

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ
НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СЕТКИ
СТИРОЛ-АКРИЛОВОГО ПОЛИМЕРА LACRYTEX 640**

**STUDY OF CROSSLINKER'S INFLUENCE
ON THREE-DIMENSIONAL NETWORK CHARACTERISTICS
OF STYRENE-ACRYLIC POLYMER LACRYTEX 640**

*И. СЛЕПЧУК, И.Н. КУЛИШ, Д.Г. САРИБЕКОВА
I. SLEPCHUK, I.N. KULISH, D.G. SARIBEKOVA*

(Херсонский национальный технический университет, Украина)
(Kherson National Technical University, Ukraine)
E-mail: islepchuk@gmail.com

Представлены результаты исследования влияния количества функциональных групп глицидиловых эфиров на характеристики пространственной сетки сшитого стирол-акрилового полимера. Методом равновесного набухания в органических растворителях определены параметры трехмерной пространственной сетки исследуемых образцов полимерной пленки.

The results of influence of functional group amount of glycidyl ether on three-dimensional network characteristics of crosslinked styrene-acrylic polymer. Using method of equilibrium swelling in organic solvents the parameters of three-dimensional network of the test samples are determined.

Ключевые слова: стирол-акриловая дисперсия, сшивающий агент, степень сшивания, абсолютное число поперечных связей.

Keywords: styrene-acrylic dispersion, crosslinking agent, crosslinking degree, absolute number of cross-links.

Водные дисперсии полимеров широко применяют в различных областях промышленности: в пищевой, фармацевтической, текстильной, бумажной, а также используют в очистке загрязненных промышленных вод, стабилизации почв и т.д.

Растущий спрос на полимерные связующие, обладающие высокой химической и механической прочностью, а также ограничения, связанные со строгими экологическими нормами, соблюдение которых является обязательным условием получения современной конкурентоспособной продукции, обусловили необходимость разработки новых полимерных композиций, характеризующихся низким содержанием летучих органических соединений.

В некоторых случаях полимеры используют в виде несшитых термопластичных пленок, однако во многих областях,

где необходимы материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами, для получения пространственной структуры применяют сшивающие агенты, например, глицидиловые эфиры или мочевино- и меламиноформальдегидные смолы.

Если в качестве сшивающих агентов в текстильной промышленности используют меламиноформальдегидные смолы, то процесс сшивания является трансэтерификацией гидроксильных групп [1]. Однако по Международным стандартам, определяющим экологическое качество текстильной продукции, допускается наличие низкого содержания экстрагируемого формальдегида в пределах от 300 до 20 ppm (для бесконтактных изделий и для текстильных изделий, предназначенных для детей ясельного возраста, соответственно). Поэтому использование глици-

диловых эфиров является более перспективным направлением.

Наиболее часто в отделочном производстве используются водные дисперсии акриловых полимеров вследствие их хороших адгезионных свойств, низкой стоимости и доступности. Однако в случаях, где требуются высокие показатели прочности покрытий, необходима сшивка акрилового полимера. При использовании глицидиловых эфиров она возможна за счет реакции эпоксидных групп с карбоксильными или гидроксильными группами стирол-акрилового полимера. Отличительной особенностью реакции эпоксидных групп с карбоксильными и гидроксильными группами является реакция конденсации раскрытия цикла, что не дает реакционноспособных летучих веществ, как и при реакции замещения. Сформированная трехмерная полимерная структура матрицы ингибирует гидролиз эфирных связей в случае применения глицидиловых эфиров эффективнее, чем меламиноформальдегидных смол. В результате этого полученные полимерные системы более устойчивы к внешним факторам и при этом более экологичны, что будет иметь большое практическое и экономическое значение для текстильной промышленности [2].

Целью настоящей работы является исследование влияния функциональности глицидиловых эфиров в качестве сшивающих агентов на процесс сшивания стирол-акрилового полимера Lacrytex 640.

В качестве объекта исследования в работе использовали водную стирол-акриловую дисперсию Lacrytex 640, обладающую высокой адгезионной и когезионной прочностью [3]. В качестве сшивающих агентов применяли моноглицидиловые эфиры марок Лапроксид 301-Б и АФ; диглицидиловый эфир Лапроксид 702; и триглицидиловые эфиры марок Лапроксид 603, 703 и ТМП. Для сравнения эффективности сшивающего действия препаратов использовали модифицированную диметилдигидроксиэтиленмочевину - Appretta ESO.

О протекании процесса сшивки в системе можно судить с помощью фазовой

контрастной или электронной микроскопии, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также по изменению температуры стеклования при динамических воздействиях. Наиболее широко используют количественный анализ характеристик полимера, основанный на применении теории строения полимерных сеток [4].

Предварительно проведенные исследования, представленные в работе [5], показали, что стирол-акриловый полимер Lacrytex 640 обладает низкой степенью межмолекулярной сшивки, на что указывает полное растворение пленки в органическом растворителе. Введение в качестве сшивающих агентов Лапроксидов марок 301-Б и АФ также не обеспечивает необходимое число поперечных связей для повышения устойчивости стирол-акрилового полимера. Стабилизация полимерной пленки происходит при введении сшивающих агентов Лапроксидов 702 и ТМП при их концентрации в пределах 6...10%, что обеспечивает степень отверждения полимерной системы до 54...84%.

При введении в стирол-акриловый полимер сшивающих агентов марок Лапроксид 603 и 703 степень отверждения значительно возрастает и составляет 78...79% при концентрации 2%, а при повышении концентрации сшивающего агента до 10...12% достигает максимального значения 97...99%.

В данной работе для расчета структурных параметров сетки стирол-акрилового полимера Lacrytex 640 индивидуально и со сшивающими агентами методом золь-гель анализа [4] определяли содержание золя для ряда образцов с разной плотностью сетки. Навеску полимера массой 1г вначале экстрагировали ацетоном для удаления растворимых продуктов, затем бензолом в инертной атмосфере, после чего вычисляли изменение массы образцов до и после экстракции бензолом. Степень сшивания геля определяли по равновесной степени набухания образцов. Данные представлены в табл. 1 (влияние сшивающих агентов на степень сшивания стирол-акрилового полимера Lacrytex 640).

Таблица 1

Сшивающий агент	S, %	a, %	j, %	V _c
Лапроксид 702	18,28	11,74	4,43	336
Лапроксид ТМП	17,32	5,63	4,65	294
Appretta ESO	22,00	6,80	3,74	523
Лапроксид 703	9,47	2,77	7,90	64
Лапроксид 603	16,76	7,20	4,80	271

Примечание. S – значение золь-фракции; a – равновесная степень набухания полимера; j – степень сшивания полимера; V_c – доля активных цепей полимера.

Согласно полученным результатам, представленным в табл.1, использование триглицидилового эфира Лапроксид 703 обеспечивает степень сшивания стирол-акрилового полимера, равную 7,9%, то есть позволяет повысить показатель степени сшивания полимерной пленки Lacrytex 640 более чем в 2 раза по сравнению с Appretta ESO. При введении сшивающих агентов марок Лапроксид 702, 603 и ТМП степень сшивания увеличивается на 20...28% по сравнению с диметиллодигидроксилэтиленмочевинной и составляет 4,43, 4,8 и 4,65% соответственно.

Одной из важнейших структурных характеристик аморфных сетчатых полимеров является абсолютное число поперечных связей:

$$N = \frac{A\rho_k}{M_c} \quad (1)$$

Плотность цепей сетки исследовали по данным равновесного набухания полимера [4], [6]. Прямоугольные образцы с размера-

ми 20×10×2 мм и массой около 0,3 г вырезали из центральной части полимерной пленки и погружали в изопропанол на 24 часа. Наружную поверхность набухшего образца высушивали, и образец взвешивали, после чего помещали в сушильный шкаф на 24 часа при 60°C для удаления растворителя. Высушенный образец взвешивали. Молекулярную массу цепей сетки определяли по уравнению Флори-Ренера:

$$\frac{1}{M_c} = \frac{V_r + \chi V_r^2 + \ln(1 - V_r)}{\rho_k V_0 (V_r^{1/3} - 0,5V_r)}, \quad (2)$$

где V₀ – парциальный мольный объем растворителя (V₀=m/ρ= 60/0,785= 76,4 см³/моль (для изопропанола)); V_r – объемная доля полимера в набухшем образце; χ – константа взаимодействия полимер-растворитель (константа Хаггинса).

Влияние сшивающих агентов на характеристики пространственной сетки стирол-акрилового полимера Lacrytex 640 представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сшивающий агент	V _r	χ	M _c , г/моль	ρ _k , г/см ³	N×10 ⁻¹⁹ , см ⁻³
Лапроксид 702	0,39	0,57	2403	1,0175	26
Лапроксид ТМП	0,56	0,66	792		428
Лапроксид 703	0,91	0,84	50		704
Лапроксид 603	0,67	0,72	437		385

Примечание. χ – константа Хаггинса; V_r – объемная доля полимера в набухшем образце; M_c – молекулярная масса цепей сетки; ρ_k – плотность полимера; N – абсолютное число поперечных связей.

Необходимо отметить, что в процессе испытаний с использованием в качестве растворителя изопропанола пленки, содержащие Лапроксид 301-Б, Лапроксид АФ и Appretta ESO, растворились.

В то же время введение в качестве сшивающего агента Лапроксида марки 703

приводит к значительному повышению показателя абсолютного числа поперечных связей в 1 см³ сшитого стирол-акрилового полимера Lacrytex 640 и составляет 704×10⁻¹⁹ см⁻³.

Таким образом, анализ результатов, представленных в табл. 1 и 2, подтвержда-

ет предположение о том, что сшивание стирол-акрилового полимера Lacrytex 640 триглицидиловым эфиром происходит с образованием трехмерной структуры, что позволит использовать указанную полимерную систему в технологиях отделки текстильных материалов.

ВЫВОДЫ

Применение глицидиловых эфиров является эффективным методом повышения физико-химических свойств стирол-акриловой дисперсии Lacrytex 640, при этом наилучшим комплексом свойств обладают образцы полимера, сшитые триглицидиловым эфиром марки Лапроксид 703.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wu S., Soucek M.D. Crosslinking of acrylic latex coatings with cycloaliphatic diepoxide // Polymer. – Vol. 41, Issue 6, March 2000. PP. 2017...2028.
2. Werner J. Blank, He Z. A., Picci Marie. Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction // Journal of Coat-

ings Technology. – Vol. 74, Issue 926, March 2002. PP. 33...41.

3. Слечук И., Кулиш И.Н., Сарибеков Г.С. Разработка клеящего состава для дублирования текстильных материалов // Сучасні технології в легкій промисловості та сервісі: збірник тез доповідей всеукраїнської науково-практичної конференції за участю іноземних вчених. – Хмельницький: Хмельницький національний університет, 18-19 мая 2011. С.17.

4. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования свойств полимеров.– Казань: КГТУ, 2002. С. 503...506.

5. Слечук И., Кулиш И.Н., Сарибеков Г.С. Влияние бесформальдегидных препаратов на процесс отверждения акриловых полимеров, используемых в композиционных отделочных составах // Вестник Херсонского национального технического университета. – 2012, № 2 (45). С. 180...183.

6. Кузнецов Е.В., Двигун С.М., Бударина Л.А., Аввакумова Н.И., Куренков В.Ф. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1977. С. 150...152.

Рекомендована кафедрой химической технологии и дизайна волокнистых материалов. Поступила 07.04.14.