

понентным составом, что дает возможность их направленного регулирования.

**РЕЗЮМЕ.** Методами динамічного механічного аналізу, диференційної сканувальної калориметрії та малокутового розсіювання рентгенівських променів вивчено вплив природного компоненту (крохмалю) на формування структури нових деградабельних крохмальвмісних іономерних поліуретанів. Проведені дослідження показали існування міжмолекулярної взаємодії між компонентами систем, в результаті якої в їх об'ємі утворюються полімер-полімерні аморфні мікрообласті.

**SUMMARY.** The influence of natural component (starch) on the structure formation of novel degradable starch-containing ionomeric polyurethanes has been studied by the methods of dynamic mechanical analysis, differential scanning calorimetry and the method of SAXS. The results displayed the existence of the intense intermolecular interacti-

on between the system's components, that lead to the formation of polymer-polymer amorphous microregions in their volume.

1. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. // Успехи химии. - 2000. -**69**, № 5. -С. 494—503.
2. Александрова Ю.В. // Пласт. массы. -1991. -№ 8. -С. 52—56.
3. Siepmann F., Siepmann J., Walther M. et al. // J. Controlled release. -2008. -№ 125. -Р. 1—15.
4. Савельев Ю.В., Травінська Т.В., Мішук О.А. та ін. // Доп. НАН України. -2010. -№ 2. -С. 149—153.
5. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1979.
6. Сергеева Л.М., Литатов Ю.С. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. -Киев: Наук. думка, 1986.
7. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. -М.: Химия, 1979.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 26.07.2010

УДК 678.02:678.664

**Малишева Т.Л., Головань С.В., Новіченко В.М.**

## **ОСОБЛИВОСТІ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ СУМІШЕЙ ПОЛІУРЕТАНОВИЙ ЕЛАСТОМЕР—ПОЛІВІНІЛХЛОРИД**

Досліджено надмолекулярну структуру полімерних сумішей поліуретановий еластомер—полівінілхлорид. Показано вплив хімічної будови поліуретанових еластомерів, синтезованих на основі кристалізуючого олігоестеру, на утворення наногетерогенної структури в сумішах з ПВХ або пластифікованим ПВХ і деформаційно-механічні властивості композитів. Одержані нові наноструктуровані термоеластоласти з підвищеними характеристиками міцності.

**ВСТУП.** Сучасне матеріалознавство розвивається шляхом створення нових композиційних матеріалів на основі традиційних багатотонажних полімерів. Полімерні матеріали на основі полівінілхлориду (ПВХ) нині складають приблизно чверть усього світового виробництва пластичних мас. Широке розповсюдження цих матеріалів та швидкий ріст їхнього виробництва обумовлені порівняно низькою вартістю, хорошими фізико-механічними й електричними властивостями, хімічною стійкістю, негорючістю, унікальною здатністю до модифікування властивостей шляхом введення низькомолекулярних, олігомерних і полімерних сполук, широкими

областями застосування, а також можливістю отримання з них виробів практично всіма відомими способами переробки [1, 2].

Перспективним напрямком в отриманні композиційних ПВХ-матеріалів з новим комплексом експлуатаційних властивостей є їхня модифікація поліуретановими еластомерами (ПУ), які характеризуються унікальними фізико-механічними властивостями [3]. На відміну від традиційних еластомерів, таких як бутадієн-нітрильні каучуки, хлоровані поліолефіни, кополімери етилену з вінілацетатом та інші, застосування ПУ дозволяє одержувати композити з більш високими показника-

© Малишева Т.Л., Головань С.В., Новіченко В.М., 2011

ми міцності, еластичності і зносостійкості [4]. Введення ПУ в пластифіковані композиції ПВХ сприяє зниженню міграції низькомолекулярного пластифікатора, одержанню матеріалів з хорошою олівостійкістю, підвищеною динамічною втомленою міцністю, які по гідро- та хімістійкості, негорючості і вартості перевершують поліуретанові термоеластоласти (ТПУ) і замінюють останні в традиційних областях застосування [5, 6].

Створення функціональних матеріалів багатопільового призначення з принципово новим комплексом експлуатаційних властивостей можливе за рахунок реалізації в бінарній полімерній системі сильних міжмолекулярних взаємодій різної природи, які приводять до підвищення міжфазної адгезії і зменшення ступеня мікрофазового розділення компонентів з утворенням наноструктурованих композитів. Одним з ефективних методів поліпшення сумісності полімерів у суміші є введення в макроланцюг гомополімерів полярних угруповань, між якими формується сітка сильних водневих зв'язків [7].

Аналіз великої кількості опублікованих у даній області робіт показав, що мікрофазова структура ПУ/ПВХ полімерних систем визначається хімічною будовою поліуретанових еластомерів [8]. Олігоетерні гнучкі сегменти ПУ термодинамічно несумісні з ПВХ і суміші характеризуються низькими деформаційно-міцнісними властивостями практично в усьому діапазоні складів [9]. Направлена функціоналізація ПУ сприяє підвищенню мікрофазової сумісності компонентів [10, 11], і при формуванні в суміші сильних міжланцюгових взаємодій утворюється інтерполімерний комплекс з наногетерогенною структурою і новим комплексом механічних властивостей [12]. Олігоетерні гнучкі сегменти ПУ більш сумісні з макромолекулами ПВХ порівняно з олігоетерними сегментами [9], а збільшення концентрації полярних уретанових угруповань у макроланцюзі еластомера призводить до погіршення мікрофазової сумісності компонентів у системі [13]. Відомо, що аліфатичні олігоетери сумісні з ПВХ, коли відношення груп  $\text{CH}_2/\text{COO}$  складає від 4 до 10 [14]. Вважають, що сумісність полімерів обумовлена утворенням водневих зв'язків між карбонільними групами олігоестеру з протонодонорним  $\alpha$ -воднем ПВХ [15]. Полімерні суміші сегментованих поліуретанів, синтезованих на основі кристалізуючих олігоестерів, 4,4'-дифенілметандіізоціанату та 1,4-бутандіолу, з ПВХ характеризуються двофазною структурою [16].

Метою даної роботи є дослідження впливу хімічної будови поліуретанових еластомерів, синтезованих на основі кристалізуючого олігоестеру, на надмолекулярну структуру та механічні властивості сумішей з полівінілхлоридом або пластифікованим ПВХ.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* Об'єкт дослідження — поліуретановий еластомер ПУ-1 синтезували на основі поліетиленбутиленглікольадипінату з молекулярною масою 2000 (ПЕБА), толуїлендіізоціанату (суміш 2.4 та 2.6 ізомерів у співвідношенні 65:35, см.ТДІ) при мольному співвідношенні компонентів 1:1 у масі за температури 353—358 К. Характеристична в'язкість ( $[\eta]$ ) полімеру складала  $0.1 \text{ м}^3/\text{кг}$ . Сегментований поліуретановий еластомер (СПУ-2) отримували диспергуванням блочного олігомеру на основі ПЕБА, см.ТДІ і 1,2-пропандіолу у водному середовищі за методикою [17]. При подовженні ізоціанатного компонента водою отримували термопластичний еластомер ( $[\eta]=0.12 \text{ м}^3/\text{кг}$ ) з концентрацією уретансечовинних блоків 8 %. Вихідні компоненти очищували згідно з методиками для синтезу поліуретанів. Використовували сегментований поліуретан марки *Baymod* виробництва фірми Байер, який застосовується для модифікації ПВХ-матеріалів у промисловості і полівінілхлорид ( $M=8 \cdot 10^4$ , визначена віскозиметричним методом) з концентрацією хлору за даними елементного аналізу 56.3 %. Плівкові матеріали товщиною 200—300 мкм отримували поливом розчину сумішей полімерів у диметилформаміді (ДМФА) на фторопластову підложку з подальшою термообробкою за температури 298—233 К до сталої ваги. Концентрації компонентів композицій наведені у масових відсотках.

Теплофізичні властивості полімерів досліджували за допомогою сканувального мікрокалориметра типу ДСК-2М в інтервалі температур від 173 до 473 К при швидкості нагрівання 2 К/хв (похибка вимірювання теплоємності  $\pm 2 \%$ ). Плівкові зразки вивчали через 3 міс після приготування.

Використовуючи спектрометр Тензор-37 з Фур'є-перетворенням, було отримано ІЧ-спектри полімерів та композитів у діапазоні 400—4000  $\text{см}^{-1}$ . Плівкові зразки товщиною 10—15 мкм одержували з розчину ДМФА на тефлонових підложках і сушили за температури 333 К до повного видалення розчинника.

Дослідження надмолекулярної структури поверхні композитів проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопу марки JEOL

JSM 6060. Вимірювання механічних характеристик (межу міцності при розтягуванні, модуль пружності при 100 %-му подовженні, відносне подовження, залишкову деформацію) здійснювали на універсальній машині FU-1000 при швидкості переміщення рухливого затискання 35 мм/хв згідно з ГОСТ 14236-81.

Відомо, що введення в ПВХ більше 25 % ПЕБА приводить до розшарування компонентів у системі та кристалізації олігоестеру [18]. Дослідження теплофізичних властивостей полімерів та композитів наведено в табл. 1. Суміші ПУ-1/ПВХ у досліджуваній області складів характеризуються двома температурними переходами склування і є двофазними. За допомогою методу динамічної механічної спектроскопії виявлено, що мікророзшарування полімерів у бінарній системі спостерігається за наявності 10 % еластомеру в ПВХ [19].

Т а б л и ц я 1

Теплофізичні властивості полімерів і композитів

Зразок	$C_{\text{ПВХ}}$ , %	$T_{c1}$	$T_{c2}$	$T_{c3}$	$Q_{\text{пл}}$ , кДж/кг	$X_{\text{кр}}$ , %	$T_{\text{пл}}$ , К
ПУ-1	—	228	—	—	59.6	16.3	331
К-1	30	259	363	—	26.5	7.25	320
К-2	50	258	353	—	—	—	—
К-3	70	255	308	—	—	—	—
СПУ-2	—	238	—	—	20.7	5.8	328
К-4	30	254	—	—	5.3	1.5	325
К-5	40	278	—	—	—	—	—
К-6	50	285	368	—	—	—	—
К-7	70	303	368	—	—	—	—
Baumod	—	233	—	333	—	—	—
К-14	40	248	328	—	—	—	—

Введення полярних уретансечовинних блоків у макроланцюг еластомеру СПУ-2 призводить до обмеженої сегментальної рухливості олігоестерних блоків, внаслідок чого температура склування ( $T_{c1}$ ) збільшується, а ступінь кристалічності ( $X_{\text{кр}}$ ) зменшується. Температура плавлення ( $T_{\text{пл}}$ ) кристалічної фази знижується неістотно. При введенні у матрицю функціонализованого еластомеру 30 % ПВХ  $T_{c1}$  підвищується, а  $T_{\text{пл}}$  та ступінь кристалічності зменшуються. Відповідно до літературних даних [20] зниження температури плавлення кристалічної фази пов'язано з формуванням у системі менших за розміром кристалітів. За вмісту 40 %

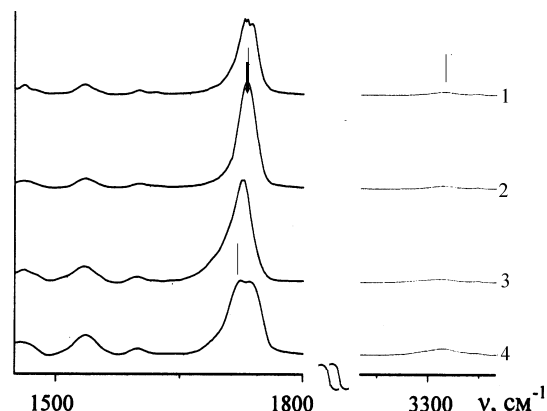


Рис. 1. ІЧ-спектри ПУ-1 (1), ПУ-1/ПВХ (2), СПУ-2 (3), СПУ-2/ПВХ (4).

ПВХ кристалізація гнучких сегментів повністю інгібується і композити характеризуються одним температурним переходом склування, що свідчить про поліпшення сумісності компонентів у системі. В сумішах з вмістом 50 та 70 % ПВХ на термограмах з'являється стрибок теплоємності при розсклуванні ( $T_{c2}$ ) мікрофази термопласту і відбувається мікророзшарування компонентів. Але більш високі значення  $T_{c1}$  композитів, порівняно з сумішами ПУ-1/ПВХ, обумовлені збагаченням граничного шару макромолекулами ПВХ. Отримані експериментальні дані свідчать про те, що функціоналізація еластомеру шляхом введення полярних уретансечовинних груп сприяє поліпшенню сумісності компонентів у системі. Сегментований поліуретан марки Baumod характеризується мікрогетерогенною структурою внаслідок сегрегації жорстких сегментів (ЖС) у домени, розсклування яких відбувається за температури 333 К ( $T_{c3}$ ). Полімерні суміші з вмістом 40 % ПВХ двофазні, а більш низькі значення  $T_{c1}$ , порівняно з композитом СПУ-2/ПВХ аналогічного складу, свідчать про погіршення взаємодифузії компонентів на міжфазній поверхні.

Формування сітки водневих зв'язків (ВЗ) в еластомерах і полімер-полімерних композитах досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Загальну ступінь уретанових груп, які утворюють водневі зв'язки, оцінюють за смугою валентних коливань NH-груп в області 3200—3500  $\text{cm}^{-1}$ , а розподіл C=O уретанових груп за типом утворення Н-зв'язків — за смугою амід I [21]. ІЧ-спектри еластомерів та композитів наведені на рис. 1. Смугу поглинання 1600  $\text{cm}^{-1}$  використовували як внутрішній стандарт з урахуванням її інтенсивності від концентрації бензолних кілець у полімері.

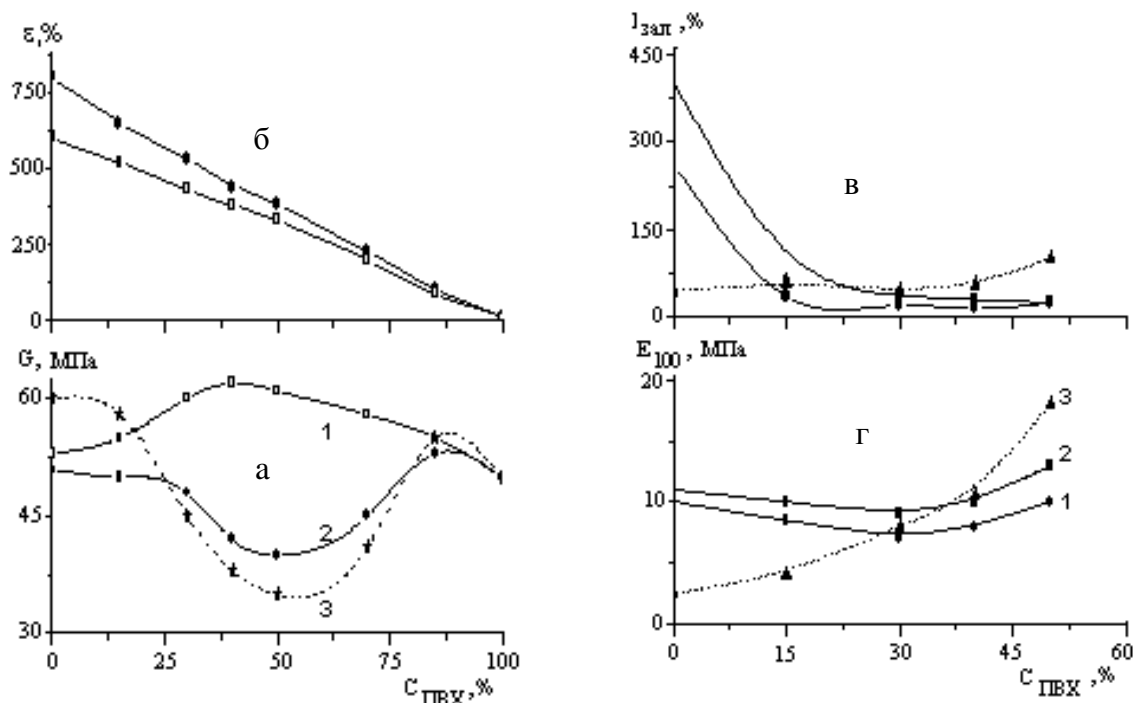


Рис. 2. Залежність міцності (а), відносного подовження (б), залишкової деформації (в) та  $E_{100}$  (г) композитів на основі СПУ-2 (1), ПУ-1 (2), Ваумод (3) від їхнього складу.

Як видно, в еластомері ПУ-1 спостерігається інтенсивна смуга валентних коливань в області  $1737-1731\text{ см}^{-1}$  і більша частина карбонільних груп вільна від утворення Н-зв'язків ( $\text{C}=\text{O}_f$ ). При введенні 30 % хлорвмісного полімеру в матрицю еластомера оптична густина смуги  $\text{C}=\text{O}_f$  збільшується. В еластомері СПУ-2 смуга валентних коливань  $\text{O}=\text{C}_f$  розширюється внаслідок утворення частки Н-зв'язаних карбонільних груп, але слабоінтенсивна смуга в області зв'язаних водневими зв'язками НН-груп свідчить про незначну самоасоціацію ЖС. У спектрі суміші СПУ-2/30ПВХ поряд з присутністю смуги  $\text{O}=\text{C}_f$  з'являється інтенсивна смуга валентних коливань карбонільних груп  $\nu=1723\text{ см}^{-1}$ , яка обумовлена міжмолекулярними взаємодіями  $\text{C}=\text{O}$  з Н-групами макромолекул ПВХ. В області частот, чутливих до ВЗ, враховуючи невелику концентрацію ЖС, спостерігається незначне зростання інтенсивності смуги валентних коливань  $\text{NH}_b$  ( $\nu=3344\text{ см}^{-1}$ ), яке пояснюється утворенням ВЗ між протоном НН-сечовинних груп та аніоном хлору макромолекул термопласту. Про формування ВЗ типу  $\text{NH}\dots\text{Cl}^-$  у суміші, що сприяє підвищенню мікрофазової сумісності ПУ, синтезованому на основі олігоетерного гнучкого сегмента, ТДІ і низькомолекулярного подовжувача

ланцюга води з ПВХ повідомляється в роботі [11]. Таким чином, поряд з киснем у формуванні сітки ВЗ з макромолекулами хлорвмісного полімеру беруть участь НН-сечовинні групи ЖС еластомеру, що приводить до поліпшення сумісності компонентів у даній системі.

Структурні особливості досліджуваних полімерів та композитів визначають їхні деформаційно-механічні властивості (рис. 2). В області малих концентрацій уретанові каучуки, як відомо [22], є міжструктурними пластифікаторами ПВХ і руйнування міжмолекулярних зв'язків полегшує взаємне переміщення і упорядкування надмолекулярних структур, що сприяє зміцненню композиційного матеріалу. При подальшому збільшенні кількості еластомеру в системах ПУ-1/ПВХ та Ваумод/ПВХ міцність зменшується через обмежену сумісність компонентів у системі і показники міцності при розриві ( $G$ ) нижче їхніх адитивних значень. Суміші СПУ-2/ПВХ характеризуються показниками міцності вище адитивних значень в усьому діапазоні складів. Дані механічної міцності композитів узгоджуються з мікрофазовою сумісністю компонентів у системах і зменшення  $G$  композитів спостерігається в ряду еластомерів  $\text{СПУ-2} > \text{ПУ-1} > \text{Ваумод}$ . У досліджуваних системах значен-

ня відносного подовження при розриві ( $\epsilon$ ) монотонно підвищуються при збільшенні концентрації еластомеру і практично близькі до адитивних значень (рис. 2, б).

При введенні до 30 % ПВХ в еластомерну матрицю ПУ-1 або СПУ-2 спостерігається зниження модуля пружності при 100 %-му подовженні ( $E_{100}$ ), що пов'язано з погіршенням кристалізації олігоестерних блоків (рис. 2, з). У системі на основі полімеру Baymod при збільшенні кількості хлорованого термопласту  $E_{100}$  зростає. Про реалізацію в бінарній системі СПУ-2/ПВХ сітки більш сильних міжмолекулярних взаємодій свідчать більш низькі значення  $E_{100}$ ,  $\epsilon$  і залишкової деформації ( $l_{зал}$ ).

Дослідження модифікації пластифікованого ПВХ (ППВХ) з вмістом 20 в.ч. ди-(2-етилгексил)-фталата поліуретановими еластомерами наведено на рис. 3. При збільшенні концентрації еластомера зменшується жорсткість і збільшується еластичність матеріалів. Модифікація ППВХ СПУ-2 дозволяє одержувати композиційні матеріали з найбільш високою міцністю і при вмісті 30—40 % еластомера термоеластоласти за основними деформаційно-механічними властивостями ( $G=45\text{—}47$  МПа,  $E_{100}=7\text{—}8$  МПа,  $\epsilon=450\text{—}500$  %,  $l_{зал}=10\text{—}20$  %) перевершують зарубіжні аналоги і не поступаються ТПУ.

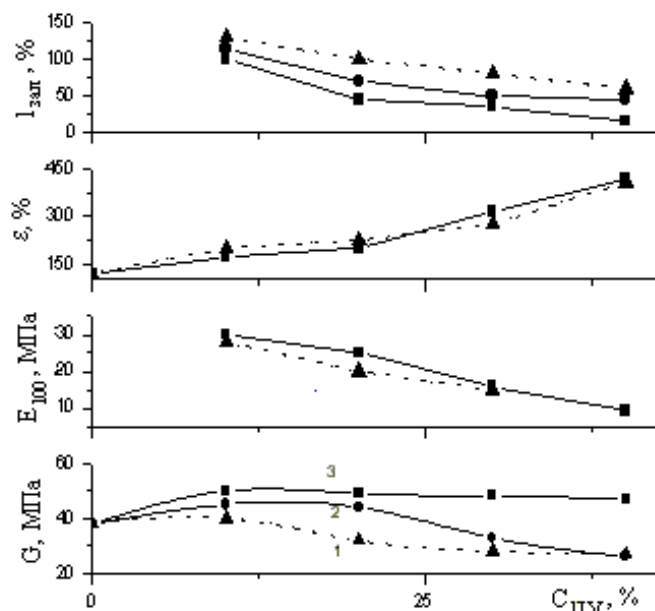


Рис. 3. Залежність механічних властивостей ППВХ від концентрації ПУ: Baymod (1), ПУ-1 (2), СПУ-2 (3).

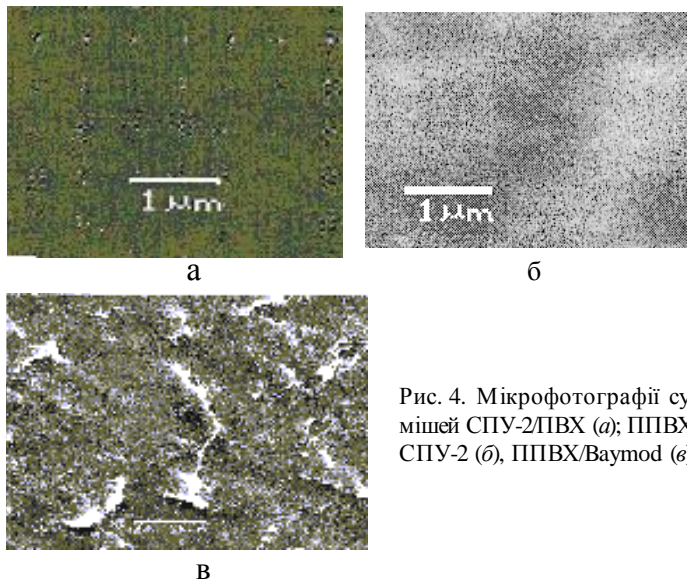


Рис. 4. Мікрофотографії сумішей СПУ-2/ПВХ (а); ППВХ/СПУ-2 (б), ППВХ/Baymod (в).

Дослідження надмолекулярної структури сумішей методом сканувальної електронної мікроскопії показало, що полімери СПУ-2 і ПВХ при співвідношенні компонентів 70:30 змішуються практично на молекулярному рівні (рис. 4, а). При введенні 30 % СПУ-2 у пластифікований ПВХ (ППВХ) розмір часток диспергованого еластомеру досягає 30 нм. Внаслідок обмеженої сумісності компонентів морфологія поверхні зразку ППВХ/30 Baymod характеризується гетерогенною структурою з неоднорідним розподілом часток еластомеру в матриці пластикату розміром від 5 до 40 мкм, що призводить до погіршення експлуатаційних властивостей плівкових матеріалів.

Таким чином, направлена функціоналізація еластомеру, синтезованого на основі кристалізуючого олігоестеру, дозволяє отримувати нові наноструктуровані термоеластоласти з підвищеними характеристиками міцності, які за рівнем експлуатаційних властивостей та вартістю конкурують з ТПУ і можуть замінити їх в традиційних областях застосування.

**РЕЗЮМЕ.** Исследована надмолекулярная структура полимерных смесей полиуретановый эластомер—поливинилхлорид. Показано влияние химического строения полиуретановых эластомеров, синтезированных на основе кристаллизующегося сложного олигоэфира, на образование наногетерогенной структуры в смесях с ПВХ, пластифицированным ПВХ и деформационно-механические свойства композитов. Получены новые наноструктурированные термоэластоласти с повышенными характеристиками прочности.

SUMMARY. Permolecular structure of polyvinylchloride—polyurethane elastomers blends are investigated. Influence of a chemical structure polyurethane elastomers synthesized based on crystallisable polyester in PVC ore plasticized PVC blends on formation of a nanostructure and physical-mechanical properties of composites are studied. New nanostructurized thermoplastic elastomers with heightened strength characteristics are created.

1. Штаркман Б.П. Получение и свойства поливинилхлорида. -М.: НИИТХИМ, 1978.
2. Тиниус Р. Пластификаторы. -М.: Химия, 1964.
3. Омельченко С.И., Кадурина Т.И. Модифицированные полиуретаны. -Киев: Наук.думка,1983.
4. Huang Chenydi, Chen Jiong // Polym.-Plast. Technol. and Eng. -1994. -33, № 5. -P. 615—625.
5. Kim Yiyeon, Won-Yei Cho, Chang-Sik Ha // J. Appl. Polym. Sci. -1999. -71, № 3. -P. 415—422.
6. Chang-Sik Ha, Yiyeon Kim, Won-Ki Lee et al. // Polymer. -1998. -39, № 20. -P. 4765—4772.
7. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. -Алма-Ата: Наука, 1977.
8. Мальшева Т.Л. // Композиционные полимерные материалы. -1998. -20, № 1. -С. 32—37.
9. Xiao F., Shen D., Zhang X. // Polymer. -1987. -28, № 13. -P. 2335—2345.
10. Мальшева Т.Л., Матюшов В.Ф., Синельников С.И. // Композиц. полимер. материалы. -1995. -№ 57. -С. 18—24.
11. Мальшева Т.Л., Головань С.В. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 63—68.
12. Мальшева Т.Л., Головань С.В., Климчик Д.О. // 29 междунар. конф. "Композиционные материалы в промышленности", 1–5 июня, Ялта, 2009. -С. 274—277.
13. Лунатов Ю.С., Шилов В.В., Близнюк В.Н. // Высокомолекуляр.соединения. Сер. А. -1986. -28, № 8. -С. 1712—1718.
14. Тагер А.А. // Композиц. полимер. материалы. -1987. -Вып. 33. -С. 3—9.
15. Garcia D. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. -1986. -27, № 1. -P. 259—260.
16. Gifford K.R. // Plast.and Rubber: Mater and App1.-1980. -5, № 4. -P. 161—164.
17. Пат. России 2049096, МКИ5 С 08G 18/08, 18/82, С 08J 3/03, C08L 75/02. -Опубл. 27.03.95.
18. Ziska J.J., Barlow J.W., Paul D.R. // Polymer. -1981. -22, № 7. -P. 918—923.
19. Chacatran P.H., Kiseleva R.S., Zelenev J.V. // Acta polym. -1986. -№ 8. -P. 483—486.
20. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. -М.: Химия, 1976.
21. Ватулев В.Н., Лантий С.В., Керча Ю.Ю. // Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1987.
22. Киселева Р.С., Миндияров Х.Г., Ионкин В.С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1972. -14, № 9. -С. 2078—2083.

Інститут хімії високомолекулярних сполук  
НАН України, Київ

Надійшла 18.02.2010

УДК 678.746.744-13

**В.Є. Левицький, А.В. Ганчо, В.С. Моравський, О.В. Суберляк**

### **ВПЛИВ ПРИРОДИ РОЗЧИННИКА НА СТРУКТУРНІ ПАРАМЕТРИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛІВІНІЛПРОЛІДОНУ**

Проведено віскозиметричні дослідження водних і спиртових розчинів полівінілпролідону з метою встановлення впливу природи розчинника, температури та молекулярної маси полімеру на конформаційні перетворення макромолекул. Встановлено структурні параметри макромолекул та їх залежність від температури, природи розчинника та молекулярної маси полівінілпролідону.

**ВСТУП.** На даний час розчини високомолекулярних сполук знаходять широке використання для створення сучасних матеріалів з унікальними властивостями, розроблення і вдосконалення прогресивних технологій та методів у різноманітних галузях тощо. Поширеним методом керованого

регулювання властивостей полімерних матеріалів є їх модифікація внаслідок сорбції різноманітних речовин, у тому числі і високомолекулярних, з розчину на полімерній поверхні [1—3]. Насамперед, велику увагу приділяють сорбції високомолекулярних речовин, що містять функціонально-активні

© В.Є. Левицький, А.В. Ганчо, В.С. Моравський, О.В. Суберляк, 2011