

УДК 678.664:678.01:53

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПОЛИУРЕТАНОВ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПЛЕНОК

П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, Н. И. Серая, В. А. Воронков

Ранее было установлено [1], что покрытия с глобулярной структурой характеризуются высокими внутренними напряжениями и нестабильными физико-химическими свойствами.

Изменение химического состава макромолекул полимера и природы растворителя не всегда сопровождается разворачиванием макромолекул и упорядочением надмолекулярной структуры покрытий [2].

При исследовании физико-механических свойств полиуретановых покрытий было обнаружено, что оптимальными свойствами обладают покрытия с упорядоченной надмолекулярной структурой сетчатого типа.

Было высказано предположение, что зарождается эта упорядоченность в растворе, а затем после испарения растворителя становится фиксированной вследствие нарушения подвижности макромолекул.

Цель данной работы — получение полиуретановых покрытий с фибрillярно-сетчатой структурой, характеризующейся малыми внутренними напряжениями и стабильными физико-химическими свойствами, путем модификации полиуретанов полимером, отличающимся пониженной растворимостью в общем растворителе.

Необходимым условием образования таких упорядоченных структур в модифицированных полиуретанах является предварительное упорядочение структуры их растворов введением малых добавок плохого растворителя.

Вначале исследовали структуру и свойства полиуретановых покрытий различного химического состава. Предполагалось, что увеличение жесткости макромолекул в результате замены толуилендиизоцианата (ТДИ) дифенилметандиизоцианатом (ДФДИ) будет способствовать разворачиванию макромолекул и образованию упорядоченных структур со стабильными свойствами.

Оказалось, что покрытия из полиуретанов на основе сложных полиэфиров и указанных диизоцианатов, сформированные при 18°, обнаруживают неоднородную глобулярную структуру (рис. 1, а, б)*.

В результате незавершенности релаксационных процессов размер глобул и их распределение в процессе хранения образцов в условиях формирования изменяется. Глобулярный характер надмолекулярной структуры и кинетика формирования механических и теплофизических свойств сохраняется при замене хорошего растворителя (диметилформамида) плохим (водой) в различных условиях осаждения полимера (рис. 1, в, 2).

Модификация полиуретанов более жестким поливинилхлоридом (ПВХ) с надмолекулярной структурой, состоящей из анизодиаметрических частиц (рис. 1, г), также не изменяет глобулярной морфологии надмолеку-

* Структуру покрытий исследовали на электронном микроскопе ИЭМ-5УАИ методом реплик с применением кислородного травления [3].

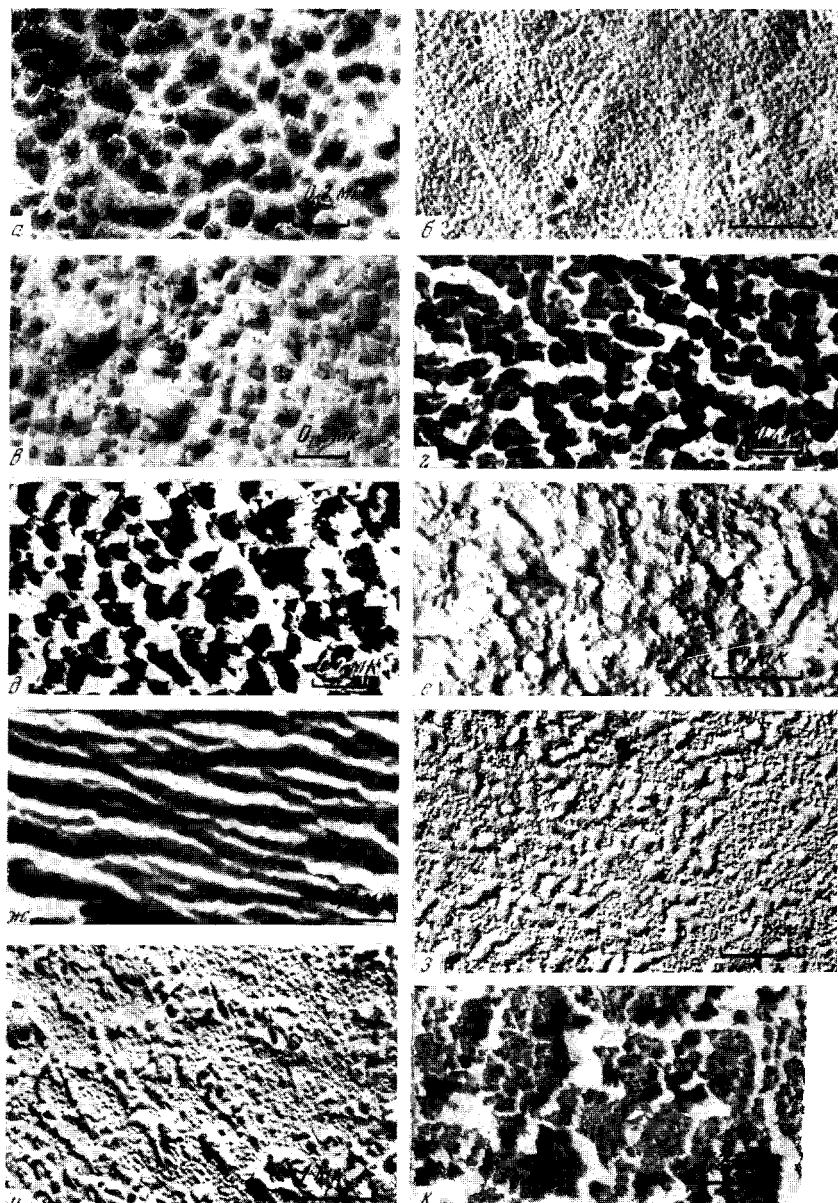


Рис. 1. Микроструктура полиуретановых покрытий на основе ТДИ (а, в, д, ж, з, к); ДФДИ (б, е, у) и ПВХ (е)

лярной структуры полиуретанов (рис. 1, *д*, *е*), кинетики нарастания и релаксации внутренних напряжений и формирования теплофизических свойств (рис. 3), особенно в покрытиях на основе дифенилметандиизоцианата. Приведенные данные свидетельствуют о том, что осаждение полиуретанов из метастабильных растворов является недостаточным для получения

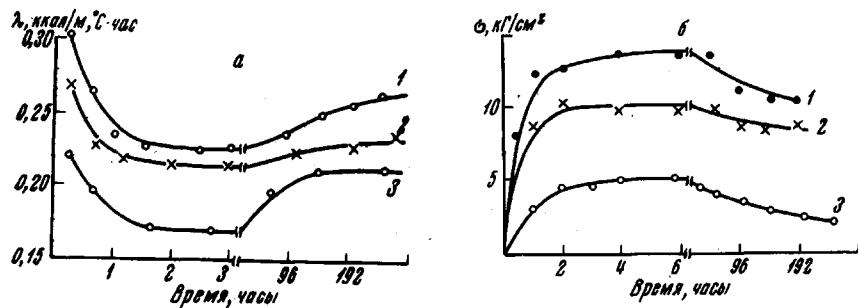


Рис. 2. Изменение коэффициента теплопроводности (*а*) и внутренних напряжений (*б*) при формировании полиуретановых покрытий на основе ДТИ
1 — неосажденных; 2 — осажденных водой при 20° ; 3 — осажденных водой при 50°

покрытий с низкими внутренними напряжениями и стабильными физико-химическими свойствами, вследствие наличия в них глобуллярной структуры.

Нами было обнаружено, что для формирования покрытий с такими свойствами необходимо предварительное упорядочение структуры растворов

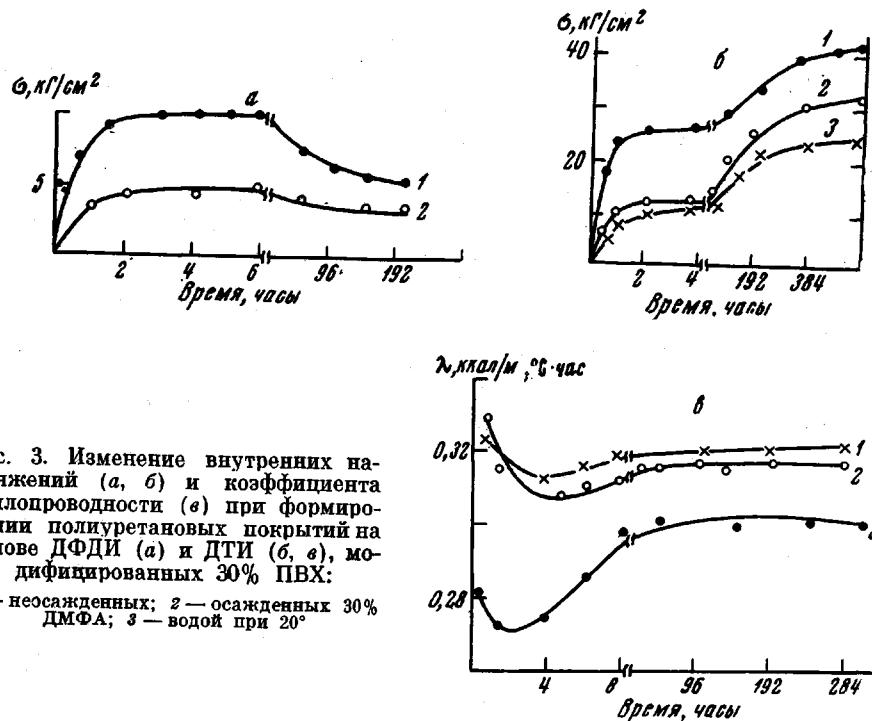


Рис. 3. Изменение внутренних напряжений (*а*, *б*) и коэффициента теплопроводности (*в*) при формировании полиуретановых покрытий на основе ДФДИ (*а*) и ДТИ (*б*, *в*), модифицированных 30% ПВХ:

1 — неосажденных; 2 — осажденных 30% ДМФА; 3 — водой при 20°

полиуретанов, что способствует увеличению скорости протекания релаксационных процессов.

Это можно осуществить при введении малых добавок 1—3% плохого растворителя в раствор двух полимеров, один из которых отличается пониженной растворимостью и структурируется в этих условиях. Об этом сви-

действуют данные о реологических свойствах растворов модифицированных полиуретанов, а также входящих в их состав компонентов.

Концентрационная зависимость вязкости от напряжения сдвига в логарифмических координатах, полученная для растворов полиуретана, поливинилхлорида и полиуретана, модифицированного ПВХ (рис. 4), свидетель-

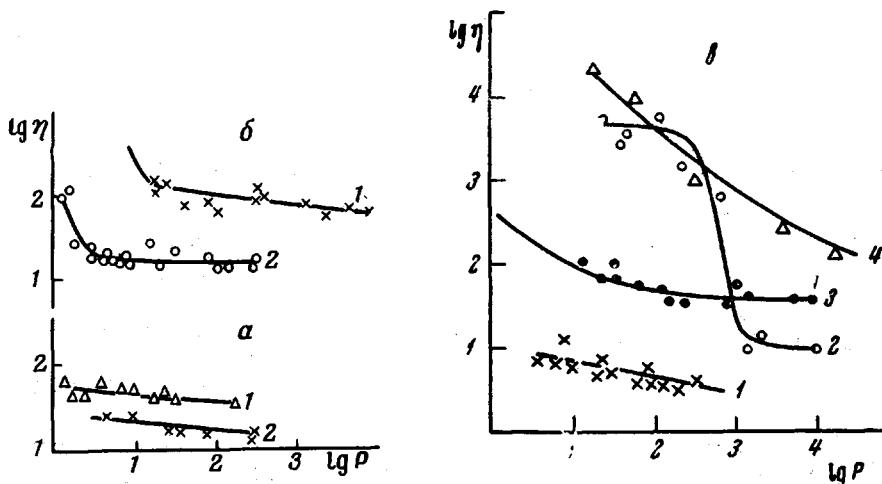


Рис. 4. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для: *a* — 20- и *б* — 25%-ных растворов полиуретана (ДФДИ); *в* — 10- (1, 2) и 30%-ных (4) растворов ПВХ; 20%-ного полиуретана, модифицированного 10% ПВХ (3):

1 — исходный раствор в ДМФА; 2 — с 10% (*a*, *б*) и 1,5% воды (*в*); 3 — с 10% ДМФЛ

ствует о том, что указанные системы представляют собой слабо структурированные растворы с небольшим спадом вязкости * в пределах одного порядка.

Тиксотропная структура может быть образована в растворах исходного ПВХ только в присутствии небольших добавок воды (кривая 2, рис. 4, *в*). Без введения добавок воды растворы ПВХ представляют собой аномально

вязкие системы, не образующие пространственных структур даже при высоких концентрациях раствора (около 30%) (рис. 4, *в*, кривая 4).

При введении в раствор ПВХ небольшого количества воды (1,5%) на кривых зависимости вязкости от напряжения сдвига наблюдается участок максимальной постоянной вязкости, значения которой равны четырем десятичным порядкам, и участок минимальной вязкости, равной 0,8 десятичному порядку, в то время как введение в растворы полиуретана значительно большего количества воды (до 10%) приводит к снижению вязкости системы без изменения характера ее зависимости от напряжения сдвига, как и при разбавлении диметилформамидом.

На основании полученных данных можно было предположить, что макромолекулы ПВХ могут образовывать в присутствии добавок воды надмолекулярные структуры, являющиеся центрами образования тиксотропной сет-

Рис. 5. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для 20%-ных растворов полиуретана, модифицированных 10% ПВХ и 10 (1), 15 (2) и 25% воды (3)

молекулы ПВХ могут образовывать в присутствии добавок воды надмолекулярные структуры, являющиеся центрами образования тиксотропной сет-

* Реологические свойства растворов исследовали на приборе типа Шведова.

чатой структуры, не только в диметилформамиде, но и в растворах полиуретана в диметилформамиде. Приведенные на рис. 5 данные о концентрационной зависимости вязкости от напряжения сдвига, полученной для растворов полиуретана, модифицированных 10% ПВХ в присутствии различного количества воды, введенной в раствор, подтверждают правильность высказанных предположений. Видно, что с повышением содержания воды.

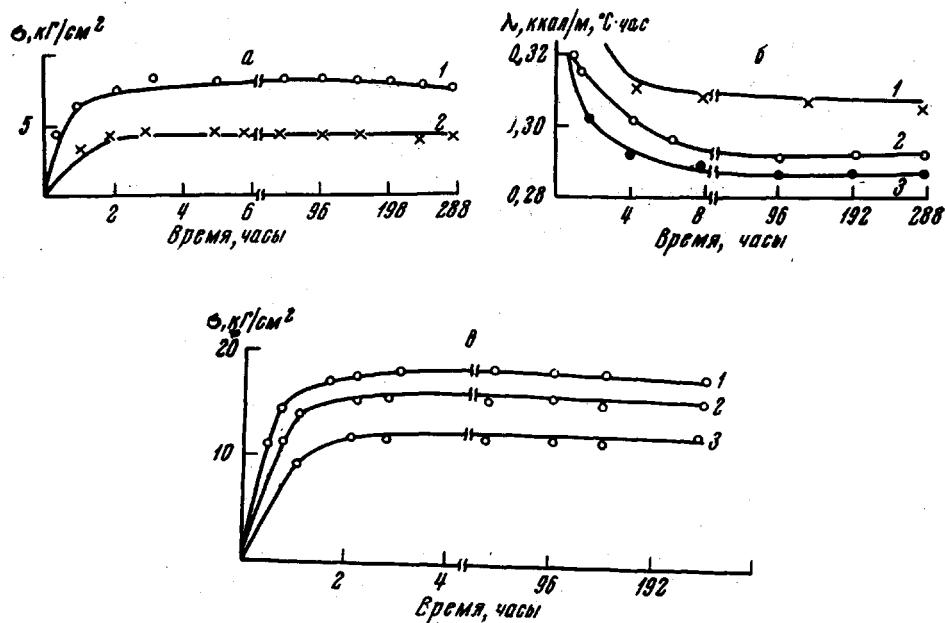


Рис. 6. Изменение внутренних напряжений (а, в) и теплопроводности (б) при формировании покрытий из полиуретанов на основе ТДИ (а) и ДФДИ (б, в) из растворов модифицированных 30% ПВХ и добавкой 2–3% воды:

1 — неосажденные; 2 — осажденные 30% ДМФА; 3 — водой при 20°

от 10 до 15% наблюдается симбатное повышение вязкости системы с увеличением верхнего и нижнего уровня вязкостей, при этом наблюдается плавный постепенный переход от верхнего к нижнему уровню вязкости. Это, видимому, обусловлено тем, что уже при данных условиях в растворе возникают центры структурообразования, но их число еще недостаточно для резкого структурирования системы при малом содержании ПВХ (около 10%). С увеличением содержания воды до 25% число таких агрегатов резко возрастает, о чем свидетельствуют высокие значения максимальной вязкости. В то же время образующаяся структура носит коагуляционный характер и легко разрушается при механическом воздействии. При 25%-ном содержании воды в растворе система теряет признаки раствора и превращается в дисперсию. Структурирование растворов полиуретанов может быть осуществлено при меньшем содержании воды в композиции, но в присутствии большего количества ПВХ.

Регулируя содержания ПВХ и воды в системе, можно получить оптимально-структурные растворы, образующие покрытия с упорядоченной структурой как из полиуретана на основе толуилидендиизоцианата (рис. 1, ж, з), так и на основе дифенилметандиизоцианата (рис. 1, и) со стабильными механическими свойствами (рис. 6) без последующего осаждения полимера в среде плохого растворителя.

Дальнейшее осаждение полимера из оптимально-структурных растворов позволяет получить покрытия со структурой сетчатого типа из полиуретанов различного химического состава (рис. 1, и, к). Характер надмолекулярной структуры покрытий и реологические свойства растворов зависят от времени предварительного структурирования раствора.

На рис. 7 приведены данные о влиянии времени выдержки растворов полиуретана, модифицированных 10% ПВХ и 15% воды на характер зависимости $\eta(P)$. Видно, что свежеприготовленные растворы и выдержаные в течение суток слабо структурированы. При дальнейшем выдерживании их структурирование резко возрастает и после 9 суток структурирования

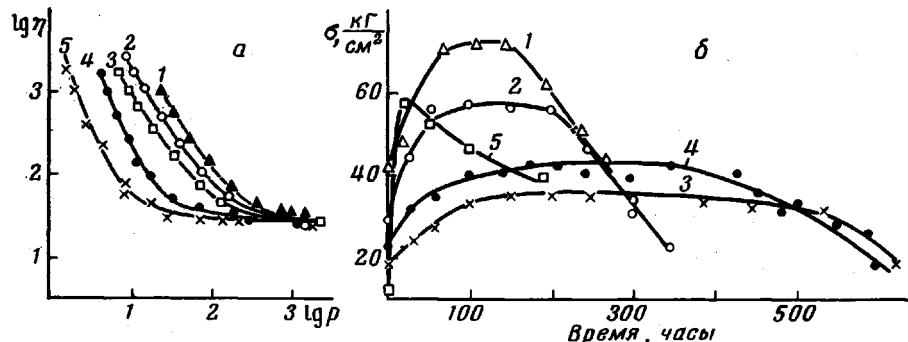


Рис. 7. Влияние времени структурирования растворов полиуретана на зависимость $\eta(P)$ (а) и изменение внутренних напряжений при старении покрытий (б):
 а — свежеприготовленные (1); 1 (2); 2 (3); 6 (4) и 9 суток (5); б — неструктурные водой (1), структурированные 3% воды, свежеприготовленные (2), то же через 2 (3) и 6 суток (4); из совмещенных растворов полиуретана и ПВХ (5)

характер зависимости $\eta(P)$ становится аналогичным для свежеприготовленной системы, но содержащей 25% воды. Время структурирования раствора оказывает существенное влияние на надмолекулярную структуру покрытий, полученных из этого же полиуретана, модифицированного 30% ПВХ и 1% воды. Структура сетчатого типа возникает только в покрытиях,

полученных из указанной композиции предварительно выдержанной в течение 2–3 суток.

Длительное выдерживание растворов перед нанесением покрытий приводит к возникновению около частиц ПВХ крупных надмолекулярных структур и образованию в покрытиях структуры с малой густотой сетки, отличающейся пониженной адгезией и меньшей долговечностью при старении покрытий ускоренным методом под действием ультрафиолетового облучения (рис. 7, б).

Характер структурообразования в растворах полиуретанов и свойства покрытий на их основе можно изменять, применяя различные способы совмещения ПВХ с полиуретаном. При совмещении ПВХ, предварительно набухшего и растворенного в диметилформамиде, с раствором полиуретана в этом же растворителе на кривых зависимости $\eta(P)$ наблюдается резкий переход от верхнего к нижнему уровню вязкости, что свидетельствует о формировании в таких системах сетчатой структуры в присутствии небольших добавок воды ($\sim 3\%$) (рис. 8). При другом способе совмещения, заключающемся в растворении порошкообразного ПВХ в растворе полиуретана в диметилформамиде, наблюдается плавный переход от верхнего к нижнему уровню вязкости на кривых $\eta(P)$, что свидетельствует о частичном структурировании системы, не завершающемся формированием сплошной сетчатой структуры. Покрытия, сформированные из раствора полиуретана, совмещенного с ПВХ по первому способу, отличаются малой

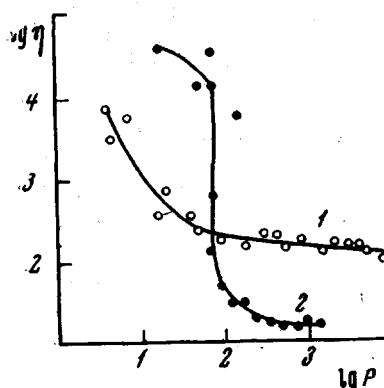


Рис. 8. Влияние способа совмещения полиуретана и ПВХ на зависимость $\eta(P)$:

1 — сухой ПВХ; 2 — раствор ПВХ введен в раствор полиуретана

на кривых зависимости $\eta(P)$ наблюдается резкий переход от верхнего к нижнему уровню вязкости, что свидетельствует о формировании в таких системах сетчатой структуры в присутствии небольших добавок воды ($\sim 3\%$) (рис. 8). При другом способе совмещения, заключающемся в растворении порошкообразного ПВХ в растворе полиуретана в диметилформамиде, наблюдается плавный переход от верхнего к нижнему уровню вязкости на кривых $\eta(P)$, что свидетельствует о частичном структурировании системы, не завершающемся формированием сплошной сетчатой структуры. Покрытия, сформированные из раствора полиуретана, совмещенного с ПВХ по первому способу, отличаются малой

величиной адгезии и низкой долговечностью (рис. 7, б), что свидетельствует о том, что сетчатая структура в этом случае характеризуется малой густотой сетки, образующейся до формирования адгезионной связи.

Низкие внутренние напряжения в покрытиях, полученных из такой системы, свидетельствуют о протекании релаксационных процессов на различном уровне: до возникновения адгезионной связи и после ее образования. Скорость протекания релаксационных процессов в покрытиях, сформированных из растворов, структурированных до образования адгезионной связи, значительно больше, чем после ее возникновения, что приводит к резкому снижению внутренних напряжений в покрытиях, сформированных из предварительно структурированных растворов.

В то же время приведенные данные свидетельствуют о том, что для получения пористых покрытий с хорошими физико-механическими свойствами и высокой долговечностью необходимо оптимальное структурирование растворов полиуретанов до образования адгезионной связи с последующей стабилизацией системы после нанесения на подложку.

Результаты исследования позволили предложить следующий механизм образования пористых структур. Пористые покрытия со стабильными физико-механическими свойствами и высокой долговечностью могут быть получены совмещением двух полимеров, существенно отличающихся по роли и свойствам в образовании упорядоченных надмолекулярных структур.

Один из полимеров должен образовывать жесткий высокопрочный каркас в виде фибрillярной или сетчатой структуры с небольшой густотой сетки, второй — выполнять роль межпачечного пластификатора с высоким содержанием полярных групп, взаимодействующих физически с основным каркасом и образующих промежуточные подвижные связи между отдельными его элементами.

Выводы

1. Установлена взаимосвязь между характером структурных превращений в растворах полиуретанов и надмолекулярной структурой и свойствами покрытий на их основе.

2. Формирование покрытий из неструктурированных растворов полиуретанов путем осаждения полимера в среде плохого растворителя приводит к возникновению глобулярной структуры с нестабильными свойствами.

3. Хорошие и стабильные физико-механические свойства обнаруживают покрытия с упорядоченной структурой сетчатого типа.

4. Необходимым условием образования упорядоченной структуры в полиуретановых покрытиях является предварительное структурирование их растворов путем тиксотропного загущения полимером с высоким молекулярным весом, хорошо совмещающимся с полиуретаном и отличающимся пониженной растворимостью в общем растворителе.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
20 XII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, Докл. АН СССР, 176, 336, 1967.
2. П. И. Зубов, В. А. Воронков, Л. А. Сухарева, Высокомолек. соед., Б16, 92, 1968.
3. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.

EFFECT OF STRUCTURAL-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANE SOLUTIONS ON SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF THE FILMS

P. I. Zubov, L. A. Sukhareva, N. I. Seraya, V. A. Voronkov

Summary

Effect of regularity of structure of polyurethane solutions on behavior, supermolecular structure and relaxation of the coats on their basis have been investigated. More durable coats with stable properties are formed from solutions with optimum ordered structure.