Исследование полиуретановых водных дисперсий марки Аквапол® для производства искусственных кож

Investigation of polyurethane water dispersions of the Aquapol® brand for the production of artificial leather

Н.В. ЕВСЮКОВА, Г.М. КОВАЛЕНКО, Е.С. БОКОВА

N.V. EVSYUKOVA, G.M. KOVALENKO, E.S. BOKOVA

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), г. Москва, Россия

Russian State University. A.N. Kosygin (Technology. Design. Art), Moscow, Russia

gregori84@mail.ru

В работе представлены результаты исследования водных дисперсий полиуретанов марок Аквапол® 11 и Аквапол® 22 для использования в производстве искусственных кож.

Ключевые слова: свойства водных дисперсий, полиуретановые дисперсии, процесс смачивания, волокнистые основы, искусственные кожи

The paper presents the results of a study of water dispersions of Aquapol® 11 and Aquapol® 22 polyurethane grades for use in the production of artificial leather.

Keywords: properties of water dispersions, polyurethane dispersions, wetting process, fiber bases, artificial leathers

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-36-39

Искусственные кожи (ИК), как правило, представляют собой многослойные материалы, состоящие из основ, пропитанных полимерным связующим, и пленочных полимерных покрытий, нанесенных на основу [1]. Технологии пропитки и пленкообразования во многом определяются свойствами применяемых полимерных композиций. В случае водных дисперсий полимеров это, прежде всего, их коллоидно-химические характеристики, от которых зависит седиментационная и агрегативная устойчивость связующего, и, как следствие, структура и свойства получаемых изделий [2].

Цель работы – исследование полиуретановых водных дисперсий марки Аквапол® для производства искусственных кож.

Полиуретановые дисперсии могут быть получены двумя способами: диспергированием растворов ПЭУ в воде и методом синтеза. Первый случай предполагает использование для диспергирования большого количества ПАВ и защитных коллоидов, которые придают изделиям сверхвысокую гидрофильность [3], второй проводят при минимальном количестве эмульгатора или при его полном отсутствии.

На свойства синтезируемой полиуретановой дисперсии оказывает влияние ряд факторов: тип полиола и его молекулярная масса, использование простого или сложного полиэфира, вид диизоцианата, тип ионной группы, вид сорастворителя и его содержание, наличие модифицирующих добавок и др. Кроме того, известно,

что в настоящее время ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» широко внедряет новую технологию синтеза простых полиэфирполиолов с ДМС-катализатором (double metal cyanide catalyst), которая позволяет получать высокомолекулярные полиэфиры (до молекулярной массы 25000) с высокой функциональностью по концевым ОН-группам. Средний размер дисперсных частиц таких латексов, в зависимости от условий синтеза, может варьироваться в широком диапазоне от 20 до 300 нм.

В работе в качестве объектов исследования использованы водные дисперсии полиуретанов отечественного производителя ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» (г. Владимир) – марки Аквапол® 11, полученный с использованием ароматического диизоцианата, сухой остаток 42%, вязкость – 1000 мПа·с ($T = 25^\circ\text{C}$), и Аквапол® 22, полученный с использованием ароматического диизоцианата, сухой остаток – 32%, вязкость – 100 мПа·с ($T = 25^\circ\text{C}$) [4].

Для анализа дисперсий и пленок на их основе в работе применены следующие методики и методы исследования: определение порога коагуляции и устойчивости латексов к разведению водой, определение степени дисперсности латексных частиц (ультразвуковой анализатор удельной поверхности), дифференциальная сканирующая калориметрия (калориметр теплового потока марки TA 3000 Mettler (Швейцария)), инфракрасная спектроскопия методом МНПВО с применением программы исправления спектров (погреш-

Таблица 1. Результаты определения порога коагуляции водных дисперсий полиуретанов

Условное количество добавляемого коагулянта (№ пробирки)*	Аквапол® 11	Аквапол® 22
1–5	Нет коагулюма	Нет коагулюма
6	Коагулом в виде пленки	Коагулом в виде небольших сгустков
7	Коагулом в виде хлопьев	Коагулом в виде хлопьев
8–10	Коагулом в виде сгустка	Коагулом в виде плотного сгустка
11–12	Коагулом в виде агломератов неправильной формы	Коагулом в виде агломератов неправильной формы
13	Коагулом в виде агломератов неправильной формы	Коагулом в виде агломератов со сменой окраски с белой на желтую
14	Коагулом в виде агломератов неправильной формы	Коагулом в виде агломератов со сменой окраски с белой на желтую

* номер пробирки соответствует содержанию электролита в ммоль/л.

ность 0,01%, ИК-Фурье спектрофотометр IFS-113V фирмы BRUKER), термогравиметрический анализ (дериватограф ДВ-1, Венгрия). Деформационно-прочностные характеристики фиксировали на динамометре «Поляни» с автоматической записью результатов.

Латексы марки Аквапол® относятся к анионактивным дисперсиям, то есть стабилизированы анионактивными стабилизаторами, и их частицы несут на своей поверхности отрицательный заряд. Такие латексы способны к коагуляции под действием электролита, что характеризуется показателем порога коагуляции (Табл.1).

Из полученных результатов следует, что вплоть до шестой пробы Аквапол® марки 11 и 22 обладают и седиментационной, и агрегативной устойчивостью, то есть частицы дисперсной фазы находятся во взвешенном состоянии, не оседают и не образуют агломератов. Начиная с седьмой происходит потеря седиментационной устойчивости, образуется взвесь в виде пленочных фрагментов и хлопьев, а начиная с восьмой – происходит укрупнение частиц и потеря агрегативной устойчивости латекса.

Одной из важных характеристик латексов является их устойчивость к разведению водой. Экспериментально установлено, что оба латекса устойчивы к разбавлению. Если для дисперсий, стабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ), при разведении водой часть эмульгатора смывается с поверхности частиц дисперсной фазы и переходит в дисперсионную среду, в результате чего снижается агрегативная устойчивость латекса и он преждевременно коагулирует, то в полиуретановых водных дисперсиях, которые стабилизированы гидрофильными группами, выполняющими роль диспергирующих агентов, этого не происходит. Эти результаты косвенно отражают содержание гидрофильных групп в полимере, которые располагаются на периферии частиц и оказывают влияние на коллоидно-химические свойства латекса, прежде всего – устойчивость к различным воздействиям, в том числе к разбавлению. Вторым фактором устойчивости латексов к разведению водой может являться размер частиц дисперсионной фазы. Известно, чем меньше размер частиц, тем выше седиментационная и агрегативная устойчивость латексов.

Степень полидисперсности латексных частиц зависит от условий его получения. Так, латексы, получаемые эмульсионной полимеризацией по периодической схеме, имеют более узкое распределение частиц по размерам, чем при непрерывной. Частицы латексов, стабилизированных анионактивными ПАВ, всегда меньше в диаметре, чем у латексов, стабилизированных катионактивными ПАВ [5].

Дисперсионный анализ, проведенный в работе, показал, что для латекса Аквапол® 11 характерно наличие частиц со средним диаметром 30–40 и 130–200 нм. Аквапол® 22 относится к монодисперсной системе наноразмерного ряда со средним размером частиц от 12 до 38 нм. Синтез таких «тонких» дисперсий происходит, как правило, без добавления извне эмульгатора (ПАВ), либо с добавлением его минимального количества [6, 7].

Вероятно, в случае синтеза Аквапол® 11 имело место добавление анионактивного ПАВ. При этом полярные группы полимера, являясь стабилизирующим компонентом, ухудшили условия сорбции эмульгатора на поверхности частиц, а в случае синтеза Аквапол® 22 в качестве стабилизаторов выступали только собственные гидрофильные группы полиуретана.

Для получения пленок использовали ножевую ракли. Отверждение пленок проводили при $T = 20 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 24 часов и далее при $T = 100 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Толщина пленок составляла ≈ 103 мкм.

На рис. 1 и 2 приведены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии для латексов марки Аквапол® 11 (рис. 1) и Аквапол® 22 (рис. 2).

Из анализа ДСК-грамм следует, что у латекса марки Аквапол® 11 есть два интервала плавления: $112,96^\circ\text{C}$ и $174,6^\circ\text{C}$, в отличие от Аквапол® 22, где имеет место один эндотик при температуре $133,90^\circ\text{C}$.

Видно, что при температуре 223°C на ДСК-грамме латекса марки Аквапол® 22 присутствует экзотик, по всей видимости, связанный с наличием большого числа гидрофильных групп и выделением паров воды. Также для этого латекса на ДСК-граммах очевидно

наличие участков, связанных с уменьшением интенсивности процесса плавления, т.е., вероятнее всего, имеют место процессы, сопровождаемые поглощением тепла с возможным выделением определенных компонентов. Из кривой ДСК латекса Аквапол® 22 видно, что он способен кристаллизоваться. У латекса марки Аквапол® 11, где при синтезе применим не алифатический, а ароматический диизоцианат, способности к кристаллизации не наблюдается.

Рис. 1. Результаты ДСК латекса марки Аквапол® 11.

Рис. 2. Результаты ДСК латекса марки Аквапол® 22.

Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) пленок представлены на рис. 3 и 4.

Рис. 3. Результаты ТГА латекса марки Аквапол® 11.

Как следует из данных, приведенных на рис. 3, латекс марки Аквапол® 11 имеет два температурных пика: неявный $193,78^\circ\text{C}$ и ярко выраженный $269,47^\circ\text{C}$. Аквапол® 22 характеризуется одним пиком плавления $299,98^\circ\text{C}$ и широким интервалом $299,98-143,33^\circ\text{C}$

(рис. 4). Очевидно, что полиуретан на основе ароматического диизоцианата Аквапол® 11 имеет более высокую T_g вследствие большей жесткости. Помимо этого, процесс стеклования этого полиуретана имеет более сложный характер. На температурной зависимости теплоемкости Аквапол® 11 отчетливо видны две области перехода.

Рис. 4. Результаты ТГА латекса марки Аквапол® 22.

На рис. 5, 6 приведены ИК-спектры исследуемых латексов.

Уретановая группа $-\text{CONH}-$ представляет собой своеобразный «гибрид» амидной $-\text{CONH}-$ и сложноэфирной $-\text{OCO}-$ групп. В спектрах полиуретанов, как правило, наблюдается четкая интенсивная полоса в области 3450 см^{-1} , которая совпадает с полосой в спектрах поглощения амидов. В зависимости от вида образуемой водородной связи полоса валентных колебаний $-\text{NH}-$ сдвигается в низкочастотную сторону на $100\text{--}150\text{ см}^{-1}$. Из спектров, представленных на рис. 5 и 6, очевидно, что для Аквапол® 11 это значение 3289 см^{-1} , а для Аквапол® – $22\text{--}3300\text{ см}^{-1}$.

Рис. 5. ИК-спектр латекса марки Аквапол® 11.

Рис. 6. ИК-спектр латекса марки Аквапол® 22.

Так как в полиуретанах, как и в полиамидах, независимо от их химической структуры, большинство групп $-\text{NH}-$ участвуют в образовании водородных связей, полоса валентных колебаний

$-\text{NH}-$ обычно располагается в области $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. В этой же области спектра $3280\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ лежит полоса валентных колебаний ассоциированных $-\text{NH}-$ групп в полиамидах. Образование водородных связей сопровождается значительным увеличением интенсивности и полуширины полосы $-\text{NH}-$, кроме того, в спектре появляется еще одна полоса колебаний в области $3060\text{--}3080\text{ см}^{-1}$.

Водородные связи могут образовывать не только уретановые группы, но и другие, например, кислород простого или сложного эфира, ароматические ядра, амидная группировка, мочевиная группа, и др. Основные типы водородных связей в полиуретанах как на основе простых, так и сложных полиэфирах – это связи между $-\text{NH}-$ уретановой группой (I), карбоксилатом сложноэфирной группы (II) и кислородом простого эфира (III). Также возможно образование водородных связей, где акцептором протона является кислород алкоксильной группы уретана (IV) или сложного эфира (V) (рис. 7).

Рис. 7. Основные типы водородных связей в полиуретанах.

В полиуретаномочевинах и полиамидоуретанах существует сильная водородная связь с участием амидной или мочевиной групп. Характер водородных связей зависит от таких факторов как реакционная способность групп, их концентрация и распределение в цепи полимера, стерические условия образования Н-связей и др. Известно, что сдвиг частоты валентных колебаний $-\text{N}-\text{H}-$ при образовании ассоциатов типа (I) составляет 130 см^{-1} при больших концентрациях, когда возникают полимерные ассоциаты, и примерно 100 см^{-1} – при малых (димерные ассоциаты). Для ассоциатов типа (II) и (III) сдвиг составляет $80\text{--}90$ и 130 см^{-1} соответственно. Доля водородных связей увеличивается в ряду заместителей при переходе от N-алифатических к N-нафталиновым кольцам. Это объясняется различием протонно-донорной способности группы $>\text{NH}$ и протонно-акцепторной способности группы $>\text{C}=\text{O}$ в этих соединениях. Ароматические заместители увеличивают протонно-донорную способность.

В области $1000\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ расположены полосы, характеризующие колебания простой или сложноэфирной части уретановой группы. Колебания уретановой группы $-\text{C}=\text{O}-$ и $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ проявляются в виде высокочастотных полос поглощения в области $1230\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ и низкочастотных – $1020\text{--}1170\text{ см}^{-1}$.

На ИК-спектре Аквапол® 11 присутствует интенсивная полоса поглощения от 1475 до 1525 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям арильного радикала, что подтверждает ароматическую природу диизоцианата, используемого при синтезе данного латекса. Для латекса марки Аквапол® 22 эта полоса поглощения отсутствует.

В спектре Аквапол® 11 наблюдается пик 1730 см^{-1} , отнесенный к колебаниям свободного от водородных связей ассоциированного карбонила. Положение полосы валентных колебаний неассоциированной карбонильной группы зависит от положения и строения заместителей при атоме азота. В спектре Аквапол® 22 с N-алкильным заместителем полоса сдвигается на $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную сторону – до 1713 см^{-1} , по сравнению с ее положением в уретане с арильным заместителем – 1730 см^{-1} .

В целом на обоих ИК-спектрах имеет место интенсивная полоса поглощения в диапазоне частот от 1690 до 1725 см^{-1} , которая отвечает за уретановую группировку, а также широкая полоса поглощения от 3500 до 3000 см^{-1} , которая отвечает за валентные колебания $\text{NH}-$ и $\text{OH}-$ групп, входящих в состав макромолекулы полиэфируретана.

Одна из косвенных характеристик, зависящих от коллоидного состава дисперсий, – показатели физико-механических свойств монолитных пленок.

В таблице 2 приведены результаты определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения и твердости пленок, полученных из латексов обеих исследуемых марок.

Таблица 2. Деформационно-прочностные характеристики пленок из водных дисперсий полиуретанов марок Аквапол® 11 и Аквапол® 22.

Марка	Предел прочности при растяжении σ_p , МПа	Относительное удлинение при разрыве, ϵ , %	Твердость по Кенигу, усл. ед.
Аквапол® 11	21	360	0,1
Аквапол® 22	43	18	0,65

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что пленки из латекса марки Аквапол® 11 обладают более низким значением предела прочности при растяжении, проявляют большую высокоэластичность и меньшую твердость по сравнению с пленками из латекса марки Аквапол® 22. Это достаточно хорошо согласуется с их химическим составом. Латекс Аквапол® 11 синтезирован с применением ароматического диизоцианата, а латекс марки Аквапол® 22 – алифатического.

Также прослеживается корреляция с дисперсным составом латексов, первый из которых является дидисперсным с размером частиц 30–40 и 130–200 нм, а второй – монодисперсным со средним размером частиц от 12 до 38 нм. Очевидно, что чем меньше размер частиц дисперсионной фазы, тем прочнее и бездефектнее получаемые пленки.

В работе проведен анализ свойств водных полиуретановых дисперсий. Экспериментально установлено, что вплоть до «порога коагуляции» 6 Аквапол® марок 11 и 22 обладают и седиментационной, и агрегативной устойчивостью, оба чрезвычайно устойчивы к разбавлению водой. Дисперсионный анализ показал, что латекс Аквапол® 11 относится к дидисперсной системе наноразмерного ряда с диаметром частиц 30–40 и 130–200 нм, Аквапол® 22 – к монодисперсной системе – 12–38 нм. Определено, что латекс Аквапол® 22 на основе алифатического диизоцианата способен кристаллизоваться, в отличие от Аквапол® 11, синтезированного с применением ароматического диизоцианата. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в ИК-спектрах обоих латексов имеет место интенсивная полоса поглощения в диапазоне частот от 1690 до 1725 см⁻¹, отвечающая за уретановую группировку, а также широкая полоса поглощения от 3500 до 3000 см⁻¹, которая отвечает за валентные колебания NH- и OH-групп, входящих в состав макромолекулы полиэфируретана. Установлено, что пленки из латекса марки Аквапол® 11 обладают более низким значением предела прочности при растяжении, проявляют большую высокоэластичность и меньшую твердость по сравнению с пленками из латекса марки Аквапол® 22.

Литература

1. Бокова Е.С., Андрианова Г.П. Полиуретановые технологии, 2008, Выпуск №4, с. 17.
2. Технология переработки пластических масс и эластомеров в производстве полимерных пленочных материалов и искусственной кожи: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Технология переработки пластических масс и эластомеров» / Г.П. Андрианова, К.А. Полякова, Ю.С. Матвеев; под ред. Г.П. Андриановой. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: КолосС, 2008 – 366 с.
3. Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Назарова Е.А., Сталюгин В.В. Основы коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – СПб: Университет ИТМО, 2019 – 138 с.
4. Мищенко Н.П., Короткова В.С., Лебедев Ю.Т., Панов Е.Э., Сафонов В.В. Полиуретановые дисперсии на основе ДМС -полиэфиров, образующие покрытия с низким водопоглощением. Лакокрасочные материалы и их применение, 2014, №1–2, с. 38–41.
5. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник. – 2-е изд., испр. – СПб.: «Лань», 2015 – 672 с.
6. Агрегативная устойчивость латексов: Учеб. пособие / Барабанов В.П., Третьякова А.Я.; Казан. хим.-технол. ин-т им. С.М. Кирова. – Казань: КХТИ, 1989.: ил.; 20 с.
7. Коллоидная химия: учебник и практикум для СПО / Ю.Ю. Гавронская, В.Н. Пак. – М.: Юрайт, 2016. – 287 с.