

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ ДИСПЕРСИИ АКВАПОЛ 12 ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ

У статті наведені результати дослідження поліуретанової дисперсії Аквапол 12 для прогнозування її використання як плівкоутворюючого полімеру та зшиваючих агентів Лапроксидів, що забезпечують структуроутворення системи з метою формування якісного полімерного покриття на поверхні текстильних матеріалів.

Ключові слова: поліуретанова дисперсія, плівкоутворювач, зшиваючий агент, полімерне покриття, текстильний матеріал.

D.G. SARIBEKOVA; I.N. KULISH, I. SLEPCHUK

Kherson National Technical University

STUDY ON PROPERTIES OF POLYURETHANE DISPERSION AQUAPOL 12 FOR POLYMER COATING FORMATION ON TEXTILE MATERIALS

Abstract – Paper presents the study results of chemical, physical, mechanical and structural characteristics of anionic aqueous polyurethane dispersion Aquapol 12 in order to use given polymer as the main film-forming component of polymer composition for coating formation. The topic of interest is generated by distinct advantages of textile materials with polymeric coating, namely possibility of immobilization of different modifiers, fillers, dyes, flame retardants, anti-radiation components, pharmaceuticals, etc. in polymeric matrix. Structure formation, mechanical properties, the ratio of components, chemical composition and geometry of the surface play a special role in providing the quality of finished product during the formation of polymer film.

The structural features of polyurethanes that predict their application in coating development are discussed and described in paper. The role of glycidyl ethers to increase crosslinking degree of polyurethane is studied and the structural characteristics of obtained polyurethane films are assessed. The cross-linking degree of polymers with glycidyl ethers of different functionality is calculated and feasibility of introduction of diglycidyl ether enhancing the crosslinking degree of polyurethane up to 76%, and providing the structure formation of polymer system is shown.

Considering that coated fabric is also operated under the influence of aqueous media, water-resistance of formed polymer films is estimated and insolubility of polymer film with the use of a diglycidyl ether as a crosslinking agent by almost 100% is provided.

Basing on the studies the promising application of anionic polyurethane dispersion Aquapol 12 for polymer coatings using diglycidyl ether as a cross-linker is concluded.

Keywords: polyurethane dispersion, film former, a crosslinking agent, a polymeric coating, textile material.

Введение

Стремительное распространение полимерных технологий в легкой и текстильной промышленности обусловлено внедрением в промышленность сравнительно новых низкотемпературных способов подготовки текстильных материалов, характеризующихся при всех их достоинствах существенным недостатком – отсутствием необходимой капиллярности, что создает определенные трудности при традиционных методах отделки ткани. В этом плане универсальность фиксации полимеров на текстильных материалах, в основе которой лежат процессы адгезии, позволяет получать с помощью полимеров, их смесей или композитов текстильные материалы с широким разнообразием свойств, обеспечивающих их применение для изготовления изделий как бытового, так и технического назначения.

Создание полимерных композитов вызвано так же экономическими преимуществами, так как синтез новых полимеров достаточно сложная и трудоёмкая задача, к тому же, не всегда способная обеспечить весь комплекс необходимых свойств изделию.

Полимерные композиции, основанные на смешении полимеров, используются для создания текстильных материалов с полимерным покрытием для военного, спортивного, туристического, промышленного, упаковочного технического текстиля. О востребованности технического текстиля с полимерным покрытием свидетельствует стойкая тенденция роста мирового рынка: ежегодно на 2 – 4 %. В Украине рынок таких материалов практически не развит и представлен, в основном, тканями с ПВХ покрытием, относящимся к экологически небезопасным видам продукции в результате выделения паров винилхлорида.

К преимуществам текстильных материалов с полимерным покрытием можно отнести возможность иммобилизации в полимерной матрице различных модификаторов, наполнителей, красителей, антипиренов, противорадиационных компонентов, лекарственных средств и т.д.

На формирование полимерной пленки на поверхности текстильного материала оказывает влияние множество факторов, например, такие как структурообразование в смесях, механические свойства и их морфология, степень совместимости или межфазная активность между двумя смешивающимися фазами, размер частиц, соотношение компонентов, химический состав и геометрия поверхности и т.д. В то же время, структура смесей полимеров, которая формируется в смесях зачастую несовместимых полимеров и проходит на макро- и микроуровнях, определяет комплекс технологических и эксплуатационных свойств. Наличие функциональных групп позволяет повысить совместимость между фазами, а также обеспечивает

сшивание между макромолекулами в процессах термообработки, т.е. улучшает структурообразование системы.

Анализ предыдущих исследований и постановка проблемы

В настоящее время развитие индустрии создания полимерных покрытий в мире направлено на освоение наиболее перспективных уретановых, акриловых и кремнийорганических полимеров. Применение в текстильной промышленности в качестве пленкообразующих водных дисперсий полиуретанов (ПУ) открывает новые возможности в плане создания полимерных композиций для текстиля, в том числе, с экологической точки зрения [1–3].

Почти все полиуретановые эластомеры, выпускаемые в промышленном масштабе, представляют собой блок-сополимеры, имеющие "двухфазное" строение, и состоят из чередующихся блоков гибких цепей с низкой температурой стеклования и высокополярных, сравнительно жестких блоков. Гибкие блоки состоят из алифатических сложных или простых полиэфиров, например, полибутиленгликольадипината и полиокситетраметилэтиленгликоля – кристаллических или аморфных легкоплавких ($T_{ст} < 23$ °С) веществ. Жесткие блоки образуются в результате взаимодействия диизоцианатов, например, дифенилметандиизоцианатов (МДИ) и толуэндидиизоцианатов (ТДИ) с низкомолекулярными гликолями или диамином. Доля жестких блоков в полиуретановых эластомерах (ПУЭ) составляет обычно 30–50 масс%.

В конечном материале в результате микрофазового разделения образуются агрегаты жестких блоков, так называемые домены, связанные между собой водородными связями, выступающими в роли узлов или центров сшивки гибких блоков. Это обуславливает каучукоподобный характер данных полимеров.

Микрофазовое разделение, и как следствие, образование доменной структуры принято считать главными факторами, определяющими свойства полиуретановых эластомеров. Однако степень влияния водородных связей на свойства конечного продукта оценивается исследователями по-разному. В ряде работ предсказано теоретически и подтверждено экспериментально, что разрыв водородных связей вызывает ухудшение механических свойств ПУЭ. Другие авторы отмечают лишь незначительные различия в свойствах систем с водородными связями и без них. Однако причиной исключительно высоких механических показателей ПУ является не наличие водородных связей, как таковых, а несовместимость блоков и, как следствие этой несовместимости – фазовое разделение. Значение водородных связей в структуре ПУЭ состоит в том, что они, обладая более высокой энергией по сравнению с другими типами межмолекулярных сил, увеличивают общее межцепное взаимодействие, когезию цепей [4].

При использовании полиуретанов для покрытий можно прогнозировать увеличение плотности сшивки от эффекта образования дополнительных физических связей полимер-текстильный материал. Для линейных полиуретанов наиболее плотная сетка формируется при слабом адгезионном взаимодействии, в результате чего обеспечивается наибольшая подвижность макромолекул, и возможность конформационно занять наиболее выгодное положение в процессе адгезионного взаимодействия с текстильным материалом, что оказывает существенное влияние на получение гибких, эластичных пленок на поверхности тканей.

Анализ структуры и свойств ПУ позволил выделить следующие особенности, позволяющие использовать их в роли пленкообразователя для формирования на поверхности текстильных материалов полимерного покрытия:

- проявление полиуретанами свойств блок-сополимеров, в цепях которых в результате микрофазного разделения чередуются гибкие и жесткие блоки, что будет способствовать структурированию системы;
- наличие в структуре не только химических, но и физических связей, что обеспечивает способность полимера к восстановлению структуры после деформации и исключительную прочность пленки при высокой эластичности;
- возможность регулирования свойств готовых полиуретанов, благодаря наличию большого числа активных групп, способных к реакции сшивки с различными препаратами [5].

Таким образом, особенности химического строения полиуретанов позволяют прогнозировать их использование в качестве основного пленкообразующего компонента для разработки композиционных полимерных составов и формирования на поверхности текстильных материалов полимерных покрытий.

Цели исследования

Исследование свойств водной полиуретановой дисперсии Аквапол 12 для прогнозирования использования как основного пленкообразующего полимера в процессе формирования полимерного покрытия на поверхности текстильных материалов.

Объекты и методы исследований

В данной работе исследовали водную полиуретановую дисперсию Аквапол 12, представляющую собою полностью прореагировавшую, не содержащую свободных изоцианатов гидрофильно модифицированную полиуретанмочевину, диспергированную в воде. Исследование проводили на пленках, сформированных на стеклянной поверхности, высушенных при температуре 80 °С до постоянной массы, до и после стадии термофиксации (140 °С, 5 мин.).

Оценку физико-механических характеристик полимера осуществляли по следующим показателям: относительное удлинение пленок при растяжении и разрывная прочность. Физико-механические характеристики оценивали на разрывной машине РМ-30-1 при скорости нижнего захвата 300 мм/мин.

Оптическую плотность полимерных пленок определяли на фотоколориметре КФК – 2МП.

Для расчета структурных параметров сетки полимеров использовали данные золь-гель анализа, полученные в результате экстрагирования образцов ацетоном и бензолом в аппарате Сокслета.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты исследования физико-механических и оптических характеристик полиуретановой пленки, сформированной из водной анионоактивной дисперсии Аквапол 12, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические и оптические характеристики полиуретановой пленки

Название дисперсии	Относительное удлинение,				Прочность на разрыв, Н		Оптическая плотность, D	Органолептические показатели
	мм		%		после сушки	после тер-ции		
	после сушки	после тер-ции	после сушки	после тер-ции				
Аквапол-12	27	34	350	400	32,7	38,1	0,38	Прозрачная, эластичная, глянцевая

На основании полученных экспериментальных данных (табл. 1) можно сделать вывод, что полиуретановая пленка обладает высокой разрывной прочностью (32,7 и 38,1 Н), значительным удлинением (350 и 400 мм), что характеризует эластичность и создает предпосылки к использованию дисперсии Аквапол 12 в качестве пленкообразователя с возможностью формирования на поверхности текстильных материалов гибкой пленки. Достаточно высокая оптическая плотность (0,38) свидетельствует о прозрачности сформированной полимерной пленки, что дает основание предполагать, что в процессе нанесения на ткань и во время тепловых обработок не будет происходить изменение интенсивности окрасок текстильного материала.

Повысить совместимость между фазами, а также обеспечить сшивание между макромолекулами в процессах термообработки, т.е. улучшить структурирование системы, может также наличие реакционно способных функциональных групп. Наличие в водных дисперсиях полиуретановых полимеров гидрофильных групп, таких как гидроксильные и аминокгруппы, способных участвовать в реакциях сшивки, создает предпосылки к исследованию их свойств и структур с целью разработки композиционного полимерного состава для формирования покрытий на поверхности текстильного материала.

Учитывая, что Аквапол 12 является гидрофильно модифицированным полимером, пленка, сформированная из индивидуального полимера, не обеспечивает устойчивость к мокрым обработкам, что связано с уменьшением количества поперечных связей между макромолекулами полимера вследствие гидролиза. Для получения "необратимо сшитых" линейных полиуретанов используют, как правило, двухкомпонентные системы (реже однокомпонентные), а также сшивающие агенты.

Выбор сшивающего агента для конкретной системы определяется типом функциональных групп полимера. Химические реакции между макромолекулами олигомеров или полимеров по функциональным группам или с помощью би- и более функциональных низкомолекулярных веществ приводят к возникновению химических связей между макромолекулами. В результате создается пространственная структура с химически связанными друг с другом макромолекулами, теряющая способность к растворению.

В данной работе в качестве сшивающих агентов исследовали глицидиловые эфиры различной молекулярной массы и функциональности под торговым названием Лапроксида, марок АФ, 301 Б, 702, ТМП [6]. Все указанные Лапроксида характеризуются различным эпексидным числом, то есть содержанием эпексидных групп в граммах на 100 г смолы. Важнейшими свойствами Лапроксидов являются низкая вязкость, способность к отверждению при комнатной температуре, высокая пластифицирующая способность. Уникальное химическое строение Лапроксидов позволяет также направленно изменять реологические, физико-механические, релаксационные свойства полимерных материалов.

Для исследования структурных параметров сетки полимеров на стеклянной подложке формировали смесь полимера со сшивающим агентом. Температура обработки составляла 80 °С. Далее пленку снимали с подложки, выдерживали в эксикаторе в течение 24 часов, и образец полимерной пленки экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета в течение 18 часов и бензолом в течение 16 часов, после чего определяли массу набухшего образца и сухой остаток.

Анализ структурных характеристик сформированных полимерных пленок, приведенных в табл. 2, показывает, что индивидуальная полимерная пленка Аквапола 12 растворима и не способна обеспечить качественные показатели полимерному покрытию. Так же растворимыми являются пленки с добавками в качестве сшивающих агентов Лапроксидов марок АФ и 310 Б. Невысокой степенью сшивания (приблизительно 22%) можно охарактеризовать систему с добавкой Лапроксида ТМП. При добавлении Лапроксида марки 702 степень сшивания значительно увеличивается и составляет 76 %, что подтверждает

Таблица 2

Структурные параметры сетки полимеров

№	Состав пленки	Содержание золь-фракции, S	Равновесная степень набухания, а	Доля сухого полимера, V_r	Степень сшивания, j	Доля активных цепей, V_c
1	Аквапол 12	пленка растворилась				
2	Аквапол 12 и Лапроксид АФ	пленка растворилась				
3	Аквапол 12 и Лапроксид 301 Б	пленка растворилась				
4	Аквапол 12 и Лапроксид 702	3,448	6,517	303,649	75,972	0,153
5	Аквапол 12 и Лапроксид ТМП	2,941	1,971	1,619	21,477	0,507

Немаловажным показателем в оценке физико-химических свойств пленок является показатель их устойчивости к воде, что характеризует качество полимерного покрытия, т.к. в процессе эксплуатации ткани с полимерным покрытием часто контактируют с водной средой. Результаты исследований показаны на диаграмме рисунка. 1.

Гигроскопичность пленок

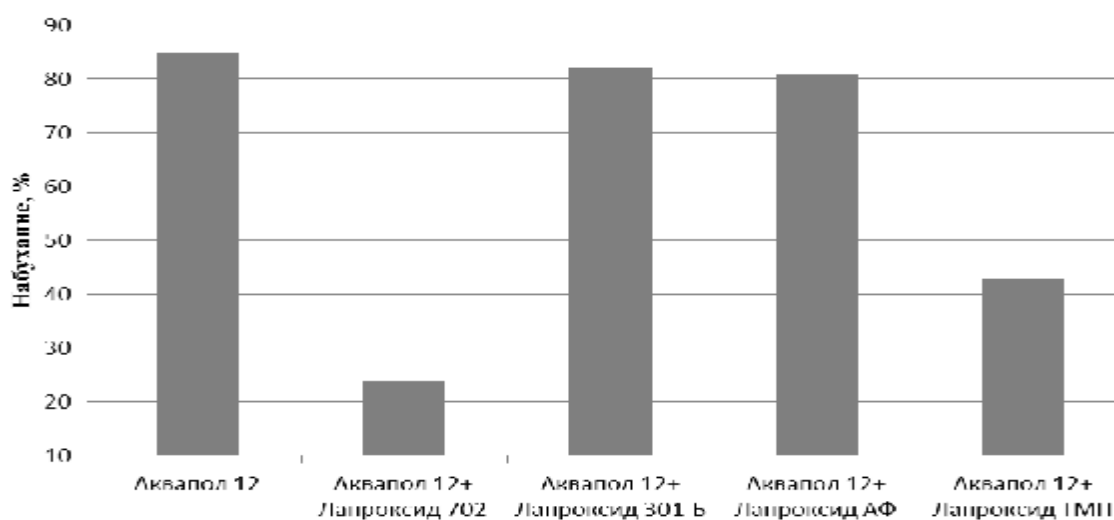


Рис. 1. Устойчивость полимерных пленок к воде

Данные диаграммы свидетельствуют о высокой устойчивости к действию воды пленок с содержанием сшивающего агента Лапроксида марок 702 и ТМП 24 и 43 % соответственно. Низкой степенью устойчивости 82 и 81 % характеризуются пленки с добавкой Лапроксида 301 Б и АФ, что не может обеспечить качественные характеристики текстильным изделиям.

Полимерная пленка, содержащая в качестве сшивающего агента Лапроксид ТМП, характеризуется хорошей устойчивостью к воздействию воды, однако исходя из данных, представленных в табл. 2, можно констатировать, что Лапроксид ТМП не способен обеспечить структурирование системы (степень сшивания – 22%).

Учитывая полученные структурные параметры сетки полимеров, физико-механические характеристики и данные по устойчивости полученных пленок к воздействию воды в качестве пленкообразующего вещества для создания полимерного покрытия на поверхности текстильных материалов можно рекомендовать полиуретановую дисперсию Аквапол 12 с добавкой Лапроксида 702.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования подтверждают целесообразность применения в качестве пленкообразующего вещества анионноактивной полиуретановой дисперсии Аквапол 12. Для придания устойчивости сформированной полимерной пленки воздействию воды и агрессивных сред рекомендовано использование сшивающего агента – глицидилового эфира – Лапроксида 702.

Література

1. Мищенко А.В. Применение полиуретановых латексов в качестве связующих при печати пигментами / А.В. Мищенко, Г.С. Сарибеков // Разработка ресурсосберегающих и малоотходных технологий отделки текстильных материалов: Зб. научн. тр. – М. : ЦНИИТЭИЛегпром. – 1990. – С. 26 – 33.
2. Мищенко А.В. Пигментные композиции на основе уретановых латексов / А.В. Мищенко // Легка промисловість. – 1993. – № 3. – С. 22.
3. Мищенко Г.В. Особливості пігментних друкових фарб на основі поліуретанових іономерів / Г.В. Мищенко // Легка промисловість. – 1994. – № 4. – С. 18.
4. Композиционные материалы на основе полиуретанов / Под ред. Дж. М. Бюста. – Пер. с англ. – М. : Химия, 1982. – 240 с.
5. Кулиш И.Н. Применение смесей полимеров для создания модных эффектов на текстильных материалах : дис. ... канд. техн. наук : 05.19.03 / Кулиш Ирина Николаевна. – Х., 2001. – 60 с.
6. <http://www.macromer.ru/>

Reference

1. Mishhenko A.V., Saribekov G.S. Primenenie poliuretanovykh lateksov v kachestve svjazujushhih pri pechati pigmentami // Razrabotka resursosberegajushhih i maloohodnykh tehnologij otdelki tekstil'nykh materialov: Zb. nauchn. tr. – М.: ЦНИИТЭИЛегпром. – 1990. – S. 26 – 33.
2. Mishhenko A.V. Pigmentnye kompozicii na osnove uretanovykh lateksov //Legka promislovist'. – 1993. - № 3. – S. 22.
3. Mishhenko G.V. Osoblivosti pigmentnih drukovykh farb na osnovi poliuretanovykh ionomeriv //Legka promislovist'. – 1994. - № 4. – S. 18.
4. Kompozicionnye materialy na osnove poliuretanov: Pod red. Dzh. M. Bjusta. Per. s angl./ Pod red. F.A. Shutova. – М.: Himija, 1982. – 240 s.
5. Kulish I.N. Primenenie smesej polimerov dlja sozdanija modnykh jeffektov na tekstil'nykh materialah: dis. kand. tehn. nauk: 05.19.03 / Kulish Irina Nikolaevna. – H., 2001. – 135 s.
6. <http://www.macromer.ru/>

Рецензія/Peer review : 25.7.2013 р.

Надрукована/Printed :26.9.2013 р.

Статтю представляє: д.т.н. Сарибекова Д.Г.