

JOANNA RYSZKOWSKA, KAMIŁA PIETRZAK*

WŁAŚCIWOŚCI POLIURETANOMOCZNIKÓW WYTWARZANYCH METODĄ PREPOLIMEROWĄ

PROPERTIES OF POLYURETHANE CARBAMIDE MADE BY PREPOLYMER METHOD

Streszczenie

Przedmiotem badań zawartych w artykule były poliuretany przeznaczone do zastosowań w górnictwie wytwarzane metoda dwuetapową z zastosowaniem dicyjanodiamidu jako środka wydłużającego. Wykonano poliuretany metodą jedno i dwuetapową, materiały te scharakteryzowano. W wyniku badań stwierdzono, że zmiana warunków wytwarzania w sposób znaczący wpływa na zmianę ich struktury i właściwości.

Słowa kluczowe: poliuretan, dicyjandiamid, transport w kopalniach.

Abstract

The objective of this work were polyurethanes made of dicyjandiamide applicable for transport purposes in mining. Polyurethanes were produced in one- and two- step method. Structure and properties of the obtained PUR were examined. The results of the study indicated that changes in polymerization process influence the structure and properties of the polyurethane.

Keywords: polyurethane, dicyjandiamide, transport in mine

* Dr inż. Joanna Ryszkowska, Kamila Pietrzak, Zakład Materiałów Ceramicznych i Polimerowych, Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska.

1. Wprowadzenie

Środki transportu górniczego w tym transportu podwieszanego eksploatowane są w warunkach wysokich obciążeń, znacznego zapylenia i zmiennej temperatury w zakresie od -40°C do $+50^{\circ}\text{C}$. Ponadto ich zespoły jezdne podlegają oddziaływaniu złożonych pól naprężeń. Czynniki te powodują zagrożenie bezpieczeństwa technicznego w trakcie eksploatacji w następstwie szybkiego zużywania się podstawowych elementów konstrukcyjnych, którymi są koła jezdne. Dla zachowania wymaganego bezpieczeństwa technicznego i niedopuszczenia do zagrożenia bezpieczeństwa pracy załóg górniczych, niezbędnym staje się opracowanie i wdrożenie ekonomicznie efektywnego rozwiązania technologicznego gwarantującego produkowanie kół jezdnych o podwyższonych parametrach eksploatacyjnych. Elementem tych kół są opony. Obecnie produkowane koła poliuretanowe (PUR), pracują za krótko co utrudnia pracę w kopalniach. W trakcie wcześniejszej współpracy z producentami kół opracowano i zweryfikowano w eksploatacji materiały, z których wytworzono koła o wysokiej wytrzymałości i podwyższonej odporności na zużycie. Jednakże były to poliuretany wytwarzane jednoetapową metodą periodyczną. Zakłady produkujące poliuretanowe koła oczekują opracowania technologii wytwarzania poliuretanów metodą ciągłą, co wymaga opracowania składu kompozycji i parametrów procesu.

Do wytwarzania kół zaproponowano poliuretanomoczniki wytwarzane z zastosowaniem dicyjanodiamidu (DCDA) [1,2]. Dzięki zastosowaniu DCDA jako środka wydłużającego w każdym merze segmentów sztywnych makrocząsteczek tych polimerów znajduje się podstawnik w postaci silnie polarnej grupy imidonitrylowej. Dzięki wprowadzeniu tego elementu budowy PUR mają wiele korzystnych cech użytkowych m.in. małą chłonność wody, dużą odporność hydrolityczną, a ich indeks tlenowy może sięgać 36% bez stosowania antypirenow.

Wytwarzanie poliuretanów metodą ciągłą wymaga opracowania składu komponentów, które dozowane do głowicy mieszającej po procesie polimeryzacji pozwolą uzyskać materiały o powtarzalnych właściwościach. Składnikami do wytwarzania poliuretanów będących przedmiotem pracy są: izocyjanian, oligodiol i dicyjandimid. Dozowanie proszku oraz izocyjanianu jest trudne i niesie wiele ograniczeń, dlatego też należy opracować skład mieszanin i/lub prepolimerów do wytwarzania PUR metodą ciągłą.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały i sposób wykonania próbek

Do syntezy poliuretanów użyto: poli(adypinian etylenu) (PAE) o średnim ciężarze cząsteczkowym ok. 1950 Alfaster T620 (Alfa Systems), 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI) Aldrich, jako przedłużacza łańcucha użyto dicyjandiamidu (DCDA) Aldrich. Opracowywano proces wytwarzania poliuretanu o składzie molowym: 2 mole PAE, 5 moli MDI i 3 mole DCDA. Do wytwarzania PUR metodą ciągłą wykonano mieszanekę zawierającą 1 mol PAE i 1,5 mola DCDA oraz prepolimer zawierający 1 mol PAE, 1,5 mola DCDA i 5 moli MDI. Oligodiol i DCDA poddawano odgazowaniu i odwadnianiu przez 1,5h w temp. 150°C i następnie 0,5h w temperaturze 170°C pod ciśnieniem 2-6 hPa, intensywnie mieszając. Połowę tej mieszanki przelano do szczelnego naczynia, w którym była przecho-

wywana. Do drugiej części mieszanki schłodzonej do 60°C dodano MDI i następnie intensywnie mieszano przez 10 min. Tak przygotowaną mieszankę przelano do szczelnego naczynia, które przechowywano w temperaturze -5°C. Przed procesem syntezy odważono ilości mieszanki i prepolimeru topiono, po stopieniu wygrzewano przez 10 min w temperaturze 110°C pod ciśnieniem 2-6 hPa i następnie mieszano przez 10 min w temperaturze odpowiednio: 70°C - próbka A1, 80°C - próbka A2 i 90°C - próbka A3. Tak przygotowane materiały wlewano swobodnie do gorących foremników i wygrzewano w temperaturze 110°C przez 16h.. Właściwości opracowywanych PUR porównano do materiału wykonanego metodą jednoetapową – próbka A. Ten PUR wykonano z odwodnionych substratów PAE i DCDA do których, dodano MDI wymieszano i przelano do foremników. Pozostałe parametry wytwarzania próbki A są takie jak w przypadku opisanych wyżej materiałów.

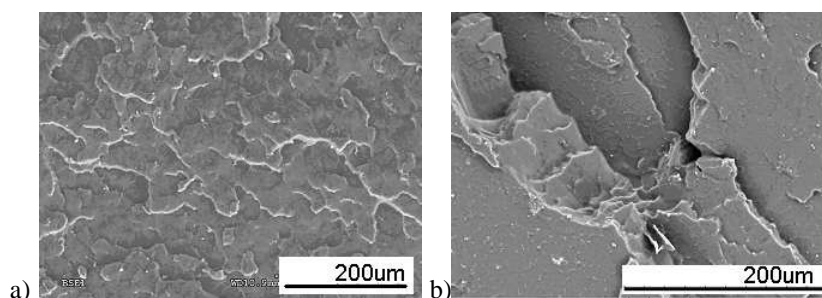
2.2. Metodyka badań

Analizę struktury prowadzono obserwując przełomy otrzymanych materiałów za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Pośredni opis struktury PUR przeprowadzono z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) i termogravimetrii (TGA) oraz gęstości (ρ) wyznaczonej metodą hydrostatycznego ważenia zgodnie z normą ISO 2781. Twardość (H) oznaczano z zastosowaniem twardościomierza Shore'a A zgodnie z normą ASTM D2240-75. Badanie odbojności (η) przeprowadzono metodą Schobe'a zgodnie z PN-71/C-04255. Badania w statycznej próbie rozciągania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej zgodnie z normą ISO 527 przy prędkości rozciągania 500mm/min, oznaczono naprężenie przy wydłużeniu 100% (σ_{100}), wytrzymałość na rozciąganie (Rm), wydłużenia do zerwania (ϵ). Pomiar zużycia ściernego (ΔV) wykonano wg. normy ISO 4649.

3. Wyniki badań

W wyniku syntez wykonanych różnymi metodami (próbki A i A1) i przy zastosowaniu zmiennej temperatury mieszania substratów przy wytwarzania PUR metodą dwuetapową (próbki A1, A2, A3) uzyskano materiały o zróżnicowanej strukturze co potwierdzają obserwacje kruchych przełomów PUR, których przykładowe obrazy przedstawiono na rysunku 1. Różnice w strukturze badanych materiałów potwierdzono wykonując oznaczenia gęstości i analizę termiczną, których wyniki zestawiono w tabeli 1. Konsekwencją różnic w strukturze badanych poliuretanów są różnice w ich właściwościach zestawione w tabeli 2. Zmiany w temperaturze zeszklenia segmentów giętkich ($T_{g_{sg}}$) wskazują, że wraz ze zmianą sposobu i warunków prowadzenia procesu syntezy zmienia się przebieg procesu separacji fazowej w badanych PUR, co potwierdzają także wyniki analizy temperatury maksymalnej szybkości degradacji domen miękkich (T_2). Najmniej rozproszonych segmentów sztywnych ograniczających ruch segmentów giętkich obserwowano w PUR próbka A. Charakterystyka domen twardych: temperatury zeszklenia ($T_{g_{ss}}$) i temperatury maksymalnej szybkości degradacji (T_1) potwierdza te spostrzeżenia. Potwierdzają także różnice ich gęstości. Właściwości PUR zmieniają się w sposób zależny od zmian struktury. Twardość, odbojność, naprężenia przy wydłużeniu 100% i zużycie ściernie zmieniają się podobnie do

zmian charakterystyki domen twardych, natomiast wytrzymałość na rozciąganie tak jak cechy domen miękkich.



Rys. 1. Obrazy SEM powierzchni kruchych przełomów poliuretanów: wytworzonych jednoetapowo próbka - A i dwuetapowo – A1. Komponenty obu próbek mieszano w temperaturze. 70°C

Fig. 1. SEM image of surface the brittle fracture of polyurethane produced in one stage process – A and in two stage process A1. Substrates were mixed in temperature 70°C

Tabela 1

Wyniki oznaczeń gęstości i analizy termicznej badanych PUR

Próbka	ρ [g/cm ³]	T _{gsg} [°C]	T _{gss} [°C]	T ₁ [°C]	T ₂ [°C]
A	1,261	-31,5	227,6	305,6	396,4
A1	1,260	-32,4	226,9	304,9	380,4
A2	1,245	-32,2	226,3	304,8	386,0
A3	1,237	-31,3	222,5	300,3	393,5

Tabela 2

Właściwości wytrzymałościowe wytworzonych materiałów

Próbka	σ_{100} [MPa]	R _m [MPa]	ϵ [%]	H [°ShA]	η [%]	ΔV [mm ³]
A	11,2	35	350	90	34,5	61
A1	11,0	27	240	89	32,7	54
A2	10,0	34	330	84	32,5	53
A3	9,0	38	260	84	32,3	47

4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że sposób wytwarzania (próbki A i A1) jak i temperatura mieszania (próbki A1, A2, A3) wpływają na zmianę struktury i właściwości PUR. Zmiany te są wynikiem różnic w przebiegu procesu separacji fazowej w tych materiałach. Najkorzystniejsze cechy użytkowe otrzymano dla próbki PUR, której komponenty mieszano w temperaturze 90°C.

*Niniejsza praca była finansowana w ramach projektu Inicjatywa Technologiczna Nr
KB/71/13062/IT1-B/U/08*

Literatura

- [1] Gruin I., Ryszkowska J., Boczkowska A., Markiewicz B., Polimery, 1994, 39, 226-238.
- [2] Gruin I., Boczkowska A., Ryszkowska J., Polimery, 1996, 41, 350-358.