



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.04.266>
UDC 678.02.:678.664

TETYANA MALYSHEVA* (ORCID:0000-0002-3046-6819), OLEKSANDR TOLSTOV
(ORCID:0000-0001-6016-9308)

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48 Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine

STUDY OF COMPATIBILITY OF POLY(ETHER URETHANE UREA) ELASTOMER WITH VINYL CHLORIDE POLYMERS

The effect of the chemical structure of vinyl chloride-based polymers (VCP) on their compatibility with poly(ether-urethane-urea) elastomer (PUU) has been studied. Among a variety of VCP, poly(vinyl chloride) (PVC), chlorinated PVC (CPVC), vinyl chloride/vinyl acetate copolymers with 15 wt.% (A-15 copolymer) and 25 wt.% (A-25 copolymer) of vinyl acetate moieties were used. PUU/VCP blends were obtained by solution casting technique using N,N-dimethylformamide as solvent. Observation of the structural features of the polymer-polymer blends showed the appearance of donor-acceptor interactions between nitrile moieties of rigid segments of PUU and polar groups of VCP at the interface. Using DSC, the formation of a mixed phase was observed in the PUU blends with 30 wt.% PVC or A-15 copolymer, and the composites are characterized by three glass relaxation transitions. With increasing PVC or A-15 content up to 50-70 wt.%, the compatibility of the components decreases and the blends form a biphasic microheterogeneous structure. Increasing the chlorine content in CPVC enhances the compatibility of the polymers in the blends. These composites are characterized by a single broad glass relaxation transition over the entire concentration range. The experimentally determined glass transition temperature (T_g) of PUU/40CPVC (a number indicates a content of VCP in wt.%) is higher than the theoretical one calculated using the Flory-Fox equation. This fact indicates the formation of an interpolymer complex in the blend. Increasing the content of polar vinyl acetate moieties in VCP thermoplastics up to 25 wt.% (A-25 copolymer) results in a decrease of its compatibility with PUU elastomer. Finally, in these formulations the phase separation processes are activated and the blends are characterized by a biphasic structure in all composition range.

A comparative analysis of the dependence of density, tensile strength and residual strain on the composition of the blends confirms the significant influence of the chemical structure of VCP on the interfacial adhesion, and the maximum strengthening of the composite is observed in the PUU/CPVC blends stabilized by stronger donor-acceptor bonds.

Keywords: polymer-polymer blends, poly(urethane-urea) elastomer, vinyl chloride-based polymers, donor-acceptor bonds, interface interactions, strength.

УДК 678.02.:678.664

Тетяна Малишева, Олександр Толстов

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе, 48, 02155, Київ, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ СУМІСНОСТІ ПОЛІЕТЕРУРЕТАН СЕЧОВИННОГО ЕЛАСТОМЕРУ З ВІНІЛХЛОРИДНИМИ ПОЛІМЕРАМИ

Досліджено вплив хімічної будови вінілхлоридних полімерів (ВХП), а саме полівінілхлориду (ПВХ), хлорованого полівінілхлориду (ХПВХ), кополімерів вінілхлориду з вінілацетатом марок А-15 і А-25, на сумісність з поліете-

Цитування: Malysheva Tetyana, Tolstov Oleksandr. Study of compatibility of poly(ether urethane urea) elastomer with vinyl chloride polymers. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46, no. 4: 266—273. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.04.266>

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

руретансечовинним еластомером (ПУС). Суміші ПУС з ВХП отримували з розчину у N,N-диметилформаміді. В полімер-полімерних сумішах на межі поділу фаз реалізуються переважно донорно-акцепторні зв'язки між нітрильними групами жорстких сегментів ПУС і полярними групами ВХП. Методом ДСК встановлено, що у сумішах ПУС з вмістом 30 % ПВХ чи кополімеру А-15 (концентрація вінілацетатних ланок 15 %) утворюється змішана фаза і композити характеризуються трьома температурними переходами склування. При збільшенні ПВХ чи кополімеру А-15 до 50–70 % сумісність полімерів погіршується і в сумішах утворюється двофазна мікрогетерогенна структура. Збільшення концентрації хлору у ХПВХ призводить до підвищення сумісності полімерів і композити в досліджуваному діапазоні складів характеризуються одним широким релаксаційним переходом склування. Температура склування (T_g) композиту ПУС/40ХПВХ (вміст вінілхлоридного полімеру дорівнює 40 мас. %) перевищує T_g розраховану за рівнянням Фокса, а також на основі адитивних вкладів, що свідчить про утворення в суміші інтерполімерного комплексу. При підвищенні концентрації полярних вінілацетатних ланок у макроланцюзі кополімеру з 15 до 25 % (кополімер А-25) погіршується його сумісність із поліуретансечовинним еластомером. У результаті цього процесу активізуються процеси міжфазового розширення, і суміші в досліджуваному діапазоні складів характеризуються двофазною структурою.

Порівняльний аналіз залежності густини, міцності при розриві та залишкової деформації від складу композицій підтверджує істотний вплив хімічної будови ВХП на міжфазну адгезію і в сумішах ПУС/ХПВХ, стабілізованих більш сильними донорно-акцепторними зв'язками, спостерігається максимальне зміцнення композиту.

Ключові слова: полімер-полімерна суміш, поліуретансечовинний еластомер, вінілхлоридні полімери, донорно-акцепторні міжфазні взаємодії, міцність.

Вступ

Дослідження полімер-полімерних сумішей з сильними міжфазними взаємодіями – перспективний напрям зі створення наноструктурованих полімерних композитів з принципово новими експлуатаційними властивостями. Система кооперативних зв'язків на межі поділу фаз є визначальним фактором у формуванні перехідного шару, надмолекулярної структури та фізико-механічних властивостей композитів. Реалізація сильних міжфазних взаємодій в суміші призводить до збільшення площі поверхні контакту, самодиспергування компонентів зі зменшенням ефективного розміру частинок дисперсної фази з утворенням наногетерогенної структури.

Висока полярність макромолекул поліуретанових еластомерів (ПУ) і вінілхлоридних полімерів (ВХП), таких як полівінілхлорид (ПВХ), хлорований полівінілхлорид (ХПВХ) і кополімери вінілхлориду з вінілацетатом, дає змогу створювати на їх основі композиційні матеріали з цінним комплексом експлуатаційних властивостей. Такі композиційні матеріали за механічними властивостями і вартістю конкурентоздатні з комерційними термопластичними поліуретанами (ТПУ) [1–8]. Дослідження цих систем впродовж останніх років проде-

монструвало широку можливість, за рахунок спрямованої функціоналізації ПУ і реалізації в бінарних системах з ПВХ сильних водневих або донорно-акцепторних міжфазних зв'язків, отримувати нові наноструктуровані термоеластопласти, які за механічними властивостями перевершують відомі ТПУ/ВХП суміші [9–15]. У сумішах за вмісту 30–40 % ПВХ дисперговані наночастинки термопласту в еластомерній матриці – це активний армувальний наповнювач, а зміцнення такого полімерного композиту залежить від енергії міжфазних взаємодій. Отримані наногетерогенні суміші за будовою належать до термопластичних полімер-полімерних сіток, температура перероблення яких з розплаву значно нижча, ніж ТПУ. Хімічна будова гнучких і жорстких сегментів поліуретанових блок-кополімерів істотно впливає на сумісність із ВХП, процеси фазового розширення та фізико-механічні властивості полімерних сумішей. Зокрема, вплив хімічної будови ВХП на сумісність з поліуретансечовинними еластомерами (ПУС) досліджено у роботах [12, 13]. Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що в сумішах ПУС, синтезованого на основі олігоестеру (поліетиленбутиленглікольадипінату молекулярної маси 2000), внаслідок малої концентрації жорстких сегментів (близько 8 %) утворюються міжфазні взаємодії

переважно між карбонільними групами ПУС і α -воднем макромолекул ВХП ($C=O^{\delta-} \cdots \alpha H^{\delta+}$) [12]. Міжфазна адгезія в гетерогенних системах істотно впливає на структуроутворення та фізико-механічні властивості композитів. У сумішах ПУС за вмісту 30–40 % ПВХ або кополімеру вінілхлориду з вінілацетатом марки А-15 при утворенні найбільш сильних міжфазних водневих зв'язків формується наногетерогенна структура і відбувається максимальне зміцнення композиту. Збільшення концентрації хлору в макроланцюзі ХПВХ призводить до утворення змішаної фази з неупорядкованою упаковкою макромолекул та зниження густини і міцності композиту. Наявність оксигенвмісних ацетатних і гідроксильних груп у макроланцюзі кополімеру марки А-15-О та спричинене цим підсилення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків призводить до послаблення міжфазних взаємодій з полярними групами ПУС і погіршення механічних властивостей полімерного композиту. У сумішах ПУС (синтезованого на основі олігоетеру олігооксипропіленгліколю молекулярної маси 1000) на межі поділу фаз із ВХП переважають взаємодії за участю протонодонорних NH -груп і аніонів хлору термопластичного полімеру ($NH^{\delta+} \cdots Cl^{\delta-}$) [13]. Методом ІЧ-спектроскопії і ДСК встановлено, що у сумішах ПУС за вмісту 30 % полівінілхлориду (ПУС/30ПВХ) або хлорованого полівінілхлориду (ПУС/30ХПВХ) фіксуються найбільш сильні міжфазні взаємодії і композити характеризуються одним широким температурним переходом склування. Температура склування (T_c) композиту ПУС/30ПВХ перебуває на рівні T_{Fc} , яку розраховували за рівнянням Фокса, а T_c композиту ПУС/30ХПВХ [14] перевищує T_{Fc} , а також T_c обчислену на основі адитивних внесків кожного з компонентів композиційного матеріалу. Введення полярних оксигенвмісних ацетатних або вініліденхлоридних ланок у макроланцюг хлоровмісного полімеру призводить до погіршення сумісності компонентів і формування двофазної мікрогетерогенної структури у суміші. Порівняльний аналіз механічних властивостей показав, що найбільшим зміцненням характеризуються композити з використанням ХПВХ або ПВХ.

Відомо, що сумісність між макромолекулами акрилонітрильних каучуків і ПВХ залежить

від концентрації нітрильних груп у макроланцюзі еластомерної складової [15], тому функціоналізація ПУС шляхом введення нітрильних груп у склад жорсткого сегменту представляє практичний інтерес для регулювання міжфазної адгезії в сумішах із хлорвмісним полімером.

Метою цієї роботи є дослідження впливу хімічної будови хлорвмісних полімерів на їх сумісність з поліетеруретансечовинним еластомером, який містить у складі жорсткого сегмента нітрильні групи, а також вивчення фізико-механічних властивостей отриманих композитів.

Експериментальна частина

Для отримання полімер-полімерних сумішей використовували еластомер ПУС і такі вінілхлоридні полімери: ПВХ (вміст хлору за даними елементного аналізу 56,3 %, середньов'язкісна молекулярна маса (ММ) 80000), ХПВХ (вміст хлору 66,7 %, характеристична в'язкість у ДМФА ($[\eta]_{\text{ДМФА}}$) - 0,079 м³/кг), кополімер вінілхлориду з вінілацетатом марки А-15 (вміст вінілацетатних ланок 15 %, масова частка хлору 48 %, середньов'язкісна ММ = 25000) і кополімер вінілхлориду з вінілацетатом марки А-25 (вміст вінілацетатних ланок 25 %, масова частка хлору 42 %, $[\eta]_{\text{ДМФА}}=0,096$ м³/кг). Еластомер ПУС синтезували на основі олігоокситетраметиленгліколю (PTHF1000, Merck) ММ = 1000, суміші 2,4- та 2,6-ізомерів толуїлендіізоціанату за масового співвідношення 65:35 (Naofei Chemical) і подовжувача ланцюга ціанетильованого етилендіаміну у N,N-диметилформаміді (ДМФА) за мольного співвідношення компонентів 2:3:1 предполімерним методом за методикою [16]. Характеристична в'язкість еластомеру у ДМФА дорівнювала 0,07 м³/кг. Хімічна будова нітрилвмісного діаміну, що використаний для синтезу поліуретанового еластомеру, та жорстких сегментів на основі ароматичного діізоціанату та аліфатичного діаміну наведена на рис. 1.

Вихідні компоненти очищували за традиційними для синтезу ПУС методиками. Плівкові матеріали завтовшки 200–300 мкм для проведення фізико-механічних досліджень отримували методом поливу 20 %-вих розчинів полімерних сумішей у ДМФА на

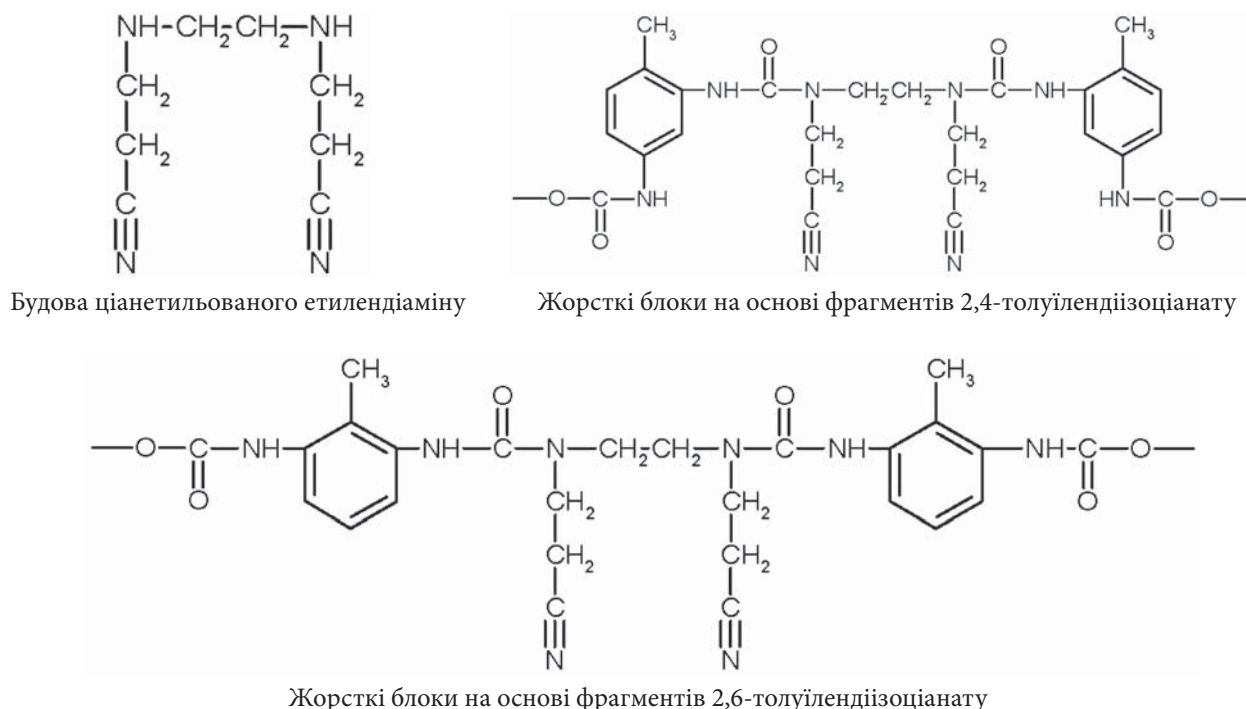


Рис. 1. Хімічна будова нітрилвмісного аліфатичного діаміну та жорстких сегментів ПУС, отриманих на основі суміші ізомерів толуїлендіізоціанату й аліфатичного діаміну

фторопластову підкладку з подальшим сушінням за температури 343 К до сталої ваги. Концентрації компонентів у композиції, що наведені як чисельне значення перед скороченим позначенням відповідного компонента, наведені у масових відсотках.

Теплофізичні властивості ПУС, ВХП і полімер-полімерних сумішей досліджували методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) із використанням мікрокалориметра ДСК-2М у температурному інтервалі від 193 до 383 К за швидкості нагрівання зразків 20 К/хв. Середина ендотермічного переходу на кривих температурної залежності теплоємності $C_p = f(T)$ відповідала T_c компонента (змішаної фази).

ІЧФ-спектри ПУС і композитів отримували за допомогою спектрометра «Тензор-37» з Фур'є-перетворенням у діапазоні частот 400–4000 см^{-1} . Плівкові зразки завтовшки 10–15 мкм отримували з розчину ДМФА на фторопластових підкладках з подальшим термообробленням за температури 343К до повного видалення розчинника.

Вимірювання механічних характеристик (межі міцності при розтягуванні та залишко-

вої деформації) проводили на універсальній розривній машині FU-1000 за швидкості переміщення затискачів 35 мм/хв відповідно до ДСТУ EN ISO8256:2017. Густина вихідних полімерів і композитів на їх основі визначали методом гідростатичного зважування за ASTM D792-20.

Результати дослідження та їх обговорення

Формування міжмолекулярних зв'язків в еластомері і полімер-полімерних композитах досліджували методом ІЧФ-спектроскопії. Як внутрішній стандарт використовували смугу деформаційних коливань зв'язків С–Н метильної групи в інтервалі 1370–1375 см^{-1} . Як видно з рис. 2, у спектрі еластомеру в діапазоні Амід I наявність слабо інтенсивної смуги валентних коливань асоційованих сечовинних С=О- груп за 1640 см^{-1} й інтенсивної смуги валентних коливань неасоційованих уретанових С=О-груп із максимумом 1730 см^{-1} свідчить про ускладнення асоціації жорстких сегментів з утворенням більшої кількості водневих зв'язків між NH-групами жорсткого і –О– гнучкого

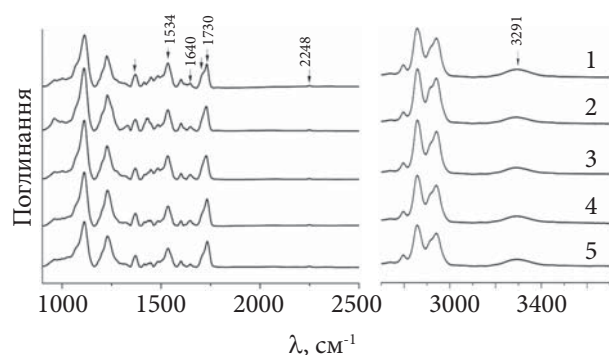


Рис. 2. ІЧ-спектри: ПУС (1) і композитів ПУС/30ПВХ (2); ПУС/30ХПВХ (3); ПУС/30А-15 (4) і ПУС/30А-25 (5)

сегментів в еластомері. У спектрі ПУС також спостерігали слабо інтенсивну характеристичну смугу валентних коливань $C\equiv N$ -груп за 2248 cm^{-1} .

Як було встановлено раніше в роботах [9, 11], у спектрі полімерної суміші ПУ/30ПВХ при утворенні водневих зв'язків типу $C=O^{\delta-}\cdots H^{\delta+}$ з'являється смуга валентних коливань карбонільних груп $\nu=1723\text{ cm}^{-1}$, а за наявності сильних міжфазних взаємодій типу $NH^{\delta+}\cdots C1^{\delta-}$ спостерігали підвищення інтенсивності смуг Амід II і валентних коливань $C=C$ бензенового кільця за 1600 і 1450 cm^{-1} внаслідок спряження NH -груп з π -елекtrонами ароматичного кільця, а спектральне положення смуги валентних коливань N -зв'язаних NH -груп (NH_b) зсувається у низькочастотний діапазон спектра і зростає її інтегральна інтенсивність. Аналіз спектрів композитів ПУС/30ПВХ та ПУС/30ХПВХ показав, що слабка сегрегація жорстких сегментів у сумішах зберігається, а інтенсивність смуги Амід II ($\delta\ 1534\text{ cm}^{-1}$) зменшується приблизно на 3–4 %, а зниження оптичної густини смуги поглинання NH_b -груп з максимумом 3291 cm^{-1} (D_{3291}) досягає 17–20 %. Зміна контура смуги Амід I, а саме зменшення кількості N -зв'язаних $C=O$ -груп в інтервалі 1691 – 1720 cm^{-1} , а також зниження D_{3291} свідчить про часткове руйнування внутрішньомолекулярних водневих зв'язків в еластомерній фазі. У спектрах композитів ПУС/30А-15 і ПУС/30А-25 спостерігали таку ж тенденцію зміни інтенсивності аналогічних смуг поглинання. Отже цим методом не вдалося встановити утворення міжфазних водневих зв'язків у досліджуваних сумішах, а внаслідок малої

інтенсивності смуги 2248 cm^{-1} , також неможливо спостерігати утворення міжфазних донорно-акцепторних зв'язків між $C\equiv N$ -групами еластомеру і хлором термопластичного полімеру.

Дослідження теплофізичних властивостей полімерів і композитів методом ДСК наведені у таблиці. Еластомер ПУС має один релаксаційний перехід за температури склування ($T_{cl}=216\text{ K}$) [14]. ПВХ характеризується глобулярною структурою, ступенем кристалічності близько 10 % і $T_c=343\text{ K}$ ($\Delta C_p = 0,25\text{ кДж/(кг}\cdot\text{K)}$) [14]. Підвищення частки хлору у ПВХ призводить до аморфізації полімеру, ослаблення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків і поліпшення його розчинності в органічних розчинниках середньої полярності. Дослідження теплофізичних властивостей сумішей ПУС з ПВХ показало, що композит ПУС/30ПВХ характеризується трьома температурними переходами склування: температура склування аморфної олігоетерної фази еластомеру (T_{cl}), дисперсної фази ПВХ (T_{c2}) і змішаної фази (T_{c3}), яка зумовлена взаємною дифузією макромолекул полімерів на межі поділу фаз. Температурний інтервал склування олігоетерної фази в суміші значно розширюється і T_{cl} підвищується з 216 до 242 К. Підвищення T_{c2} з 343 до 348 К можна пояснити обмеженням сегментальної рухливості макромолекул хлорованого полімеру внаслідок міжмолекулярних взаємодій з жорсткими сегментами ПУС у граничному шарі. Бінарні композиції за вмісту 50 і 70 % ПВХ характеризуються наявністю двох температурних переходів склування і є мікрогетерогенними з утворенням двох полімерних фаз змінного складу. Дослідження теплофізичних властивостей сумішей ПУС із ХПВХ показало, що композити в досліджуваному діапазоні складів характеризуються наявністю одного широкого температурного переходу склування, причому T_c композитів перевищує теоретичне значення T_c розраховане за рівнянням Фокса (T_{Fc}) для сумісних систем [14]. Найбільшим відхиленням T_c від розрахованої T_{Fc} на 21 К характеризується композит ПУС/40ХПВХ, а найменшим – суміш ПУС/70ХПВХ. Значення T_c композиту ПУС/40ХПВХ також перевищує T_c розраховану на основі адитивних внесків компонентів, на 4,2 К. Як відомо [17], відхилення концентраційної залежності спільної T_c щодо їх адитивних значень свідчить про

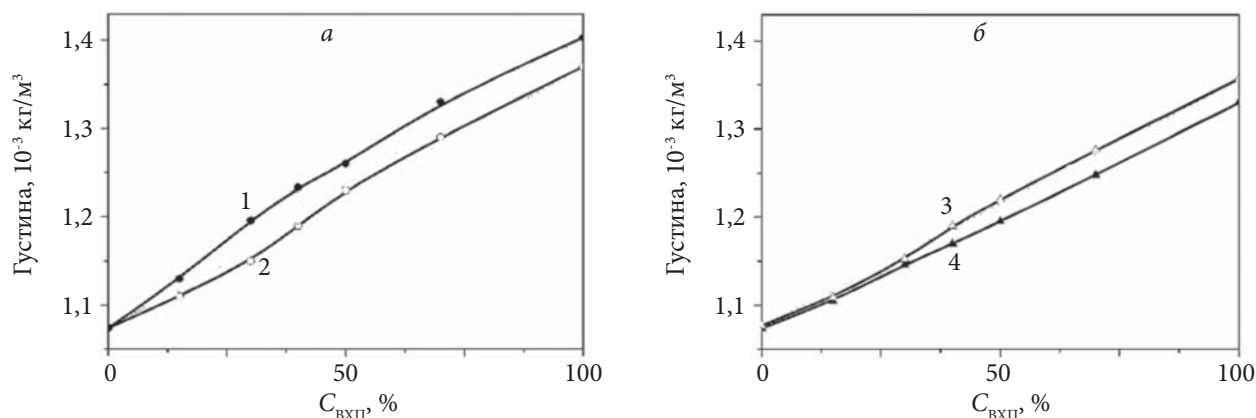


Рис. 3. Залежність густини композитів: ПУС/ХПВХ (1); ПУС/ПВХ (2); ПУС/А-15 (3) і ПУС/А-25 (4) від їх складу

процес комплексоутворення у бінарних полімерних системах. Отже формування композиту, що містить 40 % ХПВХ, відбувається за рахунок утворення найбільш сильних донорно-акцепторних зв'язків, а за структурними особливостями він є інтерполімерним комплексом. Раніше дослідженням теплофізичних властивостей сумішей методом ДСК і надмолекулярної структури поверхні композитів за допомогою сканувальної електронної мікроскопії було встановлено [18], що суміш ПУС з вмісту 30 % ПВХ, яка характеризується одним широким температурним інтервалом склування за рахунок утворення сильних міжфазних водневих взаємодій, має наногетерогенну структуру (лінійний розмір дисперсної фази термопласту в еластомерній матриці сягає 30–50 нм). Можна очікувати, що в досліджуваних ПУС/ХПВХ сумішах із сильними міжфазними донорно-акцепторними взаємодіями так само утворюється наногетерогенна структура. Отже підвищення концентрації хлору в макро-

молекулах ХПВХ, у порівнянні з ПВХ, приводить до збільшення густини сітки міжфазних донорно-акцепторних взаємодій і покращення сумісності компонентів у полімер-полімерних сумішах, результатом якого має бути утворення наногетерогенної структури.

Дослідження впливу концентрації оксигенвмісних ацетатних груп у кополімері А-15 на його сумісність із ПУС показало, що композит ПУС/30А-15 характеризується трьома температурними переходами склування, але, на відміну від композиту ПУС/30ПВХ, T_{cl} підвищується на 17 К (у ПУС/30ПВХ на 26 К), значення T_{c2} знижується і температурний інтервал змішаної фази зменшується. На основі отриманих даних можна припустити, що внаслідок ослаблення міжфазних взаємодій процес дифузійного змішування макромолекул компонентів на межі поділу фаз погіршується і в суміші утворюється перехідний шар меншої протяжності. При збільшенні вмісту кополімеру А-15 понад 50 % сумісність компонентів погіршується і в

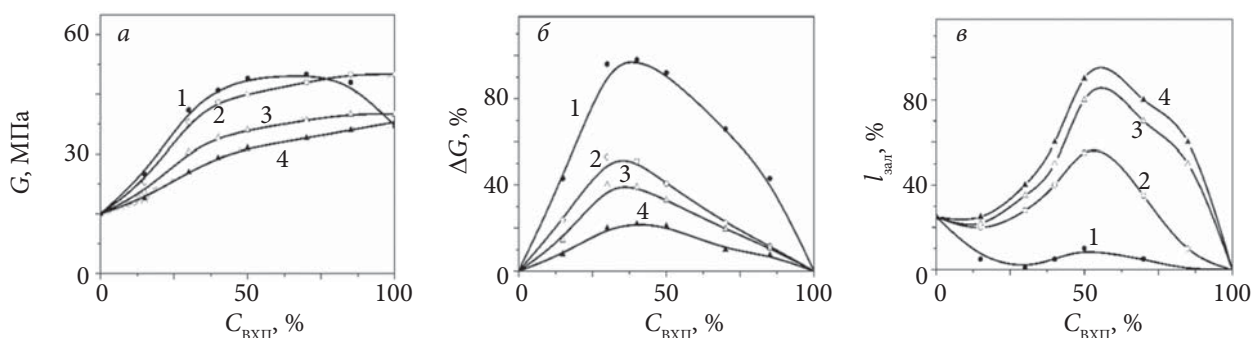


Рис. 4. Залежність міцності (а), відхилення міцності $\Delta\sigma$ (б) і залишкової деформації (в) полімер-полімерних сумішей від концентрації ХПВХ (1), ПВХ (2), кополімеру А-15 (3) і А-25 (4)

сумішах утворюється двофазна структура. Суміші ПУС за вмісту 30 і 70 % кополімеру А-25 характеризуються двома температурними переходами склування, причому спостерігали незначне підвищення T_{c1} і зниження T_{c2} , що засвідчило наявність слабого процесу дифузійного змішування макромолекул полімерів на межі поділу фаз. Отже збільшення концентрації оксигенвмісних вінілацетатних ланок у макроланцюзі кополімеру з 15 до 25 % спричиняє підсилення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків у кополімері і, відповідно, погіршення сумісності компонентів з утворенням у суміші двофазної мікрогетерогенної структури.

Міжфазні взаємодії впливають на фазове розшарування, щільність упакування макромолекул у полімер-полімерних сумішах і міцнісні властивості композитів. Спостерігається чітка кореляція між експериментальними даними ДСК і фізико-механічними властивостями композитів. Як видно з рис. 3а, формування сильних міжфазних взаємодій в сумішах ПУС/ХПВХ приводить до підвищення густини композитів вище їх адитивних значень практично в усьому діапазоні складів. При утворенні міжфазного шару з неупорядкованим упакуванням макромолекул густина композитів стає меншою за адитивні значення, причому цей ефект для суміші ПУС/30ПВХ (рис. 3а) проявляється виразніше, ніж для композиту ПУС/30А-15 (рис. 3б). Експериментально визначені показники густини сумішей ПУС/А-25 практично збігаються з адитивними значеннями (рис. 3б), що свідчить про низький рівень міжфазних взаємодій у цих системах.

Як видно з рис. 4а і в, суміші ПУС/ХПВХ у всьому діапазоні складів характеризуються найбільш високими показниками міцності на розрив (σ) і меншими значеннями залишкової деформації ($l_{зал}$). Максимальне відхилення міцності від відповідних адитивних значень ($\Delta\sigma$) композитів за вмісту 30–40 % ХПВХ, стабілізо-

ваних сильними міжфазними донорно-акцепторними зв'язками, досягає 96–98 % (рис. 4б), а залишкова деформація на рівні 5–10 %. Відхилення міцності від відповідних адитивних значень для суміші ПУС/30ПВХ зменшується до 53 %, для композиту ПУС/30А-15 до 40 %, а для суміші ПУС/30А-25 до 20 %. Отже зменшення міцності композитів і підвищення значень залишкової деформації свідчить про ослаблення міжфазної адгезії у сумішах в ряду ПУС/ХПВХ > ПУС/ПВХ > ПУС/А-15 > ПУС/А-25.

Висновки

Проведені дослідження показали значний вплив хімічної будови ВХП на міжфазні донорно-акцепторні взаємодії в сумішах з поліетеруретансечовинним еластомером, а також на фізико-механічні властивості композитів. Методом ДСК встановлено, що у сумішах ПУС/30ПВХ чи ПУС/30А-15 утворюється змішана фаза і композити характеризуються трьома температурними переходами склування. При збільшенні концентрації термопласту до 50–70 % суміші характеризуються двофазною мікрогетерогенною структурою. Підвищення концентрації хлору в макромолекулах ХПВХ приводить до покращення сумісності полімерів, у результаті чого суміші ПУС із ХПВХ у досліджуваному діапазоні складів характеризуються одним широким релаксацийним переходом, температура склування якого перевищує T_{Fc} , розраховану за рівнянням Фокса. Внаслідок утворення сильних міжфазних донорно-акцепторних зв'язків досягається максимальне зміцнення полімерних композитів. Збільшення оксигенвмісних вінілацетатних ланок у макроланцюзі термопластичного кополімеру з 15 до 25 % і спричинене цим підсилення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків призводить до значного погіршення міжфазної адгезії в сумішах і погіршення міцнісних властивостей композитів.

REFERENCES

1. Sudaryanto, Takashi Nishino, Masaki Ueno, Asaoka S, Nakamae K Miscibility of segmented polyurethane/poly(vinyl chloride) blends. J. Appl. Polym. Sci., 2001, **82**: 3022–3029. <https://doi.org/10.1002/app2157>.
2. Hezma A.M., Elashmawi I.S., Abdelrazek E.M., Rajeh A., Kamal M. Enhancement of the thermal and mechanical properties of polyurethane/polyvinyl chloride blend by loading single-walled carbon nanotubes. Prog. Natur. Sci.: Mater. Int., 2017, **27**: 338–343. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.06.001>.

3. Ahmad A., Jamshaid F., Adrees M., Iqbal S.S., Sabir A., Riaz T., Zaheer H., Islam A., Jamil T. Novel Polyurethane/Polyvinyl chloride-co-vinyl acetate crosslinked membrane for reverse osmosis (RO). *Desalination*, 2017, **420**: 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.07.007>.
4. Liu X.-M. Mechanical response of composite materials prepared with polyurethane elastomers and polyvinyl chloride films. *J. Mechan. Behav. Biomed. Mater.*, 2023, **146**: 106006. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.106006>.
5. Polaskova M., Sedlacek T., Kasparkova V., Filip P. Substantial drop of plasticizer migration from polyvinyl chloride catheters using co-extruded thermoplastic polyurethane layers. *Mater. Today Communic.*, 2022, **32**: 103895. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103895>.
6. You J., Cai L., Yu R., Xing H., Xue J., Li Y., Jiang Z., Cui D., Tang T. High-performance chlorinated polyvinyl chloride/polyurea nanocomposite foam with excellent solvent resistance, flame-triggered shape memory effect and its upcycling. *Composites A: Appl. Sci. Manufact.*, 2024, **177**: 107931. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107931>.
7. Zhang Y., Wang J.-Y. Polyvinyl chloride/engineering polymer blends, interpenetrating polymeric networks, and gels. Chapter in Book: Poly(vinyl chloride)-based Blends, Interpenetrating Polymer Networks (IPNs), and Gels., 2024, 179–199. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99474-3.00018-5>.
8. Dang G.-P., Gu J.-T., Song J.-H., Li Z.-T., Hao J.-X., Wang Y.-Z., Wang C.-Y., Ye T., Zhao F., Zhang Y.-F., Tay F.R., Niu L.-N., Xia L.-Y. Multifunctional polyurethane materials in regenerative medicine and tissue engineering. *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2024, 102053. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2024.102053>.
9. Malysheva T.L., Golovan S.V., Novichenko V.M. Peculiarities permolecular structure of polyvinylchloride—polyurethane elastomers blends. *Ukrainskiy Khimicheskiy Zhurnal*, 2011, **77**: 119–124. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/187291>.
10. Malysheva T.L., Tolstov A.L. Studying the modification of nanostructured polyurethane elastomer/polyvinyl chloride blends by low-molecular plasticizers. *Polimernyi Zhurnal*, 2023, **45**, 4: 278–285. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.04.278>.
11. Malysheva T.L., Golovan S.V., Klymchyk D.A. Interfacial interactions in nanostructured polymer-polymer blends. *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*, 2012, **10**: 687–699. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2012/4/nano_vol10_iss4_p0687p0700_2012.pdf (In Ukrainian).
12. Malysheva T.L. Investigating the modification of a polyurethane elastomer with vinyl chloride polymers. *International Polym. Sci. Technol.*, 2014, **41**: 4–7. <https://doi.org/10.1177/0307174X1404100708>.
13. Malysheva T.L., Tolstov A.L., Zinchenko O.V., Ezhova V.D. The effect of chemical structure of vinylchloride based polymers on its the compatibility with polyurethaneurea elastomer. *Polimernyi Zhurnal*, 2024, **46**, 2: 103–110. <https://doi.org/10.15407/polymer.46.02.103> (in Ukrainian).
14. Malysheva T.L., Tolstov A.L. Miscibility of the poly(urethane-urea) elastomer with chlorinated poly(vinyl chloride). *Polimernyi Zhurnal*, 2021, **43**, 1: 19–25. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.01.019> (in Ukrainian).
15. Zheng X., Pu H.H., Yang Y. A FT-IR study on NBR / PVC, BR/PVC, and BR / PVC / NBR blends. *J. Polym. Sci. C*, 1989, **27**: 223–227. <https://doi.org/10.1002/pol.1989.140270702>.
16. Shevchuk A.V. Segmented polyurethane urea based on cyanethylated ethylenediamine. Thesis for a Candidate Degree in speciality 02.00.06. Macromolecular chemistry. Kyiv, 1988.
17. Kwei T.K. The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 1984, **22**: 307–313. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.130220603>.
18. Malysheva T.L., Tolstov A.L., Gres E.V. Miscibility of the polyurethane elastomer with poly(vinyl chloride). *Polimernyi Zhurnal*, 2019, **41**, 2: 96–100. <http://polymerjournal.kiev.ua/wp-content/uploads/2019/10/Malyisheva2.pdf> <https://doi.org/doi.org/10.15407/polymerj.41.02.096>.

Received 21.01.2025