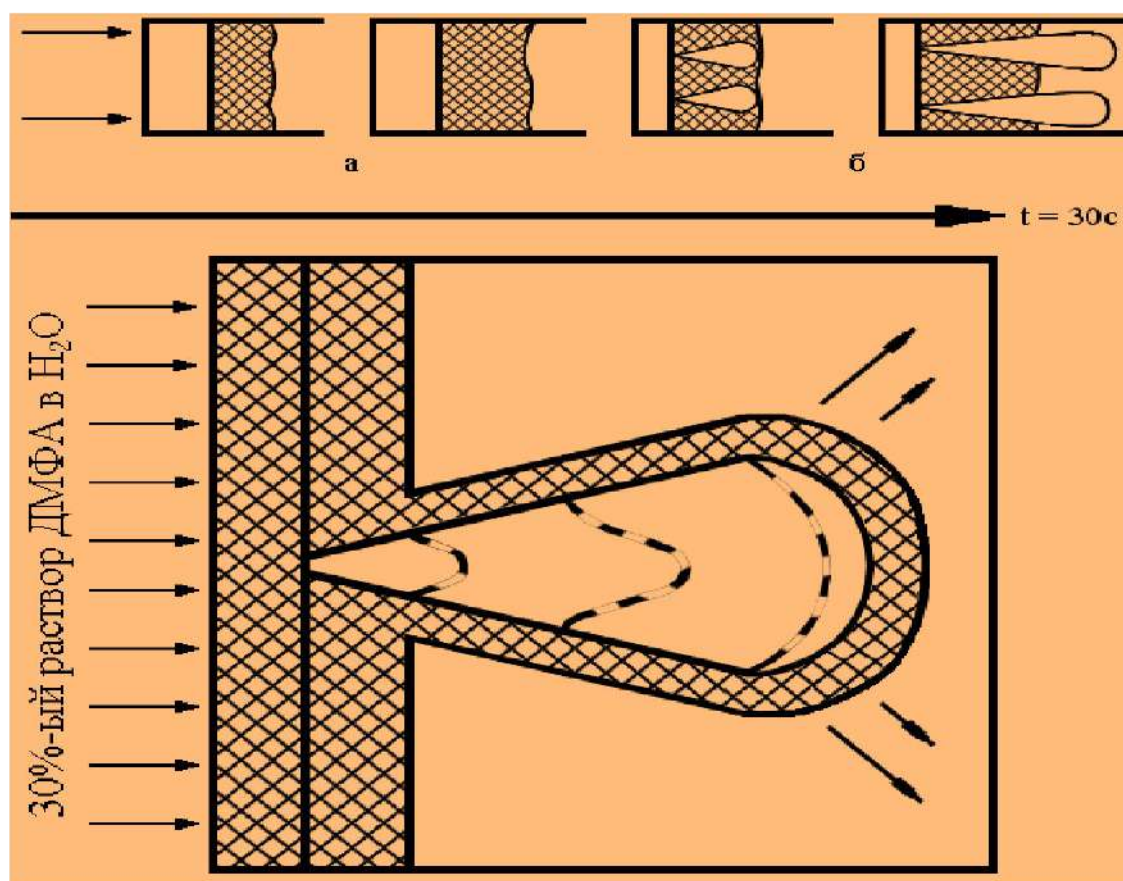


**Е.С. БОКОВА**

**НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ВОЛОКНИСТО-  
ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ**



**Москва 2012**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ДИ-  
ЗАЙНА И ТЕХНОЛОГИИ**

**Е.С. БОКОВА**

**НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ВОЛОКНИСТО-  
ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА  
ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ**

**МОНОГРАФИЯ**

**МГУДТ 2012**

УДК 675.81(678.01)  
Б 61

Рекомендовано к изданию Ученым советом МГУД

Автор: Е.С. Бокова

Рецензенты: д.т.н., проф. Кондратов А.П.  
д.т.н., проф. Карпухин А.А.

**Б 61 Бокова Е.С.:** *Направленное регулирование процессов структурообразования волокнисто-пористых композиционных материалов на основе растворов полиэфируретанов / Бокова Е.С. - М: РИО МГУДТ, 2012 - 196 стр.*

*В монографии рассмотрены научно-обоснованные подходы к разработке и созданию волокнисто-пористых композиционных материалов и покрытий на основе растворов ПЭУ при их переработке методом фазового разделения в среде нерастворителя.*

*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 978-5-87055-153-1

© Бокова Е.С., 2012

© Московский государственный  
университет дизайна и технологии, 2012.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ И ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ ИЗ РАСТВОРОВ ПЭУ.....	9
1.1 Структура, строение и свойства высокопористых материалов и покрытий на основе растворов ПЭУ .....	9
1.2 Теоретические основы формирования пористых покрытий из растворов полимеров методом фазового разделения в среде нерастворителя.....	20
1.3 Влияние рецептурно-технологических факторов на процесс структурообразования растворов и характер пористой структуры ПЭУ пленок.....	31
2 ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ.....	54
2.1 Влияние химического состава ПЭУ на свойства растворов и особенности их фазового расслоения .....	54
2.2 Особенности формирования пористых структур из растворов ПЭУ.....	66
2.3 Развитие внутренних напряжений на различных стадиях структурообразования растворов ПЭУ.....	82
3 СПИРТЫ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА КАК МОДИФИКАТОРЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ФАЗОВОМ РАЗДЕЛЕНИИ РАСТВОРОВ ПЭУ.....	92
3.1 Выбор и сравнительный анализ модифицирующих добавок...	92
3.2 Поведение модифицированных растворов ПЭУ на различных стадиях формирования пористых покрытий.....	107
3.3 Морфология модифицированных ПЭУ покрытий.....	134
3.4 Влияние модифицирующих добавок на устойчивость ПЭУ покрытий к действию сил капиллярной контракции.....	151
3.5 Сопоставительный анализ влияния рецептурно-технологических факторов на процесс фазового разделения, структуру и свойства пленок.....	159
4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЭУ КОМПОЗИЦИЙ.....	169
СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ	178

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящей монографии рассмотрена актуальная проблема в области переработки полимеров – разработка научных основ процессов модификации и направленного регулирования структуры и свойств растворов полимеров при их фазовом разделении для получения материалов и покрытий с пористой структурой и комплексом эксплуатационных характеристик, необходимых для различных областей применения.

Растворы полимеров сегодня занимают ведущие позиции для производства разнообразных по виду и назначению пористых материалов и покрытий: сорбентов, разделительных мембран, фильтрующих материалов, носителей катализаторов, а также искусственных и синтетических кож различного строения и вида.

Вместе с тем технология переработки растворов методом фазового разделения до сих пор имеет немало открытых проблем и нерешенных вопросов и привлекает постоянное внимание специалистов. До сих пор не очевидно какая пористая структура является оптимальной с точки зрения использования материала в определенных условиях эксплуатации, какая структура может обеспечить наилучшую гигиену и органолептику материалов, эксплуатируемых в непосредственном контакте с человеком и т.д., и самое главное, как можно влиять на структуру материалов и покрытий, полученных столь сложным образом.

Материал, изложенный в монографии, затрагивает именно такие проблемы. Основное внимание в книге уделено разработке системного подхода к модификации растворов полимеров и направленному структурообразованию при их фазовом разделении для создания ком-

позиционных синтетических волокнисто–пористых материалов и покрытий с высокими показателями эксплуатационных свойств.

Рассмотрение столь сложных научных и, вместе с тем, прикладных задач базируется на обобщении и критическом анализе научно–технической информации фундаментального и поисково–исследовательского характера, а также на экспериментальных результатах, полученных лично автором (см. / 195 - 218 /) . Это позволяет, руководствуясь общими теоретическими подходами целенаправленного формирования пористой структуры при фазовом разделении растворов, показать принципиально новые, в том числе и нетрадиционные способы модификации растворов полимеров и нетканых полотен для получения на их основе высококачественных материалов и покрытий.

К наиболее значимым научным результатам, отраженным в монографии следует отнести:

- предложенный комплексный подход к модификации растворов полимеров для создания волокнисто–пористых многослойных композиционных материалов и реализация его в направлении формирования структуры как нетканых волокнистых основ, обработанных модифицированными растворами, так и лицевых высокопористых покрытий;

- доказательство целесообразности и эффективности комплексного подхода к выбору модифицирующих добавок, позволяющих регулировать особенности поведения растворов на всех стадиях процесса формирования пористой структуры: при их приготовлении, влияя на степень ассоциации макромолекул в растворе, на стадии фазового разделения в среде нерастворителя, регулируя кинетику этого процесса, и при фиксации структуры уже готовых пористых материалов и покрытий в процессе сушки;

– обоснованную глубоким экспериментом формулировку механизма действия модифицирующих добавок;

– решение путем применения эффективных методов модификации растворов ПЭУ (на примере добавок из ряда алифатических спиртов) принципиально важной и актуальной, как с точки зрения теории, так и практики, проблемы улучшения органолептики готовых материалов и снижения их усадки, как следствия контроля уровня развития внутренних напряжений на всех стадиях структурообразования растворов;

– реализация научных открытий автора при разработке составов композиций и технологических решений получения синтетических материалов различного назначения, в том числе абсолютно новых, права на которые защищены патентным законодательством РФ.

Поставленные в работе научные задачи и предложенные подходы к их решению реализованы в разработке 4 композиций и технологических условий их переработки для получения разнообразных по структуре, свойствам и областям применения (технического назначения, высокогидрофильные сорбенты, шлифовально-полировальный материал и др.) материалов и покрытий на основе модифицированных растворных ПЭУ–композиций.

Достоверность основных положений и выводов изложенных в монографии определяется применением современных методов изучения структуры и свойств полимеров, полимерных композиций, материалов и покрытий (ИК–спектроскопия, реологический анализ, электронно–сканирующая микроскопия, оптические методы исследования и др.), а также использованием оригинальных методик и приборов, разработанных на кафедре технологии полимерных пленочных материалов и искусственной кожи МГУДТ.

Предложенные и сформулированные в монографии новые представления и подходы к модификации растворов полимеров, позволяющие осуществлять их направленное структурообразование, могут представлять весомое теоретическое значение для развития общих представлений о закономерностях и особенностях процесса фазового разделения, наиболее значимых рецептурно–технологических факторах, позволяющих управлять этим процессом, и, как следствие, прогнозировать морфологию формируемых покрытий и их свойства.

Выявленные закономерности носят общетеоретический характер и могут быть применены для разного рода полимерных растворов (не только ПЭУ), для которых существует возможность и необходимость переработки методом фазового разделения в среде осадителя.

Исходя из широкой области применения растворов полимеров вообще, и растворов ПЭУ в частности, изложенные в монографии результаты могут быть рекомендованы к использованию не только в промышленности искусственных кож и пленочных материалов, но и в других смежных областях переработки полимерных растворов.

Результаты, изложенные в монографии могут быть полезны:

1) В учебном процессе ВУЗов при подготовке специалистов по направлению «Химическая технология»

2) Разработанные и использованные методики и устройства для анализа процессов структурообразования на всех стадиях технологического цикла переработки полимеров через растворы – для применения в научно–исследовательских лабораториях и экспресс лабораториях предприятий. Последним, это будет особенно полезно в случае необходимости внесения срочных корректировок в технологические режимы процесса фазового разделения при переходе на новое сырье, использовании новых модифицирующих добавок для формирования или сохранения пористой структуры определенного вида т.д.



3) Практические результаты, изложенные в монографии, в частности разработанные композиции для получения безусадочных полимерных материалов, шлифовально-полировальных материалов, высокогидрофильных синтетических материалов и покрытий, целесообразно использовать в промышленной масштабе, что будет способствовать повышению конкурентоспособности отечественной продукции.

В монографии изложены материалы, полученные лично автором и при непосредственном его участии.

Автор монографии выражает благодарность рецензентам рукописи: д.т.н, проф. Кондратову А.П. и д.т.н., проф. Карпухину А.А. за ценные замечания, которые помогли автору улучшить содержание рукописи.

Автор выражает сердечную признательность академику Международной академии наук высшей школы, заслуженному деятелю науки и техники РФ, доктору химических наук профессору Г.П Андриановой и сотрудникам кафедры технологии полимерных пленочных материалов и искусственной кожи Московского государственного университета дизайна и технологии за поддержку и ценные предложения при подготовке монографии.

Особую благодарность автор выражает доценту кафедры ТППМ и ИК Добрыниной Л.Е., за научное руководство диссертацией на соискание ученой степени кандидата наук, где был заложен «фундамент» настоящей работы.

# **1. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ И ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ ИЗ РАСТВОРОВ ПЭУ**

## **1.1. СТРУКТУРА, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ПЭУ**

Мировой опыт развития промышленности искусственных кож и пленочных материалов показывает, что одним из основных способов формирования синтетических композитов с высокоразвитой удельной поверхностью, обеспечивающей сочетание теплозащитных свойств, паропроницаемости, сорбционной емкости и высоких показателей деформационно-прочностных свойств, является способ фазового разделения растворов полиэфируретанов (ПЭУ) в среде осадителя /1-8/.

Применение ПЭУ для производства синтетических кож явилось качественным сдвигом и позволило создать на их основе абсолютно новый вид материалов, обладающих специфической открытопористой структурой, во многом напоминающей структуру натуральной кожи /9-12/.

Первым подобным материалом являлся «Корфам» (фирмы «Дьюпонт» США), технология производства которого была разработана в 1962 году, а масштабный выпуск налажен в 1964 /13,14/. «Корфам» имел внешний вид и органолептику, схожую с натуральной кожей, и впервые из всех известных искусственных кож обладал близким к натуральной коже значением паропроницаемости. С этого времени в технологии производства искусственных кож, материалы, у которых показатель паропроницаемости для паров воды составляет не ниже  $1,5 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$  принято называть синтетической кожей, а в зару-

бежных изданиях такие материалы называют «поромерными» или «поромериками» /15-17/.

За довольно длительный промежуток времени, прошедший от создания «Корфама», на рынке современных синтетических кож появилось большое количество новых видов, таких как «Азтрэн», «Танера», «Джентра», «Эмпор» (США), «Кларино», «Патора», «Эйкас», «Кордлей» (Япония), «Ксиле», «Скайлек» (Германия), «Ортик», «Порвайр» (Англия), «Барекс», «Колатен» (Чехия), «Фаникс» (Румыния), «Полькорфам» (Польша), «Амарета» (Китай) СК-2, СК-8, СК-5, МСК (Россия) /11, 18-27/.

В последнее время производство синтетических кож наиболее быстрыми темпами развивается в Японии, Южной Корее, Тайване, Китае, Индии. К основным производителям относятся такие фирмы как Kurarau, Togay, Kanabo, Teiginu и др.

Общим для всех перечисленных материалов является использование для их получения растворов ПЭУ при их переработке методом фазового разделения в среде нерастворителя.

Не затрагивая вопроса о конкретной структуре того или иного материала, следует отметить, что при создании всех без исключения современных синтетических кож руководствуются принципами направленного структурообразования, исходя из того, что свойства материала, главным образом определяются его химическим составом, структурой и топологией среза.

Попытки смоделировать структуру СК для верха обуви, с целью придания ей оптимальных гигиенических и физико-механических свойств, предпринимались неоднократно /10, 28-37/. При этом в качестве прототипа использовали натуральную кожу, для пористой структуры которой характерно наличие нескольких преобладающих групп

пор: крупных, радиусом 10–20 мкм, образованных переплетением пучков волокон, занимающих 40–45% всего объема пор; более мелких, до 0,6 мкм, находящихся между первичными волокнами и занимающих около 40%; а также более мелких пор, до 0,06 мкм, расположенных между отдельными фибриллами /10, 38,39/.

Разница удельной поверхности натуральной кожи, рассчитанной по данным ртутной порометрии (5,3 мг/г) /10/ и по методу низкотемпературной сорбции азота (30 мг/г), свидетельствует о преобладающем наличии в ее структуре микропор размером менее 0,01 мкм.

Аналогичные исследования структуры пористых синтетических кож показывают, что эти материалы имеют крупнопористую структуру с порами радиусом 2–5 мкм, сообщающимися друг с другом более узкими каналами, размером от 0,3 до 1 мкм. Их удельная поверхность, рассчитанная сорбционным методом (по азоту), составляет 1,5–2 мг/г и практически не отличается от значений, полученных по данным ртутной порометрии, что свидетельствует об отсутствии в таких материалах микропор размером менее 0,1 мкм. Особенностью синтетических кож является также то, что при относительно высоком значении общей пористости на их поверхность выходит незначительное число пор. Такое строение синтетических кож, в сочетании с низкой гидрофильностью полимера (ПЭУ), обуславливает их невысокую гигроскопичность (0,9%), сорбционную емкость (0,5 мг/г) и паропроницаемость по отношению к парам воды (1,5 мг/(см<sup>2</sup>·ч)) по сравнению с натуральной кожей (гигроскопичность 6,5%, паропроницаемость 5,3 мг/(см<sup>2</sup>·ч), сорбционная емкость 9 мг/г). Перенос влаги в таких слабогидрофильных макропористых системах осуществляется преимущественно диффузией через поры. ПЭУ синтетические кожи имеют также низкую воздухопроницаемость (3–5 см<sup>3</sup>/г) уже при наличии в них не-

большого количества влаги (5-10%), что указывает на полное заполнение водой всего объема пор /35,40,41/.

Сопоставляя структуру и свойства натуральной и синтетической кожи можно сделать вывод, что для получения высококачественных гидрофильных материалов необходимо формирование у них развитой удельной поверхности путем создания фракции микропор с радиусом менее 0,1 мкм; обеспечения автономности распределения групп пор различных радиусов, при условии соединения их в единую систему; обеспечения оптимальной величины сквозной пористости с учетом целевого назначения материала и условий его эксплуатации.

Помимо геометрических параметров, структура синтетической кожи должна предполагать определенную топологию по толщине материала (морфологию поперечного среза). Так, например, модель Зайончковского /30/ предусматривала создание трехслойной структуры с расположением пор максимального диаметра в среднем слое, а крупных во внутреннем и наружном. Автор /31/ предлагал структуру материала, в которой сквозные поры первого слоя проходят через всю его толщину и не связаны друг с другом, проникающие поры второго промежуточного слоя имеют конусообразную форму и, наконец, третий слой пронизывают поры цилиндрической формы.

Поскольку современные высокопористые композиционные материалы помимо своего традиционного для легкой промышленности использования в качестве синтетических кож для одежды и обуви, находят широкое применение для производства технических материалов, таких как высокоэффективные сорбенты, мембраны, шлифовально–полировальные материалы и т.д., должен существовать строго дифференцированный подход к формированию их структуры, обеспечивающей определенный комплекс свойств в зависимости от назначе-

ния материала. Так для ионообменных полимерных сорбентов требуется лишь высокая проницаемость и сорбционная емкость /42/, для обратно–осмотических мембран – высокая селективность и проницаемость /43-46/, для микропористых теплоизоляционных материалов – низкие коэффициенты теплопроводности. Для синтетических кож обувного и одежного назначения необходимы и высокая сорбционная емкость, и высокие показатели деформационно–прочностных свойств.

Несмотря на определенные различия в составе и структуре большинства известных в настоящее время синтетических кож, почти все они представляют собой сложные многослойные композиты, включающие, как правило, волокнисто–пористую нетканую основу, пропитанную полимерным связующим, полиэфируретановое лицевое покрытие, обладающее развитой сквозной системой микропор и отделочное полимерное покрытие для придания готовому материалу эстетических свойств и кожеподобности /1, 4, 11, 23-27, 32-34/.

Такая характеристика современных синтетических кож вызывает необходимость изучения их свойств как следствие специфической структуры каждого составляющего элемента, сформированного в определенных технологических условиях при варьировании факторов рецептурного характера.

Вопрос о структуре основы синтетической кожи долгое время оставался наиболее важным и сложным вопросом, имеющим теоретическое и практическое значение. В настоящее время, признанным является положение о том, что наиболее приемлемыми для создания современных СК являются нетканые волокнистые материалы плотностью  $100\text{--}230 \text{ кг/м}^3$  на основе синтетических волокон титра 1,0-5,0 дтекс и длиной 30-60 мкм /5, 47/.

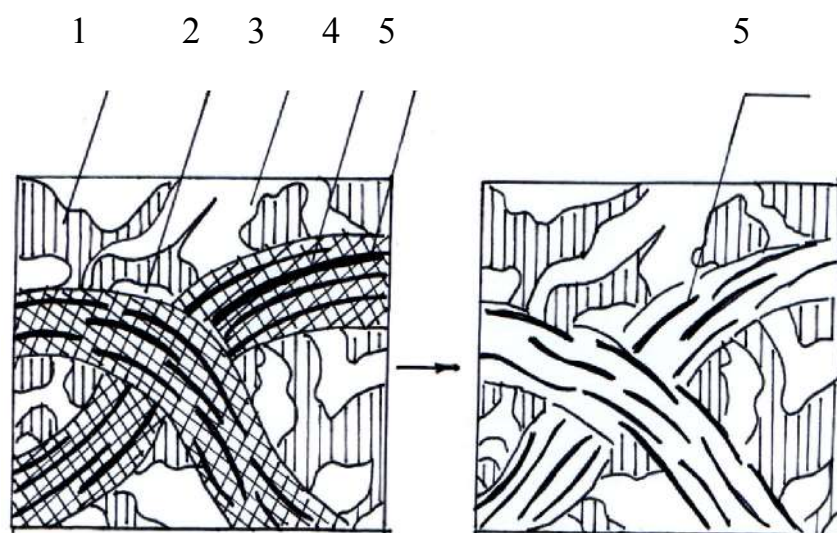
Так, например, при создании синтетических кож отечественная промышленность традиционно использует нетканые волокнистые материалы на основе смеси полипропиленовых (30%) и полиэфирных (70%) волокон, получаемые механическим способом формирования холста с последующим иглопрокалыванием и упрочнением за счет термоусадки /47-49/. Выпуск таких полотен налажен в промышленном масштабе, а их структура и свойства к настоящему моменту достаточно хорошо изучены.

В мировой практике производства синтетических волокон в последние годы все более широкое распространение получают «ультратонкие» волокна (толщина 0,5-1,5 мкм, диаметр 0,5 дтекс) микрофибриллярной структуры, применение которых позволяет получать нетканые полотна, имитирующие внешний вид и органолептику таких натуральных материалов как кожа, замша, нубук, велюр /50, 51-56/.

При разработке и создании ультратонких волокон основной задачей является воспроизведение уникальной сетчатой структуры коллагенового волокна, состоящего из взаимоперепутанных пучков тончайших фибриллярных волокон. Выбор способа холстообразования из «ультратонких волокон» определяется требованиями, предъявляемыми к конечному нетканому материалу.

В случае изготовления нетканых материалов с высокой поверхностной плотностью для использования в качестве основы под различные покрытия (например, для основ синтетических кож) применяется агрегируемый с чесальной машиной механический преобразователь прочеса. При этом исходным сырьем для изготовления нетканых материалов являются бикомпонентные волокна сегментарной структуры линейной плотности 0,13-0,7 дтекс. Полученные волокнистые холсты упрочняют иглопробивным способом, способом термообра-

ботки, либо пропиткой полимерным связующим. Сформированные полотна обрабатывают растворителем селективного действия, при помощи которого происходит экстракция одного из полимерных составляющих бикомпонентного волокна. В результате такой обработки получают нетканые материалы, состоящие из микрофибриллярных ультратонких волокон. Модель изменения структуры нетканого полотна в результате экстракции толуолом полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) из бикомпонентного волокна ПЭНП – полиэтилентерефталат (ПЭТФ) представлена на рис.1.1 /5,7/



**Рис 1.1 Модель изменения структуры основы СК в результате экстракции ПЭНП: а) – исходная основа; б) – полностью экстрагированная основа. 1 – полиэфируретановый каркас; 2 – пустоты на границе между волокном и каркасом; 3 – микропоры; 4- матрица композиционного волокна из ПЭНП; 5 – микрофибриллярные волокна из ПЭТ**

Изготовление из ультратонких волокон нетканых материалов с низкой поверхностной плотностью осуществляют по технологии Spun lace (обработка струями воды) с применением одноименной установки. Установка Spun lace агрегируется с чесальной машиной или аэро-



динамическим холстообразующим устройством. Расщепление бикомпонентного волокна сегментарной структуры и скрепление волокнистого холста при изготовлении легких нетканых материалов осуществляется на трехступенчатой установке поочередной двухсторонней обработкой холста струями воды, а при производстве тяжелых нетканых материалов – на пяти или многоступенчатой установке.

Для интенсивной сушки таких волокнистых холстов, имеющих пониженную воздухопроницаемость, применяют высокопроизводительные одно- или многобарабанные сушилки. В процессе подобного фибриллирования площадь поверхности волокон резко увеличивается: для состоящих из семи сегментов волокон в три раза, а для волокон, состоящих из 16 сегментов – почти в 7 раз. При расщеплении волокон, состоящих из 36 сегментов, суммарная длина одного грамма получаемых ультратонких волокон достигает 100 км.

Большая площадь поверхности ультратонких волокон обеспечивает хороший отвод водяных паров. Поэтому нетканые материалы на их основе придают отличную комфортность одежным и обувным изделиям, а также высокие показатели адсорбции и абсорбции, необходимые для многих изделий технического назначения /51-56/.

К наиболее важным достоинствам нетканых материалов из ультратонких волокон следует также отнести высокую воздухо – и паропроницаемость, низкую объемную плотность и при этом высокую прочность, отличный текстильный гриф и мягкость, хорошие физиологические свойства, высокую износостойкость и водоотталкивающую способность.

Помимо применения в качестве основ синтетических кож современные нетканые материалы из ультратонких волокон применяют для изготовления различных протирачных материалов гигиеническо-

го, бытового и общественного назначения. Благодаря своей тонине и большой суммарной площади поверхности такие материалы могут проникать даже в микропоры очищаемой поверхности. До последнего времени они использовались главным образом для протирки оптических стекол, очков, медицинских приборов и техники.

Нетканые материалы из суперультратонких волокон имеют хорошие перспективы для применения в качестве фильтровальных материалов. В настоящее время изготовленные из таких волокон иглопробивные материалы применяются для очистки воздуха от пыли в качестве внутренних фильтров в автомобилях. Расширяется применение ультратонких волокон в производстве фильтров для стерильных помещений и.т.д. /53/

К сожалению, в современных условиях существования отрасли производства нетканых материалов, у отечественных производителей нет соответствующего оборудования, позволяющего формировать нетканые полотна из «ультратонких волокон». К тому же экспортный рынок таких волокон весьма ограничен, до настоящего времени они производились только в Японии, Южной Корее и на Тайване /53/.

В конце 90-х годов проводились совместные работы Института химии растворов РАН (г. Иваново) и ЦНИИПИК (г. Москва) по разработке физико-химических основ процесса формирования фибриллярной структуры синтетической кожи методом селективной экстракции /5,7/. В результате проведенных исследований был предложен метод получения нетканых полотен из композиционных волокон на основе полиэтилена низкой ПЭНП и ПЭ типа «матрица-фибрилла», в процессе их термо-жидкостной обработки селективными растворителями (толуол, ксилол). Несмотря на в целом положительные результаты данного эксперимента, метод имеет ряд серьез-



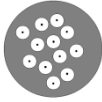
ных ограничений по внедрению в промышленные условия, прежде всего по экологическим аспектам, связанным с применением токсичных растворителей в сочетании с высокотемпературными режимами экстракции.

В последние годы для производства нетканых материалов находят широкое применение бикомпонентные химические волокна, состоящие из двух (или нескольких) соединенных между собой полимеров различной химической или физической структуры, расположенных друг относительно друга строго определенным образом [54,57-59].

В зависимости от взаимного расположения полимерных составляющих различают следующие структуры бикомпонентных волокон: сегментарные (S/S); ядро–оболочка (C/C); матрично–фибриллярные (M/F) (табл.1.1)

**Таблица 1.1**

**Основные типы структур бикомпонентных волокон**

<p>Сегментный (S/S)</p> 	<p>Полимерные компоненты в поперечном сечении волокна располагаются послойно один рядом с другим</p>
<p>Ядро - оболочка (C/C)</p> 	<p>Полимерные компоненты в поперечном сечении волокна располагаются один вокруг другого</p>
<p>Матрично-фибриллярный (M/F)</p> 	<p>Один или несколько полимерных компонентов в виде множественных наитончайших фибрилл располагаются в массе (матрице) другого полимерного компонента</p>

Бикомпонентные волокна могут перерабатываться в волокнистые полотна традиционными способами механическим, физико-химическим и комбинированным. При этом упрочнение таких холстов осуществляется за счет точечного скрепления волокон в результате плавления низкоплавкого полимерного компонента, входящего в состав бикомпонентного волокна /52,54/.

Термообработку таких полотен можно проводить в термокамерах, на каландрах, перфорированных барабанах. Выбор оборудования для термообработки существенно влияет на структуру и свойства нетканых полотен, содержащих бикомпонентное волокно. Так, материалы обработанные на каландре имеют градиент плотности, обладают высокой объемной плотностью и хорошими прочностными характеристиками. Материалы термообработанные в камере или на перфорированном барабане, обладая низкой объемной плотностью, сочетают в себе оптимальный баланс сорбционных и прочностных характеристик и т.д.

В целом, использование бикомпонентных волокон для производства нетканых материалов обеспечивает последним относительно низкую объемную плотность, высокие прочностные характеристики, способность к обратимым деформациям, высокую воздухопроницаемость и хорошие теплозащитные свойства /56-59/.

Характер структуры нетканой основы и ее свойства, безусловно, оказывают существенное влияние на ряд физико-механических и гигиенических показателей синтетических кож таких как прочность, сопротивление многократному изгибу, воздухопроницаемость, паропроницаемость, сорбцию по отношению к парам воды, однако, технология производства современных видов синтетических материалов, в

большинстве случаев, предусматривает пропитку основы полимерным связующим с последующим нанесением лицевого покрытия.

Исходя из вышесказанного макро– и микроструктура каждого из слоев такого материала в целом, зависит от характера пленкообразования полимера в каждом из составляющих элементов. В связи с этим знание основных закономерностей структурообразования полимерных систем и возможности регулирования типа образующихся структур имеет особое значение и позволяет создавать материалы с заранее заданными структурой и свойствами.

## **1.2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СРЕДЕ НЕРАСТВОРИТЕЛЯ**

В настоящее время существует несколько подходов к рассмотрению проблемы формирования пористых полимерных материалов с заранее заданными структурой и свойствами. Из них можно выделить эмпирический, феноменологический и структурный /44,60,61/.

Эмпирический подход находит наиболее широкое практическое применение и основан на определении характеристик и свойств готовых материалов. Согласно этому подходу та или иная структурная особенность сформированного покрытия или его специфические свойства сначала констатируются как факт, а затем подвергаются научному анализу для установления определенных взаимосвязей между составом исходной композиции для получения материала с его структурой и свойствами.

Наиболее наглядной иллюстрацией реализации данного подхода, соответствующей тематике настоящей работы, является анализ по-

ристой структуры покрытий, получаемых при фазовом разделении растворов ПЭУ в среде нерастворителя. Уже на начальных этапах развития данной технологии был отмечен факт существования двух крайних случаев таких структур, отличающихся по морфологической картине: достаточно однородная пористая структура ячеистого типа и структура с удлинёнными каплевидными порами, пронизывающими определенную часть толщины материала. Воспроизведение данных типов структур было возможно лишь при строгом соблюдении конкретных условий их получения и использовании композиций строго определенного состава.

Для более глубокого анализа, с целью выявления логических связей и закономерностей структурообразования, необходимо подключение феноменологического и структурного подходов.

Феноменологический подход связан с наличием и применением фундаментальных знаний и открытий, характерных для той или иной области исследований, которые, как правило, возникают на ранних временных этапах изучения того или иного явления, процесса и т.д. К его достоинствам можно отнести возможность объяснения явлений *post facto* и их экстраполяции на ранее известные законы и закономерности.

В случае переработки растворов полимеров методом фазового разделения такой теоретической базой является установление научных взглядов на строение концентрированных растворов полимеров и их поведение при фазовом расслоении /62-71/.

Современные представления о строении и процессе фазового разделения растворов полимеров опирается на их рассмотрении как реальных систем. Доказательство истинности растворов высокомолекулярных соединений окончательно установленное в работах В.А.

Каргина, З.А.Роговина, С.П. Папкина и др., сыграло существенную роль в формировании учения о структуре концентрированных растворов полимеров и их фазовом равновесии и показало, что к системам полимер–растворитель может быть применено правило фаз Гиббса, а фазовые равновесия могут характеризоваться диаграммами состояний, аналогичными применяемым для рассмотрения фазовых равновесий в низкомолекулярных системах /63-65,68/.

Также весьма распространенной является теория растворов полимеров, предложенная в 1965 году Тагер А.А и сотрудниками /70/, в основе которой лежит модель структурной флуктуационной сетки, образованной упорядоченными агрегатами. Согласно этой теории отдельные свернутые клубки макромолекул с увеличением объемной доли полимера в растворе разворачиваются и образуют ассоциаты различного типа. При достижении критической концентрации эти агрегаты образуют сетки типа флуктуационных, степень упорядоченности которых с повышением концентрации возрастает. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к образованию в растворе очень упорядоченных структур, сохраняющихся в самом полимере, выделенном из раствора /71/.

Возникновение в растворе непрерывной системы контактов с ограниченным временем жизни можно трактовать как перекрывание координационных сфер макромолекул.

Наряду с координационными сферами, определяющую роль в концепции сеток играют взаимодействия полимер–полимер, от которых зависят прочность и время жизни таких контактов. Последнее определяется химическим строением полимера, присутствием групп, способных к диполь–дипольным или водородным взаимодействиям, стереорегулярностью макромолекул, молекулярной массой полимера,

а также природой растворителя. Поэтому в понятии структуры полимерного раствора крайне важным является термодинамическое сродство растворителя к полимеру и связанные с этим процессы сольватации и десольватации.

В производстве современных поромерных материалов, для формирования всех структурных элементов наибольшее практическое применение имеет метод фазового разделения концентрированных растворов ПЭУ в диметилформамиде (ДМФА) в среде нерастворителя – воды /22/. Согласно теории фазовых равновесий, в таких тройных системах всегда существует область температур и концентраций, в которых гомогенные растворы неустойчивы и самопроизвольно распадаются на две фазы /65,67/.

При контакте раствора полимера с нерастворителем, который хорошо совместим с растворителем полимера, реализуются условия, обеспечивающие диффузионное проникновение нерастворителя вглубь исходного раствора полимера. В результате взаимной диффузии растворителя и нерастворителя в растворе возникает область промежуточных концентраций, внутри которой происходит изменение фазового состояния системы. Поскольку коэффициент диффузии полимера гораздо меньше коэффициента диффузии растворителя и нерастворителя, то содержание полимера в единице объема системы можно считать постоянным в течение всего процесса структурообразования. Поэтому взаимодиффузию в системе полимер–растворитель – нерастворитель можно рассматривать как диффузию в бинарной системе растворитель–нерастворитель, происходящую в среде полимера, фазовое состояние которого в определенной области концентраций изменяется.



Если принять концентрацию нерастворителя в исходном растворе в начальный момент фазового разделения  $C_0$ , то по мере протекания взаимодиффузии содержание нерастворителя в растворе постепенно увеличивается и достигает значения  $C_{кр}$ , при котором раствор переходит в метастабильное состояние. Дальнейшее увеличение содержания нерастворителя сопровождается пересыщением раствора. Величина пересыщения на границах зоны метастабильных полимерных растворов внутри области взаимодиффузии ничтожно мала, но быстро возрастает по мере удаления от них. Поскольку концентрация нерастворителя в растворе становится выше метастабильной границы  $C > C_{кр}$ , то внутри области взаимодиффузии всегда имеется концентрация при которой метастабильный раствор распадается на две фазы с образованием пористых структур.

Ширина зоны структурообразования определяется областью, в которой  $C > C_{кр}$ . По мере протекания диффузионных процессов граница этой зоны будет перемещаться вглубь раствора полимера, и процесс фазового разделения будет постепенно распространяться по всему его объему.

Фазовый распад растворов полимеров может происходить по бинадальному или спинодальному механизму, что зависит, в основном, от степени отклонения системы от состояния, соответствующего переходу из одно- в двухфазную область /66,67,72-75/.

В однофазном растворе полимера переведенного путем изменения параметров (концентрация, температура, добавление нерастворителя) в метастабильную область, заключенную между бинодалью и спинодалью, возможны два варианта возникновения и роста зародышей второй фазы: преимущественное образование и рост зародышей низкоконцентрированной по полимеру фазы или преимущественное

образование и рост зародышей высококонцентрированной по полимеру фазы. Если система попадает в область под спинодаль, то ее разделение на фазы происходит по механизму спинодального распада /65, 67/. При распаде гомогенной системы на фазы по этому механизму необходимым условием является ее переход в область метастабильных состояний без потери гомогенности. Такими системами могут быть растворы, обладающие высокой вязкостью и (или) концентрацией в которых коэффициенты диффузии очень малы /76,77/.

При распаде раствора на фазы по бинодальному механизму составы обеих фаз постепенно изменяются в противоположных направлениях от некоторой начальной концентрации. На первой стадии в системе присутствуют все концентрации от минимальной, и постепенно разница между этими составами увеличивается, после чего образуется полимерный студень, являющийся основой высокопористой полимерной структуры (пленки), т.е система приходит в равновесие /67/.

На промежуточных стадиях этого процесса матричная фаза проходит широкий диапазон вязкостей – от вязкости исходного раствора до значений, приближающихся к вязкости стеклообразного полимера.

Особенности фазового равновесия аморфных фаз в системе полимер–растворитель характеризуется тем, что концентрация полимера в одной из равновесных фаз обычно очень мала (фаза 1), в другой высока (фаза 2); высокая вязкость растворов полимеров приводит к тому, что скорость установления равновесия в двухфазных системах очень мала и только в тех случаях, когда концентрация полимера в фазе 2 относительно низка, наблюдается полное расслоение системы с образованием двух жидких слоев /67/.

В большинстве же случаев вязкость фазы 2, богатой полимером, настолько велика, что после перехода системы в область расслоения не наступает полного разделения фаз, а образуется гетерогенная смесь, в которой остовом служит высоковязкая фаза, а низковязкая фаза распределена в ней в виде микро- и субмикроучастков. Такая гетерогенная система очень устойчива, поскольку из-за высокой вязкости фазы 2 не происходит слияние микрочастиц в единый слой. Пространственный состав со свойствами твердого тела и наличие свободной энергии придает такой системе ряд специфических свойств. Такие системы представляют собой студни.

По-видимому, именно кинетика застудневания является одним из факторов, предопределяющим параметры пористой структуры полимерной пленки, формируемой при фазовом разделении. Низкая скорость застудневания приводит к получению однородных ячеистых пор, высокая – крупных, удлиненных. Между ними возможно существование широкого спектра структур сочетающих в себе элементы указанных типов пористости /78-81/.

Сформировавшаяся пористая структура с высокоразвитой поверхностью раздела термодинамически всегда неравновесна, т. к. обе фазы ее составляющие могут прийти к равновесию лишь в том случае, если поверхность раздела между ними будет минимальной, т.е. при полном исчезновении пористости.

Структура, в которой хотя бы одна из фаз полностью утратила текучесть, не может самопроизвольно уменьшить поверхность раздела до минимального и сохраняет пористость. Но если нетекучая фаза обладает высокой эластичностью, то она способна к большим обратимым деформациям под действием малых напряжений, и структура в целом будет деформироваться таким образом, что суммарная поверх-

ность раздела несколько уменьшается /82-94/. При этом в высокоэластичной фазе возникают напряжения, уравнивающие действие межфазных натяжений. Это значит, что пористая структура будет подвергаться самопроизвольной усадке.

Изучение физической природы явления усадки /82-84,89/ показало, что она определяется основными закономерностями процесса пленкообразования. Скорость удаления растворителя из объема полимера и с поверхности раствора неодинакова, она замедляется по мере изменения концентрации растворителя и постепенного утолщения, образующейся на поверхности пленки, что препятствует диффузии растворителя из внутренних слоев к поверхности. Таким образом, образуется неоднородная структура, у которой от слоя к слою изменяется не только концентрация, но и вязкость. Сокращение объема формирующейся пленки является источником возникающих в ней напряжений или деформаций.

Пока раствор обладает текучестью, в формирующейся пленке не будут возникать ощутимые напряжения, несмотря на то, что объем раствора будет уменьшаться, соответственно количеству удаленного растворителя. В связи с этим, исходный объем и его изменения до определенного нарастания вязкости не влияют на величину напряжений.

Таким образом, в реальных условиях формирования пленки величина усадки определяется максимальной скоростью удаления растворителя из сформировавшегося студня и быстротой нарастания концентрационного хода вязкости. Усадка пленок, как и возникшие в них внутренние напряжения, является физическим свойством материала, и сама по себе не приводит к возникновению последних. Равномерная усадка по толщине и площади пленки не сопровождается появлением внутренних напряжений. Причина этого явления связана

со скоростью протекания релаксационных процессов, и внутренние напряжения при этом определяются не всей усадкой системы, а только незавершенной усадкой, проявляющейся после перехода раствора в студнеобразное состояние, и зависит от числа, природы и характера распределения локальных связей в подобной системе. Для полимерных систем незавершенность релаксационных процессов характеризует нестабильность эксплуатационных свойств и имеет большое практическое значение /84,86,87,90-93/.

На основании реологических, теплофизических, физико-механических и структурных исследований /92/ было установлено, что при получении покрытий из растворов полимеров методом фазового разделения в среде нерастворителя на первой стадии процесса наблюдается образование локальных связей в пределах большого числа молекул или между отдельными ассоциатами, что сопровождается образованием надмолекулярных структур или агрегаций имеющих структурных элементов. На второй стадии между этими структурами возникают связи, что приводит к резкому торможению релаксационных процессов и нарастанию внутренних напряжений.

Чем быстрее проходит процесс фазового разделения при получении пористого материала и чем жестче условия этого перехода, тем в более неравновесном состоянии находится система и соответственно тем больше степень ее напряженности на различных структурных уровнях. Величина напряжений, отражающих неравновесность структуры полимера, возрастает с увеличением числа напряженных связей и количества неравновесных конформаций макромолекул.

В зависимости от теплового и др. режимов получения материала по-разному может изменяться надмолекулярная структура полимера, при этом полимерный материал будет обладать различными физиче-

скими и химическими свойствами. Развитие внутренних напряжений в полимерных материалах связано с возможностью перемещения макромолекул или их сегментов в менее упорядоченных областях полимера, релаксацией макронапряжений, связанной с формой объекта и его отдельных участков.

Реализация этих возможностей определяется интенсивностью межмолекулярного взаимодействия, степенью перепутанности макромолекул, характером взаимодействия между более крупными элементами структуры и т.д. В общем случае рост напряжений обусловлен увеличением числа связей между макромолекулами и структурными элементами, а их спад – проявлением подвижности (недостаточно частая сетка или разрушение вновь образованных связей и в результате – скольжение молекулярных ассоциатов друг относительно друга).

Особенно важным и вместе с тем достаточно сложным при получении пористых покрытий является процесс удаления нерастворителя из сформировавшейся структуры. Для получения высокопористых покрытий необходимо удалить из студня низкомолекулярную жидкость, сохранив объем занимаемых ею ячеек, то есть первоначальный объем студня. Однако при замещении жидкой фазы газообразной (при высушивании) в зоне микроминисков жидкости, смачивающей стенки пор, возникает перепад давления, называемого капиллярным давлением [90,94,95]. Сжатие структуры становится минимальным или полностью прекращается, как только стенки пор становятся достаточно жесткими, чтобы выдержать действие сил капиллярной контракции. Поэтому, чем прочнее и жестче каркас структуры, тем в большей степени сохраняется пористость материала.

Повысить устойчивость пористых структур к капиллярной контракции можно, используя лиофильную сушку, охлаждая структуру

до температуры хрупкости и удаляя импрегнирующую жидкость под вакуумом. При этом полимер теряет способность деформироваться по механизму вынужденной высокоэластичности под влиянием сил капиллярной контракции, и после удаления жидкой фазы макромолекулы представляют собой застеклованную высокопористую структуру. Сохранить характер пористой структуры можно также путем замены импрегнирующей жидкости, имеющей высокое поверхностное натяжение на границе раздела с воздухом, жидкостями, имеющими низкое поверхностное натяжение (метод инклюдирования) /49/. Такая замена обычно производится в несколько стадий, причем на каждой следующей стадии применяется жидкость с более низким значением поверхностного натяжения, чем на предыдущей. Уменьшаться должно не только поверхностное натяжение жидкости, но и ее пластифицирующее действие на полимер, т.е. температура стеклования полимера в каждой из последовательно используемых жидкостей должна повышаться. Стабилизации пористой структуры способствует также увеличение жесткости полимерного каркаса, за счет применения жесткоцепных полимеров, твердых наполнителей /9,16,96/, использования худшего растворителя при приготовлении растворов полимеров /97-99/ и др.

Несмотря на огромное значение феноменологического подхода для анализа процессов структурообразования, он не в полной мере обеспечивает пути создания новых материалов с улучшенной структурой и комплексом свойств. Поэтому в его дополнение для более глубокого анализа, с целью выявления логических связей и закономерностей структурообразования, необходимо применение структурного подхода, методология которого основана на рассмотрении различных морфологических уровней в конкретной системе.

В случае переработки растворов полимеров методом фазового разделения в среде осадителя степень структурообразования макромолекул в растворе может тем или иным образом влиять на кинетику их застудневания при фазовом разделении и «трансформироваться» в характере пористой структуры готовых пленок. Таким образом, задача создания материалов с заранее заданной структурой может быть решена путем получения структурированных растворов, чья морфология может быть сохранена при переходе раствор  $\rightarrow$  студень  $\rightarrow$  покрытие.

Разброс структурных уровней, может быть достаточно велик, так как необходимо учитывать нюансы и возможности, связанные с варьированием химической природы исходных компонентов для синтеза ПЭУ и их соотношения, модификацией растворов различными структурирующими добавками, регулированием самого процесса фазового разделения (кинетики) за счет варьирования внешних факторов и др.

Таким образом, очевидно, что рассмотрение структурного строения возможно и целесообразно лишь на примере одного класса полимеров для материалов одного физического типа и конкретной области применения.

### **1.3 ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС СТРУКТУРООБРАЗОВА- НИЯ РАСТВОРОВ И ХАРАКТЕР ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПЭУ ПЛЕНОК**

Исходя из изложенных теоретических аспектов структурообразования концентрированных растворов полимеров и особенностей их фазового расслоения, очевидно, что целенаправленное формирование



пористой структуры можно осуществлять, используя возможности изменения степени ассоциации макромолекул в растворе на стадии растворения и приготовления раствора, до начала процесса фазового разделения в среде нерастворителя, варьируя кинетику распада раствора на фазы в среде осадителя, а также соблюдая определенные условия удаления низкомолекулярной фракции (смеси нерастворитель-растворитель) из сформированного покрытия.

Форма и размер НМС оказывает существенное влияние на поведение растворов при переработке и на свойства готовых изделий. Неоднократно было показано, что пленки, полученные из растворов одного и того же полимера, имеют различные свойства в зависимости от от степени структурообразования в исходных растворах /100-107/.

Согласно современным представлениям в области химии, ПЭУ - это сегментированные полимеры, состоящие из жестких (диизоционатных) и гибких (олигоэфирных) звеньев, обладающих ограниченной взаимной растворимостью /12,106-118/.

Именно сегментарный характер ПЭУ обуславливает возможность получения из них стабильных пористых покрытий методом фазового разделения в среде нерастворителя.

В качестве олигомерных гидроксилсодержащих компонентов при синтезе ПЭУ для синтетических кож широко используют простые (полиоксипропиленгликоль, полиокситетраметиленгликоль и др.) и сложные (полиэтиленгликольадипинат, полибутиленгликольадипинат и др.) эфиры, содержащие концевые *ОН* - группы с относительной молекулярной массой 800-3000.

Обычно растворимые ПЭУ получают при незначительном избытке компонента с активным атомом водорода, что приводит к образованию полиуретана, содержащего концевые группы, отличные от

изоционатных. Растворы таких ПЭУ значительно более стабильны по сравнению с содержащими свободные *NCO*- группы /106/.

Структуру и свойства ПЭУ можно изменять в широких пределах путем подбора исходных компонентов для синтеза полимера. Именно химический состав макромолекул определяет специфику водородных связей, которые могут возникать как между уретановыми группами, так и между уретановой и сложноэфирной или уретановой и простым эфиром кислорода. Перераспределение водородных связей оказывает существенное влияние на особенности надмолекулярной структуры полимера. Образование водородных связей преимущественно между уретановыми группами при их достаточно высокой концентрации приводит к ассоциации жестких блоков с последующим возникновением доменов. Большое содержание водородных связей с участием эфирного кислорода наоборот препятствует сегрегации жестких блоков /119-122/.

Возникновение доменной структуры ПЭУ не является следствием только наличия у жестких блоков полярных групп, способных образовывать водородные связи. Большое значение имеет ограниченная совместимость блоков, отличающихся природой и гибкостью. В результате термодинамической несовместимости мягких и жестких блоков происходит (с различной степенью завершенности) формирование микропористой структуры, характеризующейся наличием доменов жестких блоков, распределенных в эластичной матрице /99,104,123-126/.

Анализ ПЭУ при различной ассоциации жестких блоков позволил установить три концентрационные области, в которых все свойства полимера существенно различаются. Так, в интервале концентраций жестких блоков 10-25% поведение ПЭУ характеризуется, в ос-

новном, свойствами олигоэфирной компоненты, и, наоборот, при концентрации выше 50% – свойствами жестких доменов. Третья область является переходной /126/.

Синтез ПЭУ можно осуществлять одно – или двустадийным методом, при этом известно, что при одностадийном способе полимер имеет менее упорядоченную структуру и более широкое молекулярно-массовое распределение (ММР) /100,101,127,128/. Так в работе /127/ был проведен сравнительный анализ ПЭУ трех марок, отличающихся условиями синтеза. Установлено, что применение одностадийного способа синтеза способствует получению полимера с менее упорядоченной структурой и более широким ММР. При получении пористых пленок методом фазового разделения в воде было показано, что использование ПЭУ с менее упорядоченной НМС и повышенным содержанием жестких блоков позволяет получать пленки с более развитой пористой структурой и значительно высокими значениями удельной внутренней поверхности. Повышенное содержание жестких блоков обеспечивает меньшую усадку пленок при сушке.

В работах /101,102/ показано, что полиуретаны, обладающие повышенной гибкостью (например, ПУ, полученные из макродиизоцианатов, удлиненных дигидразидом адипиновой кислоты) затрудняют формирование стабильной микропористой структуры. Повышение процентного содержания групп *NCO* в макродиизоцианате приводит к увеличению вводимого в полимер дигидрата дикарбоновой кислоты, который способствует усилению ММВ в жестких блоках макромолекулярной цепи, что влияет на стабильность получаемых структур и способствует росту показателя паропроницаемости пленок.

Формирование покрытий из полиэфируретанов на основе простых полиэфиров, как правило, не обеспечивает достаточно стабиль-

ной пористости и высокой проницаемости синтетической кожи /22,129-131/, так как структуры, полученные из одного эластичного полимера, в значительной степени подвергаются действию сил капиллярной контракции, возникающих при сушке сформированного полимерного покрытия. В работе /22/ предложено регулирование пористой структуры за счет применения смеси простых и сложных олигоэфиров. Пленки, полученные из полиуретанового эластомера, синтезированного на основе смеси 70% олигобутиленадипината с *ММ* 2000 и 30% олигоокситетраметилэтиленгликоля с относительной *ММ* 1200 с 4,4'- дифенилметандиизоционатом характеризовались более стабильной микропористой структурой, по сравнению с пленками на основе отдельно взятых олигоэфиров.

Устойчивость пористых покрытий на основе простых олигоэфиров можно повысить путем введения в раствор более жестких полимерных компонентов – поливинилхлорида, поливинилацетата, полиметилметакрилата, поливинилбутираля, полиамида, мелкокристаллической целлюлозы, полимочевины и др. /132-136/. Выбор этих полимеров обусловлен их общей с ПЭУ растворимостью в одном и том же растворителе (ДМФА). Экспериментально установлено, что дифазность смесей растворов полимеров в общем, растворителе при обогащении их нерастворителем приводит к ступенчатому образованию структур в каждой фазе, вследствие чего формируются две сетчатые структуры. Модифицирующий полимер, играющий роль ориентирующей матрицы, образует каркас пространственной сетки, в ячейках которого располагается основное пленкообразующее. В формирование подобной пространственной сетки, помимо химических связей, вносят вклад и физические, природа которых может быть различна. Последние способны легко разрушаться и перегруппировываться, и в

меньшей степени ограничивают подвижность цепей макромолекул. В связи с этим релаксационные процессы при большом количестве физических связей протекают быстрее, возникает меньше внутренних напряжений и образуется структура более устойчивая к действию сил капиллярной контракции.

Рассмотренный случай модификации растворов ПЭУ жесткоцепными полимерами является частным случаем создания тиксотропной структуры раствора. Особенность тиксотропного структурообразования состоит в том, что, находясь в покое, система теряет способность к течению. А при слабом механическом воздействии становится жидкой. Такое своеобразное обратимое состояние, названное тиксотропией, обусловлено образованием локальных межмолекулярных связей, соизмеримых с энергией теплового движения /137,138/. Вследствие фиксированного равномерного распределения заготовок в тиксотропной сетке предотвращаются процессы агрегации структурных элементов, что позволяет получать материалы с более стабильными показателями пористости и высокими эксплуатационными характеристиками.

Наиболее простым и распространенным способом создания тиксотропной структуры в пленкообразующих является регулирование природы растворителя /139/. Известно, чем лучше полимер растворяется в растворителе, т.е. чем ближе значения их молекулярной когезии, тем меньше размер надмолекулярных образований и тем больше вероятность образования микропустот в пленках. По мере ухудшения качества растворителя размер НМС возрастает, граница раздела между ними становится более четкой, что способствует формированию более рыхлой структуры /129/.

В работе /76/ было показано, что при введении в раствор ПЭУ в ДМФА плохих растворителей (метилэтилкетона, этилацетата, бутилацетата) исходные слабоструктурированные системы превращаются в тиксотропные, о чем свидетельствует характер кривых течения растворов.

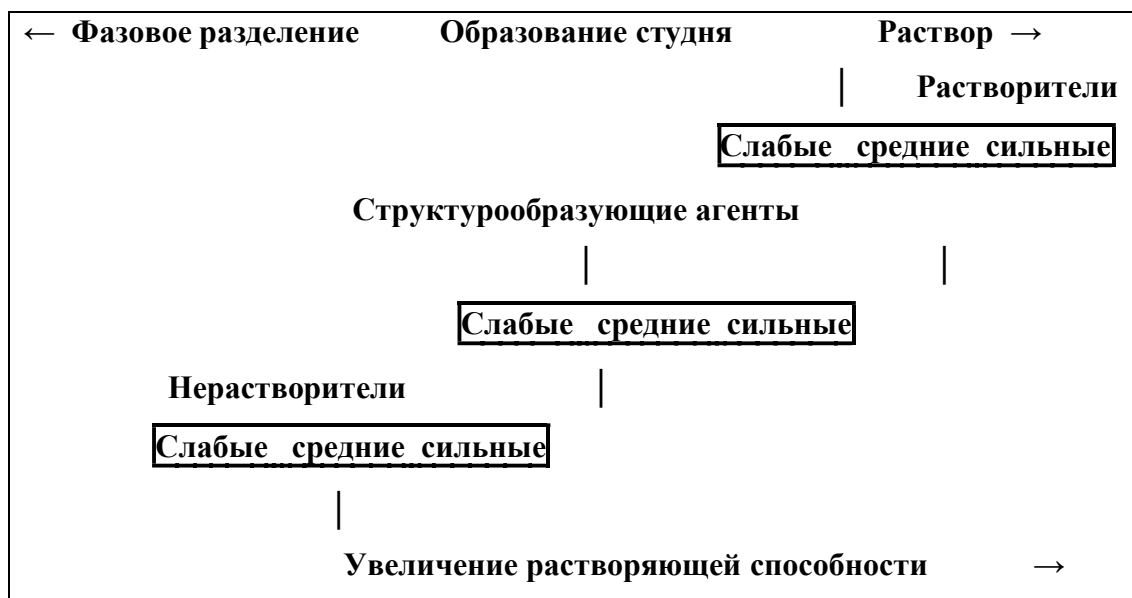
Принципиальный механизм структурирования в случае ухудшения качества растворителя связан с понижением растворимости полимерной фазы и выделением ее в виде агрегатов, соединяющихся между собой в пространственную сетку. Размер и число агрегатов в каждом случае различно, что определяет реологические свойства системы.

Известно /141,142/, что ухудшение качества растворителя для гибкоцепных полимеров оказывает влияние на конформацию макромолекул и степень их агрегирования. Первое приводит к снижению вязкости, т.к. при ухудшении качества растворителя происходит сжатие макромолекулярных клубков. Второе, наоборот, обуславливает повышение вязкости, так как плохой в термодинамическом смысле растворитель не способен проникать внутрь НМС и разрыхлять их /105,183/.

В работе /141/ исследовали вязкость и стабильность растворов ПЭУ в различных растворителях (ДМФА, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде). Установлены значения характеристической вязкости растворов ПЭУ в указанных растворителях, равные соответственно 0,118; 0,13 и 0,11 м<sup>3</sup>/кг, что свидетельствует об ухудшении качества растворителя в ряду диметилацетамид, диметилформамид, диметилсульфоксид.

Кроме растворителей полимерные растворы могут содержать другие вещества – нерастворители, пластификаторы, смачивающие

агенты, обладающие определенным сродством к полимеру и регулирующие спектр взаимодействий полимер–растворитель (рис. 1.2)



**Рис. 1.2 Спектр взаимодействия полимер- растворитель**

На одном конце этого спектра находятся растворители, которые могут взаимодействовать с макромолекулами, влияя на степень агрегации и структуру отдельных макромолекул в растворе, на противоположном конце – нерастворители, совмещающиеся в большей или меньшей степени с полимерными молекулами и с растворителем. В середине спектра находятся структурирующие агенты /44/. В многокомпонентном растворе такие агенты могут выступать в качестве потенциальных порообразователей. Их присутствие в полимерном растворе изменяет степень структурированности последнего и его подготовленность к последующему процессу фазового разделения в среде

осадителя. Спектр взаимодействия полимер - растворитель - структурирующий агент необходимо рассматривать в динамическом и качественном смысле, а не в статическом и количественном. Вещества, которые при низкой концентрации действуют как сорастворители, могут при высоких концентрациях действовать как нерастворители и наоборот. Примерами является вода и низшие спирты в растворах не полностью ацетилированных эфиров целлюлозы /44,141-146/.

В качестве регуляторов астабилизации растворов ПЭУ известно использование воды, алифатических спиртов, карбоновых кислот с числом углеродных атомов от 8 до 31, альдегидов и эфиров этих спиртов и кислот. Кроме того, используют диолы (например, 1,6-гексациол), простые эфиры (диметиловый эфир), кетоны (динонилкетон) /147,148/.

Добавление к раствору ПЭУ некоторого количества воды или других нерастворителей способствует созданию дополнительных центров структурирования с последующим формированием в среде нерастворителя открытопористых структур. Так в работе /45/ показано, что введение в раствор ПЭУ в ДМФА до 6% воды, приводит к формированию микропористой структуры с более развитой поверхностью и более широким распределением пор по размерам. К недостатку данного метода модификации следует отнести низкую стабильность по времени композиций, содержащих воду.

На этом же принципе основана технология фирмы «Байер» (Германия), согласно которой в ПЭУ растворы в диметилформамиде добавляют водно-диметилформамидные полиуретановые дисперсии для регулирования структуры микропористого лицевого слоя в процессе структурообразования. Они позволяют существенно повысить паропроницаемость покрытий за счёт формирования открытопори-



стой структуры, которая образуется при изменении степени набухания дисперсных частиц полиуретана во время диффузионного обогащения системы нерастворителем, и за счёт изменения реологических свойств композиций.

Все рассмотренные выше методы регулирования характера пористой структуры ПЭУ плёнок, зависящие от химической природы и строения полимера, его сродства к растворителю, температуры и концентрации раствора, введения в раствор структурирующих добавок, определяют гетерогенность в основном на надмолекулярном уровне и позволяют регулировать в материале объём микропор.

Параметры пористой структуры на уровне микро- и макропор будут в большей степени определяться кинетикой фазового разделения, которая зависит от состава осадительной ванны, её температуры, наличия или отсутствия поверхностно-активных веществ и др. /199-200/.

Взаимосвязь между условиями осаждения и характером пористой структуры явилась предметом изучения многих исследователей, как у нас в стране, так и за рубежом /2,3,5,81,85,86,149-190 /.

По мнению авторов ряда работ, /86,190,193,201-203/ изменение характера пористой структуры в зависимости от условий осаждения связано с влиянием скорости осмотической диффузии нерастворителя в слой ПЭУ раствора и взаимодействии смеси растворителя и нерастворителя. Как доказано многочисленными экспериментальными исследованиями, однородная микропористая структура получается осаждением растворов ПЭУ при высоких температурах водными растворами с большим содержанием ДМФА – так называемые "мягкие" условия структурообразования, определяемые меньшими скоростями осаждения жестких сегментов ПЭУ, что ведет, благодаря увеличению

времени их подвижности к образованию большого количества самоассоциатов твердой фазы, препятствующих в последующем силам капиллярной контракции. "Жесткие" условия структурообразования - низкая температура и высокая концентрация нерастворителя, способствующие быстрому образованию и отверждению поверхностного слоя раствора ПЭУ, приводят к получению крупнопористой структуры.

В работе /156/ исследовано влияние условий образования пористых пленок на основа 4,4<sup>1</sup>- дифенилметандиизоцианата и этиленгликоля, модифицированных стеариловым спиртом, на характер их структуры. Показано, что уменьшение температуры осадительной ванны при её неизменном составе приводит к получению плёнок с более крупными вытянутыми порами. Увеличение содержания ДМФА в осадительной ванне с одновременным повышением температуры приводит к формированию мелкопористой ячеистой структуры.

Следует отметить, что изменение условий структурообразования может различным образом влиять на структуру плёнок в зависимости от типа применяемого ПЭУ и модифицирующих добавок, введенных в раствор.

Так в работе /11/ было установлено, что для пленок, полученных из ПЭУ с соотношением NCO:ОН 4:1, повышение температуры структурообразования приводит к повышению паропроницаемости пленок, т.е. предпочтительными оказываются "мягкие" условия структурообразования. Такое же действие оказывает и увеличение содержания ДМФА в осадительной смеси (с 30 до 50%), что также является "смягчением" условий структурообразования. Для пленок, полученных из растворов ПЭУ с соотношении NCO:ОН 3:1, предпочтительна

умеренная температура структурообразования (40°C), при повышении её до 60°C и более паропроницаемость пленок уменьшается.

В работе /159/ было отмечено, что в процессе фазового разделения из раствора ПЭУ, содержащего 1- 50 % фосфорорганических соединений, крупные поры образуются при снижении температуры осадительной ванны, увеличении содержания в ней нерастворителя и при снижении концентрации ПЭУ.

В работе /12/ исследовали влияние содержания осадителя в растворе ПЭУ различных типов, концентрации растворителя (диметилформамида) в осадительной ванне, температуры раствора ПЭУ на паропроницаемость, усадку и показатели физико-механических свойств пористых плёнок. Было установлено, что независимо от типа ПЭУ усадку можно регулировать составом и температурой осадительной ванны, паропроницаемость составом осадительной ванны, сорбционную ёмкость - составом и температурой раствора ПЭУ, разрушающее напряжение и относительное удлинение при разрыве - температурой раствора и составом осадительной ванны.

В работах /158,160,161/ показана возможность формирования различных по морфологии пористых структур при использовании в качестве осадителей этанола, изопропанола, глицерина, ацетона, толуола, смеси воды с этанолом. Наиболее интересные структуры были получены в случае применения глицерина, что по мнению авторов работы, связано с замедлением диффузионного процесса в среде растворитель—осадитель из-за высокой вязкости в осадительной ванне.

Однородную микропористую структуру удаётся сформировать путём осаждения слоя раствора ПЭУ в водном растворе органических и неорганических солей Na, K, Al, Ca, Mg, Cu, Ti, Cr /47/

В целом, анализируя многочисленные работы, следует отметить, что в большинстве из них констатируется факт существования двух крайних типов структур сформированных из раствора ПЭУ методом фазового разделения в среде нерастворителя: крупнопористых каплевидных и мелкопористых ячеистых, при этом существует два взгляда на причину их возникновения.

Рассматривая тройную систему ПЭУ – ДМФА – вода, необходимо отметить, что кинетику структурообразования во многом определяют диффузионные законы /84/. Изучая кинетику процесса фазового разделения при диффузионном обогащении стабильного раствора ПЭУ нерастворителем, было установлено /78/, что скорость нарастания толщины слоя структуры обратно пропорциональна толщине уже сформировавшегося слоя:  $dx/dt = D/x$ . Эффективный коэффициент диффузии " $D$ " возрастает при повышении температуры и уменьшается при уменьшении начального градиента концентрации воды (увеличении содержания ДМФА в водной среде).

В связи с тем, что выделение новой фазы возможно лишь из раствора, в достаточной степени обогащенного нерастворителем, диффузия последнего играет существенную роль, особенно в начальные моменты времени /78/. Как только образуется тончайший слой сформировавшейся пористой структуры, скорость процесса определяется скоростью диффузии нерастворителя через этот слой. Предполагается, что образованная из достаточно концентрированных растворов структура должна состоять из замкнутых ячеек, жидкое содержимое которых окружено пленкой. Такие непрерывные пленки должны представлять собой значительные диффузионные сопротивления. Диффузия нерастворителя внутрь ячеек, заполненных разбавленным раствором ПЭУ, практически смесью ДМФА с водой, приобретает ха-

раक्टर осмотического всасывания. Давление внутри ячеек достигает многих МПа, что, несомненно, может приводить к прорыву пленок, результатом чего является образование вытянутых микрообластей по их толщине.

В работе /108/ показано, что образование микроканалов связано с возникновением и развитием нестабильных конвективных потоков при контакте растворов с осадителем. Причем, наиболее интенсивно конвективные потоки развиваются при использовании осадителей, отличающихся высокой теплотой смешения с растворителями полимеров. Фиксация результатов вторжения конвективных потоков в структуру изделий наблюдается в случае быстрого стеклования полимерной фазы под действием нерастворителя, что характерно для ванн с высокой осаждающей способностью; при использовании ванн с низкой осаждающей способностью наблюдается эффект «самозалечивания» структуры при эластичности полимерной фазы.

Однако существует и несколько другой подход к объяснению влияния условий структурообразования на свойства пористой структуры полимерных плёнок.

В областях, где вследствие диффузии, протекающей в растворе полимера, он оказался пересыщенным по полимеру, образуются участки, в которых среднее «время жизни» контактов полимер-полимер превышает среднее «время жизни» контактов полимер-растворитель. Эти участки являются зародышами каркасной фазы. Скорость прохождения этой стадии процесса зависит от растворимости полимера в данных условиях. Чем хуже растворимость полимера, тем быстрее идёт процесс на этой стадии. Для системы с верхней критической температурой смешения при повышении температуры должно замедляться образование зародышей каркасной фазы, что приведёт к

уменьшению их количества в одном и том же объеме /46/. Наряду с формированием каркасной фазы, пересыщению рабочих растворов и ускорению их разделения на фазы способствует также повышение концентрации полимера /210/. Помимо температуры, на «жесткость» условий формования влияет состав ванны структурообразования. Уменьшение содержания растворителя в ванне, повышает «жесткость» условий структурообразования, вызывает быстрое выделение из раствора новой фазы, особенно в поверхностном слое. При этом в образующемся студне возникают высокие внутренние напряжения, которые могут вызывать разрывы каркаса, в результате чего образуются крупные поры, с сечением в десятки и сотни микрон, вытянутые в направлении диффузии, т.е. перпендикулярно поверхности плёнки. На этом основано получение полимерных плёнок с ассиметричной пористой структурой, принцип формирования которых разработан в работах известных ученых Лоеба к Соурираджана. Ассиметричными называют пористые пленки, у которых поверхностный тонкий слой имеет значительно более высокую плотность, чем остальной объем. Толщина этого слоя по разным оценкам составляет от 10 нм до 4мкм.

Для формирования ассиметричных пористых структур из поверхностного слоя жидкой пленки можно испарять часть растворителя, вследствие чего концентрация полимера в этом слое повышается. При по-гружении жидкой пленки в ванну фазовое разделение в поверхностном и внутреннем слоях проходит с разной скоростью, из-за большей концентрации полимера в поверхностном слое эта скорость выше, чем в остальной массе. В результате в поверхностном слое образуется большее число мелких элементов структуры чем в рыхлой матрице.

Стадия частичного испарения растворителя получила название – предформирование, а метод, включающий эту стадию фазового разделения полимерного раствора – сухомокрого формования /47/.

В технологии производства СК под термином предформирование подразумевают подвод нерастворителя к поверхности раствора в парообразном состоянии /44, 162/. При этом создаются более «мягкие» условия структурообразования и формируются ячейстые микро - пористые структуры.

Данная технология имела место при получении синтетической кожи СК-8, при производстве которой структурообразование проводили в две стадии: сначала в среде влажного воздуха с относительной влажностью, близкой к 100 % , при температуре 37°C в течение 5-7 минут (предварительное структурообразование), и затем в 20-30% растворе диметилформамида в воде. Структура лицевого покрытия, сформированного в таких мягких условиях, являлась структурой ячеистого типа.

Для этого метода требуется строгое регулирование продолжительности нахождения слоя раствора в условиях с повышенной относительной влажностью воздуха, а также температуры. Кроме того, применение этого метода образования пористых структур ограничено тем, что он не всегда обеспечивает сохранение стабильной пористой структуры; в некоторых случаях полная отмывка растворителя затруднена из-за формирования плотной структуры с замкнутыми порами. Растворитель, оставшийся в порах, вызывает частичное разрушение покрытия.

В работе /119/ показано что, для образования высокопористой пленки с ассиметричной структурой, исходный раствор должен отвечать следующим требованиям: все компоненты растворяющей смеси

должны быть неограниченно совместимы с нерастворителем; состав раствора перед распадом на фазы должен соответствовать области, лежащей у границы растворимости; концентрация центров структурообразования в растворе перед распадом на фазы должна быть высока, чтобы обеспечить быстрое осаждение полимера; при удалении летучего компонента растворителя из раствора система должна смещаться в область ухудшения растворимости.

С точки зрения влияния типа образующихся структур на усадку пористых материалов следует заметить, что поскольку при получении ассиметричных пористых структур структурообразование в поверхностном слое происходит быстрее, чем в остальной массе материала, напряжения в поверхностном слое оказываются более высокими. Поэтому поверхностный слой в большей степени подвержен усадке. При этом поверхность полимерного покрытия может уплотниться настолько, что в ней исчезнут микропоры. В результате резко снижается проницаемость пористых покрытий и возрастает их модуль упругости /163,164/.

В случае же создания ячеистых мелкопористых систем, как уже отмечено выше, затруднена их отмывка от растворителя. Растворитель оставшийся в порах может вызвать частичное разрушение покрытия.

Следует отметить, что в формировании определённой морфологии пористых структур, в частности ассиметрии плёнок, играют огромную роль поверхностные явления.

Если  $\sigma_1$  – поверхностное натяжение на границе растворитель-воздух,  $\sigma_2$  – поверхностное натяжение на границе раствор-воздух и  $\sigma_1 < \sigma_2$ , то обращённая к воздуху поверхность раствора, нанесённого на жёсткую подложку обогащается растворителем, а полимер сорбирует-



ся на подложке. В этом случае образуется ассиметричная плёнка с плотной поверхностью обращённой к подложке. Если  $\sigma_1 > \sigma_2$ , то поверхность раствора, обращённая к воздуху обогащается полимером. Именно эта поверхность будет плотной в плёнке с ассиметричной пористой структурой.

Для получения покрытий с высокой проницаемостью необходимо, чтобы структура была открытопористой. При этом следует различать пористость на уровне ячеек полимерного каркаса, заполненных на стадии студнеобразного состояния низкоконцентрированной фазой (смесь растворитель–осадитель), и пористость на уровне собственно полимерной фазы, образующей стенки каркаса /215-216/. В работе /212/ такая пористость названа бидисперсной.

Проницаемость через стенки каркаса значительно меньше и определяется скоростью диффузии. Высокая проницаемость может быть обеспечена наличием капилляров, соединяющих ячейки полимерного каркаса в систему сквозных каналов. Такие капилляры могут появиться в полимерной плёнке, если скорость роста напряжений в системе превышает скорость роста релаксационных процессов, а величина напряжений превышает прочность полимерной структуры на данном этапе её образования /218/.

Образования сквозных капилляров между ячейками, в которых находится низкомолекулярная фаза, можно объяснить явлением осмоса. Если формирующиеся ячейки в распадающемся на фазы растворе полимера рассматривать как осмотические, где роль полупроницаемых перегородок выполняет полимерная фаза, то можно подобрать такой нерастворитель, скорость диффузии которого будет больше скорости диффузии растворителя на поверхность /218/. При этом уве-

личение давления в ячейках может вызвать разрыв их оболочки и привести к появлению сквозных каналов.

В работе /119/ изучено получение искусственных кож методом вымывания водорастворимых солей. Показано, что средний диаметр пор в полимерной плёнке зависит от вида используемой соли. Наличие солей приводит к осмотическому эффекту и может вызвать существенную деформацию полимерной фазы. Наиболее вероятен этот процесс при фазовом распаде, когда прочность полимерного каркаса на начальных стадиях превращений мала. На проницаемость полимерного каркаса для молекул растворителя и нерастворителя, в значительной степени влияют поверхностно-активные вещества.

ПАВ довольно часто используют при получении микропористых покрытий из полимерных систем, при этом их, как правило, вводят в исходные композиции.

Так в работах /41, 168,169/ предлагалось использовать в качестве ПАВ алифатические спирты (октиловый, тетрадециловый, цетиловый, стеариловый), в работе /167/ - силиконовое масло. Введение ПАВ позволяет стабилизировать микропористую структуру (предотвратить смыкание пор, обусловленное силами капиллярной контракции в процессе сушки), уменьшить количество осадка (вымываемых низкомолекулярных фракций полимера) в осадительной смеси в процессе формирования плёнок, улучшить внешний вид готовых изделий /150,168/.

В работе /90/, посвящённой изучению структурообразования из растворов полимеров в присутствии ПАВ показано, что они блокируют полярные группы пленкообразующих, изменяют конформацию макромолекул, препятствуют агрегации структурных элементов.

Согласно современным представлениям коллоидной химии, введение ПАВ в полимерные системы способствует изменению и регулированию поверхностных явлений, происходящих на границе раздела фаз. ПАВ уменьшают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, обладают очень большой поверхностной активностью, что является следствием их особого дифильного строения. Большие значения поверхностной активности предполагают пренебрежимо малые концентрации ПАВ в объеме раствора по сравнению с концентрацией их в поверхностном слое.

Увеличение концентрации как ионогенных, так и неионогенных ПАВ с большой поверхностной активностью может привести к появлению мицелл самих ПАВ в растворе и на межфазной поверхности, что равнозначно возникновению новой фазы. Взаимодействие молекул ПАВ на поверхности уменьшает поверхностное давление, что приводит к уменьшению способности ПАВ понижать поверхностное натяжение.

Механизм действия ПАВ, по мнению многих исследователей /90,94,150,170,172/, заключается в том, что ПАВ, концентрируясь в поверхностном слое раствора, образует монослой, который влияет на диффузию осадителя вглубь слоя раствора, т.е. либо замедляет фазовый распад системы полимер-растворитель-осадитель, способствуя таким образом созданию различных условий формирования микропористой структуры.

Согласно /90/ ПАВ, гидрофилизующие поверхность полимерного раствора, способствуют повышению скорости проникновения нерастворителя и создания в системе открытопористой морфологии. ПАВ, гидрофобизующие поверхность при соприкосновении с осадительным раствором, напротив, замедляют процесс диффузии.

Кроме того, ПАВ, адсорбируясь также на поверхности элементов полимерного каркаса, возникающего при фазовом распаде системы, снижает взаимодействие между ними, стабилизируя таким образом структуру. Как показано в работах [150, 170], эффект, оказываемый ПАВ, зависит от его концентрации. При концентрациях ПАВ выше некоторых оптимальных значений наблюдается его пластифицирующее действие, при этом физико-механические показатели микропористых пленок уменьшаются.

В работе [90] в качестве модифицирующей добавки (ПАВ) влияющей на тип и свойства образующейся структуры, применяли анионный регулятор пористости (АРП) в количестве 7,5 масс.ч. на 100 масс. ч. ПЭУ. Введение данной модифицирующей добавки способствовало получению структуры с узкими длинными порами, проникающими на всю толщину образца. При увеличении содержания АРП в системе характер пористости менялся, уменьшалась глубина проникновения пор вглубь образцов.

В работе [172] в качестве ПАВ применяли органический блок сополимер полидиалкилсилоксанов и ПЭФ. Было доказано, что введение ПАВ в количестве меньше 0,2% привело к небольшому снижению пористости и паропроницаемости вследствие формирования плотной однородной микропористой структуры.

В работе [174] исследовали влияние ПАВ (ДС-190, ДС-193) на основе оксиалкилендиметилсилоксановых привитых сополимеров, различающихся по составу оксиалкеленовых блоков на структуру и свойства микропористых лицевых покрытий. В работе были определены поверхностные натяжения ( $\sigma$ ) ДМФА при 23°C ( $\sigma=35,7$  мН/м), 20% раствора ПЭУ в ДМФА ( $\sigma = 34,7$  мН/м), раствора ПЭУ в ДМФА с ПАВ ДС-190 ( $\sigma = 20,3$  мН/м), с ПАВ ДС-193 ( $\sigma= 23,1$  мН/м). Анализ

плёнок показал, что при введении ПАВ увеличивается доля пор с малыми размерами, полимерный каркас становится мелкопористым.

В целом на основании приведенного теоретического материала можно сделать следующие выводы.

Технология переработки полимеров через растворы методом фазового разделения в среде нерастворителя является на сегодняшний день одним из основных способов получения различных по составу и назначению высокопористых материалов и покрытий, таких как разделительные мембраны, высокоэффективные сорбенты, носители катализаторов, шлифовально–полировальные материалы, а также синтетические кожи обувного и одежного назначения.

Последняя группа материалов вызывает к себе постоянный повышенный интерес со стороны разработчиков и производителей, поскольку эти материалы эксплуатируются в непосредственном контакте с человеческим организмом и к ним предъявляются особо строгие требования по комплексу гигиенических свойств и, прежде всего, сорбционной активности по отношению к парам воды.

Основными современными подходами к созданию таких материалов являются: использование новых нетканых материалов, в том числе на основе ультратонких и бикомпонентных волокон; формирование микропористой структуры полимерного связующего как в основе, так и в лицевом покрытии; дополнительная модификация полимерных материалов с целью придания им специальных свойств, например, повышения гидрофильности или гидрофобности в зависимости от назначения готового материала.

Как правило, на практике применяют комбинацию указанных методов, и современные синтетические материалы представляют собой сложные многослойные системы, состоящие из нетканой волок-

нистой основы, пропитанной полимерным связующим, высокопористого лицевого покрытия и отделочного декоративного слоя.

Несмотря на достаточно большое количество работ, выполненных в рамках переработки растворов полимеров методом их фазового разделения, среди них практически отсутствуют такие, где был бы реализован комплексный подход к модификации всех составляющих элементов многослойных композиционных материалов.

Материал, изложенный в настоящей монографии, преследует именно такую цель и базируется на трех основных теоретических составляющих процесса фазового разделения, от которых зависит морфология и свойства готовых материалов и покрытий, а именно: степени ассоциации макромолекул в растворе на стадии его приготовления до начала фазового разделения в осадительной ванне; кинетических особенностях протекания самого процесса фазового разделения; и процесса удаления жидкой фазы из уже сформированного пористого покрытия, который определяет устойчивость пористой структуры к действию сил капиллярной контракции.

В следующих разделах монографии процесс модификации, будет продемонстрирован на широком круге модифицирующих добавок, таких как спирты алифатического ряда, поверхностно активные вещества и водорастворимые полимеры.

В конце монографии приведены разработки составов композиций и технологических решений получения синтетических материалов и покрытий, обладающих высокими показателями эксплуатационных свойств.

## **2. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР ИЗ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ**

### **2.1. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПЭУ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ОСОБЕННОСТИ ИХ ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ**

Среди достаточно ограниченного числа растворных полимерных систем, используемых в технологии производства волокон, лаков, искусственных кож, особое место занимают растворы полиэфируретанов, на основе которых может быть получен весьма широкий круг разнообразных полимерных материалов от чисто технического назначения до материалов, призванных работать в контакте с человеческим организмом. Отсюда разнообразие требований, предъявляемых к таким системам и необходимость постоянного внимания к их модификации.

Для иллюстрации принципов направленного структурообразования при фазовом разделении растворов в среде нерастворителя использованы растворы ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* и ПЭУ марок Витур Р0112 и 6253, имеющие широкое промышленное применение в производстве современных синтетических кож обувного и одежного назначения.

Все полимеры получены двухстадийным синтезом на основе сложных олигоэфиров при разном соотношении у Витуров жестких и мягких блоков— 5 к 1 у Витура 6253 и 3 к 1 у Витура Р0112.

По данным ИК– спектров, снятых на ИК–Фурье спектрофотометре *IFS-113V* фирмы «*BRUKER*» методом МНПВО в спектральном диапазоне от 40000 до 4 см<sup>-1</sup> при разрешении 0,1 см<sup>-1</sup>, установлена

идентичность химического состава всех марокполиэфируретанов, о чем свидетельствует практически полное совпадение интенсивных полос поглощения в областях  $3328\text{--}3331\text{ см}^{-1}$ , соответствующих характеристическим колебаниям групп  $NH$ ; полосы поглощения  $1800\text{--}1728\text{ см}^{-1}$ , характерной для группы  $C=O$  и интенсивной «эфирной полосы» поглощения в области  $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , обусловленной колебаниями эфирной группы.

Для синтеза выбранных полимеров использован один и тот же диизоцианат -4,4' дифенилметандиизационат (МДИ), что также подтверждено методом ИКС путем выявления спектральной области  $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ , характерной для колебаний  $C-H$  связей и наличием узкой области поглощения ароматического кольца  $1450\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ .

Учитывая, что при одном и том же содержании олигоэфира количество диизоцианатов в ПЭУ марки Витур 6253 больше ( $NCO:OH=5:1$ ) для него интенсивность поглощения в области  $1458\text{ см}^{-1}$  составила 63,48% и оказалась выше, чем для Санпрена  $LQE-18$  – 56,57% и Витура Р-0112 – 58,92%.

Как было показано в главе 1, химический состав макромолекул и длина жёстких блоков во многом определяют специфику водородных связей ПЭУ.

В полиуретанах выбранных марок теоретически могут реализоваться водородные связи с участием как уретановых, так и эфирных групп олигоэфирных блоков. В зависимости от этого в полимерах возможно образование ассоциатов различного типа, о наличии которых мог бы свидетельствовать сдвиг частот валентных колебаний ассоциированных групп  $NH$  и  $COO$  в низкочастотную область.

Однако практически полное совпадение частот валентных колебаний ассоциированных групп  $NH$  и  $COO$  для выбранных полиме-



ров и отсутствие какого-либо смещения в их спектрах позволяет предположить, что, несмотря на разное содержание жестких блоков, образование водородных связей в растворах Витуров и Санпрена приводит к ассоциации примерно одинакового типа.

Являясь аналогами по химическому составу, выбранные марки ПЭУ значительно отличаются по своим молекулярным характеристикам (табл.2.1), определённым методом гелпроникающей хроматографии с использованием хроматографа Waters -150 С фирмы Millipore.

**Таблица 2.1**

**Молекулярно-массовые характеристики ПЭУ**

ПЭУ	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w / M_n$
Санпрен <i>LQE</i> -18	32,91	22,11	1,48
ВМФ*	127,8	29,53	4,41
НМФ**	0,12	0,82	0,14
Витур P0112	30,96	3,45	8,9
ВМФ	96,71	21,97	4,40
НМФ	0,98	0,75	1,3
Витур P6253	36,85	2,89	12,75
ВМФ	130,12	24,4	5,23
НМФ	1,29	0,82	1,57

\*ВМФ –высокомолекулярная фракция, \*\*НМФ – низкомолекулярная фракция

Очевидно, что увеличение степени жесткости полимеров в ряду Санпрен *LQE*-18 – Витур P0112 - Витур 6253 фактически не оказывает влияния на значения их среднемассовой молекулярной массы  $M_w$ , которая более чувствительна к присутствию в составе полимера макромолекул с более высокой молекулярной массой [70], и практически одинакова для всех исследованных систем. Разница в значениях среднечисловой молекулярной массы  $M_n$ , которая в большей степени зависит от наличия макромолекул более низкой молекулярной массы,

напротив, существенна. Полиэфируретан марки Санпрен характеризуется более узким ММР, по сравнению с отечественными аналогами, степень полидисперсности которых достаточна велика.

Поскольку доля жестких блоков влияет на степень гетерогенности структуры ПЭУ целесообразно определение ряда показателей монолитных пленок, таких как воздухопроницаемость, предел прочности при растяжении ( $\sigma_{пр}$ ), относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon_{отн, \%}$ ) и сорбционной емкости по отношению к парам воды ( $S_{65}$ ) при относительной влажности воздуха 65%, являющихся косвенными характеристиками степени сегрегации жестких блоков (табл.2.2). Монолитные пленки получали путем нанесения растворов на стекло раклея с последующим удалением растворителя в термокамере при температуре 100°C, в течение 15 минут.

**Таблица 2.2**

**Свойства монолитных ПЭУ плёнок**

ПЭУ	$\sigma_{пр}$ , МПа	$\epsilon_{отн}$ , %	$S_{65}$ , %	воздухопроницаемость ( $\text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) $\cdot 10^{-9}$
Санпрен <i>LQE</i> -18	53	650	1,6	34
Витур P0112	32	520	2,0	14
Витур 6253	28	450	3,2	10

С увеличением количества жёстких блоков наблюдается значительное снижение воздухопроницаемости плёнок, что может быть обусловлено как уменьшением гибкости макромолекул, так и различиями в их структурной организации в ряду Санпрен *LQE*-18 – Витур P0112 – Витур 6253.

Физико–механические характеристики плёнок ПЭУ марок Витур P0112 и Витур 6253 близки друг к другу и уступают пленкам ПЭУ марки Санпрен. При этом отрицательное влияние на прочность

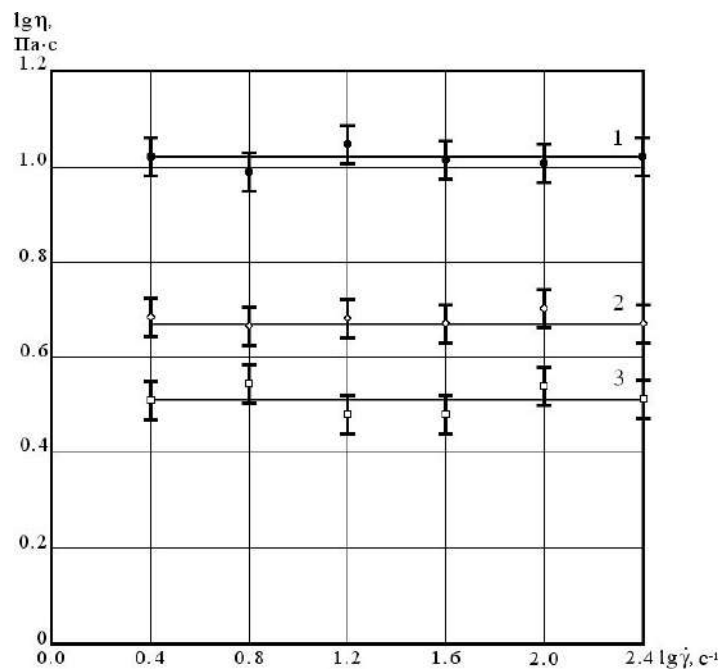
плёнок из ПЭУ марок Витур может оказывать как более высокая доля в них НМФ (табл.2.1), так и меньшая гибкость их макромолекул. Полиэфируретан марки Витур 6253, характеризующийся более высоким содержанием жёстких блоков, имеет более высокую сорбционную ёмкость, что вполне объяснимо большей гидрофильностью уретановых блоков.

Для оценки степени структурообразования выбранных ПЭУ был использован реологический метод, как косвенный подход к изучению структурных особенностей, проявляющихся в наличии или отсутствии эффекта неньютоновского течения. Кроме того, большой интерес представляло экспериментальное определение и установление связи между энергией активации вязкого течения и строением полимеров.

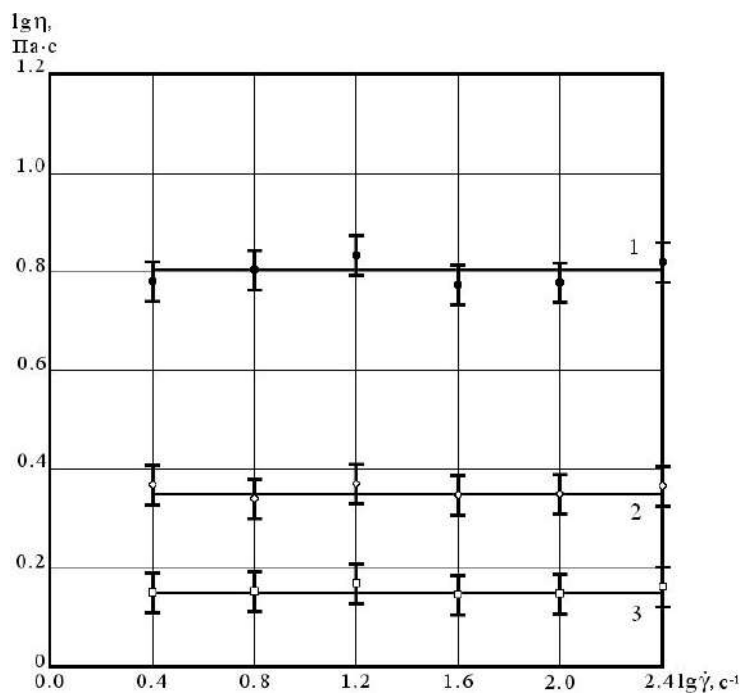
Исследования проводили на ротационном вискозиметре "Реотест –2" с рабочим узлом цилиндр-цилиндр при двух температурах  $25\pm 2^\circ\text{C}$  и  $50\pm 2^\circ\text{C}$  в интервале скоростей сдвига  $1-400\text{ c}^{-1}$ . Концентрация растворов полимеров составляла 20%.

Исходные экспериментальные данные в координатах вязкость-скорость сдвига в логарифмическом масштабе представлены на рис. 2.1 и рис.2.2

Видно, что в исследуемом интервале скоростей сдвига все растворы ПЭУ являются ньютоновскими жидкостями, для которых характерна низкая степень структурированности. Если и можно предположить о наличие в них некой пространственной структуры, то она, по-видимому, является достаточно лабильной и легко разрушается при малых скоростях сдвига, что не получает отражения на кривых вязкого течения.



**Рис. 2.1. Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов ПЭУ марки: 1-Санпрен *LQE-18*; 2-Витур Р0112; 3- Витур 6253.  $T=25\pm0,1^{\circ}\text{C}$**



**Рис. 2.2. Зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов ПЭУ марки:1-Санпрен *LQE-18*; 2-Витур Р0112; 3- Витур 6253.  $T=50\pm0,1^{\circ}\text{C}$**

Несмотря на идентичное поведение растворов полимеров в исследуемом диапазоне скоростей сдвига, очевидно, что значения вязкости растворов ПЭУ марок Витур лежат в области более низких её значений.

В таблице 2.3 представлены значения величин энергии активации вязкого течения для исследованных растворов ПЭУ, определенные по формуле Френкеля-Аррениуса.

**Таблица 2.3**

**Реологические характеристики ПЭУ растворов**

Марка полимера	Молекулярная масса	Вязкость, Па·с		Энергия активации ккал/моль
		25°C	50°C	
Санпрен <i>LQE-18</i>	32910	10,8	4,14	2,02
Витур P0112	30960	4,51	2,21	4,45
Витур 6253	36855	3,31	1,09	7,12

Видно, что вязкость раствора более гибкого полимера Санпрен *LQE-18* как при 25° С, так и при 50°C значительно выше вязкости Витуров, при этом энергия активации вязкого течения его достаточно низкая. Среди Витуров большей вязкостью обладает раствор Витура P0102. У него энергия активации вязкого течения больше чем у Санпрена *LQE-18*, но меньше чем у Витура 6253. При этом молекулярная масса всех полимеров примерно одинакова.

Известно, что на величину энергии активации вязкого течения растворов полимеров и их вязкость оказывают влияние такие факторы как строение полимерной цепи, содержание полярных групп, регулярным или случайным образом расположенные боковые ответвления и.т.д. При этом увеличение энергии активации и уменьшение вязкости

характерно для растворов полимеров с большей жесткостью макромолекулярной цепи. При близких молекулярных массах вязкость разветвленных полимеров меньше, чем вязкость линейных. Однако снижение вязкости разветвленных полимеров, по сравнению с линейными, наблюдается лишь в тех случаях, когда длина боковых ответвлений не превосходит некоторого критического значения /70/.

Исходя из приведённых экспериментальных данных и теоретических представлений, можно заключить, что ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* – это длинноцепочечный линейный полимер, большие значения вязкости и малые значения энергии активации вязкого течения которого обусловлены достаточно высокой гибкостью макромолекулярной цепи этого полимера и отсутствием, по-видимому, даже не-больших разветвлений.

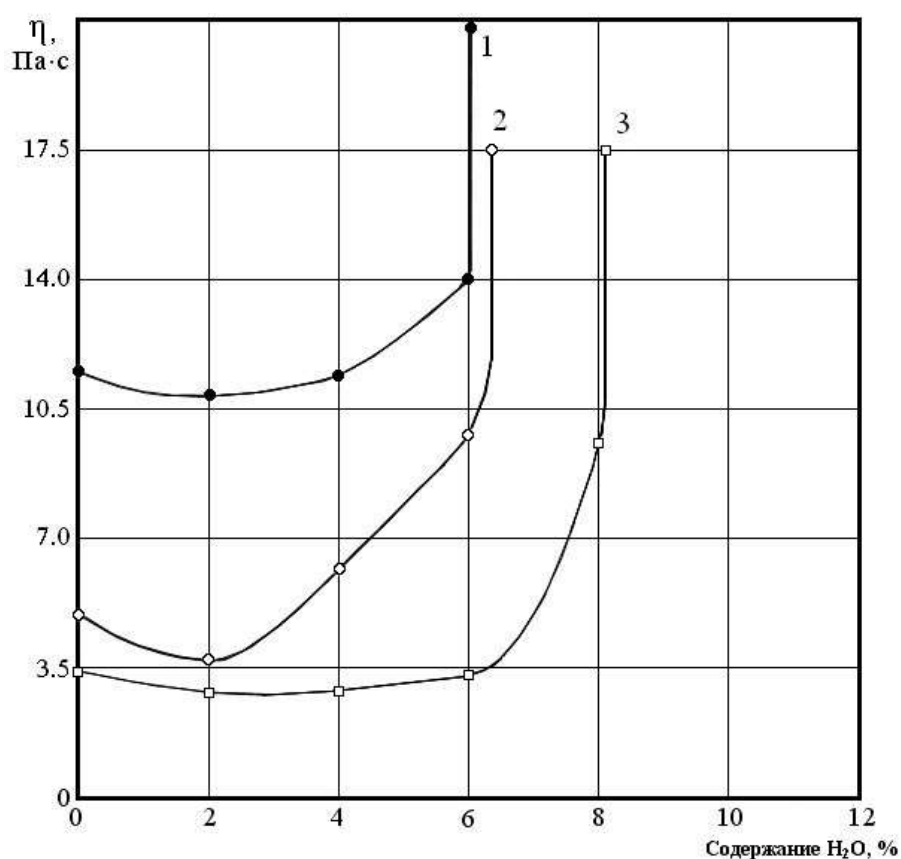
Повышенная жесткость Витура 6253, характеризующегося соотношением групп  $NCO:OH=5:1$ , способствует уменьшению вязкости раствора этого полимера и увеличению энергии активации его вязкого течения. Увеличение энергии активации вязкого течения Витура P0112, по сравнению с Санпреном, вероятно, связано с возможным наличием в его цепи боковых ответвлений, а также большим по сравнению с Санпреном содержанием НМФ и более широким ММР.

Выявленные особенности строения исследуемых растворов ПЭУ связанные, в основном, с различной степенью гибкости макромолекулярных цепей, оказывает влияние на их поведение в процессе фазового разделения в среде нерастворителя.

Наблюдения фазового расслоения растворов полимеров, как правило, проводят вискозиметрическим методом с использованием вискозиметра Уббелоде, измеряя вязкость раствора в зависимости от количества добавляемой к нему воды. За начало фазового разделения

принимают условия, отвечающие неограниченному росту относительной вязкости. Эксперимент проводили для всех выбранных в работе растворов ПЭУ одинаковой концентрации 20 % при температуре  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Результаты эксперимента представлены на рис. 2.3 в виде зависимости вязкости ( $\eta$ ) от концентрации, добавляемой к раствору воды ( $c$ , %).



**Рис. 2.3. Зависимость вязкости от содержания воды в растворах ПЭУ: 1-Санпрен *LQE-18*; 2-Витур P0112; 3- Витур 6253.  $T = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$**

При определенном содержании осадителя, различном для исследованных полимерных систем, наблюдается неограниченный рост относительной вязкости, что свидетельствует о начале фазового распада растворов ПЭУ.

В условиях проведения эксперимента наибольшей фазовой устойчивостью обладал раствор более жесткого ПЭУ марки Витур 6253, фазовое расслоение которого начиналось при содержании осадителя порядка 8%. Для растворов ПЭУ марки Витур P0112 и Санпрен *LQE*-18, характеризующихся меньшим содержанием жестких блоков в макроцепи полимеров, осаждение происходило при меньшей концентрации воды, порядка 6 %.

В то же время характер зависимости относительной вязкости от содержания осадителя в исследованных полимерных растворах до момента их расслоения был неодинаков.

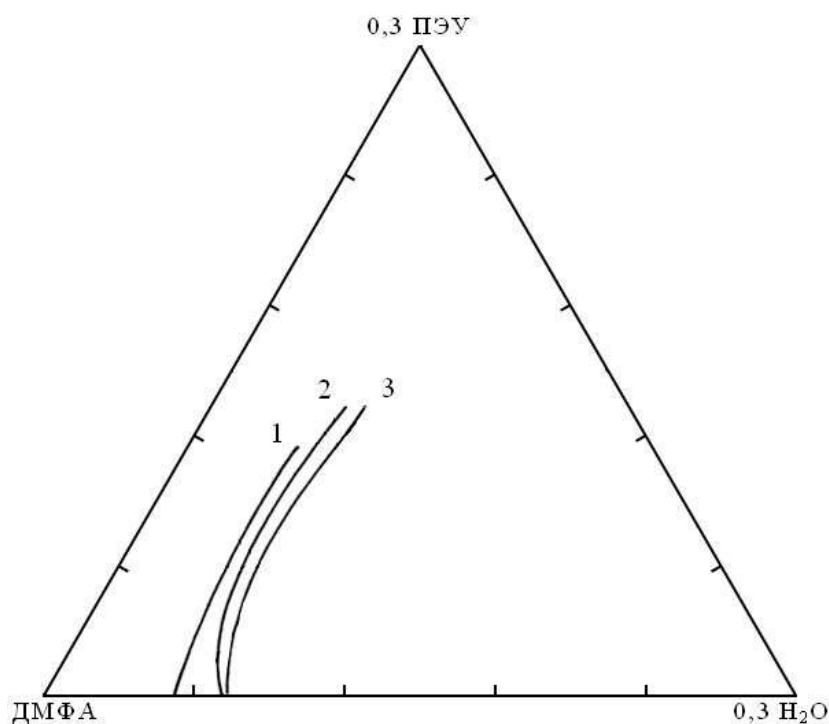
Так, добавление к раствору ПЭУ марки Санпрен *LQE*-18 первых порций осадителя - до 2% - приводило к некоторому падению относительной вязкости, а затем к ее плавному повышению, вплоть до точки фазового распада. Очень незначительное падение вязкости примерно при той же концентрации осадителя наблюдалось для ПЭУ раствора марки Витур P 0112. Повышение содержания воды приводило к некоторому повышению его относительной вязкости и дальнейшему ее неограниченному росту. Для раствора ПЭУ марки Витур 6253 при добавлении первых порций осадителя от 2 до 6 % изменения вязкости практически не происходило, а затем наблюдалось ее резкое повышение, свидетельствующее о расслоении системы.

Так как осаждение в процессе фазового разделения сопровождается изменением концентрации раствора полимера, то довольно важно установление концентрационной области распада системы на



две фазы. Наиболее наглядную информацию об этом можно получить из диаграмм фазового состояния трехкомпонентных систем.

На рис.2.4 представлены диаграммы фазового состояния систем ПЭУ – ДМФА – вода, построенные по методу Алексеева, путем определения состава точек помутнения при добавлении к раствору определенного количества осадителя. Титрование растворов ПЭУ проводили 30%-м водным раствором ДМФА до появления устойчивой мути. Все измерения проводили при температуре  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  для растворов ПЭУ в ДМФА с концентрацией полимера от 5 до 20%.



**Рис. 2.4. Диаграмма фазового состояния системы ПЭУ-ДМФА- $\text{H}_2\text{O}$ : 1-Санпрен *LQE*-18; 2-Витур Р0112; 3- Витур 6253.  $T=25\pm 0,1^\circ\text{C}$**

Полученные и представленные на диаграмме фазового состояния кривые отражают границы области существования стабильных растворов для исследованных трехкомпонентных систем. Левее кривых находится область неограниченного смешения компонентов, т.е. истинного раствора полимера, правее – область существования двухфазной системы.

Кривые фазового разделения для исследованных растворов ПЭУ имеют схожий характер и расположены в одной части диаграммы фазового состояния. Однако область концентраций неограниченного смешения компонентов для полимерных растворов в условиях эксперимента различна.

По мере увеличения соотношения жестких и мягких блоков в полимере наблюдается смещение области, отвечающей двухфазному состоянию системы, по отношению к оси ДМФА–вода, в сторону большего содержания осадителя, то есть расслоение раствора более гибкого ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* происходит при меньшем содержании осадителя в осадительной смеси, и может характеризоваться большей скоростью фазового разделения.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что выбранные растворы ПЭУ, имея идентичный химический состав, отличаются содержанием жестких блоков и молекулярными характеристиками. Однако в условиях проведения эксперимента соотношение групп *NCO:OH* в полимере не оказывает влияния на степень структурообразования растворов ПЭУ, которые при концентрации до 20% являются неструктурированными ньютоновскими жидкостями, а определяет лишь его реологические характеристики таким образом, что при увеличении содержания жестких блоков наблюдается снижение вязкости и увеличение энергии активации вязкого течения.

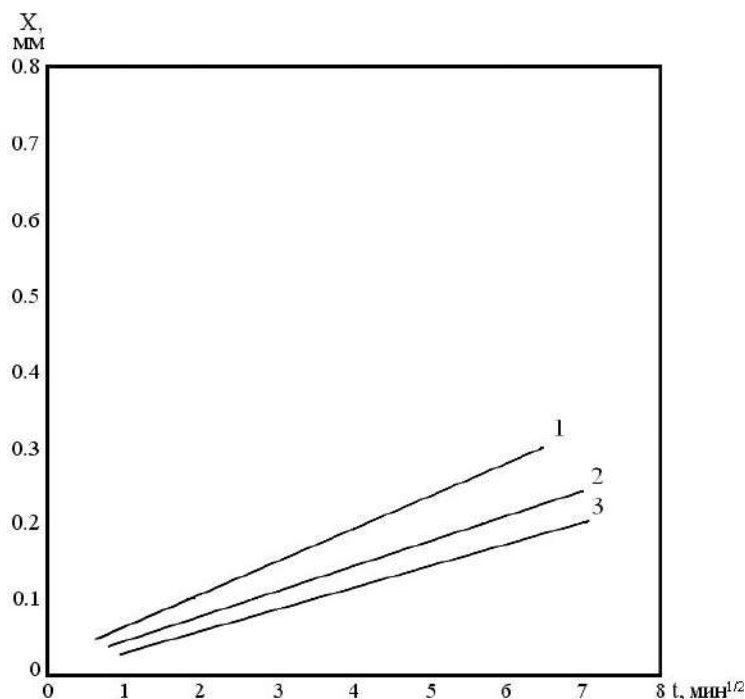
Исследования особенностей фазового расслоения ПЭУ систем при добавлении осадителя показали, что увеличение содержания жестких блоков в полимере приводит к повышению устойчивости раствора ПЭУ к действию смеси ДМФА–вода.

## **2.2. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ СТРУКТУР ИЗ РАСТВОРОВ ПЭУ**

В теоретических и практических исследованиях в области изучения механизма фазовых превращений растворов полимеров распространены, как наиболее достоверные и экспериментально подтвержденные, представления о диффузионном характере процессов фазового разделения растворов полимеров в среде осадителя. При этом в качестве основного показателя рассматривается кинетика нарастания области разделения, определяемая зоной с концентрацией нерастворителя больше критической /22 /.

Закономерности диффузионных процессов описываются зависимостью  $x=\sqrt{t}$  и графически выражаются в координатах перемещения плоскости границы структурообразования ( $x$ ) от времени ( $t$ ). Изучение подобной зависимости заключается в фиксации в рамках плоского капилляра оптической границы, отделяющей, распавшийся на фазы полимерный раствор, от исходного гомогенного.

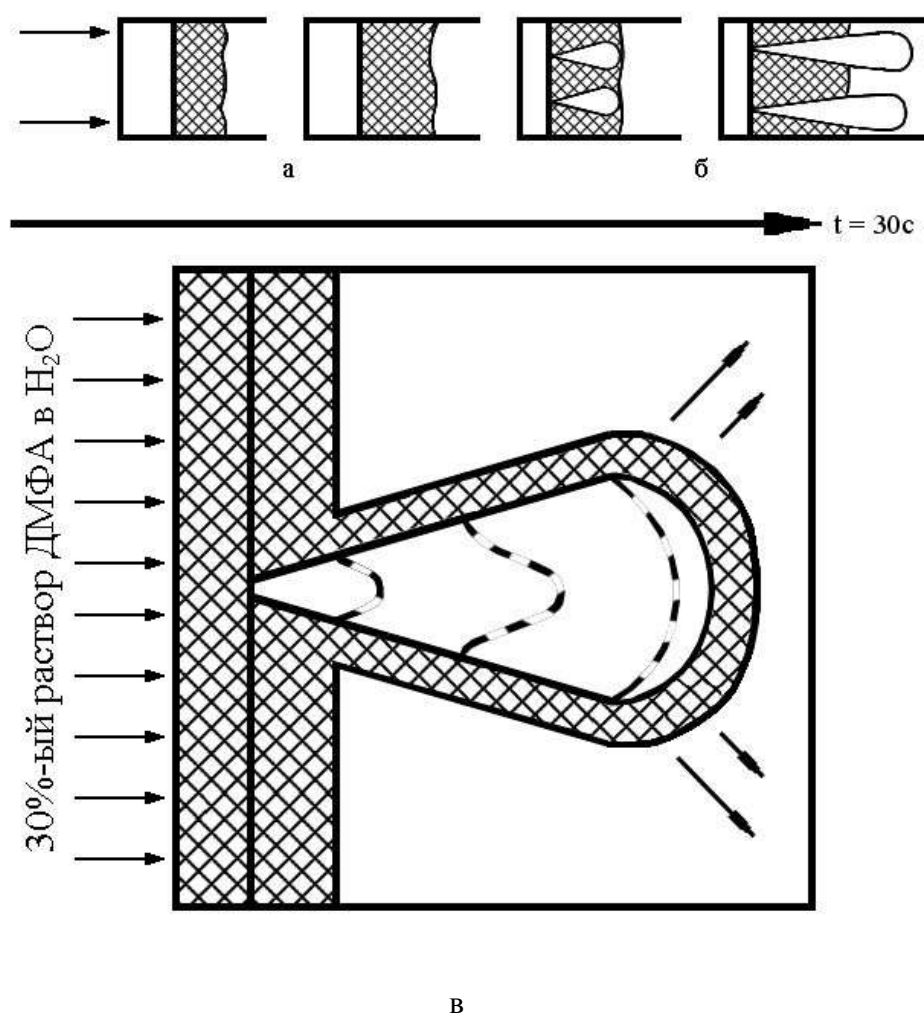
Для определения скорости продвижения осадителя (скорости фазового разделения) была исследована скорость продвижения границы прозрачное – мутное при фазовом разделении 20 % растворов исследуемых марок в ДМФА в 30% -ом водном растворе ДМФА при температуре  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Результаты исследований представлены на рис. 2.5.



**Рис. 2.5. Кинетика фазового разделения растворов ПЭУ марки: 1- Санпрен *LQE-18*; 2- Витур P0112; 3- Витур 6253.  $T=25\pm0,1$  °C.**

Исходя из специфики проведения эксперимента, существовала возможность визуальной оценки динамики происходящего процесса. При наблюдении фазового разделения в объективе микроскопа явилось очевидным, что в ходе расслоения растворов ПЭУ, возникает два конкурирующих во времени подвижных фронта. При соприкосновении раствора ПЭУ с осадителем мгновенно появляется мутная полоса (рис. 2.6. а), которая медленно продвигается вглубь раствора, и лишь спустя некоторое время происходит появление каплевидных пор (рис. 2.6. б). После зарождения капли картина продвижения границы фазового разделения меняется. Скорость разрастания капли опережает скорость образования микрополостей в матрице, окружающей каплеобразную полость с водой (рис. 2.6 в). Одновременно с образованием микропор вокруг капли, происходит усадка уже высадившейся части

в силу того, что скорость распространения капли опережает скорость расслоения полимерной матрицы вокруг нее. Таким образом, формируется каплевидная структура со сферическим основанием пор.



**Рис. 2.6. Схема продвижения границы прозрачное – мутное при фазовом разделении растворов ПЭУ в 30%-ом водном растворе ДМФА при  $T = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .**

Наблюдаемая в динамике картина процесса фазового разделения определила интерес и необходимость изучения характера структурообразования растворов на промежуточных стадиях фазового разделения.

ния. Для этого применена методика фиксации микроструктуры полимерных гелей путем их замораживания в среде жидкого азота с последующим удалением смеси растворителя и осадителя методом сублимационной сушки.

Исследования проводили на системах, сформированных через 10 минут после начала процесса фазового разделения, через 20 минут, что соответствовало его завершению, а также после осуществления процессов промывки и сушки образцов.

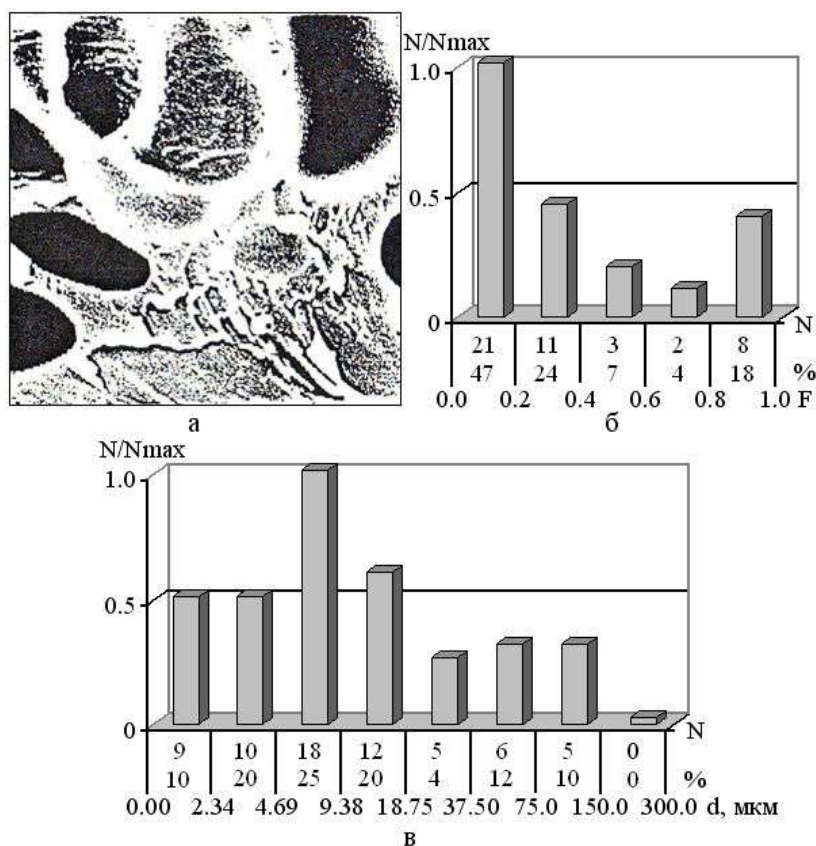
За окончание процессов фазового разделения, промывки и сушки принимали время, отвечающее развитию в полимерной системе равновесных значений внутренних напряжений. Кинетику их развития при формировании пленок из 20 %- растворов ПЭУ в 30-ом% водном растворе ДМФА при температуре осадительной и промывочных ванн  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  и температуре сушки  $100 \pm 10^\circ\text{C}$  исследовали на приборе, работавшем на кафедре ТППМ и ИК МГУДТ /194/.

Полученные микрофотографии сформированных структур обрабатывали методом цифрового анализа РЭМ – изображений. Определяли пористость пленок, средний диаметр пор, дифференциальное распределение пор по размерам и форме.

Результаты исследований микроструктуры пористых пленок представлены на рис. 2.7 – 2.12, где для всех исследованных полимерных систем на гистограммах дифференциального распределения пор по размерам, по оси абсцисс отложены значения диаметра пор  $d$  (мкм), количество пор  $N$ , обладающих тем или иным диаметром пор, и процентное содержание пор (%) определенного диаметра по отношению к общему количеству пор в образце.

На микрофотографиях рис. 2.7 – 2.9 отражены структуры образцов, полученных из растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18 при их

фазовом разделении в течение 10 минут (рис.2.7), после окончания фазового разделения (рис.2.8) и после операции промывки (рис.2.9).



**Рис.2.7. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE*-18, сформированной через 10 мин. после начала фазового разделения Увеличение 200.**

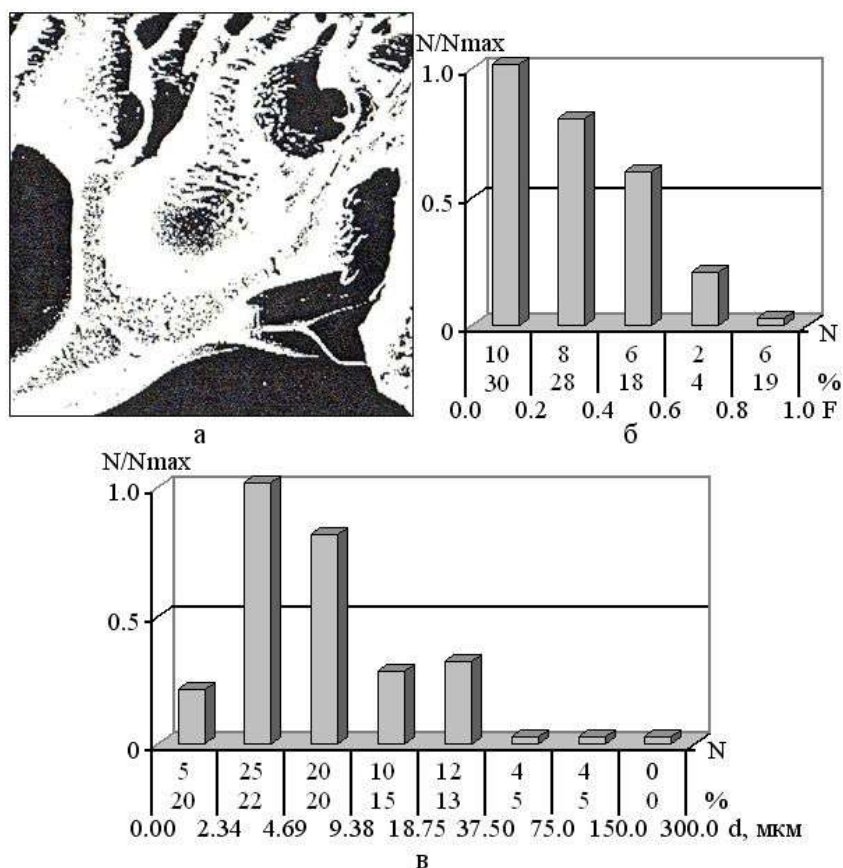
Согласно рис. 2.7 (а) фазовое разделение раствора ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18 в течение 10 минут приводит к образованию в пористых пленках крупных микропор, имеющих каплеобразную форму. При этом поры характеризуются довольно гладкими поверхностями стенок и располагаются в верхнем слое пленки. Ширина каналов увеличивается по мере их продвижения вглубь полимерного образца и составляет в среднем от 20 до 40 мкм.

Исходя из данных распределения пор по размерам, представленных на рис 2.7. (в), наибольшее процентное содержание в исследуемом образце составляют поры диаметром от 4,69 до 18,75 мкм. При этом относительная пористость отвечает значению 46,6 %, а средний диаметр пор 35,7 мкм.

В пленочном пористом образце, отражающем структуру студня при фазовом разделении раствора ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18 после окончания процесса фазового разделения 2.8 (а), наблюдается дальнейшее формирование более развитой пористой структуры, характеризующейся наличием как крупных макрополостей длиной 240 мкм, так и более мелких пор, преимущественно неправильной формы. При этом сохраняется тенденция расположения крупных пор в верхнем слое пленочного образца. Согласно данным распределения пор по размерам (рис.2.8 в) содержание пор меньшего диаметра, порядка 2,34 мкм уменьшается примерно в 2 раза. При этом доля пор большего диаметра от 9,38 до 37,5 мкм остается довольно значительной. Примерно в 2 раза сокращается содержание пор максимального диаметра 75 и 150 мкм, что приводит к снижению среднего диаметра пор до 29,3 мкм. Величина относительной пористости изменяется незначительно и составляет 46,5 %. Из представленных кривых следует, что в структуре геля на первоначальной стадии фазового разделения, т.е. через 10 минут от начала процесса и по его окончании формируются микрообразования различной формы, о чем свидетельствует достаточно большой разброс форм-фактора (рис 2.7, рис. 2.8).

Согласно данным представленным на рис 2.9 (в) промывка довольно существенно изменяет структуру пористого пленочного образца, увеличивая долю пор меньшего диаметра.

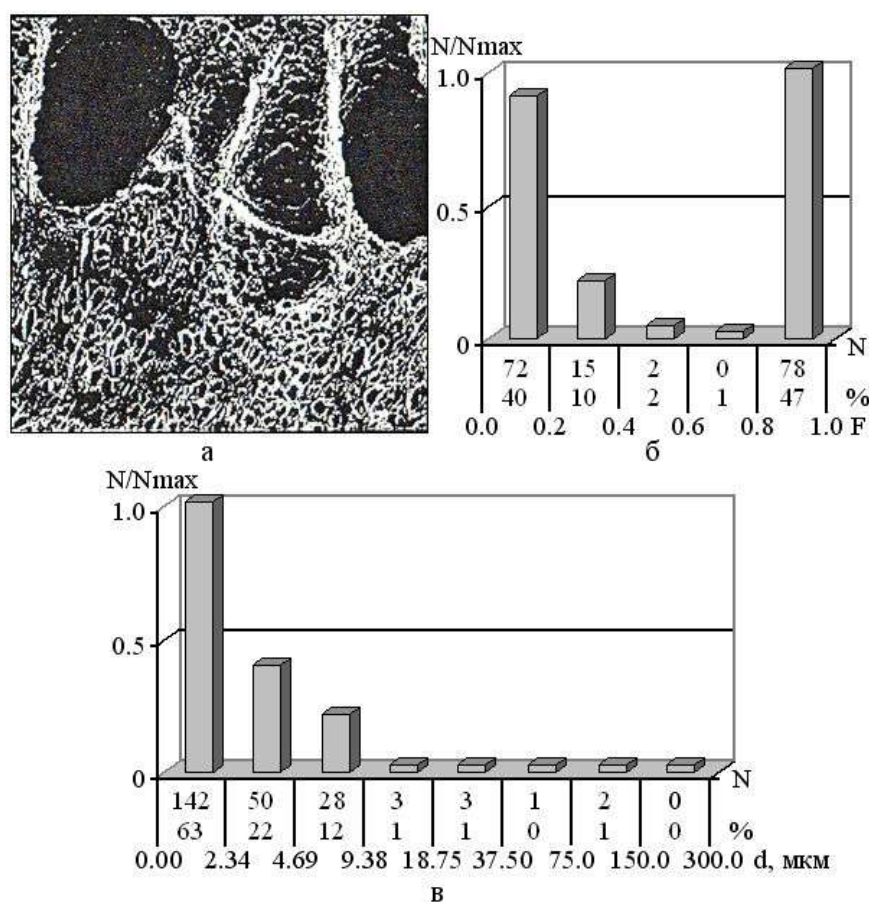




**Рис. 2.8. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE-18*, после фазового разделения. Увеличение 200.**

При этом поры диаметром 37,5 - 300 мкм отсутствуют, и основное содержание - 63% - составляют поры диаметром 2,34 мкм.

Правомерно предположить, что при промывке создаются условия для дальнейшего термодинамического распада системы на фазы, и как следствие, дальнейшего формирования полимерного студня. Поскольку процессы происходят в объеме уже сформированного каркаса студня, то неизбежно проявление перегруппировок его структур.

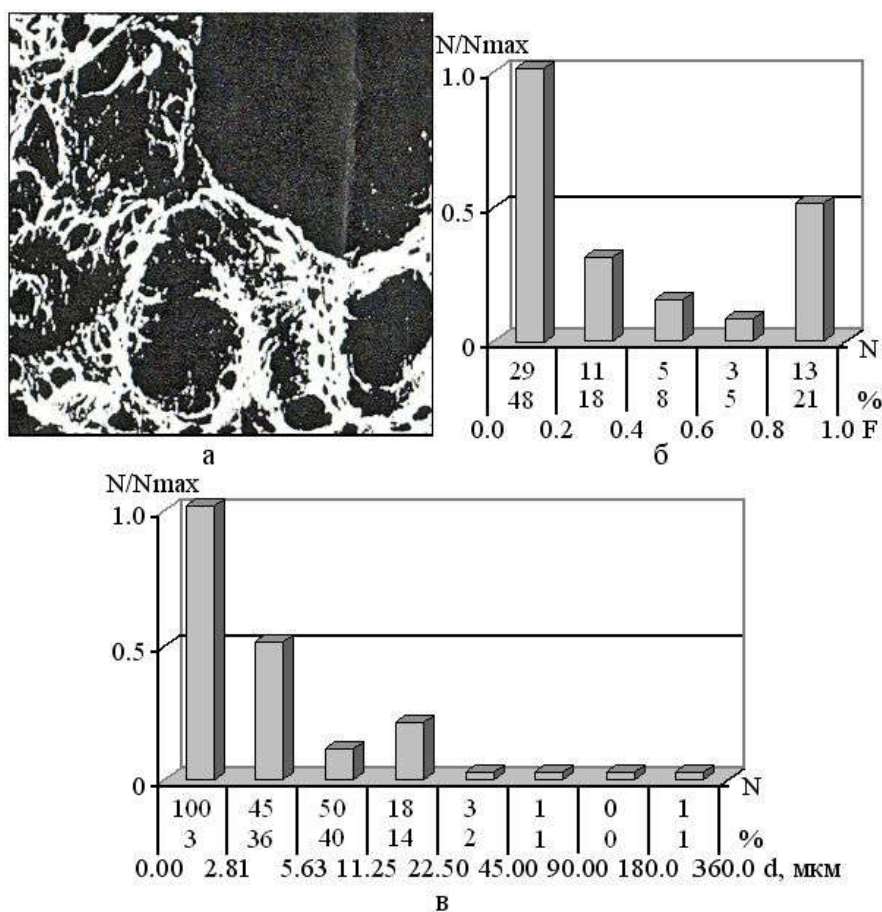


**Рис.2.9. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE-18*, после процесса промывки. Увеличение 200.**

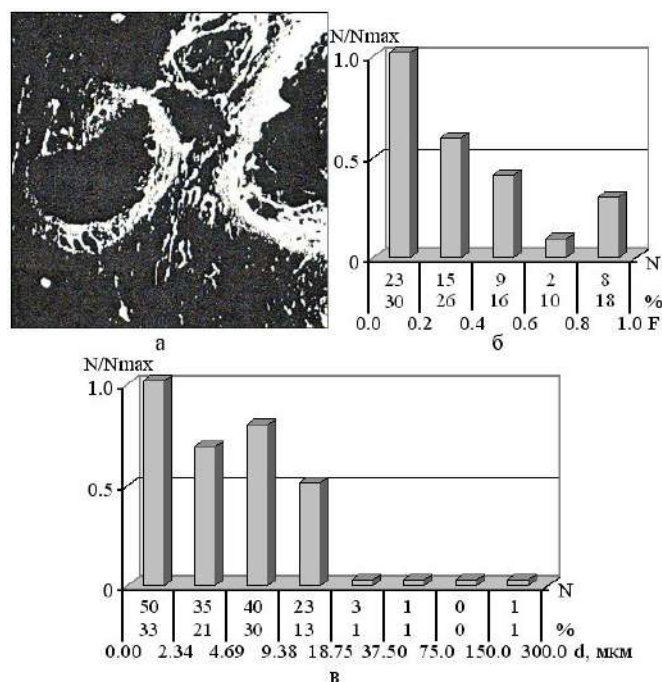
На рис 2.10–2.12 представлены результаты морфологического анализа пленок, отражающих строение полимерного студня, полученного на основе раствора ПЭУ марки Витур 6253.

Анализируя микрофотографии срезов пористых пленок можно заметить, что при структурообразовании из раствора ПЭУ марки Витур 6253, также как и для Санпрена, наблюдается изменение пористой структуры при увеличении продолжительности процесса структурообразования. Через 10 минут после начала фазового разделения про-

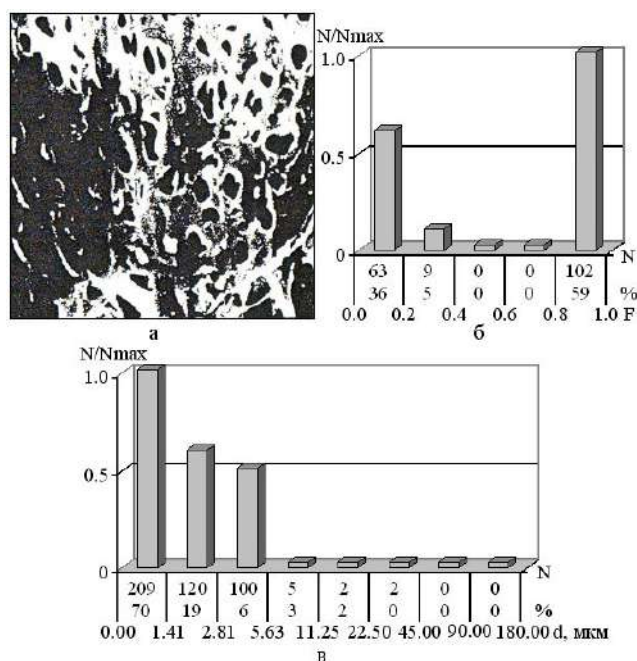
исходит формирование пористых структур, где преобладают поры с диаметром от 2,8 до 22,5 мкм.



**Рис. 2.10. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Витур 6253, сформированной через 10 мин. после начала фазового разделения. Увеличение 200.**



**Рис. 2.11. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Витур 6253, после фазового разделения. Увеличение 200**



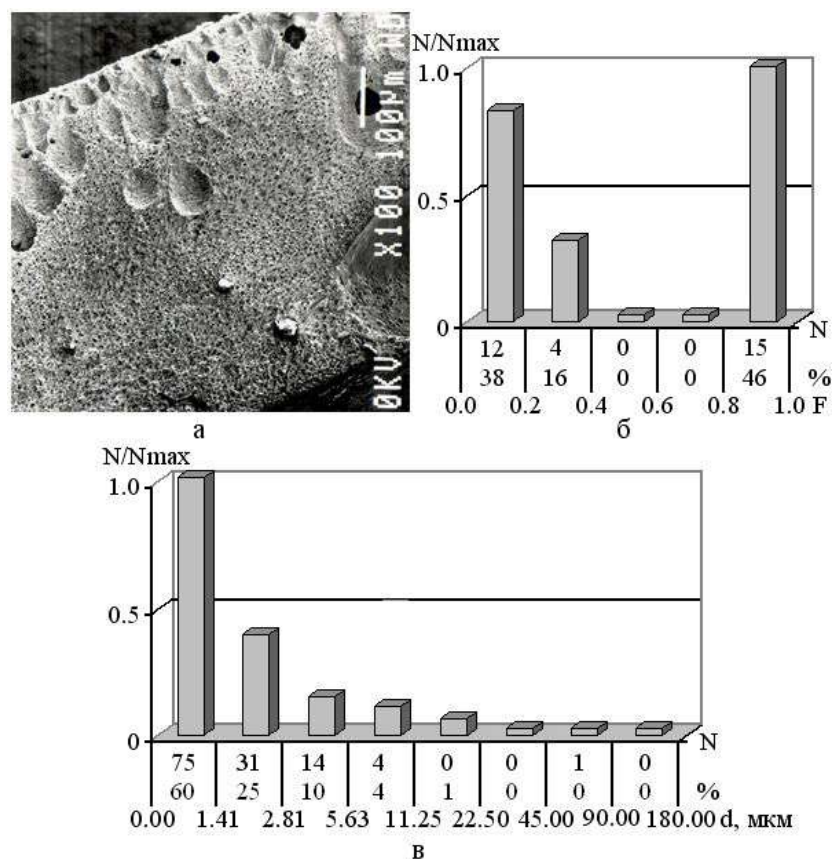
**Рис. 2.12 Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Витур 6253, после промывки. Увеличение 300.**

При этом средний диаметр пор составляет порядка 13,9 мкм. Пористость равна 16,9 %.

После окончания фазового разделения увеличивается содержание пор с диаметром 2,34 мкм на фоне преимущественного содержания пор с диаметром от 4,69 до 18,75 мкм. Пористость незначительно возрастает и составляет порядка 20,3 %, а средний диаметр пор уменьшается до 4,7 мкм. После промывки появляются поры с диаметром 1,41 мкм и они становятся преобладающими (порядка 70%) при исчезновении пор с диаметром большим 5,63 мкм. Средний диаметр пор составляет 3,7 мкм, а пористость возрастает до 27%.

На рис. 2.13–2.15 представлены результаты исследований микроструктуры пористых пленок, полученных из исходных растворов ПЭУ марок Санпрен *LQE* -18, Витур Р 0112 и Витур 6253 после процесса сушки. Видно, что микроструктура всех образцов в целом характеризуется наличием большого количества мелких пор, на фоне которых имеют место единичные каплевидные поры, пронизывающие 1/3 толщины образцов. Средний диаметр крупных пор в основании составляет от 20 до 40 мкм. Макропоры, обладая довольно гладкими поверхностями стенок, располагаются преимущественно в верхнем слое покрытий.

Анализ гистограмм дифференциального распределения пор по размерам (2.13–2.15 в) показывает, что наибольшее процентное содержание во всех образцах составляют поры с диаметром от 1,41 до 5,63 мкм. При этом значения относительной пористости отличаются и составляют для ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18 -39%, для Витура Р0112 -16,2 %, для Витура 6253 – 23,1 %.

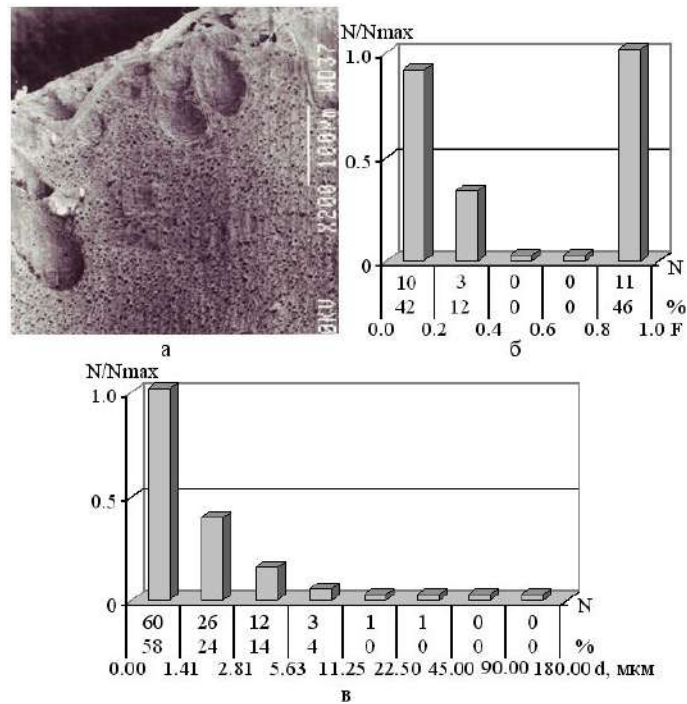


**Рис. 2.13. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE-18*. Увеличение 100.**

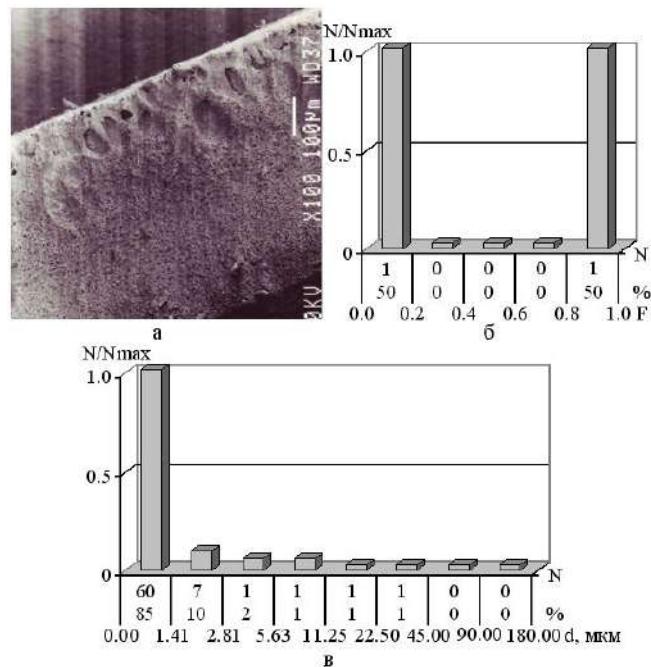
Средний диаметр пор соответственно для Санпрена – 2,9 мкм, Витура Р0112 – 3,6 мкм, Витура 6253 – 1,5 мкм. Количество пор округлой формы (рис. 2.13 – 2.15 б) практически одинаково для всех марок и составляет примерно 50%.

В таблице 2.4 отражены значения относительной пористости и среднего диаметра пор пленок, сформированных из растворов ПЭУ исследуемых марок на различных стадиях структурообразования.





**Рис. 2.14. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Витур Р 0112. Увеличение 200.**



**Рис. 2.15. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Витур 6253. Увеличение 100.**

**Таблица 2.4**

**Пористость (П) и среднего диаметра пор ( $d$ ) ПЭУ пленок, сформированных на различных стадиях процесса**

Стадия процесса	Санпрен <i>LQE</i> -18		Витур 6253		Витур P0112	
	П, %	$d$ , мкм	П, %	$d$ , мкм	П, %	$d$ , мкм
Фазовое разделение, мин						
10	46,6	35,7	16,3	13,9	-	-
20	57,8	29,3	20,4	8,7	22,1	21,4
После: промывки	61,9	6,4	27,0	3,7	27,0	3,5
сушки	38,9	2,9	23,1	1,5	16,2	3,6

Видно, что по мере увеличения продолжительности процесса фазового разделения, а также на стадии промывки наблюдается тенденция к уменьшению среднего диаметра пор и увеличению относительной пористости для пленок всех исследованных ПЭУ. Однако, кинетика развития их микроструктуры различна, что особенно наглядно проявляется в показателях относительной пористости на стадии фазового разделения.

Как видно большие значения относительной пористости уже на ранних стадиях фазового разделения характеризуют систему на основе ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18. Подобная тенденция для этого полимера прослеживается и на последующих стадиях процесса фазового разделения и промывки, где значения относительной пористости остаются намного выше таковых для других исследованных в работе систем.

В таблице 2.5 приведены значения пористости образцов, рассчитанные по данным жидкостной пикнометрии для пленок на основе ПЭУ всех исследуемых марок, которые практически совпадают с дан-



ными, полученными в результате цифрового анализа РЭМ изображений.

**Таблица 2.5**

**Пористость (П) ПЭУ пленок**

Марка ПЭУ	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{ист}}, \text{г/см}^3$	П, %	П*, %
Санпрен <i>LQE</i> -18	1,1095	1,8490	40,1	38
Витур Р0112	1,0097	1,8032	18,9	16
Витур 6253	1,0085	1,3269	24,2	23,5

\* - пористость, определенная путем цифрового анализа РЭМ изображений

Методом ртутной порометрии для ряда исследованных в работе композиций было определено распределение пор по размерам (табл. 2.6).

**Таблица 2.6**

**Интегральный объем пор по диаметрам для ПЭУ пленок**

Предел диаметра пор, мкм	Объем пор, %		
	Санпрена <i>LQE</i> -18	Витура Р0112	Витура 6253
17,5	2,0	1,2	10,1
8,7	3,5	1,9	1,4
5,0	20,0	3,8	3,0
3,5	45,5	10,5	5,6
2,3	59,4	20,5	16,8
1,75	60,0	52,4	68,9
0,8	60,5	50,3	69,0
0,4	61,5	50,3	69,7
0,2	62,0	50,3	70,0
0,1	62,0	50,3	70,0
0,05	62,0	50,3	70,0

Видно, что образцы на основе ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18 обладают порами, диаметр которых лежит в диапазоне от 0,2 до 17, 5 мкм, что достаточно хорошо согласуется с показаниями рис. 2.7

Диапазон размеров пор образцов на основе Витур Р0112, в общем, совпадает с размерами пор пленок на основе Санпрена, но в отличие от последнего в них не обнаружены поры с диаметром менее 0,8 мкм

Для ряда образцов, полученных на основе исследуемых композиций, были определены удельная поверхность по ртути и азоту (табл. 2.7).

**Таблица 2.7**

**Удельная поверхность ПЭУ пленок**

Марка ПЭУ	Удельная поверхность по ртути, м <sup>2</sup> /г	Удельная поверхность по азоту, м <sup>2</sup> /г
Санпрен <i>LQE</i> -18	1,29	1,45
Витур Р0112	0,54	0,62
Витур 6253	0,69	0,81

Сравнивая данные изменения удельной поверхности по ртути и азоту, можно заметить, что они практически не отличаются для образцов на основе Санпрена и Витуров, что говорит об отсутствии в них пор радиусом менее 0,1 мкм.

Таким образом, проведенные исследования показали незначительные различия в поведении исходных ПЭУ растворов как на промежуточных стадиях структурообразования, так и на стадии промывки и в процессе удаления жидкой фазы из уже сформированных покрытий. При этом общим является формирование на их основе дефектных неоднородных структур с плохой органолептикой, прояв-

ляющейся в закручивании и короблении пленок и их значительной усадке по площади. Последнее может быть обусловлено внутренними напряжениями, возникающими на всех стадиях структурообразования из растворов ПЭУ.

### **2.3 РАЗВИТИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ ПЭУ**

Важнейшей операцией процесса получения пористых синтетических покрытий, во многом определяющей структуру и свойства готового материала, является удаление нерастворителя из сформированной пористой структуры.

Как было показано в гл.1, во время этого процесса, под действием сил капиллярной контракции происходит уплотнение полимерного каркаса, сближение элементов его структуры и реализуется возможность возникновения многочисленных вторичных когезионных и адгезионных связей. Одновременно, в случае недостаточной устойчивости пористой структуры, может происходить разрушение и смыкание пор, что может приводить к получению монолитных паронепроницаемых пленок.

Известно /89/, что между деформируемостью полимера и значениями усадочных деформаций существует определенная корреляция: чем меньше деформируемость увлажненной структуры, тем ниже максимальные значения усадочных напряжений и тем выше устойчивость структуры к силам капиллярной контракции. При этом уровень внутренних напряжений определяется мерой незавершенности релаксационных процессов, возникающих вследствие увеличения вязкости

системы во время фазового разделения, и зависит от таких факторов как химический состав полимера, его сродство к растворителю, условия проведения фазового разделения и др.

В работе исследована усадка пористых пленок, полученных при осаждении 20% растворов ПЭУ водой и 30% водным раствором ДМФА при температуре осадительной и промывочных ванн  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  и температуре сушки  $100 \pm 10^\circ\text{C}$  (табл.2.8).

Видно, что пористые структуры, сформированные из растворов ПЭУ всех исследуемых марок, независимо от состава осадительной ванны являются неустойчивыми к действию сил капиллярной кон-тракции, что приводит к их значительной усадке.

**Таблица 2.8**

**Усадка пористых пленок, полученных из растворов ПЭУ при их фазовом разделении в воде и 30% водном растворе ДМФА**

Марка ПЭУ	Значения линейной усадки	
	Вода	30% р-р ДМФА в во- де
Санпрен <i>LQE</i> -18	22,0	10,0
Витур P0112	34,6	25,1
Витур 6253	19,5	28,4

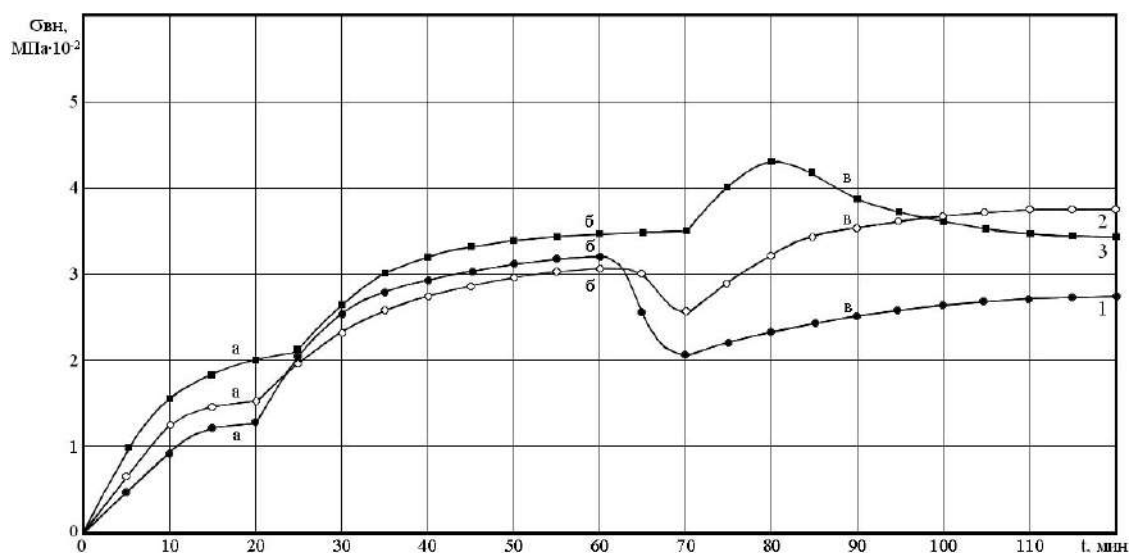
Усадка пористых пленок при сушке является конечным результатом релаксации внутренних напряжений и не несет в себе информации о кинетике их развития.

Для анализа степени завершенности релаксационных процессов на каждой из стадий технологического процесса получения СК, для ряда композиций, был использован прибор, разработанный на кафедре ТППМ и ИК МГУДТ, принцип действия которого подробно изложен

в работе /194/. Прибор позволяет фиксировать непрерывные релаксационные процессы, происходящие в полимерной пленке на стадиях фазового разделения раствора полимера в среде осадителя, промывки и сушки. При этом завершенность релаксационных процессов характеризуется достижением равновесных значений уровня внутренних напряжений, не меняющихся в течение определенного промежутка времени.

Пленочные образцы получали путем осаждения 20% растворов ПЭУ 30% водным раствором ДМФА при температуре осадительной и промывочных ванн  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  и температуре сушки  $100 \pm 10^\circ\text{C}$ .

На рис. 2.16 представлены кинетические кривые развития внутренних напряжений для растворов ПЭУ исследуемых марок, где участок *а* соответствует фазовому разделению, участок *б* – промывке, участок *в* – сушке.



**Рис. 2.16. Кинетика развития внутренних напряжений в пористых ПЭУ- пленках марок: 1- Санпрен *LQE-18*; 2- Витур Р 0112; Витур 6253 на разных стадиях процесса: а- фазовое разделение; б – промывка; в- сушка.**

Зависимости, описывающие развитие внутренних напряжений на стадии фазового разделения и промывки, представляют собой возрастающие кривые. Нарастание внутренних напряжений на этих стадиях обусловлено переходом систем в студнеобразное состояние, характеризующееся возникновением локальных связей между структурными элементами, сопровождающимися заторможенностью релаксационных процессов и, как следствие, нарастанием внутренних напряжений.

На стадии сушки, как видно из кривых, развитие внутренних напряжений для ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* Витур P0112 происходит сложным образом. Наряду с участками роста имеют место ниспадающие зависимости, свидетельствующие о сложных и существенных структурных изменениях в системах при удалении из полимерного студня низкомолекулярного осадителя – воды.

Максимальные внутренние напряжения при этом на стадии сушки развиваются в пленочных системах на основе Витуров.

Исходя из представленных экспериментальных зависимостей также видно, что растворы ПЭУ характеризуются различной кинетикой развития внутренних напряжений. Очевидно, что для более жесткого ПЭУ марки Витур 6253 наблюдается более быстрое нарастание внутренних напряжений на первых этапах фазового разделения и промывки. Для более гибких полимерных систем, Санпрена и Витура 0112, наблюдается более медленный рост внутренних напряжений. Такой характер зависимостей кинетики роста внутренних напряжений в пленочных образцах может свидетельствовать о проявлении в большей степени конформационных превращений, приводящих к реализации большего числа перегруппировок элементов структуры полимеров и студней за счет их гибкости и подвижности.

Формирование пористой структуры на заключительной стадии технологического процесса сопровождается увеличением уровня внутренних напряжений в той или иной степени на начальных этапах сушки для пленочных образцов, сформированных на основе отечественного ПЭУ марки Витур 6253. Для пленочной системы на основе ПЭУ марок Санпрен и Витур P0112 в начале сушки характерно незначительное снижение уровня внутренних напряжений с последующим их ростом до равновесных значений.

Наращение внутренних напряжений в пористых пленках в процессе сушки сопровождается развитием линейной усадки и изменением размеров пористых образцов.

Сопоставительный анализ уровня внутренних напряжений на стадии сушки со значениями линейной усадки, показывает отсутствие их корректной зависимости, наиболее явно выраженной для ПЭУ марки Санпрен LQE-18. Согласно экспериментальным данным пленки на основе Санпрена характеризуются увеличением уровня внутренних напряжений на стадии сушки и малым значением линейной усадки.

Следует отметить, что подобные несоответствия наблюдали ранее в работах / 148/ по исследованию растворов ПЭУ и были связаны с методикой расчета внутренних напряжений на используемом приборе, предполагающей определение усилий, возникающих в пленке, на единицу площади поперечного сечения, которая, безусловно, изменяется по мере развития полимерного студня в процессе фазового разделения.

Для учета влияния характера формирующейся структуры студня на величину внутренних напряжений была использована величина приведенного значения уровня внутренних напряжений:

$$\sigma_{прив} = (\sigma_{эксп} / П) \cdot 100\% \quad (2.1)$$

где  $\sigma_{эксп}$  — экспериментально измеренное значение внутренних напряжений; П — относительная пористость образцов на различных стадиях структурообразования./194/

Значения показателей экспериментально измеренных и приведенных внутренних напряжений, возникающих на стадиях фазового разделения, промывки и сушки для немодифицированных растворов ПЭУ представлены в таблице 2.9.

**Таблица 2.9**

**Значения уровня экспериментально измеренных ( $\sigma_{эксп}$ ) и приведенных ( $\sigma_{прив}$ ) внутренних напряжений, возникающих на различных стадиях структурообразования**

Стадии процесса	Марка ПЭУ								
	Санпрен <i>LQE</i> -18			Витур 6253			Витур P0112		
	П, %	$\sigma_{эксп}$ , МПа·10 <sup>-2</sup>	$\sigma_{прив}$ , МПа·10 <sup>-2</sup>	П, %	$\sigma_{эксп}$ , МПа·10 <sup>-2</sup>	$\sigma_{прив}$ , МПа·10 <sup>-2</sup>	П, %	$\sigma_{эксп}$ , МПа·10 <sup>-2</sup>	$\sigma_{прив}$ , МПа·10 <sup>-2</sup>
Фазовое разделение	57,8	1,41	2,43	20,3	1,1	5,42	22	0,9	4.1
Промывка	61,9	2,81	4,53	27	3,2	11,85	27	2,43	9,0
Сушка	38	2,99	7,87	23	2,8	12,2	16	1,9	11,8

Видно, что гораздо большими внутренними напряжениями обладают пленки, сформированные на основе ПЭУ марки Витур 6253, наименьшим пленки на основе ПЭУ марки Санпрен *LQE*-18.

При сопоставлении приведенного значения уровня внутренних напряжений с пористой структурой, очевидно, что чем ниже уровень



внутренних напряжений на определенной стадии фазового разделения, тем более однородная пористая структура возникает в образце. Среди исследованных полимеров более однородный характер пористой структуры и самые низкие значения внутренних напряжений развиваются при формировании пленок из ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*.

В целом, сопоставляя данные морфологического анализа (табл. 2.4) и численные значения уровня внутренних напряжений (табл. 2.9), можно предположить, что характер пористой структуры готовой пленки закладывается главным образом на стадиях фазового разделения раствора полимера и последующей промывки, поскольку именно на этих стадиях происходит основной процесс формирования и развития каркаса полимерного студня.

В связи с вышесказанным было предложено характеризовать свойства подобных полимерных систем так называемым «структурным показателем», определяющим отношение равновесных значений внутренних напряжений на стадиях промывки и фазового разделения  $\sigma_{пром} / \sigma_{ф.р.}$ . Такой показатель может являться характеристикой устойчивости пористой структуры при сушке независимо от характера кривых на этой стадии технологического процесса. Видимо 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

$$(\sigma_{\text{пром}} / \sigma_{\text{ф.р.}}) \times K \approx L \quad (2.2)$$

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./194/

Если учесть технологические требования, согласно которым усадка лицевых покрытий СК не должна превышать 8% ,то

$$(\sigma_{\text{пром}} / \sigma_{\text{ф.р.}}) \times K \approx 8 \quad (2.3)$$

откуда 
$$K \approx 8 / (\sigma_{\text{пром}} / \sigma_{\text{ф.р.}}) \quad (2.4)$$

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.

Пример иллюстрации приведенных зависимостей отражен в табл.2.10.

**Таблица 2.10**

**Значения «структурного» показателя и коэффициента пропорциональности  $K$**

Марка ПЭУ	$\sigma_{\text{пром}} / \sigma_{\text{ф.р.}}$	$K$	Линейная усадка, %
Санпрен LQE-18	1,86	4,3	10
Витур 6253	2,55	3,2	28
Витур P0112	2,22	3,6	25

Данные таблицы показывают удовлетворительную корреляцию «структурного» показателя с уровнем линейной усадки. В связи с чем,

примененный метод измерения внутренних напряжений и полученные при этом диаграммы их нарастания могут быть использованы для прогнозирования поведения пористых структур при сушке.

В целом проведенные исследования структуры полимерных студней из растворов ПЭУ различных марок на промежуточных стадиях фазового разделения и примененный метод измерения уровня возникающих в них внутренних напряжений, позволили установить, что уровень и кинетика нарастания внутренних напряжений есть функция особенностей химического строения и морфологической структуры формируемых систем.

Так, результаты исследования показали, что уровень внутренних напряжений покрытий находится в прямой зависимости от жесткости полимера, на основе которого происходит формирование каркаса полимерного студня. По мере увеличения содержания жестких блоков в макромолекуле ПЭУ наблюдается повышение уровня внутренних напряжений и скорости их нарастания.

В работе были исследованы некоторые гигиенические и физико-механические свойства образцов, полученных при различных условиях фазового разделения: в воде и 30%-ном водном растворе ДМФА при  $T=25 \pm 2^\circ\text{C}$  (табл. 2.11).

В целом в результате исследований установлено, что при фазовом разделении исходных растворов ПЭУ независимо от условий проведения процесса (состава и температуры осадительной ванны) происходит формирование неоднородных по структуре покрытий, для которых характерен высокий уровень развития внутренних напряжений, большая усадка при сушке (порядка 10-34%), плохая органолептика и склонность покрытий к монолитизации.

Таблица 2.11

## Показатели свойств ПЭУ плёнок

Показатель	Значения показателей свойств ПЭУ плёнок, полученных в					
	воде при $T=25\pm 2^{\circ}\text{C}$			30 %-ом растворе ДМФА в воде при $T=25\pm 2^{\circ}\text{C}$		
	Санпрен <i>LQE-18</i>	Витур P0112	Витур 6253	Санпрен <i>LQE-18</i>	Витур P0112	Витур 6253
$Y, \%$	22	28	34	10	25	28
$S_{65}, \%$	0,1	0,2	1,2	0,4	1,0	2,4
$S_{100}, \%$	0,6	1,0	2,9	1,8	2,5	4,9
$\Pi, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$	1,5	2,0	1,8	1,7	3,2	2,1
$\sigma_{np}, \text{МПа}$	4,0	2,2	2,9	6,4	2,2	4,3
$\varepsilon_{отн}, \%$	500	450	350	480	410	330

Все это в совокупности с определенными в работе низкими показателями гигиенических свойств покрытий ( $\Pi=1,5\text{--}3,2 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ ,  $S_{65}=0,6\text{--}4,9\%$ ) вызывает необходимость целенаправленной модификации растворов ПЭУ по двум направлениям: получение высокопористых структур, устойчивых к действиям сил капиллярной контракции при сушке, а также их эффективная гидрофилизация, что представляется особенно важным при создании пористых материалов и покрытий, призванных работать в контакте с человеческим организмом.

### **3. СПИРТЫ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА КАК МОДИФИКАТОРЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ФАЗОВОМ РАЗДЕЛЕНИИ РАСТВОРОВ ПЭУ**

#### **3.1. ВЫБОР И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК**

При выборе модифицирующих добавок целесообразно исходить из возможности их влияния на все составляющие стадии процесса структурообразования: степень ассоциации макромолекул в растворе полимера на стадии его приготовления до начала процесса фазового разделения в осадительной ванне; кинетические особенности протекания самого процесса фазового разделения и процесс удаления жидкой фазы из уже сформированных материалов и покрытий, от которой, как было показано на примере немодифицированных растворов ПЭУ, в значительной степени зависит устойчивость пористых структур к действию сил капиллярной контракции.

В качестве примера таких модифицирующих добавок использованы спирты алифатического ряда – этанол, изопропанол, бутанол, глицерин и ПЭГ, поверхностно-активные вещества – алкилсульфонат и диамин, водорастворимый эфир – диметиловый эфир диэтиленгликоля (ДМЭ ДЭГ) и полиакриловая кислота (ПАК).

При любой модификации, прежде всего, необходимо выявить влияние добавок на растворы ПЭУ, оценить степень их совместимости с растворами и определить механизм модифицирующего действия. Поставленные задачи, целесообразно решать комплексно путем оценки когезионных параметров и характеристик модифицирующих добавок, исследования совместимости полимеров со смешанным рас-

творителем и использования реологического подхода для анализа процессов структурообразования в модифицированных растворах.

Исходя из того, что большинство перечисленных модифицирующих добавок являются гидрофильными водорастворимыми соединениями, основным критерием выбора их концентрационного ряда служит осаждающая способность, определяющая их содержание в растворе, не приводящее к расслоению и осаждению ПЭУ композиций.

Определение осаждающей способности модифицирующих добавок по отношению к растворам ПЭУ проводили по индексу высаживания /118/. Результаты исследований представлены в таблице 3.1

**Таблица 3.1**

**Осаждающая способность модифицирующих добавок по отношению к ПЭУ**

Осадитель	Количество осадителя, вызывающего осаждение раствора ПЭУ марки		
	Санпрен <i>LQE</i> -18	Витур P0112	Витур 6253
этанол	17,9	20,1	23,7
изопропанол	19,6	21,0	22,9
бутанол	24,2	25,7	30,1
глицерин	16,0	18,7	19,7
ПЭГ	17,8	19,9	21,9
ПАК	8,0	10,0	11,3
ДМЭ ДЭГ	90,6	95,7	99,1
вода	6,0	6,5	8,7
алкилсульфонат	17	19,6	20,3
диамин	85,9	90,1	95,6

Видно, что по осаждающей способности модифицирующие добавки образуют ряд: вода > ПАК > глицерин > алкилсульфонат > ПЭГ > этанол > изопропанол > бутанол > диамин > ДМЭ ДЭГ.

Известно /68/, что осаждающая способность низкомолекулярных веществ зависит от двух основных параметров, характеризующих

их структуру и свойства, длины алкильного радикала и энергии водородной связи. Для спиртов алифатического ряда, очевидно, что чем длиннее алкильный радикал молекулы спирта, тем лучше в них должны набухать и растворяться полярные полимеры и тем меньше должна быть их осаждающая способность.

Хотя присутствие уретановых групп в макромолекуле ПЭУ предполагает возможность образования водородных связей, многочисленные исследования /115-118/ доказывают, что по своей химической активности ПЭУ представляют собой соединения нейтральной природы, большинство реакционных групп которых оказывается экранированными в процессе синтеза.

Данные проведенного эксперимента лишь частично укладываются в рамки приведенных рассуждений. По-видимому, для таких полимерных систем как растворы ПЭУ в ДМФА, большую роль играет химическое сродство применяемых добавок к компонентам, используемым при синтезе, а также к растворителю.

Например, низкая осаждающая способность бутанола и ПЭГ может быть объяснена большим сродством этих компонентов к природе олигоэфира и удлинителя, используемых при синтезе ПЭУ.

При сравнении растворов трех марок, очевидно, что в ряду применяемых добавок большей фазовой устойчивостью к ним обладает раствор более жесткого ПЭУ марки Витур 6253, что согласуется с ранее проведенными исследованиями индивидуального поведения растворов ПЭУ при фазовом разделении.

Исходя из того, что в области определенных концентраций, применяемые модифицирующие добавки являются осадителями растворов ПЭУ, для оценки возможности предварительного структуро-

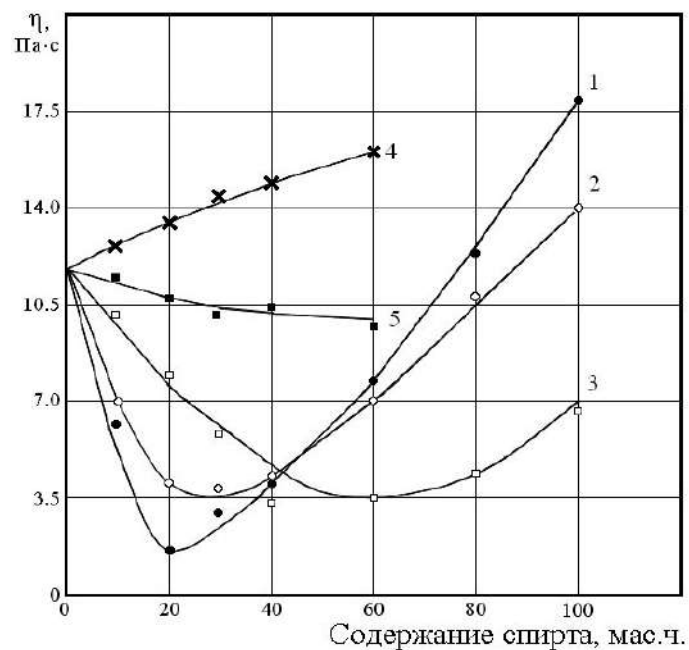
образования в работе исследовали вязкость модифицированных ими растворов ПЭУ.

Поскольку полиэфируретаны относятся к классу блок-сополимеров, содержащих как жесткие, так и гибкие блоки, поведение их концентрированных растворов может не укладываться в рамки классических представлений теории растворов, согласно которой вязкость концентрированных растворов гибкоцепных полимеров с ухудшением качества растворителя снижается, а полярных жесткоцепных полимеров, сначала снижается, а затем возрастает с ухудшением качества растворителя /70/.

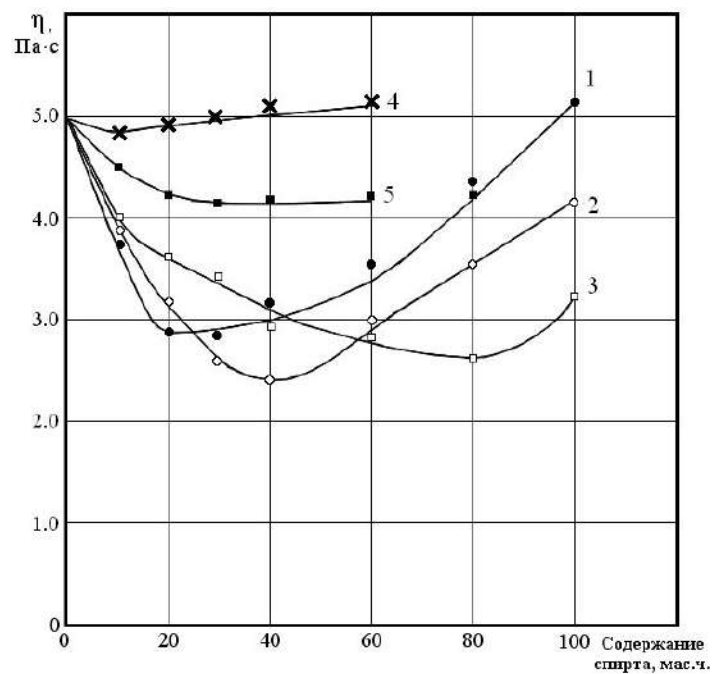
Исследование реологических свойств растворов ПЭУ, модифицированных этанолом, изопропанолом и бутанолом показало (рис. 3.1-3.3), что вязкость растворов по мере добавления вышеперечисленных добавок изменяется по кривым с минимумом, достигая вблизи области расслоения значений, несколько превышающих вязкость исходных растворов, за исключением систем, содержащих бутанол. В последнем случае вязкость раствора вблизи области расслоения меньше, чем исходного раствора, что, по-видимому, связано с ранее высказанным предположением о низкой осаждающей способности бутанола к исследуемым растворам ПЭУ, в силу определенного сродства к олигоэфиру, применяемому при синтезе. Характерно, что для всех систем вязкость в точке минимума в 2- 2,5 раза меньше, чем у исходных растворов.

Вышеперечисленные особенности поведения модифицированных спиртами растворов ПЭУ различных марок, достаточно хорошо согласуются с поведением исходных немодифицированных систем.

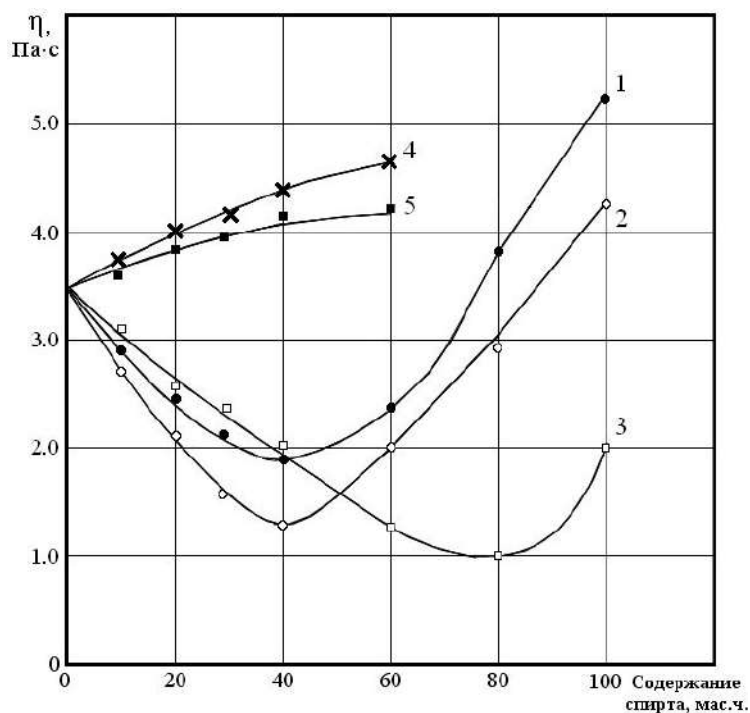




**Рис. 3.1.** Зависимость вязкости растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* от количества введенного спирта (мас. ч.): 1-этанол; 2-изопропанол; 3-бутанол; 4- глицерин; 5 –ПЭГ.  $T=25\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 3.2.** Зависимость вязкости растворов ПЭУ марки Витур Р 0112 от количества введенного спирта (мас. ч.): 1-этанол; 2- изопропанол; 3-бутанол; 4- глицерин; 5 –ПЭГ.  $T=25\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .



**Рис. 3.3. Зависимость вязкости растворов ПЭУ марки Витур 6253 от количества введенного спирта (мас.ч.): 1 - этанол; 2 – изопропанол; 3 – бутанол; 4 –глицерин, 5 –ПЭГ.  $T=25\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .**

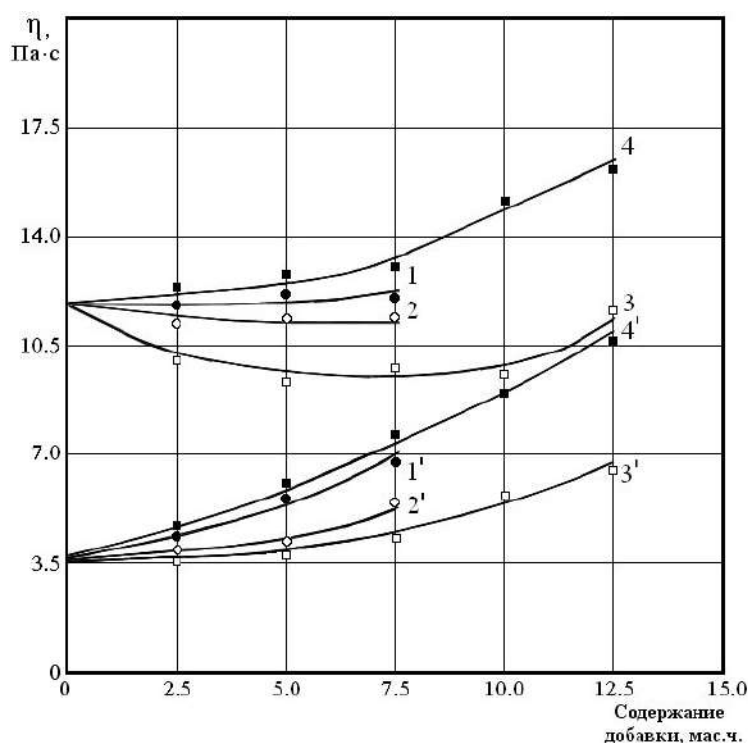
Если для ПЭУ Санпрен и Витур P0112 ход кривых идентичен (рис. 3.1-3.2) с той лишь разницей, что абсолютные значения относительной вязкости растворов Санпрена выше, чем у Витура P0112, для ПЭУ марки Витур 6253 (рис.3.3) минимумы на кривой смещены в область большего содержания в композиции спиртов, что вероятно связано с более низкой их осаждающей способностью к ПЭУ указанной марки (см. табл.3.1).

В целом следует заметить, что результаты исследования вязкости концентрированных растворов находятся в тождественной зависимости с данными по осаждающей способности спиртов к ПЭУ исследуемых марок. Очевидно, что чем эффективнее осадитель, тем в области меньшего его содержания в композициях расположен харак-

терный минимум на кривых зависимости вязкости от состава и тем выше вязкость раствора вблизи области расслаивания.

При введении в растворы ПЭУ глицерина и ПЭГ наблюдается монотонное увеличение вязкости в случае использования глицерина и ее незначительное изменение (повышение в случае Витур 6253 или понижение для Санпрена и Витур Р0112) при введении ПЭГ, что может быть связано как со свойствами самих модифицирующих компонентов, в частности, их более высокой вязкостью, так и с меньшим сродством к полимеру в случае модификации глицерином.

На рис. 3.4 приведены кривые изменения относительной вязкости растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18, модифицированных алкилсульфонатом, диамином, ДМЭ ДЭГ и ПАК.



**Рис. 3.4. Зависимость вязкости растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE*-18 (1-4) и Витур Р 6253 (1' - 4') от количества введенного модификатора : 1, 1' – алкилсульфонат; 2, 2' – диамин; 3, 3' – ПАК; 4, 4' – ДМЭ ДЭГ.  $T=25\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .**

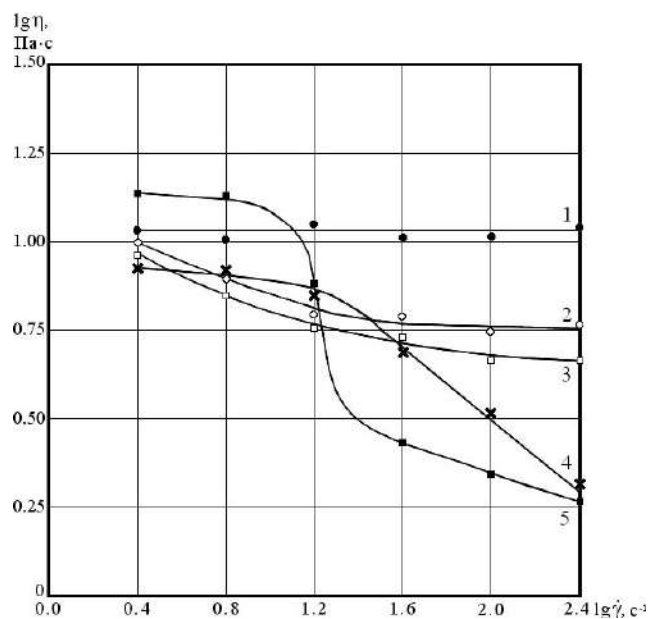
Из приведенных зависимостей видно, что в случае применения ПАВ в области исследуемых концентраций структура растворов ПЭУ фактически не меняется. При добавлении ДМЭ ДЭГ происходит плавное снижение, а затем незначительное повышение вязкости раствора ПЭУ, а в случае применения ПАК незначительное повышение вязкости, что очевидно связано с отсутствием существенного структурирующего влияния этих добавок на ПЭУ.

Как было показано в разделе 2.1, немодифицированные растворы всех исследуемых марок, представляют собой малоструктурированные системы с кривыми течения характерными для ньютоновских жидкостей.

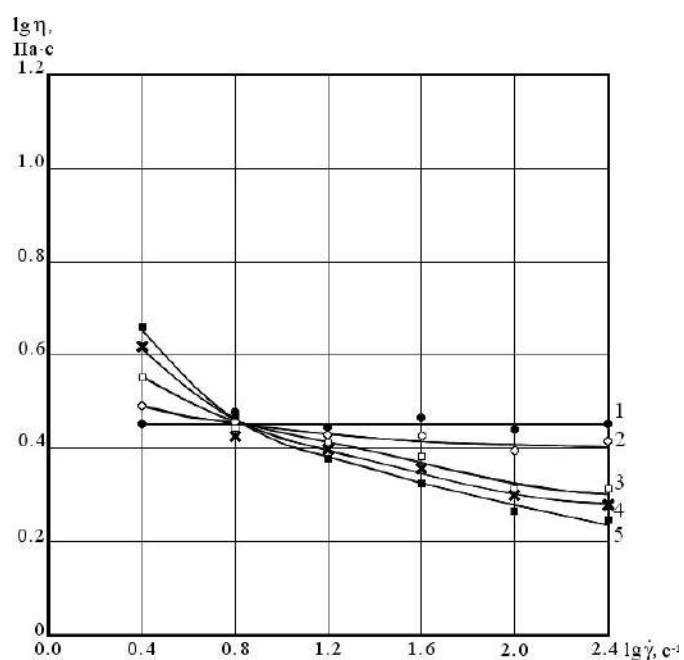
На рис. 3.5 ,3.7 ,3.9 приведены зависимости вязкости от скорости сдвига 20% растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18 модифицированных этанолом (рис.3.5), бутанолом (рис.3.7) и глицерином (рис. 3.9). Видно, что характер кривых изменяется по мере увеличения в растворе ПЭУ осадителей. Для большинства исследованных в данном интервале скоростей сдвига полимерных композиций проявляется наклон кривых к оси абсцисс, что может свидетельствовать об изменении степени структурированности растворов. Для ПЭУ, содержащих максимальное количество этанола и глицерина, на кривых характерно присутствие участков наибольшей, наименьшей вязкости.

На рис. 3.6, 3.8 представлены кривые изменения динамической вязкости для ПЭУ марки Витур 6253, модифицированных этанолом и бутанолом.

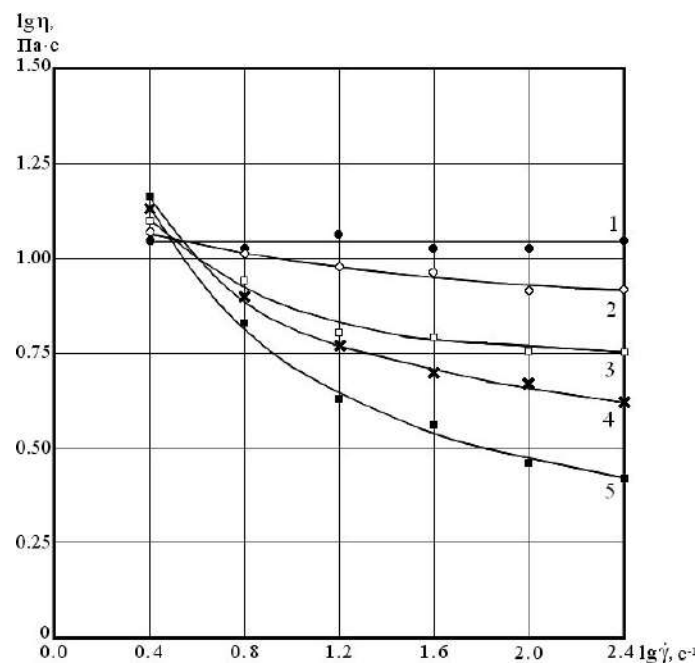
В отличие от исследованных растворов ПЭУ марки Санпрен, введение в раствор Витура бутанола, этанола в любых количествах вызывает некоторое увеличение абсолютных значений наибольшей эффективной вязкости, причем все исследуемые системы, являясь



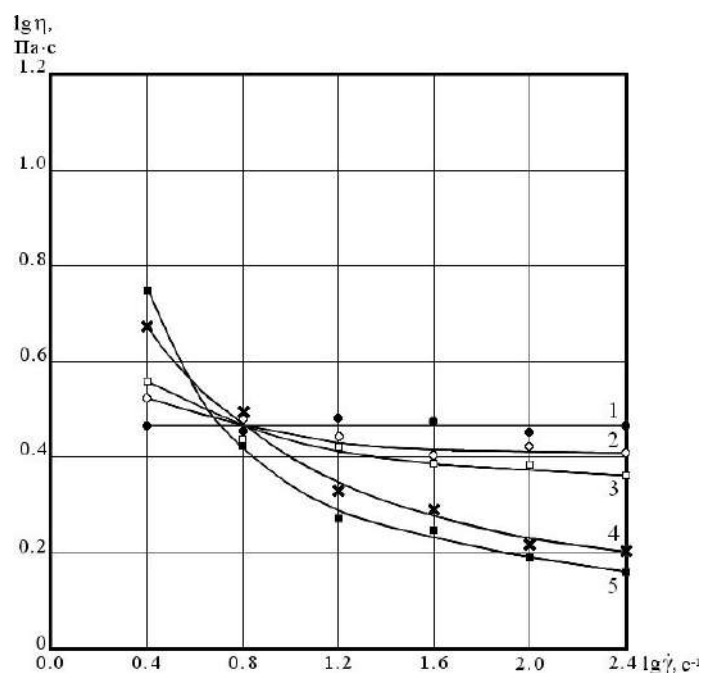
**Рис. 3.5. Зависимость вязкости от скорости сдвига растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных этанолом (мас.ч): 1- 0; 2- 20; 3- 40; 4- 60 ; 5 - 80.  $T=25\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .**



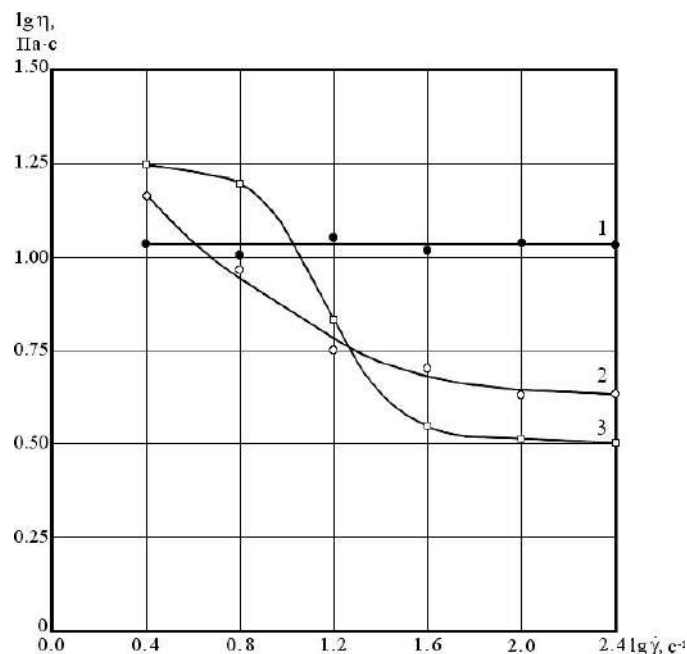
**Рис. 3.6. Зависимость вязкости от скорости сдвига растворов ПЭУ марки Витур 6253, модифицированных этанолом (мас. ч): 1- 0; 2- 20; 3- 40; 4- 60 ; 5 - 80.  $T=25\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .**



**Рис. 3.7. Зависимость вязкости от скорости сдвига растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных бутанолом (мас.ч): 1- 0; 2- 20; 3- 40; 4- 60 ; 5 - 80.  $T=25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$**



**Рис. 3.8. Зависимость вязкости от скорости сдвига растворов ПЭУ марки Витур 6253, модифицированных бутанолом (мас.ч): 1- 0; 2- 20; 3- 40; 4- 60 ;5 - 80.  $T=25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .**



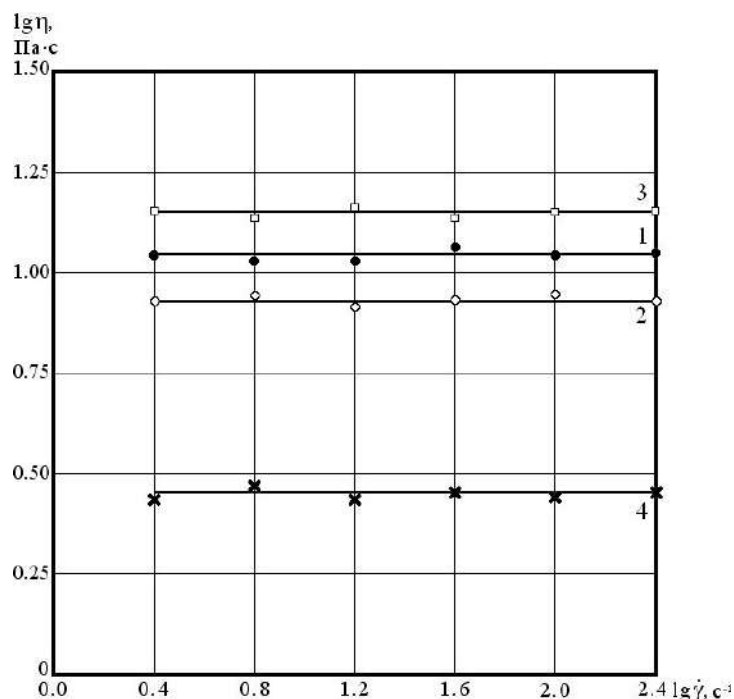
**Рис. 3.9. Зависимость вязкости от скорости сдвига растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных глицерином (мас.ч): 1- 0; 2- 20; 3- 40.  $T=25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .**

неньютоновскими жидкостями, проявляют постепенное разрушение первичной структуры и уменьшение вязкости во всем диапазоне скоростей сдвига.

Разрушение первоначальной структуры при увеличении сдвигового воздействия происходит тем интенсивнее, чем выше была первоначальная вязкость.

На рис. 3.10 приведены кривые вязкого течения растворов ПЭУ марки Санпрен, модифицированных ПАВ и ДМЭ ДЭГ.

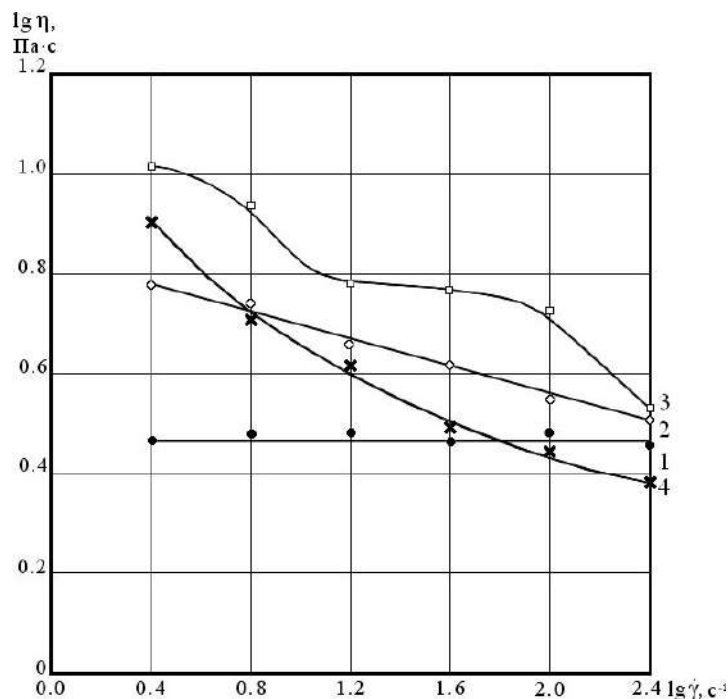
Видно, что в исследуемом интервале скоростей сдвига все приведенные зависимости имеют прямолинейный характер и кривые вязкого течения расположены параллельно оси абсцисс, то есть все растворы являются слабоструктурированными.



**Рис. 3.10. Зависимость вязкости от скорости сдвига растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*: 1- немодифицированного; 2 – алкилсульфонатом (3, 5 масс. ч.); 3- диамином (3,5 масс.ч.); 4- ДМЭ ДЭГ ( 20 масс.ч.).  $T=25 \pm 0,1^{\circ}C$ .**

На рис. 3.11 представлены кривые зависимости вязкости от скорости сдвига для растворов ПЭУ марки Витур 6253, модифицированного ПАК. Видно, что характер кривых изменяется по мере увеличения содержания ПАК в ПЭУ растворе. Для всех модифицированных ПАК композиций проявляется наклон кривых к оси абсцисс, что может свидетельствовать в пользу наличия определенной степени структурированности растворов. Для ПЭУ растворов содержащих максимальное количество ПАК (11 масс. ч) характерно присутствие участков наибольшей, наименьшей и структурной вязкости. Для других исследованных композиций характерны неполные кривые течения.





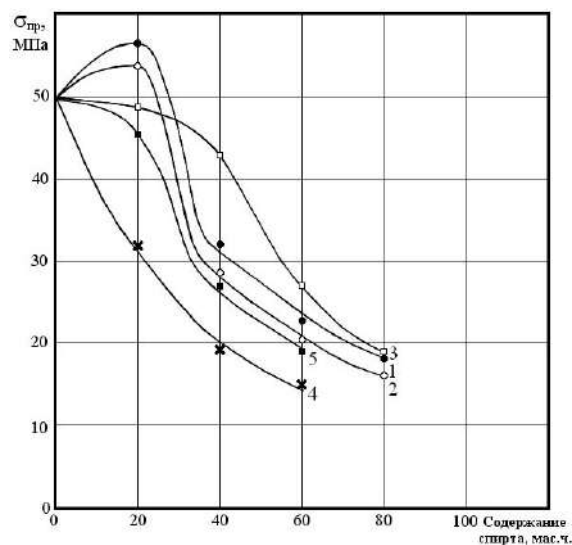
**Рис. 3.11. Зависимость вязкости от скорости сдвига растворов ПЭУ марки Витур 6253, модифицированных ПАК (мас.ч): 1 -0; 2 – 3; 3 - 5; 4 - 11.  $T=25\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .**

Кроме того, по мере увеличения ПАК в исследованном растворе ПЭУ марки Витур 6253 наблюдается постепенное повышение наибольшей ньютоновской вязкости, максимальное значение которой отвечает системе, содержащей 11 мас. ч. ПАК.

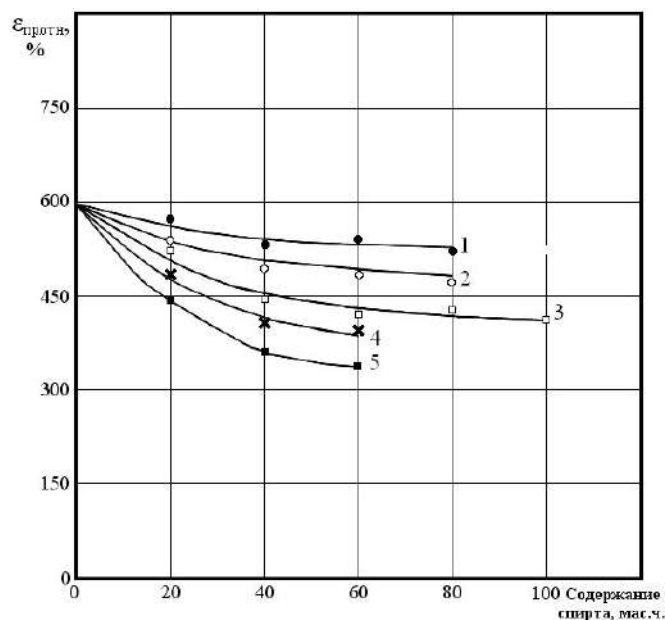
По мнению ряда авторов [266,267], не менее чувствительны к вариации качества растворителя в сложных полимерных системах прочностные показатели монолитных пленок. Это связано с тем, что ориентация их структуры зависит лишь от состояния раствора, что позволяет выявить закономерности структурообразования и связь полученных структур с физико-механическими свойствами.

На рис. 3.12, 3.13 представлены кривые изменения деформационно-прочностных свойств монолитных пленок на основе растворов

ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18, модифицированных спиртами алифатического ряда.



**Рис. 3.12. Влияние спиртов алифатического ряда на предел прочности при растяжении монолитных пленок ПЭУ марки Санпрен *LQE*-18: 1- этанол; 2- изопропанол; 3 – бутанол; 4- глицерин; 5- ПЭГ.  $T=25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .**



**Рис. 3.13. Влияние спиртов алифатического ряда на относительное удлинение при разрыве монолитных пленок ПЭУ марки Санпрен *LQE*-18: 1- этанол; 2- изопропанол; 3 – бутанол; 4- глицерин; 5-ПЭГ.  $T=25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$**

Видно, что кривые изменения предела прочности при растяжении носят сложный характер, вместе с тем почти для всех исследованных систем проявляется корреляция в изменениях предельной прочности монолитных пленок и относительной вязкостью соответствующих композиций для их получения (рис. 3.5). Для всех исследуемых систем характерен участок незначительного роста прочности в диапазоне содержания этанола, изопропанола, бутанола от 0 до 20 мас.ч., что хорошо согласуется с данными по изменению вязкости растворов в этом же концентрационном диапазоне и связано, по-видимому, с конформационными процессами, происходящими в системах при изменении качества растворителя. Небольшое количество данных спиртов, в целом, не оказывает влияния на свойства растворителя ДМФА проникать внутрь клубков полимера, частично их разрыхлять и способствовать незначительному увеличению межмолекулярного взаимодействия в растворе и росту прочности пленок. В интервале содержания этанола и изопропанола от 20 до 60 мас.ч бутанола от 40 до 100 мас. ч наблюдается снижение предела прочности при растяжении.

По-видимому, в данном диапазоне содержания спиртов происходит резкое ухудшение качества растворителя, что согласно теории растворов ведет к сжатию макромолекулярных клубков и, как следствие, падению прочности. В случае модификации растворов Санпрена глицерином, наблюдается монотонное снижение прочности монолитных пленок во всем исследованном диапазоне содержания спирта, что связано с его большей осаждающей способностью по отношению к ПЭУ, по сравнению с другими спиртами.

Модификация растворов ПЭУ спиртами алифатического ряда практически не повлияла на величину относительного удлинения пле-

нок, что указывает на основной вклад в изменение этого показателя высокоэластичности ПЭУ (рис.3.13).

Таким образом, на основании изучения реологического поведения модифицированных растворов ПЭУ, а также исследования их фазовой устойчивости, можно заключить, что все применяемые добавки можно условно разделить на две группы - оказывающие структурирующее воздействие на полимерные растворы (спирты алифатического ряда, ПЭГ, ПАК, в области их определенного содержания в растворах) и не оказывающие структурирующего воздействия, сохраняющих в условиях проведения эксперимента ньютоновское поведение растворов ПЭУ (ПАВ, диметиловый эфир ДЭГ). В этой связи интересно было проследить выявленные особенности структурообразования на процесс фазового разделения модифицированных растворов ПЭУ и характер структуры, формируемых покрытий.

### **3.2. ПОВЕДЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПЭУ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ ПОКРЫТИЙ**

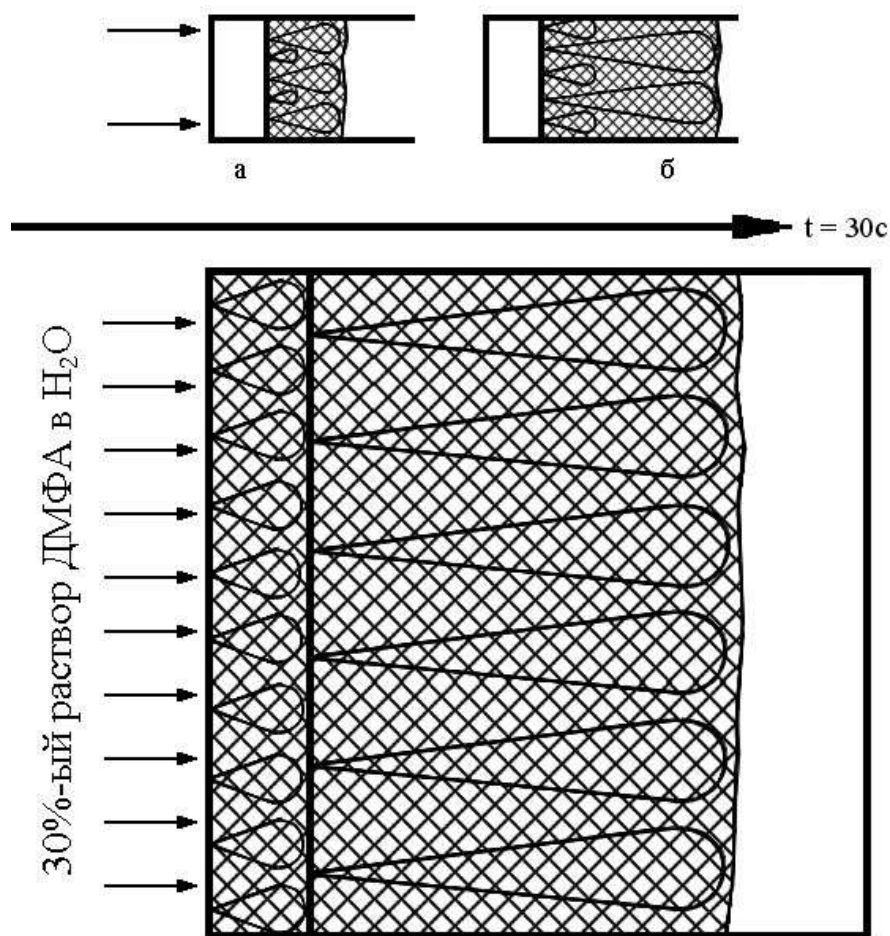
Как было показано в главе 1, одним из способов формирования равномерной пористой структуры ПЭУ пленок является предварительное структурообразование растворов /22, 80, 136, 150, 161 /. Независимо от способа осуществления этого процесса (химической или физической модификации), суть его заключается в постепенном переводе раствора в структурированное состояние, до начала процесса фазового разделения в осадительной ванне. В этом состоянии раствор неопределенно долго остается устойчивым и равновесным, но при не-

большом нарушении условий равновесия, возможно его фазовое разделение по нуклеационному механизму с выделением твердой фазы.

Поскольку применяемые в работе структурирующие добавки (спирты алифатического ряда) являются нерастворителями по отношению к ПЭУ, то их совместимость с растворами ограничена и уменьшается с увеличением их содержания в растворах. Можно предположить, что растворы с высокой концентрацией спирта являются структурированными растворами, близкими к образованию студня.

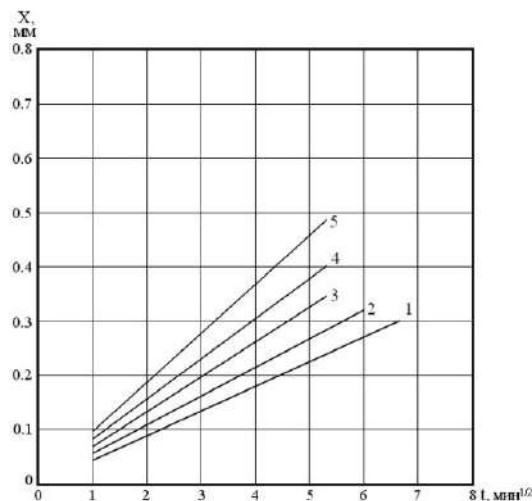
Для определения кинетических особенностей процесса фазового разделения (скорости фазового разделения) в работе была исследована скорость продвижения границы прозрачное-мутное при фазовом разделении растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18 в ДМФА с добавлением этанола, бутанола и глицерина по методике, аналогичной исследованию немодифицированных растворов (см. разд.2.2)

Точно также как и для немодифицированных растворов была дана визуальная оценка динамики происходящего процесса. При наблюдении фазового разделения в объективе микроскопа было отмечено, что в ходе расслоения модифицированных растворов, в отличие от немодифицированных систем (см. рис. 2.6) возникает не два конкурирующих во времени подвижных фронта, а единая полоса распространения пористости и разница в скоростях распространения капли и микрополостей вокруг нее не столь очевидна. В первом приближении можно считать, что формирование макроканалов и микропор при фазовом разделении модифицированных растворов происходит сплошным фронтом (рис. 3.14).

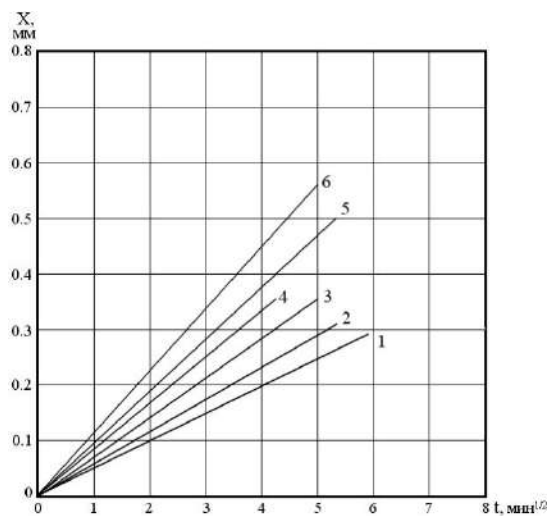


**Рис. 3.14. Схема продвижения границы прозрачное мутное при фазовом разделении, модифицированных спиртами растворов ПЭУ в 30%-ом водном растворе ДМФА при  $T = 25 \pm 0,1^\circ C$ .**

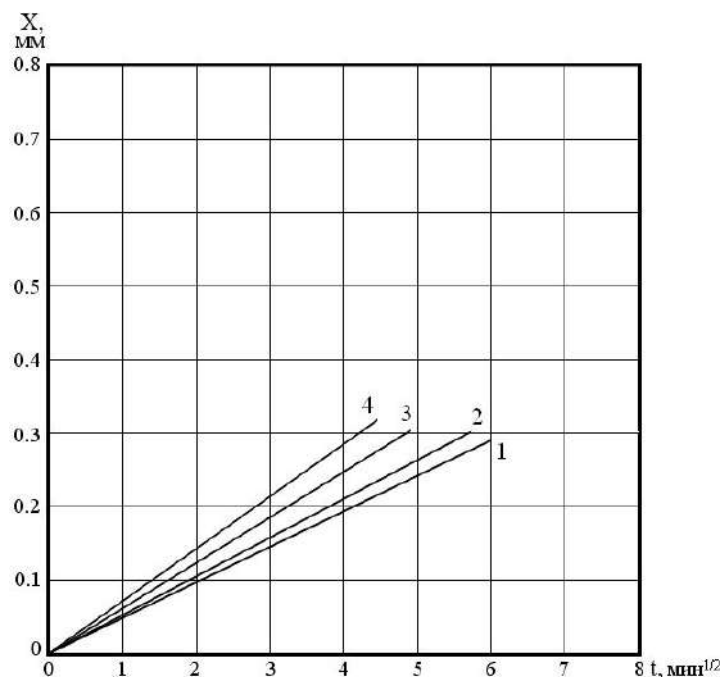
Из рисунков 3.15-3.17 видно, что введение любого спирта, даже в незначительном количестве, вызывает увеличение скорости фазового разделения по сравнению с немодифицированным раствором ПЭУ в ДМФА.



**Рис. 3.15. Влияние этанола на скорость фазового разделения растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* в 30 %-ом водном растворе ДМФА. Содержание спирта (мас.ч): 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80.  $T=25\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .**



**Рис. 3.16. Влияние бутанола на скорость фазового разделения растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* в 30 %-ом водном растворе ДМФА. Содержание спирта (мас.ч): 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60; 5 – 80; 6 – 100.  $T=25\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .**



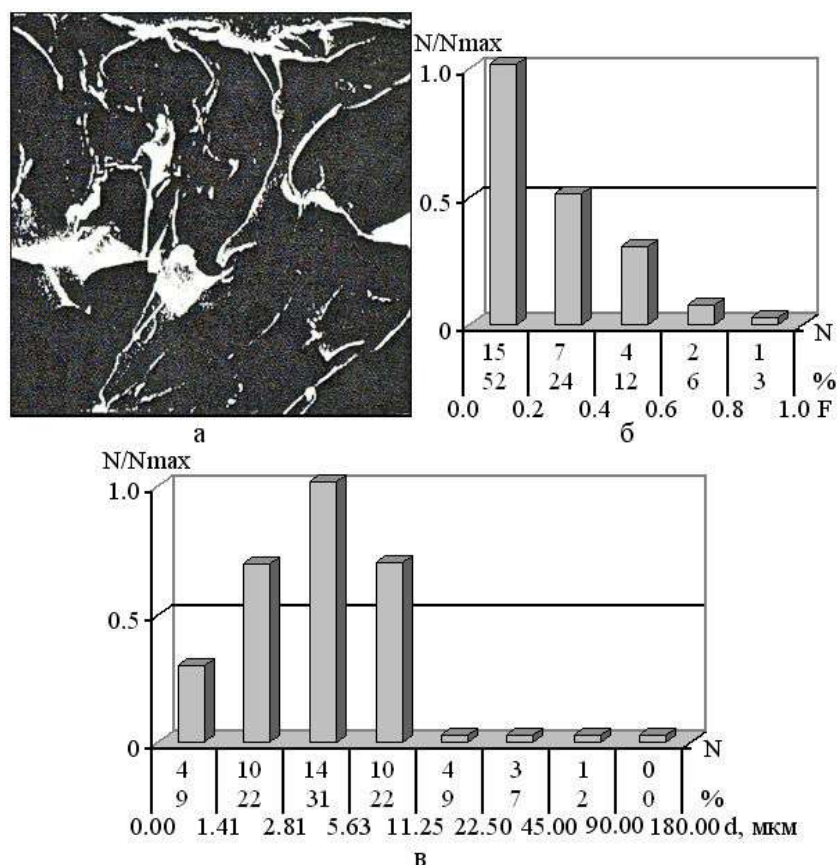
**Рис. 3.17. Влияние глицерина на скорость фазового разделения растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18* в 30 %-ом водном растворе ДМФА. Содержание спирта (об.%): 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – 60.  $T=25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ .**

Для анализа процессов структурообразования модифицированных растворов ПЭУ на различных стадиях был использован метод замораживания полимерных гелей с последующей сублимацией, возможность применения которого была продемонстрирована для немодифицированных растворов ПЭУ (см. разд. 2.2).

На рис. 3.18-3.20 представлены микрофотографии срезов пленок, полученных из растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных алкилсульфонатом в количестве 3,5 мас.ч.

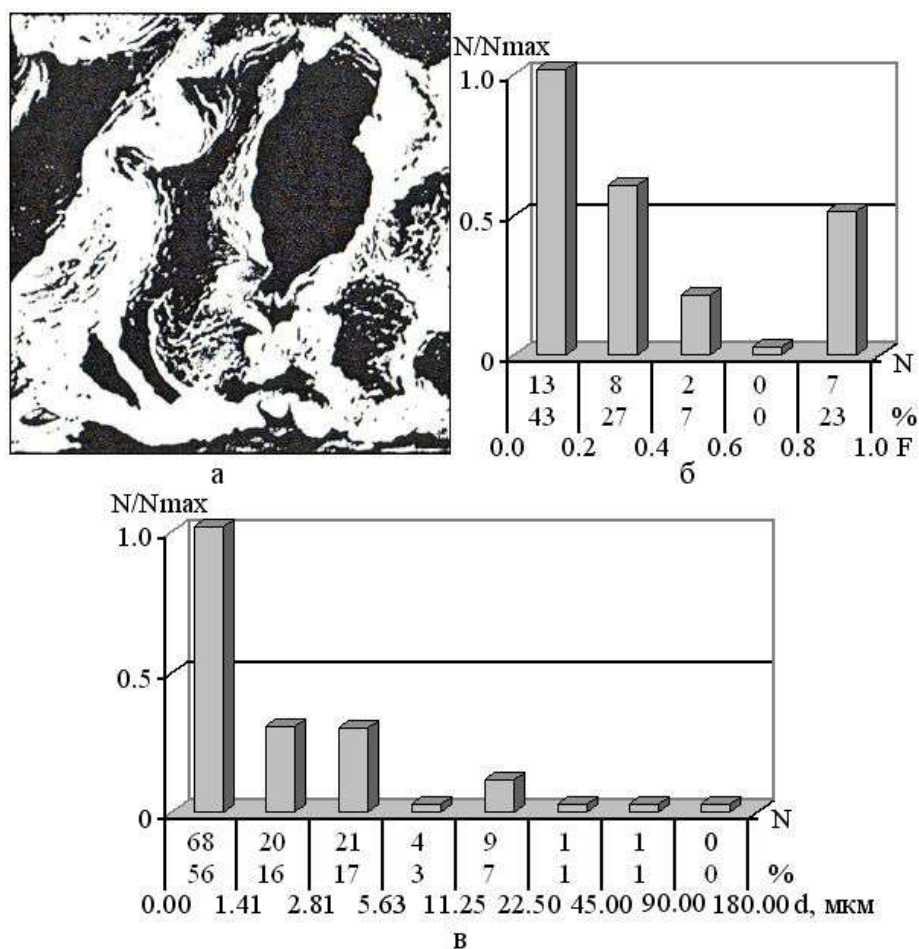
Из рис. 3.18 видно, что на начальной стадии фазового разделения (10 мин), по-видимому, из-за интенсивных диффузионных потоков, формируется структура, морфологию которой составляют каплевидные поры неправильной формы. При этом в системе зафиксировано незначительное количество пор с диаметром 1,41 мкм.





**Рис. 3.18. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE-18*, модифицированной алкилсульфонатом, сформированной через 10 мин после начала фазового разделения. Увеличение 200.**

По окончании фазового разделения и после промывки образцов, при сохранении макропор, контур которых становится более отчетливым, происходит формирование микропор, количество которых увеличивается с 9 до 50%. В целом, (рис 3.19 б) микропористая структура достаточно развита, относительная пористость после промывки составляет порядка 80% , при среднем диаметре пор 20 мкм.



**Рис. 3.19. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE-18*, модифицированной алкилсульфонатом, после фазового разделения. Увеличение 200.**

При введении в раствор ПЭУ диамина (3,5 мас.ч) (рис 3.21) формируется преимущественно мелкопористая структура, где основная доля приходится на поры размером от 1,41 до 5,63 мкм. Относительная пористость образца составляет порядка 64% при среднем диаметре пор 2,9 мкм.

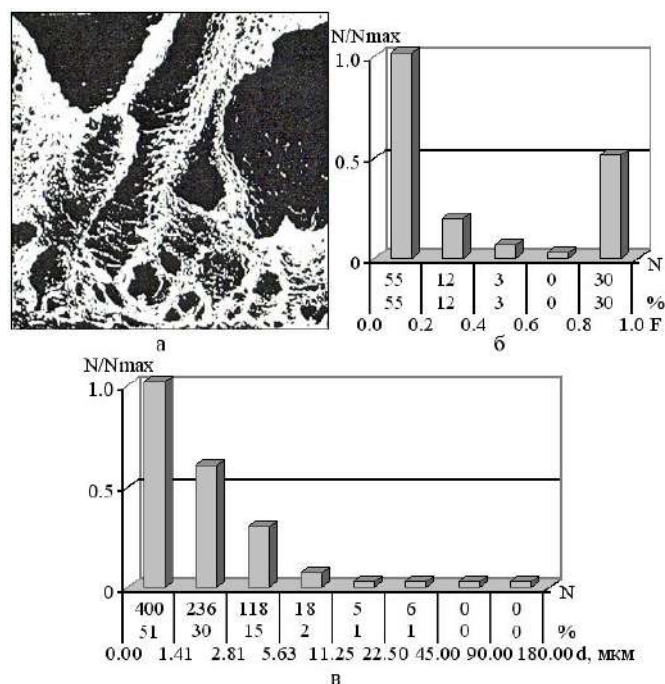


Рис. 3.20. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпреп *LQE-18*, модифицированной алкилсульфонатом, после промывки. Увеличение 200.

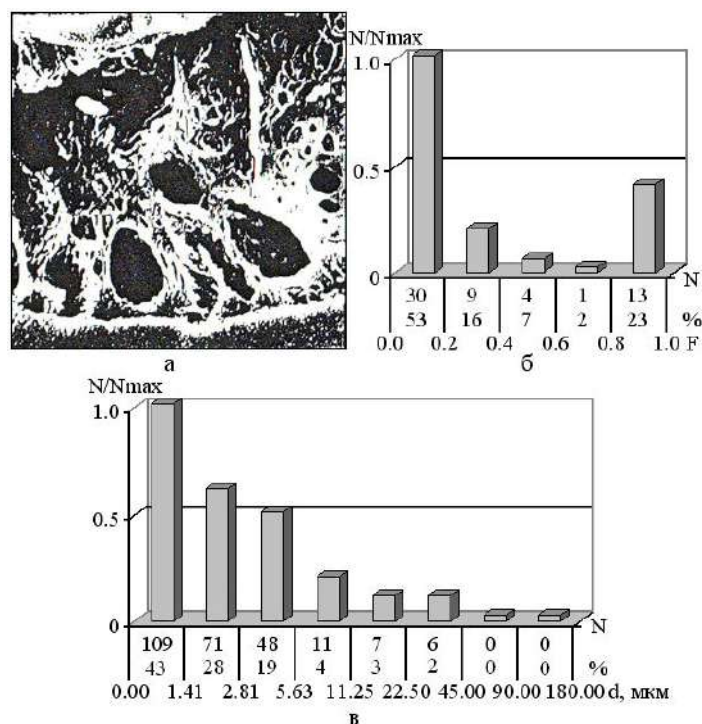
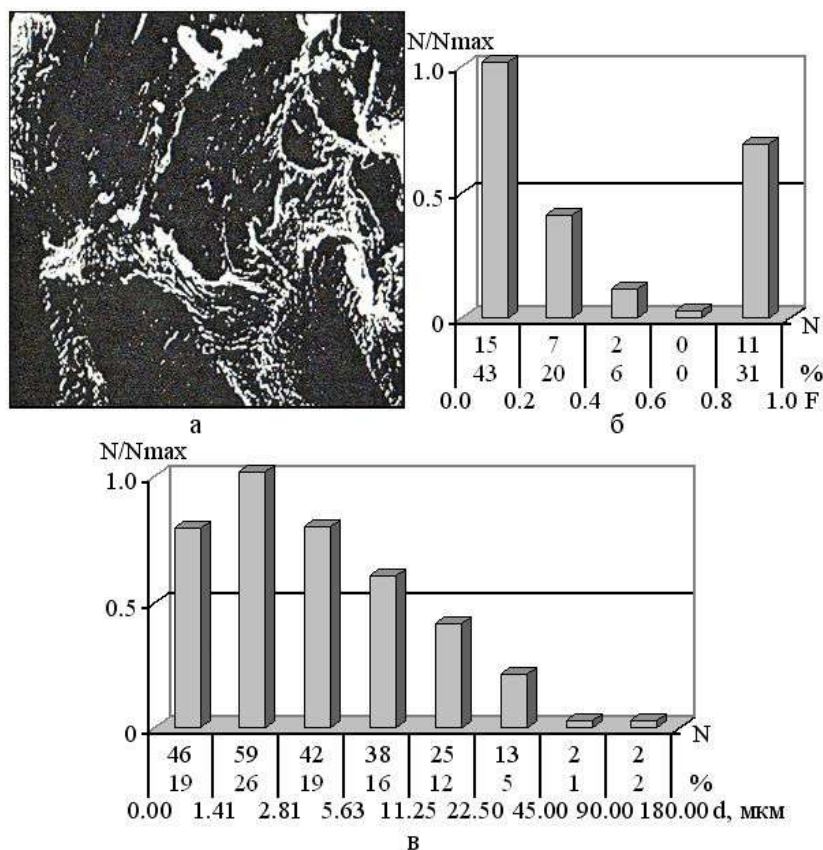


Рис. 3.21. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпреп *LQE-18*, модифицированной диамином, после промывки. Увеличение 300

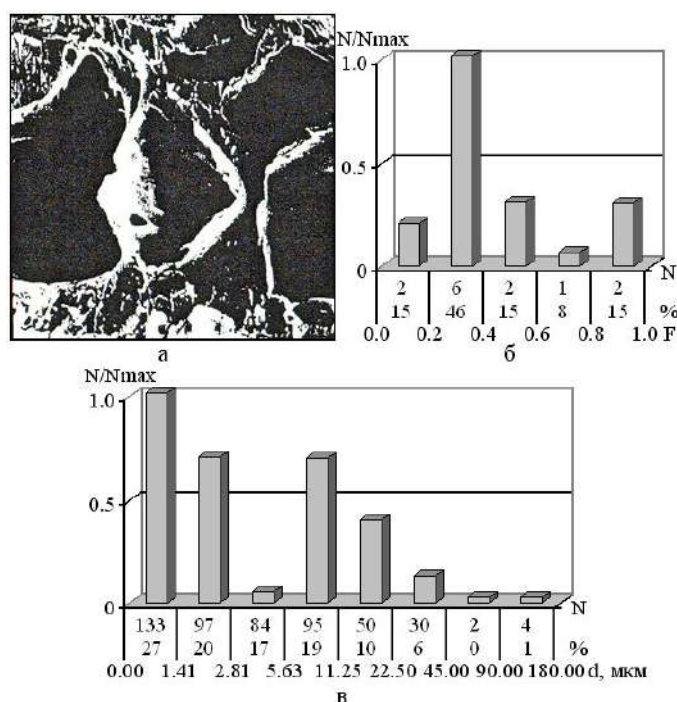
На рис. 3.22-3.24 представлены микрофотографии пористых пленок полученных из растворов ПЭУ модифицированных глицерином.

Видно, что через 10 минут после начала процесса фазового разделения (рис.3.22) формируется довольно развитая пористая структура, где на фоне крупных каплевидных пор отчетливо просматриваются микропоры. В целом структура характеризуется довольно широким распределением пор по размерам, от 1,41 до 45 мкм (рис. 3.22 в) и по форме (рис. 3.22 б). Относительная пористость образцов составляет 65 %, средний диаметр пор 20,1 мкм.



**Рис. 3.22. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE-18*, модифицированной глицерином и сформированной через 10 мин. после начала фазового разделения. Увеличение 200.**

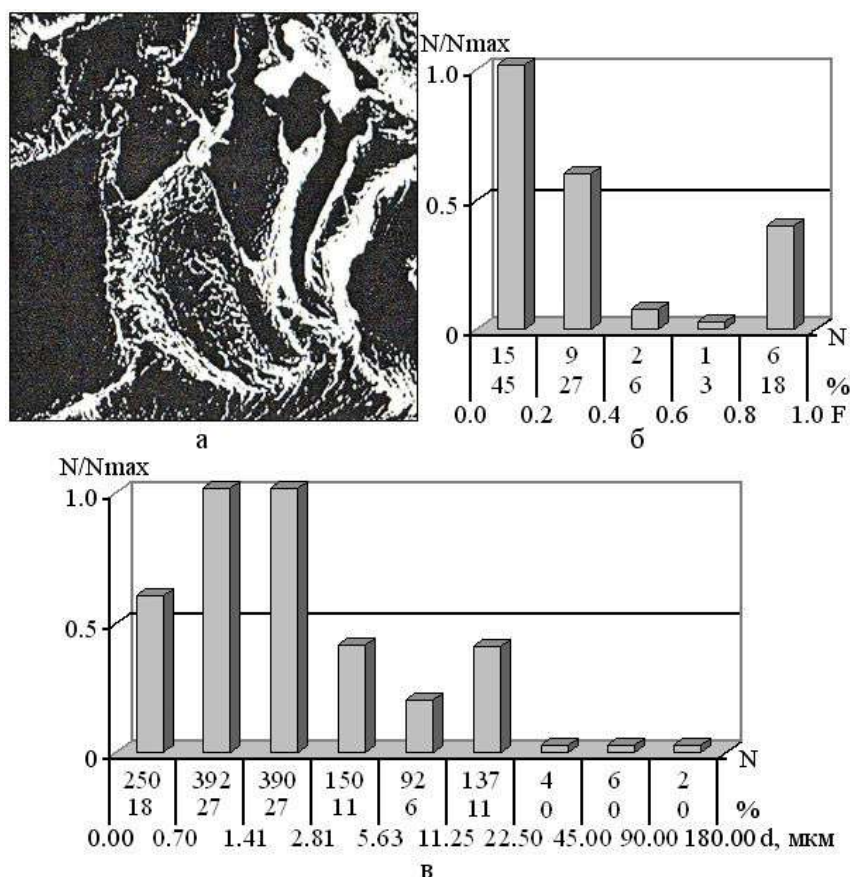
После окончания процесса фазового разделения (рис.3.23) характер пористой структуры в целом не меняется, однако морфология образца становится более четкой, и характеризуется наличием каплевидных пор, одинаковых по размерам и глубине проникновения на фоне рыхлого микропористого каркаса. Близкие по характеру кривые дифференциального распределения пор по размерам и по форме для пленок, полученных через 10 минут от начала фазового разделения (рис. 3.22-3.23 б, в) и по его окончании, свидетельствуют о том, что пористая структура формируется достаточно быстро, в первые минуты фазового разделения и является довольно стабильной. При этом число пор с диаметром менее 1,41 мкм увеличивается с 19 до 27%, относительная пористость составляет 70%, средний диаметр пор 15,7 мкм.



**Рис. 3.23. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE-18*, модифицированной глицерином, после фазового разделения. Увеличение 200.**



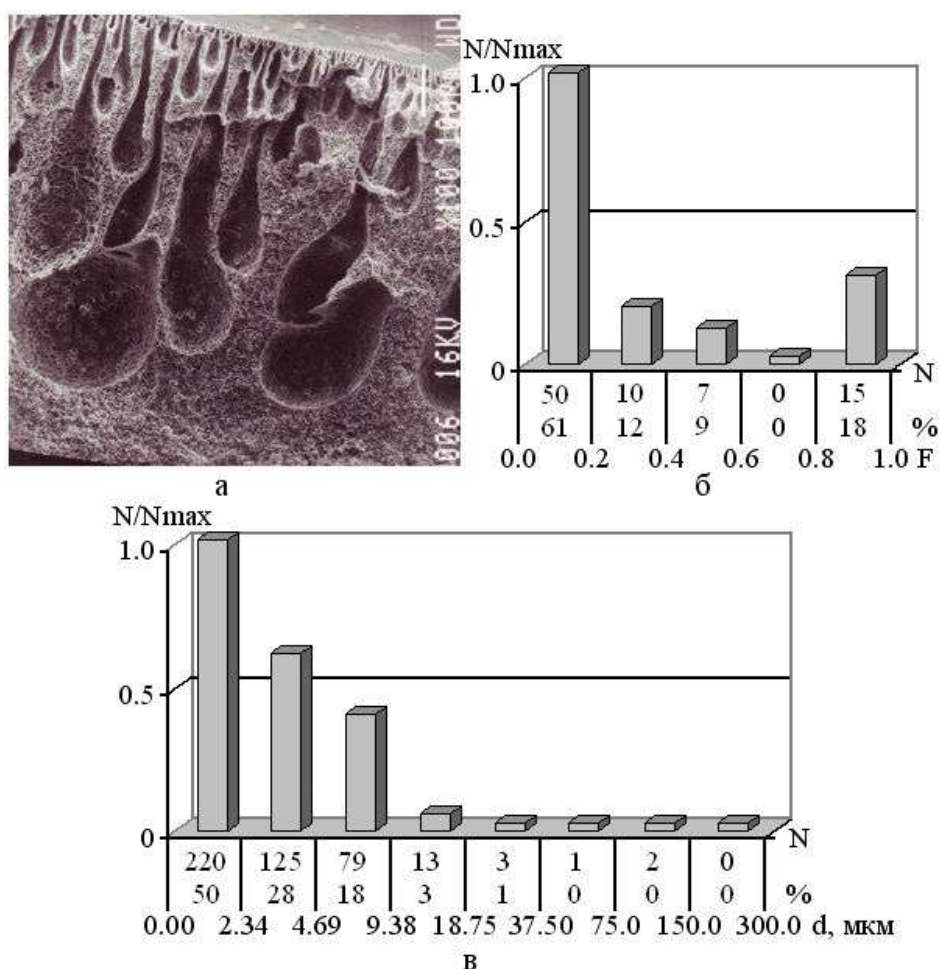
После операции промывки пористость достигает 90%, при этом в образце появляются микропоры с размером менее 0,7 мкм, а форм-фактор фактически не меняется (рис.3.24).



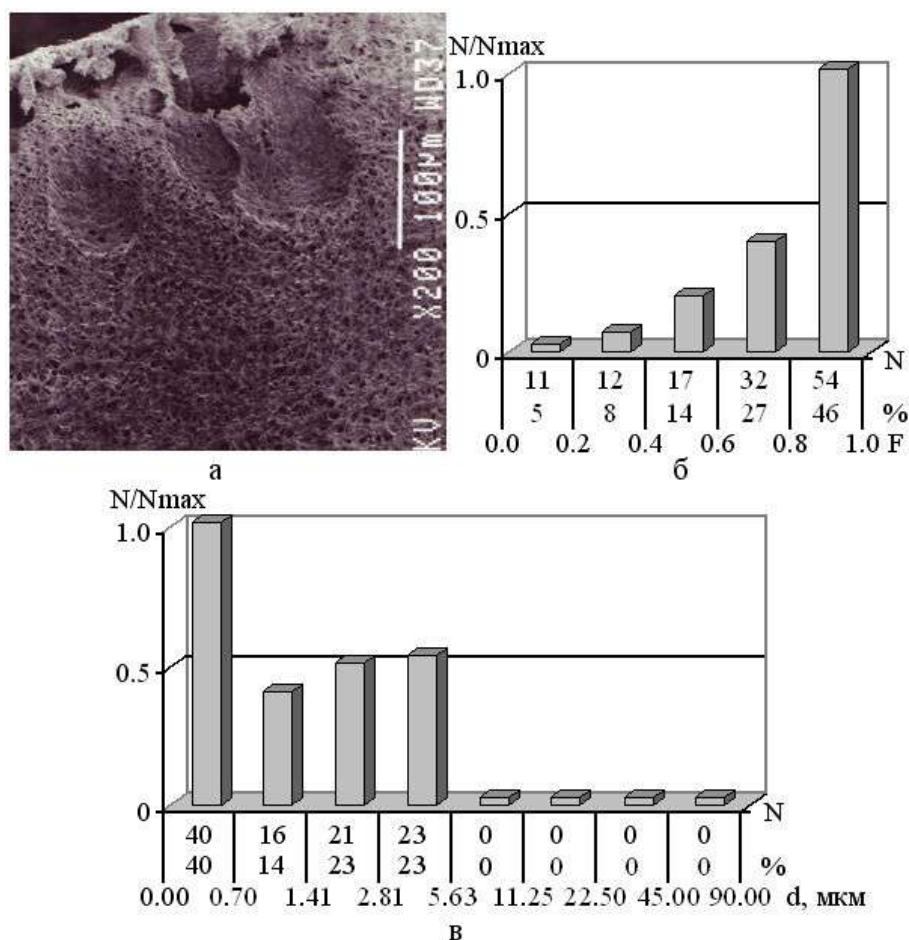
**Рис. 3.24. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE-18*, модифицированной глицерином, после промывки. Увеличение 200.**

На рис. 3.25-3.33 представлены микрофотографии пористых пленок, полученных из ряда модифицированных композиций после операции сушки.

На рис. 3.25 - 3.26 приведены микрофотографии пленок полученных из растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18, модифицированных алкилсульфонатом (рис.3.25) и диамином (рис.3.26).



**Рис. 3.25. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE*-18, модифицированной алкилсульфонатом, после сушки. Увеличение 100.**



**Рис. 3.26. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE-18*, модифицированной диаминном, после сушки. Увеличение 200.**

Видно, что анионактивный ПАВ – алкилсульфонат дает возможность получения покрытий, структура поперечных срезов которых, характеризуется наличием крупных каплевидных пор, пронизывающих большую часть толщины образца. Диаметр таких пор у основания достигает порядка 80-100 мкм. Основная доля приходится на поры диаметром от 2,34 до 9,98 мкм. Совершенно иная картина имеет место при использовании катионактивного ПАВ - диамина (рис.3.26), способствующего формированию мелкопористой структуры с порами



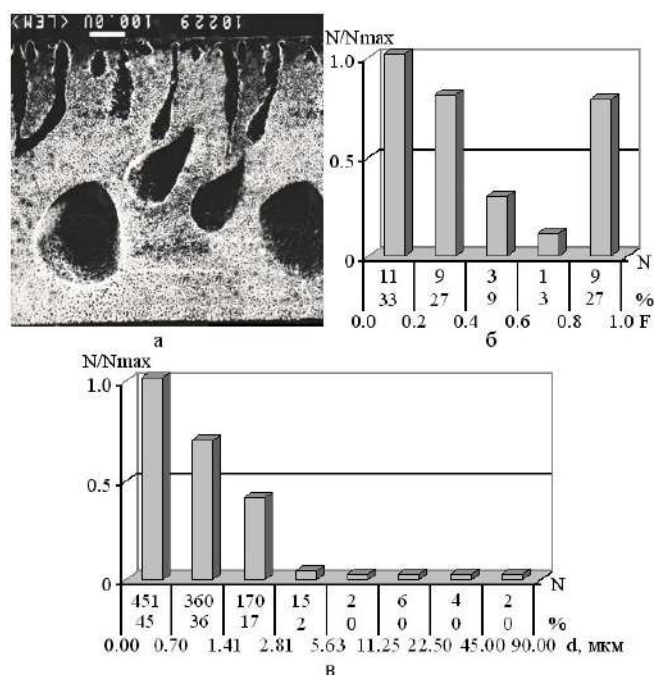
размером от 0,7 до 5,63 мкм и единичными макропорами, диаметром 50-100 мкм.

Морфологическая структура полученных образцов характеризуется резко отличающимися кривыми дифференциального распределения пор по размерам (3.25-3.26 в) и по форме (3.25-3.26 б). Если для образцов, модифицированных алкилсульфонатом характерно наличие сильновытянутых пор, содержание которых составляет порядка 61%, то для пленок с диамином, количество таких пор менее 4% (рис.4.15 в) и образуются поры преимущественно круглой формы. Для образцов, модифицированных диамином характерно большое содержание (40%) микропор с  $d \leq 0,7$  мкм и практически отсутствуют крупные поры с  $d \geq 5,63$  мкм. Для пленок с алкилсульфонатом общая пористость составляет порядка 65%, для пленок с диамином 43%.

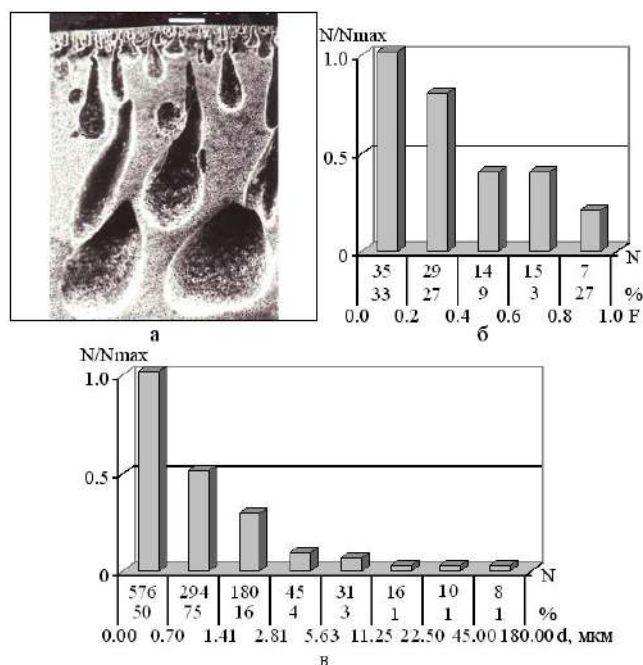
На рис 3.27 -3.28 представлены фотографии пленок на основе ПЭУ марки Витур 6253, модифицированные этанолом (20 мас.ч) и изопропанолом (20 мас.ч).

Видно, что введение в раствор ПЭУ спиртов приводит к изменениям морфологии поперечных срезов. Несмотря на то, что в целом, каркас пленок остается мелкопористым, существенно увеличивается количество крупных пор, пронизывающих  $\frac{1}{2}$  толщины пленок. На срезе пленки, модифицированной изопропанолом (рис.3.27), отчетливо видно наличие поверхностного слоя с большим количеством мелких каплевидных пор на единицу поверхности образцов.

Гистограммы распределения пор по размерам (рис. 3.27-3.28 в) свидетельствуют об увеличении размерного диапазона пор, как за счет появления в пленках микропор с  $d \leq 0,7$  мкм, так и макропор с  $d$  от 50 до 90 мкм.



**Рис.3.27. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Витур 6253, модифицированной этанолом ( 20 мас.ч), после сушки. Увеличение 100.**



**Рис. 3.28. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Витур 6253, модифицированной изопропанолом (20 мас.ч), после сушки .Увеличение 100.**

При этом значительно увеличивается количество вытянутых пор с диаметром 5,763 - 22,5 мкм. Относительная пористость образцов, модифицированных этанолом составляет - 40%, изопропанолом - 46%.

Введение в раствор ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18 40 об. % изопропанола (рис.3.29 ) приводит к формированию структуры с сильно вытянутыми порами, пронизывающими всю толщину образца. При этом видно наличие трех уровней пористости: верхнего, состоящего из микропор, среднего с порами преимущественно цилиндрической формы и нижнего крупнопористого с каплеобразными порами диаметром 50-200 мкм. Общая пористость таких образцов достигает порядка 75%, средний диаметр пор 29 мкм.

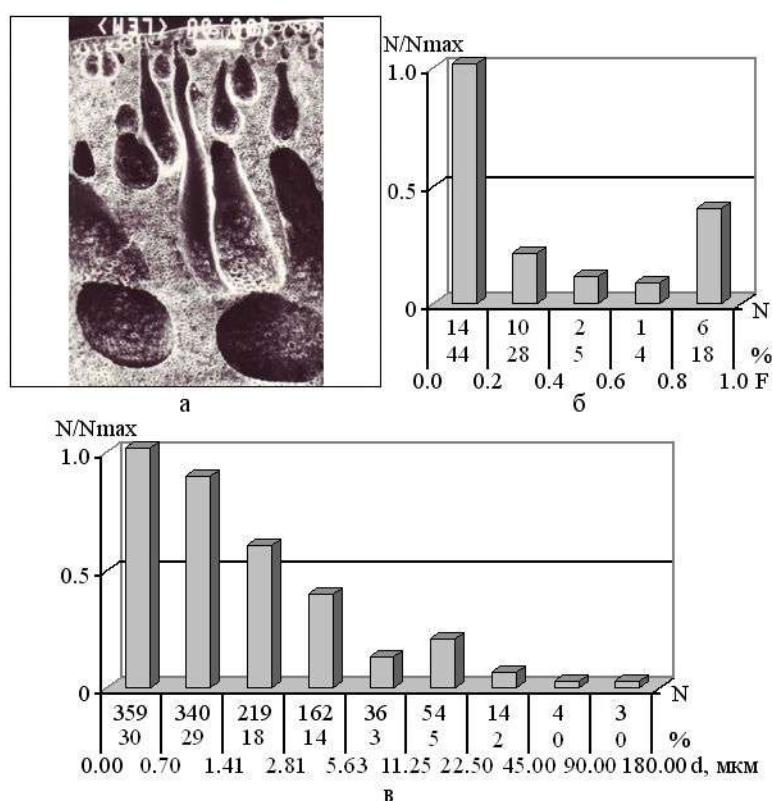
Аналогичный характер пористой структуры наблюдается у пленок, модифицированных глицерином (рис.3.30) и ПЭГ (рис.3.31), но при более низкой их дозировке (10 мас.ч). Относительная пористость пленок модифицированных этими спиртами составляет порядка 85%.

Анализ дифференциального распределения пор по форме и размерам (рис. 3.27 – 3.31 б, в) показал, что в случае модификации растворов ПЭУ, исследуемых марок, спиртами алифатического ряда, формируется более

развитая, равномерная, как по размерам, так и по форме структура, где наряду с мелкими порами, преимущественно сферической формы, имеют место конические поры, выходящие на поверхность пленок. При этом поверхность стенок крупных пор имеет также развитую пористость.

На рис. 3.32-3.33 представлены микрофотографии структуры пленок, полученных из растворов ПЭУ марки Витур 6253, модифицированных ДМЭ ДЭГ (20 мас.ч) (рис 4.32 ) и ПАК (11 мас.ч) (рис. 3.33).

Видно, что в образцах наблюдается единичное присутствие крупных пор. В целом структура пленок характеризуется равномерной замкнутой пористостью по всему объему образцов. В случае использования ДМЭ ДЭГ основное процентное содержание, согласно гистограммы распределения пор по размерам (рис.3.32 в), составляют поры с  $d$  от 2,34 до 18,75 мкм. Поры большего размера в морфологии среза присутствуют в единичном количестве. При этом относительная пористость пленок составляет порядка 42%, а средний диаметр пор 2,5 мкм



**Рис. 3.29. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE-18*, модифицированной изопропанолом (40 мас.ч), после сушки. Увеличение 100.**

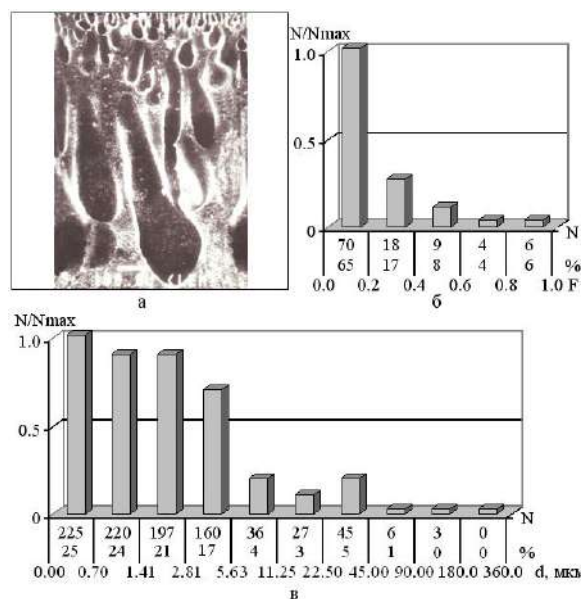


Рис. 3.30. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE-18*, модифицированной глицерином (10 мас.ч), после сушки. Увеличение 100

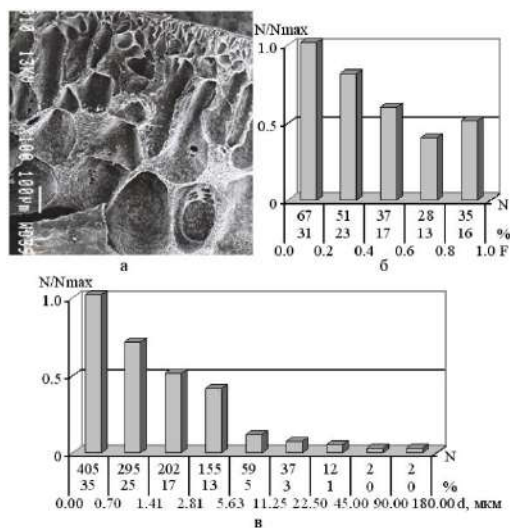
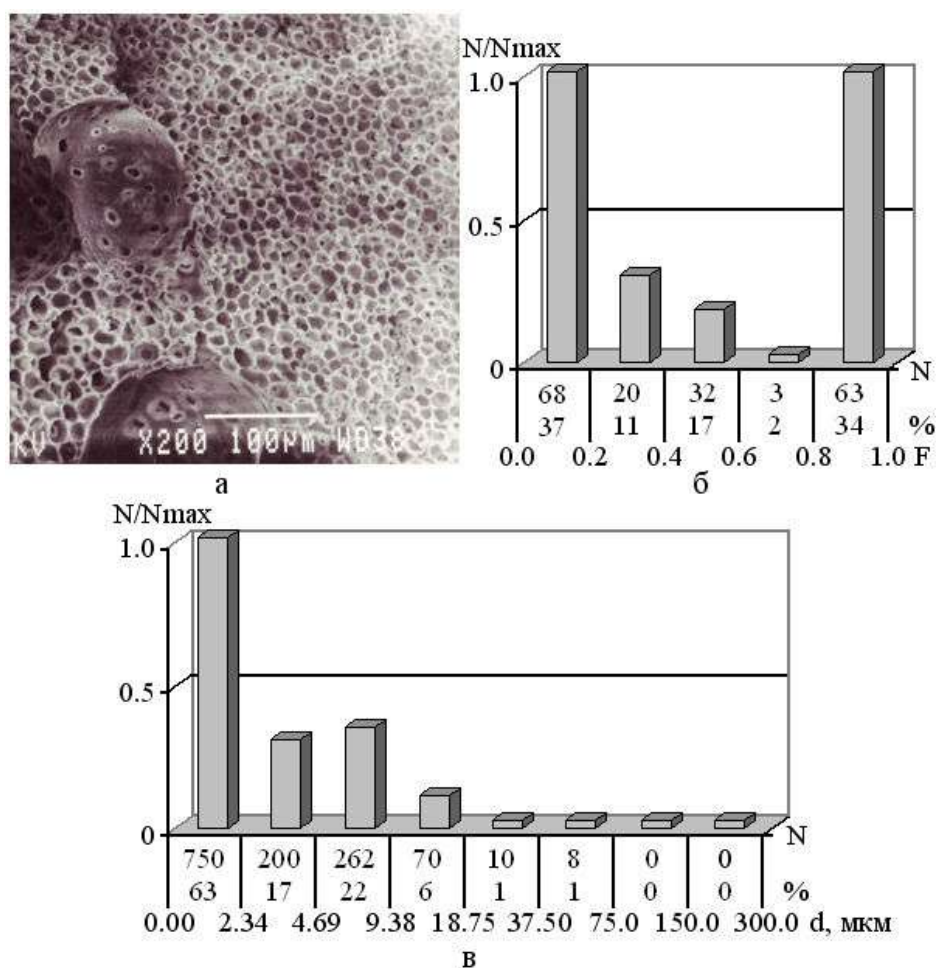
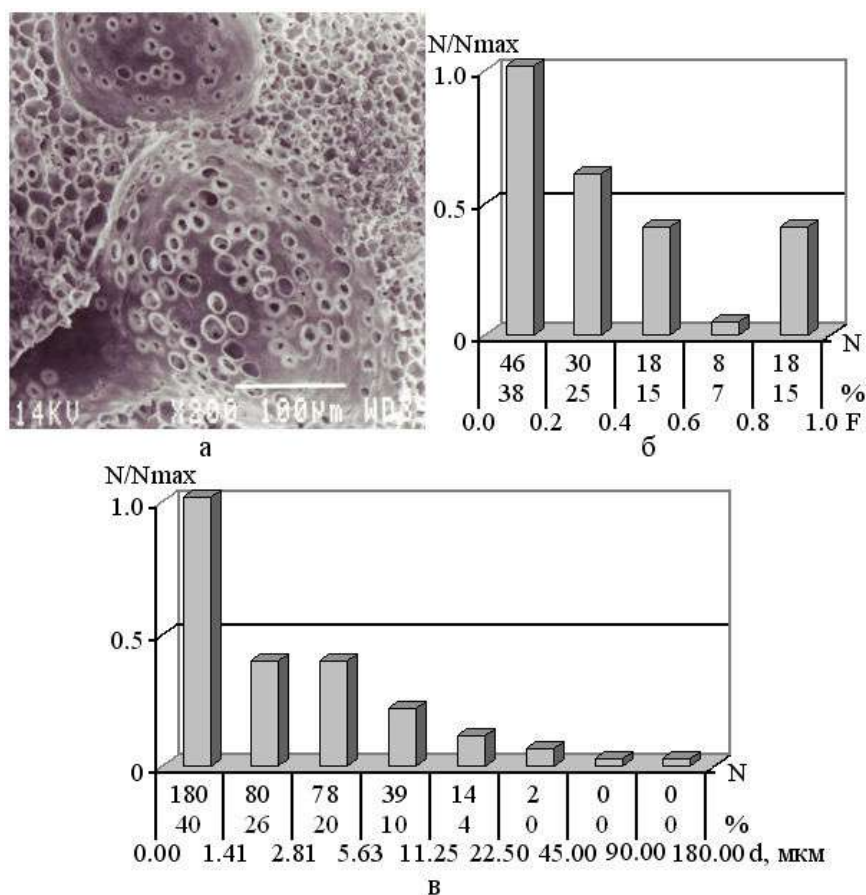


Рис. 3.31. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Санпрен *LQE-18*, модифицированной ПЭГ (10 мас.ч), после сушки. Увеличение 100

При использовании ПАК разброс пор по размерам составляет от 1,41 до 22.5 мкм, при этом на долю пор малого диаметра приходится 40% (рис.3. 32 в). Относительная пористость образцов составляет порядка 23,1 %, а значение форм-фактора (рис.3.33 б) близкого к единице -15%.



**Рис. 3.32. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки марки Витур 6253, модифицированной ДМЭ ДЭГ (7,5 мас.ч), после сушки. Увеличение 200.**



**Рис. 3.33. Микрофотография (а) и гистограммы дифференциального распределения пор по форме (б) и по размерам (в) пористой ПЭУ пленки Марки Витур 6253, модифицированной ПАК (11 мас.ч), после сушки. Увеличение 200.**

В таблице 3.2 представлены значения относительной пористости ( $\Pi$ ) и среднего диаметра пор ( $d$ ) пористых пленок, сформированных из модифицированных растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18 на различных временных этапах фазового разделения.

Видно, что кинетика развития микроструктуры для исследуемых систем различна. Так, для раствора ПЭУ модифицированного алкилсульфонатом, интенсивное структурообразование происходит на начальной стадии процесса фазового разделения, затем, по-видимому, происходит перегруппировка возникших структурных образований,

приводящая к снижению пористости после промывки до 70 % и изменению среднего диаметра пор почти в 2 раза.

**Таблица 3.2**

**Пористость (П) и средний диаметр пор ( $d$ ) модифицированных пленок ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18, сформированных на разных стадиях**

Стадии процесса	Состав композиции					
	Санпрен <i>LQE</i> -18- алкилсульфонат (3,5 мас.ч)		Санпрен <i>LQE</i> -18- диамин (3,5 мас. ч)		Санпрен <i>LQE</i> -18- глицерин (40 об. %)	
	П, %	$d$ , мкм	П, %	$d$ , мкм	П, %	$d$ , мкм
Фазовое разделение, мин						
10	87,0	50,1	10,4	13,9	65,0	20,1
20	75,1	49,8	20,4	8,7	70,0	15,7
После:						
промывки	70,0	20,7	64,0	2,9	90,3	20,0
сушки	65,5	18,9	43,0	5,5	87,0	25,1

В случае модификации раствора глицерином, как и для немодифицированных растворов, прослеживается тенденция к интенсификации процесса структурообразования по мере увеличения времени фазового разделения. При этом уже по истечении 10 минут, относительная пористость составляет порядка 65%. Характерно, что дальнейшее проведение процесса фазового разделения практически не оказывает влияния на средний диаметр пор, что может свидетельствовать о стабильности образующихся структур.

В целом, проводя сопоставительный анализ результатов фиксации пористой структуры пленок модифицированных растворов ПЭУ



полученных на промежуточных стадиях процесса фазового разделения, очевидно, что для таких систем как немодифицированные растворы ПЭУ, а также растворы, модифицированные диамином, конвективные потоки, способствующие образованию каплевидных макрополостей, имеют роль только на начальных стадиях фазового разделения. Увеличение продолжительности нахождения студня в осадительной ванне способствует развитию микроструктуры в объеме образца. Для растворов, модифицированных спиртом и алкилсульфонатом, возникающие на начальных этапах процесса фазового разделения диффузионные потоки, обеспечивают интенсивное проникновение нерастворителя в глубь полимерного слоя, способствуя образованию довольно крупных макрополостей, вытянутых в направлении продвижения фронта осаждения полимера из раствора. Увеличение продолжительности фазового разделения способствует развитию микроструктуры, как на фоне сформированных вытянутых макроканалов, так и в объеме образца.

В таблице 3.3 приведены значения пористости образцов, рассчитанные по данным жидкостной пикнометрии для пленок на основе ряда модифицированных композиций.

Если для немодифицированных растворов ПЭУ наблюдалась достаточно высокая корреляция в значениях пористости, полученных в результате цифрового анализа РЭМ изображений и жидкостной пикнометрии, то в случае использования модифицированных растворов, пикнометрические значения пористости существенно выше аналогичных, полученных по данным анализа РЭМ изображений.

Столь существенная разница может быть связана с присутствием в модифицированных пленках микропор с диаметром менее 0,7 мкм, которые не фиксировались компьютерной программой.

**Таблица 3.3**

**Влияние модифицирующих добавок на пористость (П) ПЭУ пленок**

Состав композиции	$\rho_{\text{каж}}, \text{ г/см}^3$	$\rho_{\text{ист}}, \text{ г/см}^3$	П, %	П*, %
Санпрен <i>LQE</i> -18	1,1095	1,8490	40,1	38
Витур P0112	1,0097	1,8032	18,9	16
Витур 6253	1,0085	1,3269	24,2	23,5
Санпрен <i>LQE</i> -18- алкилсульфонат (3,5 мас.ч)	0,2717	1,4080	80,7	65
Санпрен <i>LQE</i> -18- диамин(3,5 мас.ч)	0,4000	1,0000	60,1	43
Витур 6253 –этанол (20 мас.ч)	0,3872	1,7975	49,0	40
Витур 6253 – изопропанол (20 мас.ч)	0,5789	1,3116	56,7	46,1
Санпрен <i>LQE</i> -18- изопропанол (40 мас.ч)	0,2564	1,3710	81,3	75
Санпрен <i>LQE</i> -18- глицерин (10 мас.ч)	0,2980	1,4328	87,1	85
Санпрен <i>LQE</i> -18- ПЭГ(10 мас.ч)	0,2910	0,6130	82,1	85

\* - пористость, определенная путем цифрового анализа РЭМ изображений

В целом же очевидно, что модификация растворов ПЭУ всех исследуемых марок приводит к получению высокопористых структур. В наибольшей степени модифицирующий эффект проявляется для пленок на основе ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18 модифицированных алкилсульфонатом, изопропанолом, глицерином и полиэтиленгликолем.

Методом ртутной порометрии было установлено, что немодифицированные образцы на основе ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18 обладают порами, диаметр которых лежит в диапазоне от 0,2 до 17,5 мкм, диапазон размеров пор образцов на основе Витура P0112, в общем, совпадает с размерами пор пленок на основе Санпрена, но в отличие от последнего в них не обнаружены поры с диаметром менее 0,8 мкм.

Аналогичные исследования для ряда модифицированных композиций (табл. 3.4) показали, что модификация растворов спиртами алифатического ряда существенно влияет на пористую структуру образцов полученных из композиций на основе Витура P0112 и Санпрена *LQE* -18. Так, в случае растворов модифицированных изопропанолом или глицерином, в пленках появляются поры с диаметром больше 17,5 мкм, при этом размерный диапазон расширяется также за счет наличия в образцах более мелких пор, размером 0,05-0,1 мкм.

Следует отметить, что наряду с изменением диапазона размера пор, модификация влияет также на соотношение количества пор с различным диаметром. Так, в случае модификации образцов на основе Санпрена значительно увеличивается объем пор с диаметром от 3,5 до 8,7 мкм, при этом объем пор средних размеров остается практически таким же, как у немодифицированных образцов и незначительно увеличивается объем мелких пор с диаметром менее 0,4 мкм.

В случае образцов на основе Витура введение этанола способствует значительному росту количества средних пор с  $d$  от 3,5 до 17,5 мкм при этом объем мелких пор остается практически неизменным. Модификация образцов на основе Витура изопропанолом изменяет распределение пор по размерам, как за счет увеличения количества мелких пор с  $d \leq 0,8$  мкм, так и крупных пор с  $d \geq 17,5$  мкм.

**Таблица 3.4**

**Интегральный объем пор по диаметрам для пленок на основе  
Санпрена *LQE* -18 (а) и Витура P0112 (б)**

Предел диаметра пор, мкм	Объем пор, %							
	1		2		3		4	
	а	б	а	б	а	б	а	б
17,5	2,0	1,2	10,1	19,8	12,0	40,0	17,0	20,1
8,7	3,5	1,9	14,7	1,9	18,7	33,9	19,0	26,7
5,0	20,0	3,8	30,9	3,0	40,9	15,8	41,5	30,0
3,5	45,5	10,5	56,7	25,0	50,3	16,0	49,7	45,6
2,3	59,4	20,5	68,0	60,1	51,9	19,7	50,6	51,3
1,75	60,0	52,4	68,9	61,2	60,9	50,6	53,4	55,9
0,8	60,5	50,3	69,0	61,2	62,3	51,6	58,2	64,6
0,4	61,5	50,3	69,7	61,4	69,5	59,3	69,4	67,7
0,2	62,0	50,3	70,0	63,8	70,0	65,2	70,9	68,0
0,1	62,0	50,3	70,0	64,7	71,0	65,2	73,9	68,1
0,05	62,0	50,3	70,0	65,2	71,2	65,2	73,9	68,1

При использовании глицерина резко увеличивается, как количество средних пор с  $d$  от 1,75 до 8,7 мкм, так и количество мелких пор с  $d \leq 0,4$  мкм, которые отсутствовали у немодифицированных образцов.

В целом, ртутно–порометрические исследования показали достаточно высокую корреляцию с методом цифрового анализа РЭМ изображений и подтвердили модифицирующее влияние спиртов алифатического ряда на структуру пористых образцов, полученных из ПЭУ разных марок.

Несмотря на некоторые различия в характеристиках пористости, можно отметить общие закономерности модификации. Во-первых, модифицирующие добавки привели к значительному расширению диапазона изменения пор по размерам. При этом и в случае модификации Санпрена, и в случае модификации Витура значительно увеличилось, как количество средних пор с диаметром от 0,8 до 8,6

мкм, так и появились, отсутствующие у немодифицированных образцов поры с  $d \leq 0,1$  мкм.

Для ряда образцов, полученных на основе исследуемых композиций, были определены удельная поверхность по ртути и азоту (табл.3.5).

**Таблица 3.5**

**Влияние модифицирующих добавок на удельную поверхность  
ПЭУ пленок**

Марка ПЭУ	Модифицирующая добавка	Удельная поверхность по ртути, м <sup>2</sup> /г	Удельная поверхность по азоту, м <sup>2</sup> /г
Санпрен <i>LQE</i> -18	-	1,2	1,45
	этанол (20 мас.ч)	2,4	2,44
	изопропанол (40мас.ч)	2,7	6,71
	глицерин (10 мас.ч)	3,7	6,77
Витур P0112	-	0,54	0,62
	этанол (20 мас.ч)	1,9	2,9
	изопропанол (40 мас.ч)	2,0	3,5
	глицерин (10 мас.ч)	4,1	6,25

Как следует из данных таблицы, модификация пористых пленок спиртами приводит к увеличению удельной поверхности, как по ртути, так и по азоту. Отклонение значений в большую сторону, по сравнению с немодифицированными образцами, свидетельствует о наличии в образцах, наряду с крупными порами, большого количества микропор. Сравнивая данные изменения удельной поверхности по ртути и азоту, можно отметить следующие особенности. Если у немодифицированных образцов Санпрена и Витура удельная поверхность по ртути фактически не отличается от удельной поверхности по

азоту, что говорит об отсутствии в них пор радиусом менее 0,1 мкм, в случае модификации образцов этанолом, удельная поверхность пленок на основе Санпрена несколько повышается, что происходит, по видимому, за счет увеличения количества средних пор, но удельная поверхность по ртути остается фактически одинаковой с удельной поверхностью по азоту. В случае образцов Витура с этанолом, удельная поверхность по азоту выше, чем по ртути, что, вероятно, связано со значительным увеличением количества мелких пор (табл.4.5), которые в большей степени влияют на удельную поверхность.

При использовании в качестве модифицирующих добавок изопропанола и глицерина заметно более значительное увеличение удельной поверхности образцов на основе ПЭУ обеих марок. Несмотря на то, что данные РЭМ и ртутно-порометрические исследования указали на увеличение в этих образцах количества крупных пор, высокие значения удельной поверхности по азоту свидетельствуют о наличии в них мелких пор с  $d \leq 0,1$  мкм, которые можно определить только этим методом структурного анализа

Подводя итог исследований влияния модифицирующих добавок на характер пористой структуры покрытий, следует отметить следующее.

Все выбранные добавки являются сильными модификаторами пористой структуры. Введение их в растворы ПЭУ исследуемых марок приводит к образованию различных по морфологии пористых структур. Так, образцы, модифицированные спиртами и анионактивным ПАВ, характеризуются наличием сильно вытянутых каплевидных пор с высокоразвитой поверхностью стенок, пронизывающими почти всю толщину образцов. Использование диамина, ПАК и ДМЭ ДЭГ, напротив, приводит к получению пленок с мелкопористой

структурой, состоящей преимущественно из пор строго сферической формы.

Введение в исследуемые растворы спиртов позволило значительно расширить диапазон изменения пор, и что наиболее важно, почти в каждом из исследуемых образцов увеличить количество мелких пор с  $d \leq 0,1$  мкм, дефицит которых наблюдается у немодифицированных ПЭУ пленок и является одной из причин более низких значений удельной поверхности СК по сравнению с натуральной.

Модификация растворов ПЭУ спиртами алифатического ряда привела к увеличению общей пористости образцов на основе Санпрена  $LQE$  -18 до 60-80 %, что в 2-4 раза выше, чем у немодифицированных покрытий. Пористость пленок на основе Витуров увеличилась с 16-20 %, у немодифицированных образцов, до 40-50 % у модифицированных.

Ртутно-порометрические исследования показали, что увеличение общей пористости образцов на основе ПЭУ всех исследуемых марок происходит как за счет увеличения количества крупных пор, так и мелких, что подтверждено также данными сорбционных исследований по азоту (табл.3.5).

### **3.3. МОРФОЛОГИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЭУ ПОКРЫТИЙ**

Переходя к рассмотрению проблемы образования пор специфической каплевидной формы, следует заметить, что такие структуры являются весьма характерными как для гибкоцепных, так и для жесткоцепных полимеров. Однако разное количество подобных пор на

единицу поверхности пленок, разная глубина их проникновения, разный диаметр их основания, свидетельствуют о наличии определенных факторов, характеризующих ту или иную их морфологию.

По-видимому, диаметр капли в основании и в поверхностном слое, а также глубина ее «врастания» будут определяться не только скоростью продвижения осадителя, но и состоянием раствора, окружающего каплевидную полость, а также структурой стенок этой полости.

Систему, состоящую из раствора полимера, приведенного в контакт с нерастворителем, можно рассматривать, как систему с межфазным поверхностным натяжением на границе жидкость-жидкость. При этом исчезновение межфазного натяжения двух смешивающихся жидкостей протекает во времени и зависит от скорости взаимной диффузии молекул.

Поверхностные явления тесно связаны с процессами, происходящими в объемных слоях, вследствие чего, изменения условий на поверхности раздела влечет за собой изменение различных физико-химических характеристик не только в жидкой, но и в твердой фазе. Установление подобной связи позволяет целенаправленно решать многие вопросы получения полимерных материалов с заданной структурой и свойствами.

Для оценки изменения поверхностных свойств системы использовали монолитные пленки, полученные из растворов ПЭУ, модифицированных спиртами алифатического ряда, ПАК и ДМЭ диэтиленгликоля, при применении которых формировали покрытия с различной пористой структурой. В этих целях была использована методика определения краевого угла смачивания ПЭУ пленок, примененная в работе / 150 / для изучения взаимодействия в системе ПЭУ – ПАВ.



Автором было показано, что при введении в раствор ПЭУ анио-  
нактивных ПАВ, в том числе и алкилсульфоната, происходит резкое  
уменьшение краевого угла смачивания в воде модифицированных  
ПЭУ пленок. При использовании гидрофобных ПАВ краевой угол  
смачивания, напротив, возрастал, по сравнению с пленкой из немоди-  
фицированного раствора ПЭУ. Такое поведение пленок привело к вы-  
воду о возникновении на ее поверхности адсорбционного слоя, кото-  
рый образуют молекулы ПАВ сначала на границе раствор-полимер-  
воздух, а затем раствор–нерастворитель.

В случае использования гидрофилизующих добавок, этот слой  
ориентирован полярными группами к границе раздела и они облегча-  
ют перемещение воды к внутренним слоям раствора ПЭУ, а в случае  
использования гидрофобизующих добавок, замедляют диффузию не-  
растворителя. Этот вывод был подтвержден проведением экспери-  
мента по оценке способности воды к проникновению через монолит-  
ную пленку путем определения электрохимического мембранного по-  
тенциала.

Из уравнения Нернста для определения концентрации анионов

$$E = E^0_{AgCl/Ag} - (RT/F) \ln a_{Cl} \quad (3.1)$$

где  $E^0_{AgCl/Ag}$  – стандартный электродный потенциал;  $R$  – универсальная газо-  
вая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $F$  – число Фарадея;  $a$  – активный  
анион

следует, что с уменьшением концентрации анионов, электрохимиче-  
ский потенциал увеличивается.

Связь между концентрацией растворенного вещества, его количеством адсорбированном на границе раздела фаз  $\Gamma$  и поверхностным натяжением  $\sigma$  на этой границе описывается уравнением Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (3.2)$$

Очевидно, что если  $\sigma$  увеличивается с повышением концентрации, т.е.  $d\sigma/dc > 0$ , то  $\Gamma < 0$ , или концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем во всем объеме (отрицательная адсорбция), если  $d\sigma/dc < 0$ , то  $\Gamma > 0$  и имеет место положительная адсорбция.

Для водных растворов неорганических солей  $\Gamma < 0$ , поэтому на поверхности мембраны адсорбируется слой воды.

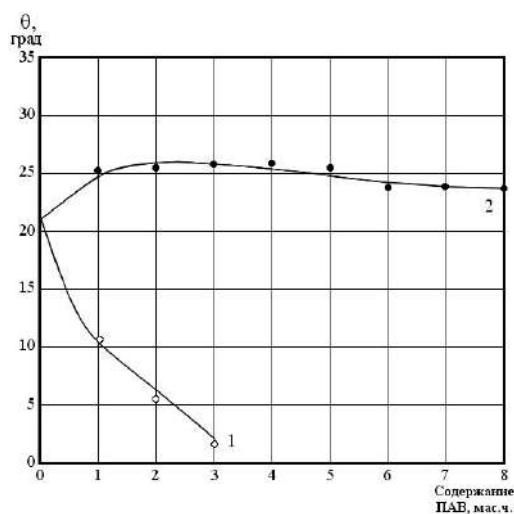
Вода может проникнуть в мембрану и связаться водородными связями с функциональными группами полимера. При этом образуется слой связанной с мембраной воды, что приводит к увеличению концентрации анионов во внутреннем растворе и к падению электрохимического потенциала

При отсутствии взаимодействия между водой и полимером (гидрофобная поверхность пленки) мембрана недоступна для проникновения воды и ее потенциал будет увеличиваться относительно немодифицированной мембраны.

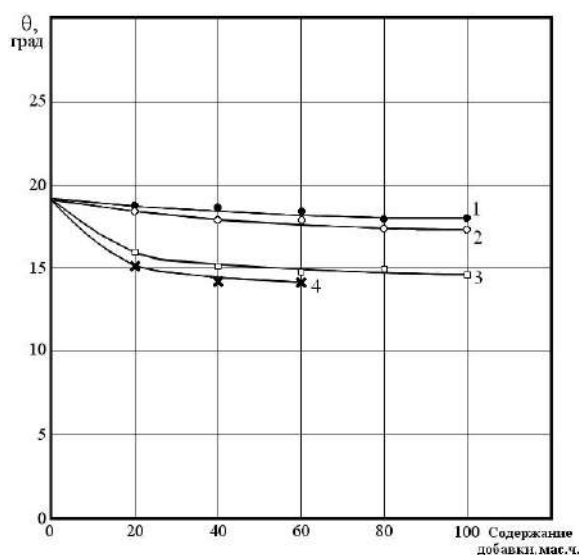
На рис. 3.34-3.36 показано влияние модифицирующих добавок на краевой угол смачивания монолитных ПЭУ пленок дистиллированной водой.

В случае применения алкилсульфоната (рис.3.34) происходит хорошее смачивание пленок водой, что приводит к снижению краевого угла смачивания. При использовании диамина краевой угол смачи-

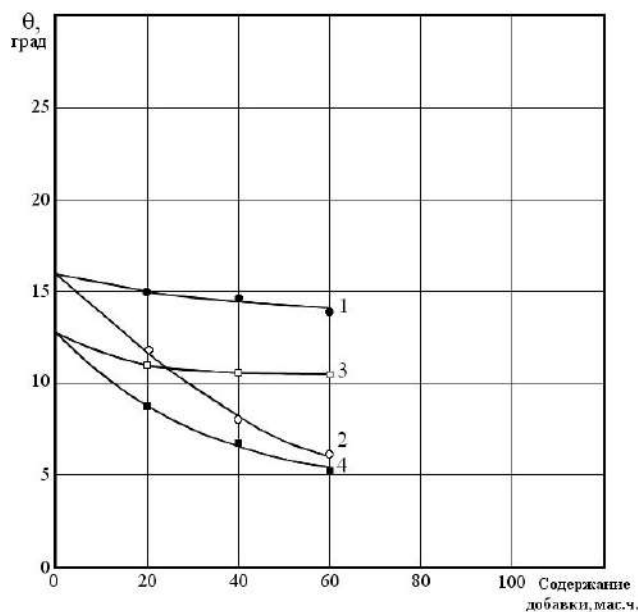
вания несколько возростал, по сравнению с пленкой, полученной из немодифицированного раствора /150/.



**Рис. 3.34. Влияние содержания ПАВ (мас.ч) на краевой угол смачивания монолитных ПЭУ пленок марки Санпрен *LQE-18* дистиллированной водой: 1- алкилсульфонат; 2 – диамин.  $T=25\pm0,1^{\circ}\text{C}$ .**



**Рис. 3.35. Влияние содержания модифицирующих добавок на краевой угол смачивания монолитных ПЭУ пленок марки Санпрен *LQE-18* дистиллированной водой: 1-этанол; 2 –изопропанол; 3 – бутанол; 4 –глицерин,  $T=25\pm0,1^{\circ}\text{C}$ .**



**Рис. 3.36. Влияние содержания модифицирующих добавок на краевой угол смачивания монолитных ПЭУ пленок дистиллированной водой : 1 - Витур Р 0112 - глицерин; 2- Витур Р 0112 –ПАК; 3 –Витур 6253 –глицерин; 4 – Витур 6253-ПАК.  $T=25\pm0,1^{\circ}\text{C}$ .**

Применение спиртов алифатического ряда (рис.3.35), независимо от их содержания в композиции, практически не оказало влияние на изменение краевого угла смачивания ПЭУ пленок, что может свидетельствовать об отсутствии этих компонентов в монолитных мембранах, полученных из модифицированных растворов, и указывает на отсутствие взаимодействия между спиртами и полимером.

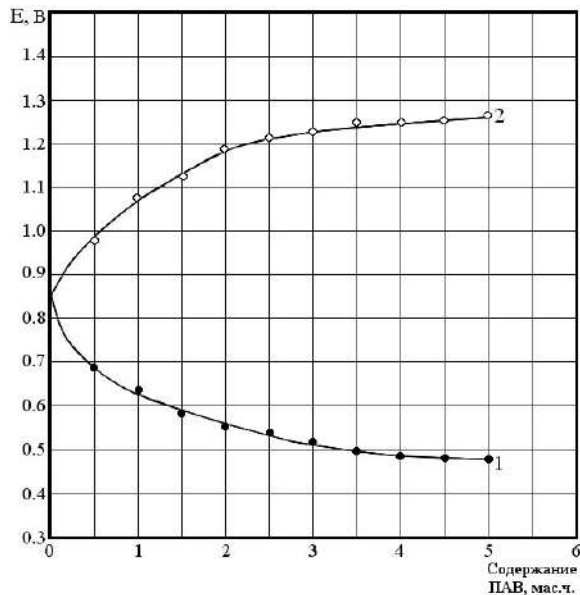
Поскольку очевидно существенное влияние ПАВ на поверхностные свойства ПЭУ пленок и отсутствие такового в случае применения спиртов, логично предположить, что это должно, либо способствовать дальнейшему проникновению молекул нерастворителя вглубь раствора ПЭУ (в случае гидрофилизующих добавок) либо значитель-

но замедлять продвижение фронта структурообразования (в случае применения гидрофобизирующих добавок).

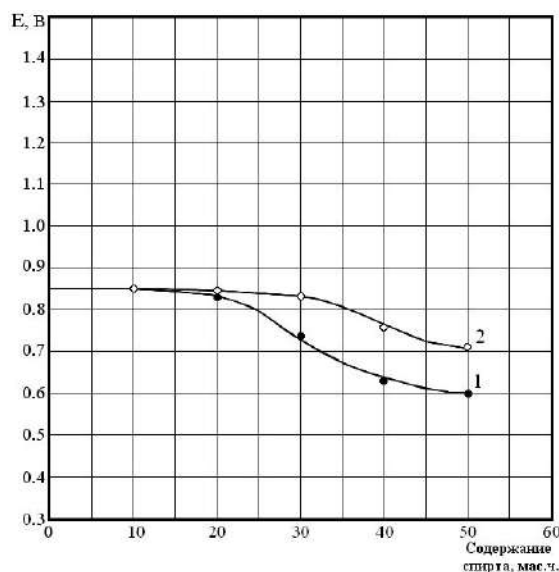
Для подтверждения или опровержения этого предположения в работе был определен электрохимический мембранный потенциал, позволяющий оценить способность воды к проникновению через монослойную ПЭУ пленку.

ПЭУ пленка была модифицирована различными количествами глицерина и бутанола. Результаты проведенных исследований в сравнении с пленками, модифицированными алкилсульфонатом и диаминном (рис.3.37), представлены на рис. 3.38

Как видно из рис. 3.37, использование алкилсульфоната приводит к падению электрохимического потенциала, а использование диамина к его повышению, по сравнению с немодифицированной пленкой.



**Рис. 3.37. Влияние содержания ПАВ на изменение электрохимического потенциала: 1 – алкилсульфонат; 2- диамин.  $T=25\pm0,1^{\circ}\text{C}$ .**



**Рис. 3.38. Влияние содержания спирта на изменение электрохимического потенциала: 1 – глицерин; 2 - бутанол.  $T=25\pm0,1^{\circ}\text{C}$ .**

Применение бутанола и глицерина при низком их содержании в растворе не оказывает влияния на изменение электрохимического потенциала. Увеличение содержания глицерина до 20 мас.ч и бутанола до 40 мас.ч приводит к его снижению. Учитывая различное влияние спиртов алифатического ряда и ПАВ на поверхностные свойства модифицированных ими ПЭУ пленок (изменение краевого угла смачивания) и принимая во внимание одинаковые тенденции изменения электрохимического мембранного потенциала (его снижение), очевидно, что в обоих случаях имеет место диффузия воды в глубь полимерного образца, но причины, инициирующие этот процесс, по-видимому, различны.

Поверхностно–активные вещества, обладая большей поверхностной активностью, легко адсорбируются на поверхности раздела пленка-воздух, способствуют быстрой диффузии воды в глубь образ-

ца. Кроме того, имеет место химическое взаимодействие между ПАВ и ПЭУ, вследствие чего происходит гидрофилизация пленки.

В случае применения спиртов процесс диффузии может быть связан только с особенностями надмолекулярной структуры модифицированной мембраны, так как измерение краевого угла смачивания указывает на полное отсутствие взаимодействия по водородным связям между спиртами и полимером.

В целом, хотя данный эксперимент и дает определенную информацию о диффузии нерастворителя через полимерную ПЭУ мембрану, он не учитывает еще одного явления во взаимодействии полимер–растворитель–осадитель, а именно явления десольватации.

Десольватация и взаимодействие полимер–растворитель–осадитель тесно связаны между собой по причине их существенного влияния на характер перехода раствор–гель. Суть этого перехода заключается в том, что как только молекулы растворителя отделяются от сольватированных полярных групп полимера, эти группы становятся свободными для образования внутримолекулярных, и в меньшей степени, межмолекулярных поперечных связей. По мере того как эти поперечные связи включают все больше и больше число узлов, наступает такой момент, когда молекулярная агрегация преобладает над дезагрегацией и образуется студень.

Несомненно, что такие факторы, как концентрация макромолекул в растворе и число мест способных к образованию поперечных связей в какой-либо определенный момент могут воздействовать на его структуру.

В любом полимерном растворе существует множество конкурирующих взаимодействий полимер–растворитель (П–Р) и полимер–полимер (П–П), которые стремятся, с одной стороны, увеличить сте-

пень дисперсности раствора, а с другой стороны – способствуют их агрегации макромолекул. Кроме изменения дисперсности может изменяться и конформация макромолекул.

В случае сильного взаимодействия П–Р молекулярная дисперсность преобладает над молекулярной агрегацией, когда преобладает взаимодействие П – П, наблюдается обратное явление /70/.

Эти факторы играют важную роль, поскольку дисперсность молекул полимера, в особенности на начальной стадии студнеобразования, т.е. непосредственно перед переходом раствора в студень, является единственным фактором, влияющим на их расположение в студне.

Если перенести все вышесказанное на конкретную систему ПЭУ– ДМФА – спирт, то, очевидно, будет иметь место следующая картина. Наряду с увеличением скорости фазового разделения в случае использования модифицированных растворов, которое было отмечено при исследовании кинетики фазового разделения и внешне проявлялось в быстром продвижении границы прозрачное - мутное по толщине образца, а, также учитывая характер структурообразования на промежуточных стадиях фазового разделения, астабилизация в матрице, окружающей каплеобразную полость с водой, будет происходить быстрее, чем это было бы в случае использования немодифицированных растворов. Если сравнить две системы ПЭУ - ДМФА - вода и ПЭУ – (ДМФА –спирт) – $\text{H}_2\text{O}$ , при прочих равных условиях, то в первой из них процесс образования студня вокруг "капли" будет происходить медленнее в силу того, что ДМФА, диффундирующий из еще достаточно текучего раствора, будет постоянно подрастворять стенку поры. Во второй системе, где растворяющая сила ДМФА снижена спиртами алифатического ряда, диффузия ДМФА происходит



быстро в силу большой вероятности взаимодействия воды со спиртами, которые будут увлекать за собой ДМФА. Следует заметить, что данные рассуждения находятся в удовлетворительной зависимости с исследованными поверхностными свойствами ПЭУ плёнок и определением электрохимического мембранного потенциала.

В случае сильного взаимодействия П–Р (для системы (ПЭУ–ДМФА)) молекулярная дисперсность будет преобладать над молекулярной агрегацией, по мере ухудшения качества растворителя ДМФА спиртами алифатического ряда будет усиливать взаимодействие П–П, по сравнению с немодифицированными системами, и возрастет его молекулярная агрегация, способствующая формированию более крупных пор.

Одним из факторов, отражающих структурную организацию раствора и влияющих на характер структуры пленок, главным образом на размер пор, является вязкость растворов /268/.

Известно, что при прочих равных условиях, в случае более вязковязких растворов при фазовом разделении молекулы полимера дольше сохраняют свою подвижность, что способствует формированию более плотной полимерной структуры с мелкими порами. Снижение вязкости раствора способствует ускорению процесса фазового разделения и образованию крупнопористых структур.

Возвращаясь к графику зависимости вязкости от содержания в системе модифицирующих добавок (рис. 3.1-3.3), следует отметить, что для всех систем в исследуемых диапазонах содержания добавок значения вязкости имеют достаточно широкий разброс. Так, например, вязкость композиции, содержащей 40 мас. ч. этанола, составляет 4 Па·с, а композиции, содержащей 40 мас.ч. глицерина - 15 Па·с, при этом образцы, полученные из указанных композиций, обладают

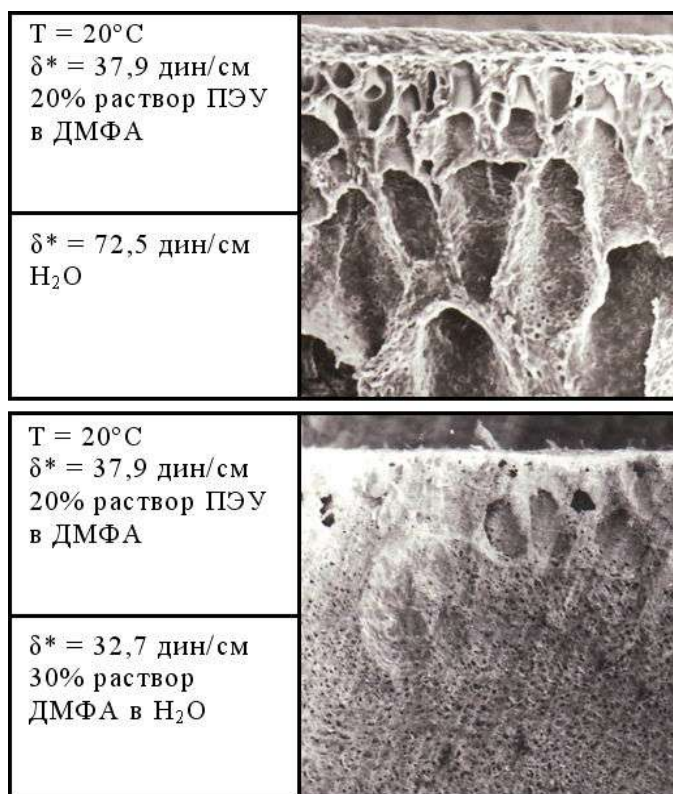
идентичными структурами и близкими характеристиками пористости. Эти же закономерности были выявлены для композиций, содержащих и другие модифицирующие добавки. Это ещё раз подтверждает, что, хотя вязкость и является фактором, влияющим на процесс структурообразования, ее абсолютная величина, в конечном счете, сама по себе не определяет характера пористой структуры, а является лишь отражением структурной организации раствора.

Известно, что при высокой концентрации нерастворителя в осадительной ванне, либо в случае применения чистого нерастворителя, кроме того, при низкой температуре, что в совокупности составляет «жёсткие» условия структурообразования, фазовое разделение растворов ПЭУ происходит с большой скоростью, при этом в структуре студня образуется тонкий поверхностный слой, контролирующий взаимодиффузию нерастворителя и растворителя и приводящий к наличию в готовых пленках так называемого "барьерного" слоя.

Учитывая тот факт, что введение спиртов алифатического ряда в раствор ПЭУ изменяет степень его подготовленности к процессу фазового разделения, являлось очевидным, что это может повлиять на состояние и структуру поверхностного слоя в момент начала фазового разделения и на микроструктуру пористых образцов в целом.

Переходя к анализу причины образования поверхностного слоя, следует отметить, что на сегодняшний день нет строго определенного взгляда на эту проблему, однако, многие авторы полагают, что различия в структуре и пористости поверхностного и лежащего ниже слоев в мембране, т.е. ее асимметричность, определяются соотношением между поверхностным натяжением ( $\sigma$ ) раствора и осадителя /41,44/. При большом различии величин поверхностного натяжения осадительной ванны и раствора (рис. 3.39 а) образуется асимметрич-

ная пленка с явно выраженным поверхностным слоем и наличием каплеобразных полостей, при незначительной разнице образуется мелкопористая структура.



**Рис. 3.39. Влияние соотношения величин поверхностного натяжения раствора и осадителя на пористую структуру ПЭУ пленок**

Учитывая вышесказанное, в работе были определены величины поверхностных натяжений композиций различных составов. Измерения проводили согласно методике, изложенной в разделе 2.2. Результаты исследований представлены в табл.3.6. Видно, что спирты алифатического ряда, так же как и алкилсульфонат, снижают поверхно-

стное натяжение растворов, что в совокупности с применением жёсткой осадительной ванны должно усиливать тенденции к образованию асимметричной крупнопористой пленки.

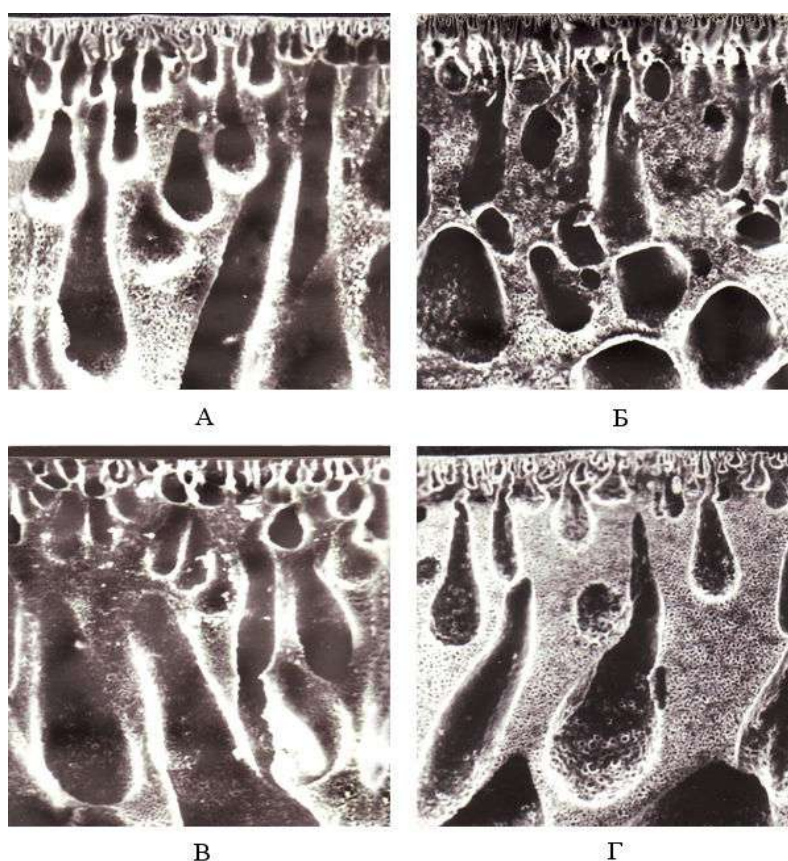
**Таблица 3.6**

**Влияние спиртов алифатического ряда на поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) растворов ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*.**

Наименование композиции	$\sigma$ , дин/см ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ )
ПЭУ – ДМФА	37,9
ПЭУ – ДМФА – изопропанол (мас.ч)	
20	36,8
40	34,8
60	33,1
80	31,2
ПЭУ – ДМФА – бутанол (мас.ч)	
20	36,8
40	34,1
60	33,5
80	32,8
100	32,5
ПЭУ – ДМФА – алкилсульфонат (мас.ч.)	
	35,7
1	34,6
2	34,1
3	30,9
4	32,3
5	

Для подтверждения этого предположения методом РЭМ был исследован ряд образцов, полученных из модифицированных композиций с использованием различных по составу ванн структурообразования. Как следует из фотографий, представленных на рис.4.40, пленки, полученные из различных композиций с использованием "жесткой" и "мягкой" ванн структурообразования характеризуются идентичными пористыми структурами, характер которых весьма слабо коррелирует со значениями  $\sigma$  растворов и осадительных ванн, и, по-видимому, определяется лишь модифицирующим влиянием спиртов.

Если считать верным утверждение о том, что осаждение в случае жестких условий структурообразования протекает при более высоком давлении внутри слоя ПЭУ раствора, и при этом образуется крупнопористая пленка с явно выраженным барьерным слоем, то в случае водной ванны, и в случае 30% водного раствора ДМФА, исходя из идентичности образующихся структур (рис.3.40), давление внутри слоя ПЭУ раствора должно быть примерно одинаковым.



**Рис. 3.40. Микрофотографии срезов пористых пленок на основе раствора ПЭУ марки Санпрен *LQE* -18, модифицированного спиртами: а – этанол ( 60 мас.ч); б – изопропанол (40 мас.ч); в- глицерин (20 мас.ч); г – бутанол (80 мас.ч) а,б – осадитель -  $H_2O$  при  $T=25\pm 0,5^0C$ ; в, г - 30 % р-р ДМФА в  $H_2O$  при  $T=30\pm 0,5^0C$**

Известно, что величина удельного давления прямо пропорциональна величине поверхностного натяжения ( $\sigma^*$ ) и обратно пропорциональна диаметру пор ( $d$ ). Ранее было показано, что величина поверхностного натяжения фактически не влияет на характер пористой структуры, однако  $\sigma^*$   $\text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$  равна 72,8 дин/см, а  $\sigma^*$  ДМФА при тех же условиях - 46,8 дин/см. Таким образом, одинаковое давление осадителя на слой раствора может создаваться лишь при условии равного диаметра пор поверхностного слоя. В случае более мягкого осадителя (30% р-р ДМФА в  $\text{H}_2\text{O}$ ) диаметр пор должен быть в 2 раза меньше диаметра пор по сравнению с применением жесткого осадителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Для проверки данного предположения при помощи электронно-сканирующей микроскопии были исследованы поверхности немодифицированных и модифицированных пленок, полученных при фазовом разделении в разных осадительных ваннах (табл.4.7).

**Таблица 3.7**

**Влияние спиртов алифатического ряда и условий структурообразования на диаметр пор поверхностного слоя пористых лицевых покрытий на основе ПЭУ марки Санпрен *LQE-18***

Исследуемые растворы	Диаметр пор, мкм	
	Вода	30% водный раствор ДМФА
ПЭУ- ДМФА	1-3	0,8-1
ПЭУ – ДМФА- бутанол (40 мас.ч)	5-7,5	2-4
ПЭУ-ДМФА-глицерин (20 мас.ч)	8-10	5-10

Видно, что наибольший диаметр пор зафиксирован у пленок, модифицированных спиртами, как в случае применения в качестве осадителя воды, так и 30% водного раствора ДМФА, что подтвержда-

ет высказанное ранее предположение о существенном влиянии на пористую структуру пленок состояния поверхностного слоя.

В целом, на основании исследования влияния спиртов алифатического ряда на процесс структурообразования растворов ПЭУ выявлено, что все спирты способствуют ускорению процесса фазового разделения, причем степень влияния зависит от их осаждающей способности и воздействия на вязкость растворов.

По-видимому, в случае использования модифицированных композиций размер пор образцов, их распределение, глубина проникновения, состояние стенок пор, будут, прежде всего, определяться интенсивностью процессов взаимодействия, происходящих в среде растворитель-осадитель.

В случае применения спиртов образование крупных «каплевидных» пор и фиксация мелких пор в матрице, окружающей крупные поры, происходит практически одновременно, что говорит о большой скорости диффузии в среде растворитель-осадитель, вследствие большого сродства спиртов к воде, увлекающих в процессе взаимодействия за собой растворитель ДМФА.

Все вышесказанное в совокупности с десольватационными процессами в системах ПЭУ–ДМФА–спирт, приводящими к преобладающему явлению молекулярной агрегации над молекулярной дисперсностью, определенным образом влияет на состояние стенок пор, делая их более пористыми, что нашло свое отражение в изменении общей пористости и удельной поверхности образцов, модифицированных спиртами алифатического ряда.

### **3.4. ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПЭУ ПОКРЫТИЙ К ДЕЙСТВИЮ СИЛ КАПИЛЛЯРНОЙ КОНТРАКЦИИ**

В разделе 2.1 было показано, что пористые структуры, сформированные из немодифицированных растворов ПЭУ всех исследуемых марок, являются неустойчивыми к действию сил капиллярной контракции, что приводит к их значительной усадке в процессе сушки.

Анализ влияния спиртов алифатического ряда на пористую структуру лицевых покрытий СК, проведенный в разделах 3.2 - 3.3, позволил выявить стабильность модифицирующего эффекта, который проявился в идентичности получаемых структур в широком диапазоне значений вязкости, а также при замене «мягкой» ванны структурообразования (30% водный раствор ДМФА) на «жесткую» (вода). Это позволило предположить, что решающее влияние на уровень внутренних напряжений в модифицированных системах и релаксацию в них внутренних напряжений будет оказывать структура раствора, создаваемая добавками, и определяющая их поведение на промежуточных стадиях фазового разделения и в процессе сушки.

Для проверки этого предположения в работе была определена усадка пористых пленок полученных из модифицированных растворов ПЭУ всех исследуемых марок. Результаты исследований приведены в табл.3.8.

Видно, что введение большинства модифицирующих добавок, приводит к существенному снижению равновесной усадки ПЭУ пленок. В наибольшей степени этот эффект проявляется при использовании спиртов алифатического ряда для модификации растворов ПЭУ марки Витур Р0112 и Витур 6253.



**Таблица 3.8**

**Усадка пористых пленок, полученных из модифицированных растворов ПЭУ при их фазовом разделении в воде и 30% водном растворе ДМФА**

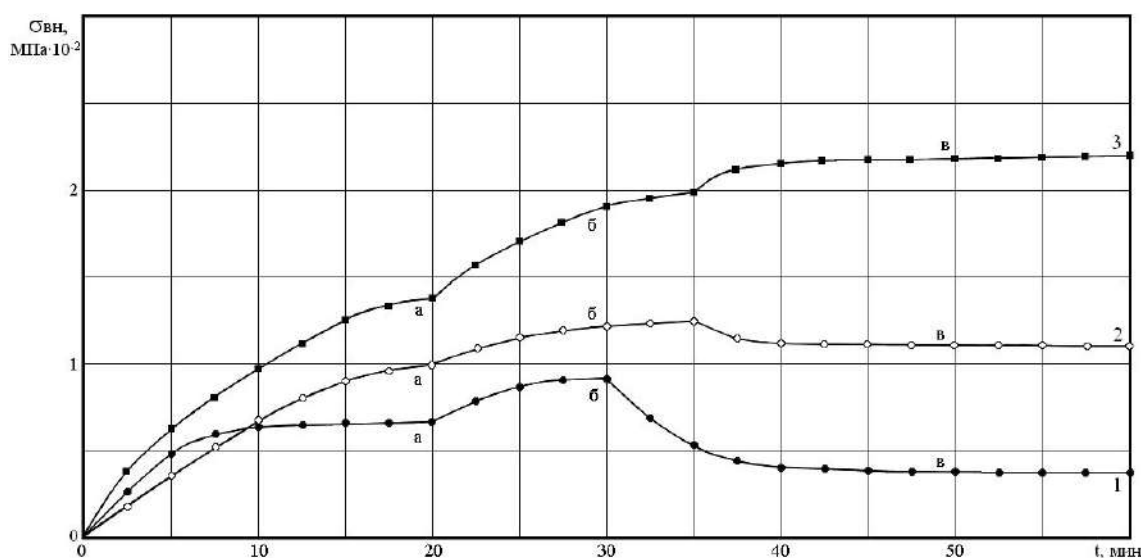
Состав композиции	Линейная усадка, %	
	Вода	30% р-р ДМФА в воде
Санпрен <i>LQE</i> -18	22,0	10,0
Витур P0112	34,6	25,1
Витур 6253	19,5	28,4
Санпрен <i>LQE</i> -18 –этанол (40 мас.ч)	4,3	5,1
-изопропанол (20 мас.ч.)	1,7	2,0
-глицерин (40 мас.ч.)	0,5	1
-ПЭГ (20 мас.ч)	1,2	1,5
Витур P0112 –этанол (40 мас.ч)	3,1	3,4
-изопропанол(20 мас.ч.)	2,8	3,0
-глицерин (40 мас.ч.)	0	0,1
-ПЭГ (20 мас.ч)	0	0,5
Витур 6253 –этанол (40 мас.ч)	0,49	0,2
-изопропанол (20 мас.ч)	0,4	0,1
-глицерин (40 мас.ч.)	0	0,2
-ПЭГ (20 мас.ч.)	0	0
Санпрен <i>LQE</i> -18 – ПАК (11 мас. ч.)	17	22
Санпрен <i>LQE</i> -18 – ДМДЭГ (20 мас.ч.)	8	10,7
Санпрен <i>LQE</i> -18 – диамин (3,5 мас.ч.)	13	8,9
Санпрен <i>LQE</i> -18 – алкилсульфонат(3,5)	9	3,6

\* Температура осадительной ванны 25<sup>0</sup>С, температура сушки 100<sup>0</sup>С.

Для анализа пленок, полученных из раствора ПЭУ марки Санпрен *LQE*-18, модифицированных диамином, алкилсульфонатом и глицерином был использован, изложенный в разд. 2.3 методологический подход, предполагающий для более корректной оценки уровня внутренних напряжений использование «приведенного» значения внут-

ренных напряжений, а также «структурного» показателя, находящихся в определенной зависимости с характером структуры полимерного студня и готовой полимерной пленки.

Данные структурного анализа для этих систем на промежуточных стадиях фазового разделения отражены в табл.3.2, а кинетические кривые развития внутренних напряжений представлены на рис. 3.41.



**Рис. 3.41. Кинетика развития внутренних напряжений в пористых пленках ПЭУ марки Санпрен *LQE-18*, модифицированных: 1 – глицерином; 2 – алкилсульфонатом; 3 – диамином.  $T=25\pm5^{\circ}\text{C}$**

Видно, что характер кривых для композиций, содержащих различные модифицирующие добавки, отличается, прежде всего, уровнем экспериментальных значений внутренних напряжений и кинетикой их нарастания, как на стадиях фазового разделения, так промывки и сушки.

Для всех систем наблюдается нарастание внутренних напряжений на стадии фазового разделения, вследствие происходящих процессов структурообразования. Однако, очевидно, что для раствора модифицированного глицерином, и в меньшей степени алкилсульфонатом, ход кривой носит более плавный характер и равновесное значение уровня внутренних напряжений достигается за промежуток времени, примерно в половину меньший аналогичному для немодифицированных растворов.

При промывке образцов, модифицированных алкилсульфонатом и диамином, рост уровня внутренних напряжений продолжается, причем для системы, модифицированной алкилсульфонатом более интенсивно. В случае применения глицерина внутренние напряжения на стадии промывки фактически не изменяются, а слегка заметное повышение можно отнести за счет погрешности эксперимента.

Характер кривых на стадии сушки в отличие от немодифицированных систем практически не меняется. Отсутствуют, как ниспадающие части кривых, характеризующие протекание релаксационных процессов, так и возрастающие – свидетельствующие о смыкании пор.

Для сопоставления уровня внутренних напряжений с уровнем линейной усадки и оценки склонности пленок к монолитизации были определены приведенные значения уровня внутренних напряжений и рассчитаны «структурные» показатели (табл.3.9).

Как следует из данных таблицы, введение в раствор ПЭУ глицерина приводит к формированию равновесной структуры уже на начальных стадиях структурообразования, о чем свидетельствуют низкие значения приведенного уровня внутренних напряжений и высокие

значения относительной пористости при фазовом разделении и промывки.

**Таблица 3.9**

**Экспериментальные и приведенные значения уровня внутренних напряжений**

Стадии структурообразования	Санпрен <i>LQE</i> -18 диамин		Санпрен <i>LQE</i> -18 алкилсульфонат		Санпрен <i>LQE</i> -18 глицерин	
	$\sigma_{\text{эксп}},$ МПа·10 <sup>-2</sup>	$\sigma_{\text{прив}},$ МПа·10 <sup>-2</sup>	$\sigma_{\text{эксп}},$ МПа·10 <sup>-2</sup>	$\sigma_{\text{прив}},$ МПа·10 <sup>-2</sup>	$\sigma_{\text{эксп}},$ МПа·10 <sup>-2</sup>	$\sigma_{\text{прив}},$ МПа·10 <sup>-2</sup>
Фазовое разделение	1,1	4,5	1,09	1,5	0,8	0,8
Промывка	1,5	2,3	1,5	1,6	1,0	1,1
Сушка	1,7	3,9	0,6	0,9	0,3	0,3

В случае применения алкилсульфоната видна тенденция снижения уровня внутренних напряжений, по-сравнению с немодифицированными растворами, но не столь очевидная как в случае использования глицерина. Применение диамина вызывает рост внутренних напряжений, что достаточно хорошо согласуется с медленной скоростью фазового разделения модифицированных им растворов и формированием плотной мелкопористой структуры. Следует отметить, что для пленки модифицированной диамином численное значение приведенного уровня внутренних напряжений на стадии сушки выше аналогичного для немодифицированной пленки из раствора ПЭУ.

В таблице 3.10 приведены значения «структурного показателя» и коэффициента пропорциональности для модифицированных образцов.

**Таблица 3.10**

**Значения «структурного показателя» и коэффициента пропорциональности  $K$  для модифицированных композиций**

Состав композиции	$\sigma_{пром} / \sigma_{ф.р}$	$K$	Линейная усадка, %
Санпрен <i>LQE</i> -18- диамин	0,5	16	8,9
Санпрен <i>LQE</i> -18- алкилсульфонат	1,3 1,1	6,6 7,27	3,6 1,0
Санпрен <i>LQE</i> -18 - глицерин			

Из данных таблицы следует, что все модифицирующие добавки приводят к увеличению структурного показателя по сравнению с немодифицированными растворами, что достаточно хорошо согласуется с величинами их равновесной линейной усадки. Однако в ряду применяемых модифицирующих добавок такой корректной зависимости не обнаружено. Так, для систем модифицированных ПАВ структурный показатель достаточно велик, по сравнению с аналогичным показателем для композиции с глицерином, а усадка при этом значительно выше. По-видимому, в случае применения ПАВ основной вклад в величину равновесной усадочной деформации вносят релаксационные процессы, происходящие на стадии сушки.

Известно, что капиллярное давление жидкости  $P\sigma$  зависит от его поверхностного натяжения  $\sigma$  и согласно уравнению Лапласа

$$P\sigma = 2 \sigma \cos \theta / r \quad (3.3)$$

где  $P\sigma$  – капиллярное давление жидкости;  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость – воздух;  $\cos \theta$  – косинус краевого угла смачивания стенок микрокаполяров;  $r$  – радиус капилляра.

Поверхностное натяжение дистиллированной воды равно 72,7 нМ/м, а поверхностное натяжение воды, содержащей ПАВ, в количестве, превышающем критическую концентрацию мицеллообразования, значительно уменьшается. Так для диамина оно равно 34 нМ/м. Следовательно, только за счет уменьшения поверхностного натяжения воды при сушке вследствие присутствия ПАВ можно ожидать уменьшение капиллярного давления в 2 раза /150/. То же самое можно было бы прогнозировать и в случае использования спиртов, также способных значительно понижать поверхностное натяжение воды. Но, как было экспериментально установлено, почти все спирты, выполняя роль структурообразующих добавок на стадии приготовления растворов и начальных стадиях фазового разделения в среде осадителя, при фазовом разделении переходят из раствора ПЭУ в осадительный раствор. С учетом последующей промывки, к началу процесса сушки их остаточное содержание в растворе составляет доли процентов, что позволяет говорить об отсутствии их влияния на процесс удаления не-растворителя.

Таким образом, исследована кинетика нарастания внутренних напряжений в пленочных пористых образцах на различных стадиях структурообразования растворов ПЭУ, модифицированных ПАВ и спиртами алифатического ряда. Установлено, что в использованном методологическом подходе измерения внутренних напряжений для оценки их уровня, более корректной представляется использование приведенного значения внутренних напряжений, находящихся в зависимости с характером пористой структуры полимерного студня и готовых пористых покрытий, а для склонности пористого покрытия к монолитизации – «структурного» показателя, отражающего процессы

развития внутренних напряжений на стадиях фазового разделения и промывки.

Применение модифицирующих добавок, таких как ПАВ и спирты алифатического ряда позволили снизить как величину равновесной линейной усадки, так и уровень внутренних напряжений на различных стадиях структурообразования. При этом использование ПАВ - алкилсульфоната и диамина, не оказывающих структурирующего действия на растворы ПЭУ исследуемых марок приводит к изменению усадки, главным образом, за счет способности адсорбироваться на поверхности твердой фазы и уменьшать (алкилсульфонат) или увеличивать (диамин) взаимодействие полимер-полимер на стадии сушки.

Использование спиртов алифатического ряда, которые как было показано выше, способствуют протеканию процесса структурообразования уже в растворе до начала процесса фазового разделения в среде осадителя, приводят к формированию в растворе тиксотропной сетки, позволяющей создавать в еще неотвержденной системе упорядоченную структуру, сохраняющуюся в готовой пленке.

Кроме того, увеличивается время пребывания раствора в структурированном состоянии, сокращаются малые периоды релаксации, и, несмотря на высокие скорости фазового разделения, большинство «очагов» внутренних напряжений к началу процесса сушки оказываются «погашенными».

Следует отметить, что вышеизложенные рассуждения полностью соответствуют анализу пористых структур, сформированных на промежуточных стадиях структурообразования который показал, что в случае применения спиртов уже на начальных стадиях фазового разделения в среде осадителя образуются устойчивые высокопорис-

тые системы, претерпевающие незначительные изменения после промывки и сушки.

Наряду с вышесказанными предположениями о причине подобного влияния спиртов алифатического ряда на величину равновесной усадочной деформации в процессе сушки, необходимо принимать во внимание кардинальные изменения структуры пленок, подтвержденные методами РЭМ, ртутной порометрии и сорбционным анализом. Равномерность пористой структуры модифицированных образцов, большая глубина проникновения макропор, увеличение диаметра пор в поверхностном слое с одновременным увеличением количества микропор в стенках и полостях между макропорами, также являются немаловажными факторами снижения усадки и монолитизации материалов в процессе сушки.

### **3.5. СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ РЕЦЕПТУРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК**

В предыдущих разделах работы была показана возможность получения высокопористых покрытий путем ухудшения качества растворителя ДМФА, введением в растворы ПЭУ спиртов алифатического ряда.

При этом было установлено, что спирты, в области определенной температуры процесса структурообразования ( $25^{\circ}\text{C}$ ) и состава осадительной ванны (вода, 30% водный раствор ДМФА), в значительной степени изменяют характер пористой структуры ПЭУ пленок, приводя к появлению в них сильно вытянутых каплевидных пор, пронизывающих большую часть толщины образцов. При этом наблюда-



ется увеличение суммарной удельной поверхности, свидетельствующей о довольно развитой в них системе сообщающихся пор.

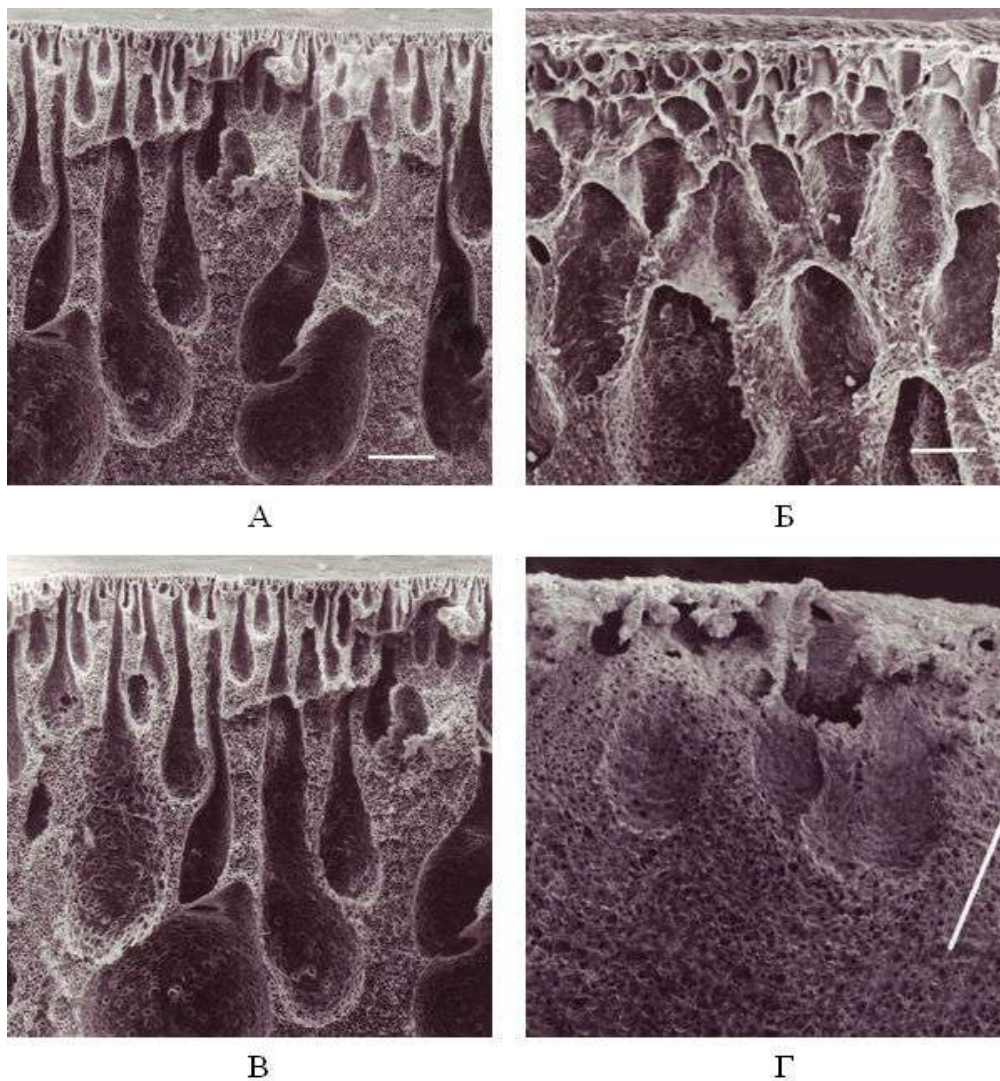
В связи с вышесказанным была поставлена задача проследить устойчивость модифицирующего эффекта спиртов алифатического ряда в более широком температурном диапазоне и при применении разных по составу ванн структурообразования с целью проведения сопоставительного анализа технологических и рецептурных факторов, влияющих на процесс образования пористых структур при фазовом разделении растворов ПЭУ.

Пленки получали из растворов ПЭУ марки Санпрен LQE-18 20% концентрации. В качестве ванн структурообразования использовали воду, 30 и 50 % растворы ДМФА в воде. Процесс фазового разделения проводили при температурах 15, 20, 30 и  $50 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Сушку пленок осуществляли при температуре  $100 \pm 10^\circ\text{C}$

Полученные пористые пленки исследовали методом растровой электронной микроскопии. Для обобщения большого объема экспериментальных данных все наблюдаемые структуры условно разделили на 4 группы. Обозначив их соответственно *A, B, V* и *Г* – типами (рис.3.42).

Структура *A*–типа характеризуется наличием сильновытянутых каплевидных пор, существованием ярко выраженного поверхностного слоя и достаточно крупными порами со стороны подложки (стекла).

Для структуры *B*–типа характерно наличие каплевидных пор, пронизывающих большую часть толщины образца, а также поверхностного слоя, представляющего собой «частокол» мелких пор со стороны, обращенной к осадительной среде, и мелкопористого слоя со стороны стекла.

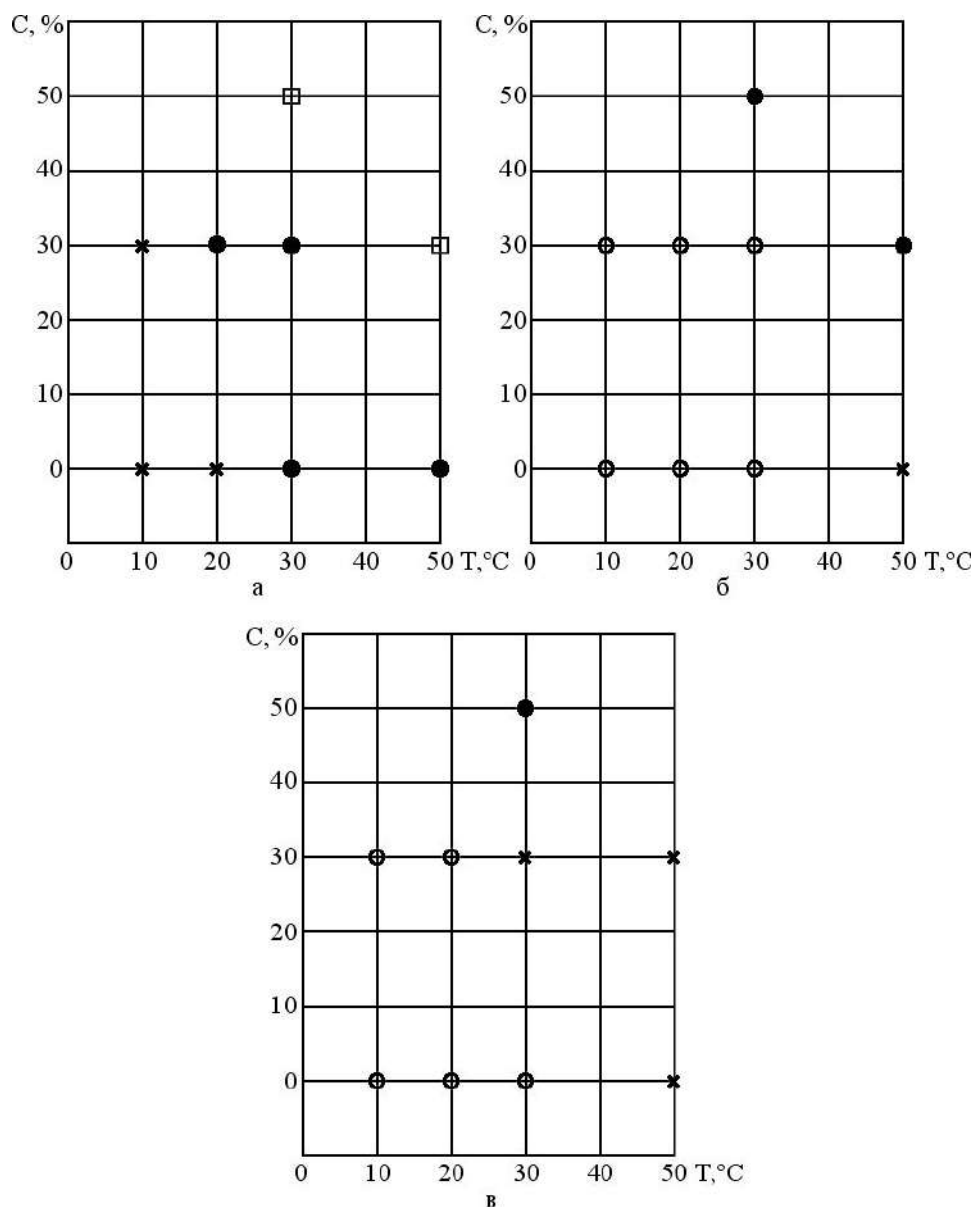


**Рис. 3.42. Типы пористых структур ПЭУ пленок, полученных при различных режимах процесса фазового разделения (пояснения в тексте)**

Структуре *В*-типа представлена отдельными хаотически расположенные каплеобразные поры на фоне микропористого каркаса при наличии поверхностного слоя.

В структуре *Г*-типа имеют место единичные каплевидные поры на фоне ячеистых пор малого размера.

Результаты визуального анализа пористых структур, полученных из модифицированных растворов ПЭУ (на примере этанола и бутанола) в зависимости от условий фазового разделения представлены на рис.3.43.



**Рис. 3.43. Связь между условиями фазового разделения и структурой пленок, полученных из композиций: а- ПЭУ- ДМФА; б- ПЭУ-ДМФА-этанол (50:50); в – ПЭУ-ДМФА –бутанол (50:50). Типы структур: О – А тип; x – Б тип; •- В тип; ■- Г тип. Т – температура осадительной ванны, с – содержание ДМФА в осадительной ванне.**

Видно, что структура пленок существенно зависит как от вида модифицирующей добавки, так и от условий осаждения. Говоря о влиянии состава осадительной ванны, очевидно, что при высокой концентрации нерастворителя (вода) образуются крупнопористые структуры *A*, *B*, и *B* типов; при высокой концентрации в ванне растворителя – мелкопористые структуры *B* и *Г* типов.

При рассмотрении влияния температуры осадительной ванны видно, что при высокой температуре осаждения образуются структуры *B* и *Г* типов, при низкой температуре типа *A* и *B*.

Следует заметить, что для немодифицированной системы тип структуры, главным образом, определяется условиями осаждения, так что, чем «жестче» эти условия, тем больше вероятность получения структуры *B* – типа, в более «мягких» условиях преобладающей структурой становится структура *B*- типа и в совсем «мягких» условиях (при температуре 50<sup>0</sup>С в 50% водном растворе ДМФА) – структура *Г*- типа.

В случае использования спиртов картина кардинально меняется. Тот модифицирующий эффект, который проявляется при «жестких условиях» структурообразования (температура 15-20<sup>0</sup>С, осадительная ванна – вода) носит стабильный характер и в области относительно «мягких» условий (30% ДМФА при 30<sup>0</sup>С). В этих случаях преобладают структуры *A* и *B* – типов, и лишь дальнейшее смягчение условий структурообразования приводит к образованию структур *B*- типа, а структуры *Г*- типа вовсе отсутствуют.

Таким образом, на основании вышесказанного можно отметить, что если для немодифицированных систем слишком явно выражена зависимость типа структуры от условий структурообразования (температуры и концентрации осадительной ванны), то для модифициро-

ванных композиций эта зависимость менее очевидна. В области температур 15-30<sup>0</sup>С и концентрации осадительной ванны 0-30% ДМФА независимо от условий структурообразования проявляется модифицирующее действие спиртов. При температуре 50<sup>0</sup>С и концентрации осадителя 50% решающее влияние на структуру оказывают условия структурообразования, а модифицирующее влияние спиртов снижается.

В предыдущих разделах было показано, что спирты алифатического ряда в области их определенного содержания в ПЭУ композициях, увеличивают скорость фазового разделения растворов в 30% водном растворе ДМФА при 20<sup>0</sup>С. В связи с чем, была исследована кинетика фазового расслоения при других условиях протекания данного процесса.

Для исследований было выбрано две системы – немодифицированная и модифицированная бутанолом. В качестве ванн структурообразования использовали воду, 30 и 50% растворы ДМФА в воде при температурах 20, 30 и 50<sup>0</sup>С. Результаты исследований показали, что для всех исследуемых растворов при повышении температуры осадительной ванны и с ростом содержания в ней ДМФА скорость фазового разделения уменьшается, однако по абсолютной величине скорость фазового разделения модифицированных растворов почти в 2 раза выше скорости соответствующих немодифицированных. В случае применения более мягких условий - 50<sup>0</sup>С и 50% ДМФА – для всех исследуемых систем скорость фазового разделения резко снижается.

Таким образом, исследование кинетики фазового разделения показало, что модифицирующее влияние спиртов алифатического ряда, которое проявляется в увеличении скорости фазового разделения, так же имеет место при смене условий структурообразования с «жест-

ких» на более «мягкие». И лишь применение «сверхмягких» условий приводит к исчезновению этого эффекта.

Результаты исследования гигиенических и физико-механических свойств модифицированных образцов, полученных при жестких (ж) и мягкий (м) условиях фазового разделения (табл.3.11).

Анализ данных таблицы 3.11 показывает, что для немодифицированных растворов ПЭУ прослеживается определенная зависимость свойств от степени жесткости полимера. Так, повышение содержания жестких блоков, приводит к незначительному увеличению усадки, сохранению достаточно высокой прочности и некоторому снижению удлинения. Более высокая гидрофильность ПЭУ Витур 6253 способствует улучшению сорбционной способности, в том числе при относительной влажности 65%.

Следует отметить, что немодифицированные растворы ПЭУ чувствительны к изменению условий структурообразования, о чем свидетельствуют различные показатели при применении «мягкой» и «жесткой» ванн фазового разделения.

Применение алкилсульфоната способствует значительному росту паропроницаемости и снижению усадки, но при этом происходит существенное падение прочности пленок. Полиакриловая кислота, обеспечивая достаточно высокие показатели сорбционных свойств, приводит к получению структур неустойчивых к действию сил капиллярной контракции, обладающих низкой прочностью и паропроницаемостью. Использование для модификации диамина и диметилового эфира диэтиленгликоля приводит к увеличению прочности пленок при низких значениях показателей гигиенических свойств и сохранении высокого процента усадки при сушке.

**Таблица 3.11**  
**Свойства пленок, полученных из модифицированных рас-  
 творов ПЭУ при различных условиях фазового разделения**

Состав  компо- зиции	Показатели свойств													
	V, %		S <sub>65</sub> , %		S <sub>100</sub> , %		Π, мг/(см <sup>2</sup> ·ч)		Γ, %		σ, МПа		ε, %	
	ж	м	ж	м	ж	м	ж	м	ж	м	ж	м	ж	м
Санпрен	22	10	0,1	0,3	0,5	1,2	1,5	1,7	0,2	0,1	4	6,5	550	500
Витур	28	25	0,2	0,9	0,9	2,1	2,2	3,2	0,5	0,6	2,2	3,0	450	430
P012	34	28	1,2	2,0	2,5	3,5	2,4	2,8	1,2	1,3	3,1	4,5	320	300
Витур 6253														
Санпрен	3,3	5,1	0,1	0,4	0,6	1,2	1,6	1,5	0,5	0,1	3,5	4,7	540	510
-этанол	1,5	2,0	0,1	0,2	0,3	1,4	1,8	1,8	0,5	0,3	6,1	7,2	600	460
бутанол	1,1	1,1	0,3	0,3	0,3	1,4	1,8	1,7	0,6	0,3	4,5	5,1	570	600
глицерин	0,9	1,5	0,3	0,3	0,3	1,2	1,6	1,6	0,7	0,4	4,0	4,9	550	550
ПЭГ														
Витур P0112	2,5	3,0	0,2	0,2	0,3	0,5	2,4	2,5	0,5	0,4	3,6	4,1	550	450
-	2,6	3,1	0,3	0,4	0,1	2,2	2,5	2,5	0,5	0,4	3,8	3,0	550	560
этанол	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	1,0	2,8	2,6	0,6	0,6	4,2	4,3	550	590
-	0,1	0,1	0,1	0,2	0,9	0,9	2,9	3,1	0,7	0,6	3,9	4,0	540	550
бутанол														
-														
глицерин														
-														
ПЭГ														
Витур 6253	1,2	0,5	0,8	1,9	2,6	2,7	3,1	3,5	1,0	0,9	2,1	4,6	310	400
- этанол	0,9	0,5	0,3	1,7	2,7	2,7	3,0	3,3	0,9	0,9	3,7	3,5	350	460
-	0,2	0,2	1,0	2,1	2,9	2,8	2,9	3,6	0,9	0,9	3,1	3,1	320	420
бутанол	0,1	0,1	1,1	2,3	2,1	2,1	3,0	3,3	0,9	0,9	3,2	3,1	350	380
-														
глицерин														
-ПЭГ														
Санпрен- ПАК	34	22	1,5	-	3,1	-	5,3	-	5,7	-	1,6	-	250	-
Санпрен- алк.сул.	2,7	3,5	1,0	-	1,2	-	6,7	-	1,0	-	1,9	-	350	-
Санпрен- диамин	9,1	8,0	0,1	-	0,9	-	2,1	-	0,3	-	7,1	-	350	-
Санпрен ДМЭ	12	10	0,1	-	0,9	-	0,6	-	0,1	-	6,5	-	600	-
ДЭГ														

В случае применения спиртов алифатического ряда происходит значительное снижение усадки пористых пленок, несущественное изменение прочности и относительного удлинения, при сохранении показателей гигиенических свойств. В ряду использованных марок ПЭУ наблюдается та же тенденция что и для немодифицированных растворов, но композиции становятся менее чувствительны к варьированию условий фазового разделения.

Так как спирты алифатического ряда в области определенного их содержания в композициях являются осадителями для растворов ПЭУ, в работе для ряда композиций были определены деформационно-прочностные свойства пленок, полученных спустя сутки с момента приготовления модифицированных растворов. Результаты исследований приведены в табл.3.12.

**Таблица 3.12**

**Влияние спиртов алифатического ряда на деформационно-прочностные свойства монолитных пленок на основе ПЭУ марки Санпрен *LQE-18***

Состав композиции	Свежеприготовленный раствор		Раствор, выдержанный в течение суток	
	$\sigma_{\text{пр}}$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$\sigma_{\text{пр}}$ , МПа	$\varepsilon$ , %
Санпрен <i>LQE-18</i> ПЭУ - ДМФА	53,1	650,19	52,2	590,21
ПЭУ – ДМФА – этанол (40 мас.ч)	33,1	550,0	33,0	550,0
ПЭУ – ДМФА – бутанол (80 мас.ч)	19	490	18,7	490
ПЭУ – ДМФА – глицерин (40 мас.ч)	22	570	20,7	570
Витур 0012 ПЭУ - ДМФА	55,0	800	52,7	750
ПЭУ – ДМФА – этанол (40 мас.ч)	54,1	840	54,1	840



Как следует из данных таблицы, при хранении ПЭУ композиций с довольно большим содержанием осадителей в течение суток деформационно-прочностные свойства монолитных пленок, полученных на их основе, изменяются незначительно, по сравнению с пленками, полученными из свежеприготовленных композиции того же состава. Причем, в случае отечественных ПЭУ модификация их спиртами, напротив, способствует некоторому повышению стабильности деформационно-прочностных свойств с течением времени.

Таким образом, на основании изложенного материала, обоснована принципиальная возможность использования спиртов алифатического ряда в качестве модифицирующих добавок к растворам ПЭУ, влияющих на процесс их структурообразования, характер пористой структуры, способствующих значительному повышению удельной поверхности лицевых покрытий, улучшению их органолептики, снижению процента усадки при сушке. Диапазон температур и составов осадительных ванн, в которых происходит эффективная работа спиртов, совпадают с реальными производственными условиями переработки ПЭУ, следовательно, вышеизложенные результаты могут представлять практический интерес при производстве синтетических материалов, прежде всего тех, для которых принципиально важно формирование направленной каплевидной пористости, например, шлифовально-полировальных материалов, синтетической замши, разделительных мембран и.т.д.

В тоже время использование спиртов для повышения показателей гигиенических свойств материалов мало эффективно, что вызывает необходимость поиска дополнительных способов модификации ПЭУ – покрытий в направлении их гидрофилизации.

#### **4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЭУ КОМПОЗИЦИЙ**

Изложенные в монографии результаты исследований явились основанием для разработки ряда рецептур растворных композиций на основе ПЭУ ряда и технологических решений получения новых видов волокнисто-пористых композиционных материалов и покрытий различного назначения с использованием в качестве модифицирующих добавок спиртов алифатического

##### **1. Синтетический замшевидный шлифовально-полировальный материал технического назначения.**

Учитывая, что область применения пористых полимерных материалов весьма широка, а также принимая во внимание большой спрос на разного рода шлифовально–полировальные материалы, основным требованием к которым является высокая устойчивость к истиранию и пилингу в условиях эксплуатации, была разработана рецептура для получения синтетической замши технического назначения.

Известно /156-158/, что хорошая замшевидная поверхность материала получается в том случае, если при фазовом разделении растворов ПЭУ в среде нерастворителя образуются системы с порами вытянутой каплевидной формы. После шлифования таких материалов формируется достаточная высота ворса и при эксплуатации не происходит лощения замшевидной поверхности /159,160/.

Предлагаемое техническое решение состоит в разработке на основе растворов ПЭУ композиции следующего состава (мас.%), с ис-

пользованием в качестве модифицирующей добавки одного из представителей алифатических спиртов – глицерина:

30% раствор ПЭУ в ДМФА	58,7-72,1
ДМФА	20,6-26,8
Пигментная паста	2,6-3,2
Глицерин	4,1-12,6

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.

Применение глицерина позволяет формировать в структуре лицевого покрытия однородные каплевидные поры с большой глубиной проникновения, что обеспечивает следующие характеристики и свойства синтетической замши технического назначения, представленные в таблице 4.1.

Образцы, полученные в соответствии с разработанной рецептурой, опробованы в условиях опытных испытаний в лаборатории № НЗ ФГУП «НИИЭИ», которые позволили выявить ряд преимуществ предлагаемого материала по сравнению с традиционно используемым фетром. Благодаря хорошим эксплуатационным свойствам разработанный синтетический материал был рекомендован для применения в качестве шлифовально–полировального в различных областях науки и

техники. Настоящая разработка защищена патентом РФ № 20011181 С1 МКД D 06N 3/14.

**Таблица 4.1**

**Физико-механические характеристики и свойства синтетической замши технического назначения**

Наименование показателя	Фетр	Синтетическая замша
Толщина, мм	1,3 -1,4	1,4
Устойчивость к истиранию, г/квт·час	100-120	70-90
Прочность связи пленочного покрытия с основой, кгс/см	-	1,4-1,5
Диаметр пор, мкм		80-100
Глубина пор, мкм	-	400-600
Количество пор на 1 мм <sup>2</sup>	-	100-120
	8	15
Время начала лощения материала, мин	0,005 -0,007	0-0,001
Снижение коэффициента отражения, %		

## **2. Высокогидрофильный волокнисто-пористый материал для внутренних деталей обуви.**

Материал представляет собой нетканое иглопробивное полотно (полипропилен-полиэфир (30:70)), пропитанное модифицированным глицерином раствором ПЭУ 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 эквимольного 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-бы то 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  $80^{\circ}\text{C}$ .

Полученный таким образом материал обрабатывают экранированным раствором комплекса ПАК-П(ЭО)ПО, состав которого приведен в табл. 4.2

**Таблица 4.2**

**Состав экранированного раствора комплекса ПАК –П(ЭО)ПО**

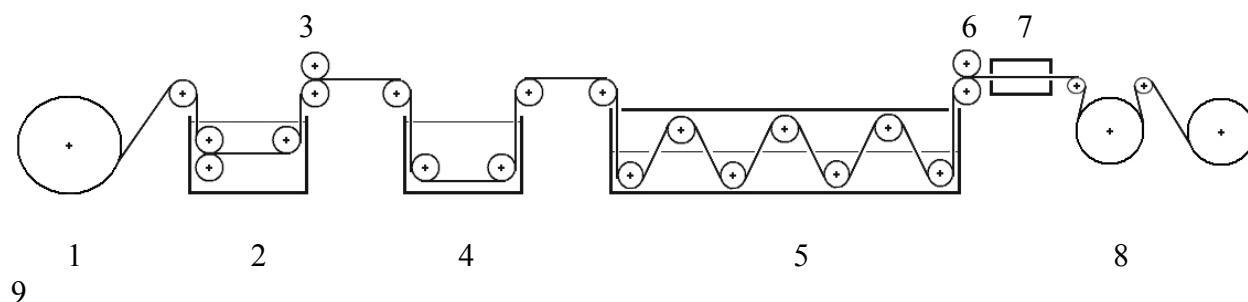
Состав раствора	мас. %
ПЭО (П(ЭО)ПО) (99,1 сух. х-ва мас. %)	1,25
ДМФА	1,95
ПАК (30 % раствор в воде)	4,04
Концентрация раствора ППК, %	20

Технологический процесс получения такого рода материалов включает в себя следующие операции:

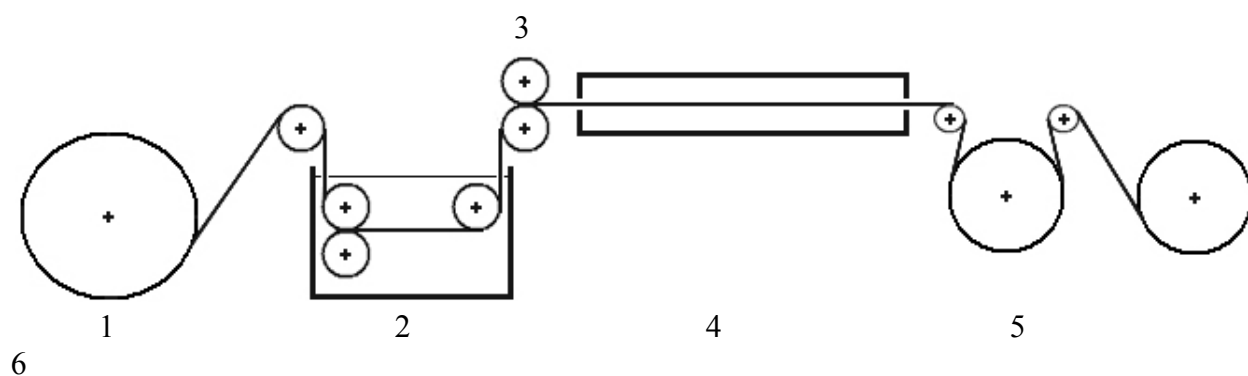
1. Подготовка композиции для пропитки
2. Подготовка экранированного раствора комплекса.
3. Пропитка нетканой волокнистой основы, модифицированным раствором ПЭУ в ДМФА
4. Астабилизация связующего в основе методом фазового разделения в среде нерастворителя.
5. Промывка основы от остаточного растворителя.
6. Механическое удаление воды.
7. Сушка полуфабриката.

8. Пропитка основы раствором комплекса в экранированном растворе.
9. Сушка.
10. Шпальтование волокнистой основы до толщины 1,4-1,8 мм.
11. Шлифование (для получения обувного велюра).

Технологическая схема производства материала представлена на рис 4.1 и 4.2



**Рис. 4.1. 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. 4.2. 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 <sup>2</sup>	450,5
Разрывная прочность, МПа	5,5
Относительное удлинение при разрыве, %	75
Сопротивление к многократному изгибу, тыс. цикл.	500
Паропроницаемость, мг/(см <sup>2</sup> ·час)	8,3
Гигроскопичность, %	12,4
Влагоотдача, %	11,7
Коэффициент теплопроводности при $P/P_s=0,65$	0,14

### 3. 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 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 4.3 представлены варианты составов композиций для получения лицевых покрытий, а в таблице 4.4 - показатели их свойств.

**Таблица 4.3**

**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

**Таблица 4.4**

**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 <sup>2</sup> ·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

Благодаря высоким эксплуатационным свойствам, которые по многим показателям (гигроскопичности, паропроницаемости, равновесной усадочной деформации) превосходят эксплуатационные свойства традиционных покрытий, полученных в производственных усло-

виях, 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.

Разработанная полимерная композиция защищена патентом РФ №2303619 от. 27.07.2007.

Автор выражает благодарность всем, кто прочел работу до конца и надеется, что она станет отправной точкой новых исследований и будет служить дальнейшему развитию полимерной науки.

## СПИСОК БИБЛИОГРАФИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Андреанова Г.П.* Некоторые подходы к созданию требуемой структуры и комплекса свойств искусственной кожи // Тезисы докладов Всесоюзной научно-технич. конф. «Повышение технического уровня производства и качества искусственных кож и пленочных материалов для одежды и обуви». М., 1989. С.7 – 10.
2. Химия и технология производства, переработки и применения ПУ и сырье для них // Тезисы докладов Всесоюзной конференции 17-21 окт. 1988. Суздаль. 1988. 214 С.
3. *Козлов С.Н.* Мировые тенденции развития и актуальные проблемы исследования в области разработки искусственных и синтетических материалов // Тезисы докладов Всесоюзной научно-технич. конф. «Повышение технического уровня производства и качества искусственных кож и пленочных материалов для одежды и обуви» М., 1989. С.1 – 7.
4. *Козлов С.Н., Вершинин Л.В.* Синтетическая кожа нового поколения и методы оценки ее свойств // Кож-обув. пром-сть. 1997. №6. С. 39 – 41.
5. *Почивалов А.В., Мизеровский Л.К., Козлов С.Н.* Физико-химические основы процесса формирования фибриллярной структуры синтетической кожи методом селективной экстракции // Текстильная химия. 1997. №2. С. 57 – 61.
6. *Андреанова Г.П.* Искусственные кожи – типы, строение, свойства, применение // СОЖ, 1999. № 9. С. 52-58
7. *Почивалов А.В., Мизеровский Л.Н., Козлов С.Н., Вершинин Л.В.* Физико-химические основы процесса формирования фибриллярной структуры синтетической кожи методом селективной экстракции // Текстильная химия. 1998. №1. С.49 – 54.
8. *Yost W.* Analysis of the synthetics for shoe upper materials // American shoemaking. 1986. V. 332. №12. P. 12 – 14, 16 – 20.
9. Свойства, получение и применение ИК и плёночных материалов // Сб. статей М., ЦНИИТЭИЛЕГПРОМ 1990, 151С.
10. *Ермолаева О.В., Шапошникова Т.К., Чуйкова Л.Г.* и др. Сопоставление структуры и влагообменных свойств натуральных и искусственных кож // Кож-обув. пром-сть. 1982. №2. С.47 – 51.

11. Ямамото К. Структура и свойства искусственных кож по материалам японской патентной литературы с 1962 по 1983 гг. // Хихаху кагаку. 1983. Т.29. №1. С.1.
12. Цивинская Л.К., Гайдарова Л.Л., Андрианова Г.П. и др. Анализ технологических факторов, регулирующих свойства пористого покрытия обувной синтетической кожи // Вестник «Наука и образование» М., МГУДТ. 2006. № С
13. Патент 3330206 С 06 Н5/12 (США). Производство кожзаменителя, 1964.
14. Патент 3348963 С 06 L4/33 (США). Производство листового искусственного материала. 1964.
15. Bender H. *The utilization of synthetic upper materials and therbehavedur* // *Shuh. Technik +ABC*. 1981. №4. P.272 – 281.
16. Патент 62/33352 МКИ D 06 N 3/00 (Япония) Способ изготовления листового кожзаменителя с улучшенной перерабатываемостью. 1987.
17. Патент 62/35512 МКИ D 06 3/00 (Япония) Ткань со свойствами тканых или трикотажных изделий и внешним видом кожи. 1987
18. Производство искусственных кож с полиуретановым покрытием в США и Великобритании // Пром. иск. Кож. 1980. 45С.
19. Авт. свид. № 413877 D 06 3/14 (СССР) Способ получения синтетической кожи. 1982.
20. Патент №79831 D06 3/00 (Польша) Способ получения листового материала. 1977.
21. *Adumetresei C., Micrana C., Ciobanu C.* Piele sintetica promerica pe baza de poliuretani indigeni // *Ind usoara*. 1985. V 32. №10. P.415 – 448.
22. Александров К.Н., Фрейдгейм К.И., Алексеенко В.И., Михайлов В.А. Полиуретаны в производстве искусственных материалов для одежды и обуви. М. Легкая индустрия. 1977. 256 С.
23. Патент 58/251970 МКИ D 06 3/14 (Япония). Изготовление пористого листа с текстурированной поверхностью. 1985.
24. Патент 63/61966 МКИ 4 C08 9/28 (Япония). Способ получения пористых уретановых материалов. 1988.
25. Патент 63/65697 МКИ 4 C08 9/28 (Япония). Пористый листовый материал и способ его получения. 1988.

26. Патент 62/35512 МКИ D 06 3/00 (Япония). Ткань со свойствами тканевых или трикотажных изделий и внешним видом кожи . 1987.
27. Патент 62/01586 МКИ4 D 06 3/14 (Япония). Синтетическая кожа и способ ее получения.1989.
28. Морозова Г.П., Авилов А.А. Исследование пористой структуры искусственной и натуральной кожи адсорбционным методом // Кож-обув. пром-сть. 1970. №4. С. 45 – 48.
29. Морозова Г.П. Влияние структуры искусственной кожи на гигиенические свойства // Дисс. к.т.н. М., МТИЛП. 1970. 160С.
30. Зайончковский Л.Д. Некоторые вопросы гигиенических свойств и структуры искусственной кожи для верха обуви. М., «Лёгкая индустрия». 1968. 102 С.
31. Митев Д., Цветков П. О создании структуры материала для обуви с идеальной пористостью, гидрофильностью и паропроницаемостью. 1978. 52С.
32. Bueno Abella J. Cuero artificial de poliuretano coagulado// Rev.sta de plastical mudernos. 1983.V.44 № 319. P. 88 – 92.
33. Combelin Y. Systems pur heterophosec. Compatibilite sequences rigides – sequenc-es souples // Caontchoucs et plastiques. 1982. V. 59. №61. P. 153 – 161.
34. Seyfarth H.E. Lederimitate aus superfeinen fasern // J.Textiltechnic. 1987. V. 37 №3. P. 118 – 120.
35. Гривцова Л.А., Гневушева И.Б., Танкова Н.А., Саутин Б.В. О влиянии сквозной пористости на паропроницаемость полимерных материалов // Кож-обув. пром-сть. 1980. №10. С. 44 – 46.
36. Чуйкова Л.Ф., Гривцова Л.А., Танкова.Н.А., Ермолаева О.В., и др. Особенности процесса влагопереноса в материалах, различающихся гидрофильностью и пористой структурой // Кож-обув. пром-сть. 1983. №12. С. 48 -51.
37. Чалых А.Е., Злобин В.Б., Андрианова Г.П. Оценка гигиенических свойств пористых полимерных материалов для верха обуви // Кож-обув. пром-сть. 1986. №5. С. 48 – 51.
38. Михайлов А.Н. Химия и физика коллагена кожного покрова. М., Химия. 1980. 278 С.
39. Чалых Т.И. Кинетика проницаемости и сорбции паров воды натуральной и искусственной кожей // Научные труды ВНИИПИК. 1980. С.79 – 82.

40. *Цебренько Н.В.* Методы получения и свойства ультратонких синтетических волокон // Известия ВУЗов. Технология лёгкой промышленности. 1985. №3. С. 39 – 43.
41. *Гневушева И.Б., Саутин Б.В., Чуйкова Л.Ф. и др.* Влияние гидрофилизации поверхности на паропроницаемость пористых систем // Кож-обув. пром-сть. 1980. №9. С. 36 – 39.
42. *Чалых Т.И., Бабаевский Л.Г.* Пористые полимерные материалы. Структура, гигроскопичность, проницаемость. М., «Лёгкая и пищевая промышленность». 1982. 56 С.
43. *Дубяга В.П., Перепёлкин Н.А., Каталевский С.С.* Полимерные мембраны. М., 1981. 340 С.
44. *Кестинг Р.Е.* Синтетические полимерные мембраны. М., Химия. 1991. 336 С.
45. *Кабаяси Р., Камизава С., Мацуда М.* Изготовление целлюлозных мембран методом фазовых преобразований с осаждением в органическом растворителе и исследование их фильтрующих свойств // Кобунси робунсю. Т. 35. №3. 1984. С. 501-509.
46. *Танзава Хироси* Структура и разделительная способность мембран // Кобунси робунсю. Т. 34. №7. 1985. С. 546-549.
47. *Алексеев В.И., Бернштейн М.Х.* Нетканые волокнистые основы для производства ИК // Кож-обув. пром-сть. 1976. №4. С. 16 – 88.
48. *Андреанова Г.П., Шестакова И.С., Куциди Д.А., Касьянова А.А.* «Химия и физика ВМС в производстве искусственной кожи, кожи и меха» М., «Легпромбытиздат». 1987. 464 С.
49. *Puhabor helyettesito anyagor es hatasuk a vilag bores borfeldolgozo parara* // Bores Cipotechnika. 1984. V. 34. №10. P. 380 – 383.
50. *Калашиников В.Г., Бурова Н.И.* Получение ультратонких волокон и искусственных материалов на их основе // Кож-обув. пром-сть. 1981. №1. С. 45 – 48.
51. *Цебренько Н.В.* Методы получения и свойства ультратонких волокон// известия ВУЗов. Технология легкой промышленности. 1985. №3.С.39-43
52. *Перепелкин Е.К.* Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной промышленности // Российский химический журнал. 2002. т XLVI. №2. С. 18-24

53. *Сергеенков А.П., Ватцл А.* Перспективные методы производства ультратонких волокон для нетканых материалов // Полимерные материалы. 2006. №3. С. 34 – 39.
54. *Гусев В.К., Тульчук З.Д., Спицина Т.В.* Бикомпонентные волокна и нити. М., Химия. 1986. 104 С.
55. *Айзеништейн Э.М.* Выпуск нетканых материалов за рубежом // Текстильная промышленность. 2003. №1,2. С. 45 – 48.
56. *Айзеништейн Э.М.* Выпуск нетканых материалов за рубежом // Химические волокна. 2003. №2. С. 3 – 11.
57. *Дедов А.В.* Формирование пористой структуры иглопробивных материалов // Химические волокна. 2005. № 3
58. *Дедов А.В.* Влияние состава нетканого материала на его сорбционные характеристики // Химические волокна. 2004. №3
59. *Дедов А.В.* Пористая структура термообработанных нетканых материалов // Химические волокна. 2005. №3
60. *Рабек Я.* Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2-х частях. Пер. с англ. М., Мир. 1983. ч.1-2. 384 С.
61. *Березин Н.П.* Синтетические ионообменные мембраны // СОЖ. 2000. №9 С.37-42
62. *Цветков В.И., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М., Наука. 1964. 719 С.
63. Успехи химии и физики полимеров. М., Химия. 1970. 448 С.
64. *Гиббс Дж.В.* Термодинамические работы. М., Гостехиздат. 1950. 492 С.
65. *Папков С.П.* Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М., Химия. 1971. 372 С.
66. *Стенли Г.* Фазовые переходы и критические явления. М., Мир. 1973. 429 С.
67. *Папков С.П.* Студнеобразное состояние полимеров. М., Химия. 1974. 256 С.
68. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л., Наука. 1975. 235 С.
69. *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.
70. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М., Химия. 1978. 544 С.

71. Тагер А.А. Некоторые новые представления в области растворов полимеров.// Высокомогл. соедин. 1984 А. Т.26. №4. С.659-667.
72. Браут Р. Фазовые переходы. М., Мир. 1967. 288 С.
73. Тюкова И.С. Изучение спинодального механизма фазового разделения систем полимер-растворитель и полимер-полимер // Дисс. к.х.н., Свердловск. 1983. 200 С.
74. Чертков В.Г. Диффузия, фазовое равновесие и кинетика фазовых превращений в бинарных полимерных системах с аморфным расслоением // Дисс. к.х.н., М., 1987. 168 С.
75. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. М., Химия. 1990. 432 С.
76. Захарычев В.П., Коверинский В.С. Влияние природы растворителя и температуры на структурообразование в растворах олигомеров // Высокомогл. соедин. 1972 А. Т.14. №5. С. 1022 – 1026.
77. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М., Химия. 1981. 272 С.
78. Масаяюки Токита, Кунио Хикити Гелеобразование и структура геля // Кобун-си. 1988. т.37. №10. С. 734 – 737.
79. Fillain C., Salome L. Gelation of semidilute polymer solution by ion complexation: critical behavior of the reological properties versus cross-link concentration // Makromolecules. V. 23. №4. P. 981 – 987.
80. Alexandromicz Z. Crowth and phase of branched polymers, aggregates and percolating clusters // Physics letters. 1981. V.109. №4 А. P. 169 – 173.
81. Сэкино Гаккайси Фазовый переход применительно к гелям и полимерам // J. Jap. Petron. Inst. 1990. V.33. №1. P. 13 – 27.
82. Каргин В.А., Штединг М.Н. О механических деформациях в пленках // Журнал физ. Химии. 1946. т.XX. вып.7. С. 727 – 741.
83. Каргин В.А., Соголова Т.И., Карякина М.И. Возникновение напряжений при формировании лаковых пленок // Химическая промышленность. 1955. №7. С. 392 – 397.
84. Ребиндер П.А., Влодавец И.Н. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных материалов // Сб.статей. Рига., 1967. 128 С.



85. *Лыков А.В., Берковский Б.Н.* Тепломассообмен. М., Энергия. 1968. 287 С.
86. Природа студнеобразного состояния полимеров // Сб. научн. трудов. Саратовского унив-та. 1972. С. 47- 95.
87. Процессы структурообразования в растворах полимеров // Сб. научных трудов. Саратов., 1980. 110 С.
88. *Начинкин О.И., Дудрова А.Г., Ленсовская Н.П. и др.* Внутренние напряжения в студнях при получении мембран из поливинилхлорида // Высокомол. соедин. Б. т.24. №7. С. 553 – 556.
89. *Зубов П.И., Сухарева Л.А.* Структура и свойства полимерных покрытий. М., Химия. 1982. 256 С.
90. *Сухарева Л.А.* Долговечность полимерных покрытий. М., Химия. 1984. 240 С.
91. *Манник В.Н., Громов А.Н., Григорьев В.П.* Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов. М., Химия. 1986. 184 С.
92. Роль механических воздействий при образовании полимерных сетей// Networks 90: 10th Polym. Networks Group Meet/ and IUPAC 10th int. Symp. Polym. Networks, Jerusalem, 20 – 25 may, 1990. P. 16.
93. Релаксационные явления и свойства полимерных материалов // Тезисы докладов Всесоюзной конференции с международным участием. Воронеж., 1990. 118 С.
94. *Остриков М.С.* Капиллярно-механические явления в дисперсных структурах // В сб. «Конденсационные структуры и капиллярно-механические явления». Новочеркасск., 1972. С. 23.
95. *Коздоков Х.А., Ябло Л.М. и др.* Усадочные напряжения и усадка при высыхании конденсационных структур смесей ПЭУ с полиакрилонитрилом // В сб. «Конденсационные структуры и капиллярно-механические явления. Новочеркасск. 1973. С. 40 – 42.
96. *Фрейдгейм К.И., Алексеенко В.М., Ябло Л.М., Полинский С.М.* Модификация полиэфируретанов жёсткоцепными полимерами для получения одежной искусственной кожи // Кожев.-обув. пром -ть. 1970. №2. С. 41 – 44.
97. *Kihara Sorin* Свойства растворителя и взаимодействие растворённое вещество – растворитель // Бунсэки. 1991. №4. С. 260 – 267.

98. Дубяга Е.Г., Заплатин А.А., Демина А.И. Микропористые пленки из ПЭУ тиксотропных композиций. Влияние предварительного структурообразования и присутствия ПАВ на свойства пленок // Высокомол. соедин. 1990. А. т.17. №6. С. 92
99. Зубов П.И., Земцов А.И., Сухарева Л.А., Морозова Н.И. Влияние природы растворителя на свойства растворов и пленок полиэфирамидоуретанов // Коллоидный журнал. 1976. т.38, Вып.4. С. 686 – 691.
100. Цилипоткина М.В., Тагер А.А. Исследование влияния природы растворителя и осадителя и способа формования на пористую структуру полимеров // Высокомол. соедин. 1970, А.т.12. №5. С. 1081 – 1082.
101. Fu B., Macknight W.I., Schneider N.S. Structure – property relationships of segmented polyurethans containing monodisperse 2,4 – toluendiisocyanate butandiol hard segments // Rubber Chemistry and Technology. 1986. V. 59. №5. P. 896 – 911.
102. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. Об образовании надмолекулярных структур в аморфных полимерах // Высокомол. соедин. 1986. Б. т.27. №7. С. 1365 – 1372.
103. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев, Наукова Думка. 1984.
104. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. Расчетный способ оценки размеров элементов НМС полимеров // Высокомол. соедин. 1989. А. т.31. №5. С. 526 – 538.
105. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. Расчетный способ оценки размеров элементов НМС полимеров// Высокомол. Соед. 1989. А. Т.31.№5,С.526-538.
106. Снегирёва Н.С., Вовчук Л.И., Цивинская Л.К. и др. Регулирование структуры пористых плёнок на основе ацетатов целлюлозы // Тезисы докладов Всесоюз. науч. конф. «Химия, технология и применение целлюлозы и её производных». Суздаль., 1990. С. 166 – 167.
107. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. Механические релаксационные свойства плёнок полимеров в зависимости от предыстории их получения из растворов // Высокомол. соедин. 1987, Б. т.29. №4. С. 761 – 762.
108. Артамонов В.Н., Мастоявленский О.А., Солдатов Б.С. Зависимость фильтрационных характеристик микропористых капроновых мембран от условий получения // Докл. АН БССР. 1981. т.25. №4. С.152-162.
109. Helfand E. Blockcopolymer theory. III. Statistical mechanics of the microdomain structure // Macromolecules. 1975. V.8. P.552 – 556.

110. *Bogart V., Zialonitkul A., Cooper S.L.* Morfology and propeties of segmented copolymers // Multiphase Polym.Symp., 175-th Chem.Soc. Anaheim. Calif., 1978, Washington. D.C., 1979, P. 30
111. *Helfand E., Wasserman Z.R.* Bloccopolymer theory. 1Y Cylindrical domains // *Makromolecules*. 1980. №4. V. 13. 1980. P. 994 – 998.
112. *Joel D., Hettrich W.* Wtasciwosci stezonych rozfworow poliuretanow // *Polimery Tworzywa willkoczasteczkowe*. V. 32. №11. 1987. P. 446 – 450.
113. *Abouzahr S., Wilkes G.* Structure-property behavious of segmented polyether – MDI – butandiol based urethanes effect of composition ratio // *Polymer*. 1982. V.23. №7. P. 1077-1086.
114. *Wang S.B., Cooper S.L.* Morfology and properties segmented polyether polyurethaneureas // *Macromolekules*. 1983. V.17. №5. P. 775 – 786.
115. *Лунатов Ю.С., Керча Ю.Ю.* Структура и свойства сегментированного ПУ // В кн. "Синтез и свойства блоксополимеров". Киев., Наукова Думка. 1983. С. 5 – 18.
116. *Кольцов Н.И., Ефимов В.А.* Полиуретаны// Полиуретановые технологии. 205. № 2. С.9-12
117. *Райт П., Камминг А.* Полиуретановые эластомеры. Пер с англ. М., Химия. 1973. 304 С.
118. *Саундерс Д., Фриш К.* Химия полиуретанов. Пер с англ. М., Химия. 1968. 470 С.
119. *Ватулеев В.Н., Лантий С.В., Кузьмина В.А.* Исследование доменной структуры сегментированного полиамидоуретана методами ИК-спектроскопии и оптической микроскопии // *Высокомол. соедин.* 1978. А. т.20. №3. С. 663 – 671.
120. *Camarko R.S., Makasko S.W., Tirell M.* Hydrogen bonding in segmented polyurethanes, band assigment for the carbonyl region // *Polymer Communications*. 1983. №10. V.24. P. 314 – 315.
121. *Кафенгауз А.П., Блейвас Г.И., Яковлев К.П., Чалых А.Е.* Пористые покрытия из растворов ПЭУ, структурированных полиуретановыми дисперсиями // *Коллоидный ж-л*. 1985. т. XII. вып.4. С. 796 – 799.

122. Дубяга Е.Г., Тараканов О.Г., Ковнат М.Ю. О некоторых закономерностях процесса получения микропористых пленок методом конденсационного структурообразования из растворов полиуретанов на основе простых полиэфиров // Сб. трудов НИИС г.Владимир. 1970. С. 193 – 197.
123. Кафенгауз А.П. Влияние полноты микрофазного разделения в сегментированных ПЭУ на образование пористых покрытий // Кожев-обув. пром -ть. 1987. №9. С.44 – 47.
124. Шевчук А.В., Матюшков В.Ф. и др. Сегментированные полиуретанмочевины с N – цианэтил- замещенными мочевиными группировками // Высокомол. соед. 1988. А. т.30. С. 312 – 315.
125. Разумовский Л.П., Иорданский А.Л., Золотова С.В. и др. Особенности сорбционно-диффузионных процессов в сегментированном ПЭУ // Высокомол. соед. 1991. А. т.33. №5. С. 989 – 991.
126. Тунов В.К., Кирьянова Н.А., Нестеров А.Е. Исследование молекулярных и надмолекулярных структур полиэфирмочевиноуретанов методом двойного лучепреломления // Высокомол. соед. 1989. А. т.31. №1. С. 171 – 176.
127. Гайдарова Л.Л., Цивинская Л.К., Андрианова Г.П. и др. Синтез ПЭУ с повышенной гетерогенностью структуры для обувной синтетической кожи // Вестник МГУДТ.2006. с.
128. Трезвова А.В., Фортунатов О.Г., Летуновский М.П. и др. Взаимосвязь микроструктуры и свойств несовместимых полиэфируретинмочевин // Высокомол. соед. 1991. А. т.33. №5. С. 1049.
129. Дубяга Е.Г., Непышинский В.М., Самигулин Ф.К., Найман Н.И. Исследование закономерностей получения микропористых пленок из растворов полиэфируретанов на основе олигомерного диизоцианата и гидразингидрата // Сб.трудов НИИС г. Владимир. 1970. С. 162 – 171.
130. Дубяга Е.Г., Непышинский В.М., Самигулин Ф.К. Исследование закономерностей получения микропористых плёнок из растворов полиуретана на основе диизоцианата и гидразингидрата // Сб.трудов НИИС г. Владимир. 1970. С. 173 – 179.

131. *Расулов Н.С.* Реологическое поведение растворов полимеров в разных растворителях и долговечность пленок, полученных из них // Дисс. к.х.н. М., 1979. 129 С.
132. *Сухарева Л.А.* Полиэфирные покрытия: Структура и свойства. М., Химия. 1987, 192 С.
133. *Фрейдгейм К.И., Алексеенко В.И.* Исследование физико-механических свойств бинарных систем ПЭУ-ПВХ // Научно-исслед. труды ВНИИПИК. 1971. С. 3 – 13.
134. *Фрейдгейм К.И., Алексеенко В.И.* Исследование растворимости монолитных плёнок на основе бинарных систем ПЭУ и ПВХ // Научно-исслед. труды ВНИИПИК. 1971. С. 19 – 23.
135. *Фрейдгейм К.И.* Получение плёночных пористых материалов // Кожев-обув. пром-ть. 1974. №2. С. 52 – 54.
136. *Фрейдгейм К.И., Алексеенко В.И. и др.* Модификация ПЭУ жёсткоцепными полимерами для получения одежной ИК // Кожев-обувн. пром-ть. 1970. №2. С. 41 – 44.
137. Энциклопедия полимеров, Советская энциклопедия. 1977.
138. Химический энциклопедический словарь. М. «Советская энциклопедия» 1983, 790 С.
139. *Дубяга Е.Г., Заплатин А.А., Демина А.И.* Микропористые пленки из полиэфируретановых тиксотропных композиций и осадительной смеси // Высокомогл. соед. 1990. А. т.32. №5. С. 1058 – 1063.
140. *Сухарева Л.А., Калинина Л.Е., Авилов А.А.* Исследование процесса формирования покрытий из полиэфируретанов// Известия ВУЗов. Технология легк. Пром. 1972. № 6. С. 57-61
141. *Начинкин О.И. Агеев А.И., Рубан И.Г., Московцева О.И, Васькова Д.Н., Шубина Т.Г.* Вязкость растворов полиэфируретанов и свойства пленок на его основе // Кожевенно-обувная пром-сть. 1981. №6. С. 56 – 58.
142. *Дубяга Е.Г., Заплатин А.А.* Влияние вязкости растворов полиэфируретана на свойства микропористых пленок // Кожевенно-обувная пром-сть. 1982. №2. С. 6 – 68.

143. Гайдарова Л.Л., Корнева А.Т., Кутянина Л.Г. Исследование реологических свойств растворов полиэфируретанов// Известия ВУЗов. Технология легк. Пром. 1985. № 4. С. 37-39.
144. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., Химия, 1979, 304 с.
145. Хакимов А.М., Маклаков А.И., Скурда В.Д. Самодиффузия олигопропиленгликоля в расслаивающихся водных растворах в водной среде// Высокомогл. соедин. 1990.т.31.№ 3. С.200-204
146. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М., Химия .1987. 312 С.
147. Патент 62/33352 МКИ 4 D 06 3/00 (Япония)
148. Воропаева Л.Н. Совершенствование процесса получения синтетических кож с использованием растворов полиэфируретанов // Дисс. к. т.н., М., МГАЛП. 1993. 202С.
149. Кафенгауз А.А., Блейвас П.И., Чалых А.Е. Пористые покрытия из растворов ПЭУ, структурированных ПУ дисперсиями // Колл. журнал. 1985. т.41. №4. С. 796 – 799.
150. Головичер Б.А. Получение пористых лицевых покрытий синтетической кожи из полиуретановых растворов, модифицированных поверхностно-активными веществами // Дисс. к.т.н. М., МТИЛП, 1989. 185С.
151. Танэути Я. Структура и свойства пористых материалов // Кэмикару эндзикарингу. 1981. т. 26. №10. С. 741 – 945.
152. Fukusimo Osamu, Esitami Cuito. Пористая структура полимеров // Комбунсю ромбунсю. 1982. т.39. №9. С. 543 – 548.
153. Начинкин О.И., Рубин И.Г., Куперман С.И. Образование сквозных капилляров при получении пористых мембран // Пластич. массы. 1983. №1. С. 23 – 25.
154. Costea M., Cotiga A., Adumetresei C. Studiul porozitatii peliculelor polimere prin metoda porozimetrice cu mercur // Ynd. usoara. piel., confect. piel., prel. cauc. si maselor plast. 1989. V 36. №6. P.253 – 254.117.
155. Колосова Г.Е., Головичер Б.А., Илларионова В.А., Морозова М.Д. Влияние различных технологических факторов на пористую структуру и свойства синтетической кожи // Сб. науч.трудов ВНИИПИК. 1988. С. 12 – 16.

156. *Осаму Фокусима, Ёситами Саито* Химическое строение полиуретанов и высаждение под действием нерастворителей // Кобунсю Робунсю. 1970. т.39. №9.
157. *Начинкин О.И., Рубан И.Г., Васильева А.В.* Влияние влажности воздуха на образование и свойства ПВХ мембран // Пластические массы. 1981. №11. С. 39 – 41.
158. *Hrncirik I.* Влияние условий коагуляции на микропористую структуру, подготовленную из раствора полиэфируретана // е пер. с чеш. 1983. №27. №3. Р. 72 – 78.
159. Патент 60/141735. МКИ D 06 N 3/14 ( Япония). Изготовление пористого листа с текстурированной поверхностью. 1985.
160. *Начинкин О.И., Агеев А.И., Рубан И.Г.* Вязкость растворов полиэфируретанов и свойства пленок на его основе// Кожев-обувн. пром. 1981. № 6. С. 56-58
161. *Жданова В.И.* Исследование процессов формирования конденсационных структур из мобильных и метастабильных растворов линейных полиэфируретанов //Дис. к.т.н. М., 1979, 152 С.
162. *Начинкин О.И., Кулакова Л.Ю., Лесковская Н.П., Немиров Е.Б.* Микроканалы в волокнах и пленках мокрого и сухо-мокрого способов формования // Химические волокна. 1992. №3. С. 13 – 16.
163. *Жданова В.И., Ябко Л.М., Полинский С.Л. и др.* Влияние градиентов концентраций на характер конденсационных структур ПЭУ при их формировании методом диффузионного обогащения стабильного раствора нерастворителем// Высокомоле. соед. 1973. Б. Т.15.№ 9, С. 689-690
164. *Влодавец И.Н., Абитунова Н.А. и др.* К морфологии высокомолекулярных конденсационных структур // Доклад АН СССР. 1972. т.204. №3. С. 610 – 611.
165. *Перепечкин Л.П.* Процессы получения неиногенных волокон и плёнок у эфиров целлюлозы для разделения растворов и коллоидов// Дисс. д.т.н. М. ВНИИВПРОЕКТ. 1972. 449 С.
166. *Начинкин О.И.* Механизм образования капиллярно-пористых мембран // Пластические массы. 1979. №10. С. 25 – 27.
167. *Начинкин О.И., Рубан И.Г., Куперман Р.И.* Образование сквозных капилляров при получении пористых мембран // Пластические массы. 1983. №1. С. 23 – 25.

168. Утехина И.М., Головичер Б.А. и др. Исследование возможности регулирования пористой структуры СК использованием ПАВ // Кожев-обувн. пром-сть. 1986. №4. С. 10-12.
169. Саутин Б.В., Чуйкова Л.Ф., Гневушева И.Б. и др. Новые структуры пористых материалов и их свойства. М., «Лёгкая и пищевая промышленность». 1982. 39 С.
170. Герман Э.А., Калинина Л.Е., Сухарева Л.А., Серая Н.И. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на структурообразование и свойства полиуретанов // Коллоидный журнал. 1975. т.37. вып.3. С. 601 – 604.
171. Сухарева Л.А., Калинина Л.Е., Серая Н.И., Киселев М.Р., Белокопытова В.С. Исследование влияния органических добавок на структуру и свойства полимерных пленок // Коллоидный ж-л. 1976. т.38. №1. С. 742 – 748.
172. Дубяга Е.Г., Тараканова О.Г., Заплатин А.А. Влияние ПАВ на свойства конденсационных структур полиэфируретанов // Высокомол. соедин. 1975. 17А. №6. С. 482 – 485.
173. Marcinkowska E., Misiulanis B., Rudnicka L. Bezrozpuszczalnikiowe metody otrzymywania warstwy polietanowej tworzywa skoropodobnych poromerycznych // Polimery – tworzywa mielkoczasteczkowe/ 1985. №1. P. 25 – 22.
174. Misiulanis B., Siwek P., Kwiatkowska L. «Bezrozpuszczalnikiowe metody otrzymywania warstwy polietanowej tworzywa skoropodobnego poromerycznego» // Polimery, 1985. №3. P. 106 – 108.
175. Либияйнен О.Т., Чалых Т.И., Саутин Б.В. и др. Сорбция и диффузия паров воды в полиэфируретанах различного строения // Кожев-обувн. пром-ть. 1987. №3. С. 46 – 48.
176. Немышевский В.Н., Самигулин Ф.А., Кафенгауз А.Г. и др. Гидрофильные полиуретанмочевины для синтетической кожи // Коллоидный журнал. 1979. №2. С. 204 – 208.
177. Комирова А.Б., Дубяга Е.Г., Тараканов О.Г. Исследование пенообразования простых олигоэфиров и получение гидрофильного пенополиуретана // Пластические массы. 1987. №2. С.39-41.
178. Гаврилова В.А., Матвеев А.Ю., Цивинская Л.К. и др. Улучшение гигиенических свойств полиэфируретановых покрытий синтетической кожи и методика использования наполнителей // Вестник МГУДТ 2006.



179. Дубяга Е. Г., Титарова Г.И., Заплатин А.А. Влияние целлюлозы на свойства микропористых полиэфируретановых пленок // Кожев-обувн. пром-ть. 1986. № 2. С. 38-40
180. Репина Н.С., Ивченко Г. С., Радионова Г.Я., Яхнин Е.Д. Влияние волокнистых наполнителей на реологические свойства полиэфируретановых композиций //Кожев-обувн. пром-сть. 1987. №12. С. 42 - 44.
181. Кузина Л.В., Репина НС., Танкова Н.А. и др. Реологические свойства композиций на основе полиэфируретанов // Кожев-обувн. пром-сть. 1987. №10. С. 44 - 46.
182. Гайдарова Л.Л., Корнева А.Т., Антонова Л.Т. и др. Исследование композиционных материалов на основе ПЭУ, полученных методом фибридообразования // Известия ВУЗов. Технология лёгкой промышленности. 1987. №5. С. 58 – 61.
183. Ларионова Т.Б. Зависимость сорбционных свойств коллагеновых волокон от метода их получения // Кожев-обувн. пром-сть. 1977. №1. С. 41 – 43.
184. Яхнин Е.Д. Исследование структурообразования и взаимодействия твердых частиц в наполненных растворах полимеров //Дисс. д.х.н. 1972.
185. Ducevski R. Исследование коагуляции смеси волокна хромовой кожи с ПУ при получении полусинтетической кожи // Chiritach. 1987. V.27. №8. P.335 – 339.
186. Ивченко Г.С., Репина Н.С., Горюнова О.Б., Яхнин Е.Д. Регулирование пористой структуры полимерных покрытий комбинированными наполнителями // Кожев-обувн. пром-ть. 1987. №11. С.35-38.
187. Ивченко Г.С., Гневушева И.Б., Чалых Т.И., Яхнин Е.Д. Сорбция паров воды ПЭУ пленками, содержащими комбинированный наполнитель // Кожев-обувн. пром-сть. 1989. №4, С. 41 – 43.
188. Головина С.В., Яхнин Е.Д., Саутин Б.В. Некоторые особенности структурообразования в суспензиях резко анизометричных волокнистых частиц. //Коллоидный журнал.1974. № 36, С.353-355
189. Кузнецова И.В., Соловьев Е.М., Захаров Н.Д. Исследование макроструктуры композиционных материалов из эластомера и коротких волокон. В сб. тезисов докладов V Всероссийской конференции по композиционным материалам., М. МГУ, С. 206-207

190. Васильева Е.Б., Порватова Л.М., Андрианова Г.П. Влияние гидрофильного наполнителя на сорбционную ёмкость плёнок из раствора ПВХ-Е // Техника и технология. М., 2004. №6. С. 14 – 16.
191. Bednarczyk H. «Problemy i mozliwosci doskonalenia technologi i wlasnosci tworzyw szrogo podobnych» // Przegląd Skorzany. 1983. №3. S. 72 -75.
192. Bednarczyk H., Matuga E. «Hydrofilizacja nosnika materialu syntetycznego na wierzchu obuwia» // Przegląd Skorzany. 1983. №11. S. 300 - 301.
193. 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.
194. Воронаева 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.
195. Бокова Е. С., Добрынина Л. Е., Андрианова Г. П. Влияние изопропанола и этанола на свойства растворов полиэфируретанов в диметилформамиде //Кожевенно-обувная пром-сть. 1991. № 12. С. 26-27.
196. Бокова Е. С., Добрынина Л. Е., Андрианова Г. П. Влияние спиртов алифатического ряда на структуру и свойства пористых полиуретановых пленок. Композиционные полимерные материалы в легкой промышленности // Сб.науч. тр. МТИЛП.-М.: ЦНИИТЭИлегпром.1992. С. 52-56
197. Пат. РФ № 2001181 С1, МКИ D 06 N 3/14. Композиция для получения лицевого покрытия искусственной кожи. Авторы: Бокова Е. С., Добрынина Л. Е., Андрианова Г. П. БИ №37-38.1993.
198. Бокова Е.С., Добрынина Л.Е., Андрианова Г.П. Влияние спиртов алифатического ряда и условий структурообразования на характер пористой структуры лицевых покрытий на основе растворов ПЭУ// Кожевенно-обувная пром-сть. 1994. № 3-4. С. 32-34.
199. Бокова Е.С., Добрынина Л.Е., Андрианова Г.П., Копылов А.И. Влияние спиртов алифатического ряда на свойства лицевых покрытий синтетических кож // Кожевенно-обувная пром-сть. 1994. № 5-6. С. 30-32.
200. Бокова Е.С., Добрынина Л.Е., Андрианова Г.П., Копылов А.И., Воронаева Л.Н. Разработка физико-химических основ и технологических решений получе-

ния мягких искусственных кож обувного назначения с высокими показателями влагообменных и физико-механических свойств. Тезисы научн.-практич. конф. «Перспективные материалы и изделия легкой промышленности». СПб.:СПУГДТ.1994. С. 36-38.

201. *Бокова Е.С., Андрианова Г.П., Хорошилова Ю.А., Жерносек И.И.* Исследование и сравнительный анализ гигиенических свойств полимерных материалов бытового назначения // Тезисы научн.-техн. конф. «Актуальные проблемы науки, техники и экономики легкой промышленности».- М.: 2001. С.118.

202. *Васильева Е.Б., Бокова Е.С., Порватова Л.М.* Влияние гидрофильного наполнителя на сорбционную емкость пленок из растворов // Техника и технология. 2004. №6. С.14-16.

203. *Бокова Е.С., Хорошилова Ю.А., Смирнова Над.П., Смирнова Нат. П.* Влияние растворов ПЭУ, модифицированных интерполимерными комплексами на структуру и физико-механические свойства нетканых основ // Вестник МГУДТ. Вып. № 2(44). 2004. С.151-159.

204. *Бокова Е.С., Савельева Е.К., Дедов А.В., Андрианова Г.П.* Пористая структура термообработанных нетканых материалов // Химические волокна. 2005. № 3. С. 41-43.

205. *Бокова Е.С., Андрианова Г.П.* Основные подходы к модификации композиций для получения пористых полимерных материалов и покрытий // Сб. науч. тр. «Полимеры и полимерные материалы. Синтез, строение. Структура и свойства». МГТУ им. А.И. Косыгина. 2005. С. 315-326.

206. *Бокова Е.С., Дедов А.В., Андрианова Г.П.* Волокнистые и волокнисто-порошковые сорбенты // Сб. науч. тр. МГУДТ. Вып.№ 6. 2006. С. 107-117

207. *Бокова Е.С. Андрианова Г.П.* Направления практического применения новых композиционных материалов с интерполимерными комплексами // Межвуз Сб. науч. тр. «Наука и образование. Научные технологии». Вып.31. МГУДТ. 2006. С. 88-99.

208. *Бокова Е.С., Андрианова Г.П.* Модификация композиций для получения пористых полимерных материалов и покрытий путем введения интерполимерных комплексов // Химические волокна. 2006. № 6. С.46-56.

209. *Бокова Е.С., Александрова Ю.Н., Назаров В.Г., Андрианова Г.П.* Разработка способов регулирования структуры и свойств нетканых материалов на пути создания нанокompозитов: Тез. докл. межд.науч. конф. «Нанотехнологии в индустрии текстиля».- М., 2006. С.48.
210. *Бокова Е.С., Андрианова Г.П.* Направленное регулирование процесса структурообразования пористых лицевых покрытий из растворов ПЭУ в среде осадителя: Тез. докл. науч. конф. – Иваново. 2006. С 71.
211. *Бокова Е.С., Андрианова Г.П.* Полимерные комплексы как модификаторы структуры и транспортных свойств пористых полимерных материалов: Тез. докл. 4-й всероссийской науч.- техн. конф., посвященной 100-летию со дня рождения акад. В.А. Каргина «Наука о полимерах -XXI веку».- Москва. 2007, Т.3, С. 85.
212. *Бокова Е.С., Копылов А.И., Андрианова Г.П.* Исследование особенностей развития внутренних напряжений в процессе структурообразования растворов ПЭУ// Вестник МГУДТ. Вып. 7(49) . 2007. С. 187.
213. *Бокова Е.С., Андрианова Г.П.* Особенности формирования пористых структур из растворов полиэфируретанов. III Региональная конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем».ИвановоИнститут химии растворов РАН 18-21 ноября 2008 . С.36.
214. *Бокова Е.С., Андрианова Г.П.* Особенности формирования пористых структур из растворов полиэфируретанов. Международная конференция «Инновационные и наукоемкие технологии в легкой промышленности» -М: МГУДТ, 23-25 апреля 2008 г., Часть 2 С. 12-17.
215. *Бокова Е.С.,Коваленко Г.М.* Модификация нетканых волокнистых полотен гидрофильным наполнителем для создания композиционных материалов обувного назначения (тезисы). Всероссийская научно-практическая конференция Иваново .2008. С.60.
216. *Бокова Е.С., Александрова Ю.Н., Андрианова Г.П. Назаров В.Г., Леденева И.Н.* Влияние растворов ПЭУ на структуру и свойства нетканых волокнистых материалов (статья). Кожевенно-обувная пром-ть. Журнал. М., 2008. №3 С. 38-40.
217. *Бокова Е.С.,Коваленко Г.М.* Изучение процесса сушки нетканых материалов, модифицированных гидрофильными наполнителями (статья). Дизайн и технологии. Журнал. М., МГУДТ. 2009. № 11(53). С.73-76

218. *Бокова Е.С., Андрианова Г.П.* Полиуретаны в производстве искусственных и синтетических кож (статья). Полиуретановые технологии. Журнал. М., 2008. №4. (17) С.38-45.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**Бокова Елена Сергеевна,**  
д-р. техн. наук, профессор кафедры ТППМ и ИК

**НАПРАВЛЕННОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ВОЛОКНИСТО-  
ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА  
ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ**

**МОНОГРАФИЯ**

Компьютерная верстка Бокова Е.С.  
Технический редактор Максимов  
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