

А.В. МИЩЕНКО, Д.С. КАЧУК
Херсонский национальный технический университет
В.В. НАЗАРОВА
Херсонская государственная морская академия

ПОВЫШЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ УРЕТАНОВОЙ ЗАГУСТКИ И УЛУЧШЕНИЕ ЕЕ ПСЕВДОПЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

В статье показана возможность повысить безопасность и улучшить псевдопластические свойства загустки на основе полиуретана путем замены системы растворителей твердой полимерной основы в выпускной форме загустителя.

Ключевые слова: загуститель, загустка, полиуретан, растворитель, безопасность, реология.

A.V. MISCHENKO, D.S. KACHUK
Kherson National Technical University
V.V. NAZAROVA
Kherson State Maritime Academy

INCREASING OF THE SAFETY OF URETHANE THICKENER AND IMPROVING OF ITS PSEUDOPLASTIC PROPERTIES

The object of this research was to search for a new safer solvents system for a solid ground of urethane thickener polymer, which would simultaneously provide the improving of pseudoplastic properties of thickener based on it. Rheological behavior profiles of urethane thickeners prepared from thickener polymer solutions in various solvents systems were studied and the correlation between pseudoplastic properties of thickeners and solvents in the mixture for thickener polymer to dissolve and a solution to obtain was exhibited. A solvent system for the thickener polymer ground, which allows to improve the rheological properties of the thickener, increase the solubility of the thickener polymer, increase its concentration in the stock product of thickener, increase safety of thickener and pigment printing systems based on it, as well as the printing technology, was offered.

Keywords: thickener, polyurethane, solvent, safety, rheology.

Постановка проблемы. Загустители в отделочном производстве текстильных предприятий широко применяются для приготовления загусток печатных красок при расцветивании тканей [1].

Ассортимент этих текстильно-вспомогательных веществ существенно ограничен, поэтому поиск новых загущающих веществ остается актуальной задачей [2].

Загущающие вещества применяют избирательно, учитывая особенности свойств красителей, как, например, при печати активными, так и способа их фиксации на волокне, как, например, при использовании пигментов, где необходимо учитывать химическую природу полимерного связующего, с помощью которого на поверхности текстильного материала фиксируется пигмент, и загущающую способность загустителя – она должна быть высокой, чтобы не повышать жесткость пигментированной пленки и не исказить гриф ткани после печати.

Химическая природа загустителя для пигментной печати должна быть, по возможности, близкой связующему. Это условие обеспечивает высокую степень прозрачности полимерной пленки, фиксирующей пигмент, и необходимую интенсивность окраски. В противном случае печать сопровождается формированием на поверхности ткани мутной пленки связующего и снижением интенсивности окраски печатного рисунка. Появившиеся в последнее время связующие – водные дисперсии полиуретанов [3] – обусловили поиски для загущения печатных красок на их основе загустителей с аналогичной химической природой [4].

Одним из первых образцов этого типа веществ был уретановый загуститель, синтезированный на основе лапрола, модифицированного диизоцианатом и жирным спиртом и получившим название Лапрол – ДЗ [5]. Однако исследования этого типа загустителей показали, что последние, имея необходимое сродство к полимеру связующего уретановой природы, требуемую загущающую способность (в готовой загустке содержание сухого вещества не превышало 2,8 % [6]) и обеспечивая мягкий гриф напечатанной ткани, имеют ряд недостатков. Главный из них – загустка не разрушается при низких скоростях сдвига, а на ее реологических кривых наблюдается явление сдвигового загущения – возрастание вязкости при повышении скорости сдвига [7]), в связи с чем при печати имеет место такой вид брака как «непроечатка».

К другим недостаткам следует отнести следующие:

- загуститель содержит органические растворители со сравнительно низким значением предельно допустимой концентрации (ПДК) в воздухе рабочей зоны, что осложняет экологическую ситуацию в печатных цехах;

- низкая концентрация полимера загустителя в его выпускной форме – 25 %.

Первый отмеченный недостаток уретановых загусток вызывает необходимость перед применением проводить их модификацию, улучшающую псевдопластические свойства загусток и исключая явление сдвигового загущения.

Научно-обоснованные способы модификации загусток, которые бы обеспечивали загустке необходимые реологические свойства, могут быть предложены на основе теоретических сведений о механизме, вызывающем явление сдвигового загущения.

Рассмотрим возможный механизм сдвигового загущения уретановой загустки под действием напряжения сдвига.

Анализ публикаций. Выявлению причин сдвигового загущения в различных системах посвящено значительное количество работ, несмотря на то, что это явление относительно редкое. Одними из первых сдвиговое загущение наблюдали сотрудники канадской реологической группы [8-9].

Специфическое реологическое поведение авторы наблюдали в растворах полиэлектролитов, которое объяснили конформационными изменениями макромолекул полимеров.

Наиболее подробно изучены дисперсные среды с эффектом сдвигового загущения [10–18].

В дисперсных системах интенсивность эффекта сдвигового загущения в значительной степени зависит от размеров частиц дисперсной фазы [10]. Это подтверждается также в работе [11], авторы которой для объяснения эффекта сдвигового загущения предложили модель системы, основанную на изменении размера поверхности контакта фаз. На этих же идеях основана работа [12].

Работа [13] касается изучения систем, содержащих маисовый крахмал, сдвиговое загущение в которых авторы объясняют изменениями структуры, индуцируемыми течением системы. Однако, в отличие от исследуемых нами систем, сдвиговое загущение исследуемых в [13] системах, не является обратимым.

Авторы работы [14] показали, что на величину эффекта влияют размер частиц, их концентрация и среда.

Изучая обратимое сдвиговое загущение в коллоидных суспензиях кварца, авторы статьи [15] показали, что к сдвиговому загущению приводят гидродинамические эффекты.

При этом установлена обратимая кластеризация частиц при сдвиговом загущении.

Большинство авторов считает, что в поведении потока концентрированных коллоидных суспензий с эффектом сдвигового загущения главную роль играет формирование групп частиц. Авторы [16], однако, считают, что в исследуемых системах протекают более сложные процессы.

На сложность процессов, происходящих в системах, которые обладают сдвиговым загущением, указывают и авторы работы [17]. Авторы [18] считают, что сдвиговый загущающий переход во многом подобен фазовому переходу и не является следствием простой гидродинамической неустойчивости.

Как видно из приведенных работ, процессы, происходящие при течении систем, обладающих сдвиговым эффектом, достаточно сложны и многообразны. Тем не менее, можно из приведенного материала выделить следующие причины сдвигового загущения:

- конформационные изменения макромолекул;
- изменение структуры системы под действием напряжения сдвига;
- кластеризация частиц системы и новая архитектура частиц системы;
- размеры частиц или локальных участков макромолекулы полимера;
- концентрация частиц;
- природа среды.

Эти причины сдвигового загущения могут иметь место в уретановых гелях, поскольку исследуемая загустка является полимерной дисперсной системой. В связи с этим во внимание должны быть приняты, прежде всего, конформационные изменения макромолекул в условиях сдвигового напряжения. Поскольку в текстильной литературе сведения об уретановых гелях отсутствуют, рассмотрим их особенности, обусловленные химическим строением полимера.

Особенности химического строения полиуретанов, обуславливающие часть общей проблемы.

Полимер представляет собой блоксополиуретан, в цепях которого чередуются подвижные гибкие и прочные жесткие блоки. Особенностью полиуретанов является способность к образованию между цепями межмолекулярных связей различной природы и энергии. При этом формируется пространственная сетка связей, где главная роль принадлежит не химическим, а физическим связям [19]. Благодаря этому, а также гибкости макромолекул и отдельных фрагментов макромолекулы, пространственная сетка полиуретанов отличается высокой подвижностью и способностью к перестройке при механическом воздействии без потерь прочности.

Наличие подвижной структуры, по мнению Липатова Ю.С., дает основание рассматривать подобную структуру по аналогии с тиксотропными структурами.

При напряжении сдвига в системе происходит перемещение макромолекул относительно друг друга, в результате чего существующая между ними сетка связей разрушается.

В результате перемещения макромолекул и отдельных их фрагментов могут возникнуть предпосылки для возникновения новых связей между макромолекулами.

Количество вновь возникших связей может быть большим и для их разрушения потребуется большее напряжение.

На рис. 1 показано возможное изменение сетки связей между макромолекулами полимера, которое может потребовать повышения напряжения сдвига для разрушения загустки при печати.

В уретановых гелях вероятность подобных изменений увеличивается по сравнению с твердыми полимерами и эластомерами.

Образование новой связи между уретановыми группами осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия.

С учетом этого сделано предположение о том, что влияние на реологические свойства уретановой загустки можно осуществлять путем ослабления взаимодействия между уретановыми фрагментами.



Рис. 1. Изменение сетки физических связей между макромолекулами в полиуретане:

- – уретановая группа, жесткий блок;
- ~~~~~ – гибкий блок (углеводородная цепь);
- – изоцианатный остаток;
- – физическая связь

Описанные схемой на рис. 1 изменения сетки связей между макромолекулами полимера можно представить как образование между ними узлов первого и второго типа (рис. 2).

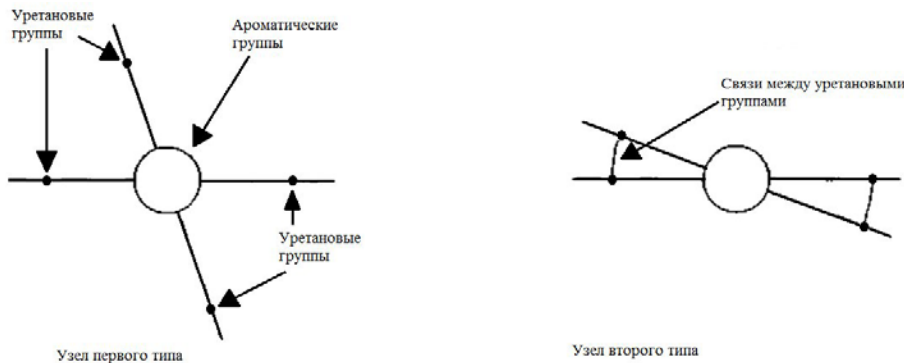


Рис. 2. Типы узлов локализованной сетки уретанового геля

Образовавшийся второй тип узла более прочный, чем первый. Очевидно, что если создать препятствие для реализации зацеплений второго типа, когда одновременно реализуются два типа связей, повышения прочности сетки геля можно избежать и соответственно исключить сдвиговое повышение вязкости системы.

Изложенное выше служит теоретическими предпосылками для выбора способа модификации реологических свойств уретановых загусток. В процессе модификации должна быть исключена способность загустителя к трансформации узлов сетки геля из первого типа во второй. Это можно осуществить разными способами.

Один из способов модификации свойств уретановых загусток – применение солей металлов, способных к образованию координационных связей и блокировке уретановой группы, – показан нами ранее [7].

При взаимодействии ионов металла с уретановыми группами исключается непосредственное взаимодействие между этими группами.

Ослабления донорно-акцепторного взаимодействия уретановых групп макромолекул можно достичь путем поиска более эффективных растворителей для твердой полимерной основы загустителя. При повышении эффективности растворителей полимера должно измениться и реологическое поведение геля.

Целью настоящей работы являлось улучшение псевдопластических свойств уретановых загусток за счет новой системы органических растворителей для твердой основы полимера загустителя, более безопасной в экологическом отношении и позволяющей снизить их расход.

Изложение основного материала

Предметом исследования были растворы и гели блоксополимера, макромолекула которого имеет следующую общую формулу:



где n = 1-5.

В макромолекуле блоксополимера имеются уретановые группы, связанные с ароматическим кольцом (фрагмент толуилنديизоцианата) , алифатические составляющие $[-CH_2-]_n$, а также блоки из оксидов этилена и пропилена $[-CH_2CH_2-O-]_k$, $[CH_2CH(CH_3)-O-]_m$.

Указанные фрагменты характеризуются селективной растворимостью в растворителях, поэтому для получения растворов полимера последний необходимо растворять в смесях растворителей. Наиболее труднорастворимыми участками полимера являются участки, сформированные жесткими фрагментами макромолекул, а именно изоцианатными группами, из чего следует, что прежде всего необходимо повысить эффективность растворения именно этих участков макромолекул. Из числа растворителей использовали: этанол (ТУ 64-11-14-89), гептан (ГОСТ 25824-83), изопропанол (ГОСТ 9805-84); пропиленгликоль (ТУ

563/10.18-0334797-1-90).

Смеси растворителей для растворения блоксополиуретана оценивали по таким характеристикам как молекулярная рефракция и молекулярная поляризация.

Эти характеристики определяли по молекулярной рефракции R и молекулярной поляризации P растворителей, входящих в смесь, с учетом мольной доли каждого растворителя в смеси, а именно:

$$R = \sum_{i=1}^n R_i X_i \quad (1)$$

и

$$P = \sum_{i=1}^n P_i X_i \quad (2)$$

где R_i – молекулярная рефракция i -го компонента;
 P_i – молекулярная поляризация i -го компонента;
 X_i – мольная доля i -го компонента.
 R_i и P_i – справочные данные.

Значения величины R приготовленных смесей растворителей, в которых имело место растворение полимера, находились в пределах $10,05 \div 14,65 \text{ Кл}\cdot\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{моль})$. Величина P смесей изменялась в пределах $37,82 \div 49,75 \text{ Кл}\cdot\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{моль})$.

Загустку из растворов блоксополиуретана получали методом ухудшения селективной растворимости полимера, а именно, путем добавления к раствору полимера воды из расчета 9 частей воды и 1 часть раствора полимера. При перемешивании происходило застуднение раствора и последний переходил в гель. Этот гель использовали в качестве готовой загустки для реологических испытаний.

Реологические характеристики загусток снимали при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$ при помощи ротационного вискозиметра «Rheotest 2» (Германия) в диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma} = 0,02 \div 1,3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Реологические кривые – зависимости вязкости $\eta = f(\dot{\gamma})$ – представляли в логарифмических координатах.

Результаты и обсуждение. В таблице 1 приведены значения вязкости двух уретановых загусток с одной концентрацией загустителя – 10 % и с одной концентрацией сухого полимера в загустке – 2,85 %. Однако раствор загустителя для первой загустки был получен путем растворения полимера в смеси диоксановых спиртов, а вторую загустку получали из смеси полимер:пропиленгликоль:изопропиловый спирт:вода взятых в соотношении 2:3:1:1.

Таблица 1

Реологические характеристики

Скорость сдвига, ln	Вязкость загустки на основе растворов блоксополиуретана, ln	
	диоксановые спирты	пропиленгликоль
1,384	2,21	0,84
1,686	2,15	0,83
2,197	2,04	0,81
2,785	1,92	0,79
3,296	1,74	0,78
3,884	1,38	0,59
4,394	1,07	0,27
4,982	0,68	- 0,14
5,493	0,29	- 0,55
6,081	- 0,18	- 1,03
6,592	- 0,62	- 1,46
7,000	- 1,00	- 1,81

Как видно из таблицы, реологические характеристики геля, полученного из загустителей, полимеры которых растворялись в различных растворителях, разные.

Полученные данные обусловили поиски новой системы растворителей, которая была бы эффективной в отношении улучшения аномально-вязких свойств загусток. С этой целью был выбран ряд растворителей с учетом их экологической безопасности и их способности растворять отдельные фрагменты макромолекул блоксополиуретана. Переход полимера из твердого состояния в раствор имел место в тех смесях растворителей, где растворялись все фрагменты макромолекул. Это состояние полимера наблюдали в смесях растворителей этиловый спирт, гептан, вода при соотношениях 8:1:1. Соотношение твердая основа – растворители составляло 1:1.

Проведенные исследования и их анализ позволили предложить более эффективную систему растворителей для получения раствора загустителя, а именно предложить для получения его товарной

формы из твердой основы следующую систему: этанол – гептан – вода в соотношении 8:1:1.

Достоинства предложенной системы заключаются в том, что экологически чистый этанол в пространстве молекулярная рефракция – молекулярная поляризация находится вблизи области растворимости полиуретанового полимера (рис. 3).

Это позволяет увеличить содержание этанола в предложенной смеси до 80 %. Кроме этого, поскольку предложенная система в отличие от базового варианта (пропиленгликоль – изопропанол – вода) полностью охватывает область растворимости полимера, удалось снизить общее содержание растворителей с 75 % до 50 % и удалить из системы пропиленгликоль, который является наиболее опасным из используемых в смеси растворителей.

В базовом варианте соотношение полимер – растворитель составляет 1:2,5, в предложенном – 1:1, т.е. концентрация твердой полимерной основы в выпускной форме загустителя повышена до 50 %.

На рис. 4 приведены реологические кривые загусток, приготовленных из блоксополиуретана,

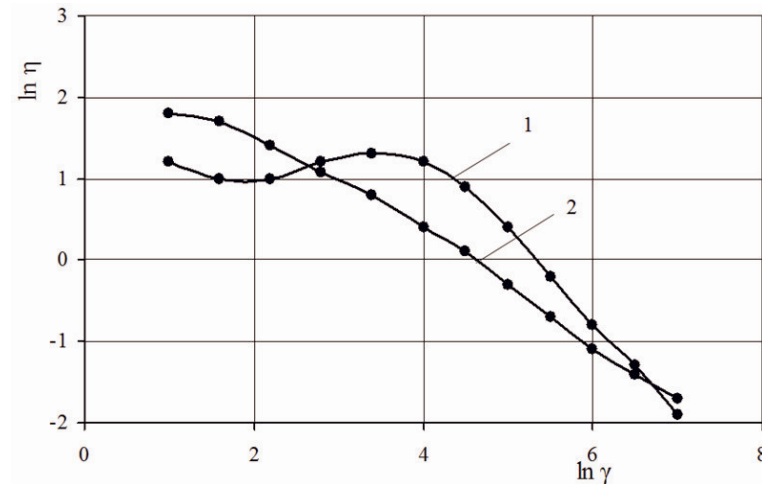


Рис. 4. Реологические кривые загусток, приготовленных из блоксополиуретана, растворенного в различных системах растворителей:
1 – пропиленгликоль:изопропанол:вода (3:1:1);
2 – этанол:гептан:вода (8:1:1)

растворенного в предложенной системе растворителей в сравнении с загусткой из Лапрола-ДЗ [5] (1 – Лапрол-ДЗ, 2 – предложенная система растворителей). Загустки, полученные из полимера, растворенного в предложенной системе растворителей, обладают более выраженным псевдопластическим характером течения (кривая 2 на рис. 4). На кривой 2 отсутствует участок, характеризующий сдвиговое загущение загустки.

Как видно из рисунка 4, в результате замены системы растворителей аномально-вязкие свойства загустки улучшены. Переход в структурную ветвь реологической кривой загустки происходит уже при низких скоростях сдвига, что не требует специальной модификации уретановых загусток и обеспечивает качественную печать на текстильных материалах.

Предложенный состав является более экологически безопасным, что видно из табл. 2, где приведены предельно допустимые концентрации компонентов предложенного и базового составов.

Таблица 2

Предельно допустимые концентрации растворителей в рабочей зоне [20]

Растворитель	ПДК, мг/м ³ в воздухе рабочей зоны
Этанол	1000
Гептан	300 в пересчете на углерод
Изопропанол	10
Пропиленгликоль	4-5

К положительным свойствам предложенной системы растворителей следует также отнести снижение общего содержания растворителей в выпускной форме загустителя.

Выводы. Описан механизм сдвигового загущения загустки на основе полиуретана и предложен один из методов, позволяющих исключить это явление.

Предложена новая система растворителей для растворения твердой полимерной основы загустителя и получения его раствора – товарной формы загустителя.

Новая система включает растворители, которые характеризуются более высокими значениями

предельно допустимых концентраций в рабочей зоне, что делает более безопасными условия труда в производственных помещениях печатных цехов.

Предложенная система растворителей обеспечивает улучшение псевдопластических свойств уретановой загустки, повышение концентрации твердой полимерной основы загустителя в его товарной форме, снижение общего расхода растворителей.

Литература

1. Сенахов А. В. Загустки, их теория и применение / Сенахов А. В., Коваль В. В., Садов Ф. И. – Москва : Легкая индустрия, 1972. – 304 с.
2. Алексеева О. В. Новые загустители для печатания хлопчатобумажных тканей пигментными красителями / О. В. Алексеева, О. В. Рожкова, А. Н. Прусов // Текстильная промышленность. – 1995. – № 3. – С. 29.
3. Сухорукова С. А. Синтез и исследование анионоактивных полиуретанов / С. А. Сухорукова, Н. И. Левченко, А. П. Греков, В. А. Храновский // Высокомолекулярные соединения. – 1984. – Сер. А. – Т. 26, № 5. – С. 932–938.
4. Яновская О. В. Использование упронила в качестве загустителя пигментных печатных красок / О. В. Яновская, А. В. Мищенко // Ресурсосберегающие технологии : сб. научных трудов. – К., 1993. – С. 27–28.
5. Антоненко Т. А. Лапрол ДЗ – олигомерный загуститель для водных систем / Т. А. Антоненко // Информационный листок № 116, Серия Р.61.65.09. – Владимир : ЦНТИ, 1993. – 2 с.
6. Мищенко А. В. Структура и механизм реологического поведения полиуретановых гелей, полученных при застудневании / А. В., Мищенко, Н. И. Костыря, Т. А. Антоненко // Украинский химический журнал. – 2000. – Т. 66, № 2. – С. 120–123.
7. Мищенко А. В. Явление сдвигового загущения в полиуретановых гелях и его механизм / А. В. Мищенко, Е. В. Мищенко, Н. И. Костыря // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологий и дизайна. – 2014. – № 1. – С. 13–17.
8. Carreau P. J. A Conformation Model for Polymer Solutions / P. J. Carreau // Supplement to Rheologica Acta. – 1988. – № 29. – С. 91–93.
9. Ait-Kadi A. Rheological Properties of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions / A. Ait-Kadi, P. Carreau, G. Chauveteau // Journal of Rheology. – 1987. – № 31(7). – С. 537–561.
10. Otsubo Y. Size Effects on the Shear-Thickening Behavior of Suspensions Flocculated by Polymer Bridging / Y. Otsubo // Journal of Rheology. – 1993. – № 37(5). – С. 789–809.
11. Hu Y. Rheological and Flow Birefringence Studies of a Shear-Thickening Complex Fluid – a Surfactant Model System / Y. Hu, S. Q. Wang, A. M. Jamieson // Journal of Rheology. – 1994. – № 38(3). – С. 531–546.
12. Boersma W. H. Computer Simulations of Shear Thickening of Concentrated Dispersions / W. H. Boersma, J. Laven, H. N. Stein // Journal of Rheology. – 1995. – № 39(5). – С. 841–860.
13. Dintezis F. R. Shear-Thickening and Flow-Induced Structure In a System Of DMSO Containing Waxy Maize Starch / F. R. Dintezis, E. B. Bagley, F. C. Felker // Journal of Rheology. – 1995. – № 39(6). – С. 1399–1409.
14. Frith W. J. Shear Thickening In Model Suspensions of Sterically Stabilized Particles / W. J. Frith, P. d'Haene, R. Buscall, J. Mewis // Journal of Rheology. – 1996. – № 40(1). – С. 531–548.
15. Bender J. Reversible Shear Thickening In Monodisperse And Bidisperse Colloidal Dispersions / J. Bender, N. J. Wagner // Journal of Rheology. – 1996. – № 40(5). – С. 899–916.
16. Hoffman R. L. Explanations For The Cause of Shear Thickening In Concentrated Colloidal Suspensions / R. L. Hoffman // Journal of Rheology. – 1998. – № 42(1). – С. 111–124.
17. Yavich D. Experimental Studies of an Entangled Polystyrene Solution In Steady State Mixed Type Flows / D. Yavich, D. W. Mead, J. P. Oberhauser, L. G. Leal // Journal of Rheology. – 1998. – № 42(3). – С. 452–461.
18. Hu Y. Shear Thickening In Low-Concentration Solutions of Worm-Like Micelles I: Direct Visualization of Transient Behavior And Phase Transitions / Y. Hu, Ph. Boltenhagen, D. J. Pine // Journal of Rheology. – 1998. – № 42(4). – С. 1211–1235.
19. Липатов Ю. С. Структура и свойства полиуретанов : [монография] / Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. – Киев : Наукова думка, 1970. – 280 с.
20. Вредные вещества в промышленности / под ред. Н. В. Лазарева, Э. Н. Левина. – Ленинград : Химия. – 1989. – Т. 1. – 590 с.

Рецензія/Peer review : 1.11.2016 р.

Надрукована/Printed : 13.12.2016 р.
Рецензент: д.т.н., проф. Валько Н.И.