

Передовые технологии в изготовлении полиуретановых дисперсий

Наталья Помешкина

С момента появления на рынке водных полиуретанов прошло около 50 лет. Полиуретаны — многофункциональная продукция, используемая в производстве покрытий и адгезивов, а также в специальных областях — в текстильной и кожевенной индустрии. Рынок полиуретановых дисперсий — развивающийся. В зависимости от сферы применения темпы его ежегодного роста составляют от 8 до 12 %. Дисперсии получили признание как материалы для покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками и большой добавленной стоимостью. Помимо обычных для полиуретанов характеристик, полиуретановые дисперсии дают дополнительные преимущества, объединяя типичную сопротивляемость и эластичность с низким содержанием летучих органических соединений (VOC) и простотой в применении.

С помощью различных составов дисперсий можно добиваться мягкости и гибкости, необходимых для текстиля и кожи; средняя эластичность нужна для дерева и пластмассы; твердые покрытия — для поверхностей металлов и минералов.

Водные полиуретановые дисперсии имеют сходный состав, несмотря на то, что их можно изготавливать несколькими несильно различающимися способами.

Метод дисперсии пре-полимера предполагает использование несложного производственного оборудования, с помощью которого можно получать дисперсии в слабых условиях реакции: температура здесь не превышает 80 °С. Водная дисперсия непосредственно формируемого пре-полимера происходит самопроизвольно, для этого требуется лишь небольшое усилие сдвига.

Таким образом, производство полиуретановых дисперсий может стать простым и экономически выгодным способом производства покрытий и адгезивов.

Стабилизация

Дисперсные коллоидные системы нуждаются в механизме стабилизации для обеспечения устойчивости при хранении. Стабилизация дисперсии может быть анионной, катионной или неионной. Неионные дисперсии часто страдают низким качеством стабилизации и постоянной водочувствительностью. Катионные полиуретановые дисперсии не нашли пока широкого промышленного применения. Мы остановимся на анионной полиуретановой дисперсии, в состав которой включена бис(метиллол)пропионовая кислота, поскольку ионные части на основе карбоксильных анионов обнаружили лучшие свойства при минимальной водочувствительности сухого полимера. Однако большинства основных свойств, таких как прочность и эластичность, можно достичь и в полиуретановых дисперсиях, произведенных с помощью иных способов стабилизации.

Преимущества дисперсной технологии

Большой молекулярный вес диспергированного полимера не оказывает влияния на его вязкость. Поэтому дисперсная технология позволяет изготавливать однокомпонентные дисперсии с низкой вязкостью, сочетающие минимальное содержание летучих органических соединений с высоким молекулярным весом.

Далее, используя механизм стаби-

лизации, можно добиться устойчивости при хранении дисперсных коллоидных систем и получать стойкие дисперсии без применения внешних поверхностно-активных веществ. Благодаря внутренней стабилизации продукт обладает столь низким пенообразованием, что не требуется добавления в состав противопенного агента.

Методы приготовления

Приготавливать анионные полиуретановые дисперсии можно двумя немного различающимися методами — смешиванием пре-полимера и с помощью ацетоновой технологии.

Существует и другие методы, но для промышленных применений они не представляют интереса. Для образования уретановых связанных и воднодисперсных высокомолекулярных веществ в вышеупомянутых технологиях используются практически одни и те же компоненты. Ниже мы более подробно остановимся на процессе смешивания пре-полимера. Это достаточно гибкая технология, обладающая рядом преимуществ:

- не требует дорогостоящего специализированного оборудования,
- мягкие условия реакции,
- незначительная чувствительность к изменениям состава,
- возможность изготовления шитых дисперсий.

Полиуретановая дисперсия состоит из дисперсии уретанового полимера, которая изготавливается из смеси олигомерного диола и вещества, содержащего ионогенную группу, в нашем случае — 2,2-бис(метиллол)пропионовую кислоту (BisMPA). Для достижения растворимости в воде боковые карбоксильные

группы BisMPA нейтрализуются, затем цепи полимера удлиняются — для увеличения молекулярного веса.

Изготовление полиуретановых дисперсий посредством смешивания преполимера легко осуществляется в четыре последовательных этапа:

1. Приготовление (растворение) изоцианат-функционального уретанового преполимера.
2. Нейтрализация карбоксильных групп.
3. Диспергирование вещества в воде.
4. Удлинение цепей диспергируемого полимера.

Этот процесс основан на реакции изоцианатов с гидроксильными группами, которая приводит к формированию уретановой связи между реагирующими группами. Первичные гидроксилы легко реагируют с изоцианатами, в то время как несвязанные карбоксильные группы BisMPA не участвуют в реакции. Дисперсия ограниченного изоцианатом преполимера в воде связана с опасностью нежелательных побочных реакций изоцианата с водой. К счастью, при данных температурах реакция с водой происходит достаточно медленно; реакция изоцианата с амином происходит значительно быстрее. Быстрое добавление амина обеспечивает практически мгновенное

удлинение цепей в частицах диспергируемого полимера.

Описанный выше процесс смешивания преполимера дает массу возможностей для получения конечной продукции с заданными свойствами, соответствующими специфическим требованиям клиентов. Можно выбирать вещества с различным расположением молекул, с разным молекулярным весом и длиной цепи; кроме того, в широких пределах можно изменять соотношение компонентов.

Ионная составляющая анионных дисперсий

2,2-бис(метил)пропионовая кислота (далее — BisMPA) является универсальным элементом смолы с молекулярной структурой, содержащей два первичных гидроксила и третичную группу карбоксильной кислоты. Включение BisMPA в главную цепь полимера — это основа приготовления анионных полиуретановых дисперсий.

Включение осуществляется за счет реакции двух гидроксидов с диизоцианатом. Первичные гидроксилы BisMPA легко реагируют с изоцианатами и соединяются уретановой связью с главной цепью изоцианата. Карбоксильная груп-

па пространственно связана и не вступает в реакцию с изоцианатом в сходных мягких условиях реакции. Следовательно, группа карбоксильной кислоты остается непрореагировавшей и может быть либо нейтрализована (формирование ионных составляющих для анионной стабилизации дисперсии), либо может быть использована для дальнейших реакций, например, со сшивающими агентами.

Помимо использования в полиуретановых дисперсиях, которое описано в настоящей статье, BisMPA находит широкое применение в других промышленных областях, например:

- алкиды и сложные эфиры на водной основе,
- порошковые покрытия,
- эпоксиэфиры,
- грунтовки для гальванопокрытий,
- реологические добавки для водных покрытий,
- полимерные модификаторы,
- проклейка волокон, текстиля и бумаги.

Примеры составления полиуретановой дисперсии, вопросы применения и безопасности мы рассмотрим в следующей публикации.

Продолжение следует.

Эксперт.РА
РЕЙТИНГОВОЕ АГЕНТСТВО

III-я международная конференция

Химический бизнес в России: риски и возможности

Темы для обсуждения

11 сентября
2003 года
Москва

Предпринимательский климат в химическом комплексе

Химическая промышленность в системе приоритетов правительства
Защита интересов российского бизнеса на внешнем и внутреннем рынках
Риски, связанные с законодательной базой ведения бизнеса
Необходимые условия для развития бизнеса в химическом комплексе

Иностранные инвестиции в химический комплекс: за и против

Возможности и риски для прихода иностранного капитала (сырье, кадры, экспансия на российский рынок)
Опыт сотрудничества российских и иностранных химических компаний
Продвижение российского бизнеса за рубеж

Практика привлечения инвестиций российскими компаниями

Инвестиционный имидж российских химических компаний: тенденции изменения
Наиболее эффективные механизмы привлечения инвестиций в настоящий момент

www.raexpert.ru

телефон (095) 251-16-66, факс (095) 251-86-11

За дополнительной информацией обращаться к Оксане Копачёвой E-mail: Kopachova@raexpert.ru и к Екатерине Глуховой E-mail: Gluhova@raexpert.ru