

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1994, том 36, № 5, с. 828 - 832

УДК 541(64+128).539.2

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНМОЧЕВИННЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО ФОРМОВАНИЯ¹

© 1994 г. Нинг Лю, Жаохи Пан, Денин Ван, Шенкан Ин

Институт полимерных материалов и технологии
Восточно-Китайский университет науки и технологии
200237 Шанхай, Китай

Поступила в редакцию 22.06.93 г.

С помощью адиабатической калориметрии, фурье-ИК-спектроскопии, широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей и сканирующей электронной микроскопии исследовано образование полиуретанмочевинных эластомеров в условиях реакционного формования (RIM-процесс). Установлено, что фазовая однородность и механические свойства полиуретанмочевинных эластомеров возрастают с увеличением количества катализатора и относительной скорости образования полиуретановых связей.

ВВЕДЕНИЕ

Реакция инжекционного формования (RIM-процесс) – один из новых методов получения изделий из полимеров непосредственно в форме. Ароматические диамины широко применяют в качестве удлинителей цепи в промышленных RIM-процессах получения полиуретанмочевин (ПУМ) [1]. Однако сведения о зависимостях структура-свойства ПУМ, синтезируемых этим методом, ограничены [1 - 7].

Блеквелл [2] и Янг [3] отметили улучшение по сравнению с полиуретанами физических и термических характеристик полимерных материалов, содержащих в цепях мочевинные связи между жесткими сегментами. Райан с сотр. [4 - 6] с помощью динамического механического анализа показали наличие микрофазового разделения в процессе полимерообразования и неравновесную двухфазную морфологию ПУМ, образующихся в RIM-процессе. Ху [7] и Лю [8] установили, что степень микрофазового разделения ПУМ на основе 4,4'-диаминодифенилметана (ДДМ) выше, чем у аналогичных полимеров на основе других ароматических диаминов.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики реакции на морфологию и механические свойства ПУМ, получаемых в условиях RIM-процесса. ДДМ выбран в качестве удлинителя цепи в связи с отмеченной более высокой склонностью ПУМ на его основе к микрофазовому разделению. Серии образцов ПУМ были получены на микро-RIM-установке, которая была разработана нами в ноябре 1992 г.

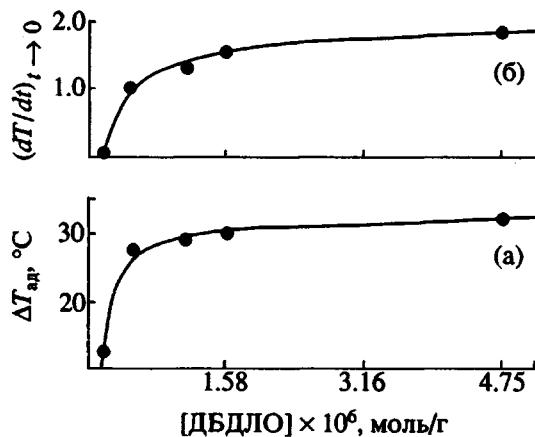


Рис. 1. Зависимость $\Delta T_{\text{ад}}$ (а) и $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$ (б) от количества катализатора.

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Национального научного фонда Китая.

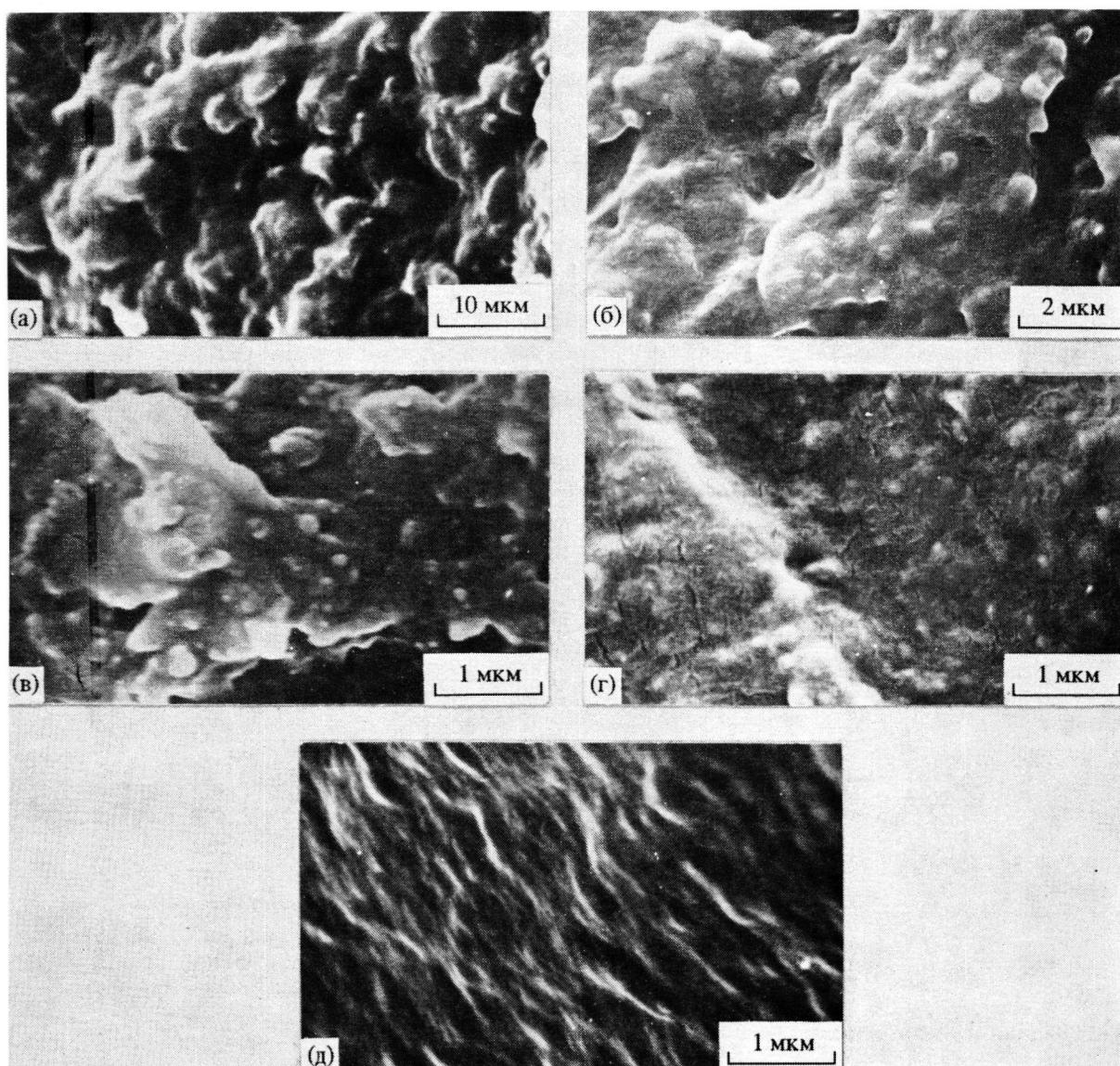


Рис. 2. Электронные микрофотографии ПУМ, синтезированных с различным количеством катализатора. [ДБДЛО] $\times 10^6 = 0.158$ (а); 0.475 (б); 1.11 (в); 1.58 (г) и 4.75 моль/г реакционной смеси (д).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Полиэфирполиол марки LS-2185 с функциональностью 2, $M = 2.0 \times 10^3$ и содержанием ионов $K^+ < 0.0005$ содержал более 70% первичных OH-групп от их общего количества в полиоле (производство "Jinling Petrochemical Industry Corp."). Жидкий дифенилметандиизоцианат (ДДИМ) имел функциональность 2.03 и содержал 27.89% изоцианатных групп (производство "Yantai Synthetic Leather General Factory"). ДДМ 98.5%-ной чистоты имел ММ, равную 198, и т. пл. 91 - 93°C ("Shanghai Chem. General Factory").

Катализатор – дибутилдилуарат олова (Kosmos 19, Goldshmidt A.G.).

Полиол обезвоживали перемешиванием под вакуумом при 40 - 50°C в течение 24 ч.

Реакцию инжекционного формования осуществляли на установке, в которой соотношение исходных реагентов задавали диаметром выдавливающих цилиндров; это соотношение можно было регулировать только заменой цилиндров. Высокая скорость пневматически перемещаемых в цилиндрах поршней обеспечивала хорошее смешение реагентов (критерий Рейнольдса – более 500). Необходимую температуру поддерживали с помощью нагревательных элементов вокруг

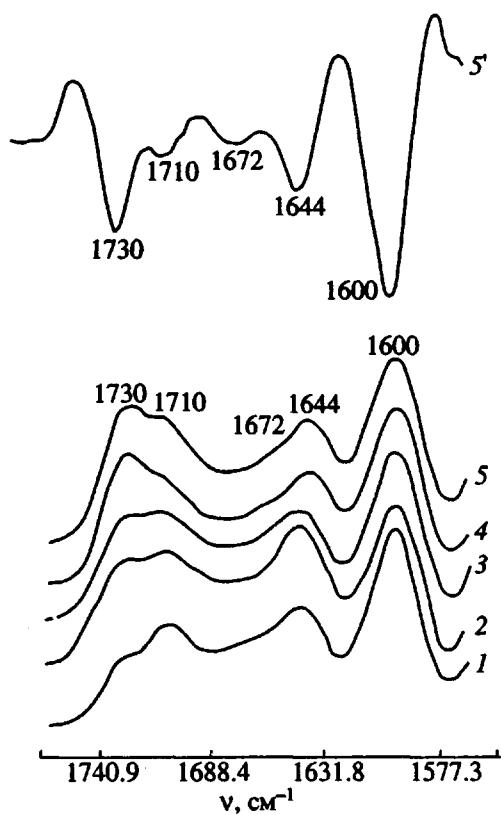


Рис. 3. ИК-спектры в области карбонильного поглощения ПУМ, полученных в присутствии различных количеств катализатора. $[ДБДЛО] \times 10^6 = 0.158$ (1); 0.475 (2); 1.11 (3); 1.58 (4) и 4.75 моль/г реакционной смеси (5). $5'$ – вторая производная спектра 5.

емкостей с реагентами и соединительных линий. Температура полиола была 50°C .

ПУМ выдавливали в наполненные алюминиевым порошком эпоксидные формы в виде плоских конусных дисков и подвергали механическим испытаниям. Молярный избыток изоцианатных групп по отношению к сумме OH - и аминогрупп равен 0.35. Содержание жестких сегментов в ПУМ, определяемое отношением массы ДДМ и диизоцианата к общей массе реакционной смеси, составляло 32.47%. Концентрацию дигидилдилуата олова варьировали в пределах $(1.58 - 47.5) \times 10^{-7}$ моль на 1 г полиола.

Калориметрические измерения

Около 40 г реакционной массы выдавливали из RIM-установки в полипропиленовую чашку диаметром 3.5 и высотой 5 см. Чашка была изолирована ПУ-пеной и имела установленную в центре около дна термопару, соединенную с самописцем (модель EB 2000 S). Измерением ΔT в адиабатическом режиме и путем экстраполяции зависимости $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$ находили удельную скорость реакции на ее начальном этапе.

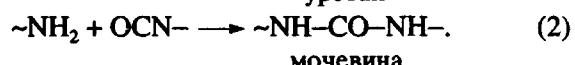
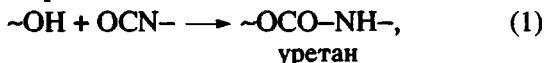
Рентгенографию в больших углах осуществляли на дифрактометре $D/\max = rB$, используя CuK_α -излучение. Фурье-ИК-спектры записывали на приборе "Niwlet 5ДХС"; число сканирований 200, разрешающая способность 4 cm^{-1} .

Механические испытания проводили на образцах, предварительно прогретых 1 ч при 120°C и 24 ч при 80°C , используя прибор "Shimadzu AG-2000" со скоростью растяжения 100 мм/мин. Разрывную прочность, разрывную деформацию для образцов, приготовленных в соответствии с GB-1040-79, определяли по предельным значениям этих параметров.

Образцы для электронной сканирующей микроскопии готовили так же, как и для механических испытаний. Использовали электронный сканирующий микроскоп "Cambridge S-250" с напряжением 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исследуемой системе протекают две конкурирующие реакции



Известно [1, 10 - 12], что реакция образования мочевинной связи идет со значительно более высокой скоростью, чем уретановой, при этом дигидилдилуат олова (ДБДЛО) не оказывает заметного влияния на скорость реакции (2) даже в количестве до 2 мол. % [11, 12].

Как видно из рис. 1, $\Delta T_{\text{ад}}$ и $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$ возрастают с увеличением количества катализатора, что свидетельствует о повышении относительной доли реакции уретанообразования (1) в изучаемой системе. Этот факт подтверждает предположение о конкурирующем протекании реакций (1) и (2) в RIM-процессе образования ПУМ.

Ранее было показано [11, 12], что морфология образующихся в RIM-процессе ПУМ определяется соотношением скоростей реакции полимерообразования, фазового разделения и стекловидования. Лю [8] предположил, что соотношение скоростей реакций образования мочевинной и уретановой связей является более весомым фактором, влияющим на микрофазовое разделение, нежели общая скорость полимерообразования.

В изучаемом нами случае размер частиц жесткой фазы уменьшается с 5 до 0.3 мкм с ростом количества ДБДЛО (рис. 2). Эта фаза содержит домены, обогащенные жесткими сегментами, и уменьшение размеров таких доменов свидетельствует об ухудшении фазового разделения, т.е. о лучшем смешении фаз. Следовательно, увеличение количества катализатора способствует образованию более однородной фазовой структуры ПУМ.

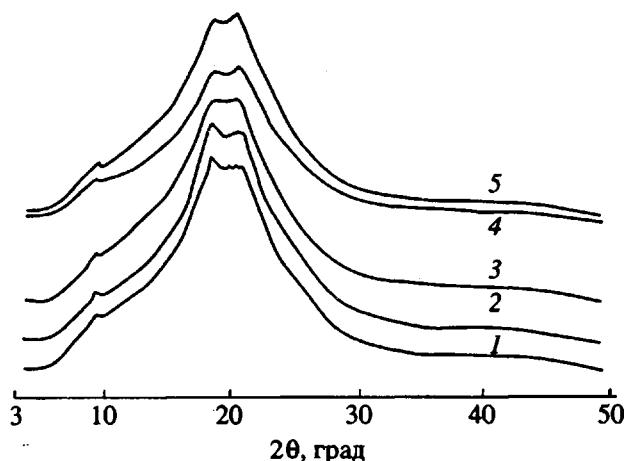


Рис. 4. Рентгенограммы образцов ПУМ. [ДБДЛО] × 10⁶ = 0.158 (1); 0.475 (2); 1.11 (3); 1.58 (4) и 4.75 моль/г реакционной смеси (5).

На рис. 3 приведены ИК-спектры ПУМ в области карбонильного поглощения, содержащие в этой области 4 пика. Полосы 1730 и 1710 см⁻¹ связаны с валентными колебаниями свободной и связанный уретановых карбонильных групп соответственно. Пики 1673 и 1643 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям частично и полностью связанных мочевинных карбонильных групп. Как следует из рис. 3, с повышением количества ДБДЛО в системе возрастает интенсивность полосы 1730 см⁻¹, что свидетельствует об увеличении доли полиольных фрагментов в гибкой фазе ПУМ.

Недавно было показано [14], что полоса 1710 см⁻¹ относится к карбонилу уретановой группы, связанной водородной связью с мочевинной группой. Поэтому возрастание интенсивности полос 1710 и 1673 см⁻¹ в сравнении с пиком 1643 см⁻¹ подтверждает усиление взаимодействия между уретановой и мочевинными группами и достижение лучшего смешения фаз с ростом количества катализатора. Результаты ИК-спектроскопии согласуются с данными электронной микроскопии.

По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 4), межплоскостное расстояние 4.24 Å соответствует образовавшейся в ПУМ водородной связи с участием мочевинной группы [13]. Миллеровский индекс межплоскостного расстояния 4.88 Å соответствует (021).

Помимо улучшения фазовой однородности повышение скорости реакции уретанообразования приводит к росту механических характеристик ПУМ: увеличение количества ДБДЛО в реакционной смеси способствует росту как разрывного напряжения, так и деформации при разрыве (рис. 5).

Приведенные выше соглашающиеся между собой результаты исследования полиуретанополи-

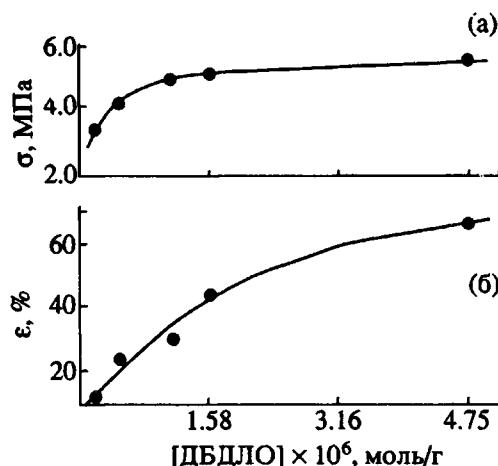


Рис. 5. Зависимость разрывного напряжения (а) и деформации при разрыве (б) от количества катализатора.

мочевин, синтезируемых в условиях RIM-процесса, подтверждают предположение о том, что морфологию ПУМ и их свойства можно регулировать соотношением скоростей реакций мочевино- и уретанообразования, т.е. количеством катализатора для последней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nissen D., Markovs R.A. // J. Elast. Plast. 1983. V. 15. P. 96.
2. Blackwell J., Quay J.R., Turner R.B. // Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. № 15. P. 816.
3. Yang P.W. Ph. D. Thesis of Minnesota University, 1986.
4. Ryan A.J., Stanford J.L., Still R.H. // Plast. Rub. Appl. 1990. V. 13. P. 99.
5. Ryan A.J. // Polymer. 1990. V. 31. P. 707.
6. Ryan A.J., Stanford J.L., Still R.H. Thermal, Mechanical and Fracture Properties of Reaction Injection-moulded Poly(urethane-ureas). 1991. V. 32. № 8. P. 1426.
7. Yuying Xiu. Ph. D. Thesis of East China University of Chemical Technology. 1992.
8. Ning Luo, Dening Wang, Shengkang Ying // RIM Polyurethaneureas: Effect of Hard Segment Structure and Concentration (to be published).
9. Macosko C.W. RIM Fundamentals of Reaction Injection Moulding. Munich; Vienna; New York: Hanseer Publishers, 1989. Ch. 4. P. 88.
10. Hsu T.J., Lee L.J. // Polym. Eng. Sci. 1988. V. 28. № 15. P. 955.
11. Pannone M.C., Macosko C.W. // Polym. Eng. Sci. 1988. V. 28. № 10. P. 660.
12. Pannone M.C., Macosko C.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34. P. 2409.
13. Ishihara H., Kimura I., Yoshihara N. // J. Macromol. Sci. 1983 - 1984. V. 22. № 5/6. P. 713.
14. Ning Luo, Dening Wang, Shengkang Ying // A Simple Medel Urethane / Urea System (to be published).

The Effect of Catalyst Concentration on the Structure and Properties of Polyurethaneurea Elastomers Produced by Reaction Injection Molding

Ning Luo, Zhaoki Pang, Dening Wang, and Shengkang Ying

*Institute of Polymeric Materials and Technology, West China University of Science and Technology,
Shanghai, 200237 China*

Abstract – Reaction injection molding of polyurethaneurea elastomers was studied using adiabatic calorimetry, FT-IR spectroscopy, wide-angle X-ray scattering, and scanning electron microscopy. Phase inhomogeneity and mechanical properties of polyurethaneurea elastomers were found to enhance with an increase in catalyst content and in the relative rate of formation of urethane bonds.