

МОДИФІКУВАННЯ ДІ(2-ЕТИЛГЕКСИЛ)-О-ФТАЛАТОМ НАНОСТРУКТУРОВАНОЇ СУМІШІ ПОЛІЕТЕРУРЕТАНСЕЧОВИННОГО ЕЛАСТОМЕРУ З ПОЛІВІНІЛХОРИДОМ

Малышева Т.Л., Толстов О.Л.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, malysheva_tat@ukr.net

Модифікування полівінілхлориду (ПВХ) поліуретановими еластомерами (ПУ) та низькомолекулярними пластифікаторами дозволяє створювати функціональні матеріали багатоцільового призначення з принципово новим комплексом експлуатаційних властивостей. В якості низькомолекулярних пластифікаторів (НП) застосовують різні класи хімічних сполук. Домінуючу частину використовуваних НП займають естери фталевої кислоти, які характеризуються високою тепло- і світлостійкістю та дешевше за багато інших пластифікаторів, наприклад себацінатів і адипінатів.

Введення ПУ в пластифіковані композиції ПВХ сприяє зниженню міграції низькомолекулярного пластифікатора, одержанню матеріалів з хорошою оливістійкістю, підвищеною динамічною втомленою міцністю, які по гідро- та хімістійкості, негорючості і вартості перевершують поліуретанові термоеластоласти і замінюють останні в традиційних областях їх застосування. Дослідження сумішей пластифікованого ПВХ з ПУ нечисленні і сумісність компонентів залежить від хімічної будови еластомеру [1,2]. Зниження концентрації жорстких блоків в термопластичних поліуретанах приводить до поліпшення сумісності з пластифікованим ді(2-етилгексил)-о-фталатом(ДОФ) ПВХ. Раніше в роботі [3] повідомлялося про створення наноструктурованих композитів на основі сумішей ПВХ або пластифікованого ДОФ ПВХ з поліуретановими еластомерами, синтезованими на основі олігоестерів.

Метою даної роботи є дослідження впливу ДОФ на сумісність полімерів в наноструктурованій суміші поліетеруретан сечовинного еластомеру (ПУС) з ПВХ і механічні властивості композитів.

Для отримання полімерних сумішей використовували ПУС, синтезований на основі олігоокситетраметиленгліколю $MM=1000$, 2,4-толуїлендіізоціанату, 2,4-толуїлендіаміну з концентрацією жорстких сегментів 32 % та $[\eta]_{DMFA}=0,06$ м³/кг і ПВХ з концентрацією хлору за даними елементного аналізу 56,3% та середньов'язкісною молекулярною масою 80 000. Для модифікування використовували ДОФ ($C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$) з густиною $0,980 \cdot 10^{-3}$ кг/м³. Плівкові матеріали товщиною 200-300 мкм отримували поливом розчину вихідних компонентів у ДМФА на фторопластову підложку з подальшою термообробкою за температури 60-70 °С до сталої ваги.

ІЧФ-спектри полімерів та композитів отримували за допомогою спектрометра "Тензор-37" з Фур'є перетворенням в діапазоні 400-4000 см⁻¹. Плівкові зразки товщиною 10-15 мкм отримували з розчину ДМФА на фторопластових підкладках з наступною термообробкою за температури 343 К до повного видалення розчинника.

Відомо, що у системах ПВХ – фталатний пластифікатор відбуваються дисперсійні, диполь-дипольні взаємодії і утворюються водневі зв'язки між естерними групами пластифікатора і α -воднем ПВХ, а також π -електронами бензольного кільця і вільними 3d-орбіталями атомів Cl макромолекул полімеру з утворенням просторової сітки [4]. Значення параметра взаємодії Флорі-Хагінса ДОФ з ПВХ дорівнює -0,03. Низькомолекулярні пластифікатори вводять в поліуретанові композиції для регулювання їх реологічних, термічних та фізико-механічних властивостей. Поведінка ПУ з різною будовою гнучкої і жорсткої фази залежно від хімічної будови пластифікатора може бути як цілком закономірним, так і "аномальним" з позиції традиційного погляду на процес пластифікації полімеру.

Проникнення ДОФ в полімер зв'язано з подоланням міжмолекулярних взаємодій і суттєво залежить від хімічної будови вихідних компонентів і щільності упаковки макромолекул в системі. Вплив ДОФ на сітку водневих зв'язків (ВЗ) в еластомері ПУС і

нанокомпозиті ПУС з вмістом 30 в.ч. ПВХ, стабілізованого міжфазними ВЗ типу $\text{NH}^{\delta+} \dots \text{C}^{\delta-}$ досліджували методом ІЧ-спектроскопії. Дослідження морфології композиту ПУС/30ПВХ методом СЕМ показало, що формування енергетично сильної фізичної сітки міжфазних взаємодій призводить до диспергування термопласту у еластомерній матриці на наногетерогенному рівні [5]. Розподіл $\text{C}=\text{O}$ -груп за енергією зв'язування ВЗ оцінювали по смузі Амід І, а загальний ступінь NH_b -груп, які утворюють ВЗ – за смугами в області $3230\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. Для розкладання смуги Амід І використовували стандартну програму "Gaussian", при цьому було зроблено допущення, що інтегральні коефіцієнти поглинання індивідуальних смуг співпадають. Як внутрішній стандарт використовували смугу деформаційних коливань зв'язків C-H метильної групи в області $1370\text{--}1375\text{ см}^{-1}$. ІЧФ-спектри ПУС і його сумішей з ДОФ і ПВХ наведені на рис., а інтенсивності характеристичних смуг - у табл. 1.

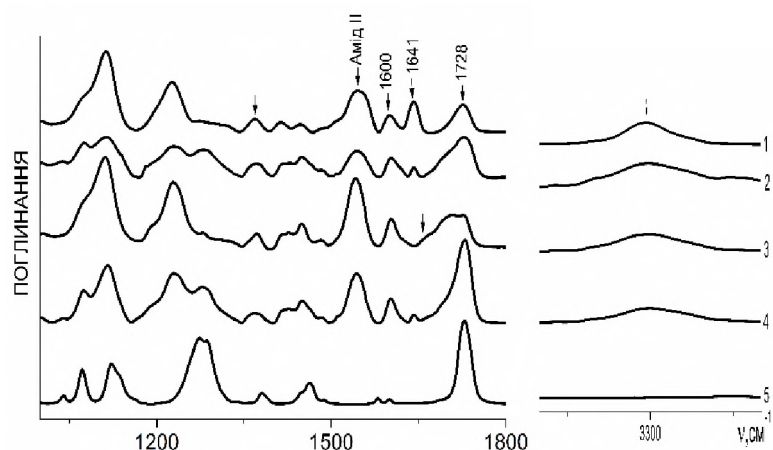


Рис.1 ІЧ-спектри еластомеру ПУС (1) та композитів ПУС/30ДОФ (2), ПУС/30ПВХ (3), ПУС/30ПВХ-ДОФ (4) і ДОФ (5)

Таблиця 1

Інтенсивність характеристичних смуг в спектрах ПУС і композитах

Зразок	$\text{C}=\text{O}_{cb}$		$\text{C}=\text{O}_{1728}$	Амід ІІ		D_{1600}	NH_b		
	D_{1641}	$\alpha, \%$	D_i	$\delta, \text{см}^{-1}$	D_i		$\nu, \text{см}^{-1}$	D_i	A_{NH}
ПУС	2,26	35,0	2,07	1545	3,32	1,19	3292	1,78	8,20
ПУС/30ДОФ	0,68	4,5	3,12	1543	1,95	1,36	3298	2,40	-
ПУС/30ПВХ	-	-	2,18	1541	4,67	1,86	3294	1,36	8,23
ПУС/30ПВХ	0,55	2,6	6,50	1543	4,20	1,30	3298	1,25	-

В спектрі еластомеру спостерігається смуга валентних коливань асоційованих сечовинних карбонільних груп ($\text{C}=\text{O}_{cb}$) при 1641 см^{-1} , інтенсивна смуга Амід Із максимум 1728 см^{-1} і смуга 3292 см^{-1} (валентні коливання NH_b -груп, зв'язаних ВЗ). В еластомері відбувається фазове розшарування гнучких та жорстких сегментів (ЖС) і доля $\text{C}=\text{O}_{cb}$ складає 35%. В спектрі еластомеру модифікованого 30 в.ч. ДОФ на 100 в.ч. еластомеру (ПУС/30ДОФ) спостерігається зменшення інтенсивності смуги 1641 см^{-1} та долі $\text{C}=\text{O}_{cb}$ -груп до 4,5 % і відповідно суттєве зростає оптична густина смуги 1728 см^{-1} , яка відповідає валентним коливанням неасоційованих уретанових карбонільних груп ($\text{C}=\text{O}_{uf}$) еластомеру та пластифікатору. Сильне зростання в спектрі інтенсивності смуги 3298 см^{-1} свідчить про утворення ВЗ між NH -групами еластомеру і карбонільними групами ДОФ, що призводить до погіршення асоціації ЖС в системі і, як видно з даних табл.2, суттєвому зниженню міцності на розрив (σ), модулю пружності при 100 % подовженні (E_{100}) та підвищенню відносного подовження (ϵ).

Механічні властивості композитів

Зразок	Концентрація ДОФ, %	σ , МПа	E_{100} , МПа	ϵ , %
ПУС	-	31	11	600
ПУС	30	18	8	350
ПУС/30ПВХ	-	46	20	300
ПУС/30ПВХ	10	41	16	370
ПУМ/30ПВХ	30	34	10	500

В нанокompозиті утворення сітки ВЗ між NH і C=O групами ЖС ПУС з активними групами хлорполімеру призводить до руйнування доменної структури в еластомерній матриці, внаслідок чого в спектрі зникає смуга 1641 см^{-1} і з'являється плече на контурі смуги Амід I в області $1665\text{-}1675\text{ см}^{-1}$ валентних коливань неасоційованих сечовинних груп, а також відбувається зсув смуги валентних коливань NH_2 -груп у високочастотну область при цьому інтегральна інтенсивність (A_{NH}) її не знижується, а оптична густина смуги Амід II і смуги 1600 см^{-1} підвищується в середньому на 40 і 14 % відповідно. При введенні на 100 в.ч. нанокompозиту 30 в. ч. ДОФ (ПУС/30ПВХ-ДОФ) в спектрі з'являється смуга 1641 см^{-1} (доля C=O_{cb}-груп складає близько 2,6 %) і знижується інтенсивність смуг Амід II, 1600 см^{-1} та 3298 см^{-1} . Ці зміни в спектрі зумовлені частковим руйнуванням міжфазних полімер-полімерних взаємодій і відновленням асоціації ЖС в еластомерній матриці. Оскільки концентрація NH_2 -груп при утворенні ВЗ між полярними групами еластомеру і пластифікатором не зростає, можна припустити переважне розташування ДОФ в фазі ПВХ. Раніше було встановлено [5], що при ослабленні міжфазних взаємодій в наноструктурованих полімер-полімерних системах зростає розмір частинок дисперсної фази хлорполімеру в еластомерній матриці і погіршуються механічні властивості композитів. При модифікуванні нанокompозиту ПУМ/30ПВХ ДОФ ослаблення міжфазних взаємодій також сприяє частковому фазовому розділенню компонентів в гетерогенній системі зниженню міцності композиту.

Отже, для модифікування наноструктурованих систем ПУС-ПВХ, стабілізованих сильними водневими зв'язками, можна використовувати полярні сполуки в незначній кількості.

1. Chang-Sik Ha, Yiyeon Kim, Won-Ki Lee Fracture toughness and properties of plasticized PVC and thermoplastic polyurethane blends // Polymer. – 1998. – Vol.39, № 20. – P.4765-4772.

2. Kim Y., Cho W.-Y., Ha C.-S. Dynamic mechanical and morphological studies on the compatibility of plasticized PVC/thermoplastic polyurethane blends // J. Appl. Polym. Sci. – 1999. – Vol.71, №3. – P.415-422.

3. Малишева Т.Л., Головань С.В., Новіченко В.М. Особливості надмолекулярної структури сумішей поліуретановий еластомер-полівінілхлорид // Укр.хим.журн. – 2011. – Т. 77, №6. – С.119-124.

4. Штаркман Б.П. Получение и свойства поливинилхлорида.-М.:НИИТХИМ, 1978.- 431с.

5. Малышева Т.Л., Головань С.В., Климчук Д. А. Межфазные взаимодействия в наноструктурированных полимер-полимерных смесях // Наносис. наноматер. нанотехнол. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 687-699.