

УДК: 678.01:678.7-13:678.541

Прищеплений блоккополімер на основі функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом і рідкого каучуку. Синтез, структура, властивості

В.Д. Мишак, О.М. Сірик, В.К. Грищенко, Є.В. Лебедєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Синтезовано прищеплений блоккополімер (ПБК) на основі функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом та макродіізоціанату на основі рідкого каучуку, структура якого підтверджена методом ІЧ-спектроскопії. Методами термічного гравіметричного аналізу (ТГА) і диференційної скануючої калориметрії (ДСК) вивчені фізико-хімічні характеристики ПБК. Встановлено, що отриманий ПБК характеризується підвищеною термостійкістю, в порівнянні з вихідними компонентами, а температура склування має тенденцію до зсування в бік нижчих температур. Показано ефективність використання ПБК як компатибілізатора для композиційних матеріалів на основі вторинного поліпропілену та гумової крихти.

Ключові слова: прищеплений блоккополімер, кополімер етилену з вінілацетатом, композиційні матеріали, ІЧ-спектроскопія, ТГА, ДСК.

Виробництво та споживання синтетичних полімерних матеріалів зростає з кожним роком і вже перевищує за обсягами виробництво таких традиційних матеріалів як чорні та кольорові метали, скло, кераміка. На відміну від природних, синтетичні полімери не біодеградабельні, а стійкі до дії природних факторів. Накопичення полімерних відходів перетворилося на нагальну екологічну проблему, що зумовлює забруднення навколишнього середовища. Одним із методів вирішення цієї проблеми є рециклінг полімерних відходів, який з економічного погляду найбільш доцільний при створенні композиційних матеріалів, у тому числі гумопластів. Такі композиційні полімерні матеріали широко використовуються в різних галузях економіки [1–10].

Однак, у своїй більшості композиційні матеріали на основі термопласту та гумової крихти характеризуються низькими фізико-механічними показниками, що пов'язано як з термодинамічними, так і технологічними проблемами [11–13]. Зростаючі вимоги до покращення їхніх властивостей, таких як жорсткість, пластичність, ударна міцність, в'язкість розтопу та інші, стимулюють розвиток матеріалознавчих досліджень. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є модифікація полімерних сумішей і композитів. Відомо, що як ефективні модифікуючі добавки широко використовують компатибілізатори – статистичні, блок-, прищеплені кополімери або полімери, які містять функціональні групи, близькі за хімічною природою одному або обом полімерним компонентам

суміші і є можливість впливати на властивості таких полімерних систем за рахунок спорідненості компонентів, покращення адгезії у міжфазній області, зниження поверхневого натягу [14–19].

У попередніх наших роботах [20, 21] вивчені умови синтезу, структура, властивості функціоналізованих методом амінолізу кополімерів етилену з вінілацетатом (КЕВА) з різним вмістом вінілацетатних груп і, відповідно, різним вмістом прищеплених функціональних гідроксильних (ОН) груп, вивчені властивості гумонаповнених полімерних композитів, модифікованих за допомогою таких функціоналізованих КЕВА. Викликає науковий інтерес вивчення можливості отримання прищеплених блоккополімерів (ПБК) з хімічнобудованими блоками олігодієнів у молекулярні ланцюги блоків функціоналізованих термопластів (севіленів) та використання їх як компатибілізаторів при отриманні композиційних матеріалів на основі вторинних термопластів і еластомерів. Такі прищеплені блоккополімери мають у своєму складі блоки, які близькі за хімічною природою компонентам полімерної матриці (поліолефіну – вторинному поліпропілену та еластомеру – гумовій крихті) і сприятимуть їхній термодинамічній сумісності, адгезії та покращенню фізико-механічних і експлуатаційних характеристик.

Мета роботи – синтез прищепленого блоккополімеру на основі функціоналізованого КЕВА і макродіізоціанату (МДІ) на основі рідкого каучуку “Krasol LVH-3000”, дослідження структури, властивостей та

використання його як компатибілізатора при створенні композиційних полімерних матеріалів на основі вторинного поліпропілену (ВПП) і дисперсної гумової крихти (ГК).

Експериментальна частина.

Прищеплений блоккополімер (ПБК) був синтезований в результаті реакції уретаноутворення між гідроксильними групами функціонализованого КЕВА та NCO-групами МДІ на рідкому каучуку “Krasol LBH-3000”.

У роботі використали кополімер етилену з вінілацетатом марки „Еватан” 4055, вміст ВА груп в якому 40% (продукт фірми „Атофіна”, Франція). Функціоналізацію термопласту проводили реакцією амінолізу. Як функціоналізуючий агент використовували моноетаноламін. Вміст гідроксильних груп у функціонализованому КЕВА становить 1,48 % мас. Детально методика амінолізу, структура і властивості функціонализованого КЕВА описані авторами в роботах [20, 21].

МДІ отримували шляхом взаємодії олігодієнового каучуку з кінцевими гідроксильними групами “Krasol LBH-3000” та 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ). Кінетику синтезу МДІ вивчали методом ІЧ-спектроскопії. За отриманими під час перебігу реакції спектрами визначали зміну інтенсивності максимуму 2270 см^{-1} , яку відносять до валентних коливань NCO-груп, кількість яких зменшується в результаті реакції уретаноутворення. За внутрішній стандарт було прийнято максимум інтенсивності смуги 2947 см^{-1} в спектрі вихідного олігомеру, який відповідає за валентні коливання СН-групи. Для кожної точки вимірювань розраховували відношення інтенсивності коливань стандартного максимуму СН-груп (з врахуванням фону) до інтенсивності коливань максимуму NCO-груп і шляхом математичної обробки цих результатів визначали відсоток NCO-груп, що залишилися в реакційній суміші, який в подальшому використовували для побудови кінетичної кривої залежності вмісту NCO-груп від часу проведення реакції. Детально методика синтезу МДІ описана в роботі [22]. Готовий макроізоціанат має в'язкість порядку 6 і 150 Па·с за температури 70 і 20 °С відповідно.

Синтез прищепленого блоккополімеру (ПБК) проводили за реакцією уретаноутворення між ОН-групами функціонализованого Еватану 4055 та NCO-групами МДІ на рідкому каучуку (РК), за мольного співвідношення ОН:NCO = 1:1. Для цього брали 20 %-вий розчин функціонализованого Еватан 4055 у

толуолі та поміщали його у тригорлий реактор, оснащений мішалкою та зворотним холодильником і додавали МДІ. Як каталізатор використовували дибутилдилаурат олова. Суміш ретельно перемішували протягом 0,5 год., потім підвищували температуру піщаної бані до 70 °С. Періодично відбирали проби для визначення вмісту ізоціанатних груп. Реакцію припиняли при зникненні NCO-груп.

Структурні особливості синтезу ПБК вивчали методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектрометр TENSOR-38, з Фур'є перетворенням, фірми BRUKER, Німеччина). Рідини знімали між пластинками NaCl, полімерні зразки – з використанням приставки НПВО та методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК), з використанням калориметра марки Q 2000 (TA Instrument, США) в атмосфері азоту та інтервалі температур від -90 до +200 °С, вага зразків становила 0,008–0,018 г. У процесі вимірювань використаний режим сканування зразків «нагрівання-охолодження-нагрівання», при цьому для аналізу зразків матеріалів використані криві ДСК, отримані при першому нагріванні, для аналізу температурних переходів – криві ДСК, отримані при другому нагріванні, що виключає можливість впливу передісторії отримання зразків. За температуру склування зразків (T_g) прийнято середню ендотермічного переходу, на кривій температурної залежності теплоємності (ΔC_p), за температуру плавлення зразків взято температуру піків ендотерм плавлення, при цьому площу під піком ендотерм плавлення зразків прийнято за ентальпію плавлення ($\Delta H_{пл}$). Теплофізичні властивості та термостійкість зразків ПБК і вихідного та функціонализованого КЕВА вивчали методом термогравіметричного аналізу, в атмосфері азоту, за швидкості нагрівання 20 °С/хв., у діапазоні температур 20–700 °С на дериватографі Q 50 (TA Instrument, США), що забезпечувало всю область можливих втрат мас.

Ефективність використання синтезованого ПБК як компатибілізатора вивчали шляхом оцінки фізико-механічних характеристик (розривної міцності при розтязі і відносного видовження) зразків композиційних матеріалів на основі ВПП і ГК, фракції 0,05–0,20 мм (ГК отримана з відпрацьованих шин на черв'ячно-роторному диспергаторі-екструдері „Декчер” методом високотемпературного зсувного подрібнення) [23]. Композиційні матеріали отримували шляхом механічного змішування, за відповідного співвідношення компонентів (табл. 1), з подальшою

Таблиця. 1. Склад полімерних композицій

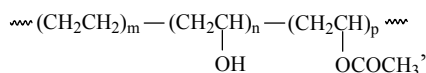
№ зразку	ВПП % мас.	ГК % мас.	Компатибілізатор, БК(Еватан 4055 функц.+МДІ на РК), % мас.
1	60	40	-
2	60	40	3
3	60	40	5
4	60	40	10

гомогенізацією отриманих сумішей в одношнековому екструдері з діаметром шнека 12 мм і відношенням довжини шнека (L) до діаметра (d) ($L/d=17$). Температура в зонах нагрівання становила 30, 145, 165 °С. Отриманий екструдат подрібнювали і формували з нього методом прямого пресування зразки для фізико-механічних випробувань, у вигляді двосторонніх лопаток (ГОСТ 1636-78) на лабораторному гідравлічному пресі моделі СН4386 („CARVER”, США), за температури 110 °С (для прищепленого блоккополімеру) та 180 °С (для композицій), тиску 3 МПа, часу витримання 6 хв. і подальшого охолодження зразків до $T=20$ °С під тиском.

Випробування зразків на розривну міцність (σ_p) і відносне видовження (ϵ) проводили на розривній машині для випробувань пластмас 2166 Р-5 за ГОСТ 11262-80, за швидкості деформації 20 мм/хв., робоча зона становила 40 мм. Визначали граничне значення σ_p і ϵ , і розраховували їх середнє значення за п'ятьма зразками.

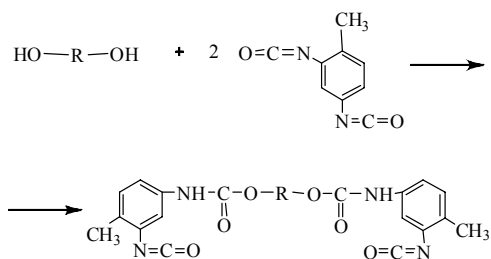
Результати дослідження та їх обговорення.

Для отримання ПБК використовували функціоналізований за методикою [20] КЕВА із вмістом ОН-груп 1,48 % мас., склад макромолекул якого можна подати таким чином (розподіл ланок у полімерному ланцюзі статистичний):



де $m=82,16$; $n=3,35$; $p=14,49$.

Макродізоціанат отримували шляхом взаємодії олігодієнового каучуку з кінцевими гідроксильними групами “Krasol LBH-3000” та 2,4-толуїлендізоціанату (ТДІ) за мольного співвідношення ОН:NCO=1:2 за схемою:



де R: $-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_q-$

Визначений методом амінного еквівалента масовий відсоток NCO-груп у МДІ на основі низькомолекулярного каучуку несуттєво відрізняється від теоретичного (2,24 %) і становить 2 %.

Структуру і кінетику реакції синтезу МДІ досліджували методом спектрального аналізу [24,25]. На рис. 1 подані спектри вихідного гідроксильмісного рідкого каучуку “Krasol LBH-3000” (крива 1) і МДІ на його основі (крива 2). Видно, що утворений МДІ (крива 2) характеризується появою інтенсивної смуги з максимумом 2270 cm^{-1} , яка вказує на наявність

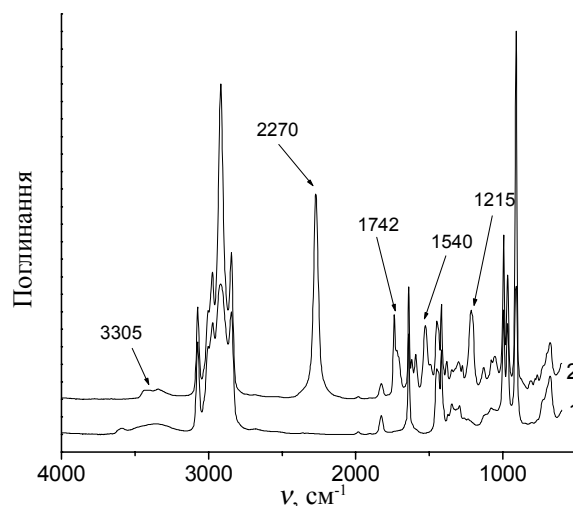


Рис. 1. ІЧ-спектри: 1 – рідкого каучуку “Krasol LBH-3000”; 2 – МДІ

NCO-груп. З'являються характерні для МДІ смуги деформаційних і валентних коливань NH-груп з максимумами 1540, 3305 cm^{-1} відповідно (крива 2), та зникає широка смуга в області 3300–3500 cm^{-1} в спектрі РК (крива 1), яка відповідає за валентні коливання ОН-груп, що підтверджує перебіг реакції уретаноутворення. На спектрі МДІ (крива 2), у порівнянні зі спектром вихідного рідкого каучуку (крива 1), з'являються також інтенсивні максимуми 1742 та 1215 cm^{-1} , що відповідають за валентні коливання зв'язків C=O та C–O уретанової групи відповідно [25].

Кінетику реакції синтезу МДІ на рідкому каучуку (конверсії NCO-груп та утворення уретанових) досліджували методом ІЧ-спектроскопії (рис. 2). З отриманої залежності видно, що кінетична крива має дві характерні області. Перша, тривалістю 20 хв., характеризується крутим нахилом, що вказує на високу швидкість перебігу реакції уретаноутворення

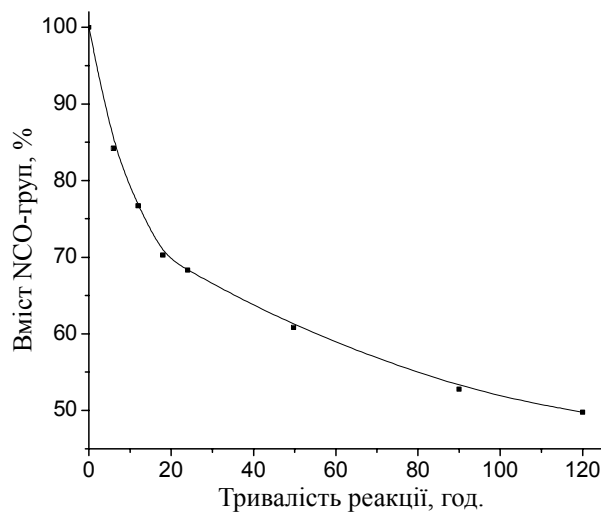
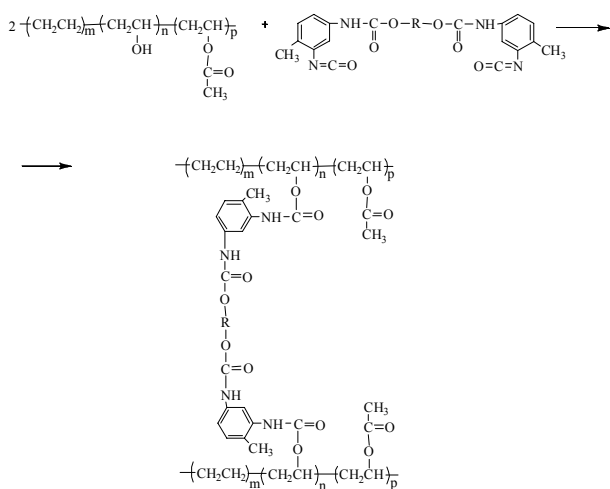


Рис. 2. Кінетика утворення МДІ на рідкому каучуку “Krasol LBH-3000”

(протягом 20 хв. NCO-групи ТДІ прореагували на 30 %). Друга, тривалістю 100 хв., характеризується більш пологим нахилом і вказує на зниження швидкості реакції, що, на нашу думку, можна пояснити підвищенням в'язкості системи. Загальна тривалість процесу синтезу МДІ становить 120 хв. Концентрація NCO-груп МДІ у результаті синтезу зменшується до 50 %.

Отриманий МДІ був використаний для синтезу ПБК за реакцією уретаноутворення між OH-групами функціоналізованого Еватану 4055 та NCO-групами МДІ за мольного співвідношення OH:NCO=1:1.

Схема реакції наведена нижче:



де $R : -\left(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right)_q$.

Структуру отриманого блоккополімеру досліджували методом спектрального аналізу. На рис. 3 наведені ІЧ-спектри МДІ на "Krasol LBH-3000" (крива 1), функціоналізованого Еватану 4055 (крива 2), вихідної реакційної суміші (Еватан 4055 функц.+МДІ на "Krasol LBH-3000") та 4 – ПБК

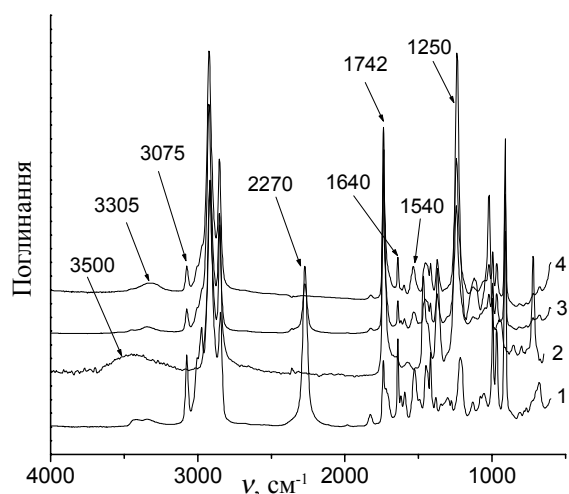


Рис. 3. ІЧ-спектри: 1 – МДІ на "Krasol LBH-3000"; 2 – функціоналізованого Еватану 4055; 3 – вихідної реакційної суміші (Еватан 4055 функц.+МДІ на "Krasol LBH-3000") та 4 – ПБК

реакційної суміші (Еватан 4055 функц. + МДІ) для синтезу прищепленого блоккополімеру (крива 3) та синтезованого ПБК (крива 4).

При суміщенні функціоналізованого Еватану 4055 (крива 2) та МДІ на "Krasol LBH-3000" (крива 1) отримали реакційну суміш (крива 3), яка має широке плато в області 3300–3500 cm^{-1} , яке відповідає за валентні коливання OH-групи функціоналізованого KEVA, та інтенсивний максимум 2270 cm^{-1} характерний для NCO-групи МДІ. В результаті перебігу реакції уретаноутворення між OH-групами функціоналізованого Еватану 4055 та NCO-групами МДІ був отриманий ПБК (крива 4), на спектрі якого відсутній максимум NCO-групи 2270 cm^{-1} , та широке плато OH-групи 3300–3500 cm^{-1} . Натомість з'являються смуги валентних і деформаційних коливань NH-групи з максимумами 1540, 3305 cm^{-1} відповідно (крива 4), смуги валентних коливань зв'язків C=O та C–O уретанової груп з максимумами 1742 та 1250 cm^{-1} відповідно, що підтверджує утворення уретанових груп. Крім того, спектр отриманого блоккополімеру має смуги валентних і деформаційних коливань подвійних зв'язків з максимумами 3075 та 1640 cm^{-1} відповідно каучукової частини кополімеру, та інтенсивні смуги 1742 cm^{-1} і 1370 cm^{-1} , що відповідають за валентні коливання C=O естерних груп –O–C(O)–R і деформаційні коливання CH_3 -груп у $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OR}$, коливання етерних груп C–O в $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OR}$ в області 1238 cm^{-1} , які характерні для ВА груп термопластичної частини прищепленого блоккополімеру [25].

Структурні особливості та теплофізичні характеристики (теплоту плавлення, питому теплоємність, температурні переходи – склування, плавлення) синтезованого ПБК і вихідних компонентів досліджували методом ДСК [26]. Як відомо [26–28], характеристики температурних переходів блок- і прищеплених кополімерів залежать від цілого ряду факторів, які впливають на мікрофазовий розподіл і відповідно будову, розміри, форму мікрофаз. Це, зокрема, молекулярна маса, концентрація блоків, параметри розчинності компонентів та інші. Типові експериментальні термограми ДСК синтезованого ПБК і вихідних компонентів наведені на рис. 4, а відповідні їм теплофізичні характеристики зразків наведені в табл. 2. Як видно з наведеної термограми ПБК (крива 3), введення в структуру функціоналізованого KEVA додаткового блоку МДІ на основі олігодієну і 2,4-ТДІ не привело до появи нових релаксаційних і фазових переходів і вона за формою та температурними переходами подібна до термограми вихідних компонентів – функціоналізованого KEVA 4055 і МДІ. Аналіз термограми ПБК свідчить про те, що для неї характерне аномально низьке значення питомої теплоємності ΔC_p (0,324 Дж/(г·град) 2-е прогрівання), в той час як вихідні компоненти KEVA 4055 і МДІ мають значення ΔC_p 0,893 і 0,445 Дж/(г·град) відповідно. Крім

Таблиця 2. Теплофізичні характеристики вихідного та функціоналізованого Еватану 4055 і прищепленого БК на основі функціоналізованого КЕВА та рідкого каучука

Полімер	T початку	T кінця	ΔT , °C	T_c , °C	ΔC_p , Дж/ (г·град)	T_m , °C	ΔH_m , Дж/г
	склування, °C						
Еватан 4055 вихідний	-36,92	-0,16	37	-34	0,978	57	4
Еватан 4055 функціоналізований	-37,6	-11	26,6	-31	0,893	58	5
ПБК	-41,5	-28,7	11	-36,8	0,324	53	1,19
МДІ	-43,1	-35,4	7,7	-38	0,445		

цього, з аналізу експериментальних даних (табл. 2), отриманих з термограми ПБК і його вихідних компонентів, видно, що термограма ПБК характеризується суттєвим звуженням інтервалу температурного переходу склування (ΔT), який дорівнює близько 11 °C (початок – 41,5 °C, закінчення – 28,7 °C), в той час як для вихідного функціоналізованого КЕВА 4055 температурний інтервал склування (ΔT) становить -25 °C (1-е прогрівання (початок -35,9 °C, закінчення – -10,2 °C), а для другого прогрівання – близько -27 °C. Спостережені аномальні прояви на термограмі ПБК низького значення питомої теплоємності (ΔC_p) і звуження інтервалу температурного переходу склування важко пояснити з погляду структурної будови синтезованого ПБК, оскільки введення в полімер нового блоку МДІ на основі олігодієну і 2,4-ТДІ, як зазначалося вище, не призвело до прояву нових релаксаційних і фазових переходів, які полегшили б трактування структурних змін в полімері. Очевидно, такі аномалії можуть бути пов'язані з особливостями формування

ПБК, зокрема, впливом змішування різнорідних блоків на межі розподілу фаз (гнучких і жорстких), у перехідних міжфазних шарах, в об'ємах мікрофаз і об'єму всього зразка в цілому, подібністю за хімічною будовою блоків і їх близькістю за температурними переходами, а також і можливістю повного змішування різнорідних блоків, відсутністю їх сегрегації, що може вести до прояву тільки одного температурного переходу (в цьому випадку спільної температури склування). В багаточисленних роботах [29–32], присвячених структурним дослідженням блок-, прищеплених блоккополімерів методом ДСК також показані приклади спостережених аномалій характеристик температурних переходів у них і відсутність чіткого розділення компонентів досліджуваних блоккополімерів на мікрофазу та відсутність відповідних проявів релаксаційних і фазових переходів, характерних для гомополімерів або олігомерів, що входять до складу цих блок- чи прищеплених кополімерів.

Визначені експериментально за термограмою ДСК температури склування (T_c) і теплоти плавлення (ΔH_m) ПБК і їх порівняння з відповідними показниками вихідних компонентів показують, що T_c ПБК має тенденцію до зсуву в бік нижчих температур (-36,8 °C), при введенні блоку МДІ на основі олігодієну в структуру ПБК (T_c вихідного функціоналізованого КЕВА 4055 дорівнює -31 °C). Подібні результати низькотемпературного зміщення T_c при введенні гнучких блоків у блоккополімери відмічали також і для інших блоккополімерів [26] і зокрема, кополімерів з гнучкими полібутадієновими блоками [33, 34].

Методом термічної гравіметрії (ТГ) і диференційної термічної гравіметрії (ДТГ) була досліджена термічна стійкість зразків ПБК і полімерних матеріалів на основі вихідного та функціоналізованого Еватану 4055. Результати цих досліджень подані на рис. 5 і в табл. 3. На кривих ТГ ПБК (рис. 5) спостерігаються дві характерні області найбільшої втрати маси зразками, які ідентифікуються на кривих ДТГ як два чітких максимуми, які свідчать про те, що термодеструкція ПБК, як і термодеструкція Еватанів, є ступеневим процесом. Перша стадія з максимальною інтенсивністю за температури 359 °C характеризується величинами втрати маси 13 % (табл. 3) і пов'язана з термодеструкцією кисневмісних вінілацетатних ланок ПБК з виділенням

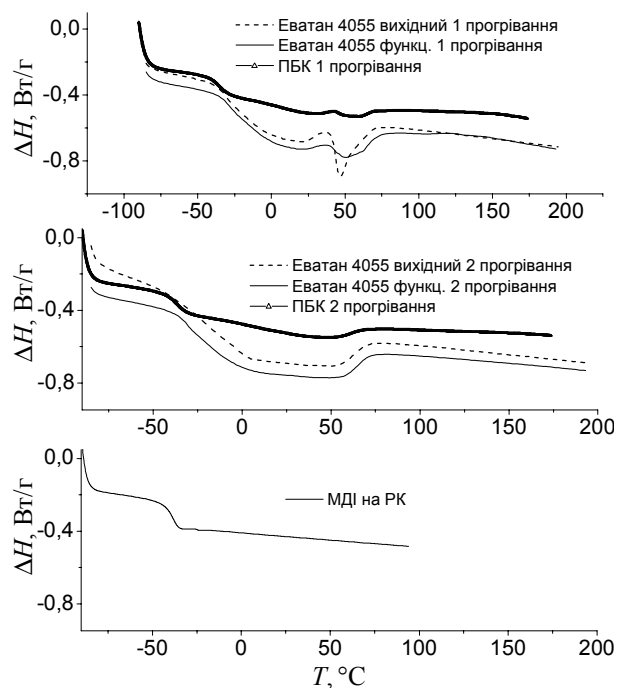


Рис. 4. ДСК термограми плавлення вихідного, функціоналізованого Еватану 4055 і ПБК на основі функціоналізованого КЕВА та РК

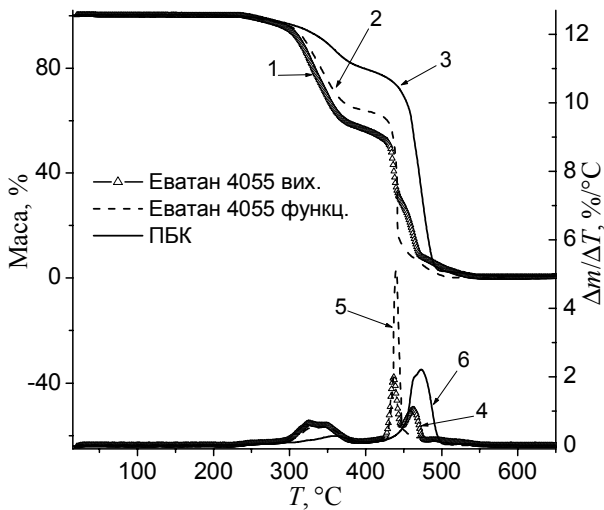


Рис. 5. Втрати маси (Δm) та швидкість втрати маси ($\Delta m/\Delta T$) для ПБК на основі функціоналізованого Еватану 4055 та МДІ і вихідного та функціоналізованого КЕВА. 1, 2, 3 – Δm для вихідного, функціоналізованого Еватану 4055 та ПБК на основі КЕВА та РК, відповідно; 4, 5, 6 – $\Delta m/\Delta T$ для вихідного, функціоналізованого Еватану 4055 та ПБК на основі КЕВА та РК відповідно

оцтової кислоти [35, 36]. Значне зростання інтенсивності втрати маси (до 66,3 %) зразків полімерів спостерігається за температури 473 °C і на кривих ДТГ чітко видно другий максимум. На цій стадії процес термодеструкції відбувається з максимальною швидкістю, що видно з крутизни кривої ТГ і величини максимальної швидкості втрати маси на кривій ДТГ (другий максимум), який пов'язаний з термодеструкцією етиленових ланок молекулярного ланцюга ПБК [21], що залишився після термодеструкції ацетатних ланок та прищепленого блоку МДІ на основі олігодієну.

З аналізу даних табл. 3 і рис. 5 випливає, що отриманий ПБК характеризується високою термостабільністю в межах температур до 290 °C, яка на 20 °C вища термостабільності вихідного Еватану 4055, і на 12 °C – функціоналізованого КЕВА, що можна пояснити утворенням хімічних уретанових зв'язків між ланками макромолекул ПБК [25, 35]. Термостійкість КЕВА в результаті функціоналізації зростає на 8 °C

(табл. 3). Відомо [36–38], що введення полярних груп у бокові ланцюги може приводити до підвищення температури склування, температури термодеструкції за рахунок підвищення енергії міжмолекулярних зв'язків, утворення нових додаткових фізичних зв'язків між полярними ланками макромолекул.

Розглядаючи результати термостійкості зразків ПБК при втраті 50 % маси, їх температури деструкції (T_d) при цьому змінюються з такою ж закономірністю як і при втраті зразками 5 % маси, але різниця в температурах між ПБК і вихідним компонентом – функціоналізованим КЕВА, зростає на фоні загального зростання температури 50 %-вої втрати маси зразками і для ПБК T_d (50 %) дорівнює 465 °C для функціоналізованого Еватану 4055 вона складає 438 °C, різниця температур ΔT_d становить 27 °C, що можна пояснити, як зазначалося вище, утворенням хімічних уретанових зв'язків між блоками ПБК, які є більш термостабільними.

Аналіз даних температур максимальної швидкості втрати маси зразками як ПБК, так і вихідного компонента КЕВА показує, що на кривих ДТГ (рис. 5) видно дві характерні температурні області (два максимуми) найбільшої швидкості втрати маси (Δm). Перший слабо виражений пік на ДТГ для ПБК вказує на термодеструкцію наявних у кополімері кисневмісних структур, зокрема, ацетатних ланок у блоці КЕВА ПБК, при цьому температура максимальної швидкості деструкції становить 359 °C, Δm при цьому дорівнює 13 %. Другий максимум, що спостерігається на кривій ДТГ, носить чітко виражену форму дещо розширену знизу, проявляється за $T_d=473$ °C, максимальна швидкість Δm становить 66,3 %. Для функціоналізованого КЕВА також характерні два максимуми найбільшої швидкості Δm , але вони зсуваються в область нижчих температур на 14 і 33 °C для 1-го та 2-го максимумів відповідно, в порівнянні з кривою ДТГ ПБК і становлять 345 і 440 °C.

Ефективність використання синтезованого ПБК як компатибілізатора вивчали шляхом оцінки фізико-механічних характеристик (розривної міцності при розтязі і відносного видовження) зразків композиційних матеріалів на основі ВПП і ГК, фракції 0,05–0,20 мм.

Таблиця 3. Результати ТГА та ДТГ для вихідного і функціоналізованого КЕВА та ПБК

№п/п	Склад	Температура, при втраті маси 5 %, T_d , °C	Температура максимальної швидкості втрати маси, T_d °C/ % втрати m	Температура, при втраті маси 50 %, T_d , °C	Вогнетривкий залишок (кокс), %
1	Еват. 4055 вих.	298	1 пік – 325/16,0 2 пік – 437/59,3	433	0,3266
2	Еват 4055 функц.	306	1 пік – 345/22 2 пік – 440/56,8	438	0,2267
3	ПБК	318	1 пік – 359/13,2 2 пік – 473/66,3	465	0,8616

Таблиця 4. Фізико-механічні властивості вихідного та функціоналізованого Еватану 4055, севіленів

№п/п	Кополімери етилену з вінілацетатом	σ_b , МПа	ε , %
1	Еватан 4055	6,08	1390,0
2	Еватан 4055 функціоналізований	9,63	1339,2
3	ПБК(Еватан 4055 функц.+МДІ)	9,13	1296,4
4	60% ВПП+40% ГК	10,50	4,8
5	(60% ВПП+40% ГК)+3% ПБК	12,63	3,9
6	(60% ВПП+40% ГК)+5% ПБК	11,68	6,3
7	(60% ВПП+40% ГК)+10% ПБК	9,23	3,9

Як видно з наведених в табл. 4 даних, розривна міцність при розтязі (σ_p) композицій при введенні 3 та 5 % прищепленого блоккополімеру в композиції зростає на 20,0 та 11,2 % відповідно, в порівнянні із σ_p не модифікованої композиції (10,5 МПа) і становить 12,6 і 11,7 МПа, та свідчить про його ефективність як компатибілізатора.

Зростання розривної міцності композицій при введенні ПБК можна пояснити наявністю у його складі блоків (функціоналізованого поліолефіну і олігодієну), які близькі за хімічною природою компонентам полімерної матриці (поліолефіну – вторинному поліпропілену і еластомеру – гумовій крихті), що сприяє їх термодинамічній сумісності на межі розподілу фаз, зменшує міжфазний натяг та покращує адгезію між компонентами.

Отже, за результатами проведеної роботи синтезований прищеплений блоккополімер на основі функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом та макродізоціанату на основі рідкого каучуку, структура якого підтверджена методом ІЧ-спектроскопії. Методами ТГА і ДСК вивчені фізико-хімічні характеристики ПБК. Встановлено, що отриманий ПБК характеризується підвищеною термостійкістю, у порівнянні з вихідними компонентами, а температура склування має тенденцію до зсування в бік нижчих температур. Показано ефективність використання ПБК як компатибілізатора для композиційних матеріалів на основі вторинного поліпропілену і гумової крихти. Міцність композицій при розриві зростає на 20,3 % і залежить від вмісту ПБК.

Література

1. *Cavaliere F., Padella F., Cataldo F.* // J. of Appl. Polym. Sci. - 2003. - V. 90. - P. 1631-1638.
2. *Волков В.П., Зеленецький А.Н., Федосеев М.С., Сизова М.Д., Владимиров Л.В., Сурков В.Д., Зеленецький С.Н., Егорова Н.А.* // Пласт. массы.-2004.- № 10.- С.33-38.
3. *Мишак В.Д., Лебедев Є.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Семиног В.В.* // Полімер журн. – 2006.- 28, № 3.- С.246 - 254.
4. *Кузнецова О.П., Жорина Л.А., Прут Э.В.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.- 2004.- 46, № 2.- С. 275-284.
5. *Серенко О.А., Гончарук Г.П., Кнунянц М.И., Крючков А.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.- 1998.- 40, № 7.- С. 1186-1190.
6. *Трофимова Г.М., Новиков Д.Д., Компаниец Л.В., Мединцева Т.И., Ян Ю.Б., С.В. Прут* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.- 2000.- 42, № 7. - С. 1238-1245.
7. *Бойко В.П., Агеева В.В., Ермольчук Л.В., Семиног В.В., Мишак В.Д., Грищенко В.К., Лебедев Є.В.* // Полімер журн.-2007.- 29, №2. - С.137-143.
8. *Mishak V. D., Lebedev E. V., Gristchenko V. K., Matynya E. P.* // II- Українсько-Польська наукова конференція "Полімери спеціального призначення".- Дніпропетровськ, 2002 - С.104.
9. *Scheirs J.* Polymer Recycling –New York: Wiley, 1998.- chap. 12 - p. 411.
10. *Вольфсон С. А.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С.- 2000. - 42, № 11. - С. 2000-2014
11. *Pramanik P.K., Dickson B.* // Proceedings of ANTEC '95.- Boston, 1995.- P. 3738-3742.
12. *Scaffaro R., Dintcheva N.T., Nocilla M.A., F.P. La Mantia* // Polym. Degrad. Stab.-2005. - 90. - P. 281-287.
13. *Leroy E., Clerc L., Bergeret A., Lopez-Cuesta J.-M., Bretelle A.-S., Jenny P.* // Polymer Testing.-27.-2008. - P. 901-907.
14. *Пол Д., Ньюмен С.* Полимерные смеси (в 2 ч.) – М.: Мир, 1981 – Т. 1. – 548 с.
15. *Лебедев Е.В.* Межфазная область в полимер-полимерных системах. В.кн.: Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. В 2-х т./Под общей ред. Липатова Ю.С.- Киев: Наук. думка, 1986.- С. 74-88.
16. *Сирота А.Г.* Модификация структуры и свойств полиолефинов.-Л.: Химия, 1974.- 152 с.
17. *Керча Ю.Ю., Онищенко З.В., Кутянина В.С., Шелковникова Л.А.* Структурно-химическая модификация эластомеров.- Киев: Наук. думка, 1989.- 232 с.
18. *Нюшей А., Мак-Грат Дж.* Блок-сополимеры - М.: Мир,1980.- 478 с.
19. *Macosko C. W., Guegan P., Khandpur A. K.* // Macromolecules.-1996. - 29. - P. 5590-5598.

20. Мишак В.Д., Грищенко В.К., Сірик О.М., Бойко В.П., Мужев В.В., Лебедєв Є.В. // Полімер. журн. - 2011.- **33**, № 2- С.133-139.
21. Мишак В.Д., Сірик О.М., Грищенко В.К., Мужев В.В., Давиденко В.В., Гомза Ю.П., Лебедєв Є.В. // Полімер. журн.- 2011- **33**, № 3- С. 234-243.
22. Мишак В.Д., Лебедєв Є.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Семиног В.В.// Полімер. журн.-2006.- **28**, №3.- С.246-254.
23. Бойко Т.А., Пасько Н.І., Савельєва Н.В., Поднебесний А.П. // Хімічна промисловість України.- 2003.- **57**, № 4.- С. 50-54.
24. Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
25. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001.-656 с.
26. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохими полимеров.- Л-д.: Химия, Ленинградское отд, 1990.- 256 с.
27. Collected Applications Thermal Analysis. Thermoplastics. // METTLER TOLEDO. - P. 37.
28. Menczel I.D., Prime R.B. Thermal Analysis of Polymers. Copyright.-2009, by I. Wiley and Sons. Incorpor. Publication.- P. 241-319.
29. Кахраманов Н.Т., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р. // Пласт. массы.-2010.- № 11.- С. 20-24.
30. Волков А.М., Рыжикова И.Г., Агафонова А.И., Днепровский С.Н., Старыгин А.В., Билюкова Г.В., Крупенко З.Ф. // Пласт. массы.-2004.- № 5.- С.22-26.
31. Годовский Ю.К., Конюхова Е.В., Малинский Ю.М., Милешкивич В.П., Долгополск С.Б., Щербакова Т.К., Дорофеев Л.П. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.- 1985.- **27**, № 1.- С.73-76.
32. Берштейн В.А., Левин В.Ю., Егорова Л.М., Егоров В.М., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г., Грищенко О.Т. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.- 1987.- **29**, № 11.- С.2360-2366.
33. Advances in progressive thermoplastic and thermosetting polymers, perspectives and applications/ coord.: Mamunya Ye., Iurzhenko M.- Iasi: Tehnoproess, 2012.- 424 p.
34. Inoue T., Ogata S., Kakimoto M., Imai Y. // Macromolecules.- 1984. - **17**, № 7.- P.1417-1419.
35. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций.- М: Химия, 1978.-312с.
36. Шалыганов Э.Ф., Анисимов П.В., Борисов Е.М., Борисов И.Е., Язев В.А. // Каучук и резина.-2005. - № 1.- С.16-18.
37. Yamaki S.V., Prado E.A., Atvars T.D.Z. // Euvr. Polymer J.- 2002.- V.38.- P.1811-1826.
38. Tambe S.P., Singh S.K., Patri M., Kumar D. // J. Progress in Organic Coatings.- 2008.- V.62.- P.382-386.

Надійшла до редакції 2012 р.

Привитой блоксополимер на основе функционализированного сополимера этилена с винилацетатом и жидкого каучука. Синтез, структура, свойства

В.Д. Мышак, Е.Н. Сырык, В.К. Грищенко, Е.В. Лебедев

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Синтезировано привитой блоксополимер (ПБС) на основе функционализированного сополимера этилена с винилацетатом и макродиизоцианата на жидком каучуке, структура которого подтверждена ИК-спектроскопией. Методами термического гравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучены физико-химические характеристики ПБС. Установлено, что полученный ПБС характеризуется повышенной термостойкостью, в сравнении с исходными компонентами, а температура стеклования сдвигается в сторону более низких температур. Показано эффективность использования ПБС как компатибилизатора для композиционных материалов на основе вторичного полипропилена и резиновой крошки.

Ключевые слова: привитой блоксополимер, сополимер этилена с винилацетатом, композиционные материалы, ИК-спектроскопия, ТГА, ДСК.

Graft block copolymer based on functionalized ethylene-vinyl acetate copolymer and liquid rubber. Synthesis, structure and properties

V.D. Myshak, O. M. Siryk, V.K. Grishchenko E.V. Lebedev

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Graft block copolymer (GBC) based on functionalized ethylene-vinyl acetate copolymer and macrodiisocyanate based on liquid rubber was synthesized, the structure of GBC was confirmed by IR-spectroscopy. Physico-chemical characteristics of the GBC were investigated by thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). It was found that the GBC has a higher thermal stability compared with the original components, and the glass transition temperature is shifted to lower temperatures. Efficient use of PBS as compatibilizer for composite materials based on recycled polypropylene and crumb rubber was shown.

Keywords: graft block copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, composites, IR-spectroscopy, TGA, DSC.