

УДК 675.92.066

DOI 10.47367/0021-3497_2025_4_105

**ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ РАСТВОРОВ
ПОЛИУРЕТАНОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОРИСТЫХ ЛИЦЕВЫХ ПОКРЫТИЙ
СИНТЕТИЧЕСКИХ КОЖ**

**PRELIMINARY STRUCTURING OF POLYURETHANE SOLUTIONS
IN THE PRODUCTION OF POROUS SYNTHETIC LEATHER FACE COVERINGS**

Г.М. КОВАЛЕНКО, Е.С. БОКОВА

G.M. KOVALENKO, E.S. BOKOVA

(Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство))

(The Kosygin State University of Russia)

E-mail: gregoryi84@mail.ru

Предложен способ предварительной астабилизации растворов полиэфируретана парами осадителя. Актуальность данного метода заключается в возможности переработки растворов полиуретанов (ПЭУ) с любым соотношением гибких и жестких блоков для регулирования характера пористой структуры и размера пор до процесса фазового разделения растворов в осадительной ванне с целью снижения усадочных деформаций и повышения паропроницаемости покрытий синтетических кож. Целью работы являлась разработка рецептурно-технологических параметров процесса предварительной астабилизации растворов полиуретанов различного состава в парах осадителя для формирования покрытий синтетических кож с высокими показателями эксплуатационных свойств. В работе для установления зависимостей и подтверждения научных результатов использованы стандартные методики и современный метод исследования, такой как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Установлено, что в результате такой обработки скорость фазового разделения растворов полиэфируретанов марок Витур и ТПУ-2 в среде осадителя возрастает в 10 раз по сравнению с растворами без предварительной астабилизации. Показано, что при предварительной подготовке растворов к фазовому разделению процесс структурной релаксации макромолекул проходит равномерно с почти полным осаждением полимера в отдельную фазу, а усадка пленок снижается с 25 до 1,5%. Установлено, что фазовое разделение с применением предварительной астабилизации приводит к формированию мелкопористой структуры пленок с равномерным распределением пор по размерам. Предварительная

астабиллизация практически не оказывает влияния на структуру и комплекс свойств пленок, полученных из раствора полиуретана марки Санпрен LQ-E-6.

A method of preliminary destabilization of polyurethane solutions with precipitator vapors is proposed. The relevance of this method lies in the possibility of processing polyurethane (PES) solutions with any ratio of flexible and rigid blocks to regulate the nature of the porous structure and pore size before the phase separation of solutions in a precipitation bath. This leads to a reduction in shrinkage deformations and increases the vapor permeability of synthetic leather coatings. The aim of the work was to develop the formulation and technological parameters of the process of preliminary destabilization of polyurethane solutions of various compositions in precipitator vapors for the formation of synthetic leather coatings with high performance properties. In the work, both standard techniques and modern research methods such as scanning electron microscopy (SEM) were used to establish dependencies and confirm scientific results. It was found that as a result of such treatment, the rate of phase separation of solutions of polyurethanes of Vitur and TPU-2 grades in the precipitator medium increases by 10 times compared with solutions without prior stabilization. It is shown that during the preliminary preparation of solutions for phase separation, the process of structural relaxation of macromolecules proceeds uniformly with almost complete deposition of the polymer into a separate phase, and film shrinkage decreases from 25 to 1.5%. It has been established that phase separation with the use of preliminary destabilization leads to the formation of a finely porous film structure with a uniform pore size distribution. It has been established that preliminary destabilization has practically no effect on the structure and complex properties of films obtained from a Sanpren LQ-E-6 polyurethane solution.

Ключевые слова: волокнисто-пористый композиционный материал, синтетические кожи, полиуретаны, фазовое разделение, предварительная астабилизация, студни полимеров, безусадочные покрытия, пористая структура.

Keywords: fibrous-porous composite material, synthetic leathers, polyurethanes, phase separation, pre-destabilization, polymer jellies, shrink-free coatings, porous structure.

Введение

Основным промышленным способом производства широкого ассортимента высокопористых покрытий и композиционных материалов из растворов полиэфируретанов (ПЭУ) в диметилформамиде (ДМФА) является их фазовое разделение в среде осадителя (вода или смесь воды с ДМФА) [1...4]. К такого рода материалам относятся полиуретановые синтетические кожи, получаемые путем пропитки нетканой волокнистой основы раствором полиуретана с последующим фазовым разделением в среде осадителя, промывкой и сушкой. В

дальнейшем на полученный полуфабрикат наносят лицевые и отделочные слои, структурообразование которых также проводят методом фазового разделения в среде нерастворителя.

При реализации метода фазового разделения пористая структура формируется в результате совокупности следующих последовательно протекающих процессов: образования зародышей пор разных размеров в поверхностном слое, контактирующем с осадителем; роста отдельных каплевидных пор из-за неравномерности скорости диффузии воды в раствор полимера;

разделения фаз жидкость-жидкость в трехкомпонентной системе полимер-растворитель-осадитель; образования взаимопроникающей сетки двух фаз губчатой морфологии, одна из которых более обогащена полимером, а другая растворителем и осадителем; гелеобразования за счет кристаллизации полимера в фазе, обогащенной полимером; выделения смеси жидкостей (растворителя и осадителя) из аморфных участков образовавшегося геля в виде мелких капель; закрепления сформированной структуры при полной замене растворителя на осадитель.

Процесс фазового разделения может быть инициирован до начала непосредственного контакта раствора полимера с жидким осадителем, при этом раствор переходит в метастабильное состояние. Известны работы, где перевод раствора в метастабильное состояние осуществляют путем введения в него модифицирующих добавок из числа слабых осадителей [5...10]. Так, в работе [8] в качестве модифицирующих добавок для перевода раствора полимера в метастабильное состояние использованы спирты алифатического ряда, влияющие на все стадии процесса структурообразования растворов ПЭУ при их фазовом разделении в среде нерастворителя: степень ассоциации макромолекул в растворе на стадии его приготовления до начала процесса фазового разделения в осадительной ванне; кинетику протекания процесса фазового разделения; процесс удаления жидкой фазы из уже сформированных пористых структур и, как следствие, на характер пористой структуры и свойства готовых покрытий. Выявленные особенности модифицирующего действия спиртов позволили разработать физико-химические подходы к управлению процессами структурообразования модифицированных ими растворов на стадиях приготовления и их фазового разделения, определяющие морфологические характеристики пористых структур и степень их устойчивости к действию сил капиллярной контракции.

В настоящей работе предлагается технический прием предварительной обработки раствора ПЭУ в ДМФА парами оса-

дителя, в качестве которого использована вода. Такая обработка до начала процесса фазового разделения в осадительной ванне в зависимости от внешних условий (температуры, относительного содержания паров осадителя (в случае воды относительной влажности)) может протекать по-разному и оказывать существенное влияние на формирование пористой структуры покрытий [4].

Теоретическими предпосылками эффективности предлагаемого метода модификации является диффузионный характер взаимодействия в системе полимер-растворитель-осадитель, где водяной пар, диффундируя в слой раствора полимера, смешивается с ДМФА, при этом скорость испарения ДМФА меньше, чем скорость диффузии воды в раствор полимера.

Согласно фазовым диаграммам для тройных систем полимер-растворитель-осадитель теоретически возможны три механизма фазового разделения.

При низкой относительной влажности тройная точка во всей области составов не пересекает бинадаль, не происходит жидкостного расслаивания и формируется плотная монолитная структура, которая впоследствии кристаллизуется.

При увеличении влажности воздуха вследствие испарения растворителя система переходит бинадаль и попадает в область метастабильного состояния. В этом случае процесс фазового разделения идет через стадию роста зародышей, застудневания с последующей кристаллизацией и формированием ячеистой пористой структуры.

При высокой относительной влажности (в предельном случае при 100%) тройная точка составов пересекает спинодаль. В начале при кристаллизации полимера обогащенная полимером фаза всё еще содержит все три компонента. Растворитель и осадитель остаются растворенными в аморфных областях между кристаллитами полимера. По мере дальнейшего развития процессов массопереноса доля жидкой фазы в аморфных областях уменьшается. Так как этот процесс протекает по диффузионному механизму, смесь растворитель-осадитель, отделяющаяся от аморфных участков полимера, увеличивает объем уже

существующих капель обедненной полимером фазы, в то время как объем обогащенной полимером фазы уменьшается. Такой механизм возможен, если скорость релаксации достаточна для изменения конформации сегментов макромолекул в аморфных областях (толщина аморфных областей уменьшается по мере того, как жидкая фаза покидает их). Если скорость релаксации сегментов недостаточна, то неизбежно происходит разделение микрофаз в межслойных аморфных областях и внутри них образуются небольшие капли жидкой фазы. В этом случае толщина аморфных областей остается прежней, но в их объеме появляются капли жидкости, не содержащие полимер.

В реальных системах, вероятно, реализуются обе возможности и происходит образование градиентной пористой структуры: каплевидных пор в поверхностном слое и мелких пор, образующихся в результате микрофазного разделения геля (то есть выделения отдельной фазы внутри аморфных областей полукристаллического полимера) как в стенках губчатой структуры, так и в стенках каплевидных пор [3].

Исходя из вышесказанного цель работы заключалась в разработке технологических параметров процесса предварительного структурообразования растворов полиуретана, инициированного парами осадителя, для получения высокопористых безусадочных покрытий.

Методы

В качестве объектов исследования использовали ПЭУ (ООО НПФ «Витур», г. Владимир) марок: ТПУ-2 на основе сложного полиэфира полиэтиленгликольадипината, дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола при соотношении NCO:OH 1:1, среднемассовая молекулярная масса продукта составляла 4800; Витур ТМ-0333-95 на основе простого полиэфира, продукт взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата и полиокситетраметиленгликоля, при соотношении групп NCO:OH, равном 1:1, среднемассовая молекулярная масса продукта составляла 4400; Витур ТМ-0533-90, полученный одностадийным синтезом, продукт взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата и полиокситетрамети-

ленгликоля, при соотношении групп NCO:OH, равном 1:1, среднемассовая молекулярная масса продукта составляла 40000; полиэфируретан «Санпрен» LQ-E-6 («Sanyo Chemical», Япония), полученный двухстадийным синтезом на основе сложного эфира полиэтиленгликольадипината и дифенилметандиизоцианата, среднемассовая молекулярная масса – 25000. Все полиуретаны использовали в виде 20% растворов в ДМФА.

Анализ микроструктуры пленок проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 (Япония). Для определения удельной поверхности использовали автоматический быстродействующий анализатор Gemini VII 2390 фирмы «Micromeritics» (США) с диапазоном измерений от 0,001 до 1500 м²/г. Гигроскопичность и влагоотдачу определяли по ГОСТ 8971-78, паропроницаемость – по ГОСТ 22900-78.

Результаты и обсуждения

В ранее проведенных работах на основе выбранных марок ПЭУ [8...12] получены пористые пленочные покрытия, имеющие высокий процент усадочных деформаций, а также в ряде случаев недостаточную паропроницаемость и сорбционную емкость.

В настоящей работе для апробации метода предварительной астабилизации растворов ПЭУ определены основные технологические параметры структурообразования растворов в среде водяного пара. К таким параметрам относится время обработки, которое будет определять скорость движения материала в камере астабилизации, а также температура, которая будет зависеть от количества подаваемого пара.

Для реализации предварительной астабилизации раствор ПЭУ в ДМФА наносили при помощи ножевой ракля на стекло, которое устанавливали в эксикатор со 100% относительной влажностью. Эксикатор помещали в термостат, температуру в котором изменяли от 20 до 60 °С с шагом 10 °С. Время обработки в термостате составляло 5, 10, 15, 20, 25 и 30 минут. После выдержки в среде паров осадителя стекло с раствором помещали в осадительную ванну с 30% водным раствором ДМФА при температуре

20±5 °С, где методом фазового разделения в среде нерастворителя формировали пористые пленки.

Результаты влияния температуры и времени выдержки растворов полиуретана в эксикаторе на линейную усадку пленок представлены на рис. 1 и 2, где 1 – ТПУ-2, 2 – Витур ТМ-0533-90; 3 – Витур-ТМ-0333-95; 4 – Санпрен-LQ-E-6; осадительная ванна – ДМФА:вода – 30:70, температура осадительной ванны – 20 °С. На рис. 1 температура в эксикаторе – 50 °С; на рис. 2 время выдержки в эксикаторе – 15 минут:

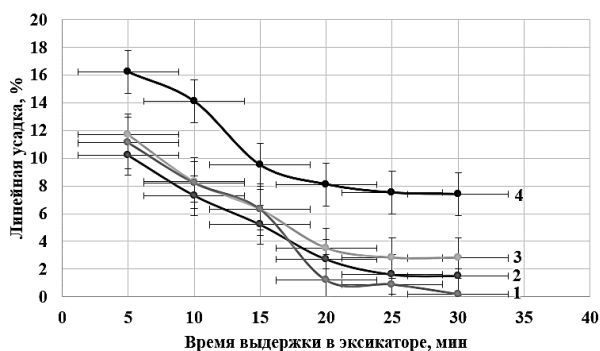


Рис. 1

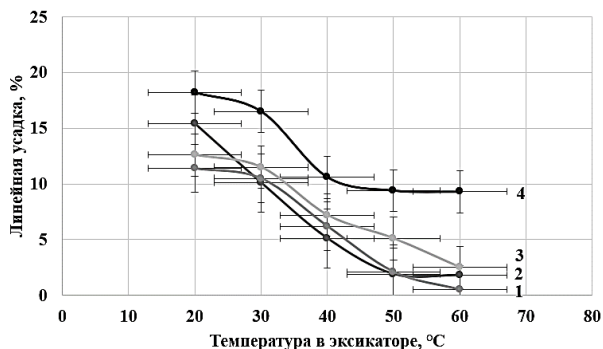


Рис. 2

Из данных, приведенных на рис. 1, 2, видно, что после процесса предварительного структурообразования растворов полиуретана марок Витур ТМ-0533-90 и Витур ТМ-0333-95, синтезированных на основе простого полиэфира, линейная усадка снижается с 13 до 2%, причем и в большей степени (до 1,5%) для более высокомолекулярного ПЭУ марки Витур ТМ-0533-90.

У растворов полиуретана марки ТПУ-2, синтезированного на основе сложного полиэфира, за счет более жесткоцепного строения макромолекул процент линейной

усадки сводится к минимальным значениям 0,2...0,5%.

В случае ПЭУ марки Санпрен-LQ-E-6, синтезированного на основе сложного полиэфира и имеющего соотношение -NCO/OH, равное 6:1, линейная усадка снижается с 18 до 7,4 %, то есть намного меньше, чем у полиуретанов марки Витур, имеющих соотношение -NCO/OH, равное 1:1.

Значительное снижение усадочных деформаций после предварительного структурообразования растворов полиуретанов можно объяснить следующим.

На первой стадии раствор контактирует с парами осадителя, которые имеют наименьшую температуру, при этом происходит диффузия молекул воды внутрь раствора полиуретана. На этой стадии раствор ПЭУ насыщается водной фазой и происходит фазовый переход ниже точки критической температуры растворения. Однако фазовое разделение не происходит вследствие малого количества осадителя, которое соответствует области совмещения для тройной системы ПЭУ-ДМФА-вода на фазовой диаграмме и для полиуретанов в среднем составляет от 2 до 5 об.% воды. Происходит переход раствора в метастабильное состояние, то есть рост зародышей обеих фаз с неизменной концентрацией компонентов. Скорость структурообразования на этой стадии определяется концентрацией паров осадителя в каждый момент времени, то есть скоростью диффузии паров осадителя в структуру раствора.

На второй стадии из-за повышения структурной вязкости вследствие диффузии молекул осадителя фаза, более концентрированная по полимеру, начинает образовывать сетку зацеплений (каркас), в которой диспергирована фаза, более концентрированная по растворителю. Происходит образование системы с незавершенным расслаиванием, то есть студня.

В случае процесса предварительной астабилизации осадитель находится в газовой фазе и давление насыщенных паров осадителя над раствором превышает давление паров растворителя, так как осадитель имеет значительно более низкую температуру кипения. В этом случае практически

не происходит диффузия растворителя в газовую фазу, а осадителя в раствор, чтобы образовавшийся студень окончательно расслоился на две сосуществующие фазы. На этой стадии время структурообразования определяется скоростью диффузии растворителя в газовую фазу, а осадителя в структуру раствора.

На третьей стадии в осадительной ванне в процессе фазового разделения двухфазный студень взаимодействует с осадителем, однако фазовое разделение практически прекращается, так как на предыдущих стадиях сформировалась твердоподобная структура студня – каркас из фазы, более концентрированной по полимеру. При этом осадитель диффундирует преимущественно в фазу, более концентрированную по растворителю, а растворитель в осадительную ванну. Остаточный растворитель, содержащийся в высококонцентрированной по полимеру фазе, также вымывается. Скорость структурообразования на третьей стадии зависит от времени структурной релаксации макромолекул, образующего фазу, более концентрированную по полимеру, которое оказывает влияние на увеличение скорости диффузии растворителя в осадительную ванну.

Согласно классическим представлениям о структурообразовании в растворах полимеров [5, 6] при разработке технологических режимов производства пористых пленок на стадии процесса фазового разделения следует руководствоваться наименьшей скоростью фазового разделения, которая может быть оценена наблюдениями за перемещающейся оптической границей «прозрачное-мутное».

Для подтверждения этих закономерностей были получены данные о кинетике структурообразования студня, образующегося при предварительной астабилизации растворов полиуретана в среде паров осадителя. Для этого образцы студня после предварительного структурообразования раствора помещали в кювету с осадителем. На рис. 3 показана кинетика фазового разделения (перемещение оптической границы «прозрачное-мутное»): 1 – Санпрен LQ-E-6; 2 – ТПУ-2; 3 – Витур ТМ-0533-90;

4 – Витур ТМ-0333-95; осадительная ванна – ДМФА:вода – 30:70, температура осадительной ванны – 20 °С.

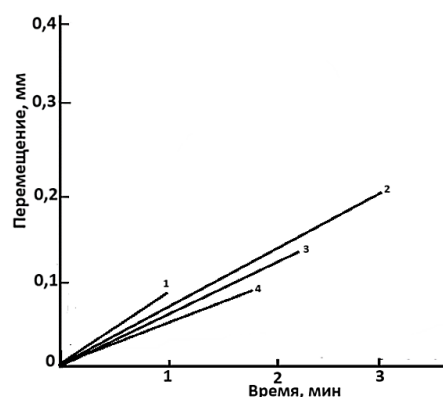


Рис. 3

Данные о скорости структурообразования хорошо согласуются с показателями линейной усадки и объясняют факт ее резкого снижения. Так, в случае полиуретана марки Санпрен LQ-E-6, который имеет соотношение -NCO/OH, равное 6:1, при предварительной астабилизации раствора на второй стадии студнеобразования образуется очень жесткий каркас из макромолекул, содержащих большое количество жестких блоков. На третьей стадии в осадительной ванне растворитель из высококонцентрированной фазы вымывается медленно, так как из-за жесткого каркаса эта фаза прочно удерживается в структуре студня. Затем после промывки и сушки из-за наличия остаточного растворителя пористая структура нарушается, и линейная усадка возрастает.

В случае полиуретанов с соотношением -NCO/OH, равным 1:1, у ПЭУ марки ТПУ-2 формируется достаточно прочный каркас на стадии студнеобразования, но при фазовом разделении в осадительной ванне гибкие полиэфирные блоки позволяют пройти процессу структурной релаксации, и диффузия растворителя проходит равномерно и полностью, вследствие чего усадка таких пленок минимальна.

У ПЭУ Витур ТМ-0533-90 и Витур ТМ-0333-95 усадочные деформации чуть выше вследствие более высокой скорости релаксации макромолекул и менее прочного каркаса высококонцентрированной фазы студ-

ня, чем у ПЭУ ТПУ-2, так как эти полиуретаны синтезированы с использованием простых эфиров, но при прочих равных условиях соотношение NCO/OH, равное 1:1, позволяет пройти процессу релаксации практически до конца, а растворителю полностью диффундировать в осадительную ванну.

На рис. 4...7 представлены микрофотографии поперечных срезов пленок, полученных с предварительным структурообразованием растворов полиуретана в среде паров осадителя (осадительная ванна – ДМФА:вода – 30:70, температура осадительной ванны – 20 °С):

- рис. 4 – из раствора ПЭУ марки Санпрен LQ-E-6 с предварительным структурообразованием: а – T=20 °С, время выдержки в эксикаторе 15 минут; б – T=60 °С, время выдержки в эксикаторе 15 минут;

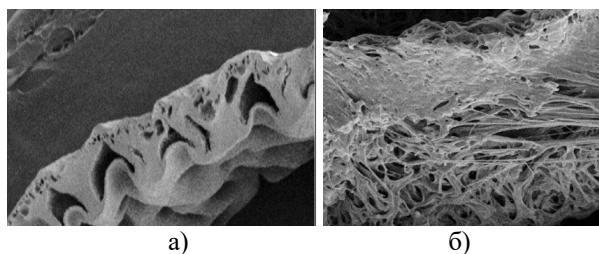


Рис. 4

- рис. 5 – из раствора ПЭУ марки ТПУ-2 с предварительным структурообразованием: а – время выдержки в эксикаторе 5 минут при T=50 °С; б – время выдержки в эксикаторе 30 минут при T=50 °С;

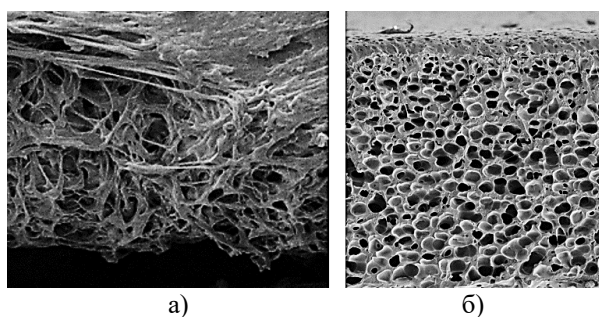


Рис. 5

- рис. 6 – из раствора ПЭУ марки Витур ТМ-0533-90 с предварительным структурообразованием: а – T=20 °С, время выдержки в эксикаторе 15 минут; б – T=60 °С, время выдержки в эксикаторе 15 минут;

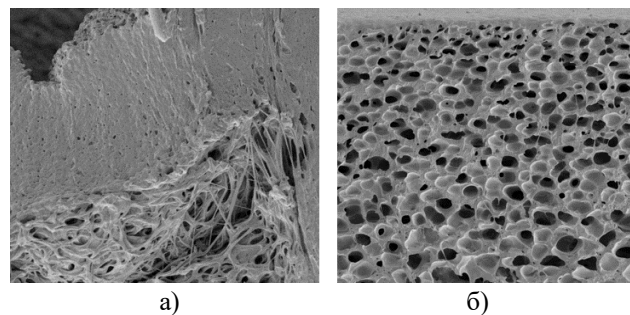


Рис. 6

- рис. 7 – из раствора ПЭУ марки Витур ТМ-0333-95 с предварительным структурообразованием: а – время выдержки в эксикаторе 5 минут при T=50 °С; б – время выдержки в эксикаторе 30 минут при T=50 °С.

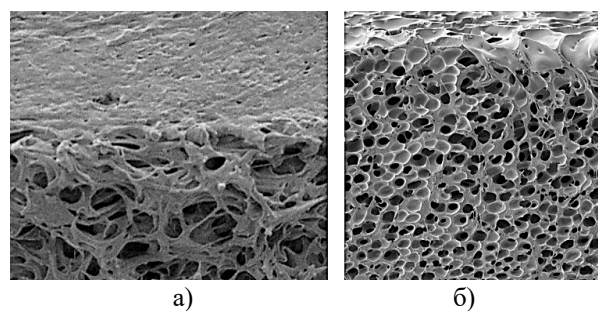


Рис. 7

У пленок, полученных из ПЭУ марки Санпрен LQ-E-6 (рис. 4), в случае выдержки раствора при комнатной температуре не наступает даже первая стадия предварительного структурообразования, так как давление насыщенного пара осадителя минимально и растворитель практически не диффундирует в осадительную ванну. Образуется типичная градиентная пористая структура с вытянутыми пораами вдоль передвижения оптической границы «прозрачное-мутное». При повышении температуры до 60 °С и одинаковом времени выдержки в эксикаторе процесс предварительного структурообразования проходит не полностью, и из-за большого количества остаточного растворителя происходит трансформация от пористой к практически монолитной структуре.

У пленок, полученных из полиуретанов марок Витур ТМ-0533-90, Витур ТМ-0333-95 и ТПУ-2 (рис. 5...7), вследствие их достаточно гибкоцепного строения процесс

структурной релаксации студня проходит равномерно, и весь растворитель диффундирует в осадительную ванну. Образуется мелкопористая структура с практически монодисперсным распределением пор по размерам. При этом на микрофотографии (рис. 6, а) видно явную градиентную пористую структуру, так как при температуре 20 °С процесс диффузии осадителя в раствор минимален, то есть переход в метастабильное состояние и застудневание практически не происходит.

Показатель удельной поверхности увеличивается для пленок, полученных с использованием стадии предварительного структурообразования, на основе полиуре-

тана Витур ТМ-0533-90 с 3,5 до 9,24 м²/г, на основе Витур ТМ-0333-95 с 6,1 до 15,2 м²/г и для пленок из ТПУ-2 с 7,5 до 19,8 м²/г, что хорошо согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии.

В табл. 1 и 2 приведены показатели свойств пленок (σ – прочность при разрыве, ϵ – относительное удлинение при разрыве, a – удельная поверхность, Π – паропроницаемость, Γ – гигроскопичность, B – влагоотдача), полученных с использованием стадии предварительного структурообразования: в табл. 1 при температуре в эксикаторе 50 °С, в табл. 2 при времени выдержки в эксикаторе 15 минут.

Т а б л и ц а 1

№ п/п	Состав	Время выдержки в эксикаторе, мин	σ , МПа	ϵ , %	Π , мг/(см ² ·ч)	Γ , %	B , %
1	Витур ТМ-0533-90	-	13,1	730	2,1	1,7	1,5
2	Витур ТМ-0333-95	-	4,7	400	1,6	3,7	3,1
3	ТПУ-2	-	4,4	492	1,6	1,4	1,1
4	Санпрен LQ-E-6	-	6,7	544	1,7	0,9	0,7
5	Витур ТМ-0333-90	5	12,9	728	2,2	1,6	1,5
		10	13,4	732	2,7	1,7	1,6
		15	13,7	735	5,9	2,2	2,0
		20	17,1	739	9,3	2,5	2,3
		25	18,9	744	10,9	2,9	2,8
		30	19,3	745	11,5	3,8	3,7
6	Витур ТМ-0333-95	5	4,8	398	1,6	3,6	3,2
		10	4,9	399	1,9	3,8	3,7
		15	5,3	405	3,5	4,1	4,0
		20	5,7	403	7,6	5,5	5,3
		25	6,0	407	8,1	5,8	5,6
		30	6,1	408	8,2	5,9	5,8
7	ТПУ-2	5	4,5	497	1,7	1,5	1,3
		10	4,6	495	2,2	1,6	1,5
		15	5,5	503	3,7	2,4	2,2
		20	5,9	505	8,1	2,8	2,6
		25	6,2	507	10,2	3,1	2,9
		30	6,5	508	10,9	3,2	3,1
8	Санпрен LQ-E-6	5	6,6	542	1,8	0,8	0,7
		10	6,8	544	1,9	0,9	0,8
		15	7,1	540	2,3	1,4	1,3
		20	7,2	548	2,8	1,7	1,5
		25	7,4	550	3,4	1,9	1,7
		30	7,4	551	3,9	2,1	1,9

Таблица 2

№ п/п	Состав	Температура в эксикаторе, °С	σ , МПа	ε , %	П, мг/(см ² ·ч)	Г, %	В, %
1	Витур ТМ-0533-90	-	13,1	730	2,1	1,7	1,5
2	Витур ТМ-0333-95	-	4,7	400	1,6	3,7	3,1
3	ТПУ-2	-	4,4	492	1,6	1,4	1,1
4	Санпрен LQ-E-6	-	6,7	544	1,7	0,9	0,7
5	Витур ТМ-0333-90	20	12,9	731	2,1	1,7	1,5
		30	13,1	732	3,7	1,9	1,7
		40	13,2	736	6,7	2,3	2,1
		50	14,4	738	10,4	2,4	2,2
		60	14,9	737	11,1	2,8	2,6
6	Витур ТМ-0333-95	20	4,7	401	1,7	3,7	3,5
		30	4,9	399	3,9	3,8	3,7
		40	5,3	402	5,5	4,1	4,0
		50	5,7	403	7,6	4,2	4,0
		60	5,8	402	8,4	4,2	4,1
7	ТПУ-2	20	4,4	493	1,7	1,4	1,3
		30	4,6	495	4,2	1,6	1,5
		40	5,0	496	6,7	1,9	1,6
		50	5,3	498	8,1	2,5	2,4
		60	5,7	499	10,5	2,8	2,7
8	Санпрен LQ-E-6	20	6,7	544	1,7	0,9	0,8
		30	6,7	546	2,1	0,9	0,7
		40	6,9	548	2,8	1,4	1,2
		50	7,1	549	3,2	1,7	1,6
		60	7,2	551	3,8	1,9	1,8

Видно (табл. 1), что при постоянной температуре в эксикаторе увеличение времени выдержки приводит к 30% возрастанию прочности пленок, полученных из ПЭУ марок Витур и ТПУ-2, при этом показатель относительного удлинения практически не изменяется.

О формировании в пленках, полученных из предварительно астабилизированных растворов ПЭУ отечественных марок, системы сообщающихся микропор свидетельствует увеличение показателя паропроницаемости в среднем от 2 до 9 мг/(см²·ч).

Незначительное увеличение гигроскопичности и влагоотдачи может быть связано с повышением скорости установившегося потока паров воды через материал вследствие высокой пористости.

У пленок, полученных из раствора ПЭУ марки Санпрен LQ-E-6, увеличение показателей свойств незначительно, что согласуется с анализом их пористой структуры и линейной усадкой.

Можно отметить, что время выдержки растворов полиуретана в эксикаторе и изменение температуры оказывают влияние в основном на показатель паропроницаемости, тогда как остальные показатели свойств возрастают в среднем не более чем на 10%.

Исходя из теоретических основ процесса предварительного структурообразования можно сделать вывод, что при постоянной температуре в эксикаторе (термокамере астабилизации) основным фактором является время структурной релаксации макромолекулярного каркаса, тогда как скорости диффузии растворителя в воздушную среду и осадителя в раствор полиуретана остаются постоянными. При этом в реальном производственном процессе регулировать структуру и показатели свойств пористых пленок можно за счет изменения длины камеры астабилизации или скорости движения материала.

Заклучение

Предложено новое техническое решение и разработаны технологические параметры предварительной астабилизации растворов ПЭУ отечественных марок параами осадителя.

Установлено, что такая обработка переводит раствор ПЭУ в метастабильное состояние с образованием двухфазного студня с последующей структурной релаксацией макромолекул и фазовым разделением полимера в осадительной ванне.

Выявлено, что при предварительном структурообразовании растворов ПЭУ показатели усадки пленок снижаются с 20 до 1,5% для полиуретанов марок Витур ТМ-0533-90, Витур ТМ-0333-95, ТПУ-2, синтезированных с соотношением -NCO/OH, равным 1:1. У пленок, полученных из растворов ПЭУ марки Санпрен LQ-E-6 с соотношением NCO/OH, равным 6:1, процент усадочных деформаций снижается с 18 до 8%, что является следствием образования жесткого макромолекулярного каркаса при застудневании раствора, низкой скорости структурной релаксации макромолекул при фазовом разделении студня в осадительной ванне и наличия остаточного растворителя.

Выявлено, что при предварительной астабилизации происходит увеличение удельной поверхности пористых пленок, показателя паропрооницаемости и сорбционной активности по отношению к парам воды.

Установлено, что процесс предварительной астабилизации целесообразно проводить при постоянной температуре, а скорость процесса структурообразования регулировать временем нахождения материала в среде паров осадителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Xin Ding, Ping Zhang, Mengting Shu etc.* Water vapor induced phase separation: a simple and efficient method for fabricating polyetherimide microspheres. 2019. IOP Publishing Ltd. Volume 6, Number 10. p. 1425.
2. *Nafiu U. Barambu, Muhammad R. Bilad, Mohamad A. Bustam etc.* Development of polysulfone membrane via vapor-induced phase separation for oil/water emulsion filtration. *Polymers*. 2020. 12(11). p. 2519.

3. *Pochivalov K.V., Basko A.V., Ilyasova A.N. etc.* Experimental phase diagram for the PVDF – DMAc–water ternary system with new topology: Method of construction, thermodynamics, and structure formation of membranes. *Polymer*. 2023. Volume 28. p. 2126152.

4. *Li M., Katsouras I., Piliago C. etc.* Controlling the microstructure of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) thin films for microelectronics. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013. №1. p. 7695.

5. *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.

6. *Пол Д., Ньюмен С.* Полимерные смеси [пер. с англ.]. М.: Мир, 1981. Т. 1, 2. 1008 с.

7. *Коваленко Г.М., Бокова Е.С.* Синтез интерполимерных комплексов в структуре растворов полиуретанов для создания полимерных композиционных материалов типа «синтетическая кожа» // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2024. № 6 (414). С. 285...294.

8. *Kovalenko G.M., Bokova E.S., Evsyukova N.V.* Physicochemical fundamentals of processing solutions of thermoplastic poly(etherurethane)s to obtain fibrous-porous polymer composite materials. *Tonkie Khimicheskie Tekhnologii*. 2022. 17(6). P. 504...513.

9. *Gaëlle Savin, Sylvain Caillol, Audrey Bethry etc.* Collagen/polyester-polyurethane porous scaffolds for use in meniscal repair. *Biomater. Sci*. 2024. 12. P. 2960...2977.

10. *Qian Wang, Liu Shaoyou, Hong Li etc.* Surfactant Regulated Chemical Modification of Rice Straw Powder for Biomass Composite Polyurethane Synthetic Leather // *Chemistry Select*. 2024. №9(35). P. 1...12.

11. *Бокова Е.С., Коваленко Г.М., Евсюкова Н.В., Разумеев К.Э.* Переработка растворов термопластичных полиэфируретанов для производства мембранных материалов // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2021. № 6 (396). С. 71...76.

12. *Терашкевич Д.И., Бокова Е.С., Коваленко Г.М.* Разработка эластичных полировальных материалов для процесса химико-механической планаризации // *Пластические массы*. 2023. №3-4. С. 44...48.

REFERENCES

1. *Xin Ding, Ping Zhang, Mengting Shu etc.* Water vapor induced phase separation: a simple and efficient method for fabricating polyetherimide microspheres. 2019. IOP Publishing Ltd. Volume 6, Number 10. p. 1425.
2. *Nafiu Umar Barambu, Muhammad Roil Bilad, Mohamad Azmi Bustam etc.* Development of polysulfone membrane via vapor-induced phase separation for oil/water emulsion filtration. *Polymers*. 2020. 12(11). p. 2519.
3. *Pochivalov K.V., Basko A.V., Ilyasova A.N. etc.* Experimental phase diagram for the PVDF – DMAc–water ternary system with new topology: Method of

construction, thermodynamics, and structure formation of membranes. *Polymer*. 2023. Volume 28. p. 2126152.

4. *Li M., Katsouras I., Piliago C. etc.* Controlling the microstructure of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) thin films for microelectronics. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013. №1. p. 7695.

5. *Alexandrov K.N., Freidheim K.I., Alekseenko V.I., Mikhailov V.A.* Polyurethanes in the production of artificial materials for clothing and footwear. Moscow: Light Industry, 1977. 256 p.

6. *Paul D., Newman S.* Polymer mixtures [translated from English]. Moscow: Mir, 1981. Vol. 1, 2. 1008 p.

7. *Kovalenko G.M., Bokova E.S.* Synthesis of interpolymer complexes in the structure of polyurethanes solutions for the creation of polymer composite materials of synthetic leather type // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. 2024. No. 6 (414). pp. 285...294.

8. *Kovalenko, G.M., Bokova, E.S., Evsyukova, N.V.* Physicochemical fundamentals of processing solutions of thermoplastic poly(etherurethane)s to obtain fibrous-porous polymer composite materials. *Tonkie Khimicheskie Tekhnologii*. 2022. 17(6). P. 504...513.

9. *Gaëlle Savin, Sylvain Caillol, Audrey Bethry etc.* Collagen/polyester-polyurethane porous scaffolds for use in meniscal repair. *Biomater. Sci.* 2024. 12. P. 2960...2977.

10. *Qian Wang, Liu Shaoyou, Hong Li etc.* Surfactant Regulated Chemical Modification of Rice Straw Powder for Biomass Composite Polyurethane Synthetic Leather // *Chemistry Select*. 2024. №9(35). P. 1...12

11. *Bokova E.S., Kovalenko G.M., Evsyukova N.V., Razumeev K.E.* Processing of thermoplastic polyetheretane solutions for production of membrane materials // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. 2021. № 6 (396). С. 71...76.

12. *Terashkevich D.I., Bokova E.S., Kovalenko G.M.* Development of elastic polishing materials for the process of chemical and mechanical planarization // *Plasticheskie massy*. 2023. №3-4. С. 44...48

Рекомендована кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов РГУ им. А.Н. Косыгина. Поступила 05.05.25