластомер
Hylene	E. I. Du Pont de Nemours & Co.	Органические изоцианаты
Hysol	Hysol Corporation	Жидкий полиуретановый преполномер
Isochem* (Urethane 77*)	Isochem Resins Co.	Жидкий полиуретановый преполномер

Марки	Фирма-изготовитель	Общая характеристика
Isonate 143L	Upjohn Co.	Модифицированный 4,4-дифенилметандиизоцианат
Isonol C100	Upjohn Co.	Жидкий диол, MB 209
Jectothane*	Anchor Chemical Co. Ltd.	Термopластичный полиуретановый эластомер
Lastane A 49	Zeta Inc.	Жидкий полиуретановый преполномер
Mearthane*	Mears Inc.	Жидкий полиуретановый преполномер
Microvon	Rubber Plastics Ltd.	Ячеистый полиуретановый эластомер
Moca	E. I. Du Pont de Nemours & Co.	4,4'-метиленбис(о-хлоранилин)
Mondur	Mobay Chemical Co.	Изоцианаты
Monothane 70	Indol Corporation	Однокомпонентная жидкая полиуретановая система
MP	Easthampton Rubber Thread Co.	Жидкий полиуретановый эластомер
Multrathane	Mobay Chemical Co.	Жидкие полиуретановые преполмеры и другие промежуточные продукты
Nacconate	National Aniline Division, Allied Chemicals	Изоцианаты
Neothane	Goodyear Tire and Rubber Co.	Твердый полиуретановый эластомер
Niax	Union Carbide Corporation	Промежуточные продукты для полиуретанов
Nithane*	Nithane Inc.	Полиуретановый эластомер
Nitrosan	E. I. Du Pont de Nemours	N,N'-динитрозопентаметилентетрамин
Nopcolast EX-9	Nopco Chemical Co.	Жидкий полиуретановый преполномер
Northane	Uniroyal Ltd.	Полиуретановый эластомер
Nouryflex	Novadel Ltd.	Полиолы
Nourypol	Novadel Ltd.	Полиолы
Novitane	B. F. Goodrich Chemical Co.	Жидкий полиуретан
Novitone	B. F. Goodrich Chemical Co.	Полиуретановый эластомер для шин
Orthane*	Ohio Rubber Co.	Термopластичный полиуретановый эластомер
PAPI	Upjohn Co.	Полиметиленфениленизоцианат

## Продолжение прилож. I

## Продолжение прилож. I

Марки	Фирма-изготовитель	Общая характеристика
PCD	Farbenfabriken Bayer AG	Поликарбодиимид (стабилизатор)
Pellethane	Upjohn Co.	Термопластичный полиуретановый эластомер
Piothon	Pioneer Oil Sealing and Moulding Co. Ltd.	Полиуретановый эластомер
Pluracol	Wyandotte Chemicals Corporation	{ Полиолы на основе простого полиэфира
Pluronic	То же	
Polymeg	Quaker Oats Co.	Политетраметиленгликоли
Poly-urex	Pfizer Ltd.	Полиолы на основе простого полиэфира
Polyvon*	Rubber Plastics Ltd.	Полиуретановый эластомер
Prescollan*	The Dunlop Co. Ltd. <sup>1</sup>	Полиуретановый эластомер
Propylan	Lankro Chemicals Ltd.	Полиолы на основе простого полиэфира
Revvothane	Revvo Castor Oil Co. Ltd.	Полиуретановый эластомер
Roylar	United States Rubber Co.	Термопластичный полиуретановый эластомер
Seilon UR	Seiberling Rubber Co.	Листовой полиуретан
Solithane	Thiokol Chemical Corporations	Жидкий полиуретановый преполимер
Solthane	The Dunlop Co. Ltd.	Полиуретановый эластомер
Stabaxol	Farbenfabriken Bayer AG	Карбодиимид (антигидролитический стабилизатор)
Stycast CPC*	Emerson and Cuming Inc.	Жидкий полиуретановый преполимер
Superthane	Flexello Castors and Wheels Ltd.	Полиуретановый эластомер
Suprasec	Imperial Chemical Industries Ltd.	Органические изоцианаты и их производные
Takenate 500	Takeda Chemical Industries	Смесь 70 : 30 м- и п-изомеров ксилилендиизоцианата
Teknon	Dowty Seals Ltd.	Полиуретановый эластомер
Teracol 30	E. I. Du Pont de Nemours & Co.	Политетраметиленгликоль
Tetronic	Wyandotte Chemicals Corporation	Полиалкиленполиолы
Texin*	Mobay Chemical Co.	Термопластичный полиуретановый эластомер

<sup>1</sup> Прежнее название The John Bull Rubber Co. Ltd.

Марки	Фирма-изготовитель	Общая характеристика
Thixon	Dayton Chemical Co.	Клей для полиуретановых эластомеров и прочих применений
Toughprene*	Nippin Soda Co. Ltd.	Жидкий полиуретановый преполимер
Ulon*	Unitex Ltd.	Полиуретановый эластомер
Uralane*	Furane Plastics Inc.	Жидкий полиуретановый преполимер
Urepan	Farbenfabriken Bayer AG	Вальцуемый полиуретановый эластомер
Uresolve	Amicon Corporation	Растворитель для полиуретанов
Uscollan	North British Rubber Co. Ltd.	Полиуретановый эластомер
Versamid	General Mills Inc.	Полиамидные смолы
Vibrathane	United States Rubber Co.	Жидкие и вальцуемые полиуретановые системы
Vorane	The Dow Chemical Co.	Жидкий полиуретан
Voranol	The Dow Chemical Co.	Простые полиэферы
Vorite	Baker Castor Oil Co.	Жидкие полиуретановые преполимеры на основе касторового масла
Vulcaprene	Imperial Chemical Industries Ltd.	Вальцуемый полиуретановый эластомер
Vulkabond	Imperial Chemical Industries Ltd.	Полиизоцианаты
Vulkollan*	Farbenfabriken Bayer AG	Жидкий полиуретан
Westoflex	Canadian Westinghouse Co.	Полиуретановый эластомер

Приложение II  
Применение полиуретанов

Области применения	Литые		Вальцуемые		Термопластичные или отлитые под давлением
	армированный	неармированный	армированный	неармированный	
Области применения	Крупные изделия, хорошие свойства, малые количества — простые формы	Сложные контуры, менее крупные изделия, средние свойства от средних до больших количеств. Прессование, переносные формы	Сложные контуры, менее крупные изделия, средние свойства от средних до больших количеств. Прессование, переносные формы	Большое количество, мелкие изделия, хорошие свойства	Термопластичные или отлитые под давлением
Области применения	Прокладки для ремней, шкивов; ролики для грохотов; колеса кранов; подкладки под гусеничные колеса; лопасти скребков; шины для монорельсового транспорта, диски насосов	Стойкие к истиранию ленты; гидравлические герметики; циклонные сопла; обкладки дробилок; диафрагмы насосов; диски для насосов	Гидравлические герметики; затворные механизмы для шахт; герметики для пневматических сверл; распорные втулки для подшипников	Гидравлические герметики	Гидравлические герметики
Автомобильная промышленность	Губчатые подвесные детали; буферные стопоры локомоторов ка-	Губчатое уплотнение подшипников; блоки для прессов; гидрав-	Шары для рычагов переключения тяг управления; стержни ко-	Сферические подшипники для рычагов переключения тяг управ-	Сферические подшипники для рычагов переключения тяг управ-
%	пота; коврики	лические герметики для демпферов; втулки; подшипники; вкладыши демпферов; губчатые детали; подвески; гибкие муфты	Жуков локомоторов; обкладки для распорных стержней	Леня. Подшипники для стержней; прокладки для подшипников; втулки для сереек рессор; промыватели для подшипников; спиральные обкладки; подшипники для рулевого управления; подшипники для распорных стержней; пружинные вкладыши; обкладки для шлангов	Леня; подшипники регулирующих стержней; прокладки для подшипников; втулки для сереек рессор; спиральные обкладки; подшипники для рулевого управления; подшипники для распорных стержней; пружинные вкладыши; обкладки для шлангов
Текстильное машиностроение	Спицы вязальных машин; крутяльные и намоточные валки прядильных машин; приводные валки	Детали ткацкого станка и буфера; валки складных походных кроватей; муфты	Пружинные подушки	Поддающие валки; катушки локатора; крутильные валки; крутильные механизмы	Детали ткацкого станка; катушки локатора; приводные валки

Области применения	Литьевые		В пресс-формах		Термопластичные или отлитые под давлением	
	армированный	неармированный	армированный	неармированный	армированный	неармированный
Область применения	Крупные изделия, хорошие свойства, малые количества — простые формы	Сложные контуры, менее крупные изделия, средние свойства от средних до больших количеств. Прессование, переносные формы	Большое количество, мелкие изделия, хорошие свойства			
Обувная промышленность	Валки строгальных машин; набойки; каблуки литей; зажимные подкладки, материал для подметок	Диафрагмы разных форм; прижимные подушки; приводные валки; набойки каблук; поворотные буфера	Подающие валки	Пневматические диафрагмы; кнопки фрикционных приводов	Кнопки для футбольных ботинок; набойки каблук	Набойки каблук
Детали машин	Штампованные и штампованные грузоповышители; шины самосвалов; конвейерные валки, прижимные подушки	Гидравлические и пневматические герметики; пневматические втулки	Подкладки для гусеничных тягачей	Спиральные кожухи; пневматические и гидравлические герметики		Гидравлические и пневматические герметики
Прочие области применения	Валки, предохраняющие бумагу; валки для резки стекловолокна; валки для обмотки мячей для гольфа; валки для обработки металлических деталей; для резки пластмасс; устройства для шифровки металла; направляющие ролики; дверцы подъемника; активаторы; ионные подставки; напыленные изделия; печатные валки; антиэрозийные полосы для корпусов самолетов	Прокладки для подшипников; валки обертки для станков, контактные щетки; борты скребков для чистки дорог; блоки прессов; пневматические герметики; приводные ремни; пластинный центрифуг; прокладки для чистки сит; прокладки в насосах; герметики, муфты; зубчатые колеса; валики, предохраняющие карбон от коррозии; валики в бумагоделательных машинах, печатных станках; вкладыши гидравлические; прокладку зубчатого изделия; гибкие фор-мы; изделия, получаемые напылением; герметизация (капсули) рукавочки пневматических сверл	Колесики для лент пилющих машин; активаторы; ионные подставки; герметики для подшипниковых валков; подкладки для кабельных тягачей; подающие валки; тиски инструментальные контактные щетки	Кольцевые герметики; гидравлические и пневматические герметики; приводные ремни магнитофона; седла клапанов; контактные щетки; пневматические поршневые буферы, каландрованные листы; зажимы для бутылки; приспособления для за-купорки бутылок	Приводные валки бытовых приборов; приводные валки магнитофона	Шпирцованные изделия; подающие валики; дверные валики (шариры); приводные ремни магнитофона; гидравлические и пневматические герметики; листовые изделия; муфты; гофрированные сильфоны; зубчатые колеса; подметки и каблук; прокладки для чистки сит

## Указатель

Аддиционная полимеризация 8, 30  
Ади́пре́н 99, 116  
    вулканизация 118  
    методы испытания 206  
    напыление 122  
    отверждение 120, 126  
    переработка 119  
    свойства 116, 124, 129, 196, 230  
    склеивание 123  
    сырье для производства 116  
    ячеистый 128  
Ади́пре́н В 10, 12, 99  
Ади́пре́н С 162, 163  
Ади́пре́н L 116, 122, 262  
    отверждение 126  
    свойства 124, 125, 198, 199, 211  
    химическая стойкость 224, 225  
Акрилонитрил-бутадиеновый каучук 201, 264, 276, 277  
Аллофанаты 37  
Аллофановые связи 37, 40, 45  
  
Бензидин 57  
1,5-Бис(гидроксизтокси)нафталин 35  
Бисхлорформат 30, 31  
Биуретовые связи 37, 45, 123  
Биуреты 37  
Бутадиен-стирольный каучук 183, 201, 264  
1,4-Бутандиол 35, 47, 56, 57, 60, 169, 262  
    полмеризация с ГДИ 9  
    получение 68  
    свойства 102  
Бутилкаучук 203, 264  
1,4-Бутиндиол 35, 68  
  
Валки полиуретановые 238  
Вальцуемые полиуретаны 13, 60, 97, 144, 153, 262  
    ади́пре́н С 162  
    вулканизация  
        диизоцианатом 145  
        перекисью 153

Вальцуемые полиуретаны  
    вулканизация  
        серой 160  
        джентан 158  
        переработка 188, 190, 191, 264  
        поликапролактоны 164, 165  
        свойства 163, 219, 230, 276, 277  
        урепан 145  
        экономика производства 264  
        эластотан 162  
Вибратан 96, 138, 139  
Вибратан 5004 157, 262  
Винилизоцианат 27  
Вулканизация 221  
    водой 110  
    диизоцианатом 145  
    перекисью 153, 156, 221  
    серой 160, 216, 221  
Вулканизатор 600 149  
Вулколлан 10, 12, 58, 96, 100, 223  
    вулканизация водой 110  
    износостойкость 251  
    наполненный 108  
    переработка 106  
    получение 28, 97, 103  
    свойства 108, 196, 204, 207, 228, 229  
    сырье для производства 101  
    химическая стойкость 223  
    ячеистый 111—114  
  
1,6-Гексаметилендиизоцианат 31, 58, 269  
    методы анализа 80, 83  
    полимеризация с 1,4-бутандиолом 9  
    получение 67  
    свойства 82  
    токсичность 75  
1,6-Гександиол 56, 170  
Гликоли  
    получение 68  
    токсичность 76, 78  
Гомополимер R15M 26  
Гомополимер R45M 268

Десмодур 15 102, 103, 146  
    см. также 1,5-Нафтилендиизоциа-  
        нат  
Десмодур ТТ 146  
Десмопан 177  
Десморанид ДА 149  
Десмофен 2000 101, 103  
Десмофен 2001 101  
Джектотан А 171, 177, 183, 262  
Джектотан В 182, 262  
Джектотан D 171, 177  
Джентан S 158, 262  
Джентан SR 158, 262  
Диаминны 119, 125  
    получение 70  
    токсичность 76, 78  
4,4'-Диаминдифенилметан 57  
Диизоцианаты 9, 10, 23, 31, 53, 58, 140, 169, 269 см. также Изоцианаты  
    вулканизующие агенты 145, 158  
    методы анализа 80  
    получение 66  
    свойства 82  
3,3'-Диметилбензидин 57  
3,3'-Диметил-4,4'-дифенилметандиизо-  
    цианат 53, 58, 274  
3,3'-Диметоксибензидин 57  
4,4'-Дифенилметандиизоцианат 29, 32, 58, 114, 134, 145, 155, 168, 174, 261, 269, 272  
    димер 23  
    методы анализа 80, 83  
    полимер 48, 51, 53  
    получение 67  
    свойства 82  
    токсичность 75, 76  
3,3'-Дихлорбензидин 57  
3,3'-Дихлор-4,4'-диаминдифенилметан 57  
Диэтилолгидрохинон 57, 60, 70, 262  
Дуретан U 10, 30, 167  
  
Игамид В 9  
Игамид U 9, 11  
Изонат 143L 272  
Изоцианатные группы 59  
Изоцианаты 34 см. также Диизоциа-  
    наты  
    димеры 23  
    полимеризация 23, 27, 34  
    получение 66—68  
    свойства 18—25, 38  
    токсичность 71, 76  
    тримеры 23, 40  
Изоцианураты 23, 40  
  
Каландрование 181  
Карбодимиды 24  
Карифлекс TR201 183  
Кастомеры А4 и А7 130, 131  
Катализаторы 39, 40

Каучук на основе окиси пропилена 276, 277  
Кейтур 7 118, 125  
Конатан 131, 132  
Конденсационная полимеризация 8  
Корфам 14, 16, 17  
Коэффициент формы 197  
Ксилилендиизоцианат 274  
Кумилоксирадикал 155  
  
Линейные полиуретаны 11, 167, 268  
Литьевые полиуретаны 12, 96, 130, 144, 262  
    ади́пре́н 99, 116 см. также Ади́пре́н  
    ви́брата́н 96, 138, 139  
    вулколлан 10, 12, 58, 96, 100 см.  
        также Вулколлан  
    кастомеры А4 и А7 130, 131  
    конатан 131, 132  
    малтратан 134—136  
    применение 256  
    производство 97, 139  
    свойства 49, 53, 54, 138, 168, 216  
    солитан 136, 137  
    формрез 12, 96, 99, 133, 262  
    цианопрен 132  
    экономика производства 264  
Литье под давлением 119, 121, 175, 263  
  
Малтратан, 59, 134—136  
4,4'-Метиленбис(о-хлоранилин) 51, 116, 123, 136, 139, 262  
    получение 70  
    свойства 118  
    токсичность 76  
Метилданилин 118  
Методы испытаний полиуретанов 204  
Моноаллиловый эфир глицерина 160  
Монокарбодимид 217  
  
Найлон 264  
Наполнители 157  
Напыление 114, 122  
Напыляемые полиуретаны 14, 114, 259  
Натуральный каучук 183, 201, 203, 207, 264  
1,5-Нафтилендиизоцианат 29, 31, 48, 58, 100, 149, 261, 269  
    методы анализа 80, 83  
    свойства 82, 102  
    сушка 103, 104  
    токсичность 74, 76  
Неотан 96  
Нитрозан 128  
Новитан 96  
  
1,5-Пентандиол 56  
Пенополиуретаны 7, 15  
Перекиси, вулканизующие агенты 153, 158

Перекись дикумила 153  
 Переработка полиуретанов  
   каландрованием 181  
   литьем под давлением 119, 121, 175, 263  
   напылением 114, 122  
   прессованием 263  
   формованием 121, 185, 189, 263  
   экструзией 178  
 Перлон U 11  
 Полиадипинаты 217  
 Полибутадиендиолы 274  
 Полибутадиенмочевинууретаны 270  
 Поливинилхлорид пластифицированный 183, 202, 264  
 Полигексаметиленадипинат 169, 170  
 Полигексиленадипинат 218  
 Поликапролактонуретаны 50, 57, 164, 165, 217  
 Поликарбондимида 217  
 Полимочевинууретан 156  
 Полиоксибутиленгликоль 141  
 Полиолы 35, 47, 58, 94, 119, 125, 127, 219, 268  
 Полипропилен 264  
 Полипропиленгликоль 29, 35, 47, 51, 64, 65, 140, 214, 262, 268  
 Политетрагидрофуран 35  
 Политетраметиленадипинат 168  
 Политетраметиленгликоль 29, 35, 47, 59, 64, 116, 139, 214, 268  
 Политриметиленгликоль 141  
 Полиуретан VC 168  
 Полиуретаны  
   вальцуемые см. Вальцуемые полиуретаны  
   конструкционные 275  
   линейные 11, 167, 268  
   литьевые см. Литьевые полиуретаны  
   напыляемые 14, 114, 259  
   сложноэфирные см. Сложноэфирные полиуретаны  
   термопластичные см. Термопластичные полиуретаны  
   эластомеры см. Эластомеры полиуретановые  
   ячеистые 14, 111, 128, 257  
 Полиэтиленадипинат 35, 57, 62, 65, 214, 218, 261, 268  
 Полиэтилен  
   высокой плотности 264  
   низкой плотности 183, 264  
 Полиэтиленпропиленадипинат 62, 214, 268  
 Поромеры полиуретановые 14, 16  
 Преполнимеры 28, 30, 37, 45, 97, 139  
   адипрена 116, 123, 262  
   вибратана 138, 139, 262  
   вулколлана 105

Преполнимеры  
   джектотана 262  
   джентана 262  
   кастомеров A4 и A7 130  
   конатана 132  
   малтратана 134—136  
   тексина 262  
   урепана 262  
   формреза 133, 262  
   цианопрена 132  
   эластотана 262  
   эстана 262  
 Прессколлан 235  
 Прессование 263  
 Прокладки полиуретановые 242  
 1,3-Пропандиол 56  
 Простые полиэфиры 64, 141, 214, 268  
   методы анализа 85  
   получение 65  
   свойства 165, 212, 217  
   токсичность 76, 78  
 Рейлар 177  
 Ролики полиуретановые 237  
 Склеивание 123  
 Сложноэфирные полиуретаны 53, 56, 276, 277  
   вулканизация 149  
   гидролиз 93, 217  
   свойства 112, 113, 212, 217, 230  
 Сложные полиэфиры 41, 44, 47, 49, 62—64, 133, 141, 170, 214  
   методы анализа 85  
   свойства 165, 212  
   сушка 104  
   токсичность 76, 78  
 Солитан 136, 137  
 Солитан 113 137  
 Солитан 291 96, 136  
 Соплимер  
   полибутадиендиола с акрилонитрилом 268  
   полибутадиендиола со стиролом 268  
   этилена с винилацетатом 183, 202, 264  
   этилена с этилакрилатом 202  
 Спандекс 15, 17

Такенат 500 274  
 Тексин 168, 177, 262  
 Тексин 192A 178  
 Термодеструкция 155  
 Термопластичные полиуретаны 13, 97, 167, 262  
   линейные 168  
   переработка 175, 177, 188, 192  
   получение 173

Термопластичные полиуретаны  
   свойства 177, 202  
   частично сшитые 169  
 Термозластопласты уретановые 13, 60  
 2,4-Толуилендиизоцианат 29, 31, 48, 53, 58, 116, 132, 145, 262, 269  
   вулканизующий агент 145, 158  
   димер 23, 158  
   методы анализа 80, 83  
   получение 67  
   свойства 82  
   токсичность 72—74, 76  
 2,6-Толуилендиизоцианат 31, 140, 269  
   свойства 82, 83  
 Триалкилфосфины 23  
 Триметилпропан 165  
 Удлинитель цепи 56, 118, 165, 169  
 Уплотнения полиуретановые 242  
 Урепан 600 60, 145, 262  
   производство 150  
   свойства 151  
 Урепан 601 152  
 Урепан 640 158  
 Уретановая группа 18, 20, 23, 52  
 Уретановая связь 18  
 Уретановые термозластопласты 13, 60  
 Уретдионы 23  
 м-Фенилендиамин 118  
 п-Фенилендиамин 57  
 м-Фенилендиизоцианат 32, 36  
 п-Фенилендиизоцианат 31, 36, 53, 147  
 Формование 121, 185, 189, 263  
 Формрез 12, 96, 99, 133, 262  
 Фторсиликон 276, 277  
 Хлоропеновый каучук 201, 264, 276, 277  
 2-Хлор-1,4-фенилендиизоцианат 31

Цианопрен 132  
 Цианопрен 4590 96

Шины полиуретановые 233

Экструзия 178  
 Эластоллан 177  
 Эластомеры полиуретановые 7, 8, 18, 58, 194, 265, 274  
   амортизация 202  
   вулканизация 221  
   диизоцианатом 145  
   перекисью 153  
   серой 160  
   гистерезис 202  
   карбоксильные 276, 277  
   коэффициент трения 208  
   методы анализа 87  
   механическая обработка 190  
   модуль эластичности 195  
   переработка 119, 150, 151, 175, 177, 185, 261, 275  
   получение 27, 139, 275  
   применение 15, 232, 265, 274, 294  
   свойства 41, 50, 54, 55, 57, 141, 151, 194, 210, 212, 227  
   сопротивление раздиру и истиранию 204  
   спектры ЯМР 90, 91  
   стойкость к радиации 226  
   упругость 202  
   усадка 189  
   фторуглеродные 276, 277  
   химическая стойкость 221  
   экономика производства 261  
 Эластомеры саже-маслонаполненные 269, 276  
 Эластотан 455 162, 221, 262  
 Эластотан ZR625 162, 163, 262  
 Эстан 168, 178, 180, 182, 227, 262  
 Этан 177  
 Этиленгликоль 56, 169

Ячеистые полиуретаны 14, 111, 128, 257

# Содержание

Предисловие редактора	5
1. Введение	7
1.1. Историческая справка	9
1.2. Типы полиуретановых эластомеров	11
1.3. Применение полиуретановых эластомеров	15
Литература	17
2. Химия полиуретановых эластомеров	18
2.1. Введение	18
2.2. Реакции изоцианатов	18
2.3. Образование полимера	27
2.4. Скорости реакций	31
2.5. Влияние структуры на свойства	41
2.6. Полиуретановые системы, получившие практическое применение	58
Литература	60
3. Сырье	62
3.1. Сложные полиэфирсы	62
3.2. Простые полиэфирсы	64
3.3. Диизоцианаты	66
3.4. Гликоли	68
3.5. Диамины	70
Литература	70
4. Токсическое действие	71
4.1. Изоцианаты	71
4.2. Полиэфирсы и гликоли	76
4.3. Диамины	76
4.4. Меры предосторожности при работе с сырьем, используемым в производстве полиуретановых эластомеров	76
Литература	79
5. Методы анализа	80
5.1. Общие методы	80
5.2. Методы анализа полиуретановых полимеров	87
Литература	95

6. Литые полиуретаны	96
6.1. Введение	96
6.2. Методы производства	97
6.3. Вулколлан	100
6.4. Адипрен	116
6.5. Другие преполимерные системы	130
6.6. Системы для одностадийного способа производства полиуретанов	139
Литература	142
7. Вальцуемые полиуретаны	144
7.1. Введение	144
7.2. Системы, вулканизованные диизоцианатом	145
7.3. Системы, вулканизованные перекисью	153
7.4. Системы, вулканизованные серой	160
Литература	165
8. Термопластичные полиуретаны	167
8.1. Введение	167
8.2. Методы переработки	175
8.3. Свойства	183
Литература	184
9. Дополнительные данные о переработке полиуретанов	185
9.1. Конструкция инструментов для механической обработки	185
9.2. Смазывание и чистка форм	189
9.3. Механическая обработка	190
9.4. Контроль качества и брак	191
9.5. Повторное использование отходов	192
10. Свойства	194
10.1. Введение	194
10.2. Напряжение—деформация	194
10.3. Механические свойства	200
10.4. Влияние окружающей среды на свойства полиуретанов	210
10.5. Электрические свойства	227
Литература	230
11. Применение	232
11.1. Введение	232
11.2. Массивные шины и валики	233
11.3. Автомобилестроение	239
11.4. Прокладки и уплотнения	242
11.5. Штамповка металлов	246
11.6. Горнодобывающая промышленность и карьерные разработки	250
11.7. Общее машиностроение	252
11.8. Прочие отрасли промышленности	254
11.9. Блоки и листы	256
11.10. Ячеистые полиуретаны	257
11.11. Напыляемые полиуретаны	259
Литература	260
12. Экономика	261
12.1. Введение	261
12.2. Экономика производства полиуретанов	261
12.3. Экономика сбыта	265
12.4. Перспективы	265

13. Новые разработки . . . . .	267
13.1. Введение . . . . .	267
13.2. Новое сырье . . . . .	268
13.3. Полиуретаны общего назначения . . . . .	274
Л и т е р а т у р а . . . . .	279
П р и л о ж е н и е I. Торговые марки полиуретановых эластомеров и про- межуточных продуктов . . . . .	288
П р и л о ж е н и е II. Применение полиуретанов . . . . .	294
Указатель . . . . .	298

П. РАЙТ  
А. КАММИНГ

### Полиуретановые эластомеры

Редактор *Л. Б. Мясникова*  
Технический редактор *Е. М. Соболева*  
Переплет художника *Л. А. Яценко*  
Корректор *Л. А. Любович*

Сдано в набор 21/XII 1972 г. Подписано к печати 27/IV 1973 г. Формат бумаги 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типогр. № 2. Усл. печ. л. 19. Уч.-изд. л. 22,65. Тираж 3600 экз. Заказ 2231. Цена 2 р. 42 к. Изд. № 158.

Издательство «Химия». Ленинградское отделение,  
191186. Ленинград, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете  
Совета Министров СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли  
193144, Ленинград, ул. Моисеенко, 10