



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.04.278>

УДК 678.02.:678.664

Т.Л. МАЛИШЕВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,

e-mail: malysheva_tat@ukr.net

ORCID: 0000-0002-3046-6819

О.Л. ТОЛСТОВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,

e-mail: a.tolstov@ukr.net

ORCID: 0000-0001-6016-9308

ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКУВАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНОЇ СУМІШІ ПОЛІУРЕТАНОВОГО ЕЛАСТОМЕРУ З ПОЛІВІНІЛХЛОРИДОМ НИЗЬКОМОЛЕКУЛЯРНИМИ ПЛАСТИФІКАТОРАМИ

Досліджено вплив хімічної будови низькомолекулярних пластифікаторів на міжмолекулярну взаємодію та фізико-механічні властивості наноструктурованої суміші поліуретанового еластомеру (ПУ) з полівінілхлоридом (ПВХ). Плівкові матеріали композитів отримували з розчину в диметилформаміді або з розплаву методом вальцювання. Методом ІЧ-Фур'є-спектроскопії встановлено, що сітка міжмолекулярних водневих зв'язків у ПУ чи в полімер-полімерному нанокompозиті руйнується найсильніше при модифікуванні їх трихлоретилфосфатом (ТХЕФ) внаслідок утворення водневих зв'язків між NH-групами жорстких уретансечовинних сегментів еластомеру й аніоном хлору ТХЕФ. Менш термодинамічно сумісний з ПУ ди(2-етилгексил)-о-фталат (ДОФ), порівняно з ди-н-бутил-о-фталатом, чинить найменший вплив на внутрішньомолекулярну та міжфазну взаємодію в ПУ чи в полімер-полімерній суміші, композити характеризуються вищими показниками міцності в усьому діапазоні складу. Згідно з даними ДСК, суміші пластифікованих ДОФ полімерів, отримані з розплаву методом вальцювання, характеризуються одним широким температурним інтервалом склування, а теплофізичні й механічні властивості композитів регулюються в широких межах співвідношенням вихідних компонентів. Отримані нові наноструктуровані термоеластопласти з покращеними характеристиками міцності.

Ключові слова: поліуретановий еластомер, полівінілхлорид, нанокompозит, низькомолекулярний пластифікатор, міцність.

Вступ

Домінують тенденцією розвитку технології виробництва полімерних композиційних матеріалів є розроблення нових матеріалів на базі багатотоннажного полівінілхлориду (ПВХ) шляхом введення до їх складу різних функціональних добавок, зокрема еластомерів,

низькомолекулярних пластифікаторів, наповнювачів, стабілізаторів тощо, що дає змогу спрямовано регулювати їхні експлуатаційні властивості. Широке розповсюдження цих матеріалів і швидке зростання їх виробництва зумовлені порівняно низькою вартістю, хороши-

Цитування: Малишева Т.Л., Толстов О.Л. Дослідження модифікування наноструктурованої суміші поліуретанового еластомеру з полівінілхлоридом низькомолекулярними пластифікаторами. *Полімерний журнал*. 2023. 45, № 4. С. 278—285. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.04.278>

ми фізико-механічними й електричними властивостями, хімічною стійкістю, негорючістю, а також розмаїттям можливостей застосування.

Модифікація ПВХ низькомолекулярними пластифікаторами (НП) і поліуретановими еластомерами (ПУ) дає змогу створювати функціональні матеріали багатоцільового призначення з принципово новим комплексом експлуатаційних властивостей. Як НП застосовують різні класи хімічних сполук. Переважну частину використовуваних НП становлять естери *o*-фталевої кислоти, які характеризуються високими тепло- і світлостійкістю та нижчою вартістю порівняно з іншими пластифікаторами, наприклад себацінатами й адипінатами. Для підвищення вогнестійкості полімерних композицій використовують естери фосфатної кислоти. Введення ПУ в пластифіковані композиції ПВХ сприяє зниженню міграції НП, отриманню матеріалів з поліпшеною олиовістю, підвищеною утомною міцністю, які за гідролітичною та хімічною стійкістю, негорючістю і вартістю перевершують поліуретанові термоеластоласти і замінюють їх у традиційних галузях застосування. Дослідження сумішей пластифікованого ПВХ з ПУ не численні, але підтверджують той факт, що сумісність компонентів залежить від хімічної будови еластомеру [1-5]. Зниження концентрації жорстких блоків у термопластичних поліуретанах поліпшує сумісність із ПВХ, пластифікованим ди(2-етилгексил)-*o*-фталатом (ДОФ). Раніше в роботі [3] повідомлялося про створення наноструктурованих композитів на основі сумішей ПВХ чи пластифікованого ДОФ ПВХ з поліуретановим еластомером, синтезованим на основі здатного до кристалізації олігоестеру.

Метою цієї роботи є дослідження впливу хімічної будови НП пластифікаторів на міжмолекулярну взаємодію в ПУ, наноструктурова-

ній суміші поліуретанового еластомеру з ПВХ і на механічні властивості композитів.

Експериментальна частина

Для дослідження використовували ПУ в порошокподібній формі, синтезований у водному середовищі за методикою, описаною в роботі [6]. При подовженні ізоціанатного компонента водою отримували термопластичний еластомер з концентрацією уретансечовинних жорстких сегментів близько 8 %. Характеристична в'язкість еластомеру у диметилформаміді становила 0,1 м³/кг. Вихідні компоненти очищували за методиками синтезу ПУ.

Для отримання полімер-полімерних сумішей використовували ПВХ (концентрація хлору за даними елементного аналізу становила 56,3 %, середньов'язкісна молекулярна маса – 80 000). Для модифікування полімер-полімерної суміші використовували такі низькомолекулярні пластифікатори: ДОФ, ди-*n*-бутил-*o*-фталат (ДБФ) і трихлоретилфосфат (ТХЕФ). Будова, температура плавлення ($T_{пл}$), температура кипіння ($T_{кип}$), значення параметра взаємодії Флорі-Хаггінса (χ) з ПВХ і кисневий індекс (КІ) НП [7] подані у таблиці.

Трихлоретилфосфат (повний етер ортофосфатної кислоти й етиленхлоргідрину за вмісту хлору 36,3–37,5 % і фосфору 10,3–11,3 %) характеризується найвищим показником КІ і застосовується для зниження горючості полімерних матеріалів.

Плівкові матеріали завтовшки 200–300 мкм отримували поливом розчину вихідних компонентів у ДМФА на фторопластову підкладку з подальшим термообробленням за температури 60–70 °С до сталої ваги. Плівкові зразки композитів з пластифікованого ДОФ ПВХ, еластомеру й термостабілізатора отримували методом вальцювання за температури 150–170 °С.

Таблиця. Будова і властивості використовуваних НП

Пластифікатор	Формула	Густина, 10 ⁻³ кг/м ³	$T_{пл}$ °С	$T_{кип}$ °С	χ	КІ, %
ДОФ	$C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$	0,980	-54,0	229	-0,03	20,5
ДБФ	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	1,045	-40,0	340	-0,05	16,2
ТХЕФ	$(ClCH_2CH_2O)_3P$	1,420	-	330	-	31,5

Концентрації компонентів у складі композицій наведено в мас. %.

ІЧ-спектри еластомеру та композитів отримували за допомогою спектрометра «Тензор-37» з Фур'є-перетворенням у діапазоні 400–4000 см^{-1} . Плівкові зразки завтовшки 10–15 мкм отримували з розчину в ДМФА на фторопластових підкладках з подальшим термообробленням за температури 70 °С до повного видалення розчинника.

Теплофізичні властивості композитів досліджували на сканувальному мікрокалориметрі ДСК-2М в інтервалі температур від –100 до +200 °С за швидкості нагрівання 2 °С/хв. Середина ендотермічного переходу на кривій залежності теплоємності від температури відповідала температурі склування (T_c) полімерів. Плівкові зразки вивчали через 3 місяці після приготування.

Механічні характеристики (межу міцності при розтягуванні, модуль пружності за 100 %-вого подовження і залишкову деформацію) вимірювали на універсальній машині FU-1000 за швидкості переміщення затискачів 35 мм/хв відповідно до ДСТУ EN ISO8256:2017.

Результати дослідження та їх обговорення

Відомо, що в системах ПВХ – фталатний пластифікатор відбувається дисперсійна та диполь-дипольна взаємодія й утворюються водневі зв'язки (ВЗ) між естерними групами пластифікатора і α -атомом водню ПВХ, а також π -електронами бензенового кільця й вільними $3d$ -орбіталями атомів Cl макромолекул полімеру з утворенням просторової сітки [8]. Величина когезії між групами CHCl і COOR становить 4000 кал, а між групами CHCl сусідніх макромолекул – близько 2000 кал [9]. Краща термодинамічна сумісність ДБФ з ПВХ порівняно з ДОФ зумовлена більшою концентрацією полярних естерних груп у складі молекул пластифікатора. Молекули ТХЕФ мають низьку енергетичну взаємодію з ПВХ [9]. Отже, згідно з літературними даними, ДБФ має найбільшу термодинамічну спорідненість з ПВХ, а ТХЕФ – найменшу.

У ПУ для регулювання їхніх реологічних, термічних і фізико-механічних властивостей вводять НП, і поведінка еластомерів із різною

будовою гнучкої і жорсткої фаз, залежно від хімічної будови НП, може бути як цілком закономірною, так і «аномальною» з позиції традиційного погляду на процес пластифікації полімерів [10]. Проникнення НП в еластомер пов'язане з подоланням міжмолекулярної взаємодії й істотно залежить від хімічної будови вихідних компонентів і щільності упаковки макромолекул у системі. Згідно з даними ДСК [6], в аморфно-кристалічному ПУ ступінь кристалічності становить 5,8 %. Спорідненість еластомеру з НП досліджували вимірюванням маси до і після рівноважного набухання плівкових зразків у НП протягом доби за температури 25 °С. Ступінь набухання (α) плівкових зразків ПУ в НП: $\alpha_{\text{ДОФ}} = 0,45$ %, $\alpha_{\text{ДБФ}} = 2,4$ % і $\alpha_{\text{ТХЕФ}} = 45$ %. Отже, найменшу термодинамічну спорідненість ПУ має з пластифікатором ДОФ, а найбільшу – з ТХЕФ. Це можна пояснити міжмолекулярною взаємодією між полярними групами уретансечовинних жорстких сегментів еластомеру й хлоровмісного пластифікатора, оскільки відомо про утворення водневих зв'язків між NH-групами жорстких сегментів ПУ й аніоном хлору неорганічної солі чи ПВХ [11, 12].

Вплив хімічної будови НП на сітку водневих зв'язків у еластомері та нанокompозиті досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Розподіл C=O-груп за енергією зв'язування ВЗ оцінювали за смугою Амід I. Для розкладання цієї смуги на окремі складові використовували стандартну програму «Gaussian». Як внутрішній стандарт використовували смугу деформаційних коливань C–H метильної групи з максимумом у діапазоні 1370–1373 см^{-1} . Враховуючи малу концентрацію жорстких сегментів у еластомері і, відповідно, малу інтенсивність смуги валентних коливань NH-груп в області 3200–3500 см^{-1} , загальну частку NH-груп, які утворюють ВЗ, не розглядали. Як видно з рис. 1, у спектрі еластомеру спостерігали інтенсивну смугу Амід I з максимумом 1730 см^{-1} і частка зв'язаних водневими зв'язками уретанових груп (C=O_{ub}) в області 1690–1710 см^{-1} становить близько 18 %. В ІЧ-спектрах фталатних пластифікаторів ДОФ і ДБФ наявні інтенсивні смуги валентних коливань карбонільних C=O (максимум ν_{1728} см^{-1}) і C–O ($\nu \sim 1120$ см^{-1}) етерних груп, валентні ($\nu \sim 3100$ – 2800 см^{-1}) та деформаційні ($\delta \sim 1500$ – 1400 см^{-1}) коливання зв'язку C–H.

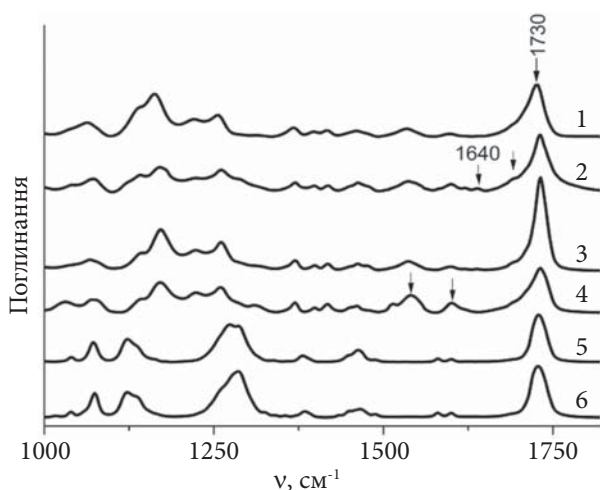


Рис. 1. ІЧ-спектри: еластомеру ПУ (1); сумішей ПУ/30ДОФ (2); ПУ/30ДБФ (3); ПУ/30ТХЕФ (4); низькомолекулярних пластифікаторів ДОФ (5) і ДБФ (6)

Для модифікування використовували 30 мас. ч. НП на 100 мас. ч. еластомеру. В спектрі модифікованого ДОФ еластомеру (ПУ/30ДОФ) спостерігали малоінтенсивну смугу валентних коливань асоційованих сечовинних груп 1640 cm^{-1} (частка $\text{C}=\text{O}_{\text{cb}}$ -груп становить близько 0,72 %) і зростає частка $\text{C}=\text{O}_{\text{ub}}$ -груп до 27 %. Очевидно, що ці зміни в спектрі зумовлені утворенням міжмолекулярних ВЗ між полярними групами молекул ПУ та пластифікатора і внаслідок часткового розриву водневих зв'язків між жорсткими та гнучкими сегментами відбувається незначне поліпшення асоціації жорстких сегментів в олігоестерній фазі еластомеру. В спектрі еластомеру, модифікованого ДБФ (ПУ/30ДБФ), оптична густина смуги Амід І з максимумом 1730 cm^{-1} істотно зростає, що зумовлено як підвищенням концентрації карбонільних груп у суміші, так і збільшенням кількості енергетично слабких водневих зв'язків. Отже, в цій системі, на відміну від ДОФ, унаслідок підсилення взаємодії між полярними групами молекул пластифікатора й еластомеру сітка ВЗ у ПУ руйнується значно сильніше. В спектрі еластомеру, модифікованого ТХЕФ (ПУ/30ТХЕФ), інтенсивність смуги Амід І дещо знижується, але при цьому зростає інтенсивність смуг Амід ІІ ($\delta \sim 1540\text{ cm}^{-1}$) та валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ бензенного кільця ($\nu \sim 1600\text{ cm}^{-1}$). Раніше у роботі [11] повідомлялося, що при утворенні міжмолекулярних

взаємодій типу $\text{NH}^{\delta+}\cdots\text{Cl}^{\delta-}$ між NH -групами уретансечовинних сегментів поліуретансечовини й атомами хлору неорганічної солі LiCl або хлорвмісного полімеру підвищуються інтенсивності смуг Амід ІІ та валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ бензенного кільця, тобто аналогічні зміни в спектрі композиту ПУ/30ТХЕФ підтверджують наявність міжмолекулярної взаємодії між NH -групами уретансечовинних сегментів ПУ й атомами хлору ТХЕФ.

Отже, сумісність компонентів у досліджуваних системах залежить від хімічної будови НП, і при модифікуванні ДОФ сітка внутрішньомолекулярних водневих зв'язків зазнає найменшого руйнування, а ступінь фазового розділення гнучких і жорстких блоків зростає. Вплив хімічної будови НП на сітку міжмолекулярних ВЗ у еластомері підтверджується результатами вивчення механічних властивостей композитів.

Відомо, що НП, введений у полімер, який перебуває у високоеластичному стані, коли рухливість макромолекул досить висока, «блокує» полярні групи, виключає можливість їх взаємодії між собою, внаслідок чого відбувається послаблення міжмолекулярної взаємодії. Тому при пластифікації полімерів завжди спостерігається зниження межі міцності при розриві (σ), модуля пружності за 100 % подовження (E_{100}) і підвищення еластичності та залишкової деформації ($I_{\text{зал}}$) [7]. Міцність композиту ПУ/30ДОФ порівняно з еластомером знижується на 49 %, композиту ПУ/30ДБФ – на 65 % і композиту ПУ/30ТХЕФ – на 72 %. Отже, при поліпшенні сумісності еластомеру з НП посилюється руйнування міжмолекулярної взаємодії в ПУ і погіршуються механічні властивості композитів, причому найменше зниження міцності спостерігали при використанні ДОФ для модифікування.

Розгляньмо вплив хімічної будови НП на міжмолекулярну взаємодію в полімер-полімерній суміші за 30 %-ого вмісту ПВХ (ПУ/30ПВХ). У роботі [6] методами ІЧ-спектроскопії та СЕМ встановлено, що в суміші ПУ/30ПВХ переважно реалізується сильна міжфазна взаємодія між карбонільними групами еластомеру та протонодонорними α -атомами водню макромолекул хлорполімеру ($\text{C}=\text{O}^{\delta-}\cdots\alpha\text{H}^{\delta+}$) з утворенням наногетерогенної структури. Результати дослідження впливу

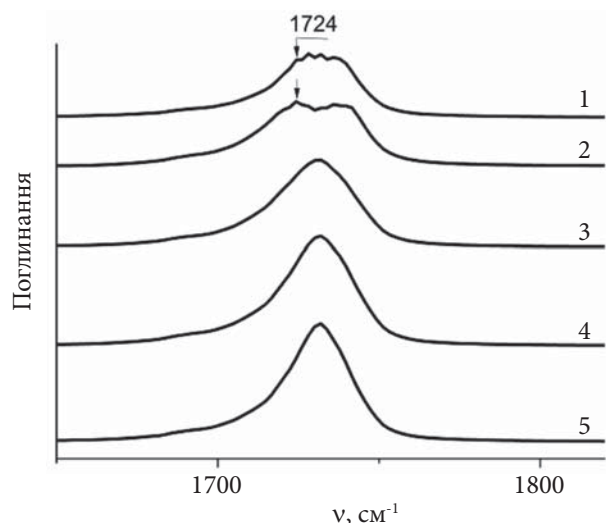


Рис. 2. Фрагмент ІЧ-спектрів нанокompозиту ПУ/30ПВХ (1), модифікованого 10 мас. ч. ДОФ (2) та 30 мас. ч. ДОФ, ДБФ і ТХЕФ (3–5 відповідно)

хімічної будови НП на сітку міжмолекулярних ВЗ у нанокompозиті ПУ/30ПВХ методом ІЧ-спектроскопії наведено на рис. 2.

На контурі смуги Амід І у спектрі нанокompозиту ПУ/30ПВХ зафіксовано максимуми валентних коливань карбонільних груп, які беруть участь у міжфазній (1724 см^{-1}) і внутрішньомолекулярній взаємодії різного ступеня Н-зв'язування. У спектрі полімер-полімерної суміші, модифікованої 10 мас. ч. ДОФ,

спостерігали розширення контуру смуги Амід І як у низькочастотну, так і у високочастотну область хвильових чисел. Збільшення енергетично сильніших Н-зв'язаних карбонільних груп свідчить про утворення міжмолекулярних водневих зв'язків із пластифікатором, розподіленим в еластомерній фазі, а наявність на спектрі смуги 1724 см^{-1} – про незначний вплив ДОФ на сітку міжфазних взаємодій у системі. Дослідження механічних властивостей нанокompозиту показало (рис. 3), що внаслідок слабого впливу зазначеної взаємодії на сітку водневих зв'язків у суміші показники міцності й залишкової деформації змінюються неістотно.

При збільшенні концентрації ДОФ до 30 мас. ч. на 100 мас. ч. нанокompозиту в спектрі спостерігали перерозподіл інтенсивності валентних коливань карбонільних груп: зникає смуга 1724 см^{-1} і істотно зростає оптична густина смуги Амід І з максимумом 1730 см^{-1} , тобто збільшення концентрації пластифікатора істотно послаблює сітку внутрішньомолекулярних і міжфазних водневих зв'язків у системі. Інтенсивність смуги Амід І ще сильніше зростає в спектрах полімер-полімерних сумішей, модифікованих 30 мас. ч. ДБФ або ТХЕФ, що свідчить про ще більше руйнування сітки міжмолекулярних водневих зв'язків у цих системах. Отже, при модифікуванні нанокompозиту ПУ/30ПВХ пластифікатором ДОФ

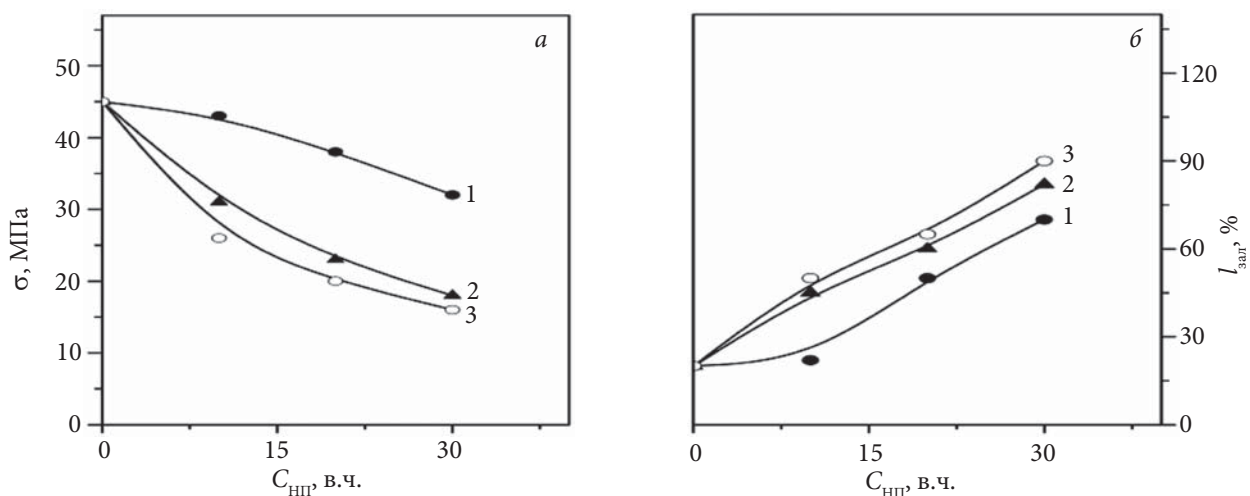


Рис. 3. Залежність міцності (а) і залишкової деформації (б) нанокompозиту ПУ/30ПВХ від концентрації ДОФ (1), ДБФ (2) і ТХЕФ (3)

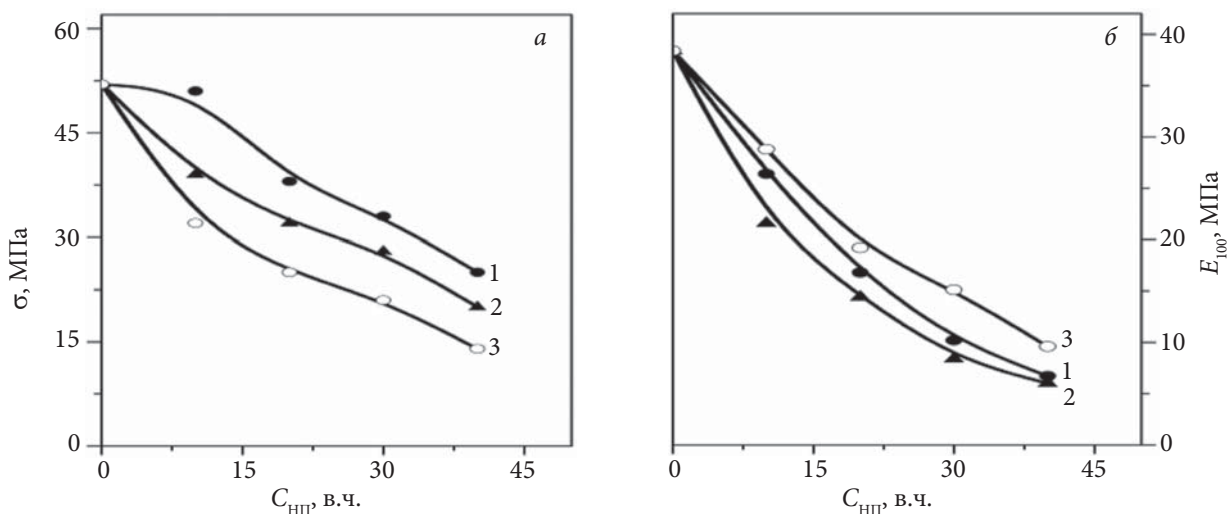


Рис. 4. Залежність міцності (а) і E_{100} (б) композиту ПУ/70ПВХ від концентрації ДОФ (1), ДБФ (2) і ТХЕФ (3)

спостерігали найменше зниження міжфазної адгезії і композити характеризуються вищими показниками міцності (рис. 3а) та меншими значеннями залишкової деформації (рис. 3б), а композити, пластифіковані ТХЕФ, мають найнижчі показники міцнісних властивостей.

Результати дослідження механічних властивостей сумішей ПУ за 70 %-ого вмісту ПВХ (ПУ/70ПВХ), модифікованих низькомолекулярними пластифікаторами, наведено на рис. 4.

Міцність полімер-полімерної суміші за вмісту 10 мас. ч. ДОФ практично не знижується і композити характеризуються вищими показниками міцності в усьому діапазоні складів порівняно з сумішами, модифікованими ДБФ або ТХЕФ (рис. 4а). Можна припустити, що термодинамічна сумісність ДОФ із ПВХ вища, ніж з ПУ, тому пластифікатор буде розподілятися переважно в термопластичній фазі. Вища термодинамічна сумісність ДБФ із ПВХ порівняно з ДОФ істотно погіршує міцність і E_{100} композитів (рис. 4б). ТХЕФ має низьку термодинамічну спорідненість з ПВХ ($\alpha_{\text{ТХЕФ}} = 0,63$ %) і високу з ПУ ($\alpha_{\text{ТХЕФ}} = 45$ %) тому, ймовірно, пластифікатор розподіляється переважно в еластомерній фазі, внаслідок чого композити характеризуються більш високими показниками E_{100} .

Дослідження методом ДСК теплофізичних властивостей плівкових матеріалів на основі пластифікованого ДОФ ПВХ за 30–40 %-ого вмісту ПУ, отриманих з розплаву, показало, що

композити характеризуються одним широким температурним переходом склування і, як видно з рис. 5, при збільшенні концентрації низькомолекулярний пластифікатор ефективніше, ніж високомолекулярний, знижує температуру склування (T_c).

У роботі [6] було встановлено, що суміш ПУ/70ПВХ з вмістом 15 мас. ч. ДОФ характеризується наногетерогенною структурою, і композиційні матеріали з вмістом 30–40 % еластомеру за основними деформаційно-механічними властивостями ($G = 45\text{--}47$ МПа, $E_{100} = 7\text{--}8$ МПа, $\epsilon = 450\text{--}500$ %, $l_{\text{зал}} = 10\text{--}20$ %) не поступаються поліуретановим термоеластопластам.

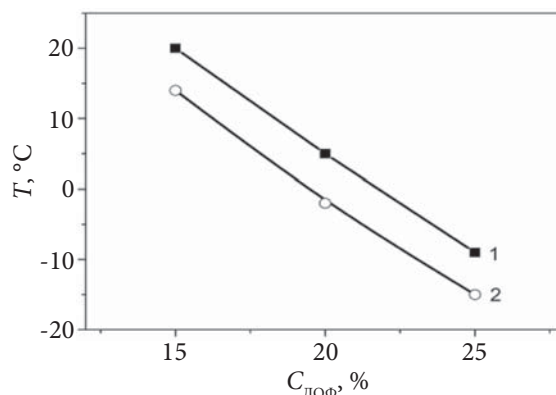


Рис. 5. Залежність T_c композитів від концентрації ДОФ у сумішах ПУ/70ПВХ (1) і ПУ/60ПВХ (2)

Висновки

Отже, проведені дослідження показали істотний вплив хімічної будови низькомолекулярного пластифікатора на міжмолекулярну взаємодію в наноккомпозиті ПУ/30ПВХ і на механічні властивості композитів. Менш термодинамічно сумісний з ПУ пластифікатор ДОФ, порівняно з ДБФ або ТХЕФ, чинить найменший вплив на внутрішньомолекулярні водневі зв'язки в ПУ та на міжфазну взаємодію в полімер-полімерній суміші, і композити характеризуються кращими показниками міцності у

всьому діапазоні складу. Встановлено, що сітка міжмолекулярних ВЗ найсильніше руйнується при модифікуванні ПУ чи полімер-полімерно-го наноккомпозиту ТХЕФ унаслідок утворення водневих зв'язків між NH-групами жорстких уретансечовинних сегментів еластомеру і аніоном хлору ТХЕФ. Пластифікація ПВХ сумішшю полімерного (ПУ) та низькомолекулярного пластифікатора ДОФ дає змогу отримувати високоміцні наноккомпозити і в широких межах регулювати їхні теплофізичні та механічні властивості.

REFERENCES

1. Chang-Sik Ha, Yiyeon Kim, Won-Ki Lee, Young Kyoo Kim Fracture toughness and properties of plasticized PVC and thermoplastic polyurethane blends. *Polymer*, 1998, **39**: 4765-4772. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10326-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10326-3).
2. Yiyeon Kim, Won-Yei Cho, Chang-Sik Ha Dynamic mechanical and morphological studies on the compatibility of plasticized PVC/thermoplastic polyurethane blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, **71**: 415-422. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990118\)71:3%3C415::AID-APP7%3E3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990118)71:3%3C415::AID-APP7%3E3.0.CO;2-Z).
3. Victor J. R. R. Pita, E. E.M. Sampaio, Elisabeth Monteiro Mechanical properties evaluation of PVCplasticizes and PVC thermoplastic polyurethane blends from extrusion processing. *Polymer testing*, 2002, **21**: 545-550. [https://doi.org/10.1016/so142-9418\(01\)00122-2](https://doi.org/10.1016/so142-9418(01)00122-2).
4. Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng Preparation and performances of PVC/TPU blends. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2010, **26**: 144-147. https://www.researchgate.net/publication/289403767_Preparation_and_performances_of_PVCTPU_blends.
5. Yapeng Li, Xuejia Ding, Hanqing Gu, Guoying The effect of TPU on properties of polyvinyl chloride. *J. of Materials Sciences and Applications*. 2015, **1**: 136-141. <http://www.aascit.org/journal/archive2?journalId=891&paperId=2445>.
6. Malysheva T.L., Golovan S.V., Novichenko V.M. Osoblivosti nadmolekulyarnoi struktury sumishey poliuretanovyi elastomer-polivinilkhloryd. *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*, 2011, **77**: 119-124. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/187291> (in Ukrainian)
7. Barshteyn R.S., Kirilovich V.I., Nosovskiy Yu.E. Plastifikatory dlia polimerov. M.:Khimia, 1982. 197. (in Russian).
8. Shtarkman B.P. Poluchenie i svoystva polivinilkhlorida. M.: NIITHIM, 1978: 431. (in Russian).
9. Tinius R. Plastifikatory. M.: Khimiia, 1964: 915 .
10. Tereshatov V.V., Makarova M.A., Tereshatova E.N. Anomalii termicheskogo i mekhanicheskogo povedeniia plastifitsirovannykh poliuretanmochevin. *Vysokomolek. soed. Ser.A.* 2004, **46**: 2019-2027. (in Russian).
11. Malysheva T.L., Golovan S.V., Klymchyk D.A. Interfacial interactions in nanostructured polymer-polymer blends. *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*, 2012, **10**: 687-699. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2012/4/nano_vol10_iss4_p0687p0700_2012.pdf (In Ukrainian).
12. Malysheva T.L., Tolstov A.L., Gres E.V. Miscibility of the polyurethane elastomer with poly(vinyl chloride). *Polymer Journal (Ukr)*, 2019, **41**: 96-100. <https://doi.org/10.15407/polymerj.41.02.096> (in Ukrainian).

Received 04.10.2023

T.L. Malysheva,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine,
e-mail: malysheva_tat@ukr.net

O.L. Tolstov,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine,
e-mail: a.tolstov@ukr.net

STUDYING THE MODIFICATION OF NANOSTRUCTURED POLYURETHANE ELASTOMER/POLYVINYL CHLORIDE BLEND BY LOW-MOLECULAR PLASTICIZERS

The effect of chemical structure of low molecular weight plasticizers (LMWP) on intermolecular interactions and mechanical properties of nanostructured polyurethane elastomer (PU)/polyvinyl chloride (PVC) blends was investigated. Polymer composite films were prepared by solution casting technique using dimethylformamide (DMF) or by rolling the melt. FTIR data showed a maximum level of intermolecular hydrogen bond degradation for PU or the polymer blend modified with trichloroethyl phosphate (TCEP) due to the formation of H-bonds between NH of rigid urethane/urea fragments of PU elastomer and chlorine of TCEP. The low compatibility of di-(2-ethylhexyl)-o-phthalate (DOP), compared with di-n-butyl-o-phthalate (DBP), and PU elastomer provided a minor effect of plasticizer on intramolecular and interfacial interactions in PU or polymer blend. The resulting composites are characterized by increased tensile strength in the whole composition range. The results of DSC analysis of melt-rolled blends of PU/PVC modified by DOP had one wide glass relaxation transition range and their thermal and mechanical properties could be controlled by changing the ratio of initial components. The aforementioned results provide new possibilities of manufacturing the novel nanostructured thermoplastic elastomers with improved mechanical properties.

Keywords: polyurethane elastomer, polyvinyl chloride, nanocomposite, low-molecular plasticizer, mechanical strength.