

УДК 677.027.6

І. СЛЕПЧУК, О.Я. СЕМЕШКО, Ю.Г. САРИБСКОВА, І.М. КУЛІШ
Херсонський національний технічний університет**ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЗШИВАЮЧИХ АГЕНТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ
ПОЛІУРЕТАНОВИХ ПОЛІМЕРНИХ ПЛІВОК**

У даній роботі вивчені закономірності формування та властивості полімерних плівок з водних дисперсій алифатичних поліуретанів. Представлені результати дослідження впливу кількості функціональних груп гліцидилових ефірів на ступінь затвердіння поліуретанових полімерів. Результати визначення стійкості сформованих поліуретанових плівок до гідролітичної деструкції та до дії мильно-содових розчинів свідчать про можливість застосування досліджуваних полімерів для застосування на текстильних матеріалах з метою створення захисних покриттів а бо покриттів зі спеціальними властивостями.

Ключові слова: поліуретанова дисперсія, зшиваючий агент, полімерна плівка, ступінь затвердіння, гідролітична стійкість.

И. СЛЕПЧУК, О.Я. СЕМЕШКО, Ю.Г. САРИБЕКОВА, И.Н. КУЛИШ
Херсонский национальный технический университет**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ НА СВОЙСТВА
ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК**

В данной работе изучены закономерности формирования и свойства полимерных пленок из водных дисперсий алифатических полиуретанов. Представлены результаты исследования влияния количества функциональных групп глицидиловых эфиров на степень отверждения полиуретановых полимеров. Результаты определения устойчивости сформированных полиуретановых пленок к гидролитической деструкции и действию мыльно-содовых растворов свидетельствуют о возможности применения исследуемых полимеров с целью создания защитных покрытий или покрытий со специальными свойствами на текстильных материалах.

Ключевые слова: полиуретановая дисперсия, сшивающий агент, полимерная пленка, степень отверждения, гидролитическая устойчивость.

I. SLEPCHUK, O. SEMESHKO, YU. SARIBYEKOVA, I. KULISH
Kherson National Technical University**RESEARCH ON INFLUENCE OF CROSSLINKING AGENT ON PROPERTIES
OF POLYURETHANE POLYMER FILMS**

Regularities of the formation and properties of polymer films from aqueous dispersions of aliphatic polyurethanes are studied in this paper. The results of the study of the effect of the amount of functional groups of glycidyl esters on the degree of curing of polyurethane polymers are presented. The results of determining the stability of formed polyurethane films to hydrolytic degradation and the action of soap-soda solutions indicate the feasibility of using of investigated polymers in order to create protective coatings or coatings with special properties on textile materials.

Keywords: polyurethane dispersion, a crosslinking agent, a polymer film, the degree of cure, hydrolytic stability.

Постановка проблеми

Зростаючий попит на високу хімічну стійкість і механічну міцність, а також обмеження, пов'язані з викидом летких органічних сполук, призвели до розробки нових полімерних композицій для текстильної промисловості [1, 2].

Водні дисперсії полімерів мають важливе практичне значення в технології обробки текстильних матеріалів завдяки поєднанню цінних властивостей і відповідності сучасним екологічним вимогам [3]. Очікується, що попит на полімерні дисперсії з метою практичного використання в автомобільній, текстильній, меблевій та інтер'єрній галузях в 2018 р. досягне 202,2 тис. т [4].

А отже, пошук і дослідження нових полімерних з'єднань для застосування у текстильній промисловості у якості екологічних високоякісних покриттів є актуальним.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Плівки, утворені з водних дисперсій, в порівнянні з плівками, отриманими з полімерів на основі розчинників, характеризуються більш низькими фізичними властивостями, такими як міцність, стійкість до впливу води та органічних розчинників, що обумовлено наявністю гідрофільних груп в молекулярному ланцюгу полімеру.

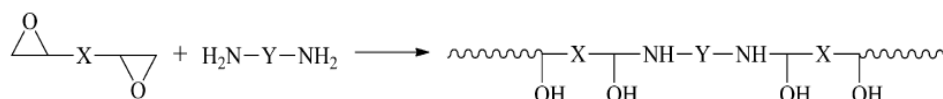
У деяких випадках полімери використовують у вигляді незшитих термопластичних плівок [5], проте в багатьох областях, де необхідні матеріали з поліпшеними експлуатаційними властивостями, для отримання просторової структури сітки необхідна наявність функціональних груп, таких як азирідінові [4], епоксидні [6], ізоціанатні [7], оксазолінові [8], кето-, ацетоксі і карбодіімідні [9], які вимагають наявності додаткових функціональних груп для утворення зшивок.

Одним з найбільш перспективних методів введення додаткових функціональних груп в дисперсійну систему є застосування зшиваючих агентів, коли додаткові групи вводяться в водну фазу, де вони не вступають в реакцію до тих пір, поки не наблизяться до реакційноздатних груп полімерної частини під час формування плівки.

Меламінформальдегідні смоли [10] зазвичай застосовуються для структурування водних дисперсій полімерів, процес зшивання є транс-етерифікацією гідроксильних груп. Традиційні зшиваючі агенти небезпечні через їх токсичність, так як вони виділяють леткі речовини, такі як формальдегід, в процесі затвердіння і експлуатації виробів.

Багатофункціональні епоксидні смоли, такі як гліцидилові ефіри, комерційно доступні і добре відомі своїми властивостями, в тому числі високою механічною міцністю, термостійкістю і т.д.

Реакція між епоксидом і аміном була досліджена авторами [11] в діапазоні температур 40-150°C. Вивчено каталіз і селективність процесу полімеризації, оскільки крім α -приєднання до атому вуглецю метиленової групи також можливо β -приєднання до атому вуглецю СН-групи:



Епоксиди є мультигідроксидними сполуками і можуть ввести точки розгалуження в основний ланцюг поліуретану з утворенням сітчастої зшитої структури [12, 13]. Тому перспективним є застосування гліцидилових ефірів для попереднього зшивання водної дисперсії поліуретану, реакція яких заснована на взаємодії епоксидних груп з гідроксильними і вторинними аміногрупами.

Формулювання мети дослідження

Дослідження впливу гліцидилових ефірів на ступінь затвердіння поліуретанових полімерів та на стійкість сформованих поліуретанових плівок до гідролітичної деструкції та до дії мильно-содового розчину з метою їх застосування в якості покриттів текстильних матеріалів.

Викладення основного матеріалу дослідження

У якості об'єкта дослідження в роботі використовували водні дисперсії аліфатичних поліуретанів Аквапол 12, Аквапол 14, Аквапол 21 виробництва ТОВ «НВП «Макромер», м. Владімір (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристика плівкоутворюючих речовин

Назва	Сухий залишок, %	pH	Розмір частинок, мкм	В'язкість при 25°C, мПа·с
Аквапол 12	30,3	7,81	< 0,1	17,4
Аквапол 14	35,0	7,36	≈ 0,1	20,1
Аквапол 21	28,0-32,0	6,50-8,50	≈ 0,1	100,0

У якості зшиваючих агентів були використані моно-, ди- і тригліцидилові ефіри (ТОВ «НВП «Макромер», м. Владімір), характеристика яких наведена в табл. 2. Для порівняння ефективності зшиваючої дії препаратів використовували модифіковану диметилолдигідроксіетиленсочовину – Appretta ECO («MKS-Devo», Туреччина).

Для вивчення процесу зшивання в системі відоме використання фазової контрастної або електронної мікроскопії, ІЧ- і ЯМР-спектроскопії, визначення зміни температури склування при динамічних впливах на плівку [14]. Однак найбільш широко з цією метою використовують кількісний аналіз характеристик полімеру, заснований на застосуванні теорії будови полімерних сіток.

Таблиця 2

Характеристика зшиваючих агентів

Назва	Хімічний склад	Масова частка епоксидних груп, $M_{e.g.}$, %	В'язкість при 25°C, μ , мПа·с
Лапроксид 301-Б	Моногліцидиловий ефір бутилгліколя	16,0-20,0	3-8
Лапроксид АФ	Моногліцидиловий ефір алкілфенола	11,0-14,0	100-150
Лапроксид 702	Дигліцидиловий ефір поліоксіпропіленгліколя	7,5-10,5	70-120
Лапроксид 703	Тригліцидиловий ефір поліоксіпропілентріола	13,5-16,5	90-160
Лапроксид 603	Тригліцидиловий ефір поліоксіпропілентріола	16,5-19,5	80-150
Лапроксид ТМП	Тригліцидиловий ефір триметилпропана	27,0-31,0	150-250

У даній роботі ефективність зшиваючої дії досліджуваних ефірів оцінювали за кількістю ацетоннерозчинних фракцій сформованих полімерних плівок під час екстрагування зразків в розчиннику [15]. Для цього полімерні плівки формували на скляній підкладці і висушували при 80°C. Далі зразки екстрагували ацетоном протягом 24 год. Після вилучення та висушування плівок до постійної ваги розраховували ступінь їх затвердіння за різницею мас [13].

Аналіз ацетоннерозчинної фракції полімерів показує, що індивідуальні полімерні плівки, сформовані з Аквапол 12 і Аквапол 21, розчинні в ацетоні і не здатні забезпечити якісні показники полімерного покриття [16]. На рис. 1-3 представлені залежності, що характеризують вплив типу і концентрації зшиваючих агентів на стійкість полімерних плівок до дії органічних розчинників. Раніше проведені дослідження показали [17], що неефективними зшиваючими агентами для формування тривимірної просторової сітки плівок Аквапол 12 є Лапроксиди марок АФ і 310-Б, а також Appretta ESO, тому ці дані не представлені на рис. 1.

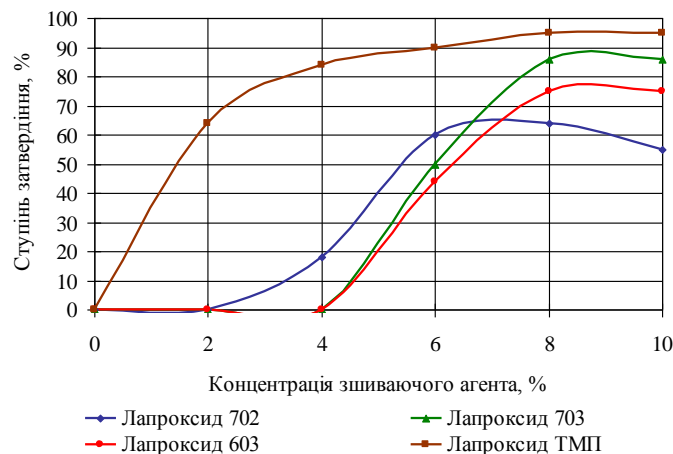


Рис. 1. Вплив зшиваючих агентів на ступінь затвердіння плівки Аквапол 12

Введення Лапроксиду марки 702 при концентрації 6% підвищує кількість ацетоннерозчинної фракції до 63%. Застосування Лапроксиду ТМП в концентрації 6-10% призводить до отримання 90% нерозчинної фракції, а додавання 8% Лапроксидов марок 703 і 603 до 85 і 74%, відповідно, що підтверджує структурування полімерної системи.

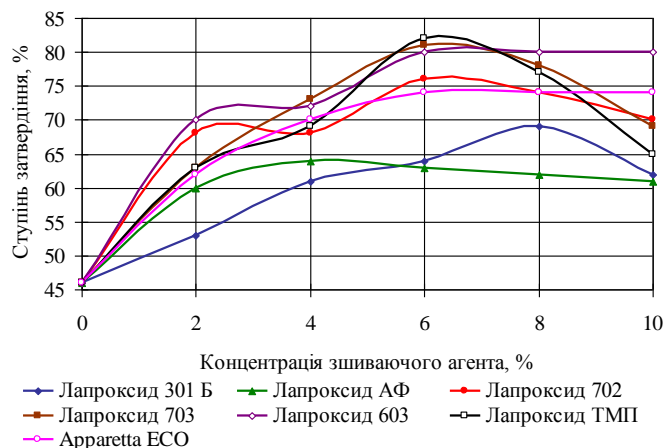


Рис. 2. Вплив зшиваючих агентів на ступінь затвердіння плівки Аквапол 14

На рис. 2 представлені результати впливу концентрації зшиваючих агентів на стійкість до дії розчинника плівки Аквапол 14. Слід зазначити, що кількість ацетонорозчинної фракції індивідуальної плівки Аквапол 14 досить висока і становить 46% [18]. Використання всіх зшиваючих агентів, що застосовуються в даному дослідженні, сприяє підвищенню вмісту полімерної фракції після екстрагування. В результаті проведених досліджень встановлено, що оптимальна концентрація зшиваючих агентів для поліуретанової дисперсії Аквапол 14 становить 4-6%. Кількість ацетонорозчинної фракції для композицій на основі Аквапол 14, що містять Лапроксиди марок 301-Б та АФ, також складає 60-65%, Лапроксид 702 і Appretta ESO – 70-75%, а для композицій з Лапроксидами ТМП, 703 і 603 полімерний залишок становить 75-80%.

Дослідження поліуретанової дисперсії Аквапол 21 (рис. 3) показало низький ступінь міжмолекулярного зшивання, що призводить до повного розчинення індивідуальної плівки в органічному розчиннику. Введення в якість зшиваючого агента Лапроксидів марок 702, АФ і Appretta ESO також не забезпечує необхідну кількість поперечних зв'язків і не підвищує їх стійкість.

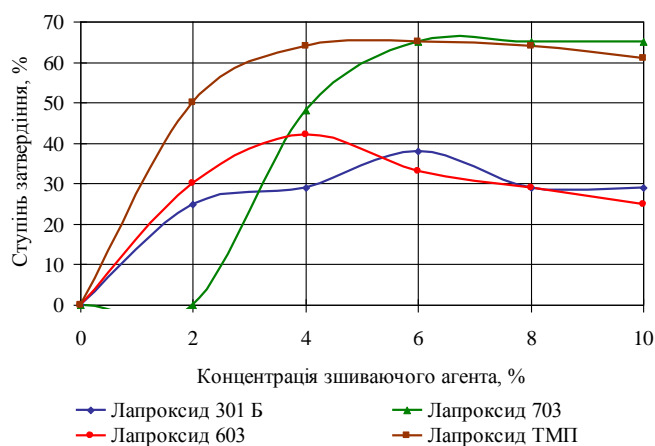


Рис. 3. Вплив зшиваючих агентів на ступінь затвердіння плівки Аквапол 21

Згідно з отриманими даними, представленими на рис. 3, найбільш ефективними зшиваючими агентами, що структурують плівки, сформовані з Аквапол 21, є Лапроксиди марок 301-Б, ТМП, 703 і 603. Кількість ацетонорозчинної фракції при використанні зшиваючих агентів Лапроксид 301-Б та 603 в кількості від 2% відповідає 30-35%, а введення 2% Лапроксиду ТМП або 6% Лапроксиду 703 призводить до підвищення досліджуваного показника до 64%.

Додаткове введення Лапроксидів і Appretta ESO в композицію знижує ступінь структурування полімерних плівок, що є наслідком дії зшиваючих агентів як розчинників. Це призводить до зниження ступеня поперечного зшивання полімеру і погіршення якісних властивостей композиції.

Тривалий термін ефективної експлуатації виробу є найважливішим завданням при модифікації полімеру. Під дією сонячного світла, високої температури, води, кисню повітря в полімерних виробках швидко починають відбуватися процеси розкладання, і накопичуються продукти деструкції. До одного з

найбільш поширених видів хімічної деструкції полімерів для текстильної продукції є гідроліз, що позначається на показнику стійкості виробів до мокрих обробок. Схильність до гідролізу визначається природою функціональних груп і зв'язків, що входять до складу полімеру. При гідролізі бічних функціональних груп змінюється хімічний склад полімеру; при гідролізі зв'язків, що входять до складу основної молекулярної ланцюга, знижується молекулярна маса полімеру.

Оскільки плівки, отримані на основі поліуретанових дисперсій, піддаються гідролітичній деструкції, далі було вивчено стійкість індивідуальних плівок і полімерних композицій із зшиваючими агентами до водних обробок при різних температурах (рис. 4-6). Згідно з отриманими даними, що характеризують процес розчинення полімерних плівок, практично всі зразки в різній мірі піддаються гідролітичній деструкції.

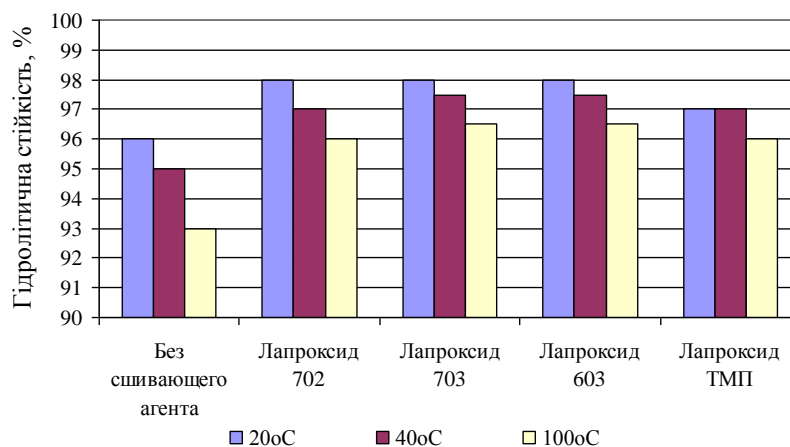


Рис. 4. Гідролітична стабільність Аквапол 12

Плівки на основі Аквапол 12 мають відносно високі показники гідролітичної стабільності (рис. 4). Так при 20 і 40°C плівка руйнується на 4-5%, а при 100°C – на 7%. Використання Лапроксидів марок 702, ТМП, 703 і 603 підвищує гідролітичну стабільність плівок на 4% при всіх досліджуваних температурах гідролізу.

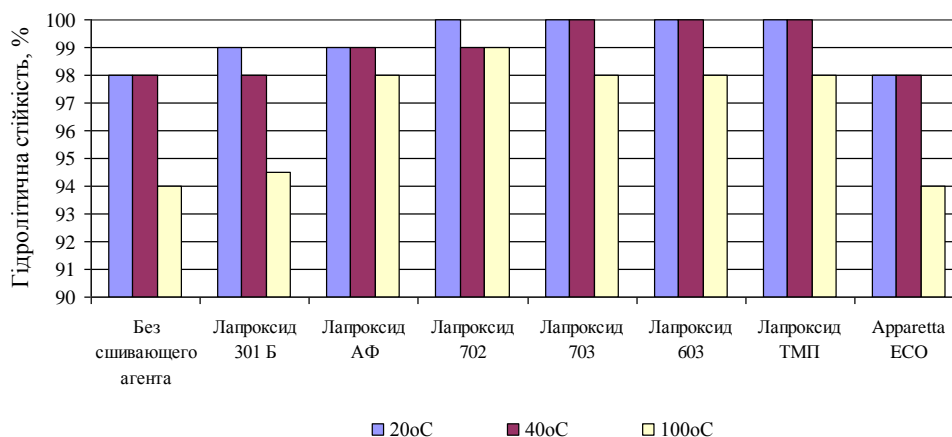


Рис. 5. Гідролітична стабільність Аквапол 14

Індивідуальна плівка Аквапол 14 вже має високий показник стійкості до водних обробок, який становить 98% при 20 і 40°C і 93% при 100°C, а введення зшиваючих агентів тільки підвищує його (рис.5).

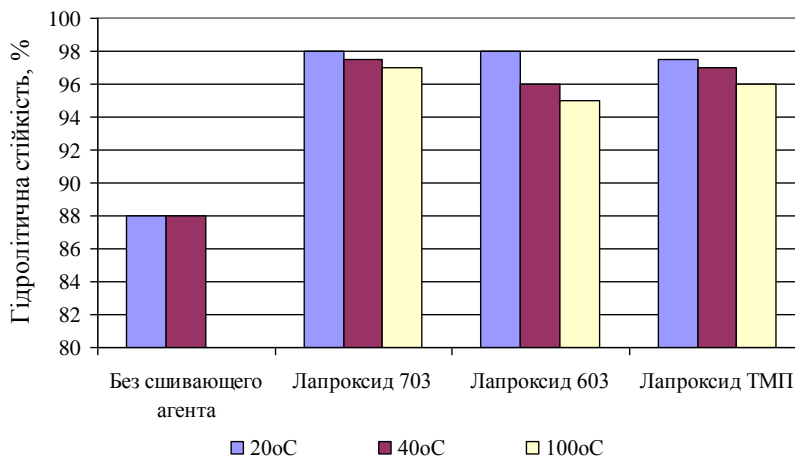


Рис. 6. Гідролітична стабільність Аквапол 21

Поліуретанова дисперсія Аквапол 21 при висиханні не утворює міцних хімічних зв'язків між бічними функціональними групами, тому при 20 і 40°C показник гідролітичної стабільності індивідуальної плівки дорівнює 88%, а при 100°C відбувається її повна гідролітична деструкція. Використання Лапроксидів ТМП, 603 і 703 сприяє підвищенню стабільності полімерних композицій при 20 і 40°C на 10%, проте забезпечує високий показник гідролітичної стабільності плівок при 100°C, рівний 95-97%.

Висновки

Шляхом визначення частки ацетнонерозчинної фракції поліуретанових полімерів встановлено, що найефективнішими зшивачими агентами є Лапроксиди марок 703 та ТМП. Слід зазначити, що індивідуальні плівки з Аквапол 12 та Аквапол 21 повністю розчинились при екстрагуванні. Ступінь затвердіння плівки з Аквапол 14 сягає 45%. Введення Лапроксидів марок 703 та ТМП при концентрації 6-8% призводить до підвищення ступеня затвердіння поліуретанових плівок. Зокрема ступінь затвердіння для Аквапол 12 зростає до 85 і 95%, Аквапол 14 – до 82 і 83%, Аквапол 21 – 66 і 65% відповідно.

Визначено, що застосування зшивачих агентів знижує гідролітичну деструкцію досліджуваних композиційних плівок. Найбільш високими показниками стійкості до дії води володіють плівки, що містять в якості зшивачих агентів Лапроксиди марок ТМП, 603 і 703. Їх введення в полімерну композицію дозволяє підвищити гідролітичну стабільність плівок до 100% при 20 і 40°C та підвищити стійкість до водної деструкції на 4-6% при 100°C.

Список використаної літератури:

1. Pat. 2013/051142 EP. Polyurethane dispersions for coating textiles / Grablowitz H.G. – appl. number: PCT/EP2013/051142; filed 25.01.2012; publ. 01.08.2013.
2. She Y. Preparation and characterization of Waterborne Polyurethane Modified by Nanocrystalline Cellulose / She Y., Zhang H., Song S., Lang Q., Pu J. // «Fluid resistance of PU composite». BioResources. – 2013. – Vol. 8, №2 – P. 2594-2604.
3. Athawale V.D. Synthesis, characterization, and comparison of polyurethane dispersions based on highly versatile anionomer, ATBS, and conventional DMPA / V.D. Athawale, M.A. Kulkarni // Journal of Coatings Technology & Research. – 2010. – Vol. 7, Issue 2. – P. 189-199.
4. Pat. 2006/1618158 B1 EP. Waterbased high abrasion resistant coating / Pinter W. M. – appl. number: 04760537.3; filed 13.04.2004; publ. 02.08.2006 Bull. 2006/31.
5. Tramontano V.J. Synthesis and Coating Properties of Novel Waterborne Polyurethane Dispersions / V.J. Tramontano, M.E. Thomas, R.D. Coughlin // Technology for Waterborne Coatings. Editor: J.E. Glass. – Washington, DC: American Chemical Society, 1997. – Chapter 9. – P. 164–182.
6. Глубиш П.А. Применение полимеров акриловых кислот и ее производных в текстильной и легкой промышленности: Монография. – М.: Легкая индустрия, 1975. – 58 с.
7. Wu S. Crosslinking of acrylic latex coatings with cycloaliphatic diepoxide / S. Wu, M.D. Soucek // Polymer. – 2000. – Vol. 41, Issue 6. – P. 2017-2028.
8. Nanomaterials for the Life Science. Vol.5: Nanostructured Thin Films and Surfaces. Editor: Challa S.S.R. Kumar. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – 431 p.

9. Pat. 1999/5936043 A U.S., Polymers crosslinkable with aliphatic polycarbodiimides / Brown W. T. – appl. number: 08/756,208; filed 25.11.1996; publ. 10.08.1999.
10. Higginbottom H.P. Cure of secondary carbamate groups by melamine-formaldehyde resin / Higginbottom H.P., Bowers G.R., Ferrell P.E., Hill L.W. // Journal of Coatings Technology. – 1999. – Vol. 71, №894. – P. 49-60.
11. Tillet G. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature / G. Tillet, B. Boutevin, B. Ameduri // Progress in Polymer Science. – 2011. – Vol. 36, Issue 2. – P. 191-217.
12. Wen X. Crosslinked polyurethane–epoxy hybrid emulsion with core–shell structure / X. Wen, R. Mi, Y. Huang, J. Cheng, P. Pi, Z. Yang // Journal of Coatings Technology and Research. – 2010. – Vol. 7, Issue 3. – P. 373-381.
13. Blank W.J. Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction / W.J. Blank, Z.A. He, M. Picci // The Journal of Coatings Technology. – 2002. – Vol/ 74, Issue 926. – P. 33-41.
14. Слєпчук І. Дослідження фізико-хімічних властивостей сумішей полімерів для розробки композиційних полімерних складів у процесах опорядження текстильних матеріалів / І. Слєпчук, І.М. Куліш, Г.С. Сарібєков // Вісник Хмельницького національного університету. – 2012. – №5. – С. 111-115.
15. Смит М.А. Современный контроль качества резиновых смесей / М.А. Смит, Х. Росбук // Международная конференция по каучуку и резине. Секция «С». – Москва, 18-22 сентября 1984. – С. 51.
16. Слєпчук І. Исследование влияния сшивающих агентов на характеристики пространственной сетки стирол-акрилового полимера Lacrytex 640 / И. Слєпчук, И.Н. Кулиш, Д.Г. Сарібєкова // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2014. – №2. – С. 83-86.
17. Pasichnyk M. Network characterization and swelling behavior of polymer compositions for surface modification of textile materials / M. Pasichnyk, I. Slepchuk, S. Michielsen // Science, Technology and Higher Education. Monograph: edited by Accent Graphics communications. – Canada. – 2012. – Vol. II. – P. 479-485.
18. Сарібєкова Д.Г. Исследование свойств полиуретановой дисперсии Аквапол 12 для создания полимерных покрытий на текстильных материалах / Д.Г. Сарібєкова, И.Н. Кулиш, И. Слєпчук // Вісник Хмельницького національного університету. – 2013. – №5. – С. 101-105.