

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

На правах рукопису

ТРАВІНСЬКА  
Тамара Вячеславівна

СУМІШІ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ ПОЛІУРЕТАНІВ І ПОЛІАКРИЛАТІВ

02.00.07-фізична хімія полімерів

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ-1997

544: 678.01  
Дисертацією є рукопис.  
Робота виконана в Інституті хімії  
НАН України.

АВ 36.960  
ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00761053 (M)

Науковий керівник: академік НАН України  
доктор хімічних наук, професор  
Ю.С. Ліпатов  
доктор хімічних наук, професор  
А.П. Греков

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
В.В. Шилов  
доктор хімічних наук, професор  
Б.В. Єременко

Провідна організація: Інститут біоорганічної хімії та  
нафтохімії НАН України, м. Київ

Захист відбудеться "12" березня 1997р. о 14 годині на  
засіданні Спеціалізованої вченої ради Д 01.71.01 при Інституті хімії  
високомолекулярних сполук НАН України / 253660, Київ, Харківське  
шоше, 48; тел. (044) 551-03-86, факс (044) 552-40-64

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

Автореферат розіслано "10" лютого 1997 р.

Вчений секретар Спеціалізованої  
вченої ради Д 01.71.01  
доктор хімічних наук

*Ю.М. Нізельський*  
Ю.М. Нізельський

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Виробництво дисперсій та латексів набуло широкого розвитку завдяки ресурсозберігаючим та екологічно чистим технологіям їх одержання і застосування. Нині відома велика кількість полімерів, що утворюють стійкі водні дисперсії з цінними характеристиками. Проте зрослі вимоги до виробів на їх основі вимагають створення композицій з новим комплексом властивостей. Одним із шляхів розв'язання цієї проблеми є цілеспрямована зміна властивостей полімерів їх взаємною модифікацією, тобто змішуванням.

Полімерні суміші досліджуються протягом багатьох років. Русійна сила їх вивчення - поліпшення характеристик існуючих матеріалів. На підставі аналізу літературних джерел щодо сумішей водних дисперсій полімерів можна зробити висновок, що поряд із синтезом нових сполук це є одним із головних напрямків сучасної полімерної технології. Порівняно з великим обсягом накопиченого експериментального матеріалу стосовно сумішей полімерів, літературних джерел щодо поліуретанових та поліакрилатних латексних сумішей досить мало. Це свідчить про відсутність систематичних даних з цієї проблеми, хоча за розмірами виробництва та використання ці латекси займають одне з провідних місць.

Серед поліуретанових матеріалів дуже перспективними є поліуретанові іономери. Їх перевага полягає у широких можливостях спрямованої зміни фізико-механічних, термомеханічних та інших характеристик, а також у їхній здатності до самодиспергування у воді з утворенням стійких водних дисперсій. Тому одержання та дослідження сумішей водних дисперсій поліуретанових іономерів та поліакрилатів, вивчення їх властивостей, процесів, що мають місце при змішуванні, особливостей структурної організації, концентраційної залежності колоїдно-хімічних, реологічних, термодинамічних, фізико-механічних властивостей, встановлення інтервалів сумісності, закономірностей формування поверхневого шару,

оцінка здатності компонентів до вибіркового накопичення на поверхні є актуальним завданням фізичної хімії полімерів.

Основні дослідження в царині одержання, вивчення та використання поліуретан-поліакрилатних сумішей розпочато у 80-их роках. Проте нині налічується незначна кількість робіт, присвячених цій темі. Найактивніше дослідження в даному напрямку проводяться в Японії, США, Німеччині.

Дана робота виконана у рамках досліджень ІХВС НАН України згідно з темами: "Провести науково-дослідні роботи по створенню поліадиційних іономерів, виготовити партію нових полімерів в умовах дослідного виробництва та провести їх дослідно-промислово перевірку" (1986-1989рр.), № держ. реєстрації 01. 86.-0045130 та "Створення нових поколінь полімерів з макроциклічними та іоногенними фрагментами, що мають комплексоутворюючі, вогнестійкі та інші властивості" (1990-1994рр.), № держ. Реєстрації 01.93.-0037257.

**Мета роботи** полягала в розробці агрегативно стійких поліуретан-поліакрилатних латексних сумішей, встановленні закономірностей зміни їх колоїдно-хімічних, реологічних, термодинамічних, в'язкопружних та фізико-механічних властивостей в залежності від складу та умов одержання, виявленні особливостей поверхневого стану плівок.

Поставлена мета обумовлювала вирішення таких завдань:

1. Синтез поліуретанових водних дисперсій.
2. Одержання їх сумішей з дисперсіями поліакрилатів.
3. Визначення колоїдно-хімічних, реологічних, фізико-механічних, термо-динамічних, в'язкопружних характеристик та встановлення зв'язку між колоїдно-хімічними властивостями сумішей і фізико-механічними властивостями плівок на їх основі.
4. Вплив кількісного складу на стійкість сумішей та визначення меж сумісності компонентів.
5. Аналіз поверхневого складу бінарних латексних плівок.

6. Цілеспрямоване регулювання реологічних та фізико-механічних властивостей.

**Наукова новизна.** Вперше проведено комплексне дослідження сумішей водних дисперсій поліуретану та поліакрилату, одержаних як механічним змішуванням, так і введенням поліакрилатного компонента у водно-ацетоновий розчин сульфованого поліуретанового форполімеру на стадії його подовження та диспергування. Визначено склад (до 50 % мас. вмісту ПА) та умови одержання агрегативно стійких систем з оптимальними колоїдно-хімічними властивостями і здатністю до плівкоутворення. Встановлено, що колоїдні суміші поліуретану та поліакрилату відносяться до структурованих неньютонівських рідин з тіксотропними властивостями. Показано, що в сумішах, одержаних введенням поліакрилату в поліуретановий форполімер у межах вмісту поліакрилату до 20% мас, спостерігається підвищення міцнісних властивостей двокомпонентних плівок порівняно з властивостями плівок індивідуальних полімерів. Встановлено, що в цих межах суміші характеризуються негативною вільною енергією змішування, тобто компоненти в них термодинамічно сумісні. Вперше досліджено поверхню поліуретан-поліакрилатних сумішевих плівок та встановлено, що поверхневі шари збагачені поліакрилатом. Показано, що введення малої кількості ПА (до 20% мас.) сприяє посиленню мікрофазового поділу в системі. Визначена можливість регулювання реологічних властивостей поліуретанових дисперсій введенням поліакрилатних емульсій та водорозчинних полімерів. Це дозволяє оптимізувати рецептури композицій на основі вивчених сумішей для різного застосування.

**Практичне значення роботи.** Одержані результати дозволяють прогнозувати та цілеспрямовано регулювати властивості сумішей, змінюючи їхній склад та умови одержання, відкривають можливості створення матеріалів із бажаним комплексом властивостей, перспективних як екологічно чисті сполучники, просочуючі речовини для шкіряної, взуттєвої промисловості (А.с. № 1687625),

плівкоутворювачі у виробництві шпалер та фоліантів, компоненти клейових композицій та фарб, дезактивуючі композиції для захисту від  $\alpha$ - та  $\beta$ -радіоактивних забруднень промислових об'єктів.

**Апробація роботи.** Результати роботи доповідались на: Республіканській конференції "Вклад молодых ученых и специалистов в ускорение научно-технического прогресса в полиграфической промышленности" (Київ, 1988); II Всесоюзній науково-технічній конференції "Реология и оптимизация процессов переработки полимеров" (Іжевськ, 1989); Школі-семінарі "Формирование поверхности и межфазные взаимодействия в композитах" (Іжевськ 1989); II Всесоюзній конференції "Смеси полимеров" (Казань 1990); XIX Науково-технічній конференції молодих учених та спеціалістів "Физика и механика композиционных материалов на основе полимеров" (Гомель, 1990); VI Всесоюзній конференції молодих учених з фізичної хімії "Физхимия-90" (Москва, 1990); Нараді "Лакокрасочные материалы и их применение" (Алушта, 1991); Школі-семінарі "Формирование поверхности и межфазные явления в композитах" (Іжевськ, 1991); Всесоюзному семінарі "Полимерные пленки и покрытия" (Ленінград, 1991); VI Всесоюзній конференції "Синтетические латексы, их применение и модифицирование" (Воронеж, 1991); III Міжнародному симпозиумі "Polymers for advanced technologies" (Піза, Італія, 1995); VIII Українській конференції з високомолекулярних сполук (Київ, 1996); Міжнародній конференції "7th International Conference on Colloid Chemistry" (Егер, Угорщина, 1996); Міжнародній конференції "Partnership in Polymers" (Кембрідж, Англія, 1996); Міжнародній конференції "5th International Conference on Polymer Characterization" (Дентон, США, 1997).

**Публікації.** Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 23 публікаціях: 10 статтях, 12 тезах доповідей та авторському свідоцтві на винахід.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається із вступу, 3-х глав, висновків, списку цитованої літератури. Робота викладена на 135 сторінках машинописного тексту і містить 24 ри-

сунки, 14 таблиць, 143 посилання на роботи вітчизняних та зарубіжних авторів.

**Особистий внесок автора** полягає в плануванні експерименту та постановці пов'язаних з його виконанням завдань; безпосередній участі у проведенні досліджень, добиранні, вивченні та систематизації літератури з питань цих досліджень; аналізі та оформленні результатів у вигляді публікацій; самостійному узагальненні окремих етапів досліджень та результатів дисертаційної роботи у цілому.

**Методологія, методи досліджень.** Основні положення та висновки дисертаційної роботи сформульовано на основі підбору, вивчення, систематизації та аналізу наукової літератури за темою дисертації і одержаних експериментальних даних. Результати роботи одержано з використанням сучасних методик та методів досліджень. Автором застосовані колоїдно-хімічні, фізико-механічні, віскозиметричні, спектральні, сорбційні методи. Об'єктами досліджень були поліуретанові аніономери у вигляді водних дисперсій, поліакрилатні водні дисперсії та їхні суміші, а також різні водорозчинні полімери, які використовують як реологічні модифікатори.

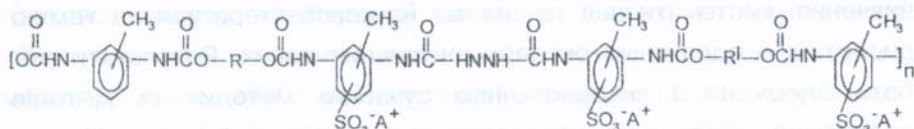
**У вступі** викладено стан проблеми, обґрунтовано актуальність теми та наукову новизну, сформульовано мету і завдання досліджень.

**У першій главі** наведено узагальнені та систематизовані літературні дані у галузі водних дисперсій поліуретанових іономерів та сумішей різних полімерів у вигляді водних дисперсій і латексів. Особлива увага звернена на поверхневі явища, агрегативну стійкість, зміну колоїдно-хімічних властивостей при змішуванні водних дисперсій полімерів, структуру та властивості сумішевих плівок, реологічну модифікацію водних дисперсій полімерів.

**Другу главу** присвячено опису вихідних сполук, методів їх очищення та одержання об'єктів досліджень. Розглянуто експериментальні методи, які використовувались при виконанні роботи.

Як вихідні сполуки для одержання дисперсій поліуретанових аніономерів були використані олігоефіри з кінцевими гідроксильними групами: оліго-оксипропіленгліколь (ПОПГ) з молекулярною масою 1000, 2000; оліго-окситетраметиленгліколь (ПОТГ) з молекулярною масою 1000, 2000; діізоціанати: суміш 2,4- та 2,6-толуїлендіізоціанатів (ТДІ), 4,4'-дифенілметандіізоціанат (ДФМДІ); гідразин та його похідні: дигідразиди дикарбонових кислот; діетиленгліколь (ДЕГ); триетиламін; сірчана кислота; ацетон; диметилформамід.

Елементарна ланка аніоноактивного поліуретану має такий вигляд:



$R = [CH(CH_3)CH_2O]_x$ ;  $[(CH_2)_4O]_y$ ;  $x=18, 36$ ;  $y=14, 28$

$R^1 = -(CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-)$ ;  $A = Na^+; K^+; N^+(C_2H_5)_3$ ;

Як поліакрилатну складову використовували водну дисперсію кополімеру етилакрилату, нітрилу акрилової кислоти та метакрилової кислоти (84:13:3) - АК-224, ТУ 6-1-24-44-83 (ПА).

Модифікуючими добавками були: водний розчин кополімеру етилакрилату, метилметакрилату та амонійної солі акрилової кислоти - ОЛД-02-ЭМА, ТУ 6-01-2-701-84 (КПЛ); акрилова емульсія АК 216-48 - продукт полімеризації бутіл-акрилату і метакрилової кислоти, ТУ 6-1-24-44-78 (ЕПАК); альгінат натрію (АН); карбоксиметилцелюлоза (КМЦ); поліакриламід (ПАА); полівініловий спирт (ПВС).

Були одержані суміші двох типів:

1. Механічні суміші - введенням у поліуретановий латекс від 1 до 50 % мас. (ПА) та більше - до 100% мас. (КПЛ) поліакрилатного компоненту, 1-5% мас. решти модифікаторів.

2. Суміші, одержані в процесі синтезу поліуретанового компоненту - введенням водного розчину, що містить розраховану кількість поліакрилатної дисперсії (1-50% мас.) та гідразингідрату, в ацетонний розчин аніонного поліуретанового форполімеру на стадії його диспергування та подовження ланцюга.

У третій главі представлені результати експериментальних досліджень, їхній аналіз, зроблено висновки.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

**Дисперсії поліуретанових аніономерів. Одержання, властивості.**

Методика одержання дисперсій поліуретанових аніономерів складається з послідовності таких етапів: синтез ізоціанатних форполімерів, їх сульфонування, нейтралізація сульфогруп, диспергування та подовження ланцюга.

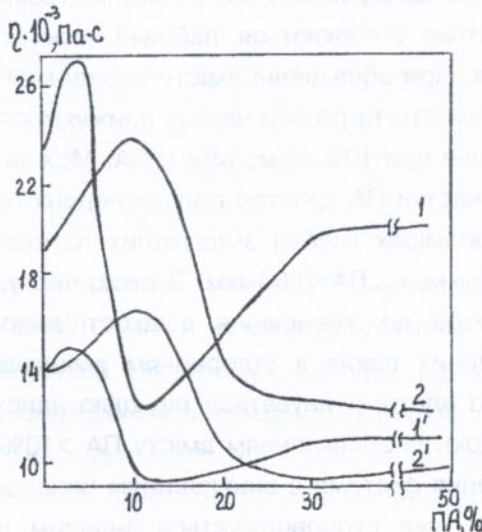


Рис. 1.  
Концентраційні залежності структурної(1,2)  
та ньютонівської(1',2') вязкостей ПУ-ПА  
сумішей від складу.  
1,1'-через добу; 2,2'-через 30 діб.

Синтезовані дисперсії здатні утворювати еластичні, прозорі плівки, міцнісні характеристики яких досягають максимальних значень при: використанні поряд із олігоєфіром низькомолекулярного ДЕГ, найменшій кількості розчинника у сульфованому макродіізоціанаті, концентрації  $\text{NHCOO}$ -груп 11-15% мас., вмісті сульфогруп 2% мас.

### **Суміші поліуретану та поліакрилату у вигляді водних дисперсій.**

У цьому розділі описано структурні зміни, які мають місце при механічному змішуванні та подальшому зберіганні сумішей водних дисперсій поліуретану та поліакрилату.

Як видно із концентраційних залежностей в'язкості (рис.1), із збільшенням вмісту ПА до 3% структурна (при  $\dot{\gamma}=5,4\text{с}^{-1}$ ) та ньютонівська (при цілком зруйнованій структурі) в'язкість сумішей після витримки протягом доби помітно збільшуються. Враховуючи, що розмір часток при цьому практично не змінюється, можна припустити, що в системі утворюються лабільні агрегати глобул із змішуваних латексів. При збільшенні вмісту акрилатної складової в суміші понад 3% в'язкість та розмір часток знижуються, набуваючи мінімального значення при 10%-ному вмісті ПА. Можна припустити, що із збільшенням частки ПА зростає полідисперсність системи за рахунок різниці в розмірах глобул змішуваних латексів майже на порядок:  $r_{\text{ср.ПУ}}=0,4\text{мкм}$ ,  $r_{\text{ср.ПА}}=0,04\text{мкм}$ . В свою чергу, збільшення полідисперсності веде до зменшення в'язкості внаслідок перерозподілу адсорбційних шарів з утворенням змішаних лабільних агрегатів часток, які здатні руйнуватися під дією напруги зсуву та при розведенні водою. Із збільшенням вмісту ПА  $>10\%$  мас. відбувається структурування системи з виникненням безпосередніх контактів між частками, яке супроводжується значним підвищенням структурної в'язкості. Відсутність зміни в'язкості при подальшому збільшенні вмісту ПА в системі свідчить про завершення структуроутворення. Після витримки сумішей протягом 30 діб, незважаючи

на загальне зниження як структурної, так і ньютонівської в'язкостей за рахунок ущільнення утворених агрегатів, в системі виникають нові лабільні агрегати та відбувається їх зміцнення. Про це свідчить збільшення ньютонівської і структурної в'язкостей, що найбільш яскраво проявляється при 10% ПА. При подальшому збільшенні вмісту ПА в'язкість знижується. Усі досліджені суміші є тіксо-тропними системами.

Кількісною характеристикою співвідношення процесів утворення нетривких агрегатів та їхнього поступового зміцнення може бути різниця між значеннями в'язкості при певному малому значенні напруги зсуву та відповідними значеннями ньютонівської в'язкості (табл.1).

Таблиця 1

**Зміна різниці між структурною та ньютонівською в'язкостями( $\Delta$ ) в залежності від часу зберігання сумішей**

Зміст ПА, %	$\Delta$		Зміст ПА, %	$\Delta$	
	1 доба	30 діб		1 доба	30 діб
0,2	5,97	5,0	10	2,6	7,24
0,5	8,85	5,1	20	5,43	2,9
1,0	9,22	5,3	30	8,87	3,44
3,0	12,6	6,2	50	3,27	1,82
5,0	12,3	6,83			

У суміші із вмістом 10% мас. ПА, при старінні переважають процеси утворення слабких зв'язків ( $\Delta$  зростає). В інших сумішах з часом  $\Delta$  зменшується. Це пояснюється тим, що зростання агрегатів приводить до зменшення їх сумарної поверхні та кількості в одиниці об'єму, внаслідок чого ньютонівська в'язкість зменшується. Збільшення розміру агрегатів та їхнє зміцнення з часом зменшує кількість місць, по яких може відбуватися руйнування структури в процесі, що приводить до поступового виродження структурної гілки та наближення характеру течії до ньютонівського.

Відомо, що для плівок з дисперсних сумішей характерна сітка, яка утворюється чередуванням ділянок скоагульованих часток двох компонентів. Формування такої структури зумовлює неадитивні зміни фізико-механічних властивостей плівок в залежності від складу. При цьому міцнісні характеристики сумішевих плівок не перевищують відповідних показників для плівок індивідуальних компонентів. Основний внесок у міцнісні властивості вносять контакти ПУ латексу, а не контакти між різнорідними частками. Можливо, в цьому випадку при контактах різнорідних часток відсутня глибока міжмолекулярна дифузія полімерних ланок і сполучення глобул обмежується щільним контактом їх поверхневих шарів із збереженням двофазності. При зберіганні плівок їхня міцність зростає за рахунок ущільнення агрегатів, які утворюються.

При створенні полімерних композицій на основі сумішей полімерів, технологічні та експлуатаційні властивості яких визначаються природою та властивостями поверхневого шару, особливого значення набувають дослідження стану поверхні та процесів, що відбуваються в поверхневих шарах. Методом РФЕС було виявлено, що для полімерних композицій в плівках хімічний склад поверхні

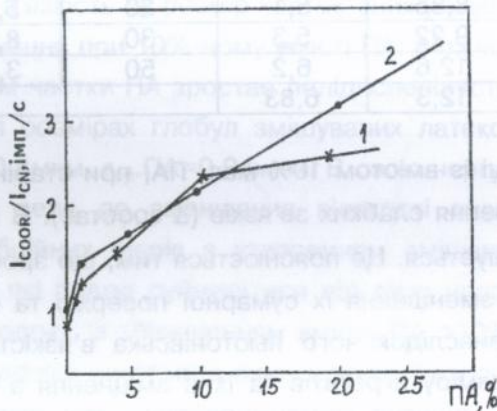


Рис.2.

Залежність співвідношення інтенсивності ліній C(O)OR та CN в РФЕС спектрах 1-через 7 діб, 2-через 30 діб.

суттєво відрізняється від об'ємного. При порівнянні інтенсивності ліній вуглецю спостерігається суттєве перевищення інтенсивності ліній в уретановому угрупованні з  $E_{зв}=286,6$  еВ. Відносно інтенсивності лінії вуглецю в ефірних угрупованнях  $E_{зв}=289,4$  еВ. При аналізі співвідношення інтенсивності ліній, відповідних угрупованню  $C(O)R$ , які характеризують кількість ПА, до інтенсивності ліній  $CN$  уретанового угруповання виявлено, що кількість ПА в поверхневих шарах не пропорційна його фактичному вмісту в системі (рис.2). На цій підставі можна припустити, що відбувається міграція ПА на вільну поверхню зразків. Цей висновок впливає з порівняння експериментальних та розрахованих співвідношень  $I_{C(O)OR}/I_{CN}$ . Так, при 20% вмісті ПА, значення, розраховане за співвідношенням компонентів, дорівнює 0,13; хоча за експериментальними даними воно складає 0,26. Така невідповідність пояснюється потягом системи до мінімальної міжфазної енергії на межі з повітрям: оскільки ПА має меншу поверхневу енергію, його міграція на поверхню енергетично вигідна. Найшвидша міграція ПА в поверхневі шари відмічається при його вмісті у системі до 10% мас. На електронних спектрах сумішей поряд із лінією азоту ПУ відзначається додаткова лінія з вищою енергією зв'язку, що може бути наслідком більш міцної взаємодії макромолекул різної природи порівнянно з однорідними. Питання про природу такої взаємодії поки що залишається відкритим.

При вмісті ПА понад 10% швидкість його міграції на поверхню зразків зменшується. Протягом зберігання зразків процеси перерозподілу ПА продовжуються і спостерігається подальше зростання його кількості на вільній поверхні плівки. Так, при 1%-ному вмісті ПА в композиції, його кількість на поверхні зразка, судячи із співвідношення ліній, характерних для ПА та ПУ, зростає на 20%. Збільшується кількість ПА на поверхні і при більшому його вмісті в суміші. Міграція ПА у поверхневі шари сприяє формуванню мікротерогенної структури, яка обумовлює неадитивні зміни фізико-механічних властивостей плівок в залежності від складу. В усіх



зразках спостерігається підвищення еластичності при збереженні міцності. Очевидно, при механічних навантаженнях зони, збагачені акрилатом, поводять себе як еластичні прошарки.

Встановлено, що процеси міграції ПА на поверхню композиції залежать не тільки від часу зберігання зразків, але і від хімічної природи субстрату, на якому вони сформовані. В якості останнього використовували поліетилен ПЕ ( $\sigma=31\text{МН/м}$ ) та політетрафторетилен ПТФЕ ( $\sigma=18\text{МН/м}$ ). Досліджена поверхня плівок полімеру на межі полімер-повітря і полімер-субстрат (табл.2). Для поверхневого шару плівки, сформованої на ПЕ, співвідношення інтенсивностей ліній вуглецю приблизно відповідає такому ж для плівки ПА, але в значній мірі перевищує цей показник для плівки, сформованої на ПТФЕ. Можливо, що міграція ПА інтенсифікується на більш високоенергетичній поверхні (ПЕ). Про це свідчить також менший вміст азоту на поверхні полімер-повітря. На межі полімер-субстрат кількість азоту в порівнянні з поверхневим шаром є надто великою (як у чистому ПУ). Таким чином, судячи з відносних концентрацій азоту та співвідношення смуг вуглецю, найбільш інтенсивно міграція ПА відбувається на більш високоенергетичній підкладці.

### **Властивості поліуретан-поліакрилатних водних дисперсій.**

В даному розділі представлені результати досліджень поліуретан-поліакрилатних водних дисперсій, одержаних у процесі синтезу аніономерного поліуретану. Введення ПА в ацетоновий розчин аніономерного поліуретанового форполімеру здійснювалось на стадії його диспергування та подовження ланцюга. В табл.3 представлені властивості індивідуальних та синтезованих дисперсій і плівок. При 10%-ному вмісті акрилатного компоненту в суміші величина поверхневого натягу є більшою, ніж для індивідуальних та змішаних латексів. Як відомо, поверхневий натяг суміші тим вищий, чим сильніша міжмолекулярна взаємодія компонентів. Підвищена

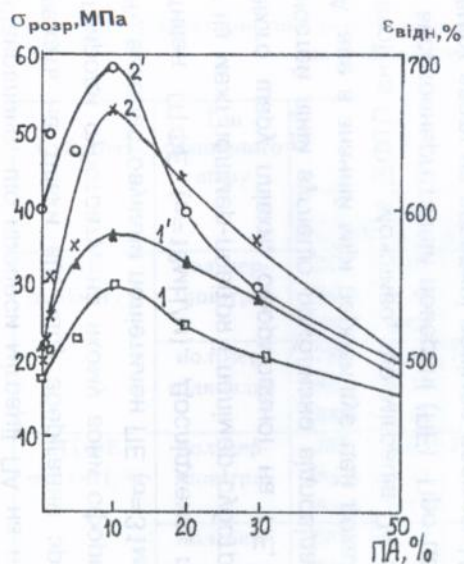


Рис.3.  
Концентраційні залежності розривної міцності( $\sigma$ ) та відносного подовження( $\epsilon$ ) ПУ-ПА плівок.  
1-вихідне  $\sigma$ , 2-вихідне  $\epsilon$   
1' -  $\sigma$  після витримки плівок у воді  
2' -  $\epsilon$  після витримки плівок у воді

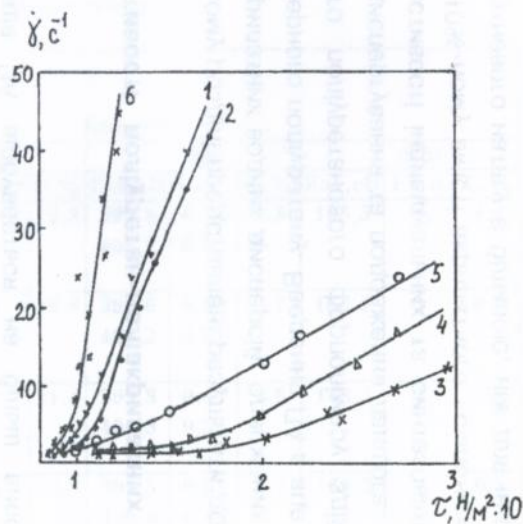


Рис.4.  
Криві плинн ПУ-ПА латексів при співвідношенні ПУ/ПА: 100/0(1), 95/5(2), 90/10(3), 80/20(4), 50/50(5), 0/100(6)

міцність бінарної плівки цього складу (рис.3) добре узгоджується з одержаними даними. Середній розмір часток одержаних латексів майже не змінюється із зміною складу, що підтверджує відсутність агрегаційних процесів. Такі системи є більш стійкими в часі, порівняно з механічними сумішами, і протягом трьох місяців не розшаровуються.

Таблиця 3

Колоїдно-хімічні властивості поліуретанових, поліакрилатних латексів, їх сумішей та плівок

Склад латексів, % мас.		Властивості латексів				Властивості плівок			
ПУ	ПА	Конц. дисп. фази, %	pH	Сер. радіус частинок, мкм	Пов. натяг, мН/м	Водопогл. %	Набряк. у бензолі, %	Розривна міцн.* МПа	Відн. подовж.* %
100	0	45,2	6,86	0,56	37,34	18,7	115,6	0,65	60
99	1	45,9	6,68	0,68	36,83	25,5	127,0	0,78	100
95	5	39,9	6,58	0,67	36,32	19,3	128,4	2,20	150
90	10	38,7	6,55	0,69	38,35	28,0	160,4	1,85	150
80	20	39,1	5,65	0,64	36,32	20,1	163,2	1,90	220
70	30	40,3	5,79	0,67	36,32	27,7	242,5	2,10	260
50	50	36,4	5,12	0,64	36,83	24,7	278,6**	1,40	400
0	100	42,9	3,37	0,06	32,00	76,0	розчин.	2,90	700

\*-Показники визначалися для мокрих плівок після 24 год. витримки у воді

\*\* - Плівку зруйновано

За даними реологічних досліджень синтезовані дисперсії належать до структурованих псевдопластичних систем, з тіксо-тропними властивостями. В'язкість латексів при плинні (рис.4) залежить від швидкості зсуву тільки на початковій ділянці  $\dot{\gamma}=4-20\text{с}^{-1}$ . Залежність ефективної в'язкості латексів від спів-відношення компонентів має екстремальний характер з максимумом при вмісті ПА 1% (перевищення адитивних значень відбувається майже до 20% вмісту ПА).

В межах цих же складів міцність і відносне подовження двокомпонентних плівок перевищують параметри чистих компонентів. Це може бути наслідком сумісності компонентів у сумішах цих складів. Після витримки плівок у воді відповідні показники значно зроста

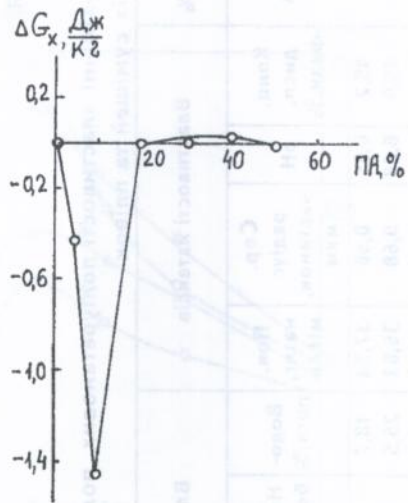


Рис.5.  
Концентраційна залежність вільної енергії змішування ПУ і ПА

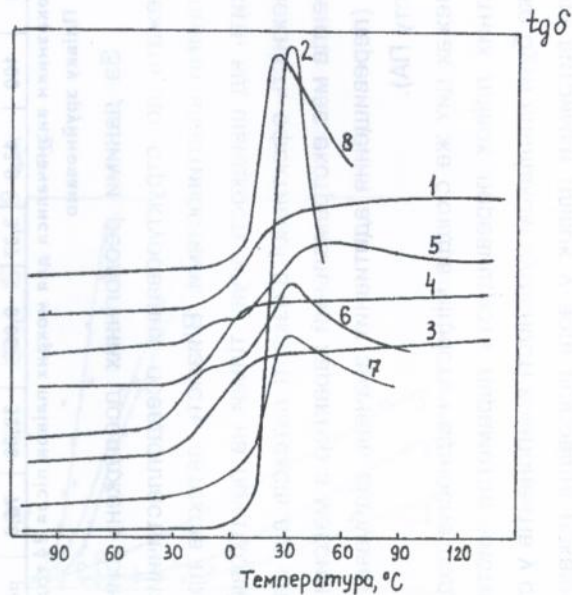


Рис.6.  
Температурні залежності тангенсу кута механічних втрат ПУ-ПА дисперсій:  
100/0(1), 0/100(2), 99/1(3), 99/5(4),  
90/10(5), 80/20(6), 70/30(7), 50/50(8).

ють, при цьому характер залежності міцність-склад не змінюється (рис.3). Модифікуючий вплив водного середовища можна пов'язати з компактизацією надмолекулярних утворень в сумішах і відповідним зростанням енергії когезії. Не можна виключати, що це відбувається завдяки вимиванню з плівок водорозчинних (перш за все низькомолекулярних) домішок.

**Термодинамічні дослідження.** Термодинамічна стабільність сумішей полімерів обумовлюється термодинамічною сумісністю їхніх компонентів і є одним з головних факторів, що визначають фізико-механічні властивості системи та забезпечують надійність в умовах експлуатації виробів на основі сумішей полімерів. Через це було доцільним вивчити термодинамічну спорідненість компонентів досліджуваних сумішей ПУ з ПА. На основі експериментальних даних сорбції парів етанолу ПУ, ПА та їхніми сумішами було розраховано значення вільної енергії змішування - вільної енергії змішування Гібса ( $\Delta G_x$ ). Для сумішей, в яких вміст ПА не перевищує 20%, значення  $\Delta G_x$  є від'ємними (рис. 5), що свідчить про термодинамічну сумісність компонентів в межах даного концентраційного діапазону. При збільшенні вмісту ПА понад 20% вільна енергія змішування змінює знак на протилежний, що відповідає двофазному стану системи.

Слід зазначити, що саме суміші з вмістом ПА, що не перевищує 20%, мають підвищені фізико-механічні властивості (рис.3).

**В'язкопружні властивості.** Із температурних залежностей тангенса кута механічних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) поліуретан-поліакрилатних дисперсій видно (рис.6), що чистий ПА має чіткий інтенсивний пік втрат при  $T=31^\circ\text{C}$ . Область склування ПУ знаходиться в інтервалі температур від  $-15$  до  $20^\circ\text{C}$ . З підвищенням температури  $\text{tg}\delta$  не зменшується, а, навпаки, зростає. Такий незвичний вигляд кривих можна пояснити тим, що ПУ є слабосегрегованим з сильними фізичними взаємодіями між жорстким та гнучким блоками. Звичайно для сегментованих поліуретанів спостерігається два типи втрат, які відповідають релаксаційним переходам з високоеластичного

стану в склоподібний. Введення 5% ПА практично не змінює вигляд кривої  $\text{tg}\delta$  ПУ, але призводить до зниження температури склування до  $-10^{\circ}\text{C}$ . При 10% вмісті ПА в суміші на температурній залежності  $\text{tg}\delta$  з'являється добре ідентифіковане плече при  $T=-15^{\circ}\text{C}$ . При співвідношенні ПУ:ПА в суміші 80:20 плече стає ще більш означеним при  $-20^{\circ}\text{C}$ . Це пов'язано із збільшенням "чистоти" ланцюговогнучких мікрообластей фазового розподілу ПУ. При цьому другий максимум кривої можна віднести до поліакрилатних областей, які виділяються в композиції. Очевидно, введення невеликої кількості ПА (до 20% мас.) ініціює процес мікрофазового розділення ПУ, що веде до виявлення власного релаксаційного переходу гнучкої складової. Збільшення частки ПА в суміші до 30-50% мас. знову призводить до одного піка склування, який відповідає ПА-складовій. Ймовірно, починаючи з 20% вмісту в суміші, ПА виділяється в окрему фазу, що корелює з даними термодинамічних досліджень: енергія Гібса набуває позитивне значення, система стає двофазною. Можливо в цьому інтервалі складів має місце початкова інверсія фаз, яка найбільш суттєво проявляється при концентрації ПА 50% мас., на що вказує монотонне зростання інтенсивності піка втрат.

### **Властивості модифікованих поліуретанових дисперсій.**

Вивчено вплив поліакрилатних дисперсій та водорозчинних полімерів на колоїдно-хімічні та реологічні властивості поліуретанових дисперсій. Показано, що в суміші ПУ з водним розчином (КПЛ) в межах малих добавок одного полімеру до іншого (1-3% мас.), спостерігається ефект значного підвищення в'язкості, незалежно від того, який полімер утворює безперервну фазу. Фізико-механічні властивості сумішевих плівок змінюються немонотонно і не перевищують параметрів індивідуальних компонентів. Вводячи 5% мас. поліакрилатної дисперсії АК 216-48 та АН, можна досягти не тільки збільшення в'язкості дисперсій (в 13 та 17 разів), але й фізико-механічних показників плівок. Встановлено можливість використан-

ня різних водорозчинних полімерів як реологічних модифікаторів в залежності від призначення та умов технологічної переробки загущених дисперсій. У кожному конкретному випадку визначені величини напруги руйнування та напруги, що зумовлює плин системи з повністю зруйнованою структурою. Запропоновано механізм загущення дисперсій шляхом адсорбції макромолекул загущувача на поверхні латексних глобул. Досліджена кінетика цього процесу.

### ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Одержано агрегативно стійкі здатні до плівкоутворення поліуретан-поліакрилатні водні дисперсії як шляхом введення ПА на стадії диспергування поліуретанового форполімеру, так і механічним змішуванням готових дисперсій. Встановлено, що отримані колоїдні суміші зберігають рівень дисперсності, характерний для індивідуальних компонентів.
2. Результати реологічних досліджень доводять, що суміші водних дисперсій поліуретану та поліакрилату в усьому дослідженому діапазоні складів є структурованими неньютонівськими системами й характеризуються тіксотропними властивостями.
3. Встановлено, що міцнісні властивості двокомпонентних плівок значною мірою залежать від способу одержання та складу суміші. Міцність синтезованих зразків перевищує таку для зразків, отриманих механічним змішуванням, та міцність індивідуальних компонентів. При цьому область підвищення міцності синтезованих зразків співпадає з областю термодинамічної сумісності компонентів в суміші.
4. Показано, що структура поверхні поліуретан-поліакрилатних плівок істотно відрізняється від структури зразка в об'ємі. Встановлено, що при формуванні поверхні у всьому вивченому діапазоні складів відбувається міграція ПА у поверхневі шари, яка залежить від терміну зберігання зразків.
5. Встановлено, що введення малої кількості ПА (до 20% мас.), сприяє посиленню мікрофазового поділу в ПУ та утворенню мікро-

неоднорідної структури, внаслідок чого поліпшуються деформаційні властивості матеріалу.

6. Встановлено, що реологічні характеристики поліуретанових дисперсій можна регулювати введенням незначних (1-5% мас.) домішків поліакрилатних дисперсій та деяких водорозчинних полімерів. При цьому в'язкість зростає в 2-17 разів.

7. Розроблені поліуретан-поліакрилатні дисперсії були впроваджені для використання в якості компоненти з'ємних дезактивуючих покриттів.

### **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В РОБОТАХ:**

1. Полиуретановые водные дисперсии на основе сульфированных полиизоцианатов/А.П.Греков, С.А.Сухорукова, Л.А.Чумак, Т.В.Травинская // Укр. хим. журн.-1987.-**53**, №12.-С.1317-1319.

2. Синтез и исследование анионоактивных полиуретановых латексов /С.А.Сухорукова, Л.А.Чумак, А.П.Греков, Т.В.Травинская// Высокомол. соед. Сер.А.-1988.-**30**, №6.-С.1206-1209.

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

4. Сухорукова С.А., Травинская Т.В., Греков А.П. Модификация водорастворимых полиакрилатов полиуретановым латексом // Укр. хим. журн.-1989.-**55**, №1.-С.89-91.

5. Греков А.П., Сухорукова Т.В., Травинская Т.В. Свойства смесей полиуретанового иономера и акриловой эмульсии // Укр. хим. журн.-1990.-**56**, №1.-С.96-99.

6. Травинская Т.В., Сухорукова С.А., Греков А.П. Реологические свойства полиуретанового иономера с гидрофильными полимерными добавками // Пласт.массы.-1991, №9.-С.17-18.

7. Формирование поверхности пленок из полиуретан-полиакрилатных латексных смесей / Т.В.Травинская, С.А.Тюрин,

С.А.Сухорукова, А.П.Греков // Укр. хим. журн.-1991.-**57**, №9.- С.992-995.

8. Греков А.П., Травинская Т.В. Модификация пленкообразующих полиуре-тановых латексов // Лакокрас. материалы и их применение.-1991.-№3.-С.20-21.

9. Термодинамическое исследование смесей водных дисперсий полиуретана и полиакрилата / Л.В.Карабанова, Т.В.Травинская, С.А.Сухорукова, А.П.Греков // Укр. хим. журн.-1994.-**60**, №1.-С.92-95.

10. Travinskaya T.V., Levchenko N.I. Aqueous Ionomer Polyurethane-acrylates // Partnership in Polymers.-1996.-P.201-206. Churchill College, University of Cambridge, UK (Special conference issue of full papers of presentations at the Cambridge Polymer Conference "Partnership in Polymers", 1996).

11. А.с. 1687625 СССР, МКИ С 14 С 11/00 Способ отделки кож / С.А.Ивашкевич, Л.Н.Кожанова, Л.А.Ноженко, С.А.Сухорукова, Л.А.Чумак, А.П.Греков, Т.В.Травинская, Трухан.-Опубл. БИ, 1991, №40.

12. Травинская Т.В., Сухорукова С.А, Греков А.П. Использование водорастворимых полимеров в качестве модификаторов реологических свойств анионоактивных полиуретановых иономеров // Тез. докл. II Всесоюзн. науч.-техн. конф. "Реология и оптимизация процессоов переработки полимеров", Ижевск, 1989.-частыII.-С.86.

13. Исследование поверхностных слоев модифицированных поли-уретановых пленок / Т.В.Травинская, С.А.Тюрин, С.А.Сухорукова и др. // Тез. докл. Семинар "Физика и технология тонкопленочных полимерных систем", Гомель, 1990.-С.16-17.

14. Греков А.П., Сухорукова С.А., Травинская Т.В. Пленкообразующие полиуретанполиакрилатные водные смеси // Тез. докл. II Всесоюзн. конф. "Смеси полимеров", Казань, 1990.-С.89.

15. Травинская Т.В. Формирование поверхности в системе полиуретан-полиакрилат // Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. молодых ученых по физической химии, "Физхимия-90" Москва, 1990.-С.22.

16. Травинская Т.В., Тюрин С.А., Сухорукова С.А. Влияние подложки на химическую структуру поверхности тонких пленок полиуретановых латексов // Тез. докл. Школы-семинара "Формирование поверхности и межфазные явления в композитах", Ижевск, 1991.-С.48.

17. Травинская Т.В., Греков А.П. Пленкообразующие композиции на основе водных дисперсий полимеров // Тез. докл. Всесоюзн. семинара "Полимерные пленки и покрытия", Ленинград, 1991.-С.71-73.

18. Греков А.П., Травинская Т.В., Левченко Н.И. Модификация полиуретановых иономерных латексов // Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. "Синтетические латексы их применение и модифицирование", Воронеж, 1991.-С.55.

19. Travinskaya T.V. Film surface formation from polyurethane-polyacrylate latex blends. // In: Book of Abstracts. 3<sup>rd</sup> International Symp. "Polymers for advanced technologies", Pisa(Italy).-1995.-P.226.

20. Travinskaya T.V., Sukhorukova S.A., Levchenko N.I. Composition based on anionic polyurethane dispersions. //In: Book of Abstracts. 7th International Conference on Colloid Chemistry. Eger, Hungary, 1996.-P.59.

21. Sukhorukova S.A., Levchenko N.I., Travinskaya T.V. Anionic polyurethane and polyurethaneacrylate dispersions. // In: Book of Abstracts. 7th International Conference on Colloid Chemistry. Eger, Hungary, 1996.-P.54.

22. Травинська Т.В., Левченко Н.І. Аніоногенні поліуретанакрилати. // Тез. доп. VIII Українська конф. з високомолекулярних сполук, Київ.-1996.-С.48.

23. Travinskaya T.V., Lipatov Yu.S., Karabanova L.V. Thermodynamic study of polyurethane-polyacrylate latex mixtures.// In: Book of Abstracts. 5th International Conference on Polymer Characterization. USA, Denton, 1997.-P.56.

**Аннотация**

Травинская Т.В. Смеси водных дисперсий полиуретана и полиакрилата. Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.07 - физическая химия полимеров. Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 1997г. Защищаются 23 научных работы, содержащие анализ результатов исследования коллоидно-химических, реологических, физико-механических, термодинамических, вязкоупругих, спектральных характеристик смесей водных дисперсий полиуретана и полиакрилата. Определены условия получения агрегативно устойчивых систем с оптимальными свойствами. Показано влияние способа получения и количественного состава на свойства смесей и пленок. Найдены границы термодинамической совместимости компонентов полиуретан-полиакрилатных смесей. Изучены процессы, происходящие при формировании поверхности бикомпонентных пленок. Установлена возможность регулирования реологических свойств полиуретановых дисперсий полиакрилатными эмульсиями и водорастворимыми полимерами, что позволяет оптимизировать рецептуры композиций на основе изученных смесей для различного назначения.

**Annotation**

Travinska T.V. Polyurethane and Polyacrylate Water Dispersion Mixtures. Manuscript. Thesis for the Candidate of Chemical Science Degree, Speciality 02.00.07. - Physical Chemistry of Polymers. Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine, Kyiv, 1997. Twenty five scientific works which include the methods of obtaining and analysis of the results of investigation of colloid-chemical, rheological, mechanical, viscoelasticity and spectrum characteristics of polyurethane-polyacrylate water dispersion mixtures are being defended. The conditions of obtaining of aggregate steady systems with optimal properties have been determined. The influence of the

method of obtaining and of quantitative composition on properties of mixtures and films are presented. The boundaries of thermodynamical compatibility of polyurethane-polyacrylate mixtures components have been found. The processes taking place during the time of formation of the surface of bicomponent films have been studied. The possibility of regulation of the rheological properties of polyurethane dispersion with polyacrylate emulsions and water soluble polymers have been established, permitting to optimize the recipes of the different purpose compositions on the basis of the investigated mixtures.

**Ключові слова:** поліуретан-поліакрилатні суміші, дисперсії, сумісність, поверхневі шари, колоїдно-хімічні, міцнісні, реологічні властивості, плівки.

---

Підписано до друку 04.02.97р. Формат 60x84/16.  
Ум. друк. арк. 1,0. Обл.-вид. арк. 1,0.  
Наклад 100. Зам. 26.

---

Відділ оперативної поліграфії  
Центру Міжнародної освіти  
227-41-23, 227-12-75, 227-37-86

42281

AB 36.960