

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

На правах рукописи

МИЩЕНКО АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

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

05.17.06. – Технология и переработка полимеров и композитов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор
Панов Ю. Т.

Москва – 2014

Оглавление

Введение.....	4
1. Литературный обзор.....	8
1.1. Полиуретановые эластомеры.....	8
1.2. Прочностные свойства полиуретановых эластомеров.....	19
1.3. Методы синтеза водных полиуретановых дисперсий.....	28
1.4. Прочностные свойства покрытий из водных полиуретановых дисперсий.....	31
1.5. Вязкость водных полиуретановых дисперсий.....	44
2. Объекты и методы исследования.....	50
2.1. Объекты исследования.....	50
2.1.1. Изоцианаты.....	50
2.1.2. Полиэфиры.....	50
2.1.3. Удлинители цепи.....	51
2.1.4. Эмульгатор и нейтрализующий агент.....	51
2.2. Методы исследования.....	52
2.2.1. Синтез полиуретановых эластомеров.....	52
2.2.2. Методика получения эластомерных пленок.....	55
2.2.3. Синтез водных полиуретановых дисперсий.....	55
2.2.4. Методика получения пленок из водных дисперсий.....	57
2.2.5. Гель-проникающая хроматография.....	58
2.2.6. Инфракрасная спектроскопия.....	59
2.2.7. Динамическое рассеяние света.....	60
2.2.8. Физико-механические испытания.....	61
2.2.9. Определение кажущейся вязкости по Брукфильду.....	64
2.2.10. Измерение водопоглощения пленок.....	64

2.2.11. Измерение содержания нелетучих веществ.....	65
3. Разработка методики синтеза полиуретановых эластомеров.....	66
3.1. Выбор параметров синтеза полиуретановых предполимеров.....	66
3.2. Выбор параметров синтеза полиуретановых эластомеров.....	68
3.3. Реакции постотверждения.....	71
4. Физико-механические свойства полиуретановых эластомеров.....	74
4.1. Сравнение эластомеров на основе «традиционного» и DMC-полиэфиров.....	74
4.2. Влияние ММ полиэфира.....	77
4.3. Циклические испытания.....	84
5. Водные полиуретановые дисперсии на основе DMC-полиэфиров...	90
5.1. Синтез гидрофилизированных полиуретановых предполимеров.	90
5.2. Основные параметры синтеза водных полиуретановых дисперсий.....	94
6. Практическое использование результатов диссертационной работы	116
6.1. Технология получения полиуретановой дисперсии на основе DMC-полиэфиров.....	116
6.2. Практическое использование разработанной дисперсии.....	119
Выводы.....	123
Библиографический список.....	124
Приложения.....	140

Ведение

Устойчивый интерес к водно-дисперсионным системам определяется жесткими законодательными нормами, принятыми в США и Европе, по вопросам регулирования содержания легколетучих органических растворителей в рецептурах лакокрасочных материалов, клеев и герметиков [1]. В связи с этим в последние два десятилетия проводятся работы по созданию рецептур экологически эффективных водных полиуретановых дисперсий (ПУД), не содержащих органических растворителей, так называемые «solvent-free» дисперсии [2].

В настоящее время качество покрытий, получаемых из ПУД, не уступает, а в некоторых случаях превосходит органорастворяемые аналоги. Высокие потребительские характеристики покрытий на водной основе позволили им проникнуть в области, ранее для них недоступные, например, такие как покрытия для автомобильной промышленности [3].

ПУД представляет собой стабильную коллоидную систему. В качестве дисперсионной среды в такой системе выступает вода, а в качестве дисперсионной фазы – полиуретанмочевины. Для стабилизации дисперсии полиуретанмочевин в воде на стадии синтеза предполимера в его цепочку вводят гидрофильные группы, как ионного (анионные или катионные), так и неионного типа.

В литературе описаны, в основном, два способа синтеза ПУД, а именно: предполимерный [4, 5] и ацетоновый [6, 7]. В этих способах дисперсию получают в две стадии: на первой стадии синтезируют полиуретановый предполимер по реакции полиизоцианатов с полиолами, на второй стадии производят диспергирование предполимера в воде с последующим его удлинением полиаминами в водной фазе. При этом оба способа имеют один общий недостаток: необходимость введения значительного количества растворителя в синтезе предполимера для снижения его вязкости. В предполимерном способе используют высококипящие растворители, такие как N-метилпирролидон [8-10] (в количестве до 30 масс. %), которые остаются в

конечном продукте. В ацетоновом способе используют низкокипящие растворители, такие как ацетон [4,5,11] или метилэтилкетон [12], которые удаляют из конечного продукта отгонкой при пониженном давлении. Ацетоновый способ позволяет получить ПУД, практически не содержащие органического растворителя, но наличие энергоемкой стадии его отгонки и сложность регенерации приводит к значительному удорожанию процесса.

Увеличить экологическую эффективность ПУД возможно за счёт варьирования природы сырьевых компонентов, приводящего к снижению вязкости предполимера и позволяющего получать дисперсии без использования органических растворителей технологически более простым предполимерным способом. В патентной литературе в основном освещены два способа снижения вязкости предполимера: использование в качестве полиизоцианата метатетраметилксилилендиизоцианата (ТМДИ) [13-15] или использование в качестве полиола полностью или частично полиоксипропиленгликолей (ППГ) [2, 16]. Дорогостоящий ТМДИ имеет специальное назначение и в основном используется для увеличения адгезии к пластику [15]. В то время как применение дешевых ППГ в рецептурах ПУД может также частично решить вопрос их высокой цены.

Несмотря на очевидные преимущества использования ППГ в синтезе ПУД они не нашли большого распространения вследствие низкого уровня достигаемых свойств покрытий на их основе. Расширение ассортимента простых полиэфиров, связанное с внедрением нового промышленного способа их синтеза с использованием DMC (double metal cyanide) катализатора, позволило получать ППГ 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» полиэфиров, и соответственно новым уровнем свойств. Превосходная стойкость к гидролизу в сочетании с высокой гидрофобностью высокомолекулярных ППГ, а также высокой стойкостью к

механическим нагрузкам ПУ на их основе делает ДМС-полиэфиром идеальными кандидатами при получении дешёвых водостойких ПУ покрытий.

В настоящее время нет сведений о технологии получения экологически эффективной ПУД на основе ДМС-полиэфиров, не содержащей органических растворителей, образующей покрытия с высокой прочностью, эластичностью и водостойкостью. Подготовительным этапом для создания такой технологии является выбор компонентов, из которых основными являются ДМС-полиэфиром. Для получения покрытий с оптимальным сочетанием прочности и эластичности необходимо знание влияния ММ ДМС-полиолов на физико-механические свойства ПУЭ. Кроме того необходимо понимание взаимосвязи между основными параметрами синтеза ПУД и эксплуатационными характеристиками покрытий на её основе.

Представленная работа, посвященная изучению свойств ПУЭ на основе ДМС-полиэфиров с различными ММ и разработке на основе таких полиэфиров экологически эффективной ПУД, не содержащей органических растворителей, является весьма актуальной. Такая ПУД может быть использована для водозащитных покрытий по тканям и другим гибким подложкам, в рецептурах фасадных эластомерных красок, мембранных покрытий для бетона, композиций для пигментной печати, для производства клеев и герметиков.

Цель работы: разработка технологии получения экологически эффективной ПУД на основе ДМС-полиэфиров, не содержащей органических растворителей, образующей покрытия с высокой прочностью, эластичностью и водостойкостью.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

- Синтез ПУЭ на основе ДМС-полиэфиров. Изучение молекулярно-массовых и физико-механических характеристик, синтезируемых эластомеров, и сравнение с ПУЭ на основе «традиционных» полиэфиров.
- Разработка метода синтеза ПУД на основе ДМС-полиэфиров, не содержащей органических растворителей.

- Исследование влияния технологических параметров и состава рецептуры ПУД на эксплуатационные свойства покрытий, получаемых на её основе.

Хочется выразить глубокую благодарность за неоценимую помощь при выполнении и подготовке диссертации зам. директора НТЦ Коротковой Н. П.; за возможность осуществления данной работы директору НТЦ, к.х.н. Лебедеву В. С., своему научному руководителю профессору, д.т.н. Панову Ю. Т., а также всем сотрудникам ООО «НПП «Макромер» без которых невозможно было бы представить данной работы: Петраковой Е. А., Кротовой С. М., Затолоке Е. В., Сазоновой Н. В., Брызгалову А. А., Сорокиной В. Н., Антиповой Е. А., Соколовой Е. Н., Мольковой И. А, Орловой В. Г.

1. Литературный обзор

1.1. Полиуретановые эластомеры

Полиуретаны (ПУ) – это широкий класс полимерных материалов, синтезируемых по реакции полиприсоединения диизоцианатов или полиизоцианатов с полиолами. Под общее название «полиуретаны» может быть включено огромное количество полимеров. Единственным требованием для отношения полимера той или иной структуры к классу ПУ является присутствие уретановой группы ($-\text{NHCO}-\text{O}-$) в макромолекуле с большей или меньшей частотой (в случае полиуретан-мочевин, также мочевинной группы $-\text{NHCO}-\text{NH}-$).

ПУЭ обычно получают в результате взаимодействия диизоцианатов (ароматических, алифатических или циклоалифатических), длинноцепных диолов (простых, сложных полиэфиров) и короткоцепных диолов (удлинителей цепи) или диаминов (рис. 1.1). ПУЭ можно рассматривать как сополимеры,

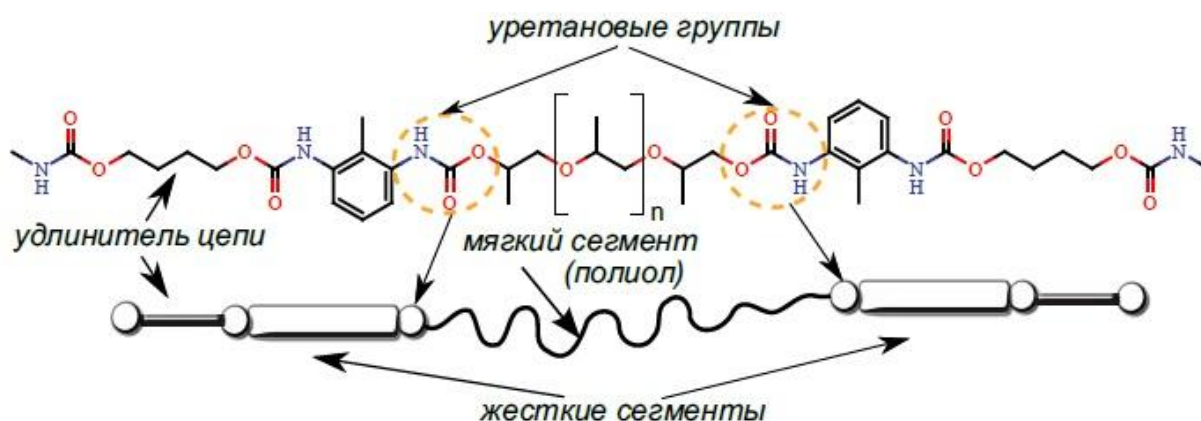


Рис. 1.1. Типичная структура ПУЭ

состоящие из двух чередующихся блоков: полиола и диизоцианата с удлинителем цепи. Первый блок, имеющий температуру стеклования ниже температуры окружающей среды и образованный гибкими макромолекулами полиола, называется мягким сегментом (МС), а второй относительно жесткий блок, образованный диизоцианатом и удлинителем цепи, называется жестким сегментом (ЖС). Вследствие образования сильных водородных связей между ЖС, а также их термодинамической несовместимости с МС в большинстве

ПУЭ происходит микрофазовое расслоение (рис. 1.2). ЖС ассоциируют с образованием доменов, находящихся либо в стеклообразном, либо в кристаллическом состоянии, распределенных в эластичной матрице МС [17-19]. Степень микрофазного расслоения и образование доменов в значительной степени зависят от природы МС и ЖС, их размера, типа диизоцианата и полиола, используемых для синтеза предполимера, природы удлинителя цепи и молекулярной массы МС. Также на образование доменной структуры влияет образование водородных связей между уретановыми группами, условия синтеза и образования ПУЭ [20].

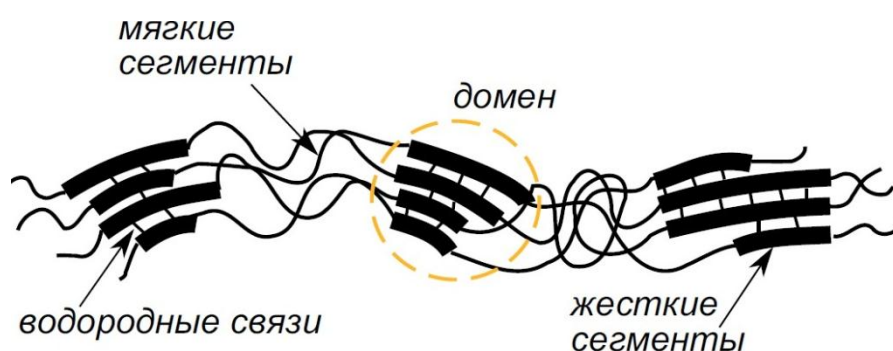


Рис. 1.2. Схематическое изображение сегментированной структуры ПУЭ

Важной характеристикой ПУЭ является содержание ЖС в составе полимера. Варьируя долю ЖС в составе ПУЭ, можно преобразовывать свойства полимера в значительной степени, не изменяя природы исходных мономеров. В тоже время для корректного сравнения свойств ПУЭ, отличающихся ММ мягкого сегмента, необходимо сохранять содержание ЖС на одном уровне.

Главными компонентами любого ПУ являются *изоцианаты*. В синтезе ПУЭ в основном используют диизоцианаты, либо полиизоцианаты, которые могут быть ароматическими, алифатическими или циклоалифатическими. Ароматические диизоцианаты более реакционноспособны по сравнению с алифатическим диизоцианатами, которые обычно используют для достижения определенных свойств материала, а также когда их низкая реакционноспособность отвечает специфическим требованиям к проведению процесса. Алифатические диизоцианаты в подавляющем большинстве

используются в синтезе водных полиуретановых дисперсий (ПУД), благодаря их низкой скорости взаимодействия с водой, позволяющей проводить удлинение цепи предполимера, диспергированного в воде, преимущественно аминами [21]. Также алифатические диизоцианаты не подвержены деструкции под воздействием света [22], в то время как ароматические диизоцианаты подвержены фотодеградации [112]. Кроме того, реакционная способность изоцианатных групп может значительно варьироваться даже в одном классе диизоцианатов. Структура, заместители, а также стерические эффекты могут изменять реакционную способность групп. Например, в 1,4-толуилنديизоцианате (ТДИ), изоцианатная группа, находящаяся в пара положении, в 25 раз более реакционноспособна по сравнению с группой в мета положении [23, 24]. Так реакционная способность алифатической группы в изофорондиизоцианате (ИФДИ) больше в 7,5 раз (при 35 °С) по сравнению с циклоалифатической [25].

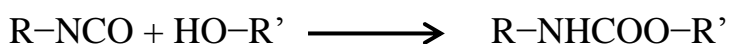
К наиболее часто используемым диизоцианатам в производстве ПУ относятся: ТДИ, метилendifенилдиизоцианат (МДИ), 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат (ГМДИ), тетраметилксилилендиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат, ИФДИ. Для данной работы наибольший интерес представляют ТДИ-80 (смесь из 80 % 2,4-изомера и 20 % 2,6-изомера) и ИФДИ.

Изоцианаты содержат группу $-N=C=O$ с высокой степенью ненасыщенности и легко вступают во взаимодействие с большим количеством соединений, а также реагируют между собой [26]. Изоцианаты могут реагировать почти с любыми соединениями, содержащими подвижные атомы водорода. Некоторые реакции могут идти без переноса водорода. Как правило присоединение происходит по двойной связи $N=C$ и лишь при определенных условиях по $C=O$ группе [27]. Реакционная способность изоцианатных групп основана на их поляризации и может быть представлена в виде следующих резонансных структур:



Полиуретановая химия хорошо изучена, поэтому здесь мы рассмотрим лишь основные реакции, протекающие в синтезе ПУЭ:

а) образование уретана



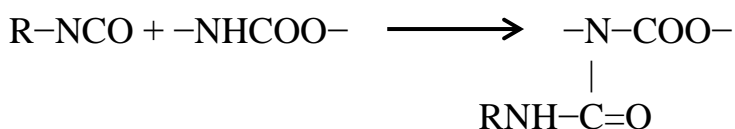
б) образование мочевины



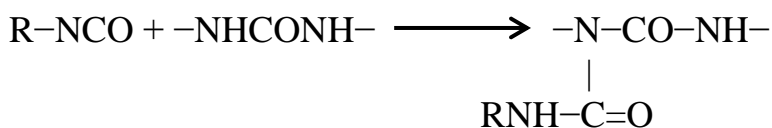
в) взаимодействие с водой



г) образование аллофаната



д) образование биурета



Для получения ПУЭ идеальной линейной структуры во время синтеза необходимо исключить реакции (в – д). Реакция (б) может происходить не только в случае взаимодействия с аминным удлинителем цепи, но также вследствие протекания реакции (в), поэтому необходимо вести контроль исходного сырья на содержание влаги и при необходимости проводить его сушку, сводя количество воды к допустимому минимуму (в производственных условиях обычно не более 0,1 %).

Не катализируемая реакция изоцианатов с первичными и вторичными спиртами с образованием уретанов легко происходит при температурах 50 – 100 °С, третичные спирты и фенолы реагируют значительно медленнее. Первичные и вторичные амины быстро реагируют уже в интервале 0 – 25 °С с образованием мочевины. Образование аллофанатов происходит с ощутимой

скоростью лишь в температурном интервале 120 – 150 °С [28]. Аллофанатные группы образуются и при более низких температурах в условиях избытка изоцианата. Образование биуретов происходит приблизительно в том же температурном диапазоне: 100 – 150 °С [28]. Основное свойства аллофанатных и биуретных групп – это их низкая температурная стабильность, диссоциация указанных групп до исходных компонентов протекает при температуре выше 150 °С [28]. Даже при высоких температурах образование аллофанатных и биуретных групп происходит достаточно медленно.

Основную часть ПУЭ составляют *полиолы*, которые в значительной степени определяют свойства полимера. К полиолам относят соединения, имеющие гидроксильные группы, способные к взаимодействию с изоцианатными группами. Обычно полиолы имеют от 2 до 8 гидроксильных групп и ММ 200 – 8000 [23]. В синтезе ПУЭ используют огромное количество различных полиолов. Выбор полиола основывается на области применения конечного материала и соответственно необходимых свойств, а также стоимости.

С начала 1960 годов прошлого столетия основным промышленным способом синтеза полиоксипропиленгликолей (ППГ) является полимеризация оксида пропилена в присутствии основного катализатора (рис 1.3) [29]. Обычно в качестве инициатора применяют низкомолекулярные вещества («стартеры»), обладающие, по меньшей мере, двумя гидроксильными группами, а в качестве катализатора применяют гидроксид калия [30]. Полимеризация протекает с раскрытием цикла окиси по анионному механизму [31].

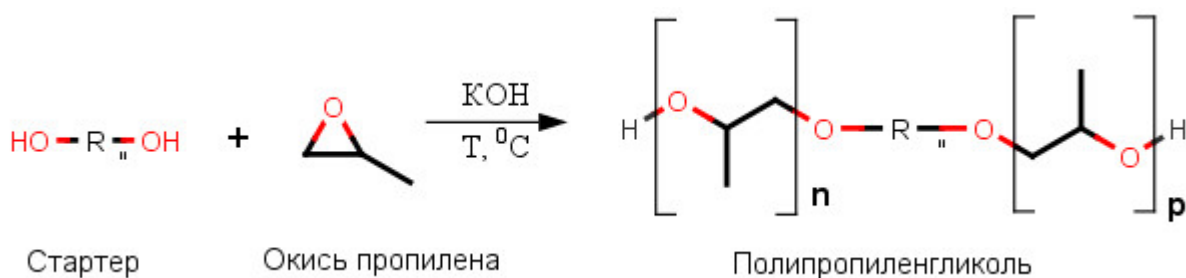


Рис. 1.3. Схема синтеза полипропиленгликолей

Основной недостаток этого способа синтеза – ограничение по молекулярной массе (ММ) полиэфиров, связанное с резким падением функциональности по ОН-группам олигомеров с эквивалентной массой более 2000 г/экв. Причиной является реакция передачи цепи на мономер с образованием аллилового спирта, и в результате с ростом ММ в полимере накапливается содержание моноола (рис. 1.4) [32, 33].

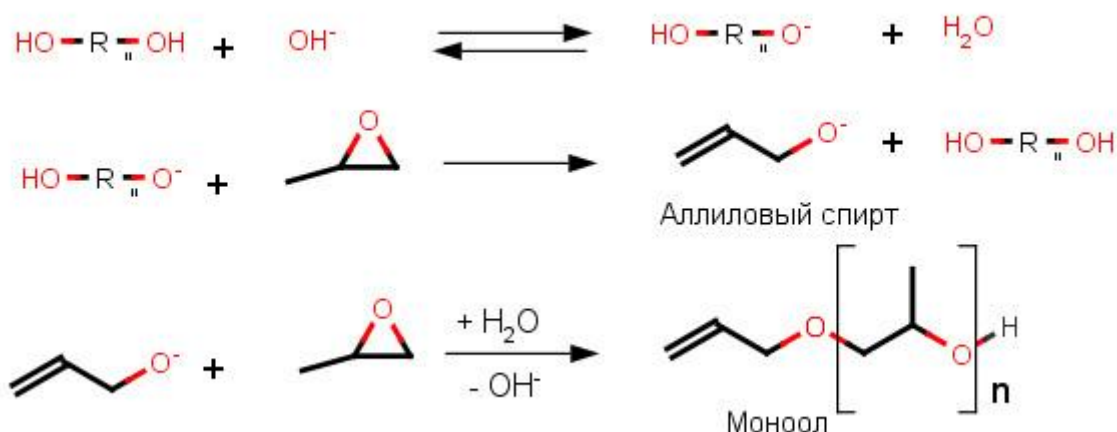


Рис. 1.4. Образование моноола при полимеризации окиси пропилена в присутствии основного катализатора

Моноолы в ПУ синтезе являются обрывателями цепи и значительно ограничивают молекулярную массу образующихся из них полимеров [34]. Количество моноолов в полиэфире определяют через содержание двойных связей (ненасыщенности) [30].

Недостатки щелочного катализа могут быть преодолены при применении биметаллцианидного катализатора (double metal cyanide, DMC).



Биметаллцианидные катализаторы были разработаны более 40 лет назад в компании General Tire & Rubber [35]. DMC-катализаторы получают по реакции обмена двух водорастворимых солей хлористого цинка и гексацианокобальтата калия в водной среде [35-37]. Эти катализаторы являются очень эффективными для полимеризации окиси пропилена, имеют высокую каталитическую активность (рабочая концентрация менее 100 ppm) и не требуют удаления из олигомера [35-37]. Полимеризация окиси пропилена в присутствии DMC-

катализаторов инициируется гидроксильными группами и приводит к образованию высокомолекулярных простых полиэфиров с очень низким содержанием концевых двойных связей (рис. 1.5). Отсутствие при DMC-катализе (по сравнению со щелочным способом) заметного вклада побочной реакции конверсии окиси пропилена в аллиловый спирт позволяет получать бездефектные полиэфиры с высокой ММ вплоть до 20000, что невозможно при щелочном катализе [35-37].

Хорошо известно, что свойства полимера в значительной степени зависят от его молекулярной массы. Получение определенной ММ является одной из важнейших задач в синтезе полимеров. При этом зачастую нежелательным является как получение слишком низкой ММ, так и слишком большой. Образование ПУЭ происходит в результате реакции полиприсоединения (ступенчатой полимеризации или *step-growth polymerization*). Для получения линейных ПУЭ с высокой ММ необходимо, чтобы соотношение бифункциональных реагентов (отношение количества изоцианатных групп к количеству гидроксильных групп) стремилось к эквивалентному, поэтому наличие примесей в реагентах может в значительной мере снижать молекулярную массу ПУЭ.

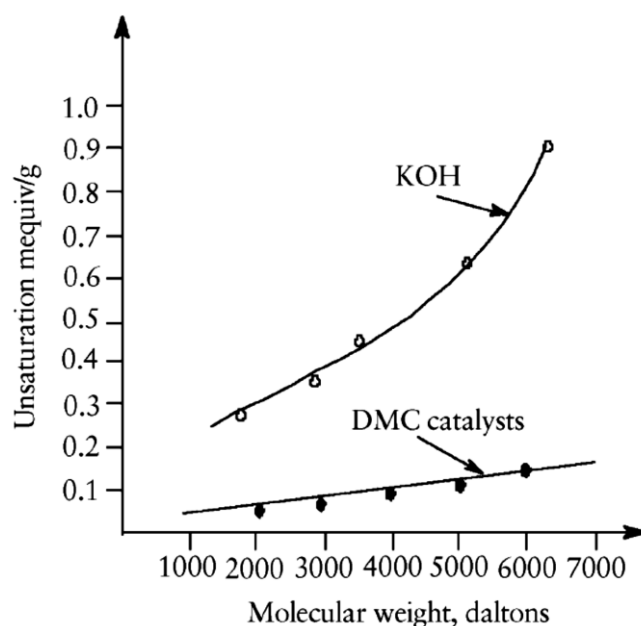


Рис. 1.5. Сравнение содержания ненасыщенности в простых полиэфирах, полученных в присутствии KOH и DMC-катализаторов [30]

Наличие моноолов в простых полиэфирах, полученных щелочным способом, приводит к образованию ПУЭ с низкими ММ и как следствие физико-механическими свойствами. При протекании реакции полиприсоединения монофункциональные простые полиэфиры выступают в качестве обрывателями цепи и значительно снижают молекулярную массу конечного ПУЭ. Использование в синтезе полипропиленгликолей, полученных с использованием ДМС-катализатора, приводит к значительному увеличению физико-механических свойств ПУЭ и ПУ эластичных пен благодаря низкой ненасыщенности и соответственно высокой функциональности [38-40]. Взаимосвязь функциональности полиэфира с ненасыщенностью (количеством двойных связей) представлена в уравнении:

$$\bar{f} = \frac{\Gamma\text{Ч}/56,1}{[\Gamma\text{Ч}/56,1 - \text{ДС}] \cdot (1/f_n) + \text{ДС}} ; \quad (1)$$

где $\Gamma\text{Ч}$ – гидроксильное число полиэфира, мг КОН / г,

f_n – номинальная функциональность полиэфира,

ДС – количество двойных связей, мэкв / г;

С целью более наглядного представления влияния моноольных примесей в полиэфире на молекулярную массу обратимся к уравнению [41]:

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} ; \quad (2)$$

где \bar{X}_n – среднечисловая степень полимеризации,

r – соотношение количества мономеров,

p – степень превращения;

При стехиометрическом соотношении бифункциональных мономеров ($r = 1$) уравнение (2) сокращается до уравнения Карозерса:

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1-p} ; \quad (3)$$

Для нас же интересен случай 100 % конверсии, т.е. $p = 1$, тогда уравнение (2) становится:

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1-r} ; \quad (4)$$

При наличии монофункционального мономера (моноола) выражение для соотношения количества мономеров будет:

$$r = \frac{N_{\text{диизоцианата}}}{N_{\text{диола}} + 2N_{\text{моноола}}}; \quad (5)$$

Принимая во внимание, что формула (4) применима только для случая $N_{\text{диизоцианата}} = N_{\text{диола}}$, то:

$$r = \frac{\Gamma\text{Ч}/56,1 - \text{ДС}}{\Gamma\text{Ч}/56,1 + 3\text{ДС}}; \quad (6)$$

Теперь проследим изменение молярной массы ПУЭ на основе полипропиленгликоля с ММ 4000 и толуилنديизоцианата зависимости от изменения функциональности полиэфира (рис. 1.6). Как можно понять из рисунка 1.6, ДМС-полиэфиры позволяют получать ПУЭ со значительно более высокой ММ и соответственно с лучшими характеристиками по сравнению с ПУЭ на основе «традиционных» полиэфиров. Высокая функциональность ДМС-полиэфиров, возможность достижения высокой ММ (до 20000) полиэфира и дешевизна сырья открыли новые возможности для производства различных продуктов: клеев, герметиков, эластомеров, эластичных пен и т.п. [42-46].

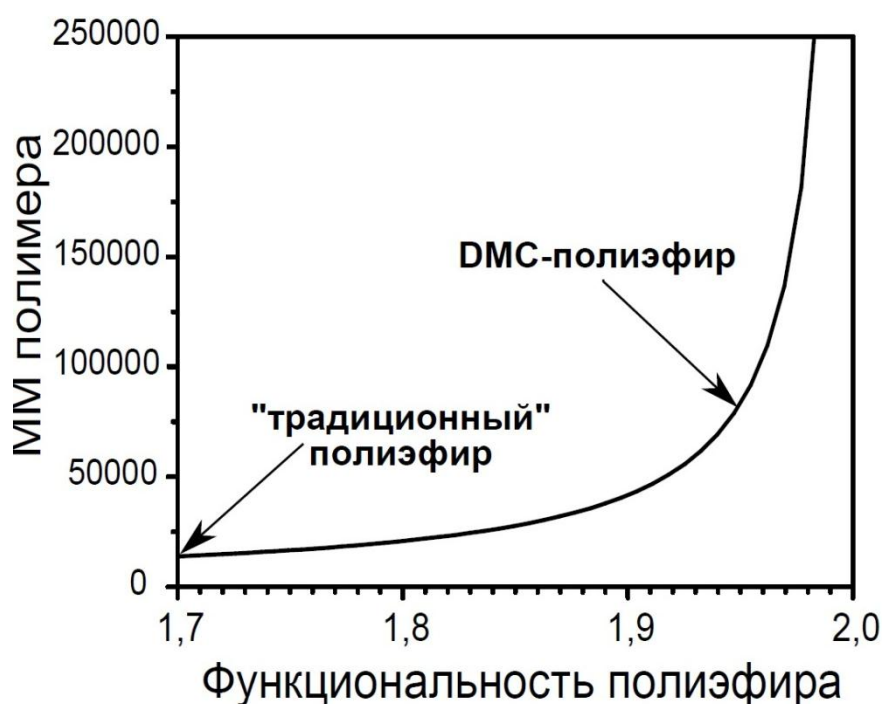


Рис. 1.6. Зависимость теоретической ММ линейного ПУЭ на основе ППГ с ММ 4000 и ТДИ от функциональности полиэфира

Другим аспектом простых полиэфиров, полученных DMC-катализом, является их узкое молекулярно-массовое распределение (ММР). Степень полидисперсности DMC-полиэфиров обычно лежит в интервале 1,05 – 1,1, что значительно ниже, чем у «традиционных» полиэфиров. Как видно из рис. 1.7 (А), ММР «традиционного» полиэфира бимодальное, и хотя ширина основного пика практически идентична с шириной пика DMC-полиэфира наличие второго пика, приходящегося на моноольные примеси, приводит к увеличению степени полидисперсности. Разница в содержании моноолов в полиэфирах более наглядно представлена на рис. 1.7 (Б).

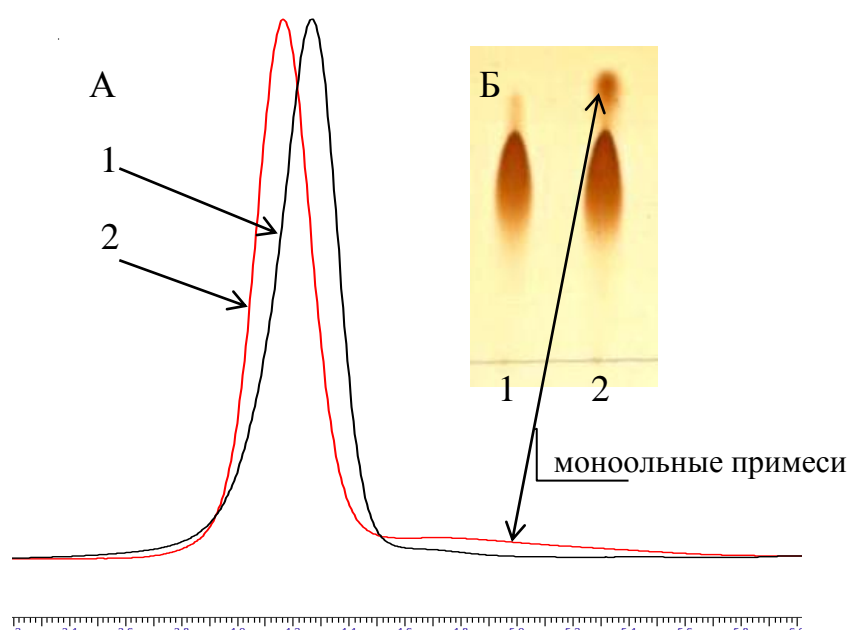


Рис. 1.7. Молекулярно-массовое распределение (А) и тонкослойная хроматограмма (Б) ППГ с ММ 4000: 1 – DMC, 2 – «традиционного»

Узкое ММР и слабые ассоциативные взаимодействия между цепями DMC-полиэфиров дают технологическое преимущество более низкой вязкости расплавов ПУ предполимеров по сравнению предполимерами на основе сложных полиэфиров и полифуритов [34], что позволяет изготавливать на их основе ПУД, не содержащих органических растворителей [2, 47].

В данной работе использовались новые высокомолекулярные простые полиэфиры на основе оксида пропилена, синтезированные в присутствии DMC-катализатора в ООО «НПП «Макромер», которые позволяют получать ПУЭ с

отличными физико-механическими характеристиками, сравнимыми с характеристиками ПУЭ на основе полифурита [47].

Важной составляющей ПУЭ являются *удлинители цепи (УЦ)*. УЦ обычно называют низкомолекулярные ($M_w < 400$) дифункциональные соединения, реагирующие с изоцианатными группами диизоцианата с образованием уретановых или мочевиновых групп. УЦ вместе с диизоцианатами образуют ЖС в ПУЭ, которые имеют регулярную полярную структуру, приводящую к образованию участков локальной упорядоченности или кристалличности.

ПУЭ, образованные прямой реакцией между полиолом и диизоцианатом без УЦ, обычно имеют достаточно плохие физико-механические свойства. Введение в состав ПУЭ удлинителей цепи увеличивает длину ЖС, что приводит к улучшению микрофазового расслоения и взаимодействия между ними, и соответственно улучшению физико-механических свойств полимера.

В синтезе ПУЭ в качестве УЦ обычно используют ароматические и алифатические диолы, а также ароматические и алифатические диамины. ПУЭ, изготовленные с использованием ароматических диолов, обычно имеют более высокую жесткость по сравнению с ПУЭ, изготовленными с использованием алифатических диолов [48]. Амины намного более реакционноспособны по сравнению с диолами и водой, что позволяет использовать аминные УЦ в синтезе ПУД. ПУЭ полученные с использованием аминных УЦ имеют превосходные физико-механические свойства, благодаря высокой полярности образующихся мочевиновых групп, приводящих к повышению температуры стеклования и термической стабильности ЖС.

Свойства ПУЭ в значительной степени определяются *условиями проведения реакции* полимеризации. При промышленном изготовлении ПУЭ полимеризацию проводят одновременной загрузкой всех компонентов в реактор, либо одновременной подачей компонента А (полиольного компонента) и компонента В (диизоцианатного компонента) в смесительную головку литьевой машины. При использовании метода одновременной загрузки различная реакционноспособность изоцианатных групп диизоцианата,

различных групп полиола (первичных, вторичных) и удлинителя цепи может влиять на распределение ЖС в ПУЭ или даже приводить к образованию смеси двух полимеров: диизоцианат-удлинитель цепи и диизоцианат-полиол. В большинстве случаев вследствие несовместимости диизоцианатного и полиольного компонентов при пониженных температурах взаимодействие реагентов протекает на поверхности раздела фаз, смещая стехиометрическое соотношение компонентов. Несовместимость исходных компонентов приводит к гетерогенности структуры, изменению средней длины ЖС и разделению фаз в процессе производства [49-51]. Регулярной структуры ПУЭ возможно добиться использованием предполимерного метода, при котором на первой стадии изготавливается предполимер на основе полиола и диизоцианата, позволяющего избежать конкурирующей реакции гидроксильных групп удлинителя цепи с гидроксильными группами полиола.

Для получения ПУЭ регулярной структуры реакцию необходимо проводить в растворителе со стадией синтеза предполимера. В тоже время полимеризация в растворителе также имеет свои недостатки. Так растворители могут влиять на ММ ПУЭ в результате различных видов взаимодействия между диизоцианатом и растворителем [52]. Использование в синтезе растворителей, таких как диметилсульфоксид и диметилформамид, можно снизить количество побочных реакций, вызывающих ветвления цепи и влияющих на ММ полимера.

1.2. Прочностные свойства полиуретановых эластомеров

Эластомеры можно определить как материалы способные к значительным обратимым изменениям формы (обратимым деформациям) под влиянием сравнительно небольших приложенных напряжений [53]. Для проявления эластических свойств в полимерном материале необходимы два условия: 1) наличие цепных молекул достаточной большой гибкости; 2) высокая скорость изменения их формы. Для достижения обратимой деформации в эластомере должна быть редкая пространственная сетка («сшивки»), которая не мешает проявлению эластических свойств, но предотвращает процессы течения. В ПУЭ жесткие домены играют роль физической «сшивки». В отличие от химической

«сшивки» вулканизированного каучука жесткие домены могут занимать значительный объем материала, поэтому в некотором роде их стоит рассматривать как активный наполнитель. Размер, форма и концентрация жестких доменов может в значительной степени влиять на механические свойства ПУЭ [28].

Разрывная прочность полимерных материалов зависит как от природы самого полимера и соответственно его структурных особенностей, так и от дефектов в испытываемом образце. При механическом воздействии на изделия из полимерных материалов наблюдается явление растрескивания (появление микротрещин), обычно начинающиеся с наиболее напряженных мест. Образование микротрещин приводит к разрушению полимерных материалов. Этот процесс можно разделить на две стадии: 1) возникновение и рост первичных трещин; 2) быстрое прорастание этих трещин через все сечение образца в результате перенапряжения на их концах. Образование микротрещин происходит не только на поверхности образца, но и во всем объеме, и их образование является необратимым процессом [53]. Стоит упомянуть, что с начала 1990-х годов идет активная исследовательская деятельность в области синтеза так называемых «самозалечивающихся» материалов (self-healing materials). Распространение трещин в таких материалах значительно замедляют или останавливают путем внедрения в их структуру микрокапсул. При распространении трещины в материале капсулы разрушаются, что высвобождает содержащиеся в них мономеры, которые после взаимодействуют с образовавшимися в результате растрескивания материала функциональными группами и радикалами, а также влагой воздуха, приводя к эффекту «залечивания». Возможны также другие методы, основанные на химической модификации полимера [54].

Жесткие домены в ПУЭ являются эффективным «армирующим» наполнителем, тормозящим распространение трещин в материале. При этом жесткие домены более эффективны по сравнению с обычным наполнителем вследствие их деформируемости и равномерного распределения в объеме

материала. Пластическая деформация жестких доменов предотвращает накопление напряжений в объеме материала и задерживает образование микротрещин [55]. При увеличении содержания жестких блоков более 30 % между доменами может происходить взаимодействие с образованием дальнего порядка [56]. Такое взаимодействие сказывается на неполном восстановлении ПУЭ своих размеров после снятия напряжения, даже при достаточно не больших деформациях и соответственно увеличении остаточной деформации и значения механического гистерезиса в материале.

На механические свойства ПУЭ значительно влияют *структура и ММ МС*. Структуру МС можно охарактеризовать через такие показатели, как температура стеклования или температура плавления, способность к кристаллизации под действием деформации. Названные характеристики МС могут служить для объяснения поведения полимера под воздействием нагрузки. Например, уменьшение модуля упругости и увеличение разрывной деформации является прямым следствием увеличения молекулярной массы МС и, соответственно, уменьшения их температуры стеклования [57-59].

Влияние структуры мягкого сегмента на разрывные прочность и деформацию связано с межмолекулярными взаимодействиями и кристаллизацией в течение растяжения. Ярко выраженное влияние МС на свойства полимера проявляются при концентрации мягкого сегмента более 50 % [60]. В основном ПУЭ на основе сложных полиэфиров имеют более высокие разрывные прочности по сравнению с ПУЭ на основе соответствующих простых полиэфирах [26, 61].

Не существует обобщенного описания влияния структуры и ММ МС на физико-механические свойства ПУЭ, поэтому целесообразно рассмотреть данную проблему на основании данных оригинальных работ.

В работе [62] изучались микрофазное расслоение и физико-механические характеристики сегментированных полиуретан-мочевин на основе простых полиэфиров, МДИ и этилендиамина в зависимости от ММ полиэфира. Образцы ПУЭ синтезировались в растворителе по следующей схеме: вначале

изготавливался предполимер с соотношением изоцианатных групп к гидроксильным группам 2:1, а после проводилось удлинение цепи амином. В качестве полиола использовались простые полиэфиры: полиэтиленгликоль (ПЭГ), ППГ и полифурит (ПФ). Так для ПУЭ на основе ПЭГ при изменении ММ от 400 до 2000 прочность на разрыв снижалась с 44,6 МПа до 13,4 МПа, а относительное удлинение при разрыве увеличивалось с 220 до 1480 % (при ММ 1000) и после уменьшалось до 1330 %. Для ПУЭ на основе ПФ прочность на разрыв при варьировании ММ от 1200 до 4000 изменялась от 31,2 до 41,7 МПа с максимумом 66,9 МПа в области ММ 1900, в то время как относительное удлинение при разрыве увеличивалось с 973 до 1820 %. Для ПУЭ на основе ППГ при увеличении ММ с 400 до 1000 прочность изменялась от 42,1 МПа до 43,8 МПа с максимумом 55,7 МПа при ММ 700, а относительное удлинение при разрыве возрастало от 87 до 1030 %, в тоже время при дальнейшем увеличении ММ до 2000 и 3000 прочности на разрыв составляли лишь 4,9 и 1,7 МПа, а удлинения – 350 и 200 %. Значительное снижение физико-механических характеристик ПУЭ на основе ППГ вероятнее всего связано с возрастанием содержания моноольных примесей в полиэфире при росте ММ ППГ, изготовленного щелочным способом.

В работе [57] исследовалось влияние количества ЖС и ММ ППГ с ультранизким содержанием моноолов на морфологию, термические, динамические и физико-механические свойства эластомерных полиуретан-мочевин. Было показано, что с увеличением ММ полиэфира пространство между жесткими доменами увеличивается, температура стеклования мягких сегментов снижается, в то время как увеличение содержания жестких сегментов с 6,3 до 9,0 % практически не сказывается на названных параметрах. Для ПУЭ с содержанием жестких блоков 9,0 % при увеличении ММ полиэфира от 2000 до 8000 прочность на разрыв уменьшалась от 45,1 до 23,7 МПа, а относительное удлинение при разрыве изменялось от 1686 %, проходя через максимум в 1816 % в области ММ 4000, и далее уменьшалась до 1602 %.

В работе [63] исследовались полиуретан-мочевины на основе ППГ с ММ от 2000 до 12000 и содержанием ЖС от 12 до 45 %. Основное внимание в исследовании было уделено изучению влияния ММ МС и содержания ЖС на морфологию и прочностные свойства полимера. Авторы показали, что увеличение ММ полиэфира приводит к улучшению микрофазного расслоения в материале. При возрастании ММ ППГ плато высокоэластичности увеличивается и становится менее чувствительно к изменению температуры, что в работе отнесено к влиянию надмолекулярной структуры – сетки зацеплений между полиэфирными цепями. Разрывная прочность полиуретан-мочевин при постоянной ММ гликоля с увеличением содержания ЖС линейно возрастает, а при постоянном содержании ЖС с увеличением ММ гликоля слегка возрастает. Последнее наблюдение авторы относят к увеличению плотности сетки зацеплений полиэфирных цепей для ППГ с ММ выше критической ММ = 7700. Так для ПУЭ на основе ППГ с ММ = 4000 при увеличении количества ЖС с 20 до 30 % прочность на разрыв увеличивается на с 4,5 до 17,4 МПа, а относительное удлинение при разрыве с 710 до 1000 %. Для ПУЭ с содержанием ЖС = 20 % при изменении ММ от 2000 до 12000 прочность на разрыв увеличивается от 5 до 8,1 МПа, а относительное удлинение при разрыве сначала уменьшается от 2000 % (при ММ 2000) до 710 % и после возрастает до 1200 %. Также интересен факт того, что при одинаковом содержании ЖС и их ММ = 1680, разрывная прочность уменьшается от около 28 МПа до около 4 МПа при возрастании ММ от 2000 до 12000. В работе исследовалось также влияние ММ полиэфира на значение механического гистерезиса полиуретан-мочевин при циклическом испытании на растяжение до 300 %. Авторы показали, что с увеличением ММ полиэфира гистерезис резко уменьшается, так для 1 цикла гистерезис, исследуемых образцов полимеров, при варьировании ММ ППГ изменялся от 34,2 до 22,6 %, а 10 цикла – от 18,9 до 8,0 %. Гистерезис линейно уменьшался при росте ММ полиэфира и приходил практически к равновесному значению на 8 цикле. Уменьшение гистерезиса авторы также относят к влиянию сетки зацеплений и

рассуждают о похожем поведении полиуретан-мочевин на основе полидиметилсилоксана [64].

В работе [59] были синтезированы в растворителе ПУЭ на основе 1,4-фенилендиизоцианата, 1,4-бутандиола и полифурита. Содержание жестких блоков варьировалось на двух уровнях 14 и 20 %, а ММ полифурита от 975 до 3500. Авторы показали, что при увеличении ММ полиэфира температура стеклования МС уменьшается. Полученные данные о влиянии длины МС на микрофазовое расслоение не однозначны. В работе утверждается, что проведенное исследование подтверждает наличие микрофазового расслоения, но данные о междоменном пространстве большем у образцов на основе полиэфира с ММ = 975, чем у образцов на основе полиэфиров с ММ = 2500 и 3500, до конца не ясны. Авторы показали, что при увеличении ММ полиэфира модуль упругости линейно уменьшается, а прочность и относительное удлинение при разрыве проходят через максимум в области 2500.

В работе [56] были исследованы блок сополимеры полифурита с ММ 350, 1100, 2000 и 4000 и 1,4-диизоцианатобутана. Синтез полимеров проводился с целью получения блок сополимера строго определенной структуры, в котором только два блока 1,4-диизоцианатобутана, соединенных между собой и полиэфиром через мочевиновую связь, располагались между полиэфирными цепями (методика приведена в работе [65]). Авторам удалось получить ПУ блок сополимеры, в которых степень полидисперсности жестких сегментов близка к единице (выход > 85 %). В работе было показано, что при увеличении ММ от 1100 до 2000 (количество ЖС 13,5 и 7,9 % соответственно) прочность на разрыв практически не изменяется (27,7 и 27,8 МПа), а относительное удлинение при разрыве увеличивается от 1060 % до 1175 % , в то время как для блоксополимера с полидисперсной длиной ЖС на основе полиэфира с ММ 1100 прочность и деформация составляют 15,3 МПа и 805 %. Для полимера на основе полифурита с ММ 4000 Да (содержание ЖС = 4,5 %) прочность и относительное удлинение при разрыве составляли 11,0 МПа и 2140 %. Было показано, что при увеличении ММ полиэфира модуль упругости

исследованных образцов блоксополимеров линейно уменьшается. В работе также были проведены циклические испытания, полученных сополимеров, по следующей методике: образец растягивался до определенного значения относительного удлинения, и после снятия нагрузки измерялось относительное остаточное удлинение и гистерезис, далее образец снова нагружался, но уже до большего значения удлинения. Полученные таким образом данные показали, что при увеличении ММ полиэфира относительное остаточное удлинение уменьшается, также как и гистерезис. Гистерезис при растяжении полимера на основе полиэфира с ММ 4000 до 300 % составлял 62 % и увеличивался при увеличении растяжения.

На свойства ПУЭ в значительной степени влияет *содержание ЖС*, определяемое количеством удлинителя цепи и диизоцината, а также их структура, длина и распределение. Как и в случае с МС, влияние содержания ЖС целесообразно рассмотреть на основании данных оригинальных работ.

В работе [58] были синтезированы полиуретан-мочевины на основе ТДИ, этилендиамина и ПФ с ММ 1000 и 2000 при различных соотношениях реагентов от 2:1:1 до 6:5:1. Было показано, что для образцов на основе полиэфира с ММ 1000 при увеличении содержания ЖС прочность на разрыв и модуль упругости увеличивались, в то время как относительное удлинение при разрыве уменьшалось незначительно. Так для композиции с соотношением 2:1:1 модуль упругости и прочность на разрыв составляли 2000 и 400 кг/см², а относительное удлинение при разрыве 500 %. Для композиции с соотношением 5:4:1 модуль упругости и прочность на разрыв составляли 4000 и 500 кг/см² и относительное удлинение при разрыве 400 %. А для образца на основе полиэфира с ММ 2000 с соотношением 4:3:1 (количество ЖС одинаково с образцом на основе полифурита с ММ 1000 и соотношением 2:1:1) модуль упругости и прочность на разрыв составляли 200 и 250 кг/см², при относительном удлинении при разрыве 1100 %. Авторы сделали предположение, что такое различие в свойствах полимеров можно объяснить тем, что жесткие домены в образце на основе полиэфира с ММ 2000 лучше

изолированы друг от друга. Для подтверждения своей гипотезы авторы работы провели циклические испытания синтезированных эластомеров [66]. Результаты испытаний показали, что гистерезис для образцов на основе полифурита с ММ 2000 намного ниже, чем для образцов на основе полифурита с ММ 1000. Так для полиуретан-мочевины с ММ полиэфира 2000 начальный гистерезис составлял 25 % и далее увеличивался до 65-75 % при увеличении величины относительного удлинения до 1000 %, в то время как для образца с ММ полиэфира 1000 начальный гистерезис составил 70 % и лишь незначительно увеличивался до 75-80% при увеличении относительного удлинения до 400 %. Интересно, что значения гистерезиса не зависели от содержания жестких блоков в диапазоне ЖС 29-54 % для образца с ММ полифурита 1000, т.е. фактически от взаимодействия между доменами. Последнее наблюдение значительно расходится с результатами для схожей системы на основе полифурита с ММ 1000, МДИ и 1,4-бутандиола в работе [67], в которой было показано, что релаксация образцов сильно затруднена после снятия растягивающего напряжения при содержании ЖС более 24 %.

В работе [68] были синтезированы полиуретан-мочевины на основе полифурита с ММ 1000 и 2000, МДИ и этилендиамина с содержанием ЖС 46, 36 и 25 %. В работе наблюдалось интересное изменение физико-механических свойств в зависимости от содержания ЖС. Так при содержании ЖС 25 % для образца с ММ полиэфира 1000 разрывная прочность составляла 7,1 МПа, а относительное удлинение при разрыве – 1550 %, а для образца с ММ 2000 18,6 МПа (2,5 раза выше!) и 1160 % соответственно. При дальнейшем увеличении количества жестких сегментов до 36 % прочности практически выравниваются и становятся равными 34,6 и 40,1 МПа, а относительные удлинения при разрыве 850 и 770 % соответственно. И далее при 46 % прочности на разрыв вырастают до 43,3 и 38 МПа, а относительные удлинения при разрыве уменьшаются до 600 и 570 %. Данные по циклическим испытаниям показали, что при увеличении ММ полиэфира значения гистерезиса возрастают.

В работе [69] были синтезированы полимочевины в результате взаимодействия эквивалентного количества полифурита с концевыми аминными группами с ММ 1100 и 2450 и различных диизоцианатов: 1,4-фенилендиизоцианата, 1,4-циклогексилдиизоцианата, 1,6-гексаметилендиизоцианата и толуиленидиизоцианата. Были исследованы морфология, динамические, термические и механические свойства полимеров. Авторами было показано, что при увеличении ММ полиэфира для всех образцов наблюдается уменьшение модуля упругости, увеличение относительного удлинения при разрыве при сохранении значений прочности на разрыв (хотя количество ЖС уменьшается в 2 раза). Механические характеристики у всех образцов очень близки и колеблются на уровне 30 МПа для прочности и 1000 % для удлинения соответственно. Также было показано, что при увеличении ММ для всех образцов наблюдается снижение значения механического гистерезиса.

На основании рассмотренных данных можно сделать вывод, что для определения влияния ММ МС на физико-механические свойства ПУЭ необходимо, чтобы содержание ЖС в материале было выдержано на одном уровне, а содержание МС было выше 50 % процентов. Содержание ЖС должно быть достаточным для получения материала подходящего для проведения испытаний. При этом для уменьшения влияния ЖС на механические свойства необходимо, чтобы взаимодействие между ними было минимальным, без образования дальнего порядка, поэтому целесообразно ограничиться их минимальным содержанием.

Влияние ММ МС на физико-механические свойства ПУЭ неоднозначно, зависит от условий синтеза и стоит рассматривать применительно к конкретным системам, тем не менее, позволяет сделать общие заключения. ПУЭ, в общем, имеют экстремальную зависимость прочностных свойств от ММ МС при равном содержании ЖС. Хотя исследования ПУЭ на основе ППГ с низкой ненасыщенностью [62, 63] не подтверждают тенденцию и имеют

противоречивые результаты. Гистерезис и модуль упругости ПУЭ с увеличением ММ МС уменьшаются.

1.3. Методы синтеза водных полиуретановых дисперсий

За последние 40 лет разработано множество методов синтеза водных ПУД [4-7,70,71]. Все существующие методы включают две стадии (за исключением синтеза ПУД методом миниэмульсионной полимеризации [72, 73]). На первой стадии синтезируют низкомолекулярный гидрофилизированный изоцианатный предполимер из ди- или полиолов и ди- или полиизоцианатов. На второй стадии предполимер диспергируют в воде различными способами и после производят удлинение цепи.

Для осуществления диспергирования ПУ в воде в его цепочку вводят участки гидрофильной природы, называемые *внутренними эмульгаторами*. Кроме внутренних эмульгаторов используют внешние эмульгаторы, как индивидуально, так и совместно с внутренними эмульгаторами [74, 75]. Использование внешних эмульгаторов технологически неудобно, т.к. требует высоких скоростей сдвига для осуществления диспергирования и приводит к грубому распределению частиц дисперсии с плохой седиментационной стабильностью [76]. Кроме того расход эмульгатора в таком случае намного выше. Наиболее распространенным способом является осуществление диспергирования ПУ в воде с применением внутренних эмульгаторов [77]. Использование внутренних эмульгаторов при изготовлении ПУД имеет много преимуществ: 1) требует мягких условий диспергирования; 2) приводит к образованию более узкого распределения частиц дисперсии и увеличению стабильности; 3) покрытия из дисперсий имеют более низкое водопоглощение [21].

Для гидрофизации ПУ в цепочку полимера могут вводиться группы как ионной, так и не ионной природы, при этом процесс может быть осуществлен в течение синтеза полимера. Чаще всего для гидрофизации ПУ используют соединения анионного типа. Такими соединениями являются

низкомолекулярные диолы, содержащие карбоксильные группы (иногда сульфокислотные). За счет стерических затруднений карбоксильные группы в молекулах таких диолов защищены от взаимодействия с изоцианатными группами. Для увеличения растворимости карбоксильных групп в воде используют *нейтрализующие агенты*. Нейтрализацию карбоксильных групп проводят как перед, так и во время диспергирования ПУ, используя основные соединения, такие как щелочи и третичные амины. При этом выбор нейтрализующего агента в значительной степени влияет на стабильность дисперсии и свойства покрытия, получаемого из нее [78].

Описанные способы гидрофиллизации ПУ являются общими в синтезе ПУД. При этом в зависимости от исходных компонентов, растворителей и последовательности стадий *методы синтеза ПУД* можно разделить на четыре основные группы:

- I. Ацетоновый [4, 5]
- II. Кетамин-кетазинный процесс [71]
- III. Гибридный [70, 79, 80]
- IV. Предполимерный [6, 7]

В ацетоновом методе синтеза удлинение цепи изоцианатного гидрофиллизованного предполимера проводят аминами или диолами в растворителе (ацетоне). После получения полимера требуемой ММ в раствор при сильном перемешивании постепенно добавляют воду и после производят отгонку растворителя при пониженном давлении с получением на выходе ПУД с его незначительным содержанием (менее 0,5 %). Основным преимуществом данного метода является возможность достижения высокой степени воспроизведения свойств, поскольку процесс происходит в гомогенном растворе. Недостатками метода являются необходимость использования большого количества растворителя, осуществления его отгонки и регенерации, что значительно удорожает процесс.

В кетамин-кетазинном (ketamine-ketazine) методе синтеза гидрофиллизованный изоцианатный предполимер подвергают

взаимодействию с блокированными кетоном аминами (ketamine или ketone blocked amine), либо гидразином (ketazine или ketone blocked hydrazine) и после диспергируют в воде. Снятие защиты с аминных групп происходит путем гидролиза, за которым следует удлинение цепи предполимера при взаимодействии образовавшихся аминных групп с неблокированными изоцианатными группами. К достоинству данного процесса относится равномерное распределение «освобожденных» аминных групп в частицах дисперсии. В тоже время возможность побочной реакции свободных изоцианатных групп с водой, несмотря на равномерное распределение блокированных аминных групп в частицах ПУД, может приводить к уменьшению ММ полимера. При этом кетамин-кетазинный метод не исключает необходимости использования растворителя для регулирования вязкости предполимера, что является его недостатком.

В гибридном методе синтеза производят модификацию гидрофилизированного предполимера гидроксиакрилатами (или другими ненасыщенными мономерами с гидроксильными группами) и после радикальную полимеризацию внутри частицы с получением на выходе гибридной дисперсии. Возможен также вариант разбавления гидрофилизированного предполимера мономерами, содержащими ненасыщенные связи. Такой предполимер диспергируют в воде, проводят удлинение цепи аминами и после осуществляют радикальную полимеризацию внутри частиц. Достоинством данного метода (в случае разбавления предполимера мономерами) является отсутствие необходимости использования растворителей для регулирования вязкости предполимера. Возможность получения таким методом только гибридных дисперсий является его недостатком.

Предполимерный метод синтеза наиболее распространен в производстве. В данном методе гидрофилизированный изоцианатный предполимер диспергируют быстрой подачей при высоких скоростях перемешивания в воду и после производят удлинение цепи аминами в воде. Возможен и обратный

вариант, при котором воду добавляют в предполимер [81]. Недостатками метода являются необходимость использования (до 25 % от массы предполимера) полярных растворителей, таких как диметилформамид (ДМФА) и N-метилпирролидон для снижения вязкости предполимера и невысокая степень воспроизведения свойств. Главное достоинство метода является его простота.

Как видно из обзора различных методов основной проблемой в синтезе ПУД является регулирование вязкости предполимера. Предполимеры на основе ДМС-полиэфиров имеют низкие значения вязкости без применения органических растворителей, что позволяет их использовать для получения ПУД, не содержащих органических растворителей, наиболее технологически простым предполимерным методом синтеза.

1.4. Прочностные свойства покрытий из водных полиуретановых дисперсий

Как было сказано ранее для осуществления диспергирования ПУ в воде в его структуру вводят участки гидрофильной природы, которыми чаще всего являются ионные группы. Наличие ионных групп в структуре полимеров позволяет их отнести к ПУ иономерам. Поэтому рассмотрение зависимости физико-механических свойств ПУ от различных параметров в данном разделе производится на примерах ПУ иономеров, полученных как в виде растворов, так и в виде водных дисперсий.

ПУ иономерам присущи все характерные свойства ПУ, но наличие ионных центров в полимерной цепочке приводит к появлению более сильных межмолекулярных взаимодействий между полимерными цепями, влияющих на прочностные свойства материала [82-84]. Кроме того в случае водных дисперсий изменение степени ионизации ПУ иономера (степени нейтрализации) проявляется на изменении размера частиц, получаемых из него ПУД [78,85-87]. Вариации в размере частиц ПУД и скорости испарения воды при формировании покрытий в свою очередь отражается на их морфологии и

как следствие на физико-механических характеристиках [88, 89]. Стоит также учесть, что изменение размера частиц ПУД непосредственно связано с изменением величины общей поверхности ПУ в воде, влияющей на скорость и степень реакции полимеризации, а, следовательно, на величину ММ полимера и его механические свойства при условии введения удлинителя цепи в водную фазу [90]. Следовательно, степень ионизации (нейтрализации), размер частиц дисперсии и прочностные свойства покрытий из ПУД взаимосвязаны и должны рассматриваться совместно.

Для получения ПУ с высокой ММ и соответственно высокими прочностными свойствами необходимо, чтобы соотношение реакционноспособных групп при проведении реакции полимеризации приближалось к эквивалентному. В синтезе ПУД выбор соотношения реакционноспособных групп (степени удлинения цепи) при проведении реакции в водной фазе неоднозначен, вследствие гетерогенности системы и протекания конкурирующей реакции изоцианатных групп с водой [91]. Существующая неоднозначность приводит к необходимости определения оптимального количества удлинителя цепи (степени удлинения цепи) применительно к каждой конкретной системе. Степень удлинения цепи является важным параметром, влияющим на ММ ПУ и соответственно прочностные свойства покрытий из ПУД.

Из-за сложности объединения данных множества авторов о свойствах ПУ иономеров, полученных как в виде растворов, так и в виде дисперсий, целесообразно проследить за зависимостями изменения их физико-механических свойств от различных факторов на основании оригинальных работ.

В работе [92] исследовались образцы ПУ аниономеров на основе полифурита с ММ 698, 970, 2039 и 2900 и МДИ. Синтез аниономеров проводился в растворителе по следующей методике: в начале синтезировали полиуретан на основе полиэфира и диизоцианата при соотношении 1:1, т.е. без использования удлинителя цепи (для всех образцов $M_n > 20000$). Далее

проводили ионизацию уретановой связи гидридом натрия и после замещение натрия 1,3-пропансультоном с образованием соответствующей натриевой соли сульфокислоты. Было показано, что при увеличении содержания ионных групп температура стеклования МС значительно падала, а с увеличением ММ МС в ПУ (при равной степени ионизации) разница в температурах стеклования между ними постепенно уменьшалась. При уменьшении степени ионизации для всех образцов наблюдалось снижение модуля упругости, в то время как прочность на разрыв для образцов с полиэфира ММ 698 и 970 проходила через максимум в области концентрации Na^+ 1,7 %, и составила 43 и 29 МПа соответственно, а для образцов с ММ полиэфира 2039 и 2900 прочность на разрыв линейно уменьшалась. Стоит отметить, что для образца на основе полифурита с ММ 2039 со степенью ионизации 99 % (Na^+ 1,77 %) прочность на разрыв составляла 33,7 МПа, а относительное удлинение при разрыве 940 %, не смотря на то, что содержание ЖС почти 3 раза меньше, чем в ПУ с ММ полиэфира 698. Для всех образцов с уменьшением содержания ионных групп наблюдалось увеличение относительного удлинения при разрыве.

В работе [93] были синтезированы водные ПУД в соответствии с предполимерным методом синтеза на основе политетраметиленадипинат-гликоля (ПТАд) с ММ 600, 1000, 1500 и 2000; ИФДИ и диметилпропионовой кислоты (ДМПК). В качестве нейтрализующего агента использовался триэтиламин (ТЭА), а удлинителя цепи – триметилтетраамин. Концентрация ДМПК во всех образцах составляла 5,8 %, концентрация растворителя (ДМФА) в предполимере 5 %. Было обнаружено, что с увеличением ММ полиэфира размер частиц дисперсии уменьшался от 192 до 48 нм, что объяснялось авторами большей гибкостью участков предполимера, содержащих ионные группы и приводящей к увеличению концентрации ионных групп на поверхности частиц. Стоит отметить, что синтез предполимера проводился при одинаковом содержании растворителя, поэтому следует ожидать, что с уменьшением ММ полиэфира, вследствие увеличения содержания диизоцианата при равном содержании ДМПК, вязкость предполимера

возрастала. Поэтому можно предположить, что увеличение размера частиц дисперсии также связано с ростом вязкости предполимера, приводящего к увеличению работы когезии при диспергировании и, следовательно, более грубому распределению частиц (при условии равной скорости сдвига). Для образцов с ММ полиэфира 600 и 1000 (средний размер частиц 192 и 126 нм) напряжение при относительном удлинении 300 % для обоих образцов практически одинаково и составляет примерно 11 кгс/см^2 , также как и прочности на разрыв и относительные удлинения при разрыве: около 230 кгс/см^2 и 320 % соответственно. Но уже для образца с ММ полиэфира 1500 (средний размер частиц 107 нм) напряжение при относительном удлинении 300 % составляло 54 кгс/см^2 , в то время как прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве составляли 291 кгс/см^2 и 473 %. И для образца с ММ полиэфира 2000 (средний размер частиц 48 нм) напряжение при относительном удлинении 300 % резко упало до 7 кгс/см^2 , но прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве выросли до 325 кгс/см^2 и 582 %, хотя содержание ЖС уменьшалось с увеличением ММ полиэфира в ПУ. Авторы оставили без объяснения полученные данные физико-механических характеристик. Предполагаю, что при уменьшении размера частиц (менее 110 нм), вследствие возрастания поверхности ПУ в воде увеличивалась скорость диффузии амина из водной фазы в частицу, которая приводила к возрастанию степени полимеризации и, соответственно, более высоких ММ ПУ.

В работе [94] были синтезированы водные ПУД в соответствии с предполимерным методом синтеза на основе полифурита с ММ 2000 (диола), сополимера ППГ с концевыми блоками ПЭГ с ММ 3200 (триола), ДМПК и смеси ИФДИ и ТДИ. В качестве растворителя использовался N-метилпирролидон, нейтрализующего агента – ТЭА, а удлинителя цепи – этилендиамин. Авторы изучали влияние соотношения изоцианатных групп к гидроксильным группам (изоцианатный индекс, NCO/OH) на физико-механические свойства пленок, полученных из дисперсий. NCO/OH варьировалось на трех уровнях: 1,2; 1,5 и 1,8. При увеличении изоцианатного

индекса содержание ДМПК незначительно уменьшалось (от 1,3 до 1,2 % от массы дисперсии), содержание триола возрастало, а диола соответственно уменьшалось (соотношение полиэфиров оставалось постоянным). Было показано, что с увеличением изоцианатного индекса средний размер частиц возрастал от 40,2 до 95,7 нм, прочность на разрыв возрастала от примерно 150 до примерно 320 кгс/см², а относительное удлинение при разрыве уменьшалось от примерно 800 % до примерно 400 %. Авторы также показали, что увеличение соотношения NCO/OH от 1,2 до 1,8 приводит к росту средней ММ полученных аниономеров от 30000 до 170000. Изменение прочностных характеристик и рост ММ ПУ авторы объяснили увеличением содержания свободных изоцианатных групп. В работе оставили без внимания тот факт, что при изменении соотношения реагентов (увеличении концентрации триола) увеличивается средняя функциональность предполимера, что соответственно приводит к получению большей ММ ПУ при меньших степенях конверсии.

В работе [95] было продолжено исследование ПУ иономеров, описанных в работе [94]. Было показано влияние природы удлинителя цепи на прочностные свойства покрытий из ПУД при соотношении NCO/OH = 1,8. В качестве удлинителей цепи использовались этилендиамин, 1,4-бутандиамин и 1,6-гександиамин. Авторы установили, что с увеличением длины углеводородного радикала удлинителя цепи прочность на разрыв уменьшается с 200,34 кгс/см² до 105 кгс/см², а относительное удлинение при разрыве увеличивается от 610 до 800 %.

В работе [96] были синтезированы по предполимерной методике водные ПУД на основе ППГ с ММ 1468, 2464 и смеси 1468/2464 (50/50), ДМПК и ГМДИ. В исследовании были изготовлены три серии дисперсий: без растворителя, с добавлением 10 % растворителя в предполимер и добавлением растворителя в готовую дисперсию. В качестве растворителя использовался ацетон, нейтрализующего агента – ТЭА, а удлинителя цепи – гидрат гидразина. Были изучены физико-механические свойства покрытий из ПУД в зависимости от изменения ММ полиэфира и изоцианатного индекса, а также способа

введения растворителя. Было показано, что при увеличении изоцианатного индекса от 1,5 до 2,3 прочность на разрыв для всех образцов увеличивается, а относительное удлинение при разрыве уменьшается. При постоянном значении NCO/ОН прочность образцов, полученных без использования ацетона, была выше, а относительное удлинение при разрыве – ниже по сравнению с образцами, в которые растворитель был добавлен в предполимер, в то время как добавление ацетона в готовую дисперсию практически не влияло на физико-механические характеристики. Было показано, что для образцов на смеси полиэфиров (с добавлением ацетона в предполимер) при увеличении изоцианатного индекса наблюдается максимум прочности на разрыв в области NCO/ОН = 1,7-1,9. Далее прочность уменьшалась при NCO/ОН = 2,1 и снова возрастала (до значений наблюдаемых в максимуме и выше) при NCO/ОН = 2,3. Такое же поведение наблюдалось и для покрытий из ПУД на основе ППГ с ММ 2000. Могу предположить, что кроме увеличения количества ЖС, приводящего к увеличению прочности, наблюдаемая зависимость объясняется уменьшением вязкости предполимера (при увеличении NCO/ОН от 1,5 до 1,7), улучшающей диспергируемость предполимера и соответственно сказывающейся на уменьшении размера частиц. Далее более сильное снижение вязкости, происходящее при NCO/ОН от 1,8 до 2,0, приводило к увеличению диффузионного потока полярного растворителя из частицы в воду и соответственно к увеличению диаметра «несшитой» предполимерной капли и взаимодействия изоцианатных групп с водой. Взаимодействие с водой приводит к уменьшению ММ ПУ и соответственно прочностных характеристик. При дальнейшем увеличении изоцианатного индекса (NCO/ОН = 2,1 – 2,3) в предполимере уже начинает присутствовать свободный диизоцианат. Известно, что низкомолекулярное сильно гидрофобное вещество в каплях мономеров тормозит вызревание Оствальда за счет создания противодействующего осмотического давления [72, 73]. Поэтому могу предположить, что свободный диизоцианат, действуя как стабилизирующая добавка, уменьшал поток ацетона из капли в воду и воды в каплю, что

приводило к снижению побочной реакции изоцианатных групп с водой и увеличению ММ ПУ и прочностных характеристик покрытий. Для образцов с ММ полиэфира 1498, полученных без растворителя (из-за высокой вязкости предполимера только при $\text{NCO/OH} > 1,8$) прочность возрастает линейно и значения значительно выше, чем для образцов, полученных с растворителем. Разрывная деформация для всех образцов, полученных с растворителем, уменьшается с увеличением изоцианатного индекса с перегибом в области $\text{NCO/OH} = 1,9$. По влиянию ацетона на свойства покрытий авторы делают вывод, что ацетон остается в пленках в качестве пластификатора (при введении растворителя в течение синтеза в предполимер) и влияет на их физико-механические свойства.

В работе [97] было продолжено исследование [96] по изучению физико-механических свойства покрытий из ПУД в зависимости от изменения ММ полиэфира и изоцианатного индекса, а также способа введения растворителя. В данном варианте работы в качестве диизоцианата использовался ИФДИ, а удлинителей цепи – гидрат гидразина, этилендиамин и этиленгликоль. Методика эксперимента аналогична методике описанной выше. В случае с этиленгликолем реакцию удлинения цепи проводили в течении 1 часа при $45\text{ }^\circ\text{C}$ при непосредственном добавлении гликоля в предполимер, содержащий 10 % ацетона и после уже достаточно вязкий раствор диспергировали. Авторы показали, что при увеличении изоцианатного индекса прочность для всех образцов увеличивалась, а деформация уменьшалась. При этом большие значения прочности наблюдались у образцов из дисперсий, полученных без растворителя, а также у ПУ, удлинённых этилендиамином по сравнению с гидразином. Разрывные прочность и деформации у образцов, удлинённых этиленгликолем, были очень низкими, пленки липкими и при низких значениях NCO/OH не были достаточно прочны, что очевидно связано с неполнотой проведения реакции удлинения в ПУ. Хотя авторы в статье не привели зависимость разрывной прочности от изоцианатного индекса, на подобной

зависимости для разрывной деформации наблюдается перегиб в области $\text{NCO/OH} = 1,8 - 1,9$.

В работе [90] были синтезированы по предполимерной методике водные ПУД на основе ИФДИ, полигексометиленадипатгликоля с ММ 3000 и ДМПК. В качестве растворителя использовался N-метилпирролидон, удлинителя цепи – 1,6-гексаметилендиамин, нейтрализующего агента – ТЭА. Предполимеры изготавливались с $\text{NCO/OH} = 1,16$ и $1,26$. Было исследовано влияние степени нейтрализации гидроксильных групп (отношение количества ТЭА к количеству гидроксильных групп ДМПК), степени удлинения цепи (отношение количества аминных групп к количеству изоцианатных групп предполимера) и изоцианатного индекса на свойства дисперсии. Авторы показали, что при увеличении степени нейтрализации от 0,9 до 1,2 размер частиц дисперсий с $\text{NCO/OH} = 1,16$ уменьшался, но для дисперсий с большим изоцианатным индексом частицы были больше. Методом ИК-спектроскопии было показано, что для дисперсии с $\text{NCO/OH} = 1,16$ ММ полимера слабо зависит от степени удлинения цепи при количестве удлинителя выше 10 % (где 100 % соответствует эквивалентному количеству). Для дисперсии с $\text{NCO/OH} = 1,26$ ММ полимера строго зависит как от степени удлинения цепи (увеличивается в 2 раза), так и от размера частиц. В работе было показано, что количество удлинителя цепи строго зависит от размера частиц дисперсии. Авторы утверждают, что реакция удлинения цепи протекает практически полностью на поверхности частиц, а внутри частицы удлинение происходит за счет воды. Последнее утверждение относят к тому факту, что для дисперсии с низким содержанием свободных изоцианатных групп ($\text{NCO/OH} = 1,16$) удлинение практически не зависело от количества амина, но в то же время имело место. Можно задаться вопросом: почему при увеличении количества удлинителя цепи ММ полимера практически не изменялась, а лишь слегка уменьшалась? Если бы удлинение цепи происходило бы исключительно на поверхности, то при введении избытка удлинителя цепи (по отношению к найденному и зависящему от размера частиц максимуму) ММ полимера должна была падать

(тоже и в случае отсутствия амина). Полагаю, что изоцианатные группы связанные с ДМПК возможно находятся в поверхностном слое, и реакция протекает в значительной степени именно в нем.

В работе [91] были синтезированы по предполимерной методике водные ПУД на основе ИФДИ, полигексметиленадипатгликоля с ММ 3000 и ДМПК. В качестве растворителя использовался N-метилпирролидон, удлинителя цепи – 1,6-гексаметилендиамин, нейтрализующего агента – ТЭА. Были изготовлены три серии дисперсий. В первой серии варьировалось содержание диизоцианата ($\text{NCO}/\text{OH} = 1,1; 1,2; 1,4$ и $1,6$) при содержании ДМПК = 8,0 % (степень нейтрализации 100 %). Во второй серии варьировалось содержание ДМПК от 6,0 до 12,0 % (степень нейтрализации 100 %) при $\text{NCO}/\text{OH} = 1,2$. В третьей серии варьировалась степень нейтрализации предполимера от 85 до 120 % при содержании ДМПК = 8,0 % и $\text{NCO}/\text{OH} = 1,4$. В работе было исследовано влияние названных параметров синтеза на свойства дисперсии. Было показано, что при увеличении изоцианатного индекса от 1,1 до 1,6 средний размер частиц дисперсий уменьшается от 125 до 90 нм, среднечисловая молекулярная масса получаемого полимера слегка возрастает, а среднемассовая молекулярная масса увеличивается в 4 раза от 50000 до 200000. При этом резкое изменение параметров происходило при изменении NCO/OH от 1,4 до 1,6.

Было найдено, что максимальное количество амина, после которого ММ полимера не изменялась, зависело от размера частиц дисперсии (для образцов с $\text{NCO}/\text{OH} = 1,4$ и $1,6$). Авторы полагают, что вследствие высокой вязкости ядра частиц дисперсии в температурном интервале стадии удлинения цепи взаимодействие амина с изоцианатными группами протекает на поверхности частиц и находится в строгой зависимости от размера частиц. На кривых физико-механических характеристик от NCO/OH видно, что при увеличении изоцианатного индекса происходит увеличение прочности на разрыв и напряжения при относительном удлинении 100 % и уменьшение относительного удлинения при разрыве. Было показано, что при увеличении содержания ДМПК от 6,0 до 12,0 % средний размер частиц уменьшается от 180

до 50 нм, среднечисловая ММ практически не зависит от количества внутреннего эмульгатора, в то время как среднемассовая ММ плавно уменьшается от 65 до 55000 Да. Физико-механические характеристики пленок из дисперсий также падают при увеличении концентрации ДМПК, хотя содержание ЖС в полимере увеличивается. Наблюдаемое явление было оставлено без объяснения в работе. Могу предположить, что с одной стороны при уменьшении размера частиц ММ должна была увеличиться, как было показано при варьировании количества диизоцианата. С другой стороны при увеличении концентрации ДМПК вязкость предполимера должна была сильно возрасти, что неизменно сказывается на распределении частиц, которое в работе представлено не было. Было показано, что при увеличении степени нейтрализации предполимера от 85 до 120 % средний размер частиц проходит через минимум в области 100 %, при этом в интервале от 85 до 100 % он падает от 205 до 95 нм, а в интервале от 100 % до 120 % возрастает до 200 нм. Зависимости ММ и физико-механических характеристик от степени нейтрализации также экстремальны и имеют максимум в области 100 % степени нейтрализации.

В работе [85] были синтезированы предполимеры с различным расположением ДМПК в цепи: в мягком и жестком сегменте. Авторами было показано, что при расположении ионных групп в МС вязкость раствора предполимера в ДМФА значительно ниже (в 10 раз), а вязкость получаемых из его дисперсий выше (в 2 раза). Рост вязкости ПУД авторы связали с размером частиц дисперсии, который был значительно ниже при расположении ионных групп в МС. Расположение ионных групп в МС привело к увеличению фазового смешения в ПУ материале, что подтверждается более высокими значениями температуры стеклования, полученными на диаграммах ДСК, а также смещением пика тангенса угла механических потерь в область более высоких температур. Сильное смешение фаз выражалось и в получении более жестких пленок с высокими значениями модуля упругости.

В работе [86] были синтезированы блок-сополимеры на основе капролактона и различных полиэфиров: ПТАд, ПФ, ПЭГ и ППГ с целью получения на концах названных полиэфиров сложноэфирных блоков. Основная идея заключалась в соединении хороших физико-механических характеристик эластомеров на основе сложных полиэфиров с отличной стойкостью к гидролизу простых полиэфиров, а также большей паропроницаемостью последних. Из полученных блок-сополимеров были синтезированы ПУД на основе ГМДИ, ДМПК, этилендиамина и ТЭА. Синтез дисперсий проводили в метилэтилкетоне с последующей его отгонкой после получения ПУД. Авторы провели измерение размера частиц дисперсии, доли водородных связей при формировании морфологии пленок из каждой дисперсии, физико-механические характеристики, твердость по Шору и паропроницаемость. Было показано, что ПУД на основе сополимера с ПЭГ имеют значительно меньший размер частиц по сравнению с остальными и при этом самую большую вязкость. Вязкость уменьшалась в ряду ПЭГ, ПТАд, ПФ, ППГ (для ПЭГ 3000 мПа·с, для ППГ 10 мПа·с). Наилучшие физико-механические характеристики показывали пленки из ПУД на основе сложного полиэфира, а самые худшие на основе ПЭГ (на ППГ чуть лучше). При этом покрытия на основе ПЭГ имели лучшую паропроницаемость.

В работе [98] были синтезирован ряд полиуретановых дисперсий на основе ПТАд, ГМДИ, ДМПК, сополимера ППГ и ПЭГ (монофункционального), сополимера бисфенола-А и ППГ, аминов различной функциональности ($f=2,3,4,5$). Синтез проводился в растворе N-метилпироллидона. Было установлено, что с увеличением количества ДМПК размер частиц ПУД уменьшается, модуль упругости пленок, полученных из таких дисперсий, увеличивается, прочность на разрыв возрастает, а относительное удлинение при разрыве уменьшается. Дисперсии содержащие сополимер бисфенола А и ППГ показывали больший размер частиц и большую полидисперсность по сравнению с ПУД, не содержащими сополимер. С увеличением количества сополимера бисфенола А и ППГ прочность на разрыв и модуль упругости

пленок возрастали, а относительное удлинение при разрыве уменьшалась. Введение сополимера ППГ и ПЭГ уменьшало прочность пленок, что связано с ролью сополимера как обрывателя цепи.

В работе [99] были синтезированы ПУ аниомеры на основе ПТАд, МДИ и ДМПК. Вначале синтезировали предполимер из полиола и диизоцианата, далее его разбавляли ДМФА до 25 % и вводили ДМПК как удлинитель цепи. Для изменения количества ДМПК варьировалось количество диизоцианата в предполимере. В работе получали дисперсии как нейтрализованного иономера, так и не нейтрализованного. Авторами было показано, что при увеличении степени нейтрализации прочность на разрыв пленок, полученных из таких ПУ, возрастает, а относительное удлинение при разрыве уменьшается. Аналогичные изменения происходили и при увеличении количества ДМПК. Также было исследовано влияние типа изоцианата на свойства пленок. Было показано, что прочность пленок уменьшается в ряду МДИ, ГМДИ, ИФДИ. Авторы объяснили наблюдаемую зависимость изменением полярности структуры диизоцианата, ответственной как за взаимодействие ЖС с МС, так и ЖС между собой. Было установлено, что физико-механические характеристики пленок уменьшаются в ряду ПТАд, ПФ, ППГ. При варьировании ММ ПТАд (600, 1000 и 2000) наибольшая прочность у пленок на основе полиэфира с ММ = 1000. У пленок на основе ПТАд с ММ = 2000 прочность на разрыв близка с прочностью пленок на основе полиэфира с ММ = 600, при несколько большем относительном удлинении при разрыве.

Из рассмотренных выше работ можно сделать вывод, что физико-механические свойства покрытий из ПУД зависят как от характерных факторов присущих всем ПУЭ, так и специфических, связанных непосредственно с технологией получения дисперсий и наличием в составе ПУ ионных групп. На механические свойства покрытий из ПУД, также как на механические свойства любых ПУЭ, влияют природа диизоцианата, удлинителя цепи, полиэфира, ММ полиэфира и содержание ЖС.

Для изготовления как ПУЭ, так и покрытий из ПУД с требуемыми физико-механическими характеристиками необходимо получения ПУ с достаточно высокой ММ. В синтезе ПУЭ, как и в любом другом процессе ступенчатой полимеризации, достижение высокой ММ связано с эквивалентностью соотношения реакционноспособных групп в течение полимеризации. Расчет необходимого количества удлинителя цепи в синтезе линейных ПУЭ для получения эквивалентного соотношения реакционноспособных групп в течение реакции полимеризации достаточно прост (с учетом использования только бифункциональных мономеров и олигомеров с вводом поправки на побочные реакции). В тоже время расчет количества удлинителя цепи для получения ПУ иономера с высокой ММ при проведении реакции полимеризации в водной фазе сложен. Трудности возникают из-за гетерогенной природы взаимодействия удлинителя цепи со свободными изоцианатными группами, находящимися в стабилизированной в воде частице предполимера, а также из-за конкурирующей реакции изоцианатных групп с водой. Поэтому степень полимеризации ПУ и соответственно его физико-механические свойства будут зависеть от размера частиц дисперсии (что видно на примере рассмотренных выше работ). Уменьшение размера частиц в ПУД приводит к увеличению общей поверхности ПУ в воде и соответственно увеличению скорости диффузии удлинителя цепи в стабилизированные частицы предполимера и, соответственно, скорости реакции со свободными изоцианатными группами, находящимися в них. Для каждой отдельной системы (состава предполимера, степени нейтрализации (ионизации) и условий диспергирования) оптимальное количество удлинителя цепи определяется экспериментально.

Из выше сказанного становится ясно большое значение получения при диспергировании достаточно мелких частиц предполимера с узким распределением по размерам. В тоже время размер частиц в ПУД определяется вязкостью предполимера, количеством в нем внутреннего эмульгатора и его степенью нейтрализации (при условии равных скоростей сдвига при

диспергировании). Для получения предполимера низкой вязкости без использования растворителей необходимо применение компонентов, не образующих сильные межмолекулярные взаимодействия (из чего вытекает предпочтительное использование простых полиэфиров на основе оксида пропилена). Но в составе предполимера необходимо содержится внутренний эмульгатор (диметилпропионовая кислота), образующий прочные ассоциаты, что выражается в его сильном влиянии на вязкость. Поэтому знание оптимального содержания внутреннего эмульгатора как с точки зрения получения стабильной коллоидной системы, так и с точки зрения получения предполимера низкой вязкости является одним из ключевых в синтезе ПУД предполимерным методом.

Регулирование вязкости предполимера также достигается варьированием его мольной массы. Изменение ММ предполимера отражается в изменении изоцианатного индекса (NCO/OH) в синтезе. Так $NCO/OH = 1$ соответствует полимеру, состоящему из исходных реагентов, а $NCO/OH = 2$ смеси предполимеров гидроксилсодержащих компонентов (полиэфира и ДМПК) с концевыми изоцианатными группами. Исходя из рассмотренных выше работ, для получения предполимера низкой вязкости NCO/OH должно быть выше 1,8. Таким образом, для выбора оптимальных параметров синтеза ПУД, образующей покрытия с оптимальным сочетанием прочности и эластичности, необходимо знание зависимости вязкости предполимера от изоцианатного индекса (NCO/OH) и количества внутреннего эмульгатора, а также физико-механических свойств покрытий от степени нейтрализации (ионизации) и количества удлинителя цепи (степени удлинения цепи).

1.5. Вязкость водных полиуретановых дисперсий

Вязкость дисперсии является важным параметром, исходя из которого, определяется способ её нанесения на подложку, например, кистью, валиком, распылением, окунанием и т.п. Несомненно, получение дисперсии определенной вязкости и знание ее реологических свойств необходимо для получения гладких, бездефектных покрытий. Но достижение определенного

поведения дисперсии при течении обычно производится уже непосредственно в конкретной рецептуре на основе ПУД. В данном случае рецептура представляет собой композицию, т.е. готовый продукт на основе ПУД (с введением загустителей, растекателей, пеногасителей, наполнителей, пигментов и т. п.). В производстве же ПУД (как пленкообразующего материала) важным аспектом является получение дисперсии наибольшей концентрации с приемлемым значением вязкости при небольших скоростях сдвига, т.е. удобной для обращения в обычных химических аппаратах (перемешивание, слив через шланги в тару). Увеличение концентрации дисперсии приводит к снижению стоимости продукции за счет снижения трудозатрат, а также снижения логистических издержек. Также следствием увеличения концентрации является возрастание толщины отвержденного покрытия, соответственно уменьшение расхода материала и времени отверждения, приводящее к сокращению производственного цикла и снижению энергозатрат на сушку, например, в производстве текстильных перчаток с резиновым покрытием. Ниже рассмотрены параметры синтеза ПУД определяющие её вязкость.

Характер течения дисперсии определяется размером и формой частиц, взаимодействием между частицами, вязкостью дисперсионной среды и концентрацией дисперсионной фазы. Вязкость дисперсных систем заряженных частиц, к которым относятся ПУД, зависит от нескольких электровязкостных эффектов. Наиболее существенный вклад в изменение вязкости имеет эффект связанный с увеличением эффективного гидродинамического радиуса частицы за счет двойного электрического слоя частиц, а также смещения частиц в результате электростатического отталкивания [87]. Подобное изменение происходит в результате увеличения содержания ионных групп на поверхности частиц ПУД, приводящее к уменьшению их размера и, следовательно, увеличению гидродинамического объема (объема связанной жидкости) в результате увеличения поверхности и увеличению вязкости дисперсии.

При рассмотрении водных ПУД исходят из предположения, что их течение сходно с течением мягких сфер. Данное допущение опирается на

морфологические исследования, показывающие, что водные ПУД в основном состоят из сферических частиц [100]. Частицы имеют достаточно узкое, но не монодисперсное распределение и содержат внутри небольшое количество воды. Водные ПУД имеют четкую зависимость вязкости от объемной доли частиц, которую описывают исходя из формулы Кригера-Догерти [101]:

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_k}\right)^{-k\varphi_k}$$

где $\eta_{\text{отн}}$ – относительная вязкость,
 η – вязкость дисперсии, Па·с;
 η_0 – вязкость дисперсионной среды, Па·с;
 φ – объемная доля частиц дисперсии;
 φ_k – критическая объемная доля частиц дисперсии;
 k – коэффициент, зависящий от формы частиц дисперсионной фазы.

Отметим, что критическая объемная доля частиц дисперсии – это доля, при которой вязкость дисперсии обращается в бесконечность [102].

Вследствие отсутствия систематических исследований о реологии ПУД, а также для более полного понимания влияния различных параметров синтеза дисперсий на их вязкость рассмотрим затронутые вопросы на основании оригинальных работ.

В работе [101] было установлено, что для ПУД на основе сложного полиэфира и ИФДИ с концентрацией ДМПК = 5,5 % критическая объемная доля частиц составляет 43 %. Также было показано, что вязкость дисперсий немного растет при увеличении степени удлинения цепи от 0 до 90 % и практически не изменяется при варьировании степени нейтрализации от 60 до 100 %. В работе была установлена сильная зависимость вязкости от степени пост-нейтрализации. Под пост-нейтрализацией понимается введение дополнительного количества нейтрализующего агента в готовую дисперсию, предполимер в которой был уже предварительно частично нейтрализован до диспергирования, равного количеству содержащихся в нём не нейтрализованных карбоксильных групп. Было установлено значительное возрастание вязкости дисперсии при увеличении степени пост-нейтрализации от 30 до 60 %. Авторы считают, что после проведения пост-нейтрализации, за

счет диффузии нейтрализующего агента внутрь частиц карбоксильные группы «удерживаемые» в них соответственно превращаются в более гидрофильные соли и вызывают поток воды внутрь частицы, увеличивающей её объём.

В работе [103] были синтезированы ПУД ацетоновым методом на основе сложного полиэфира с ММ 2000, ИФДИ и ДМПК. В качестве удлинителя цепи использовался 1,4-бутандиол, в качестве нейтрализующего агента – ТЭА, а в качестве обрывателя цепи – 1-бутанол. Было исследовано влияние концентрации внутреннего эмульгатора (от 2,0 до 7,0 %), степени нейтрализации и пост-нейтрализации, а также степени удлинения цепи на размер частиц и вязкость дисперсий. Было установлено, что минимально необходимое количество ДМПК для получения устойчивой ПУД равно 2,0 %. Авторы показали, что размер частиц дисперсии резко уменьшается при изменении концентрации внутреннего эмульгатора от 2,0 % до 5,0 % от 240 до 25 нм, а при концентрации выше 5,0 % практически не изменяется. Вязкость дисперсии с увеличением концентрации ДМПК от 2,0 до 5,0 % резко увеличивается и далее практически не изменяется, что находится в соответствии с данными о размере частиц. Было установлено, что при увеличении степени нейтрализации карбоксильных групп размер частиц, как и вязкость дисперсии увеличивается. При увеличении степени пост-нейтрализации размер частиц и вязкость дисперсии также увеличивались. Авторы полагают, что, как и в работе [101], на изменение размера частиц влияют «удерживаемые» в частицах свободные карбоксильные группы, которые после проведения постнейтрализации вызывают поток воды в частицу, увеличивающей её объём. Было показано, что с увеличением степени удлинения цепи, происходит увеличение ММ ПУ аниономера, уменьшается размер частиц и увеличивается вязкость ПУД. В работе было установлено, что с увеличением концентрации вязкость ПУД возрастает, а размер частиц и их распределение практически не изменяется. Последнее авторы связывают с тем, что в ацетоновом способе синтеза образование частиц происходит после

инверсии фаз при медленном добавлении воды в сильноразбавленный раствор полимера и дальнейшее добавление воды приводит лишь к разбавлению ПУД.

В работе [104] были синтезированы ПУД по ацетоновой методике на основе поликарбонатдиола с ММ 1000, ДМПК, 1,3-бутандиола. В качестве удлинителя цепи использовался гидразинмоногидрат, в качестве нейтрализующего агента – ТЭА. В работе исследовалась зависимость свойств ПУД и пленок из них в зависимости от концентрации дисперсии (37, 39, 42 и 44 %). Было установлено, что при увеличении концентрации основной размер частиц уменьшается, распределение частиц по размерам сужается, а вязкость возрастает. При этом почти для всех дисперсий наблюдалось бимодальное распределение размера частиц.

В работе [105] были синтезированы ПУД (двух типов) с различным расположением ионных групп. В качестве внутренних эмульгаторов использовались ДМПК (расположенная в ЖС) и 5-сульфонатнатрия-1,3-бензолдикарбоновая кислота (статистически распределенная в МС). При этом при получении дисперсии первого типа (стабилизированной карбоксилатными группами, расположенными в ЖС) ДМПК выступала в качестве удлинителя цепи для предполимера на основе сложного полиэфира и ГМДИ. Далее после завершения синтеза кислота нейтрализовалась гидроксидом натрия и полимер диспергировался в воде. При получении дисперсии второго типа ионные группы (сульфонатные) уже были статистически распределены в сложном полиэфире, который после подвергали взаимодействию с ГМДИ и 2,2-диметил-1,3-пропандиолом. Далее в готовый раствор полимера вливалась вода при высоких скоростях перемешивания для диспергирования. Авторами было показано, что при увеличении содержания ионных групп в дисперсиях обоих типов размер частиц резко уменьшается и существует минимальная концентрация после превышения которой, размер частиц практически не изменяется. Такая концентрация для ПУД, стабилизированных карбоксилатными группами, равна 0,43 ммоль/г, а для ПУД, стабилизированных сульфонатными группами – 0,29 ммоль/г. Было показано,

что при расположении ионных групп в МС размер частиц значительно ниже, чем при расположении их в ЖС при равной концентрации ионных групп. Авторы склонны относить имеющиеся отличия в размерах частиц к различной природе ионных групп. Для подтверждения своего предположения на основе данных о среднем размере частиц и ММ полимера было рассчитано изменение количества частиц от концентрации ионных групп. Дисперсии обоего типа имели линейную зависимость количества частиц от концентрации ионных групп. Было показано, что для ПУД, стабилизированных сульфонатными группами, ход прямой более крутой по сравнению с ПУД, стабилизированных карбоксилатными группами, что говорит о большей эффективности сульфонатных групп. Стоит отметить, что в работе [85] для ионных групп одного типа (карбоксилатных) при их расположении, как в МС, так и ЖС были получены схожие результаты, что может служить некоторым подтверждением, что мобильность ионизированных полиэфирных цепей при инверсии фаз во время диспергирования может влиять на размер частиц.

Таким образом, на основании рассмотренных работ можно сделать вывод, что на вязкость ПУД оказывает влияние содержание внутреннего эмульгатора и концентрация дисперсионной фазы (массовая доля нелетучих веществ), при этом данные о влиянии степени нейтрализации и удлинения цепи расходятся. Концентрация внутреннего эмульгатора, как было показано ранее, выбирается исходя из достаточного уровня стабилизации дисперсии. Определенное количество эмульгатора в предполимере с выбранной степенью нейтрализации приводит к образованию при диспергировании распределения частиц по размерам в определенном диапазоне, которому соответствует свое оптимальное количество удлинителя цепи (с точки зрения получения ПУД, образующей покрытие с требуемыми свойствами). Поэтому для определения оптимальной концентрации ПУД необходимо получения зависимости вязкости дисперсии и прочностных свойств покрытий, получаемых из неё, от содержания нелетучих веществ с выбранными значениями количества внутреннего эмульгатора, степени нейтрализации и удлинения цепи.

2. Объекты и методы исследования

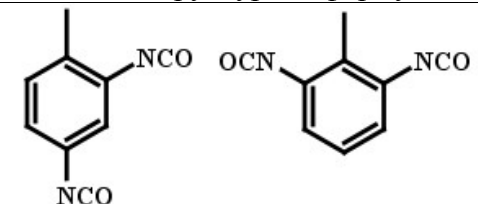
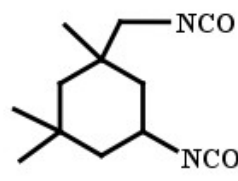
2.1. Объекты исследования

2.1.1. Изоцианаты

В данной работе в качестве изоцианатов использовались толуилендиизоцианат (ТДИ-80, смесь из 80 % 2,4-изомера и 20 % 2,6-изомера) и изофорондиизоцианат (ИФДИ).

Таблица 2.1

Свойства изоцианатов

Название	Свойства	Структурная формула
Толуилендиизоцианат (ТДИ-80)	Плотность 1,214 г/см ³ Т _{кип} = 251 °С Т _{плав} = 21,8 °С Растворим в эфирах, ацетоне, бензине, хлороформе	 2,4-ТДИ 2,6-ТДИ
Изофорондиизоцианат (ИФДИ)	Плотность 1,058-1,064 г/см ³ Т _{кип} = 153 °С Т _{плав} = -60°С Растворим в эфирах, кетонах и ароматических углеводородах	

2.1.2. Полиэфиры

В данной работе использовались новые высокомолекулярные простые полиэфиры на основе оксида пропилена, синтезированные в присутствии DMC-катализатора в ООО «НПП «Макромер», Лапролы-2002Д, 4002Д, 8002Д, 12002Д, 18002Д и «традиционные» Лапрол 4002 (ООО «НПП «Макромер»), Desmophen 2060 (Bayer), Voranol 1010L, их характеристики приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Показатели простых полиэфиров

Полиэфир	Гидроксильное число, мг КОН / г	Йодное число, г йода / 100 г	Содержание моноолов, моль %
Voranol 1010 L	117,25	0,36	1,34
Лапрол-2002Д	57	0,22	1,58
Desmofen 2060	56,50	0,72	5,66

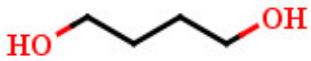
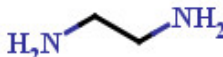
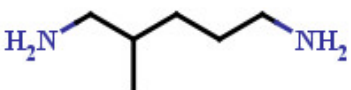
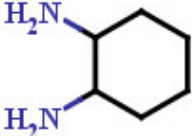
DMC-Лапрол-4002	27,04	0,31	4,98
Лапрол-4002	29,17	2,46	36,5
Лапрол-8002Д	14,29	0,29	9,02
Лапрол-12002Д	9,28	0,34	16,36
Лапрол-18002Д	6,17	0,36	25,79

2.1.3. Удлинитель цепи

Структура и некоторые свойства удлинителей цепи, использовавшихся в данной работе, представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

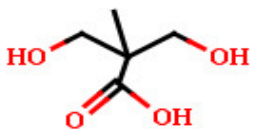
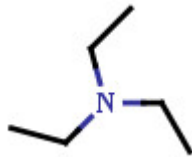
Удлинители цепи

Название	Свойства	Структурная формула
1,4-бутандиол (БД)	Плотность 1,017 г/см ³ Т _{плав.} = 20 °С Т _{кип.} = 235 °С Растворим в воде и полярных растворителях	
этилендиамин (ЭДА)	Плотность 0,899 г/см ³ Т _{плав.} = 10,9 °С Т _{кип.} = 117 °С Растворим в воде и полярных растворителях	
2-метил-1,5-диаминопентан (Dytek A)	Плотность г/см ³ Т _{кип.} = 193 °С Растворим в воде и полярных растворителях	
1,2-диаминоциклогексан (Dytek DCH-99)	Плотность 1,017 г/см ³ Т _{плав.} = 14-15 °С Т _{кип.} = 79-81 °С Растворим в воде и полярных растворителях	

2.1.4. Эмульгатор и нейтрализующий агент

В данной работе в качестве внутреннего эмульгатора и нейтрализующего агента использовались наиболее распространенные в синтезе ПУД соединения: α,α-диметилпропионовая кислота (ДМПК) и триэтиламин (ТЭА) структура и свойства которых приведены в табл. 2.4.

Структура и свойства внутреннего эмульгатора и нейтрализующего агента

Название	Свойства	Структура
α,α -диметилпропионовая кислота (ДМПК)	Плотность 0,840 г/см ³ T _{пл} = 189-191 °С T _{разл} = 230 °С Растворимость в г/ 100 г вода – 11 г, ацетон – 2,3 г, этанол – не растворима	
триэтиламин (ТЭА)	Плотность 0,728 г/см ³ T _{пл} = -114,8 °С T _{кип} = 89,5 °С Растворимость в г/ 100 г вода – 13,3 г	

2.2. Методы исследования

2.2.1. Синтез полиуретановых эластомеров

В синтезе ПУЭ использовались новые простые полиэфиры Лапролы-2002Д, 4002Д, 8002Д, 12002Д, 18002Д и «традиционные» Лапрол 4002, Desmophen 2060 и Varanol 1010L их характеристики приведены в таблице 2.2. В качестве изоцианатов использовались ТДИ и ИФДИ. В качестве удлинителя цепи применялся 1,4-бутандиол (БД), а растворителей – диметилформамид (ДМФА) и толуол. Перед проведением синтеза Лапрол и БД проверялись на содержание влаги по стандартной методике с использованием реактива Фишера, если её значение превышало 0,02 %, проводилась сушка под вакуумом при 105-110 °С для полиэфиров и 110-115 °С для 1,4-бутандиола соответственно. Сушку ДМФА производили над цеолитом, после чего вели периодический контроль содержания влаги.

Синтез ПУЭ проводился в две стадии: на первой стадии синтезировался предполимер на основе полиэфирполиола в избытке диизоцианата, на второй – проводилось удлинение цепи 1,4-бутандиолом в растворителе. Данная методика синтеза была выбрана для получения преимущественно линейных ПУ цепей с наименьшим числом разветвлений для наиболее точной оценки вклада мягкого сегмента на физико-механические свойства ПУЭ.

Синтез предполимера проводился в трехгорлой круглодонной (250 мл) колбе, снабженной механической мешалкой и термометром. Реакция

осуществлялась в атмосфере сухого азота для исключения побочных реакций с влагой воздуха. Избыток изоцианата добавлялся к полиэфиру при перемешивании и далее реакционная смесь перемешивалась при температуре 80-85 °С до достижения расчетного значения массовой доли NCO-групп (считая, что все гидроксильные группы прореагировали с диизоцианатом). Обычное время реакции составляло 1,5-2,5 часа. Массовую долю NCO-групп в предполимере определяли методом обратного титрования по стандартной методике.

На стадии удлинения цепи раствор БД в ДМФА подавали через капельную воронку в реакционную массу при сильном перемешивании ($v = 800$ об/мин). После окончания подачи удлинителя цепи, температуру повышали до 100-105 °С и выдерживали при данной температуре и перемешивании в течении 3 часов. Массовая доля полимера в растворе составляла 50 %, для высокомолекулярных полиэфиров (8000 и более) – 25 % (понижение концентрации произведено вынужденно из-за выделения отдельной фазы высокомолекулярного полиуретана на стадии удлинения).

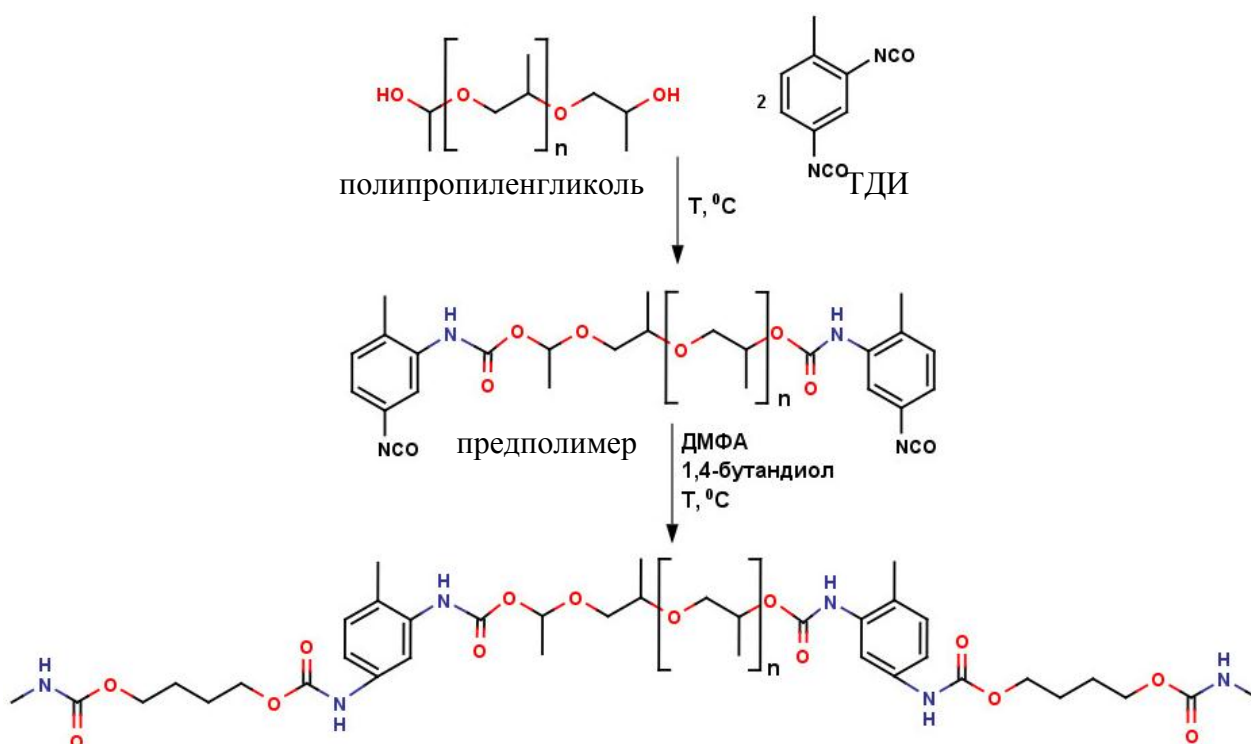


Рис. 2.1. Схема синтеза ПУЭ на основе ТДИ

Для корректного сравнения свойств ПУЭ, отличающихся ММ МС, необходимо сохранять содержание ЖС на одном уровне. Также стоит учесть, что при увеличении содержания ЖС взаимодействие между ними начинает играть все большую роль на свойства ПУЭ. Поэтому для более полного определения вклада ММ МС на физико-механические свойства эластомеров необходимо, чтобы содержание ЖС было близко к минимальному значению. Экспериментально было определено, что для ПУЭ на основе ТДИ и ППГ с ММ 2000 такое содержание ЖС составляет 31,5 мас. %. В данной работе количество ЖС рассчитывалось по следующей формуле:

$$\text{ЖС} = \frac{IM_{\text{иц}} + (I - 1)M_{\text{уц}}}{M_{\text{пэ}} + IM_{\text{иц}} + (I - 1)M_{\text{уц}}} \cdot 100 \% ;$$

где ЖС – массовая доля жестких сегментов, %,
 I – изоцианатный индекс ($\text{NCO} / \text{OH}_{\text{полиэфира}}$),
 $M_{\text{иц}}$ – молекулярная масса диизоцианата, г/моль,
 $M_{\text{пэ}}$ – молекулярная масса полиэфира, г/моль,
 $M_{\text{уц}}$ – молекулярная масса удлинителя цепи, г/моль;

Содержание ЖС в ПУЭ приведено в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Характеристики ПУЭ

ММ полиэфира	NCO / OH полиэфира	Содержание ЖС, мас. %	
		ПУЭ на основе ТДИ	ПУЭ на основе ИФДИ
2000	3,83	31,5	35,6
4000	7,3	31,4	35,4
8000	14,26	31,5	35,4
12000	21,22	31,5	35,4
18000	31,66	31,5	35,4

Для возможности сравнения ПУЭ на основе ТДИ с ПУЭ на основе ИФДИ, количество уретановых групп в них было выдержано на одном уровне. Т.к. реакция удлинения цепи происходит преимущественно низкомолекулярным диолом (исключая побочные реакции), то количество уретановых групп будет соответствовать количеству изоцианатных групп в ПУЭ. Количество изоцианатных групп в ПУЭ может быть выражено через

изоцианатный индекс, т.е. отношение $\text{NCO} / \text{OH}_{\text{полиэфира}}$. Поэтому из-за разницы в ММ изоцианатов массовая доля ЖС в ПУЭ на основе ИФДИ выше.

2.2.2. Методика получения эластомерных пленок

По истечении времени синтеза раствор полимера выливался в пластиковую тару, где доводился толуолом до концентрации 15 – 20 % (было установлено, что наиболее полное удаление полярного ДМФА из эластомерных пленок при отверждении происходит при добавлении толуола). Далее раствор полимера в толуоле и ДМФА в закрытой таре помещался в шкаф при температуре 80 °С на 10 минут для термостатирования и удаления пузырей. Подобным способом подготовленный раствор полимера выливался в предварительно нагретую и обработанную антиадгезивом стеклянную форму (150 x 150 x 2,5 мм), которая после помещалась в шкаф с вентилятором при той же температуре. Количество раствора полимера подбиралось из соображения полного заполнения формы. Отверждение проводилось не менее 2 часов, далее уже отвержденные пленки в формах оставлялись на ночь под тягой при комнатной температуре (отверждение протекало в основном за счет испарения растворителя). На следующий день термоотверждение продолжалось в течение 3 часов при 100 °С. После охлаждения форм, пленки снимались с подложки и помещались под тягу не менее чем на 7 суток до первого физико-механического испытания. Для каждого полиэфира проводились не менее двух параллельных синтезов, из каждого полученного полиуретанового полимера изготавливалось не менее трех пленок. Толщина пленок составляла 0,25-0,35 мм.

2.2.3. Синтез водных полиуретановых дисперсий

В синтезе водных полиуретановых дисперсий использовались простые полиэфиры Лапролы-2002Д, 4002Д и 8002Д (полиоксипропиленполиолы, ООО «НПП «Макромер»), Voranol 1010L (Dow Chemical Company). В качестве изоцианата использовался изофорондиизоцианат (ИФДИ, Vestanat IPDI,

Evonik). В качестве удлинителей цепи применялись этилендиамин (ЭДА), 2-метил-1,5-диаинопентан и 1,2-диаминоциклогексан, в качестве внутренних эмульгаторов – диметилпропионовая кислота (ДМПК). В качестве нейтрализующего агента использовался триэтиламин (ТЭА). Перед проведением синтеза Лапролы проверялись на содержание влаги по стандартной методике, если её значение превышало 0,05 %, проводилась сушка под вакуумом при 105-110 °С.

Синтез полиуретановых дисперсий проводился по предполимерной методике в две стадии: на первой стадии синтезировался предполимер на основе полиэфирполиола и ДМПК в избытке диизоцианата, и после проводилась нейтрализация карбоксильных групп ТЭА, на второй – нейтрализованный предполимер диспергировали в воде и далее проводили удлинение цепи добавлением диамина в воду. Получаемые по данной методике синтеза дисперсии не содержат органических растворителей (за исключением ТЭА, используемого как нейтрализующий агент) и свободных изоцианатных групп, что делает их экологически безопасными продуктами.

Синтез предполимера проводился в трехгорлой круглодонной (250 мл) колбе, снабженной механической мешалкой и термометром. Реакция осуществлялась в атмосфере сухого азота для исключения побочных реакций с влагой воздуха. Избыток ИФДИ добавлялся к смеси полиэфира и ДМПК при перемешивании и далее реакционная смесь перемешивалась при температуре 80-90 °С до достижения расчетного значения массовой доли NCO-групп. Обычное время реакции составляло 3,5-4,5 часа. Массовую долю NCO-групп в предполимере определяли методом обратного титрования по стандартной методике. По завершению синтеза предполимера реакционная масса охлаждалась до температуры 60-70 °С и к ней добавлялся при перемешивании ТЭА, после чего смесь перемешивалась в течении 15 мин до завершения реакции нейтрализации.

На стадии диспергирования нейтрализованный предполимер подавали в воду в течение 1-5 мин при сильном перемешивании ($v = 800$ об/мин) и

охлаждении. После окончания диспергирования, начиналась подача удлинителя цепи. Удлинитель цепи подавался по каплям в течение 5 мин. в виде 50 % водного раствора. После завершения подачи раствора диамина дисперсию выдерживали при комнатной или повышенной температуре и перемешивании в течение 2 часов. Массовая доля нелетучих веществ в дисперсии составляла 30 - 45 %.

2.2.4. Методика получения пленок из водных дисперсий

Пленки из водных полиуретановых дисперсий формировали ракельным ножом на полиэтилентерефталатных пленках. Отверждение пленок происходило за счет удаления воды в течение суток при комнатной температуре и 1 часа при 100 °С в тепловом шкафу. Толщина пленок составляла 0,1-0,2 мм.

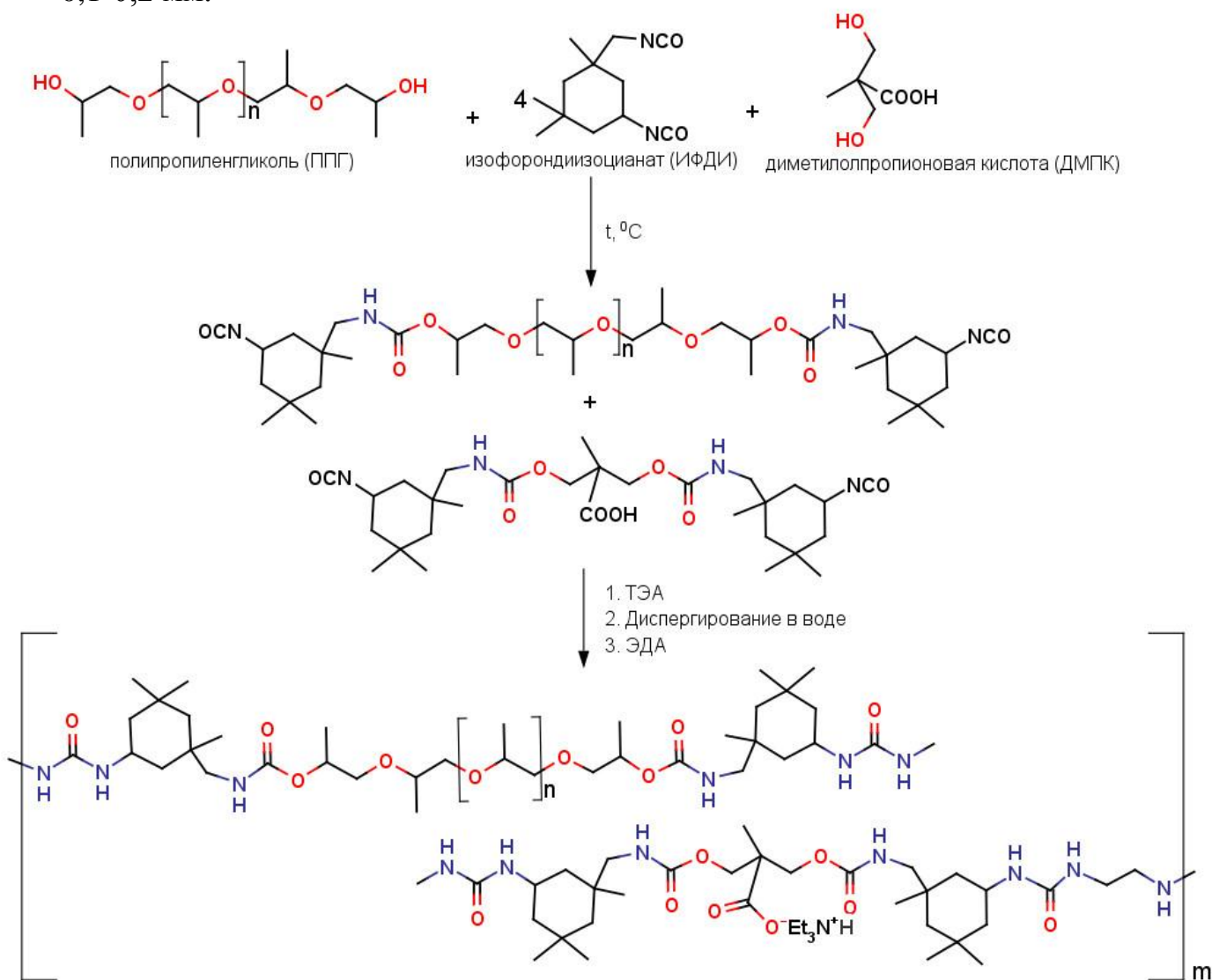


Рис. 2.2. Схема синтеза водной полиуретановой дисперсии

2.2.5. Гель-проникающая хроматография

Молекулярно-массовые характеристики определялись гель-проникающей хроматографией (ГПХ) – наиболее распространенным в настоящее время методом исследования молекулярно-массовой неоднородности олигомеров и высокомолекулярных соединений.

Метод основан на различной способности макромолекул, в зависимости от их величины, проникать в поры сорбента, соизмеримые или большие по размерам с объемами полимерных клубков макромолекул и вымываться затем определенными элюирующим объемом растворителя.

Анализ олигомеров методом ГПХ проводился с помощью системы для высокоэффективной хроматографии фирмы Perkin Elmer (США), состоящей из следующих блоков и принадлежностей: изократический насос серии 200Пельтье (диапазон температур от 5 до 90 °С с шагом в 1°С); рефрактометрический детектор серии 200 с объемом ячейки 8 мкл; колонка, заполненная дивинилбензолным гелем Jordi Gel DVB 100А или 10А, длиной 300 мм, диаметром 7,8 мм, размер частиц 5мкм, диаметр пор 100Å или 10Å; программное обеспечение Totalchrom WS MU, версии 6.3 для сбора и обработки данных. В качестве подвижной фазы использовался этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат) квалификации «ХЧ». Скорость подачи растворителя 2 мл/мин. Температура термостата колонок 35 °С. Пробу анализируемого олигомера вводили в хроматограф из 1 %-ного раствора в этилацетате, предварительно профильтрованного через мембранный фторопластовый фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Калибровку хроматографической системы проводили по эталонным образцам полистирола фирмы Waters.

По калибровочной зависимости для значений молекулярных масс полистирола от элюирующего объема растворителя данной хроматографической системы и по полученным хроматограммам, а именно: ординаты хроматограмм (h_i) и соответствующие значения V_i по специальной

программе рассчитывают средние молекулярные массы, показатель полидисперсности и молекулярно-массовое распределение (ММР) олигомеров. Средние молекулярные массы: среднечисловую M_n , среднемассовую M_w , Z-среднюю M_z вычисляют по следующим соотношениям:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^N H_i}{\sum_{i=1}^N (H_i/M_i)}; \overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^N (H_i \cdot M_i)}{\sum_{i=1}^N H_i}; \overline{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^N (H_i \cdot M_i^2)}{\sum_{i=1}^N (H_i \cdot M_i)};$$

Показатель полидисперсности (n) определяют по следующему соотношению: $n = M_w/M_n$.

2.2.6. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия позволяет идентифицировать изменения, происходящие в системах, по характерным полосам поглощения функциональных групп компонентов.

ИК-спектроскопия осуществлялась на ИК-идентификаторе ChemID фирмы Smiths с Фурье-преобразованием методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения на алмазном кристалле. Результаты обрабатывались с помощью программного обеспечения ChemAssist. Условия снятия спектров: диапазон спектра $4000 - 650 \text{ см}^{-1}$, разрешающая способность 4 см^{-1} . число сканирований фона и пробы 4.

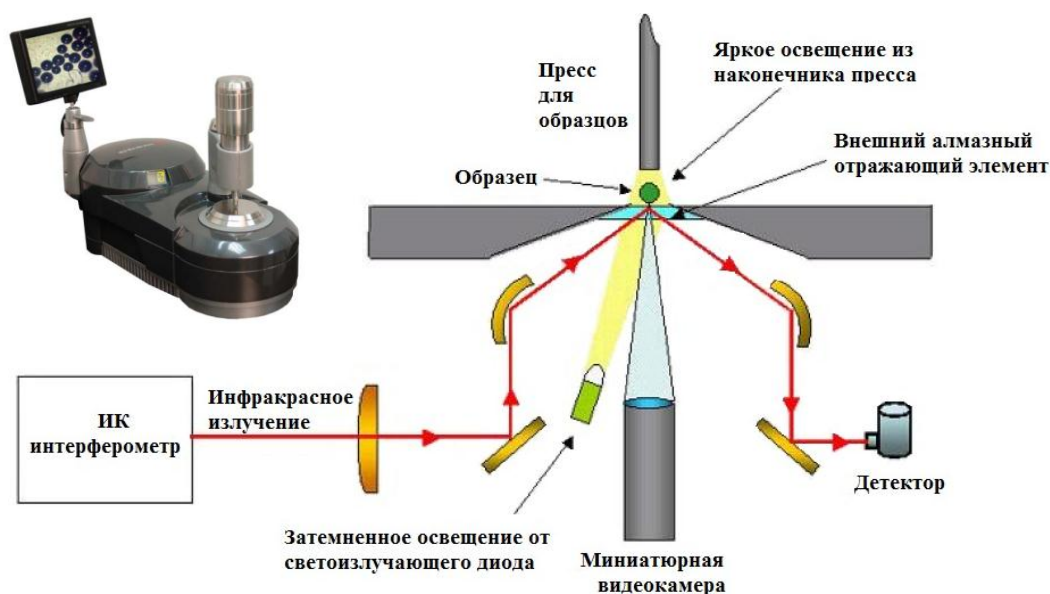


Рис. 2.3. Прибор ChemID и схематическое изображение процесса измерения

Таблица 2.6

Полосы поглощения спектров полиуретанов и полиуретанмочевин [96]

Диапазон поглощения, см ⁻¹	Группа	Название
3316, 3338	$\nu_{\text{str}} \text{N} - \text{H}$ (связанная)	уретановая
2940, 2855	$\nu_{\text{str}} \text{C} - \text{H}$ (антисимметричное), $\text{C} - \text{H}$ (симметричное)	полиэфирная
2270	$\nu_{\text{str}} \text{N} = \text{C} = \text{O}$	изоцианатная (свободная)
1740	$\nu_{\text{str}} \text{C} = \text{O}$	изоцианатная (свободная)
1720-1700	$\nu_{\text{str}} \text{C} = \text{O}$	уретановая (связанная)
1700-1685	$\nu_{\text{str}} \text{C} = \text{O}$	мочевинная (свободная)
1648	$\nu_{\text{str}} \text{C} = \text{O}$	мочевинная
1532	$\nu_{\text{str}} \text{C} - \text{N}$, $\nu_{\text{str}} \text{N} - \text{H}$	мочевинные
1475-1450	$\delta\text{-CH}_2$	полиэфирная
1450-1400	ν_{str} (симметричное) COO^-	карбоксилатная
1240	ν_{str} (антисимметричное) $\text{N} - \text{CO} - \nu_{\text{str}} \text{O}$, $\text{C} - \text{O} - \text{C}$	уретановая, полиэфирная
1162, 955	$\nu_{\text{str}} \text{C} - \text{O} - \text{C}$	полиэфирная
1034	ν_{str} (симметричное) $\text{N} - \text{CO} - \text{O}$	уретановая

 ν_{str} – валентные колебания, δ – деформационные колебания.

Нарушенное полное внутреннее отражение (НПВО) - явление, основанное на проникновении световой волны из оптически более плотной среды 1 (с показателем преломления n_1) в менее плотную среду 2 (с показателем преломления n_2) на глубину порядка длины световой волны (l) в условиях полного внутреннего отражения (ПВО), т. е. при падении света на границу раздела сред под углом q , большим критического $q_{\text{кр}} = \arcsin n_{21}$ ($n_{21} = n_2/n_1$). Нарушение ПВО заключается в том, что коэффициент отражения R становится меньше единицы вследствие поглощения света в слое, в который проникает волна, падающая на отражающую среду. Величина ослабления $A = 1 - R$ отражённой волны зависит от поляризации падающей волны, а также пропорциональна показателю поглощения κ_2 второй среды.

2.2.7. Динамическое рассеяние света

Распределение размеров частиц дисперсии определялось на измерителе размеров наночастиц Photocor Mini. В приборе используется метод динамического рассеяния света (ДРС). Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа

корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается радиус частиц.

Диапазон измерения – размер частиц: от 1 нм до 6 мкм, коэффициент диффузии: $10^{-5} - 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$.

Типичная погрешность измерения – $\pm 1 \%$.

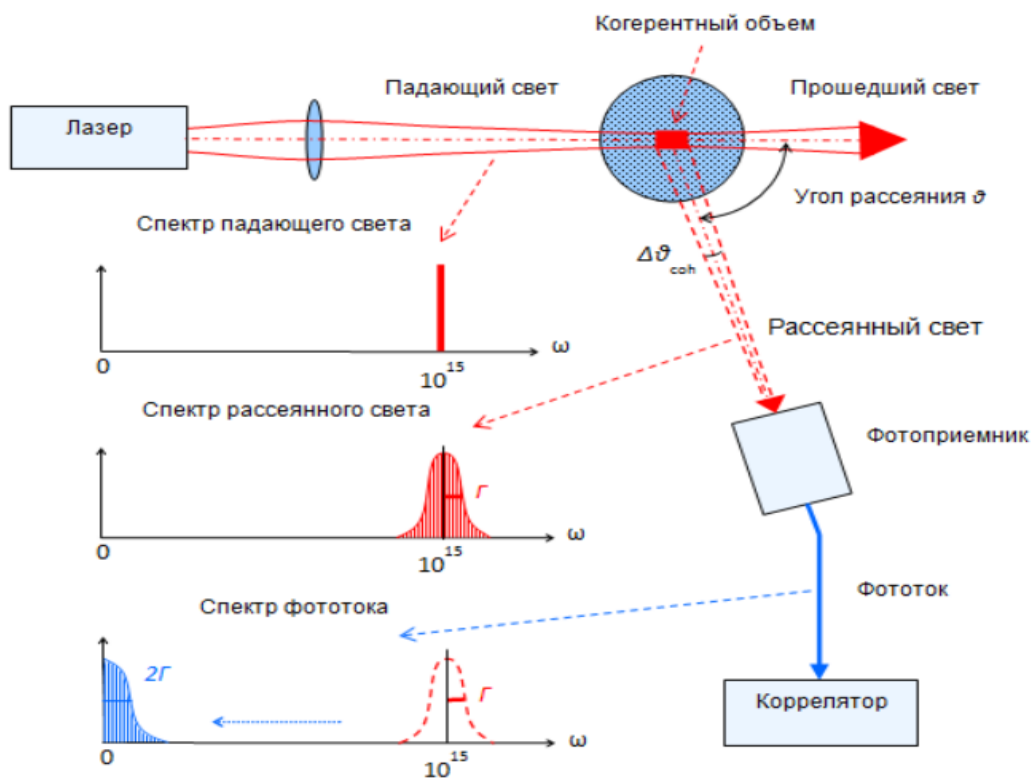


Рис. 2.4. Принципиальная схема работы прибора динамического рассеяния света для измерения размеров частиц (в режиме квадратичного детектирования)

2.2.8. Физико-механические испытания

Физико-механические испытания эластомерных ПУ пленок на растяжение проводили согласно стандартной методике. Испытания проводились на электромеханической испытательной машине Instron 3367. В качестве образцов использовали лопатки толщиной 0,25 – 0,35 мм для ПУ пленок полученных из растворителя и 0,10 – 0,15 мм для ПУ пленок полученных из водных дисперсий. Скорость раздвижения траверсы составляла 500 мм/мин для пленок, полученных из растворителя, и 250 мм/мин для пленок, полученных из водных дисперсий.

Точность задания скорости траверсы $\pm 0,2 \%$.

Точность измерения позиции траверсы $\pm 0,02$ мм.

В процессе измерения нагрузки использовались датчики Instron 2530-428 (максимальная нагрузка 10 Н) и 2530-426 (максимальная нагрузка 1000 Н), точность измерения нагрузки $\pm 0,5 \%$ от показаний и 1/100 от максимума.

Точность измерения растяжения $\pm 0,5 \%$ от показаний.

В процессе испытания регистрировалось напряжение при 100, 300 и 400 % относительном удлинении, удлинение образца и напряжение при разрыве.

Условную прочность (f_p) в МПа образцов лопаток вычисляли по формуле:

$$f_p = \frac{P_p}{d \cdot b_0};$$

где P_p – сила, вызывающая разрыв образца, МН;
 d – среднее значение толщины образца до испытания, м;
 b_0 – ширина образца до испытания, м.

Условное напряжение при заданном удлинении лопаток (f_ε) в МПа вычисляли по формуле:

$$f_\varepsilon = \frac{P_\varepsilon}{d \cdot b_0};$$

где P_ε – сила при заданном удлинении, МН;
 d – среднее значение толщины образца до испытания, м;
 b_0 – ширина образца до испытания, м.

Относительно удлинение при разрыве (ε_p) образцов лопаток в процентах вычисляли по формуле:

$$\varepsilon_p = \frac{l_p - l_0}{l_0} \cdot 100\%;$$

где l_p – расстояние между метками в момент разрыва, мм;
 l_0 – расстояние между метками образца до испытания, мм.

Истинное напряжение при заданном удлинении образцов лопаток (σ_ε) в МПа вычисляли по формуле:

$$\sigma_\varepsilon = f_\varepsilon \cdot \left(\frac{\varepsilon}{100} + 1 \right);$$

где f_ε – условное напряжение при заданном удлинении, МПа;
 ε – заданное удлинение, %.

Истинную прочность (σ_p) в МПа вычисляли по формуле:

$$\sigma_p = f_p \cdot \left(\frac{\varepsilon_p}{100} + 1 \right);$$

где f_p – условная прочность, МПа;

ε_p – относительное удлинение при разрыве, %.

Модуль упругости (E) в МПа вычисляли по формуле:

$$E = \frac{f_\varepsilon}{\varepsilon};$$

где f_ε – условное напряжение при заданном удлинении, МПа;

ε – заданное удлинение (0,1 – 1,5), %.

Циклические испытания пленок ПУЭ определялись согласно методике описанной в статье [64]. Методика состоит в следующем: образцы пленок, вырубленные в виде лопаток, подвергаются циклическому растяжению до относительной деформации 300 % пять раз при скорости раздвижения траверсы 500 мм/мин. Конечные величины напряжения при деформациях 100 %, 200 % и 300 % измерялись на пятой кривой разгрузки. Остаточная деформация измерялась через 30 сек. после завершения испытания. Значение гистерезиса определялось по формуле:

$$\text{Гистерезис} = \frac{S_n - S_p}{S_n} \cdot 100 \%,$$

где S_n – площадь под кривой нагрузки, S_p – площадь под кривой разгрузки.

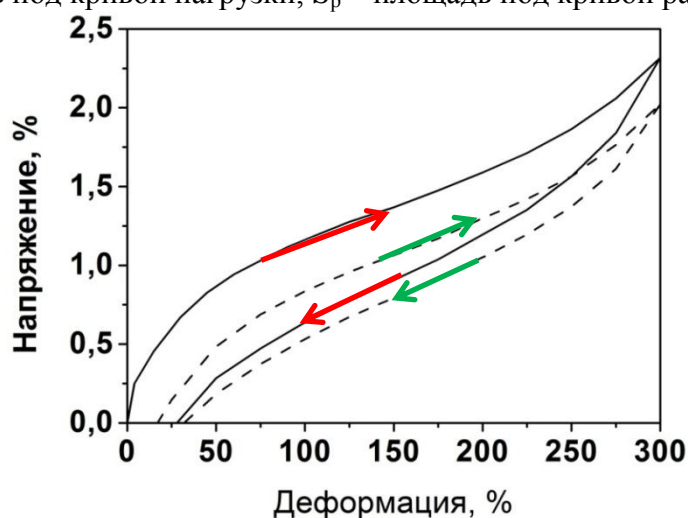


Рис. 2.5. Кривые напряжение-деформация циклического испытания полиуретанового эластомера на основе ДМС-полиэфира с ММ 2000.

Показаны кривые для 2 циклов

Данные испытаний пленок ПУЭ на растяжение обрабатывались с помощью уравнения Муни-Ривлина [106].

2.2.9. Определение кажущейся вязкости по Брукфильду

Измерение кажущейся вязкости дисперсий и предполимеров производилось на ротационном вискозиметре ViscoTester 6/7L фирмы Thermo Haake по стандартной методике.

Точность измерения составляет 1 % от всей шкалы для данного диапазона. Воспроизводимость 0,2 % всей шкалы данного диапазона. Скорость вращения шпинделя варьируется от 0,3 до 200 об/мин с точностью поддержания 0,5 % от абсолютного значения.

Методика определения вязкости основывается на принципе измерения силы необходимой, чтобы преодолеть сопротивление жидкости, возникающее при вращении шпинделя помещенного в неё.

Сопротивление жидкости вращению шпинделя зависит от вязкости жидкости и обуславливает крутящий момент, который фиксируется соответствующим измерителем. Это измерение зависит на связи силы натяжения спиральной пружины с величиной крутящего момента, фиксируемого электроникой прибора.

Измеренный вискозиметром крутящий момент пересчитывается с учетом скорости и геометрии ротора и в результате выдается величина кажущейся вязкости по Брукфильду в мПа·с.

Стоит отметить, что измеряемые в данной работе жидкости являются неньютоновскими жидкостями и поэтому их вязкость зависит от скорости сдвига, при которой проводится измерение. Полученные в данной работе результаты измерения не являются «вязкостью при известной скорости сдвига», а лишь кажущейся вязкостью.

2.2.10. Измерение водопоглощения пленок

Метод заключается в определении массы воды, поглощенной свободной полимерной пленкой, погруженной в воду при определенных температуре и времени испытания. Водопоглощение (ВП) в процентах вычисляют по формуле:

$$W_{\text{П}} = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \%;$$

где m – масса пленки после испытания, г,
 m_0 – масса пленки до испытания, г;

Испытание проводилось при комнатной температуре, время испытания составляло 1 сутки. Масса образцов пленок на испытание равнялась 0,1 – 0,15 гр, толщина 0,1 – 0,15 мм. За результат испытания принималось среднее арифметическое трех параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 10 % относительно среднего результата вычисляемого водопоглощения.

2.2.11. Измерение содержания нелетучих веществ

Содержание нелетучих веществ определялось по ГОСТ Р 52487-2010 «Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ». Температура сушки составляла 125 °С, время сушки – 1 ч. Стоит отметить, что массовую долю нелетучих веществ в полимерных дисперсиях не следует рассматривать как абсолютное значение, поскольку ее числовое значение зависит от температуры и времени нагрева при определении. Используемый метод обеспечивает получение только относительных (не истинных) значений массовой доли нелетучих веществ из-за удержания растворителей, термодеструкции, а также испарения низкомолекулярных компонентов.

3. Разработка методики синтеза полиуретановых эластомеров

3.1. Выбор параметров синтеза полиуретановых предполимеров

Синтез ПУЭ осуществлялся в две стадии (см. методическую часть). На первой стадии синтезировался предполимер в избытке диизоцианата, а на второй – проводилось удлинение цепи короткоцепным диолом в полярном растворителе. Подобный способ синтеза был выбран для получения ПУЭ преимущественно линейного строения с наименьшим числом разветвлений [28]. Для определения влияния вклада ММ мягкого сегмента на физико-механические свойства эластомеров линейное строение имеет определяющее значение.

Синтез ПУЭ в растворителе проводился на основе ППГ различной ММ и ароматического диизоцианата – смеси изомеров толуилنديизоцианата (ТДИ 20/80). Известно, что после реагирования одной изоцианатной группы ТДИ реакционная способность другой группы падает в 6,18 для 2,6-ТДИ и в 11,9 для 2,4-ТДИ (при $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также, что при повышении температуры реакции разница в реакционной способности изоцианатных групп 2,4-ТДИ уменьшается [41]. На основании изложенных данных можно предположить, что для получения предполимера с узким ММР синтез необходимо вести при относительно низких температурах. Однако, как видно из ГПХ хроматограммы (рис. 3.1.), при понижении температуры происходит уширение пика ММР предполимера.

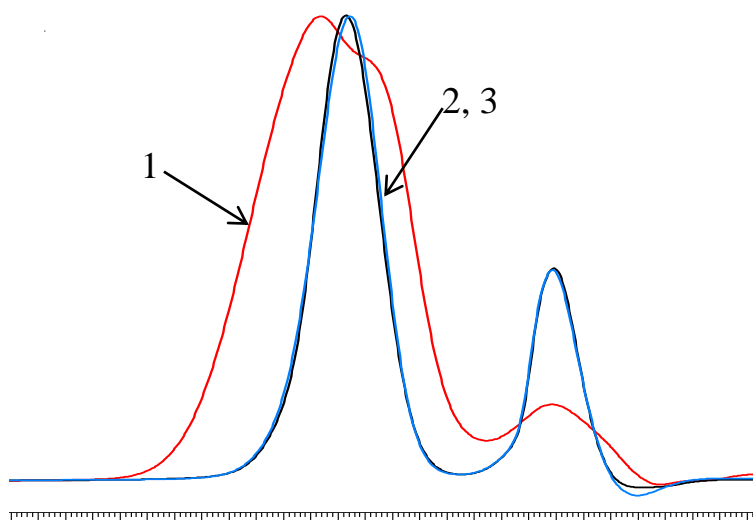


Рис. 3.1. Молекулярно-массовые распределения ПУ предполимеров на основе Лапрола-2002Д при скорости перемешивания 250 об/мин и различной температуре синтеза: 1 – 60-65, 2 – 70-75, 3 – 80-85 °С. Правый пик соответствует свободному ТДИ

Наблюдаемое уширение пика ММР на хроматограмме (при $T = 60-65\text{ }^{\circ}\text{C}$) возможно связано с диффузионным торможением реакции, связанным с небольшой концентрацией гидроксильных групп в реакционной массе.

Как видно из рис. 3.2, синтез предполимера при $T = 80-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ достаточно хорошо воспроизводится.

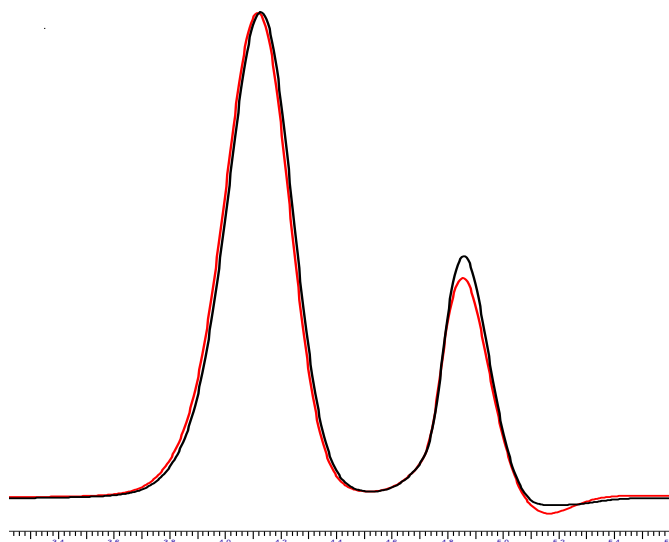


Рис. 3.2. Молекулярно-массовые распределения ПУ предполимеров на основе Лапрола-2002Д (правый пик соответствует свободному ТДИ). Скорость перемешивания 250 об/мин, температура синтеза 80-85 $^{\circ}\text{C}$

Влияние диффузионного торможения на скорость реакции слабо проявляется при варьировании скорости перемешивания реакционной массы. В исследованном интервале скоростей перемешивания среднее время синтеза предполимера уменьшается с увеличением скорости (табл. 3.2).

Таблица 3.2
Зависимость среднего времени реакции ПУ предполимера на основе Лапрола-2002Д от скорости перемешивания реакционной массы при $T = 80-85\text{ }^{\circ}\text{C}$

Скорость перемешивания, об/мин	Среднее время синтеза, мин
120	90
250	85
350	70

При этом, как видно из ГПХ хроматограмм, ММР предполимеров практически идентичны (рис. 3.3).

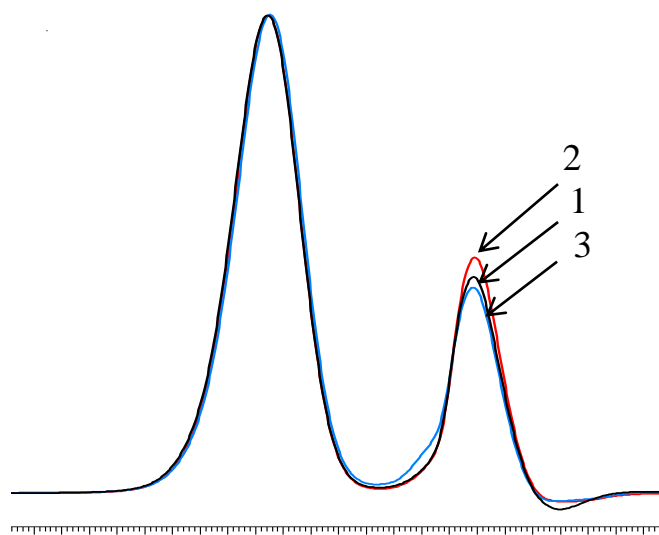


Рис. 3.3. Молекулярно-массовые распределения ПУ предполимеров на основе Лапрола-2002Д (правый пик соответствует свободному ТДИ). Скорость перемешивания: 1 – 120 об/мин, 2 – 250 об/мин и 3 – 350 об/мин; температура синтеза 80-85 °С

3.2. Выбор параметров синтеза полиуретановых эластомеров

На второй стадии синтеза ПУЭ происходило удлинение предполимера 1,4-БД в ДМФА. При приближении степени превращения ПУЭ к единице вместе с резким ростом ММ полимера происходит рост вязкости системы, что делает невозможным дальнейшее проведение процесса. Поэтому целесообразно было проводить синтез ПУЭ до достижения ММ, позволяющей получать как с одной стороны бездефектные (без пузырей), так с другой стороны достаточно прочные пленки. При этом дальнейший рост ММ ПУЭ и изменение их физико-механических свойств происходило уже непосредственно в течение времени выдерживания пленки, которое определялось экспериментально.

ММ полимера, при которой образовывались пленки, обладающие достаточной прочностью для свободного обращения с ними (отделения от подложки) в рамках метода их изготовления, определялась экспериментально. Было определено, что для ПУЭ на основе ТДИ достаточно, чтобы среднечисловая ММ была выше 30-32 000.

Было исследовано изменение ММ полимера в зависимости от времени реакции. Как видно из табл. 3.3, по истечении 3 ч достигается достаточный уровень ММ ПУЭ. Изменение ММ полимера, также показано на ГПХ

хроматограмме (рис. 3.4) на которой видно, что увеличение ММ замедляется после 3 ч реакции.

Таблица 3.3

Молекулярно-массовые характеристики ПУЭ на основе Лапрола 2002Д, ТДИ и 1,4-БД. Т = 80-85 °С, скорость перемешивания 350 об/мин

Время реакции, ч	Среднечисловая ММ (M_n)	Среднемассовая ММ (M_w)	Степень полидисперсности (M_w/M_n)
1	27 204	57 534	2,115
3	30 830	82 883	2,688
4	32 623	120 427	3,692

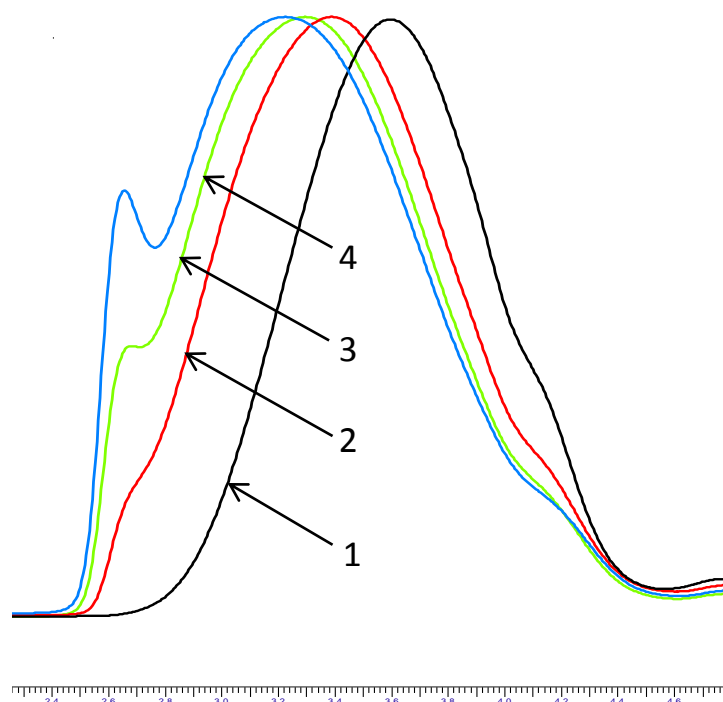


Рис. 3.4. Молекулярно-массовые распределения ПУЭ на основе Лапрола-2002Д, ТДИ и 1,4-БД. Температура синтеза 80-85 °С, скорость перемешивания 350 об/мин, время реакции: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 4 ч

Было исследовано влияние температуры реакции полимеризации на молекулярно-массовые характеристики ПУЭ. Из табл. 3.4 видно, что при увеличении температуры реакции от 80 до 100 °С как среднечисловая, так и среднемассовая ММ ПУЭ увеличиваются при небольшом изменении степени полидисперсности. При Т = 110-115 °С происходит снижение ММ ПУЭ и во время синтеза заметно сильное пожелтение реакционной массы, свидетельствующее о протекании процессов деструкции полиэфирных цепей. На основании полученных данных был выбран интервал температуры синтеза 100-105 °С на стадии удлинения цепи.

Влияние температуры реакции на молекулярно-массовые характеристики ПУЭ на основе Лапрола-2002Д, ТДИ и 1,4-БД в зависимости от температуры реакции. Скорость перемешивания 350 об/мин, время реакции 2 ч

Температура, °С	Среднечисловая ММ (M_n)	Среднемассовая ММ (M_w)	Степень полидисперсности M_w/M_n
80-85	26416	66326	2,511
90-95	34480	95352	2,76
100-105	36049	98352	2,728
110-115	31452	91023	2,894

С увеличением ММ ПУЭ происходит рост вязкости их растворов, и все большее влияние начинает оказывать диффузионное торможение реакции. Диффузионное торможение можно уменьшить увеличением интенсивности перемешивания. Из рис. 3.5. видно, что при увеличении скорости перемешивания происходит увеличение ММ и сужение пика ММР.

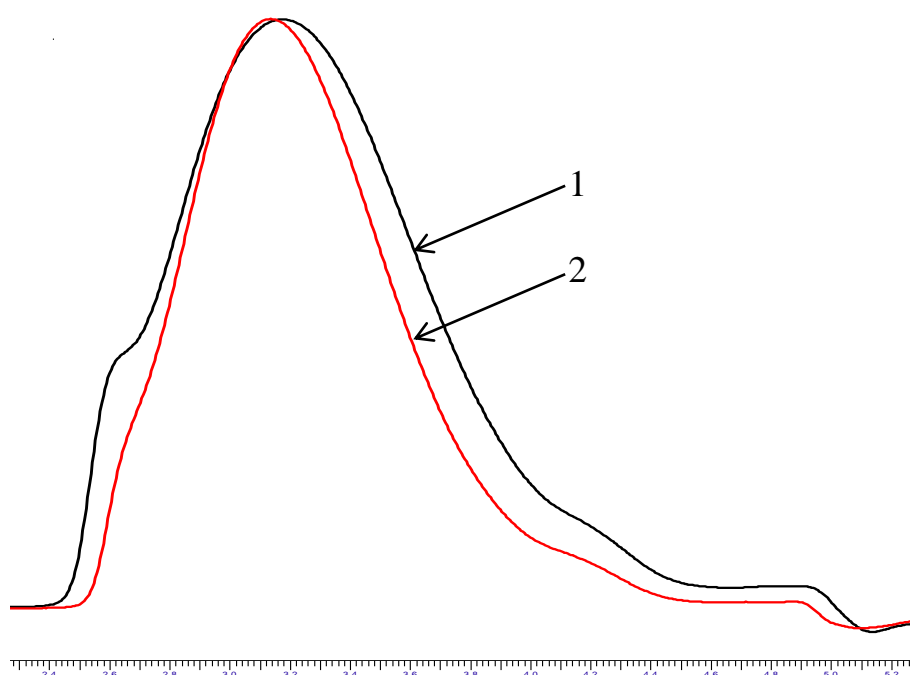


Рис. 3.5. Молекулярно-массовые распределения ПУЭ на основе Лапрола-2002Д, ТДИ и 1,4-БД в зависимости от скорости перемешивания. Температура реакции 100-105 °С, время реакции 3 ч, скорость перемешивания: 1 – 350, 2 – 600 об/мин

Изменение молекулярно-массовых характеристик ПУЭ с увеличением интенсивности перемешивания отражено в табл. 3.5. На основании полученных данных была выбрана скорость перемешивания реакционной массы 600 об/мин на стадии удлинения цепи.

Таблица 3.5

Молекулярно-массовые характеристики ПУ на основе Лапрола-2002Д, ТДИ и БД в зависимости от скорости перемешивания. T = 100-105 °С, время реакции 3ч

Скорость перемешивания, об/мин	M _n , Да	M _w , Да	M _w /M _n
350	38043	125313	3,294
600	45418	122219	2,691

Известно, что синтез ПУ протекает с заметным вкладом побочных реакций из-за высокой реакционной способности изоцианатных групп. Хотя побочные процессы незначительны при проведении синтеза в растворителе, они могут влиять на стехиометрическое соотношение компонентов. Для достижения высоких значений ММ полимера соотношение компонентов должно быть эквивалентным. При смещении соотношения реакционноспособных групп (изоцианатных к гидроксильным – NCO/OH) от эквивалентного происходит снижение ММ. Поэтому синтез ПУ обычно ведут с небольшим избытком диизоцианата. Из данных табл. 3.6 видно, что при 5 % избытке диизоцианата достигается наиболее высокие значения ММ ПУЭ.

Таблица 3.6

Влияние соотношения NCO/OH на молекулярно-массовые характеристики ПУЭ на основе Лапрола-2002Д, ТДИ и 1,4-БД. T = 80-85 °С, время реакции 2 ч

NCO/OH	M _n , Да	M _w , Да	M _w /M _n
1	26 580	61 134	2,67
1,03	30 520	64 087	2,1
1,05	41 257	110 156	2,3

3.3. Реакции постотверждения.

В течение всего периода выдерживания пленок происходит изменение их физико-механических свойств, что связано с протеканием реакций постотверждения [107].

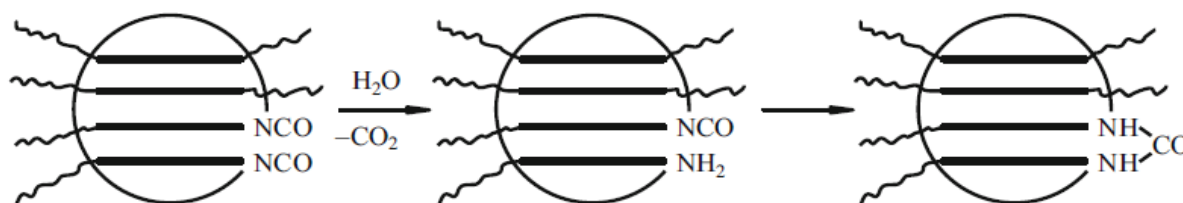


Рис. 3.6. Схематическое изображение реакции постотверждения, протекающей в жестких сегментах [107]

На рис. 3.7. видно наличие небольшого пика, приходящегося на NCO-группы, в ИК спектре ПУ пленки сразу после извлечения из формы.

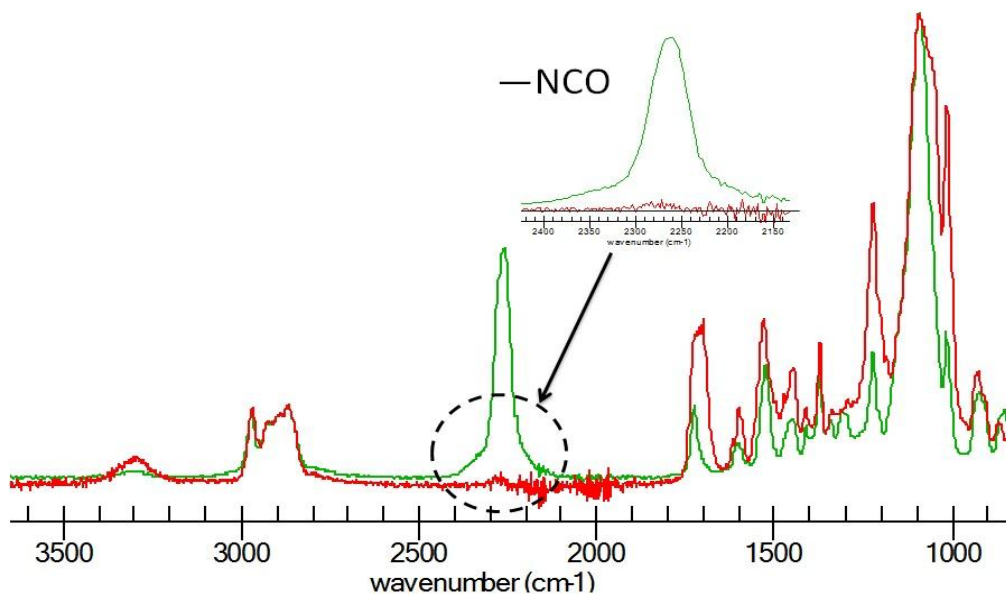


Рис. 3.7. Остаточные NCO-группы в пленке ПУЭ. Красным показан спектр пленки на основе DMC-Лапрола-4002, ТДИ и 1,4-БД. Зеленым показан спектр предполимера на основе Лапрола-4002Д и метилendiфенилдиизоцианата

Хотя изоцианатные группы обладают высокой реакционной способностью, реакции постотверждения протекают около одного месяца [107]. Возможно, основной причиной такой продолжительности процесса постотверждения является трудность десорбции углекислого газа из пленок, лимитирующего процесс образования мочевиновых связей [107].

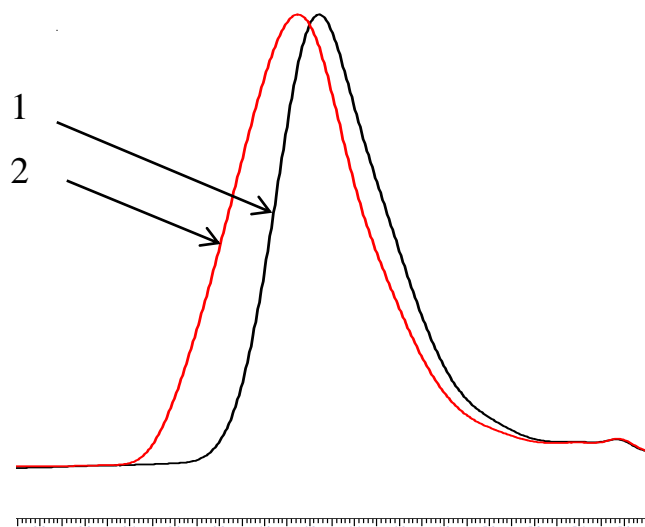


Рис. 3.8. Молекулярно-массовое распределение ПУЭ на основе Лапрола-8002Д, ТДИ и 1,4-БД, полученное из отвержденных пленок сразу после извлечения из формы – 1 и по истечении 10 суток – 2

Реакции постотверждения имеют сильное влияние на конечные свойства пленок, которые можно проследить по изменению молекулярно-массовых характеристик ПУЭ со временем. Как видно из рис. 3.8. после выдержки пленки ПУЭ в течение 10 суток ММ полимера увеличилась: среднемассовая ММ выросла с 89 до 129 000.

Изменение молекулярно-массовых характеристик закономерным образом отражается на изменении физико-механических свойств. На рис. 3.9. виден постоянный рост напряжения при 400 % деформации в течение 30 суток.

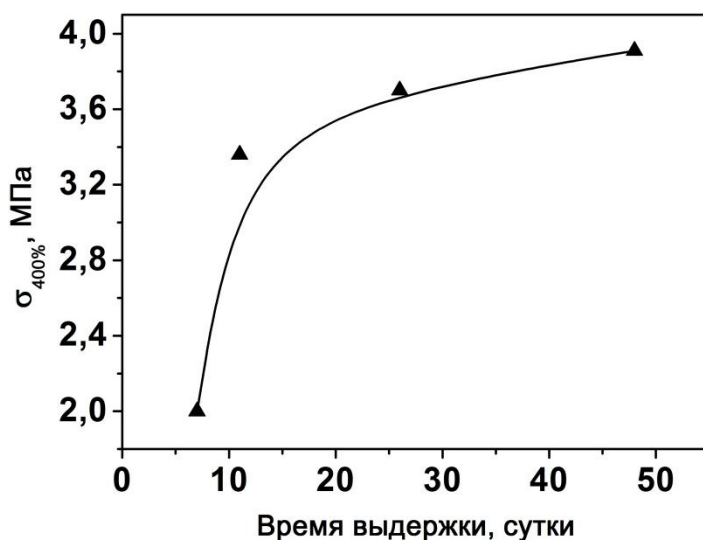


Рис. 3.9. Зависимость напряжения при относительном удлинении 400 % ($\sigma_{400\%}$) от времени выдержки ПУЭ пленки на основе Лапрола-200Д, ТДИ и 1,4-БД

В соответствии с полученными результатами время выдержки пленок было увеличено от одной недели до одного месяца.

4. Физико-механические свойства полиуретановых эластомеров

4.1. Сравнение эластомеров на основе «традиционного» и DMC-полиэфиров

Было проведено сравнение физико-механических свойств пленок на основе «традиционных» и DMC-полиэфиров на примере полиэфирдиолов с MM 2000 и 4000. Результаты приведены в табл. 4.2, в которой $\sigma_{100\%}$ – напряжение при относительном удлинении 100 %, $\sigma_{400\%}$ – напряжение при относительном удлинении 400 %, σ_p – прочность на разрыв, ε_p – относительное удлинение при разрыве, $\varepsilon_{ост}$ – относительное остаточное удлинение.

Таблица 4.2

Сравнение физико-механических свойств ПУЭ на основе «традиционных» и DMC-полиэфиров

Полиэфир	Физико-механические свойства ПУЭ				
	$\sigma_{100\%}$, МПа	$\sigma_{400\%}$, МПа	σ_p , МПа	ε_p , %	$\varepsilon_{ост}$, %
ПУЭ на основе ТДИ					
Desmofen 2060	1,08	2,33	19,97	1191	15,0
Лапрол-2002Д	1,31	3,26	23,25	1032	8,5
Лапрол-4002	2,03	9,29	27,09	990	54,7
Лапрол-4002Д	2,3	11,05	36,07	845	30,0
ПУЭ на основе ИФДИ					
Лапрол-2002Д	0,99	2,36	31,08	982	39,0
Лапрол-4002Д	3,55	9,64	31,08	982	39,0
Лапрол-4002	3,0	6,77	20,24	1075	100,0

Представленные результаты показывают, что физико-механические свойства эластомерных пленок на основе DMC-полиэфиров имеют более высокие значения по сравнению со свойствами пленок на «традиционных» полиэфирах. Так для ПУЭ на основе полиэфира с MM 2000 и ТДИ напряжение при относительном удлинении 100 % выше на 21 %, при относительном удлинении 400 % на 40 %; прочность на разрыв выше на 16 % при уменьшении относительного остаточного удлинения почти в 2 раза. Тенденция к упрочнению сохраняется и для эластомерных пленок на основе Лапрола-4002Д. Так напряжение при относительном удлинении 100 % выше на 13 и 18 %, при относительном удлинении 400 % на 19 и 42 %, а прочность на разрыв на 33 и 53 % по сравнению с ПУЭ на «традиционном» полиэфире (для эластомеров на

основе ТДИ и ИФДИ соответственно). Относительное удлинение при разрыве у ПУЭ на основе Лапрола-4002Д меньше, чем на традиционном полиэфире (на 17 и 10 %), но при этом остаточная деформация ниже в 1,8 и 2,5 раза, что можно связать с высоким содержанием моноола (36,5 мол. %) в «традиционном» полиэфире. Резкое различие между ПУЭ можно увидеть при рассмотрении их молекулярно-массовых характеристик, представленных в табл. 4.3

Как видно из табл. 4.3, среднечисловые ММ ПУЭ на основе Лапрола-4002Д в 1,64 и 1,32 раза больше, чем у ПУЭ на основе Лапрола-4002 при невысоких значениях полидисперсности – 2,478 и 1,796 для эластомеров на ТДИ и ИФДИ соответственно. Рассмотренные данные указывают на отрицательный вклад моноольных примесей на ход синтеза ПУЭ на основе Лапрола-4002.

Таблица 4.3

Молекулярно-массовые характеристики ПУЭ

Полиэфир	ПУЭ		
	Mw	Mn	Mw/Mn
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-4002	64020	39587	1,617
Лапрол-4002Д	93657	52149	1,796

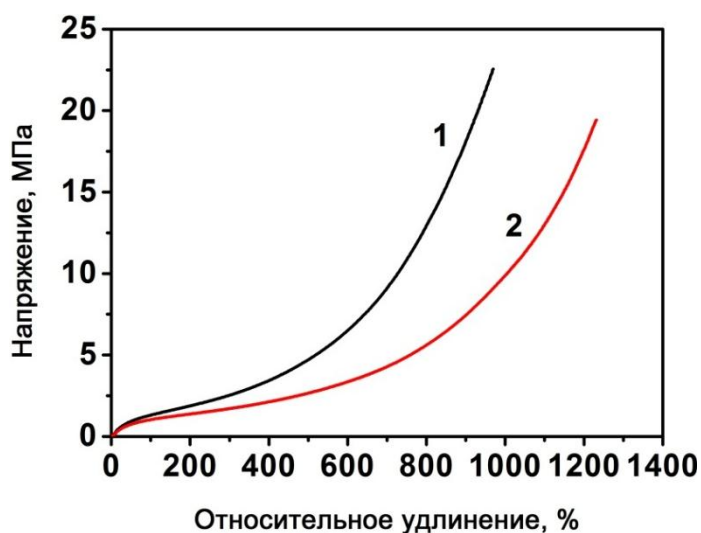


Рис. 4.1. Кривые растяжения ПУЭ на основе: 1 – ДМС, 2 – «традиционного» полиэфиров с ММ 2000 и ТДИ

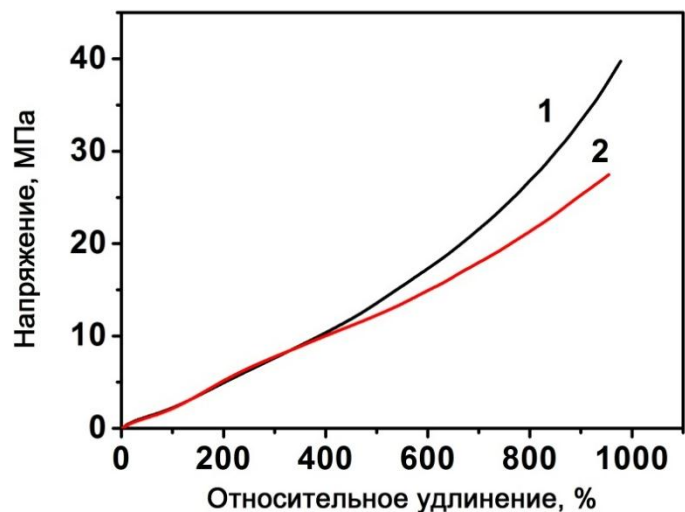


Рис. 4.2. Кривые растяжения ПУЭ на основе: 1 – DMS, 2 – «традиционного» полиэфиры с ММ 4000 и ТДИ

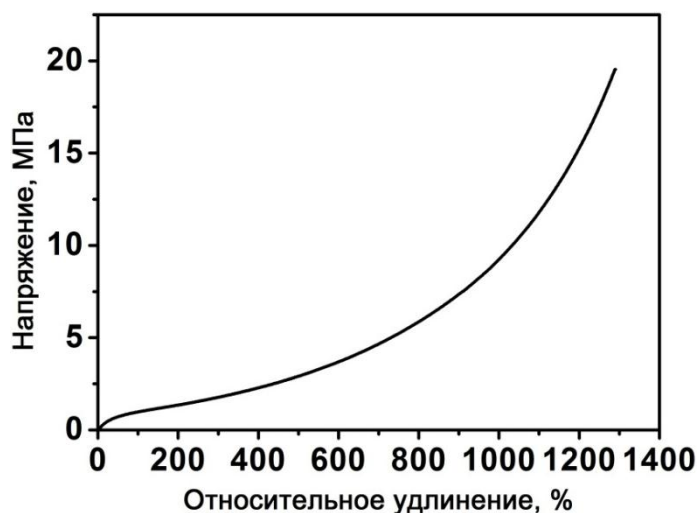


Рис. 4.3. Кривая растяжения ПУЭ на основе Лапрола-2002Д и ИФДИ

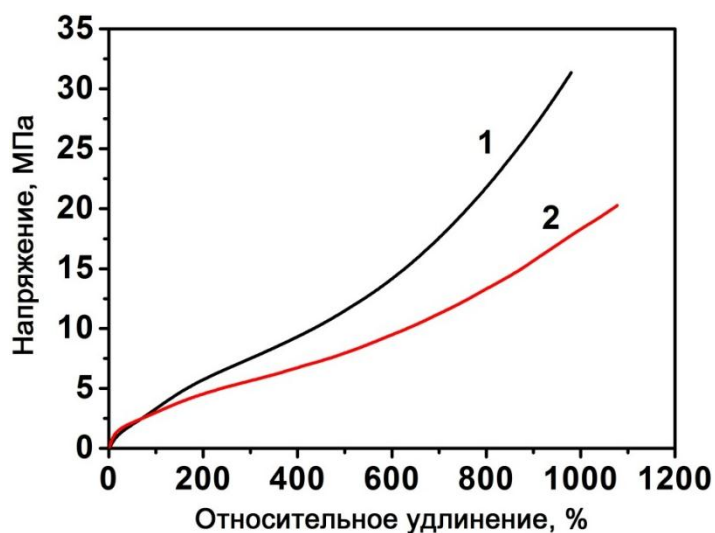


Рис. 4.4. Кривые растяжения ПУЭ на основе: 1 – DMS, 2 – «традиционного» полиэфиры с ММ 4000 и ИФДИ

4.3. Влияние ММ полиэфира

Из табл. 4.4 видно, что с ростом ММ полиэфира значения ММ и полидисперсности ПУЭ на основе ИФДИ уменьшаются, возможно, вследствие протекания побочных реакций. К сожалению, для ПУЭ на основе ИФДИ не удалось получить зависимости изменения физико-механических свойств от ММ (выше 4000) полиэфира, поэтому влияние ММ полиэфира проследим на примере ПУЭ на основе ТДИ.

Таблица 4.4

Молекулярно-массовые характеристики ПУЭ

Полиэфир	ПУЭ		
	Mw	Mn	Mw/Mn
ПУЭ на основе ТДИ			
Лапрол-2002Д	106550	40174	2,652
Лапрол-4002/1002Д*	105062	36712	2,862
Лапрол-4002Д	129596	52308	2,478
Лапрол-8002Д/2002Д**	105365	41003	2,570
Лапрол-8002Д	184752	48939	3,775
Лапрол-12002Д	103463	38334	2,699
Лапрол-18002Д	164405	42585	3,861
ПУЭ на основе ИФДИ			
Лапрол-2002Д	105445	50805	2,075
Лапрол-4002Д	93657	52149	1,796
Лапрол-8002Д	67327	44106	1,526
Лапрол-12002Д	53506	38870	1,377
Лапрол-18002Д	41414	34911	1,186
* Лапрол-4002/1002Д смесь Лапрол-4002Д и Voranol 1010L со средней ММ 2000;			
** Лапрол-8002/2002Д смесь Лапрол-8002Д и Лапрол-2002Д со средней ММ 4000;			

В табл. 4.5 и на рис. 4.5 приведена зависимость физико-механических свойств ПУЭ на основе ДМС-полиэфиров от их ММ в интервале 2 000 - 18 000.

Таблица 4.5

Зависимость физико-механических свойств ПУЭ от ММ полиэфира

Полиэфир	Физико-механические свойства ПУЭ				
	$\sigma_{100\%}$, МПа	$\sigma_{400\%}$, МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	$\epsilon_{ост}$, %
ПУЭ на основе ТДИ					
Лапрол-2002Д	1,31	3,26	23,25	1032	8,5
Лапрол-4002/1002Д*	1,74	4,76	23,56	1031	18,5
Лапрол-4002Д	2,3	11,05	36,07	845	30,0
Лапрол-8002Д/2002Д**	2,88	8,89	33,2	986	40,0
Лапрол-8002Д	1,82	11,48	24,92	866	65,0
Лапрол-12002Д	1,38	9,47	18,53	734	35,0
Лапрол-18002Д	0,88	6,16	9,53	634	18

ПУЭ на основе ИФДИ					
Лапрол-2002Д	0,99	2,36	19,55	1270	22,5
Лапрол-4002Д	3,55	9,64	31,08	982	39,0
* Лапрол-4002/1002Д смесь Лапрол-4002Д и Voranol 1010L со средней ММ 2000;					
** Лапрол-8002/2002Д смесь Лапрол-8002Д и Лапрол-2002Д со средней ММ 4000;					

Как видно из рис 4.5 (1), зависимость прочностных характеристик эластомеров имеет четко выраженный максимум в области ММ мягкого сегмента 4000.

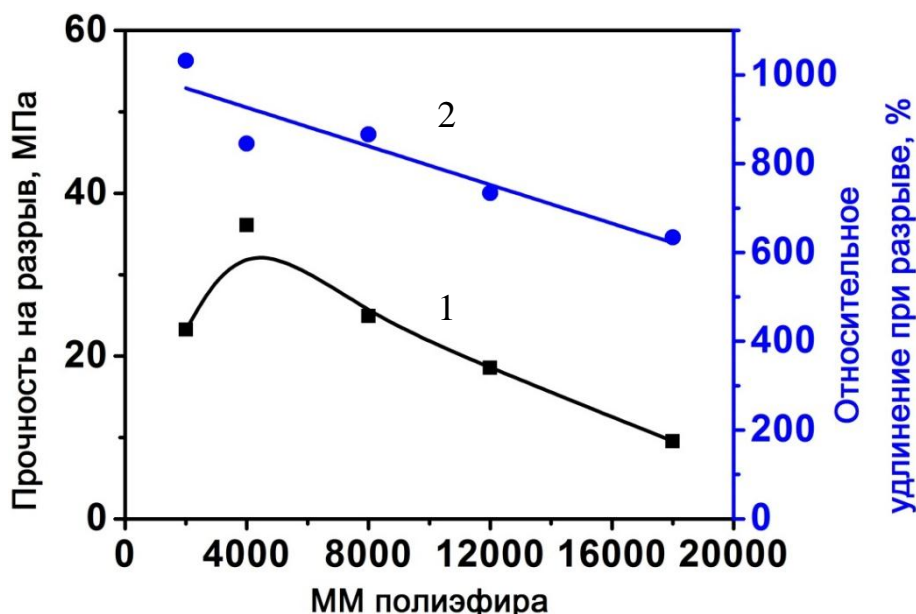


Рис. 4.5. Влияние ММ DMC-полиэфиров на прочность на разрыв (1) и относительное удлинение при разрыве (2)

При замене в ПУЭ полиэфир с ММ 2000 на полиэфир с ММ 4000 физико-механические свойства значительно улучшаются (рис. 4.6): напряжение при относительном удлинении 100 % увеличивается в 1,9 раз, при 400 % – 3,85 раза, прочность на разрыв – в 1,8 раз при незначительном уменьшении относительного удлинения при разрыве (на 26 %).

Увеличение прочностных характеристик наблюдается и для эластомера на смесевом полиэфире со средней ММ 2000 (смесь полиэфиров с ММ 4000 и 1000) по сравнению с ПУЭ только на полиэфире с ММ 2000. Напряжение при относительном удлинении 100 % увеличивается на 70 %, при 400 % – на 60 % при сохранении значений прочности на разрыв и относительного удлинения при разрыве. Увеличение прочностных характеристик при замене полиэфир с ММ 2000 на полиэфир с ММ 4000 наблюдается и для ПУЭ на основе МДИ с более низким содержанием жестких блоков, о чем сообщалось в статье [109].

Такое повышение прочностных свойств можно связать с улучшением процесса микрофазного расслоения в ПУЭ при увеличении ММ мягкого сегмента, продемонстрированное для схожих систем на основе ППГ с ММ от 4000 до 12000 в работе [63].

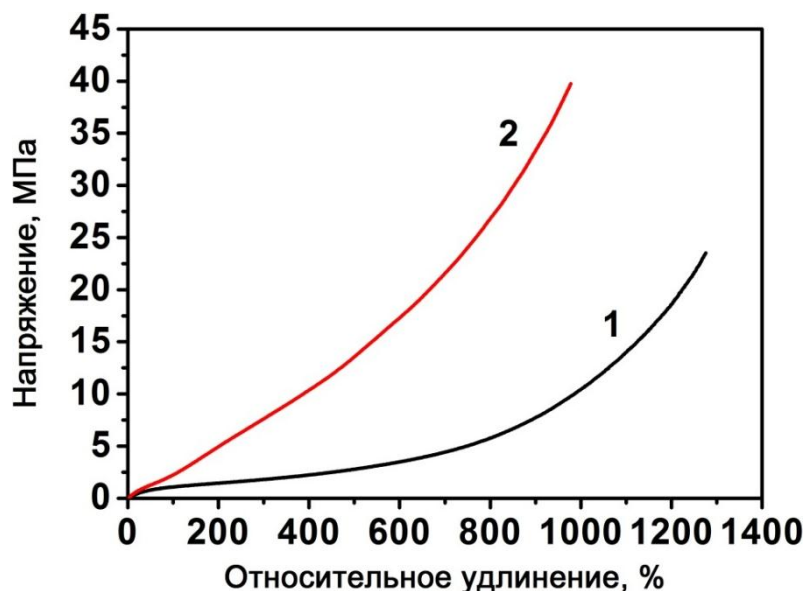


Рис. 4.6. Кривые растяжения ПУЭ на основе: 1 – Лапрола-2002Д и 2 – Лапрола-4002Д и ТДИ.

Следует отметить, что ПУЭ на основе DMC-полиэфира с ММ 4000 имеет прочностные характеристики близкие к характеристикам для эластомера на полифурите [47], что позволяет надеяться на возможность полной или частичной замены дорогого полифурита на более дешевый простой полиэфир в рецептурах ПУЭ.

При дальнейшем увеличении ММ полиэфиров (> 4000) происходит понижение прочности на разрыв (рис. 4.5 (1)). Жесткие сегменты, являясь своеобразным «наполнителем», за счет своей пластической деформации, а также обрыва и торможения распространения трещин, образующихся при разрушении, вносят основной вклад в прочностные характеристики ПУ материала [28]. С увеличением междоменного пространства вследствие роста ММ мягких сегментов увеличивается вероятность распространения трещин в материале, что, соответственно, приводит к понижению прочности ПУ материала. Однако можно заметить, что снижение относительного удлинения при разрыве достаточно плавное (рис. 4.5 (2)). Критическое значение ММ, при

котором начинается формирование вторичной структуры в полимере (узлов зацепления) для полиоксипропиленгликолей составляет приблизительно 7000 [108]. Поэтому можно предположить, что для ПУЭ на основе полиэфиров с ММ 8000 и выше на физико-механические свойства начинают влиять узлы зацеплений между полиэфирными цепями.

Как видно из табл. 4.6 при уменьшении количества ЖС от 31,5 до 28 % прочность ПУЭ практически не изменилась, в то время как относительное удлинение при разрыве увеличилось на 35 %. С дальнейшим уменьшением количества 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.

Таблица 4.6

Зависимость физико-механические свойства ПУЭ на основе Лапрола-18002Д и ТДИ от содержания жестких сегментов

Жесткие сегменты, мас. %	Физико-механические свойства ПУЭ			
	$\sigma_{100\%}$, МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %	$\epsilon_{ост}$, %
31,5	0,88	9,53	634	18
28	0,76	9,67	970	35
25	0,36	2,43	511	11

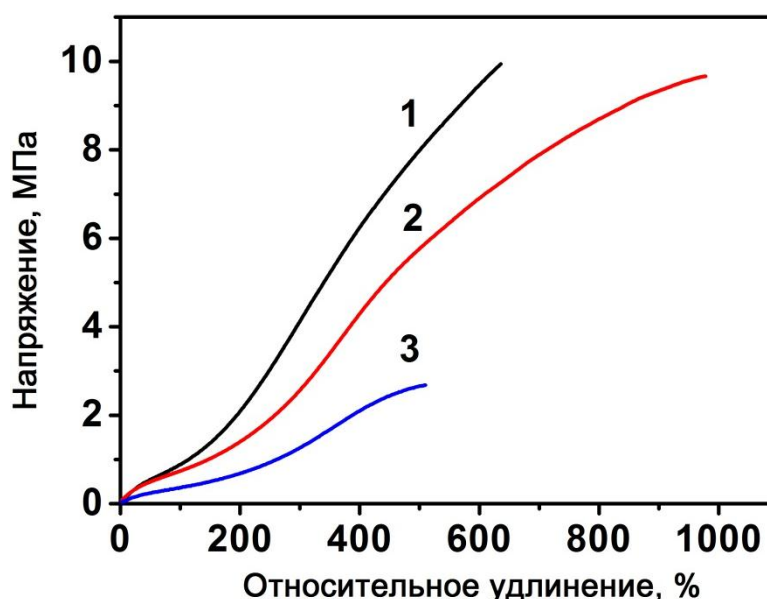


Рис. 4.7. Кривые растяжения ПУЭ на основе Лапрола-18002Д и ТДИ в зависимости от содержания жестких сегментов: 1 – 31,5; 2 – 28; 3 – 25 мас. %

Увеличение междоменного пространства в полимере при применении полиолов с ММ 8000 и более приводит еще к одному интересному свойству материала. На кривых напряжение-деформация для эластомерных пленок на начальных участках появляется область плавного роста напряжения при увеличении деформации, которая расширяется с ростом ММ (рис. 4.8).

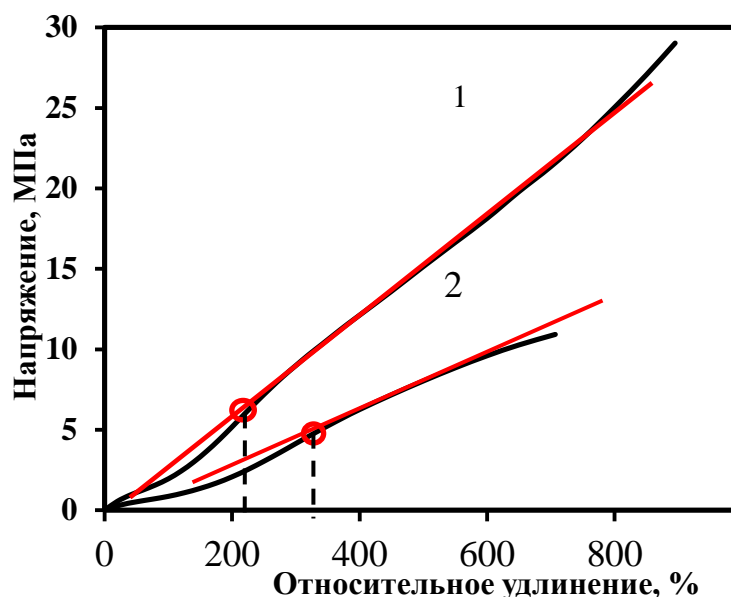


Рис. 4.8. Кривые растяжения ПУЭ на основе ТДИ и ДМС-полиэфиров с ММ: 1 – 8000; 2 – 12000. Кружочками отмечен конец участка плавного роста напряжения

Нагрузка, приложенная к материалу, приводит к разрушению водородных связей между полиэфирными цепями, их ориентированию вдоль растягивающего напряжения. Сильная ориентация и пластическая деформация жестких блоков ответственна за появление линейного участка (рис. 4.8) кривой напряжение – деформация после участка плавного роста напряжения. Участок плавного роста, возможно, связан с межцепными взаимодействиями (сеткой зацеплений) между полиэфирными цепями.

Оценим степень разделения фаз в ПУЭ на основе ДМС-полиэфиров с различной ММ, а также влияния сетки зацепления на их физико-механические свойства на основании данных испытаний ПУЭ на растяжение. Для этого произведем обсчет данных с использованием уравнения Муни-Ривлина, которому соответствует прямолинейный участок (рис. 4.9) зависимости

приведенного напряжения ($\sigma/(\lambda-\lambda^{-2})$) от кратности растяжения ($1/\lambda$) при относительных удлинениях менее 70 % ($\lambda < 0,6$).

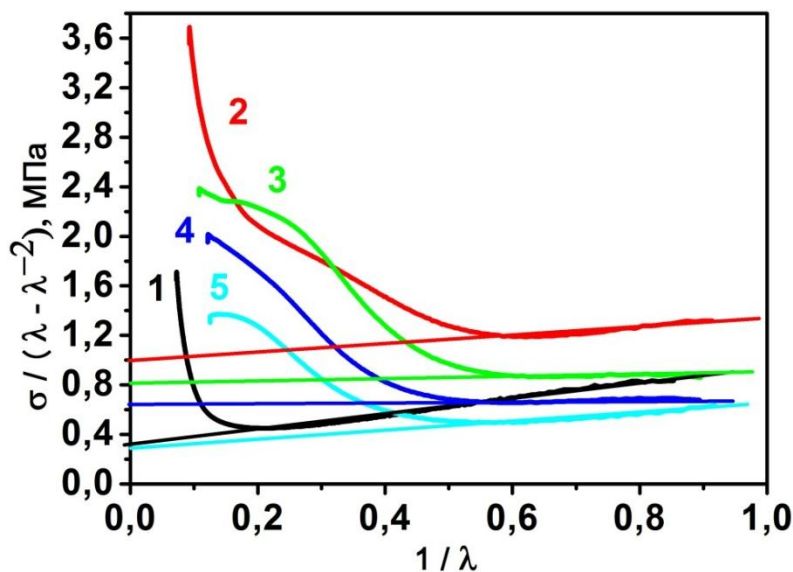


Рис. 4. 9. Зависимость между приведенным напряжением от обратной кратности растяжения ПУЭ на основе ТДИ и ДМС-полиэфиров с ММ: 1 – 2000, 2 – 4000, 3 – 8000, 4 – 12000 и 5 – 18000.

Полученные значения первого (C_1) и второго (C_2) члена уравнения Муни-Ривлина приведены в табл. 4.7. Из статистической теории высокоэластичности следует, что первый член пропорционален среднеквадратичному расстоянию между концами цепи в недеформированном состоянии, умноженном на количество цепей в единице объема [106], что позволяет его использовать как показатель плотности сетки. Из табл. 4.7 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 4.7
Зависимость первого и второго члена уравнения Муни-Ривлина от ММ полиэфиров для ПУЭ на основе ТДИ.

Полиэфир	C_1 , МПа	C_2 , МПа
Лапрол-2002Д	0,154	0,325
Лапрол-4002Д	0,466	0,204
Лапрол-8002Д	0,409	0,0379
Лапрол-12002Д	0,273	0,0892
Лапрол-18002Д	0,143	0,173

Второй член уравнения точной физической трактовки не имеет, но его можно считать феноменологическим выражением дополнительного вклада напряжения, связанного с межцепными ограничениями [106]. Т. к. действие внешних сил при растяжении передается не только через непосредственное действие узлов, но и цепей, то можно предположить, что увеличение второго члена уравнения Муни-Ривлина (табл. 4.7) для ПУЭ на основе полиэфиров с ММ 8000 – 18000 связано с сеткой зацеплений между полиэфирными цепями.

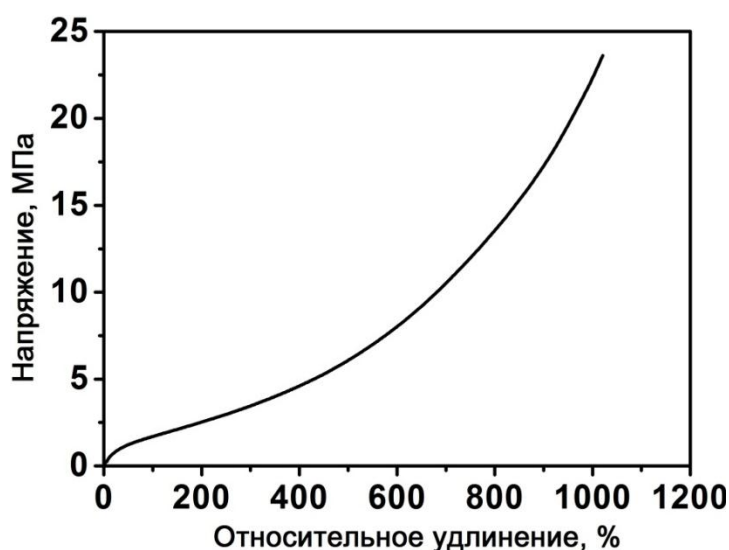


Рис. 4.10. Кривая растяжения ПУЭ на основе ТДИ и смеси полиэфиров Voranol 1010L и Лапрола-4002Д со средней ММ 2000

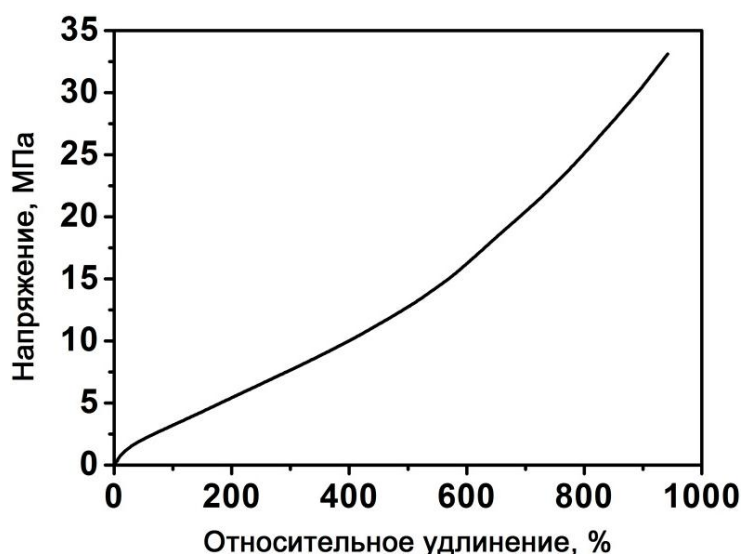


Рис. 4.11. Кривая растяжения ПУЭ на основе ТДИ и смеси полиэфиров Лапрол-8002Д и Лапрола-2002Д со средней ММ 4000

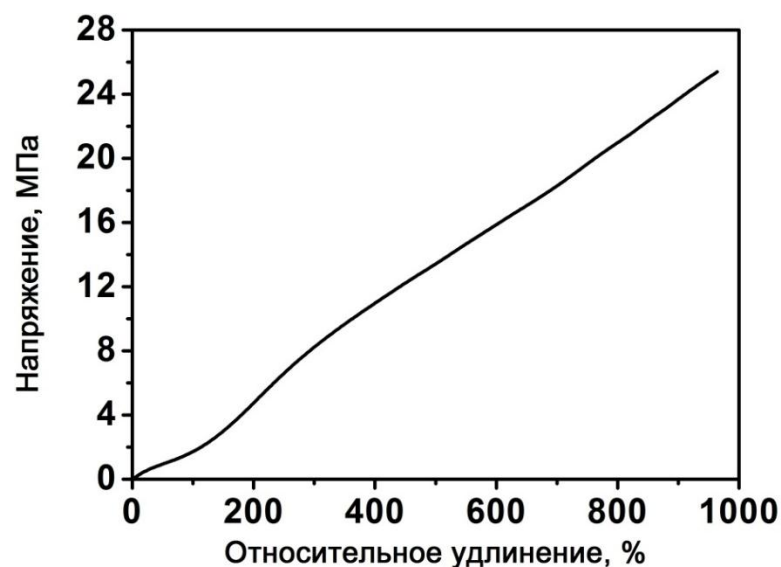


Рис. 4.12. Кривая растяжения ПУЭ на основе Лапрола-8002Д и ТДИ

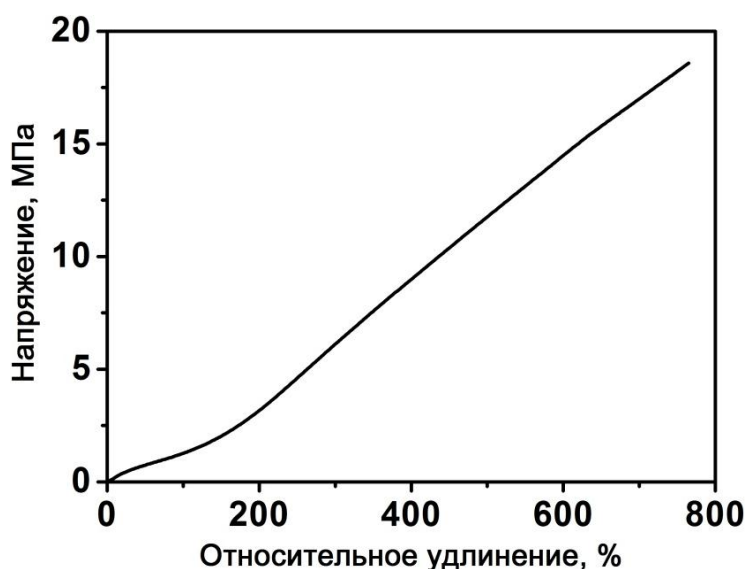


Рис. 4.13. Кривая растяжения ПУЭ на основе Лапрола-12002Д и ТДИ

4.4. Циклические испытания

Наблюдается интересное поведение ПУЭ с ростом ММ полиола при циклических нагрузках (табл. 4.8). Происходит 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. Так при увеличении ММ полиэфира от 2000 до 18000 гистерезис ПУЭ на основе ТДИ снижается в 2 раза.

Таблица 4.8

Влияние ММ полиэфиров на гистерезис ПУЭ

Полиэфир	Гистерезис после каждого цикла, %				
	1	2	3	4	5
ПУЭ на основе ТДИ					
DMC-Лапрол-2002	31,1	22,15	20,17	19,71	19,29
DMC-Лапрол-4002	38,59	16,67	15,02	14,58	14,28
DMC-Лапрол-8002	41,66	14,19	13,04	11,75	11,48
DMC-Лапрол-12002	35,15	12,23	10,74	10,17	9,98
DMC-Лапрол-18002	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

Как видно из табл. 4.9 напряжения при относительных удлинениях 100, 200 и 300 % для ПУЭ на основе ТДИ находятся достаточно близко в диапазоне ММ полиэфиров 4000 – 12000 и далее при ММ 18000 заметно их резкое падение.

Таблица 4.9

Циклические испытания ПУЭ на растяжение на основе DMC-полиэфиров с различными ММ (значения для 5 цикла нагрузки)

Полиэфир	Физико-механические свойства ПУЭ			
	$\sigma_{100\%}$, МПа	$\sigma_{200\%}$, МПа	$\sigma_{300\%}$, МПа	$\epsilon_{ост}$, %
ПУЭ на основе ТДИ				
Лапрол-2002Д	0,39	0,85	1,62	15,0
Лапрол-4002Д	1,1	2,35	6,21	8,1
Лапрол-8002Д	0,74	1,8	5,76	6,0
Лапрол-12002Д	0,82	1,9	5,74	6,4
Лапрол-18002Д	0,58	1,34	3,83	6,2
ПУЭ на основе ИФДИ				
Лапрол-2002Д	0,1	0,41	0,68	55,0
Лапрол-4002Д	0,62	1,86	5,82	20,0

Из табл. 4.10 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 4.10

Влияние содержания жестких сегментов на гистерезис ПУЭ на основе Лпрола-18002Д и ТДИ

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

Можно сделать вывод, что при увеличении ММ полиэфиров, эластичность материала (способность к упругому восстановлению) на его основе повышается. Подобные свойства могут найти большое практическое применение, например, для низко модульных герметиков.

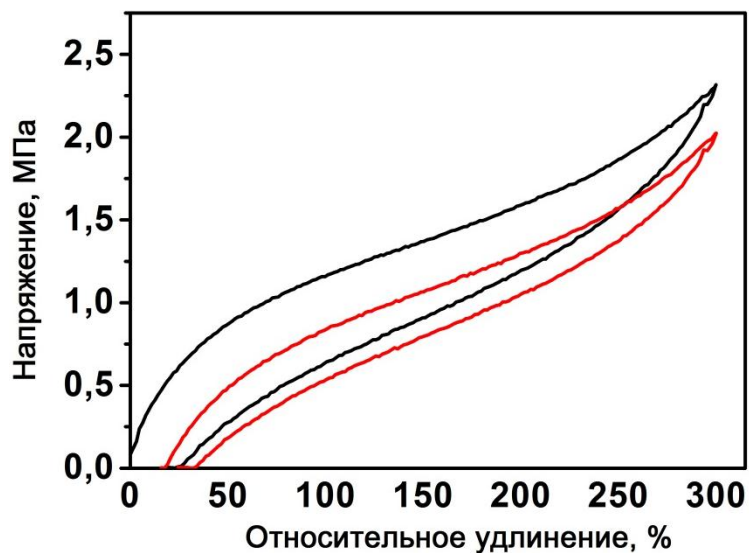


Рис. 4.14. Кривые циклического испытания ПУЭ на основе DMC-полиэфира с ММ 2000 и ТДИ. Показаны кривые для 2 циклов

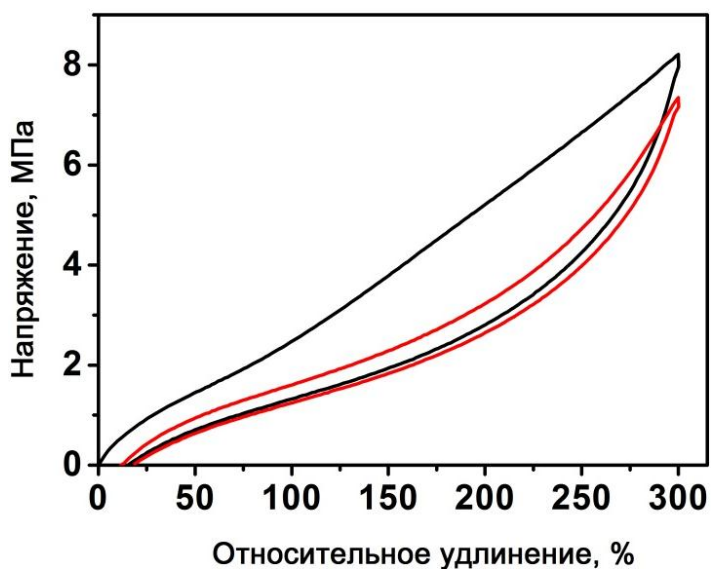


Рис. 4.15. Кривые циклического испытания ПУЭ на основе DMC-полиэфира с ММ 4000 и ТДИ. Показаны кривые для 2 циклов

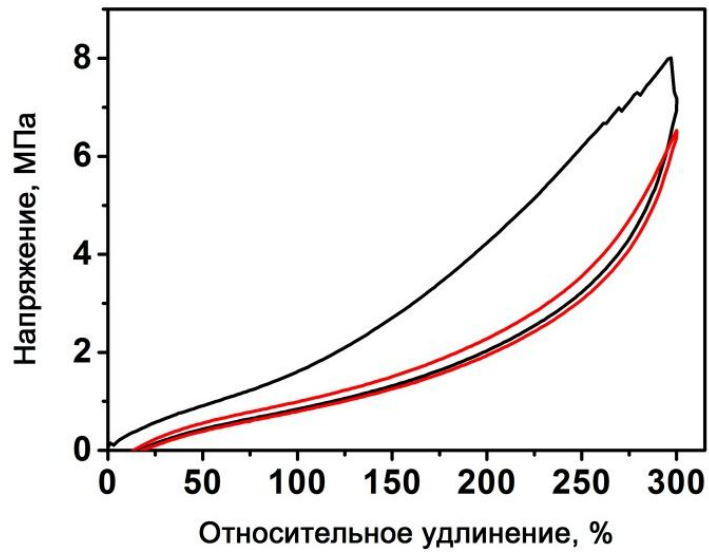


Рис. 4.16. Кривые циклического испытания ПУЭ на основе DMC-полиэфира с MM 8000 и ТДИ. Показаны кривые для 2 циклов

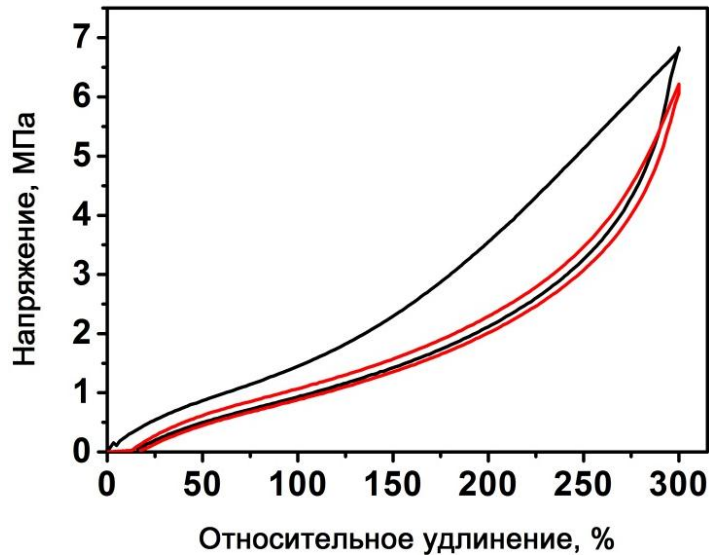


Рис. 4.17. Кривые циклического испытания ПУЭ на основе DMC-полиэфира с MM 12000 и ТДИ. Показаны кривые для 2 циклов

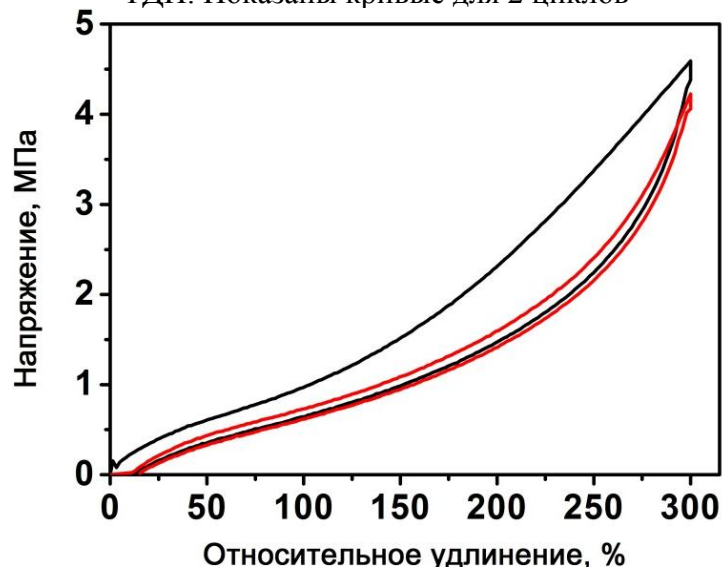


Рис. 4.18. Кривые циклического испытания ПУЭ на основе DMC-полиэфира с MM 18000 и ТДИ. Показаны кривые для 2 циклов

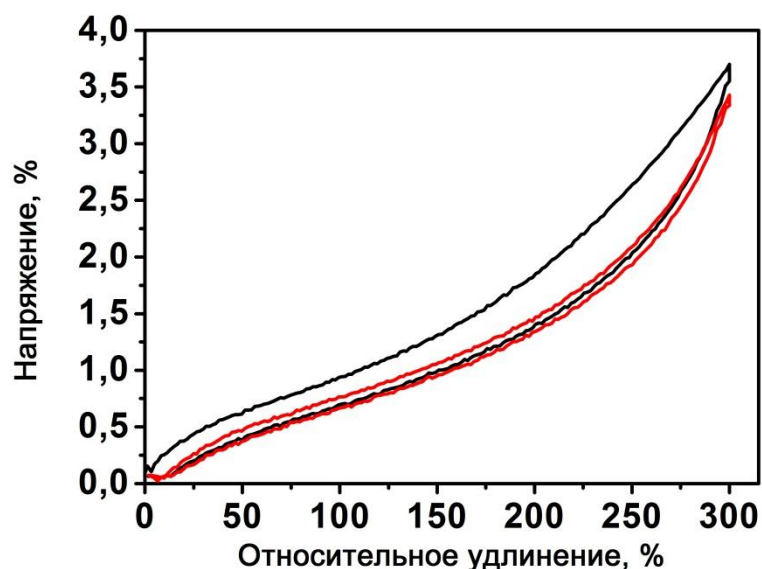


Рис. 4.19. Кривые циклического испытания ПУЭ на основе DMC-полиэфира с MM 18000 и TDI (ЖС = 28 мас. %). Показаны кривые для 2 циклов

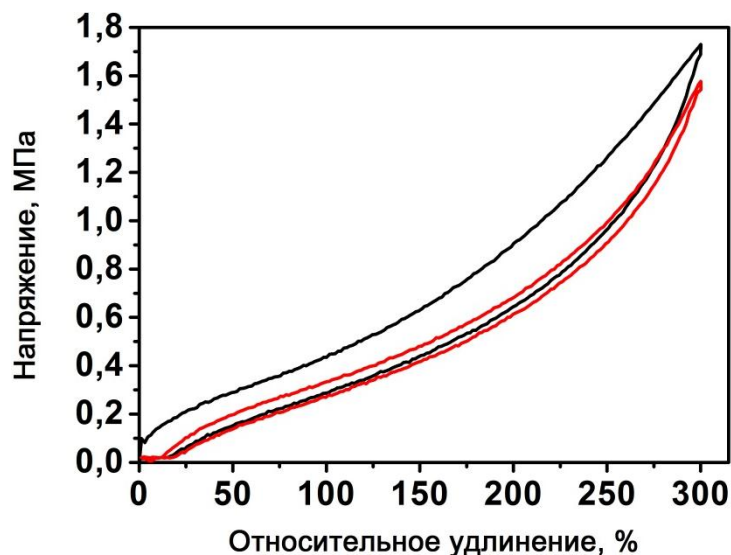


Рис. 4.20. Кривые циклического испытания ПУЭ на основе DMC-полиэфира с MM 18000 и TDI (ЖС = 25 мас. %). Показаны кривые для 2 циклов

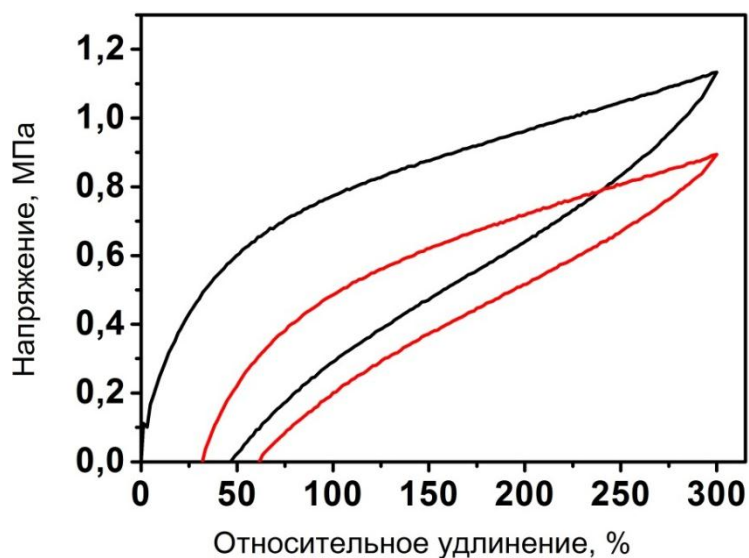


Рис. 4.21. Кривые циклического испытания ПУЭ на основе DMC-полиэфира с MM 2000 и ИФДИ

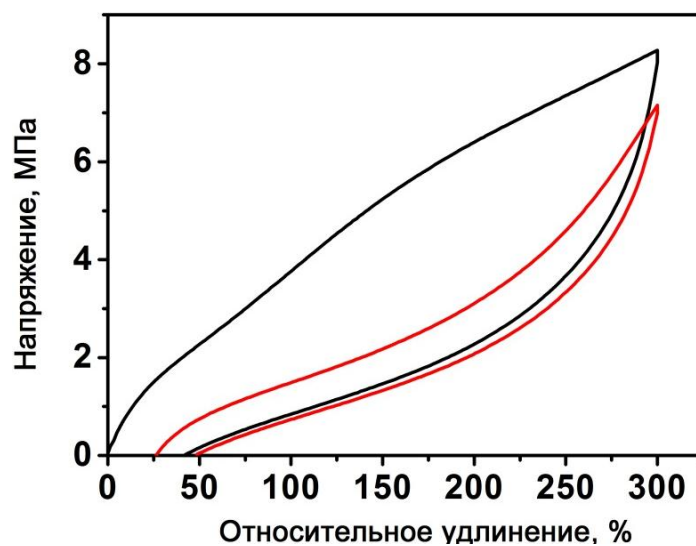


Рис. 4.22. Кривые циклического испытания ПУЭ на основе DMC-полиэфира с MM 4000 и ИФДИ

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

5. Водные полиуретановые дисперсии на основе ДМС-полиэфиров

5.1. Синтез гидрофилизированных полиуретановых предполимеров

Синтез водных полиуретановых дисперсий многофакторный процесс. Одной из наиболее важных составляющих получения ПУД является синтез предполимера, который в значительной степени влияет на конечные свойства покрытий получаемых из ПУД. Ниже на рис. 5.1. представлено изменение ИК спектра предполимера в зависимости от хода реакции.

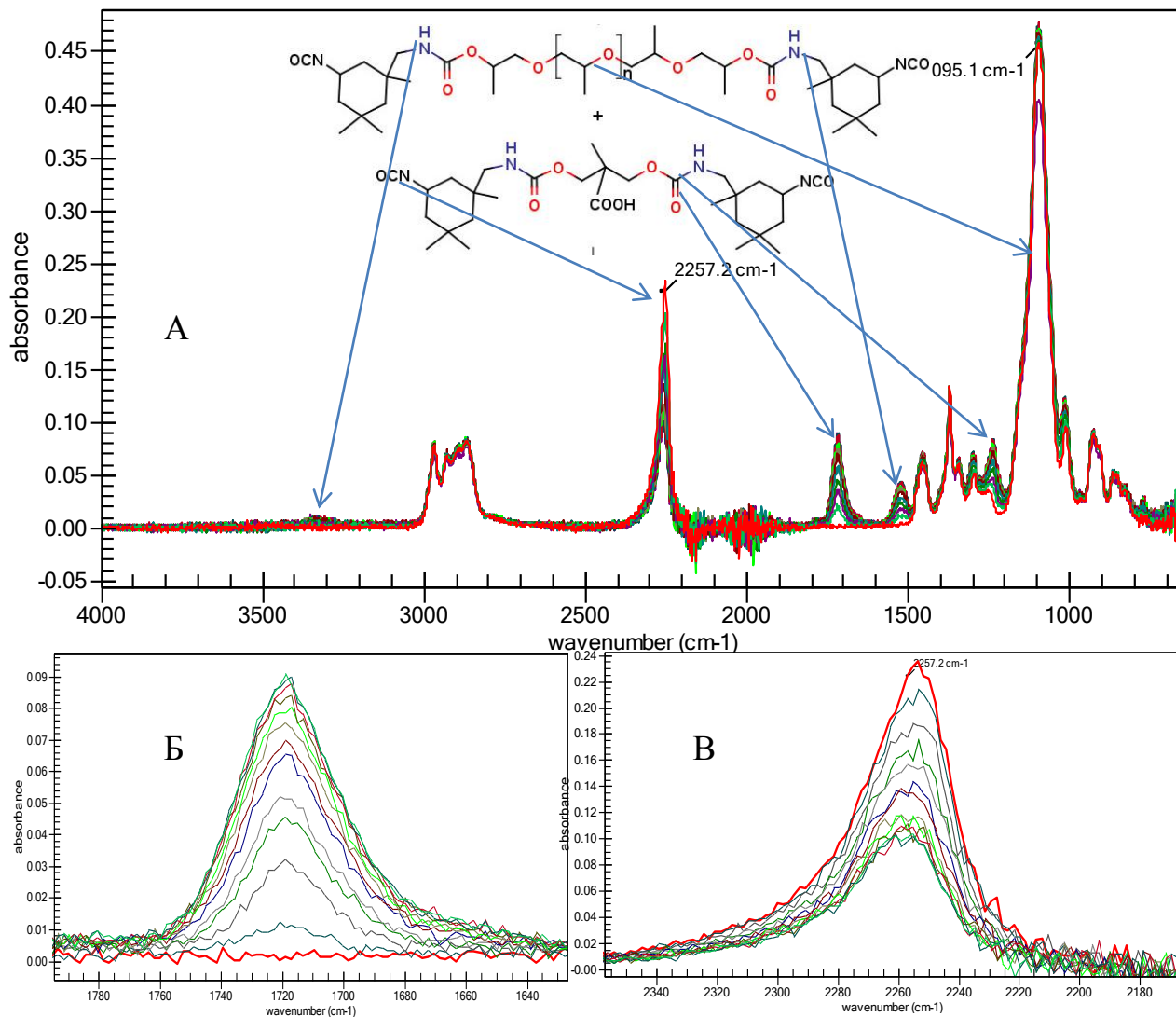


Рис. 5.1. Изменение ИК-спектра предполимера в зависимости от хода синтеза: А – всего измеряемого диапазона поглощения, Б – диапазона поглощения С=О связи уретановой группы, В – диапазона поглощения свободной изоцианатной группы (N=C=O)

Представленный на рис. 5.1 (А) ИК-спектр в общем подтверждает предполагаемую структуру предполимера, при этом изображенную на рисунке структуру не стоит воспринимать буквально. Выяснение порядка и приоритета

присоединение к ППГ и ДМПК первичной и вторичной изоцианатной группы ИФДИ не стояло в задаче данного исследования. По данным полос поглощения свободной изоцианатной группы и C=O связи уретановой группы построены кинетические кривые, представленные на рис. 5.2. Время достижения 100 % конверсии изоцианатных групп в синтезе предполимера в среднем составляло 4-5 ч.

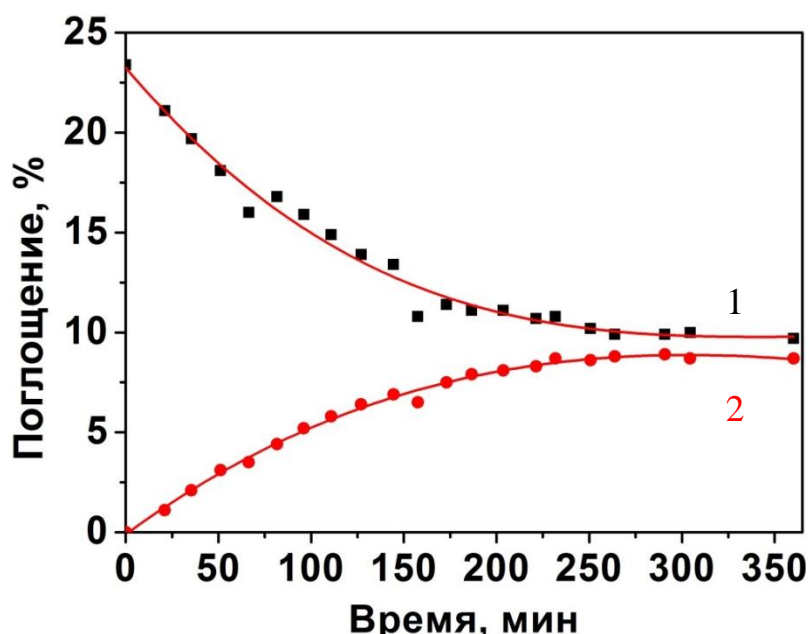


Рис. 5.2. Зависимость изменения поглощения свободной изоцианатной группы (1) и C=O связи уретановой группы (2) от времени

Выбор компонентов и их соотношения в синтезе предполимера при получении ПУД по предполимерному способу ограничены конечной вязкостью предполимера. Ситуация становится хуже при постановке задачи синтеза дисперсии, не содержащей растворителя. Отсутствие возможности регулирования вязкости при помощи растворителей делает её определяющим параметром в технологии синтеза ПУД.

Для большинства предполимеров на основе простых и сложных полиэфиров содержание ДМПК оказывает основное влияние на их вязкость. Кроме того на вязкость значительно влияет ММ предполимера, которая регулируется соотношением взаимодействующих компонентов. Для получения низковязких предполимеров без использования растворителя соотношение изоцианатных групп к гидроксильным группам при синтезе предполимера должно быть близким к двум ($NCO/OH = 1,95-2,05$). Рассмотрим

хроматограммы предполимеров с различным содержанием ДМПК при значении $NCO/OH = 2$ (см. рис. 5.3.).

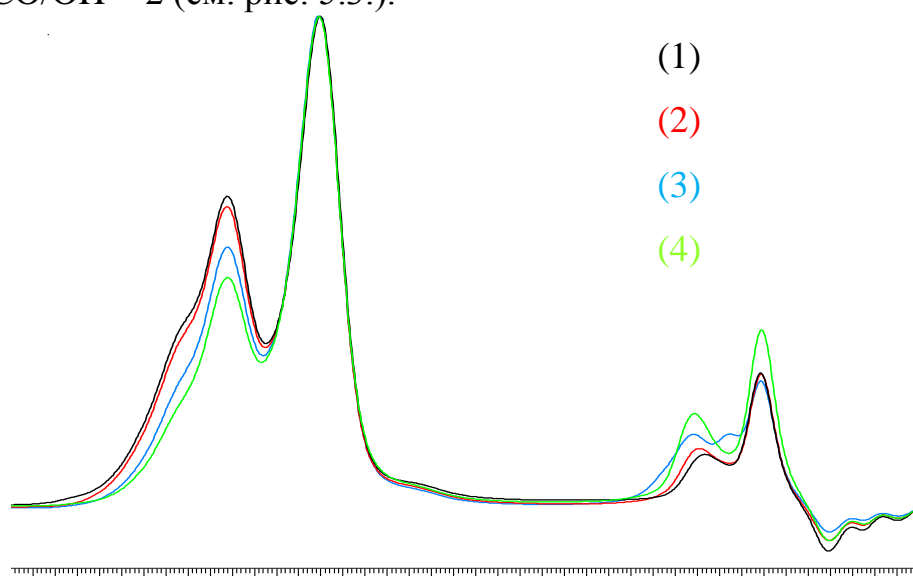


Рис. 5.3. ГПХ хроматограммы предполимеров с различным содержанием ДМПК: 1 – 3,0; 2 – 3,5; 3 – 4,5; 4 – 5,5 мас. %. $NCO/OH = 2,0$

Как можно увидеть из рис. 5.3 хроматограмма представляет собой смесь предполимеров, на которой имеется четыре пика, вместо двух пиков ожидаемых для предполимеров «идеальной» структуры (здесь и далее смесь предполимеров ПУД для простоты будет называться просто предполимером). Для понимания рассматриваемых хроматограмм, проведем наложение (на одну хроматограмму) хроматограмм предполагаемых индивидуальных компонентов, составляющих предполимер (рис. 5.4).

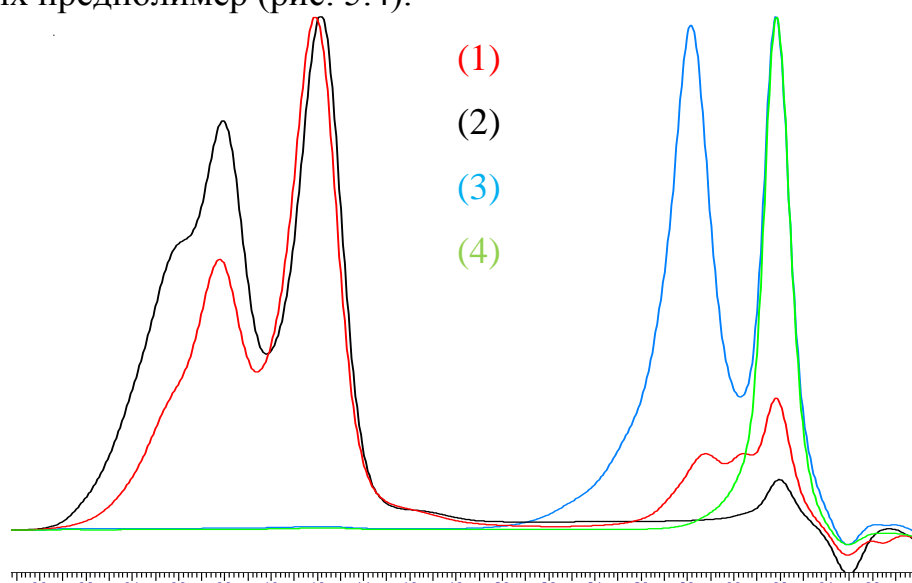


Рис. 5.4. ГПХ хроматограммы: 1 – предполимера с содержанием ДМПК 4,5 мас. %, 2 – предполимера на основе Лапрола-4002Д и ИФДИ ($NCO/OH = 2$), 3 – предполимера на основе ДМПК и ИФДИ (избыток), 4 – ИФДИ.

Из рис. 5.4 видно, что предполимеры на основе простого полиэфира представлены двумя отчетливыми пиками (два крайних левых), один из которых представляют мономеры (правый), а второй – димеры (левый). При этом на пике, образованном димерами, видно начало «роста» третьего пика, приходящегося на тримеры. На рис. 5.3 можно заметить, что с увеличением содержания ДМПК, величина левого пика «полиэфирной части» смеси предполимеров уменьшается. Указанное явление объясняется разницей в реакционной способности ППГ и ДМПК с ИФДИ. Более медленное взаимодействие кислоты с диизоцианатом создает избыток последнего для взаимодействия с полиэфиром, который возрастает при увеличении концентрации ДМПК в предполимере. Как можно увидеть из рис. 5.4, два крайних правых пика на хроматограмме представлены предполимером ДМПК и ИФДИ и свободным ИФДИ соответственно. Из площадей пиков, приходящихся на ИФДИ, было рассчитано его содержание в предполимере (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Содержание свободного диизоцианата в предполимерах с различной концентрацией ДМПК

ДМПК, мас. %	ИФДИ, %
3,0	5,8
3,5	7,1
4,5	6,5
5,5	9,5

Наличие свободного диизоцианата может отрицательно влиять на ход синтеза за счет нежелательных реакций с водой. Но как будет показано далее, наличие небольшого избытка не сказывается на свойствах конечных покрытий. Но в тоже время использование больших избытков диизоцианата ($NCO/OH > 2,1$) нецелесообразно по названной выше причине, хотя он при этом является разбавителем в системе, снижающим вязкость предполимера.

Снижение соотношения NCO/OH для уменьшения количества свободного диизоцианата, также нецелесообразно, т.к. при уменьшении количества диизоцианата ММ предполимера возрастает, также как и его вязкость (рис. 5.5).

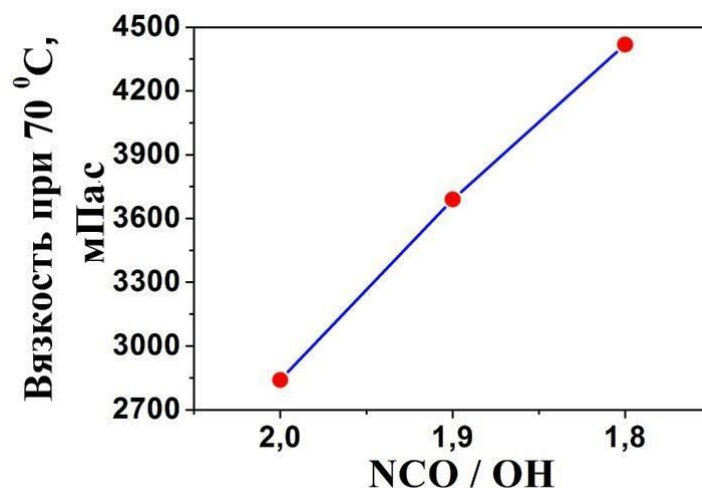


Рис. 5.5. Влияние соотношения изоцианатных групп к гидроксильным группам (NCO/OH) на вязкость предполимера

5.2. Основные параметры синтеза водных полиуретановых дисперсий

Важнейшим параметром синтеза ПУД является *содержание внутреннего эмульгатора*, в качестве которого выступает диметилпропионовая кислота. ДМПК оказывает основное влияние на вязкость предполимера, определяет седиментационную устойчивость дисперсии, а также, являясь составляющей жестких сегментов, значительно влияет на физико-механические свойства покрытий получаемых из ПУД. Далее последовательно рассмотрим столь комплексное влияние ДМПК на ПУД.

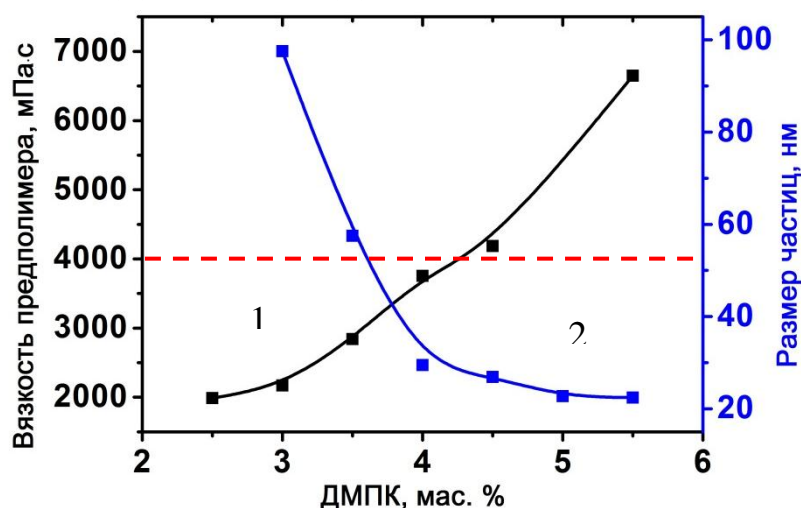


Рис. 5.6. Влияние содержания ДМПК на вязкость предполимера при 70 °C (1) и основной размер частиц дисперсии (2). Красной пунктирной линией указана граница технологичности для вязкости предполимера

Как можно увидеть на рис. 5.6 (1), вязкость предполимера возрастает практически линейно с увеличением концентрации кислоты. В соответствии с

границей технологичности оптимальное содержание ДМПК лежит в интервале в интервале 3-4 %. Граница технологически определена из опыта получения ПУД на стандартных химических аппаратах.

Как видно из рис. 5.6, с увеличением содержания ДМПК от 2,5 до 5 мас. % основной размер частиц уменьшается от практически 100 нм до чуть более 20 нм (1) в то время, как вязкость предполимера возрастает почти в 3,5 раза (2). Уменьшение размера частиц дисперсии связано с увеличением концентрации гидрофильных групп в составе предполимера и соответственно на поверхности образующихся при диспергировании частиц.

Уменьшение размера частиц дисперсии вследствие увеличения общей поверхности и соответственно количества «связанной» жидкости (увеличения гидродинамического радиуса), очевидно, должно приводить к увеличению вязкости ПУД. Как видно из рис 5.7, увеличение содержания кислоты приводит к росту вязкости.

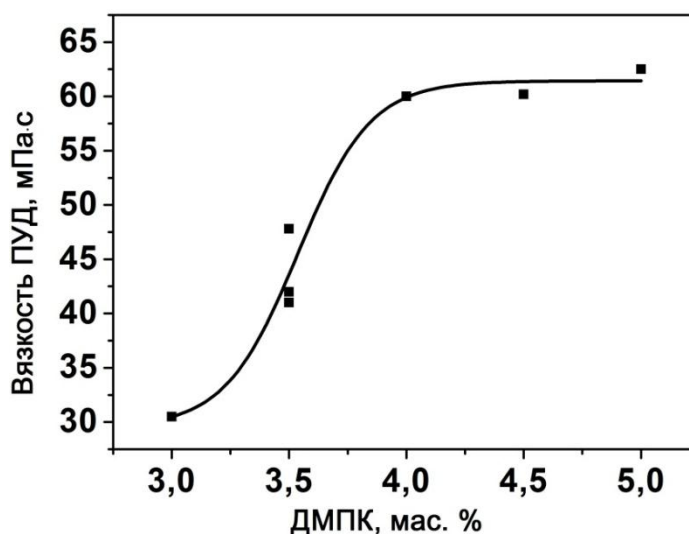


Рис. 5.7. Влияние содержания ДМПК на вязкость дисперсий. Степень нейтрализации карбоксильных групп $K_H = 1$

Из рис. 5.7 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. 5.2) вследствие ухудшения диспергируемости предполимера с ростом его вязкости.

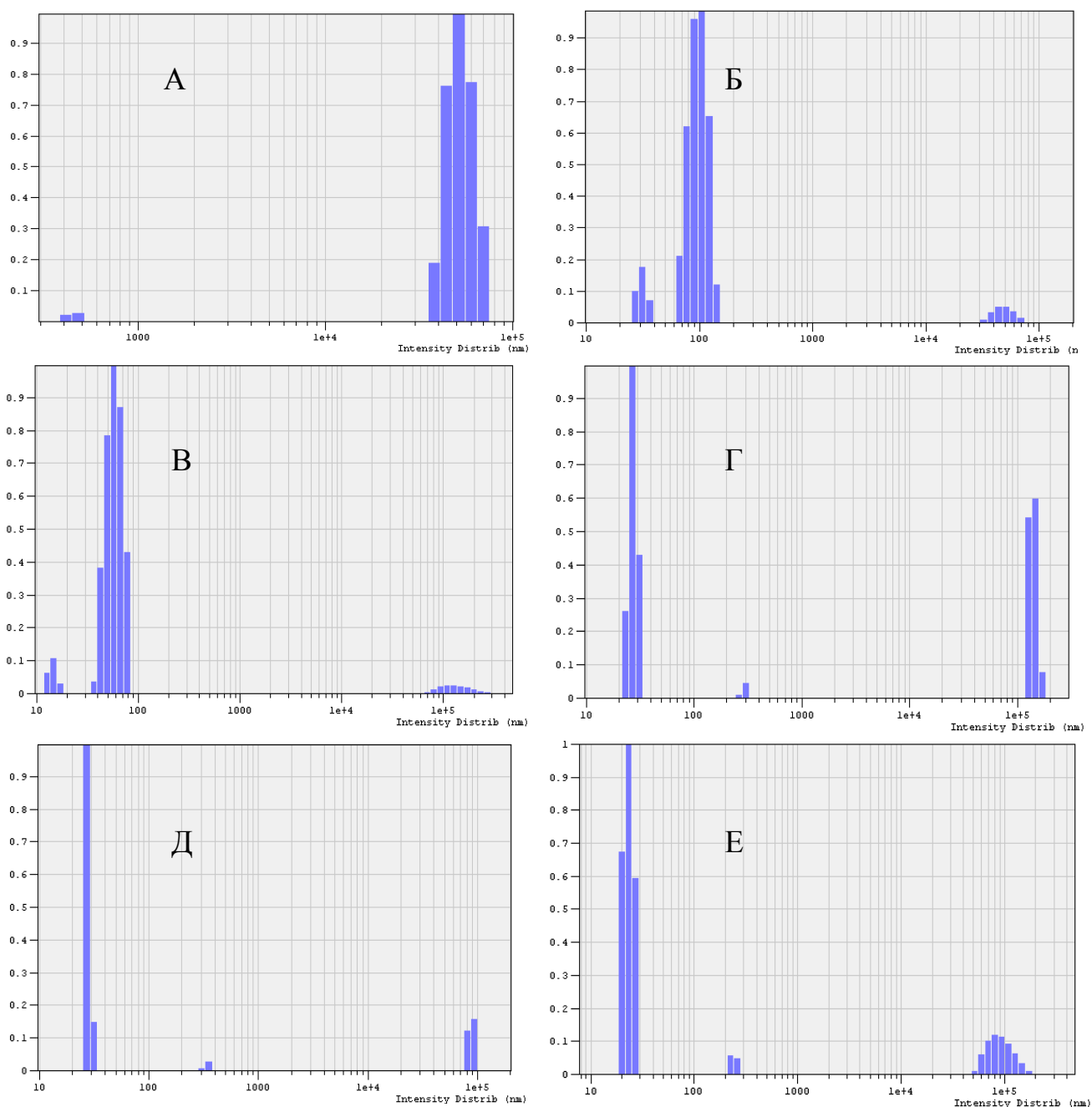


Рис. 5.8. Распределение частиц по размерам для ПУД с различным содержанием ДМПК: А – 2,5; Б – 3,0; В – 3,5; Г – 4,0; Д – 4,5; Е – 5,0 мас. %

Отсутствие дальнейшего роста вязкости при концентрации ДМПК 4,0 мас. % и выше можно объяснить, рассматривая распределения частиц по размерам для соответствующих дисперсий. Как видно из рис. 5.8 (А-Е) увеличение концентрации ДМПК приводит к сужению пика, приходящегося на распределение основной доли частиц по размерам и смещению его в область более мелких частиц. Кроме того повышение концентрации частиц приводит к уменьшению основной доли мелких частиц (< 500 нм) и увеличению доли

крупных частиц, которое скорее всего связано с увеличением вязкости предполимера и соответственно ухудшением его диспергируемости при равных скоростях сдвига. Совместно рассматривая описанные данные можно заметить, что при концентрации ДМПК выше 3,5 мас. % происходит резкое снижение основного размера частиц дисперсии, что наряду с увеличением количества крупных частиц (увеличения полидисперсности) отвечает за постоянство вязкости ПУД с концентрацией кислоты 4,0 – 5,0 мас. %.

Таблица 5.2

Доля частиц со средним диаметром менее 500 нм для ПУД с различным содержанием ДМПК

ДМПК, мас. %	Средний диаметр частиц, нм	Доля частиц, %
2,5	3,2	1,4
	1,4	445
3,0	8,4	30,77
	87,4	97,48
3,5	5,1	14,2
	91,4	57,47
4,0	85,0	29,43
	1,5	300
4,5	77	26,87
	1,8	344
5,0	77,3	22,68
	3,4	235,8

ДМПК является одной из составляющих жестких сегментов, поэтому увеличение её концентрации значительно сказывается на физико-механических свойствах получаемых из ПУД покрытий. Как видно из табл. 5.3, с увеличением содержания ДМПК от 2,5 до 5,5 мас. % жесткость пленок увеличивается (модуля упругости возрастает в 7 раз); разрывная прочность проходит через максимум в области 4,0 мас. %, а разрывная деформация в области 3,5 мас. %. Изменение свойств пленок наглядно представлено на кривых растяжения (рис. 5.9).

Таблица 5.3

Свойства ПУД и физико-механические свойства пленок, получаемых из них

ДМПК, мас. %	K_H^1	$K_{УЦ}^2$	$CO, \% ^3$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\epsilon_p, \%$	$\epsilon_{ост}, \%$	$E, \text{МПа}$
2,5	1	0,9	40,5	16,5	1038	50	4,2
3,0	1	0,9	40,5	25,9	1090	38	5,6
3,5	1	0,9	40,5	25,81	1197	38	8,61
4,0	1	0,9	39,2	31,4	924	55	10,21

4,5	1	0,9	40,4	31,1	882	70	15,5
5,0	1	0,9	40,4	26,8	790	88	29,8
1 – степень (коэффициент) нейтрализации;							
2 – степень (коэффициент) удлинения цепи;							
3 – сухой остаток – массовая доля нелетучих веществ в водной дисперсии;							

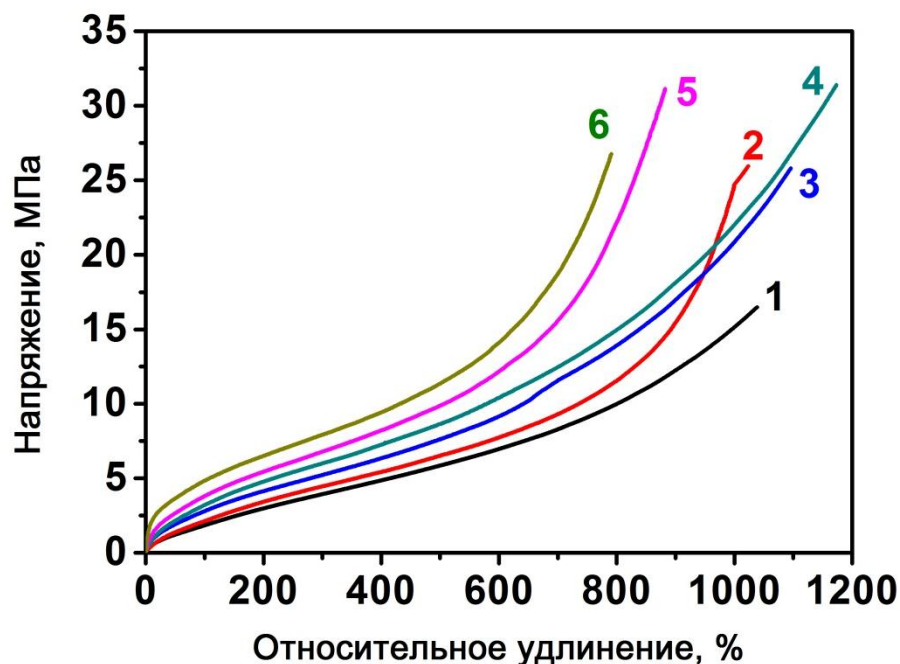


Рис. 5.9. Кривые растяжения для пленок из ПУД с содержанием ДМПК: 1 – 2,5; 2 – 3,0; 3 – 3,5; 4 – 4,0; 5 – 4,5; 6 – 5,0 мас. %

Физико-механические испытания ПУ пленок, полученных из водных дисперсий, являются общей характеристикой пленкообразующего компонента ПУД, отражающей его поведение при растяжении, сжатии, сдвиге и т. д., а также хорошим способом контроля качества полимера. Но полимерные покрытия характеризуются множеством других параметров, которые в определенной степени воспроизводят те воздействия среды, которым будет противодействовать материал. Одним из важнейших подобных параметров является *водопоглощение*. Водопоглощение – это способность материала удерживать и впитывать воду. Водопоглощение определяется массой воды, поглощенной свободной полимерной пленкой, погруженной в воду при определенных температуре и времени испытания.

Стабилизацию ПУД осуществляют за счет введения в структуру полимера гидрофильных групп посредством ДМПК. Гидрофильные группы, с одной стороны, стабилизируют дисперсию, с другой стороны, отрицательно влияют

на водостойкость покрытий на основе ПУД, увеличивая водопоглощение. С точки зрения потребительских свойств снижение водопоглощения ПУ покрытий, непосредственно влияющего на устойчивость покрытия в воде и надежность защиты поверхности от влаги, является важной задачей.

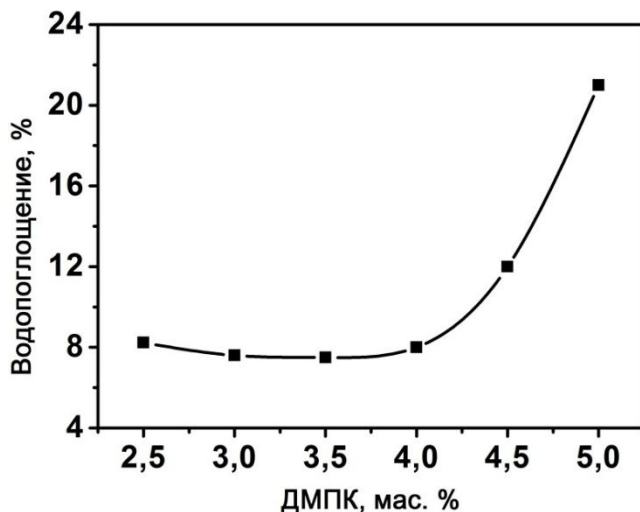


Рис. 5.10. Влияние количества ДМПК на водопоглощение пленок полученных из ПУД

Как видно из рис. 5.10, увеличение содержания ДМПК в ПУ пленках с 2,5 до 5,0 % их водопоглощение возрастает в 3,5 раза, причем наиболее существенный рост водопоглощения наблюдается при содержании ДМПК выше 4 %.

Для стабилизации частиц ПУ в воде после стадии диспергирования предполимера проводят его *нейтрализацию*. Под нейтрализацией понимают взаимодействие в воде карбоксильных групп с третичным аминным основанием с образованием солевых групп.

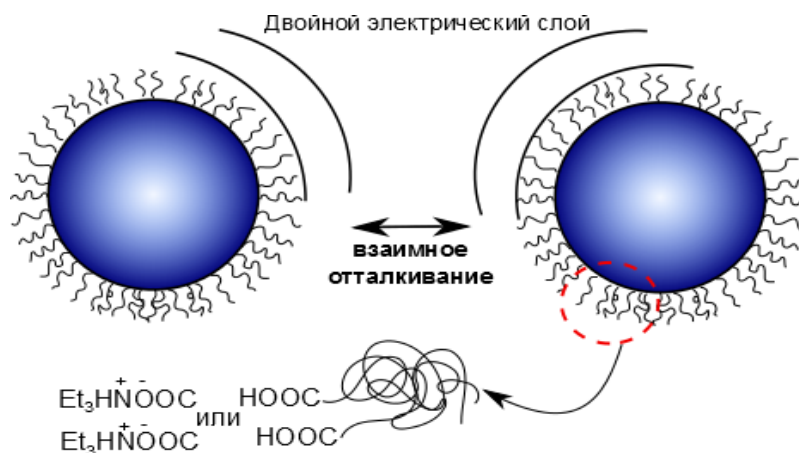


Рис. 5.11. Схематическое изображение стабилизированных в воде ПУ частиц.

Вследствие гидрофильной природы карбоксилатных групп участки ПУ, содержащие нейтрализованную ДМПК, преимущественно располагаются на поверхности частиц, образуя двойной электрический слой, предотвращающий коалесценцию частиц (рис. 5.11). Размер частиц ПУД строго зависит от доли нейтрализованных групп (коэффициента нейтрализации – K_H) в ПУД, что в свою очередь определяет вязкость дисперсий и физико-механические свойства пленок, получаемых из них.

Из рис. 5.12 видно, что с увеличением K_H от 0,6 до 1,0 вязкость дисперсий возрастает почти в 6 раз от 8 до 45 мПа·с (1), что связано с уменьшением диаметра частиц (2), следовательно, увеличением общей поверхности частиц дисперсии в воде.

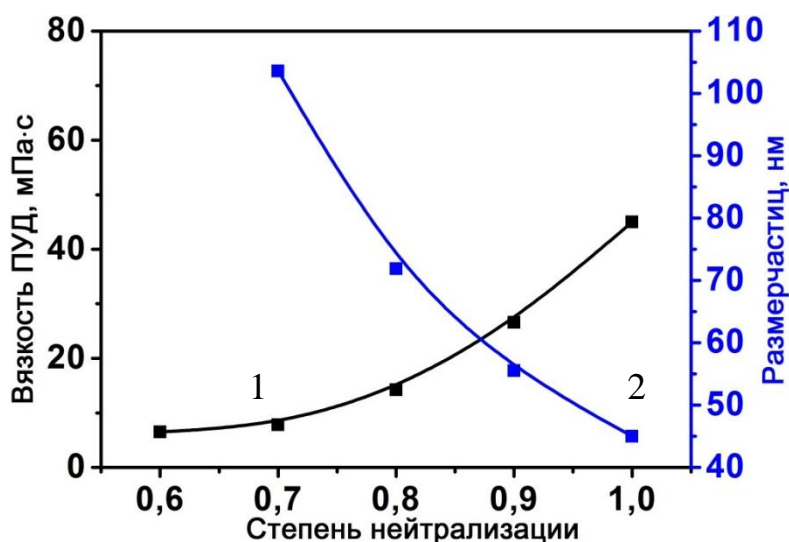


Рис. 5.12. Влияние степени нейтрализации на вязкость (1) и размер частиц (2) ПУД ($K_{УЦ} = 0,9$)

Как видно из рис. 5.13 (А-Д) увеличение доли нейтрализованных групп в предполимере неоднозначно сказывается на изменении ширины пика распределения частиц по размерам. При этом для дисперсий с $K_H \geq 0,8$ доля крупных частиц значительно уменьшается по сравнению с дисперсиями с $K_H = 0,6$ и $0,7$. Также интересно, что уменьшение доли гидрофильных групп не приводит только к смещению пика в сторону более крупных частиц, а приводит к появлению пиков значительно более крупных частиц. При этом основная доля частиц располагается в районе 100 нм, т.е. фактически ПУД состоит из наноразмерных частиц. Учитывая то, что вязкость предполимера практически

не зависит от степени нейтрализации, то если бы гидрофильные группы располагались идеально равномерно по объему предполимера, тогда при одинаковой скорости сдвига во время диспергирования размер и количество частиц, образованных после, было бы примерно одинаковым. Следовательно, даже при уменьшении доли нейтрализованных карбоксильных групп в предполимере более мелкие недостаточно стабилизированные частицы сливались бы в более крупные частицы, и средний размер частиц увеличивался бы, но при этом соотношение частиц должно было бы примерно сохраняться.

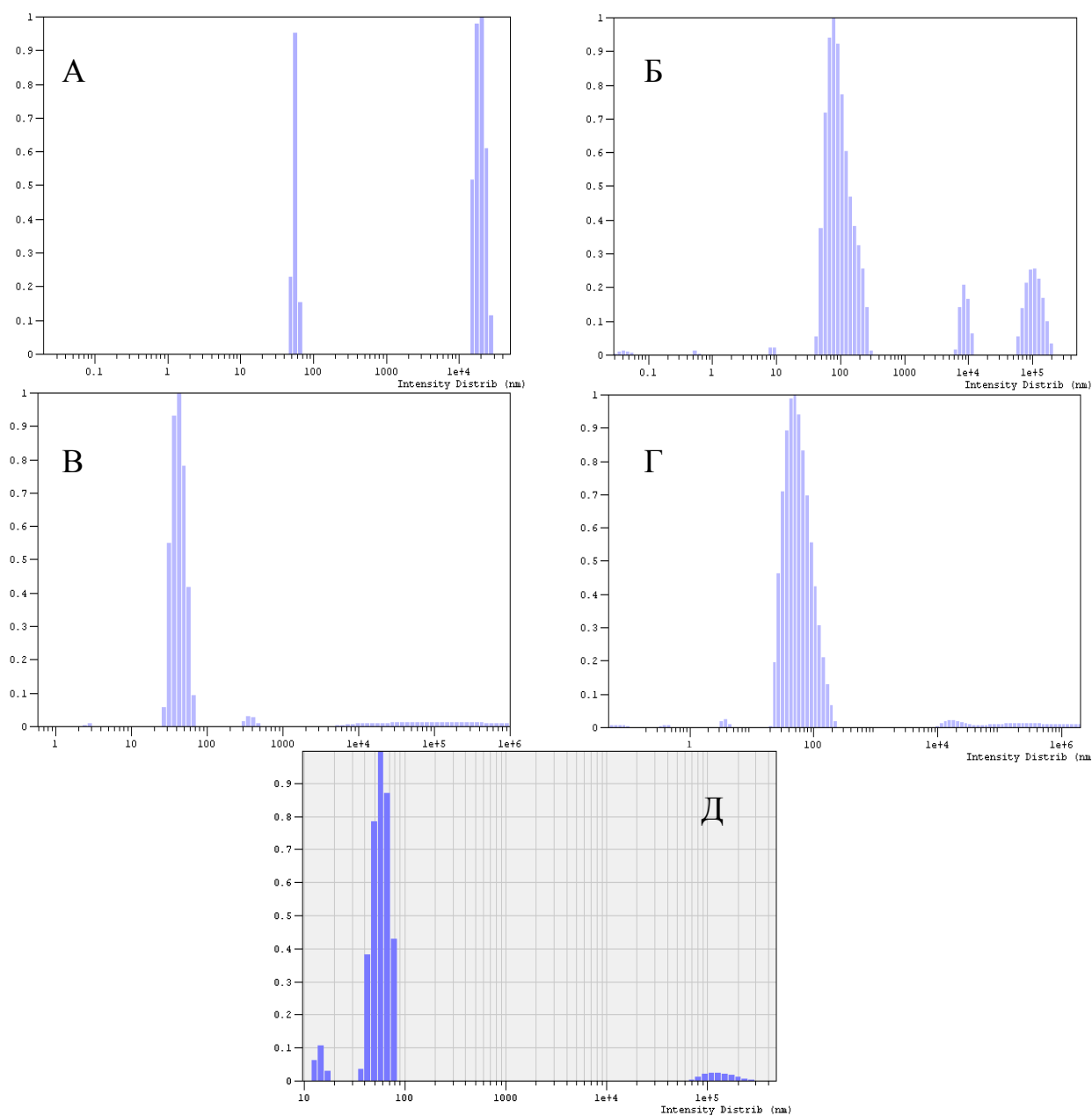


Рис. 5.13. Диаграммы распределения частиц ПУД по размерам в зависимости от степени нейтрализации (K_n): А – 0,6; Б – 0,7; В – 0,8; Г – 0,9; Д – 1,0

Возможное объяснение такого сильного разделения пиков и увеличения пика, приходящегося на крупные частицы, связано с тем, что после нейтрализации в предполимере появляются локальные неоднородности. Появление таких неоднородностей связано с гидрофильной природой карбоксилатных групп, образующих тонкую дисперсию в сильно гидрофобном предполимере. В пользу этого предположения говорит, как появление голубого оттенка (рассеяния света) у, в общем, прозрачного предполимера, так и выделение мелких кристаллов при достаточно долгом и медленном охлаждении нейтрализованного предполимера. Поэтому можно сделать вывод, что после нейтрализации карбоксилатные группы стремятся образовать «кластеры» в предполимере, приводящие к появлению неоднородностей в нем.

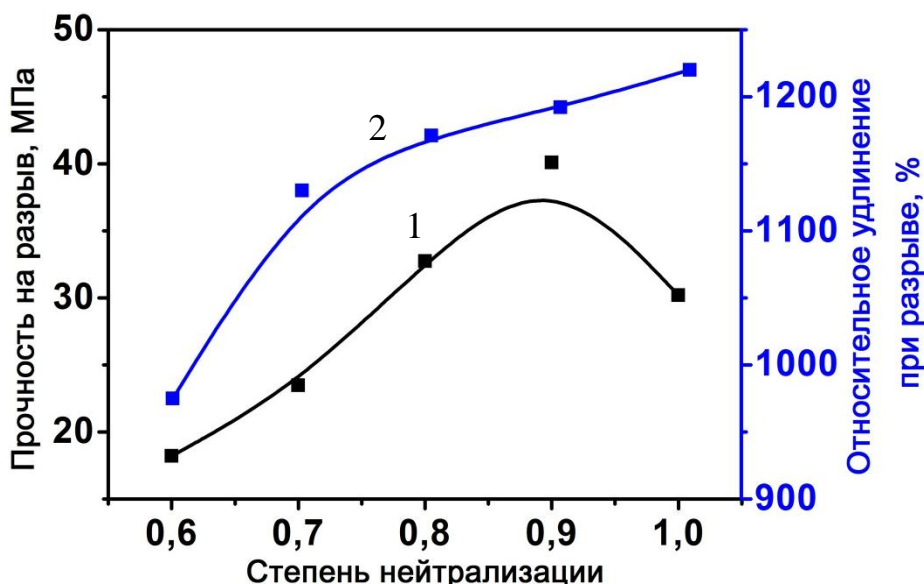


Рис.5.14. Влияние степени нейтрализации на физико-механические свойства пленок, полученных из ПУД: 1 – разрывную прочность, 2 – разрывную деформацию

На рис. 5.14 представлена зависимость физико-механических свойств пленок, полученных из ПУД, с различной степенью нейтрализации. Из рис. 5.14. (1) видно, что с увеличением доли нейтрализованных карбоксильных групп прочность возрастает, что возможно связано с увеличением поверхности частиц и, следовательно, скорости диффузии удлинителя цепи внутрь частиц. В области $K_{ТЭА} = 0,9$ кривая имеет максимум, что вероятно связано с увеличением плотности двойного электрического слоя на поверхности частиц при приближении коэффициента нейтрализации к 1,0 и

несмотря на то, что диаметр частиц все еще уменьшается, аминному удлинителю становится труднее преодолевать подобный «барьер». С этим, скорее всего, связан и рост разрывной деформации (5.14 (2)).

В синтезе ПУД, как правило, используют аминные *удлинители цепи*. Амины добавляют в воду после получения дисперсии предполимера для проведения реакции полиприсоединения. Удлинитель цепи участвует в конкурирующей реакции с водой за изоцианатные группы, при этом скорость реакции аминов с изоцианатными группами намного выше скорости реакции с водой даже при повышенных температурах.

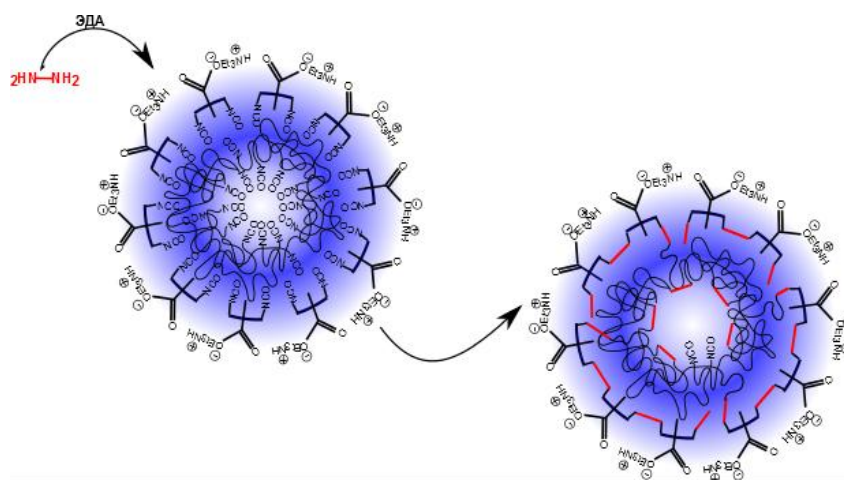


Рис. 5.15. Схематическое изображение реакции удлинения цепи в частице ПУД

Исходя из соотношения компонентов на стадии синтеза и ГПХ хроматограмм предполимера, можно предположить гипотетическую структуру частиц дисперсии (рис. 5.15). Из дальнейших рассуждений следует, что после диспергирования нейтрализованного предполимера карбоксилатные группы будут располагаться на поверхности частицы. Следовательно, ближе к её поверхности должно находиться чуть более половины изоцианатных групп предполимера. Последнее предположение основывается на том, что ДМПК имеет достаточно жесткую структуру. Вследствие этого при уменьшении диаметра частиц и соответственно увеличении их площади количество «доступных» изоцианатных групп должно увеличиваться, что повышает эффективность взаимодействия с ними как аминного удлинителя цепи, так и воды. Для выяснения степени взаимодействия изоцианатных групп в частицах

ПУД с водой проследим за скоростью их исчезновения во времени после диспергирования.

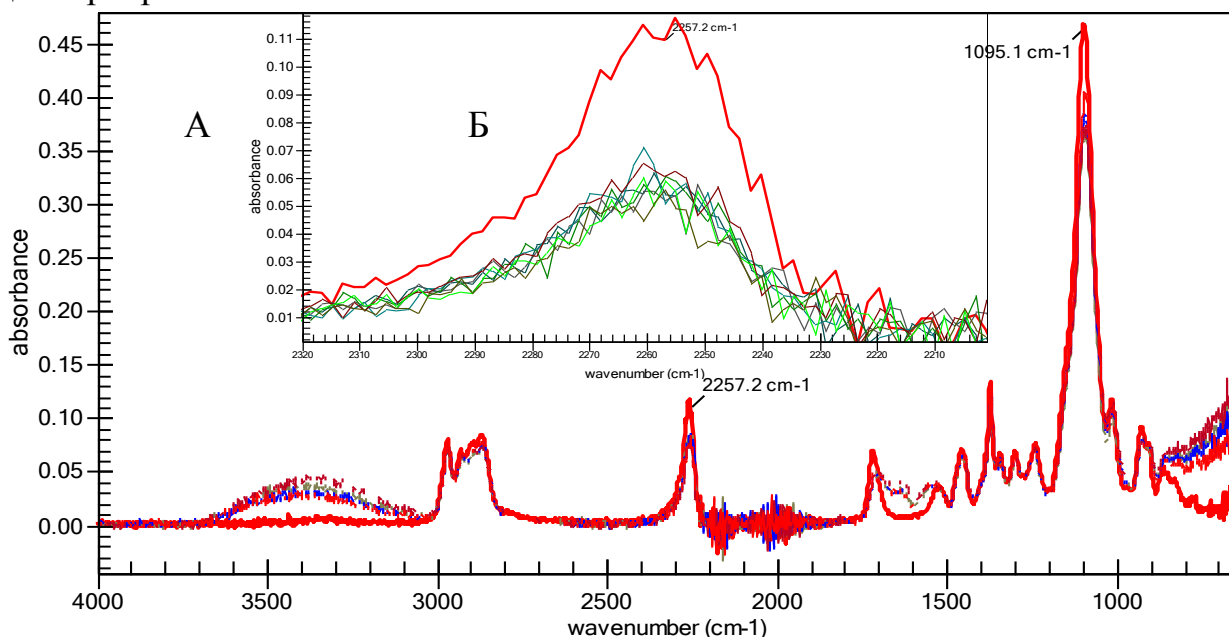


Рис. 5.16. ИК спектры предполимера после диспергирования в воде через различные промежутки времени: А – во всем измеряемом диапазоне, Б – полосы поглощения свободной изоцианатной группы. Красным представлен спектр предполимера непосредственно перед диспергированием

Как видно из рис. 5.16 после диспергирования имеется резкое падение интенсивности полосы поглощения свободной изоцианатной группы, которая далее практически не изменяется в течение всего промежутка времени измерения. Более наглядное представление изменения интенсивности полосы поглощения изоцианатной группы во времени представлено на рисунке. 5.17.

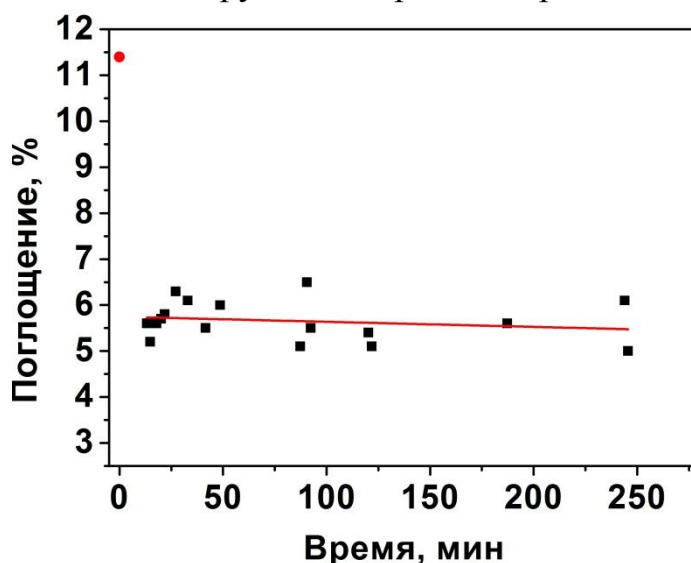


Рис. 5.17. Изменение интенсивности поглощения свободной изоцианатной группы предполимера диспергированного в воде от времени

Резкое падение интенсивности полосы поглощения свободной изоцианатной группы сразу после диспергирования, связано с помехами создаваемыми наличием воды в отбираемых образцах дисперсии. Полосы поглощения воды хорошо видны на рассматриваемом спектре в диапазонах $3100-3700\text{ см}^{-1}$, $1600-1650\text{ см}^{-1}$ и 780 см^{-1} . Хотя после коагуляции проб дисперсии они просушивались в токе азота, в них содержалось достаточно много воды, чтобы создать помехи. Из рассмотренных данных можно сделать вывод, что изоцианатные группы в ПУ частицах очень медленно взаимодействуют с водой. Последнее можно связать с низкой скоростью реакции ИФДИ с водой, но учитывая достаточно длительное время нахождения частиц ПУД в воде без добавления амина, стоит предположить влияние морфологии частиц: сильно гидрофобные изоцианатные группы «спрятаны» внутрь частиц, что обеспечивает их длительное сохранение в воде.

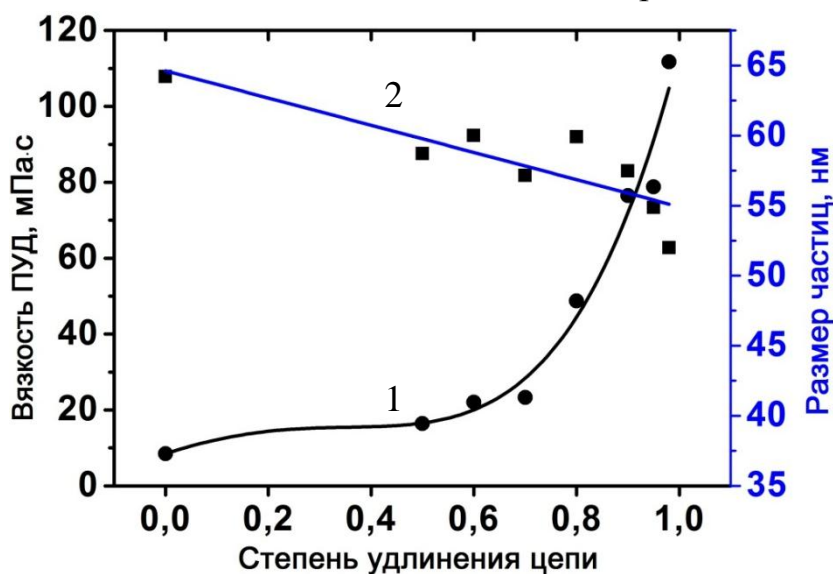


Рис. 5.18. Влияние степени удлинения цепи на диаметр частиц (1) и вязкость (2) ПУД.
 $K_H = 1,0$

На рис. 5.18. видно, что при увеличении степени удлинения цепи размер частиц уменьшается (1), что закономерно отражается на повышении вязкости дисперсии (2). Стоит отметить, что удлинитель цепи полностью вводился сразу после диспергирования из чего можно предположить, что уменьшение размера частиц, при одинаковой доле нейтрализованных карбоксильных групп, связано с дополнительной стабилизацией возникающей после введения амина. Данная

стабилизация связана с увеличением ММ ПУ и соответственно плотности ПУ частиц в результате чрезвычайно быстрой реакции взаимодействия изоцианатных групп с водой. Можно предположить, что сразу после диспергирования образующиеся частицы имеют достаточно узкое распределение, небольшой диаметр и соответственно большую площадь. Стремление частиц уменьшить общую площадь поверхности за счет коалесценции должно приводить к уширению пиков распределения частиц по размерам при уменьшении количества амина, что можно проследить на диаграммах Е-Б на рисунке 5.19.

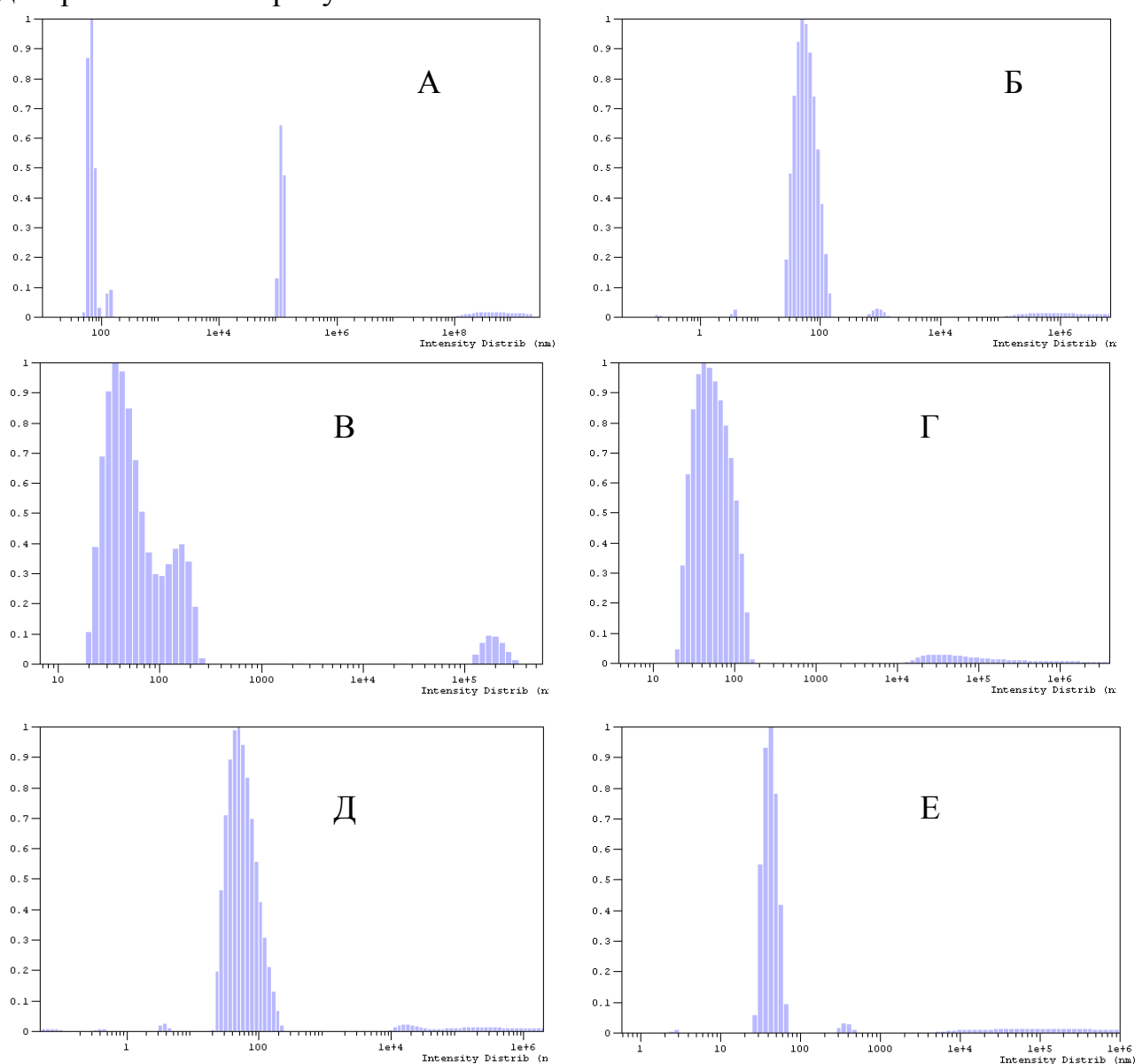


Рис. 5.19. Влияние степени удлинения цепи на распределение частиц по размерам в ПУД: А – 0; Б – 0,5; В – 0,6; Г – 0,7; Д – 0,8; Е – 0,98.

Наблюдаемое отклонение от прослеживаемой закономерности – два узких пика на рис. 5.19. (А) при степени удлинения цепи равном 0 – возможно связано с уменьшением стабилизации части частиц из-за перехода в воду нейтрализованного предполимера ДМПК вследствие взаимодействия изоцианатных групп с водой с образованием водорастворимых аминных групп. Для прояснения данного явления необходимо проведение измерения изменения размера частиц во времени с момента диспергирования, что может быть началом для нового исследования и выходит за рамки данного.

Из рис. 5.20. видно, что при увеличении $K_{УЦ}$ от 0,5 до 0,98 прочность пленок из ПУД возрастает (1). Рост прочности очевидно связан с увеличением ММ ПУ. В соответствии с тем, что с приближением количества удлинителя цепи к эквивалентному прочностные показатели не уменьшаются можно сделать вывод, что изоцианатные группы предполимера очень медленно реагируют с водой (как было показано выше (рис.5.17)), и что реакция протекает не только в поверхностном слое частиц.

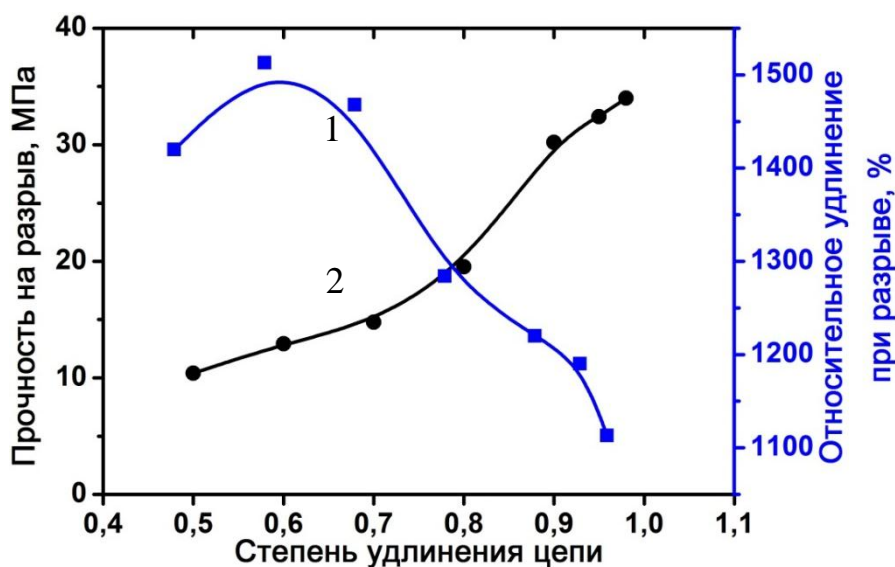


Рис. 5.20. Влияние степени удлинения цепи на физико-механические свойства пленок, полученных из ПУД: 1 – разрывную прочность, 2 – разрывную деформацию. $K_H = 1,0$

Последнее предположение основывается на том, что лишь половина изоцианатных групп приходящихся на ДМПК должна находиться в поверхностном слое, соответственно, если бы реакции протекали

исключительно в нем, то при увеличении степени удлинения цепи от 0 до 1,0 цепи наблюдалось бы экстремальная зависимость для прочности пленок.

Из рисунка 5. 20. (2) видно, что при увеличении количества удлинителя цепи разрывная деформация уменьшается, что возможно связано с образованием более жесткой структуры.

В предполимерном методе синтеза ПУД для уменьшения вероятности протекания побочной реакции изоцианатных групп с водой стадию удлинения цепи обычно проводят при температуре от 10 до 30 °С. Обычно повышение температуры приводит к образованию геля, что вероятно связано с наличием в частицах полярного растворителя: увеличение температуры может приводить к увеличению потока растворителя из частицы в воду и потока воды в частицу. Вода приводит к «набуханию» частиц, увеличению объемной доли дисперсной фазы выше критической и соответственно гелеобразованию. В случае рассматриваемой работы в качестве «растворителя» можно рассматривать свободный диизоцианат, содержащийся в частице, который являясь сильно гидрофобным веществом, напротив порождает осмотическое давление направленное внутрь частицы, создавая дополнительную стабилизацию.

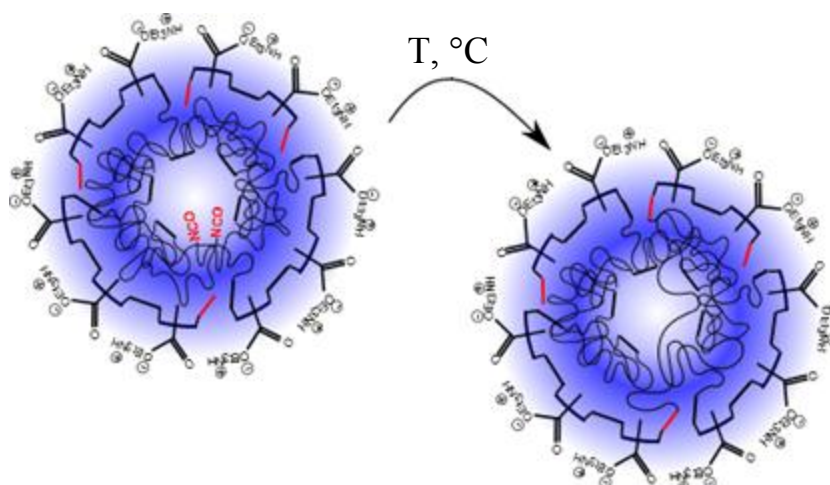


Рис. 5.21. Схематическое изображение протекания процесса удлинения цепи в частице под действием температуры

Увеличение температуры дисперсии после введения удлинителя цепи может улучшать диффузию непрореагировавших изоцианатных и аминных

групп внутри частицы (рис. 5.21), увеличивая степень превращения реакции полиприсоединения.

Таблица 5.4

Влияние температуры на стадии удлинения цепи на физико-механические свойства покрытий из ПУД

Температура, °С	σ_p , МПа	ε_p , %
20	25,81	1197
40	32,86	1179
60	37,9	1161

Как видно из табл. 5.4, при увеличении *температуры реакции на стадии удлинения цепи* ПУД от 20 до 60 °С прочность пленок на разрыв из такой дисперсии возрастает на 46 %, а относительное удлинение при разрыве уменьшается менее чем на 5 %.

Экспериментально было обнаружено, что при *степени конверсии* изоцианатных групп предполимера выше 65 % происходит его гомогенизация, что создает возможность его диспергирования с получением стабильной дисперсии. Прекращение синтеза предполимера при степени конверсии ниже 100 % позволяет получать как более низковязкие предполимеры, так и уменьшать общее время синтеза. Поэтому знание влияния степени конверсии на физико-механические свойства пленок из ПУД является важным.

Таблица 5.5

Влияние степени конверсии изоцианатных групп предполимера на физико-механические свойства пленок из ПУД

Степень конверсии, %	$K_{ГЭА}$	$K_{ЭДА}$	σ_p , МПа	ε_p , %
70	0,95	0,95	13,81	1256
75	0,95	0,95	22,9	1213
80	0,95	0,95	29,41	1219
85	0,95	0,95	32,5	1183
90	0,95	0,95	34,7	1268

Как видно из табл. 5.5, при увеличении степени конверсии изоцианатных групп от 70 до 90 % прочность пленок из ПУД увеличивается на 60 %, а относительное удлинение при разрыве практически не изменяется. Отсюда следует, что оптимальная степень конверсии изоцианатных групп предполимера находится в интервале 80-90 %.

Важной задачей в синтезе любой ПУД является получение дисперсии с высоким значением *содержания нелетучих веществ*. Повышение концентрации дисперсии снижает транспортные издержки на перевозку ПУД к потребителю и расход продукта, поэтому знание возможного диапазона концентраций имеет большое значение.

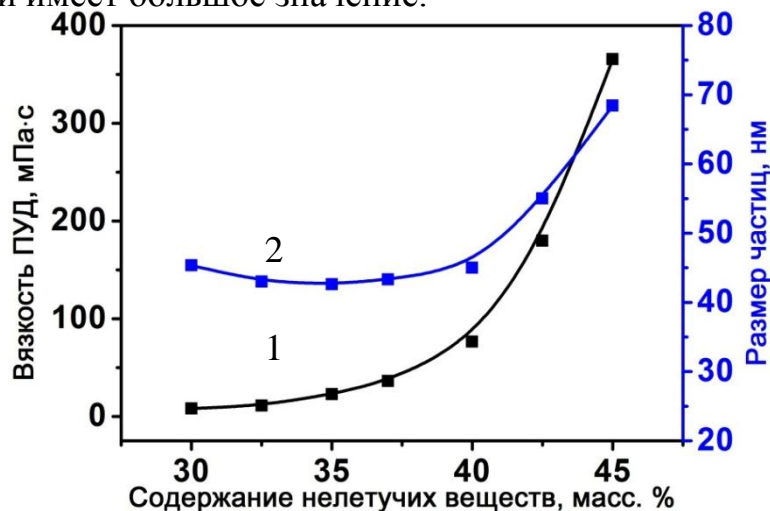


Рис. 5.22. Влияние концентрации ПУД на вязкость (1) и размер частиц (2). $K_H = 1,0$; $K_{УЦ} = 0,9$

Как можно увидеть из рис. 5.22 при увеличении концентрации дисперсии от 30 до 40 % её вязкость возрастает незначительно (1), а размер частиц (2) практически не изменяется. При дальнейшем росте от 40 до 45 % вязкость возрастает почти в 4 раза, а размер частиц увеличился от 45 до 75 нм. Дальнейшее повышение концентрации (выше 45 мас. %) дисперсии приводит к получению геля.

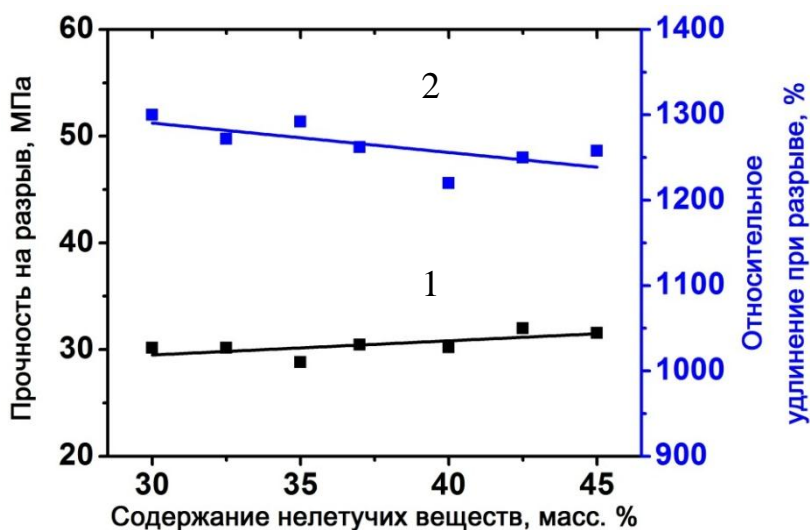


Рис. 5.23. Влияние концентрации дисперсии на физико-механические свойства пленок, полученных из ПУД: 1 – разрывную прочность, 2 – разрывную деформацию. $K_H = 1,0$; $K_{УЦ} = 0,9$

На рис. 5.23. видно, что изменение концентрации дисперсии практически не сказывается на физико-механических свойствах пленок получаемых из них.

Для стабилизации полиэфира от окисления кислородом воздуха в него вводят небольшое количество *антиоксиданта* – 2,6-ди-трет-бутил-4-метил-фенола (ионол, дибунол).

Было замечено, что во время отверждения пленок в тепловом шкафу более 1 ч. при температуре 100 ° С происходит деструкция пленок. Для стабилизации пленок из ПУД от воздействия высоких температур было определено минимально необходимое количество антиоксиданта. Из табл. 5.6 видно, что изменение свойств пленок практически отсутствует для ПУД, в которые было введено 0,3 мас. % антиоксиданта.

Таблица 5.6

Влияние количества антиоксиданта на свойства пленок при различном времени выдержки при температуре

Ионол, мас. %	Выдержка при 100°С, ч	σ_p , МПа	ϵ_p , %	E, МПа	Водопоглощение, %
0	1	26,27	934	7,0	4,5
0	3	липкая, непрочная пленка, не удается отделить от подложки			
0,1	1	24,4	915	7,6	7,4
0,1	3	12,5	1158	5,3	9,0
0,2	1	34,6	952	7,0	10,4
0,2	3	33,7	1000	6,22	5,9
0,3	1	26,4	943	9,16	-
0,3	3	26,5	995	7,8	-

Далее рассмотрим *влияние ММ полиэфира* на физико-механические свойства покрытий из ПУД.

Таблица 5.7

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

№ образца	ММ полиэфира	ДМПК, мас. %	Жесткие сегменты, мас. %	Удлинитель цепи	E, МПа	σ_p , МПа	ϵ_p , %
1	1000	3,5	50,0	ЭДА	72,78	36,48	489
2	2000	3,5	34,5	ЭДА	15,70	45,56	978
3	4000	3,5	26,0	ЭДА	8,24	40,09	1190
4	8000	4,7	27,0	ЭДА	37,0	12,0	600

Как видно из табл. 5.7, были получены дисперсии на основе ППГ с ММ 1 000, 2 000, 4 000 с содержанием ДМПК 3,5 мас. %. Для стабилизации дисперсии на основе ППГ с ММ 8000 содержания ДМПК 3,5 мас. % оказалось недостаточно, поэтому оно было увеличено до 4,7 мас. %. Пленки на основе всех полученных дисперсий имеют достаточно хорошие физико-механические свойства, наиболее оптимальное сочетание прочности и эластичности имеет материал на основе ППГ с ММ 4000. Для более наглядного представления свойств получаемых покрытий ниже приведены их кривые растяжения.

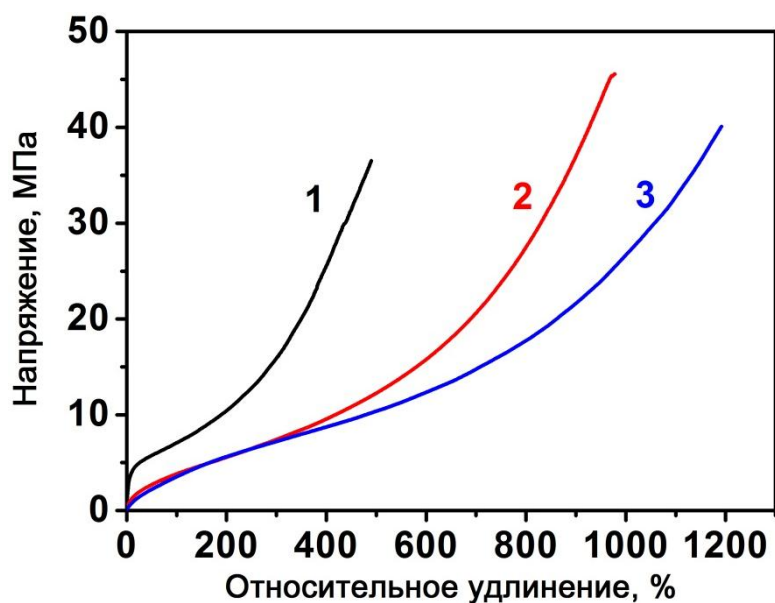


Рис. 5.24. Кривые растяжения пленок из ПУД на основе ППГ с различной ММ: 1 – 1000, 2 – 2000, 3 – 4000

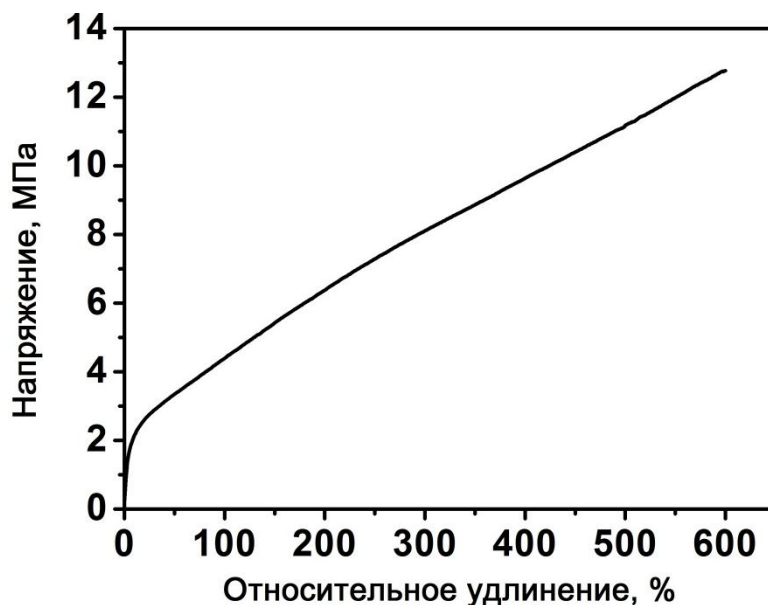


Рис. 5.25. Кривая растяжения пленок из ПУД на основе ППГ с ММ 8000

В то же время получаемые на основе ППГ дисперсии имеют достаточно низкие значения водопоглощения. Как оказалось, водопоглощение пленок при приблизительно равном содержании ДМПК существенно зависит от ММ полиэфира: значительное снижение водопоглощения с 17 до 7 % наблюдается при переходе от ММ 1000 к 2 000; при дальнейшем росте ММ продолжается уменьшение водопоглощения, но более плавное (рис. 5.26). Резкое снижение водопоглощения от образца 1 к образцу 2 возможно связано не только с увеличением ММ полиэфира, но и заметным снижением полярных жестких блоков. В образцах 3 и 4 содержание жестких блоков одинаковое, а содержание ДМПК выше в образце 4, но при этом водопоглощение образца 4 заметно ниже, что можно объяснить только более высокой ММ полиэфира в образце 4.

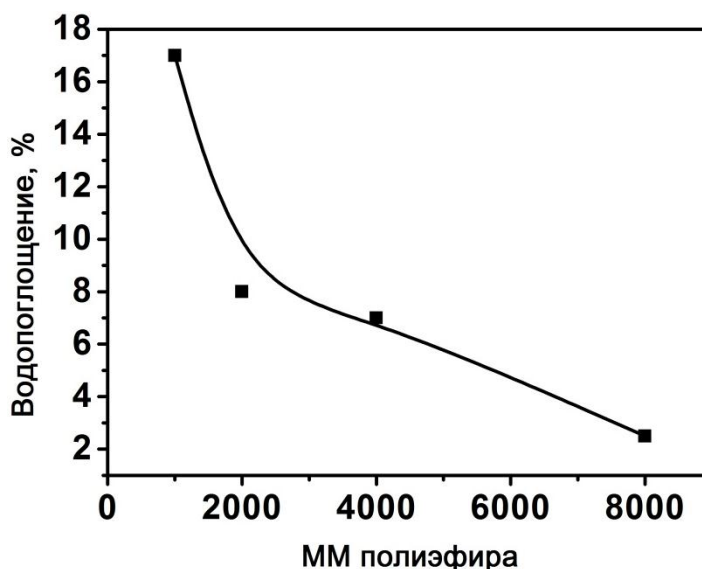


Рис. 5.26. Зависимость водопоглощения пленок из ПУД на основе ППГ с различной ММ

Одним из наиболее простых способов регулирования свойств покрытий из ПУД является применение аминных удлинителей цепи различной природы. Проследим влияние аминных удлинителей более гидрофобной природы, чем ЭДА, на величину водопоглощения пленок, получаемых из ПУД.

На рисунке 5.27 (А) показано влияние природы удлинителя цепи на водопоглощение. Замена этилендиамина на удлинители с более гидрофобной структурой такие, как 2-метил-1,5-диаминопентан (Dytek А), 1,2-диаминоциклогексан (Dytek DCH-99), снижает водопоглощение ПУ пленок.

Из химии полимеров хорошо известно, что введение в эластомер элементов трехмерной структуры повышает химическую стойкость материала, в частности водостойкость. В качестве сшивателя было введено в ПУД на стадии синтеза триглицидиловый эфир триметилпропана (Лапроксид-ТМП) в количестве 1-3 % от основного вещества дисперсии (рис. 5.27 (Б)). Введение 3 % Лапроксида ТМП уменьшает водопоглощение дисперсии с 7 до 3 %.

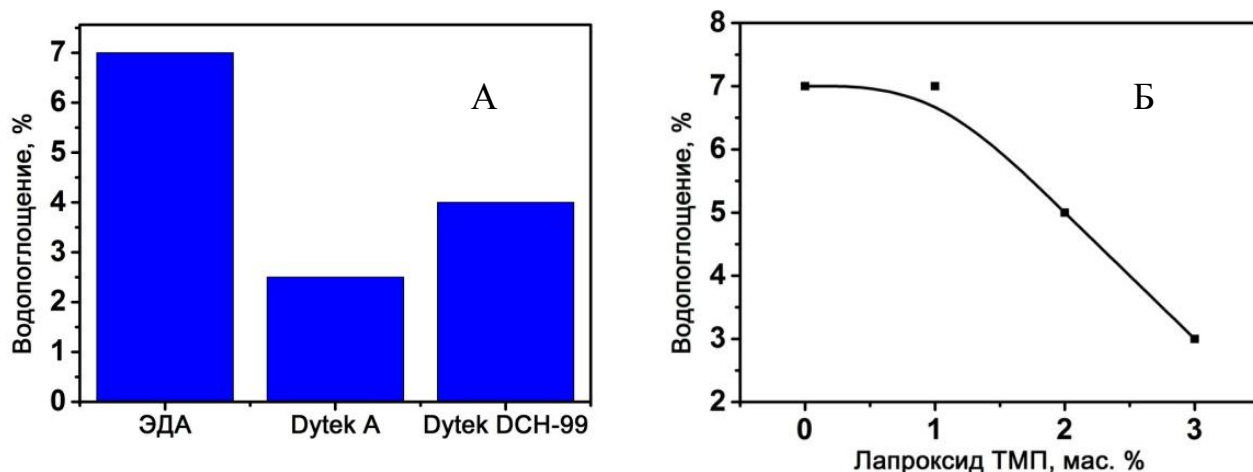


Рис. 5.27. Водопоглощение пленок из ПУД в зависимости от: А – природы удлинителя цепи, Б – количества Лапроксида ТМП

Как видно из таблицы 5.8, покрытия с использованием 2-метил-1,5-диаминопентана и 1,2-диаминоциклогексана наряду с низким водопоглощением имеют неплохие физико-механические свойства.

Таблица 5.8
Свойства ПУД с использованием удлинителей цепи различной природы и физико-механические свойства пленок, полученных из них. $K_H = 1,0$; $K_{УЦ} = 0,9$

Удлинитель цепи	σ_p , МПа	ε_p , %	Содержание нелетучих веществ, мас. %	Вязкость при 25 °С, мПа·с
Dytek A	19	1100	40	45
Dytek DCH-99	25	900	40	42

Как видно из табл. 5.9, введение в ПУД Лапроксида ТМП в количестве 1 – 2 % увеличивает прочность пленок, полученных из неё, на 18-28 %, снижает относительное удлинение при разрыве на 14-23 %, а также вязкость ПУД в 2-3 раза. Дальнейшее увеличение Лапроксида до 3 % практически не изменяет свойств пленок, но при этом вязкость дисперсии возрастает почти в 10 раз.

Таблица 5.8

Свойства ПУД с различным содержанием Лапроксида ТМП и физико-механические свойства пленок, полученных из них

Лапроксид ТМП, %	σ_p , МПа	ϵ_p , %	Содержание нелетучих веществ, мас. %	Вязкость при 25 °С, мПа·с
0	25	1050	45	400
1	29,5	920	45	110
2	32	850	45	170
3	32,5	850	45	1150

6. Практическое использование результатов диссертационной работы

6.1. Технология получения полиуретановой дисперсии на основе ДМС-полиэфиров

На основании результатов диссертационной работы была разработана технологическая инструкция РТИ 01-07613 (см. Приложение 1) на выпуск водной полиуретановой дисперсии, не содержащей растворитель, на основе ДМС-полиэфира Лапрол-4002Д под маркой «Аквапол-15» и произведён выпуск опытных партий такой дисперсии на производственной площадке ООО «НПП «Макромер» (см. Приложение 2).

На рис. 6.1. представлена технологическая схема получения ПУД «Аквапол-15». В соответствии со схемой Лапрол-4002Д поступает в емкость E1, из которой через весовой мерник ВМ1 самотёком подается в реактор синтеза предполимера P1, где смешивается с диметилпропионовой кислотой. ДМПК поступает в бункер Б, из которого через весовой дозатор Д подается в реактор P1. После смешения полиэфира и ДМПК в реактор P1 производится подача изофторондиизоцианата. ИФДИ поступает в емкость E2, из которой через весовой мерник ВМ2 самотёком подается в реактор P1, после чего смешивается с Лапролом-4002Д и ДМПК. Перед нагревом реакционной массы в реакторе P1 набирается азотная подушка. Далее подачей пара в рубашку реактора P1 температура реакционной массы повышается до $T = 80-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживается при данной температуре 3,5-4,5 ч. до достижения расчетного значения массовой доли изоцианатных групп в предполимере. После окончания синтеза предполимера в реакторе P1 набирается неглубокий вакуум ($-0,05 \div -0,08\text{ МПа}$) и из емкости E3 через весовой мерник ВМ3 проводится подача ТЭА для проведения реакции нейтрализации карбоксильных групп предполимера. Предварительно, до момента проведения процесса нейтрализации в реакторе P1, в реактор синтеза дисперсии P2 из емкости E6 через жидкостной счетчик С самотёком подается конденсат, который после смешивается с пеногасителем. Пеногаситель поступает в емкость E5, который через весовой мерник ВМ5 самотёком подается в реактор P2. После окончания нейтрализации

предполимер из реактора Р1 через шестеренчатый насос ШН1 подается при сильном перемешивании в реактор синтеза дисперсии Р2 на стадию диспергирования. Температура в реакторе Р2 на стадии диспергирования подачей холодной воды в рубашку поддерживается в интервале 20-30 °С. После окончания стадии диспергирования предполимера из емкости Е4 через весовой мерник ВМ4 в реактор Р2 самотёком подаётся удлинитель цепи. Далее, после полной подачи удлинителя цепи, подачей пара в рубашку реактора Р2 температура реакционной массы повышается до 60-70 °С и выдерживается при данной температуре в течении 1,5-2 ч. После завершения стадии удлинения цепи подачей холодной воды в рубашку реактора Р2 полученная полиуретановая дисперсия охлаждается до температуры 20-30 °С и шестеренчатым насосом ШН2 через фильтр Ф дисперсия подается в бочки Б, взвешиваемые на весах В. Бочки с готовой дисперсией поступают на склад.

В табл. 6.1 представлено сравнение характеристик водной полиуретановой дисперсии «Аквапол-15» с другими выпускаемыми ООО «НПП «Макромер» полиуретановыми дисперсиями со схожими областями применения.

Таблица 6.1

Сравнение свойств водных полиуретановых дисперсий и физико-механических характеристик пленок, получаемых из них, выпускаемых ООО «НПП «Макромер»

Наименование продукта	Аквапол 15	Аквапол 10	Аквапол 11	Аквапол 23
Содержание ДМФА, мас. %	–	3,8-4,7	4,2-4,7	4,9-5,6
Содержание нелетучих веществ, мас. %	39-41	28-35	38-42	28-32
рН	7-9	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5
Вязкость при 25 °С, мПа·с	не более 100	не более 100	не более 300	не более 300
Прочность на разрыв, МПа	30-40	20-30	30-50	1,5-3,0
Модуль 100 %, МПа	2,5-3,5	1-4	3-6	0,5-1,5
Относительное удлинение при разрыве, %	900-1000	350-550	400-650	1000-2000

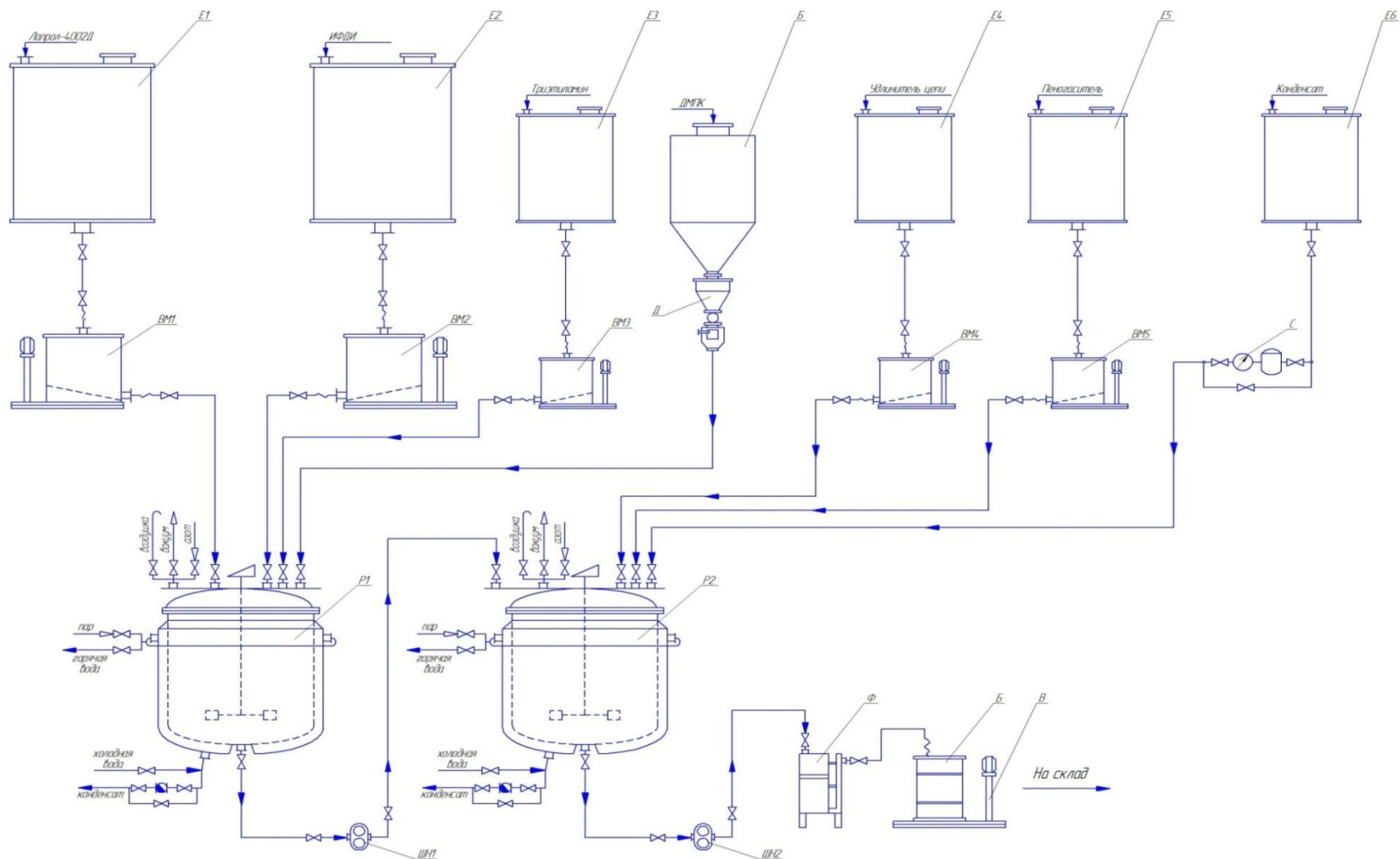


Рис. 6.1 Технологическая схема производства ПУД «Аквапол-15»: Е 1-6 – ёмкость, Б – бункер, ВМ 1-5 – весовой мерник, Д – весовой дозатор, С – жидкостной счетчик, Р1 – реактор синтеза предполимера, Р2 – реактор синтеза дисперсии, ШН 1-2 – шестерёнчатый насос, Ф – фильтр, Б – бочка, В – весы.

6.2. Практическое использование разработанной дисперсии

На основании данных о свойствах покрытий, получаемых из разработанной в данной работе ПУД, а также литературных данных [1, 2, 110] об использовании дисперсий со схожими свойствами были выбраны области применения такой ПУД: водозащитные покрытия по тканям и различным минеральным поверхностям (бетон, гипс), композиции для пигментной печати, клеи и герметики. Были разосланы образцы разработанной ПУД (под маркой «Аквапол-15») в различные коммерческие и научно-исследовательские организации для испытаний.

ПУД «Аквапол 15» прошел лабораторные испытания в ОАО «Пигмент» (г. Тамбов). Получены положительные результаты при применении ПУД «Аквапол-15» в составе пропиточной композиции, предназначенной для аппретирования полиэфирных тканей, на текстильном предприятии. Образец «Аквапол-15» обеспечил ткани требуемый мягкий гриф и водоупорность (см. Приложение 3).

ПУД «Аквапол 15» прошел лабораторные испытания в ЗАО «Киилто-клей» в качестве упаковочного клея для приклеивания полипропиленовой и ПВХ пленки к картону. Продукт обеспечил требуемый уровень адгезии (см. Приложении 4).

Было проведено исследование образца ПУД «Аквапол-15» на кафедре Химической технологии волокнистых материалов МГУДТ в качестве связующего для печатных композиций [111]. Был проведен сравнительный анализ свойств печатных композиций на основе ПУД «Аквапол-15», связующих «Tubicoat RU 80» и «Tubicoat PUS» фирмы «СНТ BEZEMA» (Швейцария) и краски «Aqua Colors» фирмы «Esaprint» (Россия). По всем рассмотренным критериям ПУД «Аквапол-15» показала высокие значения в качестве плёнкообразующего связующего для пигментной печати.

ПУД «Аквапол 15» был испытан ООО «ПКФ «Эласт-Уретаны». Продукт тестировался в составе композиции для аппретирования перчаток, с целью создания защитного покрытия, стойкого к химическим и агрессивным средам.

Была выпущена опытная партия перчаток с покрытием на основе «Аквапол-15» на производственной площадке ООО «ПКФ «Эласт-Уретаны» (см. Приложение 5). На рис. 6.2. представлена технологическая схема получения таких перчаток.

В соответствии со схемой смешение компонентов композиции для защитного покрытия на основе «Аквапол-15» происходит в реакторе Р. Из ёмкости Е1 через весовой мерник ВМ1 шестерёнчатым насосом ШН1 в реактор Р дозируется ПУД «Аквапол-15», к которой при перемешивании проводится добавление загустителя, поступающего из ёмкости Е2 в через весовой мерник ВМ2 в реактор Р шестерёнчатым насосом ШН2. По истечении 15-20 мин из ёмкости Е3 через весовой мерник ВМ3 в реактор Р при перемешивании шестерёнчатым насосом ШН3 дозируется деаэрирующий агент, далее из ёмкости Е4 через весовой мерник ВМ4 в реактор Р при перемешивании шестерёнчатым насосом ШН4 дозируется пигментная паста. После дозировки всех компонентов в реактор Р смешение композиции протекает в течение 20-30 мин. По истечении времени смешения мешалка в реакторе Р останавливается и производится набор неглубокого вакуума ($-0,04 \div -0,05$ МПа) для удаления пузырей из объема композиции, операция повторяется 3 раза. Из реактора Р регулируемой подачей шестерёнчатого насоса ШН5 в ванны В2 и В3 поступает и поддерживается заданный уровень композиции для защитного покрытия. Из ёмкости Е5 через жидкостной счётчик С регулируемой подачей насоса Н в ванную В1 поступает и поддерживается заданный уровень коагулянта (2-3 % раствор хлорида кальция в воде). Линия по нанесения резинового покрытия на текстильные рабочие перчатки представляет собой конвейерную ленту, на которой закреплены металлические формы рук, последовательно проходящие взаимосвязанную цепь операций. Устройством для надевания перчаток УН производится надевание текстильных перчаток на формы, после чего формы с печатками макаются в раствор коагулянта в ванной В1, из которой формы с перчатками поступают на сушку в терморadiационную печь П1. На подсушенные перчатки из печи П1 производится нанесение первого слоя покрытия маканием перчаток в защитную композицию в ванной

В2, из которой перчатки поступают в терморрадиационную печь П2. Перчатки с подсушенным верхним слоем покрытия из печи П2 для нанесения второго слоя покрытия макаются в защитную композицию в ванной В3 после чего за счет спусков, подъёмов и вращения над ванной для стекания В4 происходит равномерное распределение покрытия на перчатках. После процесса выравнивания второго слоя покрытия перчатки поступают на окончательную сушку в конвективную печь П3, из которой направляются к устройству для съёма перчаток с форм УС.

Применение в процессе производства текстильных перчаток с защитным резиновым покрытием ПУД «Аквапол-15» потребовало произвести изменение рецептуры композиции для защитного покрытия. Но при этом в результате замены, использовавшегося ранее органорастворимого ПУ покрытия «Витур-515», содержащего 70 мас. % ДМФА, на ПУД «Аквапол-15» полностью исключен выброс органического растворителя (ДМФА). Удаление ДМФА из производственного процесса привело к уменьшению вредности производства, изменению его категории пожаровзрывоопасности и исключению необходимости улавливания паров растворителя, что в целом привело к снижению производственных издержек.

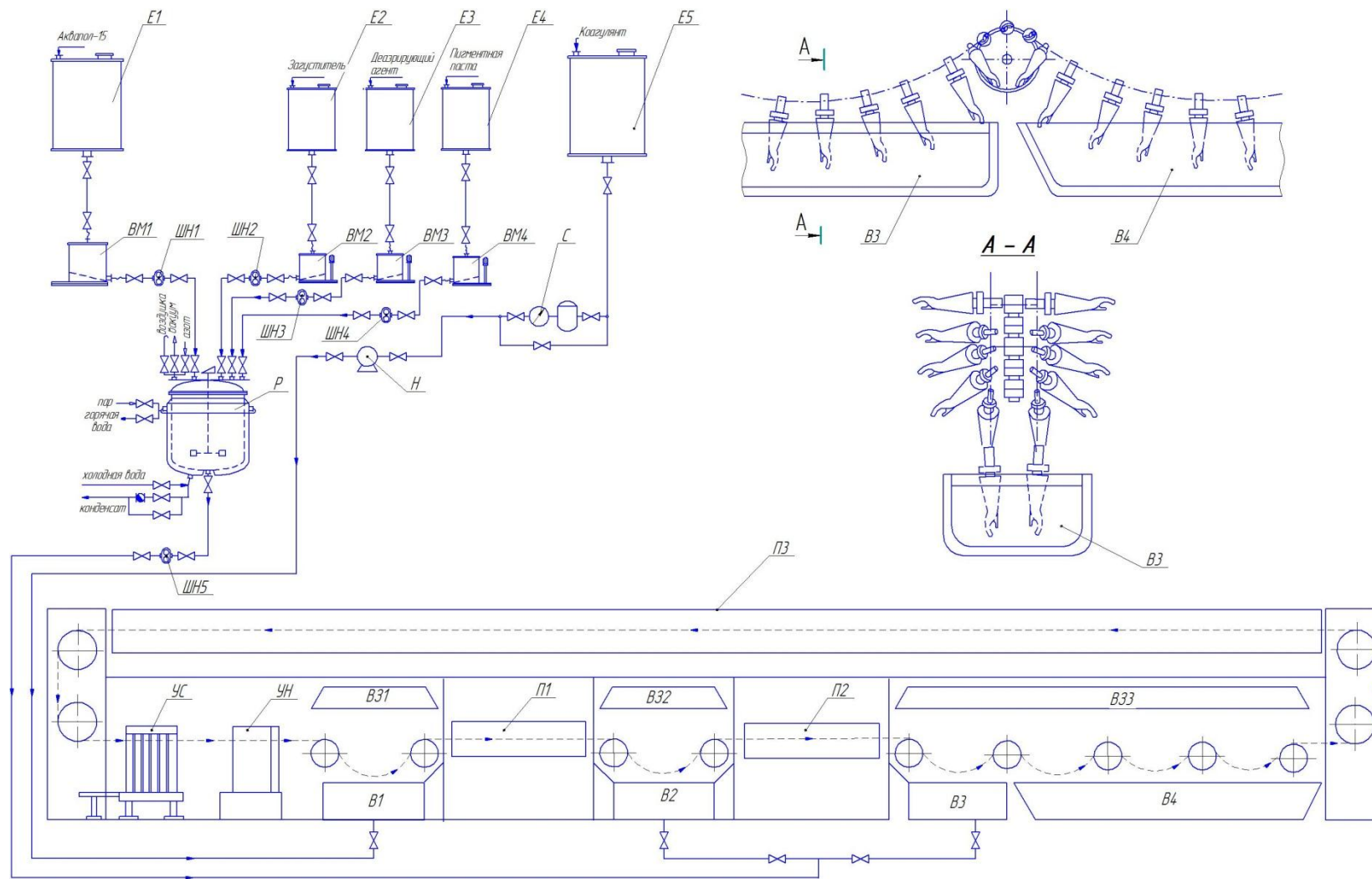


Рис. 6.2 Технологическая схема производства рабочих текстильных перчаток с защитным резиновым покрытием: Е 1-5 – ёмкость, ВМ 1-4 – весовые мерники, С – жидкостной счётчик, Н – насос, ШН 1-5 – шестерёнчатый насос, Р – реактор, УС – устройство для съёма перчаток, УН – устройство для надевания печаток, В1 – ванная с коагулянт, В 2-3 – ванная с композицией для защитного покрытия на основе «Аквалол-15», В4 – ванная для стекания, В3 1-3 – вытяжной зонт, П 1-2 –печь терморрадиационная, ПЗ – печь конвективная.

Выводы

1. Разработана технология получения экологически эффективной ПУД, не содержащей органических растворителей, на основе ДМС-полиэфира с ММ 4000, образующей покрытия с высокой прочностью, эластичностью и водостойкостью.
2. Синтезированы ПУЭ на основе ДМС-полиэфиров. Изучены молекулярно-массовые и физико-механические характеристики, синтезируемых эластомеров, и проведено сравнение с ПУЭ на основе «традиционных» полиэфиров.
3. Показано, что наилучшее сочетание прочности и эластичности имеет ПУЭ на основе ДМС-полиэфира с ММ 4000 и, что увеличение ММ ДМС-полиэфиров от 2000 до 18 000 снижает гистерезис ПУЭ на основе ТДИ в 2 раза.
4. Показано, что оптимальное сочетание реологических свойств ПУД и эксплуатационных свойств покрытий, получаемых на её основе, имеет дисперсия с содержанием основного вещества 38 – 42 %, концентрацией диметилпропионовой кислоты в частицах дисперсии 3,5 – 4,0 мас. %, степенью нейтрализации карбоксильных групп 0,9 и степенью удлинения цепи 0,9.
5. Разработана технология получения экологически эффективной ПУД, не содержащей органических растворителей, на основе ДМС-полиэфира с ММ 4000. Выпущены опытные партии такой ПУД под маркой «Аквапол 15».

Библиографический список

1. Ульрих Майер-Вестус. Полиуретаны: покрытия, клеи и герметики. М.: «Пэйнт-Медиа», 2009. 399 с.
2. Solvent-free polyurethane dispersion: Patent 6635723 United States. № 09/623649; заявл. 30.10.00; опубл. 21.10.03 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahhtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=6635723.PN.&OS=PN/6635723&RS=PN/6635723> (дата обращения 07.06.2014).
3. Water-borne base coats and process for preparing water-borne base coat/clear coat-two-layer coatings: Patent 6350809 United States. № 09/631196; заявл. 03.08.00; опубл. 26.02.02 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahhtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=6350809.PN.&OS=PN/6350809&RS=PN/6350809> (дата обращения 07.06.2014).
4. Kim B. K., Lee Y. M. Aqueous dispersion of polyurethanes containing ionic and nonionic hydrophilic segments // J. Appl. Polym. Sci. 1994. V. 54. Is. 12. P. 1809-1815.
5. Process for the continuous production of aqueous polyurethane dispersions and their use as a coating composition or as an adhesive: Patent 4857565A United States. № 07/242015; заявл. 08.09.1986; опубл. 15.08.1989 [Электронный ресурс] // Google Patents: [сайт]. [2012]. URL: <http://www.google.com/patents/US4857565> (дата обращения 07.06.2014).
6. Chen Y., Chen Y. L. Aqueous dispersions of polyurethane anionomers: Effects of counteraction // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 46. Is. 3. P. 435-443.
7. Anionic water dispersed polyurethane polymer for improved coatings and adhesives: Patent 5354807 United States. № 08/101430; заявл. 03.08.1993; опубл. 11.10.1994 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image

- Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=5354807.PN.&OS=PN/5354807&RS=PN/5354807> (дата обращения 07.06.2014).
8. High molar mass polyurethane dispersions: Patent 7157519 United States. № 10/256929; заявл. 27.09.02; опубл. 02.01.07 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=7157519.PN.&OS=PN/7157519&RS=PN/7157519> (дата обращения 07.06.2014).
 9. Aqueous urethane dispersants: Patent 8664331 United States. №. 10/496389; заявл. 01.11.02; опубл. 04.03.14 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=8664331.PN.&OS=PN/8664331&RS=PN/8664331> (дата обращения 07.06.2014).
 10. Aqueous polyurethane resin dispersion, preparation method of the same, and coating composition containing the same: Patent 8552109 United States. № 12/994692; заявл. 28.05.09; опубл. 08.10.13 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=8552109.PN.&OS=PN/8552109&RS=PN/8552109> (дата обращения 07.06.2014).
 11. Polyurethane dispersion (PUD) with improved isopropanol resistance, flexibility and softness: Patent 7045573 United States. № 10/677882; заявл. 02.10.03; опубл. 16.05.06 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO

%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=7045573.PN.&OS=PN/7045573&RS=PN/7045573 (дата обращения 07.06.2014).

12. Aqueous polyurethane dispersions: Patent 5342915 United States. № 07/987602; заявл. 09.12.92; опубл. 30.08.94 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahhtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=5342915.PN.&OS=PN/5342915&RS=PN/5342915> (дата обращения 07.06.2014).
13. Polyurethane-based universal household adhesive: Patent 5270433 United States. № 07/934511; заявл. 09.10.92; опубл. 14.12.93 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahhtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=5270433.PN.&OS=PN/5270433&RS=PN/5270433> (дата обращения 07.06.2014).
14. Bonding plastics with water-based polyurethane primer: Patent 5972158 United states. № 08/716261; заявл. 15.10.96; опубл. 26.10.99 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahhtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=5972158.PN.&OS=PN/5972158&RS=PN/5972158> (дата обращения 07.06.2014).
15. Low-temperature, heat-activated adhesives with high heat resistance properties: Patent 6515070 United States. № 09/954943; заявл. 18.09.01; опубл. 04.02.03 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahhtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=6515070.PN.&OS=PN/6515070&RS=PN/6515070> (дата обращения 07.06.2014).

26. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 470 с.
27. Caraculacu A. A., Coseri S. Isocyanate in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 799-851.
28. Petrovic Z. S., Ferguson J. Polyurethane elastomers // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 16. P. 695-836.
29. Gaylord N. G. Polyethers, Polyalkylene Oxides and Other Polyethers, Part I New York: Interscience Publishers, 1963. P. 491.
30. Ionescu M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes UK: RAPRA Technology, 2005. P. 587.
31. Heatley F., Yu G., Booth C., Blease T. G. Determination of Reactivity ratios for the anionic copolymerization of ethylene oxide and propylene oxide in bulk // Eur. Polym. J., 1991. V 27. №. 7. P. 573-579.
32. Simons D. M., Verbanc J. J. The polymerization of propylene oxide // J. Pol. Sci., 1960. V. 44. Is. 144. P 303-311.
33. Steiner E. C., Peletier R. R., Trucks R. O. A study of polymerization of propylene oxide catalyzed by anhydrous potassium hydroxide // J. Am. Chem. Soc., 1964. V. 86. Is. 21. P 4678-4686.
34. O'Sickey M. J., Lawrey B. D., Wilkes G. L. Structure–property relationships of poly(urethane-urea)s with ultralow monol content poly(propylene glycol) soft segments. III. influence of mixed soft segments of ultralow monol poly(propylene glycol), poly(tetramethylene ether glycol), and tri(propylene glycol) // J. App. Pol. Sci., 2003. V. 89. Is. 13. P. 3520-3529.
35. Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound: Patent 3278457 United States. заявл. 14.02.1963; опублик. 11.10.1966 [Электронный ресурс] // Google Patent: [сайт]. [2012]. URL: <https://www.google.com/patents/US3278457?dq=3,278,457&hl=en&sa=X&ei=MBSTU-7WAqPpywOS74JA&ved=0CCoQ6AEwAA> (дата обращения 07.06.2014).

36. Highly active double metal cyanide complex catalysts: Patent 5627122 United States. № 08/505938; заявл. 24.07.1995; опублик. 06.05.1997 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=5,627,122,.PN.&OS=PN/5,627,122,&RS=PN/5,627,122>, (дата обращения 07.06.2014).
37. Highly active double metal cyanide catalysts: Patent 5693584 United States. № 08/694896; заявл. 09.09.1996; опублик. 02.12.1997 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=5,693,584.PN.&OS=PN/5,693,584&RS=PN/5,693,584> (дата обращения 07.06.2014).
38. Thermoplastic polyurethane elastomers and polyurea elastomers made using low unsaturation level polyols prepared with double metal cyanide catalysts: Patent 5096993 United States. № 07/608517; заявл. 02.10.90; опублик. 17.03.92 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=5096993.PN.&OS=PN/5096993&RS=PN/5096993> (дата обращения 07.06.2014).
39. Low-hardness thermosetting polyurethane elastomers and production method thereof: Patent 2005/097860 A1 WIPO. № PCT/EP2005/003151; заявл. 24.03.2005; опублик. 20.10.2005 [Электронный ресурс] // Google Patent: [сайт]. [2012]. URL: https://www.google.com/patents/WO2005097860A1?cl=en&dq=2005/097860+A1&hl=en&sa=X&ei=DxiTU4StGKu_ygOcqYKYAQ&ved=0CDEQ6AEwAQ (дата обращения 07.06.2014).

40. Flexible polyurethane foam, process for production the same, and automotive sheet: Patent 1911783 A1 European Union. № EP20060782288; заявл. 03.08.2006; опубл. 16.04.2008 [Электронный ресурс] // Google Patent: [сайт]. [2012]. URL: <https://www.google.com/patents/EP1911783A1?cl=en&dq=EP+1911783+A1&hl=en&sa=X&ei=CxqTU52oN6aAuwPb6oJQ&ved=0CCgQ6AEwAA> (дата обращения 07.06.2014).
41. Odian G. Principles of Polymerization. John Wiley and Sons, 2004. P. 812.
42. Aqueous polyurethane dispersions based on polyether polyols of low monol content: Patent 5576382 United States. № 08/437341; заявл. 5.05.96; опубл. 19.10. 96 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahhtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=5576382.PN.&OS=PN/5576382&RS=PN/5576382 (дата обращения 07.06.2014).
43. Two-part moisture-curable resin composition and adhesive, sealant and coating compositions based thereon: Patent 7781513 United States. № 11/985098; заявл. 14.10.07; опубл. 24.08.10 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahhtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=7781513.PN.&OS=PN/7781513&RS=PN/7781513> (дата обращения 07.06.2014).
44. Polyurethane elastomers having improved physical properties and a process for the production thereof: Patent 7511111 United States. № 11/374789; заявл. 14.03.06; опубл. 31.03.09 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahhtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=7511111.PN.&OS=PN/7511111&RS=PN/7511111> (дата обращения 07.06.2014).

45. Polyurethane elastomers having improved physical properties and a process for the production thereof: Patent 7045650 United States. № 10/932807; заявл. 02.09.04; опубл. 16.03.06 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=7045650.PN.&OS=PN/7045650&RS=PN/7045650> (дата обращения 07.06.2014).
46. Low-resilience flexible polyurethane foam and process for producing the same: Patent 7388037 United States. № 11/385933; заявл. 22.03.06; опубл. 17.06.08 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=7388037.PN.&OS=PN/7388037&RS=PN/7388037> (дата обращения 07.06.2014).
47. Polyurethane/ureas useful for the production of spandex and a process for their production: Patent 6737497 B2 United States. № 10/158762; заявл. 30.05.02; опубл. 23.09.03 [Электронный ресурс] // Google Patent: [сайт]. [2012]. URL: https://www.google.com/patents/US6737497?dq=Polyurethane/ureas+useful+for+the+production+of+spandex+and+a+process+for+their+production&hl=en&sa=X&ei=yh2TU-v2L6m_ygPt9oBo&ved=0CD8Q6AEwAw (дата обращения 07.06.2014).
48. Frisch K. C., Dieter J. A. An Overview of Urethane Elastomers // Pol.-Plast. Tech. Eng., 1975. V. 4. Is. 1. P. 1-21.
49. Xu M., MacKnight W. J., Chen C. H. Y., Thomas E. L. Structure and morphology of segmented polyurethanes. 1. Influence of incompatibility on hard-segment sequence length // Polymer, 1983. V. 24. Is. 10. P. 1327-1332.
50. Xu M., MacKnight W. J., Chen C. H. Y., Thomas E. L. Structure and morphology of segmented polyurethanes. 2. Influence of reactant incompatibility. // Polymer, 1983. V. 24. Is. 10. P. 1333-1340.

51. Xu M., MacKnight W. J., Chen C. H. Y., Thomas E. L. Structure and morphology of segmented polyurethanes. 4. Domain structure of different scales and the composition heterogeneity of the polymers // *Polymer*, 1987. V. 28. Is. 13. P. 2183-2189.
52. Lyman D. J. Polyurethanes. 1. The solution polymerization of diisocyanates with ethylene glycol // *J. Polym. Sci.*, 1960. V. 45. Is. 145. P. 49-59.
53. Тагер А. А. Физико-химия полимеров 4-е изд., перераб. и доп. М.: Научный мир, 2007. 573 с.
54. Erin B. Murphy, Fred Wudl. The world of smart healable materials // *Prog. Pol. Sci.*, 2010. V. 35. Is. 1-2. P. 223-251.
55. Smith T. L. Tensile strength of polyurethane and other elastomeric block copolymers // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1974. V. 12. P. 1825-1848.
56. Ron M. Versteegen, Ralf Kleppinger, Rint P. Sijbesma, Meijer E. W. Properties and Morphology of Segmented Copoly(ether urea)s with Uniform Hard Segments // *Macromolecules*, 2006. V. 39. Is. 2. P. 772-783.
57. O'Sickey M. J., Lawrey B. D., Wilkes G. L. Structure–property relationships of poly(urethane urea)s with ultra-low monol content poly(propylene glycol) soft segments. I. Influence of soft segment molecular weight and hard segment content // *J. App. Pol. Sci.*, 2002. V. 84. Is. 2. P. 229-243.
58. Paik Sung C. S., Smith T. W., Sung N. H. Properties of Segmented Polyether Poly(urethaneureas) Based of 2,4-Toluene Diisocyanate. 2. Infrared and Mechanical Studies // *Macromolecules*, 1980. V. 13. Is.1. P. 117-121.
59. Klinedinst D. B., Yilgör I., Yilgör E., Zhang M, Wilkes G. L. The effect of varying soft and hard segment length on the structure–property relationships of segmented polyurethanes based on a linear symmetric diisocyanate, 1,4-butanediol and PTMO soft segments // *Polymer*, 2012. V. 53. Is. 23. P. 5358-5366.

60. Petrović Z. S., Hong D. P., Javni I., Erina N., Zhang F., Ilavský J. Phase structure in segmented polyurethanes having fatty acid-based soft segments // *Polymer*, 2013. V. 54. Is. 1. P. 372-380.
61. Холден Д, Крихельдорф Х. Р., Куирк Р. П. Термоэластопласты. Профессия, 2011. 720 с.
62. Takahara A., Tashita J. I., Kajiyama T., Takayanagi M. Microphase separated structure, surface composition and blood compatibility of segmented poly(urethaneureas) with various soft segment components // *Polymer*, 1985. V. 26. Is. 7. P. 987-996.
63. Ertem S. P., Yilgor E., Kosak C. Effect of soft segment molecular weight on tensile properties of poly(propylene oxide) based polyurethaneureas // *Polymer*, 2012. V. 53. Is. 21. P. 4614-4622.
64. Yilgor I., Eynur T., Bilgin S. Influence of soft segment molecular weight on the mechanical hysteresis and set behavior of silicone-urea copolymers with low hard segment contents // *Polymer*, 2011. V. 52. Is. 2. P. 266-274.
65. Versteegen, R. M., Sijbesma, R. P., Meijer, E. W. Synthesis and characterization of segmented copoly(ether urea)s with uniform hard segments // *Macromolecules*, 2005. V. 38. Is. 8. P. 3176-3184.
66. Paik Sung C. S., Smith T. W., Hu C. B., Sung N. H. Hysteresis Behavior in Polyether Poly(urethaneureas) Based on 2,4-Toluene Diisocyanate, Ethylenediamine, and Poly(tetramethylene oxide) // *Macromolecules*, 1979. V. 12 Is. 3. P. 538-540.
67. Seymour R. W., Allegrezza Jr. A. E., Cooper S. L. Segmental Orientation Studies of Block Polymers. I. Hydrogen-Bonded Polyurethanes // *Macromolecules*, 1973. V. 6. Is. 6. P. 896-902.
68. Wang C. B., Cooper S. L. Morphology and properties of segmented polyether polyurethaneureas // *Macromolecules*, 1983. V. 16. Is. 5. P. 775-786.
69. Das S., Yilgor I., Yilgor E., Inci B., Tezgel O., Beyer F. L., Wilkes G. L. Structure–property relationships and melt rheology of segmented, non-chain

- extended polyureas: Effect of soft segment molecular weight // Polymer, 2007. V. 48. Is. 1. P. 290-301.
70. Solvent-free polyurethane-polymer-hybrid-dispersion and use thereof: Patent 6787596 United States. № 10/110446; заявл. 11.04.02; опубл. 07.09.04 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahhtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=6787596.PN.&OS=PN/6787596&RS=PN/6787596> (дата обращения 07.06.2014).
71. Process for the preparation of aqueous polyurethane dispersions and solutions: Patent 4269748 United States. № 06/017017; заявл. 02.03.79; опубл. 26.05.81 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahhtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=4269748.PN.&OS=PN/4269748&RS=PN/4269748> (дата обращения 07.06.2014).
72. Barrère M., Landfester K. High Molecular Weight Polyurethane and Polymer Hybrid Particles in Aqueous Miniemulsion // Macromolecules, 2003. V. 36. Is.14. P. 5119-5125.
73. Li C. Y., Chiu W. E., Don T. M. Preparation of polyurethane dispersions by miniemulsion polymerization // J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem., 2005. V. 43. Is. 20. P. 4870-4881.
74. Dieterich D. Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties // Prog. Org. Coat, 1981. V. 9. P. 281-340.
75. Plasticized waterborne polyurethane dispersions and manufacturing process: Patent 6576702 United States. № 09/908045; заявл. 18.07.01; опубл. 10.07.03 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnetahhtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&>

r=1&f=G&l=50&s1=6576702.PN.&OS=PN/6576702&RS=PN/6576702 (дата обращения 07.06.2014).

76. Process for the preparation of polyurethanes which are dispersible in water: Patent 4237264 United States. № 05/849690; заявл. 08.10.77; опубл. 02.12.80 [Электронный ресурс] // USPTO Patent Full-Text and Image Database: [сайт]. [2013]. URL: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=4237264.PN.&OS=PN/4237264&RS=PN/4237264> (дата обращения 07.06.2014).
77. Karl-Ludwig Noble. Waterborne polyurethanes // Prog. Org. Coat., 1997. V. 32. P. 131-136.
78. Kwak Yong-Sil, Park Sang-Woo, Kim Han-Do. Preparation and properties of waterborne polyurethane–urea anionomers—influences of the type of neutralizing agent and chain extender // Coll. & Pol. Sci., 2003. V. 281. Is. 10. P. 957-963.
79. Su Chen, Li Chen. Structure and properties of polyurethane/polyacrylate latex interpenetrating networks hybrid emulsions // Coll. & Pol. Sci., 2003. V. 282. P. 14-20.
80. Chunmei Song, Qiaolong Yuan, Dening Wang. Effect of the content of urea groups on the particle size in water-borne polyurethane or polyurethane/polyacrylate dispersions // Coll. & Pol. Sci., 2004. V. 282. P. 642-645.
81. Tapani Harjunalanen, Mika Lahtinen, The effects of altered reaction conditions on the properties of anionic poly(urethane-urea) dispersions and films cast from the dispersions // Eur. Pol. J., 2003. V. 39. P. 817-824.
82. Król P., Król B., Holler P., Telitsyna N. Polyurethane anionomers synthesized with aromatic, aliphatic or cycloaliphatic diisocyanates, polyoxyethylene glycol and 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid Part I. Synthesis and macro-molecular structure // Coll. Pol. Sci., 2006. V. 284. P. 1107-1120.

83. Król P., Król B., Pikus S., Kozak M. Polyurethane anionomers synthesized with aromatic, aliphatic or cycloaliphatic diisocyanates, polyoxyethylene glycol and 2,2-bis-(hydroxymethyl)propionic acid. Part II. Supramolecular structure. Thermal properties // *Coll. Pol. Sci.*, 2006. V. 285. P. 169-175.
84. Król P., Król B., Subocz L., Andruszkiewicz P. Polyurethane anionomers synthesized with aromatic, aliphatic or cycloaliphatic diisocyanates, polyoxyethylene glycol and 2,2-bis-(hydroxymethyl)propionic acid. Part 3. Electrical properties of polyurethane coatings // *Coll. Pol. Sci.*, 2006. V. 285. P. 177-183.
85. Byung Kim, Jae Yang, Sang Yoo, Jeong Lee. Waterborne polyurethanes containing ionic groups in soft segments // *Coll. Pol. Sci.*, 2003. V. 281. Is. 5. P. 461-468.
86. Yong Sil Kwak, Eun Young Kim, Han Do Kim, Jong Baek Lee. Comparison of the properties of waterborne polyurethane-ureas containing different triblock glycols for water vapor permeable coatings // *Coll. Pol. Sci.*, 2005. V. 283. Is. 8. P. 880-886.
87. Кирсанов Е. А., Тимошин Ю. Н., Новоселова Н. В., Матвеевко В. Н. Реология дисперсных систем с заряженными частицами // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*, 2006. Т. 47. № 6. с. 387-392.
88. Ad Overbeek. Polymer heterogeneity in waterborne coatings // *J. Coat. Tech. & Res.*, 2010. V. 7. Is. 1. P. 1-2.
89. Imke Ludwig. Drying, film formation and open time of aqueous polymer dispersions. An investigation of different aspects by Rheometry and Inverse-Micro-Raman-Spectroscopy: Doktors der ingenieurwissenschaften der Fakultat fur Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik der Universitat Fridericiana Karlsruhe. P. 242.
90. Young-Kuk Jhon, In-Woo Cheong, Jung-Hyun Kim. Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions // *Coll. Surf. A: Phys. & Eng. Asp.*, 2001. V. 179. Is. 1. P. 71-78.

91. Jong Yoon Jang, Young Kuk Jhon, In Woo Cheong, Jung Hyun Kim. Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion // *Coll. Surf. A: Phys. & Eng. Asp.*, 2002. V. 196. Is. 2-3. P. 135-143.
92. Lee D., Register R. A., Yang C., Cooper S. L. MDI-based polyurethane ionomers. 2. Structure-property relationships // *Macromolecules*, 1988. V. 21. Is. 4. P. 1005-1008.
93. Lee Y. M., Lee J. C., Kim B. K. Effect of soft segment length on the properties of polyurethane anionomer dispersion // *Polymer*, 1994. V. 35. Is. 5. P. 1095-1099.
94. Negim El-S. M., Bekbayeva L., Mun G. A., Abilov Z. A., Saleh M. Effect of NCO/OH ratios on physic-mechanical properties of polyurethane dispersion // *World App. Sci. J.*, 2011. V. 14. Is. 3. P. 402-407.
95. Negim El-S. M., Khatib J. M., Faizova E., Shilibekov S., Mussylmanbek S. The Effect of Diamine Extender on the Properties of Polyurethane Dispersions // *Middle-East J. Sci. Res.*, 2013. V. 16. Is. 7. P. 890-895.
96. Coutinho F. M. B., Delpech M. C. Some properties of films cast from polyurethane aqueous dispersions of polyether-based anionomer extended with hydrazine // *Pol. Test.*, 1996. V. 15. Is. 2. P. 103-113.
97. Delpech M. C., Coutinho F. M. B. Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties // *Pol. Test.*, 2000. V. 19. Is. 8. P. 939-952.
98. Kim T. K., Kim B. K. Preparations and properties of polyurethane aqueous dispersion from uncatalyzed systems of H12MDI, PTAd/bisphenol A polyol, and DMPA // *Coll. Pol. Sci.*, 1991. V. 269. Is. 9. P. 889-894.
99. Kim B. K., Lee Y. M. Structure-property relationship of polyurethane ionomer // *Coll. Pol. Sci.*, 1992. V. 270. Is. 10. P. 956-961.
100. Flickinger G. L., Dairaniehb I. S., Zukoskia C. F. The rheology of aqueous polyurethane dispersions. // *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1999. V. 87. Is. 2-3. P. 283-305.

101. Madbouly S. A., Otaigbe J. U., Nanda A. K., Wicks D. A. Rheological Behavior of Aqueous Polyurethane Dispersions: Effects of Solid Content, Degree of Neutralization, Chain Extension, and Temperature // *Macromolecules*, 2005. V. 38. Is. 9. P. 4014-4023.
102. Кулак М. И. Фрактальная механика материалов. Минск «Вышэйшая школа», 2002. 304 с.
103. Nanda A. K., Wicks D. A. The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process // *Polymer*, 2006. V. 47. Is. 6. P. 1805-1811.
104. García-Pacios V., Iwatab Y., Colerab M., Martín-Martínez J. M. Influence of the solids content on the properties of waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol // *Int. J. Adhesion and Adhesives.*, 2011. V. 31. Is. 8. P. 787-794.
105. Mequaninta K., Sanderson R. Hydrolytic stability of nano-particle polyurethane dispersions: Implications to their long-term use // *Eur. Pol. J.*, 2006. V. 42. Is. 5. P. 1145-1153.
106. Бартнев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. М.: Наука, 1990. 432 с.
107. Cristina Prisacariu. Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects. New York: Springer Wien, 2011. P. 255.
108. Smith B. S., Samulski E. T., Yu L. P. Polymer diffusion in molten poly(propylene oxide) // *Macromolecules*, 1985. V. 18. Is. 10. P. 1901-1905.
109. 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 - 14.
110. Global overview of the polyurethane dispersions (PUD) market. London: Ial Consultants, 2012. P. 112.

111. Мищенко А. А., Короткова Н. П., Лебедев В. С., Панов Ю. Т., Кузнецова Е. Э., Сафонов В. В. Водные полиуретановые дисперсии, не содержащие растворителя // ЛКМ, 2014. № 1-2. С. 18-21.
112. Takakanov O. G., Nevskji L. V., Beljakov V. K. Photodestruction and photooxidative destruction of polyurethanes // J. Polym. Sci. Part C, 1968. V. 23. Is. 1. P. 193-199.

Приложения

Приложение 1

Конфиденциально
Экз. № 7

Общество с ограниченной ответственностью
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «МАКРОМЕР»

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО «НПП «Макромер»
..... А. А. Нехаев
« 13 » 2013 г.



РАЗОВАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ИНСТРУКЦИЯ
на выпуск опытных партий полиуретановой дисперсии
Аквапол 15 в цехе 01

РТИ 01 – 076 – 13

СОГЛАСОВАНО

Директор НТЦ

..... В. С. Лебедев
« 13 » 2013 г.

Срок действия инструкции до « 15 » 09 2014 г.

1 часа, ополаскивают реактор горячим конденсатом с нейтрализацией остатков соды соляной кислотой до pH менее 7 и сушат.

ДМФА используют повторно в дальнейшем. Промывные воды из реактора (поз. Р-40) отправляют на промывку реактора (поз. Р-45).

После получения дисперсии реактор (поз. Р-45) моют горячей водой с содой (после промывки реактора (поз. Р-40)) в течение 1 часа, ополаскивают реактор горячим конденсатом (после промывки реактора (поз. Р-40)) с нейтрализацией остатков соды соляной кислотой и сушат.

Воды от промывки реактора (поз. Р-45) разбавляют конденсатом и по достижении допустимых норм сброса загрязняющих веществ, сливают в канализацию.

Отгонов и твердых отходов при синтезе дисперсии Аквапол 15 не образуется.

м.н.с. Лаборатории №1

А.А. Мищенко

Заместитель директора НТЦ

Н. П. Короткова

СОГЛАСОВАНО

Инженер ОТ

В.В. Молоднякова

Начальник цеха 01

А.А. Заплатин

Зав. лабораторией цеха 01

Т.И. Генералова

Начальник ПТО

Ф. Н. Зейберлих

Приложение 2

УТВЕРЖДАЮ

Директор научно-технического центра
ООО «НПП «Макромер»
к.х.н. Лебедев В. С.
«16» августа 2013 г.



Акт

о внедрении результатов диссертационной работы Мищенко А.А.

Используя результат диссертационной работы Мищенко А.А., на предприятии выпущены опытно-промышленные партии водной полиуретановой дисперсии марки «Аквапол-15».

Свойства такой дисперсии и покрытий, получаемых на её основе, представлены в таблице.

Таблица.

Содержание нелетучих веществ, мас. %	pH	Вязкость при 25 °С, мПа·с	Модуль 100 %, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Водопоглощение, %
40 ± 1	7-9	не более 100	2,5-3,5	30-40	900-1000	не более 10

Водная полиуретановая дисперсия «Аквапол-15» может быть использована для получения клеев, герметиков, композиций для пигментной печати, водозащитных покрытий по тканям и другим гибким подложкам.

Зам. директора НТЦ

Короткова Н.П.

Начальник ПТО, к.т.н.

Зейберлих Ф.Н.

Приложение 3

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
“ПИГМЕНТ”

КРАТА®

ОАО "Пигмент" Россия, 392681, г. Тамбов, ул. Монтажников, 1
Факс (4752) 72-51-06
E-mail: info@krata.tambov.ru

ООО НПП "Макромер" г.Владимир

ОГРН №1026801222821, ИНН 6829000074, КПП 683201001

Директору научно-технического центра

№ 17сб/В-1549 от " 22 " 08 2013 г.
На № " " " 2003 г.

Лебедеву Владимиру Степановичу

Уважаемый Владимир Степанович !

Благодарим за сотрудничество.

Сообщаем Вам о положительном результате испытаний лабораторного образца – «Аквапол 15», предоставленного нам в июле. Продукт тестировался в составе пропиточной композиции, предназначенной для аппретирования полиэфирных тканей на текстильном предприятии. Образец «Аквапол 15» обеспечил ткани требуемый мягкий гриф и водоупорность.

Промышленные испытания данного продукта у нашего потребителя согласованы на 37 неделю 2013г. Просим изыскать возможность наработки «Аквапол 15» в количестве 60-65 кг и поставки в адрес ОАО «Пигмент» до 06.09.13г.

С уважением,

**Исполнительный директор
ООО УК «КРАТА»**

О.С. Подобрянский

Исполнители:

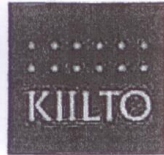
Нач.лаборатории смол, ТВВ, акриловых эмульсий
Елисеева Л.Н.
☎ (4752) 79-50-68
менеджер
Полётова Елена Владимировна
☎ (4752) 79-54-60, т./ф. 71-46-67
E-mail: pev_or@krata.ru

Телефоны: (4752) 79-50-09 (справочная)
Отел реализации: 71-03-41, 79-50-26, т/ф. 71-46-67, 71-13-98
Отдел маркетинга: 79-50-95, 79-50-94
Отдел внедрения: 79-54-67, 79-50-41
ОВЭС: т/ф. 72-26-57
ОЗС: 71-02-50, 72-57-51, т/ф. 71-05-18
ОЗОИВМ: т/ф. 71-11-28, 79-53-56, 79-50-13, 79-50-84
Финансовый отдел: 79-52-70, 79-51-28, т/ф. 72-00-59

ОТГРУЗОЧНЫЕ РЕКВИЗИТЫ:

Вагон - станция Тамбов - 1 ЮВЖД, код 601403, ветка предприятия;
контейнер-станция ЦНА ЮВЖД, код 602209, код предприятия 9799
код ОКПО 05800142

Приложение 4



ЗАО "Киилто-Клей"

Адрес производства:

140101, Россия, Московская обл., г. Раменское, ул. Михалевича, д. 69

Заместителю директора НТЦ, заведующей лабораторией №1
Коротковой Н.П.

Тестирование полиуретановых дисперсий «Аквапол»

1. Проверка адгезии дисперсий при нанесении на полипропиленовую плёнку Biaxplen, 30 мкм со стороны коронной обработки. Нанесение осуществлялось с помощью ракеля, толщина наносимого слоя 50 и 100 мкм, сушка при комнатной температуре. Проверка адгезии на скотч.

	Аквапол-10	Аквапол-11	Аквапол-12	Аквапол-15	Аквапол-21	Аквапол-23
Результат	+/-	-	+	+	-	-

«+» - покрытие остаётся на полипропилене более 80%

«+/-» - частичное снятие покрытия скотчем

«-» - полное снятие покрытия скотчем

Дисперсия «Аквапол-15» имеет наилучшие показатели адгезии к полипропилену, при проведении теста в некоторых случаях даёт разрыв основы скотча.

2. Проверка адгезии полиуретановых дисперсий в тесте приклеивания пластифицированной ПВХ плёнки к переплётному картону. Нанесение ракелем, толщина слоя 100 мкм. Адгезия оценивалась визуально по выщипыванию волокон картона при попытке отделения ПВХ плёнки

	Аквапол-10	Аквапол-11	Аквапол-12	Аквапол-15	Аквапол-21	Аквапол-23
Результат	+/-	+/-	+	+/-	-	-

«+» - покрытие выщипывает волокна картона, частично оставаясь на ПВХ плёнке.

«+/-» - частичное вырывание волокон, разрушение по слою покрытия

«-» - покрытие полностью остаётся на картоне, без разрушения, нет адгезии к ПВХ

Главный технолог

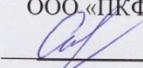
Малкин А.В.
04.02.2014

Приложение 5

УТВЕРЖДАЮ

Директор

ООО «ПКФ «Эласт-Уретаны»

 Спирюхин С.А.

«09» сентября 2013 г.

Акт

по промышленному использованию результатов диссертационной работы Мищенко А.А.

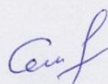
Предприятие изготавливает пластмассовые и резинотехнические изделия различного назначения, в том числе трикотажные перчатки с защитными резиновыми покрытиями.

Опытная партия таких перчаток изготовлена на производственной площадке ООО «ПКФ «Эласт-Уретаны» с применением водной полиуретановой дисперсии марки (ПУД) «Аквапол-15», разработанной Мищенко А.А. Продукт использовался в составе композиции, предназначенной для аппретирования перчаток, с целью создания защитного покрытия, стойкого к химическим и агрессивным средам. Продукт обеспечил покрытие с требуемой мягкостью, стойкостью к воде, маслу и бензину. Для нас важно, что «Аквапол 15» не содержит органических растворителей и является экологичной заменой для органорастворяемого покрытия «Витур 515». ПУД «Аквапол 15» образует покрытие требуемого качества сравнимого по характеристикам с ПУД Impranil® XP 2772 от компании Bayer Material Science, являясь более дешевым (на 25 – 30 %) отечественным аналогом. Ниже в таблице приведено сравнение свойств пленок на основе различных связующих:

Таблица.

Продукт	Мягкость в баллах от 1 до 10	Стойкость к растворителям в баллах от 1 до 5			Прочность на разрыв, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Напряжение при 100 % удлинении, МПа
		вода	масло	бензин			
Требуемые значения	7-10	1-2	1-2	1-2	> 20	> 600	< 4
Аквапол 15	7-8	2	1	1	30-40	1000-1100	2,5-3,5
Витур 515	6-7	2	1	1	45	900	2,8
Impranil XP 2772	9-10	1	1	1	~ 40	~ 1300	~ 2

Начальник производства



Миненко С.В

Технолог



Абдрахманова С.Г.

