

УДК 541.64:547.458.81

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ
НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ НИТРОЦЕЛЛЮЗОЗЫ

*Л. А. Сухарева, А. Р. Наринская, Н. И. Серая,
Л. В. Трохина, А. Н. Насонова*

Ранее [1] было установлено, что введение в полиуретановые олигомеры жесткоцепного высокомолекулярного соединения, способного в среде олигомера образовывать сетчатый каркас из упорядоченных структурных элементов, позволяет получать полиуретановые эластичные покрытия с высокими и стабильными физико-механическими свойствами. В данной работе этот способ был применен для создания эластомерных покрытий на основе нитроцеллюзозы.

Объектом исследования являлась нитроцеллюзоза с содержанием азота 10,8%. В качестве модификаторов применяли полиуретановые олигомеры, особенность которых состояла в том, что соотношение изоцианатных и гидроксильных групп в этих системах изменялось в пределах 0,3—0,5. Степень разветвленности олигомеров регулировали введением различного количества триола.

При исследовании зависимости скорости релаксационных процессов [2] от состава полиуретановых олигомеров обнаружено существенное влияние степени разветвленности олигомера на величину внутренних напряжений и кинетику их изменения в процессе термического старения.

Из рис. 1 видно, что в покрытиях из непластифицированной нитроцеллюзозы возникают значительные внутренние напряжения, измеряемые десятками kG/cm^2 ; введение кастрорового масла в соотношении 1 : 1 на порядок снижает в системе внутренние напряжения. Однако свойства таких покрытий нестабильны, о чем свидетельствует резкое нарастание внутренних напряжений в процессе термического старения.

Значительное понижение внутренних напряжений, наблюдаемое при модифицировании нитроцеллюзозы полиуретановыми олигомерами, особенно ярко проявляется в присутствии олигомера с высокой степенью разветвленности и связано со стабильностью физико-механических свойств покрытий как до, так и после старения материалов.

При должном подборе степени разветвленности олигомера, соотношения количеств изоцианатных и гидроксильных групп, а также концентра-

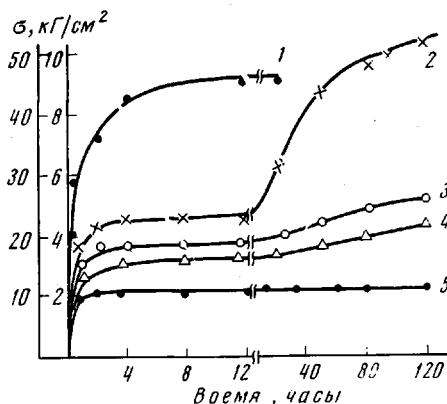


Рис. 1. Кинетика нарастания внутренних напряжений при формировании и старении покрытий из 10%-ных растворов в бутилацетате: исходной нитроцеллюзозы (1), пластифицированной кастроровым маслом (2) и олигомерами со слабой (3), средней (4) и сильной (5) разветвленностью

Таблица 1

**Физико-механические свойства нитроцеллюлозы, модифицированной
полиуретановыми олигомерами и касторовым маслом**

Наименование добавки	NCO/ /OH	Содержа- ние моди- фициатора *	$\sigma, \text{кГ/см}^2$		$\varepsilon, \%$	
			до ста- рения	после старения	до ста- рения	после старения
Слабо разветвленный олигомер	0,3	90	240	234	48	50
	0,5	90	281	280	80	81
	0,5	110	85	88	91	96
Сильно разветвленный олигомер	0,3	90	286	293	60	60
	0,4	90	324	315	38	40
	0,5	90	437	392	20	22
Средне разветвленный олигомер	0,0	100	0,6	0,3	640	600
	0,1	100	20	33	247	213
	0,3	100	76	83	95	88
	0,5	100	87	100	76	72
	0,7	100	100	150	48	41
Касторовое масло	—	90	167	—	60	—
	—	100	147	131	51	30
	—	110	146	118	68	50

* На 100 вес. ч. абсолютно сухой нитроцеллюлозы.

Таблица 2

Влияние степени разветвленности полиэфира на физико-механические свойства нитроцеллюлозных покрытий

Тип полиэфира	Содержа- ние поли- эфира *	$\sigma, \text{кГ/см}^2$		$\varepsilon, \%$	
		до старе- ния	после старения	до старе- ния	после старения
Сильно разветвленный	100	113	131	79	91
	80	148	116	59	75
	70	176	198	40	40
	60	288	298	15	27
	40	387	326	12	15
	20	402	440	18	12
Средне разветвленный	100	15	24	189	185
	90	51	23	103	111
	80	86	45	65	69
	60	226	78	29	39
Слабо разветвленный	100	0,6	0,3	640	600
	90	22	8	184	200
	80	26	13	126	160
	60	54	17	56	50

* На 100 вес. ч. абсолютно сухой нитроцеллюлозы.

ции модифицирующей добавки можно получить нитроцеллюлозные эластомерные покрытия с высокой прочностью и относительным удлинением ε (табл. 1), в то время как полиэфиры с различной степенью разветвленности (на основе которой были получены полиуретановые олигомеры) не обеспечивают высокую прочность покрытий из нитроцеллюлозы (табл. 2). Столь существенные различия, вероятно, обусловлены неодинаковым механизмом структурообразования в присутствии добавок различной природы, о чем свидетельствуют микрофотографии структуры нитроцеллюлозы, исследованной методом электронной микроскопии с применением кислородного травления [3] (рис. 2). Видно, что пленки из нитроцеллюлозы

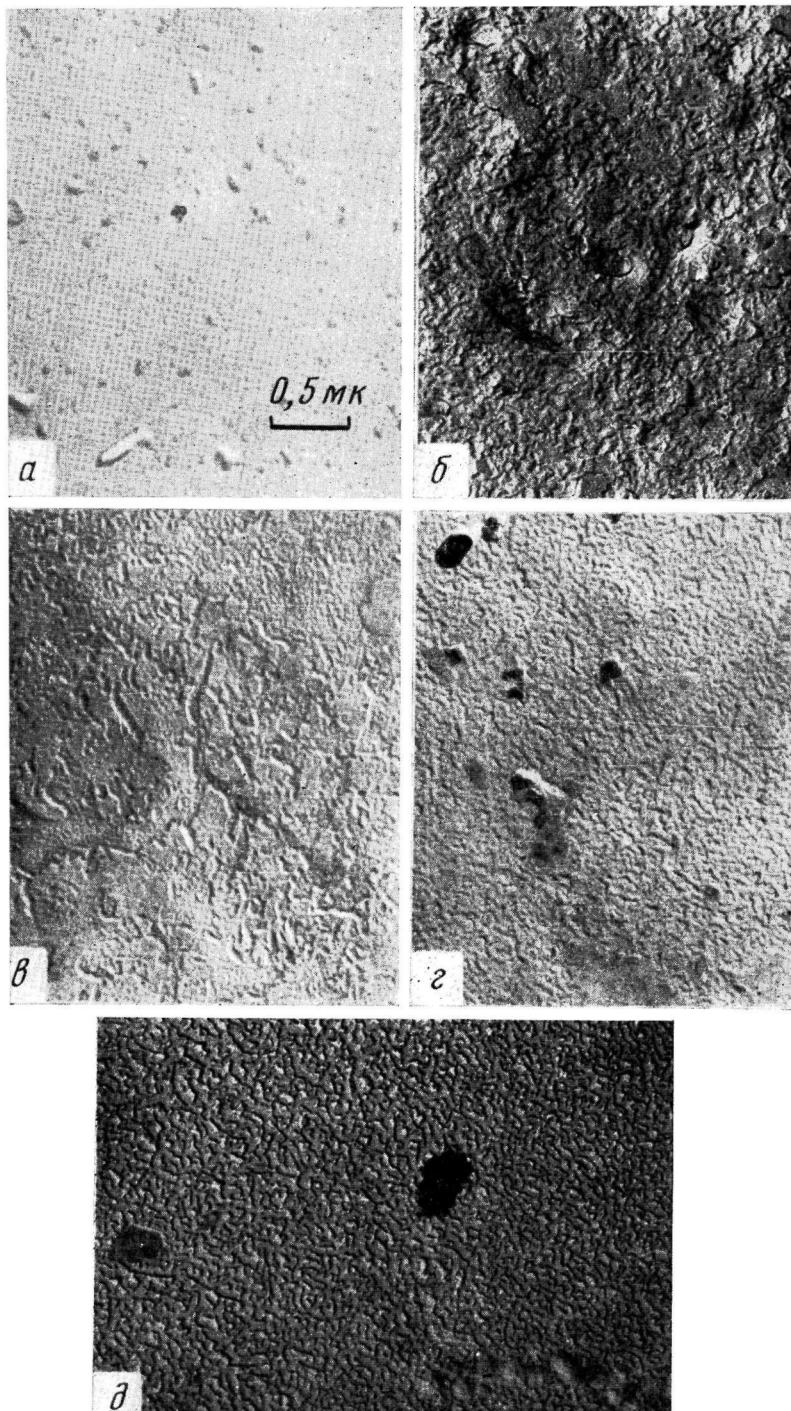


Рис. 2. Структура покрытий из исходной нитроцеллюлозы (а), пластифицированной касторовым маслом (б) и модифицированной олигомерами со слабой (в), средней (г) и сильно (д) разветвленной структурами

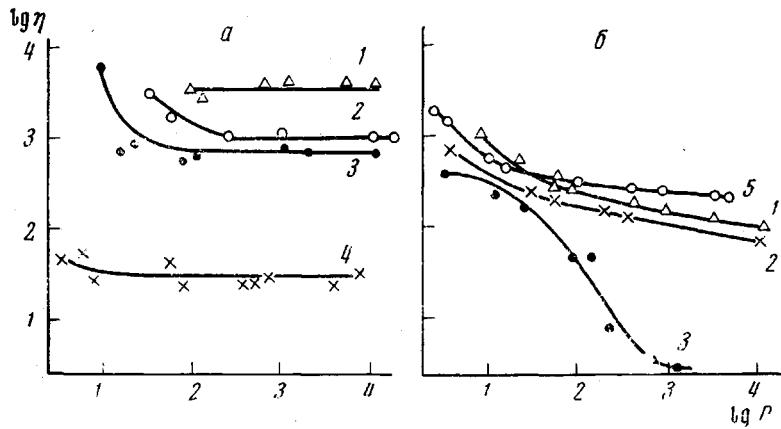


Рис. 3. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для растворов в бутилакетате; 10%-ных растворов исходных компонентов (а) и модифицированной нитроцеллюлозы (б) сильно (1а, 3б), средне (2) и слабо разветвленного олигомера (3а, 1б); исходной (4) и модифицированной касторовым маслом нитроцеллюлозы (5)

характеризуются неоднородной глобулярной структурой. Глобулярная морфология укрупненных частиц сохраняется в присутствии касторового масла. Характер структурообразования существенно изменяется в присутствии полиуретановых олигомеров. При введении олигомеров с малой степенью разветвленности образуется неоднородная, дефектная сетчатая структура из анизодиаметричных структурных элементов. Густота пространственной сетки и однородность ее возрастают с увеличением степени разветвленности полиуретанового олигомера. Наиболее упорядоченная сетчатая структура в покрытиях и растворах нитроцеллюлозы образуется в присутствии сильно разветвленного полиуретанового олигомера, что согласуется с реологическими свойствами растворов нитроцеллюлозы.

Растворы исходной нитроцеллюлозы и полиуретановых олигомеров представляют собой слабо структурированные или ньютоновского типа системы. Модификация растворов нитроцеллюлозы касторовым маслом и полиуретановыми олигомерами с небольшой степенью разветвленности не изменяет характер реологических кривых. Возникновение упорядоченной структуры тиксотропного типа в растворах нитроцеллюлозы обнаруживается в присутствии высокоразветвленного полиуретанового олигомера (рис. 3).

При сравнении спектрограмм исходной нитроцеллюлозы, полиуретанового олигомера и модифицированной нитроцеллюлозы установлено образование водородных связей между гидроксильными группами обоих компонентов и наиболее значительные изменения в спектрах модифицированной нитроцеллюлозы в области $3000-3700 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4).

Таким образом, значительное улучшение физико-механических свойств покрытий на основе эластомерной нитроцеллюлозы, полученной модификацией ее полиуретановыми олигомерами, связано с возникновением редкой упорядоченной сетчатой структуры, образованной в результате специфического взаимодействия молекул нитроцеллюлозы и олигомера посредством водородных связей.

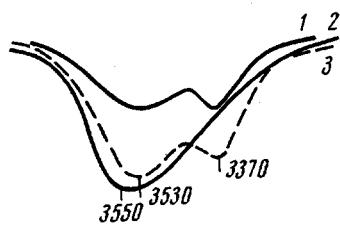


Рис. 4. Спектрограммы сильно разветвленного олигомера (1), нитроцеллюлозы (2) и нитроцеллюлозы, модифицированной сильно разветвленным олигомером (3)

Выводы

1. Исследованы структурные превращения при формировании покрытий из эластомерной нитроцеллюлозы, полученной модифицированием полиуретановыми олигомерами с различной степенью разветвленности.

2. Показано, что резкое повышение внутренних напряжений, улучшение прочностных и деформационных свойств, повышение долговечности покрытий из нитроцеллюлозы, модифицированной олигомерами, связано с возникновением в растворах и покрытиях однородной упорядоченной сетчатой структуры.

3. Методом ИК-спектроскопии установлено, что формирование сетчатой структуры обусловлено специфическим взаимодействием молекул нитроцеллюлозы и разветвленного олигомера с образованием водородных связей между гидроксильными группами.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт пленочных материалов
и искусственной кожи

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
13 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, Н. И. Серая, В. А. Воронков, Высокомолек. соед., А11, 486, 1969.
2. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Вестник АН СССР, 1962, № 3, 39.
3. Л. А. Сухарева, М. Р. Киселева, П. И. Зубов, Колloidн. ж., 29, 266, 1967.

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF OLIGOURETHANES ON THE PROPERTIES OF NITROCELLULOSE COATINGS

*L. A. Sukhareva, A. P. Narinskaya, N. I. Seraya,
L. V. Trokhina, A. N. Nasonova*

S u m m a r y

A study has been made of the structural transformations occurring during formation of coatings from the nitrocellulose solutions modified by oligourethanes with various degrees of branching. Unlike low-molecular plasticizers, oligourethanes are able to form an ordered network structure in solutions and coatings due to their specific interaction with nitrocellulose molecules to form hydrogen bonds between hydroxyl groups. For this reason, the coatings prepared from modified nitrocellulose solutions show high and stable physico-mechanical properties and low internal stresses.