

УДК 675.046

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ  
СТРУКТУРНО ЗАФАРБОВАНИХ ПОЛІУРЕТАНІВ****Касьян Е. Є., Малінецька А. В.**

Київський національний університет технологій та дизайну

*У статті наводяться результати дослідження властивостей полімерних плівок, отриманих із розчинів структурно зафарбованих поліуретанів. Показано вплив хімічної будови барвника та присутніх у ньому функціональних груп на властивості полімерів.*

**Ключові слова:** *структурно зафарбовані поліуретани, полімерні плівки, властивості полімерів, оздоблення шкіри*

Підвищення якості покриття на шкірі тісно пов'язане зі створенням і застосуванням новітніх хімічних матеріалів, особливо нових ефективних плівкоутворювачів, які дають змогу сформувати покриття на шкірі з високими адгезійними та експлуатаційними властивостями, підвищити їх термостійкість і морозостійкість. Це, безумовно, відкриває шлях до створення нового асортименту готової продукції та зниження її собівартості.

Альтернативою існуючим оздоблювальним матеріалам, що не задовольняють вимогам виробництва, можуть стати структурно зафарбовані поліуретани (СЗП), що містять у своєму складі хімічно зв'язані азобарвники [1]. Використання СЗП у складі покривних композицій дає змогу сформувати високоеластичні, з насиченим кольором, однотонно зафарбовані покривні плівки, що можуть бути використані для оздоблення різних видів шкір сучасного асортименту [2].

***Постановка завдання***

Важливими показниками придатності полімерних матеріалів для покривного фарбування є фізико-хімічні та фізико-механічні властивості покривних плівок. Тому основним завданням даного дослідження є визначення даних характеристик полімерних плівок структурно зафарбованих поліуретанів.

***Об'єкти та методи дослідження***

Об'єктом досліджень є розчини структурно зафарбованих поліуретанів, отриманих шляхом синтезу ізоціанатного компонента до молекулярної маси 2180 та подовження його ланцюга азобарвниками [1]. Для синтезу СЗП використано хромові та аніонні барвники вітчизняного виробництва (фірма «Барва») з певними особливостями.

Всі азобарвники являють собою моно-, ді- чи триазосполуки (як аніонний темно-зелений, аніонний чорний тощо) ароматичної будови з присутніми в них активними групами: гідроксильними, карбоксильними, амінними, причому ці групи мають бути розміщені на обох кінцях хромогенного ланцюга [3].

Досліджувані полімерні плівки формували на тефлоновій підкладці з 20 %-вих розчинів полімерів за стандартною методикою [4]. Товщина одержаних плівок складала  $175 \pm 25$  мкм для фізико-механічних випробувань. Визначення молекулярної маси отриманих розчинів СЗП проводили віскозиметричним методом на основі показника характеристичної в'язкості їх розчинів в диметилформаміді концентрації 0,5 г/100 мл [5, 6]. Характеристичну в'язкість визначали як тангенс кута нахилу на графіках залежності натурального логарифма відносної в'язкості від концентрації [7].

#### *Результати та їх обговорення*

До найважливіших фізико-хімічних властивостей досліджуваних полімерних матеріалів належать їх молекулярна маса і в'язкість розчинів (табл. 1).

Таблиця 1

#### Характеристика розчинів СЗП

| № п/п | Назва полімеру | Назва барвника          | Молекулярна маса |          | Характеристична в'язкість |
|-------|----------------|-------------------------|------------------|----------|---------------------------|
|       |                |                         | СЗП              | барвника |                           |
| 1     | СЗП-1, (АТЗ)   | Аніонний темно-зелений  | 30800            | 863      | 0,56                      |
| 3     | СЗП-1, (БО)    | Барвахром оранжевий     | 21900            | 426      | 0,44                      |
| 2     | СЗП-1, (БКЧ)   | Барвахром коричневий 2Ч | 21400            | 352      | 0,45                      |
| 4     | СЗП-1, (БКЖ)   | Барвахром коричневий Ж  | 24100            | 463      | 0,47                      |
| 5     | СЗП-5, (БКЖ)   | те ж                    | 20500            | 463      | 0,42                      |
| 6     | СЗП-7, (БКЖ)   | "-                      | 23300            | 463      | 0,43                      |
| 7     | СЗП-10, (БКЖ)  | "-                      | 22700            | 463      | 0,45                      |

Структурно зафарбований поліуретан із вмістом аніонного темно-зеленого характеризується найбільшими значеннями молекулярної маси та в'язкості. Як відомо [3], цей барвник є триазобарвником, що має розгалужену будову та вміщує у своєму складі декілька ауксохромних гідроксильних і аміногруп, що і впливає на молекулярну масу та в'язкість СЗП з його використанням.

Слід зауважити, що вміст барвникової складової істотно не впливає на молекулярну масу полімеру, однак спостерігається незначне її зменшення, що пов'язано

з накопиченням у структурі полімеру численних функціональних груп, здатних до взаємодії, і як наслідок, до обриву полімерного ланцюга.

Фізико-механічні властивості покривних плівок є важливими показниками придатності полімерних матеріалів для покривного фарбування. Досліджувані плівкоутворювачі належать до м'яких з невисокими модулем еластичності й розривним напруженням полімерів, що характеризуються значним відносним видовженням при розриві [2]. Такі плівкоутворювачі є необхідними для створення покриття на еластичних шкірах різноманітного призначення.

Властивості азобарвника, використовуваного при синтезі, зокрема його молекулярна маса та природа й кількість функціональних груп, помітно впливають на фізико-механічні характеристики отриманих плівок (рис. 1). При зростанні молекулярної маси барвника подовжується його ланцюг та, відповідно, збільшується число активних функціональних груп у ньому, що загалом дозволяє отримати дещо міцніші плівки, з більшим напруженням при розтягуванні та меншим відносним видовженням.

Спостерігається висока кореляція ( $r > 0,94$ ) зміни молекулярної маси барвника, а отже і його хімічної активності завдяки зростанню кількості функціональних груп у його складі, та показників міцності, еластичності й відносного видовження при розриві для зразків плівок СЗП, що вміщують досліджувані азобарвники (рис. 1).

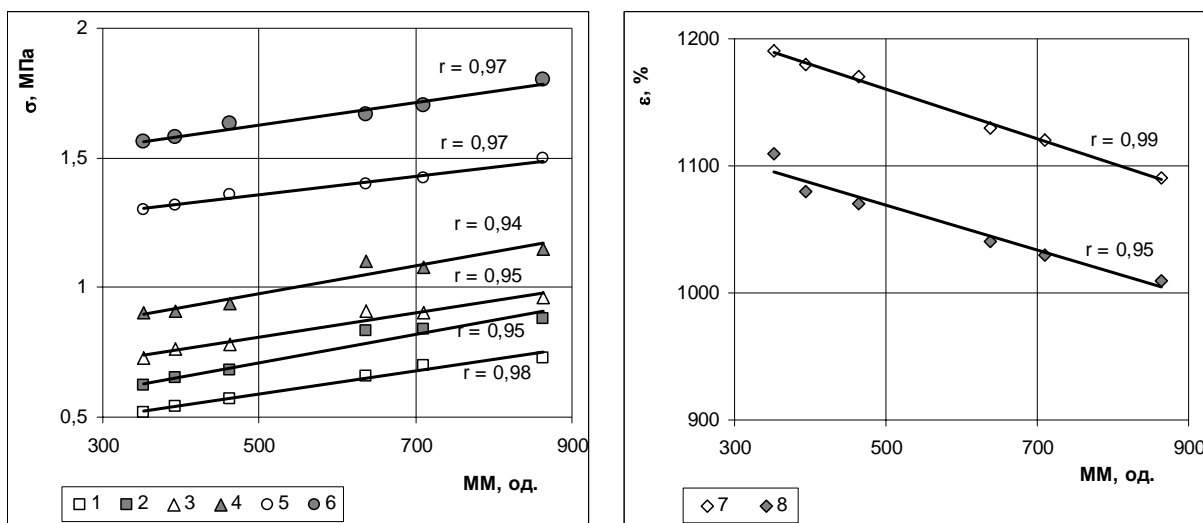


Рис. 1. Кореляційна залежність фізико-механічних показників плівок, сформованих при 20°C (1, 3, 5, 7) і 60°C (2, 4, 6, 8) від показника «молекулярна маса барвника»: 1, 2 –  $\sigma_{100}$ , МПа; 3, 4 –  $\sigma_{300}$ , МПа; 5, 6 –  $\sigma_p$ , МПа; 7, 8 –  $\epsilon_p$ , %

Слід відмітити, що на міцність і еластичність плівок, вірогідно, впливають додаткові зв'язки, що виникають між полімером та азобарвником. Міцність утворених зв'язків буде залежати від природи і кількості активних груп барвника та полімеру, а також від ймовірності такої взаємодії.

В досліджуваних СЗП утворення міцних зв'язків між барвником і полімером також підтверджується водостійкістю досліджуваних матеріалів, що полягає в стійкості отриманих полімерних плівок до промивання у воді в динамічних умовах протягом 8 годин при температурі 20 та 60 °С. При цьому вода не змінювала свого забарвлення, тобто барвник із полімеру не вимивався. Набухання плівок СЗП у воді через дві години становить 5,8 %, а через добу – 9,6 %.

На характеристики полімерних плівок зафарбованих поліуретанів також істотно впливає вміст барвникової складової (рис. 2). При зростанні вмісту частки барвникової складової в СЗП до 3...4 % від маси полімеру спостерігається зміцнення плівок, збільшення їх модуля еластичності та незначне зниження відносного видовження.

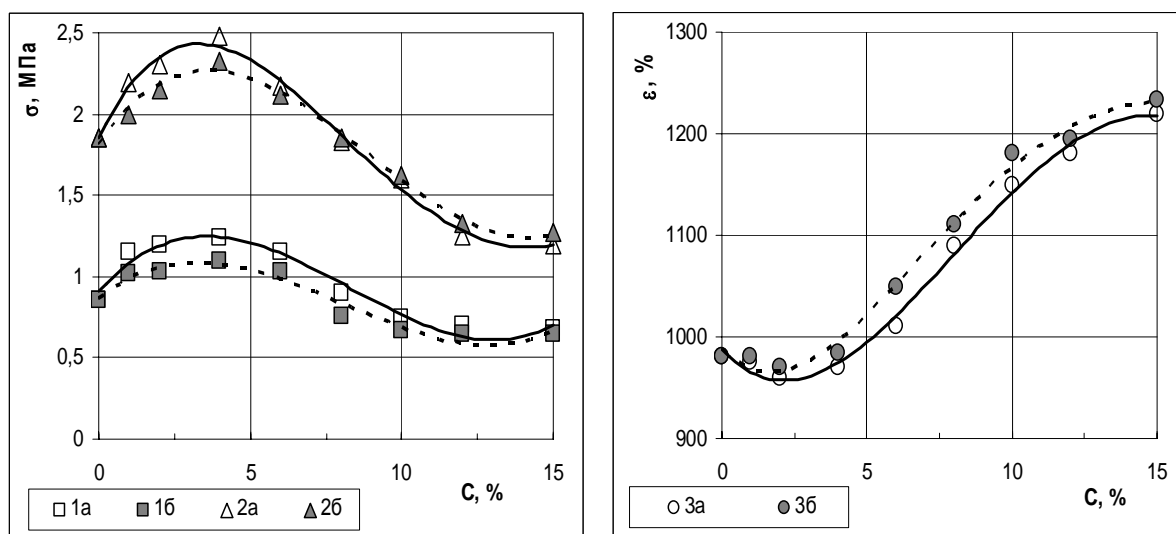


Рис. 2. Вплив барвникової складової (а – АТЗ, б – БКЖ) на властивості полімерних плівок: 1 –  $\sigma_{100}$ , МПа; 2 –  $\sigma_p$ , МПа; 3 –  $\epsilon_p$ , %

Помітне зміцнення структури полімерних плівок СЗП можна пояснити конформаційним зміцненням структури полімеру за рахунок утворення міцних компактних зшивок за участю активних функціональних груп передполімеру та азобарвника.

Аналізуючи фізико-механічні показники СЗП, слід зауважити, що інтервал можливих конформаційних змін у їх структурі становить від 0,5...1 до 6...7 % вмісту

барвникової складової. Подальше збільшення її частки у полімері викликає зниження міцності отриманих полімерних плівок, їх модуля еластичності та підвищення відносного видовження при розриві.

При зростанні молекулярної маси азобарвника і, як наслідок, кількості активних груп у його структурі, підвищується імовірність утворення додаткових зв'язків між ним і передполімером. У цьому разі розтяжність і лабільність сегментів поліуретану зменшується, тобто зростає його міцність, модуль еластичності і знижується показник видовження.

Морозостійкість полімерних плівок є необхідною умовою для формування якісного покриття. Морозостійкість СЗП характеризується зміною фізико-механічних властивостей плівок після їх витримки при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 24 годин.

Зафарбовані поліуретани характеризуються високою морозостійкістю. Тривала витримка плівок СЗП при температурі  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  істотно не впливає на їх фізико-механічні показники. Властивості плівок зафарбованих полімерів, особливо показники міцності й тягучості, змінюються, відповідно, на 3,5...5,6 % та 5,5...11,0 %. Із збільшення молекулярної маси їх барвникової складової морозостійкість СЗП зростає незначною мірою.

Високу морозостійкість зафарбованих полімерів підтверджують калориметричні дослідження плівок СЗП, що свідчать про вплив природи і вмісту барвникової складової в полімерах, а також числа реакційноздатних функціональних груп у структурі азобарвника на теплофізичні властивості і температуру склування зафарбованих поліуретанів (табл. 2).

Таблиця 2

## Теплофізичні властивості полімерних плівок

| № п/п | Назва полімеру і барвника | $\Delta C_p$ , (Дж/г·град) | $T_c$ , $^{\circ}\text{C}$ , початкова | $T_c$ , $^{\circ}\text{C}$ , кінцева | Інтервал, $^{\circ}\text{C}$ | $T_c$ , $^{\circ}\text{C}$ |
|-------|---------------------------|----------------------------|--|--------------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1     | ПУ                        | 0,31                       | -53                                    | -30                                  | 23                           | -47,5                      |
| 2     | СЗП-1, (АГЗ)              | 0,83                       | -54                                    | -32                                  | 22                           | -43,0                      |
| 3     | СЗП-1, (БО)               | 0,45                       | -64                                    | -28                                  | 36                           | -46,0                      |
| 4     | СЗП-1, (БКЧ)              | 0,40                       | -62                                    | -32                                  | 30                           | -47,0                      |
| 5     | СЗП-1, (БКЖ)              | 0,46                       | -56                                    | -33                                  | 23                           | -44,5                      |
| 6     | СЗП-5, (БКЖ)              | 0,38                       | -60                                    | -33                                  | 27                           | -46,5                      |
| 7     | СЗП-7, (БКЖ)              | 0,46                       | -61                                    | -35                                  | 26                           | -48,0                      |
| 8     | СЗП-10, (БКЖ)             | 0,44                       | -64                                    | -40                                  | 24                           | -52,0                      |

Підвищення частки барвникової складової посилює нерегулярність структури СЗП, що викликає зміну характеру розподілу міжмолекулярних зв'язків, сприяє розширенню інтервалу релаксації та зниженню температури склування полімерів, а також позитивно впливає на підвищення температури текучості полімеру, зростання його термостійкості та розширення температурного інтервалу еластичності полімерних плівок [8].

Отже, азобарвник, впроваджуючись у макромолекулярний ланцюг структурно зафарбованого поліуретану, сприяє формуванню високоеластичної і рухомої структури полімеру, не звужуючи при цьому його інтервалу високоеластичності.

### **Висновки**

Хімічна будова азобарвника та природа і кількість функціональних груп у його структурі істотно впливають на фізико-хімічні й фізико-механічні властивості зафарбованих полімерів. Полімерні плівки, отримані з розчинів структурно зафарбованих поліуретанів, характеризуються високими м'якістю, еластичністю і значним видовженням. Отримані полімерні плівки мають високу морозостійкість, що характеризується низькою температурою склування полімеру та стабільністю фізико-механічних властивостей після заморожування. Структурно зафарбовані поліуретани рекомендується застосовувати для оздоблення шкіри широкого асортименту.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Патент 69804 А Україна, МКИ С09D4/00. Спосіб отримання забарвленого поліуретану / Касьян Е. Є., Данилкович А. Г.; заявник та патентовласник Київський національний ун-т технологій та дизайну. – № 20031211157; Заявл. 08.12.2003; Опубл. 15.09.2004, Бюл. № 9.
2. Сміла А. В. Формування та властивості полімерних плівок із зафарбованих поліуретанів / А. В. Сміла, Е. Є. Касьян // Вісник Хмельницького національного університету. – 2005. – № 1. – Т.2. Технічні науки. – С. 161–165.
3. Андросов В. П. Синтетические красители в легкой промышленности: Справочник / В. П. Андросов, И. Н. Петрова. – М.: Легпромбытиздат, 1989. – 368 с.
4. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра / Данилкович А. Г. – К.: КДУТД, 1999. – 428 с.
5. Цянь Жень-Юань. Определение молекулярных весов полимеров / Цянь Жень-Юань. – М.: Из-во иностр. лит-ры, 1962. – 234 с.

6. Varma T. D. On the single-point determination of intrinsic viscosity / T. D. Varma, M. Sengupta // J. Appl. Polym. Sci. – 1971. – Vol.15. – № 7. – P. 1599–1605.
7. Воюцкий С. С. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / С. С. Воюцкий, Р. М. Панич. –М.: Химия, 1974. – 224 с.
8. Касьян Е. Є. Теплофізичні властивості поліуретанбарвників / Е. Є. Касьян // Вісник Хмельницького національного університету. – 2009. – № 1. – С. 154–160.

**Касьян Э. Е., Малинецкая А. В.**

***Физико-химические и физико-механические свойства структурно окрашенных полиуретанов***

*В статье приведены результаты исследования свойств полимерных пленок, полученных из растворов структурно окрашенных полиуретанов. Показано влияние химической природы азокрасителя и присутствующих в его структуре функциональных групп на свойства полимеров.*

**Ключевые слова:** *структурно окрашенные полиуретаны, полимерные пленки, свойства полимеров, отделка кожи*

**Kasyan E. E., Malinetskaya A. V.**

***Physical and chemical and physical-mechanical properties of structurally coloured polyurethanes***

*Results of research of properties of the polymeric films received from solutions of structurally dyed polyurethanes are presented. Influence of the chemical nature of an azo dye and functional groups presented at its structure on properties of polymers are shown.*

**Keywords:** *structurally coloured polyurethanes, polymeric films, properties of polymers, leather finishing*