

УДК 677.027.513.2:532.135

МИЩЕНКО А. В., ВЕНГЕР Е. А., РАСТОРГУЕВА М. И.

Херсонский национальный технический университет

**УЛУЧШЕНИЕ ПСЕВДОПЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЗАГУСТОК НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ
БЛОКСОПОЛИУРЕТАНА**

Цель. Целью работы являлась модификация уретановых загусток, полученных из растворов блоксополиуретанов, которая исключает явление загущения загустки при сдвиговом течении и обеспечивает улучшение ее псевдопластических свойств.

Методика. Проблему решали путем анализа существующих представлений о причинах возникновения сдвигового загущения в дисперсных системах и особенностей химического строения, свойств и структуры блоксополиуретанов, в том числе образуемых ими гелей. Базу экспериментальных данных получили методом ротационной вискозиметрии.

Результаты. Изучены реологические кривые уретановых загусток и влияние на их реологическое поведение солей металлов, способных к образованию координационных связей, а также добавок к уретановой загустке полимеров других типов в виде гелей.

Научная новизна. Впервые описан механизм воздействия ионов металлов и добавок полимеров других типов на уретановую загустку, в результате которого исключается явление сдвигового загущения загустки. Механизм действия добавок к уретановой загустке базируется на ослаблении или исключении возможного взаимодействия уретановых групп между собой.

Практическая значимость. Предложенные способы модификации улучшают псевдопластические свойства уретановых загусток, что позволяет их использовать в пигментных печатных системах, в том числе при невысоких скоростях сдвига.

Ключевые слова: загуститель, полиуретан, реология, сдвиговое загущение, модификация.

Введение. В последнее время возникла необходимость поиска новых типов связующих веществ для пигментных печатных красок. Весьма перспективными в этом направлении являются водные дисперсии полиуретановых иономеров [1] и применяемые для них загустители уретановой природы [2], в частности Лапрол-ДЗ [3]. Полимер загустителя синтезирован на основе простого полиэфира, модифицированного диизоцианатом и жирным спиртом или жирной кислотой. Предпринятые нами попытки использовать Лапрол-ДЗ для загущения пигментных печатных композиций, приготовленных на основе дисперсий полиуретановых иономеров, показали, что загуститель хорошо «работает» на высоких скоростях сдвига, а при низких отмечался такой вид брака как «непропечатка» рисунка. Исследования реологических кривых Лапрола-ДЗ показали, что загустка из него имеет некоторые особенности реологического поведения по сравнению с типовыми загустителями, загустки из которых характеризуются как псевдопластические среды. При низких скоростях сдвига полиуретановый гель почти не разрушается, а, напротив, загущается, т.е. загустка не ведет себя как псевдопластическая среда и использоваться в качестве загустителя печатной краски при работе на низких скоростях сдвига не может.

Постановка задания. На (рис. 1) представлены реологические кривые геля из Лапрола-ДЗ – зависимости вязкости η от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в логарифмических координатах, а именно $\ln \eta = f(\ln \dot{\gamma})$.

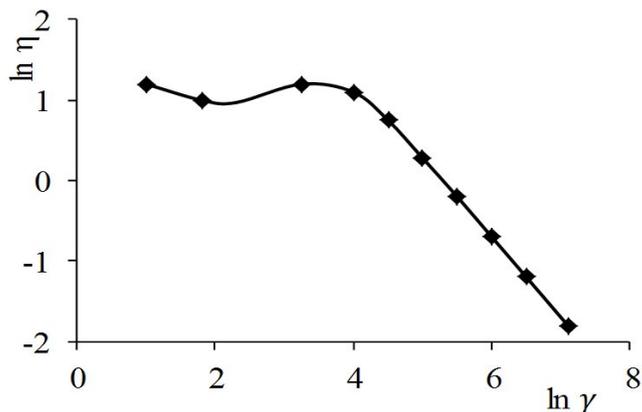


Рис. 1. Реологическая кривая уретанового геля

Как видно, в начале кривой наблюдается слабое разрушение загустки, а на участке, где $\ln \dot{\gamma} = 2 - 4$ на кривых наблюдается явление сдвигового загущения – увеличение вязкости при повышении скорости сдвига, после чего кривая приобретает вид, характерный для псевдопластических сред и типичных загустителей.

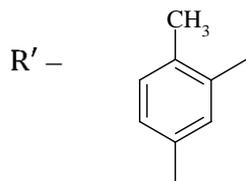
Целью работы являлась модификация уретановых загусток, полученных из растворов блоксополиуретанов, которая исключает явление загущения загустки при сдвиговом течении и обеспечивает улучшение ее псевдопластических свойств.

Результаты исследования и их обсуждение. Предметом исследования были растворы и гели блоксополимера со следующей общей формулой:



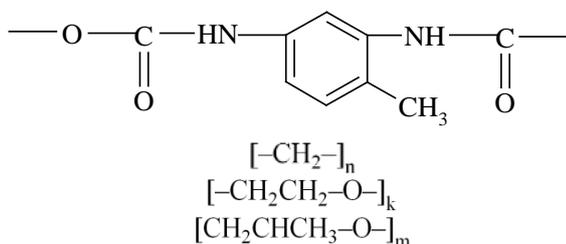
где $n = 1-5$;

R – первичный жирный спирт с углеводородной цепью, состоящей из 20-25 атомов углерода,



R'' – полиоксиэтиленгликоль или полиоксипропиленгликоль.

В макромолекуле полимера можно выделить следующие блоки:



– уретановые группы, связанные с ароматическим кольцом (фрагмент толуилендиизоцианата)

- алифатический фрагмент
- оксиэтилы
- оксипропилы

В макромолекуле, как видно, имеются уретановые и простые эфирные группы, алифатические составляющие, блоки из окисей этилена и пропилена.

Указанные фрагменты характеризуются селективной растворимостью в растворителях, поэтому для получения растворов полимера последний растворяют в смесях растворителей [3].

В работе использовали раствор указанного полимера в органических растворителях. Полимер растворяли в следующем составе: пропиленгликоль (или этиленгликоль), изопропиловый спирт и вода в соотношении 3:1:1. Соотношение полимер – растворитель составляло 2:5.

Загустку из растворов блоксополиуретана получали методом ухудшения селективной растворимости полимера, а именно, путем добавления к раствору полимера воды из расчета 9 частей воды и 1 часть раствора полимера. При перемешивании происходило застудневание раствора и последний переходил в гель. Этот гель использовали в качестве готовой загустки для реологических испытаний. Массовая доля сухого полимера в загустке составляла 2,85 % и обеспечивала вязкость, необходимую пигментным печатным краскам (6-8 Па·с).

Реологические характеристики загусток снимали при температуре 25 °С при помощи ротационного вискозиметра «Rheotest 2» (Германия) в диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma}=0,02-1,3 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$.

Вязкость η рассчитывали по формуле (1):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}, \quad 1)$$

где $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига.

Реологические кривые – зависимости $\eta = f(\dot{\gamma})$ – представляли в логарифмических координатах.

Чтобы исключить явление сдвигового загущения необходимо знать причины, которые его вызывают.

Выявлению причин сдвигового загущения в различных системах посвящено значительное количество работ, несмотря на то, что это явление относительно редкое.

Наиболее подробно изучены дисперсные среды с эффектом сдвигового загущения [4–12].

В дисперсных системах интенсивность эффекта сдвигового загущения в значительной степени зависит от размеров частиц дисперсной фазы [4]. Это подтверждается также в работе [5], авторы которой для объяснения эффекта сдвигового загущения предложили модель системы, основанную на изменении размера поверхности контакта фаз. На этих же идеях основана работа [6].

Работа [7] касается изучения систем, содержащих маисовый крахмал. Сдвиговое загущение в этих системах авторы объясняют изменениями структуры, индуцируемыми течением системы. Однако, в отличие от исследуемых нами систем, сдвиговое загущение исследуемых в [7] системах, не является обратимым.

Авторы работы [8] показали, что на величину эффекта влияют размер частиц, их концентрация и среда.

Анализ указанных выше работ позволил выделить следующие причины сдвигового загущения:

- конформационные изменения макромолекул;
- изменение структуры системы под действием напряжения сдвига;
- кластеризация частиц системы и новая архитектура частиц системы;
- размеры частиц или локальных участков макромолекулы полимера;
- концентрация частиц;
- природа среды.

Исследуемая загустка представляет собой дисперсную полимерную систему, в связи с чем во внимание должны быть приняты все указанные причины, а прежде всего, конформационные изменения макромолекул в условиях сдвигового напряжения.

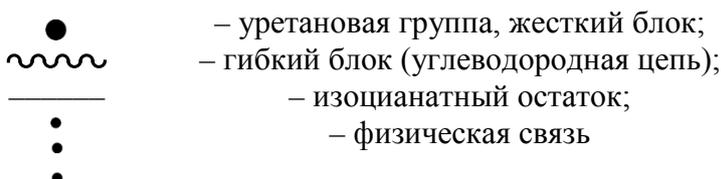
Основанием принять во внимание указанные причины сдвигового загущения являются также особенности химического строения полимера загустителя. Полимер, как указано выше, представляет собой блоксополиуретан, в цепях которого чередуются подвижные гибкие и прочные жесткие блоки. Особенностью полиуретанов является способность к образованию между цепями межмолекулярных связей различной природы и энергии. При этом формируется пространственная сетка связей, где главная роль принадлежит не химическим, а физическим связям [13]. Благодаря этому, а также гибкости макромолекул и отдельных фрагментов макромолекулы, пространственная сетка полиуретанов отличается высокой подвижностью и способностью к перестройке при механическом воздействии без потерь прочности. Наличие подвижной структуры, по мнению Липатова Ю.С., дает основание рассматривать подобную структуру по аналогии с тиксотропными структурами [13].

При напряжении сдвига в системе происходит перемещение макромолекул относительно друг друга, в результате чего существующая между ними сетка связей разрушается. В результате перемещения макромолекул и отдельных их фрагментов могут возникнуть предпосылки для возникновения новых связей между макромолекулами. Количество вновь возникших связей может быть большим и для их разрушения потребуется большее напряжение.

Отмеченное выше можно продемонстрировать следующей схемой (рис. 2):



Рис. 2. Изменение сетки физических связей между макромолекулами в полиуретане:



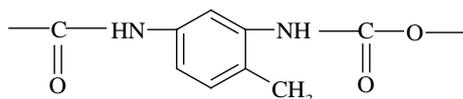
Таким образом, в полиуретанах под влиянием механического воздействия может происходить полное разрушение существующей сетки и формирование новой, более прочной, для разрушения которой потребуется большее напряжение сдвига.

С учетом этого сделано предположение о том, что влияние на реологические кривые

уретановой загустки можно осуществлять путем ослабления взаимодействия между уретановыми фрагментами.

Поскольку в исследуемом полимере уретановые группы расположены по краям ароматической, сопряжение уретановых групп распространяется и на ароматическую группу. Таким образом, создается единое π -электронное облако, охватывающее две уретановые группы и бензольное кольцо, т.е. ароматическую группу.

В связи с этим фрагменты макромолекул имеют возможность одновременно связываться за счет ароматических и за счет уретановых групп.



Таким образом локализованная сетка геля полиуретана формируется главным образом двумя типами связей:

- за счет сил Ван-дер-Ваальса, которые действуют между ароматическими группами;
- связей, созданных одновременно силами Ван-дер-Ваальса ароматических групп и за счет донорно-акцепторного взаимодействия уретановых групп.

В соответствии с этим в уретановой загустке, в макромолекуле которой в качестве диизоцианата используется толуилендиизоцианат, формируются узлы двух типов, что можно показать следующей схемой (рис. 3):

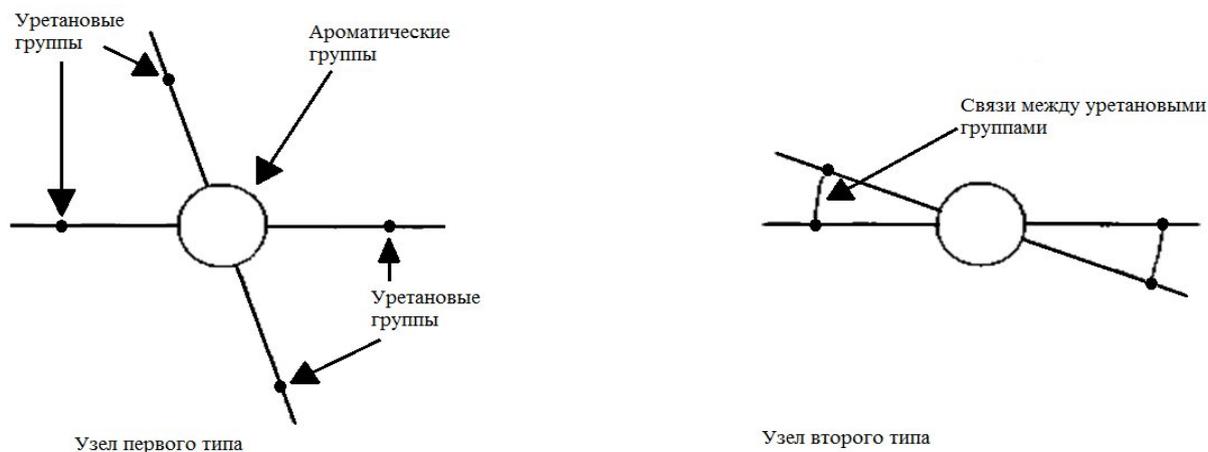


Рис. 3. Типы узлов локализованной сетки

Образовавшийся второй тип узла более прочный, чем первый. Очевидно, что если создать препятствие для реализации зацеплений второго типа, когда одновременно реализуются два типа связей, повышения прочности сетки можно избежать и соответственно исключить сдвиговое повышение вязкости системы.

Изложенное выше служит теоретическими предпосылками для модификации реологических свойств уретановых загусток: в процессе модификации должна быть исключена способность загустителя к трансформации узлов сетки из первого типа во второй.

Это может быть обеспечено препятствием ориентации сегментов при низких скоростях сдвига, что достигается присутствием в системе макромолекул других полимеров, например, альгината натрия, или снижением вероятности образования донорно-акцепторных

связей между уретановыми группами коротких жестких сегментов, что может быть обеспечено присутствием в системе ионов металлов, способных к координационным связям.

На рис. 4 приведены реологические кривые трех уретановых загусток: немодифицированной, модифицированной сульфатом магния (5 %) в процессе получения загустки и после ее получения.

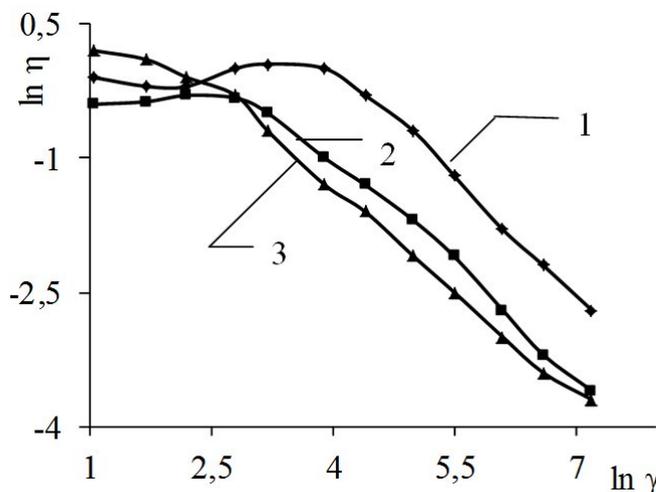


Рис. 4. Реологические кривые уретановых загусток:

1 – немодифицированной; 2 – модифицированной сульфатом магния при получении загустки; 3 – модифицированной сульфатом магния после получения загустки

Из рисунка следует, что добавки ионов металла в систему исключают явление сдвигового загущения. Механизм действия можно объяснить тем, что катионы металла, способные к образованию координационных связей, связывают неподеленную пару электронов атома азота уретановой группы. В условиях, когда атом азота уретановой группы связан координационной связью с ионом металла, затрудняется способность к трансформации узла во второй тип.

Таким образом, реализуется способ модификации загустки путем блокировки в макромолекулах полимера уретановых групп.

Заблокированные ионом металла уретановые группы при ориентации вдоль оси потока сегментов не могут образовать связи друг с другом, т.е. не могут участвовать в трансформации узлов сетки геля. Отмеченное можно показать на схеме, приведенной на рис. 5.

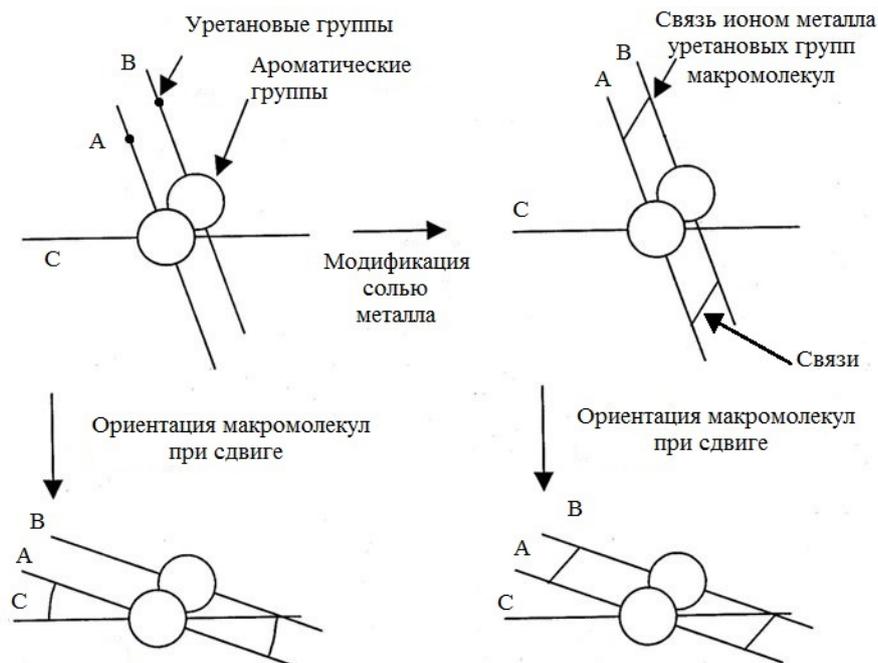


Рис. 5. Схема модификации загустки ионами металлов, способных к образованию координационных связей

Как видно из рисунка 5, при сдвиговом течении и ориентации вдоль оси потока сегментов макромолекул полимера, в которых связь между уретановыми группами осуществилась за счет иона металла (сегменты А и В), взаимодействие с фрагментом С макромолекулы места не имеет, т.е. узел второго типа не образуется.

В немодифицированной солью металла загустке, когда фрагменты А и В не связаны, в процессе сдвига реализуется связь между фрагментами А и С.

Однако, сравнивая реологические кривые 2 и 3 на рис. 4, можно видеть, что модификацию геля солью металла лучше производить после формирования геля, так как при этом повышается вязкость загустки и улучшаются псевдопластические ее свойства при низких скоростях сдвига. Это важно, например, при ручной печати, что было подтверждено в процессе внедрения загустителя в производство Киевской галантерейной фабрики, где художественная печать осуществляется ручным способом.

Приведенный механизм модификации загустки солями металлов можно рассматривать как наиболее вероятный. Для его подтверждения необходимы дальнейшие исследования с привлечением инструментальных методов анализа, что составляет предмет дальнейших исследований авторов.

Препятствуют возникновению сдвигового загущения и добавки высокомолекулярных соединений, среди которых могут быть использованы известные полимеры, применяемые в качестве загустителей. Среди них наиболее эффективными являются добавки альгинатных загустителей – альгината натрия (рис. 6) и манутекса RS (рис. 7).

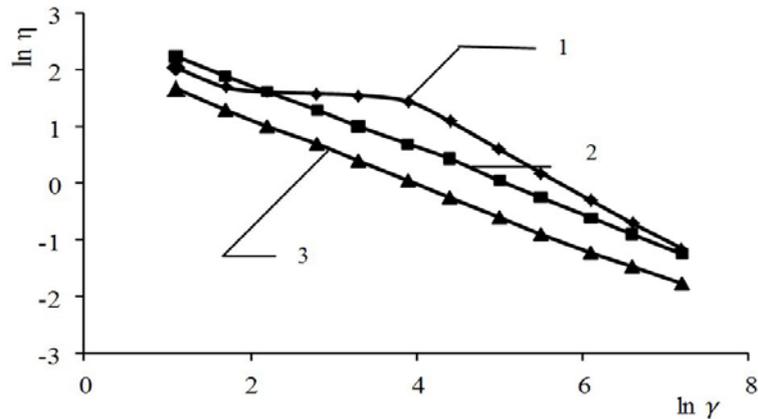


Рис. 6. Реологические кривые уретановой загустки: 1 – без добавок; 2 – с добавкой альгината натрия 0,6 г/кг; 3 – с добавкой альгината натрия 0,75 г/кг

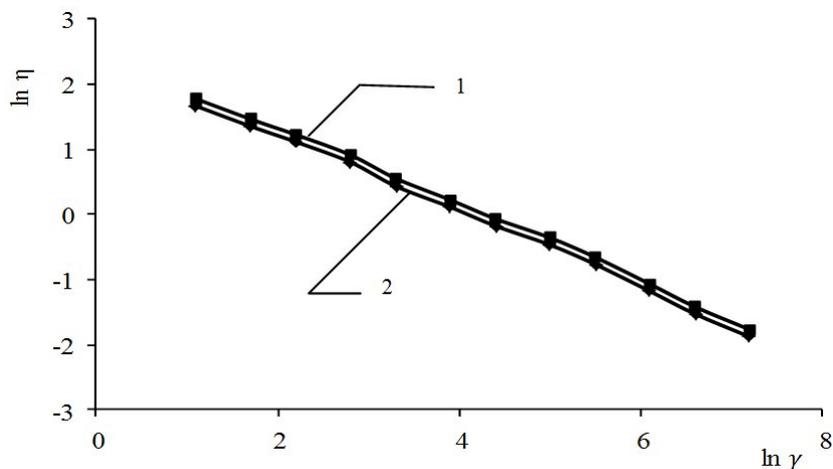


Рис. 7. Реологические кривые загустки из Лапрола-ДЗ с добавкой загустки из манутекса RS: 1– 5 %; 2 – 10 %

Аналогичное воздействие на уретановую загустку оказывают и другие типы загустителей, используемые в текстильной печати, в частности загустители на основе крахмала (рис. 8).

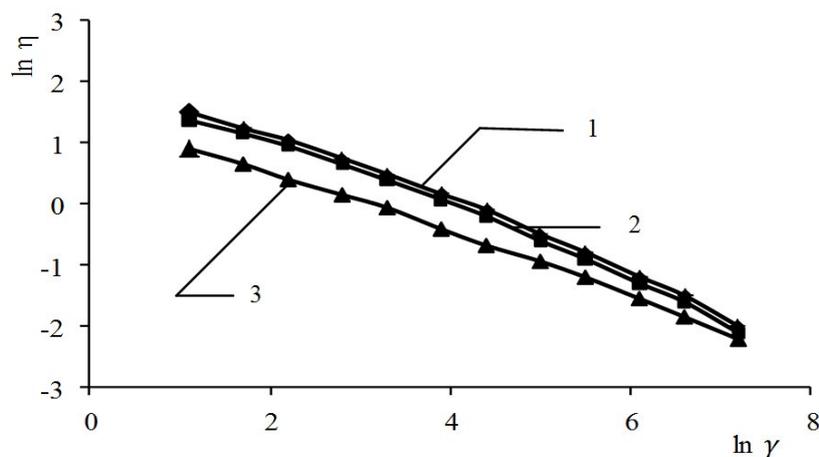


Рис. 8. Влияние добавок загустки на основе крахмала на реологические кривые уретановой загустки: 1,2,3 – количество добавки от массы уретанового загустителя 5, 10, 15 % соответственно

Механизм действия полимерных добавок в уретановую загустку можно связать с пространственными факторами. Очевидно, что большие макромолекулы полимерных добавок препятствуют перемещению сегментов макромолекул уретанового загустителя в объеме геля и снижают возможность сближения и установления связей между жесткими сегментами макромолекул.

Модифицированная приведенными способами уретановая загустка обеспечивает качественную пигментную печать, исключает такой вид брака как «непроечка», обеспечивает повышение производительности труда, что подтверждено в условиях производства, где выполнялись художественные работы при низких скоростях сдвига.

Выводы

1. Предложен вероятный механизм сдвигового загущения уретановой загустки на основе качественной модели изменяемой структуры геля блоксополиуретана, которая предполагает образование в геле локализованной сетки с двумя типами узлов межмолекулярных связей, способных к трансформации при сдвиговом течении системы и переходу с одного типа связи в другой.

2. На основе предполагаемого механизма сдвигового загущения геля предложены эффективные способы модификации уретановых загусток, которые создают препятствие к донорно-акцепторному взаимодействию уретановых групп между собой, в частности, за счет введения добавок солей металлов, способных к образованию координационных связей с указанными группами, и добавок полимеров других типов, действие макромолекул которых, очевидно, основано на пространственном факторе и препятствии взаимодействию фрагментов макромолекул с уретановыми группами между собой.

Список использованной литературы

1. Сухорукова С. Синтез и исследование анионоактивных полиуретанов [Текст] / С. Сухорукова, Н. Левченко, А. Греков, В. Храновский // Высокомолекулярные соединения. – 1984. – Т. 26, № 5. – С. 932-938. – (Сер.: А).
2. Яновская О. Использование упронила в качестве загустителя пигментных печатных красок [Текст] / О. Яновская, А. Мищенко // Сборник научных трудов: Ресурсосберегающие технологии. – 1993. – С. 27-28.
3. Лапрол ДЗ – олигомерный загуститель для водных систем [Текст] : Информационный листок № 116 / Т. Антоненко. – Владимир : ЦНТИ, 1993. – 2 с. – (Сер.: Р.61.65.09).
4. Otsubo Y. Size Effects on the Shear-Thickening Behavior of Suspensions Flocculated by Polymer Bridging [Text] / Y. Otsubo // Journal of Rheology. – 1993. – № 37(5). – С. 789-809.
5. Hu Y. Rheological and Flow Birefringence Studies of a Shear-Thickening Complex Fluid – A Surfactant Model System [Text] / Y. Hu, S. Wang, A. Jamieson // Journal of Rheology. – 1994. – № 38(3). – С. 531-546.
6. Boersma W. Computer Simulations of Shear Thickening of Concentrated Dispersions [Text] / W. Boersma, J. Laven, H. Stein // Journal of Rheology. – 1995. – № 39(5). – С. 841-860.
7. Dintezis F. Shear-Thickening and Flow-Induced Structure in a System of DMSO Containing Waxy Maize Starch [Text] / F. Dintezis, E. Bagley, F. Felker // Journal of Rheology. – 1995. – № 39(6). – С. 1399-1409.

8. Frith W. Shear Thickening in Model Suspensions of Sterically Stabilized Particles [Text] / W. Frith, P. d'Haene, R. Buscall, J. Mewis // *Journal of Rheology*. – 1996. – № 40(1). – С. 531-548.
9. Bender J. Reversible Shear Thickening in Monodisperse and Bidisperse Colloidal Dispersions [Text] / J. Bender, N. Wagner // *Journal of Rheology*. – 1996. – № 40(5). – С. 899-916.
10. Hoffman R. Explanations for the Cause of Shear Thickening in Concentrated Colloidal Suspensions [Text] / R. Hoffman // *Journal of Rheology*. – 1998. – № 42(1). – С. 111-124.
11. Yavich D. Experimental Studies of an Entangled Polystyrene Solution in Steady State Mixed Type Flows [Text] / D. Yavich, D. Mead, J. Oberhauser, L. Leal // *Journal of Rheology*. – 1998. – № 42(3). – С. 452-461.
12. Hu Y. Shear Thickening in Low-Concentration Solutions of Worm-Like Micelles I: Direct Visualization of Transient Behavior and Phase Transitions [Text] / Y. Hu, Ph. Boltenhagen, D. Pine // *Journal of Rheology*. – 1998. – № 42(4). – С. 1211-1235.
13. Липатов Ю.С. Структура и свойства полиуретанов [Текст] : монографія / Ю.С. Липатов, Ю.Ю. Керча, Л.М. Сергеева. – К. : Наукова думка, 1970. – 280 с.

References

1. Suhorukova S. A., Levchenko N. I., Grekov A. P., Hranovskiy V. A. Sintez i issledovanie anionaktivnyih poliuretanov, *Vyisokomolekulyarnye soedineniya*, 1984, Ser. A, Vol. 26, No. 5, pp. 932–938.
2. Yanovskaya O. V, Mischenko A. V. Ispolzovanie upronila v kachestve zagustitelya pigmentnyih pechatnyih krasok. *Resursoberegayuschie tehnologii: Sbornik nauchnyih trudov*, K., 1993, pp. 27–28.
3. Antonenko T. A. Laprol DZ – oligomernyy zagustitel dlya vodnyih system. *Informatsionnyy listok № 116*, Seriya R.61.65.09, Vladimir, TsNTI, 1993, 2 p.
4. Otsubo Y. Size Effects on the Shear-Thickening Behavior of Suspensions Flocculated by Polymer Bridging, *Journal of Rheology*, 1993, No. 37(5), pp. 789–809.
5. Hu Y., Wang S. Q., Jamieson A. M. Rheological and Flow Birefringence Studies of a Shear-Thickening Complex Fluid – a Surfactant Model System, *Journal of Rheology*, 1994, No. 38(3), pp. 531–546.
6. Boersma W. H., Laven J., Stein H. N. Computer Simulations of Shear Thickening of Concentrated Dispersions, *Journal of Rheology*, 1995, No. 39(5), pp. 841–860.
7. Dintezis F. R., Bagley E. B., Felker F. C. Shear-Thickening and Flow-Induced Structure In a System Of DMSO Containing Waxy Maize Starch, *Journal of Rheology*, 1995, No. 39(6), pp. 1399–1409.
8. Frith W. J., d'Haene P., Buscall R., Mewis J. Shear Thickening In Model Suspensions of Sterically Stabilized Particles, *Journal of Rheology*, 1996, No. 40(1), pp. 531–548.
9. Bender J., Wagner N. J. Reversible Shear Thickening In Monodisperse And Bidisperse Colloidal Dispersions, *Journal of Rheology*, 1996. – No. 40(5), pp. 899–916.
10. Hoffman R. L. Explanations For The Cause of Shear Thickening In Concentrated Colloidal Suspensions, *Journal of Rheology*, 1998, No. 42(1), pp. 111–124.
11. Yavich D., Mead D. W., Oberhauser J. P., Leal L. G. Experimental Studies of an Entangled Polystyrene Solution In Steady State Mixed Type Flows, *Journal of Rheology*, 1998, No. 42(3), pp. 452–461.
12. Hu Y., Boltenhagen Ph., Pine D. J. Shear Thickening In Low-Concentration Solutions of Worm-Like Micelles I: Direct Visualization of Transient Behavior And Phase Transitions, *Journal of Rheology*, 1998, No. 42(4), pp. 1211–1235.

13. Lipatov Yu. S., Kercha Yu., Sergeeva L. M. *Struktura i svoystva poliuretanov : monografiya.* Kiev, Naukova dumka, 1970, 280 p.

**ПОКРАЩЕННЯ ПСЕВДОПЛАСТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗАГУСТОК НА
ОСНОВІ РОЗЧИНІВ БЛОКСОПОЛІУРЕТАНУ
МІЩЕНКО Г. В., ВЕНГЕР О. О., РАСТОРГУЄВА М. Й.**

Херсонський національний технічний університет

Мета. Метою роботи являлася модифікація уретанових загусток, отриманих з розчинів блоксополіуретанів, яка виключає явище загушення загустки при зсувній течії і забезпечує покращення її псевдопластичних властивостей.

Методика. Проблему вирішували шляхом аналізу існуючих уявлень про причини виникнення зсувного загушення в дисперсних системах і особливостей хімічної будови, властивостей і структури блоксополіуретанів, в тому числі утворених ними гелів. Базу експериментальних даних отримали методом ротаційної віскозиметрії.

Результати. Вивчені реологічні криві уретанових загусток і вплив на їх реологічну поведінку солей металів, здатних до утворення координаційних зв'язків, а також добавок до уретанової загустки полімерів інших типів у вигляді гелів.

Наукова новизна. Вперше описано механізм впливу йонів металів і добавок полімерів інших типів на уретанову загустку, в результаті якого виключається явище зсувного загушення загустки. Механізм дії добавок до уретанової загустки базується на послабленні або виключенні можливої взаємодії уретанових груп між собою.

Практична значимість. Запропоновані способи модифікації покращують псевдопластичні властивості уретанових загусток, що дозволяє їх використовувати в пігментних системах для друкування, в тому числі при невисоких швидкостях зсуву.

Ключові слова: загущувач, поліуретан, реологія, зсувне загушення, модифікація.

**IMPROVING OF PSEUDOPLASTIC PROPERTIES OF THICKENERS BASED ON
BLOCKCOPOLYURETHANE SOLUTIONS
MISCHENKO A., VENGER E., RASTORGUEVA M.**

Kherson National Technical University

Purpose. The purpose of the article was the modification of the urethane thickeners received from blockcopolyurethanes solutions that eliminates the phenomenon of thickener thickening in the shear flow and provides improving of its pseudoplastic properties.

Methodology. The problem was solved by analyzing of existing ideas about the causes of appearance of shear thickening in disperse systems and features of chemical structure, properties of blockcopolyurethanes, including gels formed by them. The base of the experimental data has been obtained by rotational viscometry.

Findings. The rheological curves of urethane thickeners and influence on its rheological behavior metals' salts, which capable to formation of coordination bonds, and additives of polymers another types as gels to urethane thickener.

Originality. The mechanism of influence of metals ions and additives of polymers another types on urethane thickener, whereby the phenomenon of thickener shear thickening is excluded, has been described first. The mechanism of action of additives to urethane thickener is based on weakening or exclusion of possible interaction between urethane groups.

Practical value. The proposed modification methods improve the urethane thickeners' pseudoplastic properties, which allows to use its in pigmented systems for printing, including printing at low shear rates.

Keywords: thickener, polyurethane, rheology, shear thickening, modification.