

УДК: 678.7 : 678-13 : 678.012 : 665.335.2

Прищеплений блоккополімер на основі функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом і реакційноздатних олігомерів соєвої олії. Синтез, структура, властивості

В.Д. Мишак, О.М. Сірик, В.К. Грищенко, А.П. Сировець, Є.В. Лебедев

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

Синтезовано прищеплений блоккополімер (ПБК) на основі функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом та моноізоціанатуретану на основі реакційноздатних олігомерів соєвої олії, структура якого підтверджена методом ІЧ-спектроскопії та гель-проникної хроматографії. Методами термічного гравіметричного аналізу і диференційної скануючої калориметрії вивчені фізико-хімічні характеристики ПБК. Встановлено, що отриманий ПБК характеризується високою термостійкістю, температура склування кополімеру 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, гель-хроматографія, ТГА, ДСК.

Рослинні олії все частіше використовуються в полімерній хімії як вихідна сировина для синтезу полімерів. На відміну від нафти, ресурси якої обмежені, олія – поновлювальна, екологічно нешкідлива та економічно доступна сировина. Основним компонентом рослинних олій є тригліцериди жирних кислот, які становлять 94–96 % від загальної маси молекули тригліцериду олії. До складу рослинних олій входять олеїнова, ліноленова, лінолева, пальмітинова, стеаринова та арахінова кислоти [1], які відрізняються одна від одної ступенем ненасиченості, положенням подвійних зв'язків і наявністю функціональних груп (епоксидних, гідроксильних, карбоксильних) [2–5], що й створює можливість модифікації рослинних олій з метою отримання реакційноздатних олігомерів і синтезу полімерів та кополімерів на їх основі.

Виходячи із загальної будови, існує два основних напрями модифікації молекул рослинних олій [6]: розклад гліцерольного центру шляхом взаємодії з речовинами, активними до естерних груп; введення функціональних груп у аліфатичний ланцюг зі збереженням структури олії.

Дослідження з модифікації рослинних олій дали змогу синтезувати нові реакційноздатні олігомери, які використовують як подовжувачі, отверджувачі, модифікуючі добавки та вихідні реагенти для розробки полімерів і кополімерів [6–8].

Існує багато робіт, присвячених синтезу поліуретанів

за реакцією діізоціанатів з гідроксилвмісними оліями, такими як касторова, та моно- і дигліцериди рослинних олій [9–12]. Такі полімери характеризуються хорошими хімічними і фізичними властивостями, зокрема високою гідролітичною та термічною стабільністю [9]. Авторами [13] були синтезовані кополімери на основі лляної олії та стиролу. Наявність стиролу в полімерній структурі підвищує термостійкість і знижує гідрофільність кополімерів. Отримані кополімери стійкі до дії кислот, але слабостійкі до дії лугу.

В попередній роботі [14] нами проведено синтез гідроксилвмісних олігомерів на основі соєвої олії методом амінолізу. Наявність гідроксильних груп відкриває можливість для синтезу прищеплених блоккополімерів (ПБК) на основі олігомерів соєвої олії в результаті реакції уретаноутворення. Наявність подвійних зв'язків як у рослинній олії, так і гумовій крихті (ГК), дає змогу використовувати ПБК на основі термопласту та похідних рослинних олій як компатибілізатори композиційних полімерних матеріалів на основі вторинних поліолефінів і ГК, адже такі прищеплені блоккополімери містять у своєму складі фрагменти, близькі за хімічною будовою обом компонентам полімерної суміші.

Мета роботи – синтез прищепленого блоккополімеру на основі функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом (КЕВА) і моноізоціанатуретану (МІУ) реакційноздатних олігомерів (РЗО) соєвої олії, дослідження структури, властивостей та використання

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

Експериментальна частина.

ПБК синтезований за реакцією уретаноутворення між гідроксильними групами функціоналізованого КЕВА та NCO-групами МІУ РЗО соєвої олії.

У роботі був використаний кополімер етилену з вінілацетатом марки „Еватан” 4055, вміст вінілацетатних (ВА) груп в якому 40 % (продукт фірми „Атофіна”, Франція). Функціоналізацію термопласту проводили реакцією амінолізу. Як функціоналізуючий агент використовували моноетаноламін. Вміст гідроксильних груп у функціоналізованому КЕВА становив 1,48 % мас. Детально методика амінолізу, структура і властивості функціоналізованого КЕВА описані в роботах [15, 16].

МІУ отримували шляхом взаємодії функціоналізованої соєвої олії з кінцевими гідроксильними групами (3,5 % мас. ОН-груп), функціоналізацію якої описано в роботі [14], і 2,4; 2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ) за співвідношення 80:20. Реакцію проводили за мольного співвідношення ОН:NCO=1,00:2,25. Надлишок ізоціанату вводили для того, щоб зменшити вплив побічних реакцій ізоціанатної групи з амідною та уретановою за підвищеної температури. Синтез МІУ проводили у тригорлому реакторі, оснащеному мішалкою та зворотним холодильником, куди поміщали 70 %-вий розчин РЗО олії в толуолі та поступово додавали ТДІ. Розчинник використовували для того, щоб знизити в'язкість реакційної суміші та полегшити відвід тепла, яке виділялось при перебігу реакції. Триетиламін, який був використаний як каталізатор при функціоналізації олії і залишився у складі утвореного реакційноздатного олігомеру, прискорював реакцію уретаноутворення з NCO-групами ТДІ. Суміш ретельно перемішували за кімнатної температури протягом 0,5 год. Періодично відбирали проби для визначення вмісту ізоціанатних груп. Реакцію припиняли при зменшенні NCO-груп на 55,6 %.

Синтез ПБК проводили за реакцією уретаноутворення між ОН-групами функціоналізованого Еватану 4055 і NCO-групами МІУ РЗО соєвої олії за мольного співвідношення ОН:NCO = 1:1. Для цього брали 20 %-вий розчин функціоналізованого Еватану 4055 у толуолі та поміщали його у тригорлий реактор, оснащений мішалкою та зворотним холодильником, і додавали МІУ. Як каталізатор використовували дибутилділаурат 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 МІУ та ПБК вивчали методом ІЧ-спектроскопії (ІЧ-спектрометр TENSOR-38 з Фур'є перетворенням, фірми BRUKER, Німеччина),

рідини знімали між пластинками NaCl, полімерні зразки – з використанням приставки НПВО. Вимірювання молекулярної маси та молекулярно-масового розподілу ПБК і функціоналізованого КЕВА проводили методом гель-проникної хроматографії (ГПХ) на рідинному хроматографі фірми Waters, рефрактометр 2412, колонка “Waters Styragel HR”. Як елюент використовували тетрагідрофуран. Розрахунок молекулярно-масових індексів проводили за каліброваними кривими за результатами вимірювань стандартних зразків полімерів “Shodex” SL-105. Для обробки експериментальних даних при визначенні молекулярних характеристик використовували програму «Empover».

Теплофізичні властивості кополімерів досліджували методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) з використанням калориметра марки Q 2000 (TA Instrument, США) в атмосфері азоту в інтервалі температур від -90 до +200 °С, вага зразків становила 0,008–0,018 г. У процесі вимірювань використали 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 питомої 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 функціоналізованого КЕВА вивчали методом термогравіметричного аналізу (ТГА) 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 (σ_p) і відносного видовження (ϵ)) 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) [17]. Композиційні матеріали отримували шляхом механічного змішування за відповідного співвідношення

Таблиця 1. Склад полімерних композицій

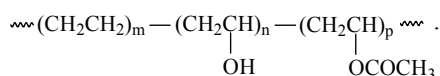
| № зразка | ВПП, % мас. | ГК, % мас. | Компатибілізатор ПБК, % мас. |
|----------|-------------|------------|------------------------------|
| 1 | 60 | 40 | - |
| 2 | 60 | 40 | 3 |
| 3 | 60 | 40 | 5 |
| 4 | 60 | 40 | 10 |

компонентів (табл. 1), з подальшою гомогенізацією отриманих сумішей в одношнековому екструдері з діаметром шнека 12 мм і відношенням довжини шнека (L) до діаметра (d), рівним 17. Температура в зонах обігріву становила 140, 160 і 170 °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 композитів), тиску 3 МПа, часу витримання 6 хв. із подальшим охолодженням зразків до температури 20 °С під тиском 3 МПа.

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 та розраховували їхнє середнє значення за п'ятьма зразками.

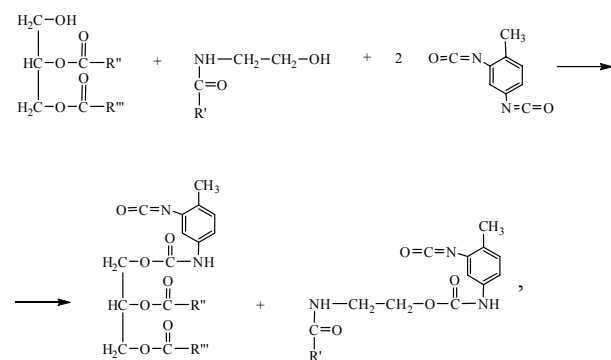
Результати дослідження та їх обговорення.

Для отримання ПБК використовували функціоналізований за методикою [15] КЕВА з вмістом 1,48 % мас. ОН-груп такої будови (розподіл ланок у полімерному ланцюзі статистичний):



Кількість ланок етилену в кополімері становить 82,16 %; вінілового спирту – 3,35 %; вінілацетату – 14,49 %.

МІУ отримували шляхом взаємодії функціоналізованої соєвої олії з кінцевими гідроксильними групами (3,5 % мас. ОН-груп) з ТДІ за мольного співвідношення ОН:НСО=1,00:2,25. Надлишок ізоціанату давали, щоб зменшити вплив побічних реакцій ізоціанатної групи з амідною та уретановою, які відбуваються за підвищеної температури. Реакцію проводили за такою схемою:



де: R' , R'' , R''' – залишки жирних кислот.

Визначений методом зворотного титрування діетиламіном [18] масовий відсоток НСО-груп у МІУ РЗО соєвої олії не істотно відрізняється від теоретичного (9,16 % мас.) і становить 9,36 % мас.

Перебіг реакції синтезу моноізоціанатуретану та структуру отриманого МДІ досліджували методом ІЧ-спектроскопії [19, 20]. На рис. 1 наведені спектри гідроксильних похідних соєвої олії (1) і МІУ на їх основі (2). Видно, що утворений МІУ (спектр 2) характеризується появою інтенсивної смуги з максимумом за 2270 cm^{-1} , яка підтверджує наявність НСО-груп. З'являються характерні для МІУ смуги деформаційних і валентних коливань NH-груп з максимумами за 1540 і 3305 cm^{-1} відповідно (спектр 2), зникає плече в області 3450–3625 cm^{-1} широкої смуги за 3200–3625 cm^{-1} в спектрі функціоналізованої соєвої олії (1), яке відповідає за валентні коливання ОН-груп, що підтверджує перебіг реакції уретанотворення. На спектрі МІУ (2), на відміну від спектра функціоналізованої соєвої олії (1), з'являються також інтенсивні смуги за 1742 та 1215 cm^{-1} , що відповідають за валентні коливання зв'язків С=О та С–О уретанової

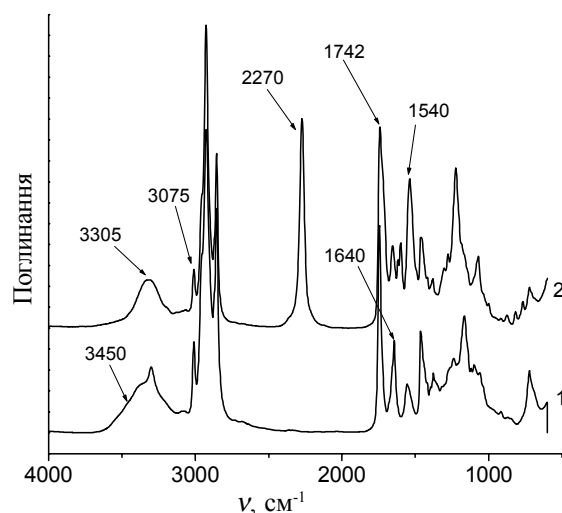


Рис. 1. ІЧ-спектри: 1 – функціоналізованої соєвої олії; 2 – МІУ

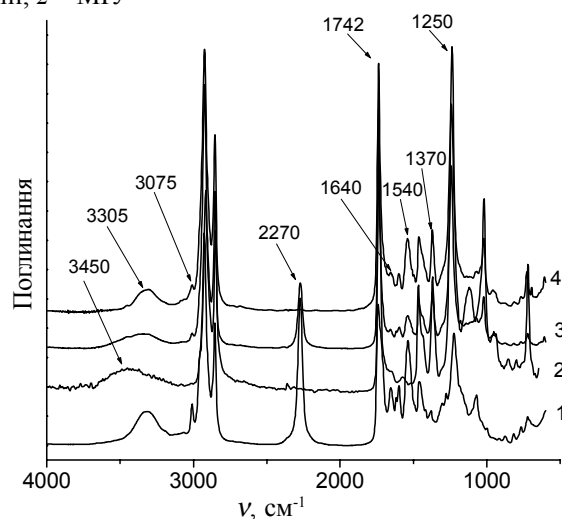
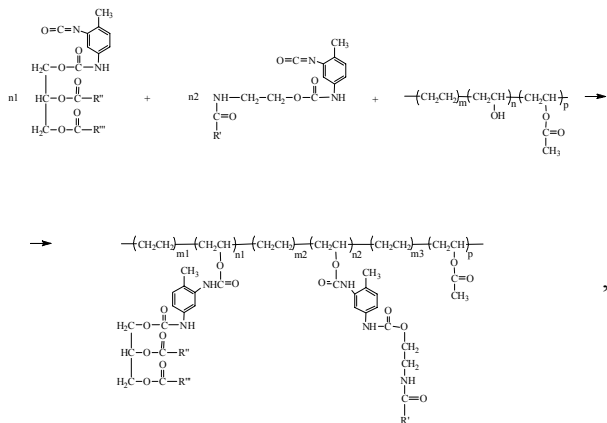


Рис. 2. ІЧ-спектри: 1 – МІУ РЗО соєвої олії; 2 – функціоналізованого Еватану 4055; 3 – вихідної реакційної суміші (Еватан 4055 функц.+ МІУ РЗО соєвої олії) та 4 – ПБК

групи відповідно [20].

Отриманий МІУ був використаний для синтезу прищепленого блоккополімеру за реакцією уретаноутворення між ОН-групами функціоналізованого Еватану 4055 і NCO МІУ РЗО соєвої олії за мольного співвідношення ОН:NCO=1:1. Схема реакції наведена нижче:



де: $m = m_1 + m_2 + m_3$; $n = n_1 + n_2$.

Методом екстракції в *o*-ксилолі визначали гел-фракцію отриманого ПБК, відсутність якої дає змогу говорити про те, що в результаті реакції відбувається утворення лінійних полімерів з прищепленими фрагментами олігомерів рослинного походження. Незначний надлишок ТДІ, імовірно, може утворювати циклічні чи розгалужені структури у ПБК. Синтезований ПБК розчинний в ароматичних розчинниках і тетрагідрофурані.

Структуру отриманого ПБК досліджували методом спектрального аналізу. На рис. 2 наведені ІЧ-спектри МІУ РЗО соєвої олії (1), функціоналізованого КЕВА 4055 (2), вихідної реакційної суміші (Еватан 4055 функц. + МІУ) для синтезу прищепленого блоккополімеру (3) та синтезованого ПБК (4).

При суміщенні функціоналізованого Еватану 4055 (спектр 2) та МІУ РЗО соєвої олії (спектр 1) отримали реакційну суміш (спектр 3), яка має широку смугу в області 3300–3500 cm^{-1} , що відповідає за валентні коливання ОН-групи функціоналізованого КЕВА, та інтенсивний максимум за 2270 cm^{-1} , характерний для NCO-групи МІУ. В результаті перебігу реакції уретаноутворення між ОН-групами функціоналізованого Еватану 4055 і NCO-групами МІУ був отриманий ПБК (4), на спектрі якого відсутній максимум NCO-групи за 2270 cm^{-1} та плече в області 3450–3625 cm^{-1} широкої смуги за 3200–3625 cm^{-1} , яке відповідає за валентні коливання ОН-груп. Натомість, з'являються смуги валентних і деформаційних коливань NH-групи з максимумами за 3305 і 1540 cm^{-1} відповідно (спектр 4), смуги валентних коливань зв'язків C=O та C–O уретанової групи з максимумами за 1742 та 1250 cm^{-1} відповідно, що підтверджує утворення уретанових груп. Крім того, спектр отриманого ПБК (4) має смуги валентних і деформаційних коливань подвійних зв'язків з

Таблиця 2. Параметри молекулярно-масового розподілу функціоналізованого Еватану 4055 і ПБК

| Зразок | Пік | M_n | M_w | M_w/M_n | % продукту |
|--------------------------------|-----|-------|-------|-----------|------------|
| Еватан 4055 функціоналізований | I | 18841 | 31471 | 1,670 | 100 |
| ПБК | I | 20019 | 38296 | 1,913 | 86,26 |
| | II | 1343 | 1615 | 1,203 | 13,74 |

максимумами за 3075 і 1640 cm^{-1} відповідно, які характерні для соєвої олії, та інтенсивні смуги за 1742 і 1370 cm^{-1} , що відповідають за валентні коливання C=O естерних груп –O–C(O)–R і деформаційні коливання CH_3 -груп у $\text{CH}_3\text{C(O)OR}$, коливання естерних груп C–O в $\text{CH}_3\text{C(O)OR}$ в області 1238 cm^{-1} , які характерні для ВА-груп КЕВА [20].

Отримані продукти були охарактеризовані методом ГПХ, зокрема встановлено середньочислову (M_n), середньомасову (M_w) молекулярні маси та молекулярно-масовий розподіл (M_w/M_n) функціоналізованого КЕВА та ПБК. Результати досліджень наведені в табл. 2 та на рис. 3. Із даних табл. 2 видно, що синтезовані ПБК характеризуються вищою M_n і M_w та більш широким M_w/M_n у порівнянні з відповідними характеристиками вихідного компонента – функціоналізованого Еватану 4055, що підтверджує прищеплення РЗО соєвої олії до КЕВА та утворення ПБК.

Характер гел-хроматограми продукту взаємодії функціоналізованого Еватану 4055 з МІУ РЗО соєвої олії (рис. 3, крива 2) свідчить про неоднорідність за молекулярною масою молекул, що входять до складу ПБК. Аналіз імовірних структур, що можуть утворитись внаслідок взаємодії Еватану з МІУ та дані ГПХ свідчать, що в результаті реакції відбувається утворення як ПБК, так і продуктів взаємодії надлишку ТДІ з реакційноздатними олігомерами соєвої олії.

Структурні особливості та теплофізичні характе-

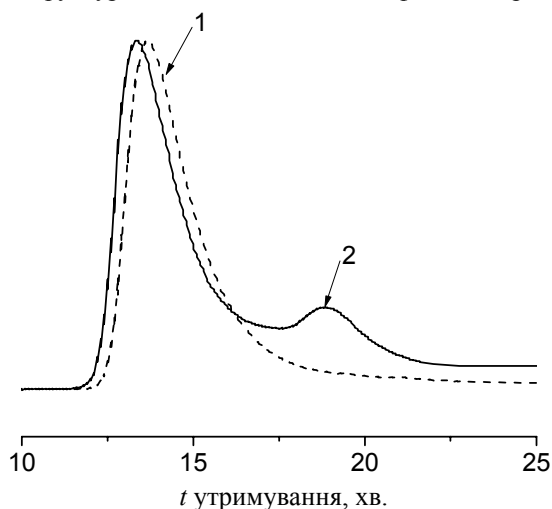


Рис. 3. Гел-хроматограми: 1 – функціоналізованого КЕВА; 2 – ПБК на основі функціоналізованого КЕВА та МІУ РЗО соєвої олії

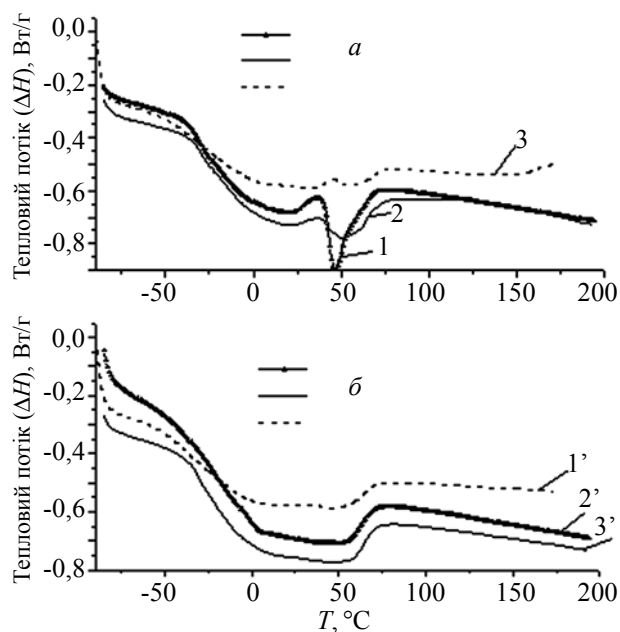


Рис. 4. ДСК термограми плавлення вихідного (1, 1'), функціоналізованого Еватану 4055 (2, 2'); ПБК (3, 3') на основі функціоналізованого КЕВА та МІУ РЗО соєвої олії. а, б – перше і друге прогрівання відповідно

ристки (теплоту плавлення, питому теплоємність, температурні переходи – склування, плавлення) синтезованого ПБК і вихідних компонентів досліджували методом ДСК [21]. Як відомо [21–23], характеристики температурних переходів блок- і прищеплених кополімерів залежать від ряду факторів, які впливають на мікрофазовий розподіл і, відповідно, будову, розміри та форму мікрофаз. Це, зокрема, молекулярна маса, концентрація блоків, параметри розчинності компонентів та ін. Типові експериментальні термограми ДСК синтезованого ПБК і вихідних компонентів наведені на рис. 4, а відповідні їм теплофізичні характеристики зразків – у табл. 3.

Як видно з наведених термограм ПБК (криві 3, 3'), введення в структуру функціоналізованого КЕВА додаткового блока МІУ РЗО соєвої олії не привело до появи нових релаксаційних і фазових переходів, вони за формою і температурними переходами подібні до термограм вихідного компонента – функціоналізованого КЕВА 4055. Аналіз термограм ПБК свідчить, що для нього характерне нижче значення ΔC_p (0,683 Дж/(г·град), 2-ге прогрівання), в той час як вихідний компонент КЕВА 4055 має

значення 0,893 Дж/(г·град). Крім цього, з аналізу експериментальних даних (табл. 3), отриманих з термограм ПБК і його вихідних компонентів, видно, що термограми ПБК характеризуються розширенням інтервалу температурного переходу склування (ΔT), який дорівнює приблизно 40,7 °С (початок -51,6 °С, закінчення -10,9 °С), у той час як для функціоналізованого КЕВА 4055 ΔT становить -25 °С (1-ше прогрівання (початок -35,9 °С, закінчення -10,2 °С), а для другого прогрівання – приблизно -27 °С. Очевидно такі зміни на термограмі кополімеру можуть бути пов'язані з особливостями формування ПБК, зокрема, впливом змішування різнорідних блоків на межі розподілу фаз (гнучких і жорстких), у перехідних міжфазних шарах, у об'ємах мікрофаз і об'ємі всього зразка в цілому; з можливістю повного змішування різнорідних блоків, відсутністю їх сегрегації, що може привести до прояву тільки одного температурного переходу (в цьому випадку спільної температури склування). В роботах [24–27], присвячених структурним дослідженням блок- і прищеплених блоккополімерів методом ДСК, також показані приклади спостережених аномалій характеристик температурних переходів у них і відсутність чіткого розділення компонентів досліджуванних 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 у бік нижчих температур (-40,5 °С) при введенні блоку МІУ РЗО соєвої олії в його структуру, що може бути пов'язано як з введенням у структуру термопласту більш гнучких молекул гліцеридів, так і з їх пластифікуючою дією (T_c функціоналізованого КЕВА 4055 дорівнює -31 °С). Подібні результати низькотемпературного зміщення T_c при введенні гнучких блоків у блоккополімери відмічалось також і для інших блоккополімерів [21], зокрема, кополімерів з гнучкими полібутадієновими блоками [28, 29]. Авторами [30] встановлено, що при синтезі термореактивних полімерів на основі *n*-динітрозобензолу та соєвої олії за різних її концентрацій, T_c полімеру поступово зменшується зі зростанням вмісту соєвої олії, що було пояснено збільшенням кількості включень більш

Таблиця 3. Теплофізичні характеристики вихідного та функціоналізованого Еватану 4055 і ПБК на основі функціоналізованого КЕВА та МІУ РЗО соєвої олії

| Полімер | T початку склування, °С | T кінця склування, °С | ΔT , °С | T_c , °С | ΔC_p , Дж/(г·град) | T_m , °С | ΔH_m , Дж/г |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------|------------|----------------------------|------------|---------------------|
| Еватан 4055 вихідний | -36,92 | -0,16 | 37,0 | -34,0 | 0,978 | 57 | 4,00 |
| Еватан 4055 функціоналізований | -37,60 | -11,00 | 26,6 | -31,0 | 0,893 | 58 | 5,00 |
| ПБК | -51,60 | -10,90 | 40,7 | -40,5 | 0,683 | 55 | 2,52 |

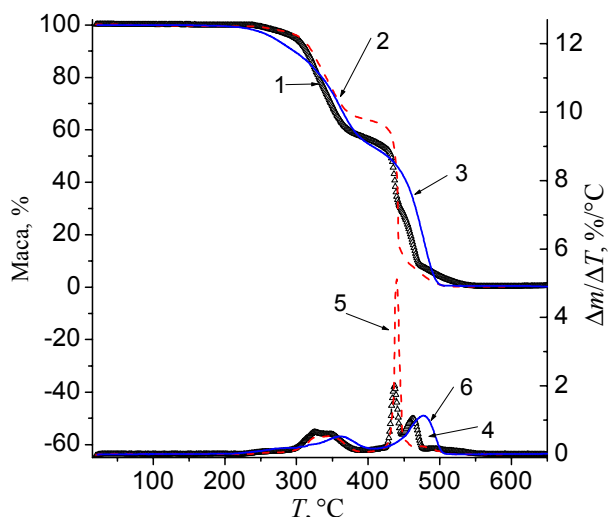


Рис. 5. Втрата маси (Δm): 1–3 – вихідний, функціоналізований Еватан 4055 і ПБК на основі КЕВА та МІУ РЗО соєвої олії відповідно; швидкість втрати маси ($\Delta m/\Delta T$): 4–6 – вихідний, функціоналізований Еватан 4055 і ПБК на основі КЕВА та МІУ РЗО соєвої олії відповідно

гнучких молекул тригліцериду в зшитій полімерній структурі зі збільшенням вмісту олії у вихідній полімерній композиції.

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. 4. На кривих ТГ ПБК (рис. 5) спостерігаються дві характерні області найбільшої втрати маси зразками, які ідентифікуються на кривих ДТГ як два чітких максимуми, отже термодеструкція ПБК, як і термодеструкція Еватанів, є ступеневим процесом.

Перший пік на ДТГ для ПБК має широку з 4-ма максимумами форму і пов'язаний з термодеструкцією вінілацетатних ланок ПБК з виділенням оцтової кислоти [31, 32] та інших кисневмісних ланок прищеплених похідних соєвої олії. Температура максимальної швидкості втрати маси (Δm) для першого піка становить 360 °С, Δm при цьому дорівнює 30,86 % (табл. 4). Значне зростання інтенсивності Δm до 81,44 % зразків полімерів

спостерігається за температури 477 °С 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 $\Delta m/\Delta T$ на кривій ДТГ (другий максимум), який пов'язаний з термодеструкцією етиленових ланок молекулярного ланцюга ПБК [31, 32] та уретанових груп, які утворились у результаті прищеплення блока МІУ РЗО соєвої олії до КЕВА [33].

З аналізу даних табл. 4 і рис. 5 видно, що отриманий ПБК характеризується термостабільністю у межах температур до 268 °С, тобто введення в його структуру олігомерних продуктів на основі соєвої олії не істотно впливає на його термостабільність. Термостійкість КЕВА в результаті функціоналізації зростає на 8 °С (табл. 3). Відомо [21, 33, 34], що введення полярних груп у бокові ланцюги може приводити до підвищення температури склування та термодеструкції за рахунок підвищення енергії міжмолекулярних зв'язків, утворення нових додаткових фізичних зв'язків між полярними ланками макромолекул.

Дані термостійкості зразків ПБК за 50 %-вої втрати маси, показали, що їхні температури деструкції (T_d) при цьому змінюються за такою ж закономірністю як і за 5 %-вої втрати маси зразками, але різниця температур ПБК і вихідного компонента – функціоналізованого КЕВА, зменшується на фоні загального зниження температури 50 %-вої втрати маси зразками і для ПБК T_d (50 %) дорівнює 426 °С, для функціоналізованого Еватану 4055 вона становить 438 °С, різниця температур (ΔT_d) становить 12 °С, зниження термічної стабільності отриманого ПБК, у порівнянні з функціоналізованим КЕВА, можна пояснити, як зазначалося вище, прищепленням блока МІУ РЗО соєвої олії.

Аналіз даних температур максимальної швидкості втрати маси зразками ПБК і вихідного компонента КЕВА показує, що на кривих ДТГ (рис. 5) видно дві характерні температурні області (два максимуми) найбільшої швидкості втрати маси. Перший широкий з 4 максимумами пік на ДТГ для ПБК вказує на термодеструкцію наявних у кополімері кисневмісних структур, зокрема, ацетатних ланок у блоці КЕВА ПБК і кисневмісних груп блока МІУ РЗО соєвої олії, при цьому температура максимальної швидкості деструкції стано-

Таблиця 4. Результати ТГА та ДТГ для вихідного і функціоналізованого КЕВА та ПБК

| №п/п | Склад | Температура, при втраті маси 5% ($T_d(5\%)$), °С | Температура максимальної швидкості втрати маси (T_d) °С / % втрати m | Температура, при втраті маси 50% ($T_d(50\%)$), °С | Вогнетривкий залишок (кокс), % |
|------|----------------------|--|--|--|--------------------------------|
| 1 | Еватан 4055 вихідний | 298 | 1 пік – 325/16,0 2 пік – 437/59,3 | 433 | 0,3266 |
| 2 | Еватан 4055 функц. | 306 | 1 пік – 345/22,0 2 пік – 440/56,8 | 438 | 0,2267 |
| 3 | ПБК | 268 | 1 пік – 360/30,86 2 пік – 477/81,44 | 426 | 0,5502 |

Таблиця 5. Фізико-механічні властивості вихідного, функціоналізованого Еватану 4055, ПБК і композиційних полімерних матеріалів

| №п/п | Зразок | σ_p , МПа | ϵ , % |
|------|------------------------------------|------------------|----------------|
| 1 | Еватан 4055 | 6,08 | 1390,0 |
| 2 | Еватан 4055 функціоналізований | 9,63 | 1339,2 |
| 3 | ПБК на КЕВА та МІУ РЗО соєвої олії | 11,68 | 1989,0 |
| 4 | 60% ВПП+40% ГК | 10,50 | 4,8 |
| 5 | 60% ВПП+40% ГК+3% ПБК | 11,56 | 9,1 |
| 6 | 60% ВПП+40% ГК+5% ПБК | 12,34 | 13,6 |
| 7 | 60% ВПП+40% ГК+10% ПБК | 6,24 | 18,2 |

вить 360 °С, Δt при цьому становить близько 31 %. Другий максимум, що спостерігається на кривій ДТГ, має чітко виражену форму, дещо розширену знизу, проявляється за $T_d=477$ °С, Δt становить 81 %. Максимуми найбільшої $\Delta m/\Delta T$ ПБК зсуваються в область нижчих температур на 15 і 37 °С у порівнянні з відповідними максимумами для вихідного компонента – функціоналізованого КЕВА, що може бути пов'язано, на нашу думку, з впливом більш термостійких уретанових зв'язків, які утворюються в результаті прищеплення МІУ РЗО соєвої олії до КЕВА.

Отриманий ПБК характеризується покращеними фізико-механічними властивостями: σ_p на 21 % вища такої функціоналізованого КЕВА і дорівнює 11,68 МПа; ϵ , в свою чергу, зростає на 49 % і становить 1989 % (табл. 5). Підвищення міцнісних характеристик може бути пов'язано зі зростанням молекулярної маси кополімеру та утворенням уретанових груп у результаті прищеплення похідних рослинної олії.

Ефективність використання синтезованого ПБК як компатибілізатора вивчали шляхом оцінки фізико-механічних характеристик (розривної міцності при розтязі та відносного видовження) зразків композиційних матеріалів на основі ВПП і ГК.

Як видно з наведених в табл. 5 даних, σ_p композицій при введенні 3 і 5 % прищепленого блоккополімеру в композиції зростає на 10,1 і 17,5 % відповідно в

порівнянні із такою не модифікованою композицією (10,5 МПа), становить 11,6 і 12,3 МПа відповідно та свідчить про його ефективність як компатибілізатора.

Зростання розривної міцності композицій при введенні ПБК можна пояснити наявністю у його складі блоків (функціоналізованого поліолефіну і похідних напіввисихаючої соєвої олії, що містять у своєму складі подвійні зв'язки), які близькі за хімічною будовою компонентам полімерної матриці – поліолефіну (ВПП) і еластомеру (ГК), що сприяє їхній термодинамічній сумісності на межі розподілу фаз, зменшує міжфазний натяг і покращує адгезію між компонентами.

Отже, за результатами проведеної роботи синтезований прищеплений блоккополімер на основі функціоналізованого кополімеру етилену з вінілацетатом і моноізоціанатуретану реакційноздатних олігомерів соєвої олії, структура якого підтверджена методом ІЧ-спектроскопії та гель-хроматографії. Методами ТГА і ДСК вивчені фізико-хімічні характеристики ПБК. Встановлено, що отриманий ПБК характеризується високою термостійкістю, 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.

Література

1. Сіренко Г.О., Сав'як О.Л. // Полімер. журн. - 2006. - 28, №1. - С. 69-78.
2. Gunstone F. Fatty acid & lipid chemistry. - New York: Blackie Academic & Professional, 1996. - 255 p.
3. Vinay Sharma, Kundu P.P. // Progress in Polym. Sci. - 2006. - 31, № 11. - P. 983-1008.
4. Сысюк В.Г., Бубнова А.С., Грищенко В.К., Давискиба П.М., Остапюк С.Н. // Полімер. журн. - 2007. - 29, №1. - С. 30-36
5. Шампетье Г., Рабатэ Г. Химия лаков, красок и пигментов. - М: Госхимиздат, 1960.- 584 с.
6. Шевченко В.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А. // Полімер. журн. - 2011. - 33, №2. - С. 159-164.
7. Pat.USA 7309736, IC⁷ C08L53/00. Taniguchi, Akio, Kokubo, Tadashi Takesada, Kkentarо Kondo, Kozo Chiba, Takeshi Kumasaki, Atsushi Kaneda, Yutaka. Acrylic block copolymer and thermoplastic resin composition.- Publ. 18.12.2007
8. Li F., Hanson M.V., Larock R.C. // Polymer. - 2001. - №42. - P. 1567-1579.
9. Zlatanіc A., Petrovic Z.S., Dusek K. // Biomacromolecules. - 2002. - 3, № 5. - P. 1048-1056.
10. Guner F.S., Gumusel A., Calzca S., Erciyes A.T. // J. of Coatings Technology. - 2002. - 74, № 929. - P. 55-59.
11. Guner F.S., Yagci Y., Erciyes A.T. // Progress in Polymer Sci. - 2006. - 31, № 7. - P. 633-670.
12. Nayak P.L. // J. of Macromolecular Sci. - Part C: Polymer Reviews. - 2000. - 40, № 1. - P. 1-21.
13. Koprululu Alev, Onen Aysen, Serhatli I. Ersin, Gu-

- ner F. *Seniha* / *Progress in Organic Coatings*. – 2008. – **63**, № 4. – P. 365–371.
14. Мишак В.Д., Грищенко В.К., Сірик О.М., Бойко В.П., Мужев В.В., Лебедев Є.В. // *Полімер. журн.* - 2011. - **33**, № 2. - С. 133-139.
15. Мишак В.Д., Сірик О.М., Грищенко В.К., Мужев В.В., Давиденко В.В., Гомза Ю.П., Лебедев Є.В. // *Полімер. журн.* - 2011. - **33**, № 3. - С. 234-243.
16. Сірик О.М., Мишак В.Д., Грищенко В.К., Лебедев Є.В. // *Полімер. журн.* - 2012. - **34**, № 3. - С. 293-297.
17. Бойко Т.А., Пасько Н.І., Савельєва Н.В., Поднебесний А.П. // *Хімічна промисловість України*. - 2003. - **57**, № 4. - С. 50-54.
18. Сигиа С., Ханна Д.Г. Количественный анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983. – 671 с.
19. Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
20. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения полимеров. Справочник. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – 656 с.
21. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. - Л-д.: Химия, Ленинградское отд, 1990. – 256 с.
22. Collected applications thermal analysis. Thermoplastics // METTLER TOLEDO. - P. 37.
23. Menczel I.D., Prime R.B. *Thermal Analysis of Polymers*. Copyright.- Wiley and Sons. Incorpor. Publication, 2009. - P. 241-319.
24. Кахраманов Н.Т., Алиева Р.В., Багирова Ш.Р.// *Пласт. массы*.-2010.- № 11.- С.20-24.
25. 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.
26. Годовский Ю.К., Конюхова Е.В., Малинский Ю.М., Милешкивич В.П., Долгополск С.Б., Щербакова Т.К., Дорофеев Л.П. // *Высокомолек. соед. Сер. Б.*- 1985.- **27**, № 1.- С.73-76.
27. 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. // *Высокомолек. соед. Сер. А.*- 1987.- **29**, № 11.- С.2360-2366.
28. *Advances in progressive thermoplastic and thermosetting polymers, perspectives and applications/ coord.: Mamunya Ye., Iurzhenko M.*- Iasi: Tehnopress, 2012.- 424 p.
29. Inoue T., Ogata S., Kakimoto M., Imai Y. // *Macromolecules*. - 1984. - **17**, № 7. - P.1417-1419.
30. Hatice Mutlu, Selim H. Kusefoglu // *J. of Applied Polymer Sci.* -2009. – 113. – P. 1925–1934.
31. Zhao Wenwei, Zhong Xiaoguang, Yu Li, Zhang Yuefang, Sun Jiazhen // *Polymer*. – 1994. – **35**, № 15. – P. 3348-3350.
32. Tambe S.P., Singh S.K., Patri M., Kumar Dhirendra // *Progress in Organic Coatings*. – 2008. – 62. – P. 382–386.
33. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. - М.: Химия, 1978. - 312 с.
34. *Энциклопедия полимеров* / Под ред. Кабанова В.А. - М.: Советская энциклопедия, 1977. - Т.3. - С. 602-606.

Надійшла до редакції 7 червня 2013 р.

Привитой блоксополимер на основе функционализированного сополимера этилена с винилацетатом и реакционноспособных олигомеров соевого масла. Синтез, структура, свойства

В.Д. Мышак, Е.Н. Сирьк, В.К. Грищенко, А.П. Сыровец, Е.В. Лебедев

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

Синтезирован привитой блоксополимер (ПБС) на основе функционализированного сополимера этилена с винилацетатом и моноизоцианатуретана на основе реакционноспособных олигомеров соевого масла, структура которого подтверждена методом ИК-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии. Методами термического гравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены физико-химические характеристики ПБС. Установлено, что полученный ПБС характеризуется высокой термостойкостью, температура стеклования сополимера имеет тенденцию к смещению в сторону более низких температур. Показана эффективность использования ПБС как compatibilizatora 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 reactive oligomers of soybean oil. Synthesis, structure and properties

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

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

The graft block copolymer (GBC), based on the functionalized ethylene-vinyl acetate copolymer and monoisocyanateurethane of reactive oligomers of soybean oil, was synthesized. The structure of the copolymer was confirmed by IR-spectroscopy and gel permeation chromatography. Physico-chemical characteristics of the GBC were studied by thermal gravimetric analysis and differential scanning calorimetry. It was found that the obtained GBC has high heat resistance, the glass transition temperature of the copolymer is shifted towards lower temperatures. Efficient use of GBC as compatibilizer for composite materials based on recycled polypropylene and crumb rubber was shown.

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