

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ УРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

М.М. ШАЛАМБЕРИДЗЕ, М. М. ГРДЗЕЛИДЗЕ, Н.З. ЛОМТАДЗЕ

Кутаисский государственный университет им. Ак. Церетели

Э.Е. КАСЬЯН

Киевский национальный университет технологий и дизайна

*У статті описано фізичні, фазові і температурні переходи процесів структурування і деструкції уретанових полімерів і на їхній основі складні полієфіри марки УК-1 (продукт взаємодії полібутиленглікольдініната, 2,4-толуїлендіізоціаната і низькомолекулярного гліколя 1,4-бутандіола в як подовжувача ланцюга) російського виробництва і імпортного каучуку «Десмокол-400» фірми «Bayer» с латентним затверджувачем (дициандіамідом)*

На обувных предприятиях полиуретановые клеевые композиции применяются в виде двухкомпонентных составов. В качестве второго компонента используют изоцианатосодержащие отвердители. Введение отвердителей способствует улучшению адгезионных и когезионных свойств клея, повышает прочность и термическую устойчивость клеевых соединений [1–8]. При введении изоцианатных отвердителей в раствор клея происходит химическая реакция между уретановыми (NHCOO и NCO) группами полиизоцианата, в результате чего происходит процесс структурирования линейных уретановых полимеров. Жизнеспособность клея после введения изоцианатных отвердителей не превышает 4–6 ч, наблюдается постепенное повышение вязкости клея и уменьшение прочности клеевых соединений. В производственных условиях это связано с большими потерями дорогостоящих уретановых каучуков и растворителей [9,10].

### **Постановка задачи**

Вышеуказанные недостатки можно устранить путем замены изоцианатных отвердителей латентными (скрытые отвердители – это вещество, проявляющее свою активность при повышенных температурах), что позволяет не только увеличить жизнеспособность, но и сохранить технологическую вязкость растворов клея при длительном хранении. В качестве латентного отвердителя использовали Дициандиамид (ДЦДА). В связи с тем, что латентный отвердитель ДЦДА диссоциирует при повышенных температурах (с образованием основно-кислотных групп), необходима информация о его термическом поведении, определяющем интервал температуры активации клеевых пленок, и дающая возможность оценивать технологические параметры процесса склеивания. В клеевую систему латентные и полиизоцианатные отвердители вводили в количестве 5–6 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Как показали исследования, при таком количественном соотношении каучука и отвердителя достигается максимальная прочность клеевых соединений [11].

### **Методы исследования**

Исходя из того, что полиуретановые клеевые композиции являются клеями горячего отверждения (перед склеиванием низа обуви происходит процесс термоактивации клеевых пленок) было принято решение исследовать процесс структурирования полиуретановых клеевых пленок с латентным отвердителем методами термического анализа. Применение методов дифференциально-термического анализа (ДТА) и термогравиметрического анализа (ТГА) позволяет исследовать физические, фазовые и температурные переходы, а также изменение свойств полимерных систем в процессе структурирования и деструкции. Изменения температуры исследуемого образца вызывают физические переходы или

химические реакции, сопровождающиеся изменением энтальпии. В общем случае фазовые переходы и процесс структурирования сопровождаются эндотермическими, а окислительные процессы и процессы деструкции – экзотермическими эффектами. Исходя из этого, по кривым ДТА и ТГА можно судить о структурном превращении полимера как в процессе структурирования, так и в процессе деструкции [12–15]. Процесс структурирования, деструкции, фазовые и все температурные переходы обувных полиуретановых клеев с латентным отвердителем исследовали дифференциально-термическими и термогравиметрическими методами анализа на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) при следующих условиях: навеска образца – 0,5г; скорость нагрева – 5 град/мин; чувствительность метода ДТА±3%; весов ± 2 мг. В качестве эталона использовали оксид алюминия  $Al_2O_3$  [12–15].

### **Результаты и их обсуждение**

На рис. 1 представлены кривые ДТА (А) и ТГА (В) латентного отвердителя (кривая 1), линейных уретановых каучуков Десмоколл-400 (кривая 2) и УК-1 (кривая 3). Как видно на кривой 1 ДТА латентного отвердителя, при температуре 90–110°C появляется первый эндотермический пик, свидетельствующий о диссоциации отвердителя, при этом образуются основно-кислотные группы, которые при взаимодействии с функциональными группами линейных уретановых полимеров могут вызывать отверждение. При этом на кривой 1 ТГА потери массы не наблюдаются. При дальнейшем нагревании образца в области температур 203–212°C появляется второй эндотермический пик, который свидетельствует о процессе плавления отвердителя. Вершина пика соответствует температуре 209°C.

Участок кривой между этим пиком и экзотермическим пиком, который находится при температуре 370°C, характеризует начальную стадию окисления вещества; при этом происходят внутримолекулярные превращения латентного отвердителя и образование летучих при этой температуре продуктов окисления, что подтверждается данными ТГА.

На рис.1 представлены также кривые ДТА (А) и ТГА (В) линейных уретановых полимеров без отвердителя: Десмоколл-400 (кривая 2) и УК-1 (кривая 3). В этих полимерах обнаружен ряд температурных переходов. Первый из них находится в области 40–50°C. Эта область температур у всех уретановых полимеров характеризует процесс плавления гибких полиэфирных блоков, который обусловлен увеличением сегментальной подвижности сложноэфирных групп. Кроме того, следует выделить еще два перехода в области 220–230°C и 285–295°C для полимера Десмоколл-400 (кривая 2) и 170–180°C и 280–290°C для полимера УК-1 (кривая 3). Первый из них, характеризующий процесс расстекловывания жестких уретановых блоков, имеет размытый характер. Вероятно, этот переход связан с увеличением подвижности цепей в переходных областях, образующихся вследствие ограниченной совместимости гибких (полиэфирных) и жестких (уретановых) цепей. Второй переход, который лежит в высокотемпературной области (285–295°C кривая 2 и 280–290°C кривая 3), обусловлен плавлением упорядоченных паракристаллических доменов, построенных из жестких уретановых блоков. При дальнейшем нагреве образцов выше температуры 360°C (кривая 2) и 350°C (кривая 3) на кривых ТГА прослеживаются термоокислительные процессы, а на кривых ДТА в этой области температур появляется экзотермический пик. Эти процессы сопровождаются деструкцией макромолекулы уретановых полимеров. Потеря массы при этом достигает максимального значения, как

это видно из рис.1 (кривые 2 и 3 ТГА). На характер кривых ДТА и ТГА существенно влияет введение в клеющую систему латентных отвердителей.

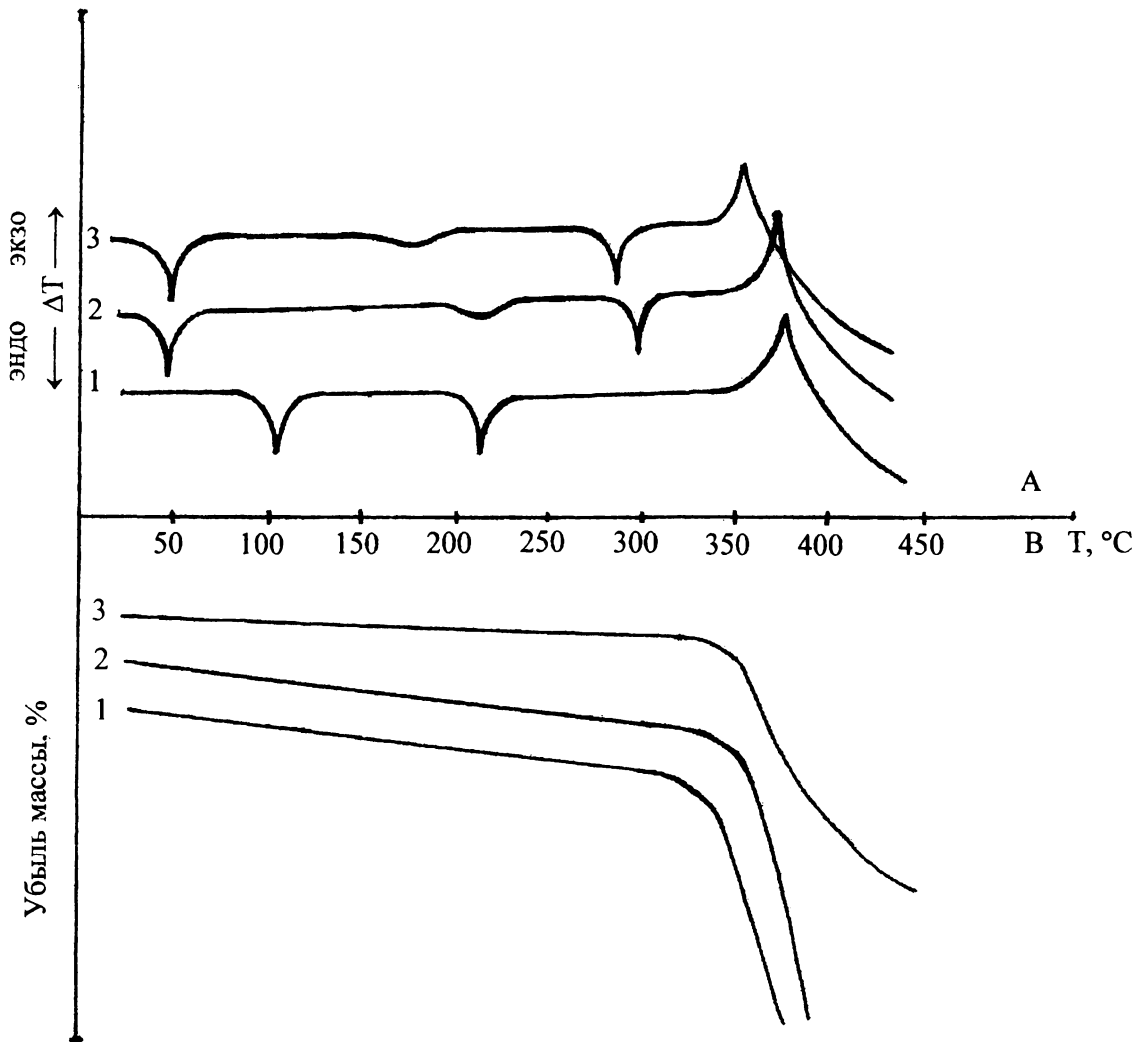


Рис. 1. Термограммы нагрева латентного отвердителя и линейных уретановых каучуков. ДТА (А) и ТГА (В)  
1 – ДЦДА, 2 – Десмоколл-400, 3 – УК-1

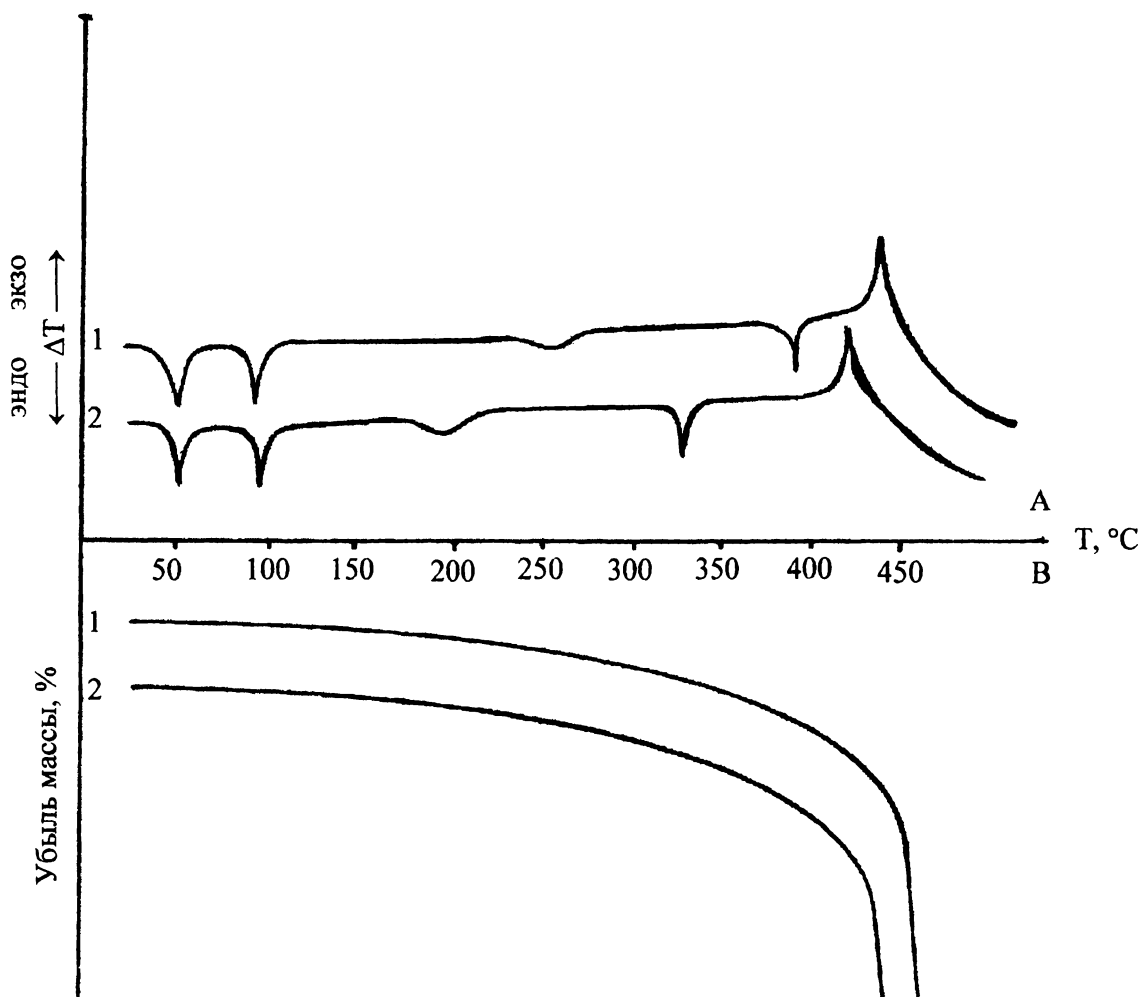


Рис. 2. Термограммы нагревания уретановых каучуков с латентным отвердителем без предварительной термоактивации. ДТА(А) и ТГА (В)

1 – каучук Десмоколл-400, 2 – каучук УК-1

На рис.2 представлены кривые ДТА (А) и ТГА (В) уретановых каучуков с латентным отвердителем без предварительной термоактивации. Как видно из рис.2, первый эндотермический пик появляется в области 40–50°C, как и для исходных полимеров без отвердителя, это связано с плавлением полиэфирных блоков. При температуре 90–110°C отвердитель начинает диссоциировать (появляется второй эндотермический пик, как это видно из кривых 1 и 2) с образованием основно-кислотных групп, которые взаимодействуют с функциональными группами жестких уретановых блоков полимера. В результате этого происходит процесс структурирования с образованием дополнительных поперечных химических связей между уретановыми группировками. Вышеизложенное подтверждается тем, что третий и четвертый эндотермические пики смещаются в сторону более высоких температур. Для полимера Десмоколл–400 (кривая 1) третий эндотермический пик смещается на 20°C (область 240–250°C), а четвертый – на 70–75°C (область 355–370°C). Для полимера УК-1 (кривая 2) третий и четвертый эндотермические пики находятся в области температур 190–200°C и 320–330°C; они смещены на 20С и 50°C соответственно. Второй пик характеризует процесс расстекловывания жестких уретановых блоков, а третий связан с плавлением упорядоченных паракристаллических доменов жестких уретановых блоков.

Процесс деструкции пространственно-структурированных полимеров происходит при более высоких температурах, чем у линейных полимеров. Как видно из кривых ТГА 1 и 2, он происходит при температуре 430°C (Десмоколл–400) и 420°C (УК–1). На кривых ДТА в этой же области температур появляется первый экзотермический пик.

### **Выводы**

Таким образом, анализ проведенных исследований показывает, что процесс структурирования полиуретановых клеевых пленок с латентным отвердителем происходит при температуре 90–110°C в течение 1–1,5 мин. Образовавшиеся при термоактивации основно-кислотные группы отвердителя взаимодействуют с функциональными группами уретанового полимера, что вызывает отверждение. Вышеуказанный температурный интервал структурирования вполне соответствует температурному интервалу и времени термоактивации клеевых пленок перед склеиванием обувных материалов. Структурированные уретановые полимеры становятся более термостабильными и деформационно устойчивыми. Полученные температурные характеристики непосредственно связаны с технологическими свойствами уретановых полимеров – теплостойкостью и в ряде случаев с их химической стабильностью в условиях теплового и механического воздействия. Поэтому применение латентных отвердителей в полиуретановых клеевых композициях обязательно, поскольку при склеивании низа обуви создаются высокопрочные клеевые швы и изделия становятся более надежными и стабильными при эксплуатации.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Осиян В.Г., Ениколопов Н.С. Принципы создания композиционных полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240с.
2. Кулезнев В.Н., Гусева В.К. Основы технологии переработки пластмасс. – М.: Химия, 1995. – 525с.

3. Тамдор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. Перевод с англ. – М.: Химия, 1984, 627с.
4. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 259с.
5. Мэнсон ДЖ., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. Перевод с англ. – М.: Химия, 1979. – 439с.
6. Пол Дж., Ньюмен С. Полимерные смеси.. Перевод с англ. – М.: Мир, т. 1, 2
7. Флори П.Д. Химия полимеров. М.: Химия, 1984, –348с.
8. Малкин А.Я., Папкина С.П. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров. М.: Химия, 1980, с. 9-91.
9. Технология производства обуви. Ч. VII. Рецептура клеев, отделочных и вспомогательных материалов. Методы приготовления и применения. – М.: ЦНИИТЭИ легпром, 1989. – с. 10-13.
10. Морозова Л.П. Обувные клеи. М.: Легкая и пищевая пром-сть. 1983. – 128с.
11. Рафиков С.Р., Бутов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. – М.: Наука, 1978. – 328с.
12. Уэндландт У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 528с.
13. Шестак Я. Теория термического анализа. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
14. Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. – М.: Мир, 1972. – 238с.
15. Шаламберидзе М.М., Чесунова А.Г., Васенин Р.М. Совершенствование технологических свойств полиуретановых клеев при введении латентных отвердителей// Изв. вузов. Технология легкой пром-сти. 1989, № 4. – с.28-30.

Надійшла 12.12.2008

УДК 66.1; 677.4; 678.03

## АКТУАЛЬНОСТЬ СИНТЕЗА СТЕКЛОВОЛОКОН НОВОГО СОСТАВА

К.Е. БАКУРАДЗЕ, Е.П. БУАДЗЕ, Е.И. БАКУРАДЗЕ

Кутаисский государственный университет им. Ака. Церетели

В.П. ПЛАВАН

Киевский национальный университет технологий и дизайна

*Работа носит обзорный характер и посвящена получению стекловолокон из производственных отходов химической и металлургической промышленности. Приведена характеристика существующих стекловолокон, их положительные и отрицательные стороны. Авторами поставлена задача синтеза нового стекловолокна из производственных отходов литопонного производства и производства ферросплавов с учетом недостатков существующих стекловолокон, при этом предусмотрено применение дешевого недефицитного сырья*

В современной технике стеклянные волокна занимают все возрастающий удельный вес среди конструктивных и текстильных материалов, применяемых для технических целей. Изделия из непрерывного и штапельного стекловолокон применяются для тепло-, звуко-, гидро- и электроизоляции,