

Перспективные пластифицированные полиуретановые материалы блочного строения



М. А. Макарова,
м.н.с.



Э. Н. Терешатова,
с.н.с., к.т.н.



В. В. Терешатов,
заместитель директора,
д.т.н.

Институт технической химии Уральского отделения РАН

На основе современных представлений о пластификации полиуретанов блочного строения предложен ряд полиуретановых материалов высокого качества, изготавливаемых по литьевой технологии. Важным преимуществом этих материалов по сравнению с лучшими мировыми аналогами является низкая стоимость компонентов, используемых для синтеза полиуретанов.

On the base of nowadays views on plasticization of block structure polyurethane the range of polyurethane high quality materials manufactured using casting technology is proposed. The important advantage of these materials comparing with best worldwide analogues is the low price of components used for polyurethane synthesis.

Благодаря высокой прочности, износостойкости и устойчивости к действию различных летучих и нелетучих растворителей, полиуретановые материалы находят широкое применение в различных областях промышленности. Годовой объем производства полиуретанов в мире составляет более 1 млн тонн. Для получения блочных изделий наиболее распространенные получили так называемые сегментированные полиуретаны (СПУ) — полиуретаны блочного строения, состоящие из чередующихся гибких и жестких блоков (сегментов). Химическое строение гибких сегментов СПУ задано строением используемых в синтезе олигомеров. Жесткие блоки образуются при реакции диизоцианата с низкомолекулярными двухфункциональными соединениями, например, с диолами или диаминами. Различие в полярности гибких и жестких блоков приводит к микрофазовому разделению в этих материалах с образованием доменов жестких блоков. Образующийся микродисперсный наполни-

тель — жесткие домены с размерами 5–30 нм играет важную роль в формировании свойств СПУ.

Возможно несколько направлений совершенствования свойств СПУ:

① применение новых химических соединений для их синтеза (новых олигомеров, диизоцианатов, низкомолекулярных отвердителей);

② использование в синтезе полиуретанов новых сочетаний известных компонентов, например, смесей олигомеров и смешанных отвердителей;

③ физическая модификация СПУ пластификаторами и их применение в сочетании с химической модификацией полимера.

Первое направление с экономической точки зрения вполне оправдано, если оно приводит к СПУ такого превосходного качества, что прибыль от реализации изделий из нового материала существенно перекрывает затраты на разработку и производство новых компонентов. Очевидно также, что данное направление может быть эффективным тогда, когда новые качества материала не могут быть до-

стигнуты с применением традиционных используемых веществ для синтеза полиуретанов. С позиций новых фундаментальных подходов к развитию данных материалов и технологии их переработки указанное направление исследований имеет потенциальную перспективу, независимо от сложившейся конъюнктуры на мировом рынке изделий из полиуретанов.

Второе направление, основанное на построении СПУ со смешанными гибкими и смешанными жесткими блоками, как показано авторами в работах [1, 2], далеко не исчерпало свои возможности благодаря многообразию сочетаний гибких или жестких блоков разного химического строения и неаддитивному изменению свойств материала с изменением соотношения разнородных гибких (или жестких) блоков.

Третье направление — физическая модификация СПУ введением в них пластификаторов или сочетание пластификации с химической модификацией полиуретанов отчасти включает в себя и второе направление, так как пластификаторы могут быть полезны в композициях на основе смесей олигомеров [1].

Эффективность применения различных пластификаторов в составе полиуретанов продемонстрирована в ряде работ последнего десятилетия [1–4]. Возможности регулирования свойств СПУ в результате введения в них соответствующих пластификаторов особенно возросли после обнаружения и объяснения ряда особенностей поведения пластифицированных полиуретанов блочного строения и обоснования принципов подбора пластификаторов для этих материалов [5]. Показано, что при соответствующем выборе пластификатора (положительно влияющего на микрофазовое разделение в СПУ) можно добиться существенного снижения температуры стеклования гибкой фазы полиуретана при сохранении высокой прочности и твердости материала.

Новые представления о пластификации полиуретанов блочного строения были использованы при проектировании ряда пластифицированных полиуретановых композиций. Характеристики этих материалов приведены в таблице.

Из приведенных в таблице данных видно, что новые пластифицированные полиуретаны не уступают лучшему мировому аналогу СПУ-4 (полиуретанмочевина на основе олиготетраметиленоксид-диола). При этом сумма затрат на исходное сырье для синтеза новых материалов в 1,4–1,7 раза ниже, чем затраты на сырье для производства СПУ-4, что, несомненно, является

Таблица

Компонентный состав и свойства пластифицированных композиций СПУ-1—СПУ-3 и штатного аналога СПУ-4 с наилучшими характеристиками

Характеристики полиуретанов	Полиуретановые композиции			
	СПУ-1	СПУ-2	СПУ-3	СПУ-4
Температура стеклования, °С	- 53	- 55	- 60	- 52
Твердость по Шору А, усл.ед.	92	93	94	95
Прочность при разрыве, МПа	36	37	39	40.1
Относительная деформация при разрыве, %	880	844	760	780
Разрушающее напряжение при разрыве, МПа	352	349	335	353
Остаточная деформация, %	9	8	7	8
Сопrotивление раздиру, кН/м	>65	>65	>65	>65
Прочность связи с металлом, МПа	>6	>6	>6	>6
Стоимость используемых компонентов, тыс. руб. за 1г	86.6	95.8	98.9	136.2

большим преимуществом разработанных пластифицированных материалов. Важным преимуществом этих материалов также являются улучшенные технологические свойства реакционной массы, благодаря введению в нее плас-

тификаторов: низкая вязкость и большая жизнеспособность реакционной массы по сравнению с аналогом.

Новые материалы пока внедрены на одном предприятии, выпускающем полиуретановую продукцию на сумму

~50 млн рубл. в год. Высокая конкурентоспособность этих материалов делает целесообразным реализацию их на других предприятиях, имеющих технологическое оборудование для изготовления изделий из полиуретанов по литьевой технологии или способных организовать производство полиуретановых изделий в результате соответствующих инвестиций.

Литература

1. В. В. Терешатов, Э. Н. Терешатова, М. А. Макарова, С. В. Терешатов. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 3. С. 443.
2. S. V. Tereshatov, Yu. S. Klyachkin and E. N. Tereshatova. // Inter. Polym. Sci. And Technol. 1999. V. 26. № 12. P. 27.
3. Д. И. Лямкин, К. Г. Мусюк, В. Ш. Пастернак, Ю. М. Альтер, Т. В. Воробьева. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 3. С. 545.
4. J. S. Ramey and R. A. Porter. // Polyurethane. September. 1995. № 26. P. 216.
5. Vasilij V. Tereshatov, Valery Yu. Senichev, Elsa N. Tereshatova, Marina A. Makarova. POLYURETHANES / Handbook of plasticizers, Chem.Tec. Publishing, Toronto, Canada. 2003.

