

ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНБАРВНИКІВ

У статті наведені результати калориметричних досліджень плівок забарвлених поліуретанів. Показано, що природа і вміст барвникової складової в полімерах, а також число реакційноздатних функціональних груп у структурі азобарвника впливають на теплофізичні властивості та змінює температуру склування забарвлених поліуретанів.

In the paper there are stated the results of the calorimetric researches of the colored polyurethane films. Showed, that the nature and the content of the coloring component in the polymers, and also the number of the reactionable functional groups in the azo-dye structure, do influence on the thermophysical properties and change the glassing temperature of the colored polyurethanes.

Постановка проблеми у загальному вигляді

Підвищення якості покриття на шкірі тісно пов'язане зі створенням і застосуванням новітніх хімічних матеріалів, особливо нових ефективних плівкоутворювачів, які дозволять сформувати покриття на шкірі з високими адгезією та експлуатаційними характеристиками, підвищити їх термостійкість і морозостійкість. Це, безумовно, відкриває шлях до створення нового асортименту готової продукції та зниження її собівартості.

Останнім часом приділяється увага так званим активним плівкоутворювачам, що вміщують у своїй структурі реакційноздатні функціональні групи, які, взаємодіючи з активними групами компонентів шкіри (білком, дубителями тощо), дозволяють більш ефективно сформувати покривну плівку та покращити властивості покриття [1].

Аналіз останніх досліджень

До таких матеріалів належать забарвлені поліуретани (ЗПУ) або поліуретанбарвники, отримані на основі ізоціанатного й олігоефірного компонентів та азобарвників, які формують на шкірі високоякісні покриття з необхідними технологічними властивостями і високою термостійкістю [2, 3]. Цікавим є дослідження властивостей цих плівкоутворювачів у низькій температурній області, що характеризує морозостійкість покриттів.

Постановка завдання

Оскільки теплофізичні характеристики впливають на величину температурного інтервалу еластичності полімерів, метою даної роботи є дослідження впливу барвникової складової в поліуретанбарвниках на температуру склування полімеру та зміну його теплоємності у високоеластичній та еластов'язкій областях.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктами досліджень є полімерні плівки вихідного і забарвлених поліуретанів, що синтезовані з використанням толуюлендіізоціанату (ТДІ) й олігоефіру (ОЕ), подовженого за допомогою ТДІ до молекулярної маси 2000. Для подовження полімерного ланцюга використані діамін та азобарвники.

Досліджувані полімери отримані з використанням барвників, що мають у своєму складі різні за природою та кількістю функціональні групи: барвахром коричневий Ж (БКЖ), барвахром коричневий 2Ч (БКЧ) барвахром оранжевий (БО), і аніонний темно-зелений (АТЗ). Вихідний поліуретан (ПУ) отриманий за тією ж схемою, але без використання барвників. Для досліджень вибрані ЗПУ з вмістом барвникової складової 1; 5; 7,5 і 10 % маси полімеру (в еквімолекулярному співвідношенні), відповідно названі в тексті як ЗПУ-1, ЗПУ-5, ЗПУ-7 і ЗПУ-10.

Також в роботі використані плівки хромованого желатину (ЖХ) та плівки, отримані з композицій хромованого желатину і дисперсій ЗПУ, взятих у співвідношенні 5:1 (у перерахунку на сухі залишки продуктів) (ЗПУ–ЖХ).

Плівки хромованого желатину слугували в якості моделі колагенової структури дерми. Для досліджень використовували похідний колагену – технічний швидкорозчинний желатин кислотного способу отримання, амінокислотний склад якого близький до колагену. При використанні такої моделі можна досліджувати зміни й перетворення, що відбуваються в білку на молекулярному рівні, не враховуючи його надмолекулярну структуру [4, 5].

З метою визначення впливу частки барвникової складової в ЗПУ на їх температурний інтервал еластичності використано метод диференціальної скануючої калориметрії (ДСК). Цей метод дозволяє отримати криві температурної залежності теплоємності та визначити термодинамічні параметри речовин – теплоємність (C_p), її зміни, а також температури склування (T_g) і текучості (T_f) [6].

Виклад основного матеріалу

Температура склування аморфних, не модифікованих і не наповнених, полімерів визначається як внутрішньою рухливістю полімерних ланцюгів, так і силами міжмолекулярної взаємодії, що значною мірою залежать від наявності в ланцюгах полярних груп [7].

Температура склування поліуретанів залежить, головним чином, від природи олігоефірної складової (простий чи складний олігоефір), її молекулярної маси, довжини ланцюга, а також частки ізоціанатної компоненти в одиниці об'єму полімеру, який є жорстким сегментом у ланцюгу поліуретану [8].

Оскільки молекули барвника взаємодіють з жорсткими сегментами поліуретану, довжина гнучких

сегментів (барвникової складової) у даних полімерах залишається незмінною. Частка ізоціанатної компоненти також не змінюється, оскільки при синтезі різних ЗПУ витримували співвідношення ОЕ:ТДІ = 2:3. Тому зміни властивостей досліджуваних ЗПУ будуть залежати лише від природи і кількості барвникової складової, присутньої в поліуретанбарвниках.

На кривій теплоємності вихідного поліуретану ПУ (рис. 1а) спостерігаються один стрибок теплоємності в інтервалі температур $-53...-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, який відповідає за розкluвання гнучкої олігоефірної складової, а саме олігоокситетраметиленгліколевої (ОТМГ), та дає змогу визначити T_c . Після цього теплоємність монотонно зростає з підвищенням температури, не проявляючи помітної здатності до кристалізації. Таким чином, стрибок теплоємності ($\Delta C_p=0,31\text{ Дж/г}\cdot\text{град}$) пов'язаний із склуванням змішаної фази гнучких сегментів ОТМГ і жорстких сегментів ТДІ і подовжувача. В інтервалі $110...180\text{ }^{\circ}\text{C}$ проявляється слабкий ендотермічний ефект, що характеризує перехід з високоеластичного у в'язкотекучий стан та визначає область еластов'язкого стану і температуру текучості полімеру.

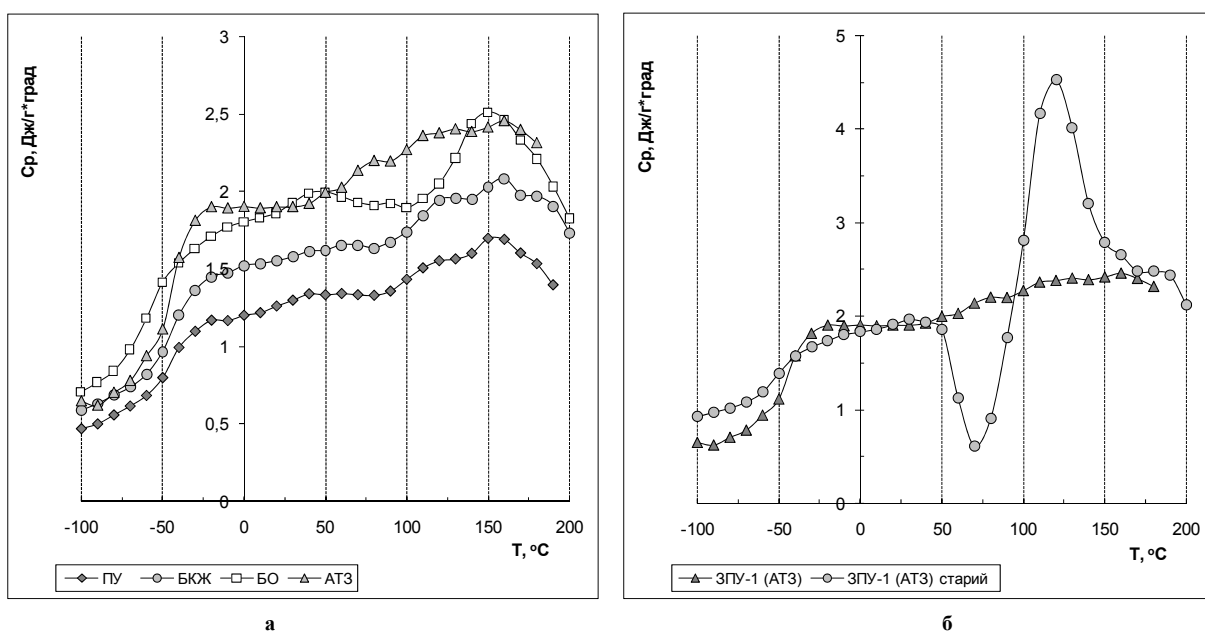


Рис. 1. Температурна залежність теплоємності плівок: а) ПУ та ЗПУ-1 з відповідною барвниковою складовою; б) ЗПУ (АТЗ) і ЗПУ (АТЗ) старий

Дослідження релаксаційних переходів у гнучких та жорстких сегментах ЗПУ, одержаних з 1 % барвникової складової різної хімічної будови показали, що загальним для температурних кривих цих зразків є наявність одного стрибка теплоємності (рис. 1,а) в інтервалі склування $-64...-28\text{ }^{\circ}\text{C}$. Теплофізичні криві для різних ЗПУ мають істотні відмінності в значеннях теплоємності (табл. 1), хоча температура склування полімерних плівок змінюється менш помітно.

Інтервал еластов'язкого стану і T_g цих зразків змінюється несуттєво (зростає на $3...5\text{ }^{\circ}\text{C}$) у порівнянні з вихідним поліуретаном, за винятком ЗПУ(БО), термостійкість якого відповідає термостійкості вихідного поліуретану.

Для ЗПУ з 1 % барвника аніонного темно-зеленого характерні більш виражені слабкі екзо- та ендотермічні ефекти в області $60...180\text{ }^{\circ}\text{C}$ та велике значення стрибка теплоємності ($\Delta C_p=0,83\text{ Дж/г}\cdot\text{град}$), ймовірно, зумовлені взаємодією з жорсткими сегментами поліуретану молекул барвника, що має у своєму складі більшу кількість реакційноздатних груп у порівнянні з іншими барвниками. Очевидно, ця взаємодія послаблює рухливість жорстких сегментів поліуретанів, що проявляється в появі екзотермічних ефектів упорядкування й наступних ендотермічних ефектів розупорядкування жорстких сегментів полімеру в ході нагрівання зразків.

Таке припущення підтверджується порівняльними даними молекулярних мас досліджених полімерів ЗПУ-1 з вмістом різних барвників у їх складі (табл. 1). Для цих полімерів, з однаковою довжиною олігогліколевих сегментів, T_c дещо підвищується з ростом їх молекулярної маси (ММ), яка пов'язана з молекулярною масою (Мб) вихідного барвника (коефіцієнт кореляції $r=0,943$), а також типу і реакційної здатності його активних груп.

Таблиця 1

Теплофізичні властивості полімерних плівок								
Назва полімеру і барвника	Молекулярна маса		ΔC_p , (Дж/г·град)	T_c , $^{\circ}\text{C}$, початкова	T_c , $^{\circ}\text{C}$, кінцева	Інтер- вал, $^{\circ}\text{C}$	T_c , $^{\circ}\text{C}$	T_g , $^{\circ}\text{C}$
	ЗПУ	барвника						
ПУ	19600	-	0,31	-53	-30	23	-47,5	155
ЗПУ-1, (АТЗ)	30800	863	0,83	-54	-32	22	-43,0	160

ЗПУ-1, (АТЗ) старий	30800	863	0,63	-58	-32	26	-45,0	-
ЗПУ-1, (БО)	21900	426	0,45	-64	-28	36	-46,0	142
ЗПУ-1, (БКЧ)	21400	352	0,40	-62	-32	30	-47,0	157
ЗПУ-1, (БКЖ)	24100	463	0,46	-56	-33	23	-44,5	160
ЗПУ-5, (БКЖ)	20500	463	0,38	-60	-33	27	-46,5	165
ЗПУ-7, (БКЖ)	23300	463	0,46	-61	-35	26	-48,0	160
ЗПУ-10, (БКЖ)	22700	463	0,44	-64	-40	24	-52,0	158
ЗПУ-1(БКЖ)–ЖХ	-	-	0,24	-63	-40	23	-51,5	-
ЗПУ-5(БКЖ)–ЖХ	-	-	0,17	-63	-41	22	-52,0	-
ЗПУ-10(БКЖ)–ЖХ	-	-	0,20	-64	-38	26	-51,0	-

Вірогідно, що барвник, приєднуючись за місцем жорстких сегментів поліуретану (ТДІ–подовжувач), завдяки присутнім функціональним групам сприяє посиленню їх міжмолекулярної та міжланцюгової взаємодії та жорсткості системи в цілому, при цьому при більшій молекулярній масі та кількості активних груп барвника ефект взаємодії підсилюється. Такі зміни, в свою чергу, послаблюють рухливість олігоєфірного блоку, що призводить до підвищення T_c полімеру (рис. 2). Для даних зразків спостерігається також аналогічна закономірність зміни теплоємності. Отже, зміна T_c і теплоємності у ЗПУ пов'язана зі склуванням змішаної фази гнучких сегментів полієфіру та жорстких сегментів ТДІ–подовжувач і ТДІ–барвник.

Причиною такої зміни теплоємності й температури склування полімерів ряду ЗПУ-1 також можуть бути конформаційні перетворення в їх структурі, пов'язані зі збільшенням упорядкованих зон (чи зон кристалічності) в присутності 1 % азобарвника, що й призводить до зміцнення ЗПУ [9].

Цікавими є результати, отримані для плівки ЗПУ-1(АТЗ) барвника аніонного темно-зеленого після річної витримки при кімнатній температурі (рис. 1,б). Для цього зразка описані вище екзо- та ендоефекти проявляються у вигляді відповідних потужних піків. Ймовірно, тривала витримка у високоеластичному стані призводить до утворення безлічі метастабільних зародків кристалізації жорстких сегментів полімеру, які в ході наступного нагрівання сприяють кристалізації (екзотермічний ефект з мінімумом при $T=70^\circ\text{C}$) і наступного плавлення (ендотермічний ефект із максимумом при $T=123^\circ\text{C}$) жорстких сегментів.

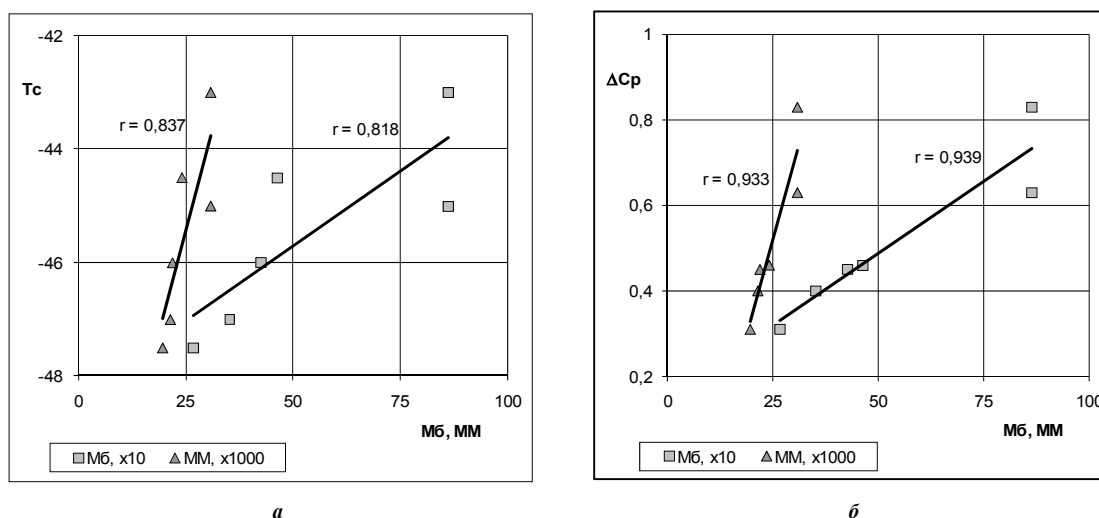


Рис. 2. Залежність температури склування (а) і теплоємності (б) плівок ряду ЗПУ-1 з відповідною барвниковою складовою від молекулярної маси барвника Мб та полімеру ММ

Вміст барвникової складової в ЗПУ також впливає на їх теплофізичні властивості (табл. 1, рис. 3, а). Збільшення кількості азобарвника в структурі забарвлених поліуретанів призводить до поступового зниження їх T_c при майже незмінній ΔC_p . Отже, поряд з посиленням взаємодії барвника з утворенням міжланцюгових (у т.ч. водневих) зв'язків у структурі ЗПУ, вірогідно, відбуваються й інші певні зміни, спрямовані на зниження температури склування полімеру у порівнянні з вихідним поліуретаном.

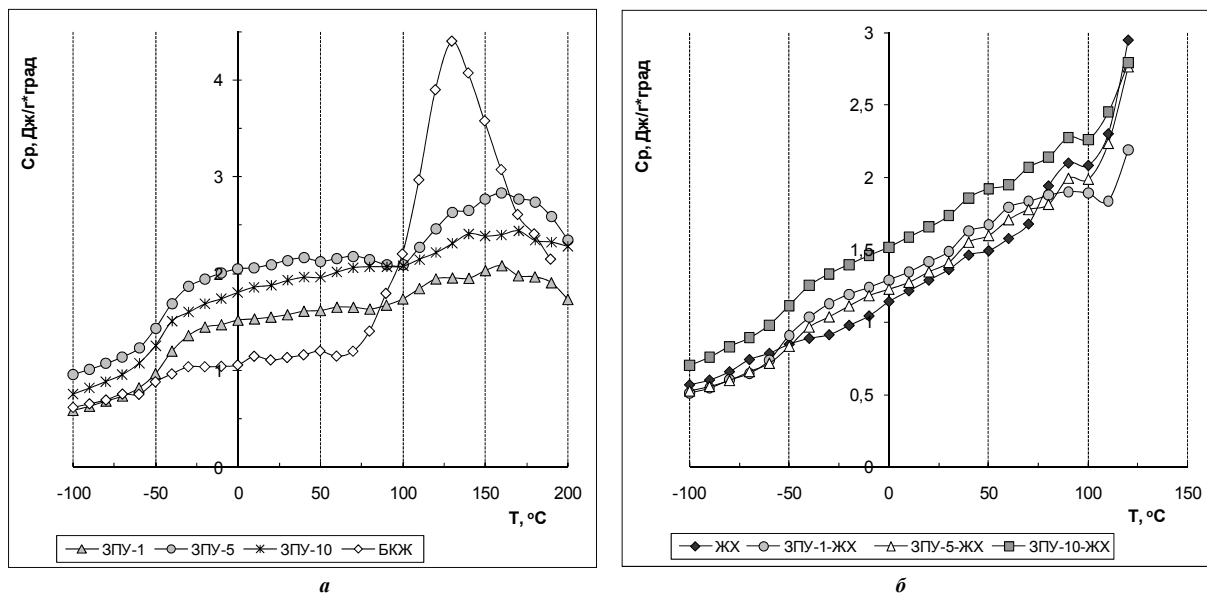


Рис. 3. Температурна залежність теплоємності плівок: а) ЗПУ (БКЖ) та барвника БКЖ; б) ЖХ та ЗПУ(БКЖ)–ЖХ

Отриманий ефект має наступні пояснення. Забарвлені поліуретани слід розглядати як бінарні співполімери, в яких можна виділити ланцюги двох вихідних гомополімерів, що взаємодіють з діаміном та барвниками. Такі співполіуретани будуть мати однакову середню концентрацію ізоціанатних груп, але відрізнятися відстанню між ними та характером їх розподілу в ланцюгу поліуретану [10].

Внаслідок цього в системі можуть утворюватись різні структури з більш чи менш нерегулярним розподілом уретанових груп. Наявність у полімерному ланцюгу такого нерегулярного розподілу уретанових груп, що викликає зміну характеру розподілу міжмолекулярних зв'язків, призводить до зниження здатності співполіуретанів утворювати поліморфні кристалічні структури.

Збільшення нерегулярності також створює розбіжності в рухливості окремих ділянок ланцюга, а останнє сприяє розширенню інтервалу релаксації [11].

Таким чином, різні температури склування полімерів ЗПУ-1...ЗПУ-10 при незмінній концентрації уретанових груп у полімерах свідчать про те, що характер процесу склування в забарвлених поліуретанах визначається не лише мольною концентрацією уретанових груп, але і їх нерегулярним розподілом у полімерних ланцюгах.

Відомо, що зростання концентрації простих ефірних груп в основному ланцюгу полімеру призводить до поступового зниження його температури склування [12].

При збільшенні частки барвникової складової, що вміщує гідроксильні та карбоксильні групи, концентрація простих ефірних груп у ЗПУ зростає внаслідок заміни при синтезі потенційних сечовинних угруповань на уретанові та амідні [13]. Це також пояснює помітне зменшення T_c забарвлених поліуретанів при збільшенні частки барвникової складової в них.

Температура текучості плівок ЗПУ-1...ЗПУ-10(БКЖ) на 5...10 °C вища, ніж у вихідного ПУ, а також 10...15 °C розширюється еластов'язкий інтервал. Слід зазначити, що барвник БКЖ характеризується незначною (0,26 Дж/г·град) зміною теплоємності в інтервалі склування –62...–42 °C та чітко вираженим ендотермічним піком при 132 °C, що характеризує його температуру плавлення (рис. 3,а). Тому зростання термостійкості ЗПУ відбувається не за рахунок привнесення в систему компонента з високими теплофізичними показниками, а завдяки виникненню хімічної взаємодії в структурі поліуретанбарвників.

Очевидно, що із збільшенням частки барвникової складової в ЗПУ поступово знижується ступінь упорядкованості структури полімеру, і, як наслідок, зростає лабільність їх ланцюгів та зменшується щільність зшивання макромолекул поліуретану.

Оскільки колаген є відносно зв'язаною й організованою системою з обмеженою сегментальною рухливістю, то для плівки хромованого желатину відсутній стрибок теплоємності, обумовлений його склуванням. Крива теплоємності плівки ЖХ монотонно зростає, проявляючи невеликий ендотермічний пік при 85...95 °C, пов'язаний з розм'якшенням аморфних зон білкової структури (рис. 3,б).

ЗПУ проявляють структуруючий вплив на хромований желатин, на що вказує поява характерного для T_c перегину на кривих теплоємності плівок модифікованого забарвленими поліуретанами хромованого желатину (ЗПУ–ЖХ), що свідчить про появу в системі олігоефірної складової, яка головним чином відповідає за температуру склування (рис. 3б). Одночасно, ЖХ як аморфний матеріал здійснює частковий пластифікуючий вплив на ЗПУ, зменшуючи тим самим загальну теплоємність майже вдвічі й знижуючи T_c сумішевих систем. При цьому T_c усіх досліджуваних зразків ЗПУ–ЖХ залишається практично незмінною (51...52 °C), а теплоємність даних систем змінюється немонотонно із збільшенням вмісту барвника в ЗПУ (табл. 1).

Статистична обробка [14] результатів калориметричних досліджень поліуретанбарвників дозволила визначити взаємозв'язок теплофізичних показників плівок ЗПУ та їх залежність від структурних властивостей

Кореляційні залежності теплофізичних властивостей полімерних плівок

	ΔC_p	T_c	$\Delta C_p \cdot T_c$
Мб	0,968	0,533	0,955
ММ	0,983	0,554	0,972
Мб*ММ	0,989	0,542	0,975
С	0,524	0,773	0,763
ΔC_p	-	0,765	0,986
T_c	0,765	-	0,453

Теплоємність ЗПУ тісно пов'язана з молекулярними масами полімеру й азобарвника і має помітну ($r=0,524$) залежність від концентрації барвникової складової в системі. Температура склування полімерів має високу кореляцію з концентрацією барвникової складової та помітну залежність від молекулярних мас азобарвника й полімеру. Показники T_c і ΔC_p між собою тісно не пов'язані (рис. 4), хоча й спостерігається висока кореляція ($r=0,765$) для повного ряду цих показників (пряма $T_c(1)$).

Характерно, що збільшення стрибка теплоємності ΔC_p викликає зростання T_c , що узгоджується з міркуваннями про зміцнення структури ЗПУ внаслідок хімічної взаємодії в системі.

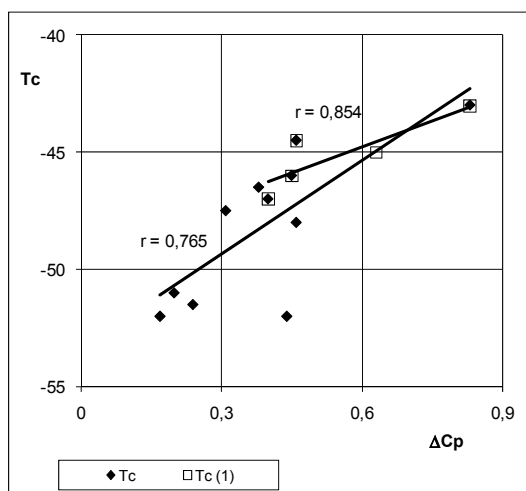


Рис. 4. Залежність T_c полімеру від зміни теплоємності системи: T_c – загальна; $T_c(1)$ – для ряду ЗПУ-1

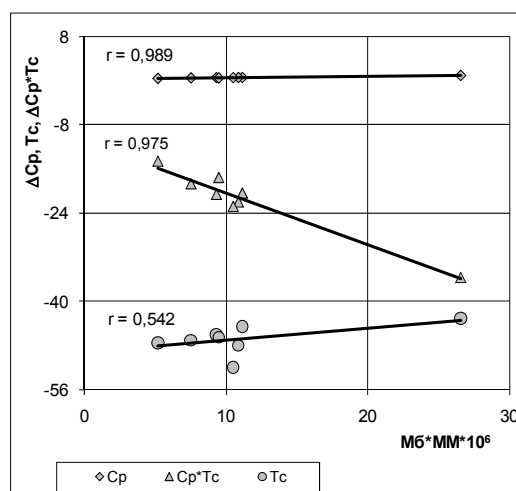


Рис. 5. Сумарний вплив молекулярних мас барвника й полімеру на теплофізичні показники поліуретанбарвників

Зміну теплофізичних показників плівок забарвлених поліуретанів можна характеризувати сумарним ефектом впливу молекулярних мас полімеру й азобарвника (рис. 5), частки барвникової складової в полімері та природи й кількості функціональних груп у структурі барвника, що призводить до зростання хімічної взаємодії в ЗПУ та ступеня нерегулярності його структури, а також помітно впливає на температурний інтервал еластичності досліджуваних поліуретанбарвників.

Висновки

1. Калориметричні дослідження плівок поліуретанбарвників показали, що природа і вміст барвникової складової в полімерах, а також число реакційноздатних функціональних груп у структурі азобарвника впливає на теплофізичні властивості та змінює температуру склування забарвлених поліуретанів.
2. Підвищення частки барвникової складової посилює нерегулярність структури поліуретанбарвників, що викликає зміну характеру розподілу міжмолекулярних зв'язків, сприяє розширенню інтервалу релаксації та зниженню температури склування полімерів.
3. Встановлена кореляційна залежність теплофізичних показників від молекулярних мас полімеру й азобарвника, частки барвникової складової в полімері та природи й кількості функціональних груп у структурі барвника, а також взаємозв'язок між цими показниками.
4. Збільшення кількості азобарвника в ЗПУ позитивно впливає на підвищення температури текучості полімеру, зростання його термостійкості та розширення температурного інтервалу еластичності полімерних плівок.
5. Низька теплоємність желатинових плівок, оброблених ЗПУ, та зниження температури склування останніх в композиції ЗПУ–ЖХ свідчить про утворення значної кількості лабільних зв'язків між ЗПУ та хромованим желатином і є позитивним фактором при формуванні покриття на шкірі.

Література

1. Lazdina B., Stirna U., Tupureina V. Structure and properties of cross-linked poly (ester) urethanes obtained from poly (lactide) triols // Programme and proceedings of Baltic Polymer Symposium – 2005. – Tallinn (Estonia). – 2005. – P. 43-44.
2. Касьян Е.Є. Нові поліуретанові плівкоутворювачі для оздоблювання шкір // Науковий вісник Мукачівського технологічного інституту. – 2006. – №1. – С. 95-101.
3. Сміла А.В., Касьян Е.Є., Ковтуненко О.В. Термічні дослідження желатинових плівок, модифікованих забарвленими поліуретанами // Вісник Хмельницького національного університету. – 2006. – № 1. – С. 199–205.
4. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. – М.: Легкая индустрия, 1971. – 528 с.
5. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха / Г.П. Адрианова, И.С. Шестакова, Д.А. Куциди, А.А. Касьянова. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 464 с.
6. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциально-сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
7. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. – К.: Наукова думка, 1970. – 280 с.
8. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. – К.: Наукова думка, 1979. – 220 с.
9. Касьян Е.Є. Конформаційні перетворення в структурі забарвлених поліуретанів // Вісник Хмельницького національного університету. – 2006. – №2. – С.113-118.
10. Калориметрическое исследование линейных полиуретанов с различным распределением уретановых групп / Керча Ю.Ю., Липатов Ю.С., Крафчик С.С., Привалко В.П. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1973, 15. – №6. – С. 1297-1303.
11. Гулько Л.П., Гриценко Т.М., Попов И.А. О некоторых структурных особенностях линейных сополиуретанов с различным распределением уретановых групп // Синтез и физико-химия полимеров. – 1974. – Вып.14. – С.36-39.
12. Мюллер Б.Е., Апухтина Н.П., Клебанский А.П. Химическая структура цепи и свойства полиэфируретановых эластомеров. 1. Зависимость температуры стеклования от природы полимерной цепи // Высокомолекулярные соединения. – 1964, 6. – №2. – С. 329-334.
13. Касьян Е.Є. Механізм взаємодії барвників з полімером у процесі синтезу поліуретанбарвників // Вісник Хмельницького національного університету. – 2008. – №1. – С.131-138.
14. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. – М.: Высшая школа, 1977. – 479 с.

Надійшла 3.12.2008 р.