



<https://doi.org/10.15407/polymerj.48.02.051>

УДК 678.02:678.664

Тетяна МАЛИШЕВА

ORCID: [0000-0002-3046-6819](https://orcid.org/0000-0002-3046-6819)

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

Олександр ТОЛСТОВ

ORCID: [0000-0001-6016-9308](https://orcid.org/0000-0001-6016-9308)

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

ДОСЛІДЖЕННЯ СУМІСНОСТІ ПОЛІЕСТЕРУРЕТАНОВИХ ЕЛАСТОМЕРІВ ІЗ КОПОЛІМЕРАМИ ВІНІЛХЛОРИДУ З ВІНІЛАЦЕТАТОМ

Досліджено вплив хімічної будови аморфно-кристалічних поліестеруретанових еластомерів (ПУ) і кополімерів вінілхлориду з вінілацетатом марок А-15 (КПЛ_{А-15}), А-25 і А-15-0 на фізичну сітку міжфазних взаємодій, надмолекулярну структуру, теплофізичні та когезійно-адгезійні властивості полімер-полімерних сумішей. Методом ІЧФ-спектроскопії показано, що в сумішах ПУ, синтезованого на основі олігоестеру олігобутиленглікольадипінату ММ 2000, реалізуються сильні міжфазні водневі зв'язки (ВЗ), внаслідок чого формується перехідний шар з невпорядкованою упаковкою макромолекул, що істотно погіршує когезійно-адгезійні властивості композитів. Підсилення сітки внутрішньомолекулярних водневих зв'язків в еластомері шляхом введення полярних жорстких сегментів або заміни гнучкого сегмента на менш сумісний олігоестер олігоетиленбутиленглікольадипінат (ПЕБА) обмежує дифузію макромолекул на межі поділу фаз та утворення перехідного шару, внаслідок чого істотно покращуються когезійно-адгезійні властивості полімер-полімерних сумішей. Композит на основі ПУ, синтезований з використанням олігоестеру ПЕБА, за вмісту 30 % КПЛ_{А-15} характеризується наногетерогенною структурою і має кращі адгезійні властивості, ніж ПУ. Збільшення кількості оксигенвмісних вінілацетатних ланок у макроланцюзі кополімеру з 15 до 25 % або введення 2—3 % гідроксильних груп підсилює внутрішньомолекулярні водневі зв'язки, погіршує міжфазну адгезію та знижує міцність композитів.

Ключові слова: полімер-полімерна суміш, поліестеруретанові еластомери, вінілхлоридні кополімери, міжфазні взаємодії, міцність, адгезія.

Вступ

Сучасне матеріалознавство розвивається шляхом створення композиційних матеріалів з новим комплексом експлуатаційних властивостей на основі традиційних великотоннажних полімерів і кополімерів. Поліестеруретанові еластомери

(ПУ) характеризуються унікальним комплексом фізико-механічних властивостей, мають високу адгезійну міцність до різних субстратів, їх широко використовують у клейових композиціях та як покриття у різних галузях промисловості.

Модифікування ПУ добавками інших полімерів і кополімерів, зокрема на основі вінілхлориду,

Цитування: Малишева Т., Толстов О. Дослідження сумісності поліестеруретанових еластомерів із кополімерами вінілхлориду з вінілацетатом. *Полімерний журнал*. 2026. 48, № 2. С. 51—59. <https://doi.org/10.15407/polymerj.48.02.051>

© Publisher PH "Akadempriodyka" of the NAS of Ukraine, 2026. This is an open access article distributed under the CC BY-ND 4.0 licence

вінілацетату та його похідних, дає змогу розширити набір полярних функціональних груп у полімерній системі, підвищити термостійкість, гідролітичну стійкість і адгезійну міцність до різних матеріалів [1—4]. Кополімери вінілхлориду з вінілацетатом (КПЛ) відзначаються хорошим комплексом механічних властивостей — високою міцністю, хімічною стійкістю, стійкістю до окиснення та старіння [3, 5] і використовуються для модифікування ПУ з метою зниження вартості й забезпечення надійності роботи композитів за умов тривалої експлуатації в різних областях технічного застосування [6—8]. Хімічна будова ПУ та КПЛ істотно впливає на утворення сітки кооперативних водневих зв'язків на межі поділу фаз, на процес структуроутворення, формування граничного шару та фізико-механічні властивості композитів. У роботах [9—11] було встановлено, що наявність оксигенвмісних вінілацетатних ланок у макроланцюзі КПЛ підсилює сітку внутрішньомолекулярних водневих зв'язків і порівняно з полівінілхлоридом сприяє ослабленню міжфазних водневих чи донорно-акцепторних зв'язків у сумішах з поліуретановими еластомерами. Додаткове модифікування складових введенням значної частки полярних груп має істотний вплив на міжфазні взаємодії між складовими поліуретанвмісних полімерних сумішей [12, 13].

Метою цієї роботи є дослідження впливу хімічної будови поліестерполіуретанових еластомерів і КПЛ на їх сумісність у сумішах, а також вивчення когезійно-адгезійних властивостей композитів.

Експериментальна частина

Для отримання полімер-полімерних сумішей використовували поліестеруретанові еластомери та кополімери вінілхлориду з вінілацетатом марки А-15 (вміст вінілацетату 15 %, вміст хлору 48 %, середньов'язкісна молекулярна маса 25000), марки А-25 (вміст вінілацетатних ланок 25 %, масова частка хлору 42 %, $[\eta] = 0,096 \text{ м}^3/\text{кг}$) і кополімер марки А-15-О (частково омилений кополімер А-15 за вмісту 4—6 % ланок вінілового спирту та 2—3 % гідроксильних груп, $[\eta] = 0,06 \text{ м}^3/\text{кг}$), 2,4;2,6-толуїлендіізоціанат (ТДІ 65/35 (Haofei Chemical)).

Таблиця 1. Хімічна будова гнучких сегментів і фізико-механічні властивості ПУ

ПУ	Олігоестер	$[\eta]$, $\text{м}^3/\text{кг}$	σ , МПа	$l_{\text{зал}}$, %	$X_{\text{кр}}$, %
ПУ-1	ПБА	0,086	46	550	13,5
ПУ-2	ПБА	0,075	45	400	10,2
ПУ-3	ПБА	0,078	48	250	—
ПУ-4	ПЕБА	0,100	43	450	16,3
ПУ-5	ПЕБА	0,090	48	400	11,5
ПУ-6	ПЕБА	0,110	50	350	5,8

Поліуретанові еластомери ПУ-1 і ПУ-4 синтезували на основі олігобутиленглікольадипінату (ПБА) або олігоетиленбутиленглікольадипінату (ПЕБА) молекулярної маси 2000 і суміші 2,4-та 2,6-ізомерів ТДІ за мольного співвідношення компонентів 1:1 у масі за температури 343—353 К. Поліестеруретанові еластомери (ПУ-2 і ПУ-5) синтезували суспензійним методом шляхом диспергування форполімеру на основі олігоестеру і 2,4; 2,6-ТДІ у водному середовищі за методикою [14]. При подовженні ізоціанатних компонентів водою утворюються термопластичні полімери з концентрацією жорстких сегментів (ЖС) близько 3,5 %. Еластомери ПУ-3 і ПУ-6 синтезували суспензійним методом диспергуванням блочних олігомерів на основі олігоестеру, 2,4; 2,6-ТДІ й низькомолекулярного подовжувача ланцюга у водному середовищі за наведеною методикою. При подовженні ізоціанатного компонента водою утворюються термопластичні полімери з вмістом ЖС у ПУ-3 і ПУ-6 близько 6,8 і 8,0 % відповідно. Хімічна будова і ступінь кристалічності ($X_{\text{кр}}$) гнучких сегментів в ПУ, характеристична в'язкість ($[\eta]$) у диметилформаміді (ДМФА) та механічні властивості еластомерів подані у табл. 1.

Вихідні компоненти очищали за традиційними для синтезу ПУ методиками. Полімер-полімерні суміші на основі КПЛ і еластомерів ПУ-1, ПУ-2, ПУ-3, ПУ-4 і ПУ-5 отримували в етилацетаті, а суміші на основі ПУ-6 — у ДМФА. Плівкові матеріали завтовшки 200—300 мкм для виконання фізико-механічних досліджень отримували методом поливу 20 %-вих розчинів полімерних сумішей на фторопластову підкладку з подальшим термообробленням за температури 343 К до повного видалення розчинника. Концентрації компонентів у композиціях наведено в масових відсотках.

Інфрачервоні спектри з Фур'є-перетворенням (ІЧФ-спектри) ПУ, КПЛ і полімер-полімерних

сумішей записували на спектрометрі «Тензор-37» у діапазоні частот 400—4000 см^{-1} . Плівкові зразки завтовшки 10—15 $\mu\text{м}$ отримували з розчину етилацетату на фторопластових підкладках з подальшим термообробленням за температури 343 К до повного видалення розчинника.

Надмолекулярну структуру поверхні ПУ-КПЛ систем досліджували на електронному мікроскопі марки JEOL JSM 6060.

Теплофізичні властивості ПУ і суміші ПУ-5 за вмісту 30 % КПЛ_{A-15} (ПУ-5/30/КПЛ_{A-15}) 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 кривій температурної залежності теплоємності ($C_p = f(T)$) відповідала температурі склування (T_c) зразка.

Вимірювання механічних характеристик (межі міцності при розриві, залишкової деформації) проводили на універсальній розривній машині FU-1000 за швидкості переміщення затискачів 35 мм/хв відповідно до ДСТУ EN ISO 8256:2017. Густина вихідних полімерів і композитів на їх основі визначали методом гідростатичного зважування за ASTM D792-20. Опір розшаруванню (σ_p) до субстрату (двошарової прогумованої тканини) досліджували за методикою [14].

Результати дослідження та їх обговорення

При створенні полімерних композитів з поліпшеним комплексом функціональних властивостей особливу увагу приділяли утворенню фізичної сітки водневих зв'язків (ВЗ) між полярними групами макромолекул хлор- та оксигенвмісних полімерів і формуванню гетерогенної структури з підвищеною міжфазною адгезією.

Міжмолекулярні взаємодії в еластомерах і полімер-полімерних сумішах досліджували методом ІЧФ-спектроскопії. Розподіл С=О-груп за енергією зв'язування ВЗ оцінювали за смугою Амід І. В околі Амід І виділяють такі смуги: 1740 см^{-1} — вільні від ВЗ С=О-групи, 1728—1732 см^{-1} — валентні коливання неасоційованих С=О уретанових груп, деформаційні

коливання NH-груп, які пов'язані водневими зв'язками з киснем олігоестеру, 1715—1720 см^{-1} характерна для «початкової» асоціації С=О уретанових груп у слабкосегрегованій області, 1696—1710 і 1639—1641 см^{-1} — самоасоційовані С=О уретанових і сечовинних груп, які містяться в асоціатах ЖС. Внаслідок малої концентрації ЖС у ПУ загальну частку уретансечовинних груп, NH-групи яких утворюють ВЗ в діапазоні 3200—3500 см^{-1} , не розглядали.

Фрагменти ІЧФ-спектрів ПУ-1, ПУ-3 та композитів за вмісту 30 % КПЛ_{A-15} в околі Амід І подані на рис. 1. У спектрі ПУ-1 наявні смуги валентних коливань С=О-груп із різним ступенем Н-зв'язування (максимальна інтенсивність в інтервалі 1722—1740 см^{-1}).

При кристалізації в ПУ, синтезованому на основі олігоестеру ПБА, утворюються сфероліти кільцевого типу, побудовані з макромолекул, згорнутих гвинтоподібно. В ПУ-1 температура склування аморфної олігоестерної фази (T_{c1}) лежить в інтервалі 203—243 К, теплота плавлення кристалічної фази ПБА з максимумом піка плавлення (T_{p03}) за температури 331 К становить 48 кДж/(кг·К), а ступінь кристалічності — 13,5 % [14, 15]. При введенні в ПУ-1 30 % КПЛ_{A-15} (ПУ-1/30КПЛ_{A-15}) змінюється контур смуги Амід І і внаслідок перерозподілу ВЗ у суміші з'являються дві інтенсивні смуги 1724 та 1735 см^{-1} . Раніше в роботі [16] було встановлено, що в сумішах поліестеруретанового еластомеру з ПВХ при утворенні сильних міжфазних ВЗ типу С=О δ^- ...аН δ^+ у спектрі з'являється смуга при 1723 см^{-1} . Можна припустити, що і в цьому разі поява смуги 1724 см^{-1} у спектрі композиту ПУ-1/30КПЛ_{A-15} також зумовлена утворенням сильних ВЗ на межі поділу фаз. Дослідження щільності упаковки макромолекул і міцності на розрив (σ) полімер-полімерних сумішей ПУ-1/КПЛ_{A-15} показало, що значення густини композитів за вмісту 30—70 % кополімеру нижче від адитивних значень (рис. 2) і суміші, як видно з рис. 3, а, практично у всьому діапазоні складів характеризуються досить низькими показниками міцності.

Як було раніше встановлено у роботі [15], утворення перехідного шару з неупорядкованою упаковкою макромолекул у сумішах аморфно-кристалічного ПУ-1 і хлорованого полівінілхлориду (ХПВХ) підтверджувалось зниженням густини й міцності на розрив

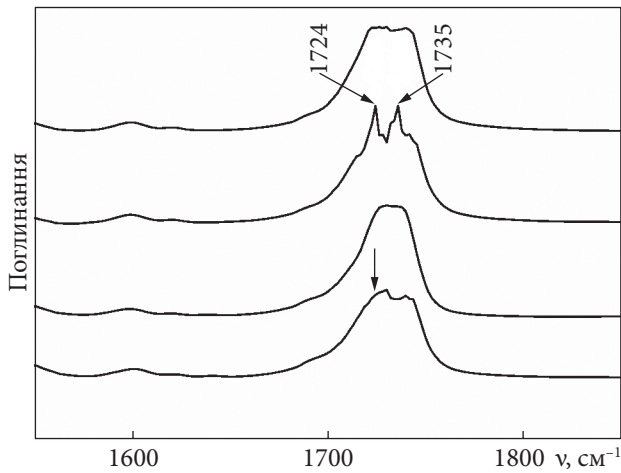


Рис. 1. Фрагменти ІЧФ-спектрів ПУ-1(1); ПУ-1/30КПЛ_{A-15} (2); ПУ-3 (3) і ПУ-3/30КПЛ_{A-15} (4)

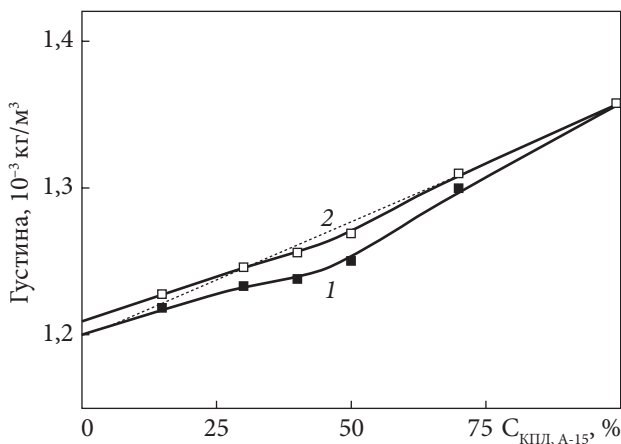
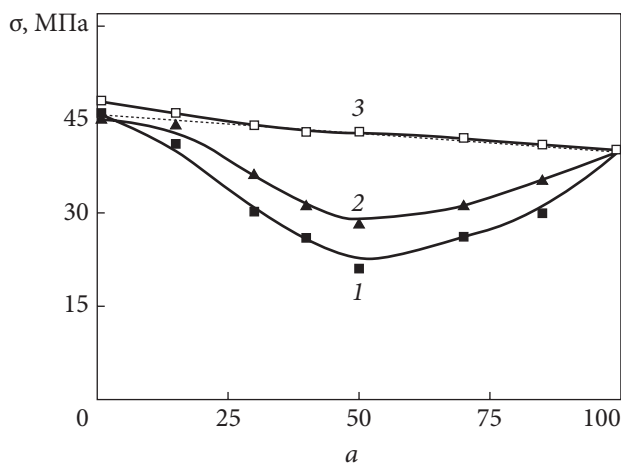


Рис. 2. Залежність густини композитів ПУ-1/КПЛ_{A-15} (1) і ПУ-3/КПЛ_{A-15} (2) від їх складу



композитів нижче адитивних значень також у цьому діапазоні складів. Методом ДСК також було встановлено, що за вмісту в суміші 30 % ХПВХ кристалізація гнучких сегментів ПБА цілком інгібується і на кривій залежності теплоємності від температури між T_{cl} і температурою склування мікрофази ХПВХ в інтервалі 285—313 К спостерігається третій температурний перехід. Структурні особливості формування змішаної фази з дефектною упаковкою макромолекул у суміші зумовлюють низькі міцнісні властивості композитів у цьому діапазоні складів. Дослідження теплофізичних властивостей ПУ-2 (рис. 4) показало, що при введенні в макроланцюг еластомеру до 3,5 % ЖС на кривій залежності теплоємності від температури спостерігається ендотермічний пік плавлення кристалічної фази, ступінь кристалічності якої становить 10,2 %. При введенні в еластомер 30 % КПЛ_{A-15} T_{cl} підвищується від 231 до 258 К, а ступінь кристалічності зменшується до 4,2 %. Тому внаслідок близькості температури склування КПЛ_{A-15} (325 К) і температурного діапазону плавлення кристалічної фази в ПУ-2 (293—343 К) зробити висновок про утворення міжфазного шару в суміші методом ДСК не можна.

Отже на підставі порівняльного аналізу механічних властивостей композитів (рис. 3, а) можна припустити, що і в суміші ПУ-2/30КПЛ_{A-15} також утворюється перехідний шар з невпорядкованою упаковкою макромолекул, але внаслідок підсилення фізичної сітки міжмолекулярних

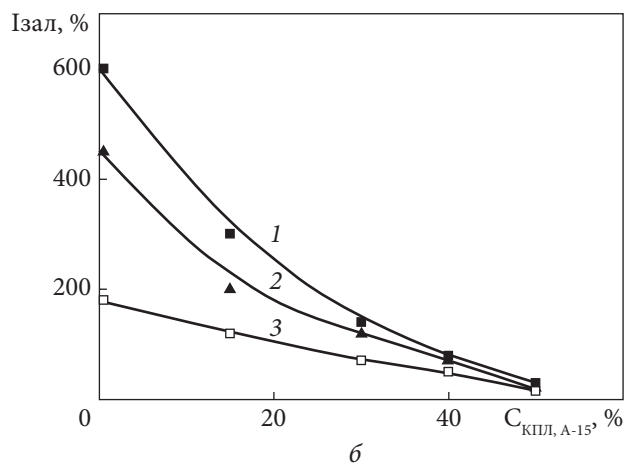


Рис. 3 Залежність міцності (а) і залишкової деформації (б) композитів ПУ-1/КПЛ_{A-15}, (1), ПУ-2/КПЛ_{A-15} (2) і ПУ-3/КПЛ_{A-15} (3) від співвідношення полімерів в суміші

взаємодій на межі поділу фаз порівняно з сумішами ПУ-1/КПЛ_{A-15} показники міцності композитів ПУ-2/КПЛ_{A-15} вищі (при цьому σ композитів нижча від адитивних значень практично у всьому діапазоні складів), а значення залишкової деформації ($l_{зал}$) нижчі (рис. 4, б). При збільшенні концентрації ЖС в ПУ-3 до 6,8 % експериментально визначені показники густини сумішей на основі КПЛ_{A-15} істотно підвищуються (рис. 2). Також спостерігається зменшення інтенсивності смуги 1723 см⁻¹ у спектрі композиту ПУ-3/30КПЛ_{A-15} (рис. 1), що свідчить про нижчий рівень утворення міжфазних водневих зв'язків і зменшення розміру перехідного шару, внаслідок чого показники фізико-механічних властивостей композитів істотно зростають, а показники $l_{зал}$ знижуються (рис. 3).

Дослідження поверхні композиту ПУ-3/30КПЛ_{A-15} методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) показало, що в суміші формується двофазна структура з розміром дисперсної фази кополімеру в еластомерній матриці 0,07—0,25 мкм (рис. 5, а).

Аналогічний вплив концентрації ЖС в еластомері на фізико-механічні властивості композитів спостерігається у сумішах КПЛ_{A-15} і ПУ, синтезованих на основі олігоестеру ПЕБА. Як видно з рис. 6, так само фіксується зростання міцності і зниження залишкової деформації при підвищенні концентрації ЖС в еластомері.

У сумішах ПУ-5 за вмісту до 30 % КПЛ_{A-15} показники міцності перебувають практично на рівні адитивних значень, а в інтервалі проміжних складів та при зменшенні концентрації ПУ сумісність компонентів погіршується, а показник σ знижується. Фрагменти ІЧФ-спектрів еластомеру ПУ-5 і композиту з вмісту 30 % кополімеру (ПУ-5/30КПЛ_{A-15}) наведені на рис. 7.

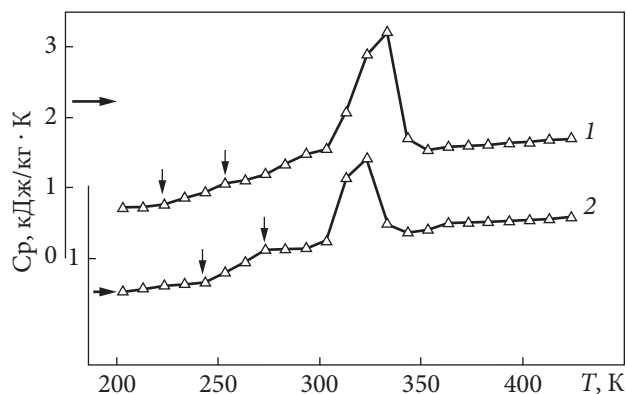


Рис. 4. Теплофізичні властивості ПУ-2 (1) і композиту ПУ-2/30КПЛ_{A-15} (2)

У спектрі еластомеру наявна інтенсивна смуга Амід I з максимумом при 1731 см⁻¹; це свідчить про те, що більша частина С=О-груп неасоційована, а водневі зв'язки утворюються між NH-групами ЖС із киснем олігоестеру. Приблизну частку Н-зв'язаних карбонільних груп (α_{ub}), які беруть участь у міжфазних взаємодіях, розраховували за відношенням площі піка С=О-груп у діапазоні частот 1715—1725 см⁻¹ до загальної площі смуг поглинання всіх С=О-груп. У ПУ-5 α_{ub} становить близько 20 %, а ступінь кристалічності олігоестерних сегментів дорівнює 11,5 %.

При введенні в еластомер 30 % КПЛ_{A-15} контур смуги Амід I істотно розширюється у бік низьких частот, і частка α_{ub} збільшується до 38 %. Враховуючи положення характеристичних смуг валентних коливань Н-зв'язаних (1675 см⁻¹) та вільних (1738 см⁻¹) карбонільних груп у спектрі кополімеру А-15, можна припустити, що підвищення частки α_{ub} у діапазоні частот 1715—1725 см⁻¹ у композиті ПУ-5/30КПЛ_{A-15} зумовлене утворенням переважно міжфазних і слабкосегрегованих ВЗ у

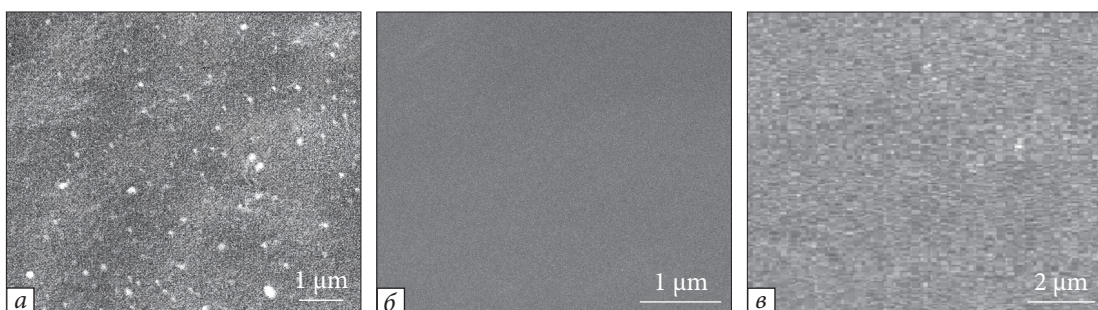


Рис. 5. Мікрофотографії поверхні композитів: ПУ-3/30КПЛ_{A-15} (а); ПУ-5/30КПЛ_{A-15} (б); ПУ-6/КПЛ_{A-15} (в); $\times 10,000$

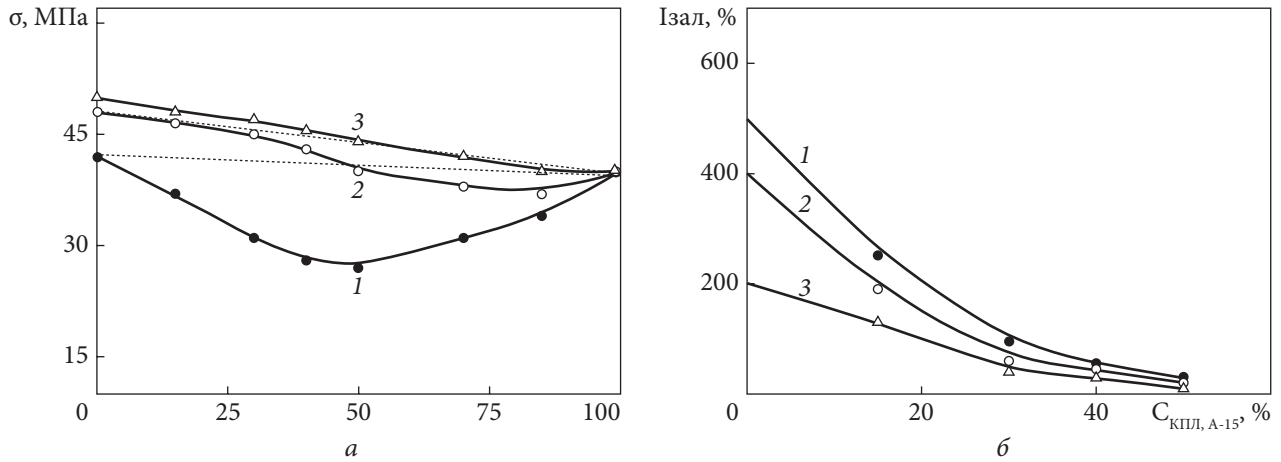


Рис. 6. Залежність міцності на розрив (а) і залишкової деформації (б) композитів: ПУ-4/КПЛ_{A-15} (1); ПУ-5/КПЛ_{A-15} (2); ПУ-6/КПЛ_{A-15} (3) від співвідношення полімерів у суміші

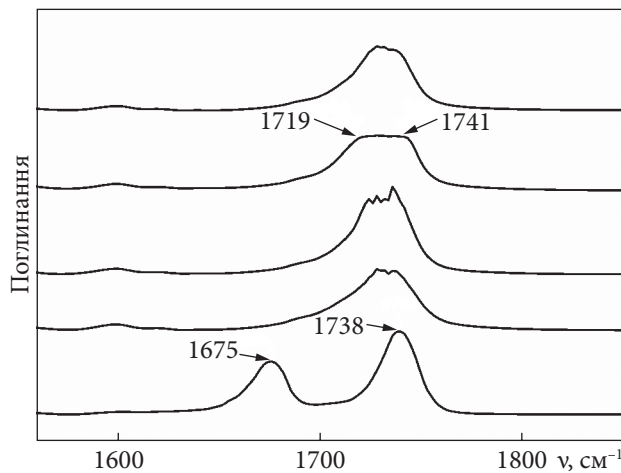


Рис. 7. Фрагменти ІЧФ-спектрів: еластомеру ПУ-5 (1); композитів ПУ-5/30КПЛ_{A-15} (2); ПУ-5/30КПЛ_{A-25} (3); ПУ-5/30КПЛ_{A-50} (4) і КПЛ_{A-15} (5)

суміші. Необхідно відзначити, що композити ПУ-5/КПЛ_{A-15} за вмісту до 30 % кополімеру порівняно з ПУ-2/КПЛ_{A-15} характеризуються кращими показниками міцності, практично на рівні адитивних значень. Спостережене підвищення міцності можна пояснити зменшенням дифузії макромолекул полімерів на межі поділу фаз з утворенням перехідного шару внаслідок погіршення сумісності еластомеру з КПЛ_{A-15}. Відомо, що полібутиленглікольадипінат сумісний з ПВХ, а поліетиленглікольадипінат і ПУ, синтезовані на їх основі, несумісні з хлорвмісними кополімерами [17–18]. Олігоестер ПЕБА синтезують на основі суміші етиленгліколю і бутиленгліколю за мольного співвідношення

1:1 та адипінової кислоти. Таким чином ПУ-5, синтезований на основі олігоестеру ПЕБА, менш сумісний з вінілхлоридними ланками КПЛ_{A-15}, ніж ПУ-2, синтезований на основі олігоестеру ПБА, і внаслідок зменшення розміру перехідного шару та підсилення міжфазної адгезії композити характеризуються кращими показниками міцності. Згідно з даними СЕМ, композит ПУ-5/30КПЛ_{A-15} характеризується наногетерогенною структурою з розміром дисперсної фази кополімеру в еластомерній ПУ-матриці на рівні 50–70 нм (рис. 5, б). Підвищення концентрації ЖС у ПУ-6 сприяє ущільненню сітки внутрішньомолекулярних ВЗ і ослабленню міжфазних взаємодій, що призводить до зростання розміру дисперсної фази кополімеру в еластомерній матриці до 150 мкм (рис. 5, в).

Отже проведені дослідження показали істотний вплив хімічної будови гнучких сегментів і концентрації полярних ЖС у ПУ, синтезованих на основі олігоестерів ПБА чи ПЕБА, на сітку внутрішньомолекулярних і міжфазних водневих зв'язків, фазове розшарування та морфологічні особливості утворення перехідного шару, щільність упаковки макромолекул і фізико-механічні властивості композитів. Зменшення розміру перехідного шару і підвищення міжфазної адгезії в досліджених сумішах можна досягти введенням у макроланцюг еластомеру ПУ-1 полярних уретансечовинних сегментів з метою підсилення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків або використанням для синтезу еластомеру менш сумісного з КПЛ_{A-15} олігоестеру ПЕБА.

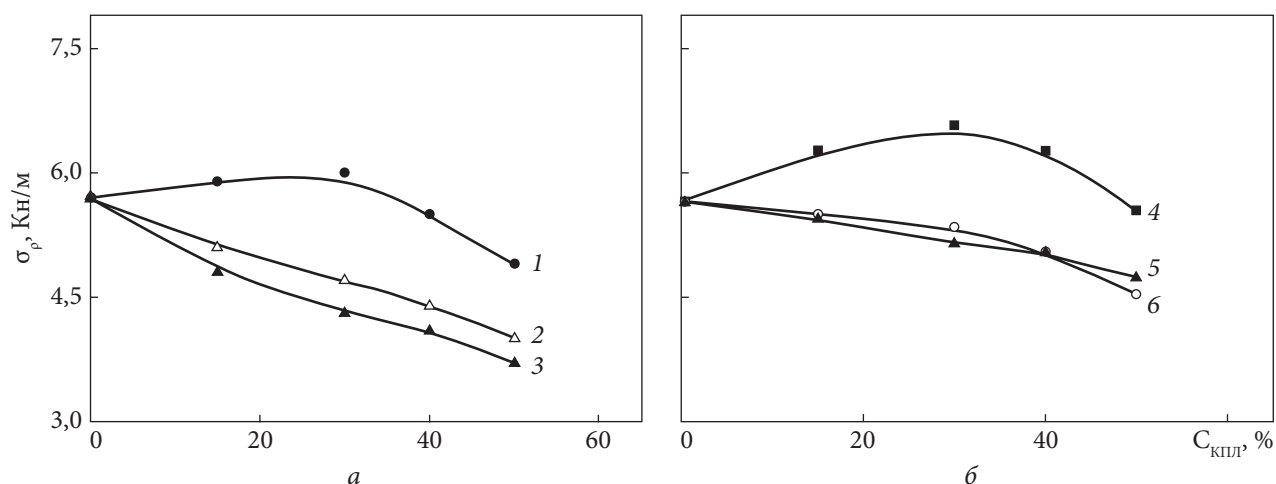


Рис. 8. Залежність адгезійної міцності композитів на основі еластомерів, синтезованих з олігоестеру ПБА (а) і олігоестеру ПЕБА (б): ПУ-3/КПЛ_{A-15} (1); ПУ-3/КПЛ_{A-25} (2); ПУ-3/КПЛ_{A-15-0} (3); ПУ-5/КПЛ_{A-15} (4); ПУ-5/КПЛ_{A-25} (5) і ПУ-5/КПЛ_{A-15-0} (6) від співвідношення полімерів у суміші

Розглянемо вплив хімічної будови кополімеру на сумісність з еластомером ПУ-5 і когезійно-адгезійні властивості полімер-полімерних сумішей. При збільшенні концентрації полярних оксигенвмісних ацетатних груп у кополімері марки А-25 (КПЛ_{A-25}) у спектрі композиту ПУ-5/30КПЛ_{A-25} (рис. 7) смуга Амід І розщеплюється на кілька максимумів і зростає її загальна інтенсивність. Частка α_{ub} зменшується до 22 %, тобто сумісність полімерів у суміші погіршується. У суміші ПУ-5 за вмісту 30 % кополімеру марки А-15-0 (КПЛ_{A-15-0}) утворення міжфазних взаємодій ще більше погіршується ($\alpha_{ub} = 14$ %). Таким чином підвищення концентрації полярних оксигенвмісних ацетатних груп і наявність невеликої кількості гідроксильних груп у макроланцюзі кополімеру сприяють підсиленню фізичної сітки внутрішньомолекулярних ВЗ і погіршенню утворення міжфазних водневих зв'язків з еластомером. Такий підхід до модифікування поліуретанових полімерів гідроксильними кополімерами використовували для отримання композитів іншого призначення [2, 19]. Міцнісні властивості полімер-полімерних сумішей добре корелюють з енергією міжфазних взаємодій. Як видно з даних табл. 2, суміші еластомерів за вмісту 30—40 % КПЛ_{A-25} або КПЛ_{A-15-0} характеризуються гіршими показниками міцності композитів і підвищеними значеннями залишкової деформації, ніж суміші з використанням КПЛ_{A-15}.

Отже дослідження впливу хімічної будови КПЛ на сумісність з ПУ показало, що наявність

Таблиця 2. Механічні властивості композитів

ПУ	КПЛ	Співвідношення ПУ:КПЛ	σ , МПа	$l_{зпл.}$ %
ПУ-3	A-15	70:30	42	60
ПУ-3	A-25	70:30	39	70
ПУ-3	A-25	60:40	37	60
ПУ-3	A-15-0	70:30	35	80
ПУ-5	A-15	70:30	44	50
ПУ-5	A-25	70:30	38	70
ПУ-5	A-25	60:40	36	60
ПУ-5	A-15-0	70:30	36	75
ПУ-6	A-15	70:30	45	25
ПУ-6	A-15-0	60:40	31	40

оксигенвмісних груп у макроланцюзі КПЛ зумовлює ослаблення міжфазної адгезії та погіршення механічних властивостей.

Відомо, що поверхневий шар ПУ збагачений олігоестерними сегментами [20] і міцне адгезійне з'єднання утворюється за рахунок адсорбції макромолекул еластомеру на поверхні субстрату з утворенням сильних фізичних зв'язків завдяки наявності значної частки полярних структурних фрагментів і достатнього ступеня конформаційної рухливості у поверхневому шарі композиту. Згідно з дифузійною теорією адгезії, полімерні системи з рівнем гетерогенності не більше кількох десятків нанометрів будуть легше проникати вглиб субстрату і перебувати в досить сильному полі його поверхневих сил. Дослідження залежності адгезійних властивостей полімер-полімерних сумішей на основі еластомерів ПУ-3 та ПУ-5 від складу подані на рис. 8.

Як видно, адгезійні системи на основі ПУ-3 і ПУ-5 за вмісту до 30 % КПЛ_{A-15} за рахунок зменшення ступеня кристалічності олігоестерних сегментів і підвищення рухливості та гнучкості макромолекул ПУ, а також збільшення концентрації полярних адсорбційно-активних центрів, характеризуються найвищими показниками міцності клейових з'єднань, кращими за показники адгезійної міцності вихідних ПУ еластомерів. При подальшому збільшенні концентрації КПЛ_{A-15} спостерігали погіршення адгезійних властивостей композитів. Ефект підвищення адгезійної міцності суміші ПУ-5/30КПЛ_{A-15} порівняно з ПУ-3/30КПЛ_{A-15} зумовлений як кращою міжфазною адгезією, так і наногетерогенною структурою композиту. Нижчі показники адгезійних властивостей сумішей на основі кополімерів марок А-25 і А-15-0 пов'язані з погіршенням сумісності полімерів у суміші та зниженням когезійної міцності композитів.

Таким чином проведені дослідження продемонстрували істотний вплив хімічної будови ПУ і КПЛ на міжфазні взаємодії, надмолекулярну структуру, морфологічні особливості граничного шару та когезійно-адгезійні властивості композитів. Встановлено, що в суміші ПУ-1, синтезованого на основі олігоестеру ПБА і 2,4; 2,6-ТДІ, за вмісту 30 % КПЛ_{A-15}, на межі поділу фаз за рахунок реалізації сильних водневих зв'язків утворюється перехідний шар з низьковпорядковою упаковкою макромолекул, що призводить до істотного погіршення когезійно-адгезійних

властивостей композитів. Для обмеження самодифузії макромолекул на межі поділу фаз у макроланцюг еластомеру вводили полярні уретансечовинні сегменти для підсилення внутрішньомолекулярних водневих зв'язків або використовували для синтезу ПУ менш сумісний з КПЛ олігоестер ПЕБА. Композит на основі еластомеру ПУ-5 за вмісту 30 % КПЛ_{A-15} характеризується наногетерогенною структурою і найкращими когезійно-адгезійними властивостями. Збільшення вмісту оксигенвмісних вінілацетатних ланок у макроланцюзі кополімеру з 15 до 25 % або введення 2—3 % гідроксильних груп підсилює внутрішньомолекулярні водневі зв'язки, ослаблює міжфазну адгезію та знижує показники фізико-механічних характеристик композитів.

Внесок авторів

Ця стаття була написана за участю всіх авторів. Усі автори затвердили остаточну версію рукопису.

Конфлікт інтересів

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Доступність даних

Дані, що підтверджують висновки цього дослідження, можна отримати у відповідального автора за обґрунтованим запитом.

REFERENCES

1. Omelchenko S.I., Kadurina T.I. Modified polyurethanes. K.:Nauk. Dumka, 1983: 225.
2. Perna O., Echazú I.A., López L., Perez C.J., Tuttolomondo M.V., Alvarez G. Comparative evaluation of polyurethane scaffolds synthesized from fully and partially hydrolyzed PVA for bone tissue engineering. *React. Funct. Polym.*, 2026, **219**: 106569. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2025.106569>.
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. Yang W., Liu B. Degradable cellulose acetate/waterborne polyurethane-based sand-fixing agents with excellent anti-freezing properties. *Ind. Crops Prod.*, 2025, 226: 120650. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2025.120650>.
5. Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes. - Amsterdam: Wiley-CH, 2016. 1934 p.
6. 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>.
7. Danait A., Deshpande D.D. Miscibility behaviour of blends of a thermoplastic Polyester polyurethane with vinyl polymers. *Macromol. Symp.* 1999, **148**: 489—497. DOI: <https://doi.org/10.1002/masy.19991480137>.
8. Ann T.O., Han K.T., Jeong H.M., Lee S.W. Miscibility of thermoplastic polyurethane elastomers with chlorine containing polymers. *Polym. Int.*, 1992, **229**: 111—120. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.4990290209>.
9. 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>.

10. *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/polymerj.46.02.103> (in Ukrainian).
11. *Malysheva T.L., Tolstov A.L.* Studying the compatibility of poly(ether-urethaneurea) elastomer with vinyl chloride-based polymers in their blends. *Polimernyi Zhurnal*, 2024, **46**, 4: 266—273. <https://doi.org/10.15407/polymerl.46.04.266> (in Ukrainian).
12. *Mishra J.K., Chowdhury S.R., Das C.K.* Effect of the coupling agent's reactivity on the shrinkability of the blends consisting of grafted poly (ethylene vinyl acetate) and polyurethane elastomer. *Mater. Lett.*, 2001, **49**, 2: 112—121. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00353-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00353-0).
13. *Kim J.-S., Kim Y.-K., Lee K.-H.* Effects of atmospheric plasma treatment on the interfacial characteristics of ethylene—vinyl acetate/polyurethane composites. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, **271**, 1: 187—191. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.10.013>.
14. *Malysheva T.L.* Cohesive-adhesive properties of the composites based on of polyurethane elastomer and vinylchloride polymer. *Pytannia Khimii ta Khimichnoi Tekhnolohii*, 2014, **4**: 68—73. <http://vhht.dp.ua/wp-content/uploads/pdf/2014/4/Malysheva.pdf> (in Ukrainian).
15. *Malysheva T.L., Matyushov V.F., Titov G.V., Dyakova A.N.* Termoplastic composites based on chlorinated Poly(vinyl chloride) and Polyurethane, *Polimernyi Zhurnal*, 2005, **27**: 35—39. (in Ukrainian).
16. *Malysheva T.L., Golovan S.V., Novichenko V.M.* Peculiarities permolecular structure of polyvinylchloride—polyurethane elastomers blends. *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*, 2011, **77**: 119—124. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/187291> (in Ukrainian).
17. *Ziska J.J., Barlow J.W., Paul D.R.* Miscibility in PVC-polyester blends. *Polymer*, 1981, **22**: 918—923. <https://doi.org/10.1002/polb.21149>.
18. *Piǳowski J., Skowroński T., Masiulanis B.* Properties of poly(vinyl chloride) modified with thermoplastic polyurethane elastomers. *Macromol. Mater. Eng.*, 1980, **85**: 129—136. <https://doi.org/10.1002/apmc.1980.050850108>.
19. *Singh P., Priti, Kaur R.* Synthesis and Rheological Analysis of Non-Isocyanate Polyurethanes Blended with Poly(vinyl alcohol). *J. Ind. Eng. Chem.*, 2024, **139**: 225—236. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.04.050>.
20. *Hearn M.J., Rather B.D., Briggs D.* SIMS and XPS studies of polyurethane surfaces 1. Preliminary studies, *Macromolecules*, 1988, **21**: 2950—2959. <https://doi.org/10.1021/ma00188a011>.

Received 27.04.2026

Accepted 18.05.2026

Published 24.06.2026

Tetiana Malysheva

RCID: 0000-0002-3046-6819

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48 Kharkivske Highway, 02155 Kyiv, Ukraine

Oleksandr Tolstov

ORCID: 0000-0001-6016-9308

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine

48 Kharkivske Highway, 02155 Kyiv, Ukraine

COMPATIBILITY STUDIES BETWEEN ELASTOMERIC POLYESTERURETHANES AND VINYL CHLORIDE/VINYL ACETATE COPOLYMERS

The influence of the chemical structure of semicrystalline polyesterurethane elastomers (PU) and vinyl chloride-vinyl acetate copolymers of grades A-15 (KPL_{A-15}), A-25, and A-15-0 on the physical interfacial interaction network, supramolecular structure, thermophysical properties, and cohesive-adhesive properties of polymer-polymer blends was investigated. FTIR spectroscopy analysis has shown that in mixtures of PU synthesized from oligo(butylene glycol adipate) with $M_w = 2000$, strong interfacial hydrogen bonds (HBs) form, initiating the formation of a transition layer with disordered macromolecular packing and significantly impairing the cohesive-adhesive properties of the composites. Reinforcing the intramolecular HBs network in the PU elastomer by introducing polar rigid segments or replacing a flexible segment with a less compatible oligoester, such as oligo(ethylene glycol/butylene glycol adipate) (PEBA), leads to a restriction of macromolecule diffusion at the interphase region and promotes the formation of a transition layer, thereby significantly improving the cohesive-adhesive properties of polymer-polymer blends. The composite prepared from PEBA-based PU and 30 % of KPLA-15 exhibits a nanoheterogeneous structure and superior adhesive properties compared to neat PU. Increasing the oxygen-reached vinyl acetate fragments content in the copolymer macrochains from 15 to 25 % or introducing 2—3 % of OH groups leads to a strengthening of intramolecular HBs, deteriorates interfacial adhesion, and reduces composite strength.

Keywords: *polymer blends, polyesterurethane elastomers, polymers of vinyl chloride, interface interactions, strength, adhesion.*