



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.02.103>

UDC: 678.02.:678.664

TETYANA MALYSHEVA\* (ORCID: 0000-0002-3046-6819), OLEKSANDR TOLSTOV (ORCID: 0000-0001-6016-9308), OLHA ZINCHENKO (ORCID: 0000-0002-7455-7448), VALENTYNA EZHOVA (ORCID: 0000-0001-6847-0293)  
Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48 Kharkivske Highway, Kyiv 02155, Ukraine,  
\*e-mail: malysheva\_tat@ukr.net

## THE EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE OF VINYL CHLORIDE BASED POLYMERS ON ITS THE COMPATIBILITY WITH POLYURETHANEUREA ELASTOMER

*The effect of the chemical structure of vinyl chloride-based polymers, such as poly(vinyl chloride) (PVC), chlorinated PVC (cPVC), vinyl chloride/vinylidene chloride copolymer VCVD-40TM, vinyl chloride/vinyl acetate copolymer A-15TM on its compatibility with poly(ether-urethane)urea elastomer (PUU) was studied by DSC and FTIR spectroscopy. The segmented PUU was synthesized by prepolymer approach in N,N-dimethylformamide (DMF) solution using poly(propylene glycol) of number-averaged molecular weight ( $M_n$ ) of 1000 Da, 2,4-tolylenediisocyanate and tolylene 2,4-diamine as a chain extender at a molar ratio of 1:2:1. PUU/vinyl chloride-based polymer blends was prepared by solution casting technique via DMF solution. It was found a compatibility of PUU based blends containing 30 % PVC (PUU/30PVC blend) or cPVC (PUU/30cPVC) were initiated by strong hydrogen bonding. As a result, the blends are characterized by single wide relaxation transition. A glass transition temperature ( $T_g$ ) of PUU/30PVC composite is similar to the theoretical one ( $T_{Fc}$ ), which is calculated using the Flory-Fox equation, whereas  $T_c$  value of PUU/30cPVC composite is higher than  $T_{Fc}$ . Introducing polar vinyl acetate or vinylidene chloride fragments into vinyl chloride-based polymer macrochains suppresses the compatibility of components of the polymer blends and initiates the formation of a biphasic microheterogeneous structure. The formation of intermolecular hydrogen bonding network at the interface in polymer-polymer blends is confirmed by FTIR spectroscopy. Comparative analysis of experimental and theoretically calculated (additive) tensile characteristics of polymer blends demonstrates their substantial dependence on interface interactions between the constituents. The highest strengthening effect was observed for cPVC or PVC-containing nanocomposites.*

**Keywords:** polyurethaneurea elastomer, vinyl chloride polymer, polymer blends, interface interactions, strength.

УДК 678.02.:678.664

Тетяна Малишева\*, Олександр Толстов, Ольга Зінченко, Валентина Єжова  
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
\*e-mail: malysheva\_tat@ukr.net

### ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ВІНІЛХЛОРИДНОГО ПОЛІМЕРУ НА СУМІСНІСТЬ З ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИННИМ ЕЛАСТОМЕРОМ

Методами диференціальної сканувальної калориметрії та ІЧФ-спектроскопії досліджено вплив хімічної будови вінілхлоридного полімеру (полівінілхлориду, хлорованого полівінілхлориду, кополімеру вінілхлориду

Цитування: Malysheva Tetyana, Tolstov Oleksandr, Zinchenko Olha, Ezhova Valentyna. The effect of chemical structure of vinyl chloride based polymers on its the compatibility with polyurethaneurea elastomer. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46, no. 2: 103—110. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.02.103>

© Publisher PH "Akadempriodyka" of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

з вініліденхлоридом марки ВХВД-40, кополімеру вінілхлориду з вінілацетатом марки А-15) на сумісність із поліуретансечовинним еластомером (ПУС). Суміщення ПУС із вінілхлоридним полімером (ВХП) проводили в розчині у N,N-диметилформаміді з подальшим видаленням розчинника. Встановлено, що полімер-полімерні композити на основі ПУС за вмісту 30 % полівінілхлориду (ПУС/30ПВХ) або хлорованого полівінілхлориду (ПУС/30ХПВХ) стабілізовані сильними водневими зв'язками і характеризуються одним широким температурним переходом склування. Температура склування ( $T_g$ ) композиту ПУС/30ПВХ перебуває на рівні  $T_{гс}$ , яку розраховували за рівнянням Фокса, а  $T_g$  композиту ПУС/30ХПВХ перевищує  $T_{гс}$ . Введення полярних вінілацетатних або вініліденхлоридних ланок у макроланцюг хлорвмісного полімеру призводить до погіршення сумісності компонентів і формування двофазної мікрогетерогенної структури в полімерних композитах. Порівняльний аналіз експериментальних і теоретичних (адитивних) показників міцності при розриві полімерних композицій демонструє істотний вплив міжфазних взаємодій на механічні властивості, найбільшим зміцненням характеризуються композити з використанням ХПВХ або ПВХ.

**Ключові слова:** поліуретансечовинний еластомер, хлорвініловий полімер, полімерна суміш, композит, міжфазні взаємодії, міцність.

## Вступ

Розробка полімерних матеріалів на базі полівінілхлориду (ПВХ) і кополімерів вінілхлориду шляхом введення до їх складу еластомерних добавок є перспективним напрямом створення композитів з новим комплексом експлуатаційних властивостей. Найбільшу перспективу модифікування хлорвмісних полімерів мають поліуретанові еластомери (ПУ), оскільки можливість варіювання природи та вмісту полярних груп у складі цих продуктів дає змогу використовувати їх як високоефективні поліфункціональні пластифікатори і отримувати композиційні матеріали з найбільш цінним поєднанням експлуатаційних властивостей: високої міцності, абразивостійкості й довговічності [1–5]. Останнім часом дослідження модифікування ПВХ або хлорованого ПВХ (ХПВХ) ПУ полімерами [6–12] показали можливість створення полімер-полімерних нанокомпозитів, стабілізованих водневими або донорно-акцепторними зв'язками, з принципово новим поєднанням фізико-механічних властивостей [13–15]. Система кооперативних зв'язків на межі поділу фаз є визначальним фактором у формуванні надмолекулярної структури, граничних шарів, теплофізичних і механічних властивостей полімер-полімерних систем. За рахунок спрямованої функціоналізації ПУ отримано нові наноструктуровані термоеластоласти, які за механічними властивостями, атмосферостійкістю, стійкістю до гідролізу і нижчими температурними умовами переробки перевершують поліуретанові термоеластоласти. В отриманих термопластичних полімер-

полімерних композитах наночастинки термопласту в еластомерній матриці є активним наповнювачем, а зміцнення композиту залежить від енергії фізичної сітки міжфазних взаємодій.

Хімічна будова гнучких і жорстких сегментів поліуретанових блок-кополімерів істотно впливає на сумісність із вінілхлоридним полімером (ВХП) і на процеси фазового розділення в компонентах. У полімер-полімерних системах, стабілізованих водневими зв'язками, на межі поділу фаз реалізуються взаємодії карбонільних груп ПУ з  $\alpha$ -воднем макромолекул ПВХ ( $C=O^{\delta-} \cdots \alpha H^{\delta+}$ ), а також між NH-групами уретансечовинних сегментів еластомеру з аніонами хлору термопластичного полімеру ( $NH^{\delta+} \cdots Cl^{\delta-}$ ). У сумішах ВХП із ПУ, синтезованих на основі олігоестеру та стабілізованих переважно водневими зв'язками типу ( $C=O^{\delta-} \cdots \alpha H^{\delta+}$ ), хімічна будова ВХП істотно впливає на сумісність компонентів і морфологію композитів. За наявності сильних міжфазних взаємодій у системах на основі ПУ за вмісту 30–40 % ПВХ або кополімеру вінілхлориду з вінілацетатом А-15 формується наногетерогенна структура і спостерігається максимальне зміцнення композиту [15]. Збільшення концентрації хлору в макроланцюгах ХПВХ спричиняє утворення змішаної фази з неупорядкованою упаковкою макромолекул і зниження міцності композиту. Наявність оксигенвмісних ацетатних і гідроксильних груп у макроланцюзі кополімеру марки А-15-О ослаблює міжфазні взаємодії з полярними групами ПУ й погіршує механічні властивості композиту внаслідок підсилення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків у кополімері.

У сумішах ПУ, синтезованих на основі олігоетеру, з ПВХ на межі поділу фаз переважають взаємодії за участю протондонорних NH-груп, унаслідок чого міжфазна адгезія істотно залежить від їх концентрації, стеричних чинників та енергії внутрішньодоменних водневих зв'язків у асоційованих жорстких сегментах олігоетерної фази еластомеру. Асиметрія [16, 17] і зменшення кількості об'ємних арильних радикалів без електрондонорного замітника в жорсткому сегменті створює стеричні перешкоди та підсилює міжфазні взаємодії й диспергування дисперсної фази хлорвмісного полімеру в еластомерній матриці на наногетерогенному рівні.

Метою цієї роботи є дослідження впливу хімічної будови вінілхлоридного полімеру на сумісність з поліуретансечовинним еластомером (ПУС) і механічні властивості отриманих композитів.

Для отримання полімер-полімерних сумішей використовували еластомер ПУС і ВХП: ПВХ (вміст хлору 56,3 %, середньов'язкісна молекулярна маса – 80000), ХПВХ (вміст хлору 66,7 %,  $[\eta]_{\text{ДМФА}} = 0,079 \text{ м}^3/\text{кг}$ ), кополімер вінілхлориду з вінілацетатом марки А-15 ( $A_{15}$ ; вміст вінілацетату 15 %, вміст хлору 48 %, середньов'язкісна молекулярна маса 25000) і кополімер вінілхлориду з вініліденхлоридом марки ВХВД-40 (вміст вініліденхлориду 40 %,  $C_{\text{Cl}} = 62$  %,  $[\eta]_{\text{ДМФА}} = 0,063 \text{ м}^3/\text{кг}$ ). ПУС синтезували взаємодією макродіізоціанату на основі олігооксипропіленгліколю (PPG,  $M_n \sim 1000$ , Sigma Aldrich) і 2,4-толуїлендіізоціанату (95%, Sigma Aldrich) з подовжувачем ланцюга 2,4-діамінотолуеном (98 %, Sigma Aldrich) за мольного співвідношення компонентів 1:2:1 у N,N-диметилформаміді (ДМФА) за методикою, описаною в роботі [13]. Характеристична в'язкість розчину ПУС еластомеру в ДМФА ( $[\eta]_{\text{ДМФА}}$ ) – 0,085 м<sup>3</sup>/кг. Вихідні компоненти очищували за традиційними для синтезу ПУС методиками. Плівкові матеріали завтовшки 200–300 мкм для проведення фізико-механічних досліджень отримували методом поливу 20 %-вих розчинів полімерних сумішей у ДМФА на фторопластову підкладку з подальшим сушінням за температури 70 °С до сталої ваги. Вміст компонентів у композиції наведено у масових відсотках.

Теплофізичні властивості ПУС, ВХП і їх композитів досліджували методом диференціальної

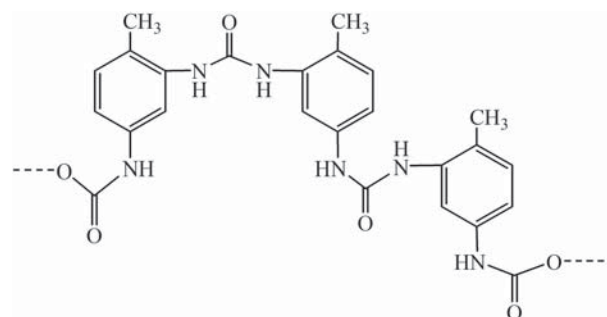
сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням калориметра “TA Instruments 2920 MDSC” у температурному інтервалі від –80 до +110 °С за швидкості нагрівання зразків 20 °С/хв. Середина ендотермічного переходу на кривих температурної залежності теплоємності  $C_p = f(T)$  відповідала температурі склування ( $T_c$ ) зразка.

Інфрачервоні спектри з Фур'є перетворенням (ІЧФ-спектри) ПУС і композитів записували на спектрометрі «Тензор-37» з Фур'є перетворенням у діапазоні 400–4000 см<sup>-1</sup>. Плівкові зразки завтовшки 10–15 мкм отримували з розчину ДМФА на фторопластових підкладках з подальшою термообробкою за температури 70 °С до повного видалення розчинника.

Вимірювання механічних характеристик (межі міцності при розтягуванні та залишкової деформації) проводили на універсальній машині FU-1000 за швидкості переміщення затискачів 35 мм/хв відповідно до ДСТУ EN ISO8256:2017. Густина вихідних полімерів і композитів на їх основі визначали методом гідростатичного зважування за ASTM D792-20.

## Результати дослідження та їх обговорення

Формування доменної структури в ПУС визначається полярністю, термодинамічною гнучкістю, стеричними чинниками й концентрацією жорстких блоків у макромолекулярному ланцюзі. Відомо, що олігооксипропіленовий сегмент ПУ не сумісний з ПВХ [18]. Сумісність полімерів істотно підвищується при введенні в макроланцюг еластомеру полярних уретансечовинних сегментів, будова яких впливає на ступінь мікрофазового розділення гнучких і жорстких сегментів в еластомері. Жорсткий сегмент на основі асиметричного діізоціанату й діаміну має таку будову:



Таблиця 1. Теплофізичні властивості ПУС, ВХП і композитів на їх основі

Зразок	$\Delta T_{c1}$	$T_{c1}'$ , °C	$\Delta C_{p1}'$ , кДж/(кг·град)	$\Delta T_{c2}$	$T_{c2}'$ , °C	$\Delta C_{p2}'$ , Дж/(кг·град)	$T_{Fc}$ , °C
ПУС	45	-23	0,507	-	-	-	-
ПУС/30ПВХ	43	1	0,403	-	-	-	1
ПВХ	-	-	-	40	70	0,250	-
ПУС/30ХПВХ	87	16	0,852	-	-	-	6
ХПВХ	-	-	-	25	90	0,160	-
ПУС/30ВХВД	45	-18	0,394	17	47	0,120	-
ВХВД-40	-	-	-	20	52	0,174	-
ПУС/30A <sub>15</sub>	46	-20	0,402	24	53	0,215	-
A <sub>15</sub>	-	-	-	30	55	0,501	-

Результати досліджень теплофізичних властивостей ПУС і композитів за вмісту 30 % ВХП методом ДСК наведені у табл. 1.

Вихідний ПУС еластомер має один релаксацийний перехід з температурою склування ( $T_{c1}$ ) -23 °C [19]. Вихідний ПВХ характеризується глобулярною структурою, ступенем кристалічності близько 10 % і, згідно з даними ДСК, температурою склування 70 °C. Хлорування ПВХ сприяє аморфізації полімеру, поліпшенню його розчинності в органічних розчинниках середньої полярності й підвищенню  $T_c$  до 90 °C. Як видно з даних табл. 1, композити ПУС/30ПВХ і ПУС/30ХПВХ характеризуються наявністю одного широкого температурного переходу склування і  $T_c$  композиту ПУС/30ПВХ перебуває на рівні теоретичного значення  $T_c$ , розрахованого за рівнянням Фокса ( $T_{Fc}$ ) для сумісних систем [20]. Дослідження морфології композиту ПУС/30ПВХ методом СЕМ в роботі [19] показало, що формування енергетично сильної фізичної сітки міжфазних взаємодій спричиняє диспергування термопласту в еластомерній матриці на рівні 30–50 нм. Отже цей композит має наногетерогенну структуру. Експериментально отримане значення  $T_c$  композиту на основі ХПВХ перевищує  $T_{Fc}$  на 10 °C, а  $T_c$  обчислену на основі адитивних внесків, на 3 °C. Додатне відхилення концентраційної залежності спільної  $T_c$  від адитивних значень свідчить про утворення в полімер-полімерній системі інтерполімерного комплексу [21]. Раніше у роботі [22] повідомлялося про утворення в композитах на основі поліуретансечовинного еластомеру за вмісту 40 % ХПВХ інтерпо-

лімерного комплексу, стабілізованого донорно-акцепторними зв'язками між нітрильними групами еластомеру й аніоном хлору ХПВХ. Оскільки в композиті ПУС/30ХПВХ реалізуються сильніші міжфазні взаємодії ніж в композиті ПУС/30ПВХ, можна припустити, що в цій суміші також формується наногетерогенна структура.

Композити ПУС/30ВХВД характеризується наявністю двох температурних переходів склування, причому  $T_{c1}$  підвищується з -23 до -18 °C, а  $T_{c2}$  знижується з 52 до 47 °C. В системі ПУС/30A<sub>15</sub> також формується двофазна структура, але менші відхилення значень  $T_{c1}$  (з -23 до -20 °C) і  $T_{c2}$  (з 55 до 53 °C) порівняно з  $T_c$

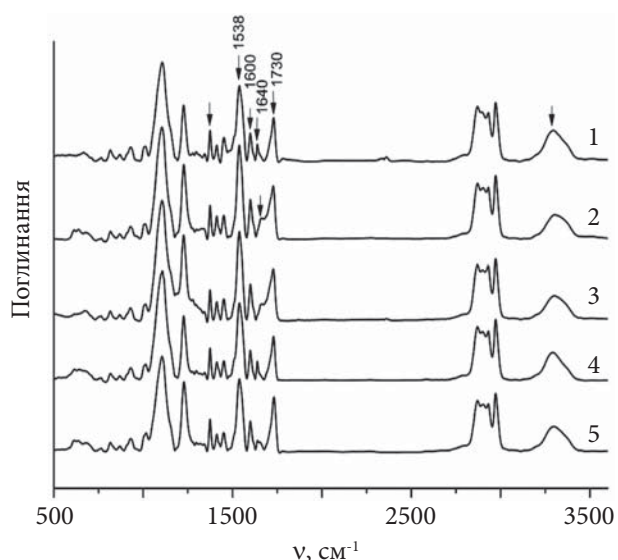


Рисунок. ІЧ-спектри: ПУС еластомеру (1) і композитів ПУС/30ПВХ (2); ПУС/30ХПВХ (3); ПУС/30ВХВД (4) та ПУС/30A<sub>15</sub> (5)

Таблиця 2. Інтенсивність характеристичних смуг в ІЧ-спектрах ПУС і композитів

Зразок	C=O <sub>cb</sub>		D <sub>1730</sub>	D <sub>Амід II</sub>	D <sub>1600</sub>
	D <sub>1640</sub>	α, %			
ПУС	0,56	10,0	1,51	2,42	0,92
ПУС/30ПВХ	–	–	1,61	2,80	1,11
ПУС/30ХПВХ	–	0,5	1,60	2,81	1,14
ПУС/30 ВХВД	0,58	10,5	1,44	2,48	0,93
ПУС/30 А <sub>15</sub>	0,29	5,5	1,76	2,32	0,92

вихідних полімерів свідчить про погіршення дифузійного процесу змішування макромолекул полімерів на межі поділу фаз. Отже введення вініліденхлоридних або вінілацетатних ланок у макроланцюг ВХП впливає на внутрішньомолекулярні водневі зв'язки в кополімері і призводить до погіршення сумісності еластомеру з ВХВД-40 і А-15 із утворенням двофазної мікрогетерогенної структури.

Процес формування сітки водневих зв'язків у ПУС і полімер-полімерних системах досліджували методом ІЧФ-спектроскопії. Як внутрішній стандарт використовували смугу деформаційних коливань зв'язків С–Н метильної групи в діапазоні 1370–1375 см<sup>-1</sup>. Щодо інтегральної інтенсивності смуги поглинання асоційованих С=О груп сечовинних фрагментів за 1638–1640 см<sup>-1</sup>, що зв'язані водневими зв'язками і перебувають у жорсткосегментних доменах (C=O<sub>cb</sub>), до інтегральної інтенсивності смуги С=О груп (смуга Амід I) обчислювали відносну оцінку ступеня сегрегації жорстких сегментів (α) в олігоетерній матриці. ІЧ-спектри ПУС і його композитів за вмісту 30 % ВХП наведено на рисунку, а інтенсивність характеристичних смуг – у табл. 2.

Як видно з рисунка, наявність у спектрі ПУС інтенсивної смуги валентних коливань неасоційованих С=О уретанових груп за 1730–1733 см<sup>-1</sup>, а також малоінтенсивної смуги валентних коливань асоційованих С=О сечовинних груп (частка C=O<sub>cb</sub> груп становить ~10 %) свідчить про неповне фазове розділення гнучких і жорстких сегментів у ПУС еластомері і утворення значної частки змішаної фази. При введенні у ПУС 30 % ПВХ спостерігається практично повне руйнування асоціатів уретансечовинних сегментів, підвищення оптичної густини смуги 1730 см<sup>-1</sup> (D<sub>1730</sub>) і смуги

неасоційованих С=О сечовинних груп у діапазоні 1660–1670 см<sup>-1</sup>. Раніше було встановлено [13], що в ІЧ-спектрі полімер-полімерного композиту при утворенні водневих зв'язків типу NH<sup>δ+</sup>...C1<sup>δ-</sup> на межі поділу фаз, незважаючи на руйнування доменної структури, спостерігається підвищення інтегральної інтенсивності NH<sub>b</sub>-груп, оптичної густини смуг Амід II (δ 1538 см<sup>-1</sup>, переважно деформаційні коливання NH-груп) і валентних коливань С=C бензенового кільця за 1600 і 1450 см<sup>-1</sup> внаслідок спряження NH-груп із π-електронами ароматичного кільця. В композиті ПУС/30ПВХ утворення сітки водневих зв'язків між NH і С=О групами жорстких сегментів ПУС з активними групами хлорвмісного полімеру призводить до майже повного руйнування доменної структури в ПУС еластомері, внаслідок чого в спектрі зникає смуга за 1640 см<sup>-1</sup> і з'являється плече на контурі смуги Амід I у діапазоні 1660–1670 см<sup>-1</sup>, що відповідає валентним коливанням неасоційованих сечовинних груп. У спектрі композиту також спостерігається незначне розширення контура смуги Амід I в інтервалі хвильових чисел 1700–1718 см<sup>-1</sup>, що можна пояснити участю С=О уретанових груп в утворенні міжфазних водневих зв'язків типу С=O<sup>δ-</sup>...αNH<sup>δ+</sup>. Руйнування сітки внутрішньомолекулярних водневих зв'язків в асоціатах жорстких сегментів при введенні хлорвмісного полімеру призводить також до розширення смуги валентних коливань NH-груп у діапазоні 3230–3400 см<sup>-1</sup> і збільшення частки вільних NH<sub>f</sub>-груп, які не беруть участі в утворенні водневих зв'язків. Про формування сітки сильних міжфазних взаємодій також свідчить підвищення оптичної густини смуги Амід II (D<sub>Амід II</sub>) і смуги 1600 см<sup>-1</sup> (D<sub>1600</sub>) в середньому на 38 і 20 % відповідно.

Таблиця 3. Механічні властивості ПУС і композитів на його основі

Композит	$\sigma$ , МПа	$\sigma_{\text{адит}}^*$ , МПа	$l_{\text{зал.}}$ , %	Густина, г/см <sup>3</sup>	Густина (адит.), г/см <sup>3</sup>
ПУС	27	–	20	1,1180	–
ПУС/30ПВХ	44	33,9	45	1,2001	1,1936
ПУС/30ХПВХ	43	30,0	30	1,2260	1,2182
ПУС/30ВХВД	34	27,6	40	1,2319	1,2320
ПУС/30A <sub>15</sub>	34	30,9	55	1,1900	1,1897

Як видно з даних табл. 2, в композиті ПУС/30ХПВХ відбувається неповне руйнування асоціатів жорстких сегментів, а підвищення  $D_{\text{Амід II}}$  і  $D_{1600}$  на 39 і 24 % відповідно також свідчить про наявність сильних міжмолекулярних взаємодій на межі поділу фаз. Відомо, що кополімери вінілхлориду за вмісту 30–60 % вініліденхлориду аморфні [23]. У спектрі мікрогетерогенної системи ПУС/30ВХВД спостерігається незначне поліпшення асоціації жорстких сегментів ( $\alpha = 10,5$  %), а зниження  $D_{\text{Амід II}}$  та  $D_{1600}$  порівняно з ПУС/30ПВХ і ПУС/30ХПВХ свідчить про зменшення енергії сітки міжмолекулярних водневих зв'язків на межі поділу фаз. У композиті ПУС/30A<sub>15</sub> відбувається часткове руйнування асоціатів жорстких сегментів і внаслідок підсилення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків у кополімері, який містить О-вмісні ацетатні групи, спостерігається істотне ослаблення міжмолекулярних взаємодій за участі протонодонорних NH-груп та, як наслідок, міжфазної адгезії.

Результати досліджень фізико-механічних властивостей композитів наведені у табл. 3. Для розрахунку адитивних показників міцності композитів ( $\sigma_{\text{адит}}$ ) використовували експериментально встановлену міцність ПУС і вихідних ВХП: ПВХ – 50 МПа, ХПВХ – 37 МПа, ВХВД – 29 МПа та А-15 – 40 МПа. Як видно з даних табл. 3, експериментальні значення міцності композитів ПУ/30ХПВХ і ПУ/30ПВХ перевищують  $\sigma_{\text{адит}}$  на 13,0 – 10,1 МПа відповідно, а порівняно з  $\sigma$  ПУС еластомеру на 16 – 17 МПа, що є свідченням формування в зазначених композитах наногетерогенної структури. Міцність композитів ПУС/30ВХВД і

ПУС/30A<sub>15</sub> перевищує  $\sigma_{\text{адит}}$  на 6,4 – 3,1 МПа відповідно і зниження міжфазної адгезії у композитах з мікрогетерогенною структурою сприяє підвищенню міцності еластомеру на 7 МПа, а фактична густина композитів практично дорівнює її адитивним значенням. Отже нанокompозити ПУС/30ХПВХ і ПУС/30ПВХ за рахунок реалізації фізичної сітки сильних міжфазних взаємодій характеризуються вищими значеннями відхилення показників міцності і густини від їх адитивних значень і меншими величинами залишкової деформації ( $l_{\text{зал.}}$ ).

## Висновки

Отже результати дослідження продемонстрували істотний вплив хімічної будови ВХП на сітку міжфазних взаємодій у його композитах із поліуретансечовинним еластомером, теплофізичні та механічні властивості композитів. Композити за вмісту 30 % ПВХ чи ХПВХ характеризуються одним широким температурним переходом склування, а формування сітки найсильніших водневих зв'язків на межі поділу фаз приводить до диспергування ВХП у еластомерній матриці на наногетерогенному рівні та істотного зміцнення композиту. Введення вініліденхлоридних або вінілацетатних ланок у макроланцюг ВХП впливає на густину сітки внутрішньомолекулярних водневих зв'язків і призводить до ослаблення міжфазних взаємодій у композитах ПУС/30ВХВД і ПУС/30A<sub>15</sub> з утворенням двофазної мікрогетерогенної структури та до зниження міцності композитів.

## REFERENCES

1. Chang-Sik Ha, Yiyeon Kim, Won-Ki Lee, Won-Jei Cho Youngkyoo Kim Fracture toughness and properties of plasticized PVC and thermoplastic polyurethane blends. *Polymer*, 1998, **39**: 4765-4772. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10326-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10326-3).
2. Sudaryanto, Takashi Nishino, Masaki Ueno, Asaoka S, Nakamae K Miscibility of segmented polyurethane/poly(vinyl chloride) blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **82**: 3022–3029. <http://dx.doi.org/10.1002/app2157>.
3. Chen, Ch. J., Tseng, I. H., Lu, H. T., Tseng, W. Y. Thermal and tensile properties of HTPB-based PU with PVC blends. *Materials Science and Engineering*. 2011, **528**: 4917–4923. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2011.03.056>.
4. Laukaitiene A., Jankauskaite V., Žukiene K., Norvydas V., Munassipov S., Janakhmetov U. Investigation of polyvinyl chloride and thermoplastic polyurethane waste blend miscibility. *Mater. Sci. (Medžiagotyra)*, 2013, **19**: 397-402. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.19.4.3145>.
5. Hezma A.M., Elashmawi I.S., Abdelrazek E.M., Rajeh A., Kamal M. Enhancement of the thermal and mechanical properties of polyurethane/polyvinyl chloride blend by loading single-walled carbon nanotubes. *Prog. Natur. Sci.: Mater. Int.*, 2017, **27**: 338-343. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.06.001>.
6. Ahmad A., Jamshaid F., Adrees M., Iqbal S.S., Sabir A., Riaz T., Zaheer H., Islam A., Jamil T. Novel Polyurethane/Polyvinyl chloride-co-vinyl acetate crosslinked membrane for reverse osmosis (RO). *Desalination*, 2017, **420**: 136-144. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.07.007>.
7. Liu X.-M. Mechanical response of composite materials prepared with polyurethane elastomers and polyvinyl chloride films. *J. Mechan. Behav. Biomed. Mater.*, 2023, **146**: 106006. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.106006>.
8. Polaskova M., Sedlacek T., Kasparkova V., Filip P. Substantial drop of plasticizer migration from polyvinyl chloride catheters using co-extruded thermoplastic polyurethane layers. *Mater. Today Communications*, 2022, **32**: 103895. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103895>.
9. Wang N., Raza A., Si Y., Yu J., Sun G., Ding B. Tortuously structured polyvinyl chloride/polyurethane fibrous membranes for high-efficiency fine particulate filtration. *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **398**: 240–246. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.019>.
10. You J., Cai L., Yu R., Xing H., Xue J., Li Y., Jiang Z., Cui D., Tang T. High-performance chlorinated polyvinyl chloride/polyurea nanocomposite foam with excellent solvent resistance, flame-triggered shape memory effect and its upcycling. *Composites A: Appl. Sci. Manufact.*, 2024, **177**: 107931. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107931>.
11. Zhang Y., Wang J.-Y. Polyvinyl chloride/engineering polymer blends, interpenetrating polymeric networks, and gels. Chapter in Book: Poly(vinyl chloride)-based Blends, Interpenetrating Polymer Networks (IPNs), and Gels., 2024, Pages 179–199. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99474-3.00018-5>.
12. Dang G.-P., Gu J.-T., Song J.-H., Li Z.-T., Hao J.-X., Wang Y.-Z., Wang C.-Y., Ye T., Zhao F., Zhang Y.-F., Tay F.R., Niu L.-N., Xia L.-Y. Multifunctional polyurethane materials in regenerative medicine and tissue engineering. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2024, 102053. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2024.102053>.
13. 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](https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2012/4/nano_vol10_iss4_p0687p0700_2012.pdf) (In Ukrainian).
14. Malysheva T.L., Golovan S.V., Novichenko V.M. Peculiarities of intermolecular structure of polyvinylchloride—polyurethane elastomers blends. *Ukrainskiy Khimicheskij Zhurnal*, 2011, **77**: 119–124. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/187291> (in Ukrainian).
15. Malysheva T.L. Investigating the modification of a polyurethane elastomer with vinyl chloride polymers. *International Polym. Sci. Technol.*, 2014, **41**: 4–7. <https://doi.org/10.1177/0307174X1404100708>.
16. Malysheva T.L., Golovan S.V., Klymchyk D.A. An influence of isocyanate structure of poly(urethane-urea) hard segments on the interfacial interactions with poly(vinyl chloride) *Polimernyi Zhurnal*, 2012, **34**, 1: 29–36. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer\\_2012\\_34\\_1\\_8](http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2012_34_1_8). (In Ukrainian).
17. Malysheva T.L., Golovan S.V., Klimchuk D. A. An influence of isomerism of aromatic chain extender of poly(urethane-urea)s hard segments on a compatibility with poly(vinyl chloride). *Polimernyi Zhurnal*, 2012, **34**, 3: 241–245. <http://jnas.nbuv.gov.ua/article/UJRN-0000508923> (in Ukrainian).
18. Xiao F., Shen D., Zhang X., Hu S., Xy M. Studies on the morphology of blends of poly(vinyl chloride) and segmented polyurethanes. *Polymer*, 1987, **28**: 2335–2345. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90396-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90396-X).
19. Malysheva T.L., Tolstov A.L., Gres E.V. Miscibility of the polyurethane elastomer with poly(vinyl chloride). *Polimernyi Zhurnal*, 2019, **41**, 2: 96–100. <https://doi.org/10.15407/polymerj.41.02.096> (in Ukrainian).
20. Fox T.G. Influence of diluent and copolymer composition on the glass transition temperature of a polymer system. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1956, **1**: 23–128.
21. Kwei T.K. The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures. *J. Polym. Sci.*

- Polym. Lett., 1984, **22**: 307–313. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.130220603>.
22. *Malysheva T.L., Tolstov A.L.* Miscibility of poly(urethane-urea) elastomers with chlorinated poly(vinyl chloride). *Polimernyi Zhurnal*, 2021, **43**, 1: 19–25. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.01.019> (in Ukrainian).
23. *Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes.* Amsterdam: Wiley-VCH, 2016. - 1934 p.

Received 24.04.2024