

Г. И. Зайнутдинова, А. А. Михалев, А. Ф. Галиуллин,
Н. З. Мингалеев, Л. А. Зенитова

НИЗКОЧАСТОТНАЯ АКУСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОЛИУРЕТАНОВОГО ОЛИГОМЕРА

Ключевые слова: полиуретановый олигомер, низкочастотная акустическая обработка.

Исследовано влияние низкочастотной акустической обработки олигомера на основе полиокситетраметилгликоля и 2,4-толуилنديизоцианата (СКУ-ПФЛ-100) в интервале частот от 0,01 до 10 кГц. Обнаружена «резонансная», частота обработки, которая составляет 4,6 кГц. Отмечено, что при 30 минутах низкочастотной акустической обработки в «резонансной частоте» существенно повышается вязкость олигомера. При этом увеличивается прочность и модуль при 100% удлинении полиуретанового компаунда, полученного на основе акустически обработанного уретанового олигомера.

Keywords: polyurethane oligomer, low-frequency acoustic treatment.

Influence of low-frequency acoustic treatment of oligomer based on polyoxytetramethylenglikol and 2,4-toluene diisocyanate (SKU-PFL-100) at the frequency ranging from 0.01 to 10 kHz. "Resonant" frequency of treatment was found to be 4.6 kHz. It has been noted that low-frequency acoustic treatment at "resonant" frequency during 30 minutes significantly increases viscosity of the oligomer. Thereat increase of strength and modulus at 100% elongation of polyurethane compound produced based on acoustically treated urethane oligomer occurs.

Введение

Физические воздействия при синтезе полимеров интенсифицируют реакционные процессы и позволяют получать материалы с повышенными эксплуатационными характеристиками. К таким воздействиям относятся всякого рода облучения, обработка токами различной частоты и мощности, а также акустические воздействия в широком интервале частот.

Несмотря на то, что в настоящее время акустические воздействия получили широкое распространение в различных областях промышленности, до сих пор отсутствует обобщенные данные, освещающие механизм его воздействия на химико-технологические процессы. выявление которого при протекании химико-технологических процессов, являющихся сочетанием химических, тепловых, диффузионных и гидродинамических воздействий, представляется весьма сложным.[1,2]

В тоже время работы, проводимые в этом направлении, показали существенные положительные результаты с точки зрения интенсификации процессов, а также получения и переработки полимеров с повышенным комплексом физико-механических показателей.

Ранее проводились работы по интенсификации процесса получения литьевых полиуретанов с помощью низкочастотного акустического воздействия на исходные полиэфир.[1-4] Было выявлено положительное влияние акустического воздействия с точки зрения увеличения реакционной способности обработанных полиэфиров по отношению к диизоцианатам и повышения комплекса физико-механических показателей полиуретанов на их основе. Однако вскрыть причины такого изменения свойств оказалось достаточно трудным. Данная работа является продолжением серии исследований влияния акустического воздействия в

интервале частот 0,01-10 кГц на олигомеры на основе полиокситетраметилгликоля и 2,4-толуилنديизоцианата (СКУ-ПФЛ-100) и физико-механические показатели компаунда на его основе.

Экспериментальная часть

Объектом акустической обработки является СКУ-ПФЛ-100 производства ОАО «КЗСК» Интервал частот обработки на приборе фирмы РОБОТРОН составлял от 0,03 до 20 кГц. Время обработки подбиралось экспериментально, интенсивность звуковых колебаний равна $\sim 2,55$ Вт/см². [5]

СКУ-ПФЛ-100 представляет собой медообразную жидкость, поэтому для удобства испытания проводились при 60°C с целью снижения его вязкости. Кроме того, в промышленных условиях получение компаундов на основе СКУ-ПФЛ-100 также проводится при этой температуре. [6] Испытания свойств СКУ-ПФЛ-100 производилось непосредственно после обработки. Установка дает возможность плавно регулировать частоту акустической обработки (АО). Синусоидальный вид кривых и амплитуды выходного и входного сигналов на двулучевом осциллографе, измеренные в mV, практически идентичны и накладываются друг на друга. Фиксировалась разность амплитуд входного и выходного сигналов (ΔH), которая и являлась мерой оценки влияния АВ, выраженного в mV

Из рисунка 1 видно, что наибольший максимум ΔH наблюдается при частоте 4,6 кГц. Эта частота была названа «резонансной» и дальнейшие исследования проводились при указанной частоте.

Время низкочастотной акустической обработки (НАО) СКУ-ПФЛ существенно влияет на его вязкость, оцененную с помощью вискозиметра Гепплера [7].

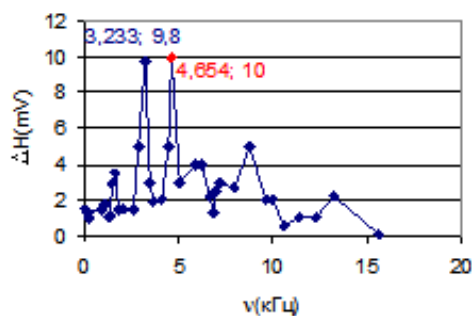


Рис. 1 - Влияние частоты (ν , кГц) АО SKU-ПФЛ-100 на величину (ΔH , мВ) при $T=60^\circ\text{C}$

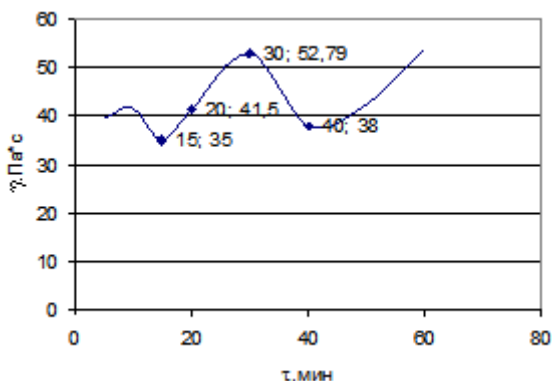


Рис. 2 - Зависимость вязкости SKU-ПФЛ-100(η), Па·с от времени (τ), мин НАО

Отмеченно, что при времени НАО 30 минут наблюдается существенное повышение вязкости. Дальнейшая обработка приводит к снижению уровня вязкости до значений, соизмеримых с вязкостью не озвученного объекта. Такое изменение вязкости можно объяснить трансформацией ассоциативного строения форполимера. SKU-ПФЛ-100 имеет в своей структуре подвижные атомы водорода в уретановых группах и в основной цепи полимера, способные вступать в водородные взаимодействия с отрицательно заряженными атомами карбонильного кислорода уретановой группы полимера (рис. 3).

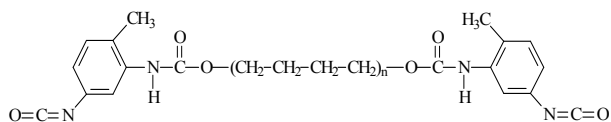


Рис. 3 - Структурная формула SKU-ПФЛ-100

Водородные взаимодействия, наряду с другими физическими взаимодействиями, способствуют образованию ассоциатов. Вероятно, что АО может, как способствовать образованию ассоциатов, так и разрушать их.

Поведение исследуемого олигомера при АО аналогично сложным полиэфирам, где также наблюдался максимум значения вязкости при 15-20 минутах обработки [8]. Поскольку НАО олигомера производится при повышенной температуре, то, казалось бы, что сумма теплового и волнового воздействий должна привести к падению вязкости.

Однако этого не происходит. Вероятно, это связано с разным характером и силой ассоциатов молекул форполимера. Рост вязкости можно объяснить наличием флуктуационной молекулярной неоднородности в исходном олигомере и ее трансформацией при НАО. Обработка SKU-ПФЛ-100 в исследуемых условиях приводит к образованию дополнительных и упрочнению имеющихся ассоциатов со значительным временем структурной релаксации, являющимися заготовками для дальнейшего построения сетчатого полимера (рис. 4).

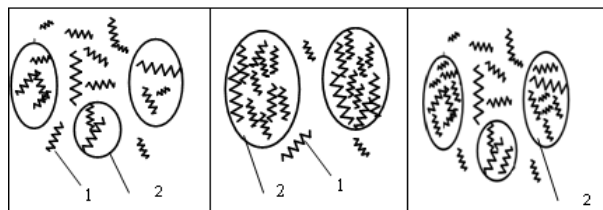


Рис. 4 - Процесс трансформации ассоциативной структуры SKU-ПФЛ-100 под действием НАО: а - без НАО; б - с НАО 30 минут; в - с НАО 40 минут. 1 - молекулы SKU-ПФЛ-100, 2 - ассоциаты молекул SKU-ПФЛ-100

При большем времени воздействия количество поглощенной энергии за счет НАО и температурного воздействия становится настолько велико, что начинается разрушение образовавшихся ассоциатов, отражающееся в падении вязкости.

Вероятно, что в ассоциатах изоцианатные группы форполимера располагаются в кинетически выгодном порядке с локально-повышенной концентрацией, что может облегчать их взаимодействие с отвердителем. Физико-механические показатели полученного компаунда по прочности и адгезии превысили свойства необработанного аналога. Табл.1. Кроме того, существенно повысилась прочность компаунда при 100 % удлинении.

Таблица 1 - Влияние АО на показатели компаунда KB-01. Время НАО – 30 мин., частота НАО ~ 4,6 кГц

Показатели	Без НАО	С НАО
Условная прочность при 100 % удлинении, МПа	5,5	10
Условная прочность при разрыве, МПа	5,2	27,6
Относительное удлинение, %	160	660
Относительное остаточное удлинение, %	1	1

Литература

1. Маргулис, М. А. Основы звукохимии / М. А. Маргулис. - М. : Химия, 1984. - 260 с.
2. Хозин, В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин. - Казань: Изд-во ПИК «Дом печати», 2004. - 446 с.
3. Ягнов, В.В. Акустическая обработка полиольных компонентов для получения полиуретановых материалов, используемых в легкой промышленности / В.В. Ягнов, Н.З. Мингалеев, З.Г. Зиннуров, Л.Е. Костина, Л.А. Зенитова // Бутлеровские сообщения, Казань, 2005. - Т.6. - №2. - С. 45-49.
4. Галиуллин, А.Ф. К вопросу об акустическом воздействии на гидроксилсодержащие соединения Сообщение 1 / Н.З. Мингалеев, З.Г. Зиннуров, А.Ф. Галиуллин, Л.А. Зенитова // Вестник КГТУ. - 2005. - №. - С.
5. Галиуллин, А.Ф. К вопросу об акустическом воздействии на гидроксилсодержащие соединения Сообщение 2 / Н.З. Мингалеев, З.Г. Зиннуров, А.Ф. Галиуллин, Л.А. Зенитова // Вестник КГТУ. - 2006. - №.
6. Галиуллин, А.Ф. К вопросу об акустическом воздействии на гидроксилсодержащие соединения Сообщение 3 / Н.З. Мингалеев, З.Г. Зиннуров, Костина Л.Е., А.Ф. Галиуллин, Л.А. Зенитова // Вестник КГТУ. - 2006. - №. - С.
7. Зиннуров, З.Г. Оценка влияния акустического воздействия на свойства гликолей и полигликольадипинатов / З.Г. Зиннуров, В.В. Ягнов, Л.Е. Костина, Н.З. Мингалеев, Л.А. Зенитова // Известия вузов: Химия и химическая технология. - 2005г. - Т. 48. - вып. 11. - С. 95-98
6. ТУ -38-103-137-78.
8. Анализ продуктов производства синтетических каучуков / Под ред. И.В. Гарманова. - Л. : Химия, 1964. - 316 с.
9. Галиуллин, А.Ф. Полиуретаны, полученные на основе олигоэфиров, подвергшихся акустическому воздействию / Н.З. Мингалеев, З.Г. Зиннуров, Л.Е. Костина, А.Ф. Галиуллин, Л.А. Зенитова // Каучук и резина 2006. № 4 С 69-73.

© **Г. И. Зайнутдинова** – магистр КНИТУ; **А. А. Михалев** – студ. КНИТУ; **А. Ф. Галиуллин** - инж. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, Galiullin-af@mail.ru; **Н. З. Мингалеев** - д-р техн. наук, зав. лаб. химии растительных полимеров КНИТУ; **Л. А. Зенитова** - д-р техн. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, zenit@kstu.ru.