

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1998, том 40, № 10, с. 1666–1670

УДК 541.64:539.3

### ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

© 1998 г. И. Н. Бакирова\*, Д. А. Романов\*, Э. Ф. Губанов\*\*, Л. А. Зенитова\*

\* Казанский государственный технологический университет  
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

\*\* Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова  
420083 Казань, ул. Ак. Арбузова, 8

Поступила в редакцию 01.10.97 г.  
Принята в печать 16.06.98 г.

Изучены термомеханические свойства образцов ПУ, содержащих разное количество деструктируемых отходов этих полимеров. С увеличением содержания деструктированного ПУ плотность сетки и термостойкость получаемых эластомеров падают, а деформируемость в высокоэластическом состоянии и вязкость расплава возрастают. Несмотря на сужение температурного диапазона эксплуатации этих полимеров, они сохраняют свои прочностные качества даже при 15%-ном наполнении.

В последнее время все большее внимание привлекают к себе ПУ на основе вторичного сырья [1], поскольку их получение ведется по безотходной, экологически чистой и ресурсосберегающей технологии. В настоящей работе проблема нахождения температурных областей работоспособности ПУ на основе вторичного сырья рассматривается в тесной связи с вопросами влияния содержания деструктируемых ПУ-отходов на топологическую организацию и свойства получаемых эластомеров в широком диапазоне температур.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили литьевые монолитные ПУ на основе вторичного сырья, полученные взаимодействием 2,4-толуилендиизоцианата с олигоэфиром, содержащим деструктируемые ПУ-отходы ( $\text{NCO} : \text{OH} = (1.15 - 1.50) : 1.00$ ) [2]. В качестве олигоэфирной составляющей использовали олигоэтиленбутилентгликольадипинат (ОЭБА) или олигоэтиленгликольадипинат (ОЭА) с  $M \sim 2 \times 10^3$ . В качестве деструктируемых ПУ-отходов использовали отходы производства литьевого монолитного ПУ типа СКУ-ОМ [3] и отработанные изделия на его основе. Деструкцию ПУ осуществляли термохимическим методом путем

воздействия на ПУ-крошку смеси исходного олигоэфира и катализатора (фенольных оснований Манниха). В результате деструкции ПУ получали жидкий гомогенный продукт (деструктат).

Для изучения закономерностей поведения ПУ на основе вторичного сырья в широком диапазоне температур использовали термомеханический метод. Термомеханические (ТМ) кривые записывали на автоматической регистрирующей установке [4] при постоянно действующей на образец нагрузке 0.64 МПа. Скорость подъема температуры – 2 град/мин. Высота и диаметр образцов – соответственно 2 и 4 мм. По ТМ-кривым определяли температуру стеклования  $T_c$  (как точку пересечения касательной к восходящей части кривой в области размягчения с осью температур), температуру деструктивного течения  $T_t$  (как точку пересечения касательной к восходящей части кривой в области перехода к вязкому течению с продолжением плато эластичности), высоту площадки высокой эластичности  $\Delta h$  и угол наклона восходящей ветви кривой в области вязкого течения.

Эффективную плотность сетки определяли по измененному методу Клаффа–Глэдинга на релаксометре осевого сжатия [5]. Образцы цилиндрической формы размером 5 × 6 мм испытывали в

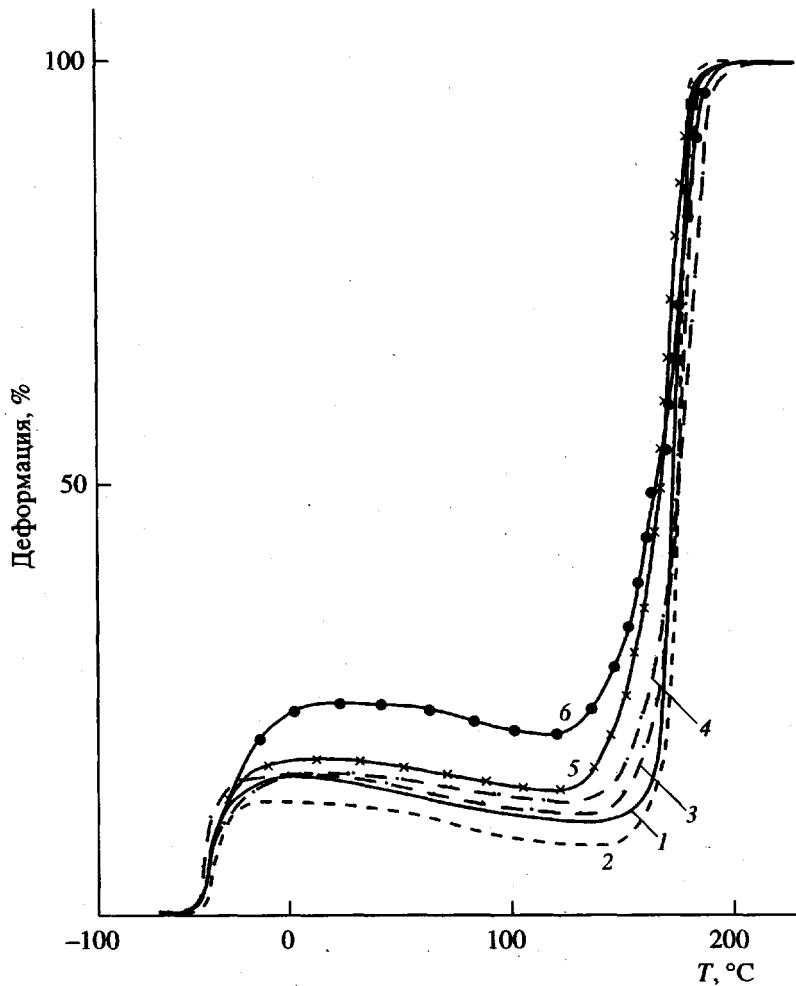


Рис. 1. ТМ-кривые ПУ на основе вторичного сырья типа СКУ-ОМ на основе ОЭБА с содержанием деструктируемых ПУ-отходов 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 30% (6).

диапазоне 25–180°C. Эффективную плотность сетки рассчитывали по формуле

$$\frac{v_e}{V} = \frac{A}{RTS_0},$$

где  $A$  – тангенс угла наклона линейного участка кривой зависимости  $F$  от  $[(h/h_0)^2 - (h_0/h)^2]$ ;  $F$  – нагрузка;  $h_0$  – высота недеформированного образца;  $h$  – равновесная высота деформированного образца после 20 с. экспозиции;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $S_0$  – площадь поперечного сечения недеформированного образца.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис. 1, характер ТМ-кривых для всех испытанных образцов в целом одинаков: отчетливо фиксируется плато высокоэластичности, причем деформируемость образцов в данной об-

ласти с ростом температуры уменьшается. Этот, так называемый “обратный ход деформации”, присущ сшитым эластомерам и связан с возрастанием энтропийной упругости [6].

Основные термомеханические и физико-механические характеристики ПУ на основе ОЭБА с различным содержанием деструктируемых ПУ-отходов приведены в табл. 1 и 2. Обращает внимание неадекватный характер изменения температур переходов в высокоэластическое  $T_c$  и вязкотекучее  $T_t$  состояние.  $T_c$  ПУ на основе вторичного сырья независимо от количества деструктируемых ПУ-отходов остаются неизменными и равными  $T_c$  исходного ПУ. Постоянство  $T_c$  свидетельствует о том, что при температурах ниже  $T_c$  плотность сетки физических связей, образованных главным образом такими полярными группами, как уретановые, аллофанатные, сложноэфирные и

**Таблица 1.** Зависимость термомеханических свойств ПУ на основе вторичного сырья от содержания деструктируемых ПУ-отходов

Содержание деструктируемых ПУ-отходов в ОЭБА, мас. %	$T_c$ , °C	$T_t$ , °C	$\Delta h$ , %	Угол наклона, град
0	-40	166	16	86
5	-38	170	13	88
10	-40	167	17	81
15	-41	163	17	81
20	-40	154	18	77
30	-39	150	25	73

изоциануратные, во всех случаях остается примерно одинаковой. В то же время зависимости  $\Delta h$ ,  $T_t$  и прочности при разрыве от количества деструктируемых ПУ-отходов носят экстремальный характер с максимумом или минимумом при содержании отходов 5%. Вероятно, при таком их содержании формируется сетка, в которой при растяжении благоприятно реализуются ориентационные процессы. Дальнейшее увеличение содержания деструктируемых ПУ-отходов приводит к закономерному росту  $\Delta h$ , снижению  $T_t$  и физико-механических свойств эластомеров.

Величина  $\Delta h$  является мерой изменения плотности сетки. Чем гуще сетка, тем меньше величина деформации в области высокозластичности. Следовательно, сетки ПУ на основе вторичного сырья, содержащие более 5% деструктируемых ПУ-отходов, более редки и менее термостойки несмотря на постоянство мольного соотношения NCO : OH = 1.15 : 1.00 при синтезе таких ПУ.

В процессе термохимической деструкции ПУ образуется смесь полиолов и уретанполиолов [7], ММ которых, по-видимому, выше ММ исходного олигоэфира. Естественно, что по мере увеличения содержания деструктируемых ПУ-отходов в олигоэфире среднечисленная ММ межузловых фрагментов будет возрастать, а плотность сетки ПУ – падать. Кроме того, в процессе деструкции в массе образующихся продуктов возможно накопление различных по строению (линейные, разветвленные) и функциональности олигомеров, которые в дальнейшем приводят к дефектам в топологической структуре сеток, таким как консольно-закрепленные подвески, петли и т.п. Сильно взаимодействующие группы, закрепленные на дефектных элементах сеток, тем не менее при температурах ниже  $T_c$  активно участвуют в построении физических сеток и формировании их свойств, в частности, определяют постоянство  $T_c$  ПУ на основе вторичного сырья.

О справедливости сказанного можно в определенной степени судить по наклону восходящей ветви ТМ-кривых в области вязкого течения, поскольку крутизна подъема зависит от скорости прохождения индентором массы расплава.

**Таблица 2.** Зависимость физико-механических показателей ПУ\* на основе вторичного сырья от содержания деструктируемых ПУ-отходов

Содержание деструктируемых ПУ-отходов, %	Условное напряжение (МПа) при удлинении		Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Эластичность по отскоку, %	Твердость по ТМ-2, усл. ед.
	100%	300%				
0	1.47	2.66	20.9	600	62	54
5	1.63	2.95	25.3	550	60	54
10	1.36	2.43	25.0	630	52	52
15	1.25	1.89	22.0	600	48	50
20	1.20	1.91	16.0	500	48	50
30	1.06	2.20	8.5	400	45	48

\* Относительное остаточное удлинение отсутствует.

Судя по противоположной зависимости вязкости от угла наклона вязкость ПУ на основе вторичного сырья заметно превышает вязкость исходного ПУ, что также свидетельствует о большей ММ фрагментов разрушенной сетки.

Оценивая влияние природы олигоэфира на термомеханические параметры ПУ на основе вторичного сырья можно отметить смещение  $T_c$  и  $T_t$  в сторону более высоких температур при замене аморфного олигоэфира ОЭБА на кристаллизующийся ОЭА (табл. 3). Это связано с большей концентрацией полярных сложноэфирных групп в ОЭА по сравнению с ОЭБА, что приводит к большей теплостойкости ПУ на основе ОЭА.

В сшитых ПУ реализуется несколько типов межмолекулярных физических и химических связей, каждая из которых вносит свой вклад в температурные характеристики материала. Однако по ТМ-кривым достаточно трудно идентифицировать природу этих связей, а также их вклад в эффективную плотность сетки ПУ на основе вторичного сырья при различных температурах. Большую информацию в этой связи можно получить из определения плотности сетки по условно равновесному модулю в широком диапазоне температур. На кривых температурной зависимости эффективной плотности сетки ПУ на основе ОЭБА с различным содержанием деструктируемых ПУ-отходов можно выделить три участка, различающихся наклоном кривой падения плотности сетки (рис. 2): в области 25–100, 110–150 и выше 150°C. Снижение плотности сетки на первом участке незначительно, поскольку обусловлено разрушением слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, вклад которых в суммарную плотность сетки невелик. Уменьшение плотности сетки во втором интервале объясняется деструкцией аллофанатных связей и более стойких водородных связей физической сетки; причем вклад

Таблица 3. Зависимость термомеханических свойств ПУ\* на основе вторичного сырья от природы олигоэфира

Олигоэфир	$T_c$ , °C	$T_t$ , °C
ОЭБА	-40	153
ОЭА	-27	168

\* Соотношение NCO : OH = 1.50 : 1.00; содержание деструктируемых ПУ-отходов в олигоэфире 20 мас. %.

связей уменьшается по мере увеличения содержания деструктируемых ПУ-отходов. На последнем температурном участке начинается деструкция уретановых групп основной цепи, которая протекает тем быстрее, чем выше концентрация этих отходов. Следует также отметить, что полученные зависимости достаточно хорошо коррелируют с данными ТМ-кривых. Так, образцы с содержанием деструктируемых ПУ-отходов 5% характеризуются наиболее плотной сеткой по сравнению с исходным ПУ, а небольшой подъем кривых в области 25–110°C обязан проявлению энтропийной упругости.

Таким образом, исследование термомеханических параметров изученных ПУ на основе вторичного сырья с различным содержанием деструктируемых ПУ-отходов показало постоянство одних ( $T_c$ ) и изменение других ( $\Delta h$ ,  $T_t$ , угол наклона ТМ-кривых в области вязкого течения) показателей. С увеличением доли деструктируемых ПУ-отходов топологическая структура ПУ на основе вторичного сырья становится неоднородной; при этом падение плотности сетки и термостойкости, а также повышение деформируемости образцов носит экстремальный характер. Хотя с

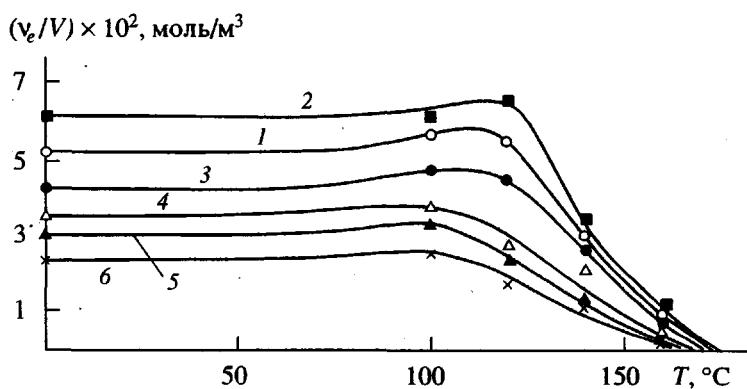


Рис. 2. Температурная зависимость эффективной плотности сетки ПУ на основе ОЭБА с содержанием деструктируемых ПУ-отходов 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 30% (6).

ростом доли деструктируемых ПУ-отходов температурный диапазон работоспособности полимеров несколько сужается, тем не менее ПУ сохраняют свои основные механические характеристики на приемлемом уровне при содержании отходов вплоть до 15 мас. %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов Ю.Л. // Каучук и резина. 1996. № 3. С. 42.
2. Zenitova L.A., Bakirova I.N., Romanov D.A., Sahapova G.G., Kirpichnikov P.A. // Proc. Int. Conf. "Rubber'94". Moscow, 1994. V. 3. P. 53.
3. Бакирова И.Н., Зенитова Л.А., Кирпичников П.А. // Каучук и резина. 1985. № 7. С. 22.
4. Тейтельбаум Б.Я., Соколов Б.И., Ягфарова Т.А. // Информационный листок ТатЦНТИ № 308-75. Казань, 1975.
5. Кимельблат В.И. Дис. ... канд. техн. наук. Казань: Казанский химико-технологический ин-т, 1973.
6. Тейтельбаум Б.Я. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. С. 146.
7. Bakirova I.N., Romanov D.A., Shibaeva G.G., Kripichnikov P.A., Zenitova L.A. // Proc. Int. Symp. "Polycondensation'96". Paris, 1996. P. 499.

### Thermomechanical Analysis of Poly(urethanes) Produced from Recycled Raw Materials

I. N. Bakirova\*, D. A. Romanov\*, E. F. Gubanov\*\*, and A. A. Zenitova\*

\*Kazan State Technological University,  
ul. K. Marks 68, Kazan, Tatarstan, 420015 Russia

\*\*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry,  
ul. Akademika Arbuzova 8, Kazan, Tatarstan, 420083 Russia

**Abstract**—The thermomechanical properties of reclaimed PU samples, containing various amounts of degraded waste products of these polymers, were studied. As the degraded PU content increases, the network density and the thermal stability of the elastomer decrease, while the rubberlike deformability and the melt viscosity increase. Despite certain narrowing of the working temperature range of the reclaimed polymers, their mechanical properties are retained even for a 15-% filling with degraded materials.