

**Impact Factor:**

ISRA (India) = 6.317  
 ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
 GIF (Australia) = 0.564  
 JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
 ПИИИ (Russia) = 3.939  
 ESJI (KZ) = 8.771  
 SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
 PIF (India) = 1.940  
 IBI (India) = 4.260  
 OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal  
**Theoretical & Applied Science**

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2022 Issue: 06 Volume: 110

Published: 25.06.2022 <http://T-Science.org>

Issue

Article



**M. M. Shalamberidze**

Akaki Tsereteli State University

Doctor of Technical Science, Professor,

Faculty of Technological Engineering, Department of Design and Technology,

Kutaisi, Georgia

**Z. P. Sokhadze**

Akaki Tsereteli State University

Doctor of Mathematics, Professor,

Faculty of Exact and Natural Sciences, Department of Mathematics,

Kutaisi, Georgia

## INVESTIGATION OF THE SPATIAL MESH DENSITY OF STRUCTURED URETHANE POLYMERS BASED ON VARIOUS HARDENERS

**Abstract:** The article presents the results of a study of spatially structured urethane polymers based on complex polyesters. The results of the study of the effect of latent hardener LO-1 and polyisocyanate structuring agents on the physical parameters of the spatial grid of structured urethane rubbers are presented. It has been experimentally proved that new spatially structured polymers based on the latent hardener DO-1 possess all the complexes of properties inherent in mesh polymers. The most significant features include their ability to large reversible deformations, which is important for the production of shoes. Based on experimental data, it is proved that the most promising material as shoe adhesives is a polymer composition based on the urethane polymer Desmokol-400 with a latent hardener LO-1.

**Key words:** urethane polymers, latent hardener, polymer mesh.

**Language:** Russian

**Citation:** Shalamberidze, M. M., & Sokhadze, Z. P. (2022). Investigation of the spatial mesh density of structured urethane polymers based on various hardeners. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 06 (110), 359-362.

**Soi:** <http://s-o-i.org/1.1/TAS-06-110-63> **Doi:** <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2022.06.110.63>

**Scopus ASCC:** 1508.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ СТРУКТУРИРОВАННЫХ УРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ

**Аннотация:** В статье представлены результаты исследования пространственно-структурированных уретановых полимеров на основе сложных полиэфигов. Приведены результаты исследования влияния латентного отвердителя ЛО-1 и полиизоцианатных структурирующих агентов на физические параметры пространственной сетки структурированных уретановых каучуков. Экспериментальным путем доказано, что новые пространственно-структурированные полимеры на основе латентного отвердителя ДО-1 обладают всеми комплексами свойств, присущих сетчатым полимерам. К наиболее существенным особенностям относятся их способность к большим обратимым деформациям, что немаловажно для производства обуви. На основе экспериментальных данных доказано, что наиболее перспективным материалом в качестве обувных клеевых является полимерная композиция на основе уретанового полимера Десмокол-400 с латентным отвердителем ЛО-1.

**Ключевые слова:** уретановые полимеры, латентный отвердитель, полимерная сетка.

## Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317  
ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
GIF (Australia) = 0.564  
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
ПИИЦ (Russia) = 3.939  
ESJI (KZ) = 8.771  
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
PIF (India) = 1.940  
IBI (India) = 4.260  
OAJI (USA) = 0.350

### Введение

Процесс образования пространственной сетки уретановых полимеров представляет собой комплекс сложных и многостадийных химических реакций. Теоретические вопросы образования пространственных структур в линейных полимерных материалах рассмотрены в трудах многих исследователей [1-3].

Реакции структурирования линейных уретановых полимеров сопровождается модификацией основной цепи макромолекул за счет присоединения фрагментов агента сшивания. Учет этих реакции весьма важен, так как из-за их протекания сшитая структура полимеров представляет собой существенно измененные по сравнению с исходными линейными макромолекулами системы не только вследствие образования химических поперечных связей, но и за счет появления участков в линейных цепях с нарушенной регулярностью чередования звеньев [1-4]. Для склейвания натуральных, искусственных и синтетических материалов в обувной промышленности применяются полиуретановые клеевые композиции, которые обеспечивают высокую прочность крепления материалов. В обувной промышленности, полиуретановые клеевые композиций используются в виде двухкомпонентных составов. В качестве второго компонента применяют изоцианатосодержащие отвердители. Введение отвердителей способствуют улучшению адгезионных и когезионных свойств клея, повышает прочность и термостойкость клеевых соединений [4-9]. После введения изоцианатных отвердителей в раствор клея происходит химическая реакция между -NHCOO- и -NCO- группами, в результате чего происходит процесс структурирования линейных уретановых полимеров. Жизнеспособность клея после введения изоцианатных отвердителей не превышает 4-6 часов, наблюдается постепенное повышение вязкости клея и уменьшение прочности клеевых соединений [4-9]. Вышеуказанные недостатки можно устранить путем замены изоцианатных отвердителей на латентные ("скрытые" отвердители – это вещество, проявляющие свою активность при повышенных температурах), что позволяет не только увеличить прочность и жизнеспособность, но и сохранить технологическую вязкость растворов клея при длительном хранении.

### Объекты и методы исследования

В ходе эксперимента использовали уретановые полимеры на основе сложных полоэфиров следующих марок: Десмокол-400 и Денлакс, как с латентным отвердителем ЛО-1, так и с полиизоцианатным отвердителем ТДИ. Латентный отвердитель ЛО-1 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 ЛО-1 составляет  $90-110^\circ\text{C}$ , при этом происходит образование основно-кислотных групп, которые при взаимодействии линейными уретановыми полимерами вызывают процесс структурирования [9-10]. В полимерную систему, латентный отвердитель ЛО-1 и полиизоцианатные структурирующие агенты ТДИ вводили 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Структурными параметрами, определяющими свойства сшитых полимеров, являются следующие: плотность поперечных связей или длина молекулярных цепей между узлами сетки; химический состав и распределение поперечных связей; исходная молекулярная масса полимера; структура полимерной цепи, входящая в сетку. В качестве численных характеристик пространственных полимерных сеток наиболее часто используют следующие величины: функциональность узлов –  $f_y$ , определяемую как число цепей, входящие в узел; молекулярная масса –  $M_c$  отрезка цепи между узлами; число цепей между узлами в единице объема –  $N_c$ ; число молей цепи –  $n_c$  между узлами; показатель сшивания  $\gamma_c$  – число поперечных связей на одну макромолекулу; число узлов в единице объема –  $u_c$ ; степень сшивания –  $\beta_c$  доля сшитых звеньев на одну макромолекулу. Поскольку поперечные сшивки распределены статистически по всему объему полимера, то все перечисленные показатели являются средними величинами и связаны между собой следующими соотношениями [3-14]:

$$n_c = \rho / M_c = N_c / N_A \quad (1)$$

$$u_c = (N_c f_y) / 2 = (N_A \rho f_y) / 2 M_c \quad (2)$$

$$\gamma_c = M_n / M_c \quad (3)$$

$$c = m / M_c \quad (4)$$

$$\gamma_c = \beta_c n \quad (5)$$

где  $\rho$  – плотность полимера;  $N_A$  – число Авогадро;  $M_n$  – молекулярная масса полимера,  $m$  – средняя молекулярная масса полимера и молекулярная масса мономерного звена;  $n$  – степень полимеризации. По плотности сшивания пространственные сетки можно разделить на редкие и густые. К редким относятся сетки, имеющие значения до  $u_c$  до  $1032 \text{ м}^{-1}$ , а к густым – сетки с плотностью более  $1032 \text{ м}^{-1}$ . В общем случае густота (плотность) сшивок в химически сшитом полимере придает ему большие, по сравнению с несшитым полимером аналогичного строения механическую прочность и жесткость, ограниченное набухание в растворителях и другие свойства. Это обусловлено тем, что при сшивании цепей, начиная с некоторого значения  $M_c$ , зависящего от гибкости цепи и интенсивности

## Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317  
ISI (Dubai, UAE) = 1.582  
GIF (Australia) = 0.564  
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912  
РИИЦ (Russia) = 3.939  
ESJI (KZ) = 8.771  
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630  
PIF (India) = 1.940  
IBI (India) = 4.260  
OAJI (USA) = 0.350

межмолекулярного взаимодействия, происходит ограничение молекулярной подвижности и числа конформаций цепей между узлами сетки. Таким образом, можно управлять свойствами сшитого полимера, варьируя параметры пространственной сетки химических связей. [1-4, 13-14].

### Экспериментальная часть

Экспериментальным методом определяли величину  $M_c$ , исходя из значений измеряемого условно-равновесного модуля растяжения образцов, по формуле:

$$E = F / S_0 (l_0 / l - 1) \quad (6)$$

где  $E$ , МПа – условно-равновесный модуль;  $F$ , МПа – нагрузка растяженного образца, после часа растяжения;  $S_0$ , см<sup>2</sup> – исходная площадь поперечного сечения образца;  $l$ ,  $l_0$  – конечная и исходная длины рабочего участка образца, соответственно. Условно-равновесный модуль растяжения определялся на разрывной машине с

камерой для термостатирования после 1 ч растяжения 50% при температуре 70 °С по методике для ненаполненных резин [1-4].

На основе кинетической теории высокоэластичности полимерных материалов определяемый модуль упругости связан с величиной  $M_c$  формулой:

$$E = 3\rho RT/M_c \quad (7)$$

$$M_c = 3\rho RT/E \quad (8)$$

где  $\rho$  – плотность полимера г/см<sup>3</sup>;  $T$  – температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $M_c$  – удельная молекулярная масса, приходящая на один узел разветвления (или одну поперечную связь). Исходные данные для расчетов:  $\rho = 1,32-1,37$  г/см<sup>3</sup>;  $T = 343$  К;  $l_0 = 14$  см;  $S_0 = 0,2$  см<sup>2</sup>.

Найденные экспериментальные и расчетные значения молекулярной массы, приходящейся на один узел сетки, а также физико-механические свойства эластомеров приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики образцов структурированных уретановых полимеров

№	Отвердитель	Полимер	Молекулярная масса	M <sub>c</sub> , (узел разветвл.)		МПа	
				Расч.	Экспер.	F	E
1	2	3	4	5	6	7	8
1	ЛО-1	Десмокол-400	7500	9750	9325	5,7	52,3
2	ТДИ	Десмокол-400	7500	8650	8430	5,3	51,1
3	ЛО-1	Денлак	7200	7750	7635	4,8	45,1
4	ТДИ	Денлак	7200	6890	6745	4,2	39,8

Как видно из в табл. 1, новые пространственно-сшитые уретановые полимеры с латентным отвердителем ЛО-1 обладают всеми комплексами свойств, присущих сетчатому полимерам. К наиболее существенным особенностям относятся большое количество узлов разветвления и прочность структурированных полимерных материалов а также свойства конкретного эластомера зависят от их молекулярных масс. Одним из основных достоинств нового материала является возможность направленной вариации физико-механических свойств путем комбинирования следующих параметров: количества сшивок, молекулярной массы и соотношение полимера и отвердителя.

### Заключение:

Экспериментальным путем доказано, что плотность пространственных структурированных сеток для разных композиции следующая: для полимерной композиции на основе каучука

Десмокол-400 и Денлак с латентным отвердителем ЛО-1 составляет  $2,12 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ ; для композиции на основе полиизоцианатного отвердителя ТДИ соответствующих полимеров равен  $2,28 \cdot 10^{27} \text{ см}^{-3}$ . Как видно из расчетов с использованием латентного отвердителя ЛО-1, в полимерных композициях получают более гибкие пространственные химические сетки, чем у аналогичных полимеров на основе с полиизоцианатным отвердителем. Наибольший интерес по совокупности физико-механических свойств представляют клеевые композиции с латентным отвердителем ЛО-1. Количественные и качественные характеристики, полученные в ходе эксперимента могут быть использованы для описания свойств реальных полимерных материалов сшитой структуры. Полученные закономерности могут быть заложены в основу технологий приготовления и применения обувных полиуретановых клеев с латентным отвердителем ЛО-1.

**Impact Factor:**

<b>ISRA (India)</b>	<b>= 6.317</b>	<b>SIS (USA)</b>	<b>= 0.912</b>	<b>ICV (Poland)</b>	<b>= 6.630</b>
<b>ISI (Dubai, UAE)</b>	<b>= 1.582</b>	<b>ПИИИ (Russia)</b>	<b>= 3.939</b>	<b>PIF (India)</b>	<b>= 1.940</b>
<b>GIF (Australia)</b>	<b>= 0.564</b>	<b>ESJI (KZ)</b>	<b>= 8.771</b>	<b>IBI (India)</b>	<b>= 4.260</b>
<b>JIF</b>	<b>= 1.500</b>	<b>SJIF (Morocco)</b>	<b>= 7.184</b>	<b>OAJI (USA)</b>	<b>= 0.350</b>

**References:**

1. Lipatov, Yu.S., & Sergeeva, L.M. (1979). *Vzaimopronikayushchie polimernye setki*. (p.160). Kiev: Naukova dumka.
2. Sperling, L. (1984). *Vzaimopronikayushchie polimernye setki i analogichnyie materialyi*. Perevod s angl. Kovyishinoy N.V. (p.327). Moscow: "Mir".
3. Dontsov, A.A. (1978). *Protsessyi strukturirovaniya elastomerov*. (p.228). Moscow: Himiya.
4. Shalamberidze, M.M. (2018). Investigation of the density of the spatial grid of synthetic structured butadiene-styrene rubbers for the bottom of orthopedic footwear. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 06 (62): 171-175. <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2018.06.62.31>
5. Shalamberidze, M. M., Kopadze, Z.V., & Lomtadze, N.Z. (2008). *Issledovanie protsessa strukturirovaniya obuvnyih poliuretanovyih kleev s latentnyim otverditelem*. Tom 51, №2. Ivanovo, 43-46.
6. Shalamberidze, M. M., Kopadze, Z.V., & Lomtadze, N.Z. (2009). *Issledovanie protsessa strukturirovaniya poliuretanovyih kleev metodami termicheskogo analiza*. *Izvestiya VUZ-ov. Himiya i himicheskaya tehnologiya*. Tom 52, №5, Ivanovo, 50-52.
7. Shalamberidze, M. M., & Poluhina, L. M. (n.d.). "Patent № 2203912. Polimernaya kompozitsiya dlya niza obuvi. S 08 L 9/00, S 08 K 13/02." *Byul 13*.
8. Shalamberidze, M. M., & Poluhina, L. M. (n.d.). "Patent № 2227801. Kleevaya kompozitsiya. S 09 J 111/00." *Byul 12*.
9. Shalamberidze, M. M., & Chesunova, A. G., & Vasenin, R.M. (1989). *Sovershenstvovanie tehnologicheskikh svoystv poliuretanovich kleev pri vvedenii latentnkh otverditeley*. *Izv. vuzov. Tehnologiya legkoy prom-sti*, (4), 28-30.
10. Shalamberidze, M. M., Chesunova, A. G., Vasenin, R. M., & Kuzin, S. K. (1990). *Issledovanie protsessa strukturirovaniya dvuhkomponentnyih poliuretanovyih kleev*. *Izvestiya VUZov. Tehnologiya legkoy promyshlennosti*, (5), pp.58-61.
11. Shalamberidze, M., & Tatvidze, M. (2015). "Thermal analysis of polymer composite materials for the bottom of orthopedic shoes". *Pressing issues and priorities in development of the scientific and technological complex*. Research articles, 2nd edition. L 17, 87-91. B&M Publishing. San-Francisco, California, USA.
12. Shalamberidze, M. (2016). *Optimizing strength polyurethane adhesive joints for children's orthopedic shoes*. Scientific enquiry in the contemporary world: theoretical basiss and innovative approach. Research articles 6th edition. *Technical science*. DOI: 10.15350/L\_26/6, 211-215. B&M Publishing. San-Francisco, California, USA.
13. Shalamberidze, M., & Tatvidze, M. (2015). "Thermal analysis of polymer composite materials for the bottom of orthopedic shoes". *Pressing issues and priorities in development of the scientific and technological complex*. Research articles, 2nd edition. L 17, 87-91. B&M Publishing. San-Francisco, California, USA.
14. Shalamberidze, M., & Tatvidze, M. (2015). "The rheological properties of the polymer composition for the bottom of children's orthopedic shoes." *Pressing issues and priorities in development of the scientific and technological complex* [L 17], pp. 81-86.