

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ СИЛИКАГЕЛЕМ ПОЛИУРЕТАНОВ ТИПА SKU-ОМ

*Ключевые слова:* полиуретаны, изоцианурат, наполнение, отходы силикагеля

*Показана возможность наполнения отходами силикагеля литьевых полиуретанов типа SKU-ОМ до 13 % масс. с целью удешевления конечных изделий. При этом отходы силикагеля утилизируются, переходя в разряд вторичных материальных ресурсов. Показано сохранение прочностных показателей ПУ изделий при наполнении. Методами ТМА, ТГА и ДСК исследовано поведение наполненных ПУ при повышенных температурах.*

*Keywords:* polyurethanes, isocyanurate, filling, silica gel waste

*Possibility of filling by waste of silica gel of molding polyurethane like SKU-OM is shown. The maintenance of a filler in polymer made 13 % mass. Research objective reduction in cost of final products. Thus waste of silica gel is utilized and passes to the category of secondary material resources. Preservation of strength indicators of polyurethane when filling is shown. The behavior of the filled polyurethane is investigated at increased temperatures.*

### Введение

Литьевые полиуретаны (ПУ) изоциануратной схемы отверждения нашли свое применение во многих областях народного хозяйства. Однако расширить эти границы применения мешает их дороговизна. Самым простым способом снижения стоимости полимера является наполнение. При изготовлении изделий из литьевых ПУ как методом свободного литья, так и реакционно-инжекционным формованием наполнители используют ограниченно. Вопрос целесообразности их применения неоднозначен. С одной стороны, введение наполнителя в литьевую композицию в значительных количествах вряд ли возможно, так как при этом система перестает быть литьевой. С другой стороны, введение наполнителя, не ухудшая литьевых свойств композиции, должно несколько снизить стоимость дорогих ПУ и изделий на их основе, а также может придать ПУ новые уникальные свойства. В этом направлении имеются положительные результаты [1-3].

Нам представлялось интересным исследовать возможность наполнения литьевых ПУ твердыми отходами нефтехимических производств, так как в этом случае эффект удешевления готовых ПУ изделий будет более ощутим, принимая во внимание практически нулевую стоимость отходов.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны литьевые полиуретаны (ПУ), на основе полиэтилентетрагидропиперидина (ПЭТ) с  $M \sim 2 \times 10^3$  и толуилдидиизоцианата (ТДИ) с катализатором Агидол 51, 52, 53, содержащим 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол. В качестве наполнителя был выбран твердый отход нефтехимического производства, представляющий собой отработанный осушитель воздушно-газовых смесей – силикагель (ОСГ) (ГОСТ 3956-76), относящийся к третьему классу опасности и не содержащий в своей структуре вредных и опасных веществ. Измельчение ОСГ проводилось на шаровой мельнице с последующим фракционированием частиц ситовым методом. Для синтеза использовали ОСГ с размерами

частиц менее 45 мкм. ОСГ подвергали сушке при температуре от 150 до 160 °С с целью удаления свободной и молекулярной влаги. Более высокие температуры приводят к разрушению остаточной пористости частиц или даже к их спеканию.

SKU-ОМ синтезировались одностадийным способом по изоциануратной схеме отверждения [4]. Количество катализатора составляло 0,2 % от массы реакционной смеси. Мольное соотношение ПЭТ:ТДИ составляло 1,00:1,6. Массовая доля наполнителя в полимере варьировалась в пределах 1 – 13 %. Наполнитель вводился непосредственно в гидроксилсодержащий компонент. Смесь полиэфира с катализатором и наполнителем дегазировалась при  $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$  и (2-5) мм.рт.ст. В охлажденную до  $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$  смесь вводился ТДИ. Реакционная смесь вакуумировалась в течение 2 мин, после чего заливалась в предварительно прогретые при  $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$  щелевые формы. Полученные ПУ отверждались при  $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 72 часов.

Полученные полимерные материалы подвергались физико-механическим испытаниям в соответствии с ГОСТ 270-75, ГОСТ 27110-86, ГОСТ 263-75, ГОСТ 426-77. Поведение наполненных и ненаполненных ПУ при повышенных температурах исследовано методами дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на совмещенном термическом анализаторе Perkin Elmer STA-6000 со скоростью нагрева 5 °С/мин. Температура деструктивного течения ( $T_d$ ) исходных и наполненных ПУ определялись путем термомеханического анализа на автоматической регистрирующей установке Netzsch TMA 402 F1 Hyperion® при постоянно действующей нагрузке 0,2 кг и скорости нагрева 2 °С/мин.  $T_d$  находили как точку пересечения касательной, проведенной к восходящей ветви кривой в области перехода к вязкому течению, с продолжением плато эластичности.

### Обсуждение результатов

Синтезированные образцы подвергали испытанию на прочность, твердость и эластичность. Показано, что комплекс физико-механических пока-

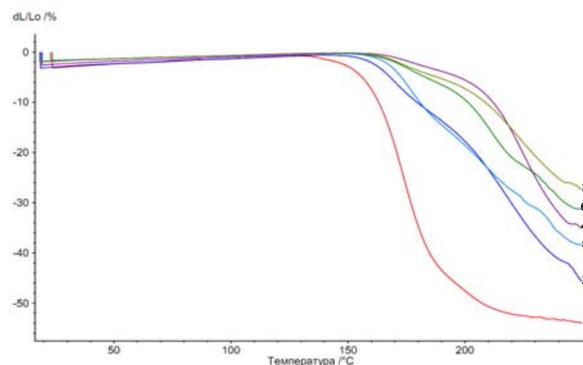
зателей синтезированных ПУ сохраняется вплоть до 13 %масс. введения ОСГ (табл. 1). Получить качественные образцы с более высоким содержанием ОСГ не удалось, так в системе резко возрастала вязкость, и наблюдалось агрегирование частиц ОСГ в полимерной матрице.

**Таблица 1 - Физико-механические показатели и температуры текучести ПУ**

Показатели	Содержание силикагеля, %масс.						
	0	1	3	5	7	10	13
Условное напряжение при удлинении 100 %, МПа	2	2	2	2	2	3	0,5
Условное напряжение при удлинении 200 %, МПа	3	3	4	3	4	4	3
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	4	4	5	4	5	6	5
Условная прочность при разрыве, МПа	23	19	19	20	20	21	22
Относительное удлинение, %	735	806	790	785	786	719	931
Остаточное удлинение, %	8	4	4	12	8	12	12
Эластичность по отскоку, %	26	26	26	34	32	32	32
Твердость по Шору, усл. ед.	55	67	61	61	63	64	68
Истираемость, мм <sup>3</sup> /Дж	9,3	10,2	15	9,9	11	15,5	16,9
Температура текучести T <sub>г</sub> , °С	160	159	162	167	-	166	165

Хотя прочностные показатели образцов остаются на уровне ненаполненных аналогов, 13%масс. наполнения не могут обеспечить существенного удешевления материала. Однако, известно, что кремнийсодержащие наполнители часто способствуют повышению термостойкости полимеров, что играет немаловажную роль при эксплуатации изделий в условиях высоких температур. Поэтому образцы подвергли дальнейшим испытаниям методами ТГА, ДСК и ТМА с целью обнаружения термостабилизирующего эффекта. Вид термомеханических кривых исходных и наполненных образцов приведен на рис. 1. Температуры деструктивного течения - в таблице 1.

Анализ термомеханических кривых образцов СКУ-ОМ, наполненных ОСГ (рис. 1) показывает, что введение данного наполнителя приводит к незначительному увеличению температуры деструктивного течения полимера. Следовательно, можно предположить, что, несмотря на увеличение дефектности и уменьшение числа узлов сетки химических связей, наблюдается увеличение плотности сетки физических связей, образованных за счет взаимодействия наполнителя с наиболее полярной частью полимера – жесткой фазой. Роль жесткой фазы выполняет блок, образованный ароматическими кольцами диизоцианата.

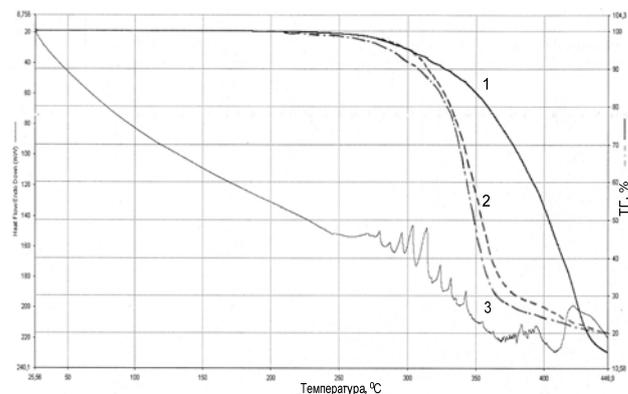


**Рис. 1 – ТМ-кривые СКУ-ОМ, наполненного силикагелем (в %масс.): 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 10; 6 – 13**

При изучении хода кривых ДСК было выявлено, что характер кривых как ненаполненного ПУ, так и с наполнителем – силикагелем сохраняется. Влияние наполнителя для данной серии образцов становится заметным при изучении методом ТГА (рис. 2).

Интенсивная потеря массы ненаполненного образца начинается выше ~259 °С. До этого полимер теряет ~ 1 %масс., что, вероятно, связано с потерей адсорбционной влаги и других легко летучих продуктов. В интервале 259-440 °С происходит интенсивная потеря массы, связанная с деструктивными процессами. Выше 440 °С кривая потери массы выходит на плато.

При введении ОСГ температура начала интенсивной потери массы незначительно сдвигается в область пониженных температур. Вид кривых ТГА также изменяется. При этом, чем выше степень наполнения ПУ, тем больше остаток полимера (табл. 2). Потеря массы происходит в два этапа. Первый – менее интенсивный, второй – более выраженный. При логарифмировании участка кривых ТГА с интенсивной потерей массы наблюдаются две анаморфозы, по которым были рассчитаны энергии активации процесса термодеструкции по методу Фримена и Кэрролла (табл. 2).



**Рис. 2 – Кривые потери массы по результатам ТГА СКУ-ОМ, наполненного силикагелем (в %масс.): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10**

**Таблица 2 – Сопоставление данных ТГА для полиуретановых эластомеров на основе СКУ-ОМ, наполненных силикагелем**

Параметры	Степень наполнения, %		
	0	5	10
Температуры потери массы:			
T <sub>нач.</sub> , °С	259	242	245
T <sub>5%</sub> , °С	302	300	290
T <sub>10%</sub> , °С	327	310	309
T <sub>25%</sub> , °С	368	331	334
T <sub>50%</sub> , °С	403	354	348
T <sub>конь.</sub> , °С	447	444	443
Остаточная масса, %	14,9	19,3	21
E <sub>1</sub> , кДж/моль	37	103	94
E <sub>2</sub> , кДж/моль	58	99	159

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Использование ОСГ для создания литевых ПУ композиций возможно и целесообразно.

2. Комплекс физико-механических показателей сохраняется при введении ОСГ вплоть до 13 %масс., что позволяет получить качественные изделия и материалы.

3. Изучение поведения наполненного СКУ-ОМ методами ТМА, ДСК и ТГА показало, что его введение не оказывает негативного влияния на термостойкость ПУ.

4. Введение ОСГ в ПУ композиции позволяет удешевить их и снизить количество твердых отходов, образующихся на предприятиях нефтеперерабатывающего комплекса.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации на выполнение НИР в 2013. Шифр 3.3024.2011.*

### Литература

1. Г.Р. Хусаинова, Э.Р. Гараева, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова *Вестник Казан. технол. ун-та*, 2, 64–68 (2007).
2. И.В. Ковалевская, Т.Р. Сафиуллина, Л.А. Зенитова *Вестник КГТУ*, 20, 140–143 (2012).
3. И.В.Ковалевская, Г.Р. Хусаинова, Т.Р.Сафиуллина, Л.А. Зенитова *Вестник Казан. технол. ун-та*, 1, 225–233 (2010).
4. Патент РФ 914574 (1993).

© **И. В. Ковалевская** – ст. преп. каф. химии НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», ira-kova@yandex.ru; **Т. Р. Сафиуллина** – канд. хим. наук, доцент, декан технол. факультета НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», saf-nchti1@yandex.ru; **Л. А. Зенитова** – д-р технических наук, проф. каф. технологии синтетического каучука ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; **Л. Н. Саттарова** – студент НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»; **А. З. Ахметова** – студент НХТИ ФГБОУ ВПО «КНИТУ»