

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

POLYURETHANOVÉ ELASTOMERY NA BÁZI KAPALNÝCH POLYBUTADIENŮ KRASOL

JINDŘICH PYTELA

Výzkumný ústav syntetického kaučuku, Kaučuk a.s., O. Wichterleho 810, 278 52 Kralupy nad Vltavou
e-mail: pytelaj@kaučuk.cz

Došlo dne 14.IV.1999

Klíčová slova: polyurethanové elastomery, mechanické vlastnosti, kapalné polybutadieny

Úvod

Polyurethanová chemie patří k dynamicky se rozvíjejícím odvětvím výroby polymerů. V roce 1990, kdy světový objem produkce syntetických polymerů poprvé převýšil 100 mil. tun, připadalo asi 5 mil. tun na polyurethany¹ (PUR). V roce 1997 dosáhla produkce PUR celkem 7,4 mil. tun, z toho 29 % připadalo na západní a necelá 3 % na východní Evropu². V příštích pěti letech činí předpokládaný růst produkce PUR 3-5 % pro Evropu a Severní a Jižní Ameriku, zatímco pro oblast Asie a Pacifiku se očekává růst vyšší než 6 %

Polyurethany mají neobyčejně širokou oblast použití. Měkké pěny se uplatňují zejména v nábytkářském průmyslu, tvrdé pěny vykazují vynikající tepelně izolační vlastnosti, rychle se rozvíjející oblasti jsou polyurethanové elastomery, pojiva, adheziva, nátěrové a zalévací hmoty a tmely.

Údaje o výrobě PUR v České republice nejsou v literatuře dostupné. V minulých letech lze zaznamenat snahy světových výrobců PUR komponent (Bayer, Dow, ICI, BASF aj.) proniknout výrazněji na český trh. K jejich nejvýznamnějším odběratelům patří Gumotex Břeclav, který vyrábí měkké PUR pěny. Rozmanité polyurethanové materiály produkuje a využívá také obuvnický průmysl a řada menších firem. K výrobcům PUR komponent se v roce 1997 zařadil také Kaučuk a.s., který uvedl na trh novou výrobovou řadu kapalných polybutadienů pod obchodním názvem Krasol. Pro použití ve speciálních PUR systémech jsou určeny hydroxylenem končené typy Krasol LBH s různou molární hmotností a některé od nich odvozené produkty. Předpokládanými aplikacemi jsou např. PUR elastomery, pojiva, nátěrové hmoty aj. Vývoj různých polybutadien-polyurethanových systémů na bázi Krasolů byl předmětem několika prací publikovaných na vědeckých konferencích^{3,4}.

Polyurethanové elastomery, v porovnání s běžnými materiály používanými v gumárenství, vynikají svou mnohostranností. Tyto elastomery lze připravit v široké škále vlastností, často výjimečných, a s použitím nejrůznějších zpracovatel-

ských postupů - od lisování, vytlačování, přes odlévání až po rozprašování⁵.

Většina komerčních PUR elastomerů je založena na polyurethanových či polyetherových polyolech, tj. polymerech o relativní molekulové hmotnosti v rozsahu obvykle 500-3000, končených hydroxy skupinami. Nezbytnou složkou PUR systémů jsou dvojfunkční nebo vícefunkční isokyanáty. Nízkomolekulární dvojfunkční alkoholy nebo aminy slouží jako prodlužovače (extendry) polyurethanových řetězců, vícefunkční alkoholy či aminy plní funkci síťovadel. K těmto základním komponentám pak v recepturách přistupují katalyzátory, plniva, barviva, povrchově aktivní látky aj.^{6,7}

Kapalné polybutadieny s terminálními OH-skupinami představují alternativní volbu polyolu pro PUR kompozice. Unikátní struktura z nich odvozených PUR systémů vede k vlastnostem, které doplňují jak běžné polyetherové či polyesterové PUR, tak všeobecně používané pryže. Polybutadienové PUR elastomery nemohou sice konkurovat většině polyurethanů v mechanických vlastnostech (pevnost, tažnost, tvrdost, odolnost proti obroušení, strukturální pevnost aj.)⁸, v porovnání s běžnými PUR však vykazují vynikající hydrolytickou odolnost a lepší elasticitu za nízkých teplot⁹. Charakteristickou výjimečnou vlastností všech butadienových polymerů je schopnost pojmout značné objemy plniv a olejů, aniž dojde k podstatnému zhoršení vlastností výsledných produktů. Významnou předností polybutadienových PUR elastomerů je tedy možnost ztužení použitím běžných gumárenských plniv a možnost nastavení oleji¹⁰.

Experimentální část

K pokusům byly použity poloprovodně vyráběné šarže Krasolu LBH 3000, jako katalyzátor byl používán dibutylcindilaurát (DBTL). Hodnocení jednotlivých receptur bylo založeno na stanovení tahových vlastností výsledného PUR (pevnost v tahu a tažnost dle ČSN 62 1436) a tvrdosti Shore (ČSN 62 1431). Zkušební tělesa byla vytvrzována 24 hod. při teplotě 25 nebo 80 °C a poté 7 dní za laboratorní teploty.

Výsledky a diskuse

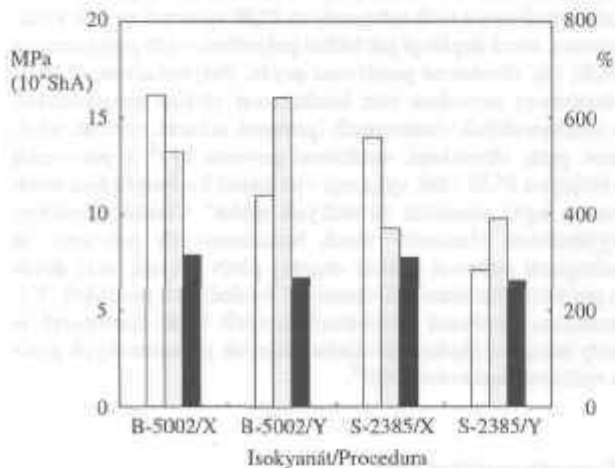
Ve Výzkumném ústavu syntetického kaučuku byly vyvinuty receptury pro přípravu PUR elastomerů na bázi Krasolu LBH. Výzkum se zaměřil na optimalizaci několika základních faktorů určujících vlastnosti polybutadien-urethanových systémů:

- volba procedury (jednostupňová, dvojestupňová)
- nalezení vhodného isokyanátového indexu, tj. poměru NCO/OH
- stanovení vlivu obsahu tvrdé fáze
- výběr diisokyanátu (různé varianty MDI; TDI)
- výběr extendru (prodlužovače řetězce) a síťovadla.

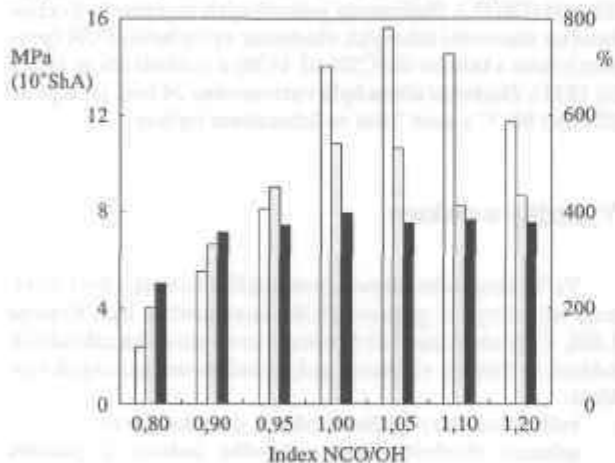
Vlastnosti polyurethanů v závislosti na použité syntetické proceduře

Syntéza PUR může probíhat v zásadě dvojím způsobem: jednostupňově a dvojestupňově. Jednostupňová syntéza se provádí současným smícháním polyolu, diisokyanátu a extenderu nebo síťovadla. Při dvojestupňové syntéze vzniká PUR ve dvou časově oddělených reakčních stupních. V prvním stupni reaguje polyol s diisokyanátem za vzniku meziprojektu s koncovými NCO skupinami, tzv. prepolymeru. Ve druhém stupni prepolymer reaguje s extenderem nebo síťovadlem za tvorby konečného produktu.

Vliv procedury je ukázán na dvou systémech, které se liší použitým typem difenylmethandiisokyanát (MDI, obr. 1), podobné výsledky však byly dosaženy i při použití dalších isokyanátů na bázi MDI nebo TDI. Aby bylo možno zachytit hodnoty všech tří veličin do jednoho grafu, jsou na společnou osu vyneseny hodnoty pevnosti v tahu (v MPa) a tvrdosti (v



Obr. 1. Vliv procedury na vlastnosti PUR o složení Krasol LBH 3000 / Isokyanát / DIPA. Procedura: X dvojestupňová, Y jednostupňová; NCO/OH = 1,05; obsah tvrdé fáze 35 %; vytvrzení při 80 °C; □ pevnost (MPa), ■ tvrdost (10³ShA), ▒ tažnost (%)



Obr. 2. Vlastnosti PUR elastomeru o složení Krasol LBH / B-5002 / DIPA v závislosti na indexu NCO/OH. Procedura dvojestupňová; tvrdá fáze 35 %; vytvrzení při 80 °C; □ pevnost (MPa), ■ tvrdost (10³ShA), ▒ tažnost (%)

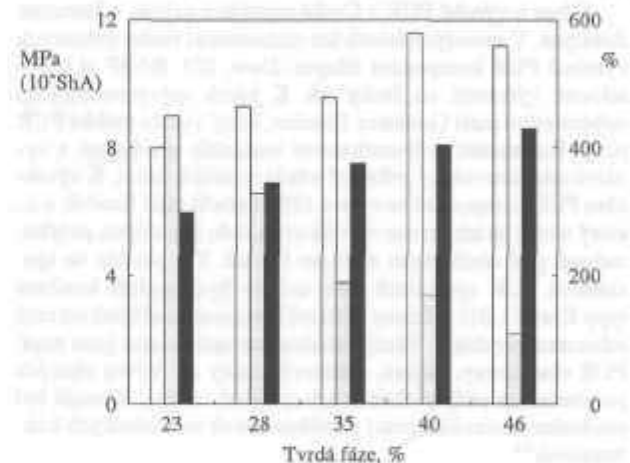
desítkách stupňů Shore A). Dvojestupňová procedura vede v porovnání s jednostupňovou k vyšší tvrdosti (77-79 vs. 64-67°ShA) a pevnosti. Jednostupňové PUR jsou měkčí a mají vyšší tažnost. Pro řadu aplikací mohou být parametry dosažované jednostupňovou procedurou dostačující, velkou předností je pak jednoduchost provedení.

Vliv isokyanátového indexu na vlastnosti polyurethanů

Při vzniku polyurethanu hraje důležitou roli stechiometrický poměr reagujících skupin, tj. NCO-skupin diisokyanátu a OH-skupin polyolu a extenderu, tzv. isokyanátový index. Vliv indexu byl ověřen na vybrané receptuře (obr. 2). Na základě dosažených výsledků lze jako optimální hodnotu indexu vymezit interval 1,00-1,10. Při nižším indexu se prudce zhoršují všechny měřené vlastnosti, vyšší index zhoršuje pevnost, velký nadbytek NCO skupin vede k tvrdým, ale křehkým materiálům. Závislost tahových vlastností na isokyanátovém indexu je podobná i pro další polyurethanové elastomery.

Vlastnosti polyurethanů v závislosti na obsahu tvrdé fáze

Tvrdou fázi v PUR kompozici rozumíme součet hmotnostních zlomků diisokyanátu a extenderu ve směsi (hmotnostní zlomek polyolu pak představuje měkkou fázi). Podrobnější studium vlivu tvrdé fáze na vlastnosti PUR bylo provedeno se směsí Krasol LBH/S-2385/*N,N*-bis(2-hydroxypropyl)anilin neboli diisopropanolanilin (DIPA) (obr. 3), závěry lze opět zobecnit na další typy MDI a TDI. S rostoucím obsahem tvrdé fáze roste tvrdost a pevnost, klesá tažnost. Směsi s obsahem tvrdé fáze 30-40 % vykazují relativně vysokou tvrdost a pevnost a přitom ještě uspokojivou tažnost (při opakovaných měřeních podstatně vyšší než v této serii - srov. obr. 1). Bylo-li potřeba studovat vliv určitého faktoru na vlastnosti PUR při jednotném obsahu tvrdé fáze, byl vybrán obsah 35 %.



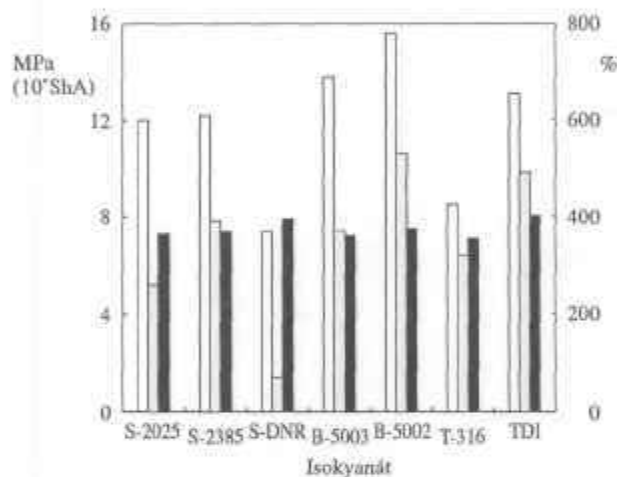
Obr. 3. Vliv tvrdé fáze na vlastnosti PUR o složení Krasol LBH / Suprasec 2385 / DIPA. Procedura dvojestupňová; NCO/OH = 1,05; vytvrzení při 80 °C; □ pevnost (MPa), ■ tvrdost (10³ShA), ▒ tažnost (%)

Porovnání diisokyanátů v polyurethanové kompozici

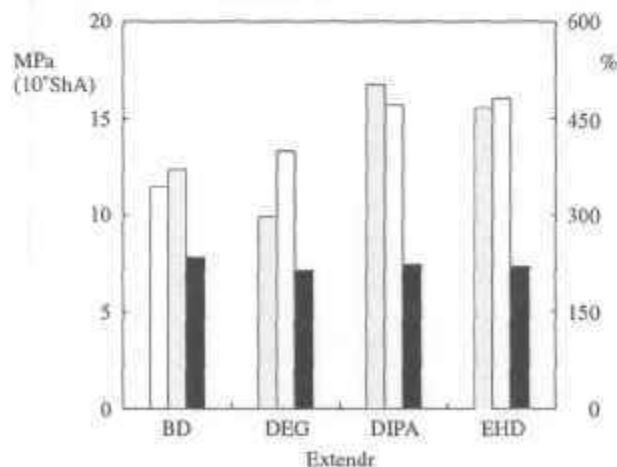
Bylo testováno celkem 16 druhů diisokyanátů (TDI a různé typy MDI) od několika výrobců. Příklad vyhodnocení je ukázán na obr. 4. Z produktů na bázi MDI k nejlepším tahovým vlastnostem vedly Baymidur 5002, Baymidur 5003 a Suprasec 2385. Kompozice s TDI byla rovněž velmi dobrá, navíc vykazovala nejvyšší tvrdost (80°ShA).

Porovnání extenderů v polyurethanové kompozici

Ve skupině testovaných extenderů byly zastoupeny jak dioly s primárními, tak i dioly sekundárními hydroxyly, totiž 1,4-butadiol (BD) a diethylenglykol (DEG), resp. *N,N*-bis(2-hydroxypropyl)anilin (tj. diisopropanolanilin, DIPA); 2-ethyl-1,3-hexandiol (EHD) obsahuje oba typy OH-skupin. Tyto



Obr. 4. Vliv typu isokyanátů na vlastnosti PUR o složení Krasol LBH / isokyanát / DIPA. NCO/OH = 1,05; procedura dvojstufňová; obsah tvrdé fáze 35 %; vytvrzení při 80 °C; □ pevnost (MPa), ■ tvrdost (10°ShA), □ tažnost (%)



Obr. 5. Porovnání hydroxylových extenderů v kompozici s Krasolem LBH a isokyanátem typu Baymidur 5002. Index NCO/OH = 1,05; obsah tvrdé fáze 35 %; procedura dvojstufňová; vytvrzení při 80 °C; □ pevnost (MPa), • tvrdost (10°ShA), □ tažnost (%)

látky se dále lišily v mísitelnosti s Krasolem LBH: zatímco první dva dioly poskytovaly zakalené, byť stabilní směsi, DIPA a EHD dávají směsi čiré. Vysoká reaktivita primárních alkoholů s isokyanáty v porovnání se sekundárními hydroxyly Krasolu činila problémy zejména ujednostupňových receptur, které pomalu vytvrzovaly a zůstávaly dlouho lepidivé. Rozdílná reaktivita a mísitelnost extenderů se projevily i v případě dvojstufňové procedury (obr. 5), kde DIPA a EHD se opět prokázaly jako výrazně lepší než BD a DEG.

Závěr

1. Byl vyhodnocen vliv několika základních faktorů přípravy polyurethanových elastomerů na bázi Krasolu LBH 3000. Hodnocení jednotlivých receptur bylo založeno na stanovení tahových vlastností a tvrdosti zkušebních vzorků.
2. Polyurethany připravené dvojstufňovou procedurou vykazují ve srovnání s jednostufňovou procedurou vyšší tvrdost a pevnost v tahu, nižší tažnost.
3. S obsahem tvrdé fáze ve směsi roste tvrdost a pevnost v tahu, klesá tažnost. Pro získání relativně vysokých hodnot těchto vlastností je vhodný obsah tvrdé fáze kolem 35 %, kdy např. elastomer o složení Krasol LBH / Baymidur 5002 / diisopropanolanilin má tvrdost kolem 80°ShA, pevnost v tahu cca 16 MPa a přitom ještě dobrou tažnost (kolem 500 %). Pokud jde o isokyanátový index, optimální je interval 1,00 až 1,10.
4. Při optimalizaci složení směsí byla testována řada diisokyanátů a extenderů. Z diisokyanátů se osvědčily Baymidur 5002, Suprasec 2385 a TDI, mezi extendery se jako nejlepší ukázaly diisopropanolanilin a 2-ethyl-1,3-hexandiol.

Použité zkratky

B-5002	Baymidur 5002 (modifikovaný kapalný MDI od firmy Bayer)
B-5003	Baymidur 5003 (modifikovaný kapalný MDI od firmy Bayer)
BD	1,4-butandiol
DBTL	dibutylcindilaurát
DEG	diethylenglykol
DIPA	diisopropanolanilin, tj. <i>N,N</i> -bis(2-hydroxypropyl)-anilin
EHD	2-ethyl-1,3-hexandiol
MDI	difenylmethandiisokyanát
PUR	polyurethan, polyurethany, polyurethanový
S-2025	Suprasec 2025 (modifikovaný kapalný MDI od firmy ICI Polyurethanes)
S-2385	Suprasec 2385 (modifikovaný kapalný MDI od firmy ICI Polyurethanes)
S-DNR	Suprasec DNR (polymerní MDI od firmy ICI Polyurethanes)
T 316	Tedimon T 316 (modifikovaný kapalný MDI od firmy Enichem)
TDI	toluendiisokyanát, směs 2,4 a 2,6-isomerů (80/20)

LITERATURA

1. Pelzner D., v knize: *Polyurethane Handbook* (Oertel G., ed.), 2.vyd., str. 3. Hanser Publishers, Mnichov 1994.

2. Global Polyurethane Industry Directory 1999. Crain Communications Ltd., 1998.
3. Pytela J., Sufčák M.: *Polyurethanes World Congress '97, Amsterdam, 29. září–1. říjen 1997*, str. 704.
4. Pytela J., Sufčák M., Čermák J., Drobny J. G.: *Polyurethanes Expo '98, Dallas, 17.–20. září 1998*, str. 563.
5. Meyer D. A., v knize: *Rubber Technology* (Morton M., ed.), 2. vyd., str. 440. Van Nostrand Reinhold, New York 1973.
6. Mleziva J.: *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*, str. 313. Sobotáles, Praha 1993.
7. Woods G.: *The ICI Polyurethanes Book*, 2. vyd., str. 27. ICI Polyurethanes and J. Wiley, Chichester 1990.
8. Speckhard T. A., Cooper S. L.: *Rubber Chem. Technol.* 59, 405 (1986).
9. Frisch K. C., Sendjarevic A., Sendjarevic V., Yokelson

H. B., Nubel P. O.: *UTECH '96, Haag, 26.–28. března 1996*, Paper 42.

10. ARCO Chemical Company: firemní informační materiál „PolyBd liquid resins“. Product Bulletin BD-1, 1974.

J. Pytela (Synthetic Rubber Research Institute, Kaučuk Inc., Kralupy nad Vltavou): Polyurethane Elastomers Based on the Liquid Polybutadiene Krasol

The liquid hydroxy-terminated polybutadiene Krasol LBH 3000 was used as a polyol for the preparation of polyurethane elastomers. The dependence of elastomer properties (tensile strength and elongation, Shore hardness) on the polyurethane composition (type of isocyanate and of the chain extender, hard-phase content) and on the procedure applied (one-shot or prepolymer process) were investigated.

