

Полиуретановые дисперсии: новые рецепты

Продолжение. Начало см. в № 8-9 за 2003 год

Наталья Помешкина

С момента появления на рынке водных полиуретанов прошло около 50 лет. Сегодня полиуретаны — многофункциональная продукция, используемая в производстве покрытий и адгезивов, а также в специальных областях — в текстильной и кожевенной индустрии.

В прошлой публикации мы рассказывали о рынке полиуретановых дисперсий, о преимуществах дисперсной технологии и о методах приготовления дисперсий. В этот раз рассматриваются вопросы применения и безопасности, а также приводятся примеры составления полиуретановой дисперсии.

В описанном ниже случае дисперсия была успешно приготовлена при помощи смешивания пре-полимера. Срок хранения полученной дисперсии составляет более двух лет. Высыхая, отлитая из дисперсии пленка быстро приобретает прочность и высокую эластичность. Превращаясь в сухую пленку, отлитая из дисперсии пленка быстро набирает прочность на разрыв и высокую эластичность.

Технология приготовления полиуретановой дисперсии

I. Приготовление пре-полимера

Пре-полимер образуется за счет реакции избыточного изоцианата со

смесью полиолов и диметилпропионовой кислоты.

Первоначально диизоцианат загружается в нагретый реактор (55 °С), очищенный сухим азотом. Диметилпропионовая кислота предварительно растворяется в N-метилпирролидоне (NMP) и добавляется при постоянном помешивании в реакционную смесь в виде заранее подготовленной смеси с полимерным диолом. Во время добавления следует соблюдать меры предосторожности, чтобы не допустить роста температуры выше 80 °С. При поддержании температуры реакции на уровне 80 °С реакция протекает до тех пор, пока не будет достигнуто постоянное значение NCO (определяется обратным титрованием дибутиламина).

Примечание: для предварительной полимеризации некоторые диизоцианаты требуют более высокой температуры реакции.

II. Нейтрализация пре-полимеров

Карбоксильные группы пре-полимера нейтрализуются основанием. Преполимер легко нейтрализуется на последнем этапе его приготовления.



Paul Messager

Степень карбоксильной нейтрализации доводится до 80 % от теоретической.

Примечание: в зависимости от области применения можно избрать иную степень нейтрализации; чрезвычайно низкий уровень нейтрализации не обеспечивает достаточной стабилизации дисперсии.

III. Дисперсия и удлинение цепей

Часть необходимого объема воды загружается в реактор, оборудованный мощной мешалкой. Перемешивание начинается при температуре окружающей среды. Нейтрализованный пре-полимер добавляется при постоянном перемешивании. Оставшуюся воду добавляют по мере увеличения вязкости, свидетельствующей об образовании коллоидной дисперсии. Затем добавляется вода и оставшийся пре-полимер. Сразу после формирования однородной смеси осуществляется удлинение цепей. Удлинение цепей происходит быстро и достигается с помощью добавки в постоянно помешиваемую дисперсию диамина в виде 10-50-процентного водного раствора. Необходимая для полной реакции продолжительность смешивания

вания составила полчаса — в результате образовалась устойчивая дисперсия молочного вида. Вещество высыхает при обычных условиях, в результате образуется однородная прозрачная и твердая пленка.

Вопросы безопасности

Мономерные изоцианаты известны своей токсичностью. Поэтому проблема безопасного обращения с изоцианатами является одной из ключевых в производстве дисперсий. Тем не менее, продукцию на основе изоцианатов можно производить в безопасном режиме. Для предотвращения контакта людей с изоцианатами или их парами нужно обращать особое внимание на исправность оборудования, необходимого для хранения, дозировки и производства.

После того как полиуретановая дисперсия сформировалась, можно считать реакцию полностью завершенной, а продукция в этот момент уже не содержит свободных изоцианатов. Сама по себе полиуретановая дисперсия не является опасной. В некоторых случаях, правда, требуется классификация и маркировка полиуретановых дисперсий, которая связана с возможностью использования растворителей и свободных аминных компонентов.

Применение полиуретановых дисперсий

Полиуретановые дисперсии используются во многих областях, где они обеспечивают разнообразные сочетания признанных «свойств полиуретанов», низкое содержание летучих органических веществ и простоту в применении.

Применение полиуретановых дисперсий в кожевенной и текстильной промышленности связано с их высокой эластичностью. В обоих вариантах применения используются такие дополнительные преимущества полиуретановых дисперсий, как долговечность и хорошая стойкость к атмосферным воздействиям.

Эластичность полиуретановых дисперсий важна и при использовании их в качестве покрытий для древесины и пластмасс. В этом случае стойкость к атмосферным воздействиям также имеет большое значение. Хорошая износостойкость и высокое сопротивление истиранию делают полиуретановые дисперсии незаменимыми покрытиями для паркетов и других видов полов, а устойчивость к атмосферным воздействиям позволяет применять дисперсии в изго-

товлении покрытий для оконных рам.

При применении полиуретановых дисперсий в качестве адгезивов используют такое преимущество полимеров уретана, как их ионизирующий характер. Адгезивность полиуретановых дисперсий в сочетании с эластичностью предоставляют широкие возможности по составлению адгезивов для гибкой фольги и пленок. Барьерные свойства полиуретановых дисперсий могут использоваться для создания защитной многослойной фольги, используемой в качестве гибкой упаковки.

Помимо вышеупомянутых случаев, полиуретановые дисперсии находят применения во многих других областях. Они используются как клеящие вещества при обработке тканей, волокон и бумаги. На основе полиуретановых дисперсий создаются различные эластомерные покрытия, адгезивы и типографские краски. Благодаря включению в основную цепь полиуретановых дисперсий различных химических групп (для достижения желаемых параметров прочности, реакционной или защитных свойств) можно получать новые варианты применения дисперсий.

Зависимость свойств от структуры

Свойства получаемой в итоге пленки обусловлены сочетанием переменных ее состава. Рассмотрим вкратце влияние выбора компонентов на свойства дисперсии.

В соответствии с типичной технологией составления полиуретановых дисперсий, в их состав включаются следующие основные компоненты: гидроксильный функциональный мягкий сегмент, ионная составляющая, изоцианат, удлинитель цепи и вода в качестве среды для дисперсии. Факультативно в состав дисперсий могут входить другие компоненты, например, полиолы с малым молекулярным весом или растворители. Существует много способов изменять свойства конечного состава. Ниже мы рассмотрим некоторые примеры подбора компонентов.

Изготовление мягкого сегмента

Длина цепи (молекулярный вес) мягкого сегмента влияет на эластичность конечного полимера. Следовательно, увеличение молекулярного веса мягкого сегмента дает возможность получить мягкий, высокоэластичный продукт. В случае, если вместо эластичного покрытия необходимы покрытия с высокой прочностью на разрыв, используются полиолы с малым молекулярным весом. Они позволяют получать покрытие с меньшей эластичностью, но большей прочностью. Тип мягкого сегмента влияет и на свойства полиуретановых

дисперсий. Например, с помощью мягкого сегмента на основе полиэтиленгликоля можно получать пленки с высокой проницаемостью для водяных паров, тогда как полиэфиры с гидрофобными добавками могут использоваться в тех случаях, когда требуется защита от влаги.

Влияние степени нейтрализации

Нейтрализация позволяет преобразовывать карбоксилы в соответствующие карбоксилатные анионы. Для обеспечения стабильности полиуретановой дисперсии необходима определенная степень нейтрализации. Полная нейтрализация придает частицам дисперсии минимально возможный размер. Если карбоксильные группы полностью не нейтрализованы, непрореагировавшие карбоксилы могут использоваться для повышения адгезивности, сшивки или других дополнительных модификаций.

Включение компонентов для получения специальных свойств

Процесс приготовления полиуретановых дисперсий основан на реакции изоцианатов с органическими соединениями, содержащими гидроксильные или аминогруппы. Этот процесс дает возможность непосредственно включать в главную цепь полимера другие функциональные элементы, при условии, что они содержат в своей молекулярной структуре соответствующие амино- или гидроксильные группы. Например, благодаря включению гидрокси-акрилатов можно обеспечивать ненасыщенность дисперсии.

Выводы

Полиуретановые дисперсии — чрезвычайно эффективное решение, используемое в производстве разнообразных покрытий и адгезивов, а также обработке кожи, ткани и волокон. Ранее было показано, что процесс смешивания пре-полимера является наиболее подходящим для приготовления полиуретановой дисперсии. 2,2-бис(метил)-пропионовая кислота представляет собой удобное практическое средство для присоединения анионной части к основной цепи полимера. Приготовление полиуретановых дисперсий является гибким процессом, позволяющим вносить значительные изменения в состав и, следовательно, создавать продукцию с различными параметрами эластичности и прочности. Образованная таким образом однокомпонентная полиуретановая дисперсия проста в применении и позволяет получать полимерные покрытия с низким уровнем содержания летучих органических веществ и прекрасными физическими свойствами. ■