

Л.І. Головка, Л.Ю. Румянцев, А.В. Кроленко

ВПЛИВ СТУПЕНЯ НАПОВНЕННЯ НА АДГЕЗІЮ ПОЛІУРЕТАНОВИХ ПОКРИТТІВ

З використанням реологічного та ІЧ-спектроскопічного методів досліджені залежності процесів уретанотворення і адгезії покриттів від адсорбційних взаємодій у наповненій системі. Одержані нові закономірності по впливу ступеня наповнення на механізм і швидкість формування поліуретанів, а також на їх структуру і кінцеві властивості. Встановлено, що промотором адгезії у поліуретанових системах, наповнених діоксидом титану, є гетерогенна природа сітки.

Фундаментальні дослідження, виконані Ю.С. Ліпатовим із співробітниками [1], показали, що адсорбційна взаємодія є основним процесом, який визначає механізм тверднення, структуру і найважливіші фізико-механічні та механічні властивості композиційних матеріалів.

У роботі узагальнені результати досліджень щодо впливу адсорбційних взаємодій на процес уретанотворення і адгезійну міцність захисних покриттів.

За об'єкти досліджень обрано найтипівіші поліуретанові (ПУ) плівко-утворюючі системи на основі біфункціонального простого (ПО) і складного (СО) олігоефірів та полізоціаната ароматичної будови, при цьому формування ПУ проходило в присутності діоксиду титану. Пігмент вводили в олігоефірну частину системи, створюючи, таким чином, умови переважної адсорбції гідроксильного компонента на поверхні наповнювача. Об'ємну концентрацію TiO_2 змінювали в межах від 0 до 37 %. Товщину адсорбційного шару на пігменті розраховували по методиці, описаній в роботі [2], найменше значення в'язкості (η) наповненої системи для розрахунку товщини адсорбційного шару δ визначене екстраполяцією залежності $\lg \eta$ від $1/\tau$ при $\tau \rightarrow \infty$. Радіус частки TiO_2 приймали рівним 0.09 мкм [3]. В'язкість розчинів і суспензій вимірювали на віскозиметрі Reotest-2 при температурі 20.0 ± 0.1 °С. В одержану суспензію додавали полізоціанат, при цьому співвідношення $\text{NCO/OH} = 1.3$, концентрація розчинів плівкоутворюючих у бутілацетаті становила 80 % мас.. Кінетику реакції контролювали за витратами ізоціанатних груп хімічним та ІЧ-спектральним методами. Характер взаємодії вихідних олігомерів і продуктів їх реакції з твердою поверхнею встановлювали за ІЧ-спектрами зразків наповнювача, відібраного із суспензії і реакційної маси при різних глибинах перетворення. В останньому випадку реакцію припиняли додаванням в

систему дибутиламіну, відокремлювали наповнювач, ретельно відмивали від продуктів реакції і висушували.

Про природу взаємодії олігоефіра з поверхнею пігменту робили висновки за даними ІЧ-спектрального та елементорганічного аналізів пігментів, відібраних із суспензій і відмитих в апараті Сокслета ацетоном. Після такої обробки на поверхні TiO_2 були відсутні атоми С і Н, а ІЧ-спектр пігменту не містив ніяких смуг, притаманних вихідному олігоефірові. Це свідчить про відсутність хімічної взаємодії між олігоефіром і поверхнею TiO_2 та вказує на фізичну адсорбцію олігоефірів, яка має зворотний характер.

Реологічна поведінка досліджуваних суспензій, наповнених однаковим пігментом, імовірно, залежить від характеру адсорбційної взаємодії, обумовленої хімічною будовою і структурою дисперсійних середовищ. В цьому плані цікаво порівняти реологічні криві течії досліджуваних систем олігоефір— TiO_2 .

На рис. 1 представлені реологічні криві течії наповнених систем у вигляді подвійних логарифмічних залежностей швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$) від напруги зсуву (τ) для розчинів олігоефірів у *m*-ксилолі в діапазоні швидкостей $0.7\text{—}1312$ с^{-1} . Як свідчить рис. 1, розчини олігоефірів при відсутності TiO_2 поведуть себе як ньютонівські рідини (криві 1, 2), крива течії описується ступеневим законом Оствальда–Рейнера [4] з індексом течії $n=1$. Аналогічна поведінка суспензій (криві 4, 6, 8), які являють собою вільно-дисперсні системи та в яких відсутні взаємодії між частками дисперсної фази і дисперсійного середовища, а процес течії визначається властивостями дисперсійного середовища. Збільшення вмісту пігменту викликає створення просторової структури коагуляційного типу (криві 5, 7, 9—11), яка в залежності від природи олігоефіру починає проявлятися при різній концентрації адсорбенту. Відхилення від ньютонівського режи-

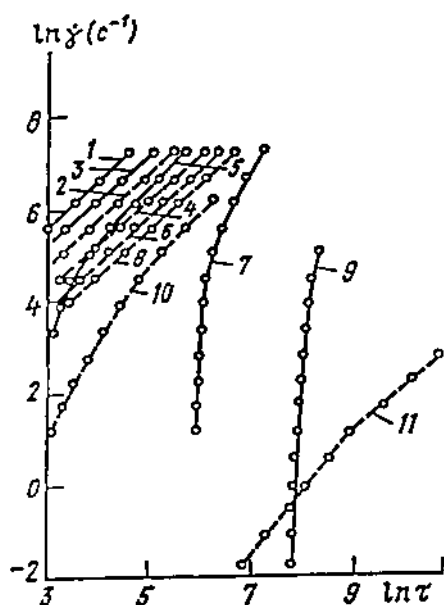


Рис. 1. Реологічні криві 40 %-х розчинів ПО (1) і СО (2) та пігментних суспензій при ϕ TiO_2 , %: ПО — 5,3 (3), 12 (5), 18 (7), 26 (9); СО — 6 (4), 12 (6), 18 (8), 23 (10), 37 % (11).

му течії в системі ПО— TiO_2 виявляється вже при значенні $\phi > 5$ %. На всій дослідженій ділянці концентрацій TiO_2 реалізується перехід від ньютонівських рідин ($n=1$) при $\phi > 5$ % до твердоподібних маломіцних тиксотропних структур з $n < 1$ при $5 < \phi < 18$ % і міцних твердоподібних структур при $\phi > 18$ %. На створення твердоподібних структурованих систем вказує виникнення умовної межі течії ($\tau_{кр}$).

Навпаки, введення діоксиду титану в розчини СО спричиняє незначне структурування системи. Як свідчить рис. 1 (криві 4, 6, 8), до найвищого ступеня наповнення процес течії є ньютонівським. Лише починаючи з 23 %-го вмісту TiO_2 система при низьких швидкостях зсуву стає рідноподібною з $n < 1$ і межею течії $n=0$. Підвищення концентрації пігменту до 37 % не сприяє переходові системи у твердоподібну. В цьому випадку тиксотропна структура ($n < 1$) з ростом $\dot{\gamma}$ змінюється і переходить у дилатантну з $n > 1$ (крива 11). З рис. 1 видно, що в системі TiO_2 відсутня псевдопластична течія у всьому дослідженому інтервалі концентрацій пігменту, що свідчить про стабільність суспензії і слабкий процес флокування.

Для з'ясування характеру взаємодії досліджуваних олігоєфірів з поверхнею TiO_2 представляє інтерес залежність товщини адсорбційних

шарів від ϕ (рис. 2). Зміна цієї залежності визначається природою досліджених розчинів олігоєфірів. Так, для системи ПО— TiO_2 (крива 1) ця залежність має стрибкоподібний характер з точкою перегину в області значень $\phi = 5$ %. Точка перегину є межею, яка відокремлює ньютонівську рідину від структурованої твердоподібної системи. До цієї точки система характеризується ньютонівською течією. Великі товщини адсорбційної оболонки обумовлені переходом на поверхню адсорбента агрегатів молекул олігоєфіра, які присутні у концентрованому розчині. Утворений при цьому "поліагрегативний" адсорбційний шар не міцний, оскільки товщина його різко зменшується від 660 Å до постійних значень 110 Å у вузькому інтервалі концентрацій твердої фази (0—5 %). Після згину товщина адсорбційного шару (110 Å) в діапазоні 5—20 % практично не змінюється, що свідчить про його міцність. В цьому випадку система проявляє псевдопластичну течію, що свідчить про флокульовану структуру. Постійному значенню її відповідає виникнення на кривих течії межі текучості, значення якої зростає із збільшенням ступеня наповнення (рис. 1, криві 5, 7, 9). Це пов'язано з тим, що шари олігоєфіру, які адсорбовані на пігменті з розчину, створюють між цими частками структурну сітку за механізмом посилюючих зв'язків, що збільшуються з ростом ϕ .

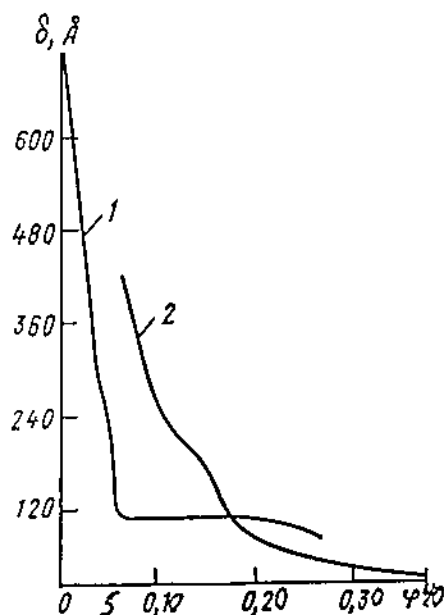


Рис. 2. Залежність товщини адсорбційного шару δ від об'ємної частки TiO_2 (ϕ) в розчинах ПО (1) та СО (2).

Тоді як в системі CO—TiO_2 товщина адсорбційного шару з ростом монотонно зменшується, область переходу ньютонівської рідини у неньютонівську при $18 < \varphi < 25\%$ має розмиті межі (рис. 2, крива 2). Цей перехід відбувається при більш високому ступені наповнення. Неньютонівська система характеризується більш слабкою рідиноподібною структурою (рис. 1, криві 10, 11). Перші ознаки цієї структури виявляються лише при $\varphi > 18\%$ та $\delta > 75 \text{ \AA}$ і посилюються при досягненні постійних значень δ в межах, які реалізуються лише при $\varphi > 23\%$. Постійні значення δ відповідають товщині мономолекулярного шару олігоєфіру і невеликих його агрегатів. В системі відсутня псевдопластична течія на всьому досліджуваному інтервалі концентрацій пігменту, що свідчить про стабільність суспензії і малоінтенсивні процеси флокування.

Таким чином, як свідчать проведені реологічні дослідження, у високо-концентрованому розчині олігомери олігоєфірів знаходяться у вигляді агрегатів. У таких агрегатах реакційно-здатні групи перебувають у блокованому стані. Введення пігментів порушує стійкість асоціатів, звільнює ОН-групи, які спроможні брати участь у реакції уретанотворення. Про руйнування агрегатів олігоєфірів свідчить зменшення значень товщини адсорбційних шарів з ростом φ . Дію твердої поверхні в цьому випадку можна порівняти з впливом хорошого розчинника, але ступінь руйнування агрегатів олігоєфірів пігментом залежить від їх природи. Так, молекули CO менш асоційовані, процес флокування малоінтенсивний, тому агрегати CO під дією TiO_2 руйнуються повністю до розмірів практично індивідуальних молекул. Навпаки, введення пігменту у розчин PO викликає створення структури коагуляційного типу, і збільшення TiO_2 не сприяє повному руйнуванню агрегатів молекул PO , про що свідчить високе значення φ , а також наявність заблокованих ОН груп в отверділому ПУ [5].

Проведені нами спектральні дослідження показали [5], що важливим моментом, який визначає процес формування ПУ , є характер взаємодії олігоєфіру з пігментами. При відсутності хімічного зв'язку між ними більш полярна зростаюча молекула ПУ витісняє олігоєфір і зв'язується з пігментом безпосередньо за рахунок взаємодії NCO -груп з гідроксильним покриттям поверхні. Отже, в усіх випадках ПУ формується за участю твердої поверхні, при цьому частина поліізоціанату витрачається на

реакцію з активними центрами пігменту.

На рис. 3, як приклад, наведена залежність швидкості процесу і адгезійної міцності покриттів від об'ємної частки пігменту в системі CO—TiO_2 —поліізоціанат. Спостережуване зменшення δ із збільшенням φ полегшує дифузію поліізоціанату до поверхні пігменту. При цьому частка реакцій, які відбуваються в зоні твердої поверхні, зростає, що сприяє збільшенню швидкості процесу, кількості поліуретану, хімічно зв'язаного з поверхнею TiO_2 , та кількості полярних груп. Цим можна пояснити аналогічний монотонний характер залежностей швидкості процесу уретанотворення і адгезійної міцності покриттів від об'ємної частки пігментів (рис. 3, крива 2).

Як видно з рис. 3, залежність адгезійної міцності покриттів від φ характеризується мінімальними значеннями в області 1% і $11\text{—}13\%$ та максимальними — в області $4\text{—}6\%$ і вище — 14% . При низьких концентраціях пігменту ($< 1\%$), по мірі протікання реакції з висококонцентрованих розчинів плівкоутворювачів, на поверхні пігменту адсорбуються товсті шари ($\delta \approx 640 \text{ \AA}$), які складаються з агрегатів молекул, що формують структуру в розчині [6]. Дія силового поля наповнювача ще недостатня, щоб зруйнувати ці агрегати, тому процес реалізується, як і в ненаповненій системі, але з незначним обмеженням рухливості реагуючих молекул. Це обумовлює деяке зменшення швидкості реакції тверднення, кількість полімеру і відповідно кіль-

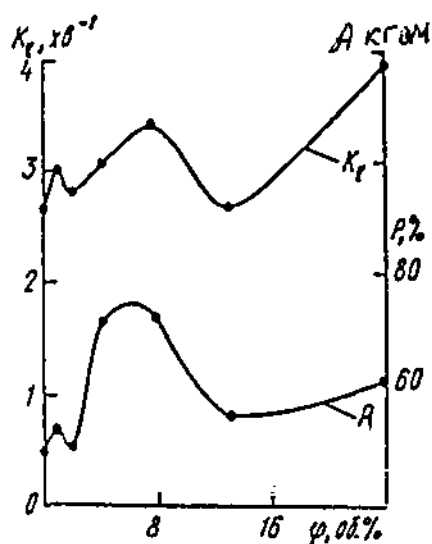


Рис. 3. Залежність зміни конверсії NCO -груп (K_p) і адгезійної міцності (A) від концентрації TiO_2 (φ) в системі CO—ПУ .

кість полярних груп. Внаслідок цього адгезійна міцність наповнених покриттів, у порівнянні з лаковими, зменшується.

При подальшому підвищенні концентрації пігменту в інтервалі 4—8 % починає виявлятися його роль як учасника процесу формування поліуретану [7]. Спостережуване зменшення товщини адсорбційного шару олігоєфіру від 640 до 300 Å полегшує дифузію поліізоціанату до поверхні пігменту. Завдяки цьому в реакції уретанотворення беруть участь також ОН-групи TiO_2 . Істинне співвідношення NCO/OH із заданого [1], очевидно, наближається до еквімолярного [8]. Це приводить до зростання швидкості реакції і, відповідно, адгезійної міцності покриття. Остання сягає свого максимального значення $2.7 \text{ кг}/\text{см}^2$.

В області 8—14 % наповнення товщина адсорбційного шару олігоєфіру в суспензії зменшується від 330 до 180 Å. Це, в свою чергу, в реакційній системі полегшує витіснення олігоєфіру з поверхні пігменту більш полярною зростаючою молекулою поліуретану. За рахунок взаємодії NCO -груп цієї молекули з ОН-групами поверхні TiO_2 товщина адсорбційного шару в реакційній системі зростає. Таким чином, посилюється об'ємна концентрація дисперсної фази, про що свідчить збільшення в'язкості [9], що уповільнює реакцію ізоціанатного поліпрієднання і знижує адгезію.

В діапазоні 14—20 % наповнення товщина олігоєфірного шару на поверхні TiO_2 досягає 50—60 Å, яка відповідає товщині мономолекулярного шару олігоєфіру і невеликих його агрегатів, що формують структуру в розчині [6]. Таким чином, наповнювач повністю руйнує агрегати олігоєфіру, вивільнивши всі його функціональні групи; малі товщини олігоєфіру на поверхні TiO_2 не заважають взаємодії ОН-груп пігменту з NCO -групами молекули поліуретану. В результаті є помітною тенденція до прискорення швидкості процесу і закономірно підвищується адгезійна міцність покриття.

Характер зміни швидкості процесу і адгезійної міцності поліуретанових покриттів від ϕ в системі $\text{PO}-\text{TiO}_2$ —поліізоціанат аналогічні, але значення цих параметрів значно нижчі, ніж у системі $\text{CO}-\text{TiO}_2$ —поліізоціанат. Розрахунок кінетичних параметрів показав, що в концентрованих розчинах реакційноздатної лакової системи PO —поліізоціанат процес описується рівнянням першого порядку від початкових до вищих конверсій NCO -груп [10], тобто

вже на початкових стадіях система гетерогенна, і швидкість процесу визначається не реакційною здатністю вихідних компонентів, а швидкістю дифузії. Створення гетерогенної структури у вихідній системі в значній мірі обумовлено присутністю асоціатів у PO . Реакційноздатні групи в цих асоціатах не всі взаємодіють з NCO -групами і присутні в отвердненому поліуретані, про що свідчать смуги з максимумами при 3580 см^{-1} в ІЧ-спектрі поліуретану [5]. Виключення із зони реакції частки ОН-груп PO приводить до розбалансу NCO/OH в бік збільшення концентрації NCO -груп. Присутність пігменту частково розблоковує молекули PO , про що свідчить велика товщина адсорбційного шару (110 Å), яка визначає структурування системи. Участь пігменту в реакції з NCO -групами прискорює процес в 2—3 рази, симбатно зростає і кількість поліуретану, що обумовлює підвищення адгезії в порівнянні з ненаповненою системою. Разом з тим значення адгезії поліуретану, одержаного із системи PO , є нижчим, ніж із системи на основі складного олігоєфіру.

Таким чином, промотором адгезії в поліуретановій системі, наповненій діоксидом титану, є гетерогенна природа сітки. При цьому необхідною умовою збільшення адгезійної міцності є здатність вихідних олігоєфірів і зростаючих ланцюгів полімеру до хемосорбційної дії з поверхнею наповнювача і росту кількості контактів субстрат—полімер. В свою чергу, концентрація уретанових та інших полярних груп визначається в значній мірі, ступенем асоціації вихідних олігоєфірів, можливістю дисоціації їх пігментами, а також структурними особливостями суспензій олігоєфір—наповнювач.

РЕЗЮМЕ. С использованием реологического и ИК-спектрального методов исследована зависимость процесса уретанообразования и адгезии покрытий от адсорбционных взаимодействий в наполненной системе. Получены новые закономерности по влиянию степени наполнения на механизм и скорость формирования наполненных полиуретанов, а также на их структуру и конечные свойства. Установлено, что промотором адгезии в полиуретановых системах, наполненных диоксидом титана, является гетерогенная природа сетки.

SUMMARY. The dependence of urethane formation and adhesion of coatings from adsorption interactions in filled system have been investigated by methods of rheology and IR-spectroscopy. The novel regularities of influence of filling degree on mechanism and rate of polyurethane formation as well as on their structure and final properties have been obtained. It is established that the heterogeneous

nature of polymer network is an adhesion promoter in polyurethane systems filled with titanium dioxide.

1. *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. -Киев: Наук. думка, 1980.
2. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. -Киев: Наук. думка, 1977.
3. *Беленький Е.Ф., Рискин И.В.* Химия и технология полимеров. -Л.: Химия, 1974.
4. *Овчинников П.Ф., Круглицкий Н.Н., Михайлов Н.В.* Реология тиксотропных систем. -Киев: Наук. думка, 1972.
5. *Головко Л.И., Румянцев Л.Ю.* // Высокомолекуляр.

- соединения. Сер. Б. -1986. -**28**, № 12. -С. 894—897.
6. *Головко Л.И., Румянцев Л.Ю.* // Лакокрасочные материалы и их применение. -1990. -№ 5. -С. 41—45.
 7. *Омельченко С.И., Головко Л.И., Румянцев Л.Ю.* // Вісн. АН УРСР. -1986. -№ 10. -С. 22—30.
 8. *Липатова Т.Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. -Киев: Наук. думка, 1974.
 9. *Головко Л.И., Румянцев Л.Ю.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1996. -**38**, № 7. -С. 1258—1260.
 10. *Головко Л.И., Румянцев Л.Ю., Шилов В.В. и др.* // Там же. Сер. А. -1988. -**30**, № 12. -С. 2572—2577.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 05.11.2001,
вдруге — 05.07.2004

УДК 541.64:546.463

Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, В.І. Висоцька, Ж.-М. Гене, В.Г. Сиромятніков

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ДОБАВОК ДИМЕТИЛФОРМАМІДУ НА СТАН ІНТЕРМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛІКОМПЛЕКСУ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА ПОЛІАКРИЛАМІДУ

Методами віскозиметрії та пружного розсіювання світла вивчено вплив температури та добавок ДМФА на стан інтерполімерного комплексу на основі полівінілового спирту та поліакриламід у розчині. Показано, що, найбільш імовірно, після руйнування Н-зв'язків, які стабілізують полікомплекс, у вузькому температурному інтервалі відбувається перехід системи від стану інтраПК до суміші індивідуальних полімерних компонентів у розчині.

В останні роки вивчення процесів комплексоутворення між макромолекулами стає дуже актуальним. По-перше, дослідження полімер-полімерних комплексів (інтерПК) на основі синтетичних полімерів допомагає зрозуміти структуру і функціональні особливості біологічних систем, оскільки процеси комплексоутворення в природних сполуках є досить складними [1, 2]. По-друге, вивчення процесів комплексоутворення — це шлях до створення нових функціональних матеріалів [3]. При комплексоутворенні зменшується рухливість полімерних ланцюгів, що може приводити до утворення супрамолекулярних структур, які забезпечують унікальні властивості полімерних систем, що значно відрізняються за властивостями від індивідуальних компонентів [1, 4].

Особливу увагу привертають інтерПК, утворені Н-зв'язками між макромолекулами елементарної структури. Як показали поперед-

ні дослідження [5], змішування водних розчинів полівінілового спирту (ПВС) та поліакриламід (ПАА) приводить до спонтанного утворення інтерПК компактної структури. Система кооперативних водневих зв'язків між макромолекулами ПВС та ПАА стабілізує структуру даного полікомплексу. Відомо [6], що підвищення температури, а також добавки ДМФА можуть руйнувати Н-зв'язки, отже, як наслідок, приводити до змін в подібних системах. Оскільки полікомплекси на основі ПВС та ПАА є високо-ефективними флокулянтами [7], а інтерПК на основі ПВС застосовуються в медицині [8], тобто використовуються в певних температурних інтервалах, вивчення стану інтерПК ПВС—ПАА під дією факторів, здатних руйнувати Н-зв'язки, представляє не лише науковий, але і практичний інтерес. Метою даної роботи було вивчення впливу температури та ДМФА на поведінку інтерПК ПВС—ПАА у водному розчині.

© Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, В.І. Висоцька, Ж.-М. Гене, В.Г. Сиромятніков, 2005