

УДК 667.612(045)

Ф.Г. Фабуляк, д.х.н., проф.

¹Т.В. Таран, студ.²Д.С. Ульяновкіна, студ.

ВПЛИВ ДВОФУНКЦІОНАЛЬНОГО ЛІОФІЛЬНОГО МОДИФІКАТОРА НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНОВОЇ ЛАКОВОЇ ВОДНОЇ ЕМУЛЬСІЇ

Національний авіаційний університет

¹E-mail: tan9_kiss@mail.ru²E-mail: yli9na@rambler.ru

Розглянуто основні позитивні властивості поліуретанових лакофарбових матеріалів. Наведено методи їх модифікації. Показано можливість регулювання властивостей поліуретанових водних дисперсій шляхом модифікації полімеру етиленгліколем.

Ключові слова: водні дисперсії, етиленгліколь, лакофарбові матеріали, ліофільні властивості, модифікація, поліуретан, тангенс кута діелектричних втрат.

Постановка проблеми

Експлуатаційні характеристики полімерних матеріалів можна змінювати і отримувати необхідні властивості.

На фізико-механічні властивості найбільш впливають пластифікатори, наповнювачі, що формують структуру полімерного матеріалу.

Уведення пластифікаторів сприяє зниженню температури склування полімеру, що розширює температурну область експлуатації полімерних матеріалів, але знижує модуль пружності і міцності, збільшує частку пластичних деформацій і плинність у в'язкоплинному стані.

Поліуретанові лакофарбові матеріали (ЛФМ) – одні з сучасних матеріалів, без яких неможливо уявити розвиток техніки в різних галузях.

Поліуретанові ЛФМ забезпечують [1]:

- отримання покриттів з оптимальною довговічністю, оптичними та механічними властивостями;
- простоту та різноманітність застосування.

Часто застосування полімерного матеріалу обмежується його властивостями, що вимагає розробки додаткових технологічних методів для надання матеріалу нових якостей.

Однак необов'язково синтезувати новий полімер із необхідними властивостями, а можливо застосовувати методи фізико-хімічної модифікації існуючих матеріалів.

Модифікація полімерних матеріалів є перспективним способом зміни їх первинних властивостей.

Таким чином, існує реальна можливість варіювання властивостей поліуретану в широких межах.

Аналіз досліджень і публікацій

Поліуретанові покриття мають:

- високу стійкість до стирання;
- відмінний комплекс фізико-механічних властивостей;
- високу еластичність;
- хімічну стійкість.

Поліуретанові плівкоутворювачі традиційно використовують для отримання індустриальних і автомобільних ЛФМ, але області їх застосування постійно розширюються.

У той самий час поліуретанові ЛФМ мають недоліки, які не можуть бути технологічно виправлені:

- горючість;
- необхідність додаткового захисту поверхні;
- малу адгезію до матеріалів оболонки;
- невисоку міцність;
- стиснення.

Для покращення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей поліуретанових матеріалів проводять інтенсивні експерименти.

Основними напрямками регулювання властивостей як жорстких, так і еластичних поліуретанів є:

- хімічна модифікація первинної сировини, яку використовують при отриманні поліуретанів;
- отримання різних компонентів.

Застосовуючи для синтезу поліуретанових композицій мономери чи олігомери різного хімічного складу, молекулярної маси, структури і функціональності, можна створювати продукти з властивостями, що змінюються в широких межах – від м'яких і еластичних до твердих і крихких.

Одним зі шляхів отримання поліуретанової композиції з заданими експлуатаційними характеристиками є їхня модифікація наповнювачами різної хімічної природи.

Проблема підбору модифікатора для будь-якої поліуретанової композиції ускладнюється його впливом на фізико-механічні властивості цієї композиції. Вирішення цієї проблеми є дуже перспективним, оскільки є можливим отримання на основі поліуретанів дуже великої кількості полімерних матеріалів. Це закладено особливостями їх хімічної будови, які визначаються будовою вихідних складових поліуретанів, їх співвідношенням, умовами синтезу.

Унаслідок різноманітності хімічної будови поліуретанів важливо встановити основні закономірності та виявити специфіку структуроутворення в поліуретанах.

Велике значення має вивчення взаємодії полімерної матриці з модифікатором. Якщо взаємодія між полімерною матрицею та модифікатором невисока, то такий композиційний матеріал буде мати низькі фізико-механічні властивості, що призводить до зниження його експлуатаційних можливостей.

У зв'язку з посиленням законодавства в галузі охорони навколишнього середовища останніми роками приділяють увагу розробці і виробництву водно-дисперсійних поліуретанових матеріалів.

Поліуретанові водні дисперсії (ПВД) є бінарними термодинамічно стабільними колоїдними системами, в яких поліуретанові часточки диспергують у воді. На додаток до широкого діапазону властивостей, що наявні у стандартних органорозчинних поліуретанових ЛФМ, застосування ПВД дозволяє досягти ще вищої еластичності покриттів.

Так, гідрофільно-модифікований високомолекулярний поліуретан синтезують з тієї ж сировини, що і традиційні поліуретани, за винятком того, що для додавання гідрофільності в полімер вбудовується додаткова гідрофільна сполука [2].

Утворення водневих зв'язків між уретановими сегментами приводить до виникнення ділянок із фізичним зшиванням, що забезпечують відмінні механічні властивості покриттів при збереженні високої еластичності.

Для забезпечення додаткового хімічного зшивання в полімерну структуру ПВД можна ввести модифіковані масла, що полімеризуються за окиснювальним механізмом.

Зшивання полімерних ланцюжків за допомогою жирнокислотних груп відбувається у присутності кисню без використання додаткових сикативів [3].

У дослідженні [4] процес отримання ПВД включає дві стадії.

На першій стадії діізоціанат реагує з сумішшю багатоатомних спиртів з утворенням преполімера, що містить ізоціанатні групи.

На другій стадії відбувається диспергування преполімера у водній фазі та зростання ланцюга макромолекули за рахунок взаємодії з водою, діамінами або їх сумішшю. У результаті утворюється ПВД, модифікована полікарбамідом.

У роботі [5] розглянутий новий поліуретановий матеріал, модифікований фтором, для покриттів «антиграфіті» на основі водної дисперсії поліуретанів. Фторовані полімери відштовхують воду і масла, тому їх все частіше застосовують для отримання плівок із низьким брудотриманням. Шляхом хімічної модифікації отримані поліуретанові ЛФМ, що містять фторовані блоки і володіють поверхневим натягом, як у фторованих матеріалів.

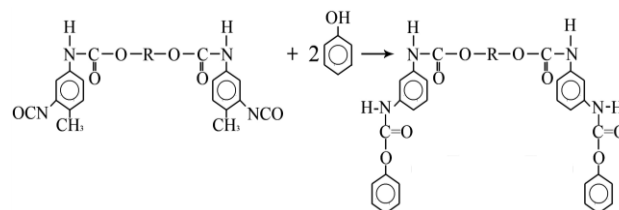
Мета роботи – проведення модифікації поліуретанової композиції етиленгліколем та вивчення структурних змін і молекулярної рухливості.

Модифікація поліуретанів

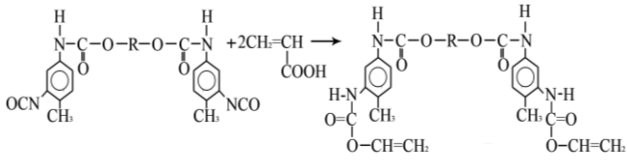
Модифікація поліуретанів має суттєве наукове і практичне значення для створення нових ЛФМ і вибору раціональних рецептурних складів, які б відповідали технічним вимогам.

Нестабільність властивостей вихідних компонентів, зміна зовнішніх параметрів (температури, вологості), введення наповнювача зумовлює одержання поліуретанових композицій з нестабільними характеристиками, тому досягнення необхідних технічних і експлуатаційних характеристик поліуретанових композицій неможливо без дослідження процесів їх структурування.

Матеріалом для дослідження та модифікації поліуретанової композиції був обраний поліуретановий лак. Структуру ПВД можна зобразити такими реакціями:

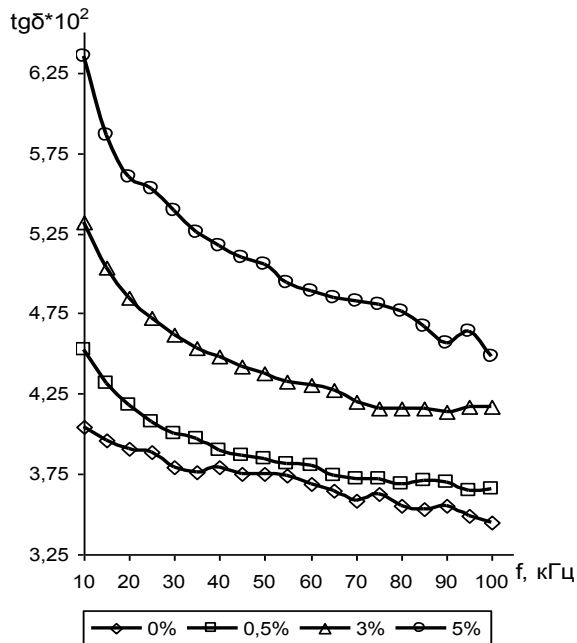


або



Метод дослідження поліуретанової композиції – діелектрична релаксаційна спектроскопія в діапазоні частот 10–100 кГц.

Частотну залежність тангенса кута діелектричних втрат для чистого поліуретанового полімеру та модифікованих зразків показано на рисунку.



Частотна залежність тангенса кута діелектричних втрат для зразків поліуретанової композиції з вмістом етиленгліколю 0; 0,5; 3; 5 %

Згідно з роботою [6] процес дипольно-групової релаксації відбувається при частотах від 70 кГц і вище, а дипольно-сегментальний процес релаксації груп – при частотах нижче 50 кГц.

У частотному діапазоні 50–70 кГц проявляється релаксація кінетичних одиниць, які більші за дипольно-кінетичні одиниці в дипольно-груповому процесі, але менші, ніж сегменти міжвузлових ділянок макромолекул, тобто відбувається релаксація малих сегментів тривимірної сітки.

Для модифікованих зразків ПВД релаксаційні процеси відбуваються зі зміною молекулярної рухливості кінетичних одиниць.

Для модифікованих зразків з вмістом етиленгліколю 3 та 5 % дипольно-сегментальний релаксаційний процес взагалі не проявляється. Це можна пояснити тим, що етиленгліколь блокує молекулярну рухливість міжвузлових сегментів сітки та їх релаксацію. При цьому на графіку частотної залежності спостерігається вирівнювання кривої, тобто оптимальна концентрація модифікатора 3 %.

Висновки

Показано можливість регулювання властивостей ПВД шляхом модифікації полімеру етиленгліколем.

Виявлено, що оптимальний масовий вміст модифікатора в поліуретановому полімері, який становить 3 %, має найкращий релаксаційний характер. При збільшенні вмісту етиленгліколю відбувається блокування релаксаційних процесів надлишком етиленгліколю, фізично незв'язаного матрицею поліуретанового лаку.

Література

1. *Полиуретановые* пленкообразователи для высококачественных лакокрасочных материалов нового поколения (по материалам зарубежной печати) / Лакокрасочная промышленность. – 2009. – № 7. – С. 17–19.
2. *Полиуретановые* ЛФМ для древесины – предпочтение водным материалам / Рольф Рошу, Мария Альмато, Кристоф Орле, Рольф Герцман // Лакокрасочная промышленность. – 2010. – № 8. – С. 14–22.
3. *Райт П.* Полиуретановые эластомеры: пер. с англ. / П. Райт, А. Камминг. – Л.: Химия, 1973. – 304 с.
4. *Graffiti-resistant* wässrige polyurethanbeschichtungen / Stollmaier, D. Bhattacharjee, S. Grassini, M.J. Elwell. // Farbe und Lack. – 2006. – Bd. 112. N 6. – S. 22–26.
5. *Stadler R., A. Maier, N. Steidl.* Jüngsten Fortschritte in wässrigen zweikomponenten-polyurethan / Farbe und Lack. – 2003. – Bd. 109. N 2. – S. 37–41.
6. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров / А.А. Тагер. – М.: Химия, 1968. – 545 с.