

JOANNA RYSZKOWSKA, IRMA GRUIN

Politechnika Warszawska
Instytut Inżynierii Materiałowej

Lepkość a masa cząsteczkowa oligodioli liniowych

Znajomość poprawnej wartości średniej masy cząsteczkowej ($\bar{M}$) oligodioli stosowanych do wytwarzania elastomerów poliuretanowych (PUR) warunkuje otrzymywanie materiałów o powtarzalnie dobrej jakości. Błędy w oznaczeniach $\bar{M}$ prowadzą do niepowodzeń w produkcji, uniemożliwiając też uzyskiwanie powtarzalnych, wartościowych wyników badań poznawczych.

Znanych jest wiele metod oznaczania $\bar{M}$ oligodioli. Spośród nich najczęściej są stosowane metody oznaczania zawartości końcowych grup funkcyjnych, wyrażonej liczbą hydroksylową (L_{OH}) i liczbą kwasową (L_K), oraz metody oparte na pomiarze lepkości roztworów. Ze względu na pracochłonność i niewystarczającą dokładność wymienionych metod, podjęto próbę oznaczania $\bar{M}$ na podstawie wyników

pomiaru lepkości oligodioli bez rozpuszczalników. Do badań użyto oligoestrodiołu o nazwie handlowej Poles 60/20, stosowanego m.in. w kilku wytwórniach do produkcji lanych elastomerów PUR na części maszyn wg technologii opracowanej w naszym Instytucie [1—5].

Podjęte badania wydają się tym bardziej uzasadnione, że oprócz L_{OH} i L_K , jednym z parametrów kontrolnych określających jakość Polesu 60/20 jest jego lepkość po stopieniu, oznaczana w temp. 75°C (η_{sp}). Według normy [6] wartość η_{sp} Polesu 60/20 powinna wynosić 0,5—0,7 Pa·s.

Poles 60/20 z założenia jest oligodiolem liniowym. $\bar{M}$ obliczona na podstawie sumy wartości L_{OH} i L_K powinna służyć do określania równoważnikowej ilości izocyjanianu dodawanego do oligoestrodiołu w procesie wytwarzania elastome-

rów. Jednak, posługując się wartościami $\bar{M}$ obliczonymi z sumy wartości $L_{OH} + L_K$ w atestach producenta, dotyczących kilkunastu partii Polesu 60/20, otrzymywaliśmy elastomery złej jakości. Warto przy tym zauważyć, że błąd $\bar{M}$ wynikający z dopuszczanego normą błędu oznaczeń wartości L_{OH} i L_K jest bardzo duży i odpowiada ± 60 jednostkom $\bar{M}$. Badania L_{OH} i L_K wspomnianych partii Polesu 60/20, wykonywane w laboratorium niezależnym i wielokrotnie powtarzane, również nie zawsze prowadziły do otrzymania powtarzalnej prawidłowej wartości $\bar{M}$. Znaczne różnice w wynikach dotyczyły przede wszystkim oznaczeń L_{OH} tych partii oligoestrodiołu, które po stopieniu miały barwę brązową. Prawdopodobnie było to spowodowane zanieczyszczeniami przez jony metali, zwłaszcza jony żelaza, zakłócające — naszym zdaniem — przebieg reakcji podczas oznaczania L_{OH} i L_K metodami przewidzianymi w normie [6].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materialy

Próbki Polesu 60/20 pochodzące z wielu partii produkcyjnych, bezpośrednio przed użyciem do badań $\bar{M}$ i do sporządzania elastomerów kontrolnych, odwadniano w temp. 120°C przez 2 h, pod ciśnieniem 1–2 hPa, tzn. w takich samych warunkach, w jakich odwadnia się Poles 60/20 podczas wytwarzania lanych elastomerów według wyżej wspomnianej technologii. Elastomery kontrolne otrzymywano z diizocyanianu metylenodifenyleny (MDI) o nazwie handlowej Isolate M 125 P (firmy „Dow Chemical”). Jest to bezbarwna, klarowna ciecz, którą przechowuje się w szczelnych szklanych pojemnikach w temp. 50°C. Drugi składnik — mieszaninę glikolu etylenowego (cz.d.a.) i gliceryny (cz.d.a.) — przechowywano w szczelnych pojemnikach zawierających sita molekularne A-4. Kontrolne elastomery sporządzano metodą jednostopniową, zachowując stosunek molowy Polesu 60/20 do MDI, glikolu i gliceryny, jak 1,000 : 1,250 : 0,160 : 0,021. Mieszaninę substratów wlewano do foremek o standardowych wymiarach i utwardzano w 110°C przez 20 h.

Metody badań

Do pomiarów η_{sp} stosowano reowiskozymetr Höpplera, którego dokładność oznaczania lepkości w przedziale 0,5–0,7 Pa·s wynosi $\pm 1\%$. Reowiskozymetr pozwala wyeliminować błędy wynikające ze słabej przeświecalności i zabarwienia oligodiolu, które mogą wystąpić gdy stosuje się typowy, rurowy wiskozymetr Höpplera. Bezpośrednio po odwodnieniu, próbki oligoestrodiołu były ochładzane do 100°C i wlewane do naczynka pomiarowego znajdującego się w termostacie o temp. 75°C. Po ustaleniu się w termostacie naczynka pomiarowego temp. $75 \pm 0,05^\circ\text{C}$, pomiary η_{sp} były prowadzone zgodnie z instrukcją producenta reowiskozymetru. Uwzględniono przy tym gęstość badanego oligodiolu w temp. 75°C wynoszącą 1,180 kg/dm³.

Jakość elastomerów kontrolnych ocenialiśmy na podstawie badania twardości i elastyczności zgodnie z PN-71/C-04238

i PN-71/C-04255. Próbki do badań były sezonowane w temperaturze pokojowej przez 24 h, zarówno po zakończeniu utwardzania, jak i następnie po gotowaniu w wodzie.

WYNIKI BADAŃ I WNIOSKI

Lepkość a warunki odwadniania Polesu 60/20

W trakcie badań stwierdziliśmy, że lepkość η_{sp} wielu partii produkcyjnych Polesu 60/20 ulega zmianie wraz ze zmianą warunków odwadniania. W tabeli 1 przedstawiamy przykładowo dane dotyczące lepkości kilku partii Polesu 60/20 odwadnianych w różnych warunkach. Większość spośród tych partii wykazała duże różnice między wartościami η_{sp} próbek nieodwadnianych, odwadnianych w 120°C i odwadnianych w 150°C. Również zmiana czasu odwadniania w stałej temperaturze powodowała znaczące różnice wartości η_{sp} . Taki brak stałości η_{sp} szeregu badanych partii oligoestrodiołu stanowi przesłankę do przypuszczeń, że partie te cechuje szeroki rozkład mas cząsteczkowych i duży udział frakcji o małej m. cz.

Oznaczanie masy cząsteczkowej na podstawie $L_{OH} + L_K$

Realizacja celu pracy wymagała znajomości możliwie dokładnych wartości $\bar{M}$ badanych partii oligoestrodiołu. Biorąc pod uwagę trudności oznaczenia poprawnej $\bar{M}$ na podstawie badań $L_{OH} + L_K$ wykonanych zgodnie z normą, obliczyliśmy $\bar{M}$ szeregu partii Polesu 60/20, uśredniając wyniki wielokrotnie powtarzanych oznaczeń, wykonanych w laboratorium niezależnym, na próbkach odwadnianych, jak do oznaczeń η_{sp} . Tak określone wartości $\bar{M}$ wielu partii posłużyły nam do obliczeń równoważnikowych ilości substratów i wykonania próbek kontrolnych elastomerów. Jakość tych elastomerów stanowiła kryterium oceny poprawności oznaczeń $\bar{M}$. Dane zawarte w tabeli 2 ilustrują przykładowo wpływ różnic w wynikach oznaczeń L_{OH} na obliczone wartości $\bar{M}$, a w konsekwencji — na jakość elastomerów wytworzonych z uwzględnieniem poprawnych i błędnych wyników oznaczeń $\bar{M}$. Na przykład w tabeli 2 (partia 5/86) wynik trzeci jest większy od drugiego (prawidłowego) o 40 jednostek $\bar{M}$. W rezultacie stosunek grup NCO do OH w mieszaninie substratów służącej do otrzymywania elastomerów wg wyniku trzeciego jest < 1 , co wpływa niekorzystnie na właściwości elastomeru.

Lepkość a masa cząsteczkowa

Zależność między η_{sp} a prawidłowo oznaczoną $\bar{M}$ zbadałszy i przeanalizowaliśmy w odniesieniu do 14 partii Polesu 60/20, wyprodukowanych w ciągu ostatnich dwóch lat. Okazało się, że w interesującym nas zakresie lepkości od 0,5 do 0,7 Pa·s, zależność ta jest prostoliniowa. Opisuje ją empirycznie równanie:

$$\bar{M} = 2,83 \cdot \eta_{sp} + 380, \quad \text{gdzie } \eta_{sp} [\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot 10^3]$$

Tabela 1. WPŁYW WARUNKÓW ODWADNIANIA NA LEPKOŚĆ RÓŻNYCH PARTII POLESU 60/20

Numer partii	67/85	101/85	34/86	47/86	48/86	72/86	76/86	77/86	82/86
Sposób przygotowania próbek	$\eta_{75} [\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot 10^3]$								
W stanie dostawy stabilizowana 1 h w 120°C									
ciśnienie atmosferyczne	626	557	585	602	535	580	634	590	538
Odwadniana 2 h w 120°C									
ciśnienie 1–2 hPa	687	645	595	635	565	623	635	600	545
Odwadniana 3 h w 120°C									
ciśnienie 1–2 hPa	739	—	—	—	—	—	—	—	—
Odwadniana 2 h w 130°C									
ciśnienie 1–2 hPa	—	—	—	640	—	—	—	—	—
Odwadniana 1 h w 150°C									
ciśnienie 1–2 hPa	747	665	—	675	—	—	664	—	—
Odwadniana 2 h w 150°C									
ciśnienie 1–2 hPa	801	713	637	720	829	657	686	620	553
Odwadniana 3 h w 150°C									
ciśnienie 1–2 hPa	883	—	—	—	—	—	—	—	—

Równanie to wyznaczone jest z maksymalnym błędem bezwzględnym ± 10 jednostek M .

Uwzględniając maksymalny błąd równania i maksymalny błąd metody badania η_{sp} , dokładność opracowanej metody określania M Polesu 60/20 wynosi ± 30 jednostek. Jest więc dwukrotnie większa niż dopuszczana norma nominalna dokładność oznaczeń M na podstawie $L_{OH} + L_K$.

Tabela 2. WPŁYW RÓŻNIC L_{OH} NA M POLESU 60/20 I JAKOŚĆ OTRZYMANYCH ZEŃ ELASTOMERÓW PUR

Numer partii	L_{OH}	M	Twardość [°Sh A]		Jakość elastomeru	NCO/OH mol/mol
			przed gotowaniem	po gotowaniu		
101/85	53,9	2050	48	56	wadliwa	$\geq 1,05$
	50,9	2170	40	54	wadliwa	$> 1,05$
	49,5	2230 ^{*)}	52	48	poprawna	1,05
	48,0	2300	35	28	wadliwa	$< 1,00$
6/86	57,8	1928	47	53	wadliwa	$\geq 1,05$
	53,5	2080 ^{*)}	52	50	poprawna	1,05
	52,5	2120	37	30	wadliwa	$< 1,00$

^{*)} Prawidłowy wynik oznaczania M partii 101/85.

^{**)} Prawidłowy wynik oznaczania M partii 5/85.

W celu sprawdzenia poprawności powyższego równania wykonaliśmy pomiary η_{sp} kilkunastu innych partii Polesu 60/20, obliczając wg nich M , a na jej podstawie — równoważnikowe ilości pozostałych składników do otrzymywania

elastomerów kontrolnych. Wykonane z nich próbki charakteryzowała powtarzalnie wysoka jakość.

Przedstawione wyniki badań ilustrują dobitnie konieczność zachowania jednakowych warunków podczas odwadniania oligoestrodiole zarówno do badania M , jak i w procesie otrzymywania z nich elastomerów PUR. Uwzględnienie powyższego wymogu pozwoliło na wykazanie prostoliniowej zależności M liniowego oligoestrodiole od jego lepkości w zakresie 0,5—0,7 Pa·s. Zależność ta stanowi istotę opracowanej przez nas metody prostego i szybkiego oznaczania M Polesu 60/20 na podstawie pomiaru jego lepkości w podwyższonej, stałej temperaturze. Metoda ta pozwala na uzyskanie wartości M z dokładnością dwukrotnie większą niż dopuszczona norma nominalna dokładność oznaczeń M na podstawie $L_{OH} + L_K$. Wyniki przedstawionego sposobu określania M oligoestrodiole liniowego nie są obciążone błędami spowodowanymi zanieczyszczeniami jonami metali, które przyczyniają się do powstawania dużych błędów M określanej z oznaczeń $L_{OH} + L_K$.

Można przypuszczać, że opracowana metoda będzie przydatna do szybkiego i dokładnego kontrolowania M również innych oligodiolu liniowych, po wyznaczeniu współczynników liczbowych równania prostej. Jednakże należy pamiętać, aby próbki do oznaczania η_{sp} były przygotowywane w sposób, w jaki odwadniane są oligodiole do dalszego przetworstwa. Bowiem lepkość, a więc i M innych oligodiolu może również zmienić się wraz ze zmianą warunków odwadniania, jak ma to często miejsce w odniesieniu do Polesu 60/20.

LITERATURA

1. Guin I., Lubas W., Kamińska B.: *Eksploatacja Maszyn* 1978, nr 4, 10.
2. Guin I., Lubas W.: *Eksploatacja Maszyn* 1983, nr 2—3, 15.
3. Guin I., Bubak A.: *Eksploatacja Maszyn* 1986, nr 2—3, 11.
4. Pat. PRL 107 530 (1978).
5. Pat. PRL 139 481 (1982).
6. Norma BN-79/6335-02.