

**Модификация полиуретановых латексов марки Аквапол®  
полимер-полимерными комплексами для производства  
волоконисто-пористых полимерных композиционных материалов**

**Modification of polyurethane latexes of the Aquapol® brand  
with polymer-polymer complexes for the production  
of fibrous-porous polymer composite materials**

*Г.М. КОВАЛЕНКО, Е.С. БОКОВА, Н.Р. ЛОТОЦКИЙ, О.В. КОЖЕВНИКОВА*

*G.M. KOVALENKO, E.S. BOKOVA, N.R. LOTOTSKIY, O.V. KOZHEVNIKOVA*

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Россия  
The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russia

[kick119311@yandex.ru](mailto:kick119311@yandex.ru)

В работе представлены результаты модификации водных дисперсий полиэфируретанов марки Аквапол® полимер-полимерными комплексами на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта для получения волоконисто-пористых композиционных материалов типа искусственных и синтетических кож.

*Ключевые слова:* полимер-полимерные комплексы, полиуретановые дисперсии, волоконистые основы, искусственные кожи

The paper presents the results of modification of aqueous dispersions of polyetherurethanes of the Aquapol® brand with polymer-polymer complexes based on polyacrylic acid and polyvinyl alcohol to obtain fibrous-porous composite materials such as artificial and synthetic leather.

*Keywords:* polymer-polymer complexes, polyurethane dispersions, fibrous bases, artificial leathers

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-49-52

Ассортимент волоконисто-пористых полимерных композиционных материалов (ВП ПКМ), выпускаемых на основе латексов, достаточно широк, он включает в себя искусственные кожи для одежды и обуви, подкладочные и переплетные материалы, жёсткие искусственные кожи типа картонов, материалы технического назначения и др.

В основе производства всех вышеперечисленных материалов лежат процессы импрегнирования волоконистых основ полимерным связующим и/или формирования покрытий, а также направленного структурообразования полимера как при пропитке, так и при нанесении. Как правило, все базовые полимерные композиции для производства волоконисто-пористых материалов и покрытий для достижения необходимых характеристик готовой продукции требуют дополнительной модификации.

В случае материалов технического назначения это может быть введение антипиренов для обеспечения пожарной безопасности, различных наполнителей для придания специальных свойств – радиопоглощения, радиопрозрачности, повышенной термостойкости и др. Для материалов одежного и обувного ассортимента модифицирующие добавки должны способствовать обеспечению высоких показателей гигиенических свойств [1, 2].

Одним из перспективных видов таких добавок являются интерполимерные комплексы, возможность применения которых для модификации растворов полиэфируретанов (ПЭУ) при их переработке методом фазового разделения в среде осадителя была показана в работе [3], а для модификации латексов – в работе [4].

Известны работы [5, 6], где для создания синтетических кож одновременно применяются водные дисперсии на основе бутадиеновых (СКД) и бутадие-нитрильных (СКН) каучуков и растворы ПЭУ в диметилформамиде (ДМФА). Первые используют для импрегнирования нетканых основ, вторые – для формирования высокопористых лицевых покрытий. Возможны также варианты последовательного импрегнирования волоконистых основ сначала латексом, затем раствором полимера.

Последний подход при создании композиций интересен с точки зрения регулирования процесса структурообразования, поскольку приводит к большей вариативности получаемых материалов вследствие образования в структуре нетканого полотна дополнительной системы макро- и микропор при фазовом разделении раствора и отложения связующего на волокне, предварительно обработанном каучуковой дисперсией. В этом случае также возможна модификация пропитывающих дисперсий полимер-полимерными комплексами для регулирования адгезии каучука к полиэфирным волокнам и увеличения гидрофильности нетканой основы.

Цель работы – модификация полиуретановых дисперсий марки Аквапол® полимер-полимерными комплексами, стабилизированными водородными связями, для создания волоконисто-пористых полимерных композиционных материалов.

В качестве объектов исследования использованы водные дисперсии полиуретанов отечественного производителя ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» (г. Владимир) марок: Аквапол® 10, полученный на основе ароматического диизоционата, сухой остаток – 38%, вязкость – 100 мПа·с ( $T = 25^\circ\text{C}$ ); Аквапол® 11, полученный на основе ароматического диизоционата, сухой остаток – 42%, вязкость – 300 мПа·с ( $T = 25^\circ\text{C}$ ); Аквапол® 21, полученный на основе алифатического диизоционата, сухой остаток – 48%, вязкость – 100 мПа·с ( $T = 25^\circ\text{C}$ ), и Аквапол® 22, полученный на основе алифатического диизоционата, сухой остаток – 32%, вязкость – 100 мПа·с ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) [7].

Для модификации латексных систем использовали водорастворимые полимеры и полимер-полимерные комплексы на их основе: поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой 8,4·10<sup>4</sup>, с содержанием ацетатных групп 10% (Celvol, США), полиакриловую кислоту (ПАК) с молекулярной массой 2·10<sup>5</sup>, ТУ 6-02-137-91 (ФГУП «НИИ химии и технологии полимеров им. ак. В.А. Каргина с опытным заводом», Дзержинск, Россия).

Инфракрасную спектроскопию плёнок проводили на приборе Nicolet 6700 (ThermoScientific, США); деформационно-прочностные

характеристики плёнок из латексов определяли на универсальной электромеханической испытательной машине Instron 4411 (США) по ГОСТ 14236–81; гигроскопичность и влагоотдачу плёнок определяли в эксикаторе с серной кислотой по ГОСТ 8971–78; паропроницаемость плёнок определяли в эксикаторе с серной кислотой по ГОСТ 22900–78; оптическую плотность реакционной смеси определяли на спектрофотометре марки «КФК-3-01» (ЗАО НПО «ТЕХНОКОМ», Россия); потенциметрическое титрование и измерение pH растворов проводили на pH-метре типа pH-121 со стеклянным (для измерения) и хлоркалийным (для сравнения) электродами.

На начальном этапе получали интерполимерный комплекс ПАК-ПВС путём простого смешения исходных комплексообразующих полимеров. При достижении pH критического комплексообразования в систему вводили латексы. Обратный порядок ввода приводил к мгновенной коагуляции латекса еще до момента образования в нем полимер-полимерного комплекса.

Полимер-полимерные комплексы ПАК-ПВС получали при смешении эквимольных водных растворов исходных комплексообразующих полимеров с концентрацией 0,3 М при температуре  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ , pH регулировали 1 N раствором соляной кислоты.

Известно, что поликомплексы, стабилизированные водородными связями, образуются при переходе к кислым средам, когда диссоциация карбоксильной группы поликислоты подавлена. Образование наибольшего количества водородных связей происходит при критическом pH комплексообразования (значение pH, соответствующее экстремуму на кривой изменения оптической плотности).

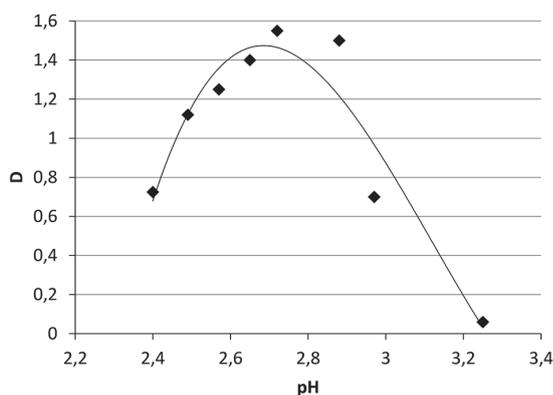


Рис. 1. Зависимость оптической плотности эквимольного раствора ПАК-ПВС от pH среды.  $C[\text{ПАК}] = C[\text{ПВС}] = 0,3$  моль/л.

Видно (рис. 1), что оптическая плотность при подкислении смеси резко возрастает и достигает максимальных значений при pH, равном 2,7, что соответствует показателю критического комплексообразования для поликомплекса ПАК-ПВС.

В поликомплексы, полученные при критическом значении pH, вводили полиуретановые дисперсии марки Аквапол 10, Аквапол 11, Аквапол 21 и Аквапол 22 при соотношении поликомплекс:латекс, равном 1:1. При этом в полимерной композиции происходила потеря агрегативной и седиментационной устойчивости латексных частиц с образованием коагулома.

Известно [8], что частицы поликомплексов ПАК-ПВС имеют преимущественно глобулярную структуру, и их средний диаметр составляет от 1 до 3 мкм, тогда как в работах [9] было показано, что размер частиц ПЭУ дисперсий марки Аквапол® находится в диапазоне от 50 до 200 нм. Поэтому можно предположить, что при критическом pH комплексообразования в момент введения ПЭУ дисперсии на первом этапе происходит адсорбция более мелких глобул латекса на поверхности частиц поликомплекса с последующей потерей агрегативной и седиментационной устойчивости полиэфируретановой дисперсии.

Согласно данным производителя, а также в ранее проведённом исследовании [10], было показано, что полиуретановые дисперсии марок Аквапол 10 и Аквапол 11 синтезированы с использованием ароматического, а латексы марок Аквапол 21 и Аквапол 22 – с использованием алифатического диизоцианата.

В данной работе это подтверждено результатами инфракрасной спектроскопии плёнок из ПЭУ-дисперсий. На спектрах (рис. 2а,

2б) присутствуют полосы поглощения в области  $1600\text{--}1575\text{ см}^{-1}$ , и более интенсивная – в области  $1525\text{--}1475\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям ароматического кольца. Интенсивная полоса поглощения в области  $1225\text{--}1172\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к деформационным колебаниям ароматического кольца, имеющего заместители в положении 1,2 или 1,4. Наличие вышеуказанных полос подтверждает, что при синтезе полиуретановых дисперсий марки Аквапол 10 и Аквапол 11 был использован 4,4-дифенилметандиизоцианат. Наличие интенсивных полос поглощения в области спектра  $1170\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  и  $1410\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  характеризует деформационные колебания группы R-OH в третичных спиртах и их производных, а также простых эфирах.

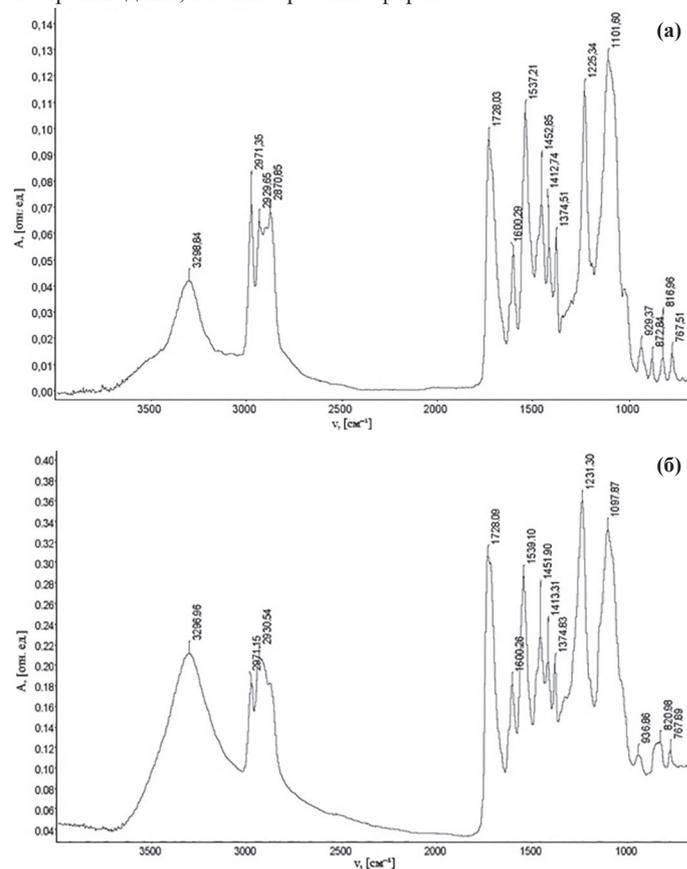


Рис. 2. Инфракрасные спектры плёнок, полученных из полиуретановых дисперсий: а – Аквапол 10; б – Аквапол 10-ИПК ПАК:ПВС при соотношении 1:1.

На спектрах ПЭУ-дисперсий марки Аквапол 21 и 22 (рис. 4а и 5а) присутствуют широкие полосы сильной интенсивности  $2880\text{--}2970\text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям алкильных группировок, в том числе с присоединёнными гетероатомами кислорода и азота. Эти данные, а также отсутствие полос поглощения, характерных для ароматических колец, позволяют утверждать, что при синтезе латексов марки Аквапол 21 и Аквапол 22 был использован полиалкилдиизоцианат, например, гексаметилендиизоцианат.

Наличие широкой полосы в области  $1250\text{--}1230\text{ см}^{-1}$  можно отнести к валентным колебаниям группы  $\text{--C--O--C--}$  в сложных эфирах карбоновых кислот, тогда как полоса поглощения в области  $1200\text{--}1270\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям группы  $\text{--C--O--C--}$  в высших эфирах, в том числе адипиновой и себаценовой кислоты.

Проведённый спектральный анализ позволяет сделать вывод, что при синтезе полиуретановых дисперсий марок Аквапол 10 и 11 использован 4,4-дифенилметандиизоцианат и простой полиэфир, предположительно – полиоксипропилендиол. Для латексов марки Аквапол 21 и Аквапол 22 при синтезе использованы алифатический гексаметилендиизоцианат и сложный эфир, предположительно – полибутиленгликольадипидинат.

В процессе модификации полиэфируретановых дисперсий полимер-полимерными комплексами возможно образование межмолекулярных водородных связей не только между макромолекулами комплексообразующих полимеров (ПАК и ПВС), но и между  $\text{--NH--}$  группой полиуретана и лабильным водородом группы  $\text{--COOH}$

поликислоты, между карбонильной группой уретановой группировки и гидроксильной группой поливинилового спирта, а также другие варианты. Такое кооперативное взаимодействие приводит к перегруппировкам Н-связей, что находит отражение в спектрах плёнок, полученных из ПЭУ-дисперсий модифицированных ИПК.

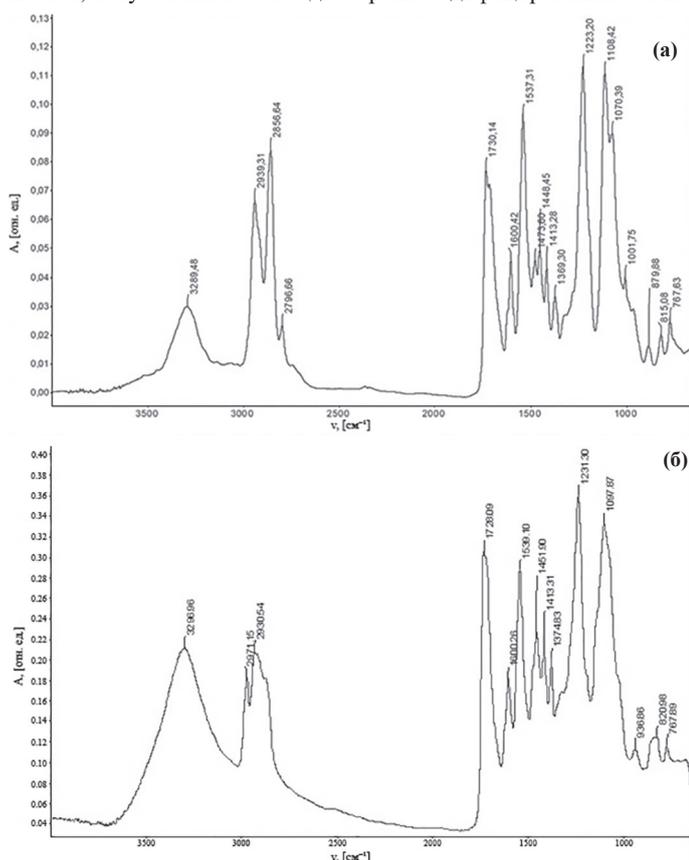


Рис. 3. Инфракрасные спектры плёнок, полученных из полиуретановых дисперсий: а – Аквапол 11; б – Аквапол 11– ИПК ПАК:ПВС при соотношении 1:1.

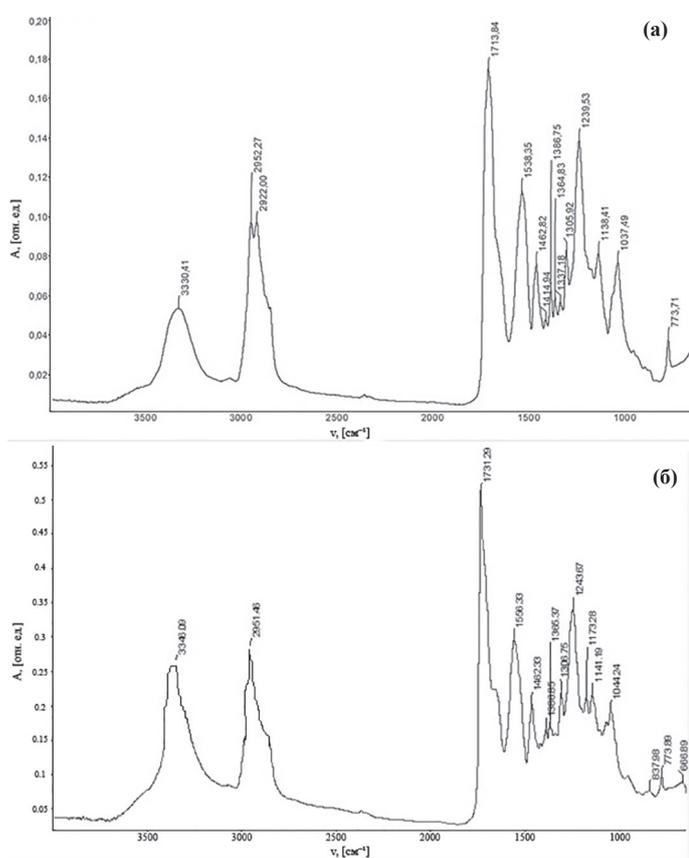


Рис.4. Инфракрасные спектры плёнок, полученных из полиуретановых дисперсий: а – Аквапол 21; б – Аквапол 21–ИПК ПАК:ПВС при соотношении 1:1.

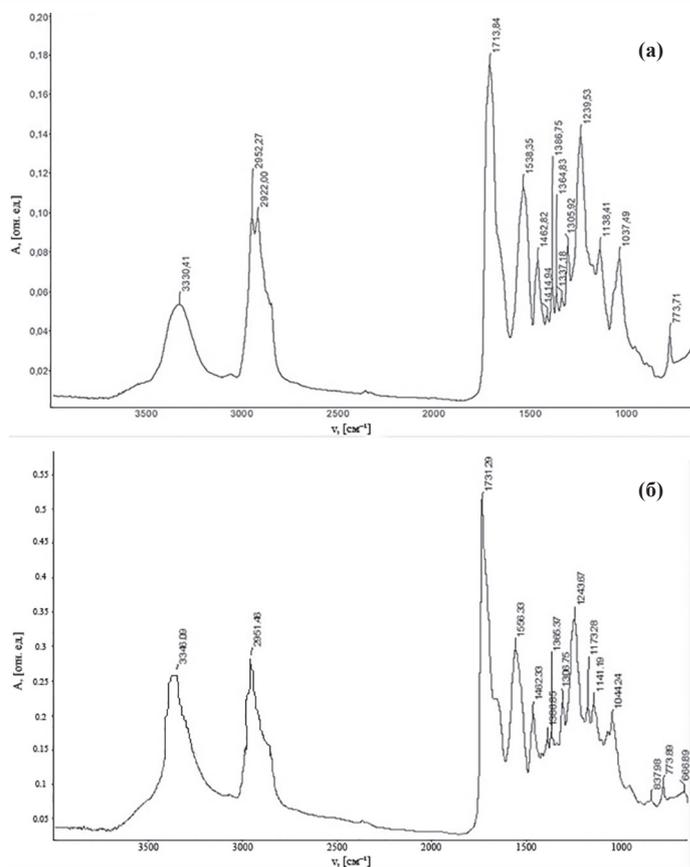


Рис. 5. Инфракрасные спектры плёнок, полученных из полиуретановых дисперсий: а – Аквапол 22; б – Аквапол 22–ИПК ПАК:ПВС при соотношении 1:1.

Так, на спектрах пленок из композиций Аквапол 10 : ИПК ПАК–ПВС и Аквапол 11 : ИПК ПАК–ПВС (рис. 26, 36) можно увидеть изменения в положении полос поглощения ОН-группы в интервале частот от 2770 до 2970 см<sup>-1</sup>. Видно, что вместо двух пиков с частотой 2930 см<sup>-1</sup> и 2860 см<sup>-1</sup> происходит образование одного в интервале 2930 см<sup>-1</sup>. Такая перегруппировка может свидетельствовать об образовании водородных связей между ОН-группами поливинилового спирта и карбонильными группами поликислоты в поликомплексе, что доказывает наличие комплекса ПАК-ПВС в плёнках, полученных из модифицированных дисперсий.

На спектрах плёнок, полученных из ПЭУ латексов марки Аквапол 21, Аквапол 22 (рис. 46, 56), модифицированных ИПК ПАК-ПВС, полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям группы –CONHR сдвигается в область более низких значений частот от 3362 до 3315 см<sup>-1</sup>, а также возрастает её интенсивность, тогда как полоса, характеризующая валентные колебания ОН-группы, остаётся практически неизменной при добавлении поликомплекса. В интервале валентных колебаний сложноэфирной группы от 1230 до 1169 см<sup>-1</sup> происходит увеличение интенсивности полос поглощения, а также сужение пиков. Можно предположить, что изменение частоты и интенсивности полос поглощения амидной и сложноэфирной группировок свидетельствует об их участии в образовании межмолекулярных водородных связей, как между макромолекулами полиэфируретана, так и между макромолекулами полиэфируретана и комплексообразующими полимерами.

На основании данных ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что при модификации полиуретановых дисперсий марок Аквапол 10, Аквапол 11, полученных на основе ароматического диизоцианата и простого полиэфира, поликомплекс присутствует в плёнках в качестве наполнителя. В этом случае, предположительно, образование межмолекулярных водородных связей не происходит вследствие стерических факторов из-за ароматической природы диизоцианата.

В случае с ПЭУ дисперсиями марок Аквапол 21 и Аквапол 22, синтезированных на основе алифатического диизоцианата и сложного полиэфира, возможно образование межмолекулярных

Н-связей между –NH группой уретановой группировки и –COOH группой полиакриловой кислоты, вследствие большей доступности образующих водородные связи групп. Между полиакриловой кислотой и поливиниловым спиртом также происходит образование водородных связей. Это наиболее заметно на спектре образца, полученного из латекса Аквапол 22, где вместо двух пиков с частотой 2952 и 2922 см<sup>-1</sup> при модификации ИПК ПАК: ПВС образуется одна полоса поглощения с частотой 2951 см<sup>-1</sup>, характерной для валентных колебаний связанной –ОН группы.

В работе проведены исследования деформационно-прочностных свойств плёнок, полученных из латексов Аквапол, модифицированных ИПК ПАК : ПВС (табл. 1).

**Таблица 1** Деформационно-прочностные характеристики пленок, полученных из латексов Аквапол®.

Образец плёнки	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
Аквапол 10	18±0,1	301±1
Аквапол 11	21±0,1	360±1
Аквапол 21	34±0,1	167±1
Аквапол 22	43±0,1	18±1
Аквапол 10+ИПК ПАК : ВС	16±0,1	250±1
Аквапол 11+ИПК ПАК : ПВС	19±0,1	302±1
Аквапол 21+ИПК ПАК : ПВС	45±0,1	135±1
Аквапол 22+ИПК ПАК : ПВС	51±0,1	12±1

Видно, что при модификации латексов марки Аквапол 10 и Аквапол 11 прочность при разрыве снижается незначительно, тогда как показатель относительного удлинения уменьшается в среднем на 20%. Это объясняется тем, что поликомплекс ПАК-ПВС выступает в роли наполнителя, тем самым снижая эластичность.

Модификация латексов марки Аквапол 21 и Аквапол 22 приводит к увеличению показателя прочности при разрыве пленок в среднем на 25%, при этом показатели относительного удлинения при разрыве снижаются. Рост показателя прочности при разрыве в этом случае можно объяснить возможностью образования межмолекулярных водородных связей как между макромолекулами полиэфируретана и комплексообразующими полимерами, так и между ПАК и ПВС.

В работе определены основные показатели гигиенических свойств латексных плёнок, модифицированных ИПК (табл. 2).

**Таблица 2.** Гигиенические свойства пленок, полученных из латексов Аквапол®.

Образец плёнки	Паропроницаемость, П, мг/(см <sup>2</sup> ·ч)	Гигроскопичность, Г, %	Влагоотдача, В, %
Аквапол 10	2,2	3,5	3,3
Аквапол 11	2,5	2,4	2,3
Аквапол 21	1,8	2,3	2,1
Аквапол 22	1,1	2,5	2,4
Аквапол 10 + ИПК-ПАК-ПВС	10,1	8,2	6,1
Аквапол 11 + ИПК-ПАК-ПВС	9,5	6,5	6,4
Аквапол 21 + ИПК ПАК-ПВС	6,5	4,5	3,3
Аквапол 22 + ИПК-ПАК-ПВС	8,4	5,7	4,8

Видно, что при модификации латексов марки Аквапол показатели паропроницаемости возрастают от 2,2 до 10,1 мг/(см<sup>2</sup>·ч) и практически соответствуют паропроницаемости натуральных кож. Увеличение более чем в два раза показателей гигроскопичности и влагоотдачи также можно объяснить наличием в материале поликомплексов, обладающих, благодаря своей двукратной ленточной структуре типа «застёжка-молния», высокой транспортной активностью по отношению к парам воды.

Таким образом, в работе проведена модификация полиэфируретановых латексов марки Аквапол® полимер-полимерными комплексами на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта с целью получения композиций для производства волокнисто-пористых полимерных материалов типа искусственных и синтетических кож.

Выявлено, что при модификации интерполимерным комплексом ПАК-ПВС полиэфируретановых латексов Аквапол 10 и Аквапол 11, синтезированных на основе ароматического диизоцианата, не образуются межмолекулярные водородные связи между макромолекулами полиэфируретана и комплексообразующими полимерами. При модификации латексов марок Аквапол 21 и Аквапол 22 происходит образование Н-связей, как между ПАК и ПВС, так и между комплексом и полиэфируретаном.

Показано, что модификация латексов Аквапол 21 и Аквапол 22 поликомплексом приводит к увеличению показателя предела прочности при растяжении пленок в среднем на 25%, вследствие образования кооперативной системы межмолекулярных водородных связей.

Показано, что показатели гигиенических свойств плёнок, полученных из всех модифицированных ПЭУ-дисперсий марки Аквапол, возрастают в 2,5 раза по сравнению с образцами, не содержащими полимер-полимерный комплекс.

### Литература

1. Марк Ф. Зонненшайн Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение. / Пер. с англ. (2015, Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends). СПб.: ЦОП Профессия. 2018. 576 с.
2. Композиционные материалы на основе полиуретанов: /Пер. с англ. Под ред. Ф.А. Шутова. М.: Химия. 1982. 240 с.
3. Бокова Е.С. Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов: дис. д-р техн. наук. М., 2007. С. 305–310.
4. Бирюкова М.Ф. Модификация латексных композиций полимер-полимерными комплексами для получения различных видов искусственных кож: дис. канд. техн. наук. М., 1990. С. 65–71.
5. Artificial leather and a method of manufacturing the same: пат. US3705226А США; заявл. 30.06.70; опубл. 05.12.72. 9 с.
6. Патент Suede-like artificial leathers and a method for manufacturing same: пат. US4073988А США; заявл. 29.11.76; опубл. 14.02.78. 17 с.
7. Каталог продукции компании Макромер. [Электронный ресурс] URL: <https://macromer.ru> (Дата обращения: 27.11.2023).
8. Коваленко Г.М. Разработка условий получения интерполимерных комплексов в бинарных растворителях и возможностей их применения: дис. канд. техн. наук. М. 2011. С. 70–75.
9. Потапочкина И.И., Логинова С.Е. Свойства покрытий на основе смесей водных дисперсий полиуретана и полиакрилата // Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. №5. С. 14–17.
10. Евсюкова Н.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Исследование полиуретановых водных дисперсий марки Аквапол® для производства искусственных кож // Пластические массы. 2021. №5–6. С. 36–39. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2021-5-6-36-39>.