THE STUDY OF THE PROCESS OF STRUCTURING POLYURETHANE RUBBERS WITH LATENT HARDENER FOR GLUING OF BOTTOM ORTHOPEDIC SHOE*

M. Shalamberidze¹, M. Tatvidze²

DOI: http://doi.org/10.15350/L_26/11/5

Abstract

The article describes the process of structuring urethane polymers based on polyesters brand VITUR-RK-0110 and UK-B-2 with the latent hardener (dicyandiamide). There proposed mechanism of the reaction for the structuring of the urethane polymer, based latent curing agent.

Keywords: Polyurethane adhesive compositions, latent hardeners.

Обувные полиуретановые клеевые композиций в промышленности используются в виде двухкомпонентных составов для склеивания подошв. Их используют виде 20% раствора уретанового полимера в различных растворителях (этилацетат, ацетон и др.). В качестве второго компонента используют различные изоцианатосодержащие отвердители (полиизоцианаты). Введение изоцианатных отвердителей способствуют улучшению адгезионных и когезионных свойств клея, повышает прочность и термическую устойчивость клеевых соединений [1-6]. При введении изоцианатных отвердителей в раствор клея происходит химическая реакция между уретановыми $-NHCOO-$ и NCO – группами полиизоцианата, в результате чего происходит процесс структурирования линейных уретановых полимеров. Жизнеспособность клея после введения полиизоцианатных отвердителей не превышает 4–6 часов, наблюдается постепенное повышение вязкости клея и уменьшение прочности клеевых соединений. В производственных условиях это связано с большими потерями дорогостоящих уретановых каучуков и растворителей [7-9].

Вышеуказанные недостатки можно устранить путем замены полиизоцианатных отвердителей на латентные ("скрытые" отвердители – это вещество, проявляющие свою активность при повышенных температурах), что позволяет не только увеличить жизнеспособность клеевых композиции, но и сохранить технологическую вязкость растворов клея при

¹Merab Shalamberidze, Doctor of Technical Sciences, Professor, Akaki Tsereteli State University, Georgia.

²Tatvidze Malvina, Doctor of Chemical and Biological Engineering, Associated Professor, Akaki Tsereteli State University, Georgia.

*The work was executed with the financial support of Shota Rustaveli National Science Foundation, Grant FR № 217386

длительном хранении. Входе эксперимента в качестве латентного отвердителя был использован Дициандиамид (ДЦДА), который по своим техническим характеристикам (температура и время активации) наиболее подходит технологии применения полиуретановых клеевых композиции для обувной промышленности. Дициандиамид (ДЦДА) представляет собой соединение амфотерного характера. При нормальных условиях константа его кислотной диссоциации равна $6 \cdot 10^{-15}$, а основной $3 \cdot 10^{-15}$. Температура диссоциации ДЦДА составляет $90-110^{\circ}\text{C}$, при этом происходит образование осново-кислотных групп, которые при взаимодействии с линейными уретановыми полимерами могут вызывать процесс структурирования. Структурная формула ДЦДА имеет следующий вид:

В качестве основы обувного полиуретанового (ПУ) был выбран ВИТУР-РК-0110 и УК-Б-2. Свойства клеев на основе ПУ сложноэфирной природы в значительной степени определяется структурой гибкого полиэфирного и жесткого уретанового блоков. Линейные ПУ в зависимости от химического строения исходных реагентов могут содержать различные группы. К ним следует отнести углеводородную ($-\text{CH}_2-$), простую эфирную ($-\text{O}-$), сложноэфирную ($-\text{COO}-$), бензольную ($-\text{C}_6\text{H}_4-$), амидную ($-\text{CONH}-$), уретановую ($-\text{NHCOO}-$), которые отличаются различной степенью полярности, а следовательно, и прочностью образующих ими физических и водородных связей, эти группировки определяют возможность межцепного связывания. При этом $-\text{NH}$ группа является протонодонорным, а сложноэфирная группа $-\text{COO}-$ полиуретана электронноакцепторным. Латентные отвердители вводили в количестве 5-6 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

На рис. 1 представлены ИК-спектрограммы уретановых каучуков с латентным отвердителем без предварительной термоактивации клеевых пленок. При рассмотрении спектров ДЦДА и уретановых каучуков на основе сложных полиэфиров обращают на себя внимание полосы поглощения 3335 см^{-1} и 3115 см^{-1} , относящиеся к поглощению $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$ и $=\text{NH}$ групп, характеризующие валентные колебания N-H связи латентного отвердителя. Полоса поглощения 2185 см^{-1} характеризует валентные колебания только цианогруппы $-\text{C}\equiv\text{N}$ дициандиамида. Полоса поглощения в области 1650 см^{-1} относится к ассоциированным группам вторичных аминов $=\text{C}=\text{NH}$, а полоса поглощения 1135 см^{-1} характеризует валентные колебания связи $\equiv\text{C}-\text{N}=\text{}$ отвердителя. На рис. 1 представлены также спектрограммы линейных уретановых каучуков: ВИТУР-РК-0110 и (кривая 1) и УК-Б-2. (кривая 2). Для полимеров этого класса наиболее важными и характерными являются следующие спектральные частоты: 3335 см^{-1} – полоса поглощения, характеризующая валентные колебания $-\text{NH}-$ связей в составе уретановой группировки; 1685 см^{-1} – амид I, эта полоса характеризует деформационное колебание $-\text{NH}-$ группы, осложненное валентными

колебаниями карбонильной группы C=O ; 1555 см^{-1} – амид II, эта полоса поглощения обусловлена сложным колебанием, при котором плоское деформационное колебание -NH- группы связано с валентным колебанием C=N= ; 1260 см^{-1} – амид III, эта полоса поглощения обусловлена плоскостными -NH- деформационными и валентными колебаниями C=N= связи; 3115 см^{-1} – фемирезонанс -NH- валентного колебания с обертоном амид II; в спектрах полиуретанов в области 650 см^{-1} наблюдается полоса, характеризующая неплоскостное деформационное колебание -NH- группы амид V; полоса поглощения в области 1150 см^{-1} относится к валентным колебаниям C=N= группы.

Уретановая группировка и полиуретаны на основе сложных полиэфиров включают в себя сложноэфирный фрагмент. В области 1720 см^{-1} есть сильная полоса поглощения, которая характеризует валентные колебания C=O карбонильной группы. В спектрах сложных полиэфиров, кроме вышеуказанных, всегда наблюдаются три полосы поглощения в области 1220 см^{-1} , 1060 см^{-1} и 785 см^{-1} . Две из них 1220 см^{-1} и 785 см^{-1} , обладающие большой интенсивностью, обычно их относят к деформационным колебаниям сложноэфирной группы. Частота этих полос поглощения сравнительно постоянна в пределах одной группы соединений. Вторую полосу с меньшей интенсивностью в области 1070 см^{-1} связывают с валентным симметричным колебанием C-O-C группировки.

Полоса поглощения 960 см^{-1} характеризует сложное плоскостное колебание скелета -NHCOO- , то есть характеризует колебание уретановой группы.

В спектрах полиуретанов в области 1445 см^{-1} наблюдается полоса поглощения средней интенсивности, которая является результатом взаимодействия асимметрического колебания фрагментов $\text{=N-C}\equiv$ с деформационным колебанием -NH- группы.

Полоса поглощения 1405 см^{-1} относится к сложным плоскостным деформационным колебаниям $\text{-CH}_2\text{-C-O-}$ группировки.

Кроме вышеуказанных полос поглощения в ИК-спектрах полиуретанов наблюдаются колебания $\text{-CH}_2\text{-}$ групп: полоса поглощения $2925 - 2945\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям $\text{-CH}_2\text{-}$ группы, полоса поглощения 1465 см^{-1} относится к ножничным колебаниям $\text{-CH}_2\text{-}$ группы, полоса поглощения 1340 см^{-1} относится к веерным колебаниям $\text{-CH}_2\text{-}$ группы в группировке $\text{-O-(CH}_2)_4\text{-O-}$.

Из полос поглощения 830 см^{-1} и 750 см^{-1} первая относится к маятниковым колебаниям $\text{-CH}_2\text{-}$ группы в группировке $\text{-O-(CH}_2)_4\text{-O-}$, вторая к маятниковым колебаниям $\text{-CH}_2\text{-}$ группы.

Кроме этого, в ИК-спектрограмме выделяются еще две полосы поглощения в области 1430 см^{-1} и 1610 см^{-1} , которые относятся к сложным деформационным колебаниям бензольного кольца.

На рис. 2 представлены ИК-спектрограммы уретановых каучуков с латентным отвердителем после термоактивации (перед склеиванием низа обуви в обязательном порядке происходит термоактивация клеевых пленок при температуре $90 - 110^\circ\text{C}$ в течение $60 - 90\text{ сек.}$).

После термоактивации клеевых пленок с латентным отвердителем на спектрограммах в высокочастотной области появляется новая полоса поглощения 3420 см^{-1} . По всей вероятности, она связана с валентными колебаниями связанных —OH групп. Наблюдается также уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 1720 см^{-1} и некоторое увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1220 см^{-1} и 1145 см^{-1} . Так как процесс структурирования линейных уретановых каучуков происходит только по жестким уретановым группам, то появление гидроксильных групп является результатом взаимодействия —NH_2 аминогрупп отвердителя с карбонильной группой уретанового фрагмента:

Небольшие изменения в полосах поглощения 1720 см^{-1} , 1220 см^{-1} и 1145 см^{-1} связаны с появлением гидроксильных групп и образованием связей $\text{HO} \text{—} \text{C} \text{—} \text{NH} \text{—}$. С другой стороны, на спектрограммах исчезает полоса поглощения в области 2180 см^{-1} и увеличивается интенсивность полос поглощения в области 1640 см^{-1} и 1140 см^{-1} . Это является результатом взаимодействия цианогруппы $\text{—C}\equiv\text{N}$ латентного отвердителя $\text{—NH} \text{—}$ группами уретанового каучука:

На спектрограммах происходит исчезновение $\text{C}\equiv\text{N}$ (цианогруппы) и появление новой группы $\text{NH}=\text{C}=\text{N}-$, что и подтверждается увеличением интенсивности полосы поглощения в области 1640 см^{-1} и 1140 см^{-1} .

При переходе от линейной структуры к трехмерной наблюдается изменение в области частот, характеризующих колебания NH - групп, участвующих в образовании водородных связей. При этом полоса поглощения NH - групп смещается в сторону низкочастотной области (от 3330 см^{-1} к 3325 см^{-1}), в то время как полоса амид V сдвигается в высокочастотную область спектра (от 650 см^{-1} к 655 см^{-1}). Такие изменения характеризуют упрочнение водородных связей, которое связано с уплотнением пространственной сетки полимеров.

Таким образом, методом ИК – спектроскопии выявлено, за счет каких функциональных групп происходит процесс структурирования линейных уретановых полимеров с латентным отвердителем ДЦДА, а также представлен механизм реакции структурирования. При использовании латентных отвердителей в полиуретановых клеевых композициях образуются высокопрочные клеевые швы и изделия становятся более надежными и стабильными при эксплуатации.

Рис. 1. ИК – спектрограммы полиуретановых клеевых пленок с латентным отвердителем без предварительной термоактивации.
1 – каучук ВИТУР-РК-0110 и 2 – каучук УК-Б-2.

Рис. 2. ИК – спектрограммы полиуретановых клеевых пленок с латентным отвердителем с предварительной термоактивацией.
1 – каучук ВИТУР – РК- 0110; 2 – каучук УК-Б-2.

References:

- [1] Басин В.Е. Адгезионная прочность. М.: Химия, 1982, 207с.
- [2] Вакула В.Л., Притикин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984, 221с.
- [3] Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев, Наукова думка: 1970, 278с.
- [4] Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев, Наукова думка: 1979, 220с.
- [5] Бюист Дж. Композиционные материалы на основе полиуретанов. М.: Химия, 1982, 237с.
- [6] Саундерс Дж.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968, 470с.