

Е.С. БОКОВА

**ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ
КАК МОДИФИКАТОРЫ СТРУКТУРЫ
И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ
ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
И ПОКРЫТИЙ**

2013

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ДИЗАЙНА И ТЕХНОЛОГИИ**

Е.С. БОКОВА

**ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК
МОДИФИКАТОРЫ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ
СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ**

МОНОГРАФИЯ

МГУДТ 2013

УДК 675.81(678.01)

Б 61

Рекомендовано к изданию Ученым советом МГУД

Автор: Е.С. Бокова

Рецензенты: к.т.н. Семенов А.А.

д.т.н., проф. Кирсанова Е.А..

Б 61 Бокова Е.С.: *Интерполимерные комплексы как модификаторы структуры и транспортных свойств волокнисто-пористых композиционных материалов и покрытий / Бокова Е.С. - М: РИО МГУДТ, 2013 - 242 стр.*

В монографии рассмотрены научно-обоснованные подходы к получению интерполимерных комплексов различного вида и состава и их применению в качестве модифицирующих добавок при создании волокнисто-пористых композиционных материалов и покрытий.

Материал предназначен для научных сотрудников, преподавателей, аспирантов, магистрантов, занимающихся изучением процессов структурообразования при переработке растворов полимеров, она также представляет интерес для широкого круга специалистов, деятельность которых связана с производством, модификацией и эксплуатацией волокнисто – пористых композиционных материалов типа синтетических кож.

ISBN

© Бокова Е.С., 2013

© Московский государственный

университет дизайна и технологии, 2013.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ И МАТЕРИАЛАХ НА ИХ ОСНОВЕ	9
1.1. История развития и современные тенденции химии комплексообразования	9
1.2. Основные классы интерполимерных комплексов	14
1.3. Влияние различных факторов на процесс комплексообразования	27
1.4. Свойства и области применения интерполимерных комплексов	32
ГЛАВА 2. ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА	37
2.1. Обоснование выбора и методика получения интерполимерных комплексов различного состава и строения	37
2.2. Стехиометрия и особенности взаимодействия между комплементарными соединениями при получении полимер-полимерных комплексов	43
2.3. Условия получения полимер-полимерных комплексов методом матричного синтеза	62
2.4. Процесс комплексообразования, структура и свойства трехкомпонентных интерполимерных комплексов с низкомолекулярными посредниками	74
ГЛАВА 3. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ	107
3.1. Модификация растворов ПЭУ растворами и гелями ИПК	107
3.2. Модификация растворов ПЭУ порошкообразными интерполимерными комплексами	135
ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ НЕТКАНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА	163

4.1. Разработка способов модификации нетканых волокнистых основ интерполимерными комплексами	163
4.2. Влияние структурных характеристик и состава нетканых волокнистых основ на их обработку ИПК	188
4.3. Использование растворов ПЭУ, модифицированных ИПК, для пропитки нетканых волокнистых основ	206
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЭУ КОМПОЗИЦИЙ	220
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	237

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов взаимодействия между комплементарными макромолекулами с образованием интерполимерных комплексов (ИПК) на протяжении многих лет является одной из актуальных задач химии и технологии полимеров. Обусловлено это сочетанием уникальных физико-химических, коллоидных и механических свойств ИПК, которые существенно отличают их от свойств исходных полимерных реагентов, применяемых для получения интерполимерных соединений. Благодаря этому ИПК перспективны как для самостоятельного использования в различных областях техники, медицины и биотехнологии, так и в виде модифицирующих добавок при создании композиционных полимерных материалов и покрытий, в том числе призванных работать в контакте с человеческим организмом.

Особый интерес для последнего направления представляют поликомплексы, стабилизированные кооперативной системой водородных связей, простейшими представителями которых являются комплексы поликарбоновых кислот с неионогенными полимерами. Наиболее распространенным способом получения таких ИПК является метод простого смешения. Уже при комнатной температуре в сильно разбавленных водных растворах указанных полимеров в интервале определенных значений pH происходит их взаимодействие с образованием полимер–полимерных комплексов различного состава и строения, обладающих сверхвысокой сорбционной и транспортной активностью по отношению к парам воды.

На сегодняшний день накоплен достаточно весомый научный и практический опыт в области регулирования структуры и свойств ИПК, формируемых в водной среде, который показывает, что основную роль в процессе комплексообразования играют такие факторы как константа диссоциации полиакриловой кислоты, $pH_{кр}$

комплексообразования, глубина протекания интерполимерной реакции, характер образующихся связей и др.

В монографии изложены научные подходы и технологические решения получения интерполимерных комплексов и их использования в качестве модифицирующих добавок для создания волокнисто–пористых композиционных материалов и покрытий с высокими показателями гигиенических и физико–механических свойств.

Сформулирован научно–обоснованный подход к выбору системы полиэлектролитов, способных образовывать полимер–полимерные и трехкомпонентные ИПК различного состава, строения, структуры и вида; рассмотрены реакции комплексообразования полиакриловой кислоты с широким кругом неионогенных полимеров; показана возможность получения стехиометрических и нестехиометрических комплексов на основе одной и той же пары комплексообразующих веществ в зависимости от условий синтеза; описаны условия и методы получения интерполимерных комплексов в различных формах (раствор, порошок, гель) и их применение как индивидуально, так и в составе растворных композиций для модификации нетканых волокнистых основ и пористых лицевых покрытий при производстве многослойных синтетических материалов и покрытий.

Автор монографии принимали непосредственное участие в постановке, решении задач, получении экспериментальных данных, формулировании выводов, разработке и изготовлении опытных образцов интерполимерных комплексов и материалов на их основе.

По результатам выполненных исследований опубликовано более 50 работ. Результаты, приведенные в монографии, не

однократно обсуждались на научных конференциях, в том числе международных. Ряд разработок, представленных в монографии, защищены патентами РФ.

Результаты, изложенные в монографии, получены при поддержке грантов МГУДТ «Получение интерполимерных комплексов полиакриловой кислоты в смешанных растворителях с целью создания материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами» (2009, 2012 г.г.)

Результаты монографии использованы в научных разработках и лекционных курсах кафедры технологии полимерных пленочных материалов и искусственной кожи Московского государственного университета дизайна и технологии. Обоснованные в работе подходы к модификации высокопористых синтетических материалов использованы также ФГУП «ЦНИИПИК» при разработке и совершенствовании технологических рецептов и режимов производства синтетических кож в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям науки и техники».

Автор монографии выражает благодарность рецензентам рукописи: к.т.н. Семенову Александру Александровичу и д.т.н., проф. Елене Александровне Кирсановой за ценные замечания, которые помогли улучшить изложение материала.

Автор монографии выражает сердечную признательность доктору химических наук, профессору Гелине Павловне Андриановой и всем сотрудникам кафедры технологии полимерных пленочных материалов и искусственной кожи Московского государственного университета дизайна и технологии за поддержку в научной работе и ценные рекомендации при выполнении исследования и написании монографии.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСАХ И МАТЕРИАЛАХ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1 История развития и современные тенденции химии комплексообразования

Первые предположения о возможности существования комплексов ионогенных полимеров, стабилизированных электростатическими взаимодействиями, были выдвинуты в конце XIX века. Однако до начала 60-х годов XX века систематических исследований в этой области не проводилось, и лишь в середине 60-х годов были отмечены первые успехи в изучении комплексообразования в растворах разноименно заряженных полиионов с высокой линейной плотностью заряда [1]. Рабочей группой А. Михаэlsa было установлено, что в образующемся в результате макромолекулярной реакции осадке поликомплекса содержатся практически эквимольные количества полимерных компонентов, а сам осадок не растворим ни в одном из известных индивидуальных растворителей. Михаэлсу также принадлежит первенство в обнаружении взаимосвязи между условиями образования, химической и морфологической структурой ПЭК и их макроскопическими свойствами. Как основатель фирмы Amicon Corp. А. Михаэлс активно занимался вопросами практического использования принципа комплексообразования и получаемых в результате интерполимерных реакций продуктов. Итогом проведенных работ стал выпуск Amicon Corp. ультрафильтрационных и диализных мембран на основе ПЭК[2].

В 70-е годы появилась первая работа, в которой были подробно описаны условия образования водорастворимых ПЭК. Как показали дальнейшие исследования, водорастворимые ПЭК могут быть

получены из большинства пар противоположно заряженных полиэлектролитов при соблюдении определенных условий [3,4,5]. В частности, если соотношение ионогенных групп исходных компонентов равно единице, то растворимость может быть достигнута только для продуктов незавершенной интерполимерной реакции. При этом свободные группы исходных ПЭ, не вступившие в межцепные солевые связи, выполняют функцию лиофилизующих (гидрофильных) фрагментов, способствуя удержанию частицы комплекса в растворе [4]. В случае завершенной интерполимерной реакции ПЭК растворимы в воде, если молярное отношение звеньев блокирующего полиэлектролита (БПЭ) и лиофилизующего полиэлектролита (ЛПЭ) $f = [\text{БПЭ}]/[\text{ЛПЭ}] < f_c < 1$. Частицы таких нестехиометрических полиэлектролитных комплексов (НПЭК) можно рассматривать как своеобразные блок-сополимеры, содержащие гидрофильные одноцепные сегменты ЛПЭ и относительно гидрофобные двухцепные БПЭ/ЛПЭ-домены [5]. Критическое значение f_c определяет предельную степень заселенности ЛПЭ цепями БПЭ, выше которой гидрофильность избыточных одотяжных сегментов уже недостаточна для удержания частицы ПЭК в растворе. Для большинства исследованных систем значения f_c лежат в интервале 0,5–0,2 и в основном зависят от химического строения полиэлектролитных компонентов.

Значительный интерес, который вызвали ПЭК своим принципом построения и возможностью разностороннего применения, нашел отражение в большом количестве публикаций, патентов и ряда обзорных работ, опубликованных в 70-90-х годах прошлого века [6–16]. Исследования в области интерполимерного комплексообразования и интерполимерных комплексов привели к возникновению целого ряда научных школ, работающих в этом направлении в течение последних десятилетий.

Весомый вклад в исследования ИПК в 70–90-х годах был внесён японскими учёными Е. Тсухида, К. Абе, Ю. Кикуха, Н. Кубота, К. Кимура, Ю. Курокава, Т. Накайама. Основу их работ составляют полуколичественные и количественные исследования связей в ПЭК, в том числе в системах, содержащих натуральные ПЭ (протеины, полисахариды, декстраны), а также свойств получаемых продуктов [17–22].

Необходимо особо отметить работы немецких ученых Б. Филиппа, К. Линова, Г. Дотзенберга, И. Кетца, Г. Шварца. Их первые публикации относятся ко второй половине 70-х годов. На примере систем, включающих, наряду с традиционными объектами исследования (полиакриловая кислота (ПАК), полиметилакриловая кислота (ПМАК), полиэтиленимин (ПЭИ), полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ)), анионно и катионно модифицированные полиакриламиды, производные целлюлозы, содержащие карбоксильные и сульфогруппы, а также амфолитные сополимеры малеиновой кислоты и метилдиаллиламина, ими было изучено влияние характеристик индивидуальных полиэлектролитных компонентов (химической структуры полимеров, жесткости макромолекулярных цепей, плотности заряда, молекулярной массы и молекулярно–массового распределения) и их химического окружения (природы растворителя, ионной силы, рН, температуры) на состав и структуру образующихся ПЭК [23–30].

В начале 80-х годов были опубликованы первые работы немецких ученых, в которых рассматривались различные способы получения мембран на основе ПЭК и указывалось на возможность регулирования их свойств, в частности, за счет изменения соотношения компонентов внутри систем, включающих более двух ПЭ [31, 32].

В России над проблемой изучения интерполимерных реакций и полиэлектролитных комплексов с конца 60-х годов работает значительная группа ученых: В.А. Кабанов, И.М. Паписов, А.Б. Зезин, О.В. Каргина, О.В. Праздничная, Р.И. Калюжная, В.Б. Рогачева, В.А. Изумрудов, В.В. Анненков и др. Им принадлежит лидерство в области изучения растворимых ПЭК. Установление факта существования растворимых ПЭК и условий их образования, справедливых для широкого круга пар противоположно заряженных полиэлектролитов, означало серьезный прорыв в этой области. Оно позволило вывести исследования на качественно новый уровень благодаря открывшейся возможности привлечь арсенал современных методов изучения свойств, характеристик и поведения макромолекул в растворах, таких как светорассеяние, скоростная седиментация в аналитическом варианте, вискозиметрия и др. Фундаментальная информация, полученная этими методами, способствовала более глубокому пониманию структурной организации и особенностей поведения ПЭК не только в растворе, но и в концентрированной фазе.

Если основными объектами исследования российских ученых первоначально являлись ПЭК на основе синтетических полимеров, то в настоящее время их дополнили системы, включающие ПАВ, коллоидные частицы, нуклеиновые кислоты и белки. Был открыт спектр перспективных применений, специфичных для класса растворимых ПЭК, касающихся в первую очередь биотехнологии и медицины [33- 38].

Мировой известностью пользуется научная школа казахских учёных Е.А. Бектурова, Л.А. Бимендиной, С.Е. Кудайбергенова, З.С. Нуркеевой, Г.А. Муна. Областью их научных интересов является как ПЭК, так и комплексообразование в системах, стабилизированных

водородными связями. В качестве объектов исследования при этом выступают не только гомополимеры, но и сополимеры. Именно для последних проведена оценка влияния так называемых критических явлений (процентного содержания активных групп в сополимере и гидрофобности введенного сомономера) на возможность, степень комплексообразования и стабильность получаемых продуктов. Казахскими учеными проводятся исследования процессов комплексообразования не только в водных средах, но и в полярных органических растворителях, в частности, в алифатических спиртах, что до сих пор является малоизученной областью [39- 43].

Поликомплексы образуются и разрушаются в определённых, как правило, узких интервалах изменения внешних условий: температуры, состава растворителя, pH среды, ионной силы раствора и т.д., т.е. реакции носят ярко выраженный избирательный (кооперативный) характер. Именно благодаря кооперативному взаимодействию между макромолекулами интерполимерных комплексов оказываются весьма устойчивыми соединениями даже в тех случаях, когда свободная энергия взаимодействия отдельных звеньев комплементарных цепей мала (всего несколько десятков Дж/моль).

В целом общий анализ опубликованной информации, относящейся к интерполимерным реакциям и интерполимерным комплексам, свидетельствует о том, что в настоящее время развитие исследований в этой области характеризуется, с одной стороны, значительным расширением диапазона комплексообразующих компонентов с включением в него полисахаридов, протеинов и их производных, а также неорганических полимеров, а с другой стороны – тенденцией к активизации изучения способов более широкого

применения как самого принципа комплексообразования, так и полученных при этом продуктов в технике и медицине.

1.2. Основные классы интерполимерных комплексов

Одним из условий взаимодействия макромолекул, приводящего к образованию ИПК является их химическая комплементарность [2]. Под комплементарными понимают такие макромолекулы, функциональные группы которых способны к специфическим взаимодействиям, а их геометрическое строение не создает препятствий для образования достаточно большого числа межмакромолекулярных связей в расчете на полимерную цепь.

Интерполимерные комплексы образуются благодаря вторичным взаимодействиям (secondary binding forces) между макромолекулами, таким как водородная связь, силы электростатической природы, силы ван-дер-ваальса, гидрофобные взаимодействия. В соответствии с превалированием какого-либо из взаимодействий в стабилизации ИПК, последние можно условно разделить на четыре основных класса [1-3]:

- полиэлектролитные комплексы (ПЭК), образующиеся при взаимодействии полианиона и поликатиона;
- интерполимерные комплексы, образующиеся при взаимодействии протонодонорного и протоноакцепторного полимеров и стабилизированные системой водородных связей;
- стереокомплексы, образующиеся между некоторыми стереорегулярными полимерами (обычно посредством ван-дер-ваальсовых сил);

- стереокомплексы, образующиеся между некоторыми стереорегулярными полимерами (обычно посредством ван-дер-ваальсовых сил);
- комплексы с переносом заряда (КПЗ), образующиеся при взаимодействии электродонорного и электроакцепторного полимеров.

Также существуют поликомплексы смешанного типа, т.е. комплексы, в образовании которых принимают участие два или несколько типов связей. Кроме того, в стабилизации ИПК могут принимать участие гидрофобные взаимодействия.

Интерполимерные комплексы получают простым смешением растворов комплементарных макромолекул, матричным синтезом, либо путем химически активированного транспорта линейных макромолекул в заранее синтезированные сетчатые полимеры.

Обобщённая схема получения ИПК представлена на рис. 1.1

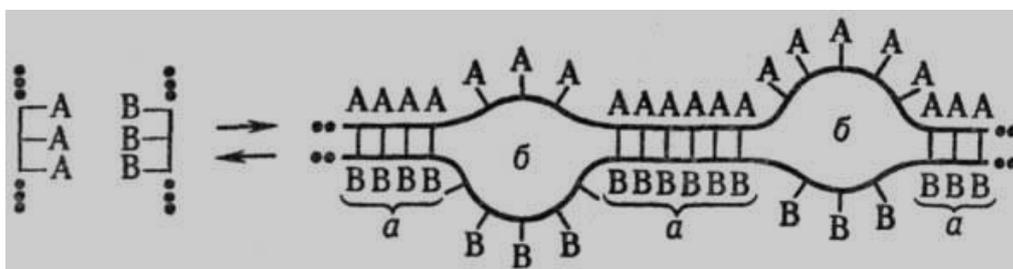


Рис.1.1 Схема образования полимер–полимерного комплекса из химически комплементарных макромолекул [5].

если $A = \text{COOH}$ и $B = \text{OH}$, между цепями с группами A и B образуются водородные связи, если $A = \text{COO}^-$ и $B = \overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$ -ионные [5].

Одними из первых представителей ИПК являются полиэлектролитные комплексы – продукты взаимодействия

противоположно заряженных полиэлектролитов - поликатиона и полианиона.

На основе комбинации электролитов можно выделить четыре подгруппы ПЭК [3]:

- сильное полиоснование - сильная поликислота (например, ПЭК на основе поли(4-винилбензилтриметиламмония хлорида) и полистиролсульфоната натрия);
- сильное полиоснование - слабая поликислота (например, ПЭК на основе поли(2-метакрилоилоксиэтил-триметиламмония хлорида) и полиакриловой кислоты);
- слабое полиоснование - сильная поликислота (например, ПЭК на основе полиэтиленimina и полистиролсульфоната натрия);
- слабое полиоснование - слабая поликислота (например, ПЭК на основе хитозана и полиакриловой кислоты).

В результате образования полимерной соли посредством реакции между функциональными группами макромолекул в окружающую среду выделяются низкомолекулярные ионы. Равновесие такой реакции можно сместить в ту или иную сторону, изменяя концентрацию низкомолекулярного продукта реакции.

Состав образующегося поликомплекса зависит от природы полимерных компонентов (плотности заряда, жесткости цепей макромолекул) и растворителя (полярность, сродство молекул растворителя к полимерным компонентам) [1-3]. При этом возможно формирование комплексов как стехиометрического, так и нестехиометрического состава. В первом случае соотношение между противоположно заряженными группами поликомплекса составляет 1:1, что обычно характерно для сильных полиэлектролитов. Слабые

полиэлектролиты же, как правило, образуют комплексы нестехиометрического состава.

Процесс образования ПЭК стехиометрического состава при смешении растворов полимеров, способных к комплексообразованию, в общем виде можно представить следующим образом [3]. На первой стадии после смешения растворов полиэлектролитов формирующийся ПЭК является аморфным по структуре и неустойчивым. На второй стадии происходит внутрикомплексная перестройка и первичный ПЭК переходит в более упорядоченное состояние - вторичную структуру, за счет образования дополнительных ионных связей. Далее, благодаря межмакромолекулярной агрегации вторичных структур посредством гидрофобных взаимодействий возможно образование так называемых фибриллярных структур, способных к формированию трехмерных сеток.

Полиэлектролитные комплексы стехиометрического состава не растворимы и представляют собой жесткие и хрупкие вещества. Растворить ПЭК можно в трехкомпонентных системах, включающих воду, органический растворитель и низкомолекулярную соль. Например, вода-ацетон-KBr, вода-вода-диоксан-CaCl₂. Органический растворитель ослабляет гидрофобные взаимодействия и препятствует образованию солевых связей между отдельными макромолекулярными компонентами, а низкомолекулярные электролиты ослабляют электростатические взаимодействия между макромолекулами растворителя.

В присутствии влаги полиэлектролитные комплексы набухают, представляя собой типичные гидрогели, т.е., трехмерно сшитые гидрофильные сетки, способные поглощать значительное количество

воды. Важной особенностью ПЭК является большая проницаемость для воды и растворов малых молекул, что обуславливает их применение в качестве мембран, проницаемость которых можно в широких пределах контролировать внешними условиями, например pH среды или температурой [1-3].

Процесс получения мембран на основе ПЭК, как правило, является многостадийным и включает отделение поликомплекса в виде осадка, растворение его в тройной смеси вода - ацетон - низкомолекулярная соль, отливание пленки на подложке, удаление растворителя путем испарения, а иногда и термическую обработку. Другой одностадийный способ получения пленок ПЭК заключается в проведении реакции комплексообразования на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, в которых растворены исходные компоненты комплекса. При этом в результате интерполимерного взаимодействия происходит формирование тонкой пленки ПЭК на границе раздела несмешивающихся жидкостей.

В отличие от стехиометрических полиэлектролитных комплексов, нестехиометрические комплексы являются растворимыми в воде. Водорастворимые ПЭК при соблюдении определенных условий могут быть получены из разноименно заряженных полиэлектролитов самого различного химического строения. Простой и универсальный способ получения нестехиометрических полиэлектролитов состоит в непосредственном смешении водных растворов разноименно заряженных ПЭК, взятых в неэквивалентных соотношениях, в той области pH , в которой они оба заряжены, и в присутствии низкомолекулярного электролита.

Помимо использования в мембранных технологиях представляется весьма перспективным использование комплексов

синтетических полиэлектролитов с ионогенными поверхностно-активными веществами [12,25], а также биомолекулами [26]. Так в работе Панарина и сотрудников [25] полиэлектролитные комплексы ПАВ рассматриваются как модельные системы природных ПЭК, потенциальные лекарства, а также как транспортные системы для лекарств.

Одним из широко распространенных видов ИПК являются комплексы, стабилизированные водородными связями, которые формируются в результате взаимодействия протонодонорных и протоноакцепторных полимеров. Распространенными протонодонорными полимерами в водных средах являются поликарбоновые кислоты (в основном ПАК и ПМАК), а в органических средах - такие полимеры, как поливинилфенол, фенолформальдегидные смолы, полиитаконаты и другие. Круг неионных полимеров, способных образовывать ИПК, достаточно широк и разнообразен [1-4]. По структуре их можно условно разделить на несколько групп:

- полимерные спирты (поливиниловый спирт, поливиниловый эфир этиленгликоля, поливиниловый эфир диэтиленгликоля и т.д.);
- полимеры, содержащие простые эфирные связи в основной цепи (полиэтиленоксид, полипропиленоксид) или в боковой группе (поливинилметиловый эфир);
- полимеры акрилового типа (поли-2-гидроксиэтилакрилат, полиакриламид, поли-N-изопропилакриламид, поли-N,N-диметилакриламид и др.);
- полимеры, содержащие лактамные группы (поливинилпирролидон, поливинилкапролактam);

- полисахариды (метилцеллюлоза, гидроксиэтилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, крахмал и т.д.);
- прочие полимеры (поли-1-винилазолы, поли-5-винилтетразол, полиэтилоксазолин, поли-N-ацетилиминоэтилен).

В общем случае, макромолекулы таких полимеров должны содержать либо атомы кислорода, либо азота, которые играют роль акцепторов протонов.

Наиболее изученными системами являются комплексы поливинилпирролидона (ПВП) [1-12], полиэтиленоксида (полиэтиленгликоля) [1-4,6-8,13-15], поливинилового спирта (ПВС) [1-4,16], полиакриламида (ПААМ) и его производных [6,17,18], поливинилметилового эфира (ПВМЭ) [19] и других [20].

Состав ИПК, стабилизированных водородными связями, может определяться числом протоноакцепторных центров в неионном полимере. Так, с ростом содержания атомов кислорода в составном звене неионного полимера увеличивается число связанных в поликомплекс звеньев поликарбоновой кислоты. Для большинства систем в разбавленных растворах характерно формирование комплексов стехиометрического состава [3].

Как показано ранее [21], в практическом отношении полимерные комплексы, стабилизированные водородными связями, представляют значительный интерес. Термообработка образцов ИПК, как правило, сопровождается рядом межмолекулярных реакций дегидратации, дегидроциклизации и другими. Продуктами последних могут быть полимеры лестничного строения, которые находят применение как материалы медицинского назначения, искусственные аналоги естественных мышечных систем, полимерные мембраны.

Кроме этого, некоторые неионные полимеры с поликарбонowymi кислотами образуют прозрачные, гибкие и достаточно прочные пленки, термообработка которых приводит к образованию нерастворимых, но набухающих в воде и полярных органических растворителях полимеров. Полученные пленки могут быть рекомендованы в качестве мембран различного назначения: для разделительных целей, биомедицинского применения [22]. Также известно, что ИПК, стабилизированные системой водородных связей, можно использовать в качестве полимерных носителей биологически активных соединений [23] и лекарств [24]. Особым случаем ИПК являются трехкомпонентные комплексы с низкомолекулярным посредником (ИПКП). В отличие от солевых и полимер-полимерных комплексов, они представляют собой продукты взаимодействия двух одноименно заряженных полиэлектролитов, например, двух поликислот или двух полиоснований, связанных между собой низкомолекулярным посредником – диоснованием или одноосновным соединением, имеющим заряд противоположный заряду полиэлектролитов [44].

Особым случаем ИПК являются трехкомпонентные комплексы с низкомолекулярным посредником (ИПКП). В отличие от солевых и полимер-полимерных комплексов, они представляют собой продукты взаимодействия двух одноименно заряженных полиэлектролитов, например, двух поликислот или двух полиоснований, связанных между собой низкомолекулярным посредником – диоснованием или одноосновным соединением, имеющим заряд противоположный заряду полиэлектролитов.

К наиболее изученным в настоящее время ИПКП, относятся комплексы на основе ПАК (слабая кислота), полифосфата натрия

(сильная поликислота) и следующих низкомолекулярных посредников: 4,4'- дипиридилла (ДП) (двухосновный ароматический амин), пиперазина, этилендиамина (двухосновные алифатические амины), винилпиридина и метилвинилпиридина (одноосновные гетероциклические амины) [44-57].

Исходя из литературных данных о составе трехкомпонентных ИПК, указывающих на то, что поликислотные компоненты входят в комплекс в значительном избытке по отношению к низкомолекулярному посреднику, а также основываясь на ряде свойств ИПКП, характеризующих их как кооперативную систему, можно схематично представить строение ИПКП следующим образом (рис.1.2) [46].



Рис. 1.2. Схематичное общее строение ИПКП. [46].

Учитывая возможности получения ИПКП смешанного состава, содержащих одновременно по два и более типа молекул низкомолекулярных посредников, а также возможности использования различных полиоснований и поликислот и их сополимеров, можно говорить о том, что ИПКП представляют собой

достаточно многочисленное семейство межмакромолекулярных соединений, построенных по описанному типу.

Особую группу ИПК представляют стереокомплексы, которые формируются при взаимодействии стереорегулярных полимеров [1-3]. Этот класс поликомплексов является малочисленным и включает в себя лишь несколько систем. Известны поликомплексы между синдио- и изотактическим полиметилметакрилатом (синдио-ПММА и изо-ПММА, соответственно), изо-ПММА и синдио- ПМАК, изотактическими полилактидом. Стереокомплексы могут быть получены как путем смешения растворов стереорегулярных полимеров, так и путем матричной полимеризации. Возможность их образования сильно зависит от природы используемого растворителя. Различают растворители с различной силой комплексообразующими свойствами. Для системы синдио-ПММА – изо - ПММА сильно комплексообразующими растворителями являются диметилформамид и ацетон, в которых при образовании стереокомплексов наблюдается помутнение растворов и осаждение. К слабо комплексообразующим относятся неполярные ароматические растворители, такие как бензол и толуол. В таких системах наблюдается образование стереокомплексов в виде гелевых частиц. К некомплексообразующим относятся хлороформ и дихлорметан. В них стереокомплексы не образуются, поскольку указанные растворители имеют высокую способность к сольватации макроцепей обоих полимеров.

Одними из новых представителей ИПК являются комплексы с переносом заряда (КПЗ), к которым относятся соединения, образующиеся при взаимодействии двух валентно насыщенных молекул донора (Д) и акцептора (А) электронов [1-3]. Донор обладает достаточно высокой в энергетическом отношении заполненной

молекулярной орбиталью и низким потенциалом ионизации, акцептор - достаточно низкой вакантной молекулярной орбиталью и значительным сродством к электрону. При переносе заряда от донора к акцептору образуется межмолекулярная донорно-акцепторная связь.

Полимерные КПЗ в большинстве случаев представлены комплексами макромолекула - низкомолекулярное вещество.

В качестве наиболее распространенных низкомолекулярных акцепторов могут выступать производные бензохинона, 1,3,5-тринитробензол, перхлорат серебра, молекулярный бром и иод, тетрацианэтилен и др.

Полимер-полимерные КПЗ являются наименее исследованной группой комплексов из-за трудностей синтеза электроакцепторных полимеров. Одним из наиболее характерных признаков образования КПЗ является появление в электронном спектре полосы переноса заряда дополнительно к полосам поглощения исходных компонентов. Однако рассмотрение методов исследования КПЗ в растворах выявляет сложность изучения реакций комплексообразования в полимерных системах, где, кроме обычных для низкомолекулярных комплексов явлений (контактный перенос заряда), проявляется специфическое поведение макромолекул (изменение конформации макроцепей, их подвижности и т.п.).

Значительный интерес в химии комплексообразования представляет исследование интерполимерных взаимодействий с участием сетчатых полимеров, т.е. взаимодействий, протекающих на границе раздела фаз гидрогель - раствор линейного полимера. Такие взаимодействия привлекают внимание исследователей по нескольким причинам. Во-первых, сильнонабухающие гидрогели представляют собой систему, легко реагирующую на изменения внешних условий,

поэтому, все превращения, происходящие в ходе комплексообразования в большинстве случаев видны даже невооруженным глазом. Во-вторых, образующиеся в результате таких взаимодействий гель- полимерные комплексы могут быть перспективными для инкапсуляции лекарственных препаратов [27].

Процессы комплексообразования в системе гидрогель-раствор линейного полимера могут быть условно подразделены на три категории: полиэлектролитный гидрогель - раствор противоположно заряженного линейного полиэлектролита; полиэлектролитный гидрогель - раствор неионного линейного полимера; неионный гидрогель - раствор линейной поликарбоновой кислоты.

В первом случае в результате интерполимерной реакции образуется комплекс, стабилизированный электростатическими взаимодействиями [28,29]. При этом на поверхности геля образуется четко дифференцированный опалесцирующий слой полиэлектролитного комплекса. Резкая граница ПЭК - гель в ходе процесса продвигается внутрь изначально прозрачного геля, так, что слой ПЭК постепенно утолщается.

При достаточном количестве линейных полиионов в окружающем растворе весь исходный гель превращается в ПЭК. Образование ПЭК сопровождается значительным (до двух порядков) уменьшением объема образца. Состав ПЭК не зависит от концентрации полиионов в растворе и остается постоянным в ходе реакции. Он определяется pH и ионной силой среды.

Направленный активный транспорт линейных полиэлектролитов в противоположно заряженных гелях представляет собой "эстафетный" перенос участков линейного полииона с одних

участков сетчатого полиэлектролита на другие путем интерполиэлектролитной реакции обмена.

При увеличении концентрации низкомолекулярной соли в системе или при изменении pH можно наблюдать разрушение геле-полимерного комплекса с выделением линейного полимера в раствор. Одновременно с этим происходит восстановление внешнего вида геля - увеличивается его прозрачность и набухаемость.

Во втором и третьем случаях происходит образование комплекса, стабилизированного водородными связями. Примером второй системы могут являться поликомплексы, образованные гидрогелем ПАК или ПМАК и раствором линейного неионогенного полимера, например, поливинилового спирта, полиэтиленгликоля, поливинилпирролидона, оксиэтилцеллюлозы [30-32]. В третьем случае для комплексообразования может быть взят гидрогель неионной природы, например, слабосшитый полиэтиленоксид или поливинилпирролидон и погружен в раствор поликарбоновой кислоты (ПАК или ПМАК) [33].

Процесс взаимодействия гидрогелей ПАК или ПМАК с линейными неионными полимерами в зависимости от условий (pH , ионная сила и концентрация линейного полимера) может сопровождаться как сжатием полимерной сетки, так и ее дополнительным набуханием. Образование интерполимерных водородных связей между звеньями гидрогеля и линейным полимером сопровождается гидрофобизацией и ведет к сжатию сетки. Случай дополнительного набухания гидрогелей в нейтральных растворах линейных полимеров может иметь место благодаря увеличению поверхностной плотности заряда сетки, обусловленному компактизацией поверхностных слоев.

1.3. Влияние различных факторов на процесс комплексообразования

Взаимодействия между комплексуемыми полимерами сопровождаются рядом критических явлений, проявляющихся в резком изменении свойств в ответ на незначительные изменения различных параметров. Известно, что образование ИПК обусловлено полимерной природой взаимодействующих компонентов [1-4]. При использовании в качестве одного из компонентов его низкомолекулярного аналога поликомплексы не образуются. Известно также существование нижнего и верхнего пределов молекулярной массы полимера, ниже и выше которых, процесс комплексообразования либо не происходит, либо формирующиеся комплексы характеризуются низкой стабильностью. В работах Бектурова Е. и сотрудников [1] показано, что верхняя критическая длина макроцепей имеет кинетическую природу, а нижняя - термодинамическую. Причем ширина диапазона молекулярных масс, в котором образуются ИПК, зависит от природы и структуры реагирующих компонентов, энергии взаимодействия элементарных звеньев, температуры и среды.

При использовании поликарбоновых кислот в качестве протонодонорных полимеров существенное влияние на процесс комплексообразования оказывает pH раствора, от которого зависит степень диссоциации поликислот. Наиболее интенсивное образование ИПК происходит лишь ниже определенной критической величины pH , ввиду того, что только неионизированные группы поликарбоновых кислот способны образовывать водородные связи. Очевидно, что для формирования комплексов требуется наличие

минимального критического содержания функциональных групп в полимере, чтобы обеспечить необходимый уровень плотности водородных связей между комплементарными макромолекулами. При этом кривые зависимости мутности смесей поликарбоновая кислота - неионогенный полимер от pH характеризуются резким переходом от прозрачного раствора к мутному с последующим выпадением ИПК в осадок. Значение pH , при котором наблюдается такой переход, называется критическим ($pH_{кр}$) [3-4,21,34-35].

Критические значения pH комплексообразования зависят от природы взаимодействующих макромолекул, концентрации и ионной силы, а также присутствия различных веществ в растворе. Величина критического pH комплексообразования может быть использована в качестве количественного критерия способности системы поликарбоновая кислота - неионогенный полимер к образованию комплексов в водных растворах. Ее увеличение свидетельствует об усилении способности макромолекул к образованию ИПК. С ростом молекулярной массы полимеров и концентрации взаимодействующих компонентов в растворе критические значения pH комплексообразования увеличиваются.

Природа взаимодействующих макромолекул существенным образом сказывается на процессе комплексообразования и на стабильности образующихся ИПК в целом. В водных растворах большое влияние на формирование и устойчивость ИПК оказывают гидрофобные взаимодействия [1-4,21,36-39], поэтому гидрофобизация макромолекул способствует процессам комплексообразования. Так показано, что полиметакриловая кислота (ПМАК), содержащая в своем звене гидрофобные метильные группы в α -положении, формирует более стабильные комплексы с неионогенными

полимерами, чем полиакриловая кислота. В связи с этим, введение гидрофобных звеньев различной природы в макромолекулы способствует дополнительной стабилизации ИПК. Особенно эффективно гидрофобные взаимодействия проявляются для систем, в которых неионогенный полимер обладает нижней критической температурой растворения (НКТР) [36].

Гидрофобные взаимодействия неполярных групп, как правило, усиливаются с ростом температуры. Однако повышение температуры приводит также к частичному или полному разрушению межмолекулярных водородных связей, что ведет к деструкции поликомплексов. Таким образом, стабильность ИПК в определенном интервале температур определяется балансом сил ведущих к разрушению поликомплексов и к их стабилизации.

Формирование поликомплексов возможно также в органических и смешанных растворителях [1-4]. Использование органических растворителей позволяет вовлечь в процесс комплексообразования большое число новых макромолекулярных пар, многие из которых являются полимерами, производимыми в промышленных масштабах. Известны ИПК, полученные в метаноле, этаноле, диметилформамиде (ДМФА), тетрагидрофуране, диоксане, 1,2-дихлорэтане, 2-бутаноле, метилэтилкетоне, толуоле, 1-нитропропане, этиленгликоле и других растворителях, а также в водно- органических смесях.

При исследовании влияния природы растворителя на образование ИПК Tsuchida E. и сотрудники [3] предлагают рассматривать интерполимерные реакции как конкурирующие взаимодействия в тройной системе: протоноакцепторный полимер A - протонодонорный полимер D - растворитель S . Образование ИПК

происходит лишь в том случае, когда взаимодействия полимер А - полимер D преобладают над взаимодействиями макромолекул с молекулами растворителя. Jiang M. с соавторами предлагают учитывать возможность образования внутримолекулярных водородных связей, которые также препятствуют комплексообразованию [4]. Таким образом, движущая сила комплексообразования может быть выражена следующим уравнением: $E_{complex} = E_{AD} - E_{SP} - E_{DD}$, где $E_{complex}$ - энергия интерполимерного взаимодействия, E_{ad} - энергия взаимодействия полимер А - полимер D, E_{SP} - энергия взаимодействия полимер - растворитель и E_{DD} - энергия самоассоциации протонодонорного полимера. В случае если E_{DD} сравнима с E_{AD} и E_{SP} , часть мономерных звеньев полимера связана внутримолекулярными водородными связями, что способствует формированию дефектных комплексов, содержащих петли и хвосты, а состав ИПК отклоняется от эквимольного. Так, для полимеров с высокой склонностью к самоассоциации необходимо более сильное полимер-полимерное взаимодействие при образовании интерполимерных комплексов. В случае, если используется растворитель, в котором величина E_{SP} достаточно высока, то внутримолекулярная ассоциация может быть разрушена и образуется комплекс с составом, близким к эквимольному.

Добавление сильных протоноакцепторных и протонодонорных растворителей к растворам ИПК приводит к их разрушению. При этом в зависимости от стабильности поликомплексов полное разрушение достигается при различном содержании такого растворителя в системе.

Следовательно, концентрацию добавленного органического растворителя, при которой происходит разрушение ИПК, можно рассматривать как критерий стабильности поликомплекса. Удобным способом определения такой концентрации добавленного растворителя является метод турбидиметрии [21,40-43]. Как правило, при простом разбавлении растворов ИПК наблюдается линейное снижение оптической плотности в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бэра. Такая зависимость свидетельствует об устойчивости поликомплекса к разбавлению. При добавлении растворителя, разрушающего ИПК, обычно происходит резкое нелинейное снижение оптической плотности вплоть до полного исчезновения мутности. В некоторых случаях небольшие добавки деструктирующего растворителя сначала стабилизируют ИПК, способствуя дальнейшей агрегации частиц поликомплекса и повышению оптической плотности. Однако при последующем его добавлении наблюдается резкое снижение мутности и разрушение ИПК.

Хорошо известно влияние ионной силы на процессы комплексообразования как полиэлектролитов, так и систем неионный полимер - поликарбоновая кислота [1-4,21,34]. Повышение ионной силы может сопровождаться следующими явлениями в растворе полиэлектролита [3]: уменьшением электростатических взаимодействий, вызванных экранирующим эффектом ионов соли; ускорением диссоциации слабых полиэлектролитов благодаря уменьшению внутримолекулярного электростатического отталкивания; повышением гидрофобности, вызванной контракцией полиэлектролитных цепей.

Таким образом, повышение ионной силы в растворе электролита в зависимости от прочих условий может, как усиливать, так и ослаблять интерполимерные взаимодействия между комплексуемыми полимерами.

Усиление процессов комплексообразования в системах неионный полимер - поликарбоновая кислота предложено [21] объяснять ухудшением термодинамического качества растворителя для данных полимеров.

1.4. Свойства и области применения интерполимерных комплексов

Опыт многолетних научных исследований свидетельствует о том, что свойства ИПК определяются, с одной стороны, свойствами составляющих их полиэлектролитных компонентов, а с другой – являются следствием смешения и взаимодействия на молекулярном уровне цепей полимеров. В общем случае обычно подчеркивается, что ИПК обладают уникальными свойствами в силу наличия определенного гидрофильно-гидрофобного баланса, который может быть легко изменен путем варьирования состава ИПК и условий их получения.

К наиболее интересным свойствам интерполимерных комплексов и материалов на их основе относятся:

– нерастворимость стехиометричных ИПК в обычных органических и неорганических растворителях, пластифицируемость их водой и электролитами, высокое, но ограниченное водопоглощение, высокая прозрачность материалов, селективная сорбция материалами на основе ИПК ионов;

– специфические электрические свойства – высокая диэлектрическая константа и фактор диэлектрических потерь, зависящие от влажности материала и содержания в нем ионов;

– уникальные транспортные свойства – высокая водопроницаемость, проницаемость для электролитов и водорастворимых микропримесей, непроницаемость для макрокомпонентов растворов;

– хорошие антикоагуляционные свойства.

Способность ИПК поглощать и удерживать в себе огромное количество воды, на несколько порядков превышающее массу полимера, предопределяет возможность использования ИПК в качестве высокогидрофильных добавок для гидрофобных полимеров. Большое значение при этом имеет возможность изменения степени гидрофильности получаемых комплексов и их сорбционной способности путем варьирования условий протекания реакции интерполимерного взаимодействия без изменения химического состава исходных компонентов комплекса [52,60].

Исследование набухания в воде пленок на основе комплексов ПАК-ПВС, ПАК-ПЭГ, ПАК-МФС, ПАК-ПЭО показало рост этого показателя с повышением pH комплексообразования [53,61].

В ряде работ также установлено, что в формировании сорбционных свойств ИПК существенную роль играют гидрофобные участки в цепи полиэлектролитов, которые особенно существенно проявляются у комплексов с объемными гидрофобными группами [244]. Благодаря им вокруг полярных групп поликислоты образуются макропустоты, наличие которых способствует увеличению сорбционной емкости ИПК за счет капиллярной конденсации [54-57].

Говоря о практической стороне применения интерполимерных комплексов, следует отметить, что имеется весьма ограниченное число работ по использованию ИПК как модифицирующих добавок при создании композиционных полимерных материалов.

В качестве примера можно привести применение ИПК в виде мелкодисперсных порошков, подобных органическим или неорганическим пигментам, при формировании лицевых слоев мягких искусственных кож [62].

Применение ПЭК в пропитывающих составах на базе водных дисперсий эластомеров описано в работе [63], где рассматриваются особенности образования и свойства гетерогенных смесей водных дисперсий эластомеров, таких как бутадиенакрилонитрил, бутадиенстирол и др. и поликомплекса на основе ПАК и полиэтиленimina.

В работе [52] представлены результаты гидрофилизации пленок путем радиационной химической прививки ионогенных полимеров на базе акриловой, метакриловой кислот и 4-винилпиридина с последующим формированием на поверхности полимерных изделий покрытий типа ППК, либо комплексов полиэлектролитов с ионогенными ПАВ.

Автором [61] разработан подход к введению поликомплексов на основе ПАК и сополимеров этиленоксида с пропиленоксидом в пропитывающие составы на базе карбоксилсодержащего бутадиенстирольного эластомера для обработки ими волокнистых основ, а также выявлено влияние этого комплекса на свойства пористых полимерных материалов.

В работе [53] комплексообразующие вещества, такие как мочевины и формальдегид, вводили в среду латекса и путем

матричного синтеза получали полимер-полимерный комплекс непосредственно в эластомере. В этом случае ИПК использовали в качестве эффективного модификатора для латексной композиции, применяемой, как в качестве пропитывающего состава, так и в качестве состава для формирования лицевой пленки для получения искусственных кож различного назначения.

Малоизученной областью в химии полиме-полимерных взаимодействий является получение ИПК в органических средах, а также в смешанных растворителях.

В литературе имеются сведения о получении ИПК в метаноле, этаноле, ДМФА, ТГФ и некоторых других растворителях. По мнению авторов работы [64], ИПК в водных растворах проявляют более высокую устойчивость по сравнению с поликомплексами, образующимися в органических растворителях. Однако, как известно, в последних диссоциация карбоксильных групп подавлена, что должно, напротив, способствовать образованию водородных связей и соответственно стабилизации комплексов. В некоторых случаях уменьшение полярности растворителя, а также силы поликислоты способствует переходу от комплексов, образованных за счёт электростатических взаимодействий, к ИПК, стабилизированным водородными связями.

Известно [65], что добавление некоторых протоноакцепторных органических растворителей в водные растворы ИПК приводит к разрушению последних из-за конкуренции за водородные связи в системе полимер-полимер и полимер-растворитель. Концентрация добавленного растворителя, при которой происходит полное разрушение ИПК, может рассматриваться как критерий его стабильности.

Авторами работы [66] было изучено комплексообразование виниловых эфиров полиэтиленгликоля (ПВЭЭГ) с ПАК в этаноле, изопропанол-этанол, смесях этанол-вода, изопропанол-вода, этанол-изопропанол состава 1:1. Методами турбидиметрии и вискозиметрии было установлено, что образование ИПК происходит в этаноле, изопропанол-этанол и их смеси, при этом состав образующегося комплекса эквимолен. Величина оптической плотности в изопропанол-этанол превышает соответствующее значение для раствора в этаноле, следовательно, изопропанол является более благоприятным растворителем для комплексообразования.

В то же время в смесях изопропанол-вода и этанол-вода состава 1:1 при смешении компонентов помутнение для данной системы не наблюдалось, что указывает на отсутствие реакции комплексообразования между ПАК и ПВЭЭГ. Возможно, это связано с большей гидрофобностью ПВЭЭГ по сравнению с чистым ПЭГ, вследствие наличия винильных группировок.

На основании вышесказанного, очевидно, что целый комплекс уникальных свойств такого рода полимерных систем, как ИПК, определяет несомненный интерес и актуальность проблемы применения этих соединений для модификации полимерных композиций различной природы, в том числе для создания синтетических материалов с высокими показателями эксплуатационных свойств. В этом направлении выполнен весьма ограниченный объем исследований. Вместе с тем возможность изучения такого рода композиций с участием интерполимерных комплексов определяется, как практическими задачами использования комплексов для улучшения свойств синтетических полимерных материалов, так и научными проблемами, связанными с дальнейшим

развитием теоретических представлений о строении и свойствах полимер-полимерных композиций с участием ИПК.

ГЛАВА 2 ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

2.1. Обоснование выбора и методика получения интерполимерных комплексов различного состава и строения

Настоящая работа является первым исследованием, в котором ИПК применены для модификации растворных полимерных композиций поэтому, прежде всего, необходимо было решить ряд проблем, связанных с выбором и особенностями получения такого рода систем.

Большинство представителей огромного семейства ИПК, хорошо известных из патентной и научной литературы, в малой степени пригодны для модификации композиционных полимерных материалов, так как при относительной влажности $P/P_s = 0,43-1,00$, соответствующей условиям эксплуатации готовых изделий, являются стеклообразными полимерами. По этой причине при выборе ИПК в качестве модификаторов основное внимание было уделено полимер-полимерным комплексам, стабилизированным кооперативной системой водородных связей, и трехкомпонентным интерполимерным комплексам с низкомолекулярными посредниками, которые при этих условиях ведут себя как эластомеры.

В работе было получено 10 интерполимерных комплексов различного состава и строения, семь из которых представляли собой двухкомпонентные полимер-полимерные комплексы (ППК) и три -

трехкомпонентные ИПК с низкомолекулярными посредниками (ИПКП).

Для получения ИПК использовали следующие компоненты: **полиакриловую кислоту (ПАК)**, полученную радикальной полимеризацией дважды перегнанной акриловой кислоты ($n^{293}=1,420$) в виде 30 масс % раствора в воде с персульфатом аммония и дисульфатом натрия, в качестве инициаторов, при температуре 60°C в течение 60 минут (НИИ «Полимерсинтез» им. Каргина г. Дзержинск). Молекулярная масса ПАК, определенная вискозиметрическим методом в растворе $0,02\text{ N HCl}$ при температуре 25°C и рассчитанная по формуле $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$ составляла $3,0 \cdot 10^5$; **полиметакриловую кислоту (ПМАК)**, синтезированную радикальной полимеризацией 50% раствора в этаноле. Молекулярная масса ПМАК, определенная вискозиметрически при температуре 30°C в $0,02\text{ N HCl}$ и рассчитанная по формуле $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$ составила $1,5 \cdot 10^6$; **полиэтиленоксид (ПЭО)** $-[CH_2CH_2O-]_n$ молекулярной массой $8 \cdot 10^3$, растворимый в воде и органических растворителях. Использовали без дополнительной очистки; **блок сополимер этиленоксида с пропиленоксидом П (ЭО-ПО)**, общей формулой $HO-(CH_2-CH_2-O)_x-(CH-CH_2-O)_y-(CH_2-CH_2-O)_xH$, где $x=13-14$, $y=31$. Молекулярная масса олигомера

$\begin{matrix} / \\ CH_3 \end{matrix}$ составляла $3 \cdot 10^3$, содержание воды 0,9 %, содержание этиленоксида $40 \pm 2,5\%$, pH водного раствора 5,5-7,0; **мочевину** (карбамид) $(NH_2)_2CO$ в виде кристаллического вещества белого цвета растворимого в воде, спиртах и ряде органических растворителей. Мочевину использовали без дополнительной очистки; **формальдегид** (технический) $HCHO$ марки ФМ использовали в виде 30% раствора

формальдегида в воде, pH 2,8-4,0; **поливиниловый спирт (ПВС)** $-[CH_2 CH(OH)]_n$ молекулярной массой $8,4 \cdot 10^4$ с содержанием ацетатных групп 10%, растворимый в воде при нагревании; **полиэтиленгликоль (ПЭГ)** (фирмы *Shuchardt*, Германия) молекулярной массы $1,5 \cdot 10^4$ использовали без дополнительной очистки; **полифосфат натрия (ПФ)**, синтезированный поликонденсацией $H_2PO \cdot 2H_2O$ в расплаве при $800^\circ C$ в течение 24 часов. Молекулярная масса, определенная вискозиметрически при температуре $25^\circ C$ в $0,035 M$ водном растворе *NaBr* и рассчитанная по формуле $[\eta] = 1,76 \cdot 10^{-5} M^{0,5}$, составила $2,3 \cdot 10^4$; **3,3'-дипиридил (ДП)** (пиридилпиридил) $t_{пл} = 68^\circ C$, $t_{кип} = 297^\circ C$, растворимый в воде, глицерине, плохо растворимый в эфире; **пиперазин (ПП)** (диэтилендиамин) в виде кристаллогидрата с $6 \cdot H_2O$ $t_{пл} = 104^\circ C$, $t_{кип} = 145^\circ C$ растворимый в воде, глицерине; **этилендиамин (ЭД)** (1,2-диаминоэтан) $H_2NC_2H_4NH_2$ $t_{пл} = 9,95^\circ C$, $t_{кип} = 117,2^\circ C$, растворимый в воде, глицерине, ацетоне, ограниченно в эфире; **метилцеллюлозу (МЦ)**, – промышленный образец с молекулярной массой $2,3 \cdot 10^5$ (степень замещения 1,62), растворимый в воде; **гидроксиэтилцеллюлозу (ГЭЦ)** – промышленный образец с молекулярной массой $2,6 \cdot 10^5$ (степень замещения 1,75), растворимый в воде.

Исходные компоненты и вид полученных комплексов представлены в таблице 2.1. Комплексы К1-К6, К8-К10 получены простым смешением водных растворов исходных компонентов, комплекс К-7 – матричным синтезом мочевины и формальдегида на полиакриловой кислоте.

Комплексы **ПМАК-ПЭГ (К1)** и **ПМАК – ПВС (К2)** получали путем смешения исходных водных растворов комплексообразующих

веществ равной концентрации, выраженной в осново-моль/л. Расчет концентрации растворов вели по содержанию в смеси поликислоты, ПВС и ПЭГ вводили в соответствующих мольных отношениях к ПМАК.

Таблица 2.1 Исходные компоненты и вид интерполимерных комплексов

Полиэлектролит	Низкомолекулярный посредник		Форма ИПК	№ ИПК
	название	класс		
Полимер-полимерные комплексы				
ПМАК - ПЭГ	–	–	Гель Порошок	K1
ПМАК -ПВС	–	–	Гель Порошок	K2
ПАК - ПЭО	–	–	Раствор	K3
ПАК-П(ЭО)-ПО)	-	-	Раствор	K4
ПМАК - МЦ	-	-	Раствор Порошок	K5
ПМАК -ГЭЦ	–	–	Раствор Порошок	K6
ПАК- МФС	–	–	Гель Раствор	K7
Интерполимерные комплексы с низкомолекулярными посредниками				
ПАК- ПФ	Пиперазин (ПП)	Двухосновный алифатический амин	Мелкодисперсный порошок	K8
ПАК-ПФ	Дипиридил (ДП)	Двухосновный ароматический амин	Мелкодисперсный порошок	K9
ПАК-ПФ	Этилендиамин (ЭДА)	Двухосновный алифатический амин	Мелкодисперсный порошок	K10

Глубину протекания реакции комплексообразования регулировали изменением pH среды при помощи 0,2N раствора соляной кислоты (HCl). Комплексы образовывались в виде гелей, сразу после смешения компонентов. Путем варьирования условий комплексообразования (увеличение концентрации до 0,3 осново-моль/л и уменьшение pH) комплексы ПМАК-ПВС и ПМАК - ПЭГ были получены также в виде волокон микрогетерогенного строения.

На примере получения и исследования комплексов **ПАК –ПЭО (К3)** и **ПАК –П(ЭО-ПО) (К4)** была решена задача возможности их использования для пропитки нетканых полимерных материалов и пористых полимерных покрытий. Для чего полученные в виде гелей комплексы растворяли в экранированном растворителе в качестве, которого была выбрана система вода-ацетон, позволяющая поддерживать pH реакционной среды выше критического значения комплексообразования для ПАК и сополимера полиэтиленоксида с полипропиленоксидом.

Комплексы на основе ПАК и производных целлюлозы **ПМАК – МЦ (К5)**, **ПМАК – ГЭЦ (К6)** представляли практический интерес для решения проблемы гидрофилизации в производстве синтетических кож.

Комплексообразующие растворы готовили путем смешения водных растворов исходных компонентов равных концентраций, выраженных в осново-моль/л. Путем варьирования глубины протекания реакции комплексообразования за счет изменения pH реакционной среды и концентрации растворов получали комплексы стехиометричного состава в виде осадка и нестехиометричные ППК в виде растворов.

Для получения комплекса на основе **ПАК-МФС (К7)** водные растворы ПАК, мочевины и формальдегида готовили с равной концентрацией, выраженной в осново-моль/л. Количество ПАК варьировали от 0,33 до 6 осново-моль на один осново-моль мочевиноформальдегидного сополимера (МФС) – продукта конденсации мочевины и формальдегида при условии 100% конверсии. Мочевину и формальдегид использовали в эквимольном соотношении. Реакционные смеси требуемых концентраций готовили

смешением растворов реагентов в расчетных пропорциях. Время реакции составляло от нескольких минут до нескольких часов. Продукт реакции представлял собой гель, который после сушки образовывал стеклообразное тело или тонкую жесткую пленку.

Комплексы **ПАК – ПФ – дипиридил (пиперазин, этилендиамин) (К8, К9, К10)** получали простым смешением водных растворов ПАК, полифосфата натрия и посредника при варьировании *pH* реакционной среды. В работе были исследованы различные варианты смешения реагентов комплекса, приведенные в таблице 2.2 для комплекса ПАК – ПФ – пиперазин (К8), позволяющие предположить, что состав комплекса не зависит от выбранного способа смешения компонентов.

Аналогичные исследования, проведенные для трехкомпонентных интерполимерных комплексов другого состава, показали, что все используемые комплексы имеют неэквивалентный состав и образуются в кислой области значений *pH* в виде мелкодисперсных осадков.

Таблица 2.2 Зависимость состава ИПКП от порядка смешения реагентов

№	Реагенты в растворе 1	Реагенты в растворе 2	Молярное соотношение компонентов в готовом комплексе
1.	ПФ и ПП	ПАК	2,3:1:2,5
2.	ПАК	ПФ и ПП	2,1:1:2,4
3.	ПАК и ПФ	ПП	2,0:1:2,4
4.	ПП	ПАК и ПФ	1,95:1:2,3

Полученные комплексы были использованы для различных вариантов модификации, как нетканых волокнистых основ, так и лицевых покрытий. При этом они применялись как индивидуально,

так и в составе пропитывающих растворов ПЭУ и композиций для формирования лицевых покрытий синтетических кож.

2.2. Стехиометрия и особенности взаимодействия между комплементарными соединениями при получении полимер-полимерных комплексов

Общим для всех ППК на основе полиакриловых кислот и ионогенных полимеров является простота получения, будь то процесс смешения растворов комплексообразующих веществ, или матричный синтез. Уже при комнатной температуре водные растворы указанных полимеров взаимодействуют с образованием нерастворимых или растворимых в воде ППК. Причем при рациональном подборе полиэлектролитов и соблюдении или несоблюдении их стехиометрии возможно получение комплексов в виде гелей, растворов, малосольватированных порошков или сильносольватированных осадков.

Кроме вышесказанного при выборе и изучении полимер-полимерных систем для целей настоящей работы были учтены следующие обстоятельства известные из литературы:

- образование полимер-полимерных комплексов между поликарбоновыми кислотами и неионогенными полимерами происходит в области низких значений pH 1-3, когда диссоциация карбоксильных групп кислоты крайне затруднена и стехиометрия комплексов является эквимольной;
- комплексообразование между выбранными парами комплексообразующих веществ для каждой системы происходит при определенном критическом значении pH , величина которой зависит от константы диссоциации поликислоты;

- существование дополнительного вклада «гидрофобного» взаимодействия в стабилизацию комплекса, который имеет место, например, при замене полиакриловой кислоты на полиметакриловую и.т.д.;
- возможность получения в зависимости от условий комплексообразования стехиометрических и нестехиометрических комплексов на основе одной и той же пары полиэлектролитов;
- возможность получения комплексов двумя способами – простым смешением водных растворов исходных реагентов и матричным синтезом.

Изучение процесса комплексообразования проводили в разбавленных водных растворах, при этом особенно важным считали соотношение исходных компонентов и pH реакционной среды, от которых во многом зависят структура, физико-механические и сорбционные параметры полимер-полимерных систем.

Для исследований применяли методы потенциметрического, турбодиметрического и вискозиметрического титрования. Выбор потенциметрического и турбодиметрических методов обусловлен тем, что взаимодействие между компонентами комплекса осуществляется через водородные связи недиссоциированных карбоксильных групп поликислоты с атомами кислорода ПЭГ, ПВС, сополимера П(ЭО)ПО или кислородными атомами замещенных полисахаридов (МЦ, ГЭЦ). Вследствие этого должно происходить понижение концентрации водородных ионов, что приводит к повышению pH раствора, в случае потенциметрического титрования, или уменьшению светопропускающей способности, в случае применения метода турбодиметрии.

Адсорбция поликислоты на ионогеном полимере должна

сопровождаться уменьшением плотности заряда на макромолекулах поликислоты и существенным возрастанием гидрофобности из-за экранирования гидрофильных групп в комплексе. Вследствие этого плотность и размеры клубков поликомплексов могут сильно изменяться. Причем изменение конформации макромолекул возможно преимущественно в цепях ПАК (ПМАК), благодаря их гибкости. Известно, что в нейтральных и щелочных средах, где ПАК несут значительный отрицательный заряд, ее цепи сильно развернуты. С уменьшением степени нейтрализации в слабокислых средах происходит их постепенный переход к свернутым конформациям, а в сильнокислых средах, где диссоциация карбоксильных групп практически подавлена, ее макромолекулы приобретают форму статистического клубка [67]. О подобных изменениях позволяют судить вискозиметрические измерения.

При проведении исследований значение pH варьировали путем введения в смеси полиэлектролитов при соотношении $n=[\text{полимер}]:[\text{поликислота}] = 2 N HCl$. Величину n определяли как отношение соответствующих молекулярных звеньев, выраженных в основомоль/л. Для сополимера полиэтиленоксида с пропиленоксидом при расчете величины концентрации [сополимер] использовали условное составное звено, вычисленное из данных по составу сополимера:

$HO-(CH_2-CH_2O)_x-(CH_2-CH_2-O)_y-(CH_2-CH_2O)_zH$, где $x=13, y=31, z=14$.



Исходная концентрация растворов полиэлектролитов в единицах основомоль/л была одинакова и составляла 0,025 при температуре $25 \pm 0,1^\circ C$. Турбидиметрическое титрование проводили на спектрофотометре «Спекол» при длине волны 340 нм с точностью

измерения $\pm 0,5$. Вязкость растворов определяли на вискозиметре Уббелодде с временем истечения воды 87,2 сек, точность измерения составляла $\pm 0,05$ г/дл.

Зависимости оптической плотности и удельной вязкости водных растворов комплексообразующих веществ при различных основомолярных отношениях n в зависимости от pH среды представлены на рис 2.1-2.3.

Из приведенных кривых видно, что при титровании водных растворов ПАК или ПМАК неионогенными полимерами при pH 6 оптическая плотность растворов не меняется (кр.1) , а приведенная вязкость линейно возрастает (кр.3) с увеличением соотношения концентраций [неионогенный полимер]: [кислота]. Возрастание вязкости во всех случаях, по-видимому, связано с полиэлектролитным эффектом, обусловленным разбавлением системы при титровании ее поликислотой, увеличением доли несвязанных молекул неионогенных макромолекул ПАК в сторону их распрямления.

При переходе к более кислым средам pH 1,5 на кривых турбодиметрического титрования (кр.2) для таких систем как ПМАК-ПЭГ (К1), ПМАК-ПВС (К2), ПАК –ПЭО(К3), ПАК- П(ЭО)ПО (К4) и ПМАК-МЦ (К5) появляются характерные максимумы, положение которых совпадает с минимумами на кривых вискозиметрического титрования (кр.4). Увеличение оптической плотности и резко выраженное падение вязкости свидетельствуют о взаимодействии комплексообразующих полиэлектролитов, которое сопровождается понижением плотности заряда на цепях поликислот из-за экранирования гидрофильных карбоксильных групп, и приводит к нарастанию гидрофобности системы. Этот процесс сопровождается сжатием и уменьшением размеров клубков макромолекул

ПОЛИКИСЛОТЫ.

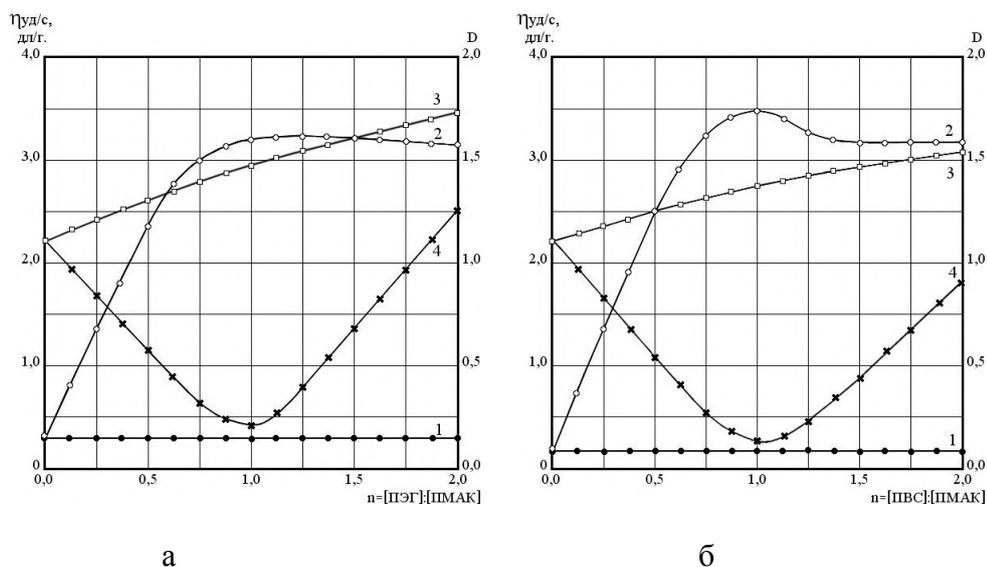


Рис. 2.1. Кривые турбодиметрического (1,2) и вискозиметрического (3,4) титрования раствора ПМАК раствором ПЭГ (а) и раствора ПМАК раствором ПВС (б) при различных значениях pH : 6 (1,3); 1,5 (2,4). $C_{ПЭГ(ПВС)}=C_{ПМАК}=0,025$ моль/л. $T=25\pm 0,1$ °С.

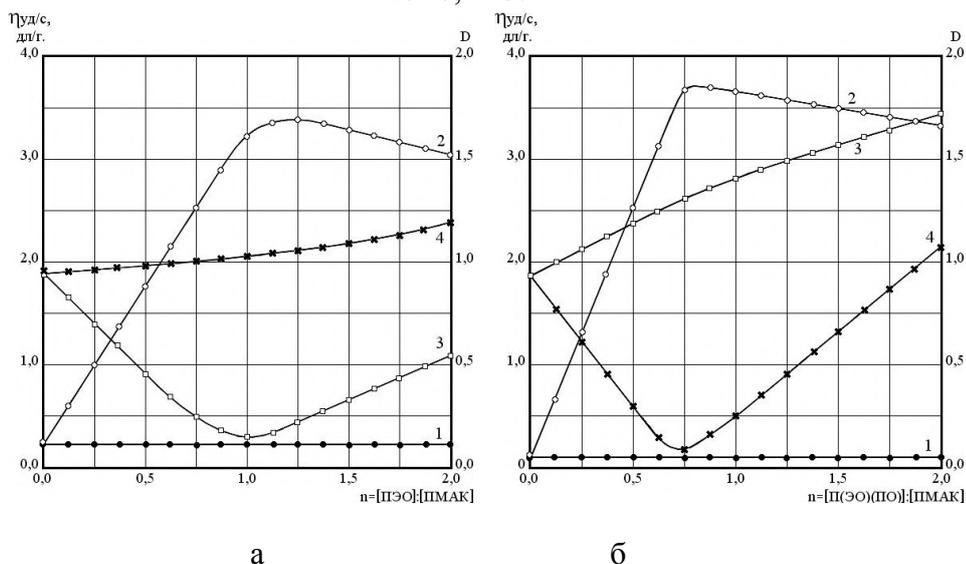


Рис. 2.2 Кривые турбодиметрического (кр.1,2) и вискозиметрического (3,4) титрования раствора ПАК раствором ПЭО (а) и раствора ПАК раствором П(ЭО)ПО (б) при различных значениях pH : 6 (1,3); 1,5 (2,4). $C_{ПЭО(П(ЭО)ΠО)}=C_{ПАК}=0,025$ моль/л. $T=25\pm 0,1$ °С.

Дальнейшее незначительное падение оптической плотности и повышение вязкости, по-видимому, не может быть связано с разрушением комплекса, так как в условиях проведения эксперимента

pH практически не изменялся.

Из рис. 2.1-2.2 видно, что для К1, К2, К3, и К4 характерно образование комплексов стехиометричного состава, так как на их кривых турбодиметрии и вискозиметрии имеют место экстремумы в области $n=1$, соответствующей эквимольному соотношению реагирующих компонентов.

Сравнивая между собой зависимости представленные на рис 2.2.а и 2.2б для систем ПАК-ПЭО, ПАК-П(ЭО)ПО можно отчетливо проследить дополнительный вклад в стабилизацию комплекса «гидрофобного взаимодействия». Так при замене ПЭО на сополимер полиэтиленоксида с пропиленоксидом очевидно незначительное смещение максимума на кривой светопропускания и минимума на вязкостной кривой от эквимольного соотношения компонентов, что может свидетельствовать о более избирательном взаимодействии функциональных групп из-за наличия гидрофобных пропиленоксидных сегментов в цепи олигомера.

Абсолютно иной характер комплексообразования имеет место при взаимодействии полиметакриловой кислоты с производными целлюлозы (рис.2.3). Особенности последних является полужескоцепное строение макромолекул, затрудняющее конформационные переходы при комплексообразовании, а также наличие в каждом составном звене полисахарида не одного, как у ПВС, ПЭГ, ПЭО, а нескольких протоноакцепторных атомов, способных к образованию водородных связей с карбоксильными группами поликарбоновых кислот [68].

Из литературы известно, что такие системы при комплексообразовании могут находиться в различных структурных состояниях – компактном и развернутом [69-75] в зависимости от pH ,

концентрации и ионной силы раствора. При этом между такими состояниями возможны переходы.

На рис 2.3 а приведены кривые титрования ПМАК метилцеллюлозой, в составном звене которой содержится 5 потенциальных атомов кислорода каждый из которых способен принимать участие в комплексообразовании.

Видно, что характерные экстремумы, свидетельствующие о процессе комплексообразования, указывают на нестехиометричный состав комплекса, где на одно звено метилцеллюлозы приходится 4 звена полиметакриловой кислоты. Ранее такие же результаты для системы ПАК-МЦ были обнаружены Мун Г.А. и сотрудниками [74] и Будтовой с соавторами [76]. Проведенная в настоящей работе замена ПАК на ПМАК привела к дополнительной стабилизации комплекса за счет дополнительного вклада «гидрофобного взаимодействия» по метильной группе ПМАК, что проявилось в более выраженных экстремумах на кривых турбодиметрического и вискозиметрического титрования, по сравнению с зафиксированными в работе [73,74].

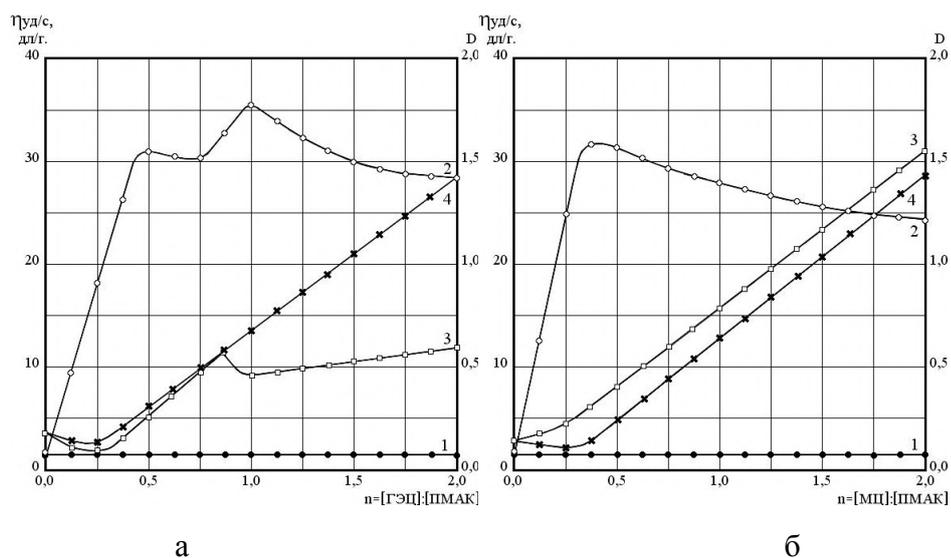


Рис. 2.3 Кривые турбодиметрического (1,2) и вискозиметрического (3,4) титрования раствора ПМАК раствором МЦ (а) и раствора ПМАК раствором ГЭЦ при различных значениях pH : 6 (1,3); 1,5 (2,4). $C_{ПМАК}=C_{МЦ(ГЭЦ)}=0,025$ моль/л. $T=25\pm 0,1$ °С

Особого внимания заслуживает система на основе ПМАК и гидроксиэтилцеллюлозы (К6) (рис.2.3б), так как на кривой турбодиметрии при pH 1,5 (кр.2) имеют место два максимума: в области эквимолярного соотношения компонентов (1:1) и неэквимолярного (4:1), которым соответствуют два минимума на кривой вискозиметрии (кр.3), более выраженный в первом случае, и менее во втором. При повышении значений pH до 6 на кривой турбодиметрического титрования экстремумы отсутствуют, а на кривой вязкости имеет место слабо выраженный минимум, соответствующий соотношению 1:4.

Согласно классическим представлениям о процессах комплексообразования [63,71], полиэлектролит, входящий в состав комплекса в избытке, принято называть лиофилизующим компонентом (ЛПЭ), а полиэлектролит, присутствующий в недостатке - блокирующим (БПЭ). Пока выбранный в качестве ЛПЭ электролит находится в недостатке по отношению к БПЭ, образуется стехиометрический комплекс (СПЭК). Его количество уменьшается по мере увеличения избытка ЛПЭ и в разбавленном растворе накапливается нестехиометрический комплекс (НПЭК), состав которого остается неизменным вплоть до полного растворения осадка. Таким образом, этот путь получения НПЭК фактически заключается в растворении СПЭК под влиянием избытка лиофилизующего полиэлектролита, т.е. в переводе СПЭК в НПЭК.

Второй путь заключается в добавлении раствора БПЭ к раствору ЛПЭ. Сначала получается гомогенная система, т.к. удовлетворяется требование, необходимое для образования растворимого НПЭК. На

этой стадии ЛПЭ присутствует в избытке. Система остается гомогенной по всей области составов реакционной смеси. Дальнейшее изменение состава смеси ПЭ сопровождается образованием осадка СПЭК.

Следуя логике вышеприведенных обоснований, из данных, приведенных на рис. 2.3 б очевидно, что для системы ПМАК-ГЭЦ характерно образование комплексов, как стехиометрического, так и нестехиометрического состава. При добавлении ГЭЦ к ПМАК сначала образуется нестехиометрический комплекс состава 1:4 (раствор), который затем переходит в стехиометрический состава 1:1 в виде осадка.

Очевидно, что при обратном способе титрования, т.е. добавлении ПМАК к ГЭЦ, сначала образуется СПЭК (1:1), его количество уменьшается по мере увеличения содержания ПМАК и, наконец, в разбавленном растворе образуется НПЭК (4:1), состав которого будет неизменным до полного растворения осадка.

Возможность образования комплекса нестехиометрического состава обеспечивается наличием в составном звене ГЭЦ нескольких кислородосодержащих групп. Образование же стехиометрических комплексов, по-видимому, связано со спецификой химического строения полисахарида, где гидроксильная группа $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, выведенная за плоскость кольца, стерически наиболее комплементарна для образования водородной связи с ПМАК.

Возможность взаимных переходов между поликомплексами стехиометрического и нестехиометрического состава обусловлена следующим. Во-первых, несмотря на агрегацию первичных поликомплексов, формирующиеся частицы ИПК образуют устойчивую дисперсию, что обеспечивает возможность их участия в

дальнейших превращениях. Во-вторых, какова бы ни была структура частиц ИПК, в них всегда имеются свободные звенья, не вовлеченные в межмолекулярные водородные связи и присутствующие в виде различного рода дефектов структуры (петли, хвосты и т.д.). Именно эти дефекты, по-видимому, и позволяют гидрофобизованным частицам комплекса оставаться взвешенными в растворе и участвовать в дальнейших перегруппировках [75]. Для всех исследуемых систем был проведен анализ методом инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье спектрофотометре (рис. 2.4). Наибольший интерес при этом составляли области $4000-2800\text{ см}^{-1}$ и $1800-1600\text{ см}^{-1}$ соответствующие полосам поглощения валентных колебаний гидроксильных и карбоксильных групп, характеризующих наличие водородной связи и возможность образования ассоциатов при комплексообразовании.

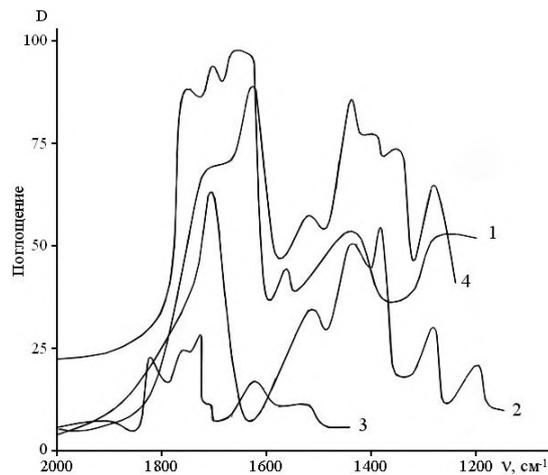
На рис. 2.4 представлены спектры поглощения комплекса на основе ПМАК и ПЭГ (К1) (кр.1), механической смеси этих компонентов (кр.4) и индивидуальных полиэлектролитов (кр.2,3) в области валентных колебаний карбоксильных групп ($1700-1670\text{ см}^{-1}$).

Видно, что при взаимодействии ПМАК с ПЭГ в данной области наблюдается увеличение интенсивности поглощения $C=O$ групп ПМАК. Такое увеличение интенсивности поглощения можно объяснить только увеличением дипольного момента группы $C=O$ при участии этих групп в образовании водородной связи.

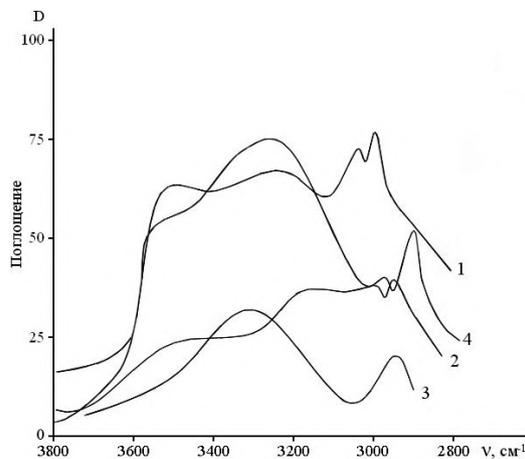
Для комплекса К2 (ПМАК-ПВС) (рис.2.4 б) в области валентных колебаний гидроксильных групп наблюдаются два четко выраженных максимума 3400 и 3225 см^{-1} (кр.1).

В спектре механической смеси компонентов (кр.4) в данной области имеет место бесструктурная полоса поглощения. Иными

спектральными линиями характеризуются так же индивидуальные компоненты ПВС и ПМАК (кр.2,3). В целом подобные отличия говорят об изменении состояния гидрофильных групп и указывают на образование нового индивидуального соединения - полимер-полимерного комплекса.



а



б

Рис. 2.4 Спектры поглощения комплекса К1 (ПМАК-ПЭГ) (1), ПМАК (2), ПЭГ (3) и механической смеси ПМАК-ПЭГ (4) (а) и комплекса К2 (ПМАК-ПВС) (1), ПМАК (2), ПВС (3) и механической смеси ПМАК-ПЭГ (4) (б)

В ранее проведенных работах для этой системы было показано, что образующиеся ассоциаты ПМАК-ПВС обладают

микрогетерогенным строением. На это указывала полоса поглощения пленки в области 3410 см^{-1} [77], исчезающая после прогрева, и вновь возникающая после повторного увлажнения. Согласно литературным данным в этой спектральной области могут поглощать *ОН*-группы капиллярно-адсорбционной воды, за счет образования водородных связей с гетерогенными поверхностями. Адсорбция такого рода приводит к капиллярной конденсации воды при увеличении ее содержания в системе. Именно микрогетерогенность ассоциата обуславливает сложные процессы структурообразования, наблюдаемые при взаимодействии водных растворов ПМАК и ПВС. При повышении концентрации растворов и уменьшении *pH*, структурообразование развивается настолько интенсивно, что по существу переходит в самопроизвольное волокнообразование непосредственно в растворе ассоциата.

Анализ всех пространственных конфигураций разбавленных растворов полимеров показывает, что одним из условий, обеспечивающим переход от структуры статистического клубка к волокнистой структуре, является существование спиральной конфигурации макромолекул комплекса. Процесс комплексообразования при этом протекает следующим образом (рис.2.5).

Формирующийся непосредственно после смешения растворов полимерный комплекс (первичное комплексообразование 1→2) аморфен, неравновесен и нерегулярен (структура статистического клубка). В результате внутрикомплексной перестройки, протекающей во времени при изменении температуры или других условий реакции, способствующих в свою очередь образованию внутримолекулярных водородных связей, первичный комплекс переходит в более

упорядоченное состояние состава 1:1 (2→3) (структура спирали). При этом происходит образование новых связей или исправление дефектов конформации первичного комплекса. Внутримолекулярная перестройка ведет к гидрофобизации комплекса и его состояние в растворе является следствием баланса гидрофобного притяжения и электростатического отталкивания. Межмолекулярная агрегация вторичного комплекса посредством гидрофобных взаимодействий приводит к формированию фибриллярных структур (3→4), которые затем могут давать трехмерные сетчатые образования (4→5).

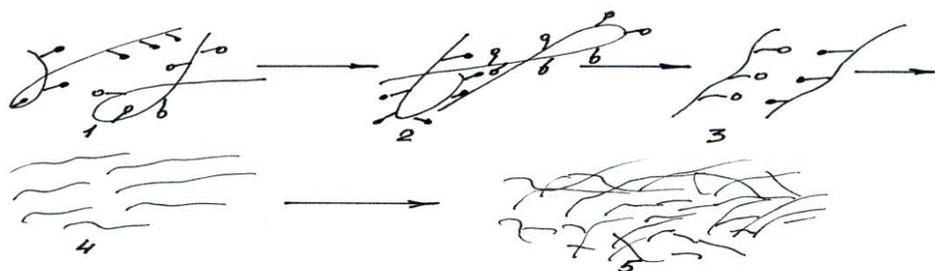


Рис. 2.5. Схема образования волокнистой структуры ИПК

На рис.2.6 отражены результаты спектрального анализа процесса комплексообразования в системе ПМАК-МЦ в области валентных колебаний гидроксильных и карбоксильных групп. Поскольку для этой системы характерно образование комплекса нестехиометрического состава имело смысл исследование спектра комплекса ПМАК-МЦ (К5) (кр.1), исходных компонентов (кр.2,3) и раствора над осадком.

Анализ спектров показал, что в осадке (комплексе) содержатся оба компонента смеси, однако преобладает метилцеллюлоза. В растворе над осадком присутствует в основном ПМАК и незначительное количество МЦ. Осадок не является механической

смесью МЦ и ПМАК, о чем свидетельствуют пики в области валентных колебаний карбоксильной группы $1600-1800\text{ см}^{-1}$ для ПМАК и комплекса ПМАК-МЦ (см. фрагмент рис. 2.6б)

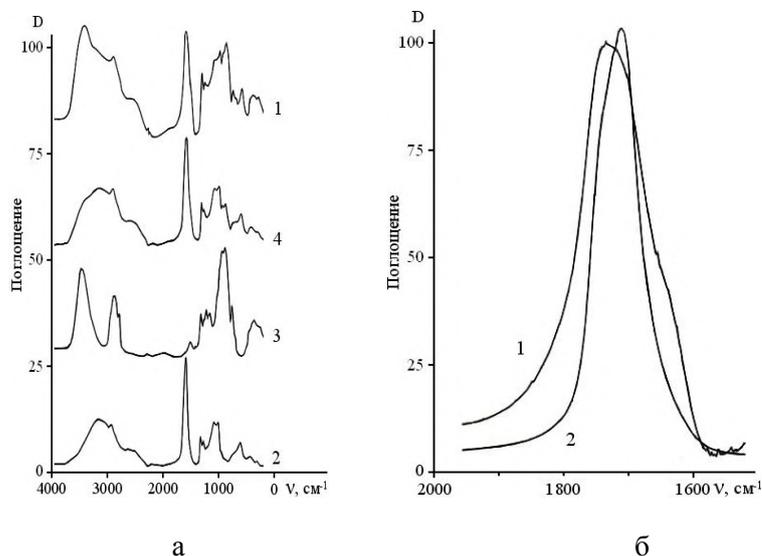


Рис. 2.6 Спектры поглощения: а - К5 (ПМАК-МЦ) (1), ПМАК (2), МЦ(3), раствора над осадком (4); б - фрагмент спектров в области валентных колебаний карбоксильных групп для К5 (ПМАК-МЦ) (1) и ПМАК (2)

На рис. 2.7 представлены результаты спектрального анализа ПМАК, ГЭЦ и интерполимерного комплекса на их основе К6. Видно, что в ИК-спектре комплекса происходит смещение полос поглощения групп $-C-O-C-$ (1076 см^{-1}) и $C=O$ (1760 см^{-1}) по сравнению с частотами колебаний исходных компонентов (1100 и 1700 см^{-1} соответственно).

В целом спектры, представленные на рис. 2.6 и 2.7, показывают, что при взаимодействии ПМАК с производными целлюлозы образуются ППК, стабилизированные водородными связями. Как следует из проведенных исследований, образование ИПК в виде осадков связано с потерей растворимости именно полимер-полимерного комплекса, так как растворимая фаза представляет собой избыток не вошедшей в состав комплекса полиметакриловой кислоты

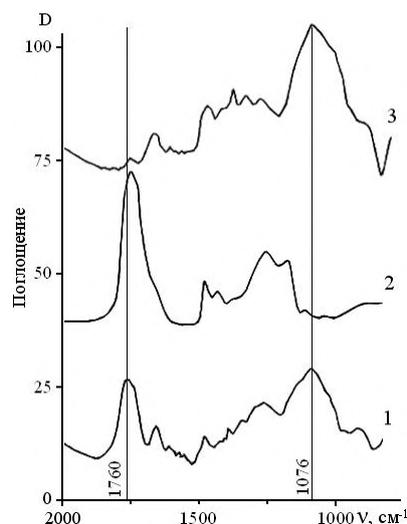


Рис. 2.7. Спектры поглощения К6 ПМАК-ГЭЦ (1), ПМАК (2) , ГЭЦ(3) .

Учитывая наличие гидрофобных групп, как в составе ПМАК, так и в составе МЦ, потеря растворимости комплексов связана также с вовлечением в формирование комплексов групп, ответственных за растворимость исходных полиэлектролитов. Конкуренция исходных компонентов и образующегося комплекса за растворитель (воду) уменьшает растворимость последнего. Именно поэтому осадок выделяется в тех смесях ПМАК-МЦ, ПМАК-ГЭЦ, в которых не участвующая в формировании комплекса ПАК присутствует в избытке.

В целом полученные результаты ИК-спектроскопии подтверждают, что в исследованных условиях протекания реакций взаимодействия между выбранными полиэлектролитами образуются новые индивидуальные соединения, стабилизированные системой водородных связей, которые могут возникать как между звеньями химически комплементарных цепей полиакриловых кислот и неионогенных полимеров, так и между звеньями цепей поликислот, принадлежащих одной и той же или разным частицам ИПК.

Комплексообразование поликарбоновых кислот с неионогенными протоноакцепторными полимерами наиболее эффективно происходит ниже определенного значения pH , называемого критическим $pH_{кр}$ комплексообразования [71].

Увеличение критического значения $pH_{кр}$ комплексообразования может служить критерием усиления способности системы к комплексообразованию. Кривые, представленные на рис. 2.8, получали смешением эквимолярного количества полиэлектролитов в определенных областях значений pH , достигаемых при добавлении $2N HCl$.

Несмотря на то, что все комплексы образуются в кислой области значений pH , имеют место определенные различия, связанные с индивидуальными особенностями комплексообразующих веществ.

Видно, что $pH_{кр}$ практически совпадает для комплексов К1, К2, К4 ($pH_{кр}$ 2,5) и чуть ниже для комплекса К3 ($pH_{кр}$ 2). Среди комплексов К1 и К2 чуть большей комплексообразующей способностью обладает К2, что, по-видимому, связано с большей гидрофобностью ПВС по сравнению с ПЭГ. То же самое характерно для систем ПАК-ПЭО и ПАК П(ЭО)ПО, где более сильную тенденцию к комплексообразованию проявляет вторая система. В этом случае также очевиден дополнительный вклад в стабилизацию комплекса «гидрофобного взаимодействия», связанный с наличием в цепях сополимера этиленоксида с пропиленоксидом углеводородных боковых заместителей пропиленоксида, которые способны вступать в гидрофобные взаимодействия с главной цепью ПАК.

Сравнение комплексов К1, К2 и К4 между собой довольно проблематично, так как первые два из них содержат ПМАК, а комплекс К4 ПАК. Следовательно для К1 и К2 возможен, так же как и

для комплекса К4, дополнительный вклад «гидрофобного взаимодействия».

При сравнении кривых 5 и 6 (рис.2.8), очевидно, что наиболее высокое значение $pH_{кр}$ характерно для системы ПМАК-МЦ ($pH_{кр}$ 4).

Более сильная комплексообразующая способность полисахаридов с поликарбоновыми кислотами, по сравнению с ПВС, ПЭГ и ПЭО связана присутствием в их звеньях нескольких протоноакцепторных групп [78].

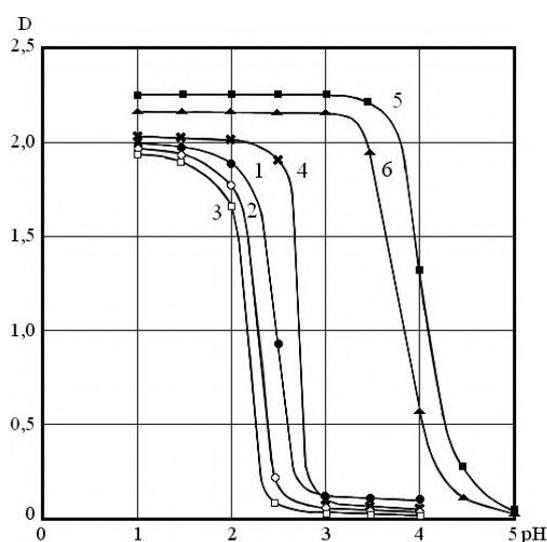
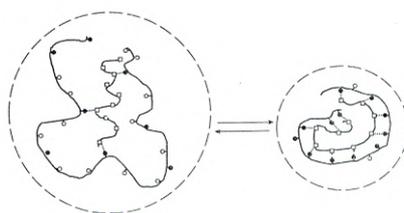


Рис. 2.8 Зависимость оптической плотности от pH реакционной среды для: 1- ПМАК –ПЭГ (К1); 2- ПМАК-ПВС (К2); 3- ПАК-ПЭО (К3); 4- ПАК-П(ЭО)ПО (К4); 5- ПМАК-МЦ (4:1) (К5); 6- ПМАК-ГЭЦ (4:1) (К6). $C_{p-ра}=0,025$ моль/л; $T=25\pm 0,1^{\circ}C$.

Определение $pH_{кр}$ комплексообразования имеет огромное практическое значение с точки зрения возможности образования, как гидрофильных ассоциатов, так и гидрофобных компактных ИПК различного состава [67].

Первые образуются в средах близких к нейтральным, т.е при $pH > pH_{кр}$, где формирование интерполимерных гидрофильных ассоциатов развернутой структуры происходит вследствие наличия в макромолекулах ПАК большего числа ионизованных групп,

неспособных к образованию водородных связей, обеспечивающих устойчивость поликомплексов к агрегации. При низких значениях pH . т.е. $pH < pH_{кр}$, в условиях, когда ионизация карбоксильных групп в основном подавлена, имеет место образование за счет кооперативной системы водородных связей достаточно компактных гидрофобизованных поликомплексов, способных к агрегации с последующим выпадением в осадок. Причем при изменении pH и других внешних факторов возможны взаимные переходы между такими структурами (рис. 2.9)



$pH > pH_{кр}$

$pH < pH_{кр}$

- – ионизованные карбоксильные группы ПАК
- – неионизованные карбоксильные группы ПАК
- – протоноакцепторные центры ГЭЦ
- – водородная связь

Рис.2.9 Влияние pH ионной силы на комплексообразование. Схема взаимных переходов между интерполимерными структурами в системе ПАК-ГЭЦ при изменении pH раствора [73].

С точки зрения химизма происходящего процесса, согласно работам *Tsuchida* [79] в зависимости от pH реакционной среды на примере взаимодействия ПАК с ПЭО имеет место следующее:



Таким образом, в настоящем разделе изучен процесс комплексообразования двухкомпонентных полимер-полимерных комплексов на основе поликарбоновых кислот (ПАК и ПМАК) и протоноакцепторных полимеров, таких как ПЭГ, ПВС, ПЭО, П(ЭО)ПО, МЦ и ГЭЦ.

На основании турбодиметрических и вискозиметрических исследований показано, что в результате взаимодействия полиакриловой (полиметакриловой) кислоты с неионогенными полимерами ПЭГ, ПВС, ПЭО, П(ЭО)ПО, и МЦ в интервале pH от 1 до 4, близких к критическому $\text{pH}_{\text{кр}}$ комплексообразования, происходит формирование полимер-полимерных комплексов стехиометричного состава, где один протоноакцепторный центр неионогенного полимера реагирует с карбоксильной группой поликарбоновой кислоты.

Взаимодействие ПМАК с производными целлюлозы, содержащими несколько протоноакцепторных центров в звеньях МЦ и ГЭЦ, приводит к образованию достаточно стабильных комплексов как стехиометричного, так и нестехиометричного состава.

Методом ИК-спектроскопии показано, что образование ППК происходит за счет образования водородных связей.

Установлено, что химическая природа комплексообразующих компонентов, в частности наличие в них гидрофобных заместителей (применение ПМАК вместо ПАК, П(ЭО)ПО вместо ПЭО), вносит дополнительный вклад в устойчивость комплекса, увеличивая кооперативность реакции, и повышая критическое значение $pH_{кр}$ комплексообразования.

Показана возможность получения ППК в виде гелей, растворов и мелкодисперсных порошков, в том числе волокнистой структуры, в исследованном интервале изменения pH , при варьировании мольного соотношения исходных компонентов.

На примере комплекса ПМАК - ГЭЦ показана возможность формирования как гидрофильных ассоциатов, так и гидрофобных компактных ИПК различного состава.

2.3. Условия получения полимер-полимерных комплексов методом матричного синтеза

Все полимер-полимерные комплексы, описанные в предыдущем разделе, получены простым смешением водных растворов комплексообразующих веществ при варьировании условий реакции.

Вместе с тем еще одним из возможных способов получения ИПК является матричный синтез, который характеризуется рядом преимуществ, а именно, сокращением продолжительности реакции комплексообразования, возможностью синтеза более упорядоченных структур, возможностью синтеза таких поликомплексов и композитов,

которые трудно или невозможно получить смешением готовых растворов и др. [80].

Для этого способа реакций имеют место те же особенности и закономерности, что и для комплексообразования методом простого смешения. Стабилизация таких комплексов осуществляется за счет образования водородных связей между ПАК (ПМАК), играющих роль матрицы, и растущей дочерней цепью (протоноакцепторный компонент); образование таких комплексов носит кооперативный характер и в них участвуют только молекулы дочерних цепей, длина которых достигла некоторой критической величины. Протекание синтеза зависит от pH реакционной среды, соотношения исходных компонентов и их концентрации при этом существенную роль в стабилизации комплексов играют « гидрофобные взаимодействия ».

К реакции матричного синтеза относится реакция матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на полиакриловой кислоте [81].

Исходя из закономерностей матричного синтеза ясно, что на первой стадии данного процесса происходит образование дочерней цепи - сополимера мочевины и формальдегида, которая, достигнув определенной длины, вступает в реакцию взаимодействия с матрицей - ПАК.

Поскольку мочевина имеет две реакционноспособные аминогруппы, то она теоретически может присоединить четыре молекулы формальдегида [82].

Характер присоединения, как на этой стадии поликонденсации, так и на стадии матричного синтеза будет существенно зависеть от концентрации растворов, pH среды и температуры.



монометилмочевина_



диметилмочевина_

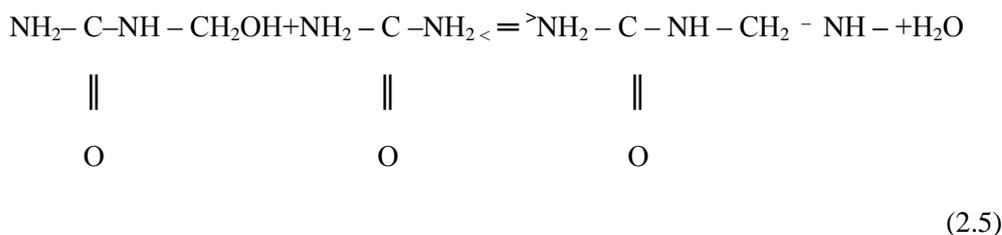


триметилмочевина_

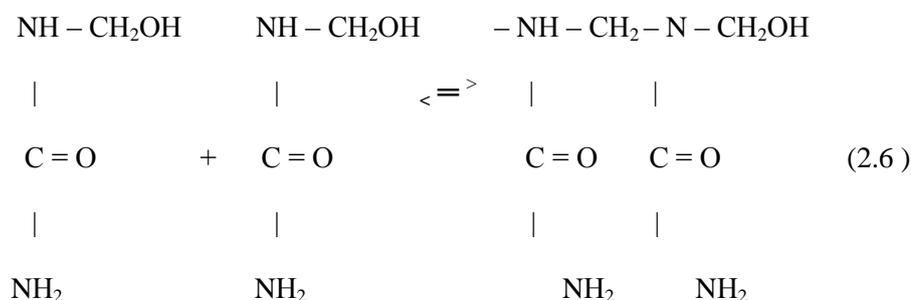


тетраметилмочевина

Известно, что метильные группы (CH₂OH) стабильны в нейтральных и слабощелочных средах, а в кислых средах происходит их конденсация с образованием метиленовых связей –(CH₂)– за счет взаимодействия атомов водорода первичных аминогрупп и групп –CH₂OH [83]. Дальнейшее взаимодействие метиленовых производных между собой приводит к образованию полимеров, как правило, линейного строения:

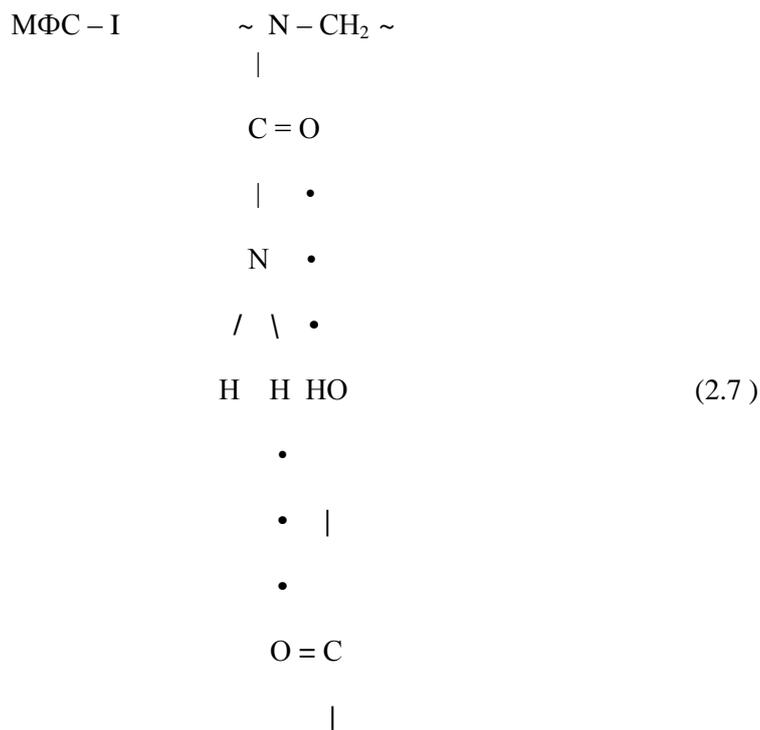


Однако не исключена возможность протекания конденсации за счет вторичных $-\text{NH}-$ групп при сохранении незамещенной NH_2 группы, что приводит к возможности возникновения в дальнейшем разветвленной структуры [84].

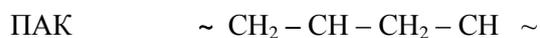
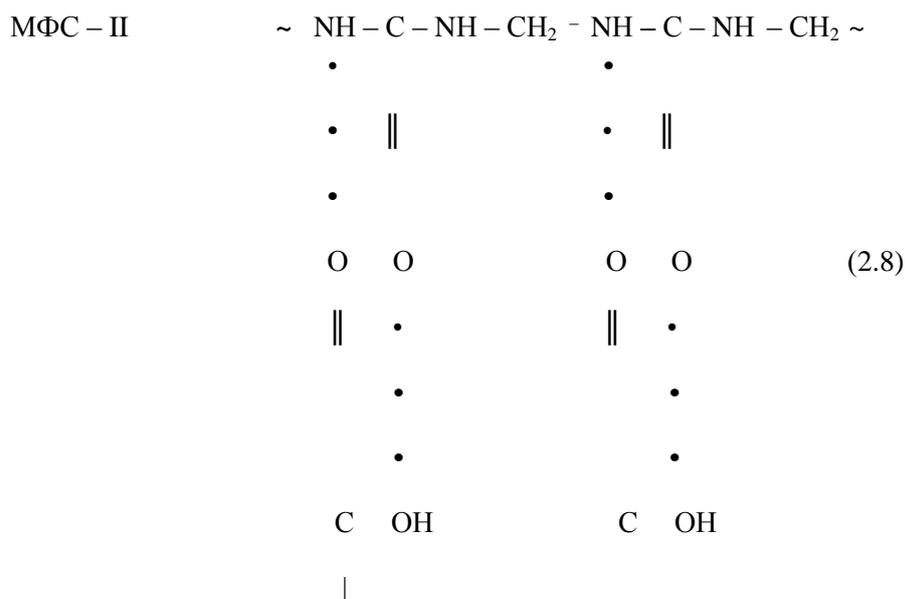


Известно, что введение ПАК в водный раствор мочевины и формальдегида существенно влияет на механизм их конденсации, а, следовательно, на структуру образующегося мочевиноформальдегидного сополимера (МФС) [85].

С помощью метода ИК-спектроскопии и анализа на моделях Стюарта установлено [81], что при матричной поликонденсации МФС в присутствии ПАК в кислой среде происходит формирование звеньев соответствующих реакции конденсации 2.6 и характеризующихся большим структурным соответствием цепям ПАК, чем цепи, образующиеся в отсутствие кислоты (реакция 2.5). Каждая пара звеньев ПАК-МФС, полученная согласно реакции 2.6, может быть связана друг с другом двумя водородными связями:



В то же время как при взаимодействии полиакриловой кислоты и сополимера, полученного простой поликонденсацией, без воздействия ПАК (2.3), образование таких связей крайне затруднено и среднее число связей между парой звеньев не превышает 1,5 [85,86]:



Согласно схеме 2.7, образование устойчивого комплекса между ПАК и МФС происходит в результате блокирования части карбоксильных групп ПАК, что приводит к гидрофобизации данных участков цепей. Агрегация таких гидрофобных участков сопровождается формированием пространственной сетки, т.е. способствует образованию геля, в котором и развивается дальнейший процесс поликонденсации, приводящий к его уплотнению.

Условная схема формирования продукта представлена на рис.2.10. Согласно схеме, в исходном растворе матрицы и мономеров (рис. 2.10 а) (показана только матрица), на первом этапе формируется гель, состоящий из образующегося в процессе матричной поликонденсации поликомплекса ПАК-МФС и избытка ПАК (рис. 2.10 б). По мере развития реакции гель обогащается поликомплексом, и при исчерпании свободной матрицы в реакционной системе остается только набухший в воде поликомплекс (рис. 2.10 в). Далее поликонденсация продолжается, но уже не под контролем матрицы, и формируется композит, состоящий из поликомплекса и МФС (рис 2.10 г).

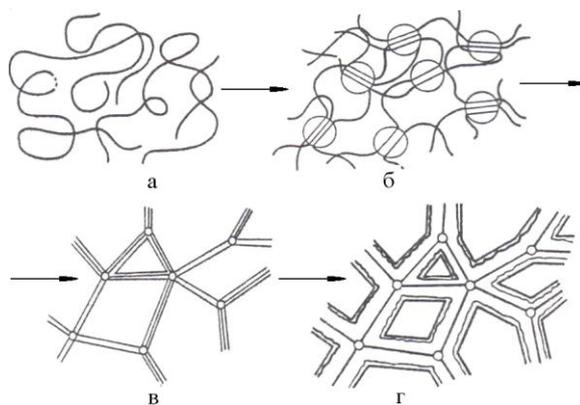


Рис. 2.10 Схема формирования продуктов матричной поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии ПАК: а- умеренно концентрированный раствор матрицы ПАК (мономеры мочевины и формальдегида на схеме не показаны); б- гелеобразование (композит, включающий поликомплекс и избыток матрицы ПАК); в – стехиометрический комплекс ПАК-МФС; г – композит, включающий поликомплекс избыток МФС [70].

На начальном этапе исследований необходимо было выявить влияние таких факторов, как мольное соотношение ПАК и МФС, концентрация исходных комплексообразующих веществ, pH реакционной среды и температура процесса комплексообразования на скорость получения ППК и его свойства.

Водные растворы ПАК, мочевины и формальдегида готовили с равной концентрацией, выраженной в осново-моль/л. Количество ПАК варьировали от 0,3 до 6 осново-моль/л на 1 осново-моль мочевиноформальдегидного сополимера – продукта конденсации мочевины и формальдегида при условии 100 %-й конверсии. Мочевину и формальдегид использовали в эквимольном соотношении. Реакционные смеси требуемых концентраций готовили смешением растворов реагентов в соответствующих пропорциях.

В работе параллельно с изучением процесса матричного синтеза была осуществлена апробация метода физической модификации данной системы путем воздействия на нее электромагнитными полями (ЭМП). Для чего была использована установка на базе звукового генератора ГЗ-112, усиленного батареей высоковольтных трансформаторов, созданная на кафедре ТППМ и ИК. (рис. 2.11).

Устройство позволяло генерировать электромагнитные поля высокой напряженности в широком диапазоне частот [260]. Модификацию раствора комплексообразующих веществ электромагнитным полем проводили в диапазоне частот от 100 до 1000 Гц и напряженности от 200 до 1400 В. Для обработки использовали специально сконструированную кювету (рис.2.12)

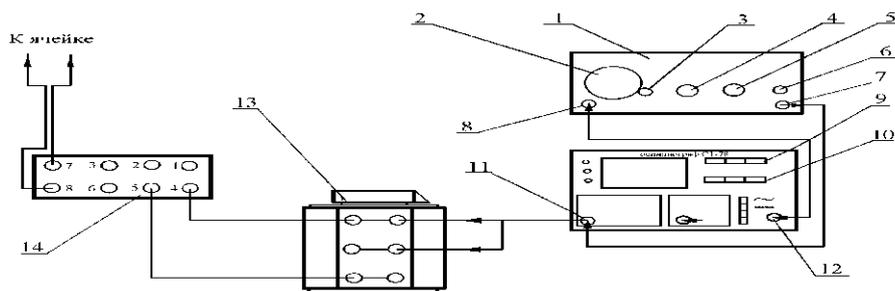


Рис. 2.11. Схема экспериментальной установки для обработки полимеров электромагнитными полями.

1- низкочастотный генератор сигналов ГЗ-112, 2-тумблер регулировки частоты, 3- тумблер корректировки точного значения частоты, 4-умножитель частоты, 5- выходной усилитель мощности, 7-выход генератора, 8-канал синхронизации генератора, 9-тумблер управления развёрткой осциллографа, 10-тумблер изменения коэффициента развёртки, 11-вход осциллографа, 12-канал синхронизации осциллографа, 13-ЛАТР, 14-батарея высоковольтных трансформаторов [87].

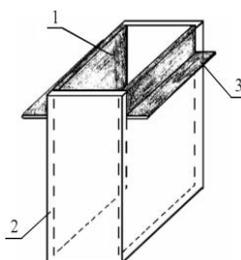


Рис.2.12. Ячейка для электромагнитной обработки маловязких полимерных систем. 1 – пластина конденсатора, 2 – изоляционная коробка, 3 – контактная клемма.

Для определения индукционного периода в работе использовали оптический метод, согласно которому о начале процесса комплексообразования судили по изменению оптической плотности D реакционноспособных растворов. Результаты исследований представлены в табл. 2.3.

Сравнительный анализ данных табл. 2.3 для систем с соотношением ПАК:МФС, близким к стехиометрическому (1:1; 1:2 и 2:1) показывает, что образование устойчивого комплекса между ПАК, мочевиной и формальдегидом наступает с некоторым запозданием по отношению к началу процесса матричной поликонденсации (начало изменения оптической плотности). Увеличение мольного

соотношения ПАК к МФС (4:1; 6:1) приводит к снижению скорости комплексообразования и увеличению индукционного периода. Это, по-видимому, связано с недостаточной длиной дочерних цепей МФС, по отношению к матрице ПАК, необходимой для образования устойчивого комплекса при соотношении звеньев, отличном от стехиометрического.

Таблица 2.3 Кинетика процесса комплексообразования

Время, мин	Мольное соотношение ПАК и МФС					
	1:3	1:2	1:1	2:1	4:1	6:1
Индукционный период без воздействия ЭМП	15	20	9	24	21	19
Индукционный период под воздействием ЭМП	5	5	3	7	11	13
Образование комплекса без воздействия ЭМП	26	29	15	31	40	50
Образования комплекса под воздействием ЭМП	12	7	6	9	29	32

В случае обработки электромагнитным полем для систем (1:1; 2:1; и 1:2) образование устойчивого комплекса и начало матричной поликонденсации происходят фактически одновременно. При этом скорость комплексообразования увеличивается, а время процесса сокращается в среднем в 2-3 раза, по сравнению с растворами, немодифицированными электромагнитным полем. Даже для комплексов состава 4:1 и 6:1, индукционный период весьма незначителен, что говорит об интенсификации процесса комплексообразования и быстром нарастании длины дочерней цепи МФС.

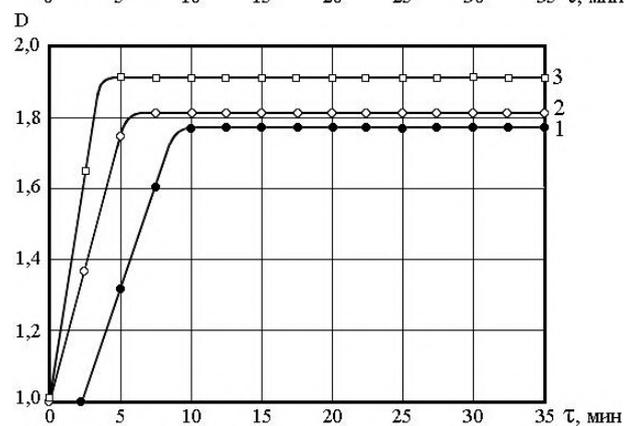
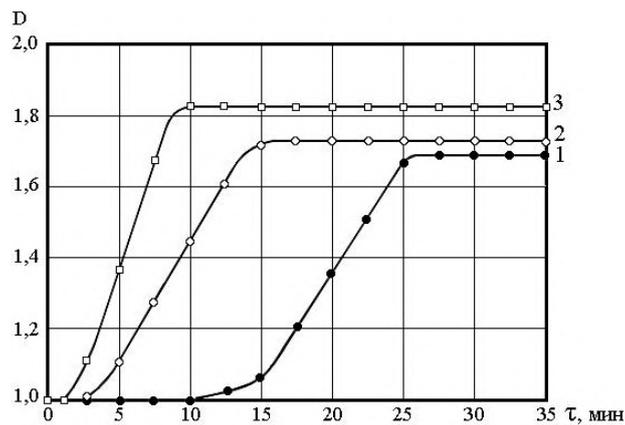
Исследование влияния концентрации исходных комплексообразующих растворов на скорость образования ППК показало, что в случае модификации раствора электромагнитным

полем, и в ее отсутствии, увеличение начальной концентрации исходных водных растворов ПАК, мочевины и формальдегида с 0,5 до 3 осново-моль/л увеличивает скорость комплексообразования.

Известно [81], что процесс матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на полиакриловой кислоте протекает уже при комнатной температуре. В работе исследовали получение комплекса в условиях варьирования температуры (рис. 2.13). В случае использования немодифицированных растворов, повышение температуры с 20 до 50°C приводит лишь к увеличению скорости комплексообразования, а дальнейшее повышение температуры до 80°C к снижению индукционного периода матричной поликонденсации (рис. 2.13 а). В случае электромагнитного воздействия индукционный период при температуре 20°C составляет порядка 2,5 минут и полностью исчезает при 50°C, а скорость комплексообразования при этом резко возрастает (рис.2.13 б).

В работе было проведено экстрагирование измельчённого комплекса, полученного при электромагнитном облучении и без него (как с избытком ПАК, так и с избытком МФС), в воде при температуре 100°C. При проведении титрования экстракционных вод 0,1N растворами *NaOH* и *HCl* не были обнаружены ни свободная полиакриловая кислота, ни мочевиноформальдегидный сополимер.

Известно [71,88], что комплексы, стабилизированные водородными связями, разрушаются в щелочной среде.



а

б

Рис. 2.13 Кинетика образования ППК (1:1) из а - необработанных , б - обработанных ЭМП растворов ПАК и МФС в зависимости от температуры комплексообразования: 1 - 20⁰С ; 2 - 50⁰С; 3 - 80⁰С.

Проведённые исследования показали, что набухание полимер-полимерного комплекса ПАК-МФС, полученного из не модифицированных растворов в щелочных средах приводит к незначительному вымыванию компонентов (1,5 – 3%). В случае комплекса, модифицированного полем, вымывания компонентов не происходит.

По-видимому, в обработанном полем комплексе, часть водородных связей переходит в химические, например, амидные, приводящие к образованию сшитой пространственной структуры.

В работе дополнительно исследовали влияние соотношения исходных компонентов на процесс комплексообразования методом потенциометрического титрования.

Как следует из кривых, приведённых на рис. 2.14, в отсутствие поля, в случае недостатка в системе ПАК, в формировании структуры комплекса участвуют все ее карбоксильные группы (кривая 1). При увеличении содержания в комплексе звеньев ПАК на кривой 2 появляется характерный наклонный участок, присутствие которого, по-видимому, связано с наличием некоторого количества несвязанных карбоксильных групп, что в свою очередь ведет к появлению в структуре комплекса “дефектности”, например, “петель” из звеньев ПАК. Чем больше избыток ПАК, тем более пологий этот участок на кривых потенциометрического титрования (кривая 3) и тем, по-видимому, больше разобщенных участков в структуре комплексов, обуславливающих их гидрофильные свойства.

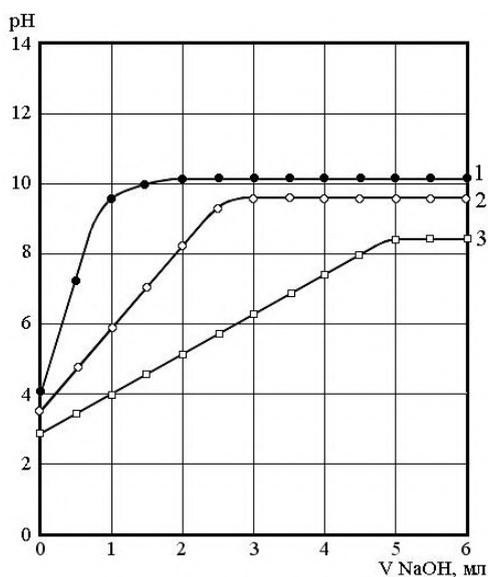


Рис. 2.14. Кривые титрования комплексов ПАК:МФС,; 1- 1:2; 2- 1: 1; 3- 2:1 0,1 N раствором NaOH.

Таким образом, в настоящем разделе изучен процесс матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на полиакриловой

кислоте. Показано, что изменение таких параметров, как молярное соотношение исходных компонентов, концентрация растворов, pH реакционной среды, температура комплексообразования позволяют управлять скоростью процесса комплексообразования и влиять на структуру и свойства образующегося ППК.

Установлена возможность использования электромагнитного воздействия, как эффективного способа физической модификации, направленного на увеличение скорости комплексообразования и увеличение выхода комплекса в условиях постоянного состава, соотношения исходных компонентов и pH реакционной среды.

2.4. Процесс комплексообразования, структура и свойства трехкомпонентных интерполимерных комплексов с низкомолекулярными посредниками

Интерполимерные комплексы с низкомолекулярными посредниками (ИПКП) представляют собой сравнительно новый класс интерполимерных комплексов. Подобные комплексы образуются при взаимодействии двух одноименно заряженных полиэлектролитов (например, двух поликислот, или двух полиоснований) через низкомолекулярный посредник, функциональные группы которого имеют заряд противоположный заряду полиэлектролитов [89-93].

Трехкомпонентные ИПКП были открыты в конце 80-х годов. К настоящему моменту накоплен достаточно весомый опыт в отношении их получения и исследований свойств и имеется

ограниченное количество работ по их применению для модификации материалов и композиций в производстве синтетических полимерных материалов.

Согласно рецептурным данным и методике (см. разд.2.1) в работе было получено три ИПКП на основе полиакриловой кислоты (слабая поликислота), полифосфата натрия (ПФ) (сильная поликислота) и низкомолекулярных посредников: пиперазина (ПП) (К8), дипиридилла (ДП) (К9) и этилендиамина (ЭДА) (К10).

Все ИПКП получали простым смешением водных растворов соли ПФ и одного из посредников с раствором ПАК. Все компоненты брали в эквимольном соотношении, выраженном в осново-моль/л. Реакции проводили при варьировании pH реакционной среды от 0,8 до 6. Температура составила $25 \pm 0,5$ °С. Продукты реакции представляли собой нерастворимые в воде ИПК, самопроизвольно осаждающиеся из раствора в виде порошкообразного осадка белого цвета.

Для изучения ИПКП с двухосновными низкомолекулярными посредниками в работе были использованы тесты, разработанные и предложенные Каргиной О.В. и соавторами [90,91], позволяющие определять, что представляет собой продукт взаимодействия сильной и слабой поликислоты через посредник - трехкомпонентный интерполимерный комплекс или смесь солей посредника с одной из поликислот.

Тест включал в себя определенный набор исследований для анализа процессов комплексообразования в такого рода системах: рентгеноструктурный анализ – для сопоставления рентгенографических данных индивидуальных солей и продуктов взаимодействия ПАК-ПФ- посредник (в настоящей работе

использованы данные ранее полученные и известные из литературы); данные ПМР –спектроскопии продуктов реакции; элементный анализ комплексообразующих систем; сравнительный анализ pH областей образования нерастворимого в воде комплекса и солей; термографические исследования каждой из поликислот с посредником, их механической смеси и продукта реакции комплексообразования.

В качестве наиболее простого критерия возможности образования ИПКП в работе была использована оптическая плотность раствора комплексообразующих веществ в зависимости от pH реакционной среды.

На примере рис. 2.15 (а,б) для комплекса ПАК-ПФ –пиперазин подробно рассмотрим какие нерастворимые в водной среде соединения могут образовываться в выбранных условиях ($T = 25 \pm 0,5$ °C; pH от 1 до 6; $[ПФ] = [ПАК] = 1/2 [ПП] = 0,25$ моль/л).

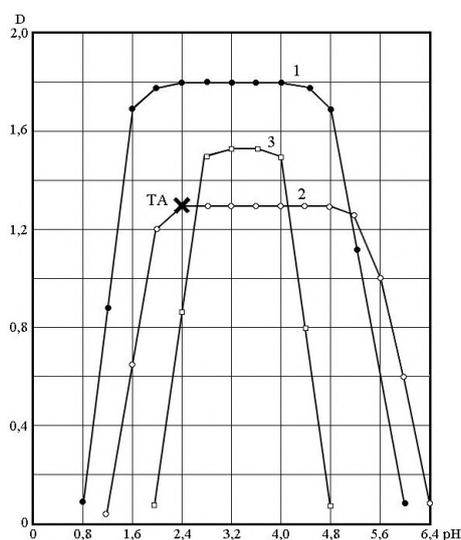


Рис. 2.15 Зависимость оптической плотности от pH среды в водных растворах: 1- ПАК-ПП-ПФ (К8); 2 – соль ПФ-ПП; 3 – соль ПАК-ПП; $[ПФ] = [ПАК] = 1/2 [ПП]$; $C = 0,25$ моль/л; $T = 25 \pm 0,1$ °C

Таковыми веществами, теоретически, могут быть либо одна из солей пиперазина с ПФ или ПАК, которые, как известно [53], могут осаждаться из водных растворов в указанном интервале pH , либо их механическая смесь, либо новое соединение - ИПКП.

Из рис. 2.15 видно, что обе соли – ПФ-ПП (2) и ПФ –ПАК (3) оказываются растворимыми в области $pH < 6$. Несмотря на то, что интервалы

осаждения для них не совпадают, оба они находятся внутри отрезка на оси pH соответствующего образованию нерастворимого продукта взаимодействия между ПФ, ПАК и ПП (1). Если бы осаждалась только одна из солей посредника с какой-либо из поликислот, второй полимерный компонент целиком бы оставался в надосадочной жидкости, например, при pH 1,6, таким полимером должна была бы быть ПАК. Однако элементный анализ продуктов реакции между раствором ПАК, ПФ и ПП во всем интервале pH , где они осаждаются из водного раствора, обнаружил присутствие в составе и полифосфата, и полиакриловой кислоты, и пиперазина.

Далее необходимо было определить, что представляет собой продукт взаимодействия ПАК-ПФ-ПП – смесь соответствующих солей ПАК- ПП и ПФ-ПП или трехкомпонентный комплекс. В работе Каргиной [91] было показано, что для ответа на данный вопрос необходимо обнаружение такой области pH реакции комплексообразования в которой соли посредника с поликислотами были бы растворимы, а комплекс осаждался. Для исследуемой системы такая область, определенная экспериментально, соответствует $pH < 1,6$ и концентрации исходных реагентов ниже 0,25 моль/л.

Возвращаясь к рис. 2.15 видно, что образование водорастворимых продуктов взаимодействия ПФ и ПП, ПАК и ПП и ПФ-ПП-ПАК в области низких значений pH приходится на разные его значения. Выделим такую точку на оси pH , где соль ПФ-ПП оказывается уже нерастворимой, а соль ПАК-ПП еще растворима (точка А рис. 2.15 и 2.16). При этом pH в раствор компонентов будем вводить ПАК. В этом случае, если бы реакционной системе находилось бы две соли ПП с ПАК и ПП с ПФ - введение ПАК в раствор, содержащий соль ПП с ПФ, при pH 2 не привело бы к увеличению мутности. В ходе проведения эксперимента введение ПАК вызвало резкий скачек оптической плотности (точка В рис. 2.16). Поскольку соль ПАК с ПП при этом pH растворима, и не может вызвать рост этого показателя, последнее свидетельствует об образовании нового соединения нерастворимого при pH 2.

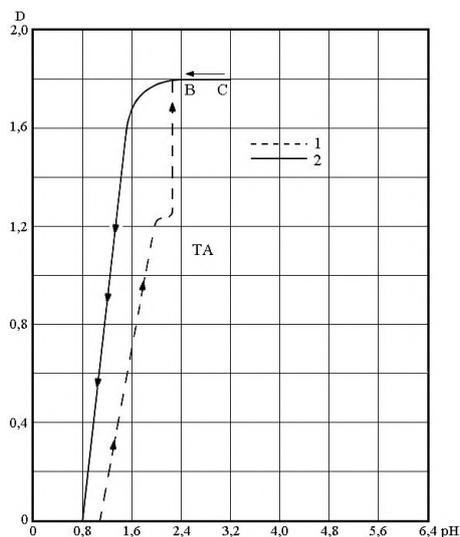


Рис. 2.16. Зависимость оптической плотности от pH среды в водных растворах: к соли ПФ-ПП в точке А добавлена ПАК, стрелки показывают направление прохождения кривой зависимости на отрезке pH 0,8 -3,2 (1) к 3,2-0,8 (2).

Пояснения в тексте.

Если далее pH увеличить с 2 до 3,2, т.е. перейти в область нерастворимости обеих солей (точка С рис.2.16), а затем снизить pH до 0,8, т.е. пройти интервал от 3,2 в обратном направлении, то в этом случае, если бы имели дело со смесью полимерных солей пиперазина, понижение D должно было бы происходить ступенчато, при pH 2,4 произошло бы растворение соли ПАК-ПП, а при pH 1,6 соли ПФ-ПП. Так как при проведении исследований подобного не наблюдалось, вплоть до pH 1,2, и лишь при этом значении оптическая плотность резко снижалась, такая зависимость светопропускания от pH среды свидетельствует о присутствии в системе не смеси двух солей, а единственного водонерастворимого соединения – трехкомпонентного интерполимерного комплекса.

На рис. 2.17 представлены зависимости оптической плотности от pH водной среды для комплекса К9 (с дипиридиллом) (а) и К10 (с этилендиамином)(б).

Анализ приведенных зависимостей показывает, что область pH осаждения продуктов взаимодействия всех трех компонентов (комплекс) отлична как от области осаждения ПАК-посредник, так и от области осаждения соли ПФ-дипиридил (этилендиамин). Следовательно, кривые осаждения конечного продукта, как и в предыдущем случае, являются кривыми соответствующими новому соединению- комплексу, а не механической смеси исходных компонентов.

Из рис. 2.17 видно, что pH область комплексообразования для всех полученных комплексов находится в интервале от 0,8 до 6 и практически не зависит от вида низкомолекулярного посредника.

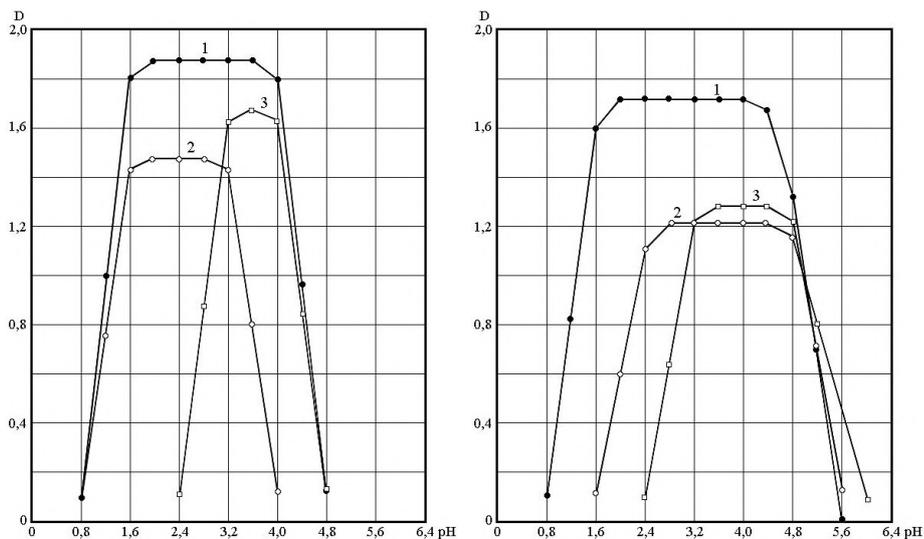


Рис. 2. 17 Зависимость оптической плотности от pH среды в водных растворах: 1- ПАК-ДП -ПФ (К9); 2 – соль ПАК-ДП; 3 –соль ПФ-ДП; $[ПФ]=[ПАК]=1/2[ДП]$ (а) и 1- ПАК-ЭДА -ПФ (К9); 2 – соль ПАК-ЭДА; 3 –соль ПФ-ЭДА ; $[ПФ]=[ПАК]=1/2[ЭДА]$ (б); $C=0,25$ моль/л; $T=25\pm 0,1$ °С.

Существенные различия между комплексами и солями были также обнаружены методом дифференциально-сканирующей калориметрии (рис. 2.18)

Не зависимо от характера протекания реакции, очевидно, что при нагревании соль и продукт взаимодействия всех трех компонентов ведут себя по разному. На термограммах комплексов, в отличие от термограмм солей поликислот с посредниками, отчетливо видны экзотермические пики в области $100-120^{\circ}$ для комплекса К8 (рис. 2.18а), в области $130-150^{\circ}$ для комплекса К9 (рис. 2.18 б) и в области $110-130^{\circ}$ для комплекса К 10 (рис 2.18 в).

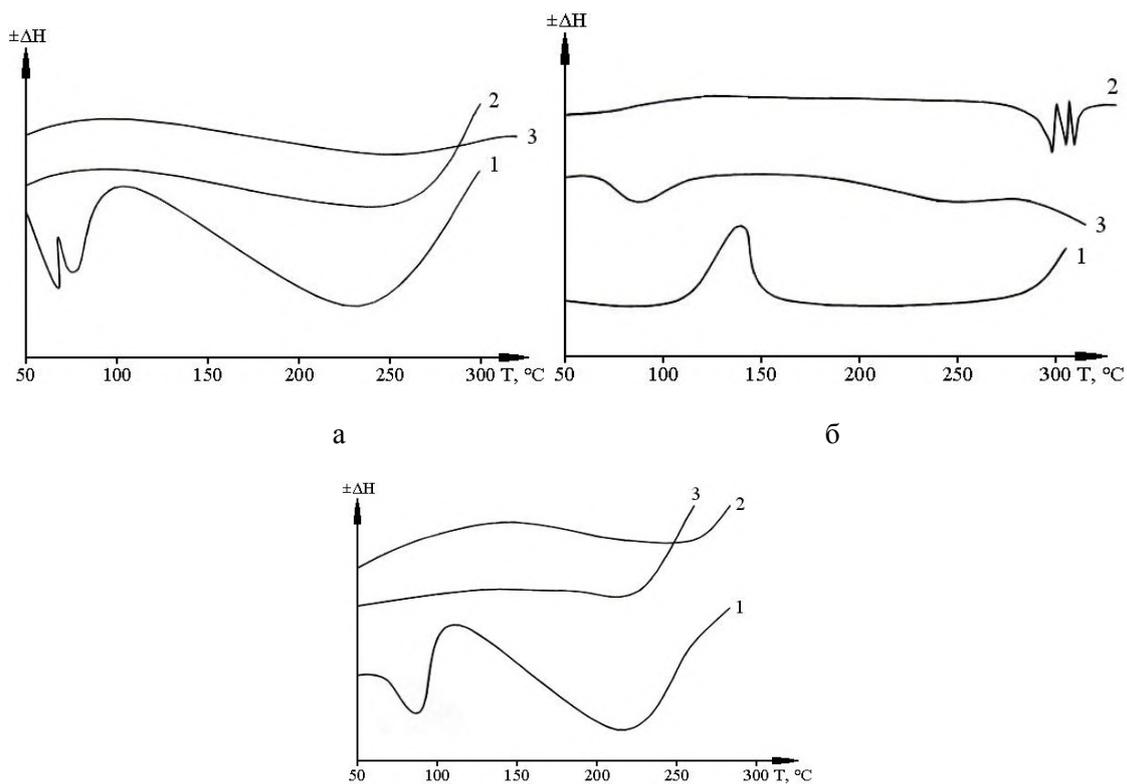


Рис. 2.18 ДСК-граммы: 1- ПАК-ПП-ПФ (К8); 2 - соль ПАК-ПП; 3 – соль ПФ-ПП (а); 1- ПАК-ДП-ПФ (К9); 2 - соль ПАК-ДП; 3 – соль ПФ-ДП (б); 1- ПАК-ЭДА-ПФ (К10); 2 - соль ПАК-ЭДА ; 3 – соль ПФ-ЭДА(в).

В целом на основании проведенных исследований можно заключить, что при взаимодействии двух одноименно заряженных поликислот и низкомолекулярных посредников происходит образование интерполимерных комплексов.

На рис. 2.19 приведены дифрактограммы ИПКП с различными посредниками: пиперазином (кр1.), дипиридилом (кр.2) и этилендиамином (кр.3) полученные в работе [89] (использован дифрактометр «Rigaku D_{max} -RC).

Рентгеноструктурный анализ данных ИПК показывает, что, несмотря на общие закономерности процесса структурообразования, типичных для всего семейства трехкомпонентных комплексов на основе ПАК и полифосфата натрия, структура каждого комплекса

достаточно индивидуальна и зависит, главным образом, от вида, применяемого посредника. Так ИПК с близкими по химической природе и размеру посредниками, такие как этилендиамин и пиперазин, имеют достаточно схожие структурные характеристики (рефлексы с $d = 6,6 \text{ \AA}$ (ИПКП с ЭДА) и $d = 6,9 \text{ \AA}$ (ИПКП с пиперазином)). Дифрактограмма комплекса содержащего дипиридил имеет отличный характер.

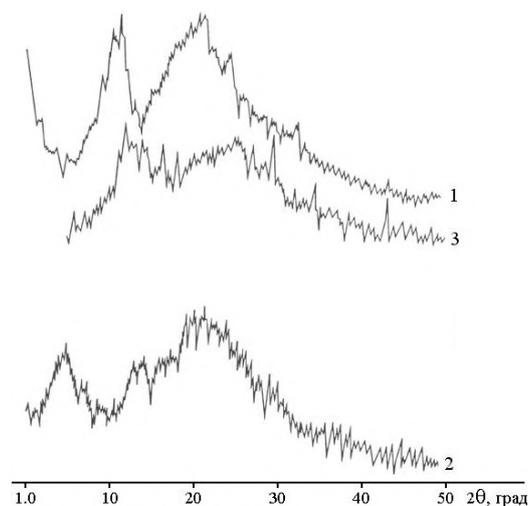


Рис 2.19 Дифрактограммы ИПКП с ПП(1), ДП (2) и ЭДА (3) [89]

На ней присутствуют рефлексы при малых углах с $d = 13,6 \text{ \AA}$. Особенности рассеяния при больших $2\theta^0$ в этом случае свидетельствуют о наличии определенного мезаморфного порядка во взаимном расположении молекулы посредника, а так же, возможно, и звеньев ПФ и ПАК друг по отношению друг к другу.

Исходя из данных о составе ИПКП (см. разд. 2.1), где поликислоты входят в комплекс в незначительном избытке по отношению к посреднику (табл.2.2), принимая во внимание строение ИПКП, а также, учитывая данные рентгеноструктурного анализа, можно предположить, что в зависимости от химической природы

посредника возможны различные варианты взаимной организации посредника и звеньев ПАК и ПФ на двутяжных участках ИПКП.

На рис. 2.20 приведены дифрактограммы поликомплексов К8-К10 и солей посредников с поликислотами. Видно, что если дифрактограммы солей различны, то дифрактограммы солей ПАК и ПФ с пиперазином и этилендиамином близки друг к другу.

Отсюда очевидно, что структуры типичные для ИПКП обнаруживаются и в продукте образованном посредником и одной из поликислот (ПФ) (так как в кислой среде протонированный положительно заряженный посредник будет вступать в качестве противоиона полианиона ПФ и адсорбироваться на его цепях). С той лишь разницей, что участки двутяжной структуры такого поликомплекса образуют две цепочки одной и той же кислоты –ПФ (рис. 2.21).

Вероятно, комплекс ПФ – диоснование во многих случаях служит структурной основой для ИПКП, полученного путем взаимодействия растворов комплекса полифосфат-диоснование с раствором ПАК. При этом можно предположить, что сохранение структуры ПФ - диоснование в ИПКП возможно в двух случаях: либо макромолекула ПАК замещает одну из цепей полифосфата в комплексе, не нарушая существенно при этом его строения, либо цепь ПАК включается в поликомплекс в качестве третьего полимерного компонента. В последнем случае исходный комплекс ПФ – диоснование может сохраняться практически в неискаженном виде, и весь комплекс в целом будет представлять собой сложную трехцепочечную конструкцию (рис.2.22)

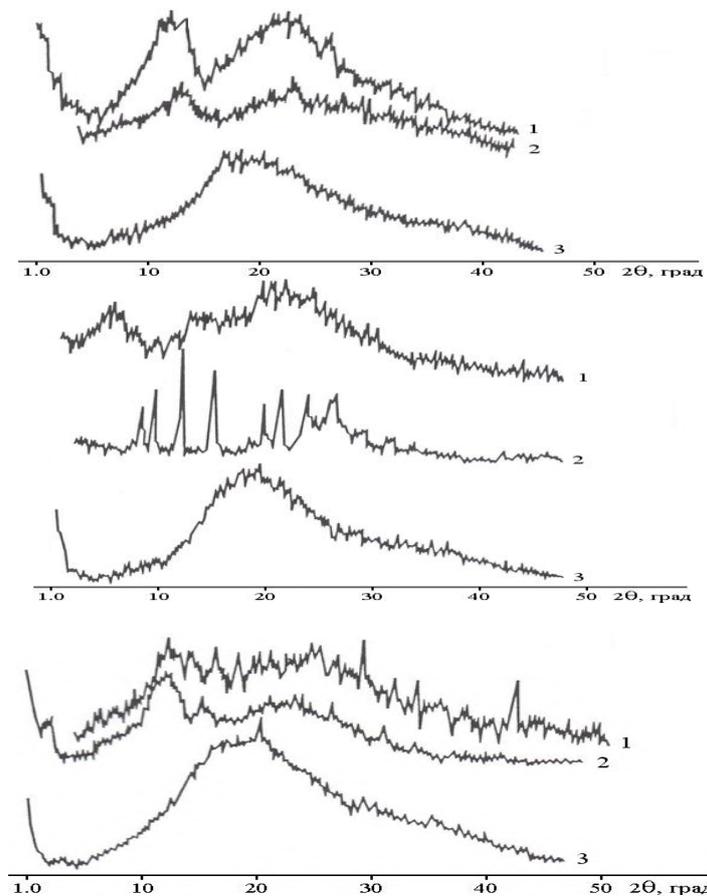


Рис 2.20 Дифрактограммы: а - ИПКП ПАК –ЭДА-ПФ (1), ПФ-ЭДА (2) и ПАК-ЭДА (3) ; б- ПАК-ПФ –ПП (1), ПФ-ПП (2) и ПАК-ПП (3); в – ПФ-ДП –ПАК (1), ПФ-ДП (2), ПАК-ДП (3) [89]..

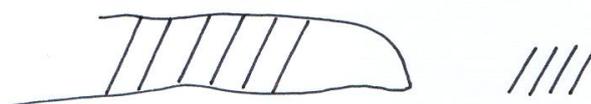
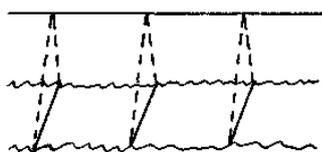


Рис.2.21 Схематичное строение комплекса на основе ПФ и низкомолекулярного посредника



НП , ПАК , ПФ

----- связь (ионная или водородная) между ПАК и ПФ - диоснование

Рис.2.22. Трехцепочечная конструкция комплекса ПФ - НП – ПАК

Структура такого ИПКП на примере комплекса ПФ-ДП-ПАК наглядно изображена на рис. 2.23

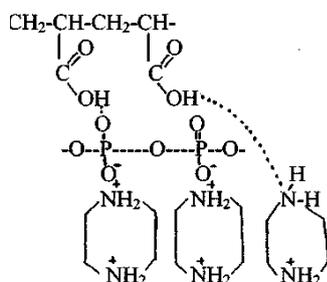


Рис. 2.23 Структура комплекса ПФ-ДП-ПАК

В работе определяли влияние условий комплексообразования на выход трехкомпонентных комплексов с низкомолекулярными посредниками. Зависимости выхода от pH реакционной среды представлены на рис 2.24.

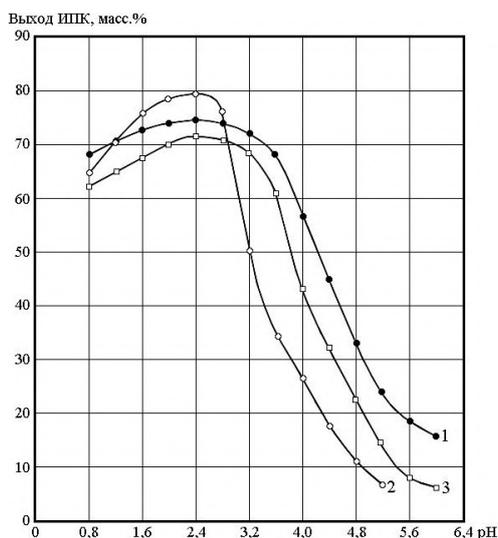


Рис. 2.24 Зависимость выхода ИПКП от pH реакционной среды: 1- ПАК-ПП-ПФ; 2- ПАК-ДП-ПФ; 3- ПАК-ЭДА-ПФ. $[ПФ]=[ПАК]=1/2[ЭДА, ПП, ДП]$; $C=0,25$ моль/л; $T=25\pm 0,1$ °С.

Кривые выхода получали смешением эквимольного количества полиэлектролитов при различных значениях pH (от 1 до 6) достигаемых при добавлении 2 N HCl . Концентрация полиэлектролитов составляла 0,25 моль/л, $T=25\pm 0,5^{\circ}C$. Образующийся осадок отфильтровывали и после удаления влаги взвешивали на аналитических весах.

Как следует из рис. 2.24 максимальный выход комплексов наблюдается в интервале значений pH от 3,2 до 1,8. Наибольший выход при этом характерен для комплекса К9 (80%) при pH 2,5. Это, по-видимому, связано со способностью данного посредника – дипиридила образовывать более прочные ассоциаты с каждой из полимерных кислот.

Известно, что все ИПКП образуются с очень высокой скоростью, непосредственно в момент сливания реакционных растворов. При разбавлении исходных растворов скорость осаждения комплекса не снижается, но при достижении определенной (достаточно низкой) концентрации реагентов, реакция образования комплекса скачкообразно прекращается. Это, вероятно, связано с тем, что низкомолекулярное основание не может образовывать в пределах ИПКП определенной длины последовательностей, необходимых для стабилизации всего комплекса в целом. Следовательно, для низкомолекулярных посредников, отличающихся различной способностью к ассоциации в водной среде, величина граничных концентраций должна также отличаться [93].

В работе было определено, что в кислой области значений pH 2,5 для комплекса с этилендиамином и пиперазином такая граница соответствует концентрации - 0,002 моль/л, а с дипиридилем – 0,0005

моль/л. Иными словами для образования комплекса с ДП, более склонного к ассоциации в воде, требуется значительно меньшая концентрация ионов $ДПН^+$ вблизи цепей поликислот, чем в случае комплексов с ЭДА или ПП менее склонных к ассоциации.

В ходе проведения исследований была показана возможность увеличения выхода ИПКП под воздействием электромагнитного поля. Установлено, что ЭМП увеличивает выход комплекса на 10-15%.

Важными характеристиками любых мелкодисперсных структур является их размер и удельная поверхность. Исследование порошков трехкомпонентных ИПКП методом РЭМ (рис.2.25 а) и определение их удельной поверхности в зависимости от размера частиц показало, что все комплексы в момент получения представляют собой наночастицы с размером от 15 до 55 нм, средняя удельная поверхность которых составляет порядка 150-200 м²/г. В случае воздействия ЭМП происходит существенное уменьшение размера частиц осадка комплекса (рис. 2.25 б).

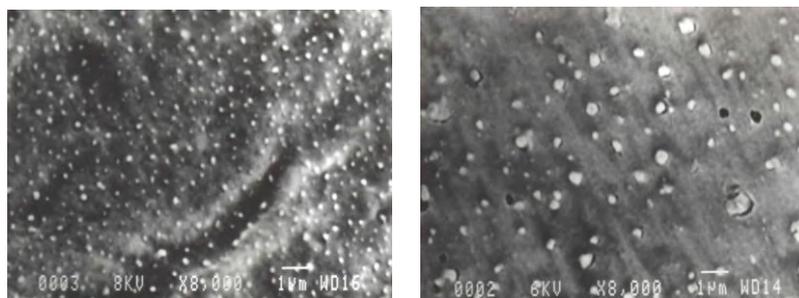


Рис. 2.25 Микрофотографии частиц ИПКП на основе ПАК-ДП-ДФ (увеличение 80).

2.5. Сравнительный анализ сорбционных и деформационно-прочностных свойств интерполимерных комплексов различного вида и состава

Особенностью интерполимерных комплексов являются их сверхвысокие сорбционные и транспортные характеристики по

отношению к парам воды. Максимально сорбированное комплексами количество влаги может составлять в среднем 5 молекул воды на ионную пару поликомплекса.

Такая уникальная способность является, прежде всего, следствием их химической природы и специфического строения, где наряду со спаренными упорядоченными гидрофобными двухтяжными участками комплементарных цепей, имеют место, так называемые, «дефекты» в виде «петель» и «хвостов», представляющие собой разобщенные звенья гидрофильной природы. Эти гидрофильные участки являются носителями свойств типичных для обычных полиэлектролитов. Вода ведет себя по отношению к ним как хороший растворитель, а по отношению к гидрофобным двухтяжным как нерастворитель. Такое строение обеспечивает способность нерастворимых в воде ИПК сильно набухать и проявлять в набухшем состоянии способность к высокоэластическим деформациям.

Присутствие «дефектов» в комплексах обусловлено разными причинами. Одна из них, как было показано в разделе 2.2, состоит в «замораживании» случайных межмолекулярных контактов на ранних стадиях быстропротекающих реакций комплексообразования, приводящих к получению стехиометричных комплексов, и их последующая перестройка в направлении «залечивания» дефектов. Другой фактор это отсутствие стерического соответствия между комплементарными цепями. Очевидно, что большинство полученных в работе комплексов являются продуктами стерически нерегулярных макромолекул.

Все вышесказанное, несомненно, предопределяет возможность использования различных ИПК в качестве высокогидрофильных добавок к гидрофобным полимерам.

В качестве сорбционных характеристик для всех полученных в работе комплексов определяли кинетику их набухания в воде, а также сорбцию паров водяного пара.

Как было показано в предыдущих разделах, все комплексы, полученные в работе, стабилизированы водородными связями, к образованию которых способны только неионизованные карбоксильные группы поликислот. Очевидно, что решающее влияние на их структуру и свойства будет оказывать pH реакционной среды.

Для проведения исследований все комплексы условно разделили на несколько групп. В первую из них объединили комплексы стехиометрического состава К1-К4 на основе ПАК (ПМАК) и неионогенных полимеров ПЭГ, ПВС, ПЭО, П(ЭО)ПО. Во вторую включили комплексы стехиометрического и нестехиометрического состава между ПМАК и производными целлюлозы (МЦ и ГЭЦ). Для них, помимо, влияния pH реакции комплексообразования, исследовали влияние на сорбционные характеристики мольного соотношения исходных компонентов.

При определении сорбционных параметров комплекса на основе ПАК –МФС по отношению к парам воды, полученного матричным синтезом, изучали совместное влияние условий протекания реакции комплексообразования и воздействия ЭМП.

В отдельную группу выделили интерполимерные комплексы с низкомолекулярными посредниками.

Для определения кинетики набухания в воде и сорбционной емкости, в зависимости от условий комплексообразования, комплексы получали в виде пленок или порошков.

На рис. 2.26 приведены кинетические кривые набухания ППК на основе ПАК(ПМАК) и ионогенных полимеров, полученных простым

смешением комплексообразующих веществ при их эквимольном соотношении, полученным при pH 1,5 и 3,5.

Видно, что степень набухания всех комплексов существенно зависит от pH реакционной среды их получения. Комплекс, полученный в более кислых средах, при pH 1,5, набухает менее эффективно, чем комплекс, полученный при pH 3,5. Такая зависимость связана с тем, что при низких значениях pH неионизованные карбоксильные группы ПАК или ПМАК полностью задействованы в образовании водородных связей с ОН (ПВС) или кислородной группой (ПЭГ, ПЭО П(ЭО)ПО) неионогенных полимеров в результате чего образуются стабильные комплексы с минимальным количеством «дефектов» и достаточно частой сеткой водородных связей. С увеличением pH реакционной среды комплексообразования часть карбоксильных групп переходит в ионизованное состояние, сеть сшивок становится реже, упаковка макромолекул более рыхлой, вследствие чего формируется комплекс, способный в большей степени набухать в воде.

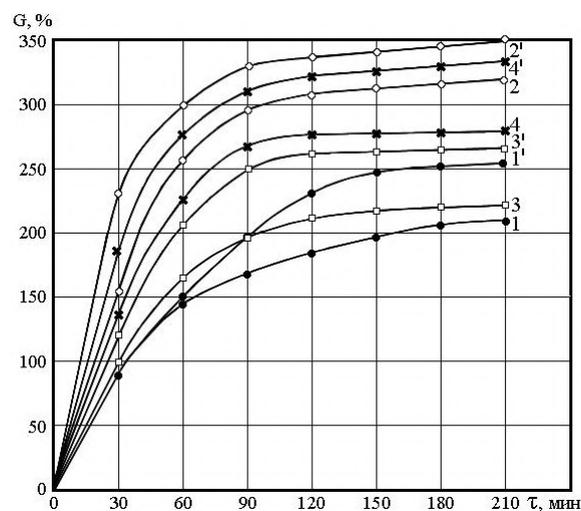


Рис. 2.26 Кинетика набухания пленок на основе ППК в воде, полученных при различных значениях pH для: 1,1' - ПМАК-ПЭГ (К1); 2, 2' - ПМАК-ПВС (К2); 3,3' - ПМАК-ПЭО (К3); 4,4' - ПМАК-П(ЭО)ПО (К4); 1,2,3,4 - pH 1,5; 1',2',3',4' - pH 3,5 [ПАК(ПМАК)]=[неионогенный полимер]=1:1; $C=0,25$ моль/л.

Сорбционные изотермы данной группы ППК были получены на пленках толщиной 0,3-0,4 мм при температуре $25 \pm 0,5$ °С и значениях относительной влажности воздуха P/P_s от 0,1 до 1 (рис. 2.27).

Изотермы сорбции показывают, что все комплексы в области низких значений относительной влажности P/P_s до 0,5 плохо сорбируют пары воды (не более 5%). Значительный рост сорбционной емкости происходит при относительной влажности P/P_s более 0,8. Несмотря на то, что равновесные значения сорбции для всех комплексов практически одинаковы и составляют порядка 50-60%, ход кривых несколько отличается. Так для комплекса К4, где имеет место дополнительный вклад «гидрофобного взаимодействия» в стабилизацию комплекса, вследствие наличия пропиленоксидного сегмента в составе сополимера, в области всех значений относительной влажности наблюдается более интенсивное сорбирование паров воды.

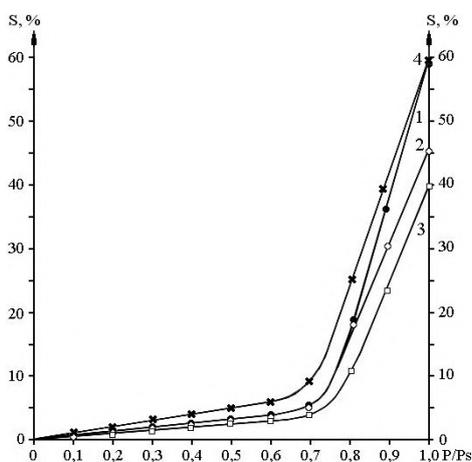


Рис. 2.27 Изотермы сорбции паров воды ППК: 1 - ПМАК-ПЭГ (К1); 2, –ПМАК-ПВС (К2); 3 – ПАК-ПЭО (К3); 4 – ПАК-П(ЭО)ПО (К4), полученных при pH 1,5; $[ПАК(ПМАК)]=[неионогенный\ полимер]=1:1$; $C=0,25$ моль/л; $T=25\pm 0,1^{\circ}C$.

При небольших значениях относительной влажности воздуха P/P_s от 0,2 до 0,7 сорбционные изотермы ИПК имеют характер сорбции гидрофобных полимеров. Очевидно, молекулы воды сначала занимают микропустоты ППК, затем перераспределяются и проникают в ранее недоступные места, раздвигая макромолекулы в наиболее энергетически выгодных местах, например, вблизи полярных групп. Вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия при расстекловывании аморфного комплекса он эффективно набу

Резкое увеличение количества сорбированной воды при относительной влажности P/P_s более 0,7, по-видимому, связано с капиллярной конденсацией влаги в образовавшихся пустотах вблизи полярных групп.

Полученные результаты также свидетельствуют о большой роли гидрофобных заместителей, вокруг которых в процессе комплексообразования также формируются микропустоты, способствующие увеличению сорбционной емкости за счет капиллярной конденсации уже при относительно низких значениях относительной влажности $P/P_s = 0,3-0,7$ (кривая 4 рис. 2.27).

На рис. 2.28-2.31 представлены результаты исследования сорбционных характеристик комплексов на основе ПМАК и производных целлюлозы МЦ (К5) и ГЭЦ (К6). В зависимости от стехиометрии комплексообразования эти комплексы получали либо в

виде растворов (нестехиометричные комплексы), либо в виде порошков (стехиометричные комплексы).

На рис. 2.28 представлены результаты исследования кинетики набухания ППК на основе ПМАК-МЦ (рис.2.28а) и ПМАК-ГЭЦ (рис. 2.28б), полученные при различном эквимольном соотношении поликислоты и полисахарида в кислой области значений pH 2.

Экспериментальные значения для образцов ППК различного состава свидетельствуют о неаддитивной зависимости сорбционных характеристик от состава, что указывает на избирательный характер взаимодействия при образовании ППК.

Большой набухающей способностью обладают комплексы нестехиометрического состава, содержащие значительный избыток ПАК. В наименьшей степени и с меньшей скоростью набухают комплексы с равным молярным соотношением исходных компонентов.

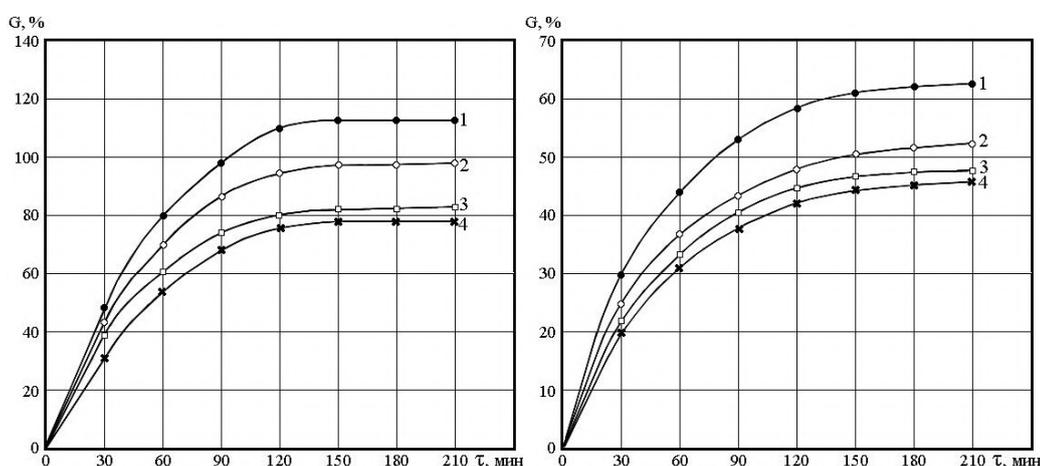


Рис. 2.28 Кинетика набухания в воде ППК на основе ПМАК и МЦ (а) и на основе ПМАК и ГЭЦ, полученных при различных молярных соотношениях: 1- 4:1; 2-2:1; 3-1:4; 4- 1:2 ; pH 2; $C=0,25$ моль/л. $T= 25\pm 0,1^{\circ}C$

На рис.2.29 показана кинетика набухания комплексов К5 и К6 полученных при различных значениях pH . Кривые 1 и 2 (рис.2.29)

соответствуют комплексам ПМАК-МЦ (1) и ПМАК-ГЭЦ (2) образованным при pH 2, когда диссоциация карбоксильных групп ПМАК подавлена и имеет место образование, за счет кооперативной системы водородных связей достаточно компактных гидрофобизованных комплексов, выпадающих в осадок.

Комплексы К5 и К6 сформированные в слабокислой среде при pH 6 (1' и 2') представляют собой гидрофильные ассоциаты развернутой структуры, так как в этих условиях из-за наличия в макромолекулах ПМАК большого числа ионизованных групп, неспособных к образованию водородных связей, поликомплексы обладают устойчивостью к агрегации и представляют собой растворы. Пленки таких комплексов обладают большей набухающей способностью.

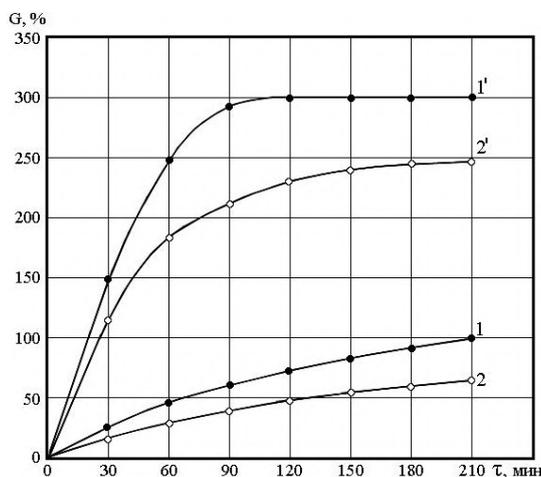


Рис. 2.29 Кинетика набухания в воде ППК на основе ПМАК и ГЭЦ, полученных при различных значениях pH : 1, 1' ПМАК-МЦ (К5) и 2, 2' - ПМАК –ГЭЦ (К6) с соотношением $[ПМАК] : [МЦ(ГЭЦ)] = 4:1$ при pH 2 (1,2) и pH 5 (1',2'); $C=0,25$ моль/л; $T= 25\pm 0,1^{\circ}C$.

На рис. 2.30 приведены изотермы сорбции паров воды ППК на основе ПМАК и производных целлюлозы для комплексов состава 4:1, полученных при pH 2 и pH 5. Видно, что комплексы, полученные в кислых средах в области невысоких значений относительной влажности до $P/P_s = 0,2$, ведут себя подобно гидрофобным полимерам. Резкий подъем сорбционной кривой при $P/P_s > 0,7$ связан с проникновением воды в надмолекулярную структуру комплекса и ослаблением межмолекулярных связей. Для комплексов, полученных при pH 5 начальный рост сорбционной емкости при P/P_s до 0,7 более значителен и составляет порядка 15%, при этом равновесная сорбция при $P/P_s=1$ достигает 80%.

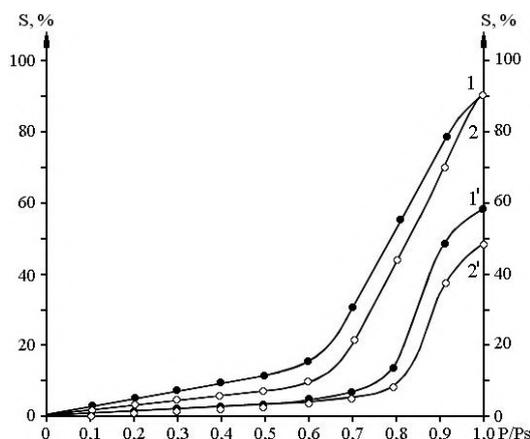


Рис. 2.30 Изотермы сорбции паров воды ППК на основе ПМАК и ГЭЦ, полученных при различных значениях pH : 1, 1' ПМАК-МЦ (К5) и 2, 2' - ПМАК – ГЭЦ (К6) с соотношением $[ПМАК] : [МЦ(ГЭЦ)] = 4:1$ при pH 2 (1,2) и pH 5 (1',2'); $C=0,25$ моль/л; $T= 25\pm 0,1^{\circ}C$.

Очевидно различие в поведении комплексов К5 и К6. Первый из них из-за наличия дополнительного вклада «гидрофобного взаимодействия» обладает более высокими сорбционными характеристиками вследствие отмеченного выше конденсационного

характера сорбции водяных паров в микропустотах, образующихся вокруг гидрофобных заместителей поликомплекса.

На рис. 2.31 представлены результаты исследования комплексного влияния электромагнитного поля и таких факторов как мольное соотношение ПАК и МФС и pH реакционной среды на сорбционные свойства ППК ПАК-МФС (К7).

Исследование кинетики набухания комплексов ПАК: МФС в воде (рис.2.31 а, б) при различном содержании звеньев полиакриловой кислоты и мочевиноформальдегидного сополимера, полученных при pH 2, показало, что комплексы, необработанные полем (рис.2.31 а), имеющие недостаток ПАК (1:3; 1:2; и 1:1), набухают в воде медленно и неэффективно.

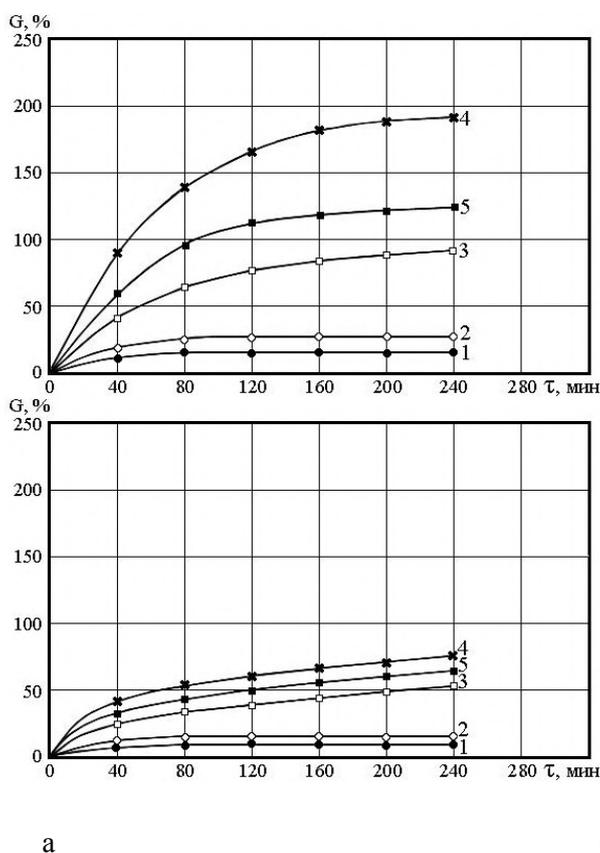


Рис 2.31 Кинетика набухания в воде а - необработанных, б – обработанных ЭМП ППК на основе ПАК-МФС полученных при соотношении: 1-1:2; 2 -1:1;; 3- 2:1; 4-4:1; 5-6:1; pH 2; $C=0,25$ моль/л; $T= 25\pm 0,1^{\circ}C$.

Увеличение доли звеньев ПАК (2:1; 4:1) приводит к более значительному набуханию образцов. Наибольшая степень набухания наблюдалась при соотношении ПАК и МФС 4:1. Дальнейшее увеличение соотношения звеньев до 6:1 не увеличивает степень набухания. Можно предположить, что при шестикратном избытке ПАК поликомплекс вовсе не образуется, а в раствор переходит избыток полиакриловой кислоты.

Точно так же, как и для комплексов, полученных простым смешением водных растворов комплементарных веществ, для комплекса ПАК-МФС была изучена кинетика набухания пленок, сформированных при соотношении звеньев 4:1, при разных значениях pH в условиях действия поля и вне его воздействия. Результаты исследований представлены на рис. 2.32 (а,б).

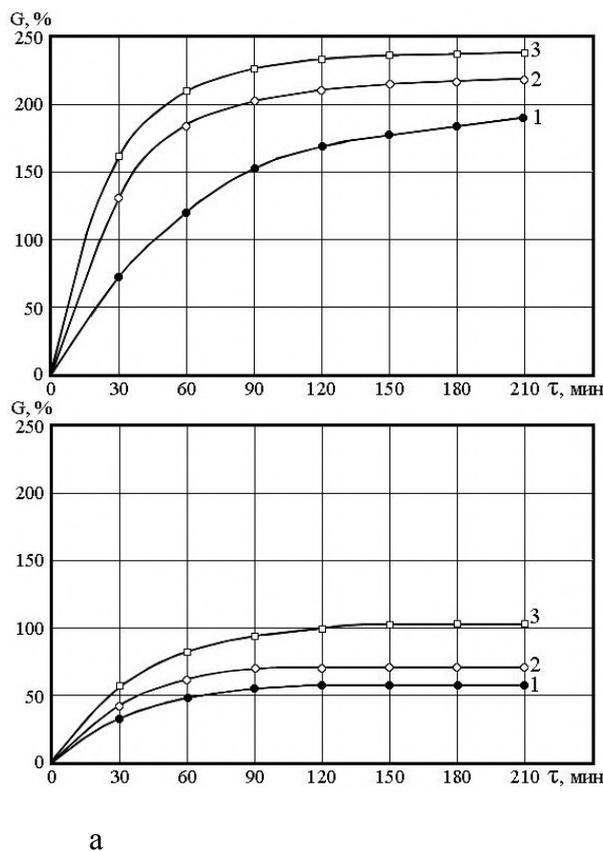


Рис. 2.32 Кинетика набухания в воде а - необработанных, б – обработанных ЭМП ППК полученных на основе ПАК-МФС при соотношении [ПАК] :[МФС] =4:1 и pH : 1-2,0 ; 2- 4,0; 3-6,0 ; $C=0,3$ моль/л; $T= 25\pm 0,1^{\circ}C$.

Видно, что в отсутствие поля комплекс, полученный при pH 6, набухает заметно быстрее и в большей степени, чем комплекс, полученный при pH 2, что, как и в предыдущих случаях, связано с характером ионизации карбоксильных групп при варьировании кислотности среды.

Аналогичные исследования комплекса, модифицированного электромагнитным полем (рис. 2.32 б), показали, что в данном случае pH реакционной среды получения комплекса в весьма незначительной степени влияет на процесс его набухания. Это, по-видимому, обусловлено тем, что в кислой и в нейтральной среде содержатся в основном карбоксильные группы полиакриловой кислоты, полностью задействованные в образовании водородных

связей с амидными группами мочевиноформальдегидного сополимера.

Исследования сорбции паров воды полимер-полимерными комплексами, полученными в широком диапазоне значений pH , вне действия ЭМП (рис. 2.33) показали, что комплексы, полученные при низких значениях pH в области невысоких значений относительной влажности $P/P_s = 0.6$, ведут себя как хрупкие стекла, плохо сорбирующие влагу (не более 4%). При больших значениях относительной влажности воздуха темп роста сорбированной влаги резко увеличивается, особенно это заметно при относительной влажности P/P_s большей 0,7.

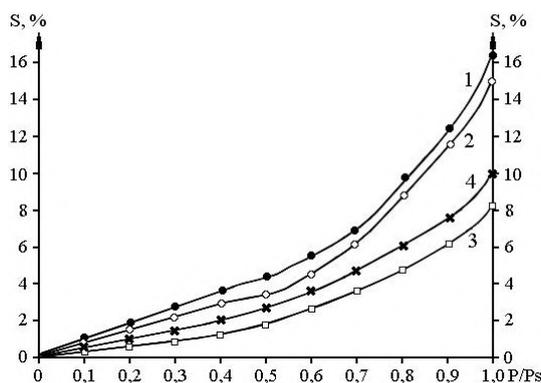


Рис. 2.33 Кривые сорбции паров воды ППК на основе ПАК-МФС: 1,2 - необработанных,; 3,4 – обработанных ЭМП, полученных при соотношении $[ПАК] : [МФС] = 4:1$ и pH 2 (1,3) и pH 4 (2,4).

В этой области, по-видимому, как и для рассмотренных ранее систем, происходит расстекловывание аморфных областей поликомплекса, что в свою очередь ведет к резкому увеличению сорбционной емкости полимера. В целом для комплексов, полученных в кислых средах, равновесная сорбционная емкость не велика и составляет порядка 15%.

Для комплексов, полученных при $pH=5$ и 6 (рис.2.34, 1,2) рост сорбционной емкости происходит уже при относительной влажности

порядка $P/P_s = 0,3$, а равновесная сорбция достигает значения порядка 70%.

Для комплексов, полученных в условиях электромагнитного воздействия (рис.2.33 - 2.34 кр. 3, 4), характерны не высокие значения сорбционной ёмкости, фактически совпадающие со значениями данных показателей для немодифицированных комплексов, полученных в кислых средах.

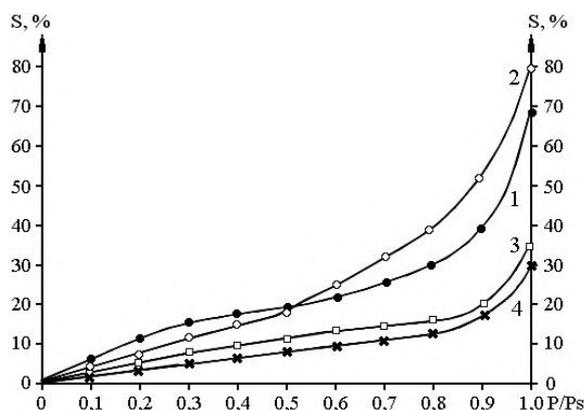


Рис. 2.34. Кривые сорбции паров воды ППК на основе ПАК-МФС: 1,2 - необработанных,; 3,4 – обработанных ЭМП, полученных при pH 6,0 (1,3) и pH 7 (2,4).

В целом применение электромагнитного поля приводит к получению интерполимерного комплекса, строение которого в значительной степени отличается от строения комплекса, полученного из немодифицированных полевых растворов исходных веществ. В отсутствие поля “дефектность” структуры комплекса, в значительной степени влияющая на степень его гидрофильности, легко варьируется условиями синтеза (pH реакционной среды, концентрацией компонентов, температурой), в случае электромагнитного воздействия комплекс более устойчив к изменению

условий комплексообразования, и, фактически, во всём исследуемом диапазоне значений pH и соотношений исходных компонентов приобретает гидрофобные свойства.

Аналогичные исследования сорбционных свойств были проведены для трехкомпонентных ИПК с низкомолекулярными посредниками, полученными в виде мелкодисперсных порошков. В предыдущем разделе было показано, что подобные комплексы в отличие от двухкомпонентных ППК имеют достаточно широкий pH интервал комплексообразования от 0.8 до 6.0.

На рис. 2.35 приведены результаты исследования кинетики набухания порошков ИПКП, полученных при pH 2,5 и 5,8. Видно, что, как и в случае полимер-полимерных комплексов, для трехкомпонентных ИПК характерна тенденция образования более стабильных, хуже набухающих ассоциатов при низких значениях pH . С увеличением pH до 5,8 и приближении к верхней границе комплексообразования происходит интенсификация реакции и возрастание степени набухания готового продукта.

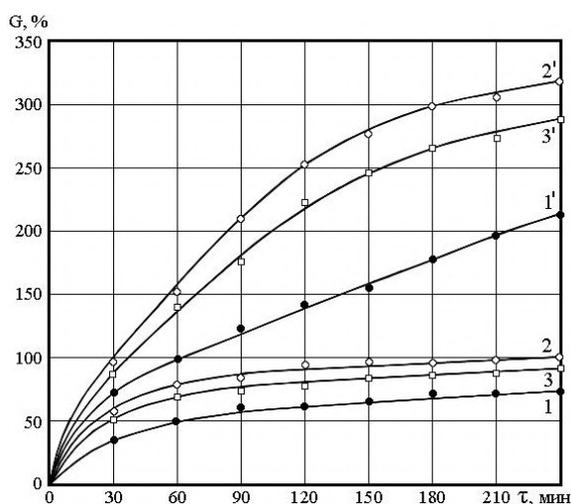


Рис. 2.35 Кинетика набухания ИПКП на основе: 1,1' - ПАК-ПП-ПФ; 2,2' - ПАК – ДП-ПФ; 3,3' - ПАК-ЭДА-ПФ, полученных при различных значениях pH : 1,2,3 - 2,5; 1',2',3' - 5,8.

Изотермы сорбции трехкомпонентных ИПК с посредником получали для порошков комплексов при температуре $25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности P/P_s от 0,1 до 1,0 (рис. 2.36)

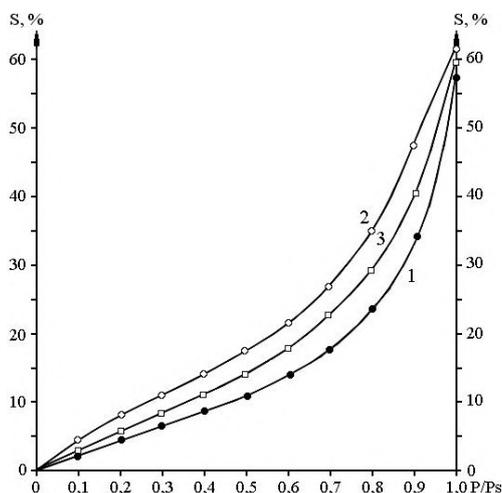


Рис. 2.36 Изотермы сорбции паров воды ИПКП на основе: 1 - ПАК-ПП-ПФ; 2 - ПАК -ДП-ПФ; 3 - ПАК-ЭДА-ПФ, полученных при pH 5,8.

Видно, что полученные кривые имеют похожий характер. До относительной влажности $P/P_s = 0,7$ сорбция составляет не более 20% и резко возрастает при значениях P/P_s от 0,7 до 1,0. Все исследованные ИПКП при $P/P_s = 1,0$ имеют приблизительно одинаковую сорбционную емкость, порядка 58-60%.

В целом проведенные исследования влияния условий комплексообразования на сорбционные свойства полученных интерполимерных комплексов показывают возможность и целесообразность их применения для модификации полимерных композиций и материалов при производстве синтетических кож в направлении их гидрофилизации. Большое значение при этом имеет возможность изменения степени гидрофильности получаемых комплексов и их сорбционной способности по отношению к парам

воды путем варьирования условий протекания реакций интерполимерного взаимодействия без изменения химического состава исходных компонентов комплекса.

Известно, что область применения ИПК во многом ограничена физико-механическими характеристиками пленок, полученных на их основе, поскольку большинство полимер-полимерных комплексов в сухом состоянии, как правило, представляют собой хрупкие стекла.

При выборе ППК для модификации полимерных композиций интерес, прежде всего, представляли такие системы, для которых температура стеклования лежит ниже $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, вследствие отмеченного выше пластифицирующего действия на них воды.

Исходя из анализа сорбционных характеристик, очевидно, что наилучшими свойствами должны обладать пленки которые уже при относительной влажности $P/P_s = 0,65$ проявляют эластомерное поведение.

Для исследования были выбраны системы, обладающие лучшими сорбционными характеристиками, прежде всего, при низких значениях относительной влажности, а именно комплексы К1, К2 и К4 эквимолярного состава, полученные при $pH\ 3,5$, комплексы К5 и К6 в виде растворов, при соотношении 4:1, полученные при $pH\ 5$ и комплекс К7 состава 4:1, полученный при $pH\ 6$ в виде геля. Для всех исследуемых систем были получены деформационно-прочностные кривые, идентичные приведенным на рис. 2.37 для комплекса К5 на основе ПМАК и МЦ.

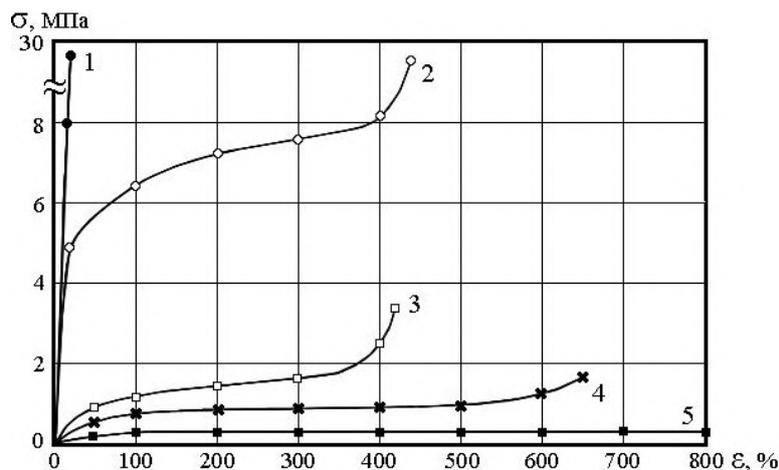


Рис. 2.37 Деформационно-прочностные кривые пленок ППК ПАК-МЦ, кондиционированных при различных значениях относительной влажности P/P_s : 1-0; 2-0,32; 3- 0,58; 4-0,65; 5 - 0,75. $T=25\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Кривые, представленные на рис 2.37, отражают результаты одноосного растяжения пленок ППК, выдержанных в эксикаторах при $T=20\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, содержащих насыщенные растворы низкомолекулярных электролитов, соответствующих относительным влажностям $P/P_s = 0,32$ (CaCl_2); $P/P_s = 0,55$ ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); $P/P_s = 0,65$ (NaN O_2) и $P/P_s = 0,75$ (NaCl). Нулевая влажность создавалась серной кислотой.

Видно, что деформационно-прочностные кривые значительно различаются между собой и ряд из них имеет характерную для эластомеров S-образную форму. В таблице 2.4 приведены значения условного модуля упругости от относительной влажности P/P_s для ряда исследуемых в работе ИПК.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что снижение модуля пленок происходит при переходе к более высоким значениям P/P_s , что связано с усилением пластифицирующего действия воды на полимер

Таблица 2.4 Значения условного модуля для ИПК

Комплекс	Значение условного модуля E , МПа в зависимости от относительной влажности P/P_s			
	0,32	0,55	0,65	0,75
К1	5,9	2,1	0,66	0,15
К2	7,2	2,3	0,71	0,11
К4	5,6	1,03	0,95	0,39
К5	5,3	1,0	0,52	0,25
К6	6,4	1,9	0,73	0,45
К10	8,5	2,2	0,64	0,52

Пластифицирующее действие воды для полиэлектролитных комплексов, согласно модели, предложенной в работе [289], связано с наличием трех областей проявления их физико-механических свойств в зависимости от количества поглощенной воды. При малом количестве сорбируемой воды имеют место лишь полярные взаимодействия внутри структурной сетки ИПК и пленки ведут себя стеклообразные системы. Это соответствует кривым 1 и 2 на рис. 2.37 для пленок, выдержанных при $P/P_s = 0$ и $P/P_s = 0,32$. При дальнейшем увеличении сорбируемой воды начинает проявляться эластомерное поведение пленок, вследствие ослабления межмолекулярного взаимодействия. При этом комплекс переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Это характерно для пленок всех комплексов, полученных при относительной влажности P/P_s 0.5-0.65 (кр.3,4) . Дальнейшее увеличение содержания воды (кривая 5) приводит к возрастанию доли пластической деформации - это последняя область взаимодействия комплекса с водой, где резко снижается интенсивность межмолекулярного взаимодействия и возрастает подвижность макромолекул.

Таким образом, по всей совокупности и особенностям проявления комплекса физико-механических и сорбционных свойств, а также по возможности получения ИПК в виде растворов, гелей и порошков,

рассматриваемые комплексы представляют большой интерес в качестве гидрофилизующих модифицирующих добавок как лицевых покрытий, так и нетканых волокнистых основ для получения многослойных волокнисто-пористых композиционных материалов и покрытий.

ГЛАВА 3. ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

3.1. Модификация растворов ПЭУ растворами и гелями ИПК

В настоящей работе впервые рассмотрено и предложено применение ИПК для модификации растворов ПЭУ при их переработке методом фазового разделения в среде нерастворителя.

В качестве объектов для модификации использованы растворы ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* и Витур 6253.

Полиэфируретан марки Санпрен *LQE -18* (фирмы Санио Кемикл, Япония) – линейный полимер, полученный двухстадийным синтезом на основе сложного олигоэфира и диизоцианата. Среднемассовая молекулярная масса продукта составляет около 32000. Полиэфируретан марки Витур Р 6253 (НПО «Полимерсинтез» г. Владимир)- продукт взаимодействия 4,4' - дифенилметандиизоцианата и полиэтиленбутиленгликольадипината при соотношении *NCO OH* при соотношении групп *NCO OH* равным 5:1, полученный двухстадийным синтезом. Среднемассовая молекулярная масса продукта составляет около 37000.

В работе использовали 20% растворы. В качестве растворителя ПЭУ применяли *N,N*-диметилформамид ($CH_3)_2NCHO$ – органический растворитель, $t_{пл} = -61^{\circ}C$, $t_{кип} = 153^{\circ}C$, $d_4^{25} = 0,9445$, $n_D^{20} = 1,4269$, совместимый с водой, органическими растворителями.

Так как растворы ПЭУ указанных марок представляют собой ньютоновские жидкости и, по крайней мере, вплоть до концентрации 20% не проявляют признаков структурированности, интерес к

использованию комплексов определялся возможностью их влияния на изменение степени структурирования полимерных растворов, особенности их поведения в процессе фазового разделения, характер структуры формирующихся при этом пористых покрытий и их свойства.

Применение интерполимерных комплексов в виде растворов представлялось эффективным не только с точки зрения создания дополнительных центров структурообразования, но и дополнительной гидрофиллизации ПЭУ полимерной матрицы с целью повышения ее сорбционной активности по отношению к парам воды.

Для модификации растворов ПЭУ использовали ряд полученных и исследованных ИПК– комплекс К2 на основе ПМАК и ПВС, комплекс К4 на основе ПАК и П(ЭО)ПО, полученный в экранированном растворителе (смесь ДМФА с водой (30:70)), нестехиометрические комплексы К5 на основе ПМАК и МЦ (4:1) и К6 на основе ПМАК и ГЭЦ (4:1).

Комплекс К2 представлял собой гель, все остальные комплексы – растворы в воде (К5, К6) или в смеси воды с органическим растворителем (комплекс К4).

Основным критерием выбора концентрационного ряда комплексов, как и в случае спиртов алифатического ряда, явилась осаждающая способность водных растворов или гелей ИПК, определяющая такое их содержание в системе, которое не приводит к расслоению и высаждению ПЭУ композиции (табл.3.1).

Таблица 3.1 Осаждающая способность гелей и растворов ИПК по отношению к растворам ПЭУ

Комплекс	Количество ИПК, вызывающее расслоение раствора	
	Санпрен <i>LQE-18</i>	Витур 6253
К2	25,9	29,2
К4	30,6	35,7
К5	24,6	27,9
К6	22,7	23,6
вода	6,0	11,3

Видно, что по осаждающей способности ИПК образуют ряд ПАК - П(ЭО)ПО < ПМАК-ПВС < ПМАК-МЦ < ПМАК-ГЭЦ. Полученная зависимость довольно хорошо согласуется со структурными особенностями используемых комплексов и степенью их гидрофильности. Как было показано в гл.2. стехиометрические комплексы (К2 и К4) имеют более «компактную» структуру связанную с большим количеством карбоксильных групп ПАК (ПМАК), способных в низких областях значений pH комплексообразования взаимодействовать с образованием водородных связей с гидроксильными (эфирными) группами комплементарных неионогенных полиэлектролитов. Комплексы же нестехиометрического состава, содержащие свободные группы *COOH* полиакриловых кислот, не задействованные в комплексообразовании и имеющие в структуре «дефекты» в виде «петель» и «хвостов», придающие им гидрофильность.

Этим, по-видимому, частично объясняется меньшая осаждающая способность комплексов ПМАК-ПВС и ПАК-П(ЭО)ПО по сравнению с комплексами К5 и К6. Кроме того, для комплекса К 4 низкая осаждающая способность, по сравнению с другими системами, связана с его получением в экранированном растворителе, содержащем ДМФА, что обеспечивает большую устойчивость к нему

растворов ПЭУ и возможность ведения большего количества комплекса в раствор.

Система ПМАК-ПВС, в отличие от остальных комплексов, представляет собой гель. Вода в таком комплексе находится в связанном состоянии и в меньшей степени конкурирует с растворителем ДМФА за взаимодействие с макромолекулами ПЭУ. Это, по-видимому, наряду со стехиометрическим составом комплекса, вносит вклад в снижение его осаждающей способности.

Сравнивая растворы ПЭУ марки Санпрен и Витур Р 6253 между собой, очевидно, что последний обладает большей фазовой устойчивостью к применяемым добавкам.

Результаты модификации растворов ПЭУ интерполимерными комплексами представлены на рис. 3.1. Видно, что в случае введения комплекса К2 в растворы ПЭУ обеих марок, вязкость довольно резко падает, и пройдя через минимум, повышается. В случае комплекса К4, падение вязкости носит более плавный характер, после чего происходит рост этого показателя. В случае модификации комплексами К5 и К6 вязкость растворов ПЭУ возрастает.

Участок падения вязкости до достижения минимума, в случае комплексов К2 и К4, связан, по-видимому, с понижением концентрации полимера в растворе вследствие его разбавления. Для комплекса К2, в виду его гелеобразного состояния, первоначальный участок падения вязкости может быть связан так же с появлением определенной микрогетерогенности системы из-за ограниченной совместимости геля комплекса с раствором ПЭУ.

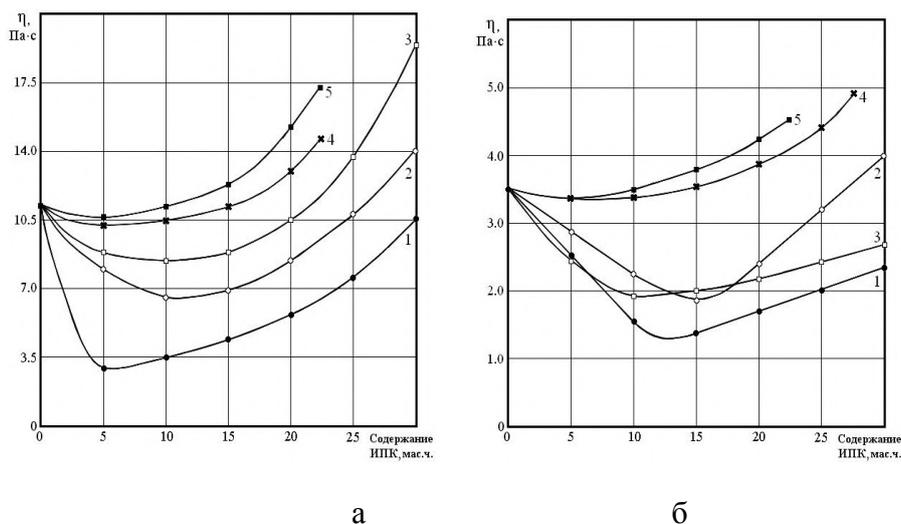


Рис. 3.1. Зависимость вязкости растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* (а) и Витур 6253 (б) от количества введенного ИПК: 1 – К2; 2 - К3; 3 - К4; 4 - К5; 5 - К6. $T = 25$ °С.

Рост вязкости является следствием ухудшения качества растворителя ДМФА, которое сопровождается нарастанием в растворе флуктуаций, т.е. раствор переходит в состояние близкое к началу фазового разделения.

При введении нестехиометрических комплексов К5 и К6 раствор, по- видимому, сразу попадает в область структурирования, которая оказывается более широкой, чем в случае применения стехиометрических систем.

На рис. 3.2- 3.6 приведены кривые течения 20% растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных комплексами К 2, К4, К5 и К6 в количестве от 5 до 20 мас.ч.

На кривых вязкого течения для ряда исследуемых систем при малом содержании комплексов имеет место участок гидродинамического структурирования растворов, где происходит небольшое возрастание вязкости с увеличением скорости сдвига.

Наиболее ярко этот участок выражен для раствора ПЭУ, модифицированного комплексом К 2. Этот эффект характерен для систем, макромолекулярные клубки которых способны разворачиваться, а также систем, в состав которых входят атомные группировки резко различающиеся полярностью и способностью к избирательным взаимодействиям [94].

При увеличении содержания комплексов для части композиций происходит снижение вязкости в сочетании с эффектом аномалии вязкости на начальном участке кривой течения (комплекс К 2, К4).

Введение в 20% растворы 5-10 мас.ч. комплексов К4, К5 и К6 приводит к незначительным колебаниям вязкости. На начальных участках кривых наблюдается рост вязкости при возрастании скорости сдвига (явление структурирования), затем появляется участок, соответствующий разрушению структуры раствора, а затем участок повышения вязкости. При дальнейшем увеличении скорости сдвига происходит типичное снижение вязкости раствора при интенсификации гидродинамического воздействия.

Такое реологическое поведение растворов в сдвиговом режиме говорит о наличии в них разнообразных физических взаимодействий, что может приводить в зависимости от скорости сдвига, как к гидродинамическому разрушению его структуры, так и к дополнительному структурированию.

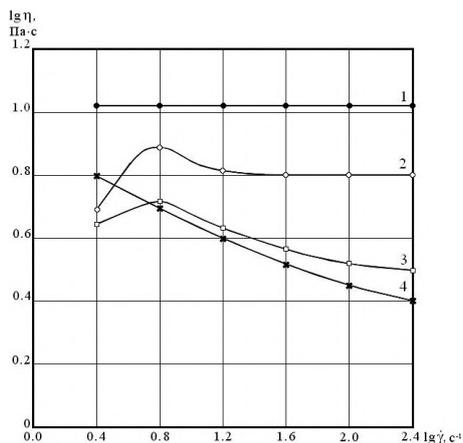


Рис. 3.2 Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных К2: 1 - 0; 2 - 5; 3 - 10; 4 - 20 мас.ч. $T = 25 + 0, 1^{\circ}\text{C}$.

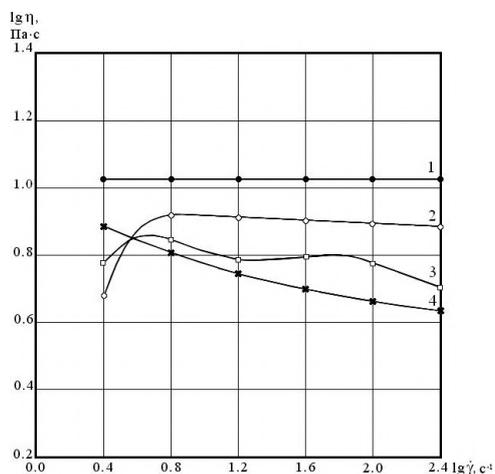


Рис. 3.3 Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных К3: 1 - 0; 2 - 5; 3 - 10; 4 - 20 мас.ч. $T = 25 + 0, 1^{\circ}\text{C}$.

Увеличение содержания в растворе комплексов до 20 мас.ч устраняет колебания значений вязкости. В этих растворах во всем исследуемом диапазоне скоростей сдвига наблюдается аномалия вязкости связанная с разрушением межмолекулярных контактов при увеличении скорости сдвига (кр.3,4).

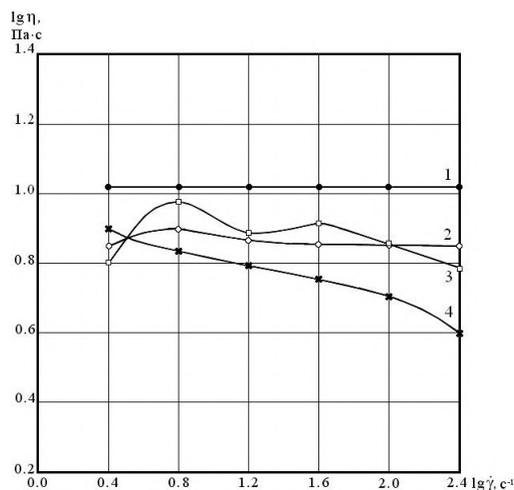


Рис. 3.4. Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных К4: 1 – 0; 2- 5; 3 -10; 4-20 мас.ч.; $T=25 + 0, 1^{\circ}\text{C}$.

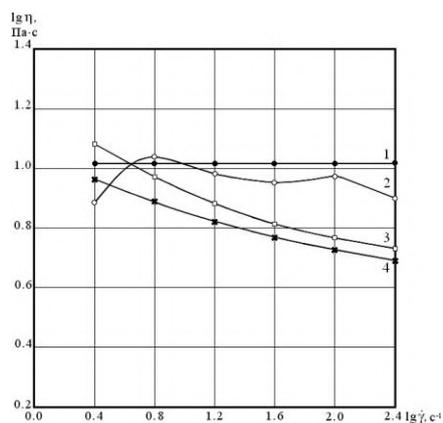


Рис. 3.5. Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных К5: 1 –0; 2- 5; 3 -10; 4 - 20 мас.ч.; $T=25 + 0, 1^{\circ}\text{C}$.

Различие в поведении композиций, модифицированных спиртами и комплексами, позволило предположить возможность образования водородных связей между растворами ПЭУ и ИПК.

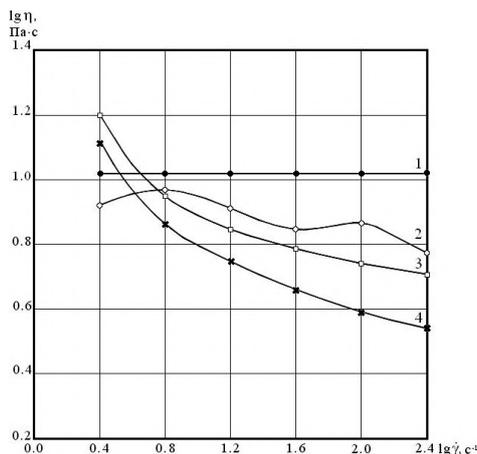


Рис. 3.6. Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных К6: 1 – 0; 2 - 5; 3 - 10; 4-20 мас.ч.; $T = 25 + 0, 1^{\circ}\text{C}$

Исследование кинетики фазового разделения растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных комплексами, методом перемещающейся оптической границы показало, что наибольшая скорость фазового разделения (наибольший угол наклона прямой к оси абсцисс) наблюдается для систем, модифицированных К5 и К6 (рис. 3.7 б, в). Система, модифицированная полимер-полимерным гелем К2 (рис. 3.7 а) обладает самой низкой скоростью фазового разделения, а раствор, модифицированный комплексом К 4 (рис. 3.7 г), занимает промежуточное положение.

Следует отметить, что введение любого из ИПК, даже в незначительном количестве, вызывает увеличение скорости фазового разделения по сравнению с немодифицированным раствором ПЭУ. Таким образом, все ИПК способствуют интенсификации процесса взаимодиффузии в модифицированных ими растворах ПЭУ.

Для анализа пористой полимерных студней на промежуточных стадиях фазового разделения растворов в среде осадителя использовали метод замораживания с последующим удалением

жидкой фазы (смеси растворителя с осадителем) методом сублимационной сушки [95].

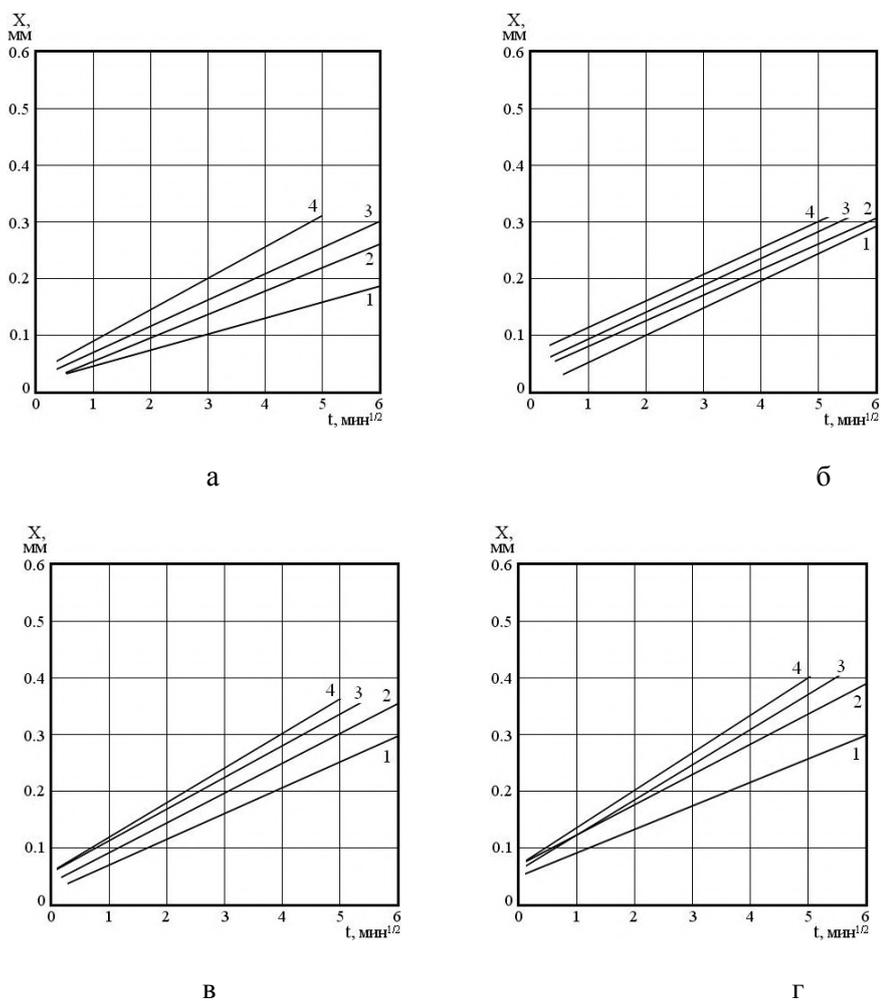


Рис. 3.7. Влияние растворов ИПК К2(а); К4 (б), К5 (в) и К6 (г) на скорость фазового разделения ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* . Содержание ИПК: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20 мас.ч. $T=25\pm 0,1$ °С.

На стекле с помощью ракли отливали раствор полимера, который подвергали фазовому разделению в 30% -ом растворе ДМФА в воде в течение 10 и 20 минут. После чего лабильную пленку

(полимерный гель) извлекали из ванны структурообразования, удаляли с ее поверхности избыток жидкости и быстро погружали в емкость с жидким азотом.

Для удаления из пористого каркаса студня замороженной смеси растворителя с осадителем использовали сублиматор «Иней -3-2» (Россия). Режимы сублимации составили: $P=0,3$ мм.рт.ст; температура на конденсаторе от 70 до -65°C , на плитах от -70 до $+25^{\circ}\text{C}$.

Определение температур фазовых переходов водных растворов ДМФА проводили экспериментально. Для чего на низкотемпературный термометр намораживали смесь растворителя с осадителем определенного состава путем неоднократного и последовательного погружения его в смесь и сосуд Дюара. При этом в одних случаях происходил процесс стеклования смеси (прозрачная субстанция), в других ее кристаллизация (образование кристаллов). Температуру этих явлений фиксировали визуально согласно показаниям термометра, считая началом фазового перехода (в случае кристаллизующейся смеси), появление признаков жидкой фазы на поверхности термометра, а окончанием – стекание жидкой капли с термометра.

Для получения количественной информации о микроструктуре пористых образцов применяли метод цифровой обработки изображений. Система включала в себя компьютер с процессором, снабженный устройством сопряжения для ввода изображений с телекамер и с растровых электронных микроскопов.

После передачи изображения объекта в компьютер оно корректировалось и обрабатывалось с помощью программного обеспечения. Программные средства позволяли выделить из изображения определенные фрагменты для анализа (поры, частицы,

включения и т.д.) и провести полный морфологический анализ микроструктуры с получением значений пористости, суммарной площади и общего периметра пор, числа пор, размера и коэффициента формы одной поры, распределение пор по размерам и по форме.

Количество обработанных фрагментов на каждой фотографии составляло не менее 300 шт. Результаты анализа и анализируемые изображения выдавались на экран и представляли собой гистограммы распределения пор по размерам и форме.

При проведении исследований не удалось зафиксировать структуру модифицированных комплексами полимерных студней на промежуточных стадиях фазового разделения из-за их лабильности. Поэтому метод был применен только для образцов, сформированных после промывки.

На рис. 3.8-3.11 представлены результаты структурных исследований методом цифрового анализа РЭМ изображений пористых пленок на основе растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных комплексами К2 (рис. 3.8 и 3.9) и К6 (рис. 3.10 и 3.11), после стадии промывки и сушки.

Из рис. 3.8 следует, что модификация растворов ПЭУ гелем К2 приводит к формированию после процесса промывки довольно однородной микроструктуры, для которой характерно полное отсутствие каплевидных пор. В структуре образца преобладают поры малого диаметра порядка 1,41-5,63 мкм. Из гистограмм распределения пор по форме (рис. 3.8 б) следует, что в пленке преобладают поры правильной округлой формы (форм фактор близок к 1). Относительная пористость при этом составляет порядка 70%.

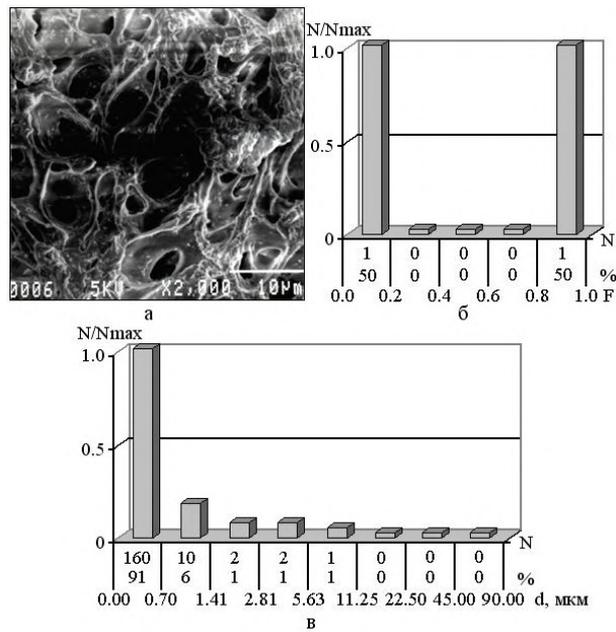


Рис. 3.8 Микрофотография (а) и гистограммы распределения пор по форме (б) и размерам (в) для пористой пленки ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированной комплексом К2 (20 мас.ч), после промывки. Увеличение 2000.

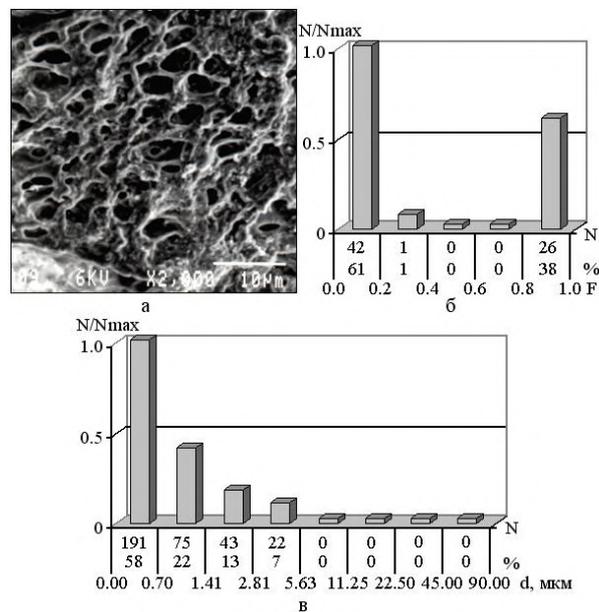


Рис. 3.9. Микрофотография (а) и гистограммы распределения пор по форме (б) и размерам (в) для пористой пленки ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированной комплексом К2 (20 мас.ч), после сушки. Увеличение 2000.

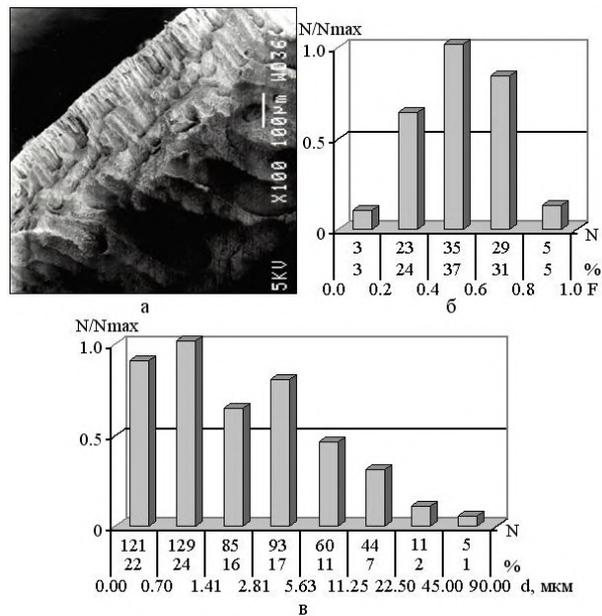


Рис. 3.10. Микрофотография (а) и гистограммы распределения пор по форме (б) и размерам (в) для пористой пленки ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированной комплексом К6 (20 мас.ч), после промывки. Увеличение 200.

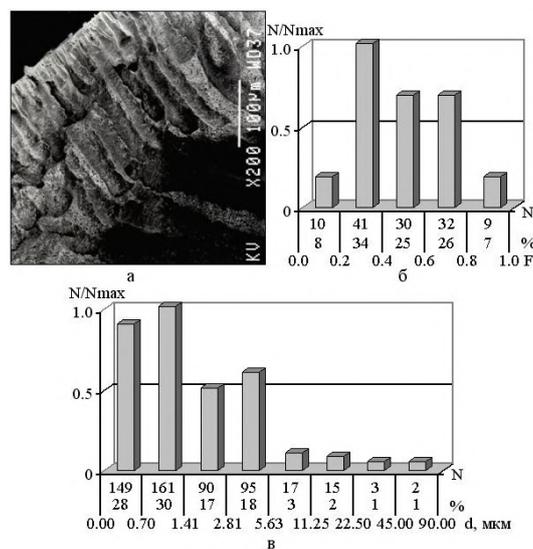


Рис. 3.11. Микрофотография (а) и гистограммы распределения пор по форме (б) и размерам (в) для пористой пленки ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированной комплексом К6 (20 мас.ч), после сушки. Увеличение 200.

Характер микропористой структуры пленки, модифицированной К2 после сушки практически не изменяется, при этом средний диаметр пор несколько уменьшается и составляет порядка 2,81 мкм, а

относительная пористость остается практически без изменения (65%), что говорит о высокой степени устойчивости сформированной пористой структуры к силам капиллярной контракции. Введение в растворы ПЭУ комплекса К6 приводит к формированию в пленке каплевидных узких пор, вытянутых в направлении диффузии осадителя (рис. 3.10 а), во многом схожих с порами пленок, модифицированных глицерином, но в отличие от последних, более однородных, плотно прилегающих друг к другу, от чего в целом образец производит впечатление более плотного. Число пор с диаметром менее 1,41 мкм составляет порядка 25%, форм фактор далек от единицы, пористость составляет порядка 92 %. После сушки (рис 3.11) происходит уплотнение структуры, пористость снижается и составляет 79 %, средний диаметр пор также несколько уменьшается.

Несмотря на различный характер пористой структуры пленок, полученных при использовании комплексов К2 и К6, общим результатом модификации является получение стабильных пористых структур, о чем свидетельствуют малые расхождения в показателях пористости и среднего диаметра пор образцов, полученных после промывки и сушки (табл.3.2). Такое воздействие комплексов на стабилизацию структуры можно объяснить одним из двух возможных механизмов или их совокупностью. Во-первых, макромолекулы комплекса, как молекулы жесткоцепного полимера сильно взаимодействуя между собой и с макромолекулами ПЭУ за счет наличия в них полярных групп, могут создавать жесткий каркас, вокруг которого происходит выделение твердой фазы, и оказывать влияние на формирование более устойчивых структур. Во-вторых, их большая способность к присоединению воды может в начальной фазе

диффузии, когда концентрация воды небольшая, ограничивать взаимодействие ее с макромолекулами ПЭУ, изменяя при этом динамику процесса фазового разделения и создавая условия для более высокого упорядочения макромолекул полимера.

Таблица 3.2 Значения пористости (П) и среднего диаметра пор (d) пленок, сформированных на различных стадиях процесса

Стадии процесса	Санпрен <i>LQE-18- K2</i>		Санпрен <i>LQE-18- K6</i>	
	П, %	d , мкм	П, %	d , мкм
Окончание промывки	70	0,7	92	0,7-1,41
Окончание сушки	65	0,7-1,41	79	0,7-1,41

Исследование краевого угла смачивания и электрохимического мембранного потенциала для пленок, модифицированных комплексами, показало снижение этих показателей по сравнению с пленками, полученными из немодифицированных ПЭУ растворов и (рис. 3.12).

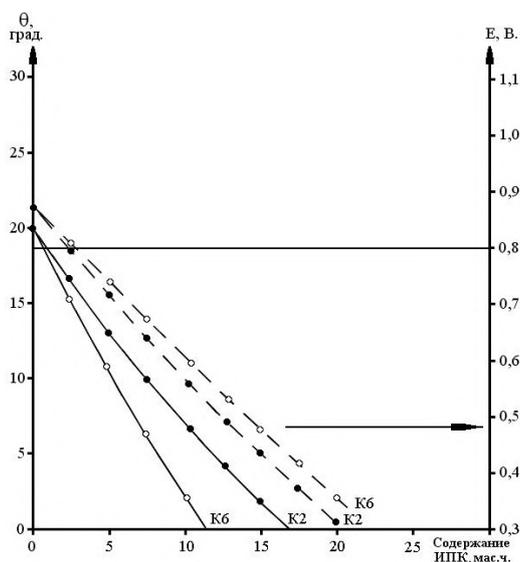


Рис. 3.12 Влияние содержания ИПК на краевой угол смачивания (θ) и электрохимический мембранный потенциал монолитных пленок на основе ПЭУ Санпрен *LQE-18*: 1- K2; 2 - K6.

Это свидетельствует о том, что имеет место интенсификация процесса диффузии воды через полимерный образец, инициируемая взаимодействием по водородным связям между комплексами и полиэфируретаном.

В таблице 3.3 приведены значения пористости ряда модифицированных образцов, рассчитанных по данным жидкостной пикнометрии.

Таблица 3.3 Влияние модифицирующих добавок на пористость (П) ПЭУ пленок

Состав композиции	$\rho_{каж}, \text{г/см}^3$	$\rho_{ист}, \text{г/см}^3$	П, %	П*, %
Санпрен <i>LQE</i> -18	1,1095	1,8490	40,1	38
Санпрен <i>LQE</i> -18 – К2	0,3879	1,2563	69,1	65,4
Санпрен <i>LQE</i> -18 – К4	0,4112	1,0130	59,4	-
Санпрен <i>LQE</i> -18 – К5	0,2571	1,3812	81,2	-
Санпрен <i>LQE</i> -18 – К6	0,3111	2,4956	87,5	79

* - пористость, определенная путем цифрового анализа РЭМ изображений

Видно, что существует достаточно высокая корреляция между значениями пористости, полученными методом цифрового анализа РЭМ изображений и жидкостной пикнометрии, для немодифицированных образцов, и несколько более высокие значения пористости для модифицированных пленок, что может быть связано с наличием в них пор с $d < 0,7$ мкм.

Для ряда образцов, полученных на основе исследуемых композиций, были определены удельная поверхность по ртути и азоту (табл. 3.4). Метод ртутной порометрии использовали для определения размера пор и удельной поверхности образцов в диапазоне от 3 нм до 300 мкм. Использовали автоматический поромер фирмы «*Micromeritics*» (США) *Pore Sizer 9300* при предельном давлении 200

МПа с прикладным пакетом программ, позволяющим определять интегральный объем пор, распределение пор по размерам, удельную поверхность образцов.

Метод низкотемпературной сорбции азота применяли для определения размера пор образцов в диапазоне от 1 нм до 100 нм. Использовали автоматический быстродействующий анализатор удельной поверхности *ASAR 2400* фирмы «*Micromeritics*» (США) с диапазоном измерений удельной поверхности от 0,5 до 1500 м²/г.

Из данных приведенных в табл. 3.4, очевидно, что имеет место отклонение удельной поверхности по азоту в большую сторону по сравнению с удельной поверхностью по ртути, что говорит о присутствии в пленках пор с радиусом менее 0,1 мкм. И подтверждает сложное капиллярно-пористое строение ИПК и наличие в них микроканалов, через которые проникает диффузانت.

Таблица 3.4 Влияние модифицирующих добавок на удельную поверхность ПЭУ пленок

Состав системы	Удельная поверхность по ртути, м ² /г	Удельная поверхность по азоту, м ² /г
Санпрен <i>LQE</i> -18	1,2	1,45
Санпрен <i>LQE</i> -18-К2	5,6	9,4
Санпрен <i>LQE</i> -18-К6	6,1	8,29

В работе исследовали влияние ИПК на усадку пористых ПЭУ пленок и развитие в них внутренних напряжений на различных стадиях формирования пористой структуры. Исследование кинетики развития внутренних напряжений ПЭУ в процессе фазового разделения, промывки и сушки проводили на приборе, разработанном на кафедре ТППМ и ИК МГУДТ [96] (рис.3.13), представляющем собой П-образную раму (1), состоящую из горизонтальной пластины

(2) с наклонно закрепленными на ней двумя боковыми гранями (3), выполненными из коррозионностойкого материала. Одна из пластин является упругим элементом датчика с наклеенными на нем тензорезисторами (4), обеспечивающими измерение усилий, возникающих в полимерном образце (5), находящемся в свободном состоянии в процессе фазового разделения, промывки, сушки.

Усилия регистрировали самописцем на диаграммной ленте. Завершенность процессов оценивали по равновесным значениям внутренних напряжений, не меняющихся в течение определенного промежутка времени.

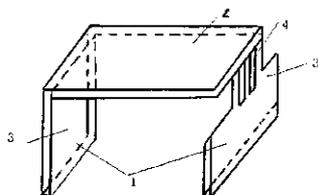


Рис.3.13 Прибор для измерения кинетики развития внутренних напряжений в полимерных пленках

Пористые покрытия получали путем осаждения 20% растворов ПЭУ 10% водным раствором ДМФА при температуре осадительной и промывочных ванн $25 \pm 2^\circ\text{C}$ и температуре сушки $100 \pm 10^\circ\text{C}$.

Кинетические кривые развития внутренних напряжений представлены на рис. 3.14

Видно, что характер кривых, отражающих различное содержание комплексов, отличается как уровнем значений внутренних напряжений, так и кинетикой их нарастания при структурообразовании на различных стадиях.

На стадии фазового разделения наблюдается плавный рост внутренних напряжений за счет происходящих процессов структурообразования. При этом очевидно, что для систем с низким содержанием ИПК (кривая 6 и 7) величина внутренних напряжений на стадии фазового разделения больше. При увеличении содержания комплексов в системе наблюдается некоторое снижение этого показателя.

При промывке образцов наблюдается дальнейший рост внутренних напряжений, более существенный для систем с малым количеством добавок, и более пологий для пленок, модифицированных максимальным количеством комплексов. Характер кривых на стадии сушки для систем, содержащих 5 мас.ч ИПК, носит сложный характер и, как и для ранее исследованных растворов, модифицированных спиртами, имеют место ниспадающие части кривых, соответствующие релаксации внутренних напряжений, и возрастающие – соответствующие смыканию пор.

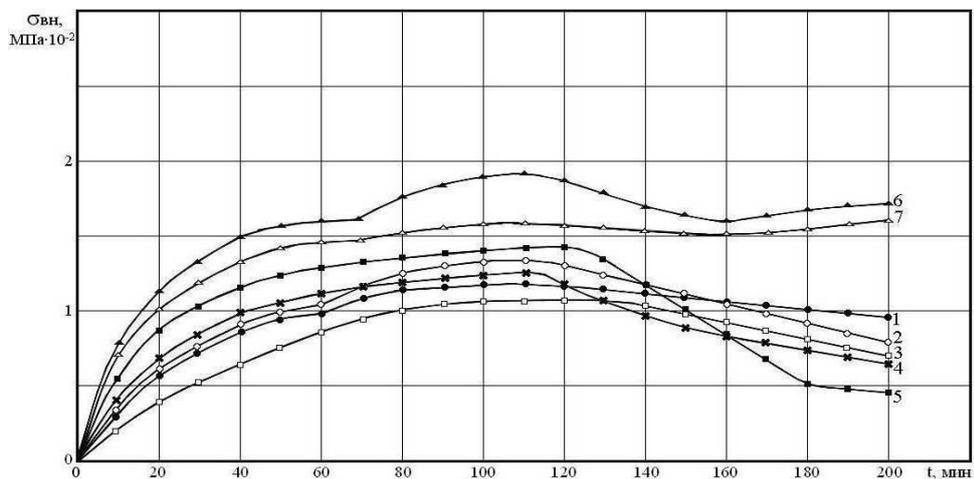


Рис. 3.14 Кинетика развития внутренних напряжений в пористых плёнках ПЭУ марки Санпрен LQE-18, модифицированных: 1 – К2; 2 – К3; 3 – К4; 4 – К5; 5 – К6 (20 мас.ч.); 6 – К5 (5 мас.ч.); 7 – К6 (5 мас.ч.)

При большем содержании комплексов для всех систем наблюдается плавное снижения уровня внутренних напряжений. Для анализа релаксационных процессов и усадочных свойств модифицированных образцов и выявления их взаимосвязи с характером пористой структуры, были определены «приведенные» значения внутренних напряжений и «структурные» коэффициенты. Величину приведенного значения уровня внутренних напряжений находили по формуле:

$$\sigma_{\text{прив}} = (\sigma_{\text{эксп}} / \Pi) \cdot 100\% \quad (3.1)$$

где $\sigma_{\text{эксп}}$ – экспериментально измеренное значение внутренних напряжений; Π – относительная пористость образцов на различных стадиях структурообразования.

«Структурный коэффициент» – это показатель, характеризующий отношение равновесных значений внутренних напряжений на стадиях промывки и фазового разделения $\sigma_{\text{пром}} / \sigma_{\text{ф.р.}}$. Такой показатель может являться характеристикой устойчивости пористой структуры при сушке независимо от характера кривых на этой стадии технологического процесса. Существует его критическое значение, ниже которого система характеризуется устойчивостью, а выше которого наблюдается склонность образцов к монолитизации. Критическое значение предложенного структурного показателя для разных систем различно, но можно предположить существование логической связи структурного показателя с величиной линейной усадки.

В связи с этим

$$(\sigma_{\text{пром}} / \sigma_{\text{ф.р.}}) \times K \approx L \quad (3.2)$$

где K – коэффициент пропорциональности; L - значение линейной усадки; $\sigma_{\text{пром}}$ - равновесное значение внутренних напряжений на стадии промывки; $\sigma_{\text{ф.р}}$ - равновесное значение внутренних напряжений на стадии фазового разделения.

Если учесть технологические требования, согласно которым усадка лицевого покрытия СК не должна превышать 8% ,то

$$(\sigma_{\text{пром}} / \sigma_{\text{ф.р.}}) \times K \approx 8 \quad (3.3)$$

откуда
$$K \approx \frac{8}{(\sigma_{\text{пром}} / \sigma_{\text{ф.р.}})} \quad (3.4)$$

При тенденции $(\sigma_{\text{пром}} / \sigma_{\text{ф.р.}})$ к увеличению, коэффициент пропорциональности K должен уменьшаться, это в свою очередь приведет к большей монолитизации пористого пленочного образца по окончании процесса сушки.

В таблице 3.5 представлены экспериментальные и приведенные значения внутренних напряжений, возникающих при формировании пленок на различных стадиях структурообразования.

Как следует из данных таблицы, введение в раствор комплексов приводит к формированию равномерной структуры уже на стадии промывки, о чем свидетельствуют низкие значения приведенного уровня внутренних напряжений. Все модифицирующие добавки приводят к увеличению структурного показателя по сравнению с немодифицированными растворами (табл.3.6).

Таблица 3.5 Значения уровня экспериментально измеренных σ ($\sigma_{\text{экс}}$) и приведенных σ ($\sigma_{\text{прив}}$) внутренних напряжений, возникающих на различных стадиях процесса структурообразования

Состав системы	Промывка			Сушка		
	П, %	$\sigma_{\text{экс}}$, МПа·10 ⁻²	$\sigma_{\text{прив}}$, МПа·10 ⁻²	П, %	$\sigma_{\text{экс}}$, МПа·10 ⁻²	$\sigma_{\text{прив}}$, МПа·10 ⁻²
Санпрен LQE-18 –						
K2	40	1,9	4,7	44	1,9	4,3
5	65	1,5	2,3	52	1,3	3,4
10	68	1,31	1,9	58	0,9	1,5
15	70	1,25	1,7	65	0,8	1,2
20						
Санпрен LQE-18 –	-	-	-	59,4	0,65	1,1
K4						
20	-	-	-	81,2	0,6	0,7
Санпрен LQE-18 –						
K5	-	-	-	87,5	0,45	0,5
20						
Санпрен LQE-18 –						
K6						
20						

Таким образом, обобщая данные, полученные для покрытий, сформированных из растворов ПЭУ, содержащих комплексы и сравнивая их с данными для систем, модифицированных спиртами. (табл. 4.8-4.10) очевидно, что для всех композиций прослеживаются одинаковые закономерности. В связи с этим, можно говорить о корректности применимой методики для описания устойчивости систем к действию сил капиллярной контракции.

Были исследованы также гигиенические и физико-механические свойства модифицированных пленок на основе ПЭУ различных марок, полученных в жестких (вода) и мягких (30 % водный раствор в ДМФА) условиях фазового разделения. Количество комплексов варьировали от 5 до 20 мас.ч (табл. 3.7).

Таблица 3.6 Значения «структурного» показателя и коэффициента пропорциональности K

Полимерная система	$\sigma_{\text{пром}} / \sigma_{\text{ф.р}}$	K	Линейная усадка, %
Санпрен <i>LQE-18</i>	1,86	4,3	10
Санпрен <i>LQE-18 –K2</i>			
5	1,4	6,2	11
10	1,5	6,3	7,6
15	1,25	6,4	5,1
20	1,25	6,4	2,5
Санпрен <i>LQE-18 –K4</i>			
20	1,1	7,2	2,6
Санпрен <i>LQE-18 –K5</i>			
20	1,25	6,4	1,5
Санпрен <i>LQE-18 –K6</i>			
20	1,2	6,6	1,8

Очевидно, что все комплексы, применяемые в работе, оказывают существенное влияние не только на структуру, но и на свойства лицевых покрытий, особенно в направлении улучшения показателей их гигиенических свойств, таких как паропроницаемость, гигроскопичность и сорбционная активность по отношению к парам воды.

Максимальная гигроскопичность исследуемых образцов достигала 22 % для пленок, полученных из растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных 20 мас. ч. комплекса К6. Для пленок на основе Витур Р-6253 характерны чуть более низкие показатели паропроницаемости и сорбционной емкости, по сравнению с Санпренами. По-видимому, с учетом большей гидрофильности ПЭУ марки Витур Р-6253, он в большей степени способен к взаимодействию по водородным связям с комплексами, в результате чего уменьшается количество свободных гидрофильных групп, как комплексов, так и ПЭУ, способных участвовать в сорбции водяного

пара. Стоит заметить, что снижение показателей весьма незначительно, что говорит о том, что сорбция обеспечивается не только гидрофильностью, но и сложной структурой ИПК, создающей транспортные каналы для движения водяного пара.

Таблица 3.7 Свойства пленок, полученных из модифицированных растворов ПЭУ при различных условиях фазового разделения

Состав композиции	У, %		S ₁₀₀ , %		ПП, мг/(см ² ·ч)		Г, %		σ _{пр} , МПа		ε _{пр} , %
	ж	м	ж	м	ж	м	ж	м	ж	м	ж
	Санпрен LQE-18	22	10	0,5	1,2	1,5	1,7	0,2	0,1	4	6,5
Витур P012	28	25	0,9	2,1	2,2	3,2	0,5	0,6	2,2	3,0	450
Витур 6253	34	28	2,5	3,5	2,4	2,8	1,2	1,3	3,1	4,5	320
Санпрен -К2											
5	13,3	11	2,6	-	2,6	3,5	1,5	1,2	4,5	4,7	540
10	12,6	7,6	9,3	-	3,8	3,8	3,5	3,3	5,1	7,1	550
15	9,1	5,1	20	-	4,8	4,7	12	10	5,4	7,1	560
20	2,9	2,5	49	-	5,6	5,6	18	12	6,0	7,0	570
Санпрен -К4											
5	9,5	7,0	-	-	1,9	2,5	2,5	2,4	4,2	-	550
10	4,6	3,4	-	-	2,7	3,4	6,5	7,4	4,9	-	560
15	1,9	2,2	-	-	3,6	4,9	9,6	10	5,2	-	560
20	1,3	0,9	37	38	4,0	5,5	13	12	5,5	-	570
Санпрен -К6											
5	13,4	10	16	-	3,7	-	7,5	-	3,9	-	550
10	12,7	9,2	40	-	4,9	-	9,1	-	4,0	-	560
15	3,4	3,2	59	-	5,6	-	17	-	4,1	-	580
20	1,7	2,6	82	68	7,6	-	22	-	4,3	-	560
Витур -6253 –К2											
5	27	25	-	-	3,9	3,7	5,5	-	3,1	-	300
10	16	15	-	-	4,6	4,0	8,9	-	3,3	-	310
15	15	17	-	-	5,7	5,1	12	-	3,4	-	330
20	9	5,5	52	49	6,6	6,0	19	-	3,9	-	330
Витур -6253 –К6											
5	22	20	-	-	4,0	3,8	4,4	-	3,5	-	300
10	16	13	-	-	4,3	4,1	5,2	-	3,9	-	290
15	9	7,6	-	-	5,1	5,2	14	-	4,0	-	310
20	6,5	3,4	41	39	7,0	6,9	15	-	4,2	-	320

При сравнении комплексов между собой видно, что эффект от применения нестехиометрических комплексов немного выше, чем

стехиометрических. Разница в модифицирующем эффекте настолько мала, что практически каждая из исследованных композиций может быть рекомендована для получения высокогидрофильных и устойчивых к действию сил капиллярной контракции покрытий.

Из данных таблицы 3.7 очевидно, что модификация растворными формами ИПК способствует также и некоторому улучшению показателей физико-механических свойств пористых ПЭУ пленок при сохранении их мягкости и хорошей органолептики.

Таким образом, проведено комплексное исследование влияния растворных форм ИПК на процесс структурообразования растворов ПЭУ, особенности поведения их в процессе фазового разделения, промывки и сушки, а также выявлено влияние применяемых модифицирующих добавок на структуру и свойства пористых лицевых покрытий

На основании изучения реологического поведения растворов ПЭУ, модифицированных растворными комплексами, а также исследования их фазовой устойчивости показано, что все применяемые комплексы в области их определенного содержания в композиции являются осадителями для ПЭУ различной степени жесткости, которая зависит, главным образом, от химической природы комплексообразующих веществ и условий комплексообразования. Оказалось, что меньшей осаждающей способностью обладают комплексы стехиометрического состава. Среди нестехиометрических комплексов при прочих равных условиях на их осаждающую способность оказывает влияние гидрофильность блокирующего полиэлектролита. Так, например, осаждающая способность комплекса ПМАК-МЦ ниже, чем комплекса ПМАК-ГЭЦ.

Установлено, что степень влияния растворных комплексов на структурообразование в растворах ПЭУ определяется содержанием и видом модифицирующей добавки.

Интерполимерные комплексы приводят к довольно сложным процессам структурообразования. Так, на кривых вязкого течения наряду с участками разрушения, связанного с усилением гидродинамического воздействия, для ряда систем было отмечено явление возрастания вязкости и наличия полных кривых течения.

Комплексы, по данным ИК спектроскопии, способны образовывать водородные связи с макромолекулами ПЭУ и являются, таким образом, не только агентами предварительного структурообразования, но и вносят вклад в изменение природы полимерной матрицы, способствуя ее гидрофилизации, на что указывает снижение краевого угла смачивания модифицированных пленок дистиллированной водой.

Установлено, что все комплексы способствуют ускорению процесса фазового разделения, причем влияние на скорость этого процесса зависит от осаждающей способности добавок

Показано, что все используемые комплексы являются модификаторами пористой структуры. Характер этого влияния, главным образом, определяется формой вводимой добавки. Так введение в растворы ПЭУ комплекса К2 в виде геля приводит к получению пленок с мелкопористой структурой, состоящей преимущественно из пор строго сферической формы.

Введение в растворы ПЭУ растворных ИПК способствует образованию структур, характеризующихся наличием сильно вытянутых пор с высокоразвитой поверхностью стенок и с большой глубиной проникновения по толщине образцов.

Модификация растворов ПЭУ комплексами позволила значительно расширить диапазон изменения пор, увеличив количество мелких пор с $d < 0,1$ мкм, на что указывает существенная разница в показателях удельной поверхности по ртути и азоту.

Методом замораживания с последующим сублимационным удалением нерастворителя из сформировавшейся пористой структуры, показано, что пористые структуры, образующиеся после промывания образцов, носят стабильный характер, а на стадии сушки имеет место плавный процесс релаксации внутренних напряжений и не происходит смыкания пор.

Доказана корректность и целесообразность применения методологии оценки внутренних напряжений с использованием «приведенного» (в соответствии с характером пористой структуры) значения показателя внутренних напряжений и «структурного» коэффициента для оценки склонности пористого покрытия к монолитизации в процессе сушки.

Установлено, что введение в растворы ПЭУ исследуемых марок комплексов приводит к снижению приведенного показателя и увеличению «структурного» коэффициента, что свидетельствует о стабильности образующихся пористых структур.

ИПК способствуют значительному повышению показателей гигиенических свойств, таких как паропроницаемость, гигроскопичность, сорбционная емкость по отношению к водяному пару. По всем указанным показателям пленки, содержащие комплексы, близки к натуральным кожам, на основании чего, разработанные модифицированные композиции, могут быть рекомендованы к применению в технологии производства

синтетических кож для формирования высокогидрофильных лицевых покрытий.

3.2. Модификация растворов ПЭУ порошкообразными интерполимерными комплексами

Возможность получения ИПК в виде порошков вызвала интерес к исследованию целесообразности их применения для модификации растворов полимеров по аналогии с гидрофильными наполнителями, широко применяемыми для модификации растворов ПЭУ с целью повышения гигиенических свойств готовых материалов и покрытий.

В качестве таких наполнителей для растворов ПЭУ были использованы интерполимерные комплексы, полученные в виде порошков: трехкомпонентные ИПК полиакриловой кислоты и полифосфата натрия с низкомолекулярными посредниками – пиперазином, дипиридиллом и этилендиамином и двухкомпонентные ППК –полиметаакриловая кислота-ПЭГ, ПВС, МЦ и ГЭЦ, а также порошкообразный ПВС. Двухкомпонентные ИПК получали при pH , близких к критической величине pH комплексообразования (см. разд.3.1), трехкомпонентные ИПК при pH 5,5, соответствующем верхней критической величине pH комплексообразования, и при pH 2,5.

Выбор в качестве наполнителей перечисленных полимеров определялся высокой гигроскопичностью и сложной капиллярно-пористой структурой их частиц, что в сочетании с микропористой структурой ПЭУ и его высокой эластичностью должно было отразиться на комплексе свойств лицевых покрытий СК.

Рядом исследований установлено, что взаимодействие полимера с наполнителем вызывает изменение структуры и свойств не только граничных слоев, но и всего объема полимерного материала [[97-99].

Взаимодействие в наполненных системах можно регулировать путем изменения как химической природы компонентов, так и величиной поверхности их контакта. Последняя в системе «полимер-наполнитель» помимо содержания наполнителя определяется его дисперсностью и пористостью [97].

В работе для определения степени дисперсности ПВС было проведено фракционирование промышленного полимера на просеивающем устройстве фирмы «*Freeth*» с диаметром отверстий от 10 до 250 мкм. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 Распределение частиц ПВС по размеру

Объект исследования	Размер ячеек, мкм								
	50	60	80	100	120	160	200	220	250
Содержание ПВС, %	17,3	25,7	29,4	13,6	2,9	4,2	2,8	2,11	2,0

Видно, что частицы ПВС неравномерно распределены по размерам, основная масса частиц имеет размер от 50 до 100 мкм, общее содержание которых в образце составляет порядка 85%.

Для определения степени дисперсности частиц порошкообразных ИПК использовали ультразвуковой анализатор удельной поверхности.

Метод основан на измерении теоретически выведенного эффективного коэффициента диффузии рабочего газа через слой порошка и связанной с этим коэффициентом величины удельной поверхности:

$$D=12(8PT)^{1/21} / 13\pi M=\varepsilon^2/S\rho_n, \quad (3.5)$$

где S – удельная поверхность порошка, $\text{см}^2/\text{г}$, определенная по формуле:

$$S=k = \varepsilon^2 t/m \quad (3.6)$$

где ε – пористость слоя порошка, определенная по формуле

$$\varepsilon = \rho_n / \rho_m \quad (3.7)$$

где ρ_n – плотность частиц порошка, $\text{г}/\text{см}^3$; ρ_m – плотность порошка после виброввакуумирования или насыпная плотность, определенная по формуле:

$$\rho_m = m/Fh \quad (3.8)$$

где m – масса порошка, г; F – площадь кюветы, см^2 ; h – высота слоя порошка

Результаты исследований представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 Размер частиц порошкообразных ИПК

Показатель	Состав комплекса							
	ПВС	ПМАК- ПЭГ К1	ПМАК- ПВС К2	ПМАК- МЦ К5	ПМАК- ГЭЦ К6	ПАК- ПП-ПФ К8	ПАК- ДП- ПФ К9	ПАК - ЭДА -ПФ К10
Средний размер частиц, мкм	50- 100	50-60	50-80	25-50	30-50	10-20	5-10	8-15
						0,5-1*	0,2- 0,7*	0,5- 1,2*
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	5,8	20,0	25,1	68,7	65,2	90-100	120- 150	80- 90

* комплексы получены в кислой среде при рН 2,5

В зависимости от размера частиц все ИПК условно можно разделить на две группы, в первую из них входят комплексы, средний размер частиц которых близок к размеру частиц порошкообразного

ПВС, и составляет 50-100 мкм. В пределах этой группы наименьшим размером частиц обладают порошки комплексов ПМАК с производными целлюлозы.

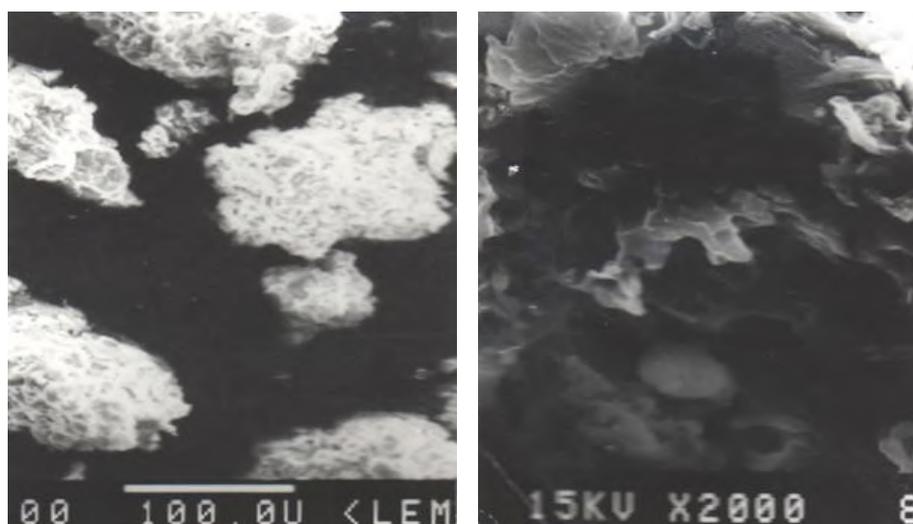
Во вторую группу входят ИПК с низкомолекулярными посредниками, существенное влияние на размер частиц, которых оказывает pH реакции комплексообразования. Трехкомпонентные ИПК, получаемые в сильноокислых средах, отличаются сверхмалым размером частиц порядка 0,5-2 мкм, и особо среди них можно выделить комплекс К9 с дипиридиллом. Очевидно, большая компактность частиц этого комплекса связана, с ранее показанной склонностью ДП, по сравнению с другими посредниками, к образованию более упорядоченных структур с цепями поликислот.

Для комплексов, полученных в слабоокислых средах, при pH 5,5, размер частиц на порядок больше (10-20 мкм). Такая зависимость степени дисперсности комплексов от условий проведения реакции, по-видимому, связана с наличием в комплексах «дефектов» и с формированием в слабоокислой среде менее упорядоченных и более разветвленных ассоциатов между комплексообразующими соединениями.

В работе методом РЭМ на электронно-сканирующем микроскопе *ISM-35CF IOL* при увеличении от 100 до 10000 были исследованы частицы ПВС (рис.3.15) и его комплекса с ПМАК (рис. 3.16), диспергированные в *n*- декане.

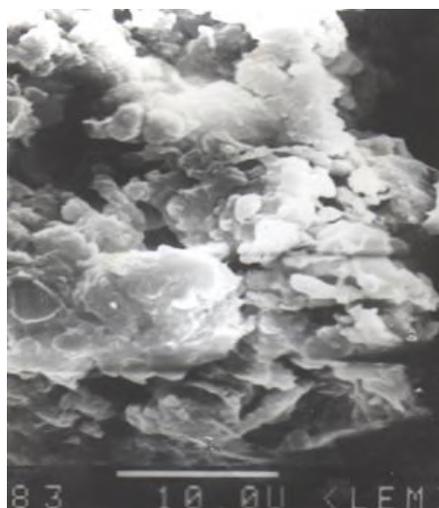
Видно, что частицы и ПВС, и комплекса представляют собой агрегаты пористой структуры, состоящие из более мелких частиц, имеющих сложное пространственное строение. При этом, очевидно, что структура частиц комплекса более рыхлая, а их поверхность более развита.

В таблице 6.9 представлены результаты определения удельной поверхности порошкообразных наполнителей. Видно, что удельная поверхность комплексов существенно превосходит удельную поверхность ПВС.



а

б

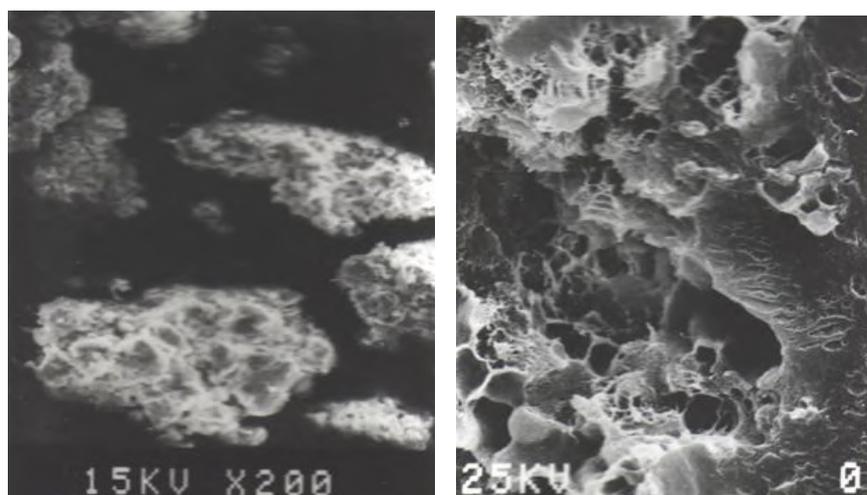


в

Рис. 3.15 Микрофотографии частиц ПВС (а) и участков их поверхности (б,в)

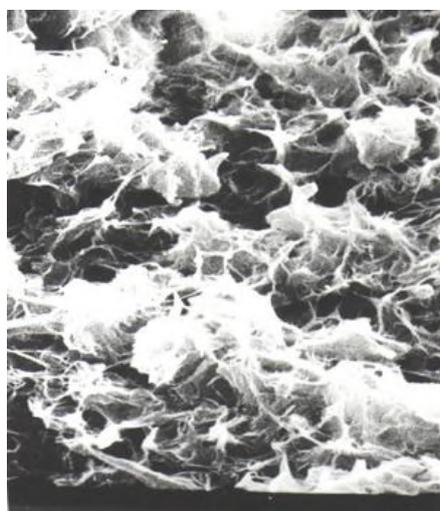
Максимальной удельной поверхностью до 150 -200 м²/г обладают трехкомпонентные ИПК с низкомолекулярными посредниками. Столь высокие значения удельной поверхности этого

класса соединений связаны как с малым размером их частиц, так и с их сложной капиллярно-пористой структурой (пористостью).



а

б



в

Рис. 3.16. Микрофотографии частиц комплекса ПМАК-ПВС (а) и участков поверхности (б,в)

Для оценки пористости наполнителей в работе использовали косвенную характеристику – воздухопроницаемость наполненных монолитных пленок, полученных из 20% растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*. Определение воздухопроницаемости проводили на хроматографе ЛХМ-8МД. Количество наполнителя в пленках было одинаково (с учетом насыпной плотности) в расчете на сухой ПЭУ.

Результаты исследований, представленные на рис. 3.17, позволяют установить увеличение пористости в ряду комплексов ПАК-ДП-ПФ (К9) > ПАК-ПП(ЭДА)-ПФ > (К8) > ПМАК-ГЭЦ (К6) > ПМАК-МЦ (К5) > ПМАК –ПВС (К2) > ПМАК –ПЭГ (К1).

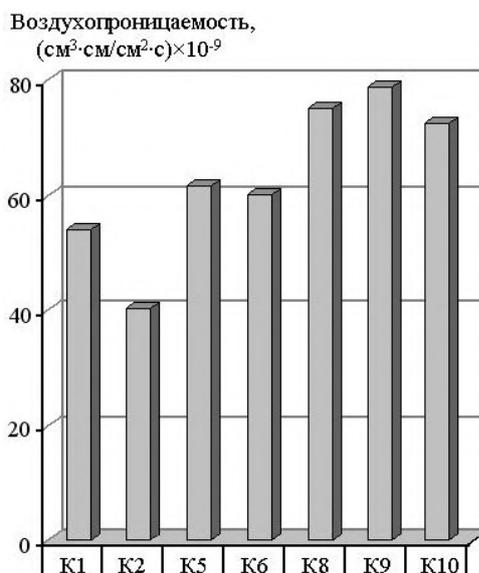


Рис. 3.17 Воздухопроницаемость монолитных ПЭУ пленок наполненных порошкообразными комплексами: К1 -(ПМАК-ПЭГ); К2 – (ПМАК-ПВС); К5- (ПМАК-МЦ); К6 – (ПМАК-ГЭЦ); К8 – (ПАК-ПП-ПФ); К9 – (ПАК-ДП-ПФ); К10 – (ПАК-ЭДА-ПФ).

Для определения возможности и эффективности использования ПВС и комплексов в качестве наполнителей ПЭУ композиций в работе были получены пористые пленки полимера. Растворы

модифицировали порошкообразными ИПК и ПВС, взятыми в одинаковом количестве в расчете на сухой ПЭУ.

Пленки получали из растворов 20% концентрации методом фазового разделения в воде при температуре $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Качество пленок оценивали по их органолептике, проценту усадки при сушке, показателям деформационно-прочностных и гигиенических свойств. Для поливинилового спирта определяли также оптимальную степень дисперсности его частиц для использования в качестве наполнителя ПЭУ растворов. Для этого растворы модифицировали всеми фракциями ПВС (см. табл. 3.8), взятыми в одинаковых количествах в расчете на сухой ПЭУ.

При использовании порошкообразных комплексов были получены пленки с хорошими органолептическими свойствами - мягким эластичным грифом, теплой, слегка шероховатой поверхностью. Усадка пленок, наполненных комплексами К1 и К2, составляет в среднем 5%. Применение комплексов на основе производных целлюлозы и ПМАК позволяет снизить усадку пленок до 3,5 %, а пленки, наполненные ИПКП, имеют процент усадки при сушке 1,5-2%.

Пленки, наполненные ПВС с размером частиц 200-250 мкм, обладают весьма дефектной поверхностью, выраженной в ее чрезмерной шероховатости и короблении. Процент усадки таких пленок при сушке составляет порядка 12-15 %. При наполнении растворов ПЭУ поливиниловым спиртом с размером частиц от 100 до 160 мкм, органолептические свойства пленок улучшаются при одновременном снижении процента усадки при сушке от 10% для пленок, модифицированных ПВС с размером частиц 160 мкм, до 8% для пленок, модифицированных ПВС с размером частиц 100 мкм. При

дальнейшем снижении степени дисперсности частиц ПВС до 80 мкм органолептика пленок практически не меняется, но процент усадки при сушке снижается до 5.

С учетом проведенных исследований для решения конкретных задач в области гидрофилизации лицевых покрытий СК для модификации растворов ПЭУ было выбрано несколько систем ПЭУ – ПВС, комплексы К1, К2, К5, К6 и К9 (полученный при pH 5,5). Несмотря на определенные различия в размере частиц вышеперечисленных наполнителей, их дальнейшее фракционирование с целью усреднения размера частиц не проводили.

При этом считали, что существующий разброс частиц наполнителей по размерам как в случае применения ПВС, так и в случае применения ИПК, должен внести положительный вклад в характер пористой структуры покрытий, способствовать более широкому распределению пор по размерам и форме.

Известно, что все полимеры представляют собой низкоэнергетические соединения, для которых нехарактерна высокая адгезия. Однако на границе раздела фаз существует обычное свойственное полимерам межмолекулярное взаимодействие, обеспечивающее достаточную прочность связи между ними [99,100].

По-видимому, в исследуемых системах силы когезионного взаимодействия в полимере (ПЭУ) намного превышают силы адгезии между наполнителем и полимером. Такое соотношение когезионных и адгезионных сил является одной из причин, по которой образуется дефектность структуры пленок на границе раздела фаз [99].

Известно, что в процессе пленкообразования растворов ПЭУ происходит контракция полимера, т.е. сокращение его объема и возникновение внутренних усадочных напряжений. В результате

контракции в наполненных пленках происходит отслоение полимера от наполнителя, сопровождающееся уплотнением структуры полимера в прилегающих к наполнителю областях и образование полостей. Вместе с тем, при высушивании пленки происходит усадка самого наполнителя [97].

Таким образом, усадочные явления, происходящие в наполнителе и полимере, имеют противоположную направленность и тем самым усугубляют процесс отслаивания наполнителя от полимера по границе раздела. Изменением внутренней макроструктуры пленок ПЭУ под влиянием наполнителя можно, по-видимому, объяснить снижение их усадочных напряжений.

У пленок, наполненных порошкообразными комплексами, наряду со снижением усадки, наблюдается исчезновение тенденции к скручиванию с уменьшением степени дисперсности наполнителя.

Известно [101] что в процессе формирования покрытий вокруг каждой частицы наполнителя образуется область с локальными усадочными напряжениями. Уравновешивание усадочных напряжений на частицах наполнителя приводит к уменьшению адгезионной связи покрытие – подложка (стекло). При увеличении концентрации мелкодисперсного наполнителя с анизодиметрической формой частиц происходит взаимное перекрывание армированных зон и разгружение адгезионных связей покрытия может быть фактически полным, т.е. до полного снижения усадочных напряжений, что фактически наблюдается у пленок, наполненных мелкодисперсными ИПК и ПВС со степенью дисперсности меньшей 50 мкм.

Помимо структурных характеристик наполнителей, немаловажным фактором, влияющим на характер взаимодействия между ним и полимером, является наличие химического сродства.

В рассматриваемых системах такое сродство может иметь место между применяемыми гидрофильными наполнителями и уретановыми блоками ПЭУ. Его наличие может вызвать сильное адгезионное взаимодействие, приводящее к снижению общей гидрофильности системы. При полном отсутствии химического сродства вероятно резкое ухудшение показателей физико-механических свойств наполненных пленок.

Выбранные в качестве объектов для модификации растворы ПЭУ марок Витур и Санпрен, являясь аналогами по химическому составу, значительно отличаются по своим молекулярным характеристикам, гидрофильности и устойчивости к действию осадителя (воды).

Для выявления влияния вышеперечисленных различий на поведение растворов ПЭУ этих марок и свойства наполненных пленок на их основе была выбрана система ПЭУ - ДМФА - ПВС. В таблице 3.10 приведены показатели свойств пористых пленок, полученных из 20% растворов ПЭУ, методом фазового разделения в воде при температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Количество наполнителя составляло 20, 30 и 40 мас. ч на сухой ПЭУ.

Сравнительный анализ влияния молекулярных особенностей ПЭУ на свойства немодифицированных пленок приведен в разделе 3.1. В случае наполненных систем, очевидно, что повышенное содержание у Витура 6253 уретановых гидрофильных звеньев обеспечивает пленкам на его основе более высокие показатели

гигроскопичности и сорбционной емкости по сравнению с ПЭУ марки Санпрен

Таблица 3.10 Показатели свойств пористых ПЭУ пленок наполненных ПВС

Марка ПЭУ	Содержание наполнителя	У, %	S ₁₀₀ , %	П, мг/(см ² ·ч)	Г, %	σ, МПа	ε, %
Санпрен LQE -18	-	22	0,6	1,5	0,5	4,0	500
	20	10,7	12,4	3,5	5,7	3,6	380
	30	5,5	19,6	3,7	11,9	3,0	360
	40	4,1	29,1	3,6	12,8	2,8	320
Витур 6253	-	34	2,9	1,8	1,2	2,9	450
	20	11,07	16,8	3,4	6,4	2,8	450
	30	8,9	22,5	3,5	13,7	2,9	430
	40	6,3	33,1	3,6	15,6	2,75	430

Паропроницаемость наполненных пленок практически одинакова. По-видимому, в данном случае решающее влияние на этот показатель оказывает не химическое сродство между наполнителем и полимером, а устойчивость систем к действию сил капиллярной контракции и зависящая от нее усадка пленок при сушке. Видно, что для Витура она выше, чем для Санпрена. Для обеих марок ПЭУ введение в раствор гидрофильного наполнителя приводит к существенному снижению усадки пленок при сушке.

Применение наполнителя незначительно снижает предел прочности при растяжении и относительное удлинение пленок на основе ПЭУ.

В целом, результаты, приведенные в таблице 3.10, указывают на идентичный характер зависимости показателей свойств пористых пленок при увеличении в них содержания наполнителя для ПЭУ

обоих марок, при незначительном влиянии на них химической природы полимера.

Из литературных источников [97,101] известно, что свойства наполненных материалов зависят от характера адгезионного взаимодействия на границе «полимер-наполнитель», в основе которого лежит явление смачивания поверхности наполнителя жидким полимерным связующим.

Термодинамически смачивание определяется соотношением свободных поверхностных энергий (поверхностного натяжения) наполнителя и полимера.

Для получения наполненного материала с высокими физико-механическими характеристиками необходимо обеспечить смачивание наполнителя связующим. Если же целью является повышение удельной поверхности материала за счет создания дополнительной системы микропор, то следует, напротив, выбирать такую пару полимер-наполнитель, чтобы полимер плохо смачивал поверхность наполнителя. В этом случае в материале, за счет отслаивания частиц наполнителя от полимерной матрицы, вызываемого малой адгезией на границе раздела компонентов, образуется дополнительная система микропор.

В работе было определено критическое поверхностное натяжение смачивания полимера и наполнителей. Величина поверхностного натяжения смачивания ПЭУ составила порядка 65 дин/см. Критическое поверхностное натяжение ПВС - 39 дин/см, комплекса ПМАК –ПВС – 45 дин/см. Критическое поверхностное натяжение всех остальных комплексов также было существенно ниже поверхностного натяжения ПЭУ и составило для ПМАК-ПЭГ- 49 дин/см, ПМАК-МЦ -35 дин/см, ПМАК-ГЭЦ -41 дин/см.

Исходя из этого, был сделан вывод, что ПЭУ не смачивает поверхности частиц наполнителя.

Малая адгезия на границе раздела ПЭУ - гидрофильный наполнитель, как было предположено ранее, должна сказаться на характере пористой структуры наполненных образцов. На рис. 3.18-3.21 представлены микрофотографии поперечных срезов пленок, полученных методом фазового разделения из ПЭУ композиций марки Санпрен *LQE* -18, содержащих 20 мас. ч наполнителей.

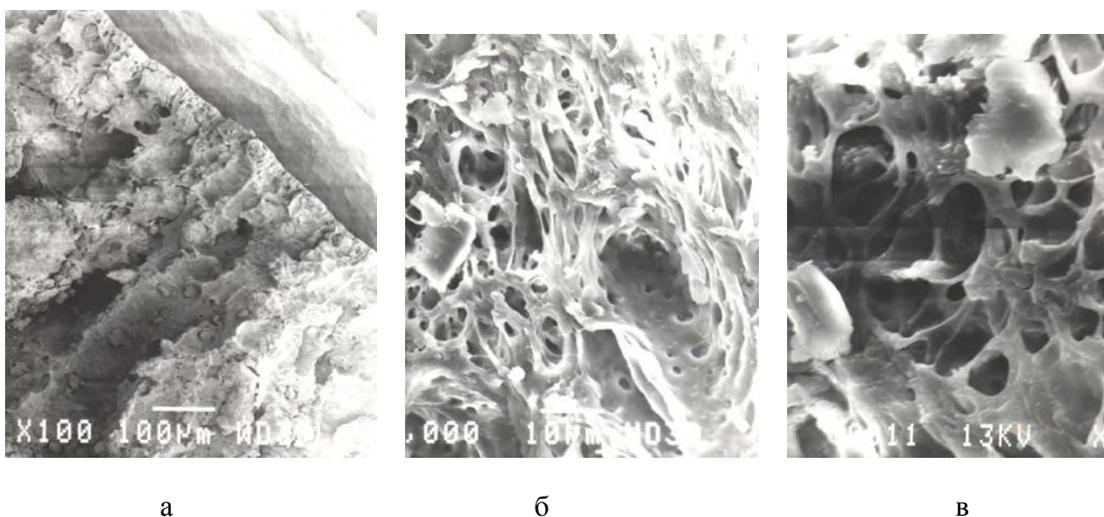


Рис. 3.18. Микрофотографии пористых ПЭУ пленок наполненных ПВХ

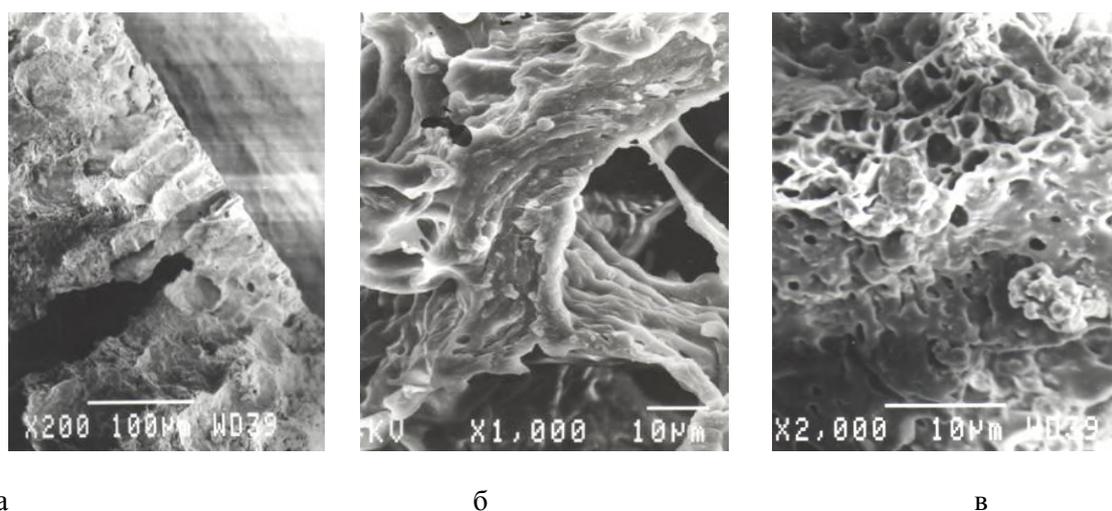


Рис. 3.19 Микрофотографии пористых ПЭУ пленок наполненных комплексом К2 ПМАК-ПВС.

Как следует из анализа микрофотографий, частицы наполнителей, введенные в раствор ПЭУ в виде порошков, распределились в пленках отдельными частицами или агрегатами в полостях размерами до 50 -100 мкм.

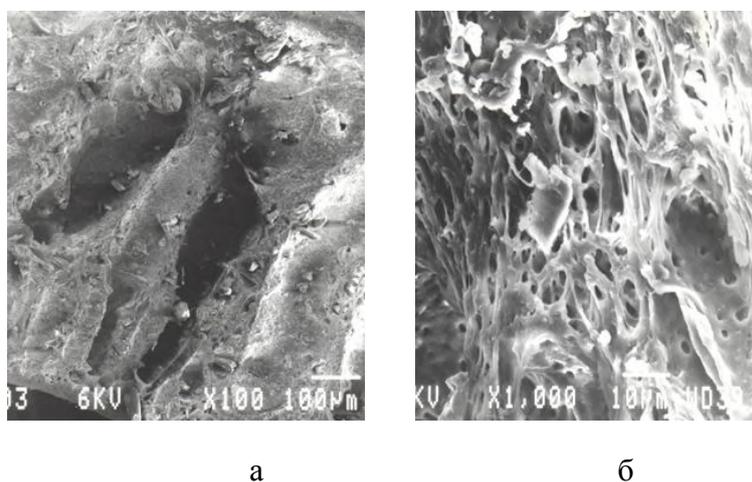


Рис. 3.20. Микрофотографии пористых ПЭУ пленок наполненных комплексом К5 ПМАК-МЦ.

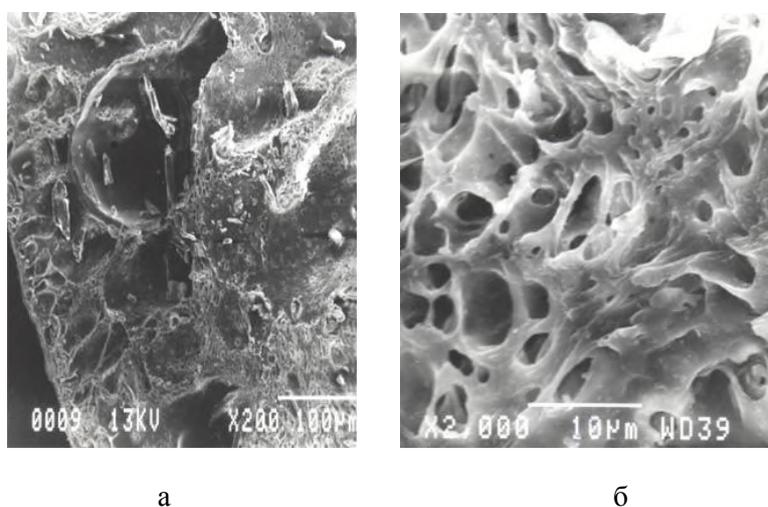


Рис. 3.21. Микрофотографии пористых ПЭУ пленок наполненных комплексом К6 ПМАК-ГЭЦ.

При этом частицы располагаются в этих полостях свободно (между внутренней поверхностью полостей и наполнителем просматривается пустое пространство). Важно, что внутренняя поверхность этих полостей содержит значительное число пор

основной массы полимерной матрицы. Это приводит к возникновению в некотором объеме вокруг частиц и агрегатов частиц наполнителя системы сообщающихся пор, которая при такой большой концентрации наполнителя соединяется в единую систему сквозной пористости, развитой по всему объему образца.

В случае использования в качестве модифицирующих добавок мелкодисперсных порошков ИПКП (3.22) наблюдается существенное изменение в характере пористой структуры ПЭУ пленок. Частицы комплекса являются дополнительными каналами для проникновения осадителя (воды), который вызывает их набухание, преобразуя порошки в тончайшие волокна, подобные нитям. Из-за низкой адгезии комплексов к полимерной матрице при сушке происходит их отслоение от ПЭУ, что приводит к возникновению дополнительной системы микропор.

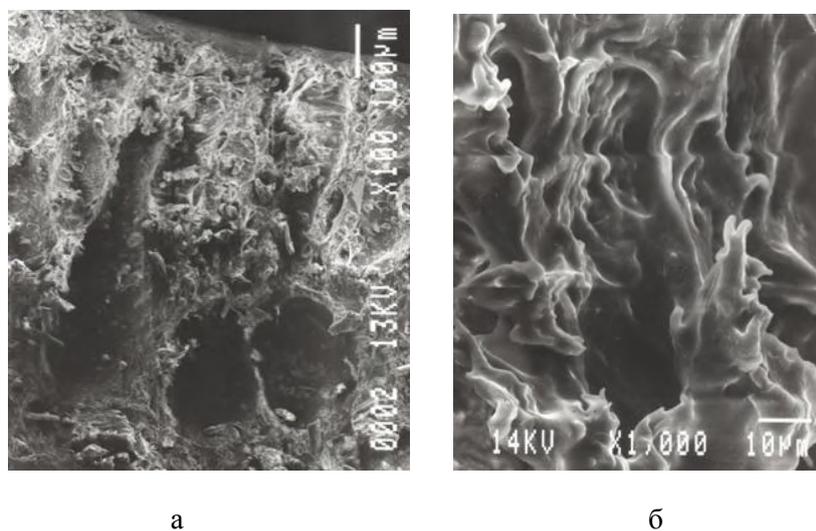


Рис. 3.22. Микрофотографии пористых ПЭУ пленок наполненных комплексом К9 ПАК-ДП –ПФ.

В таблице 3.11 приведены результаты пикнометрического анализа пористой структуры образцов на основе растворов ПЭУ

марки Санпрен *LQE* -18 модифицированных порошкообразными наполнителями.

Таблица 3.11 Пористость (П) наполненных ПЭУ пленок

Состав композиции	Размер пор, мкм		
	$\rho_{каж}, \text{г/см}^3$	$\rho_{ист}, \text{г/см}^3$	П, %
ПЭУ-ДМФА	1,1095	1,8490	40,1
ПЭУ-ДМФА-ПВС			
10	0,2800	0,4648	30,1
20	0,9851	1,4351	39,7
30	0,6650	1,4001	52,5
40	0,5530	1,3800	59,9
ПЭУ-ДМФА-К1			
10	0,450	0,9225	55,1
20	0,440	0,9790	51,0
30	0,410	1,0250	60,0
40	0,312	1,0514	70,5
ПЭУ-ДМФА -К2			
10			
20	0,3400	0,7126	52,3
30	0,2900	0,6140	53,0
40	0,3120	1,3500	76,8
ПЭУ –ДМФА-К5	0,2000	0,9548	80,0
10			
20	0,5512	1,4890	63,0
30	0,3850	1,4520	73,5
40	0,2960	1,2971	77,0
ПЭУ-ДМФА-К6	0,2730	1,3531	80,1
10			
20	0,4802	1,3960	66
30	0,2730	1,3530	80,1
40	0,3710	1,3210	72,0
	0,2720	1,6100	83,1

Как следует из данных таблицы, значения кажущихся плотностей пленок, полученных из наполненных растворов, для всех систем в 2-4 раза ниже, чем значения соответствующих истинных плотностей (плотность монолитной пленки). Пористость наполненных пленок достигает порядка 80% при введении

максимального количества порошка, и почти в 2 раза превосходит пористость немодифицированных пленок.

Для ряда образцов, полученных из наполненных растворов, методом низкотемпературной сорбции азота и методом ртутной порометрии была определена удельная поверхность (табл. 3.12).

Таблица 3.12 Удельная поверхность наполненных пористых ПЭУ пленок

Марка ПЭУ	Модифицирующая добавка (20 мас.ч)	$S_{уд}$ по ртути, м ² /г	$S_{уд}$ по азоту, м ² /г
Санпрен LQE -18	-	1,2	1,45
	ПВС	3,4	6,2
	K1	3,9	7,1
	K2	4,0	6,5
	K6	4,2	7,2
	K9	5,3	9,1
Витур 6253	-	0,51	0,56
	ПВС	2,9	3,6
	K1	3,5	4,9
	K5	3,9	6,7
	K9	5,4	8,6

Видно, что модификация пористых пленок порошкообразным ПВС и интерполимерными комплексами приводит к изменению их удельной поверхности. В большей степени увеличение показателя удельной поверхности характерно для систем, модифицированных ИПК с низкомолекулярным посредником. Разница в удельной поверхности по ртути и по азоту свидетельствует о появлении в наполненных пленках значительного количества мелких пор радиусом менее 0.1 мкм. Наличие таких пор, по-видимому, связано, как с отслаиванием наполнителя от полимерной матрицы, так и с присутствием их в структуре самих порошкообразных частиц комплексов.

Для пленок, наполненных порошкообразным ПВС, было отмечено коробление их поверхности при сушке, которое может являться следствием неоднородности их структуры), верхностные слои имеют менее пористую структуру по сравнению с внутренними слоями образца).

Принимая во внимание установленный положительный эффект влияния на характер пористой структуры спиртов алифатического ряда, проявившийся в достижении большей однородности образцов по толщине в присутствии спиртов, были исследованы более сложные композиции, содержащие одновременно с наполнителем спирт - изопропанол или бутанол в количестве 50 мас.ч (табл.3.13). В этих случаях было установлено значительное увеличение пористости образцов и их удельной поверхности.

Таблица 6.13 Характеристика пористой структуры пленок ПЭУ, модифицированных ПВС, изопропанолом и бутанолом

Состав композиции	Пористость, %	$S_{уд}$ по азоту, m^2/g
ПЭУ-ДМФА –ПВС (20 мас.ч)	39,7	6,2
ПЭУ-(ДМФА- бутанол (50:50) – ПВС (20 мас.ч)	67,62	8,1
ПЭУ-(ДМФА- изопропанол (50:50) – ПВС (20 мас.ч)	68,91	9,2

Одним из критериев использования того или иного модификатора в реальных условиях производства является его влияние на динамическую вязкость растворов при их переработке. В связи с этим в настоящей работе исследовали влияние порошкообразных ИПК на динамическую вязкость растворов ПЭУ марок Санпрен *LQE* -18 и Витур 6253 (рис. 3.23-3.28)

Вязкость определяли на вискозиметре «Реотест» в диапазоне скоростей сдвига от 0.4 до 2.4 при температуре $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Количество наполнителей варьировали от 10 до 40 мас. ч. в расчете на сухой ПЭУ.

Из рисунков следует, что для всех систем при возрастании скорости сдвига наблюдается аномалия вязкости, выраженная в появлении слабовыраженного наклона вязкостных кривых к оси абсцисс. В целом характер зависимостей для всех систем одинаков, что говорит об идентичности процесса структурообразования в присутствии всех из исследуемых наполнителей.

В ряду увеличения количества наполнителя наблюдается рост наибольшего значения вязкости по сравнению с немодифицированными растворами. В более значительной степени увеличение вязкости происходит в случае применения трехкомпонентных ИПК с низкомолекулярными посредниками (рис.3.28), что связано, по-видимому, с меньшим размером их частиц.

Если в целом говорить о влиянии количества наполнителя на вязкость, то с учетом ее увеличения, оптимальное количество таких наполнителей как ПВС, К1, К2, К5 и К6 для ПЭУ марки Санпрен *LQE*-18 составляет 20 мас.ч. на 100 мас.ч. сухого ПЭУ, для комплекса К9 – 10 мас.ч. Для ПЭУ марки Витур количество наполнителя нелимитировано, поскольку вязкость растворов с максимальным количеством наполнителей остается в пределах допустимой для проведения технологического процесса.

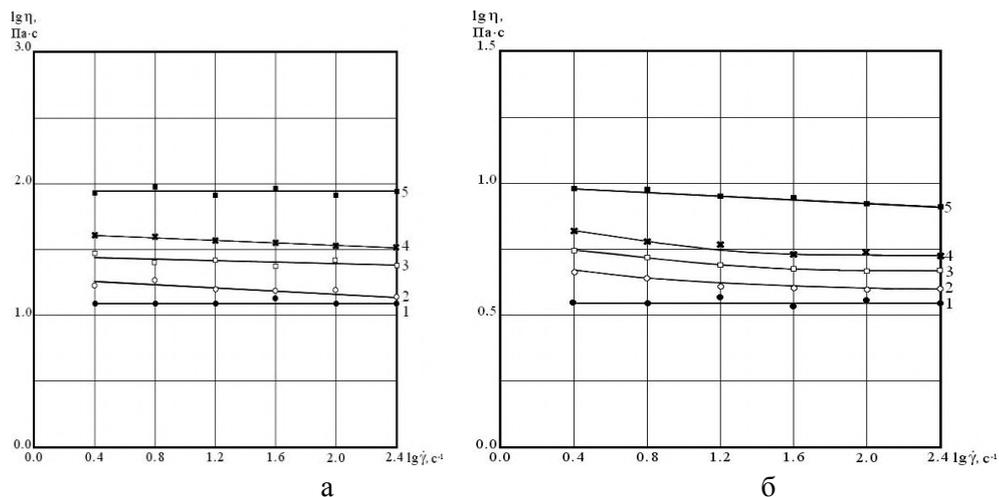


Рис. 3.23 Влияние ПВС на динамическую вязкость растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* (а) и Витур 6253 (б). Содержание наполнителя, мас.ч.: 1-0; 2-10; 3-20; 4-30; 5-40.

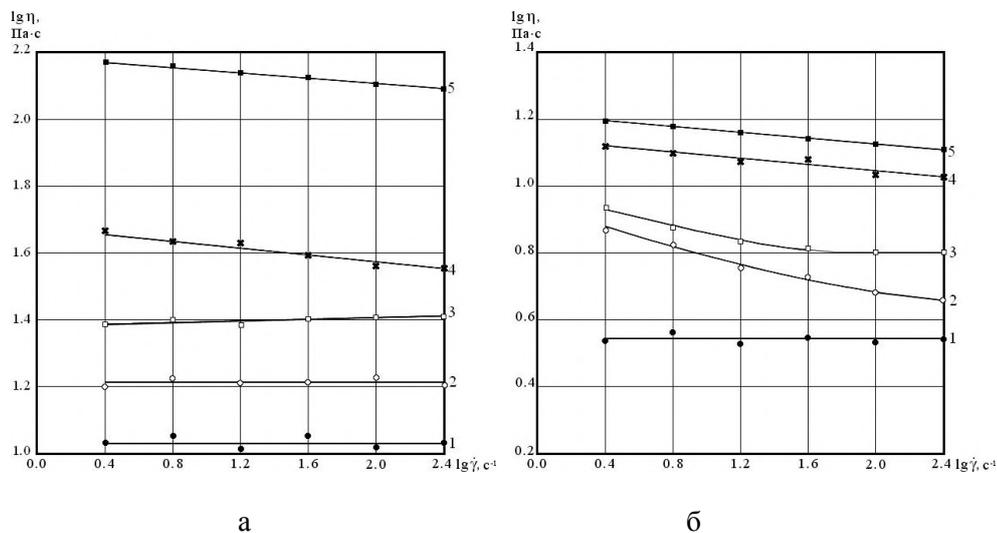


Рис. 3.24 Влияние К1 (ПМАК –ПВС) на динамическую вязкость растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* (а) и Витур 6253 (б). Содержание наполнителя, мас.ч.: 1-0; 2-10; 3-20; 4-30; 5-40.

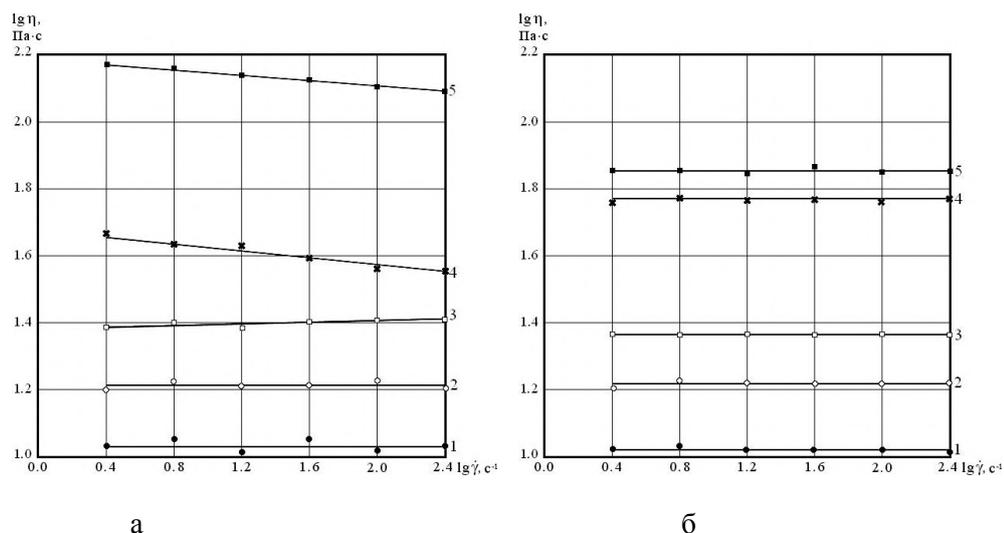


Рис. 3.25 Влияние К2 (ПМАК –ПЭГ) на динамическую вязкость растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* (а) и Витур 6253 (б). Содержание наполнителя, мас.ч.: 1-0; 2-10; 3-20; 4-30; 5-40.

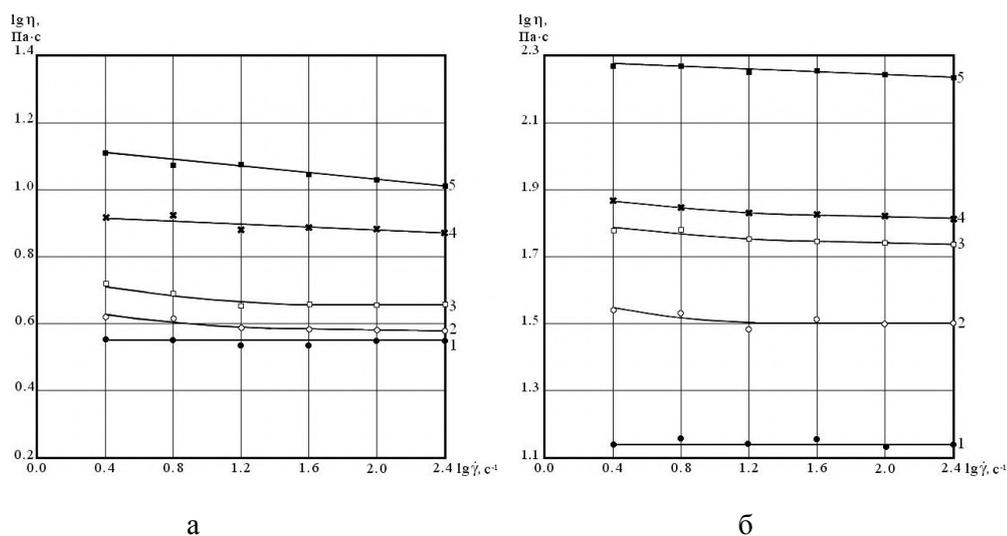


Рис. 3.26 Влияние К5 (ПМАК –МЦ) на динамическую вязкость растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* (а) и Витур 6253 (б). Содержание наполнителя, мас.ч.: 1-0; 2-10; 3-20; 4-30; 5-40.

На рис 3.29 представлены результаты влияния порошкообразных наполнителей на скорость продвижения границы прозрачное-мутное при фазовом разделении растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных ПВС (рис. 3.29 а), его комплексом с ПМАК (рис. 3.29 б), комплексом ПМАК-МЦ (3.29 в)

и трехкомпонентным ИПК на основе ПАК, полифосфата натрия и дипиридила. Количество наполнителя составляло 20 мас. ч для ПВС и комплексов К1 и К5 и 5 мас. ч для комплекса с дипиридилем. В качестве осадительной ванны использовали воду при $T=20\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

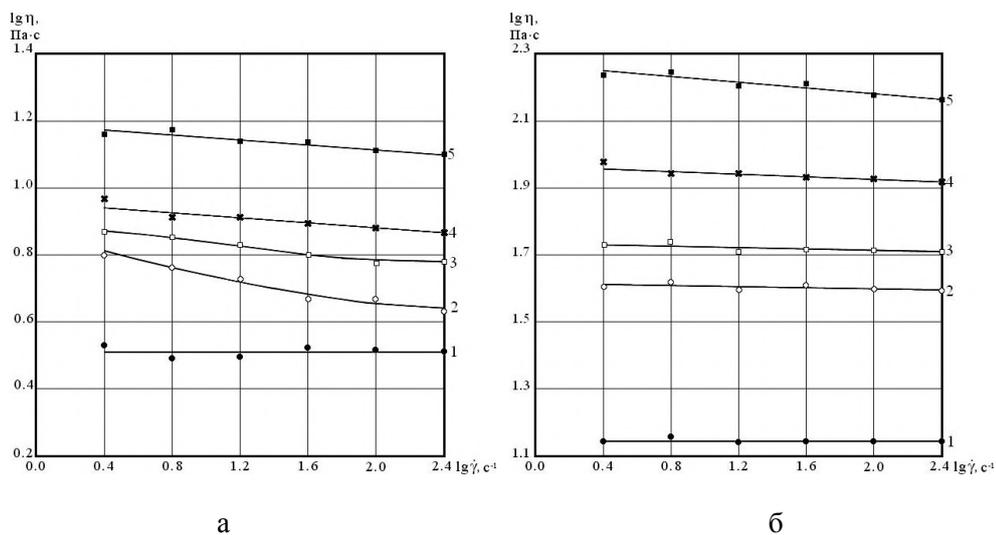


Рис. 3.27 Влияние К6 (ПМАК –ГЭЦ) на динамическую вязкость растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* (а) и Витур 6253 (б). Содержание наполнителя, мас.ч.: 1-0; 2-10; 3-20; 4-30; 5-40.

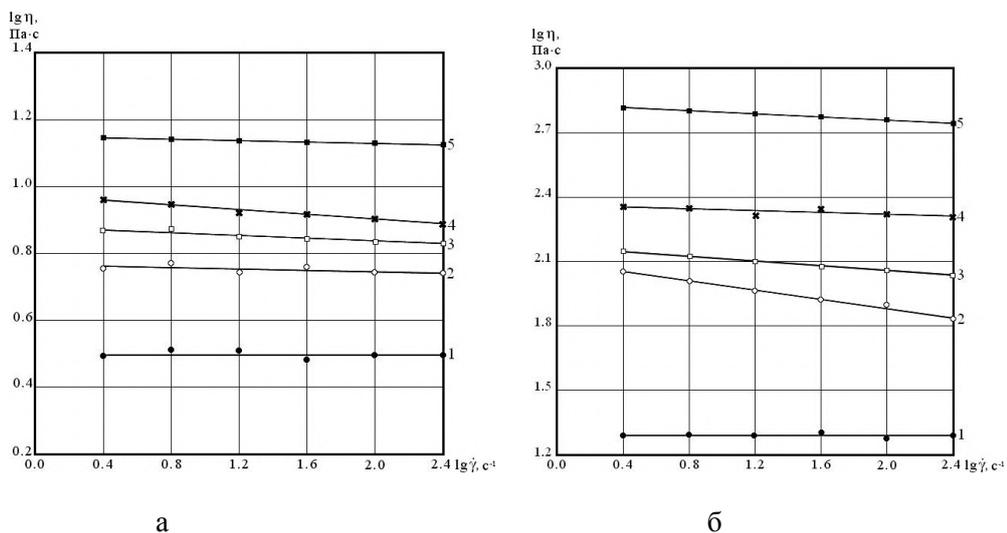


Рис. 3.28 Влияние К9 (ПАК –ДП-ПФ) на динамическую вязкость растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* (а) и Витур 6253 (б). Содержание наполнителя, мас.ч.: 1-0; 2-10; 3-20; 4-30; 5-40.

Как видно из графиков, наибольшая скорость фазового разделения (наибольший угол наклона прямой к оси абсцисс) наблюдается для систем, модифицированных комплексом К5 и К9. Раствор, модифицированный ПВС, обладает более низкой скоростью фазового разделения, а композиция, модифицированная комплексом на основе этого полимера, занимает промежуточное положение.

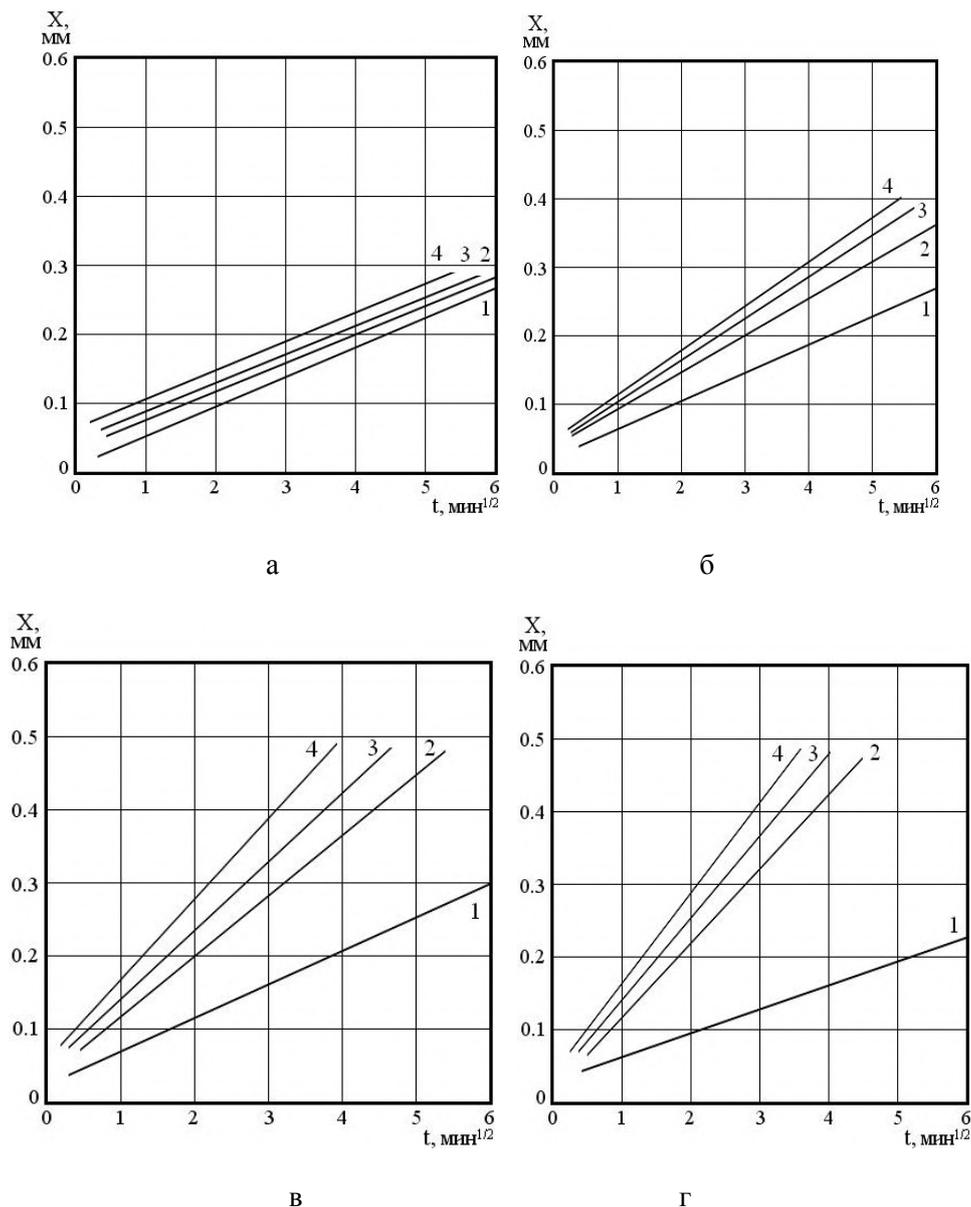


Рис. 3.29 Влияние порошкообразных наполнителей на скорость фазового разделения 20%-ных растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* в воде: а- ПЭУ – ПВС; б- ПЭУ-К1; в- ПЭУ-К5; г-ПЭУ –К9. Содержание наполнителя, мас.ч.: 1-0; 2-20; 3-30; 4-40.

Так же следует отметить, что введение любого из ППК, даже в незначительном количестве вызывает увеличение скорости фазового разделения по-сравнению с немодифицированным раствором ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18 (кр.1рис3.29).

Таким образом, очевидно, что в силу ограниченной совместимости применяемых наполнителей и ПЭУ, а также в силу высоких транспортных способностей ИПК по отношению к воде происходит изменение процесса взаимодействия в системе растворитель-осадитель и интенсификация процесса фазового разделения.

В работе исследовали влияние наполнителей на гигиенические и физико-механические свойства лицевых покрытий на основе растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18 (табл. 3.14). Значения усадки (U), предела прочности при растяжении ($\sigma_{пр}$), относительного удлинения при разрыве ($\epsilon_{пр}$), гигроскопичности (G), сорбционной емкости при 100 % и 65% влажности окружающей среды (S), паропроницаемость (I) определяли согласно стандартным методикам.

Из данных таблицы следует, что введение в раствор ПЭУ всех без исключения порошкообразных наполнителей приводит к снижению усадки пористых пленок при сушке. Это связано с ранее установленным фактом малой адгезии всех используемых добавок к ПЭУ матрице, приводящей к появлению дефектности структуры на границе полимер-наполнитель и отслаиванию наполнителя от полимерного каркаса при сушке. Очевидно, что, чем меньше степень дисперсности наполнителя и чем выше его пористость, тем более эффективно его использование для снижения усадки пористых покрытий и ликвидации такого дефекта как «закручивание» образцов.

Таблица 3.14 Свойства пористых пленок, полученных на основе наполненных ПЭУ растворов марки Санпрен LQE -18

Наполнитель	Содержание наполнителя, мас.ч	У, %	P , мг/(см ² ·ч)	Γ , %	S_{100} , %	S_{65} , %	$\sigma_{пр}$, МПа	$\epsilon_{пр}$, %
ПВС	20	10,7	3,5	7,6	12,4	-	3,3	400
	30	5,5	3,7	8,2	19,6	-	3,0	380
	40	4,0	4,1	10,5	29,1	2,9	2,8	360
ПВС-ПМАК(К1)	10	5,2	3,9	3,6	17,4	-	3,9	450
	20	3,5	4,3	5,6	25,1	3,4	3,9	430
ПЭГ-ПМАК(К2)	10	5,1	3,7	7,9	18,5	-	4,0	460
	20	3,8	4,1	16,2	24,2	5,2	3,9	450
ПМАК-МЦ (К5)	10	3,6	2,1	8,6	25,6	-	3,9	460
	20	2,4	3,9	12,7	28,9	5,1	3,75	400
ПМАК-ГЭЦ (К6)	10	3,8	2,7	9,9	28,1	-	3,8	460
	20	2,7	3,5	13,5	30,5	10,2	3,71	375
ПАК-ППФ (К8)	2,5	4,5	3,8	7,5	29,3	-	4,25	500
	5	1,5	4,1	9,6	35,3	-	4,2	490
	10	0,5	4,9	12,9	37,5	12,7	4,2	495
ПАК-ДП-ПФ (К9)	2,5	2,1	4,6	10,1	18,2	-	4,3	490
	5	1,1	4,9	12,6	35,1	-	4,2	485
	10	0,2	5,1	15,0	42,3	13,4	4,2	480
ПАК-ЭДА-ПФ (К10)	2,5	2,6	3,6	7,3	16,7	-	4,5	500
	5	0,9	3,7	8,9	27,8	-	4,4	490
	10	0,1	3,9	13,7	39,7	9,9	4,3	490

Появление дополнительной системы микропор приводит к повышению показателя паропроницаемости пористых пленок. Причем очевидно, что на этот показатель в большей степени влияет пористость наполнителя, чем его гидрофильность. Например, одно и то же значение $P \approx 4,9$ достигается при введении в раствор достаточно большого количества самого гидрофильного из используемых наполнителей - ПВС и довольно малого количества менее гидрофильного, но более пористого трехкомпонентного ИПК на основе ПАК, ПФ и дипиридила

Таким образом, в настоящем разделе показана возможность использования порошкообразных ИПК и ПВС в качестве высокогидрофильных наполнителей для растворов ПЭУ в ДМФА.

Установлено, что все наполнители обладают низкой адгезией к ПЭУ матрице, что приводит к появлению в лицевых покрытиях дополнительной системы микропор за счет отслаивания их от полимерного каркаса в процессе сушки.

Развитие дополнительной пористости при использовании порошкообразных ИПК доказано микроскопическими исследованиями, пикнометрическим анализом и определением удельной поверхности наполненных образцов.

Показана эффективность применения ИПК для снижения усадки пористых ПЭУ покрытий и роста их паропроницаемости, связанная со степенью дисперсности используемых наполнителей, их собственной пористостью и отсутствием сродства к ПЭУ исследуемых марок.

Установлен существенный рост показателей гигроскопичности и сорбционной емкости за счет применения ИПК, связанный, прежде всего, с их высокими транспортными характеристиками по отношению к парам воды, а также их влиянием на формирование высокопористых пленок с сообщающимися микропорами на основе наполненных ими растворов ПЭУ.

Показано, что эффективность использования наиболее гидрофильных наполнителей (ПВС), но обладающих не столь развитой пористой структурой идентична действию менее гидрофильных добавок (ИПКП), с более сложным микропористым строением.

Выявлено, что эффект от модификации пленок ИПК с низкомолекулярными посредниками более существенен, чем в случае применения ПВС или двухкомпонентных ППК.

Исходя из анализа влияния наполнителей на динамическую вязкость растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* и Витур 6253 установлено, что в области содержания ПВС и ППК до 20 мас. ч, и трехкомпонентных ИПК до 10 мас.ч. все растворы полностью технологичны.

Анализ физико-механических свойств наполненных пленок показал, некоторое снижение предела прочности при растяжении, имеющее место при использовании в качестве наполнителей ППК, что может быть компенсировано в процессе нанесения лицевых покрытий на нетканую основу при производстве СК.

ГЛАВА 4. МОДИФИКАЦИЯ НЕТКАНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

4.1. Разработка способов модификации нетканых волокнистых основ интерполимерными комплексами

Учитывая многообразие различных форм получения интерполимерных комплексов разработаны и осуществлены три способа модификации ими нетканых волокнистых основ:

- пропитка нетканой основы растворами готовых комплексов (способ 1).
- последовательная пропитка нетканой основы раствором каждого из компонентов комплекса с последующей обработкой основы раствором соляной кислоты, вызывающей осаждение комплекса в нетканом полотне (способ 2);
- пропиткой основы заранее полученным раствором, содержащим все компоненты комплекса, с последующей обработкой соляной кислотой (способ 3);

Наиболее простым способом обработки нетканых волокнистых основ представляется их непосредственная пропитка растворами ИПК (способ 1). Однако, ранее проведенные исследования, подробно изложенные в гл.2, показали, что не для всех комплексов, полученных в работе, этот способ может быть реализован на практике.

Для интерполимерных комплексов тройного состава с низкомолекулярными посредниками причиной тому является высокая скорость образования комплексов, имеющая место во всех исследуемых интервалах pH комплексообразования (от 0,8 до 6), приводящая к их мгновенному образованию в виде порошкообразной взвеси. Единственным способом существования таких комплексов в

виде растворов является применение 10 кратного избытка ПАК по отношению к ПФ и посреднику. При реализации этого варианта уже на стадии приготовления раствора комплексообразующих веществ были отмечены очевидные технологические трудности. Нестехиометрические комплексы подобного состава представляют собой композиции с высокой вязкостью, что затрудняет процесс пропитки ими основ. Кроме того необходима тщательная промывка пропитанной основы от избытка полиакриловой кислоты.

Пропитка основ растворами трехкомпонентных ИПК приводит к склеиванию волокон и получению монолитных структур. Несмотря на существенный рост гигроскопичности обработанных полотен (до 14 %), они обладают плохой влагоотдачей – менее 5%, являются сверхжесткими материалами с высоким значением начального модуля упругости. По этим причинам использование 1 способа модификации для этого семейства ИПК было признано нецелесообразным.

Для полимер-полимерных двухкомпонентных ППК стехиометрического состава в области pH комплексообразования ниже критического происходит формирование геля или волокнистого осадка. Этому предшествует также существенное повышение вязкости раствора комплементарных полиэлектролитов.

Вместе с тем, известно, что для таких систем можно подобрать экранирующий растворитель, позволяющий снизить вязкость композиции и искусственно замедлить получение комплекса до момента полного удаления растворителя. В таком экранированном растворителе комплекс непосредственно можно ввести в основу.

В качестве экранирующих систем для ППК, полученных из слабых полиэлектролитов, известно использование двухкомпонентных растворителей: вода - органический растворитель

(спирты, ацетон, ДМФА и др.) [102,103]. При этом на устойчивость комплекса оказывает влияние содержание органического растворителя, чем его больше, тем менее устойчив комплекс. Это связано с ослаблением гидрофобных взаимодействий в системе.

Этот способ был подробно исследован в работе на примере комплексов К3 (ПАК-ПЭО) и К4 (ПАК-П(ЭО)ПО). В качестве экранирующих систем были применены: ДМФА-Н₂O (30:70) и 1% р-р аммиака в воде, при котором *pH* среды была ниже критического *pH* комплексообразования между ПАК и ПЭО и ПАК и (П(ЭО)ПО) (*pH*<3). Состав экранированных растворов комплексов приведен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Состав экранированных растворов ПАК – ПЭО и ПАК –П(ЭО)ПО

Состав раствора	Система 1	Система 2
ПЭО (П(ЭО)ПО)(99,1 сух. в-ва масс.%)	1,25	1,25
ДМФА	1,95	-
Аммиак (5% р-р в воде)	-	6,4
ПАК (30 % раствор в воде)	4,04	7,3
Концентрация р-ра ППК,%	20	20

Экранированные растворы отливали в чашки Петри и выдерживали при комнатной температуре до полного удаления растворителя. В случае применения экранирующей системы 1 для комплекса К4 при удалении растворителя сначала наблюдалось незначительное помутнение пленки, по-видимому из-за высокой скорости удаления ДМФА, а после полного удаления растворителя образовывалась прозрачная пленка, нерастворимая, но сильно набухающая в воде.

В случае комплексообразования в системе ПАК-ПЭО фазового распада при образовании пленки не происходило, и при этом формировались пленки также нерастворимые в воде.

Таким образом, очевидно, что стабильность комплекса ПАК-ПЭО в водно-органическом растворителе выбранного состава выше, чем комплекса ПАК-П(ЭО)ПО. То есть если в водных растворах (см. разд. 2.2) звенья пропиленоксида вносили дополнительный вклад в стабилизацию комплекса, за счет гидрофобных взаимодействий, то в органическом растворителе наблюдается обратная картина - они нарушают комплементарность макромолекул и усиливают взаимодействие полимер-растворитель.

При применении экранирующей системы 2 фазового разделения раствора не наблюдалось (отсутствие помутнения), однако при этом образовывались пленки легко растворимые в воде. Этот факт свидетельствовал о небольшой глубине взаимодействия карбоксильных групп ПАК с этиленоксидными сегментами так как низколетучий аммиак частично остается в системе и способствует их диссоциации. Очевидно, что в этом случае необходима дополнительная обработка пленок в кислой среде для достижения pH 2,5-3,0. И действительно, пленки, обработанные дополнительно 0,1*N* раствором *HCl* после их промывания водой до нейтральной среды теряют растворимость в воде.

Полученные пленки толщиной 0,1-0,3 мм хранили в эксикаторе при $P/P_s=0$.

Исследование пленок комплекса К3 и К4 показало, что они сильно набухают в воде с образованием губчатых гелей, а при длительном хранении в воде (порядка 10 суток) наблюдается самопроизвольный распад системы с образованием волокнистых

структур. Причина такого явления, как было показано ранее, связана с переходом от энергетически менее стабильных конфигураций ППК, возникающих вследствие мгновенных взаимодействий функциональных групп, к более стабильным образованиям за счет взаимодействия гидрофобных участков полиэлектролитов.

Гели сушили при температуре от 50 до 100 °С, получая при этом прозрачные хрупкие пленки, что свидетельствовало о разрушении волокнистой структуры геля из-за его усадки. Усадка гидрогеля, по-видимому, происходит за счет действия сил капиллярной контракции, поскольку в присутствии воды (пластификатора) комплексы обладают высокой эластичностью.

В работе был также применен способ удаления из гидрогелей воды путем сублимационной сушки. При его осуществлении удалось сохранить волокнистую структуру гидрогеля ПАК-П(ЭО)ПО.

Введение гидрофильных ППК в основы проводили путем их погружения в экранированный водно-ДМФА раствор (70:30) комплексов ПЭО-ПАК (К3) и П(ЭО)ПО-ПАК (К4) эквимолярного состава. В качестве НВО использовали полотно на основе смеси полипропиленовых (30%) и полиэфирных волокон (70%), полученных механическим способом формирования холста с последующим упрочнением иглопробивным методом и термоусадкой. Поскольку НВО обладают повышенной впитывающей способностью, а так же учитывая не высокую вязкость (табл.7.2) экранированных растворов комплексов, длительность процесса пропитки составляла порядка 0,5 мин. Состав и свойства экранированных растворов ППК приведен в таблице 4.2

Таблица 4.2 Состав и свойства гидрофилизующих композиций на основе ППК

Состав и свойства	Количество, показатели
ПЭО (П(ЭО)ПО (сух. в-в 99,1 %)	6,2
ДМФА	63,76
H ₂ O	10
ПАК (30% р-р)	20,6
Конц. экранированных систем, %	10,0
pH	3,5
Вязкость, Па·с	0,450
	0,350*

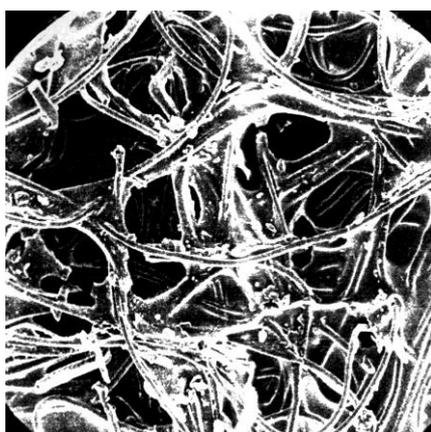
*для ППК ПАК-ПЭО

Количество комплекса в основе регулировали путем пропускания пропитанного полотна через плюсовочные валы с установленным зазором. При этом в основу удалось ввести от 4 до 30 мас. % ППК. Образцы сушили в термокамере при T=80⁰C.

Структуру пропитанных НВО с разным содержанием ППК исследовали методом электронной растровой микроскопии. Из фотографий представленных на рис 4.1 а,б (на примере НВО обработанной комплексом К4) видно, что ППК в количестве 20 мас. % распределяется по поверхности волокон основы в виде тонких пленок. Равномерность распределения можно объяснить поэтапным удалением растворителя – сначала более летучего ДМФА, вследствие чего комплекс начинает осаждаться на волокне, а затем удаление H₂O из уже сформированного комплекса. При увеличении содержания комплекса в основе до 30 мас. % равномерность распределения уже не столь очевидна, происходит склеивание волокон и их утолщение.

На рис.4.2 представлена зависимость разрывной прочности НВО от содержания в них полимер-полимерных комплексов. Видно, что при их обработке ППК до 20 мас. %. прочность практически не меняется. Увеличение содержания ППК выше 20мас.% приводит к резкому падению прочности. Это, по-видимому, является

результатом скрепления полимер-полимерным комплексом волокон, вследствие чего они теряют подвижность и не вносят вклада в процесс деформации материала.



x100



x1000

а



x100



x1000

б

Рис. 4.1. Микрофотографии поверхности НВО, обработанных К4: а -20 масс.%; б- 30 масс.%

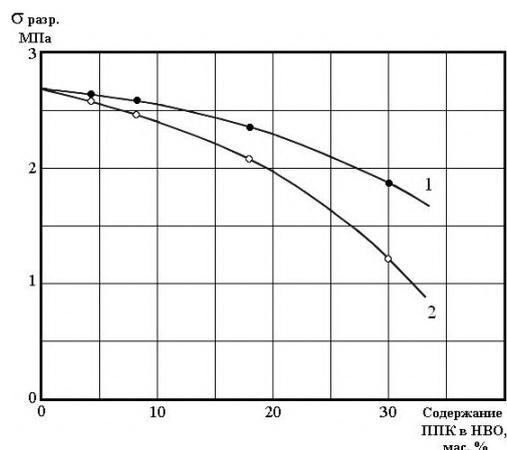


Рис. 4.2. Зависимость предела прочности при растяжении НВО (ПП-ПЭ (30:70)) от содержания ППК: 1 – К3; 2 – К4; $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$; $P/P_s=0,65$

В таблице 4.3 приведены показатели жесткости и устойчивости к многократному изгибу обработанных нетканых основ. Температура эксперимента $T=20\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, $P/P_s=0,65$.

Таблица 4.3 Показатели жесткости и устойчивости к многократному изгибу гидрофилизированных НВО

Содержание комплекса, масс. %	Жесткость, сН		Устойчивость к многократному изгибу, цикл $\times 10^3$	
	К3	К4	К3	К4
0	35	-	100	-
4	55	50	90	85
8	60	55	50	50
18	84	80	30	30
30	96	85	25	25

Видно, что показатель жесткости возрастает, а устойчивость к многократному изгибу уменьшается для всех исследуемых образцов при увеличении в них содержания полимер-полимерных комплексов, что не является критичным, но накладывает определенные

ограничения на возможные области применения такого рода материалов.

В работе определено влияние обработки НВО растворами экранированных комплексов на кинетику сорбции ими паров водяного пара (рис. 4.3-4.5), а так же гигроскопичность и паропроницаемость в стационарных условиях процесса (табл.4.5).

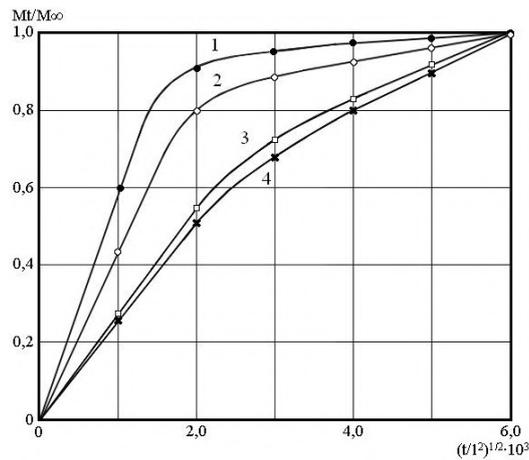


Рис. 4.3. Кинетические кривые сорбции водяного пара для НВО при $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$; $P/P_s=1,0$. Содержание КЗ: 1 – 4; 2 – 8; 3 – 18; 4 – 30 мас. %.

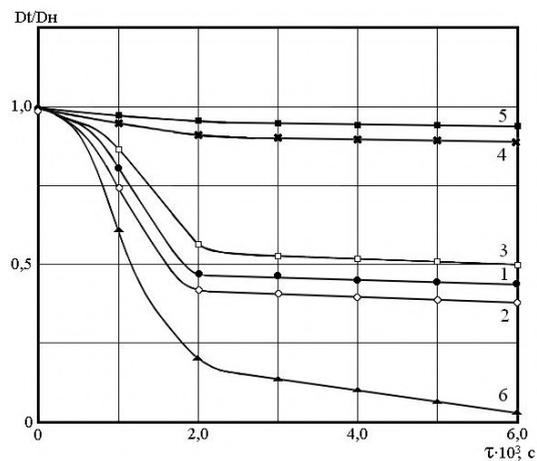


Рис. 4.4. Зависимость отложения Dt/D_n от времени до гидрофилизованной НВО при $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$; $P/P_s=1,0$. Содержание комплекса КЗ: 1 – 0; 2 – 4; 3 – 8; 4 – 18; 5 – 30 масс, %; 6 – образец кожи хромового дубления.

Кинетика сорбции водяного пара нетканой волокнистой основой с различным содержанием ППК была исследована при температуре $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $P/P_s=1.0$. Измерения проводили на сорбционных весах с автоматической регистрацией прироста массы образца вследствие поглощения паров.

Кривые сорбции в виде зависимости прироста количества водяного пара S в масс. % от времени τ приведены на рис. 4.3. Видно, что введение ППК в основу оказывает положительное влияние на их сорбционную емкость, величина которой возрастает.

В работе был проведен расчет коэффициентов диффузии паров воды на основе решения второго закона Фика для полубесконечной среды с определенными граничными условиями

$$\frac{M_\tau}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left[-\frac{Dt\pi^2(2m+1)^2}{l^2}\right] \quad (4.1)$$

где M_τ и M_∞ - количество водяного пара, сорбируемое образцом толщиной l к моменту времени τ и в состоянии равновесия соответственно, D - коэффициент диффузии, m - номер члена ряда.

Как было показано в работе [104], при сорбции водяного пара обувные материалы при любых внешних условиях на начальных стадиях процесса сорбции имеют линейные зависимости между M_τ и M_∞ и для описания процесса сорбции и вычисления коэффициента диффузии может быть использовано больцмановское решение уравнения диффузии:

$$\frac{M_\tau}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{(Dt)^{1/2}}{(l^2)^{1/2}} \quad (4.2)$$

В координатах M_t / M_∞ от $(Dt / l^2)^{1/2}$ такую зависимость можно выразить прямой линией, проходящей через начало координат с угловым коэффициентом $4/\sqrt{\pi}$.

Соответствующая обработка кинетических кривых сорбции представлена на рис. 4.4 в координатах M_t / M_∞ от $(t / l^2)^{1/2}$ позволила рассчитать начальные коэффициенты диффузии водяного пара этими материалами (табл. 4.4) по формуле:

$$D_n = (\pi/16) \cdot b^2 \quad (4.3)$$

где b – тангенс угла наклона линейных участков кривых к оси абсцисс.

Таблица 4.4 Коэффициенты начальной диффузии водяного пара модифицированными неткаными основами

Содержание ППК в основе, мас. %	Коэффициент начальной диффузии $D_n \cdot 10^{-2}$ м ² /с
0	0,53
4	0,43
8	0,37
18	0,13
30	0,09
Образец кожи хромового дубления (спилок)	0,61

Для значений M_t / M_∞ больших 0,5 вычисляли среднее значение коэффициента диффузии в каждый момент времени, отвечающий среднему времени в интервале от τ_1 до τ_2 , применяя выражение:

$$(\ln(M_\infty - M_{\tau_1}) - \ln(M_\infty - M_{\tau_2})) / (\tau_1 - \tau_2) \cdot (l^2 / \pi^2) = -D_t \quad (4.4)$$

Временная зависимость D_t / D_n от τ представлена на рис. 4.4. Видно, что при содержании в основе комплекса в количестве от 4 до 8 мас. % образцы ведут себя подобно образцам натуральной кожи, показывая нормальное фиковское поведение ($D_t = D_n$) лишь на довольно ограниченном начальном временном отрезке. Затем появляется аномалия течения, что может быть объяснено на основании модели двухстадийной сорбции. На первой стадии сорбция определяется

постоянным коэффициентом диффузии (согласно закону Фика). Эта стадия завершается достижением квазистационарного состояния. На второй стадии сорбции доминирующим фактором является не величина коэффициента диффузии, а скорость, с которой в системе под влиянием водяного пара происходит возникновение новых активных центров сорбции.

При содержании ППК в основе более 20 мас.% видно, что D/D_n в зависимости от времени практически не увеличивается, что может свидетельствовать о том, что первая стадия сорбции завершается уже в начальный момент времени и дальнейшее протекание процесса полностью управляется скоростью образования новых активных центров сорбции вследствие набухания и расстекловывания гидрофильных комплексов. Низкие значения начальной диффузии (табл.4.4), по-видимому, связаны с отложением ППК на волокнах в виде пленок толщина которых увеличивается по мере возрастания содержания ППК.

В таблице 4.5 приведены значения показателей гигроскопичности (G), влагоотдачи (BO) и паропроницаемости (P) нетканых волокнистых основ обработанных растворами комплексов. Очевидно, что введение комплексов в основу приводит к росту показателей гигроскопичности и паропроницаемости. Однако, влияние комплексов на влагоотдачу нетканых основ имеет положительный эффект лишь при малом их содержании в материале (до 20 мас. ч), что связано со способностью комплекса удерживать в себе сорбируемую влагу.

Таблица 4.5 Показатели гигиенических свойств гидрофилизированных НВО

Содержание ППК в основе, мас. %	<i>П</i> , мг/ (см ² ·ч)		<i>Г</i> , %		<i>ВО</i> , %	
	К3	К4	К3	К4	К3	К4
0	0,9	-	0,5	-	0,49	-
4	3,6	3,9	4,5	4,0	4,4	3,8
8	4,1	4,3	10,9	10,6	9,7	9,9
18	5,6	5,5	14,8	14,9	11,5	11,7
30	5,8	6,0	16,7	16,5	5,6	5,4

Разработанный и описанный способ гидрофизации НВО ИПК на основе ПАК и ПЭО (П(ЭО(ПО))) связан с возможностью подбора для них экранирующих растворителей.

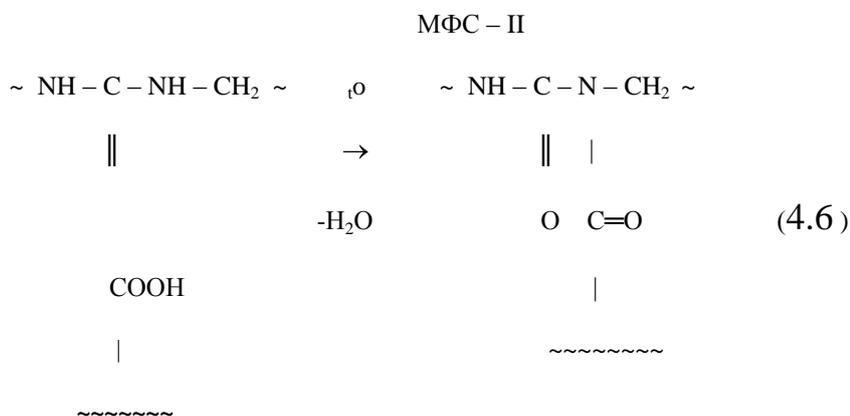
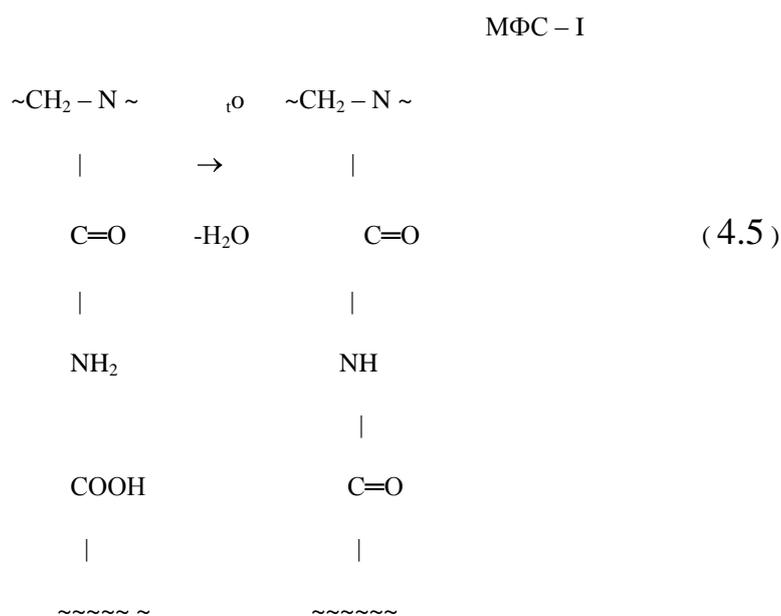
При исследовании процесса получения комплекса на основе ПАК и мочевиноформальдегидного сополимера (К7) методом матричного синтеза было выявлено наличие индукционного периода – времени с момента смешения комплексообразующих реагентов до начала матричного синтеза, что обеспечивает необходимый временной задел для проведения процесса пропитки комплексом НВО (см. раздел 2.3).

Для пропитки, как и в случае комплексов К3 и К4, были использованы образцы НВО на основе смеси ПП и ПЭ (30:70) полученные механическим способом формирования холста с последующим иглопрокалыванием и термоусадкой. Пропитку нетканых основ проводили путем последовательного погружения основы в раствор ПАК, формальдегида и мочевины в течение определенного времени, согласно данным эксперимента по изучению закономерностей процесса комплексообразования (см. табл. 2.3. раздел 2.3). Таким образом, процесс матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на полиакриловой кислоте начинался и

протекал непосредственно в нетканой основе. Для пропитки использовали комплекс состава 4:1, полученный при pH 4.

В отличие от рассмотренных выше систем, при осуществлении процесса пропитки нетканых основ растворами комплексов ПАК-МФС необходимо было подобрать оптимальные условия термообработки, обеспечивающие готовым материалам высокие сорбционные характеристики.

Известно [53], что при нагревании в поликомплексах ПАК-МФС возможно протекание межмолекулярной реакции имидирования между $COOH$ -группами ПАК и аминными группами МФС – I типа и МФС – II типа (см. разд. 2.3) по следующим схемам:



Результаты исследований (рис.4.6) показали, что максимальную скорость и степень набухания имеют образцы, полученные при комнатной температуре. С увеличением температуры сушки до 100⁰С степень набухания материалов снижается примерно в 1,5 раза. Основы, высушенные при T= 150⁰С, имеют степень набухания даже ниже, чем немодифицированные материалы.

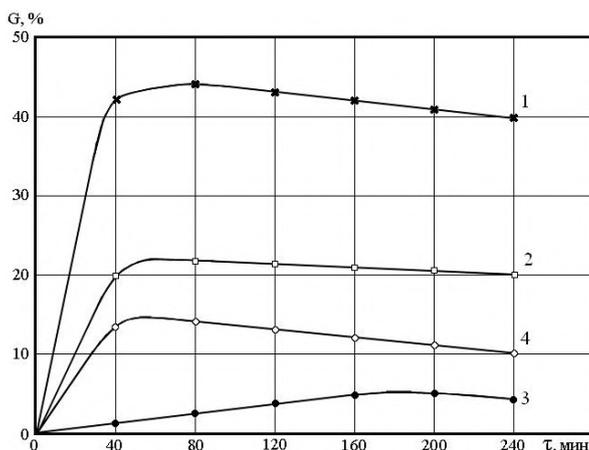


Рис.4.6. Кинетика набухания в воде нетканых основ, содержащих 20 мас. ч. ПАК-МФС (К7) (4:1), полученные при различных температурах: 1 - 20⁰С; 2 - 100⁰С; 3 - 150⁰С; 4 – нетканая основа без ППК при T=20⁰С.

По-видимому, при высоких температурах воздействия на комплекс имеет место процесс сшивания макромолекул, вследствие чего понижается степень набухания полученных модифицированных основ, а, следовательно, и их гидрофильность.

В работе были исследованы сорбционные свойства (по отношению к парам воды) нетканых основ, модифицированных ППК, в зависимости от содержания в них ППК (табл.4.6).

Очевидно, что сорбционная емкость всех модифицированных образцов в исследуемом интервале изменения относительной влажности, ниже сорбционной емкости пленок комплекса ПАК-МФС

(4:1), но во много раз больше сорбционной емкости немодифицированной нетканой основы.

Таблица 4.6 Сорбционные свойства модифицированных нетканых основ

Содержание ППК в основе, мас. ч.	Сорбционная емкость, %, при относительной влажностм P/P_S , %			
	32	65	76	100
0	1,5	2,4	5,6	7,6
10	3,1	4,7	6,6	14
20	6,7	9	12,1	16,8
30	8	10,5	14,1	25,7
40	25	39	65	70

С ростом относительной влажности воздуха одновременно возрастает, как скорость сорбции паров воды, так и равновесное значение их сорбционной емкости.

Такой характер изменения сорбции характерен для полимеров, у которых увеличение поглощения паров воды, в определенной области относительной влажности воздуха, сопровождается интенсивным увеличением сорбционной емкости, обусловленным изменением их физического или фазового состояния. В данном случае, вероятно, это связано с расстекловыванием аморфного комплекса, которое, как известно, обусловлено пластифицирующим действием на него воды.

Для определения гигиенических свойств в работе были получены и исследованы образцы нетканых полотен, пропитанные ППК на основе ПАК и МФС в той области соотношений компонентов комплекса (1:1; 2:1 и 4:1), которая обеспечивала наилучшие сорбционные характеристики. Для нахождения оптимального соотношения ПАК : МФС в поликомплексе были исследованы нетканые материалы с одинаковым содержанием ППК (20 мас. ч.)

Из результатов исследований, представленных в табл.4.7, видно, что наибольшими показателями паропроницаемости и гигроскопичности характеризуются образцы, содержащие комплекс, полученный при соотношении ПАК: МФС 4:1.

Таблица 4.7 Зависимость гигиенических свойств модифицированных нетканых основ от соотношения ПАК: МФС

Соотношение ПАК: МФС	$G, \%$	$BO, \%$	$P, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$
1:1	15	14,7	2,9
2:1	15,8	14,0	3,2
4:1	16,2	15,9	3,6

*содержание комплекса 20 мас.ч.

В таблице 4.8 приведены зависимости гигиенических свойств модифицированных нетканых основ от содержания в них ППК (ПАК:МФС =(4:1)).

Таблица 4.8 Показатели гигиенических и деформационно-прочностных свойств модифицированных нетканых основ

Содержание ППК в основе, мас.ч.	$G, \%$	$BO, \%$	$P, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$	$Ж, \text{сН}$	$\sigma_{np}, \text{МПа}$	$\varepsilon_{np}, \%$
10	16,2	15,9	3,6	45	14	120
20	18,2	17,6	3,8	53	16	116
30	19,7	9,8	3,9	62	22	105
40	22,3	8,1	3,9	44	15	122

Поскольку немодифицированные нетканые материалы по своей химической природе гидрофобны, увеличение их гигроскопичности и влагоотдачи, можно отнести на вклад в этот показатель гидрофильного полимер-полимерного комплекса.

Падение показателя влагоотдачи при содержании ППК более 20 мас.ч., по-видимому, связано со способностью гидрофильного ППК удерживать в своем объеме большое количество влаги.

В целом, уже при содержании в нетканой основе комплекса в количестве 10 мас.ч., материалы имеют высокие показатели гигроскопичности (16,5 %) и влагоотдачи (15%), близкие к аналогичным показателям натуральной кожи. Рост показателя паропроницаемости до 3,6 мг/(см²·ч), по-видимому, также связан со способностью комплекса играть роль каналов - проводников, по которым пары воды способны перемещаться через материал.

Все полученные образцы были исследованы на прочность, относительное удлинение и жесткость (табл.4.8).

Данные таблицы указывают на значительное повышение прочности модифицированных комплексами нетканых основ, небольшое снижение их относительного удлинения и повышение жесткости.

Таким образом на примере комплексов К3 и К4 полученных в экранированных растворителях, а также на примере комплекса ПАК-МФС, получаемого матричным синтезом, в работе была показана возможность реализации способа непосредственной пропитки нетканых основ растворами комплексов. Установлено, что формирование комплексов при данном способе обработки происходит непосредственно на волокне основы в виде тонких пленок ультрасорбентов. Показано, что введение комплексов в основу этим способом, приводит к гидрофилизации последней, но вызывает рост ее жесткости и снижение сопротивления к многократным деформациям. Установлена нецелесообразность применения готовых растворов тройных интерполимерных комплексов для обработки нетканых материалов.

Способ 2 - последовательная пропитка нетканой основы раствором каждого из компонентов комплекса с последующей

обработкой основы раствором соляной кислоты, вызывающей осаждение комплекса в нетканом полотне - удалось реализовать для всех исследуемых в работе ИПК. При этом тройные интерполимерные комплексы образовывались в основе в виде мелкодисперсных порошков, а полимер-полимерные комплексы в виде порошков или пленок (в случае получения ППК в виде геля или раствора в зависимости от pH реакции и длительности процесса комплексообразования)

Способ 3 – пропитка основы заранее полученным раствором, содержащим все компоненты комплекса, с последующей обработкой соляной кислотой - не удалось реализовать для комплексов К1, К3 и К4 из-за резкого повышения вязкости раствора комплексообразующих веществ при их сливании.

Для сравнительного анализа между собой второго и третьего способов модификации нетканых волокнистых основ были выбраны тройные комплексы К8 - ПАК-ПП-ПФ, К-9 - ПАК-ДП-ПФ, полученный при различных значениях pH (2,5 и 5,5) и К 10 - ПАК ЭДА-ПФ, а так же полимер-полимерные комплексы двойного состава - нестехиометрический комплекс К5 - ПМАК-МЦ (4:1), полученный при pH 2,5 и стехиометрический (1:1) и нестехиометрический (4:1) комплекс К6 на основе ПМАК и ГЭЦ, полученные соответственно при pH 1 и pH 3,5.

Структуру пропитанных нетканых основ и равномерность распределения в них комплексов исследовали методом электронно-растровой микроскопии. На рис.4.7.представлены срезы НВО модифицированных К9 при реализации различных способов обработки нетканых основ - способа 2 (рис.4.7 а) и способа 3 (рис. 4.7 б).

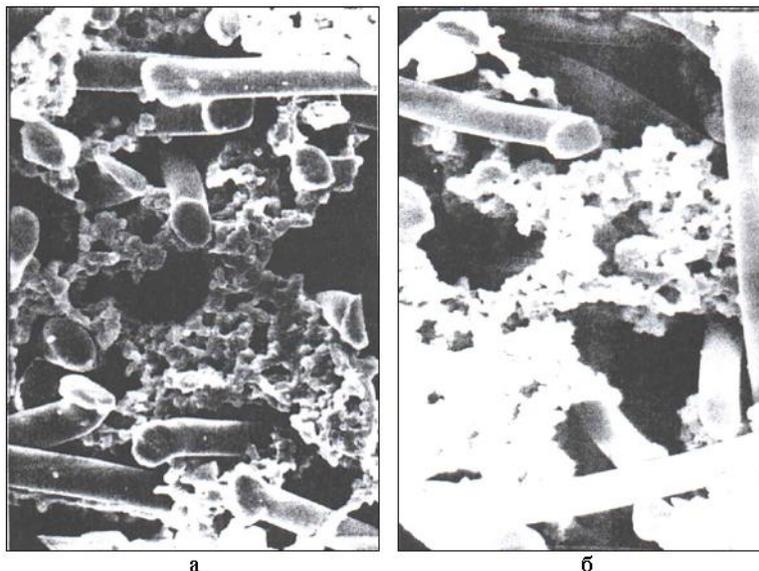


Рис. 4.7. Морфология срезов НВО, модифицированных ИПКП (К9):
а – способ 2; б- способ 3.

Видно, что при втором способе модификации отложение частиц ИПК происходит непосредственно на волокне основы и в узлах их пересечения. При обработке основы раствором всех трех компонентов ИПКП (способ 3) комплекс образуется не только на волокне, но и в межволоконном пространстве.

При применении нестехиометричных комплексов на основе ПМАК и производных целлюлозы (МЦ, и ГЭЦ) их отложение происходит на волокнах в виде пленок и сопровождается их утолщением.

Следует отметить, что выявленные закономерности характерны для всех исследуемых в работе ИПК при реализации того или иного способа модификации и могут быть представлены следующими обобщенными схемами формирования структуры НВО при обработке ИПК (рис. 4.8).

Результаты исследования гигроскопичности и влагоотдачи нетканой основы модифицированной трехкомпонентными ИПК (рис. 4.9) показали, что на эти показатели также оказывает влияние способ обработки. Так как при реализации способа пропитки №2, вследствие равномерного распределения комплекса на волокне, часть гидрофильных групп комплексов может быть экранирована и не участвует в процессе влагопереноса.

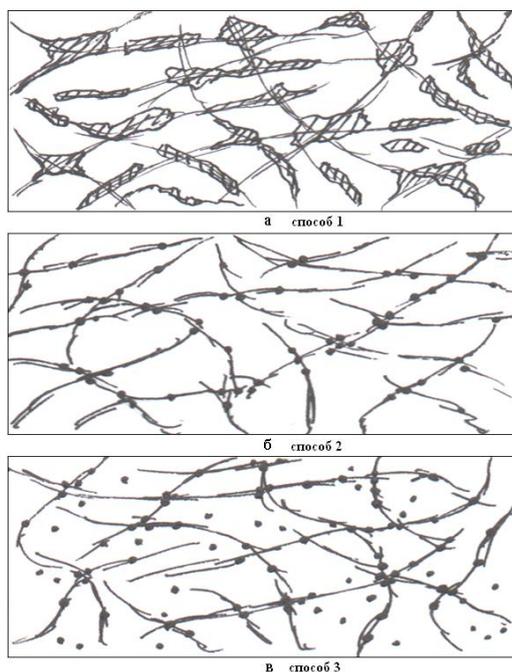


Рис. 4.8. Распределение комплексов в основе в зависимости от способа модификации: а – способ 1, б – способ 2, в – способ 3

При непосредственном введении трехкомпонентных комплексов в основу (способ 3) их свободное распределение, а также гидрофильная природа и развитая удельная поверхность приводят к увеличению гигроскопичности.

Из гистограмм видно, что комплекс К9, полученный в слабокислой среде при pH 5,5 в большей степени влияет на гигроскопичность, чем комплекс, полученный при pH 2,5. Понижение

степени влагоотдачи относительно других систем можно объяснить частичным и необратимым связыванием паров воды трехкомпонентными ИПК.

Среди ИПКП комплекс с дипиридилом независимо от способа модификации вызывает более существенный рост показателя паропроницаемости (рис. 4.10) нетканой основы. При этом также явно прослеживается связь между условиями комплексообразования и свойствами пропитанной НВО. Комплекс, полученный в слабокислой среде, вносит больший вклад в повышение активности по отношению к парам водяного пара по-сравнению с комплексом, полученным в кислой среде.

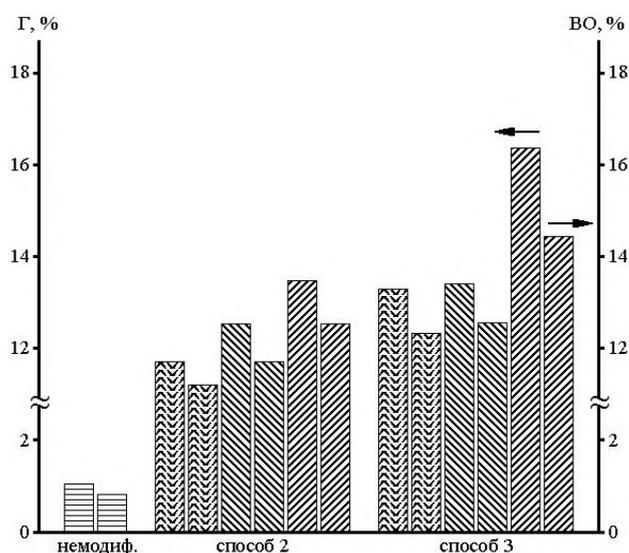


Рис. 4.9. Влияние способа модификации и состава ИПК на гигроскопичность и влагоотдачу НВ: - Не модифицированная система; - К-8; - К-9 (pH 2,5); К-9 (pH 5,5)

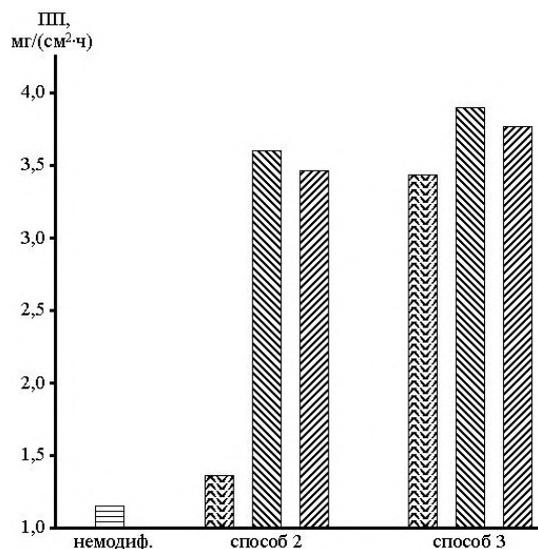


Рис. 4.10. Влияние способа модификации и состава ИПК на паропроницаемость НВО  - Не модифицированная система;  - К-8;  - К-9 (pH 5,5);  К-9 (pH 2,5)

В случае двухкомпонентных ППК с производными целлюлозы (рис. 4.11) наибольший рост паропроницаемости до 5,9 мг/ (см²·ч) имеет место при использовании нестехиометрического комплекса содержащего избыток ПМАК и ГЭЦ формирование которого происходит непосредственно на волокне в виде тонких пленочных структур. Отложение комплекса в виде порошка в меньшей степени влияет на показатель паропроницаемости НВО.

При применении ППК имеют место те же тенденции роста гигроскопичности и влагоотдачи (рис.4.12). Причем, очевидно, что эффективность отдачи влаги у НВО модифицированных нестехиометрическими комплексами выше, что, по-видимому, связано с их более дефектной структурой.

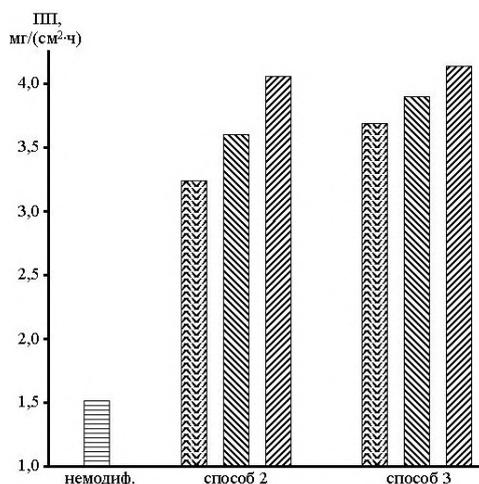


Рис. 4.11. Влияние способа модификации и состава ИПК на паропроницаемость НВО. - Не модифицированная система; - К-5; - К-6 (1:1); К-6 (4:1)

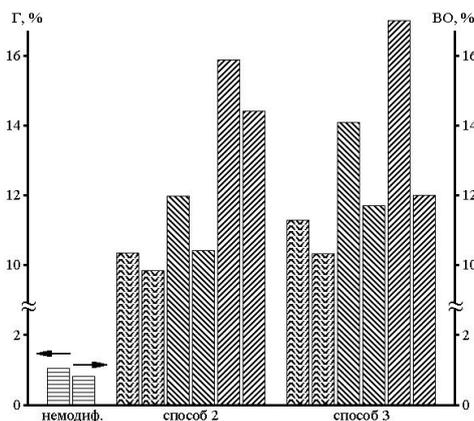


Рис. 7.12. Влияние способа модификации и состава ИПК на гигроскопичность и влагоотдачу НВО. - Не модифицированная система; - К-5; - К-6 (1:1); К-6 (4:1)

Исследования влияния интерполимерных комплексов на предел прочности при растяжении, жесткость и сопротивление к многократному изгибу показало, что формирование комплексов в виде мелкодисперсных порошков непосредственно в нетканом полотне (ИПКП, стехиометричные ППК) при реализации всех способов модификации не повлияло на эти показатели, в отличие от применения ИПК нестехиометрического состава (ПМАК-МЦ, ПМАК-

ГЭЦ) образование которых происходит в виде пленок, способных связывать волокна, снижать степень их подвижности и приводить к ухудшению показателей физико-механических свойств (табл. 4.9).

Таблица 4.9 Показатели деформационно-прочностных свойств модифицированных НВО

Состав системы	J , сН	σ_{np} , МПа	Устойчивости к многократному изгибу, цикл
Немодифицированная НВО	30-40	2,7	100000
K5 (4:1)	60-70	1,5	50000
K6 (4:1)	70-80	1,3	50000
K6 (1:1)	30-40	2,6	100000
K8 (рН 5,5)	30-40	2,7	90000
K9 (рН 2,5)	30-40	2,5	100000
K9 (рН 5,5)	30-40	2,6	90000
K10 (рН 5,5)	30-40	2,8	100000

Таким образом, в настоящем разделе изучена возможность модификации НВО трехкомпонентными и двухкомпонентными ИПК различными способами.

Установлено, что разработанные способы модификации позволяют получать ИПК непосредственно в основе в виде порошков, либо пленок ультрасорбента на волокне, внося при этом значительный вклад в увеличение сорбционных характеристик обработанных нетканых материалов.

Показано, что в отличие от непосредственной пропитки основ растворами ИПК в экранированных растворителях, либо получении комплекса в основе путем матричного синтеза, формирование комплексов в виде порошков при определенном их отложении в межволоконном пространстве (способ 3) позволяет избежать чрезмерного возрастания жесткости модифицированных основ и снижения сопротивления к многократным деформациям при существенном увеличении показателей сорбционных свойств.

В целом предложенные способы гидрофилизации имеют существенное преимущество, которое заключается в более эффективном использовании гидрофильных сорбентов, чем в случае применения полимерных смесей, которые проявляют удовлетворительные сорбционные и транспортные свойства по отношению к парам воды только в тех областях, где непрерывную фазу имеет гидрофильный полимер.

4.2. Влияние структурных характеристик и состава нетканых волокнистых основ на их обработку ИПК

Ряд полученных и исследованных в работе ИПК был использован для обработки нетканых волокнистых основ различного химического состава и структуры.

Обработке подвергали 7 видов нетканых материалов, полученных в производственных условиях механическим способом формирования холста с последующим упрочнением иглопробивным методом и 3 образца войлочных полотен, полученных по технологии валяного производства, отличающиеся поверхностной и объемной плотностью:

- образец №1 - иглопробивное полотно, состоящее из смеси поливинилацетальных (70%ПВАЦ) и полиэфирных (30%ПЭ) волокон.

-образец №2 - иглопробивное полотно средней жесткости, состоящее из полипропиленовых (100%ПП) волокон, полученных фибриллизацией пленок.

-образец №3 - иглопробивное полотно средней жесткости состоящее из полиэфирных (100%ПЭ) волокон.

-образец №4 - жесткое иглопробивное полотно, состоящее из смеси полиэфирных (80%ПЭ) и бикомпонентных (20%БКВ) волокон, термоскрепленное на каландре при $T=150-160^{\circ}\text{C}$.

-образец №5 - не термостатированное иглопробивное полотно, состоящее из смеси полиэфирных (80%ПЭ) и бикомпонентных (20%БКВ) волокон;

-образец №6 –нетканое полотно на основе смеси ПП (30%) и ПЭ (70%) волокон обработанное в термокамере при температуре $175-190^{\circ}\text{C}$.

-образец №7 –нетканое полотно на основе смеси ПП (30%) и ПЭ (70%) волокон не термостатированное.

-образцы №8 – №10 – обувные войлоки промышленной валки, отличающиеся толщиной и плотностью.

Для оценки структурных характеристик образцов нетканых материалов и обувных войлоков в работе использовали показатели толщины (h), поверхностной плотности (ρ_s), объемной плотности (ρ_v), истинного и кажущегося объема капилляров (V_u , V_k), сорбционной емкости

Анализ литературы, отражающий результаты исследования сорбционных характеристик нетканых полотен показывает, что наиболее существенное влияние на них оказывает объемная плотность материалов. Известно, что максимальная сорбционная емкость достигается только в определенном диапазоне значений объемной плотности приблизительно от $0,09$ до $0,13 \text{ г/см}^3$ и (Q), кажущейся и истинной пористости (W_k , W_u) (табл.4.10).

Таблица 4.10 Структурные характеристики волокнистых материалов

Номер образца	Линейная плотность волокон, текс	h, мм	ρ_s , г/м ²	ρ_v , г/см ³	Qг/г по воде	$V_{и}$, см ³	$W_{и}$, %	$V_{к}$, см ³	$W_{к}$, %	$\frac{W_{к}}{W_{и}}$
№1	0,33/0,33	60	350	0,058	16,8	5,25	99,25	4,65	99,1	0,99
№2	-	68	325	0,048	10,2	5,3	99,1	4,7	98,1	0,98
№3	0,33	36	255	0,071	9,0	1,8	98,6	2,2	93,7	0,95
№4	0,44/0,33	35	412	0,12	8,0	5,33	98,9	4,2	87,6	0,88
№5	0,44/0,33	35	152	0,045	11,7	5,1	98,9	1,19	95,9	0,97
№6	0,33/0,33	35	650	0,15	9,1	7,3	67,6	2,6	47,0	0,91
№7	0,33/0,33	42	500	0,09	12,5* 13,6	6,3	90,0	6,0	85,6	0,9
№8	-	57,6	-	0,26	15,6 12,8*	7,1	99,5	6,7	99,3	1,0
№9	-	53,5	-	0,35	14,8	7,0	98,3	6,8	97,9	0,9
№10	-	33,4	-	0,47	13,3	6,5	90,6	6,2	83,6	0,9

* Сорбция по керосину, %

Из данных, приведенных в таблице, видно, что наименьшей объемной плотностью обладает нетканый материал №2, состоящий из микрофибриллированных волокон и образец №5 на основе смеси бикомпонентных (20%) и ПЭ (80%) волокон, не прошедший термическую обработку. Видно, что полотно такого же состава, но обработанное на каландре при $T=150^{\circ}-160^{\circ}C$ (образец №4), имеет объемную плотность примерно в 3 раза выше, чем у образца №5. Данная разница характерна для полотен одной и той же толщины и легко объяснима с точки зрения структурных изменений происходящих в НВО, содержащих бикомпонентное волокно, при тепловой обработке. Механизм упрочнения подобного рода материалов связан с подплавлением оболочки БКВ и появлением в материале точек скрепления, что приводит к уплотнению основы,

реализации в ней усадки по площади и увеличению показателя объемной плотности.

Низкое значение объемной плотности нетканого материала, полученного фибриллированием полипропиленовых пленок (образец №2), а также полотна состоящего из ПВАЦ и ПЭ волокон (образец №1), связано с их специфической структурой, а именно с более рыхлой упаковкой волокон, на что указывает большая толщина этих образцов по сравнению с другими объектами исследования.

Для обувных войлоков данная закономерность так же имеет место. Очевидно, что образец № 10, обладающий самым высоким значением объемной плотности, имеет наиболее низкое значение сорбционной емкости. При сравнении войлоков с синтетическими основами видно, что, несмотря на то, что нетканые основы, как термообработанные (образец №6), так и не прошедшие термообработку (образец №7), имеют существенно более низкую объемную плотность, они хуже сорбируют воду, чем самый плотный обувной войлок (образец №10).

Так как сорбция нетканым материалом жидкостей происходит за счет смачивания поверхности волокон и заполнения капилляров, образующихся между волокнами полотна, представленный механизм поглощения жидкостей нетканым материалом предполагает зависимость его сорбционной емкости не только от структуры полотна, формируемой различными способами производства, но и от состава смеси, включающей волокна различной химической природы.

По-видимому, полученные результаты связаны с отсутствием сродства выбранного сорбата (воды) к синтетическим волокнам, используемым при производстве нетканых основ и, напротив,

большому его сродству к шерстяным волокнам, составляющим основу валяных материалов.

Для проверки данного предположения в работе для образца № 8 и №6 были определены сорбции по керосину. Сорбционная емкость для обувных войлоков по керосину составляет 12,8 г/г, что ниже соответствующего показателя по воде, а для нетканых основ 12,1 г/г, что выше сорбции по воде.

Эффективность пропитки волокнистых материалов во многом определяется размерами капилляров и характером их распределения в объеме холста.

В работе определяли истинный ($V_{и}$) и кажущийся ($V_{к}$) объем капилляров, а также доли этих объемов от общего объема холста ($W_{и}$ и $W_{к}$) (см.табл.4.10).

Полученные отношения кажущейся пористости к истинной ($W_{к}/W_{и}$) близкие к 1 свидетельствует о наличии во всех без исключения материалах системы сообщающихся капилляров, способных сорбировать воду.

Из данных таблицы следует, что наименьшей пористостью из синтетических материалов обладает термообработанное полотно на основе смеси ПЭ и БКВ, что можно объяснить закрытием при термофиксации ряда капилляров за счет плавления полипропиленовой оболочки БКВ.

Для применяемой методики определения параметров пористости, значения истинной пористости волокнистых материалов всегда выше значений кажущейся. Однако, разница между ними для войлоков настолько мала, что можно предположить, что в материале фактически нет капилляров недоступных для заполнения водой, о чем свидетельствует отношение $W_{к}/W_{и}$.

В случае нетканых волокнистых основ, прошедших термообработку разность между истинной и кажущейся пористостью велика, что не может быть связано только с объемом пор, в которые жидкость не может проникнуть вследствие их замкнутого характера или малого диаметра. Очевидно, в самом материале существуют весьма узкие капилляры, которые в тех условиях, при которых проводили заполнение капиллярного пространства, не заполняются жидкостью. Такое предположение подтверждается тем, что в случае менее плотного нетканого материала не прошедшего тепловую обработку, обладающего относительно меньшим количеством узких капилляров, отношение кажущейся пористости к истинной значительно выше.

Следует отметить, что данная корреляция между объемной плотностью и пористостью прослеживается для всех исследуемых образцов, кроме образца №1 и войлоков, для которых практически все имеющиеся капилляры оказываются доступными для заполнения водой. Вероятнее всего это связано с большим химическим сродством данных материалов, содержащих в своем составе гидрофильные волокна, к природе сорбирующей жидкости – воды.

Для обработки нетканых материалов и обувного войлока (образец №8) были использованы ИПКП на основе ПАК, ПФ и пиперазина и ППК на основе ПМАК-ПЭГ и ПМАК-ПВС. В качестве способа обработки был выбран способ №3, поскольку, как было показано в предыдущем разделе, он совмещает по времени два процесса: пропитку и комплексообразование, вследствие чего, происходит более полное и равномерное осаждение комплекса по всему объему нетканой основы.

Для обработки образцы нетканых материалов поочерёдно, помещали в пропиточную ванну, заполненную раствором комплекса, и выдерживали в течение 0,5 мин. Далее проводили подкисление раствора комплекса соляной кислотой. Материалы выдерживали в подкисленном растворе в течение 10-20 мин. Во время пропитки визуально фиксировали все изменения, происходящие в растворе (табл. 4.11). О завершении процесса комплексообразования судили по исчезновению мути и показателю pH пропиточного раствора. Образцы сушили при комнатной температуре и хранили в эксикаторе при $P/P_s=0$.

Таблица 4.11 Обработка нетканых материалов растворами комплексов

Комплекс	Раствор компонента	Время выдержки, мин	Изменения в растворе
Комплекс №1	ПФ+ПП+ПАК	5	после внесения основы раствор остался прозрачным ($pH=10$)
	$V(HCl)=240$ мл	20	вначале появилась устойчивая муть ($pH=2-3$), исчезающая к концу пропитки
Комплекс №2	ПЭГ	5	после внесения основы раствор остался прозрачным ($pH=5$)
	ПМАК	5	устойчивая муть ($pH=4-5$)
	$V(HCl)=50$ мл	20	заметно уменьшилась мутность раствора ($pH=1-2$).
Комплекс №3	ПВС + ПМАК	5	после внесения основы раствор остался прозрачным ($pH=5$).
	$V(HCl)=25$	20	вначале появилась устойчивая муть, к пропитки раствор стал полностью прозрачным ($pH=1-2$).

При выборе объектов для модификации исходили из вышеприведенного анализа структурных характеристик НМ. Поскольку образец №1 на основе ПЭ и ПВАЦ волокон и обувной

войлок (образец №8) обладали наиболее развитой пористой структурой и наибольшим сродством к выбранным модифицирующим добавкам их обрабатывали всеми полученными комплексами. Для выявления влияния структурных особенностей НВО на процесс их модификации, был использован комплекс на основе ПЭГ и ПМАК.

Прежде всего, представлялось необходимым определить количество полимерного связующего, в результате пропитки образцов №1 и №8 всеми полученными комплексами.

Логично было бы предположить, что наибольший привес должны иметь материалы, обработанные комплексом ПВС-ПМАК, т.к. именно этот комплекс обладает большим сродством к химической природе ПВАЦ волокон и к шерстяным волокнам войлока. Однако привес в данном случае составил лишь 0,18 и 0,22 г/г соответственно. Наибольший привес (0,31 г/г) имел образец №1, обработанный комплексом ПЭГ-ПМАК. По-видимому, данное несоответствие связано со спецификой получения комплекса на основе полиэтиленгликоля и полиакриловой кислоты (ПЭГ-ПАК). Как было отмечено выше, образование этого комплекса происходит, начиная с момента смешения исходных компонентов комплексообразующих веществ. Поэтому, учитывая методику выбранного способа обработки НМ, можно предположить, что выход данного комплекса будет максимальным.

Наименьший привес был отмечен у образцов №1 и №8 обработанных ИПК с низкомолекулярным посредником – ПФ-ПП-ПАК – 0,09 и 0,11 г/г -соответственно, что может быть связано с невысоким выходом данного комплекса в осуществляемых условиях его получения, а также образованием его в виде мелкодисперсного

порошка, в отличие от комплексов с ПЭГ и ПВС которые образуют в структуре волокнистых полотен гели.

Как было показано ранее, сорбция низкомолекулярных жидкостей происходит за счет смачивания волокон и заполнения капилляров самих волокон, а так же полостей между волокнами. Представленный механизм предполагает зависимость поглощающей способности от структуры материала.

Как показали результаты исследования при пропитке всех образцов поликомплексом на основе ПЭГ и ПМАК наибольший привес (0,71 г/г) наблюдался у образца №4, а наименьший – у образца №5 (0,12 г/г). Соответственно эти образцы характеризуются наибольшим и наименьшим значением объемной плотности (табл. 4.10). Однако, очевидно, что в данном случае ρ_v не является необходимым и достаточным критерием, определяющим качество пропитки.

Так, например, плотность образца №1 ($\rho_v = 0,058 \text{ г/см}^3$), а привес у него больше, чем у образца №2 ($\rho_v = 0,048 \text{ г/см}^3$). По-видимому, в данном случае играет роль также средство применяемого комплекса к образцу №1.

В работе исследовали влияние двух- и трехкомпонентных полимер-полимерных комплексов на гигиенические свойства НВО и обувных войлоков- паропроницаемость, гигроскопичность и влагоотдачу (рис.4.12 -4.15)

Поскольку, комплексы были сформированы в основе в виде гелей (ПМАК-ПЭГ и ПАК-ПВС) или в виде мелкодисперсных порошков (ПМАК-ПП-ПФ), то их влияние на паропроницаемость

может зависеть от 2-х факторов: характера распределения в объеме материала и степени их сродства.

Для подтверждения данного предположения, в работе при помощи метода электронно-сканирующей микроскопии были исследованы поперечные срезы образцов, пропитанных ИПК. Анализ данных результатов показал, что комплекс ПФ-ПП-ПАК в виде порошка откладывается как на волокне, так и в межволоконном пространстве, а ПВС-ПМАК и ПМАК-ПЭГ образуют пленки непосредственно на волокне и в местах зацепления волокон. В случае использования комплекса ПАК-ПВС, из-за большего сродства и лучшего адгезионного взаимодействия между ним и ПВАЦ волокнами, а так же шерстяными волокнами, происходит утолщение последних.

На рис. 4.12 представлена зависимость паропроницаемости образца №1 модифицированного интерполимерными комплексами различного состава. Очевидно, что все комплексы приводят к значительному росту паропроницаемости, модифицированной ими НВО и обувного войлока. Максимальной паропроницаемостью обладают образцы, обработанные комплексом ПВС-ПМАК.

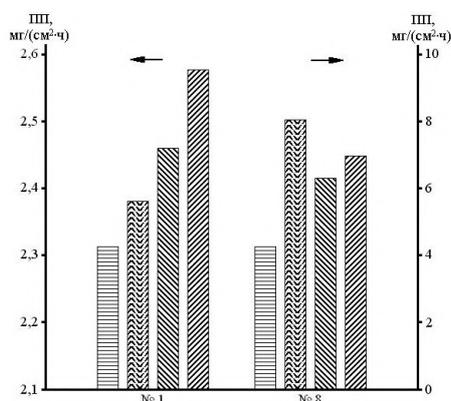


Рис. 4.12. Влияние ИПК на паропроницаемость нетканых материалов: 1 – образец №1, 2 – войлок (пояснение в тексте) - 70% ПВАЦ-30% ПЭ (немодиф); - модифицированная K-8; - модифицированная K1; модифицированный K



На рис. 4.13 представлено модифицирующее влияние полимер-полимерного комплекса на основе полиэтиленгликоля и полиакриловой кислоты (ПЭГ- ПМАК) на нетканые образцы различного химического состава.

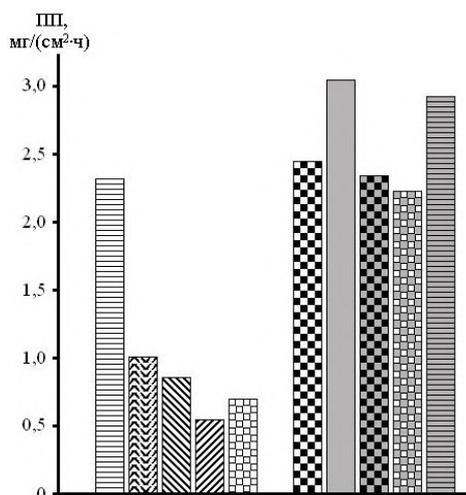


Рис. 4.13. Влияние К1 ПЭГ-ПАК на паропроницаемость образца №1 (70%ПВАЦ – 30% ПЭ); №2 (100%ПП); №3 (100%ПЭ); №4 (20%БКВ-80% ПЭ –термостатир.); №5 (20%БКВ-80% ПЭ нетермостатир).

Немодифицированные образцы:

▨ - 70% ПВАЦ+30%ПЭ ▩ - 100%ПП ▪ - 100%ПЭ ▫ - 20%БКВ-80% ПЭ ▬ - 20%БКВ+80%ПЭ

Модифицированные образцы:

▧ - 70% ПВАЦ+30%ПЭ ▩ - 100%ПП ▨ - 100%ПЭ ▫ - 20%БКВ- 80% ПЭ термостатир; ▬ - 20%БКВ+80%ПЭ

Из диаграммы видно, что из всех немодифицированных НВО наибольшей паропроницаемостью обладает образец №1, который наряду с рыхлой структурой обладает высокой степенью гидрофильности. Все остальные образцы, несмотря на различие их объемных плотностей и общей пористости обладают невысокими значениями этого показателя, что связано с их гидрофобной природой.

На рис.4.14 представлены результаты влияния полимер-полимерных комплексов на гигроскопичность (G , %) и влагоотдачу

(ВО, %) нетканого материала на основе смеси ПВАЦ и ПЭ и обувного войлока (образец №8), модифицированных ИПК.

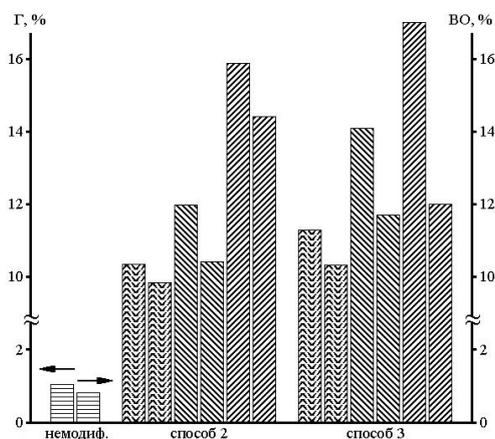


Рис. 4.14. Влияние способа модификации и состава ИПК на гигроскопичность и влагоотдачу НВО.

▨ - Не модифицированная система; ▨ - К-5; ▨ - К-6 (1:1); ▨ - К-6 (4:1)

Очевидно, что наименьшей степенью гидрофильности обладает немодифицированный образец №1. Однако абсолютная величина гигроскопичности у него весьма высокая и составляет порядка 5%, что говорит о его гидрофильной природе, вследствие содержания в нем 70% ПВАЦ волокна.

Наиболее существенное увеличение показателей гигроскопичности (до 42%) наблюдается у образца №1, модифицированного ИПК на основе полифосфата натрия, полиакриловой кислоты и пиперазина. По-видимому, этот модифицирующий эффект связан с меньшей дисперсностью данного комплекса вследствие чего его количество на единицу обработанного материала оказывается наибольшим.

Нетканая основа, модифицированная комплексами ПЭГ-ПМАК и ПВС-ПМАК, имеет значение гигроскопичности 17% и 22% соответственно.

Поскольку, показатель гигроскопичности, главным образом, определяется гидрофильностью полимерной матрицы, то можно с уверенностью утверждать, что данные модифицирующие добавки оказывают гидрофилизирующий эффект на обрабатываемые материалы.

Следует также отметить, что снижение показателя влагоотдачи, в свою очередь, обусловлено необратимым связыванием паров воды за счет гидрофильности полимерных комплексов. Также, очевидно, что, чем гидрофильней комплекс (ПФ-ПП-ПАК), тем хуже он отдает влагу (рис.4.15).

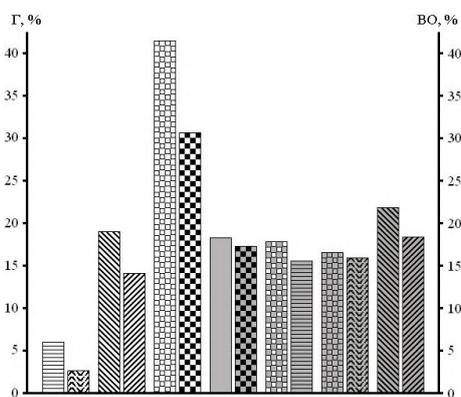


Рис. 4.15. Влияние ИПК на гигроскопичность и влагоотдачу НВО, образец №1.

- ▨ ▨ - 70%ПВАЦ -30%ПЭ (мод.ПФ-ПП-ПАК);
- ▣ ▣ - 70%ПВАЦ -30%ПЭ (мод.ПЭГ-ПАК);
- ▣ - 70%ПВАЦ -30%ПЭ (мод.ПВС-ПАК);
- ▣ ▣ - войлок (немод.);
- ▣ ▣ - войлок (мод.ПФ-ПП-ПАК);
- ▣ ▣ - войлок (мод.ПВС-ПАК);

Из гистограмм видно, что ИПК несколько снижают гигроскопичность валенного образца, при этом ее абсолютное значение остается в области соответствующей оптимальной комфортности материала. Необработанные обувные войлоки обладают плохой влагоотдачей, а применение ИПК позволяет

увеличить данный показатель. По-видимому, это связано с особенностью распределению ИПК на волокне. Образуя пленочную систему (для гелей) или мелкодисперсный порошок, они оттягивают часть влаги на себя в силу очень большой удельной поверхности и развитой капиллярно-пористой структуры, ограничивая участие в переносе влаги шерстяным волокнам и, тем самым, снижая показатель G и увеличивая показатель VO .

На рис. 4.16 показаны результаты влияния полимер-полимерного комплекса на основе полиэтиленгликоля и полиакриловой кислоты (ПЭГ-ПАК) на свойства нетканых основ отличающихся химическим составом.

Видно, что в этом случае наибольшие показатели гигроскопичности и влагоотдачи характерны для нетканого материала на основе смеси 20% БКВ и 80% ПЭ не прошедшего термообработку (образец №5). Несмотря на неоспоримый вклад гидрофильной природы комплекса, в данном случае существенную роль играет малая объемная плотность этого полотна ($0,045\text{г/см}^3$) и его высокая пористость (97%).

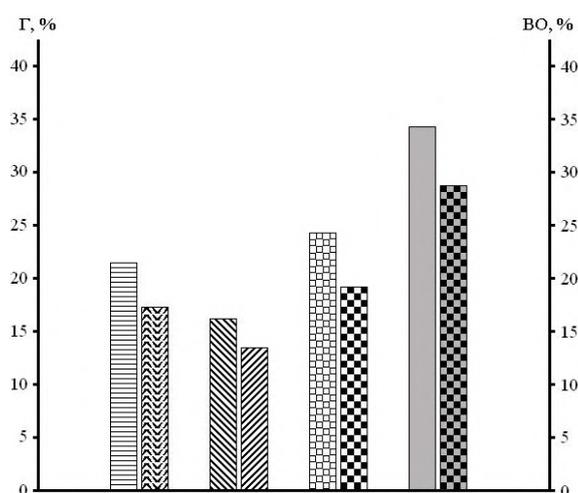


Рис. 4.16. Влияние ППК ПЭГ-ПАК на гигроскопичность и влагоотдачу НВО,

 - 100%ПЭ; - 100%ПЭ; - 20%БКВ+80%ПЭ (термост);
 - 20%БКВ+80%ПЭ (нетермост).

В работе исследовали сорбционные свойства модифицированных нетканых материалов, при этом определяли кинетику сорбции при различной относительной влажности воздуха и абсолютное значение равновесной сорбции. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 4.17-4.20.

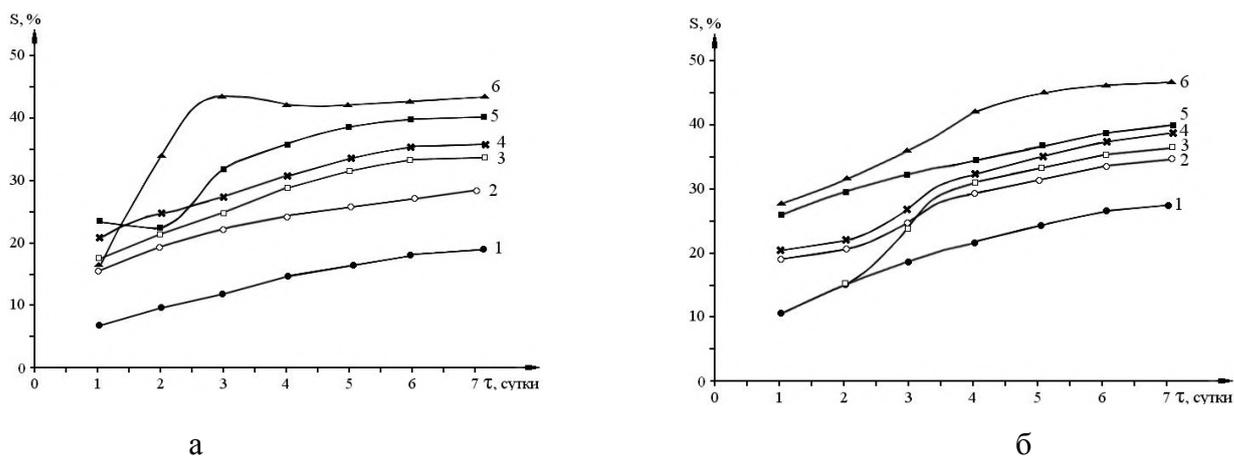


Рис. 4.17. Кинетика сорбции паров воды НВО №1, модифицированной ИПК ПФ-ПП-ПАК (а) и ПП –ПАК (б)

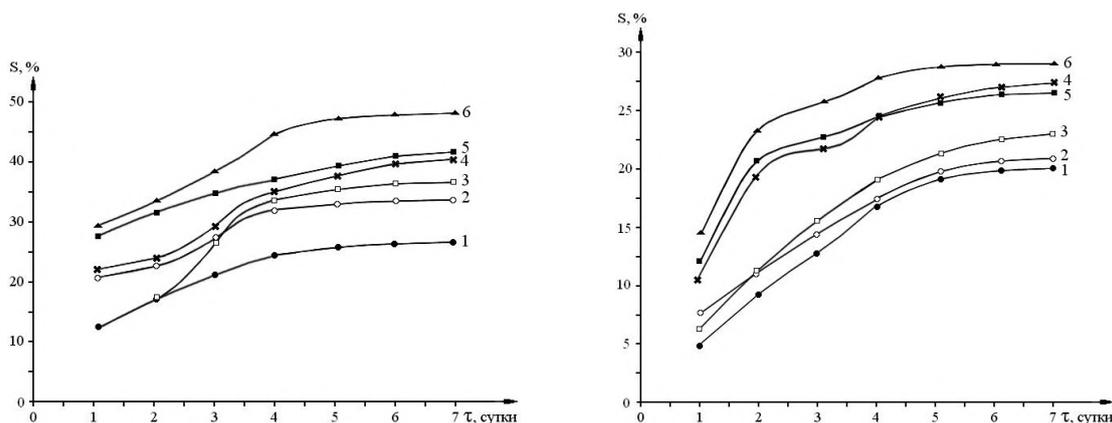


Рис.4.18 Кинетика сорбции паров воды НВО №1, модифицированной ППК ПВС-ПАК (а) и ППК ПЭГ-ПАК (б).

● 9,70% ◻ 35,40% ◻ 46,50% × 58,60% ■ 65% ▲ 88,40%

Из приведенных зависимостей, очевидно, что НВО модифицированные ИПК уже в области невысоких значений относительной влажности ведут себя как высокогидрофильные полимеры. Достаточно высокие значения равновесной сорбции (30-50%) говорят о достаточно сильном гидрофильном эффекте влияния полученных поликомплексов на свойства НВО.

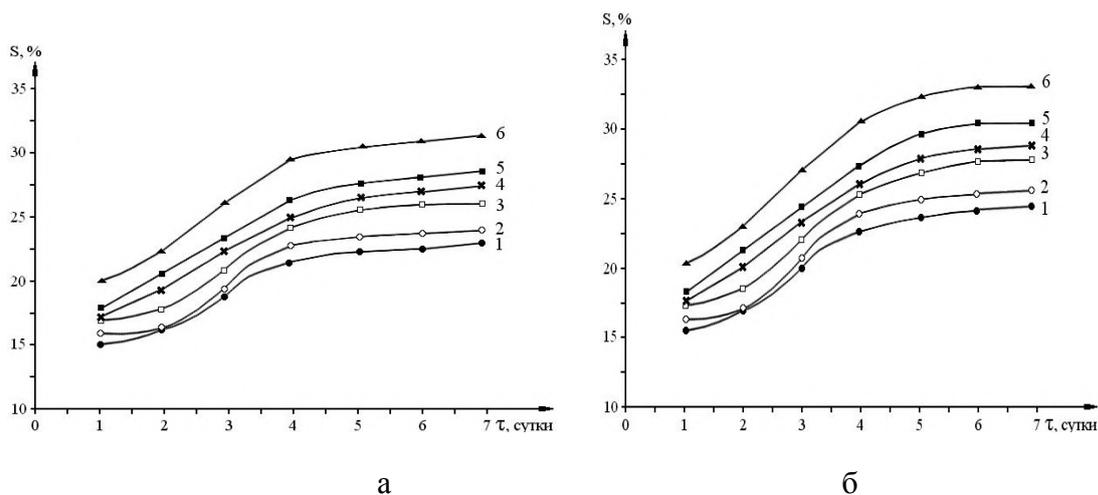


Рис. 4.19 Кинетика сорбции паров воды НВО №3, модифицированной ППК ПЭГ-ПАК (а) и ППК ПЭГ-ПАК(б).

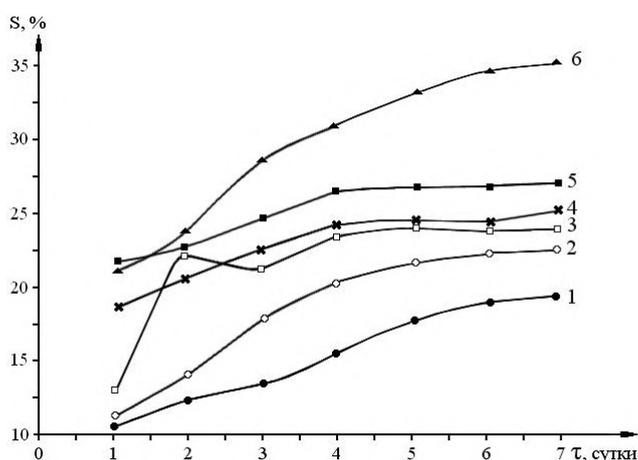


Рис.4.20. Кинетика сорбции паров воды НВО №5, модифицированной ППК ПЭГ-ПАК.

—●— 9,70% —○— 35,40% —□— 46,50% —x— 58,60% —■— 65% —▲— 88,40%

Как было показано выше, в абсолютно сухом состоянии ИПК представляют собой твердые хрупкие соединения, обладающие высокой прочностью и низкими значениями относительного удлинения. В связи с этим представлялось необходимым определить степень влияния комплексов на физико-механические свойства нетканых материалов.

В работе определяли предел прочности при растяжении обработанных нетканых полотен $\sigma_{пр}$, их относительное удлинение $\varepsilon_{отн}$ при разрыве, а также жесткость J . Результаты исследования представлены в табл. 4.12.

Из таблицы 4.12 видно, что двухкомпонентные полимер-полимерные комплексы незначительно снижают прочность нетканых материалов и их относительное удлинение при разрыве. Трехкомпонентный ИПК фактически не влияет на эти показатели. Следует также отметить, что поликомплексы ПЭГ-ПМАК и ПВС-ПМАК, в отличие от ПФ-ПП-ПАК, заметно повышают жесткость волокнистой основы и войлоков, тем самым, ограничивая область применения полученных материалов.

Таким образом, в настоящем разделе работы установлено влияние структурных характеристик нетканых материалов, таких как объемная плотность и пористость, на процесс их модификации интерполимерными комплексами.

Показано, чем ниже объемная плотность материалов и выше их пористость, тем больше привес комплекса в основе. Установлено, что наличие химического сродства между обрабатываемым материалом и комплексом, а так же вид его образования в основе – порошок или пленочная структура на волокне, так же позволяют

регулировать выход комплекса. В случае отсутствия такого средства и получения комплекса в виде порошков привес основы меньше.

Таблица 4.12 Влияние ИПК на физико-механические свойства НВО

Состав системы	$\sigma_{пр}$, МПа	$\varepsilon_{отн}$, %	Ж,сН
№1 (70%ПВАЦ+30%ПЭ)	2,12	100	39
ПАК-ПП-ПФ	2,23	94	39
ПЭГ-ПАК	2,03	69	55
ПВС-ПАК	1,7	57	48
№2 (100%ПП)	0,23	103	6
ПЭГ-ПАК	0,58	73	12
№3 (100%ПЭ)	3,37	108	8
ПЭГ-ПАК	4,0	89,7	11
№4 (80%ПЭ+20%БКВ) (тс)	3,28	89,3	60
ПЭГ-ПАК	2,9	78,3	67
№5 (80%ПЭ+20%БКВ)	1,02	151,7	45
ПЭГ-ПАК	0,99	83,3	53
№8 (войлок)	31,56	63,6	8
ПАК-ПП-ПФ	31,58	64,1	10
ПЭГ-ПАК	29,7	35,7	35
ПВС-ПАК	27,5	32,1	32

Выявлено влияние ИПК на структуру НВО. Установлено, что комплексы ПЭГ-ПМАК и ПВС-ПМАК образуют пленки непосредственно на волокне, трехкомпонентные ИПК в большей степени откладываются в межволоконном пространстве,

Показано, что независимо от вида формирования комплексов модификация ими нетканых основ приводит к значительному увеличению их гигроскопичности, влагоотдачи и сорбционной емкости в области невысоких значений относительной влажности.

Установлено, что модификация интерполимерными комплексами обувных войлоков, напротив, приводит к незначительному снижению их гигроскопичности, но позволяет увеличить показатель влагоотдачи.

Анализ физико-механических свойств обработанных нетканых материалов иллюстрирует большие возможности их использования по различному целевому назначению, накладывая, в некоторых случаях, определенные ограничения с учетом повышенной жесткости.

4.3. Использование растворов ПЭУ, модифицированных ИПК, для пропитки нетканых волокнистых основ

В связи с тем, что рассмотренная в предыдущих разделах модификация нетканых волокнистых основ интерполимерными комплексами дала положительный результат в направлении улучшения их эксплуатационных свойств, а традиционная технология производства синтетических кож предполагает пропитку основ раствором ПЭУ с последующим формированием структуры связующего методом фазового разделения в среде нерастворителя, в работе было проведено исследование влияния ИПК на свойства пропиточных ПЭУ композиций.

При этом считали, что совмещение простых в получении высокогидрофильных, способных образовывать волокнисто-пористые структуры полимеров, какими являются ИПК, с ПЭУ растворами может способствовать увеличению влагообменных свойств волокнистых нетканых материалов.

Основными задачами исследований явилось изучение характера и равномерности распределения растворов ПЭУ, модифицированных ИПК в волокнистых образцах, а также влияния ИПК на комплекс физико-механических и гигиенических свойств модифицированных материалов.

В качестве объектов для модификации использовали ранее исследованные образцы нетканой волокнистой основы (образец №6 см. разд 4.2), представляющие собой нетканое иглопробивное полотно на основе смеси волокон полипропилена и полиэфира при соотношении 30 к 70 соответственно.

Для пропитки образцов были использованы:

- композиции на основе ПЭУ марок Санпрен и Витур, модифицированные тройным ИПК на основе ПАК, ПФ и дипиридила (К9);
- композиция на основе ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, содержащая одновременно изопропанол (50 мас.ч) и порошкообразный ПВС (20 мас.ч);
- композиции на основе ПЭУ обеих марок, модифицированные раствором комплексом К6 на основе ПМАК и ГЭЦ (4:1), полученный при *pH* 3,5;
- и композиции на основе ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* и Витур Р 0112, содержащие гелеобразный комплекс №2 на основе ПМАК и ПВС.

Количество комплексов в растворах составляло – для комплекса с дипиридилем -10 мас.ч; для остальных комплексов 20 мас.ч.

Интерполимерные комплексы тщательно распределяли в растворе ПЭУ до получения однородной субстанции. Полученные композиции отстаивали до установления динамического равновесия. Концентрация пропиточных растворов составляла 15%.

Для пропитки использовали пропиточную ванну. Количество раствора в основе регулировали путем пропускания полотна через

волокон, а в межволоконном пространстве в виде микропористых агрегатов сложной пространственной конфигурации.

Анализ срезов позволяет говорить о равномерности распределения ПЭУ композиций по толщине пропитанных образцов. Видно, что тенденция к монолитизации структуры вследствие возможного неравномерного распределения связующего не наблюдается.

Для характеристики комплекса физико-механических свойств образцов, пропитанных модифицированными растворами ПЭУ, в работе определяли их прочность при разрыве и жесткость.

Зависимость разрывной прочности НВО от соотношения связующего к основе представлено на рис. 4.22.

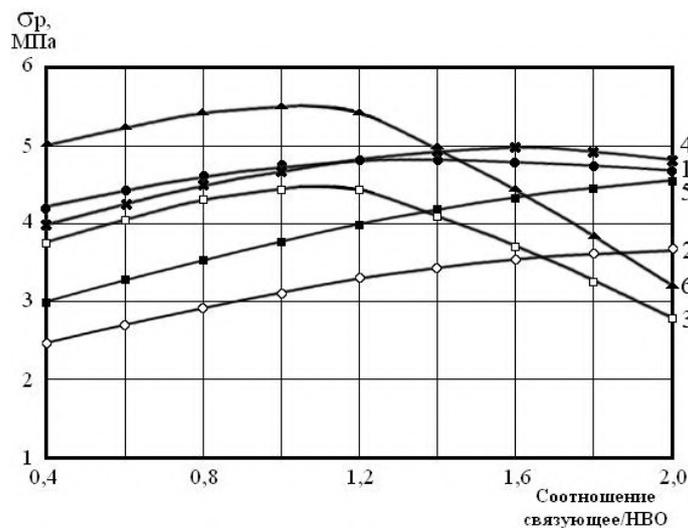


Рис.4.22 Зависимость предела прочности при растяжении пропитанных НВО от соотношения связующее/НВО при температуре $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$; $P/P_s = 0.65$

Видно, что в большинстве случаев пропитки модифицированными растворами ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* прочность основы сначала возрастает с увеличением соотношения

полимера к НВО, по-видимому, вследствие появления большого количества «склеек» между волокнами, и при величине этого соотношения равном 0,8-1,0 достигает максимального значения. При дальнейшем возрастании содержания связующего наблюдается снижение прочности, более очевидное для НВО, модифицированных ПЭУ композициями, содержащими комплекс К2 и ПВС, и менее выраженное для систем с комплексом К9 и К6.

В случае применения для пропитки модифицированных растворов марки Витур Р0112 происходит незначительный рост прочности.

Снижение разрывной прочности объясняется, по-видимому, значительным увеличением площади адгезионных соединений с одновременным скреплением волокнистой основы и более интенсивно проявляется у НВО, пропитанных композициями, модифицированными растворным (К6) и гелеобразным (К2) комплексами. Так называемое «цементирование» волокон связующим препятствует подвижности и ориентации волокон при нагрузке. Прилагаемые напряжения менее равномерно распределяются между волокнами и, таким образом, система становится менее прочной.

При обработке НВО растворами, содержащими порошок комплекс (К9) можно отметить плавное повышение прочности во всем исследуемом диапазоне соотношений связующее – основа, что обусловлено более равномерным распределением связующего микропористой микроглобулярной структуры в полотне, способствующему увеличению числа агрегатных контактов без скрепления волокон и ограничения их подвижности.

Равномерным распределением связующего и заполнением свободных пространств между волокнами можно также объяснить

весьма незначительное снижение разрывной прочности при более высоких содержаниях связующего микропористой структуры.

Распределение и структура связующего значительно влияет на жесткость пропитанных основ (рис. 4.23). Именно этот показатель является важным для характеристики эксплуатационных свойств волокнистых материалов, особенно при получении СК.

Видно, что на этот показатель структура связующего и равномерность его распределения оказывают менее существенное влияние, чем в случае прочностных свойств.

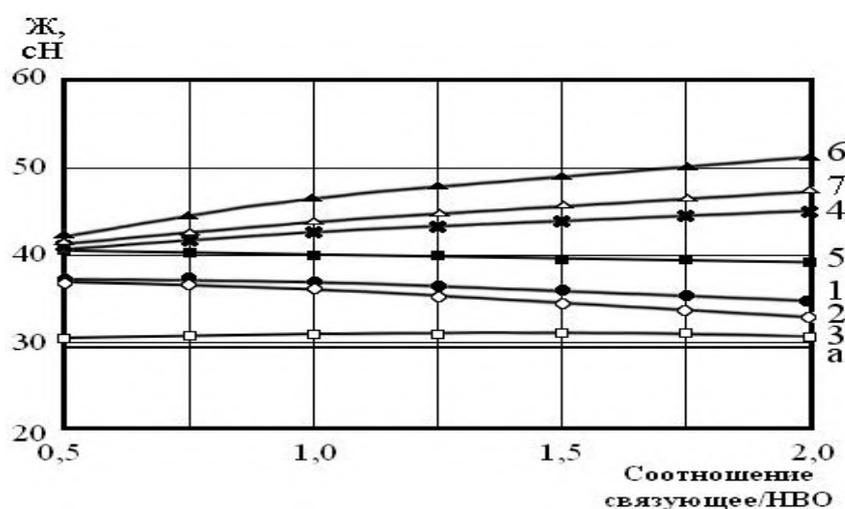


Рис. 4.23. Зависимость жёсткости пропитанных НВО от соотношения связующее/НВО при температуре $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$; $P/P_s=0.65$ при температуре $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$; $P/P_s=0.65$. а – значение жёсткости для НВО ($\rho=140\text{ кг/м}^3$) б - значение жёсткости для НВО пропитанной раствором ПЭУ марки Санпрен LQE-18 . ПЭУ/НВО=0,8

1. Раствор ПЭУ марки Санпрен LQE-18 – К9
2. Раствор ПЭУ марки Витур Р О112 – К9
3. Раствор ПЭУ марки Санпрен LQE-18 – бутанол, ПВС
4. Раствор ПЭУ марки Санпрен LQE-18 – К6
5. Раствор ПЭУ марки Витур РО112 – К6
6. Раствор ПЭУ марки Санпрен LQE-18 – К2

Так в случае пропитки НВО растворами модифицированными порошковым комплексом К9 и ПВС для ПЭУ обеих марок

наблюдается снижение жесткости по сравнению с неткаными материалами пропитанными немодифицированными растворами ПЭУ. С увеличением количества связующего жесткость практически не меняется.

В случае пропитки основы раствором ПЭУ, модифицированным комплексом К6 и К2 наблюдается увеличение жесткости, но не столь значительное как в случае использования самостоятельных растворов комплекса без применения растворов ПЭУ (табл. 4.9, разд. 4.1).

Проведенные в работе исследования влияния пропитки на устойчивость нетканых материалов к многократному изгибу показали, что увеличение в них содержания связующего сопровождается ростом этого показателя в среднем в 5 раз по сравнению с необработанными неткаными основами, и в 10 раз по сравнению с основой, обработанной растворами комплексов (табл.4.9). Среднее значение сопротивления многократному изгибу для модифицированных растворами ПЭУ основ составляет порядка 400-500 кило циклов, что находится на уровне образцов натуральной кожи.

Такие результаты могут быть также объяснены более равномерным распределением нагрузки в деформируемом материале за счет слабо скрепленных волокон основы при значительном заполнении пространства между волокнами микроглобулярными агрегатами связующего. Этим же можно объяснить и незначительное повышение жесткости (или отсутствие такового), особенно для систем с соотношением связующего к основе большего 1.

В работе исследовали влияние состава пропиточных растворов ПЭУ модифицированных комплексами на кинетику сорбции неткаными материалами паров водяного пара (рис. 4.24, 4.25), а также их гигроскопичность и паропроницаемость (табл. 4.13).

Известно, что при опытной носке обуви из синтетической кожи уже за сравнительно короткий промежуток времени, как правило, 2-3 часа, относительная влажность во внутриобувном пространстве достигает значений близких к полному насыщению водяным паром. При проведении опытной носки в течение 8 часов с последующей сушкой на воздухе, относительная влажность во внутриобувном пространстве составляет порядка 43%. В соответствии с этим в работе показатель сорбции водяного пара, пропитанной растворами ПЭУ, модифицированными ИПК, определяли в интервале P/P_s от 0,43 до 1,0.

Исследования проводили на следующих образцах: НВО, пропитанная раствором ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированным комплексом К9 в количестве 10 мас.ч (образец № 1); НВО, пропитанная раствором ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированным комплексом К6 (образец №2); НВО, пропитанная раствором ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированным изопропанолом (50 мас.ч) и ПВС (20 мас.ч) (образец №3); НВО, пропитанная раствором ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированным гелеобразным комплексом К2 (образец №4). Для сравнения были использованы образцы НВО, пропитанные немодифицированным раствором ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* (образец №5). Концентрация пропиточных растворов составляла 15%. Процесс фазового разделения проводили в воде при температуре $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, образцы сушили в термокамере при температуре 80°C .

Кинетические кривые сорбции водяного пара приведены на рис 4.24 Видно, что пропитка НВО модифицированными растворами ПЭУ в каждом из рассмотренных случаев оказывает положительное влияние на их сорбционную емкость, величина которой возрастает

(кривые 1-4) по-сравнению с использованием немодифицированного раствора (кривая 5).

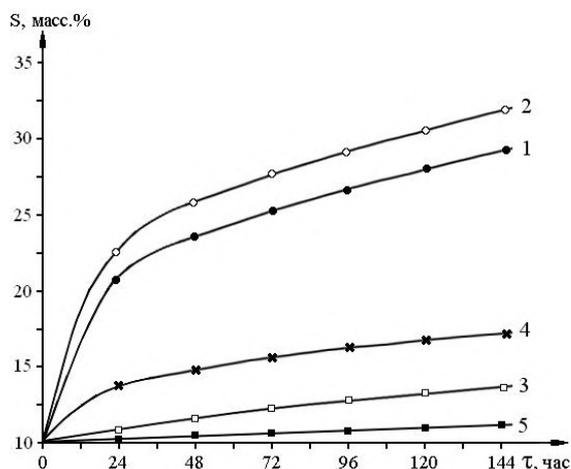


Рис. 4.24 Кинетические кривые сорбции водяного пара, пропитанных НВО при $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$; относительная влажность $P/P_s = 1,0$;
 1 – образец 1 - K9; 2 - образец 2 -K6; 3 - образец 3 -ПВС – изопропанол;
 4 - образец 4 K2; 5 – НВО пропитанная р-ом ПЭУ в ДМФА.

На рис. 4.25 изображены изотермы сорбции паров воды модифицированными НВО. Полученные кривые имеют вогнутый характер с резко выраженным повышением сорбции водяного пара при значениях P/P_s от 0,7 до 1,0, что связано с ранее доказанным (гл.4) пластифицирующим действием на комплексы водяного пара.

Видно, что введение порошкового комплекса в основу в большей степени повышает ее способность к конденсации водяного пара, по сравнению с гелеобразным комплексом и порошком ПВС. Более низкая сорбционная емкость в последнем случае связана с присутствием в материале пластификатора, без которого, как было показано в разделе 3.2, не возможно снижение жесткости материала, а в случае применения гелеобразного комплекса K2 особенностями структуры микропористого ПЭУ покрытия, формируемого методом фазового разделения в среде нерастворителя. Как было показано в

разд. 3.1 модификация растворов ПЭУ комплексом на основе ПМАК-ПВС приводит к формированию при фазовом разделении в воде мелкопористых структур.

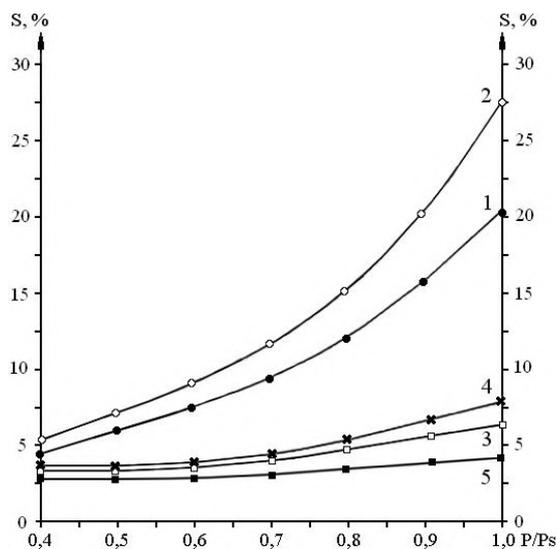


Рис. 4.25 Изотермы сорбции паров водяного пара, пропитанных НВО при $T=25\pm 0,5^{\circ}\text{C}$; относительная влажность $P/P_s = 1,0$;
 1 – образец 1 - К9; 2 - образец 2 -К6; 3 - образец 3 -ПВС – изопропанол;
 4 - образец 4 К2; 5 – НВО пропитанная р-ом ПЭУ в ДМФА.

В таблице 4.13 приведены значения показателей гигроскопичности (G), влагоотдачи (BO) и паропроницаемости (P) нетканых волокнистых основ пропитанных модифицированными комплексами растворами ПЭУ.

Таблица 4.13 Показатели гигиенических свойств НВО, пропитанных модифицированными комплексами растворами ПЭУ марки Санпрен LQE-18

№ образца	P , мг/ (см ² ·ч)	G ,%	BO ,%
1	3,5	12,8	11,6
2	3,2	11,6	10,9
3	3,7	5,7	5,6
4	4,1	5,6	4,1
5	1,5	0,5	0,49

Очевидно, что в каждом из случаев модификации имеет место значительный рост показателей гигиенических свойств.

Увеличение паропроницаемости всех систем достаточно хорошо согласуется с ранее проведенными исследованиями микроструктуры и сорбционных свойств индивидуальных интерполимерных комплексов (гл.2, разд.2.5) и связано, по-видимому, с появлением в структуре пропитанной основы дополнительной системы микропор и способностью самих частиц ИПК сорбировать пары воды вследствие своей высокой удельной поверхности, пористости и гидрофильности.

Увеличение гигроскопичности пропитанных основ также следует связывать с высокой гидрофильностью полимер-полимерных комплексов, поскольку сами нетканые основы и ПЭУ связующее по своей природе гидрофобны.

Подводя итог исследований влияния растворов ПЭУ, модифицированных ИПК различной природы, на структуру и свойства пропитанных НВО следует отметить следующее.

Исходя из микроскопического анализа срезов обработанных нетканых полотен, модифицированные ПЭУ композиции в результате их фазового разделения в среде нерастворителя равномерно распределяются в основе, занимая пространство между волокнами и образуя собственную пористую структуру характерную для пленочных покрытий. При этом сохраняется собственная структура волокнистой основы.

Такой характер высаждения связующего в нетканом полотне позволяет снизить его жесткость по сравнению с примененным выше способом непосредственной обработки нетканых материалов растворами комплексов без участия эластомерного связующего и

сохранить на высоком уровне предел прочности при разрыве и способность к многократному изгибу материала.

Показано, что пропитка НВО, модифицированными комплексами растворами ПЭУ, приводит к существенному увеличению показателей сорбционных свойств и приближению их к показателям натуральной кожи.

Вместе с тем, выявлено, что скорость достижения равномерного количества сорбированных паров у этих материалов значительно ниже. Перенос паров через гидрофилизированные пропитанные основы осуществляется по механизму фазовой проницаемости, при этом присутствие ИПК несколько увеличивает время необходимое для достижения квазистационарного состояния и уменьшает скорость стационарного потока.

Показано увеличение, за счет применения модифицированных композиций, показателей паропроницаемости, гигроскопичности и влагоотдачи нетканых материалов в среднем в 10-20 раз по сравнению с немодифицированными материалами.

В целом в настоящей главе диссертационной работы разработаны подходы и способы модификации нетканых волокнистых материалов интерполимерными комплексами.

Показана возможность использования для этих целей, как самих комплексов, так и в их составе в ПЭУ композициях, применяемых в технологии производства СК для пропитки нетканых волокнистых основ.

Для индивидуального использования комплексов разработаны и всесторонне изучены три способа обработки ими НВО, позволяющие получать ИПК непосредственно в основе в виде порошков, либо

пленок ультрасорбентов на волокне и вносить при этом значительный вклад в увеличение сорбционных характеристик основ.

С учетом выявленных ранее (гл.2) особенностей и закономерностей процессов комплексообразования, а также структуры и свойств ИПК, исследованы и определены оптимальные варианты использования для каждой группы комплексов.

Так на примере комплексов К3 и К4 на основе ПАК-ПЭО и ПАК-П(ЭО)-ПО проиллюстрирована возможность и эффективность применения их растворных форм для непосредственной обработки нетканых волокнистых основ за счет рационального подбора экранированной системы. Предложенный способ универсален, и с учетом выявленных в работе закономерностей может быть применим для широкого круга полимер-полимерных комплексов, с учетом их индивидуальных особенностей и поведения при пленкообразовании.

На примере получения ИПК на основе ПАК и МФС (К7) методом матричного синтеза установлена и обоснована принципиальная возможность формирования этого комплекса непосредственно в основе вследствие наличия «индукционного» периода матричной поликонденсации. Исходя из идентичности поведения при матричном синтезе всех комплементарных полиэлектролитов, выявленные закономерности могут быть использованы при разработке новых составов для пропитки основ с целью придания определенного комплекса свойств.

В работе показано, что в отличие от непосредственной обработки основ растворами комплексов в экранированных растворителях, либо получении комплексов в основе методом матричного синтеза (способ 1), формирование их в виде порошков (способ 2 и 3), при определенном отложении в межволоконном

пространстве (способ 3), позволяет избежать чрезмерного возрастания жесткости модифицированных нетканых основ и снижения сопротивления многократному изгибу при существенном увеличении показателей сорбционной активности по отношению к парам воды.

В работе показана принципиальная возможность применения разработанных методов модификации для широкого круга различных по химическому составу, строению и способам производства нетканых материалов, в том числе на основе бикомпонентных и фибрированных волокон, с учетом их объемной плотности и капиллярно-пористой структуры.

Представленный в работе большой диапазон изменения как сорбционных, так и физико-механических свойств исследуемых материалов позволяет также использовать ИПК для целенаправленной модификации растворных ПЭУ композиций для пропитки ими нетканых волокнистых основ при получении СК различного назначения с целью улучшения их качества и эксплуатационных свойств.

Широкий спектр возможностей придания тех или иных свойств за счет использования ИПК позволяет проводить модификацию растворов и нетканых основ в направлении изменения их структуры и морфологии, повышения прочности и гидрофильности, оптимального снижения жесткости, придания водоотталкивающих свойств и т.д. При этом полученные в работе данные позволяют сформулировать оптимальные условия модификации общие для всего семейства ИПК.

Так, например, для повышения гидрофильности обрабатываемых материалов, необходимо использовать комплексы неэквивалентного состава

(например, ПМАК-МЦ, ПМАК-ГЭЦ (4:1)), полученные в слабокислых областях значений pH , где диссоциация карбоксильных групп поликислоты подавлена и формируется комплекс дефектной структуры с большим количеством «петель», придающих ему гидрофильность.

Увеличение прочностных свойств при незначительном снижении эластичности можно добиться при введении в раствор ПЭУ интерполимерных комплексов в виде растворов или гелей. Если при этом не требуется высокая гидрофильность, то целесообразно использовать ИПК стехиометрического состава, полученные в кислых областях значений pH .

В целом полученные результаты открывают возможности прогнозирования структуры и свойств модифицированных интерполимерными комплексами композиций и материалов с учетом областей их практического применения.

ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЭУ КОМПОЗИЦИЙ

Проведенные в работе исследования и полученные результаты позволили разработать ряд рецептур растворных композиций на основе ПЭУ с использованием в качестве модифицирующих добавок интерполимерных комплексов и предложить технологические решения получения с их использованием новых видов волокнисто-пористых композиционных материалов и покрытий различного назначения.

Синтетический замшевидный материал обувного и одежного назначения

При получении отечественной замши обувного и одежного назначения методом фазового разделения ПЭУ растворов в среде нерастворителя наряду с решением проблемы формирования равномерной по величине и по форме каплевидной пористости, остро стоит проблема увеличения показателей гигроскопичности и сорбционной емкости по отношению к парам воды такого рода материалов, работающих в непосредственном контакте с человеческим организмом.

Исходя из проведенных исследований и полученных результатов влияния ИПК на характер пористой структуры лицевых покрытий и их свойства, для получения синтетической замши обувного или одежного назначения с однородной пористой структурой, высокими показателями физико-механических и гигиенических свойств предлагается ПЭУ композиция, модифицированная раствором полимер-полимерного комплекса на основе ПМАК и гидроксиэтилцеллюлозы (4:1), следующего состава в мас. %:

30%-ный р-р ПЭУ в ДМФА	57,7 – 64,4
ДМФА	25,1 – 22,4
Пигментная паста	2,6 – 2,9
Комплекс К6 (ПМАК-ГЭЦ) (4:1)	14,6 -10,3

Указанную композицию наносят на промышленный полуфабрикат нетканой основы, пропитанный 15%-ным р-ом ПЭУ в ДМФА, с последующей ее астабилизацией путем фазового разделения в воде при $T = 25 \pm 0,5^{\circ} \text{C}$ в течение 10 мин. Полученный

полуфабрикат после промывки водой от остаточного содержания ДМФА сушат при $T = 100^{\circ}\text{C}$ и шлифуют для придания материалу лицевой замшевидной поверхности.

Подготовку композиции, ее формирование и структурообразование проводят аналогично композиции, для получения синтетической замши технического назначения.

Свойства разработанных образцов замши обувного и одежного назначения по сравнению с промышленным образцом синтетического замшевидного ПЭУ материала, приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 Физико-механические характеристики и свойства синтетической замши обувного и одежного назначения

Наименование показателя	Объект сравнения	Разработанный материал
Толщина, мм	1,3 -1,4	1,4
Устойчивость к истиранию, г/квт·час	100-130	70-90
Прочность связи пленочного покрытия с основой, кгс/см	0,6-0,7	1,4-1,5
Разрывная нагрузка (образец 20×100 мм), кгс		
в продольном направлении	24,5-30,5	25- 30
в поперечном направлении	16-22	20-23
Удлинение при разрыве,%		
в продольном направлении	18-30	33-50
в поперечном направлении	33-50	70-165
Паропроницаемость, мг/(см ² ·час)	3	6
Гигроскопичность, %		
Влагоотдача, %	0,1	11, 7
Диаметр пор, мкм	0,09	10,5
Глубина пор, мкм	50-400	50-80
Количество пор на 1 мм ²	120-200	400-500
	40-70	150-200

Видно, что использование растворов ПЭУ, модифицированных комплексом, для формирования лицевого покрытия, наряду с

увеличением устойчивости покрытия к истиранию и прочности связи пленочного покрытия с основой приводит к существенному росту показателей паропроницаемости, гигроскопичности и влагоотдачи, что играет важную роль для комфортной эксплуатации одежных и обувных материалов.

Структура покрытия, полученного с использованием предлагаемой композиции, характеризуется наличием длинных узких пор, пронизывающих всю толщину лицевого покрытия, при этом пористая структура равномерна, о чем свидетельствует уменьшение разброса пор по диаметру и глубине в 1,8 раза по сравнению с аналогом и менее выраженная анизотропия физико-механических свойств.

Применение этой рецептуры в условиях производства для получения замшевидных материалов позволяет использовать традиционные технологические схемы получения синтетической замши на основе растворов ПЭУ методом фазового разделения в среде нерастворителя и типовое оборудование.

Высокогидрофильный волокнисто-пористый материал для внутренних деталей обуви

Материал представляет собой нетканое иглопробивное полотно (полипропилен-полиэфир (30:70)), пропитанное раствором ПЭУ, модифицированным глицерином, и дополнительно обработанное экранированным раствором полимер-полимерного комплекса эквимольного состава на основе ПАК-П(ЭО)ПО.

Введение глицерина в количестве 4-20 мас.ч. на 100 мас. ч ПЭУ обеспечивает быстрое высаживание связующего в волокнистой основе при ее помещении в осадительную ванну и позволяет в результате ее

фазового разделения в 10% водном растворе ДМФА получить в структуре нетканого полотна микропористую структуру связующего, более равномерную по-сравнению с пропиткой немодифицированными растворами ПЭУ. Создание микропористой структуры связующего в основе и равномерное его распределение по толщине, в основном в пространстве между волокнами, обеспечивает получение пропитанного материала с низким процентом усадки при сушке, высокими показателями деформационно-прочностных свойств и устойчивостью к многократному изгибу.

Дополнительную гидрофилизацию пропитанной раствором ПЭУ нетканой волокнистой основы проводят путем ее обработки экранированным водно - ДМФА раствором эквимолярного ППК на основе ПАК и сополимера этиленоксида с пропиленоксидом с образованием на пористой поверхности связующего и волокна тонких пленочных структур.

Преимущество применения экранированного раствора ППК заключается в его простом превращении в набухший в воде нерастворимый гидрофильный ультрасорбент без какого-быто ни было дополнительного структурирования.

В качестве пропитывающего состава целесообразно использование композиции на основе раствора ПЭУ марки Витур Р0112 следующего состава, мас.%

30%-ный р-р ПЭУ в ДМФА	58,7 - 72,1
ДМФА	20,6 - 26,1
Пигментная паста	2,6 - 3,2
Глицерин	4,1 – 12,6

Процесс пропитки проводят в ванне с механическим воздействием отжимными валками, регулирующими количество связующего в основе.

Фазовое разделение осуществляют при температуре $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ в течение 10 минут в 10 % водном растворе ДМФА, после чего полуфабрикат промывают от остаточного содержания растворителя и сушат при температуре 80°C .

Полученный таким образом материал обрабатывают экранированным раствором комплекса ПАК-П(ЭО)ПО, состав которого приведен в табл. 5.2

Таблица 5.2 Состав экранированного раствора комплекса ПАК –П(ЭО)ПО

Состав раствора	мас.%
ПЭО (П(ЭО)ПО)(99,1 сух. х-ва мас.%)	1,25
ДМФА	1,95
ПАК (30 % раствор в воде)	4,04
Концентрация раствора ППК, %	20

Технологический процесс получения такого рода материалов включает в себя следующие операции:

1. Подготовка композиции для пропитки
2. Подготовка экранированного раствора комплекса.
3. Пропитка нетканой волокнистой основы, модифицированным раствором ПЭУ в ДМФА
4. Астабилизация связующего в основе методом фазового разделения в среде нерастворителя.
5. Промывка основы от остаточного растворителя.
6. Механическое удаление воды.
7. Сушка полуфабриката.
8. Пропитка основы раствором комплекса в экранированном растворителе.
9. Сушка.

10. Шпальтование волокнистой основы до толщины 1,4-1,8 мм.
11. Шлифование (для получения обувного велюра).
- 12.

Технологическая схема производства материала представлена на рис 5.1 и 5.2.

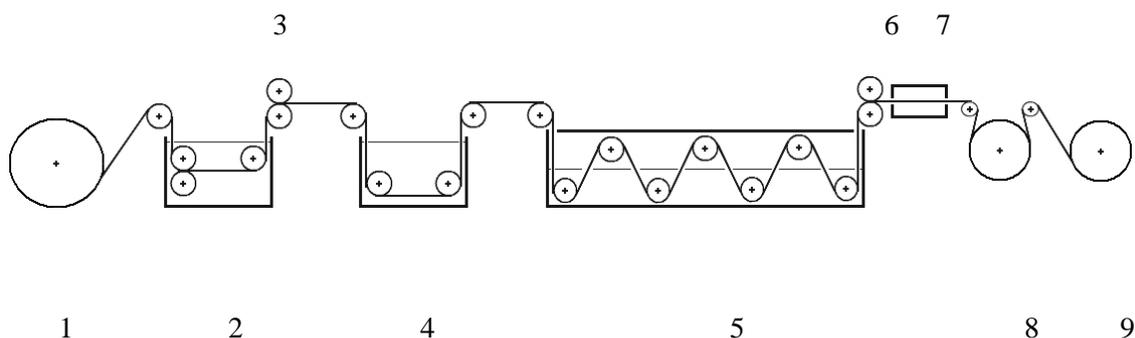


Рис. 5.1. Технологическая схема процесса формирования пропитанной НВО: 1- размоточное устройство; 2 – пропиточная ванна; 3,6 – отжимные валки; 4 – осадительная ванна с 10 % р-ом ДМФА в воде; 5- промывочная ванна; 7 – сушильная камера; 8- охлаждающие барабаны; 9-намоточное устройство

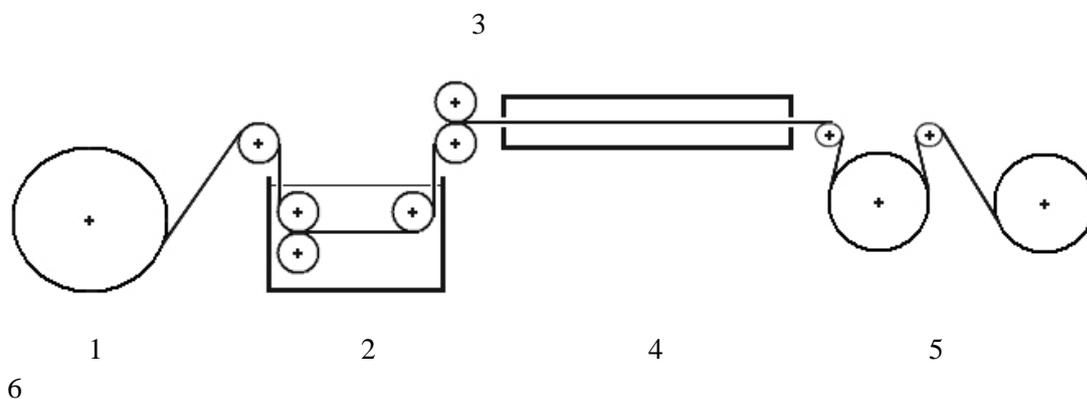


Рис. 5.2. Технологическая схема процесса гидрофилизации НВО, пропитанной раствором ППК ПАК- П(ЭО)ПО, путем дополнительной пропитки: 1- размоточное устройство; 2 – пропиточная ванна; 3– отжимные валки; 4 – сушильная камера; 5- охлаждающие барабаны; 6-намоточное устройство.

Ниже приведены основные показатели свойств полученного материала:

Соотношение ПЭУ:НВО:ППК	45:40:15
Толщина, мм	1,4
Поверхностная плотность, г/ м ²	450,5
Разрывная прочность, МПа	5,5
Относительное удлинение при разрыве, %	75
Сопротивление к многократному изгибу, тыс. цикл.	500
Паропроницаемость, мг/(см ² ·час)	8,3
Гигроскопичность, %	12,4
Влагоотдача, %	11,7
Коэффициент теплопроводности при $P/P_s=0,65$	0,14

Высокогидрофильный волокнисто-пористый подкладочный материал

Подкладочный материал представляет собой нетканую иглопробивную основу (ТУ 17-211-318-79, арт. 934565), поверхностной плотностью 350 ± 35 г/м², последовательно пропитанную растворами исходных компонентов ИПКП на основе ПАК, ПФ и ДП (К9) с последующим получением комплекса в виде мелкодисперсного порошка непосредственно в основе.

Получение комплекса непосредственно в основе и использование его в качестве эффективного модификатора свойств волокнистого материала осуществляют согласно предложенному в работе способу его последовательной пропитки растворами каждого из компонентов комплекса с последующей ее обработкой до достижения рН реакционной среды, приводящей к формированию комплекса непосредственно в нетканом полотне.

Концентрация пропиточных растворов составляет 2,5 моль/л, величина привеса 150 ± 5 г/ м².

Свойства образцов, полученных с использованием разработанной технологии по сравнению с промышленным аналогом – кожей синтетической подкладочной СК-12 (ТУ 17-21-0733-91) - приведены в табл. 5.3.

Как следует из данных, приведенных в таблице, применение в качестве модифицирующей добавки ИПКП позволяет получать подкладочный материал с показателями гигроскопичности 14-16%, что в 3,5 раза превосходит аналогичный показатель СК-12 и паропроницаемости в 1,5 раза выше, чем у промышленного объекта сравнения. При этом материал характеризуется также достаточно высокими показателями деформационно-прочностных свойств.

Таблица 5.3 Физико-механические характеристики и свойства подкладочного материала

Наименование показателя	СК-12	Образец подкладочного материала
Масса 1 м ² , г	270±50	200±50
Разрывная нагрузка (образец 20×100 мм), кгс		
в продольном направлении	10	12
в поперечном направлении	6	8
Удлинение при разрыве, %		
в продольном направлении	45-60	60-80
в поперечном направлении	70-120	100-120
Паропроницаемость, мг/(см ² ·час)	2,5	4,8
Гигроскопичность, %		
Влагоотдача, %	4	14-16
Жесткость, СН	3,9	12,6- 14,9
	35	

Лицевое покрытие синтетической кожи для верха обуви

Примером удачного сочетания возможности создания рациональной пористой структуры с одновременным улучшением комплекса гигиенических свойств являются разработанные лицевые покрытия СК на основе композиций, содержащих в качестве модифицирующей добавки изопропанол и одновременно порошкообразный ИПК на основе ПАК, ПФ и дипиридила (К 9) при следующем соотношении компонентов, масс.

30% раствор ПЭУ в ДМФА	54, 2- 58,9
ДМФА	13, 6 -14,8
Пигментная паста	2,4 -2,7
Изопропанол	13,6 -14,8
К 9 (ПАК-ПФ-дипиридил)	8,8-16,2

В таблице 5.4 представлены варианты составов композиций для получения лицевых покрытий, а в таблице 5.5 - показатели их свойств.

Таблица 5.4 Составы композиций для формирования лицевых покрытий СК

Наименование компонента	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
30% раствор ПЭУ	54,2	56,5	58,9
ДМФА	13,6	14,2	14,8
Пигментная паста	2,4	2,6	2,7
Изопропанол	13,6	14,2	14,8
К 9	16,2	12,5	12,5

Благодаря высоким эксплуатационным свойствам, которые по многим показателям (гигроскопичности, паропроницаемости, равновесной усадочной деформации) превосходят эксплуатационные свойства традиционных покрытий, полученных в производственных условиях, предложенное техническое решение может быть

использовано в производстве искусственных кож для получения лицевых покрытий СК для деталей верха обуви с высокими показателями влагообменных свойств, хорошей органолептикой и низким процентом усадки при сушке.

Разработанную полимерная композиция защищена Патентом РФ

Таблица 5.5 Физико-механические и гигиенические характеристики лицевого покрытия

Наименование показателя	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Толщина, мм	0,5	0,5	0,5
Равновесная усадочная деформация, %	0,3	0,2	0,12
Паропроницаемость, мг/(см ² ·час)	4,5	6,7	6,9
Гигроскопичность, %	14,2	16,1	17,3
Разрывная нагрузка (образец 20×100 мм), кгс	3,9	4,0	3,7
Удлинение при разрыве, %	58	60	56

Полужесткий гидрофильный стелечный материал для стелек и задников

Материал представляет собой нетканое иглопробивное полотно на основе смеси бикомпонентных (оболочка- полипропилен, ядро-полиэфир) и полиэфирных волокон при соотношении 40:60 соответственно. Нетканый материал получают механическим способом формирования на приставке чесального агрегата «Шпинбау» (Германия) с последующим его уплотнением методом иглопрокалывания на агрегате «Дило» (Германия) при плотности иглопрокалывания 180 см⁻². Затем материал подвергают обработке горячим воздухом в промышленной установке АТУ-2500 при температуре обогрева по зонам 155-165-170⁰С с последующей

прокаткой через каландр специальной конструкции при температуре 175-220 °С при скорости 12-15 м/мин.

Полуфабрикат пропитывают двухкомпонентным полимер-полимерным комплексом на основе полиакриловой кислоты (ПАК) и мочевиноформальдегидного сополимера (МФС). Соотношение ПАК:МФС в комплексе составляет 4:1, что обеспечивает пропитанному им материалу повышенную гидрофильность. Соотношении исходных компонентов - 0,26 : 0,065 : 0,06 при концентрации их водных растворов 3 осново-моль/л. Для пропитки НВО используют линию, аналогичную представленной на рис.8.2. Количество связующего в основе составляет от 20 до 80 г/м².

Применение для пропитки ППК позволяет получать волокнисто-пористый материал с показателями паропроницаемости - 4,2 мг/(см²·ч), гигроскопичности -13,6%, разрывной прочности -14 МПа и жесткости - 65 сН.

С учетом полученных характеристик разработанный материал может быть рекомендован для получения стелечных материалов и «тормозков» для производства спортивной обуви, где необходим с учетом специфики ее эксплуатации баланс высоких показателей гигиенических свойств и повышенной жесткости

Высокопористое синтетическое лицевое покрытие обувного назначения

Разработанный материал, обладающий мелкопористой структурой и высокими показателями гигиенических свойств, представляет собой лицевое покрытие СК на основе композиции, содержащей в качестве модифицирующей добавки гелеобразный интерполимерный комплекс на основе полиметакриловой кислоты и поливинилового спирта, мас. %:

25% раствор ПЭУ Витур Р-0112 в ДМФА	59, 6-73,2
ДМФА	21, 6 - 26,9
Интерполимерный комплекс в виде геля (ПМАК- ПВС)	5,2-13,5

Введение в раствор полиуретана указанной модифицирующей добавки и получение полуфабриката осуществляют следующим образом: к 59,6-73,2 мас.% 25%-ного раствора полиуретана в диметилформамиде добавляют 26,8-40,4 мас.% смеси ИПК с диметилформамидом и все введенные компоненты тщательно перемешивают в смесителе в течение 25 минут, затем полученную композицию вакуумируют и наносят на нетканую волокнистую основу с последующим отверждением в 10-30%-ном растворе диметилформамида в воде в течение 10 минут, промывают и сушат.

В таблице 5.6 представлены варианты составов композиций для получения лицевых покрытий, а в таблице 5.7 свойства полученного материала.

Таблица 5.6 Составы композиций для формирования лицевых покрытий СК

Примеры конкретного выполнения, мас. %

Наименование компонента	Вариант1	Вариант 2	Вариант 3
полиуретановый раствор (25%)	59,6	66,4	73,2
диметилформамид	26,9	24,3	21,6
ИПК	13,5	9,3	5,2

Как видно из таблицы, введение в качестве модифицирующей добавки ИПК в количестве 5,2-13,5 мас.% на 59,6-73,2 мас.% 25%-

ного раствора полиуретана в диметилформамиде способствует увеличению стойкости покрытия к истиранию и прочности связи пленочного покрытия с основой по сравнению с прототипом в 1,5 раза.

Таблица 5.7 Физико-механические и структурные характеристики лицевого покрытия искусственной кожи

Наименование показателя	прототип	Вариант1	Вариант 2	Вариант 3
Стойкость покрытия к истиранию, г/квт·ч	100-150	75	82	95
Прочность связи покрытия с основой кгс/см	0,9-1,0	1,2	1,5	1,7
Диаметр пор, мкм	75-100	10-30	10-20	8-10
Количество пор на 1 кв.мм	40-70	120-150	120-150	120-150

Структура синтетической кожи, лицевое покрытие которой получено с использованием предлагаемой композиции, характеризуется наличием мелких сферических пор.

Разработка защищена Патентом РФ.

Водонепроницаемый композиционный нетканый материал технического назначения

Материал представляет собой нетканое иглопробивное полотно на основе смеси полиэфирных и бикомпонентных волокон структуры ядро-оболочка, модифицированный комплексом ПАК-МФС, образующимся непосредственно в основе путем матричного синтеза.

Для пропитки используют также полуфабрикат нетканый иглопробивной материал, полученный в производственных условиях ОАО «МОНТЕМ», полученный согласно выявленным в работе оптимальным рецептурно-технологическим факторам его формирования. Материал изготавливают на основе смеси

бикомпонентных (оболочка- полипропилен, ядро-полиэфир) и полиэфирных волокон при соотношении 20:80 соответственно. Нетканый материал получают механическим способом формирования на приставке чесального агрегата «Шпинбау» (Германия) с последующим его уплотнением методом иглопрокалывания на агрегате «Дило» (Германия) при плотности иглопрокалывания 180 см⁻². Полученный материал подвергают обработке горячим воздухом в промышленной установке АТУ-2500, температура обогрева по зонам составила 155-165-170⁰С.

Свойства полученного материала приведены ниже:

Толщина материала, мм	2,6 -2,9
Поверхностная плотность, г/см ²	350
Объемная плотность, г/см ³	0,12-0,14
Разрывная прочность, МПа	
вдоль	2,36
поперек	5,64
Относительное удлинение при разрыве,%	
вдоль	96,3
поперек	76,2

Полученный материал применяют в качестве полуфабриката для пропитки с целью получения водонепроницаемого геотекстиля повышенной жесткости и механической прочности.

В качестве пропитывающей композиции используют комплекс на основе ПАК и МФС, полученный методом матричного синтеза при соотношении исходных компонентов 1:2, которое, как было установлено в работе (см. разд. 2.3), обеспечивает материалу повышенную гидрофобность.

Соотношение исходных комплексообразующих веществ - ПАК: мочевина : формальдегид составляет 0,24: 0,45:0,49 при

концентрации исходных водных растворов 3 осново-моль/л. Величина привеса составляет 80 г/м².

Сушку образцов осуществляют в сушильной камере при температуре 120±5⁰С в течение 5 минут, ориентируясь на результаты проведенных исследований (см. разд. 2.3).

Испытания разработанного материала на водонепроницаемость проводят путем его заполнения в провисшем состоянии водой. Результатом испытания является время, прошедшее до появления первых капель на наружной поверхности образца. Если через два часа капля на поверхности не появляется, материал считают водонепроницаемым.

Результаты испытаний показывают, что нетканая волокнистая основа, содержащая бикомпонентные волокна и дополнительно обработанная ППК на основе ПАК и МФС, является полностью непроницаемой для воды.

Технологическая схема производства такого рода материала включает в себя следующую последовательность операций:

1. Приготовление растворов мочевины, полиакриловой кислоты и формальдегида
2. Производство нетканой волокнистой основы
3. Приготовление пропитывающей композиции
4. Пропитка НВО
5. Сушка

Ниже приведены показатели свойств разработанного нетканого материала технического назначения:

Масса м ² , г	430
Разрывная прочность, МПа	6,5
Относительное удлинение при разрыве, %	35
Сопrotивление многократному изгибу, тыс. цикл.	370-450
Жесткость, сН	95-100

В целом преимуществом всех разработанных материалов является использование отечественного сырья и отсутствие в составе дорогостоящих полимерных связующих.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Okubo T., Hongyo K., Enokida A.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1984. Pt. 1. V. 80, № 8, p. 2087
2. *Tsuchida E., Osada Y., Sanada K.* // J. Polym. Sci. 1972. V. 1A, p. 3397.
3. *Kabanov V.A., Zezin A.B.* // Soviet Sci. Rev., Sec. B., Chem. Rev. 1982. V. 4, p. 207.
4. *Кабанов В.А., Зезин А.Б., Харенко А.В., Калюжная Р.И.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 230, с. 139. *Michaels A., Miekka R.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65, p. 1765.
5. *Зезин А.Б., Рогачева В.Б.* // Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 3.
6. *Кабанов В.А., Паписов И.М.* // Высокомолекул. соед. А. 1979. Т. 21, с. 243.
7. *Tsuchida E., Abe K.* // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45, p. 1.
8. *Tsuchida E., Abe K.* // Development in ionic polymers. London, New York, 1983, p. 191.
9. *Бектуров Е.А., Бимендина Л.А.* Интерполимерные комплексы. Алма-Ата. 1977, с. 264.
10. *Philipp B., Linow K.I., Dautzenberg H.* // Acta chim. hung. 1984. V. 117, p. 67.
11. *Philipp B., Kotz J., Linow K.I., Dautzenberg H.* // Polym. News. 1991. V. 16, № 4, p. 106.
12. *Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 7, с. 1570.
13. *Dragan S., Cristea M., Luca C., Simionescu B.* // J. Polym. Sci. A. 1996. V. 34, № 17, p. 3485.
14. *Michaels A.* // Industr. Eng. Chem. 1965. V. 57, № 10, p. 132.
15. *Michaels A., Falkenshtein G., Schneider N.* // J. Phys. Chem. 1965. V. 69, p. 1447.
16. *Hara M., Nakajima A.* // J. Polym. Sci. B. 1989. V. 27, № 5, p. 1043.
17. *Hirai Y., Nakajima T.* // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37, № 8, p. 2275.
18. *Abe K.* // Kagaku Kogyo = Chem. Ind. (Japan). 1990. V. 41, № 4, p. 343.
19. *Abe K.* // Kobunshi (Japan). 1987. V. 36, № 11, p. 794.
20. *Dautzenberg H., Kotz J., Linow K.-J., Rother G.* // MACRO 87: 31st IUPAC Macromol. Symp. Merseburg. 1987. Abstr. Book. Microsymp. 4. Microsymp. 5. S. 1, p. 73.
21. *Philipp B., Linow K.-J., Dautzenberg H.* // Acta chim. hung. 1984. V. 117, № 1, p. 67.
22. *Dautzenberg H., Rother G., Linow K.-J., Philipp B.* // Acta polym. 1988. V. 39, № 4, p. 157.
23. *Кетц И., Филипп Б., Кудайбергенов С., Сугитов В., Бектуров Е.* // Изв. АН КазССР. Сер. Хим. 1989, № 3, с. 54.
24. *Kotz J., Ebert A., Kunze J., Philipp B., Lindberg J., Soljamo K.* // Macromol. Chem. 1990. V. 191, № 3, p. 651.
25. *Dautzenberg H., Kotz J., Linow K.-J., Philipp B., Rother G.* // Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 32, № 1, p. 594.
26. *Kotz J., Kosmella S., Ebert A.* // Acta polym. 1992. V. 43, № 6, p. 313.
27. *Dautzenberg H.* // Macromolecules. 1997. V. 30, № 25, p. 7810.

28. *Philipp B., Linow K.-J., Schleicher H.* // *Papier (GDR)*. 1981. V. 35, № 12, p. 570.
29. *Schwarz H., Jacob E., Richau K., Paul D.* // *Symp. Hauptjahrestag*. 1988. Abstr. Book, p. 24
30. *Коробко Т.А., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // *Высокомолекул. соед.* А. 1994. Т. 36, № 2, с. 223.
31. *Хандурина Ю.В., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // *Высокомолекул. соед.* А. 1994. Т. 36, № 2, с. 241.
32. *Kabanov A.V., Sergeev V.G., Foster M.S., Kasaikin V.A., Levashov A.V., Kabanov V.A.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28, № 10, p. 3657.
33. *Ефимова А.А., Ярославов А.А., Кабанов В.А.* // Тез. докл. 6-й Междунар. конф. Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. Иваново. 1995, с. 142.
34. *Кабанов А.В., Кабанов В.А.* // *Высокомолекул. соед.* А. 1994. Т. 36, № 2, с. 198.
35. *Карабанова В.Б., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А.* // *Высокомолекул. соед.* А–Б. 1995. Т. 37, № 11, с. 1861.
36. *Бектуров Е.А., Бимендина Л.А.* // *Вестн. АН КазССР*. 1989, № 10, с. 43.
37. *Vimendina L.A., Iskaraeva S.B., Kudaibergenov S.E., Bekturov E.A.* // *Polym. News*. 1997. V. 22, № 1, p. 43.
38. *Бектуров Е.А.* // *Изв. АН КазССР. Сер. Хим.* 1991, № 6, с. 38.
39. *Бектуров Е.А.* // Тез. Докл. 2-й Всесоюз. конф. Интерполимерные комплексы. Рига. 1989, с. 147.
40. *Кудайбергенов С.Е., Нуркеева З.С., Мун Г.А., Хуторянский В.В.* // *Высокомолекул. соед.* А. 1998. Т. 40, № 10, с. 1541.
41. *Смирнова Н.Н., Федотов Ю.А., Кириш Ю.Э.* // *Крит. технол. Мембраны*. 2000, № 8, с. 17.
42. *Кузина Л.В., Азаров Л.Б., Власов С.В. и др.* Влияние ориентационной вытяжки наполненных полиуретановых плёнок на их свойства // *Кожев-обувн. пром-ть*. 1986. №4. С. 40 – 42.
43. *Зезин А.Б., Кабанов В.А.* Новый класс комплексных водорастворимых полимеров // *Успехи химии*. 1982. Т.51. №8 . С. 1447.
44. *Зезин А.Б., Рогачева В.Б.* Полиэлектrolитные комплексы// *Сборник успехи химии и физики полимеров*. М. Химия. 1973 . С.3.
45. *Кабанов В.А.* Физико-химические основы и перспективы применения растворимых ИПК (обзор) // *Высокомолек. соед.*, А.1994. Т.36. №2. С. 183.
46. *Паписов И.М.* Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов // *Высокомолек. соед.*, Б. 1997. Т.39. №3. С.562 -574.
47. *Kabanov V.A.* The cooperative interactions of complementary syntetic macromoleculs solution // *Pure and Appl Chem., Macromol. Chem*, 1973, V.8. P. 121 -145.
48. *Зезин А.Б.* Макромолекулярные реакции. М., Химия. 1977. 126 С.
49. *Луценко В.В., Зезин А.Б., Лопатин А.А.* Статистическая модель кооперативной реакции между слабыми полиэлектролитами // *Высокомолек. соед.*, А. 1974. Т.16. №11. С.2429 - 2434.
50. *Артюхов А.А., Штильман М.И., Чалых А.Е.* Сшитые макропористые полимерные гидрогели поливинилового спирта: исследование

- закономерностей формирования структуры// Пластич. массы. 2006. №1. С 27-31
51. *Michaeli J. Begerano T.* Of the absorption of salt by waterinsoluble poliacid-polybase interacts // J. Polym.Sci. Polym/ Chem. Ed. 1969. V. 22. P. 909-915.
 52. *Kabanov V.A., Kargina O.V.* Formation of czystaline polyelectrolytic complexes on matrix polymerisation // J. Polym.Sci. Polym. Chem. Ed. 1976.V.14. P.2351-2353.
 53. *Иногамов С.Я., Мухаммедов Г.И.* Мембранные свойства интерполимерных комплексов на основе карбоксиметилцеллюлозы с мочевино-формальдегидными олигомерами различного строения// Пластич. массы. 2004. №2. С.12-14.
 54. *Tsuchida E., Osada J., Sanada K.* Interaction of poly with polycations carreng Chasgos in clain Backbone // J. Polym.Sci. Polym. Chem. Ed.1972.V.10. P.3397- 3404.
 55. *Мун Г.А., Нуркеева З.С., Хуторянский В.В.* Влияние рН и ионной силы на комплексообразование полиакриловой кислоты с гидроксиэтилцеллюлозой в водных растворах// Высокомолек. соед., Б. 2003. Т.45. №12. С. 2091 - 2095.
 56. *Пуперков В.* Модифицирование пропитывающих составов на базе водных дисперсий эластомеров полиэлектролитными комплексами для повышения гигиенических свойств искусственных кож // Дис. канд. техн. наук. М. МТИЛП, 1987. 203 С.
 57. *Kabanov V.A.* The cooperative interactions of complementary syntetic macromoleculs solution // Pure and Appl Chem., Macromol. Chem, 1973, V.8. P. 121 -145.
 58. *Каргин В.А., Папков С.П.* О теплотах взаимодействия между нитроцеллюлозой, ацетоном и пиридином // В кн. "Коллоидные системы и растворы полимеров". М., Наука. 1978. С. 87 – 91.
 59. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М., Химия. 1978. 544 С.
 60. *Тагер А.А.* Некоторые новые представления в области растворов полимеров.// Высокомоле. соед. 1984 А. Т.26. №4. С.659-667.
 61. *Хуторянский В.В., Дуболазов А.В., Нуркеева З.С., Мун Г.А.* Комплексообразование полиакриловой кислоты с гидроксипропилцеллюлозой в водных растворах// Высокомолек. соед., Б.2003. Т.45. №4. С. 883 -886
 62. *194. Зезин А.Б., Кабанов В.А.* Новый класс комплексных водорастворимых полимеров // Успехи химии. 1982. Т.51. №8 . С. 1447.
 63. *Паписов И.М.* Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов // Высокомолек. соед., Б. 1997. Т.39. №3. С.562 -574.
 64. *Инь Дин Бо, Хуторянский В.В. Мун Г.А. и др.* Поликомплексы и пленочные композиции на основе гидроксиэтилцеллюлозы и полиакриловой кислоты как системы для контролируемого введения левамицетина// Высокомолек. соед., А. 2002. Т.44. №10. С. 1826 -1832.
 65. *Мун Г.А., Нуркеева З.С., Хуторянский В.В.* Влияние рН и ионной силы на комплексообразование полиакриловой кислоты с гидроксиэтилцеллюлозой в водных растворах// Высокомолек. соед., Б. 2003. Т.45. №12. С. 2091 - 2095.

66. Мун Г.А., Нуркеева З.С., Хуторянский В.В. Интерполимерные комплексы метилцеллюлозы с поликарбонowymi кислотами в водных растворах// Высокомолек. соед., Б.2001. Т.43. №3. С. 552 -556
67. Хуторянский В.В., Дуболазов А.В., Нуркеева З.С., Мун Г.А. Комплексообразование полиакриловой кислоты с гидроксипропилцеллюлозой в водных растворах// Высокомолек. соед., Б.2003. Т.45. №4. С. 883 -886
68. Николаева О.В., Будтова Т.В., Калюжная Л.М. и др. Межмолекулярные взаимодействия в смесях полуразбавленных водных растворов полиакриловой кислоты и эфиров целлюлозы// Высокомолек. соед., А. 1999. Т.41. №7. С. 1176 -1182.
69. Соломко В. Модификация структуры и свойств полимеров наполнителями и модельные представления наполненных полимеров. Дисс. к.т.н. Киев. 1971. 488 С.
70. Tsuchida E., Osada J., Sanada K. Interaction of poly with polycations carreng Chasgos in clain Backbone // J. Polym.Sci. Polym. Chem. Ed.1972.V.10. P.3397- 3404.
71. Кузалева О.Е. Матричная поликонденсация мочевины и формальдегида и полимер-полимерные комплексы на основе этих конденсатов //Дисс. к.х.н. М., МГУ. 1980.
72. Хафизов М.М. Структура и свойства нестехиометричных интерполимерных комплексов с мочевино-формальдегидной смолой и дисперсными наполнителями // Пластич. массы. 2005. №4. С.14-16.
73. Вирша З. Бжезинский Я. Аминокислоты. М., Химия. 1973. С.53-57
74. Слоним И.Я., Алексева С.Г. Определение строения мочевино-формальдегидных смол линейно-разветвленной струткры методом ЯМР // Высокомол. соед. 1977. Т.А. № 4, С. 776-784.
75. Кузалева О.Е., Этлис В.С. и др. Матричная поликонденсация мочевины и формальдегида и полимер-полимерные комплексы на основе этих конденсатов. // Высокомол. соед. 1980. Т.А. №10. С. 2316-2321
76. Бирюкова М.Ф. Модификация латексных композиций полимер-полимерными комплексами для получения различных видов искусственных кож //Дис. канд. техн. наук. М. МТИЛП. 1990. 164 С.
77. Сайдук А.А., Порватова Л.М. Андрианова Г.П. Создание прибора для обработки полимерных композиций электромагнитными полями // Вестник МГУДТ. 2003. С.95-102.
78. Нуркеева З.С., Хуторянский В.В., Мун Г.А. Комплексообразование полиакриловой кислоты с поливинилметилловым эфиром в присутствии неорганических солей и лидокаина гидрохлорида // Высокомолек. соед., Б.2003. Т.45. №12. С. 2096 -2101.
79. Праздничная О.В., Юргенс И.Д., Каргина О.В. и др. Трехкомпонентные интерполимерные комплексы с низкомолекулярным посредником – некоторые особенности надмолекулярной структуры // Высокомолек. соед., А. 1994. Т.36. №8. С.1316 -1321.
80. Каргина О.В., Праздничная О.В., Авраменко Н.В. и др. Трехкомпонентные ИПК с низкомолекулярным посредником. Комплекс с дипиридиллом// Высокомолек. соед., А. 1993. Т.35. №10. С.1611-1621.

81. *Каргина О.В., Праздничная О.В., Юргенс И.Д.* Трехкомпонентные ИПК с одноосновными низкомолекулярными посредниками // *Высокомолек. соед.*, А. 1997. Т.39. №1. С. 22 -25.
82. *Каргина О.В., Праздничная О.В., Бадина Е.Ю.* Трехкомпонентные ИПК на основе полиакриловой кислоты, полифосфата натрия и пиперазина // *Высокомолек. соед.*, Б. 1999. Т.41. №11. С. 1835 -1838.
83. *Каргина О.В., Комарова О.П., Бондаренко Г.Н.* О строении трехкомпонентного ИПК // *Высокомолек. соед.*, Б.2002. Т.44. №12. С. 2232 -2235.
84. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М., Химия. 1978. 544 С.
85. *Воропаева Л.Н.* Совершенствование процесса получения синтетических кож с использованием растворов полиэфируретанов // *Дисс. к. т.н., М., МГАЛП.* 1993. 202С.
86. *Воропаева Л.Н., Копылов А.И., Андрианова Г.П.* Влияние уровня внутренних напряжений, возникающих в полимерных пленках, на их структуру. *Кож. обувн. пром.* 1992. № 12. С. 31-33
87. *Перепелица Л.Н.* Модельные исследования закономерности влияния межфазных слоев на механические свойства наполненных полимеров. *Дисс. к.т.н. Киев.* 1989. 286 С.
88. *Соломко В.* Модификация структуры и свойств полимеров наполнителями и модельные представления наполненных полимеров. *Дисс. к.т.н. Киев.* 1971. 488 С.
89. *Утехина И.М.* Получение пористых материалов на основе гидрофильных полимеров с использованием волокнистых наполнителей. *Дисс. к.т.н. Москва МТИЛП,* 1989. 198 С.
90. *Полимерные смеси.* Под ред Пола Д.и Ньюмента С. М., Мир, 1981. С.304-332
91. *Лебедева В.Н.* Диффузия, проницаемость и сорбция паров воды пленками полимеров различной гидрофильности, используемых в производстве искусственных кож. *Дисс. к.т.н., М., МТИЛП.* 1980. 282 с.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Бокова Елена Сергеевна,
д-р. техн. наук, профессор кафедры ТППМ и ИК

**ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК
МОДИФИКАТОРЫ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ**

МОНОГРАФИЯ

Компьютерная верстка Бокова Е.С.
Технический редактор Захаров М.А.
Ответственный за выпуск Морозов Р.В.

Бумага офсетная. Печать на ризографе

Усл. печ. л. 16 Тираж 50 экз. Заказ №

Редакционно-издательский отдел МГУДТ
117997, Москва, ул.Садовническая, 33, стр. 1
тел./ факс(495) 506-72-71
e-mail: rfrost@yandex.ru

Отпечатано в РИО МГУДТ