

НОВОСЕЛЬЦЕВ ВИКТОР ТИМОФЕЕВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ
ОКСИДАМИ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ, И ПОКРЫТИЙ
НА ИХ ОСНОВЕ**

05.17.06 -Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань 2003

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете

Научные руководители: член-корреспондент РАН, доктор технических наук, профессор
Кирпичников Петр Анатольевич

доктор технических наук, профессор
Зенитова Любовь Андреевна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Хозин Вадим Григорьевич

доктор технических наук, профессор
Аликин Владимир Николаевич

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева», С.-Петербург

Защита состоится «15» октября 2003 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу 420015, Казань, ул. К. Маркса, д.68 (зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «9» сентября 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук  Н.А. Охотина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Полиуретаны (ПУ), благодаря комплексу ценных свойств, являются широко используемыми полимерными материалами, мировое производство которых ежегодно растет, и в 2002 г. составило 9 млн. т. Среди них четвертое место ~ 360 тыс. т. - занимает производство покрытий. В тоже время, обладая уникальным сочетанием показателей стойкости к абразивному износу, прочности, твердости и эластичности, они не лишены недостатков, к важнейшим из которых можно отнести сложность технологии, недостаточную термостойкость и высокую стоимость. В этой связи работа, посвященная разработке эффективных технологий получения ПУ полимерных композиционных материалов (ПКМ), является актуальной и целесообразной.

Диссертационная работа выполнена по заданию Министерства образования РФ на проведение НИР в 1995-2005 гг. п. 1.5.01

Целью работы является разработка эффективных технологий получения ПУ композиционных материалов (КМ), наполненных различными видами неорганических наполнителей, используемых для создания абразиво-, масло- бензо-, химстойких защитных покрытий. Указанная цель достигалась решением следующих задач:

- разработкой технологии получения полиуретановых композиций, используемых в качестве покрытий;
- исследованием влияния строения гидроксилсодержащей составляющей на свойства покрытий;
- изучением влияния структуры и природы наполнителей, содержащих оксиды кремния и алюминия, на технологические параметры процесса получения покрытий и их конечные свойства;
- анализом термического поведения полимерных композиционных материалов с использованием наполнителей минерального происхождения;
- получением окрашенных ПУ КМ

Научная новизна работы заключается в том, что в ней:

- предложены и экспериментально обоснованы пути создания ПУ ПКМ для синтеза покрытий с использованием в качестве катализаторов ортоаминофенолов;

- выявлено влияние структуры гидроксилсодержащего олигоэфира на свойства ПУ ПКМ;
- показано, что оксид кремния и тальк являются термостабилизирующей и повышающей твердость добавкой в ПУ покрытиях;
- изучены возможности получения окрашенных ПУ ПКМ;

Практическая значимость работы заключается в разработке эффективной и ресурсосберегающей технологий получения наполненных ПУ ПКМ многофункционального назначения с одновременным повышением их термостойкости.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на научно-практических конференциях «Состояние и перспективы развития ОАО «Казанский завод синтетического каучука», Казань, 2001 г., «Производство и применение эластомерных материалов в строительстве», Казань, 2002 г., 6-ой международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2002», Нижнекамск, научных конференциях «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», Уфа, 2002 г., III юбилейных Кирпичниковских чтениях, Казань, 2003 г.

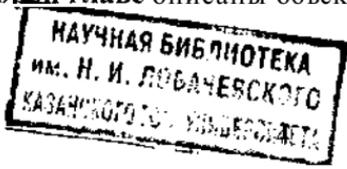
Публикации. Основные результаты исследований и практической реализации изложены в 9 публикациях, в том числе 3 статьях и 6 материалах докладов.

Объем работы. Диссертация изложена на ¹⁴⁰страницах и состоит из введения, 6 глав, выводов и списка литературы, включающего ¹⁶³ наименований. Работа иллюстрирована ²⁰ рисунками и содержит ⁴⁶ таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе приведен литературный обзор, представляющий собой систематизированный анализ работ по получению ПКМ. Особый упор сделан на исследования, посвященные разработке технологий и изучению свойств ПУ покрытий, влиянию типа и структуры наполнителей на их свойства. На основании данных литературного обзора поставлены задачи и намечены маршруты выполнения диссертационной работы.

Во второй главе описаны объекты и методы исследования.



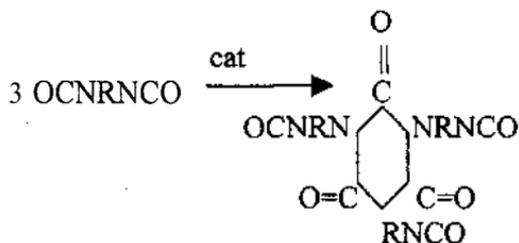
Объектами исследования служили ПУ покрытия типа УР-ОМ, полученные на основе полиэтилендиэтиленгликольадипинатов (ПЭА) с $M_m \sim 300-2000$, полиэтиленбутиленгликольадипината (ПЭБА) с $M_m \sim 2000$, этилендиэтиленгликольадипината (ЭДА-50) $M_m \sim 2000$, а также простых полиэфиров полиоксипропиленгликолей (Л 805, Л 3003) и полиоксиэтиленпропиленгликолей Л 3503-2Б 10, Л 5003-2Б 10, форполимера СКУ-ПФЛ-100, полученного взаимодействием полиокситетраметилгликоля и 2,4-толулиендиизоцианата (ТДИ) в мольном соотношении 1:2, с $M_m \sim 1300-1500$. Сшивающим агентом для покрытий из СКУ-ПФЛ служил 4,4'-метилден-бис-(о-хлоранилин). Для получения покрытий УР-ОМ применялся изоциануратный компонент (ИЦК), синтезированный на основе ТДИ с использованием катализатора - Агидол 51, 52, 53 с преимущественным содержанием 2,4,6-трис (диметиламинометил) фенола.

В качестве наполнителей ПУ использовались отходы осушителей на основе оксида алюминия (ОА), силикагель (SiO_2) и микротальк - талькон ММ-20 и талькон ММ-30, полученный при переработке тальковой руды Онотского месторождения. Также использовались органические красители: фталоцианиновый голубой, пара фенил - 3,5-дитрет.-бутилхинонимин, β -нафтил-3,5-дитретбутилхинонимин, 2,6-дитрет.-хинон, 4-аминофенил-3,5-дитрет-бутилхинонимин, 4-гидроксифенил-3,5-дитрет.-бутилхинонимин, родамин 6 Ж, нильский голубой, голубой фталоцианиновый, стильбенхинон.

При проведении качественных и количественных анализов полимеров, а также для установления некоторых закономерностей были использованы следующие методы: химический, потенциометрический, хроматографический, ИК-спектроскопии (ИКС). Поведение полимеров и их смесей в широком температурном интервале исследовалось методами ТГА и ДСК. Реологическое поведение наполненных олигоэфиров оценивалось вискозиметрически на приборе «Реотест».

Комплекс ФМП определялся в соответствии с ГОСТ. Испытание на стойкость к термическому старению проводилось в воздушной среде при температуре $125 \pm 1^\circ C$ в течение 48 ч.

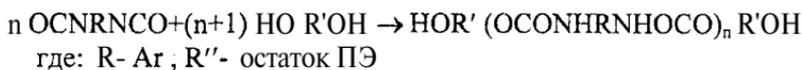
Глава 3 содержит результаты исследования по разработке ПУ КМ для покрытий типа УР-ОМ. Последние получались на основе различных полиэфиров (ПЭ) и изоциануратного компонента (ИЦК). Используя смесь ортоаминометилфенолов в среде растворителя, синтезирован ИЦК с различным содержанием тримера ТДИ:



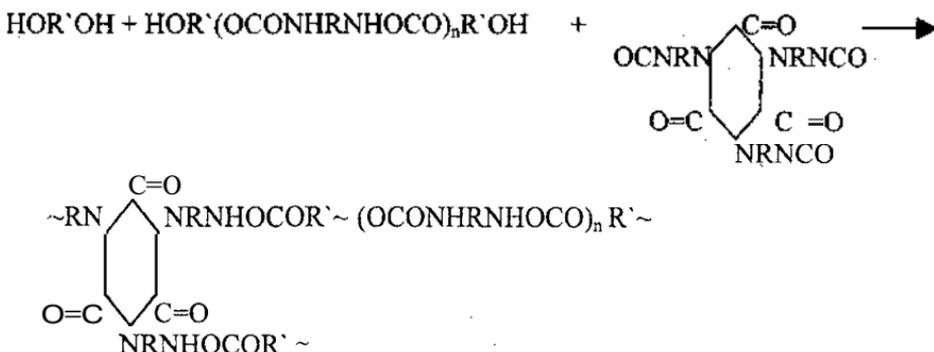
где R- Ar

ацетон, этилацетат, бутилацетат, метилэтилкетон и их смеси.

При синтезе ПУ лака ТДИ участвует в образовании форполимера с ПЭ:



Результатом взаимодействия ПЭ, форполимера и ИЦК является образование ПУ лака холодного отверждения по схеме:



Закономерно с увеличением содержания катализатора скорость тримеризации ТДИ возрастает. С технологической точки зрения: удобство введения ингибитора, вязкость системы и т. п., эта концентрация была выбрана $\sim 3,3$ мас.% от массы ТДИ.

Обрабатывались влияние условий синтеза, рецептурных параметров на вязкость, скорость отверждения и физико-механические показатели ПКМ. Концентрация ИЦК практически не сказывается на показателях конечных полимеров в пределах 10 — 30 мас. %. Выше этого значения покрытия становятся неоднородными по толщине и некачественными.

Вязкость системы варьируется в зависимости от требуемой толщины и способа нанесения покрытий, но должна быть не выше ~ 40 с. по ВЗ-4, когда покрытия становятся дефектными с газовыми включениями. При изучении влияния M_w сложных ПЭ на свойства пленок и покрытий выявлено, что ее рост приводит к возрастанию эластичности и адгезии за счет повышения гибкости основной цепи и понижению прочностных показателей вследствие уменьшения плотности пространственной сетки полимера.

Заметное влияние на характеристики пленок и покрытий оказывает структура ПЭ. Наличие в их молекуле сложнэфирных группировок (ЭДА - 50, ПЭБА) приводит к возрастанию физических взаимодействий за счет водородных связей между кислородом сложнэфирной группировки и подвижными атомами водорода основной цепи и, как следствие, улучшению общего комплекса показателей. С другой стороны, наличие в структуре ЭДА простой эфирной группировки резко снижает его показатели по сравнению с ПЭБА.

При исследовании влияния мольного соотношения ДИ : ПЭ выявлено, что при эквимолекулярном соотношении свойства пленок и покрытий на основе простых ПЭ неудовлетворительны, вероятно, из-за большого количества вторичных ОН-групп в молекулах ПЭ, реакционная способность которых ниже по сравнению с первичными. С увеличением содержания ДИ в композиции ($NCO \geq 2$) показатели пленок улучшаются, а прочность остается на одном уровне (за исключением композиции на основе Лапрола - 805, которая очень хрупкая) (табл.1). Показатель адгезии для всех простых ПЭ, за

исключением Лапрола — 805, находятся в прямой зависимости от эластичности пленок. Чем эластичнее пленка (выше показатель относительного удлинения), тем выше адгезия.

Общий уровень свойств композиций на основе простых ПЭ ниже, чем на основе сложных, исключая показатель адгезии (табл. 1).

Таблица 1. Влияние мольного соотношения ДИ:ПЭ на физико-механические показатели пленок и покрытий на основе простых ПЭ

ПЭ	ДИ:ПЭ	Пленки		Покрытия		
		f_p , МПа	ε , %	$f_{адз}$, мм	$f_{удар}$, Нм	H , усл.ед.
Лапрол 805	0,3:1	0	0	1	5	0,32
	0,5:1	0	0	1	5	0,32
	1,0:1	0	0	20	0,01	0,86
	1,5:1	0	0	20	0,01	0,86
	2,0:1	0	0	20	0,01	0,94
Лапрол 3003	1,0:1	0,071	175	1	5	0,10
	1,5:1	0,180	185	1	5	0,15
	2,0:1	0,240	200	1	5	0,14
Лапрол- 3503- 2Б-6	1,0:1	0,210	80	1	5	0,23
	2,0:1	0,133	145	1	5	0,26
	2,5:1	0,281	220	1	5	0,23
	3,0:1	0,350	300	1	5	0,25
Лапрол 2Б-10	0,5:1	0	0	1	5	0,19
	1,0:1	0	0	1	5	0,20
	1,5:1	0,183	115	1	5	0,19
	2,0:1	0,290	240	1	5	0,19
	3,0:1	0,430	315	1	5	0,20

Также, как и в случае сложных ПЭ, концентрация ИЦК и вязкость композиции на основе простых ПЭ не отражается на показателях ПУ. Но при концентрации $> 40с$ по ВЗ-4 получаются нетехнологичные композиции и некачественные покрытия.

При изучении стойкости к набуханию синтезированных покрытий как на основе простых, так и сложных ПЭ выявлено, что они хорошо противостоят к действию нефтепродуктов (категория качества покрытий-I после выдержки в бензине "галоша" в течение 6 суток). Стойкость к воде неудовлетворительная, особенно покрытий на основе сложных ПЭ (категория III). Это происходит вследствие

гидролиза сложноэфирных группировок ПУ под воздействием воды. Применение грунтов - лейконата или раствора СКУ-ПФЛ-100 позволило перевести их в категорию II.

Полученные результаты дают возможность рекомендовать ПЭБА-2000 для синтеза антикоррозионного, топливостойкого покрытия УР-ОМ взамен УР-277 (табл.2), отличающегося повышенными значениями адгезии, эластичности и термостойкости, блок-схема получения которого приведена на рис. 1

Таблица 2. Сравнительные показатели покрытий

Показатели	УР-277	УР-ОМ	Наполнитель, 20 мас.%			
			ОА 50мас.%	ОА	SiO ₂ 10мас.%	Таль Кон
Прочность при ударе, Нм	5					
Прочность при изгибе, мм	1					
Твердость, усл.ед.	0,78	0,12	0,94	0,58	0,60	0,61
Эластичность по Эрексену, мм	1,5	5,4	4,8	5,1	5,0	5,0
Адгезия по Эрексену, мм	3	4,5	4,0	4,2	4,2	4,2
Термостойкость по T _н ⁰ , С	185	226	226	226	246	276

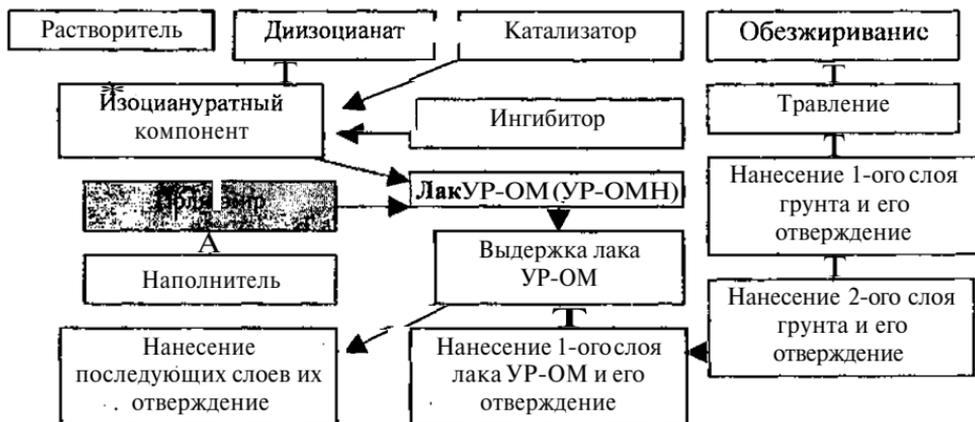


Рис. 1 Блок-схема технологии получения ПУ КМ и покрытий УР-ОМ и УР-ОМН на их основе

В четвертой главе методом ИКС была исследована адсорбционная способность **тальконов** по отношению к ТДИ, которая регистрировалась по изменению интенсивности полосы поглощения **НСО-группы** 2246 см^{-1} . Было выявлено, что при наполнении выше **10 мас. %** как талькон **ММ-20**, так и талькон **ММ-30** способны незначительно сорбировать на своей поверхности молекулы ТДИ, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности характеристической полосы. Однако отсутствие новых полос поглощения в **ИК-спектрах** исследуемых систем позволяет говорить о механизме физической сорбции.

При изучении влияния степени наполнения **ОА** на динамическую вязкость **ПЭБА** было выявлено, что при малых скоростях сдвига с увеличением количества наполнителя растет показатель вязкости системы. С ростом скорости сдвига выше 80 с^{-1} , значение вязкости выходит на плато. При этом, чем выше температура испытания, тем значение вязкости закономерно уменьшается. Причем возрастание вязкости в системе: менее регулярный **ПЭБА - ОА** при малых скоростях сдвига не так значительно по сравнению с системой: более регулярный **ПЭА - ОА** в силу меньшего количества **флуктуационных образований**. При увеличении скорости сдвига **флуктуационные и агрегативные** структуры разрушаются быстрее по сравнению с таковыми в **ПЭА** и падение вязкости до постоянных величин наступает раньше. Логарифмическая зависимость вязкости от напряжения сдвига этих же систем подчиняется закономерностям ньютоновских жидкостей.

Изучение реологического поведения наполненных **ПКМ** показало, что смешение **ПЭА** с наполнителем - **ОА** целесообразно проводить при повышенных температурах $60-80^\circ\text{C}$ при скоростях сдвига выше 80 с^{-1} , а **ПЭБА** при комнатной температуре при тех же скоростях сдвига.

Технология получения **ПУ ПКМ**, используемых в качестве покрытий с применением наполнителей, содержащих **ОА** и оксид кремния, заключалась в предварительной сушке наполнителей с последующим их вводом при перемешивании в олигоэфирную составляющую рис. 1. В случае наполнения выше **20 мас. %** система подогревалась до $40-60^\circ\text{C}$.

При введении ОА происходит некоторое увеличение твердости покрытий при незначительном снижении эластичности (табл. 3). Прочность остается на одном и том же уровне. Использование такого большого количества наполнителя, являющегося отходом, существенно снижает стоимость ПК. Введение силикагеля более 20 мас. % нецелесообразно, ввиду его склонности к агрегированию.

При введении тальконов отмечено улучшение внешнего вида поверхности покрытий, которая становится ровной и без дефектов. При этом наблюдается однородность цветовой гаммы и хорошее диспергирование в матрице полимера обоих видов тальконов. Как и в случае силикагеля, введение их в количествах более 20 мас. % все-таки затруднено. Более мелкодисперсный талькон ММ-20 в меньшей степени снижает адгезию вследствие большей площади контакта полимер - наполнитель. Чем мельче размеры частиц наполнителя, тем меньше это сказывается на увеличении твердости композиций.

Таблица 3. Влияние количества наполнителя – алюмогеля на физико-механические показатели покрытий УР-ОМ

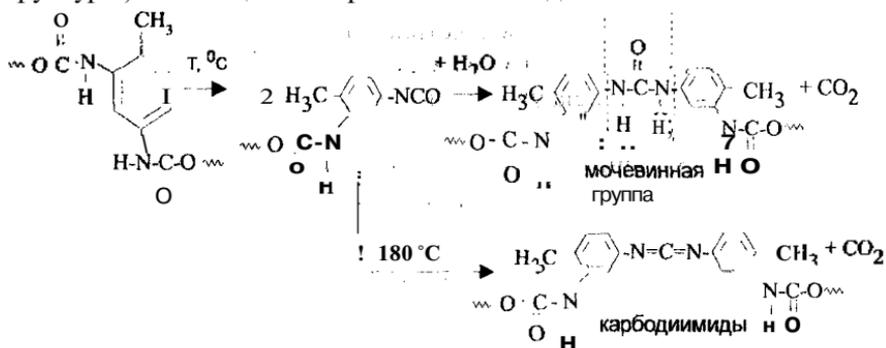
Показатели	ОА, мас. %					
	0	5	10	20	30	50
Прочность при ударе, Нм	5					
Прочность при изгибе, мм	1					
Твердость, усл.ед.	0,12	0,18	0,25	0,58	0,72	0,94
Эластичн. по Эркесу, мм	5,5	5,4	5,3	5,1	5,0	4,8
Адгезия по Эркесу, мм	4,5	4,4	4,3	4,2	4,0	4,0

Из всех изученных наполнителей наибольшее количество введения можно достичь с использованием ОА. При использовании одинакового количества наполнителей физико-механические показатели пленок и покрытий находятся примерно на одном уровне. Учитывая хорошую смачиваемость тальконов, этот вид наполнителя следует считать перспективным.

В пятой главе исследовано термическое поведение наполненных ПУ методами ТГА и ДСК.

Влияние ОА - отхода осушителя на термостойкость УР-ОМ, проявляется при введении ОА с различным содержанием влаги. Так температуры начала потери массы ($T_{...}$) в случае с 1% и 14 мас. % влаги практически не снижаются, **даже** в случае 50%-го наполнения. Однако отсутствие влаги в ОА значительно уменьшает стойкость к действию температур на начальном участке потери массы, ускоряя и процесс интенсивной потери массы. SKU-ОМ с более влажным ОА имеет лучшие показатели термостойкости, хотя по сравнению с ненаполненным ПУ ее значение не повышается.

По-видимому, в данном случае влага, присутствующая в ОА, при взаимодействии с разложившимися фрагментами полимерной цепи образует термостойкие мочевиновые и карбодиимидные структуры, влияющие на термическое поведение ПУ по схеме:



Кроме того, увеличение вязкости конденсированной фазы ПУ за счет присутствия наполнителя затрудняет окислительные процессы и улетучивание деструктурирующих остатков.

При этом с ростом степени наполнения закономерно увеличивается количество коксового остатка. Большее содержание влаги в наполнителе приводит к получению дефектных пористых ПУ изделий из-за реакции ДИ с водой с образованием CO_2 .

Таким образом, существует определенный концентрационный предел влажности ОА для получения термостойких бездефектных композиций, который составляет ~ 14 мас. %, что исключает стадию предварительной подготовки отхода перед введением в ПЭ.

При введении SiO_2 стойкость ПУ к повышенным температурам увеличивается. Так в области $240\text{-}500^\circ\text{C}$ выход кривых

ТГМ на плато происходит при более высоких температурах. При этом ход кривых ДТГ усложняется, что указывает на изменение механизма термодеструкции. В данном случае повышенная термостабильность наполненных ПУ также объясняется присутствием в SiO_2 адсорбированной влаги, которая при взаимодействии с диссоциированными продуктами распада ПУ образует термостойкие мочевиновые и карбодиимидные фрагменты. Разрушение последних происходит при более высоких температурах. С увеличением степени наполнения T_n сдвигается в область более высоких значений в среднем на 20°C (табл. 4).

В ИК-спектрах наполненного SiO_2 УР-ОМ не обнаружено характеристических полос мочевиновых групп (валентные колебания групп N-H $\sim 3300\text{ см}^{-1}$, C=O $\sim 1660\text{ см}^{-1}$). Также не обнаружено смещения основных характеристических полос (уретановой, сложноэфирной и т.д.) в наполненных ПКМ. Следовательно, введение в УР-ОМ SiO_2 не изменяет химическую структуру полимера.

Таблица 4. T_n 25%, 50% и 75% потери массы УР-ОМН

SiO_2 , мас. %	T_n , °C	$T_{25\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$T_{75\%}$, °C
0	226	324	354	487
1	249	371	388	419
3	242	381	393	420
5	246	380	408	429
10	246	385	414	431

Далее образцы наполненного и ненаполненного ПУ подвергались нагреву со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ с целью воспроизводства условий ТГА анализа (табл. 5). При 145°C происходит максимальное испарение воды из силикагеля. ИК-спектры ненаполненных ПУ, прогретых до этой температуры, не обнаружили существенных изменений. 10 мас. % наполнение SiO_2 УР-ОМ привело к некоторым изменениям. В области валентных колебания групп N-H $\sim 3300\text{ см}^{-1}$ и C=O $\sim 1660\text{ см}^{-1}$, характерных для мочевиновых группировок, отмечены образование небольших пиков. Прогрев полимеров до 170°C привел к существенным изменениям в ИК-спектрах. Интенсивность полос поглощения уретановой связи (валентные колебания

ассоциированной группы N-H (Амид А) $\sim 3346 \text{ см}^{-1}$, валентные колебания группы C=O (Амид I) $\sim 1724 \text{ см}^{-1}$, деформационные колебания группы N-H (Амид II) $\sim 1530 \text{ см}^{-1}$) уменьшается, а интенсивность полос, ответственных за образование мочевиновых групп, увеличивается. При прогреве наполненных образцов ПУ до 180°C и выше в ИК-спектрах появляется пик, ответственный за формирование карбодиимидных группировок ($\sim 2120 \text{ см}^{-1}$). Наоборот, для ненаполненных ПУ при тех же температурах испытания образования мочевиновых и карбодиимидных групп не зафиксировано. Проведенные исследования позволяют предположить вышеприведенный механизм повышения термостабильности ПУ.

Таким образом, **силикагель** для ПУ типа УР-ОМ, введенный до 10% мас., можно рассматривать как наполнитель, увеличивающий термостойкость системы \sim на 20°C по T_n уже при 1% -ом наполнении.

Таблица 5. Образование термостойких фрагментов в УР-ОМН

Покрытие	Т, °C	Характеристические полосы, см^{-1}		
		Уреган	Мочевина	Карбодиимид
		C=O ~ 1660 ; Амид I ~ 1724 ; Амид II ~ 1530 ; Амид А ~ 3346	C=O ~ 1660 N-H ~ 3300	-N=C=N- ~ 2120
УР-ОМ	20	+++	-	-
	145	+++	-	-
	170	+++	-	-
	≥ 180	++	-	-
УР-ОМН, наполнитель SiO ₂	20	+++	-	-
	145	+++	-	-
	170	++	+	-
	≥ 180	+	++	+

Кривые ТГА обоих тальконов указывают на наличие в них $\sim 0,5$ мас. % влаги, которая удаляется при прокаливании. Поэтому механизм повышения термостойкости УР-ОМ с их использованием отличен от такового для силикагеля.

С увеличением степени наполнения тальконом температура начала потери массы ПКМ сдвигается в область более высоких

значений (табл. 6). При этом **также** увеличиваются и температуры начала потери массы при 25%, 50% и 75%. Однако, если разница в T_{12} для ненаполненного полимера и полимера с 30 мас. % талькона составляет 58°C , то при $T_{75\%}$ это значение существенно ниже и составляет всего 14°C .

Таблица 6. Температуры начала, 25%, 50% и 75% потери массы УР-ОМ, наполненного тальконом ММ-20

Наполнитель, мас.%	$T_{12}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{25\%}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{75\%}, ^{\circ}\text{C}$
0	226	324	354	487
5	249	361	378	490
10	262	371	383	493
20	276	380	398	498
30	284	395	419	501

В силу своей развитой поверхности за счет **высокодисперсности талькон** имеет более выраженное адгезионное взаимодействие полимер-наполнитель. Это в свою очередь способствует торможению процессов деструкции композиции. Также на термостойкость наполненного композита оказывает влияние собственная достаточно высокая термостойкость талькона, особенно в значительных количествах (20-30 мас. %). При потере массы на 25%, 50% и 75% развиваемые температуры настолько высоки, что в общей картине термостойкости начинает преобладать стабильность полимерной матрицы, что отражается на данных ТГА.

С точки зрения практики наиболее ценную информацию можно получить при определении теплостойкости и стойкости к старению ПУ покрытий. С повышением количества талькона в композиции коэффициент теплостойкости по показателю твердости уменьшается с 0,5 до 0,11 при 20 мас. % введения, т.е. покрытие становится более стойким к воздействию повышенных температур. Однако при 30 мас. % введения наполнителя это значение начинает расти. Также с ростом введенного наполнителя до известных пределов (20 мас. %) падает коэффициент старения 0,33 до 0,11. Тем не менее, использование талькона **повышает** теплостойкость покрытий в тех пределах наполнения, которое является оптимальным. Таким образом,

можно говорить о **тальконе**, как наполнителе, улучшающем физико-механические показатели и стойкость к воздействию повышенных температур ПУ покрытий.

Шестая глава посвящена получению окрашенных ПУ КМ. Все используемые органические красители придают цвет ПУ. Учитывая, что сама полимерная матрица является окрашенной в желтый цвет, то получаемый цвет композиции - функция сочетаний собственно цвета полимера и цвета красителя. На интенсивность окраски и в ряде случаев прозрачность композиции влияет концентрация используемого красителя. Показано, что введение органических красителей может придать ПУ определенный цвет без значительного снижения их физико-механических показателей. В случае окрашивания ПУ покрытий распределяемость красителя в композиции намного лучше, чем в литевом ПУ, в силу применения растворителей и закономерной меньшей вязкости системы. При этом уровень показателей остается практически неизменным при незначительном снижении твердости. Таким образом, все исследуемые красители целесообразно использовать для придания покрытиям определенного цвета.

По результатам проведенных исследований изготовлена опытная партия наполненных **тальконом** эластичных покрытий УР-ОМН. Эксплуатация изделий показала их превосходство в износостойкости, сочетании эластичности и твердости и в 1,6 раз по термостойкости ненаполненные аналоги. Покрытия УР-ОМН хорошо зарекомендовали себя при нанесении на резервуары для мокрого хранения соли на ферментно-спиртовом заводе «Воскресенский» ОАО «Туласпирт».

ВЫВОДЫ

1. Разработана технология получения полиуретановых композиций, используемых в качестве покрытий, с применением полиэтиленбутиленгликольадипината, толуилдендиизоцианата и каталитических количеств ортоаминофенолов.
2. Наполнители, содержащие оксиды алюминия и кремния, при введении в полиуретановые покрытия приводят к росту твердости при сохранении общего комплекса показателей.

3. С помощью методов термического анализа детально изучен процесс разложения полиуретановых покрытий наполненных ОА, силикагелем и тальконом. Выявлено, что увеличить термостойкость УР-ОМ ~ на 20 °С и выше при сохранении ФМП удастся при введении силикагеля до 10 мас.% и талькона до 20 мас.%.
4. Установлено оптимальное количество влаги в оксиде алюминия ~ 14 мас. %, которое приводит к образованию дополнительных термостойких мочевиновых и карбодиимидных фрагментов в ходе деструкции наполненных оксидами алюминия.
5. Термическое старение ПУ, наполненных тальконом, показало их хорошую устойчивость к длительному действию температур (коэффициенты теплостойкости и старения по показателю твердости при 20 мас.% талькона ММ-20 - 0,11).
6. Выявлена возможность окрашивания как полиуретановых покрытий, так и литьевых полиуретанов органическими красителями с целью придания широкого спектра окраски без негативного изменения общего комплекса показателей.
7. Все разработанные ПУ прошли успешную апробацию в промышленных условиях и рекомендованы к внедрению.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. Полимерный композиционный материал на основе полиуретанов. Н.В. Шильникова, Л.А. Зенитова, В.Т. Новосельцев. Труды юбилейной конференции Казанского завода СК «Состояние и перспективы развития ОАО «Казанский завод СК».- Казань.- 2001,- С. 56.
2. Н.В. Шильникова, В.Т. Новосельцев, Л.А. Зенитова. Высоконаполненные вальцуемые полиуретаны // Труды первой всероссийской конференции по каучуку и резине «Достижения науки и технологии - база новой экономики». - Москва. - 2002, - С. 263-264
3. Окрашенные полиуретаны / В.Т. Новосельцев, И.Н. Бакирова, Л.А. Зенитова; Казан. гос. технолог. ун-т.-Казань.2002.-7 с.- ил. библиогр. 2 назв. - Рук. деп. в ВИНТИ № гос. рег. 1424-В2002 от 29.07.2002

4. Н.В. Шильникова, В.Т. Новосельцев, Л.А. Зенитова Структура и свойства полиуретановых композитов с использованием коры пробкового дуба и шелухи гречихи // Труды конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии».- Уфа, - 2002, - С.57-61.

5. В.Т. Новосельцев, Л.А. Зенитова, И.Н. Бакирова Наполненные оксидом алюминия уретановые покрытия // Материалы 6 Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-2002» - Нижнекамск, - 2002, - С. 170–173.

6. В.Т. Новосельцев, Л.А. Зенитова, И.Н. Бакирова Полиуретановые лакокрасочные материалы с оксидами алюминия и кремния // Материалы научно-практической конференции «Производство и применение эластомерных материалов в строительстве».- Казань, - 2002, - С.73-78.

7. В.Т. Новосельцев, П.А. Кирпичников, Л.А. Зенитова, И.Н. Бакирова Синтез и свойства полиуретановых покрытий с изоциануратными кольцами в цепи. «Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения», Казань. № 13 С. 213-218.

8. П.А. Кирпичников, В.Т. Новосельцев, И.Н. Бакирова, Л.А. Зенитова Использование талька в качестве наполнителя полиуретановых покрытий // Материалы: 3 Юбилейной научно-методической конференции «Кирпичниковские чтения». - Казань, - 2003, -С.488 – 491.

9. П.А. Кирпичников, Н.В. Шильникова, В.Т. Новосельцев, Л.А. Зенитова Полимерный композит для укупорки спирта и водки // Виноделие и виноградарство.- Москва, - 2003,- №2, -С. 30-32.

Сонскатель



В.Т.Новосельцев

Заказ № 260 _____ Тираж 80 экз.
Офсетная лаборатория КГТУ 420015, г. Казань, К. Маркса, 68