

На правах рукописи

МИЩЕНКО АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНОЙ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ
ДИСПЕРСИИ ДЛЯ ВОДОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ**

05.17.06. – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2014

Работа выполнена на кафедре «Химические технологии» Владимирского государственного университета имени А.Г. и Н.Г. Столетовых

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
Панов Юрий Терентьевич,
заведующий кафедрой «Химические технологии» Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Марков Анатолий Викторович,
профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

кандидат технических наук
Фридман Олег Андреевич,
директор ЗАО «Эклип» - Дочернего общества ОАО «Полимерсинтез»

Ведущая организация:

Ивановский государственный химико-технологический университет

Защита состоится «___» декабря 2014 года в ___ на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, Москва, Миусская пл. д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.01

Биличенко Ю.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Водные полиуретановые дисперсии (ПУД) представляют собой стабилизированные дисперсии высокомолекулярных полиуретанмочевин и полиуретанов (ПУ) в воде. Устойчивый интерес к водно-дисперсионным системам определяется жесткими законодательными нормами, принятыми в США и Европе, по вопросам регулирования содержания органических растворителей в рецептурах лакокрасочных материалов, клеев и герметиков.

В технологии получения ПУД используют значительное количество низкокипящих и высококипящих органических растворителей для регулирования вязкости гидрофилизованного предполимера при его диспергировании. При этом низкокипящие растворители отгоняются при пониженном давлении, а высококипящие остаются в составе ПУД. В современных ПУД содержание органических растворителей находится в интервале от 0,01 до 5 мас. %.

Варьированием природы сырьевых компонентов возможно снижение вязкости предполимера, позволяющее полностью исключить использования растворителей в технологии ПУД. Один из способов снижения вязкости – использование в синтезе предполимера полиоксипропиленгликолей (ППГ).

Расширение ассортимента ППГ, связанное с внедрением нового промышленного способа их синтеза с использованием DMC (double metal cyanide) катализаторов, позволило получать полиэферы с эквивалентной массой более 2000 г/экв практически без потери функциональности. Высокая функциональность DMC-полиэфиров обуславливает возможность синтеза полиуретановых эластомеров (ПУЭ) со значительно более высокими ММ, чем это ранее было возможно при использовании «традиционных» полиолов и, соответственно, новым уровнем свойств. Кроме того превосходная стойкость к гидролизу в сочетании с высокой гидрофобностью высокомолекулярных ППГ и низкой стоимостью делает DMC-полиэферы идеальными кандидатами при получении дешёвых водостойких ПУ покрытий.

Представленная работа, посвященная изучению свойств ПУЭ на основе DMC-полиэфиров с различными ММ и разработке на основе таких полиэфиров экологически эффективной ПУД, не содержащей органических растворителей, является весьма актуальной.

Цель работы. Разработка технологии получения экологически эффективной полиуретановой дисперсии на основе DMC-полиэфиров, не содержащей органических растворителей, образующей покрытия с высокой водостойкостью, прочностью и эластичностью.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Синтез полиуретановых эластомеров на основе DMC-полиэфиров. Изучение молекулярно-массовых и физико-механических характеристик синтезируемых эластомеров и сравнение с полиуретановыми эластомерами на основе «традиционных» полиэфиров.
- Разработка технологии получения полиуретановой дисперсии на основе DMC-полиэфиров, не содержащей органических растворителей.
- Исследование влияния технологических параметров и состава рецептуры полиуретановой дисперсии на эксплуатационные свойства покрытий, получаемых на её основе.

Научная новизна работы. Установлено влияние молекулярной массы DMC-полиэфиров в интервале от 2000 до 18000 на физико-механические характеристики и упругий гистерезис полиуретановых эластомеров линейного строения.

Выявлено, что максимальные прочностные характеристики имеют полиуретановые эластомеры на основе DMC-полиэфира с ММ 4000.

Установлено, что увеличение молекулярной массы DMC-полиэфиров от 2000 до 18000 понижает площадь петли упругого гистерезиса полиуретановых эластомеров в 2 раза.

Впервые получены зависимости между содержанием диметилпропионовой кислоты в предполимере, степенью нейтрализации карбоксильных групп, степенью удлинения цепи, температурой на стадии удлинения цепи и размером частиц, вязкостью полиуретановой дисперсии на основе DMC-полиэфиров, не содержащей органических растворителей, и физико-механическими свойствами покрытий на её основе.

Практическая значимость работы. На основании проведенных исследований разработана экологически эффективная полиуретановая дисперсия, не содержащая в своем составе органических растворителей, образующая покрытия с высокой водостойкостью, прочностью и эластичностью.

Показано, что оптимальное сочетание потребительских характеристик имеет полиуретановая дисперсия с содержанием основного вещества 38 – 42 %, концентрацией диметилпропионовой кислоты в предполимере 3,5 – 4,0 мас. %, степенью нейтрализации карбоксильных групп 0,9 и степенью удлинения цепи 0,9.

Разработана технологическая инструкция на выпуск опытных партий такой дисперсии: «Водная полиуретановая дисперсия «Аквапол 15», РТИ 01-076-13.

Полиуретановая дисперсия «Аквапол 15» показала положительные результаты испытаний при применении в качестве водозащитного покрытия по тканям, по текстильным перчаткам, связующего для пигментной печати и клея для упаковки.

Подана заявка на патент № 2014 119847 от 19 мая 2014 г.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертации были представлены на VI Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев-2012»; V Международной студенческой электронной научной конференции «Студенческий научный форум»; XI Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2013»; Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии»; Шестой всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014». По результатам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ. Среди них 3 работы в научных журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, характеристик объектов и методов исследования, экспериментальной части, вывода, библиографического списка из 112 наименования и приложений. Работа изложена на 144 страницах, содержит 70 рисунков и 31 таблицу.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе рассмотрена структура, свойства и методы синтеза ПУЭ и ПУД. Рассмотрено влияние методов и основных параметров синтеза на физико-механические характеристики ПУЭ и покрытий из ПУД на основе простых полиэфиров; реологические свойства и размер частиц дисперсий.

Во второй главе приведены объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования были выбраны «традиционные» ППГ с ММ 1000 (Voranol 1010 L, Dow) и 2000 (Desmofen 2060, Bayer) и ППГ, синтезированных с ДМС-катализатором, с ММ 2000, 4000, 8000, 12000 и 18000 (Лапролы-2002Д, 4002Д, 8002Д, 12002Д, 18002Д, НПП «Макромер»). Изоцианаты: толуилنديизоцианат (ТДИ, Desmodur T80, Bayer) и изофорондиизоцианат (ИФДИ, Vestanat IPDI, Evonik). Удлинитель цепи: 1,4-бутандиол (БД), этилендиамин (ЭДА), 2-метил-1,5-диаминопентан (Dytek A, Evonik), 1,2-диаминоциклогексан (Dytek DCH-99, Evonik) и триглицидиловый эфир триметилпропана (Лапроксид ТМП, НПП «Макромер»). Внутренний эмульгатор – диметилпропионовая кислота (ДМПК, bis-MPA, Perstorp). Нейтрализующий агент – триэтиламин (ТЭА). Пленки из ПУЭ и ПУД.

Синтез ПУЭ проводился в диметилформамиде. Содержание жестких сегментов (ЖС) составляло 31,5 и 35,4 мас. % для ПУЭ на основе ТДИ и ИФДИ соответственно. ПУ пленки изготавливались наливом раствора полимера в обработанные антиадгезивом формы. Полученные пленки выдерживались не менее 7 суток при комнатной температуре до первого физико-механического испытания.

Синтез ПУД проводился по предполимерной методике.

Пленки из ПУД формировались ракельным ножом на полиэтилентерефталатных пленках. Отверждение пленок из дисперсий происходило за счет удаления воды в течение суток при комнатной температуре и 1 часа при 100 °С в сушильном шкафу.

Физико-механические испытания эластомеров проводились на приборе INSTRON 3369 по стандартной методике.

Анализ полимеров методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) проводился с помощью системы для высокоэффективной хроматографии фирмы Perkin Elmer.

ИК-анализ проводился на ИК-идентификаторе ChemID фирмы Smith's с Фурье-преобразованием методом многократного нарушенного полного отражения на алмазном кристалле.

Распределение размеров частиц дисперсии определялось на измерителе размеров наночастиц Photocor Mini методом динамического рассеяния света.

Измерение кажущейся вязкости дисперсий и предполимеров проводилось на ротационном вискозиметре ViscoTester 6/7L по стандартной методике.

Измерение водопоглощения и содержания нелетучих веществ проводилось по стандартной методике.

В третьей главе определены *параметры синтеза ПУ предполимеров и ПУЭ*.

ПУЭ синтезировались в две стадии: вначале синтезировался ПУ предполимер на основе ППГ в избытке диизоцианата и далее, после добавления удлинителя цепи, проводилась его полимеризация в растворителе.

Определение параметров синтеза ПУ предполимеров проводилось с целью получения их с узким молекулярно-массовым распределением (ММР). ПУЭ, полученные из предполимеров с узким ММР, имеют равномерное распределение ЖС, позволяющее более полно оценить влияние ММ мягкого сегмента (МС) на их механические свойства. Было показано, что для получения предполимеров с узким ММР синтез необходимо проводить при $T = 80-85\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этом увеличение скорости перемешивания реакционной массы от 120 до 350 об/мин не сказывается на их ММР, но на 20 % уменьшает среднее время реакции.

Определение параметров синтеза ПУЭ проводилось с целью получения полимера с наибольшей ММ. Из-за сильного нарастания вязкости растворов ПУЭ при приближении степени конверсии к единице реакция останавливалась при достижении ММ достаточной для получения бездефектной (без пузырей) и прочной пленки. Было установлено, что необходимое время синтеза составляет 3 ч, температура $100-105\text{ }^{\circ}\text{C}$, скорость перемешивания 600 об/мин и соотношение изоцианатных групп к гидроксильным группам (NCO/OH) 1,05

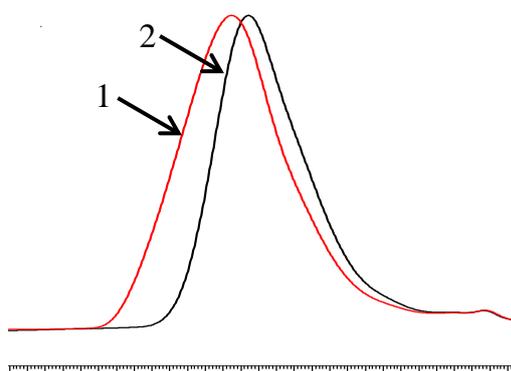


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение ПУЭ на основе Лапрола-8002Д, ТДИ и 1,4-БД, полученное из отвержденных пленок сразу после извлечения из формы – 1 и через 10 суток – 2

Дальнейший рост ММ ПУЭ происходил уже вследствие протекания реакций постотверждения остаточных изоцианатных групп в течение времени выдерживания

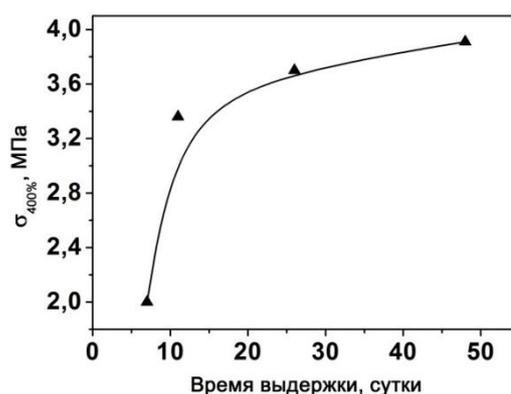


Рис. 2. Зависимость напряжения при относительном удлинении 400 % ($\sigma_{400\%}$) от времени выдержки ПУ пленки на основе Лапрола-2002Д, ТДИ и 1,4-БД

пленок (рис. 1), приводящий к изменению их физико-механических свойств (набору прочности, рис. 2). В соответствии с полученными результатами время выдерживания пленок было увеличено от одной недели до одного месяца.

В четвёртой главе исследованы физико-механические свойства ПУЭ. Произведено сравнение прочностных свойств эластомеров на основе «традиционных» и ДМС-полиэфиров. Исследование молекулярно-массовых характеристик ПУЭ методом ГПХ показали (табл. 1), что эластомеры на основе «традиционных» полиэфиров имеют более низкие значения среднечисловой (M_n) и среднемассовой (M_w) ММ по сравнению с эластомерами на основе ДМС-полиэфиров.

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики ПУЭ

| Полиэфир | ПУЭ | | |
|--------------------|--------|-------|-----------|
| | M_w | M_n | M_w/M_n |
| ПУЭ на основе ТДИ | | | |
| Desmofen 2060 | 88799 | 34992 | 2,538 |
| Лапрол-2002Д | 106550 | 40174 | 2,652 |
| Лапрол-4002 | 75135 | 31865 | 2,358 |
| Лапрол-4002Д | 129596 | 52308 | 2,478 |
| ПУЭ на основе ИФДИ | | | |
| Лапрол-2002Д | 105445 | 50805 | 2,075 |
| Лапрол-4002Д | 93657 | 52149 | 1,796 |
| Лапрол-4002 | 64020 | 39587 | 1,617 |

Разница в значениях ММ более заметна при рассмотрении физико-механических свойств ПУЭ на основе полиэфиров с ММ 4000. Так для ПУЭ на основе ДМС-полиэфиров прочность на разрыв выше на 33 и 53 %, при этом относительное удлинение при разрыве ниже на 17 и 9,5 % (для эластомеров на основе ТДИ и ИФДИ соответственно).

Таблица 2

Физико-механические свойства ПУЭ

| Полиэфир | Физико-механические свойства ПУЭ | | | |
|-------------------|-------------------------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|
| | Напряжение при 100 % удлинении, МПа | Прочность на разрыв, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % | Относительное остаточное удлинение, % |
| ПУЭ на основе ТДИ | | | | |
| Desmofen2060 | 1,08 | 19,97 | 1191 | 15,0 |
| Лапрол-2002Д | 1,21 | 19,96 | 1068 | 9,5 |
| Лапрол-4002Д | 2,3 | 36,07 | 845 | 30,0 |
| Лапрол-4002 | 2,03 | 27,09 | 990 | 54,7 |

| ПУЭ на основе ИФДИ | | | | |
|--------------------|------|-------|------|-------|
| Лапрол-2002Д | 0,99 | 31,08 | 982 | 39,0 |
| Лапрол-4002Д | 3,55 | 20,24 | 1075 | 100,0 |
| Лапрол-4002 | 3,0 | 31,08 | 982 | 39,0 |

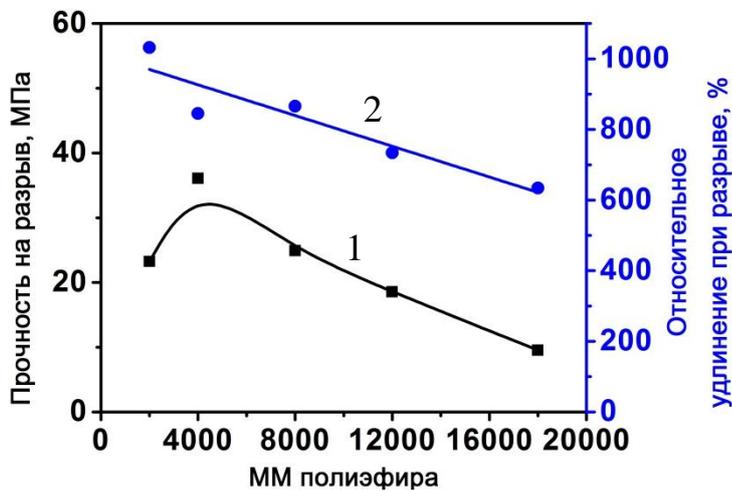


Рис. 3. Влияние ММ DMC-полиэфиров на прочность на разрыв (1) и относительное удлинение при разрыве (2) ПУЭ на основе ТДИ

разрыве плавно снижается. Плавное снижение деформации возможно связано с сеткой зацеплений между полиэфирными цепями (критическое значение ММ, при котором начинает формироваться вторичная структура, для ППГ составляет 7000).

Было исследовано влияние ММ полиэфира на физико-механические свойства эластомеров на примере ПУЭ на основе ТДИ.

Из рис. 3 видно, что разрывная прочность ПУЭ имеет четко выраженный максимум в области 4000, в то время как относительное удлинение при

разрыве плавно снижается. Плавное снижение деформации возможно связано с сеткой зацеплений между полиэфирными цепями (критическое значение ММ, при котором начинает формироваться вторичная структура, для ППГ составляет 7000).

Таблица 3
Зависимость физико-механических свойств ПУЭ на основе Лапрола-18002Д и ТДИ от содержания жестких сегментов

| Жесткие сегменты, мас. % | Физико-механические свойства ПУЭ | | | |
|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|
| | Напряжение при 100 % удлинении, МПа | Прочность на разрыв, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % | Относительное остаточное удлинение, % |
| 31,5 | 0,88 | 9,53 | 634 | 18 |
| 28 | 0,76 | 9,67 | 970 | 35 |
| 25 | 0,36 | 2,43 | 511 | 11 |

Как видно из табл. 3, при уменьшении количества ЖС от 31,5 до 28 % прочность ПУЭ практически не изменяется, в то время как относительное удлинение при разрыве увеличивается на 35 %. С дальнейшим уменьшением ЖС до 25 % прочность резко падает, но при этом удлинение остается на высоком уровне. Возможно, такое поведение связано как с улучшением разделения фаз, так и с действием сетки зацепления между полиэфирными цепями при больших деформациях.

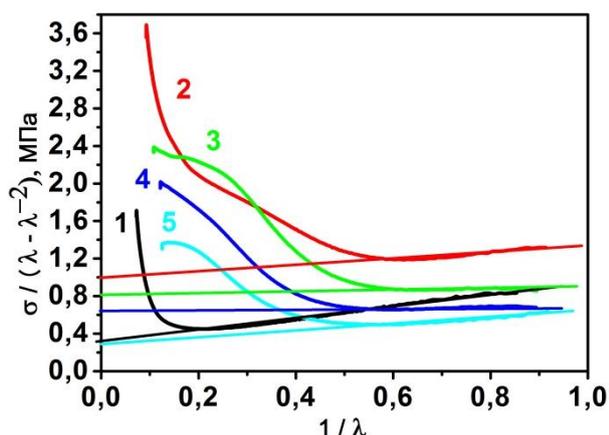


Рис. 4. Зависимость между приведенным напряжением и обратной кратностью растяжения ПУЭ на основе ТДИ и DMC-полиэфиров с ММ: 1 – 2000, 2 – 4000, 3 – 8000, 4 – 12000 и 5 – 18000

Произведен обсчет данных испытания на растяжение для ПУЭ на основе полиэфиров с разной ММ с использованием уравнения Муни-Ривлина, которому соответствует прямолинейный участок зависимости приведенного напряжения от кратности растяжения (рис. 4) при относительных удлинениях менее 70 % ($\lambda < 0,6$).

Полученные значения первого члена уравнения Муни-Ривлина (C_1) приведены

в табл. 4. Из статистической теории высокоэластичности следует, что данный член пропорционален среднеквадратичному расстоянию между концами цепи в недеформированном состоянии, умноженном на количество цепей в единице объема, что позволяет его использовать как показатель плотности сетки. Из табл. 4 видно, что при увеличении ММ от 4000 до 18000 значения коэффициента уменьшаются. Так как основными узлами сетки ПУЭ являются ЖС, то это свидетельствует об улучшении разделения фаз.

Таблица 4

Первый член уравнения Муни-Ривлина для ПУЭ на основе ТДИ

| Полиэфир | C_1 , МПа |
|---------------|-------------|
| Лапрол-2002Д | 0,154 |
| Лапрол-4002Д | 0,466 |
| Лапрол-8002Д | 0,409 |
| Лапрол-12002Д | 0,273 |
| Лапрол-18002Д | 0,143 |

Несмотря на то, что прочностные свойства ПУЭ снижаются, с ростом ММ DMC-полиэфиров происходит улучшение их эластических свойств, которое можно увидеть при *циклических испытаниях* эластомеров на растяжение (табл. 5).

Как видно из табл. 5, для всех образцов наблюдается резкое падение гистерезиса на 2-ом цикле, далее его значение снижается незначительно, достигая равновесного значения на 4-ом цикле. С ростом ММ полиэфира наблюдается

значительное снижение гистерезиса 2-го и последующих циклов. Увеличение ММ полиэфиров от 2000 до 18000 гистерезис ПУЭ на основе ТДИ снижается в 2 раза.

Таблица 5

Гистерезис ПУЭ

| Полиэфир | Гистерезис после каждого цикла, % | | | | |
|--------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| ПУЭ на основе ТДИ | | | | | |
| Лапрол-2002Д | 31,1 | 22,15 | 20,17 | 19,71 | 19,29 |
| Лапрол-4002Д | 38,59 | 16,67 | 15,02 | 14,58 | 14,28 |
| Лапрол-8002Д | 41,66 | 14,19 | 13,04 | 11,75 | 11,48 |
| Лапрол-12002Д | 35,15 | 12,23 | 10,74 | 10,17 | 9,98 |
| Лапрол-18002Д | 31,76 | 11,40 | 10,14 | 9,63 | 9,41 |
| ПУЭ на основе ИФДИ | | | | | |
| Лапрол-2002Д | 42,67 | 32,83 | 29,79 | 30,68 | 30,23 |
| Лапрол-4002Д | 57,42 | 29,88 | 28,25 | 27,42 | 27,15 |
| Лапрол-8002Д | 54,96 | 22,26 | 20,31 | 19,47 | 18,89 |

Из табл. 6 видно, что при уменьшении количества ЖС от 31,5 до 25 % гистерезис ПУЭ для 1 и 5 циклов уменьшается на 30 %, что возможно связано с уменьшением взаимодействия ЖС между собой при растяжении.

Таблица 6

Зависимость гистерезиса ПУЭ на основе Лапрола-18002Д и ТДИ от содержания жестких сегментов

| Жесткие сегменты, мас. % | Гистерезис после каждого цикла, % | | | | |
|--------------------------|-----------------------------------|-------|-------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 31,5 | 31,76 | 11,40 | 10,14 | 9,63 | 9,41 |
| 28 | 22,25 | 9,21 | 8,16 | 7,91 | 6,92 |
| 25 | 22,24 | 11,41 | 9,09 | 8,61 | 6,62 |

На основании проведенной работы было установлено, что оптимальное сочетание прочности и эластичности имеют ПУЭ на основе Лапрола-4002Д, что обусловило выбор данного полиэфира для синтеза ПУД.

В пятой главе рассмотрен синтез водной полиуретановой дисперсии. Определены структура и свойства гидрофилизированного предполимера.

Синтез водных полиуретановых дисперсий многофакторный процесс. Одной из наиболее важных составляющих получения ПУД является синтез предполимера, который в значительной степени влияет на свойства ПУД и покрытий получаемых на её основе.

Представленные на рис. 5 ИК-спектры, в общем, подтверждают предполагаемую структуру предполимера (безотносительно порядка реагирования изоцианатных групп).

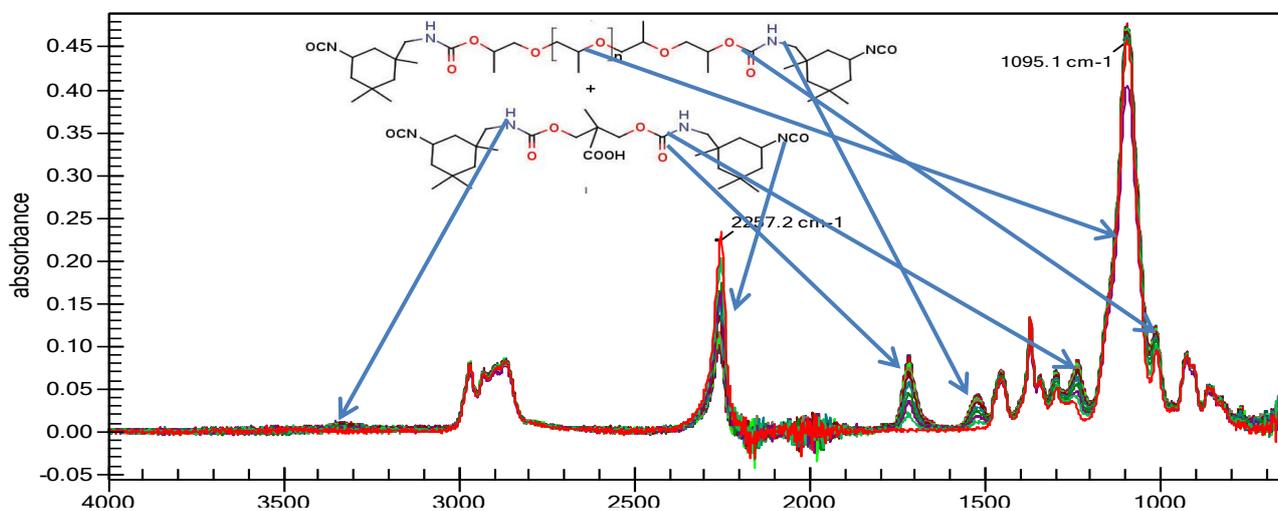


Рис. 5. Изменение ИК-спектра предполимера в течение времени его синтеза.

Как можно увидеть из рис. 6, на хроматограммах представлена смесь предполимеров, состоящая из четырех пиков, вместо двух пиков ожидаемых для смеси предполимеров «идеальной» структуры.

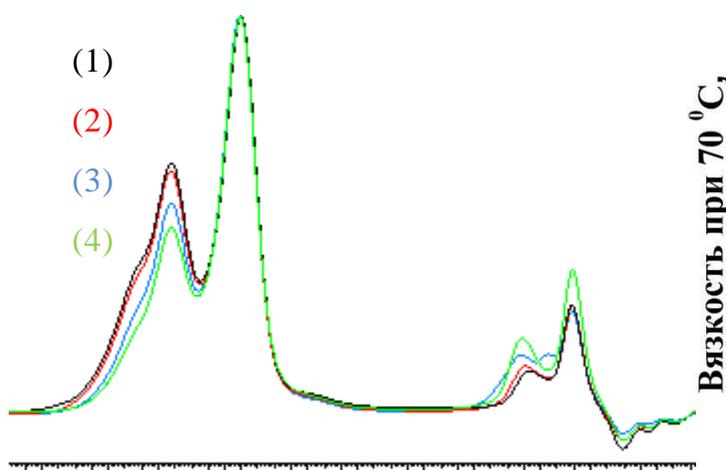


Рис. 6. Гель-проникающие хроматограммы предполимеров с различным содержанием ДМПК: 1 – 3,0; 2 – 3,5; 3 – 4,5; 4 – 5,5 мас. %. NCO/OH = 2,0

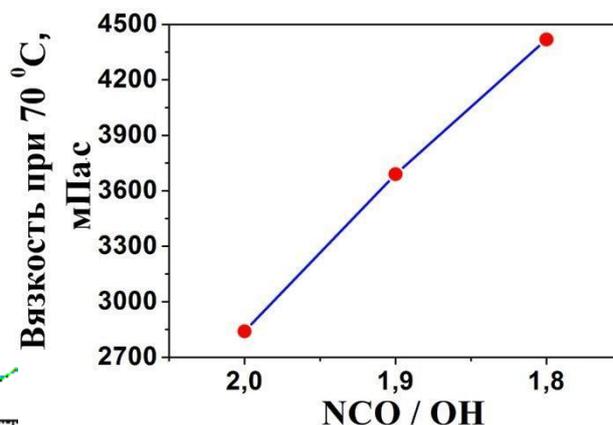


Рис. 7. Влияние соотношения изоцианатных групп к гидроксильным группам (NCO/OH) на вязкость предполимера

«Полиэфирная часть» предполимеров представлена двумя пиками (слева), один из которых димеры (левый), а второй мономеры (правый). На пике димеров видно

начало «роста» тримеров. Два крайних правых пика представлены предполимером ДМПК и ИФДИ (левый) и свободным ИФДИ (правый).

Для получения низковязких предполимеров NCO/OH в его синтезе должно быть близко к двум. При NCO/OH > 2,0 остаётся значительное количество свободного изоцианата, отрицательно влияющего на ход синтеза ПУД за счёт побочных реакций с водой. Как видно из рис. 7, уменьшение NCO/OH от 2,0 до 1,8 приводит к резкому росту вязкости предполимера, связанному с увеличением его ММ.

Были определены основные параметры синтеза *водной полиуретановой дисперсии*. Важнейшим параметром синтеза ПУД является *содержание внутреннего эмульгатора*, в качестве которого выступает диметилпропионовая кислота. ДМПК оказывает определяющее влияние на вязкость предполимера и седиментационную устойчивость частиц ПУД, а также на физико-механические свойства покрытий получаемых из дисперсий.

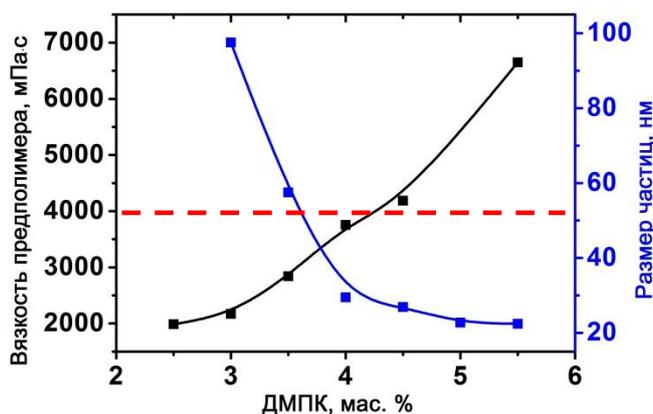


Рис. 8. Влияние содержания ДМПК на вязкость предполимера – 1 и средний размер частиц дисперсии – 2. Красной пунктирной линией указана граница технологичности для вязкости предполимера

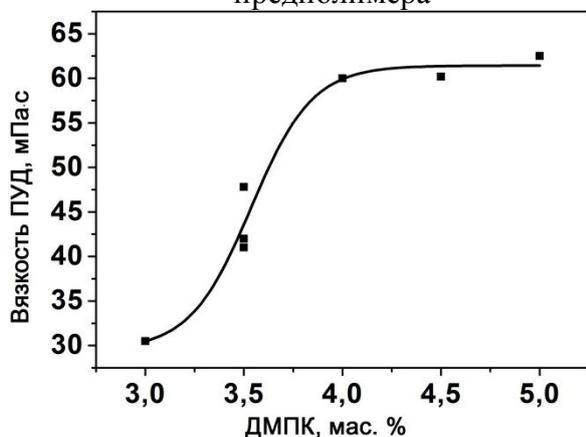


Рис. 9. Влияние содержания ДМПК на вязкость дисперсий. $K_n = 1$

Из рис. 8 (1) видно, что вязкость предполимера возрастает практически линейно с увеличением концентрации кислоты. В соответствии с границей технологичности оптимальное содержание ДМПК лежит в интервале 3-4 %.

Из рис. 8 (2) видно, что с увеличением содержания ДМПК от 2,5 до 5 мас. % средний размер частиц уменьшается от 95 нм до 23 нм.

Из рис. 9 видно, что при увеличении концентрации ДМПК от 3,0 до 4,0 мас. % происходит резкий рост вязкости ПУД, после в интервале от 4,0 до 5,0 мас. % вязкость практически не изменяется, что возможно связано с уменьшением доли «мелких» частиц

(табл. 6) вследствие ухудшения

диспергируемости предполимера с ростом его вязкости.

Как видно из табл. 7, с увеличением содержания ДМПК от 2,5 до 5,5 мас. % жёсткость плёнок увеличивается (модуль упругости возрастает почти в 7 раз); прочность на разрыв проходит через максимум в области 4,0 мас. %, а относительное удлинение при разрыве в области 3,5 мас. %.

Таблица 7

Влияние содержания ДМПК на размер частиц ПУД и физико-механические свойства пленок, получаемых из них ($K_n = 1$, $K_{уц} = 0,9$)

| Содержание ДМПК, % | Прочность на разрыв, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % | Относительное остаточное удлинение, % | Модуль упругости, МПа | Доля частиц до 100 нм, % |
|--------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| 2,5 | 16,5 | 1038 | 50 | 4,2 | 3,2 |
| 3,0 | 25,9 | 1090 | 38 | 5,6 | 95,8 |
| 3,5 | 25,81 | 1197 | 38 | 8,61 | 96,5 |
| 4,0 | 31,4 | 924 | 55 | 10,21 | 85,0 |
| 4,5 | 31,1 | 882 | 70 | 15,5 | 77,0 |
| 5,0 | 26,8 | 790 | 88 | 29,8 | 77,3 |

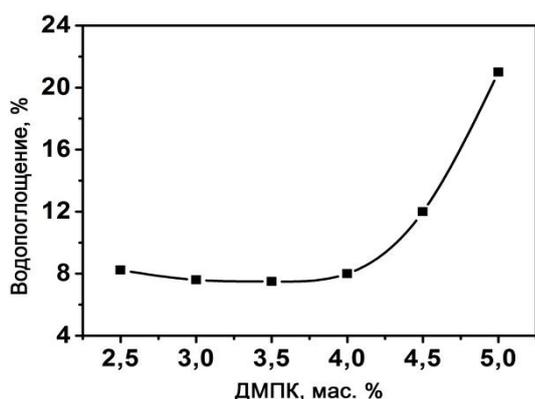


Рис. 10. Влияние содержания ДМПК на водопоглощение пленок из ПУД

Как видно из рис. 10, с увеличением содержания ДМПК в ПУД от 2,5 до 5,0 % водопоглощение пленок возрастает в 3,5 раза, причем наиболее существенный рост наблюдается при содержании ДМПК выше 4 %.

На основании выше изложенных данных следует, что оптимально содержание ДМПК составляет 3,5-4,0 мас. %.

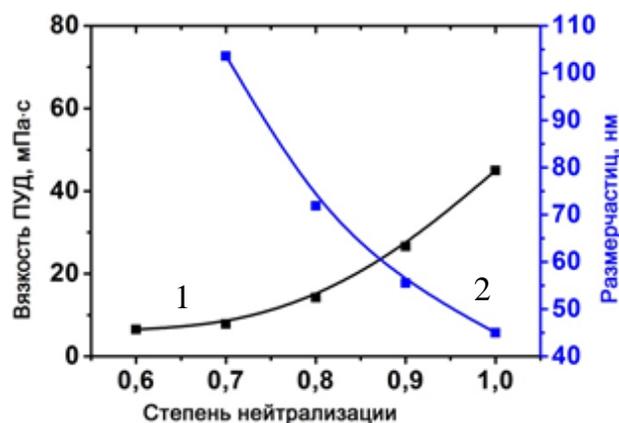


Рис. 11. Влияние степени нейтрализации на вязкость (1) и средний размер частиц (2) ПУД. $K_{уц} = 0,9$

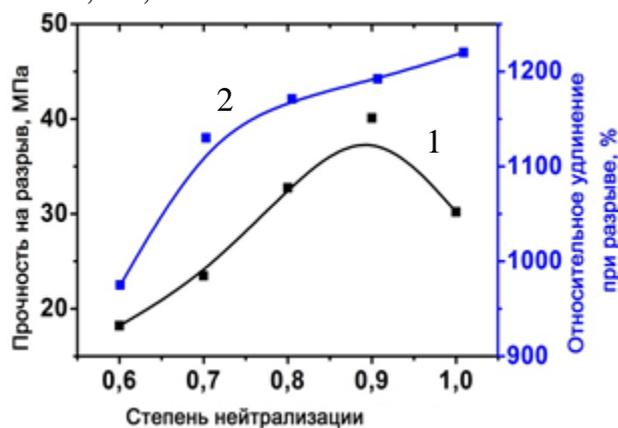


Рис. 12. Влияние степени нейтрализации на физико-механические свойства пленок из ПУД: 1 – прочность на разрыв, 2 – относительное удлинение при разрыве

Для улучшения растворимости карбоксильных групп предполимера в воде их *нейтрализуют* третичными аминами, что обеспечивает необходимую стабилизацию ПУД. Для определения доли нейтрализованных карбоксильных групп в предполимере используют понятие *степени нейтрализации* (K_H).

Из рис. 11 (1) видно, что с увеличением степени нейтрализации от 0,6 до 1,0 вязкость дисперсий возрастает почти в 6 раз от 8 до 45 мПа·с, что связано с уменьшением диаметра частиц (рис. 11 (2)).

Из рис. 12 видно, что с увеличением степени нейтрализации прочность на разрыв пленок имеет максимум в области 0,9, а относительное удлинение при разрыве возрастает. Увеличение прочности, возможно, связано с улучшением диффузии аминного удлинителя цепи из водной фазы в частицы предполимера вследствие увеличения их поверхности в воде с уменьшением диаметра.

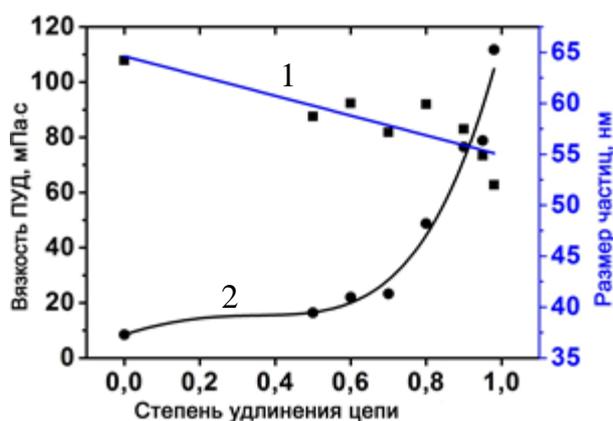


Рис. 13. Влияние степени удлинения цепи на средний размер частиц (1) и вязкость дисперсии (2). $K_H = 1,0$

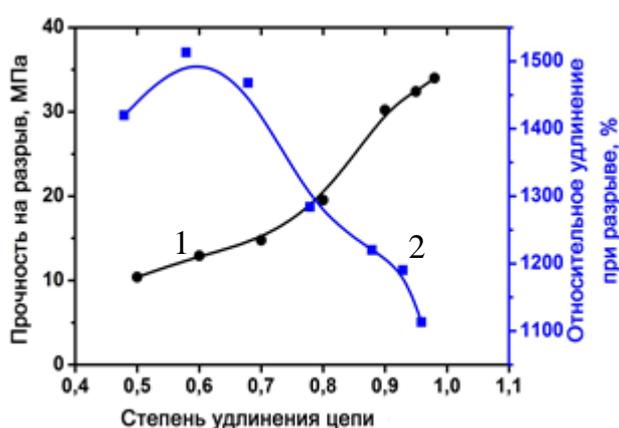


Рис. 14. Влияние степени удлинения цепи на физико-механические свойства пленок: 1 – прочность на разрыв, 2 – относительное удлинение при разрыве

Для увеличения ММ предполимера, стабилизированного в воде, проводят стадию *удлинения цепи*. Для определения эквивалентного соотношения количества аминных групп удлинителя цепи к количеству изоцианатных групп предполимера используют понятие *степени удлинения цепи* ($K_{УЦ}$).

Из рис. 13 видно, что при увеличении степени удлинения цепи размер частиц уменьшается (1), что отражается на повышении вязкости дисперсии (2).

Из рис. 14 (1) видно, что при увеличении $K_{УЦ}$ от 0,5 до 0,98 прочность пленок возрастает. Из рис. 14 (2) видно, что при увеличении количества удлинителя цепи

относительное удлинение при разрыве уменьшается, что, возможно, связано с образованием более жесткой структуры.

Далее описывается влияние ММ полиэфира на свойства покрытий из ПУД.

Как видно из табл. 8, пленки на основе всех ПУД имеют хорошие физико-механические свойства. При этом с увеличением ММ полиэфира водопоглощение покрытий на их основе уменьшается. Оптимальное сочетание прочности и эластичности имеют покрытия из ПУД на основе ППГ с ММ 4000.

Таблица 8

Характеристики ПУД на основе полиэфира с различной ММ и физико-механические свойства пленок, полученные из них

| ММ полиэфира | ДМПК, мас. % | Жесткие сегменты, мас. % | Водопоглощение, % | Модуль упругости, МПа | Прочность на разрыв, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % |
|--------------|--------------|--------------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------|--|
| 1000 | 3,5 | 50,0 | 17 | 72,78 | 36,48 | 489 |
| 2000 | 3,5 | 34,5 | 8 | 15,70 | 45,56 | 978 |
| 4000 | 3,5 | 26,0 | 7 | 8,24 | 40,09 | 1190 |
| 8000 | 4,7 | 27,0 | 2,5 | 37,0 | 12,0 | 600 |

Снижение водопоглощения покрытий можно добиться использованием удлинителей цепи различной природы (рис. 15).

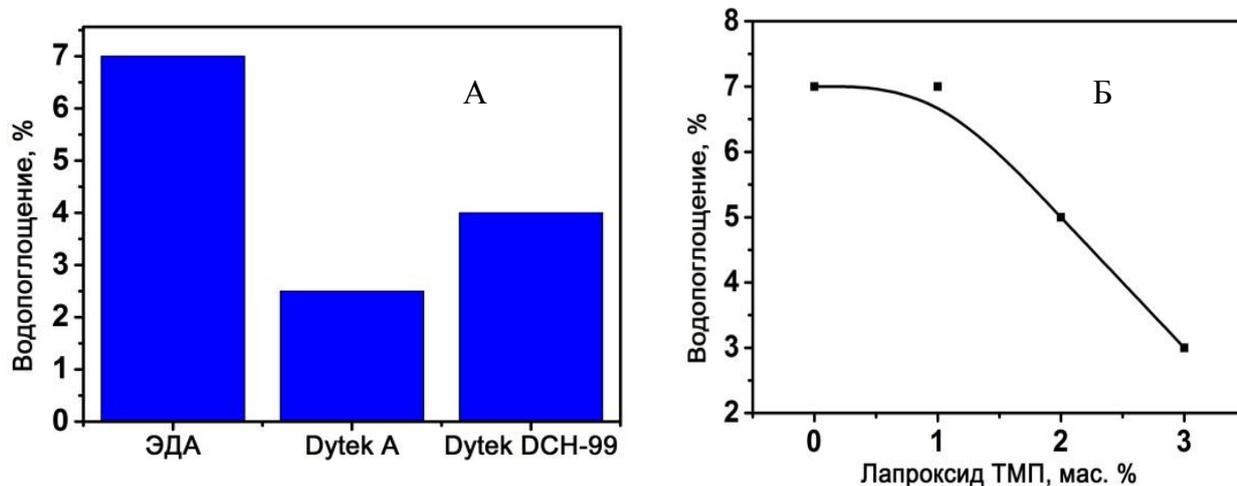


Рис. 15. Водопоглощение пленок из ПУД в зависимости от: А – природы удлинителя цепи, Б – количества Лапроксида ТМП

Таким образом, в результате проведенной работы выбраны и обоснованы основные параметры синтеза водной полиуретановой дисперсии, не содержащей органических растворителей, на основе ДМС-полиэфира с ММ 4000. В табл. 9 указаны определенные в работе параметры синтеза ПУД.

Параметры синтеза ПУД на основе Лапрола-4002Д

| Параметр | Значение |
|---|---------------|
| Содержание ДМПК, мас. % | 3,5 – 4,0 % |
| Степень нейтрализации | 0,9-0,95 |
| Степень удлинения цепи | 0,9-0,98 |
| Массовая доля нелетучих веществ, мас. % | 38,0 – 42,0 % |
| Содержание антиоксиданта, мас. % | 0,3 |
| Степень конверсии предполимера на стадии диспергирования, % | 80 - 90 |

Практическое применение результатов

На производственной площадке ООО «НПП «Макромер» выпущена опытная партия разработанной в работе ПУД под маркой «Аквапол 15» (технологическая схема представлена в разделе 6), на основе которой в ООО «ПКФ «Эласт-Уретаны» выпущена опытная партия рабочих перчаток с защитным покрытием.

Выводы

1. На основе полиэфиров, полученных с использованием double metal cyanide (DMC) катализатора, разработана экологически эффективная полиуретановая дисперсия, не содержащая органических растворителей и образующая покрытия с высокой водостойкостью, прочностью и эластичностью.
2. Синтезированы полиуретановые эластомеры на основе DMC-полиэфиров. Показано, что эластомеры на основе DMC-полиэфиров имеют более высокие значения среднечисловой и среднемассовой ММ по сравнению с эластомерами на основе полиэфиров, полученных с использованием КОН катализатора, что отражается на прочностных свойствах эластомеров: прочность на разрыв у полиуретановых эластомеров на основе DMC-полиэфира с ММ 4000 выше на 33 и 53 %, а относительное удлинение при разрыве ниже на 17 и 9,5 % (для эластомеров на основе толуилنديизоцианата и изофорондиизоцианата соответственно).
3. Выявлено, что максимальные прочностные характеристики имеют полиуретановые эластомеры на основе DMC-полиэфира с ММ 4000. Установлено, что увеличение ММ DMC-полиэфиров от 2000 до 18000 понижает площадь петли упругого гистерезиса эластомеров на основе толуилنديизоцианата в 2 раза.
4. Оптимальное значение кажущейся вязкости по Брукфильду полиуретановой дисперсии и эксплуатационных свойств покрытий, получаемых на её основе, имеет дисперсия с содержанием основного вещества 38 – 42 %, концентрацией

диметилолпропионовой кислоты в предполимере 3,5 – 4,0 мас. %, степенью нейтрализации карбоксильных групп 0,9 и степенью удлинения цепи 0,9.

5. Разработана технологическая инструкция на выпуск полиуретановой дисперсии, не содержащей органических растворителей, на основе ДМС-полиэфира с ММ 4000. Выпущена опытная партия полиуретановой дисперсии под маркой «Аквапол 15», на основе которой изготовлена опытная партия рабочих перчаток с защитным покрытием.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Короткова Н. П., Мищенко А. А., Антипова Е. А. Сравнение свойств полиуретановых эластомеров на основе ДМС- и традиционных простых полиэфиров // Клеи. Герметики. Технологии, 2012. № 8. С. 10-13.
2. Мищенко А. А., Короткова Н. П., Лебедев В. С., Панов Ю. Т., Кузнецова Е. Э., Сафонов В. В. Водные полиуретановые дисперсии, не содержащие растворителя // Лакокрасочные материалы и их применения, 2014. № 1-2. С. 18-21.
3. Мищенко А. А., Короткова Н. П., Лебедев В. С., Панов Ю. Т. Влияние молекулярной массы ДМС-полиэфиров на физико-механические свойства ПУ-эластомеров на их основе // Клеи. Герметики. Технологии, 2014. № 4. С. 2-5.
4. Мищенко А. А., Короткова Н. П. Синтез полиуретановых эластомеров на основе ДМС-полиэфиров и исследование их свойств // VI Всерос. конф. молодых учёных, асп. и студ. с межд. участием. «Менделеев-2012»: Тез. докл. СПб, 2012. С. 354-355.
5. Мищенко А. А., Короткова Н. П., Панов Ю. Т. Синтез полиуретановых эластомеров на основе ДМС-полиэфиров и исследование их свойств // V Межд. студ. элект. науч. конф.– Режим доступа: <http://www.scienceforum.ru/2013/285/6169>.
6. Мищенко А. А., Короткова Н. П., Лебедев В. С., Панов Ю. Т. ПУ-эластомеры на основе ДМС-полиэфиров // XI Международная конф. по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2013»: Тез. докл. Черногоровка, 2013. Т. 2. С. 202.
7. Мищенко А. А., Короткова Н. П., Лебедев В. С., Панов Ю. Т. Повышение водостойкости материалов на основе водных ПУД, не содержащих растворителей // Межд. научно-тех. конф. «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии»: Тез. докл. Н. Новгород, 2013. С. 148.
8. Мищенко А. А., Короткова Н. П., Лебедев В. С., Панов Ю. Т. Водные полиуретановые дисперсии на основе ДМС-полиэфиров // VI всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2014»: Тез. докл. Москва, 2014. Т. 2. С. 398.