

УДК 678.664.678.01:53

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ ПОЛИУРЕТАНА
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ИЗ ЛАТЕКСОВ

И. И. Курбанова, А. П. Кафенгауз

Благодаря высоким физико-механическим показателям образцов из полиуретанов получение из них водных латексов представляет большой интерес для производства различных изделий.

Известно, что из-за большой скорости реакции дизоцианатов с водой технология водно-эмulsionной полимеризации дизоцианатов с соединениями, содержащими активный водородный атом, не применима для получения полиуретановых латексов.

Предложенный в работах [1—3] способ получения полиуретановых латексов заключается в синтезе методом ступенчатой полимеризации продуктов на основе макродизоцианатов и соединений, содержащих активный атом водорода, с последующим диспергированием полученного продукта в воде. Это позволило синтезировать полиуретановые латексы как содержащие [1, 2], так и не содержащие [3] эмульгаторы.

Задача данного исследования — получение полиуретановых латексов различной химической природы и исследование возможности регулирования их свойств в процессе синтеза с целью придания образцам улучшенных физико-механических свойств.

Латекс готовили из самоэмульгирующегося полиуретана без применения эмульгаторов.

Синтез такого полиуретана осуществляли в результате ступенчатой полимеризации из сравнительно низкомолекулярных соединений — макродизоцианатов (предполимер I). Для синтеза предполимеров I использовали олигомерные диолы — полиоксипропиленгликоль (ППГ), $M = \sim 1000$, полиокситетраметиленгликоль (ПТГ), $M = \sim 1000$, сложный полиэфир на основе адициновой кислоты и дизтиленгликоля, $M = \sim 2000$; в качестве дизоцианатов применяли 4,4'-дифенилметандизоцианат (ДФМДИ) и 2,4-толуилдизоцианат (ТДИ).

При синтезе предполимера I всегда соблюдали мольное соотношение $\text{NCO} : \text{OH} = 2 : 1$. Синтез проводили по методике [4] при $90 \pm 0,5^\circ$, соблюдая описанные условия к высокой чистоте исходных олигомеров и дизоцианатов (содержание щелочных металлов в олигомерах не превышало 2 вес. ч. па $1 \cdot 10^6$ вес. ч. олигомера).

Последующее удлинение цепи предполимера I происходило в результате взаимодействия при $55 \pm 0,2^\circ$ свободных NCO-групп предполимера I с метилдиэтаноламином (мольное соотношение $\text{NCO} : \text{OH} = 3 : 2$). Поскольку предполимер I обладает сравнительно большой вязкостью (от 300 до 1000 паз), то реакцию с метилдиэтаноламином проводили в среде растворителя — толуола (весовое соотношение предполимер : толуол = 2 : 1).

В результате этой реакции образуется относительно низкомолекулярный полимер, обладающий свободными изоцианатными группами, способный подвергаться дальнейшим реакциям удлинения цепи.

40—50 г полученного продукта (предполимер II) быстро помешали в фарфоровую кружку и интенсивно смешивали с равным весовым количеством 3%-ного водного раствора уксусной кислоты (диаметр используемой якорной мешалки 45 мм, скорость вращения 1500 об/мин, время перемешивания 2 мин.).

Удлинение цепи предполимера II происходит в результате взаимодействия изоцианатных групп с водой непосредственно в латексных глобулах. Готовые латексы дегазировали при перемешивания под пониженным давлением в течение 12—15 час.

К статье Е. Л. Гальперина и др. к стр. 1432

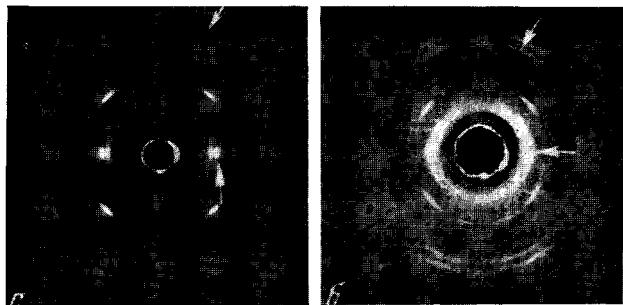


Рис. 2. Текстуррентгенограммы образцов ПЕФ₂, растянутых на 400% при 130° и отожженных при 165°:
a — без усадки, *b* — с усадкой. Стрелками отмечены рефлексы β -формы

К статье Курбановой И. И. др. к стр. 1507

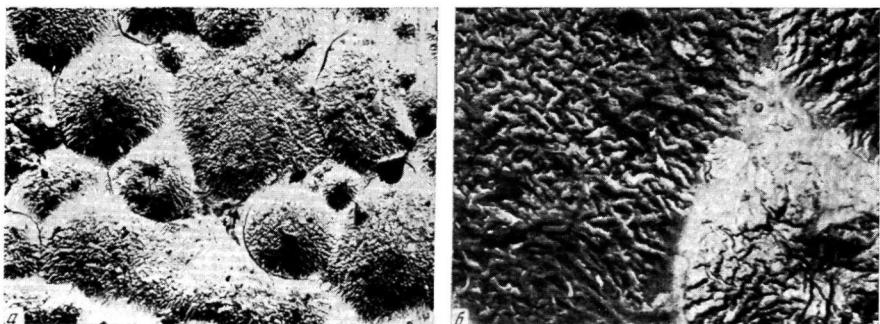


Рис. 1. Электронная микрофотография поверхности пленки из латекса на основе ППГ и ДФМДИ ($\times 4000$ (*a*); $\times 12\,000$ (*б*))

Характеристика свойств полиуретанового латекса: сухой остаток — 35%, вязкость — 40 *спуаз**, рН = 3,5, поверхностное натяжение — 33,2 дин/см, средний размер частиц ** — 2,5 мк, точка желатинирования ниже 0°. В качестве примера приведены показатели свойств латекса на основе ППГ и ДФМДИ.

Значения показателей латексов другой химической природы были близки к этим величинам.

Таблица 1

Механические свойства пленок * из полиуретановых латексов различной химической природы

Полиуретан	Предел прочности при растяжении, кГ/см ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Модуль (кГ/см ²) при растяжении на 100%
ППГ — ТДИ	10	4000	150	1
ППГ — ДФМДИ	150	800	10	12
ПТГ — ДФМДИ	250	600	4	24
ПТГ — ТДИ	50	1000	50	10
Сложный полимер эфир — ТДИ	220	750	32	28

* Тщательное выполнение на каждой стадии всех описанных выше условий синтеза латексов позволяет получать хорошо воспроизводимые результаты механического испытания пленок.

Через пять дней после синтеза латексов формовали пленки на стеклянной подложке высушиванием при комнатной температуре в течение 20—24 час.; толщина пленок ~ 200 мк.

Пленки подвергали механическим испытаниям (табл. 1).

Как видно из представленных данных, с изменением химической природы полиуретана механические свойства образцов изменяются в широких пределах. Так, наименьшее значение прочности наблюдается у пленок, полученных из полиуретанового латекса на основе ППГ и ТДИ. Это объясняется большой подвижностью олигомерной цепочки и достаточно слабыми межмолекулярными связями, которым препятствует большое количество метильных групп. Использование ДФМДИ вместо ТДИ создает более жесткие уретановые и мочевинные сегменты, что приводит к заметному изменению механических свойств пленок (например предел прочности при растяжении изменяется от 10 до 150 кГ/см²).

Изменение олигомерного сегмента в полиуретане на основе ТДИ посредством применения сложного полимера значительно увеличивает межмолекулярное взаимодействие между макроцепями полиуретана за счет большого количества более полярных по сравнению с простой эфирной связью сложноэфирных групп.

Применение ПТГ при синтезе полиуретана приводит, согласно [5], к увеличению упорядоченности макроцепей полиуретана, сопровождающееся кристаллизацией продукта, что сказывается на изменении механических свойств образцов (см. табл. 1).

Представлялось целесообразным выяснить структуру пленок из полиуретановых латексов. С этой целью было проведено электронно-микроскопическое изучение пленок методом реплик при предварительном травлении поверхности пленок активным кислородом по методике [6] ***. Иссле-

* Вязкость измеряли на приборе типа Геппера при 25°.

** Средний размер частиц определяли статистической обработкой электронно-микроскопических снимков.

*** Электронно-микроскопические снимки сделаны А. И. Деминой.

дования показали, что поверхность пленки из латекса состоит из плотно прилегающих друг к другу сферических частиц. Как видно из рис. 1 структура латексных частиц, обнаруживаемая благодаря действию кислородного травления, типична структуре эластомеров [7, 8]; на электронной микрофотографии отчетливо видны ленточные образования с довольно четкими границами раздела.

Таблица 2

Влияние концентрации триэтаноламина на механические свойства пленок из полиуретановых латексов

Полиуретан	Мольное соотношение метилдиэтаноламин:триэтаноламин	Предел прочности при растяжении, $\text{кГ}/\text{см}^2$	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Модуль ($\text{кГ}/\text{см}^2$) при растяжении на 100%
ПТГ—ТДИ	10:0	50	1000	50	11
	9:1	84	700	18	12
	8:2	103	500	14	11
	10:0	250	600	4	21
ПТГ — ДФМДИ	9:1	315	550	4	24

Таблица 3

Влияние концентрации толуола на механические свойства пленок из латекса на основе ППГ и ДФМДИ

Концентрация толуола в предполимере II, вес. %	Предел прочности при растяжении, $\text{кГ}/\text{см}^2$	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Модуль ($\text{кГ}/\text{см}^2$) при растяжении на 100%
33	150	800	10	12
20	185	750	4	12
10	210	620	5	16

Как было отмечено выше, нами было обращено внимание на возможность регулирования свойств образцов из латекса в процессе его синтеза. С этой целью была поставлена задача создать условия, позволяющие получать трехмерные системы в ходе синтеза предполимера II. Это оказалось возможным, если наряду с метилдиэтаноламином применять триэтаноламин.

В табл. 2 приведены результаты механических испытаний пленок из латексов на основе ПТГ — ТДИ и ПТГ — ДФМДИ. Как видно из представленных данных, введение наряду с метилдиэтаноламином триэтаноламина приводит к изменению механических свойств пленок, в частности увеличивается предел прочности при растяжении, уменьшается относительное удлинение; с увеличением концентрации триэтаноламина этот эффект усиливается, что, очевидно, связано с ростом частоты сетки. При больших концентрациях триэтаноламина (мольное соотношение метилдиэтаноламин : триэтаноламин больше, чем 8 : 2) пленки, пригодные для испытания, получить не удалось — возросшая эффективная частота сетки приводит к возникновению макротрещин в процессе пленкообразования.

Как было показано выше, синтез предполимера II протекает в среде толуола. Представляло интерес выяснить влияние концентрации толуола на свойства пленок из полиуретанового латекса. В табл. 3 приведены результаты механических испытаний пленок из латексов на основе ППГ и ДФМДИ при разном содержании толуола в системе, т. е. с уменьшением концентрации толуола предел прочности при растяжении пленок увеличив-

вается, а относительное удлинение несколько падает. Эти изменения, возможно, являются результатом того, что с уменьшением концентрации толуола в процессе удлинения цепи предполимера I метилдиэтаноламином вследствие большей концентрации последнего, являющегося катализатором уретановых реакций [9, 10], наряду с реакцией линейного роста цепи протекают реакции разветвления цепи.

Кроме того, проверено влияние интенсивности диспергирования предполимера II в 3%-ном растворе уксусной кислоты на механические свойства пленок. Для этого синтезировали полиуретан на основе ППГ и ДФМДИ, который диспергировали в 3%-ном водном растворе уксусной кислоты со скоростью 800, 1500 и 3000 об/мин. При электронно-микроскопическом исследовании полученных латексов оказалось, что средний размер частиц латексов, соответственно, $\sim 4,5$, $2,5$ и $0,8 \text{ мк}$.

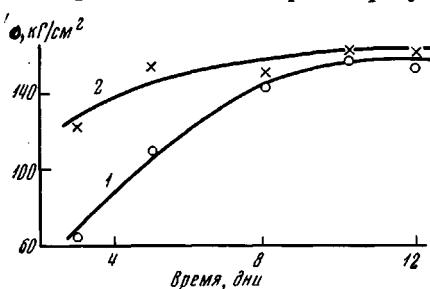


Рис. 2. Влияние времени отверждения частиц латекса на основе ППГ и ДФМДИ на прочность пленок при разных интенсивностях диспергирования полиуретана: 1 — 800; 2 — 1500 об/мин

прочности пленок с размером латексных частиц $\sim 0,8 \text{ мк}$ (табл. 4). Казалось бы, здесь соблюдается зависимость свойств образцов (в частности, предела прочности при растяжении) от размера частиц латексов: с уменьшением размера частиц предел прочности при растяжения увеличивается, но, начиная с некоторого размера (в данном случае $\sim 2,5 \text{ мк}$), предел прочности при растяжении пленок практически не зависит от размера латексных частиц.

Испытание образцов, сформованных через 10 дней после синтеза латекса, показало, что прочность при растяжении практически не зависит от размера латексных частиц в пределах от $\sim 0,8$ до $\sim 4,5 \text{ мк}$. По-видимому, реакция взаимодействия изоцианатных групп с водой, протекающая непосредственно в латексных частицах, завершается по истечению неко-

Таблица 4

Механические свойства пленок из латексов на основе ППГ и ДФМДИ в зависимости от интенсивности диспергирования предполимера II

Скорость диспергирования, об/мин	Средний размер частиц, мк	Предел прочности при растяжении, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Модуль при растяжении на 100%
800	4,5	105	720	12	13
1500	2,5	150	800	10	12
3000	0,8	155	750	9	13

торого срока. Так как отверждение латексных частиц происходит за счет диффузии воды в глобулы, а этот процесс зависит от величины контактирующей поверхности, то естественно предположить, что при одинаковых концентрациях сухого вещества уменьшение размера глобул, приводящее к большей поверхности контакта, сокращает время отверждения полиуретана. При значительном времени контакта отверждение проходит более глубоко и свойства пленок, полученных из полиуретановых латексов, практически не зависят от размеров частиц в пределах от $\sim 0,8$ до $\sim 4,5 \text{ мк}$.

На рис. 2 кривые изменения предела прочности при растяжении образцов из полиуретанового латекса на основе ППГ и ДФМДИ в зависимости от времени хранения латекса показывают, что отверждение крупных латексных частиц протекает в течение 8—10 дней.

Из проведенных исследований можно заключить, что при синтезе латексов необходимо подобрать оптимальную интенсивность диспергирования, способную обеспечить такой размер, который приведет к довольно быстрому отверждению полиуретана (в наших опытах 1500 об/мин).

Таким образом, проведенное исследование показало, что механические свойства образцов из полиуретановых латексов можно варьировать как изменением химической природы полиуретана (изменением природы олигомерного или диизоцианатного сегмента), так и созданием трехмерной сетки или разветвленности макромолекул в процессе синтеза.

Авторы выражают глубокую благодарность Т. И. Соголовой за ряд ценных замечаний, сделанных при просмотре рукописи.

Выводы

1. Синтезированы полиуретановые латексы различной химической природы и изучены их свойства.

2. Показано, что на механические свойства пленок из латексов существенное влияние оказывает строение как олигомерного диола, так и диизоцианата, применяемых для синтеза полиуретана. Наличие более жестких уретановых и мочевинных сегментов, введение в макрощепль полярных групп, а также увеличение в процессе синтеза эффективной частоты сетки способствуют заметному изменению механических свойств пленок: увеличению предела прочности при растяжении, уменьшению относительного и остаточного удлинения, увеличению модуля упругости при растяжении.

3. Изменение размера латексных частиц в интервале от ~0,8 до ~4,5 мк практически не влияет на механические свойства пленок.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
18 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 794851, 1954.
2. Пат. США 2968575, 1961; РЖХам, 1962, 20П458.
3. Stuart P. Suskind, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2451, 1965.
4. H. G. Scholten, J. G. Schuhmann, Ген Ноог, J. Chem. and Engng Date, 5, 395, 1960.
5. W. J. Murbach, A. Adicoff, Industr. and Engng Chem., 52, 9, 772, 1960.
6. E. Jakopic, Electron Microscopy, v. 1, Delft, 1960, p. 559.
7. Р. А. Каргин, В. Г. Калашникова, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 144, 1089, 1962.
8. В. А. Каргин, З. Ф. Жарикова, З. Я. Берестнева, Е. В. Резцова, Докл. АН СССР, 158, 3, 1964.
9. L. Nicolas, G. J. Gmitter, J. Cellulas Plastics, 1, 85, 1965.
10. B. D. Beitchman, Rubber Age, 98, 62, 1966.

EFFECT OF CHEMICAL NATURE OF POLYURETHANE ON MECHANICAL BEHAVIOUR OF LATEX FILMS

I. I. Kurbanova, A. P. Kafengauz

SUMMARY

By step-polymerization latexes of self-emulsified polyurethane have been synthesized. Mechanical behaviour of latex films are widely varied in dependence on the polyurethane chemical nature. Required physico-mechanical characteristics of the films can be achieved by regulating synthesis conditions that brings about rising of network of branched macromolecules.