

С. Т. КУЧМА, Є. А. БРІКЕР, Я. А. СЕРЕДНИЦЬКИЙ

## ЕФЕКТИВНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ТА РЕГУЛЮВАННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ПОЛІЕФІРІВ ПРИ ОДЕРЖАННІ ПОЛІЕФІРУРЕТАНОВИХ ЕЛАСТОМЕРІВ

Дослідження, проведені рядом наукових установ, в тому числі й УНДІППом, дозволили розширити асортимент поліефіруретанових деталей поліграфічних машин від друкарських валиків до ракелів трафаретного друку, марзанів паперорізальних та ротаційних машин, типо-офсетних валів, офсетних пластин з поліефіруретановим покриттям [2—5, 7, 11]. Тепер на поліграфічних підприємствах широко впроваджено в промислове виробництво виготовлення поліефіруретанових валиків, розроблених в УНДІППі та ВНДІСКі. Метод УНДІПП передбачає першою стадією виготовлення валиків синтез поліефіру. За методом ВНДІСК використовуються готовий поліефір, який випускає хімічна промисловість, наприклад П-2200, П-В. У зв'язку з ростом вживання поліефіруретанових еластомерів для потреб поліграфії, все більшої актуальності набирає питання стабільності властивостей вихідної сировини, особливо поліефіру. Це суттєво впливає на ефективність технології виробництва поліефіруретанових еластомерів.

Під час виготовлення та переробки поліефіруретанових композицій було помічено, що різні поліефіри, а іноді один і той же поліефір різних партій, значно відрізняються за реакційною здатністю. Наприклад, поліефір П-2200 виробництва Рошальського хімкомбінату партії 1971 р. (в кількості 200 кг) без додаткової обробки непридатний для одержання поліефіруретанового еластомеру. При додаванні до нього 2,4-толуїлендіізоціанату (102-Т) маса моментально розігривається і «схоплює».

### Властивості вихідних поліефірів

| Марка поліефіру | Підприємство-виготовлювач   | Додатки, ваг. %  | Рік виготовлення | Молекулярна вага | Гідроксильне число | Кислотне число | pH  | Час виткоутворення, хв. |
|-----------------|---|------------------|------------------|------------------|--------------------|----------------|-----|-------------------------|
| П-2200          | Рошальський хімкомбінат   | —                | 1970             | 1720             | 65                 | 1,02           | 6,2 | 30                      |
|                 |   | Еозин натрію 0,1 | "                | "                | —                  | —              | 7,5 | 15                      |
| П-2200          | "   | Гідроокис калію  | "                | "                | —                  | —              | 7,5 | 15                      |
| П-2200          | "   | —                | 1971             | 1545             | 72,6               | 1,58           | 8,2 | 0—1                     |
| П-2200          | "   | —                | 1969             | 1800             | 60                 | 0,35           | 6,1 | 33                      |
| ПЕГ-3           | Цех по виготовленню валиків ПЭУ, Київська книжкова ф-ка «Жовтень» | —                | 1968             | 1783             | 92                 | 1,04           | 7,3 | 15                      |
| ПЕГ-3           | "   | —                | 1971             | 1783             | 92                 | 1,04           | 7,3 | 15                      |
| ПЕФ             | Лабораторія еластомерів і пластмас УНДІПП                         | —                | 1971             | 658              | 170                | 1,76           | 8,1 | 0—1                     |

Полієфір П-220 партії 1970 р., навпаки — відзначається досить низькою активністю і для прискорення процесу полімеризації маси потрібен каталізатор. Різняться активністю й інші полієфіри (див. таблицю).

Відомо [1], що реакційна здатність сполук, які містять гідроксильні групи, при взаємодії з диізоціанатами значною мірою залежить від наявності домішок каталітичного та інгібуючого характеру. Домішки можуть потрапляти в полієфір як при його транспортуванні та збереганні (випадкові), так і в процесі синтезу. Наприклад, при синтезі полієфірів за наявності нержавіючої сталі утворюються домішки, які не видаляються фільтруванням, і пізніше впливають на взаємодію з диізоціанатом [6]. Для низькомолекулярних сполук, які містять гідроксильні групи, встановлено, що домішки кислого характеру згальмують, а основного, включаючи розчинні сполуки металів, — прискорюють реакцію уретаноутворення [1]. Більше того, додаванням до сполук, що мають гідроксильні групи, невеликих доз соляної кислоти, вдавалося знизити швидкість реакції [10]. На думку авторів роботи [8], це пояснюється нейтралізацією слідів основ. Тим більше, що у випадку ідеальної очистки реагентів від основних домішок гальмуючої дії кислоти не спостерігали.

Не зважаючи на велику кількість робіт у цій галузі, практична сторона питання залишилась нерозв'язаною. Тому метою наших досліджень була розробка швидкого та доступного методу оцінки активності полієфірів, які використовуються на поліграфічних підприємствах, та пошук ефективних способів її регулювання.

### Експериментальна методика

Для досліджень використовували сім полієфірів різної активності (див. таблицю). Основні характеристики досліджуваних полієфірів визначали за загальноприйнятими методиками [9]. Значення рН десятипроцентних розчинів полієфірів у стиролі визначали на рН-метрі типу

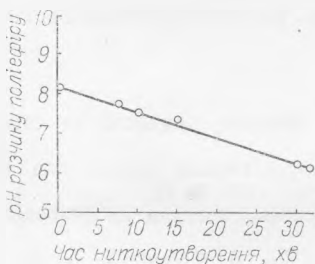


Рис. 1. Залежність часу ниткоутворення полієфіруретанової маси від рН вихідного полієфіру.

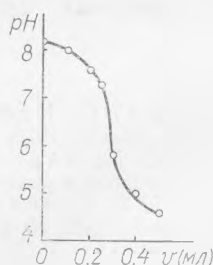


Рис. 2. Градувальна крива нейтралізації полієфіру П-2200 соляною кислотою.

«рН-340». Точність визначення становила  $\pm 0,04$ . До малоактивного полієфіру П-2200 партії 1970 р. додавали каталізатори лужного характеру. За методикою [2] на основі наведених у таблиці полієфірів та 2,4-толуїлендиізоціанату (102-Т) синтезували полієфіруретанові еластomers. Використовували 13,5% 102-Т від ваги полієфіру.

Полієфіруретанову масу полімеризували при  $80^{\circ}\text{C}$ . У процесі синтезу фіксували час ниткоутворення маси. На основі дослідних даних визначили залежність часу ниткоутворення маси від рН вихідного полієфіру (рис. 1).

Реакційну здатність вихідних поліефірів, зокрема поліефіру П-2200 партій 1970 р. та 1971 р., регулювали додаванням розчинів лужних (гідроокис калію, еозин натрію) та кислих (соляна кислота) реагентів. Побудували градуувальні криві, які характеризують залежність рН розчину поліефіру від кількості доданого регулятора.

### Обговорення результатів

Встановлено, що рН розчину поліефіру має значний вплив на його реакційну здатність при взаємодії з 102-Т (див. таблицю). Більше того, залежність часу ниткоутворення поліефіруретанової маси від рН вихідного поліефіру має лінійний характер (див. рис. 1). Справедливість одержаної залежності підтверджують експериментальні дані синтезу поліефіруретанів. Наприклад, час ниткоутворення композиції на основі поліефірів П-2200 партії 1970 р. (рН=6,2) та ПЕГ-3 (рН=6,1) становить 30—33 хв, на основі поліефірів П-2200 партії 1971 р. (рН=8,1) і ПЕФ (рН=8,2) — 1—2 хв.

Аналогічне явище спостерігається для поліефірів, рН яких піддавали регулюванню. З одержаних даних можна зробити висновок, що остаточний вплив на реакційну здатність поліефірів виявляє рН і коректуванням його можна значно поліпшувати технологічний процес приготування та переробки поліефіруретанової маси.

Дослідним шляхом встановили, що поліефіри з рН=7,0—7,5 мають найбільш зручні в переробці якості. Поліефіруретанова маса на основі поліефіру з рН більше 7,5 має низьку життєздатність навіть при кімнатній температурі, нижче 7,0 характеризується продовженням часом полімеризації при 80—100°C. Доведення поліефірів до вищевказаного інтервалу рН здійснюється додаванням розчинів соляної кислоти або гідроокису калію, чи еозину натрію. Розрахунок кількості додаваних реагентів здійснюється за калібрувальними кривими (див. рис. 2).

Розроблений спосіб визначення та регулювання реакційної здатності поліефірів відзначається простотою, ефективністю та можливістю автоматизації процесу і може з успіхом використовуватися на поліграфічних підприємствах, які випускають поліефіруретанові еластомери.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Энтелис Г. С., Нестеров О. В. Влияние примесей на свойства полиэфиров.— «Успехи химии», 1966, 35, вып. 12.
2. Кучма С. Т., Зирнис А. Ж. Полиуретановые ракеты для трафаретной печати.— «Обмен опытом в радиопромышленности», 1968, № 12.
3. Кучма С. Т., Степанюк Т. А. Офсетные полотна на основании полуретана.— «Полиграфия», 1967, № 2.
4. Матиясевич В. Н., Калаус А. Е., Бочарова Т. М. Технология изготовления печатных валиков из полиуретана СКУ-В.— В сб.: Уретановые эластомеры. Л., «Химия», 1971.
5. Матиясевич В. Н., Лукина П. Е., Шенникова А. А. Марзаны из СКУ-6 и СКУ-7.— В сб.: Уретановые эластомеры. Л., «Химия», 1971.
6. Мозжухина А. В., Короткина Д. Ш., Апухтина К. П. Исходные продукты синтеза полиуретанов.— В сб.: Уретановые эластомеры. Л., «Химия», 1969.
7. Павлушин Ю., Круглов И. Марзаны для ротационных машин из полиуретановых материалов.— «Полиграфия», 1971, № 10.
8. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М., «Химия», 1968.
9. Сорокин М. Ф., Лялюшко К. А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М., «Химия», 1971.
10. Сорокина Н. С., Инсарова А. В. О влиянии на особенности полиэфируретанов катализаторов полиэтерификации, которая используется при получении исходного олигоэфира.— «Известия вузов. Химия и хим. технология», 1971, т. 14, № 10.
11. Шабалин В. Марзаны из СКУ-8.— «Полиграфия», 1971, № 2.

S. T. KUCHMA, E. A. BRIKER, Ya. A. SEREDNITSKII

**THE EFFECTIVE METHOD OF THE DETERMINATIONS AND THE CONTROL  
OF REACTIVITY POWER OF POLYETHERS AT THE MANUFACTURE  
OF POLYETHERURETHANE ELASTOMERS**

**Summary**

A simple and effective method of the control of polyether activity during the reaction with diazocyanates is proposed. The method is distinguished by the convenience and the operative execution, and the built-in possibilities of automation.

---