

IRMA GRUIN, ANNA BOCZKOWSKA,  
JOANNA RYSZKOWSKA

Politechnika Warszawska  
Wydział Inżynierii Materiałowej  
ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa

## Elastomery nitrylomocznikowouretanowe o budowie zmodyfikowanej pochodną amidową

### NITRILEUREA URETHANE ELASTOMERS WITH A STRUCTURE MODIFIED BY AN AMIDE DERIVATIVE

**Summary** — A new type of nitrileurethane (PNMU) elastomers, namely polynitrileurea urethaneamides (PNMUA), has been prepared by modifying the structure of PNMU elastomers with the product of reaction in a 2:1 molar ratio of dicyandiamide (DCDA) with adipic acid (KA). KA causes an effective breaking-up of DCDA crystals during conventional dehydration of one of the reactants — oligo(ethylene adipate) (OAE). The typical second reactant in the synthesis of PNMUA is diphenylmethane 4,4'-diisocyanate. Besides DCDA, the product of the reaction of DCDA with KA is an additional chain extender which is very reactive towards isocyanate groups and modifies the structure of PNMU to the desired extent. An advantageous range of OAEs acid number values has been established, promoting an efficient break-up of very large DCDA crystals with the basic features of the structure and macroscopic properties remaining almost unaffected at the level characteristic for the unmodified PNMU elastomers. The modification affects only slightly the structure (mole ratio of soft to rigid segments) and the mechanical properties in comparison to typical urethane elastomers. The results illustrate an efficient chemical-aided process of breaking-up crystals of a solid reactant to enhance its reactivity.

Przedmiotem artykułu są elastomery o budowie zmodyfikowanej w porównaniu z budową tych elastomerów nitrylomocznikowouretanowych (PNMU) [1–5], które mają zastrzeżoną nazwę handlową Epunity [6]. W wyniku wspomnianej modyfikacji powstają polinitrylomocznikouretanoamidy (PNMUA).

Epunity wyróżniają się w sposób istotny tym, że — podczas ich otrzymywania — w mieszaninie reakcyjnej jeden z substratów znajduje się w postaci stałej. Jest to dicyjanodiamid (DCDA). Epunity otrzymuje się w wyniku addycji oligoestro- lub oligoeterodioli z diizocyjanianami; powstają wówczas prepolimery z końcowymi grupami izocyjanianowymi, zbudowane z merów giętkich, które ulegają wydłużeniu (również w wyniku addycji) za pomocą DCDA, tworzącego z izocyjanianem mery sztywne.

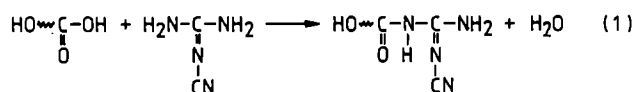
DCDA jest związkiem organicznym o wysokiej temperaturze topnienia, praktycznie biorąc nierozpuszczalnym w pozostałych substratach. W warunkach otrzymywania PNMU wprowadza się DCDA jako bardzo dobrze rozdrobnione ciało stałe. Reakcja wydłużania łańcucha, prowadząca do powstania polimeru, przebie-

ga na granicy fazy stałej i ciekłej. Fazę stałą stanowi DCDA, fazę ciekłą zaś prepolimery z końcowymi grupami -NCO. Skuteczność przereagowania DCDA z grupami -NCO zależy od stopnia rozdrobnienia kryształów DCDA. Do pełnego przereagowania stechiometrycznej ilości DCDA konieczne jest jego bardzo dobre rozdrobnienie, korzystnie do średnicy ziarna mniejszej od 0,05  $\mu\text{m}$ .

Znane metody mechanicznego rozdrabniania suchych ciał sypkich są w przypadku rozdrabniania DCDA kłopotliwe. Rozdrabnianie ciał w stanie nie suchym [7] jest korzystniejsze, ale występują wówczas pewne ograniczenia, wynikające z niepełnej powtarzalności twardości i łupliwości kryształów przed ich rozdrabnianiem. Specjalna krystalizacja DCDA (pod obniżonym ciśnieniem), prowadząca do korzystnego bardzo drobnego uziarnienia, jest nieekonomiczna i dość trudna w realizacji, ze względu na konieczność stosowania nietypowo intensywnego chłodzenia i mieszania.

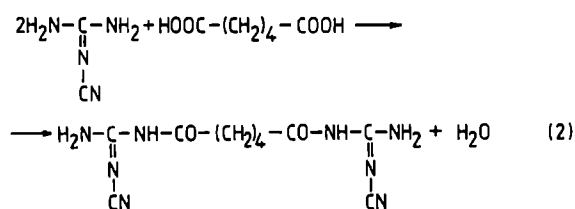
Wyniki obserwacji poczynione w skali makroskopowej podczas produkcji różnorodnych wyrobów z Epunitów stanowiły przesłankę do przypuszczeń, że im większa jest liczba kwasowa (LK) użytych do ich syntezy

oligoestrodiole, tym wyraźniej ziarna DCDA (nawet dość duże) ulegają dodatkowemu rozdrabnianiu podczas odwadniania oligomerów i dzięki temu skuteczniej reagują z grupami -NCO. Wydaje się, że wyjaśnienie tych zjawisk może być następujące. Oligoestrodiole najczęściej stosowanymi do produkcji Epunitów są żywice Poles 60/20, Poles 55/20 i ich odpowiedniki, których LK ma wartość określoną normami [8, 9], mniejszą od 2 mg KOH/g. Wartości LK takich żywic są wynikiem przede wszystkim obecności resztkowych grup -COOH, znajdujących się głównie na końcach cząsteczek omawianych oligomerów. Te resztkowe grupy -COOH mogą reagować z grupami -NH<sub>2</sub> cząsteczek DCDA:



Prawdopodobnie im większa jest wartość LK oligoestrodiole, tym więcej tworzy się produktów reakcji (1). Stanowią one w układzie reakcyjnym nowy rodzaj cząsteczek. Na jednym ich końcu pozostaje grupa -OH, na drugim występuje grupa -NH<sub>2</sub>. Takie grupy -NH<sub>2</sub> są łatwiej dostępne w reakcji z grupami -NCO, niż grupy -NH<sub>2</sub> zablokowane silnymi wiązaniami wodorowymi w kryształach DCDA.

Biorąc powyższe pod uwagę założyliśmy, że jeśli do kryształów DCDA dodać kwasu dikarboksylowego (np. adypinowego) wykazującego dużą reaktywność w stosunku do grup -NH<sub>2</sub> znajdujących się na powierzchni ziaren DCDA, to można spowodować pękanie kryształów DCDA, na skutek powstawania produktów reakcji DCDA z kwasem dikarboksylowym:



W konsekwencji więc ziarna DCDA powinny ulegać rozdrobnieniu do postaci bardzo subtelnej zawiesiny, nie ulegającej sedymentacji w ciekłej mieszaninie pozostałych reagentów i łatwiej reagującej z grupami -NCO niż DCDA pierwotny.

Jako aktywny koreagent wybraliśmy kwas adypinowy (KA), łatwo rozpuszczalny w oligoestrodiole stosowanych do produkcji Epunitów. Ustalając wartości LK żywicy Poles (oligoestrodiole) i zmieniając je celowo za pomocą KA w ilości odpowiadającej tym ustalonym LK, opracowaliśmy proces otrzymywania elastomerów o budowie zmodyfikowanej w porównaniu z budową PNMU [10]. Zbadaliśmy też strukturę tych elastomerów oraz scharakteryzowaliśmy właściwości makroskopowe. Wyniki tych prac stanowią właśnie przedmiot niniejszego artykułu.

Okazało się, że reakcji KA z DCDA towarzyszy intensywne, wręcz słyszalne pękanie kryształów DCDA.

Powstający w założonej ilości produkt tej reakcji stanowi dodatkowy środek wydłużający łańcuch. Dzięki niemu budowa i właściwości PNMU otrzymywanych w obecności KA różnią się od budowy i właściwości PNMU uzyskiwanych bez dodatku KA.

W wyniku reakcji kondensacji dwu moli DCDA z jednym molem KA [reakcja (2)] powstaje diaminodicyjanodiamid kwasu adypinowego, który stanowi środek wydłużający o giętkich cząsteczkach w odróżnieniu od sztywnych, bo bardzo krótkich cząsteczek DCDA. Ponadto produkt ten okazał się bardziej reaktywny w stosunku do grup -NCO niż sam DCDA. Wodę tworzącą się w reakcji (2) usuwa się w miarę postępującej reakcji, którą z założenia prowadzi się w temperaturze ok. 160°C, jednocześnie z koniecznym odwadnianiem żywicy Poles<sup>\*)</sup>. Dzięki temu nie trzeba wprowadzać zmian w procesie otrzymywania PNMUA w porównaniu z procesem wytwarzania PNMU. Wyniki badań pozwoliły na określenie górnej granicznej ilości KA potrzebnej do skutecznego rozdrobnienia bardzo grubych kryształów DCDA, z zachowaniem podstawowych cech budowy fizycznej i właściwości makroskopowych omawianych elastomerów PNMUA na poziomie charakterystycznym dla PNMU. W praktyce, ilości stosowanego KA są warunkowane ilością DCDA, ale także stopniem jego pierwotnego rozdrobnienia. Prezentowane wyniki badań stanowią przykład sposobu chemicznego wspomaganie procesu rozdrabniania substancji stałej i pokazują jego skuteczność.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

— Oligo(adypinian etylenu) (OAE) o nazwie handlowej Poles 60/20, o  $\bar{M}_n = 2350$  oznaczonym zgodnie z [11] i o LK = 0,9 mg KOH/g zgodnie z atestem z ZCh „Organika-Zachem” w Bydgoszczy.

— 4,4'-Diizocyjanian difenylometanu (MDI), o nazwie handlowej Isonate M 125, firmy „Dow Chemical Co.” (USA).

— Kwas adypinowy (KA) [12] czysty, POCH w Gliwicach.

— Dicyjanodiamid (DCDA) cz.d.a., POCH w Gliwicach; stosowano tylko grube kryształy o ziarnach średnicy >0,385 μm.

### Otrzymywanie i przygotowywanie próbek do badań

Wykonano kilka serii syntez PNMUA, oznaczonych od 1,3/DKA do 4,0/DKA. Liczby w oznaczeniach informują o stosunku molowym MDI/OAE w danej serii.

<sup>\*)</sup> Żywicę Poles należy starannie odwodnić przed reakcją z diizocyjanianem, ponieważ zawarta w niej woda, równie jak grupy -OH oligoestru, ulega reakcji z grupami -NCO, co narusza założony stosunek molowy substratów.

We wszystkich seriach stosowano łączny stosunek molowy grup funkcyjnych NCO : (OH + NH<sub>2</sub>) = 1,05 (ze względów technologicznych stosunek ten jest nieznacznie większy od stechiometrycznego).

Wstępne badania wpływu LK oligomerów (zmienianej za pomocą dodawanej założonej ilości KA) na przebieg rozdrobnienia kryształków DCDA wykonano na przykładzie serii oznaczonej 4,0/DKA. W tej serii syntez zawartość DCDA jest największa w porównaniu z pozostałymi seriami, a więc i największa jest możliwość pozostania nie przereagowanych kryształów DCDA.

Badania wpływu zmiennej wartości LK oligomerów na wybrane cechy budowy fizycznej i właściwości makroskopowe PNMUA wykonano w odniesieniu do serii próbek oznaczonych 3,0/DKA; ma ona większe znaczenie praktyczne niż seria 4,0/DKA.

Do badania właściwości makroskopowych w funkcji stosunku molowego merów giętkich (G) do sztywnych (S) użyto próbek PNMUA oznaczonych od 1,3/DKA do 3,0/DKA.

Wszystkie syntezy prowadzono metodą jednoetapową, w reaktorze próżniowym zaopatrzonym w mieszadło obrotowe. Odwadnianie mieszaniny OAE zawierającej DCDA i KA, reagujący w tym czasie z częścią DCDA, prowadzono w ciągu 2 h w temp. 160 ± 5°C pod ciśnieniem 2–6 hPa w warunkach intensywnego mieszania, po czym mieszaninę schładzano do temp. ok. 55°C, dozowano MDI i mieszano przez 4 min pod tym samym obniżonym ciśnieniem. Następnie mieszaninę wlewano do gorącego, wielogniazdowego foremnika duraluminiowego oraz do foremników teflonowych i polipropylenowych. Utwardzanie prowadzono w temp. 140°C w ciągu 5 h [4]. Wszystkie próbki przed badaniem były sezonowane w ciągu co najmniej 14 dni w suszarce pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 25°C, aby wyeliminować ewentualny wpływ wilgoci na wyniki.

Próbki do badania gęstości, o wymiarach 25 x 60 x 6 mm, wycięto z płytek grubości 6 mm za pomocą ostrza mikrotomowego, co pozwala na zachowanie gładkości ciętych powierzchni.

Próbki do badań zachowania elastomeru w funkcji rosnącej temperatury miały postać cylinderków średnicy zewnętrznej 14,5 mm, grubości ścianki 2 ± 0,1 mm i wysokości 20 ± 2 mm. Ich powierzchnie czołowe były gładkie i równoległe.

Krucze przełomy próbek do badań strukturalnych otrzymywano łamiąc mrożone w ciągu 2 min w ciekłym azocie próbki grubości ok. 2 mm. Czas od chwili wyjęcia próbki z ciekłego azotu do jej złamania nie przekraczał 2 s. Odcięte od tych próbek kształtki wysokości ok. 1 mm przyklejano do metalowych podstawek za pomocą kleju przewodzącego tak, by wyeksponować powierzchnię przełomów; następnie napyłano je w napyłarce próżniowej cienką warstwą węgla i miedzi łącznej grubości ok. 20 nm.

Próbki do badań właściwości mechanicznych [13] wykonano metodą odlewania do wyżej wspomnianego wielogniazdowego foremnika z duraluminium.

## Metodyka badań

Wpływ wartości LK oligomerów — zmienianej dodawaną ilością KA — na stopień rozdrobnienia ziarna DCDA i jego przereagowanie obserwowano w próbach wstępnych gołym okiem na dolnej powierzchni próbek elastomerów uformowanych i utwardzonych w foremnikach polipropylenowych. Stan rozdrobnienia i liczbę pozostających w elastomerze ziarenek DCDA, obserwowanych jako białe plamki, uwidoczniono na zdjęciach dolnych powierzchni próbek.

Gęstość ( $\rho$ ) elastomerów PNMUA oznaczano metodą hydrostatycznego ważenia próbek (z dokładnością ±0,0002 g). Wynik stanowi średnią arytmetyczną wartości uzyskanych z badania co najmniej trzech próbek; błąd względny metody,  $\delta(\rho) = \pm 0,04\%$ .

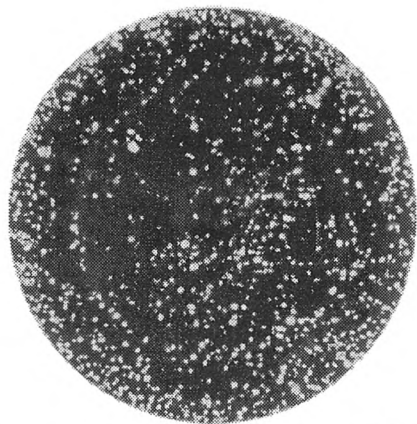
Zachowanie próbek w funkcji rosnącej temperatury ( $T$ ) badano przy użyciu derywatografu Q-1000 typu F. Pauling, J. Pauling, L. Erdey [14], produkcji firmy MOM — Budapeszt, zaopatrzonego w przystawkę dylatometryczną. Wyniki pomiarów rejestrowano w sposób ciągły za pomocą rejestratora sprzężonego z derywatografem. Zapisy miały postać krzywych obrazujących zmiany temperatury ( $T$ ), długości próbki ( $DT$ ), pochodną zmian długości próbki ( $DTD$ ) oraz pochodną zmian różnicy temperatury próbki i wzorca ( $DTA$ ) w funkcji czasu. Analiza krzywych derywatograficznych pozwoliła na obliczenie w wybranych zakresach temperatury współczynników rozszerzalności liniowej próbek ( $\alpha$ ). Badania wykonywano w następujących warunkach: zakres temperatury od pokojowej do 250°C, szybkość ogrzewania 2,5 deg/min, szybkość przesuwu papieru 2 mm/min, czułość DTA 1/1, czułość DTD 1/15. Za wynik przyjęto średnią arytmetyczną wartości uzyskanych podczas badania trzech próbek. Błąd bezwzględny wyznaczania  $T$  wynosił ± 2°C, błąd względny  $\delta(\alpha) = \pm 5\%$ .

Strukturę powierzchni kruchych przełomów próbek PNMUA badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) BS-300 Tesla, z wykorzystaniem emisji elektronów wtórnych [15]. Napięcie przyspieszające wynosiło 24 kV, prąd próbki był równy 200 pA. Zdjęcia wykonywano stosując nachylenie próbki do wiązki elektronów pod kątem 60°. Wykorzystując metodę siecznych przypadkowych wykonano komputerową analizę zdjęć kruchych przełomów w celu wyznaczenia średniej średnicy ( $\bar{d}$ ) płaskich ziarn podobnych do sferolitów [16].

Właściwości mechaniczne próbek elastomerów badano metodami znormalizowanymi [13]. Oznaczano twardość ( $H$ ) w °ShA, elastyczność ( $\eta$ ), naprężenie przy wydłużeniu 100% ( $\sigma_{100}$ ) i 300% ( $\sigma_{300}$ ), wytrzymałość na zerwanie ( $R_m$ ) i na rozdzieranie ( $R_{rd}$ ), wydłużenie przy zerwaniu ( $\epsilon_r$ ), wydłużenie trwałe przy zerwaniu ( $\epsilon_{rt}$ ) oraz zużycie ścierne ( $\Delta V_s$ ). Względne błędy pomiarów wynosiły:  $\delta(H) = \pm 2\%$ ,  $\delta(\eta) = \pm 3\%$ ,  $\delta(\sigma_{100})$  i  $\delta(\sigma_{300}) = \pm 6\%$ ,  $\delta(R_m) = \pm 10\%$ ,  $\delta(R_{rd}) = \pm 8\%$ ,  $\delta(\epsilon_r)$  i  $\delta(\epsilon_{rt}) = \pm 10\%$ ,  $\delta(\Delta V_s) = \pm 3\%$ .

## WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

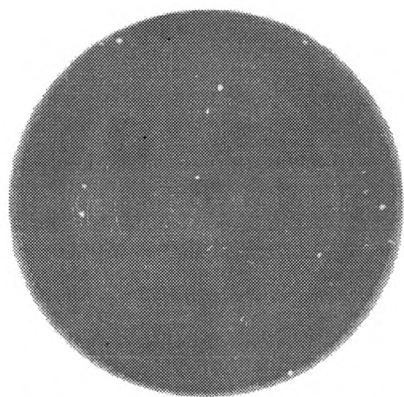
W próbach wstępnych wykonano serię syntez elastomerów PNMUA oznaczonych 4,0/DKA. W mieszaninach substratów zmieniano wartość LK w granicach od 5,8 do 22,2 mg KOH/g za pomocą obliczonych ilości KA. Do badań tych, podobnie jak i do pozostałych, celowo stosowano skrajnie grube ziarna DCDA (nie przechodzące przez sito o oczkach 0,385 mm). Przykładowe wyniki badań wstępnych ilustrują rys. 1–3.



Rys. 1. Widok dolnej powierzchni próbki 4,0/DKA otrzymanej z oligomeru o LK = 5,8 mg KOH/g

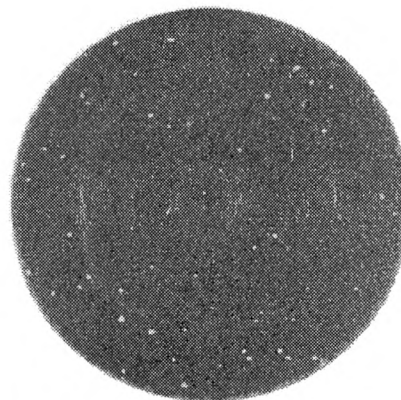
Fig. 1. Bottom surface of the 4,0/DKA elastomer sample from oligomer with acid number LK = 5.8 mg KOH/g

Na rys. 1 są widoczne bardzo liczne białe ziarna źle rozdrobionego, a w konsekwencji nie do końca prze-reagowanego DCDA; ziarna te można wykruszać ostrym narzędziem. Jest to próbka z serii 4,0/DKA otrzymana z oligomeru o LK = 5,8 mg KOH/g. Rys. 2 przedstawia próbkę z tej samej serii wykonaną z oligomeru o LK = 12,0 mg KOH/g. Praktycznie biorąc, cechuje ją jednorodność. Widoczne są najwyżej przypadko-



Rys. 2. Widok dolnej powierzchni próbki 4,0/DKA otrzymanej z oligomeru o LK = 12,0 mg KOH/g

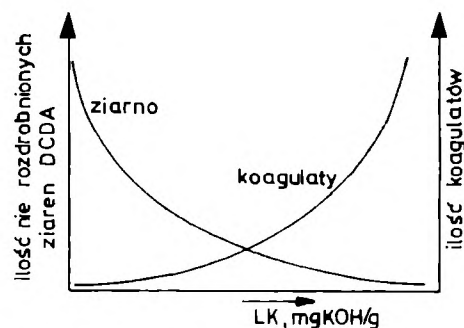
Fig. 2. As in Fig. 1; LK = 12.0 mg KOH/g



Rys. 3. Widok dolnej powierzchni próbki 4,0/DKA otrzymanej z oligomeru o LK = 22,2 mg KOH/g

Fig. 3. As in Fig. 1; LK = 22.2 mg KOH/g

we pojedyncze ślady maleńkich ziarenek DCDA. Rys. 3 dotyczy próbki sporządzonej z oligomeru o LK = 22,2 mg KOH/g. Oprócz pojedynczych drobnych ziarenek DCDA, znaną cechą tej próbki jest wyraźnie widoczna duża liczba stykających się ze sobą bardzo drobnych ziarenek innego rodzaju i innego koloru niż kryształki DCDA. Z obserwacji wynika, że powstawały one podczas reakcji zachodzących po dodaniu MDI. W rzeczywistości ziarenka te — w odróżnieniu od białych i kruchych kryształków DCDA widocznych w próbkach na rys. 1 — mają kolor żółty, nie dają się wykruszyć z masy próbki i są wyraźnie elastyczne, podobnie jak cała próbka. Ziarenka te robią wrażenie koagulatów powstających albo z produktu reakcji DCDA z KA po przekroczeniu stężenia stanowiącego granice jego rozpuszczalności, albo z ulegających segregacji nowych segmentów sztywnych tworzących się w wyniku oddziaływania produktu reakcji DCDA z KA z grupami -NCO. Prawdopodobnie powstanie dużej ilości takich koagulatów powoduje istotny wzrost lepkości mieszaniny reakcyjnej i z tego względu utrudnia dokładne rozdrobienie oraz



Rys. 4. Wpływ LK mieszanin OAE z DCDA i KA na rozdrobienie ziaren DCDA i na tworzenie koagulatów widocznych na dolnej powierzchni próbek

Fig. 4. Effect of the LK value of the OAE and DCDA mixtures on the extent of breaking-up of DCDA crystal grains and on the formation of coagulates visible on the bottom surfaces of the samples

przereagowanie DCDA. Wyniki omawianych badań wstępnych pozwoliły zauważyć, że ilość nie dość dobrze rozdrobionych i nie przereagowanych kryształków DCDA i ilość powstających koagulatów zmienia się w sposób pokazany schematycznie na rys. 4 w funkcji wartości LK oligomerów, zmienianej w wyniku dodawania KA.

Na podstawie wyników omawianych badań wstępnych oceniliśmy, że korzystny zakres wartości LK w odniesieniu do serii 4,0/DKA mieści się w granicach od ok. 9,0 do ok. 13,0 mg KOH/g. To spostrzeżenie stanowiło przesłankę do założenia, że inne serie (o innych stosunkach MDI/OAE, a więc i o innej zawartości DCDA) powinny mieć inne korzystne zakresy LK, powodujące wystarczające rozdrobienie kryształów DCDA, bez tworzenia zbędnej ilości koagulatów. Założyliśmy przy tym, że te inne korzystne zakresy LK, związane liczbowo z innymi zawartościami DCDA, powinny być warunkowane zachowaniem stałego stosunku molowego nowo powstającego w reakcji (2) środka wydłużającego łańcuch do całkowitej liczby moli użytego DCDA. Inaczej mówiąc przyjęliśmy, że w każdej mieszaninie o dowolnej zawartości DCDA istnieje pewien korzystny zakres wartości LK zmienianej dodawanym KA. Taki korzystny zakres wartości LK powinien odpowiadać sytuacji, w której DCDA w postaci grubych ziaren ulega wystarczającemu rozdrobieniu, a koagulatory nie są widoczne. W opisanych badaniach posłużyliśmy się stosunkiem liczby moli grup  $-NH_2$  zawartych w produkcie reakcji (2) do całkowitej liczby moli grup  $-NH_2$  niezbędnej do zachowania stechiometrii grup funkcyjnych mieszanek substratów o zadanym stosunku molowym MDI/OAE. Ten stosunek molowy grup  $-NH_2$  nazwaliśmy współczynnikiem modyfikacji (WM). Tabela 1 przedstawia wartości WM obliczone na podstawie bezpośredniej obserwacji dolnej powierzchni próbek PNMUA serii 4,0/DKA, w której systematycznie zmieniano LK oligomeru dodając różne ilości KA. Współczynniki te posłużyły do obliczenia korzystnego zakresu LK mieszanin o stosunku molowym MDI/OAE = 3,0, tzn. elastomerów serii 3,0/DKA, co również zawiera tabela 1.

Tabela 1. WARTOŚCI WSPÓŁCZYNNIKÓW MODYFIKACJI (WM) ORAZ WARTOŚCI LK OLIGOMERÓW STOSOWANYCH DO OTRZYMYWANIA SERII ELASTOMERÓW 3,0/DKA, OBLICZONE NA PODSTAWIE KORZYSTNYCH WARTOŚCI LK SERII 4,0/DKA WYZNACZONYCH NA PODSTAWIE OBSERWACJI DOLNEJ POWIERZCHNI PRÓBEK ELASTOMERÓW

Korzystne wartości LK oligomerów użytych w serii 4,0/DKA	WM, mol/mol	Korzystne wartości LK oligomerów użytych w serii 3,0/DKA
9,0	0,0687	6,1
10,0	0,0754	6,6
10,5	0,0796	7,0
11,0	0,0840	7,4
12,0	0,0903	7,9
12,5	0,0943	8,3
13,0	0,0983	8,6

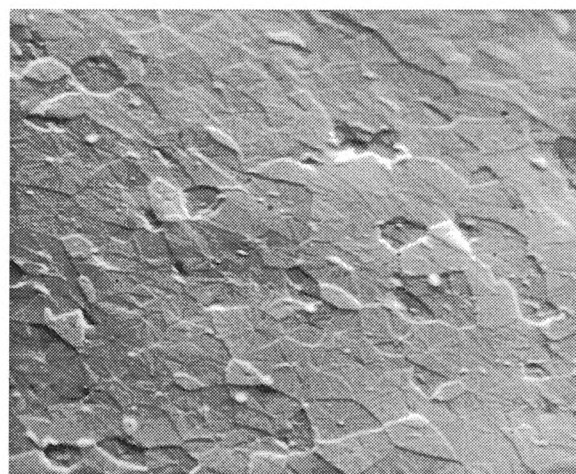
Ponadto w wypadku kilku innych mieszanin o mniejszym stosunku MDI/OAE obliczyliśmy wartości LK w odniesieniu do wartości WM równych 0,090 i 0,080. Wartość WM = 0,090 jest wyraźnie większa od wynikającej z tabeli 1 wartości średniej dla korzystnego zakresu, natomiast WM = 0,080 stanowi właśnie wartość średnią. Wartości tych obliczonych LK zawiera tabela 2.

Tabela 2. WARTOŚCI LK ŚREDNIE I WYRAŹNIE WIĘKSZE OD ŚREDNICH, ALE MIESZCZĄCE SIĘ W ZAKRESIE KORZYSTNYCH WARTOŚCI LK SERII ELASTOMERÓW PNMUA OTRZYMANE Z MIESZANIN O RÓŻNYCH STOSUNKACH MOLOWYCH MDI/OAE

MDI/OAE, mol/mol	4,00	3,00	2,40	1,85	1,75	1,65	1,45	1,30
LK wyraźnie większa od średniej, mg KOH/g	12,0	7,9	5,5	3,3	2,9	2,5	1,6	1,3
LK średnia, mg KOH/g	10,5	7,0	4,9	3,0	2,6	2,2	1,5	1,0

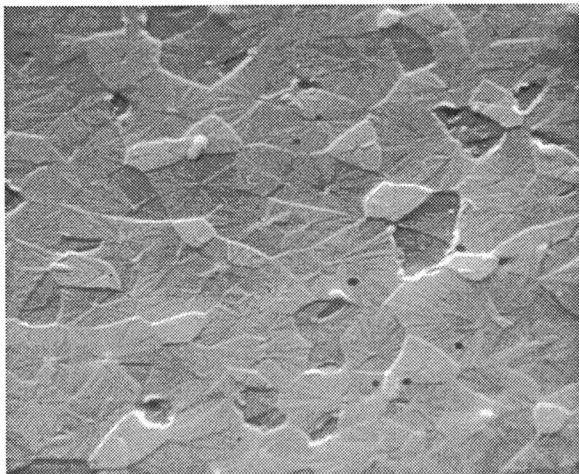
Podane w tabelach 1 i 2 obliczone korzystne wartości LK stanowiły podstawę do przygotowania receptur substratów w syntezach elastomerów, które badano z punktu widzenia wpływu modyfikacji na ich cechy strukturalne i właściwości makroskopowe. W odniesieniu do próbek serii 3,0/DKA wykorzystaliśmy wartości LK w pełnym korzystnym zakresie wg tabeli 1. Natomiast w wypadku pozostałych serii zastosowaliśmy wartości LK wyraźnie większe od wartości średniej po to, aby zorientować się, jak nadmiar KA, a więc i nadmiar produktu reakcji (2) KA z DCDA, wpływa na strukturę i właściwości powstających PNMUA.

Badania wpływu LK na cechy strukturalne PNMUA z serii 3,0/DKA ilustrują rys. 5—9, a na ich wybrane właściwości mechaniczne — rys. 10 i 11.

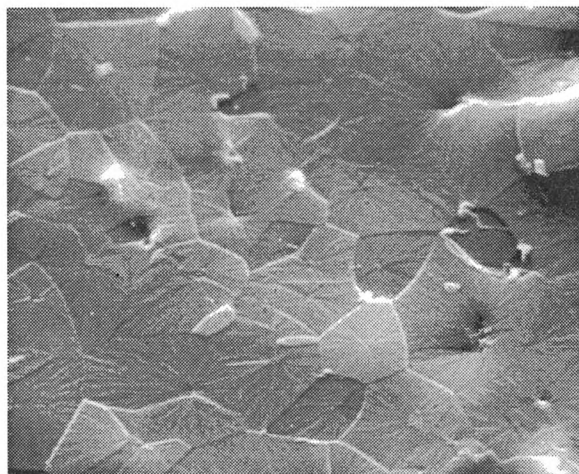


Rys. 5. Sferolitopodobne płaskie ziarna w kruchych przelomach elastomeru 3,0/DKA otrzymanego z oligomeru o LK = 6,0 mg KOH/g; powiększenie 3000x

Fig. 5. Spherulite-like flat grains in brittle fractures of the 3.0/DKA elastomer prepared from oligomer with LK = 6.0 mg KOH/g; enlargement 3000x



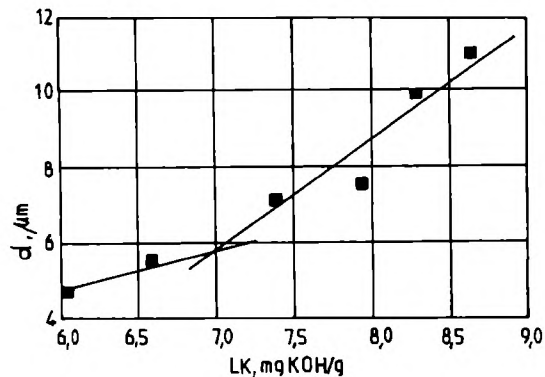
Rys. 6. Sferolitopodobne płaskie ziarna w kruchych przełamach elastomeru 3,0/DKA otrzymanego z oligomeru o LK = 7,9 mg KOH/g; powiększenie 3000×  
Fig. 6. As in Fig. 5; LK = 7.9 mg KOH/g



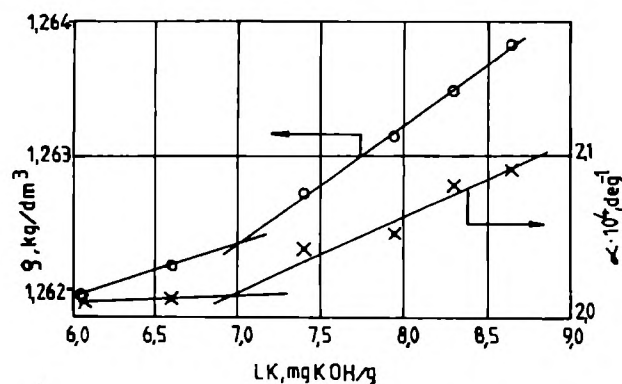
Rys. 7. Sferolitopodobne płaskie ziarna w kruchych przełamach elastomeru 3,0/DKA otrzymanego z oligomeru o LK = 8,6 mg KOH/g; powiększenie 3000×  
Fig. 7. As in Fig. 5; LK = 8.6 mg KOH/g

Na rys. 5—7 są widoczne pseudosferolityczne płaskie struktury ziarniste PNMUA, analogiczne do typowych struktur kruchych przełamów Epunitów [4, 5]; ich średnice rosną wraz ze wzrostem LK wyjściowego oligomeru, co ilościowo ilustruje rys. 8. W obszarze LK ok. 7 mg KOH/g następuje zmiana wartości współczynnika kierunkowego odcinków prostych opisujących tę zależność. Podobnie, zmiana współczynników kierunkowych w zakresie LK ok. 7 mg KOH/g jest charakterystyczna w wypadku krzywych opisujących zależność  $\rho$  i  $\alpha$  od LK (rys. 9).

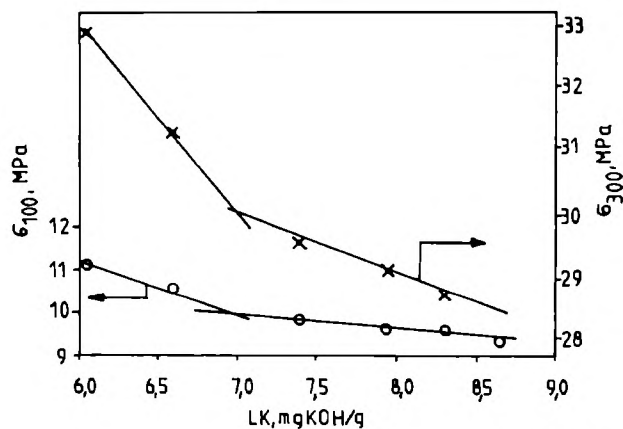
Spośród zbadanych przez nas właściwości mechanicznych PNMUA wrażliwymi na zmiany budowy wynikające ze zmiany LK okazały się  $\sigma_{100}$  i  $\sigma_{300}$  (rys. 10) oraz  $\Delta V_s$  i  $\epsilon_{rt}$  (rys. 11). Odcinki prostych opisujących zależności tych właściwości od LK również przecinają



Rys. 8. Zależność średnicy ( $d$ ), sferolitopodobnych ziaren w kruchych przełamach elastomeru od wartości LK oligomerów użytych do otrzymywania elastomerów serii 3,0/DKA  
Fig. 8. The diameter  $d$  of spherulite-like flat grains in the fractures of 3.0/DKA elastomer samples vs. the LK value of the oligomers used for the preparation of these elastomers

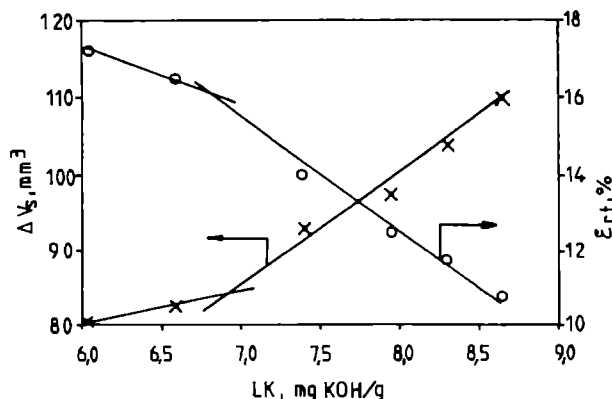


Rys. 9. Zależność gęstości ( $\rho$ ) i współczynnika rozszerzalności cieplnej ( $\alpha$ ) od wartości LK oligomerów użytych do otrzymywania elastomerów serii 3,0/DKA  
Fig. 9. The density  $\rho$  and thermal expansion coefficient  $\alpha$  of the 3.0/DKA elastomer vs. the LK value of the oligomers used



Rys. 10. Zależność naprężenia przy wydłużeniu 100% ( $\sigma_{100}$ ) i 300% ( $\sigma_{300}$ ) od wartości LK oligomerów użytych do otrzymywania elastomerów serii 3,0/DKA  
Fig. 10. The stress at 100% elongation  $\sigma_{100}$  and at 300% elongation  $\sigma_{300}$  of the 3.0/DKA elastomer vs. the LK value of the oligomers used

się w pobliżu  $LK = 7 \text{ mg KOH/g}$ . Natomiast całkowicie niewrażliwe na opisywane zmiany budowy są twardość ( $H$ ) i elastyczność ( $\eta$ ). W zbadanym przez nas zakresie  $LK$  ich zmiany mieszczą się w granicach błędów metod badań. Wartości wytrzymałości na zerwanie ( $R_m$ ), wy-



Rys. 11. Zależność zużycia ściernego ( $\Delta V_s$ ) i wydłużenia trwałego przy zerwaniu ( $\epsilon_{rt}$ ) próbek od wartości  $LK$  oligomerów użytych do otrzymywania elastomerów serii 3,0/DKA  
Fig. 11. The abrasive wear  $\Delta V_s$  and permanent elongation at break  $\epsilon_{rt}$  of the 3.0/DKA elastomer vs. the  $LK$  value of the oligomers used

trzymałość na rozdzieranie ( $R_{rd}$ ) i wydłużenia przy zerwaniu ( $\epsilon_r$ ) w istotny wprawdzie sposób maleją wraz ze wzrostem  $LK$ , jednakże rozrzuty wyników badań tych właściwości nie pozwoliły na jednoznaczne ustalenie analogii między odpowiednimi zależnościami i zależnościami z rys. 10 i 11, choć charakter zmian wydaje się mieć podobną tendencję.

Przytoczone wyniki badań serii 3,0/DKA pozwalają zauważyć, że wartość  $LK$  wynosząca ok.  $7 \text{ mg KOH/g}$  jest wartością charakterystyczną dla tej serii próbek. W obszarze  $<7 \text{ mg KOH/g}$  nowy środek wydłużający łańcuch [produkt reakcji (2)] w minimalnym tylko stopniu (w granicach błędu doświadczalnego) wpływa na wzrost  $\rho$  i  $\alpha$  oraz  $d$  ziaren pseudosferolitów. Po przekroczeniu  $LK$  ok.  $7 \text{ mg KOH/g}$  wartości  $\rho$ ,  $\alpha$  oraz  $d$  wyraźnie zwiększają się. Podobnie różnią się tempem zmian w obszarach  $LK < 7 \text{ mg KOH/g}$  i  $LK > 7 \text{ mg KOH/g}$  takie makroskopowe właściwości mechaniczne, jak  $\Delta V_s$ ,  $\epsilon_{rt}$ ,  $\sigma_{100}$  i  $\sigma_{300}$ . Można przypuszczać, że w omawianej serii próbek zwiększenie  $LK$  do ok.  $7,0 \text{ mg KOH/g}$  sprzyja korzystnemu chemicznemu wspomaganii rozdrobnienia DCDA i dzięki temu przyczynia się do całkowitego przereagowania grup  $-NCO$  z grupami  $-NH_2$  zawartymi w środku wydłużającym łańcuch. W obszarze wartości  $LK \leq 7 \text{ mg KOH/g}$  powstający nowy środek wydłużający — w ilości wynikającej z danej wartości  $LK$  — sprzyja zachowaniu (w granicach błędu doświadczalnego) wartości  $\rho$ ,  $\alpha$  oraz  $d$  pseudosferolitów (rys. 8 i 9) oraz właściwości mechanicznych, ilustrowanych przykładowo na rys. 10 i 11, na poziomie charakterystycznym dla Epunitów. Po przekroczeniu przez

$LK$  wartości  $7,0 \text{ mg KOH/g}$  w serii elastomerów 3,0/DKA prawdopodobnie zwiększa się zawartość nowego rodzaju segmentów sztywnych różnicujących budowę chemiczną makrocząsteczek PNMUA i PNMU, a w konsekwencji — ich budowę fizyczną i właściwości. Występują też skutki wzrostu wymiarów i zawartości „koagulatów”. W sposób mierzalny przejawia się wyraźna tendencja do wzrostu  $\rho$ ,  $\alpha$  oraz  $d$  pseudosferolitów. Takie zmiany cech strukturalnych pociągają za sobą wyraźny wzrost  $\Delta V_s$  i spadek  $\epsilon_{rt}$ ,  $\sigma_{100}$ ,  $\sigma_{300}$  oraz  $\epsilon_r$ ,  $R_m$  i  $R_{rd}$ . Dane te stanowią przesłankę do przypuszczeń, że zmniejszeniu  $\sigma_{100}$ ,  $\sigma_{300}$  oraz  $R_m$  i  $R_{rd}$  powinna sprzyjać rosnąca poza pewne optimum zawartość nowych merów sztywnych, dłuższych oraz znacznie bardziej giętkich i mniej polarnych w porównaniu z merami sztywnymi powstających z samego DCDA. Natomiast zwiększanie się  $\Delta V_s$  i zmniejszanie  $\epsilon_r$  oraz  $\epsilon_{rt}$  pozwala sądzić, że tworzące się prawdopodobnie z nowych merów sztywnych koagulatory, wraz ze wzrostem ich wartości, powodują odwrotny kierunek zmian  $\Delta V_s$ ,  $\epsilon_r$  i  $\epsilon_{rt}$  niż można by oczekiwać w związku ze wzrostem udziału bardziej giętkich nowych merów sztywnych.

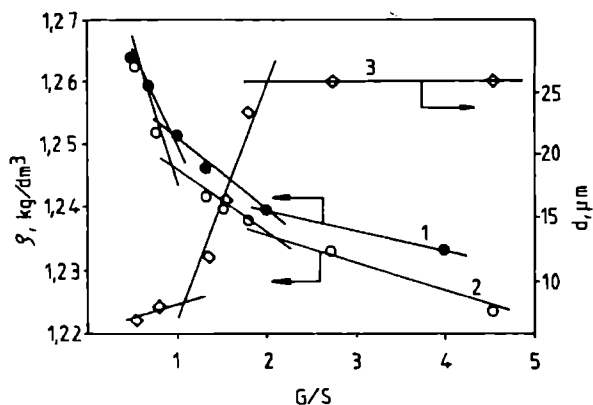
Wyniki badań serii 3,0/DKA prowadzą do wniosku, że dobierana wartość  $WM$  nie powinna przekraczać  $0,080$ . Jest to wartość średnia, wynikająca z korzystnego zakresu  $LK$  dotyczącego bardzo dużych, specjalnie odsianych kryształów DCDA, które stosowaliśmy w naszych badaniach.

W celu potwierdzenia powyższych wniosków porównaliśmy cechy strukturalne i właściwości użytkowe klasycznych Epunitów oraz kilku serii elastomerów PNMUA otrzymanych z mieszanin o stosunku MDI/OAE od 1,3 do 3,0. Zważywszy, że serie te wykonano z DCDA o wybranych bardzo dużych kryształach, przyjęliśmy  $LK$  odpowiadające wartości  $WN$  ok.  $0,090$ , a więc wyraźnie większej od wartości średniej. Dlatego wartości  $LK$  zastosowanych mieszanin były również wyraźnie większe od wartości średnich. Wartości te są podane w tabeli 2 wraz z przytoczonymi dla porównania wartościami średnimi. Wyniki badań cech strukturalnych i właściwości mechanicznych przedstawiają przykładowo rys. 12, 13 i 14, porównawczo w odniesieniu do PNMU (Epunitów) i PNMUA w funkcji stosunku molowego wszystkich segmentów giętkich do wszystkich segmentów sztywnych ( $G/S$ ) w tych elastomerach.

Wszystkie próbki na dobę przed badaniem poddano amorfizacji. Jest to ważne zwłaszcza w odniesieniu do tych próbek, które zawierają dużo merów giętkich. Segmenty giętkie łatwo krystalizują, co oczywiście nakładałoby się jako czynnik niekontrolowany na wyniki badań. Amorfizację prowadzono w temp.  $50^\circ\text{C}$  w ciągu co najmniej 2 h.

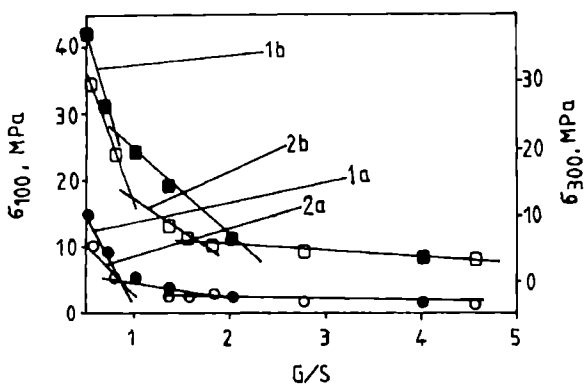
Jak widać na rys. 12, cechy strukturalne ( $\rho$  i  $d$ ) PNMU i PNMUA w funkcji stosunku molowego  $G/S$  zmieniają się podobnie. Opisujące te funkcje prostoliniowe odcinki przecinają się przy charakterystycznych progowych wartościach  $G/S$  wynoszących ok. 2 i ok. 1. Jak wiado-

mo z naszych wcześniejszych badań [4, 5], wobec tych właśnie stosunków G/S następuje wyraźna zmiana sekwencji merów giętkkich i sztywnych, co wywołuje zmiany struktury elastomerów segmentowych niezależnie od budowy chemicznej substratów i związanych z tym różnic w budowie chemicznej merów giętkkich i sztywnych. Jedyne różnice między PNMU i PNMUA widoczne na rys. 12 sprowadzają się do nieco mniejszych wartości bezwzględnych  $\rho$  elastomerów PNMUA. Średnice sferolitypodobnych płaskich, charakterystycznych ziaren kruchych przełomów (krzywa 3) wyraźnie rosną wraz ze zwiększaniem zawartości merów giętkkich PNMUA (tj. ze wzrostem stosunku G/S), tak jak to miało miejsce w wypadku PNMU [4, 5].



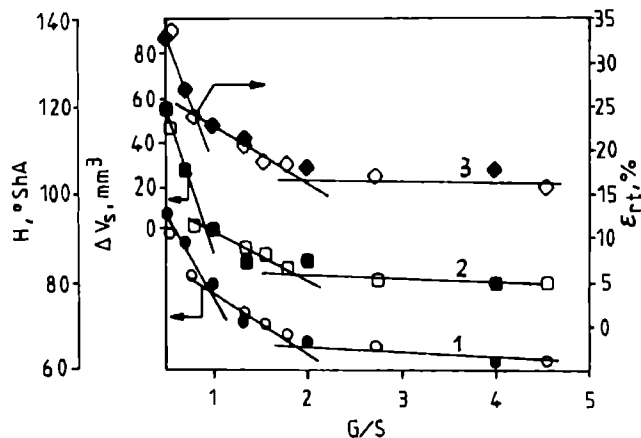
Rys. 12. Wpływ stosunku molowego segmentów giętkkich do segmentów sztywnych (G/S) na wartości  $\rho$  PNMU i PNMUA oraz  $d$  sferolitypodobnych ziaren PNMUA: 1 —  $\rho$  PNMU; 2 —  $\rho$  PNMUA; 3 —  $d$  ziaren PNMUA

Fig. 12. The molar ratio of soft to rigid segments (G/S) vs. the  $\rho$ -values of PNMU and PNMUA and on the  $d$ -values of PNMUA spherulite-like grains: 1 —  $\rho$  of PNMU; 2 —  $\rho$  of PNMUA; 3 —  $d$  of PNMUA grains



Rys. 13. Wpływ G/S na wartości  $\sigma_{100}$  oraz  $\sigma_{300}$  PNMU i PNMUA: 1a —  $\sigma_{100}$  i 1b —  $\sigma_{300}$  PNMU; 2a —  $\sigma_{100}$  i 2b —  $\sigma_{300}$  PNMUA; punkty zaczerpnięte — PNMU, punkty nie zaczerpnięte — PNMUA

Fig. 13. The effect of the G/S value on the  $\sigma_{100}$  and  $\sigma_{300}$  values of PNMU and PNMUA: 1a —  $\sigma_{100}$  and 1b —  $\sigma_{300}$  values of PNMU; 2a —  $\sigma_{100}$  and 2b —  $\sigma_{300}$  values of PNMUA; solid circles for PNMU and void circles for PNMUA



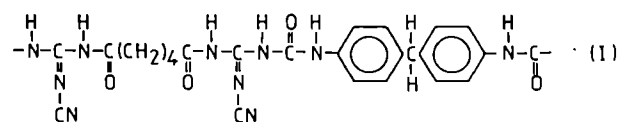
Rys. 14. Wpływ G/S na wartości  $H$ ,  $\Delta V_s$  oraz  $\epsilon_{rt}$  PNMU i PNMUA: 1 —  $H$  PNMU i PNMUA; 2 —  $\Delta V_s$  PNMU i PNMUA; 3 —  $\epsilon_{rt}$  PNMU i PNMUA; punkty zaczerpnięte — PNMU, punkty nie zaczerpnięte — PNMUA

Fig. 14. The effect of the G/S value on the  $H$ ,  $\Delta V_s$  and  $\epsilon_{rt}$  values of PNMU and PNMUA: 1 —  $H$  of PNMU and PNMUA; 2 —  $\Delta V_s$  of PNMU and PNMUA; 3 —  $\epsilon_{rt}$  of PNMU and PNMUA; solid circles for PNMU and void circles for PNMUA

Podobnie jak krzywe 1 i 2 na rys. 12, przebiegają zależności na rys. 13 i 14. Omawiana modyfikacja PNMU nie narusza występowania progowych wartości stosunku molowego G/S, lecz powoduje jedynie nieznaczne zmiany wartości bezwzględnych niektórych badanych właściwości. W wypadku elastomerów o zmodyfikowanej budowie (PNMUA) wyraźne różnice wartości  $\sigma_{300}$  są widoczne tylko w zakresie G/S od 2 do 1. Natomiast brak jest istotnego wpływu omawianej modyfikacji na wartości  $H$ ,  $\epsilon_{rt}$  i  $\Delta V_s$  elastomerów w całym badanym zakresie G/S (rys. 14). Nieco mniejsze okazały się wartości wytrzymałości na rozciąganie ( $R_e$ ) i na rozdieranie ( $R_{rd}$ ) PNMUA. Wartości tych nie przytaczamy ze względu na znaczne rozrzuty otrzymanych wyników, niekiedy nawet przekraczające wartości błędów doświadczalnych.

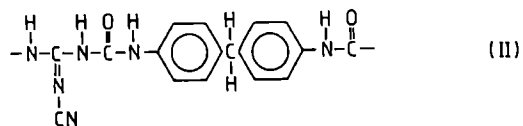
## PODSUMOWANIE

Reasumując wyniki przedstawionych badań można stwierdzić, że struktura i właściwości makroskopowe elastomerów PNMUA otrzymanych z układów o wartościach LK zawartych w zakresie korzystnym w stosunku do wymiarów stosowanych kryształów DCDA są zbliżone do tych, które dotyczą PNMU. Stwierdzone nieznaczne różnice są prawdopodobnie skutkiem obecności w PNMUA nowego rodzaju dłuższego i bardziej giętkiego meru sztywnego:





niż podstawowy mer sztywny z DCDA:



Opracowano praktyczny sposób wykorzystania reakcji chemicznej do zwiększającego reaktywność DCDA rozdrabniania jego kryształów w procesie otrzymywania polinitrylomocznikouretanów, powodując w ten sposób częściową modyfikację ich budowy chemicznej i fizycznej, bez istotnych zmian ich użytkowych właściwości makroskopowych.

Jak wynika z określonych doświadczalnie korzystnych wartości WM, zawartość nowego rodzaju merów sztywnych w badanych elastomerach powinna wynosić 8–9 na 100 merów sztywnych nowych i pierwotnych łącznie. Jednakże należy wziąć pod uwagę, że w badaniach zastosowano celowo bardzo grube kryształy DCDA, o wymiarach nie stosowanych w praktyce. Dlatego w warunkach produkcji Epunitów wartość WM powinna być zdecydowanie mniejsza niż 0,080 i należy ją dobrać doświadczalnie, metodą próbnych syntez i wizualnej oceny ilości pozostających kryształów DCDA oraz tworzących się koagulatów, stosownie do średnich wymiarów użytych kryształów DCDA.

Przedstawione wyniki badań stanowią przykład możliwości stosowania reakcji chemicznych do wspomaganiania procesów rozdrabniania kryształów substratów stałych. Wspomaganie rozdrabniania polega na tym, że z niewielkiej ilości rozdrabnianych kryształów tworzy się produkt reakcji, co sprzyja dalszemu rozpadowi kryształów i powoduje zwiększenie reaktywności stałego substratu.

## LITERATURA

1. Pat. PRL 148 671 (1986).
2. Pat. PRL 150 154 (1986).
3. Gruin I.: *Polimery* 1987, **32**, 451.
4. Gruin I.: *Advances in Urethane Science and Technology*, 1992, **11**, 217, Technomic Publ. Co. Inc., Lancaster, Bazylea.
5. Gruin I., Ryszkowska J., Boczkowska A., Markiewicz B.: *Polimery* 1994, **39**, 226.
6. *Świadectwo ochronne* 63 316 (1987).
7. *Wzór użytkowy* PL 52 410 (1991).
8. BN-79/6335-02.
9. ZN-85/MPChIL/Ch.P-2130.
10. Gruin I. i in.: Opracowanie typu „*Know-how*” pt. „Sposób wytwarzania Epunitów DKA”, zarejestrowane w Politechnice Warszawskiej, Nr WP/77/92 z dn. 31.07.1992 r.
11. Ryszkowska J., Gruin I.: *Polimery* 1987, **32**, 467.
12. BN-72/6026-22.
13. Jaroszyńska D., Gaczyński R., Felczak B.: „Metody badań własności fizycznych gumy”, WNT, Warszawa 1978, str. 68, 114, 125, 134 i 147.
14. Instrukcja obsługi derywatografu Q-1000, firmy „MoM — Budapeszt”.
15. Praca zbiorowa (red. Jaźwiński S.): „Instrumentalne metody badań materiałów”, WPW, Warszawa 1983, str. 43.
16. Kurzydłowski K. J. i in.: *Archiwum Nauki o Materiałach* 1991, **12**, nr 1, 9.

Otrzymano 8 IX 1995 r.

## Od Redakcji

W artykule H. Szalińskiej i A. Miszczyka pt. „Próba oceny wpływu promotora adhezji na właściwości barierowe powłoki epoksydowej z płatkami szklanymi” (*Polimery* 1996, **41**, 232), na skutek nieuwagi Redakcji podano tylko aktualne miejsce pracy P. H. Szalińskiej, pomijając adres Instytutu Przemysłu Tworzyw i Farb (Oddział w Gdańsku), w którym autorka wykonała pracę będącą przedmiotem ww. artykułu.

Za powyższe przeoczenie Redakcja serdecznie przeprasza autorkę i Dyрекcję Instytutu Tworzyw i Farb.