

Національна академія наук України
Інститут хімії високомолекулярних сполук

На правах рукопису

Чумак
Людмила Оксентіївна

**СУЛЬФОВМІСНІ ПОЛІЕФІРУРЕТАНИ
ТА ВОДНІ ДИСПЕРСІЇ
НА ЇХ ОСНОВІ**

02.00.06. - хімія високомолекулярних сполук

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ-1995



00753690 (U)

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук,
професор, лауреат
Державної премії України
А.П.Греков.

Науковий консультант: кандидат хімічних наук,
С.А.Сухорукова

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,
професор Ю.П.Гетьманчук,
доктор хімічних наук
В.В.Шовченко

Провідна організація: УкрІДІПластмас,
м.Донецьк

Захист відбудеться "4" *травня* 1998р. о 10 годині
на засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 01.71.01 при
Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України
/253660, м.Київ, Харківське шосе, б.48, тел.559 03 86/.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту
хімії високомолекулярних сполук НАН України.

Автореферат розіслано "4" *серпня* 1998р.

Вчений секретар

Спеціалізованої вченої
ради Д 01.71.01.

доктор хімічних наук

Юлія Шевченко

П.М.Нізельський

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Створення екологічно чистих полімерів, що виробляються за енергозберігаючими технологіями, є актуальною проблемою хімії високомолекулярних сполук. До завдань такого типу можна віднести розробку способів одержання полімерів (йонімерів), здатних до самодиспергування в водному середовищі з утворенням стабільних дисперсних систем без додаткового використання поверхнево-активних речовин та органічних розчинників. Перспективними матеріалами для досягнення цієї мети є йоновмісні поліуретани.

Знайдення нових простих та ефективних методів отримання водних аніоноактивних поліетеруретанових дисперсій (ПЕУ), насамперед використання реакції введення йонної групи безпосередньо в ароматичне кільце ізоціанатної складової макродіізоціанату, є актуальним завданням, що дозволяє надати їм новий комплекс цінних властивостей.

Робота виконана у рамках досліджень ІХВС НАН України згідно тем: "Провести науково-дослідні роботи по створенню поліадитійних йонімерів, виготовити партію нових полімерів в умовах дослідного виробництва та провести дослідно-промислово перевірку" (1986-1989рр.), № держ. реєстрації Оі 86.-0045130 та "Створення нових поколінь полімерів з макроциклічними йонними фрагментами, що володіють комплексоутворюючими, вогнестійкими та іншими специфічними властивостями" (1990-1994рр.), № держ. реєстрації Оі93УО37257.

Мета роботи полягала у виявленні особливостей формування йонних центрів в ароматичному кільці макродіізоціанатів (МДІ) та синтезу сульфовмісних аніоноактивних поліетеруретанів; розробці нових способів отримання агрегативно стійких, здатних до плівкоутворення водних дисперсій; вивченні їх структури та властивостей.

Наукова новизна. Проведено дослідження особливостей однієї з небагатьох реакцій, що дозволяють ввести йонну групу безпосередньо в ароматичне кільце ізоціанатної складової МДІ шляхом його сульфонування в розтопі. Показано, що ця реакція супроводжується перегрупуванням сульфогрупи в ароматичне кільце. Вивчено реакцію нейтралізації сульфонованих МДІ, диспергування їх у воді та подовження біфункціональними похідними гідрозину. Це дозволило розробити на основі сульфонованих аро-

матичних МДІ спосіб одержання агрегатино стійких водних дисперсій, здатних до плівкоутворення.

Досліджено колоїдно-хімічні, фізико-механічні властивості та структуру сульфовмісних поліетеруретанових йономерів та встановлено їх залежність від ступеня сульфування, хімічної природи та концентрації гнучких та жорстких блоків. Показано, що плівкові матеріали на основі водних дисперсій характеризуються наявністю впорядкованих мікроділянок фазового поділу, які складаються з гнучко- та жорстколанцюгових блоків. Зростання ступеня сульфування призводить до збільшення періоду макрорешітки та контрастності гетерогенної структури й полідисперсності мікроділянок мікрофазового поділу. Здійснено модифікацію сульфовмісних поліетеруретанових водних дисперсій низкою гідрофільних полімерів. Одержано системи з оптимальними характеристиками, що були запропоновані як нові плівкоутворюючі матеріали.

Практична цінність роботи полягає в тому, що внаслідок проведених досліджень розроблено технологію та створено ділянку по випуску сульфовмісних аніоноактивних водних дисперсій марки "ПУЛАН". Показано можливість і шляхи одержання агрегатино стійких водних дисперсій перспективних полімерних матеріалів, що пройшли дослідно-промислові перевірки та випробувані (патент України №4280, патент Росії №1288604) як:

- екологічно чисті в'язучі, просочуючі суміші для текстильної, шкіряної та взуттєвої промисловості (А.с. №1687625);
- плівкоутворюючі й фарбувальні суміші для поліграфії та деревообробної промисловості (патент Росії №2016003);
- дезактивуючі композиції для захисту від α - та β -радіоактивних забруднень промислових об'єктів;
- композиції з антибактеріальними й антисептичними властивостями для застосування в медицині.

Апробація роботи. Результати роботи було викладено на VII і VIII Всесоюзних латексних конференціях "Синтетические латексы, их модификация и применение в народном хозяйстве" (Воронеж, 1985, 1991).; III, IV, V Всесоюзних конференціях "Водорастворимые полимеры и их применение" (Іркутськ, 1986, 1988, 1991); XII Науковій конференції ІХВС з хімії та фізико-хімії полімерів (Київ, 1987); XVII Всесоюзній конференції "Синтез и реакционная способность органических соединений серы" (Тбілісі, 1989); конференції "Проблеми хімії и

технологии прогрессивных лакокрасочных материалов" (Сімферополь, 1990); конференції "Фізика і механіка композиційних матеріалів на основі полімерів" (Гомель, 1990); Всесоюзній нараді "Полімерні пленки і композиції" (Ленінград, 1991); V Конференції з хімії та фізико-хімії олігомерів "Олігомер-94" (Чорноголовка, 1994). За результатами виконаних досліджень опубліковано 7 статей, 16 тезів доповідей, отримано 3 патенти та 3 авторських свідоцтва.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 3 розділів, висновків, списку цитованої літератури та додатка. Робота викладена на 127 сторінках машинописного тексту і містить 11 таблиць, 17 рисунків, 120 посилань на роботи вітчизняних та зарубіжних авторів.

Особистий внесок автора полягає в творчій та безпосередній участі у проведенні теоретичних та експериментальних досліджень; аналізі та оформленні результатів у вигляді публікацій, доповідей, заявок на винаходи; самостійному узагальненні окремих етапів досліджень та дисертаційної роботи в цілому.

Методологія, методи досліджень. Основні положення та висновки дисертаційної роботи сформульовано на основі всебічного аналізу наукової літератури за темою дисертації. При цьому автором використано широкий набір сучасних методик досліджень – основні результати робіт одержано з використанням колоїдно-хімічних, спектральних, рентгенографічних, віскозиметричних, фізико-механічних методів. Об'єктами досліджень були олігоєфіри, дізоціанати, похідні гідразину, олігомери та полімери у вигляді водних дисперсій на їх основі.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання досліджень, визначено наукову новизну роботи, а також висвітлено сучасне становище та перспективи розвитку дослідження та отримання аніоноактивних поліуретанових дисперсій.

В першій главі узагальнено та систематизовано наявні в літературі дані вітчизняних та зарубіжних авторів у галузі синтезу та дослідження властивостей і структури аніоноактивних поліуретанів. Викладено сучасні уявлення про можливі механізми процесу сульфування дізоціанатів. На основі аналізу літературних джерел обґрунтовано мету та завдання власних досліджень.

У другій главі описано синтез та очистку вихідних речо-

вин, синтез об'єктів досліджень, їх характеристики. Наведено методики досліджень структури та властивостей водних дисперсій сульфованих поліефіруретанів та плівок, що сформовані на їх основі.

Третя глава, в якій подано та обговорено експериментальні дані, складається із 6 розділів. У ній викладено результати вивчення процесу сульфування, обговорено особливості синтезу поліефіруретанів з сольовими сульфогрупами, одержання водних дисперсій на їх основі, а також подано результати досліджень їх структури та властивостей. Описано розроблені способи застосування водних дисперсій сульфованих поліефіруретанів у різних галузях народного господарства.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Синтез водних дисперсій сульфованих поліефіруретанів

З метою введення в ланцюг поліуретанів йонних груп, що обумовлюють здатність до самодиспергування з утворенням стійких водних дисперсій, розроблено спосіб синтезу аніоноактивних поліефіруретанів з сольовими сульфогрупами в жорстких сегментах макромолекули. Відмінною його особливістю є те, що йоногенну сульфогрупу вводять шляхом реакції сульфучого агента з ароматичним фрагментом макродіізоціанату у відсутності розчинника з наступною нейтралізацією основою та подовженням за рахунок реакції ізоціанатних груп з подовжувачами полімерного ланцюга різного типу у водному середовищі.

Розроблений спосіб отримання водних дисперсій поліефіруретанових йономерів складається з таких стадій:

- синтез ізоціанатних форполімерів (МДІ-);
- сульфування МДІ (СМДІ);
- нейтралізація сульфогруп основою;
- диспергування та подовження ланцюга у водному середовищі.

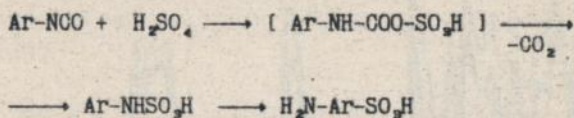
Синтез МДІ здійснювали в розтопі. Як вихідні сполуки було досліджено: поліоксипропіленгліколь (ПОПГ) молекулярної маси 1000, 2000, 3000; поліокситетраметиленгліколь (ПОТГ) молекулярної маси 1000, 2000, як ізоціанатний компонент було використано толуїлендіізоціанат (ТДІ, суміш ізомерів 2,4-2,6 у співвідношенні 65/35) та дифенілметандіізоціанат (ДМДІ), при цьому співвідношення NCO/OH = 2.

Для зміни змісту жорстких блоків в ланцюзі полімера було використано суміш ПОПГ з діетиленгліколем (ДЕГ) у співвідношенні від 1:1 до 7:1, при цьому відношення NCO до OH складало 2.

В розробленому способі як агент сульфування було використано 98% сірчану кислоту. Процес сульфування проводили при 348-358 К та значному надлишку ізоціанатних груп по відношенню до сірчаної кислоти.

Встановлено, що при реалізації методу прямого сульфування МДІ у відсутності органічного розчинника низькі значення вихідної в'язкості МДІ мають важливе, якщо не вирішальне значення, як для здійснення сульфування, так і для можливості подальшого диспергування системи у воді. Виявлено, що оптимальним для одержання сульфованих аніоноактивних дисперсій без використання органічного розчинника з в'язкістими характеристиками є МДІ на основі ПОПГ-1000 та ТДІ, а також на основі суміші ПОПГ-1000 з ДЕГ та ТДІ, які й стали об'єктами наших досліджень.

Процес сульфування ароматичних ізоціанатів звичайно протікає з проміжним утворенням змішаного ангідриду з наступним отриманням N-арилсульфамінової кислоти, що при термообробці перегрупується у відповідні похідні сульфамінової кислоти за схемою:



Особливості проходження процесу сульфування в досліджуваних МДІ вивчено на прикладі ряду реальних і модельних систем за допомогою методів ПМР¹H та ІЧ-спектроскопії.

Із спектрів ПМР¹H толуолу та п-толуолсульфоїкислоти, взятих як модельні системи, які дозволяють ідентифікувати функціональні фрагменти сульфованого МДІ, можна зробити висновки, що у спектрі толуолу спостерігається синглет ароматичних протонів при 7,2 м.д. у слабкому полі відносно тетраметилсилану. У спектрі сульфованого толуолу спостерігається кватрет сигналів системи протонів АВ з центром при 7,8 м.д., що рівнозначно свідчить про знаходження сульфогрупи у пароположенні бензольного кільця.

Дані ПМР¹H виявили, що при сульфуванні сірчаною кислотою ефіруретанових олігомерів значна частина (близько 67%) введених у досліджувану систему сульфогруп входить в ароматичне кільце.

Розглянуто також процес можливої взаємодії сульфуючого агента з уретановими групами. З'ясовано, що при сульфуванні модельної сполуки нонілфенілуретану при еквімолярному співвідношенні реагентів не відбувається помітних змін ІЧ-спектрів уретану. Це свідчить про відсутність взаємодії уретанових груп з сірчаною кислотою в умовах проведення реакції сульфування досліджуваного МДІ.

З метою вивчення процесу взаємодії концентрованої сірчаної кислоти з ізоціанатними групами при сульфуванні МДІ на основі ПОПТ-100 та ТДІ було досліджено ІЧ-спектри цього олігомеру до та після сульфування (рис.1). Вони характеризуються такими смугами поглинання (см⁻¹): 2270-коливання NCO-групи, 1730- валентні коливання C=O уретанової групи, 1600- коливання бензольного кільця, 3300-валентні коливання NH- уретанових або сечовинних груп.

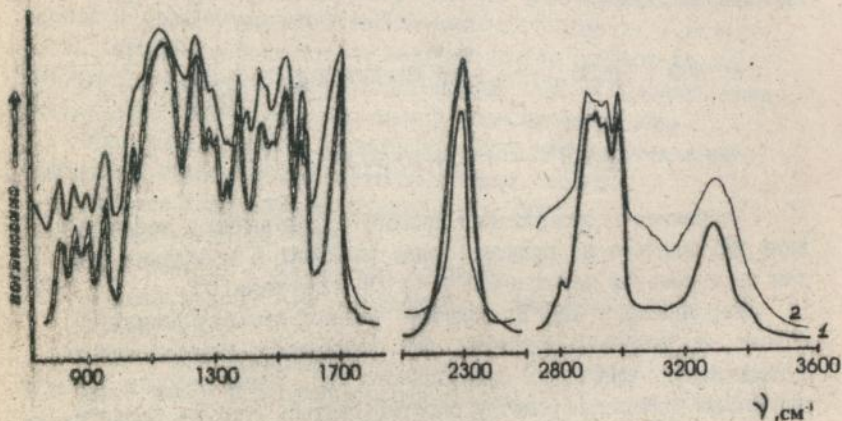


Рис.1. ІЧ-спектри поглинання ефіруретанового олігомеру
1 - нессульфованого, 2 - сульфованого (5 мас.%
H₂SO₄).

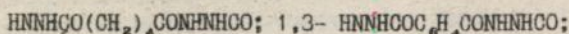
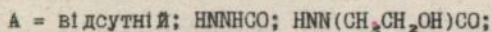
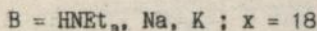
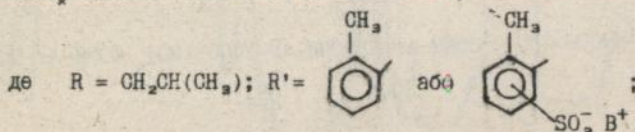
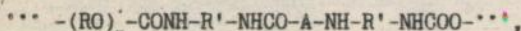
Як виходить з одержаних даних, зі збільшенням вмісту сірчаної кислоти інтенсивність смуги NCO-групи зменшується

снити при використанні агента сульфування в інтервалі від 0,8% до 8% від маси МДІ, що складає 0,08-0,8 молей сірчаної кислоти на 1 моль МДІ. Нижче вказаного інтервалу система неспроможна до самодиспергування у воді, а вище нього - втрачає здатність до відчутної реакції зростання полімерного ланцюга, що зв'язано зі значним вичерпанням NCO-груп.

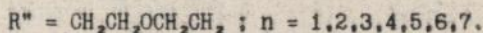
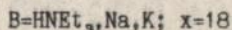
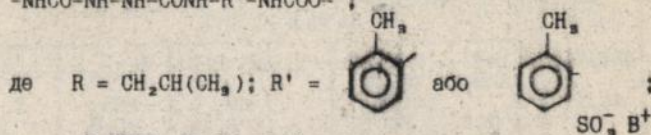
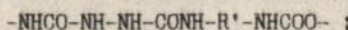
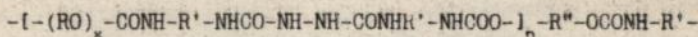
Для одержання стабільних дисперсій на даній стадії йонна група (-SO₃H) переходить у сольову форму (SO₃⁻) шляхом її нейтралізації. Як агенти нейтралізації були використані триетиламін, KOH, NaOH, олеат натрію. Агент нейтралізації вводили до системи одразу після сульфування у еквімольному співвідношенні з сірчаною кислотою або на стадії подовження разом з водним розчином подовжувача. Встановлено, що стабільні дисперсії, здатні до плівкоутворення, вдається отримати лише у випадку переводу SO₃H-групи до сольової форми шляхом безпосереднього введення триетиламіну як агента нейтралізації до розтопу сульфованого макродізоціанату.

Подовження отриманого МДІ з сульфогрупами у сольовій формі проводили одночасно з диспергуванням у воді. Як подовжувачі були використані гідрозингідрат, оксіетилгідрозин, дигідрозиди адипінової та ізофталевої кислот. Диспергування проводили в реакторі при швидкості перемішуючого пристрою не меншій за 200 об/хв.

Виходячи з вищевикладеного приблизну формулу сульфованих поліефіруретанових йономерів на основі ПОПГ-1000, ТДІ та різних подовжувачів полімерного ланцюга можна подати у такому вигляді:



а сульфованих поліефіруретанів на основі суміші ПОПГ-1000 та ДЕГ, ТДІ й гідрозингідрату таким чином:



Властивості водних дисперсій сульфонованих поліефіруретанів (СПЕУ)

Однією з основних колоїдно-хімічних властивостей водних дисперсій поліефіруретанових йономерів є їх дисперсність, що важлива насамперед як показник їх агрегативної стійкості. Середні розміри частинок водних дисперсій поліуретанів здебільшого визначаються методами отримання цих водних дисперсних систем. Встановлено, що час диспергування незначною мірою впливає на збільшення агрегативної стійкості колоїдних систем.

Найбільш важливим показником аніоноактивної водної дисперсії є вміст сульфогруп, достатня кількість яких робить систему стабільною та здатною до самодиспергування. Виявлено, що нижня межа вмісту сульфогруп у макроланцюг полімеру, при якій утворюється дисперсія, відповідає 0,8% мас. При збільшенні масової долі агента сульфування від 1 до 3% дисперсність частинок збільшується з 600 до 320-400 нм (табл.1), відповідно покращується показник агрегативної стійкості дисперсії.

Оптимальний розмір частинок відповідає 2,5-2,8% мас. сульфогруп. Проте через високу в'язкість сульфованого МДІ перемішування системи стає практично неможливим. Тому процес сульфування краще здійснювати при 2% мас. агента сульфування.

Було також досліджено способи диспергування СМДІ із розчину. Як органічні розчинники, що вводились для зниження в'язкості реакційної маси через технологічні причини, були використані ацетон та тетрагідрофуран.

Залежність властивостей поліуретанових дисперсій від кількості агента сульфонування

Но- мер зра- зка	H ₂ SO ₄ , мас.%, ±0,1	Показники якості					
		Сухий залишок %, ± 0,1	Агрега- тивна стій- кість*	pH	Размір частин, нм, ± 1,0	σ _{руйн} , МПа, ±0,5	ε _{в1дн} , %, ± 1,0
1	1,0	29,5	+ -	6,2	600	18,9	600
2	2,0	32,5	+ +	6,0	400	30,4	550
3	2,5	30,5	+ +	5,3	380	32,0	500
4	2,8	30,0	+ +	4,9	350	28,4	600
5	3,0	29,5	+ +	4,0	320	22,9	650
6	5,0	висока в'язкість, дисперсія не одержано					

*)

" + + " - стійка дисперсія;

" + - " - обмежено стійка дисперсія.

Одержані дисперсії утворюють еластичні прозорі плівки. Максимальних значень характеристики міцності досягають при найменшій кількості розчинника у сульфонованому макродізоціанаті. Після відгону розчинника дисперсії зберігають стійкість протягом не менше трьох місяців. У випадку розшарування вони здатні до редиспергування.

Структура та фізико-механічні властивості плівок,
що отримані із сульфоемісних поліефіруретанів

Об'єктами рентгенографічних досліджень були сульфоемісні ПЕУ, що були одержані шляхом синтезу в середовищі органічного розчинника та у вигляді водної дисперсії при різному вмісті йонних груп. Дані ширококутового розсіювання, типові для аморфних полімерів, свідчать про те, що зміни періодичності паракристалічної решітки при зростанні ступеня сульфонування та зміни схеми синтезу, незначні.

Криві малокутового розсіювання, що приведено на рис.2, дозволяють дійти висновку, що в одержаних полімерах формується мікрофазова структура, яка є характерною для блоккопо-

ліуретанів з високим ступенем несумісності гнучких та жорстких блоків. Про це говорить більша інтенсивність розсіювання та наявність дифракційних максимумів, що свідчать про упорядковане розташування мікрообластей фазового розділення.

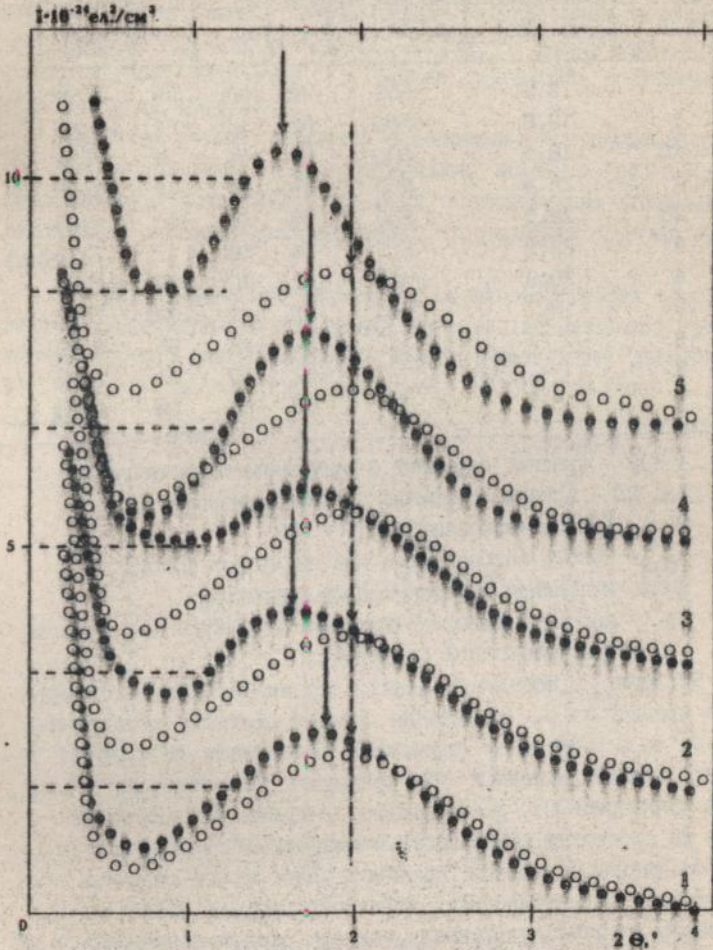


Рис.2. Крива малокутового розсіювання ПЕУ з різним вмістом сульфогруп (мас.%). 1 - 2; 2 - 2; 3 - 5; 4 - 6; 5 - 8. МДІ в йонній (●) та нейонній (○) формі.

Параметри гетерогенної структури наведено у табл.2.

Властивості та параметри структури йономерів

Вміст сульфогруп, %	Руйнівне напруження, σ , МПа	Відносне подовження ϵ , %	$D, \text{Å}$	h_{max}	λ_{max}	$(\eta^2)10^4$,
						$(\text{моль с})^2$ см ⁶
0	18,0	550	48	30	55	7,70
1	19,2	550	52	30	51	7,85
16	18,9	600	55	14	38	7,82
2	28,4	550	59	25	46	7,58
26	28,9	550	57	16	32	8,38
3	22,9	600	54	26	47	7,76
4	20,3	650	61	20	38	7,80
5	19,7	700	56	20	38	7,80
6	-	-	54	45	35	6,90
7	-	-	52	30	35	7,20
8	8,7	850	59	45	36	8,10

1 - 8 - зразки, отримані з органічного розчинника;

16, 26 - зразки, отримані з водної дисперсії.

D - період макрорешітки;

h_{max} - висота малокутового максимуму над фоном;

λ_{max} - напівширина малокутового максимуму;

(η^2) - середній квадрат флуктуацій електронної густини у мікрофазовій структурі.

Як видно з наведених даних, зростання ступеня сульфурвання призводить до збільшення ступеня фазового розділення. Переход від синтезу в середовищі розчинника до синтезу у вигляді водних дисперсій ПЕУ приводить до незначного збільшення періодичності розташування мікрофазових областей, а також до зростання дефектності макрорешітки. Збільшення рівня розсіювання в області гранично малих кутів свідчить про збільшення полідисперсності жорстколанцюгових областей. При зростанні ступеня сульфурвання вказані ефекти проявляються у більшій мірі.

Відмінності мікрофазової структури поліуретанових йономерів, сформованих з органічного розчину та з водної дисперсії, пов'язуються з тією обставиною, що дисперсії ПЕУ вміщують високодисперсні частинки розмірами біля 1000 Å, з гідрофільною поверхнею, насиченою йонами $-\text{SO}_3^-$ та переважною

концентрацією гідрофобних фрагментів всередині дисперсних частинок. Агрегування таких частинок з неминучістю призводить до іншого характеру розподілу заряджених груп, ніж при концентруванні системи ПЕУ-розчинник. Таким чином, переважне агрегування жорстких сегментів, що несуть сульфогрупи у вигляді плівок, отриманих із водних дисперсій, обумовлене передісторією матеріалу.

Найбільш стійкі дисперсії з високими показниками міцності плівок одержані при використанні поряд з олігофіром низькомолекулярного ДЕГ, для яких є характерним оптимальне сполучення гнучких (олігофірних) та жорстких (уретанових) блоків.

На рис.3 приведена залежність фізико-механічних властивостей аніоноактивних поліефруретанів від концентрації уретанових груп у макромолекулі. Вказані властивості досягають максимальних значень при концентрації ННСОО-груп рівній 11-15% мас.

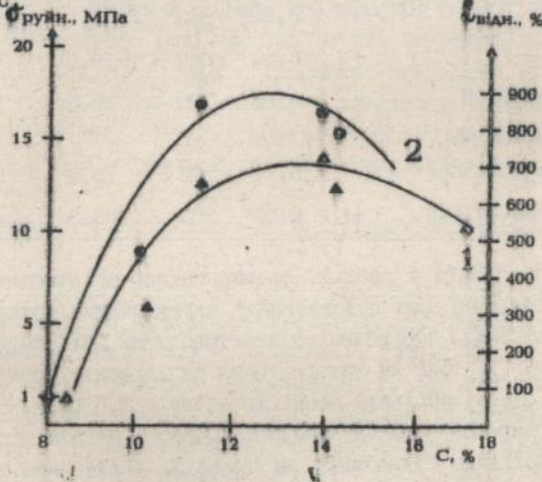


Рис.3. Залежність фізико-механічних характеристик плівок сульфонованих ПЕУ від концентрації уретанових груп:
1 - ϵ відн., 2 - σ руйн.

Фізико-механічні показники плівкових матеріалів, отриманих з водних дисперсій, залежать як від природи та співвідношення вихідних складових, так і від кількості йонних

груп у макромолекулі полімеру (див. табл.1). Зі збільшенням вмісту сульфогруп у макромолекулі полієфіруретану від 1 до 3% мас. спостерігається підвищення міцності плівок у 1,5 рази, що пов'язано зі збільшенням фізичних зв'язків. Оптимальними властивостями володіє зразок, що вміщує 2% мас. сульфогруп.

Фізико-механічні властивості полієфіруретанових йономерів можна регулювати при використанні як подовжувача ланцюга полімеру похідних гідрозину різної хімічної структури.

Таблиця 3

Властивості аніоноактивних ПЕУ дисперсій та плівок, одержаних на основі різних подовжувачів (конц. SO_3 -груп. - 1,0%)

№ зразків	Подовжувач	Властивос. дисперсій			Властивос. плівок	
		Агрегативна стійкість	pH	Розмір частинок, нм, $\pm 1,0$	σ руйн., МПа, $\pm 0,5$	ϵ відн., %, $\pm 1,0$
1.	H_2O	+ -	5,80	650	18,2	550
2.	H_2NNH_2	++	5,80	680	19,5	525
3.	$\text{H}_2\text{NHC}_2\text{H}_5\text{OH}$	+ -	5,85	700	18,5	700
4.	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHNH}_2$ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHNH}_2$	++	5,79	705	19,5	500
5.	1,3-(H_2NNHCO) $_2\text{C}_6\text{H}_4$	++	6,05	702	38,8	450

Як можна бачити з табл.3, фізико-механічні властивості плівок, що одержані при подовжуванні аліфатичними похідними гідрозину (зр.2-4), порівнянні з властивостями ПЕУ, подовжених водою (зр.1), тоді як використання дигідрозиду ароматичної кислоти (зр.5) збільшує міцність майже у 2,5 рази. Таким чином, для покращення характеристик міцності плівок біфункціональним похідним гідрозину, як правило, віддається перевага перед діамінами та водою. У їх присутності руйнівне напруження при розтягуванні плівок йономерів зростає у 2-2,5 рази.

На основі вищевикладеного можна діяти висновку, що властивості плівкових ПЕУ, одержаних із дисперсій, суттєво залежать від природи подовжувача. Вони досягають найбільш високих показників при використанні дигідрозиду ізофталевої кислоти, який дозволяє сформувати об'ємний та жорсткий сег-

мент, що сприяє реалізації найкращих умов для фазового розділу.

Властивості модифікованих водних дисперсій
сульфованих поліефіруретанів

Вивчено можливість цілеспрямованого регулювання колоїдно-хімічних та реологічних властивостей розроблених дисперсій СПЕУ введенням невеликих масових долей гідрофільних полімерів різної природи. Як реологічні модифікатори були використані водні розчини гідрофільних полімерів: альгінат натрію, карбоксиметилцелюлоза, поліакриламід, акрилова емульсія та полівініловий спирт.

Встановлено, що шляхом введення в досліджувану дисперсію вищезазначених полімерів з масовою долею від 1 до 8% можна регулювати величину динамічної в'язкості в інтервалі від 1,5 до 17 разів. Вказана кількість добавок обумовлена необхідністю збереження агрегативної стійкості досліджуваної дисперсії та міцності плівок при значному ефекті загуснення. В досліджуваному ряді модифікаторів максимальне значення в'язкості дисперсії при збільшенні показника агрегативної стійкості досягається введенням альгінату натрію. З точки зору збереження вихідних властивостей плівок найбільш ефективними є карбоксиметилцелюлоза та поліакриламід.

Практичне застосування досліджуваних поліефіруретанів

Розроблені йономери було застосовано як в'язучі та плівкоутворювачі в різних оздоблюючих, фарбуючих, дублюючих композиціях. На їх основі розроблені суміші для оздоблюючого виробництва текстильної промисловості, для хімічної обробки шкір, для поліграфії та інших галузей промисловості, для покращення експлуатаційних та гігієнічних показників при оздобленні шкіри. Покриття на шкірі мають високу стійкість до багаторазового згинання та тертя в сухому (збільшується на 6-10%) та мокрому (збільшується на 20%) стані.

Для поліграфії на основі аніоноактивної поліуретанової дисперсії розроблено спосіб одержання на папері з текстурою, що імітує пори деревини, та отримання на їх основі облицювальних плівок підвищеної якості для меблів.

Розроблені дисперсії поліефіруретанів з успіхом використовуються в текстильній промисловості для друку тканин піг-

ментами. Проведена їх дослідно-промислова перевірка з рекомендацією впровадження на Тираспільському ВО "Текстиль".

Проведено дослідження по розробці полімерних композицій на основі водних поліуретанових дисперсій для дезактивації радіоактивно-забруднених об'єктів. Випробування, що були проведені на Вірменській АЕС, у Мурманському морському пароплаванні, показали здатність до надійної дезактивації композиції на основі водних дисперсій сульфонованих поліетеруретанів.

Для застосування в медицині було розроблено композиції водних дисперсій з антибіотиками та дезінфікуючими речовинами. При цьому значні зони затримки росту мікробних зон спостерігалися для всіх досліджених доз антимікробно-активних речовин.

Показано, що отримані водні поліетеруретанові композиції з антибактеріальними та антисептичними властивостями можуть бути з успіхом використані в медичній практиці (Акт випробувань антимікробних властивостей одержано від Інституту мікробіології та вірусології НАН України у 1992р).

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблено спосіб отримання йономерних сегментованих поліетеруретанових агрегативно стійких та екологічно чистих водних дисперсій, що містять сольову сульфогрупу в основному ланцюзі, шляхом прямого сульфування макродізоціанатів без використання органічного розчинника.

2. Встановлено, що процес сульфування в розтопі макродізоціанатів з кінцевими ізоціанатними групами супроводжується перегрупованням сульфогрупи в ароматичне кільце.

3. Показано, що сульфований макродізоціанат в присутності основи набуває здатності до самодиспергування у воді, що залежить від концентрації йонних центрів, а також від хімічної природи агента нейтралізації.

4. Показана можливість скерованої зміни колоїдно-хімічних та фізико-механічних властивостей поліетеруретанових йономерів відповідним вибором вихідних компонентів, подовжувачів ланцюга, агентів нейтралізації. Встановлено, що при відповідних співвідношеннях м'яких та жорстких блоків у макромолекулі полімеру, можна в широкому інтервалі змінювати міцність плівок.

5. Введення йонних груп в основний ланцюг жорсткого блоку сегментованих поліефіруретанів призводить до посилення ступеня мікрофазового розділу гнучких та жорстких блоків. При цьому зберігається характер мікрофазової структури вихідного нейонного ПЕУ.

6. Досліджені фізико-механічні та реологічні властивості сульфонованих йономерів, що модифіковані гідрофільними полімерами. Знайдені умови одержання стійких систем з оптимальними характеристиками.

7. На основі проведених досліджень вперше на базі доступної сировини розроблено технологію отримання аніоноактивної поліуретанової дисперсії марки "ПУЛАН" на ДВ ІХВС НАН України.

8. Розроблені водні дисперсії сульфонованих поліефіруретанів є ефективними в'яжучими для просочуючих, фарбуючих, плівкоутворюючих сумішей для текстильної, шкіряної, взуттєвої, деревообробної та інших галузей народного господарства.

Основний зміст дисертації викладено в таких роботах:

1. Полиуретановые водные дисперсии на основе сульфированных полиизоцианатов. А.П.Греков, С.А.Сухорукова, Л.А.Чумак и др. // Укр. хим. журн. - 1987. -36, № 12. -С.1317 -1319.

2. Синтез и исследование анионоактивных полиуретановых латексов. С.А.Сухорукова, Л.А.Чумак, А.П.Греков и др. //Высокомолекуляр. соедин. Сер.А. -1988. -30, №6. -С.1206-1209.

3. Сухорукова С.А., Греков А.П., Травинская Т.В., Чумак Л.А. Влияние водорастворимых полимеров на реологические свойства полиуретановых анионоактивных латексов // Пласт.массы. -1988. №10. -С.25-27.

4. Применение полиуретановой пасты для прямого стабилизирования тканей. Л.И.Коробий, С.А.Сухорукова, Л.А.Чумак и др. // Известия ВУЗов. -1987. №1. -С.88-90.

5. Костына М.В., Чумак Л.А., Мищенко А.В., Сарибекон Г.С. Печатание пигментами с применением полиуретановых латексов // "Теоретические аспекты крашения текстильных материалов и синтеза красителей": Межвуз. сб. научн. трудов, Иваново, -1991. -С.13-17.

6. Чумак Л.А., Сухорукова С.А., Греков А.П. Синтез и исследование сульфосодержащих олигоэфируретанов. // Докл.

НАН Украины. -1995. №8. -С.14-17.

7. Сухорукова С.А., Чумак Л.А., Левченко Н.И. Вододиспергируемые полиуретановые системы // Лакокрас.матер. и их примен. -1991. №3.-С.20-21.

8. Греков А.П., Сухорукова С.А., Чумак Л.А. Анионоактивные полиуретановые латексы // "Синтетические латексы, их модифицирование и применение": Сб.матер. VII Всесоюз.латексн.конф., М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. -С.115-120.

9. Патент Украины № 4280, патент России № 1286604. Способ получения анионоактивных полиуретановых дисперсий. Сухорукова С.А., Греков А.П., Чумак Л.А. 11.11.1993.

10. Патент России № 2016003, Новикова О.А., Шорохов В.М., Сухорукова С.А., Греков А.П., Чумак Л.А., Фабуляк Ф.Г. Препрег. 15.07.1994.

11. А.с. 1687625 СССР, МКИ С 14 С 11/ 00 Способ отделки кож.С.А.Ивашкевич, Л.Н.Кожанова, Л.А.Ноженко, Сухорукова С.А., Чумак Л.А., Греков А.П. и др. -Опубл. 30.10.1991. Бюл.-40.

12. Сухорукова С.А., Чумак Л.А. Серосодержащие полиуретановые иономеры // Тез.докл. XVII Всесоюзн.конф."Синтез и реакционная способность органических соединений серы", Тбилиси, 1989, -С.230.

13. Чумак Л.А., Греков А.П. Анионоактивные водорастворимые полиуретаны и их применение // Тез.докл. IV Всескз.конф. "Водорастворимые полимеры и их применение", Иркутск, 1991. -С.9.

14. Чумак Л.А., Сухорукова С.А., Греков А.П. Пленкообразующие вододиспергированные полиуретановые иономеры // Тез.докл. Всесоюзн.семинара "Полимерные пленки и покрытия", Ленинград, 1991. -С.62-64.

15. Сухорукова С.А., Чумак Л.А., Греков А.П. Композиции на основе сульфосодержащих полиуретановых латексов и их применение // Тез. докл. VII Всесоюзн.латексн.конф. "Синтетические латексы и их применение", Воронеж, 1991. -С.26.

16. Шилов В.В., Чумак Л.А., Гомза Ю.П., Греков А.П. Микрофазовая структура сульфированных олигоэфируретанов // Тез.докл.V Всесоюзн.конф. по химии и физико-химии олигомеров "Олигомер-94", Черноголовка. 1994. -С.38.

17. Чумак Л.А., Храковский В.А., Греков А.п., Сухорукова С.А. Исследование процесса сульфирования олигомерных изоцианатов // Тез.докл. V Всесоюзн. конф. по химии и физико-химии олигомеров "Олигомер-94", Черноголовка. 1994. -С.196.

АННОТАЦІЯ

Чумак Л.А. "Сульфосодержащие полиэфиуретаны и водные дисперсии на их основе". Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06.- химия высокомолекулярных соединений. Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 1995.

Защищается 17 научных работ, содержащих методы синтеза, результаты исследования и пути регулирования свойств сульфированных полиэфиуретанов и водных дисперсий на их основе. Предложен и внедрен способ получения иономерных экологически чистых полиэфиуретанов путем сульфирования макродиизоцианатов в расплаве без применения органических растворителей. На основе полученных водных дисперсий разработаны эффективные связующие для пропитывающих, красящих, пленкообразующих составов, используемых в различных отраслях промышленности.

ANNOTATION

Ljudmyla CHUMAK. Sulphuring polyetherurethanes and its water dispersions. Manuscript. Dissertation submitted in fulfillment of requirement for a Scientific degree of Philosophy Doctor (Chemistry) in the field of 02.00.06. - Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 1995. 17 scientific works on synthesis methods and results of researches of sulphuring polyetherurethanes and its water dispersions are defends. The method of ionomeric polyetherurethanes creation by sulphuring of macrodiisocyanates without organic solvents was offered and inculcate. The water dispersions of this ionomeric polyetherurethanes are effective connective of the different film-making compositions that have used wide enough in industry.

Ключові слова: поліефіуретани, сульфування, дисперсії, плівки.

Людмила Чумак

Підл. до друку 27.06.86.

Формат 80x84/16. Папір офс. Офс. друк.

Ум. друк. арк. 0,8. Сбн.-вид. арк. 1,0. Тираж 100 прим.

Зак. 77.

Поліграфічна дільниця Інституту економіки НАН України.
262011 м. Київ 11, вул. Панаса Мирного, 26.

454466

AB 32.937

AB 32.937