

## Властивості бінарних сумішей на основі функціоналізованих поліефіруретану і кополімеру стиролу

Л.В. Степаненко, О.О. Бровко, Л.М. Сергеєва

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

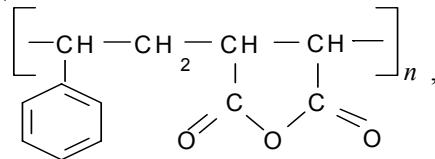
*Досліджені теплофізичні, в'язкопружні та механічні властивості суміші на основі аміновмісного поліуретану і карбоксилівмісного кополімеру стиролу. Експериментальні дані свідчать про те, що весь комплекс властивостей суміші залежить від природи компонентів, наявності в них функціональних груп, здатних утворювати міжполімерні молекулярні зв'язки, від їх концентрації та співвідношення полімерних компонентів.*

**Ключові слова:** суміші, аміновмісний поліуретан, карбоксилівмісний кополімер стиролу, міжмолекулярні взаємодії, властивості.

У сумішах полімерів різної природи важливу роль відіграють як внутрішньомолекулярні фізичні взаємодії в полімерних компонентах, так і взаємозв'язки між цими компонентами, які часто супроводжуються утворенням нових полімер-полімерних сполук різного роду, наприклад, міжполімерних комплексів (МПК) [1-3]. МПК можуть бути міцними і стабільними, вони за своїми властивостями відрізняються від вихідних полімерних компонентів, мають визначений склад, близький до еквімольного, і можуть розглядатись як нові полімерні речовини. Природа сил, які забезпечують стійкість таких систем, може бути різною, наприклад, електростатичні, вандерваальсові, донорно-акцепторні, іон-іонні, іон-дипольні, водневі та ін. [4, 5]. При цьому, суттєвий вплив на властивості полімерних сумішей мають природа взаємодіючих функціональних груп і їх концентрація. Зручними і перспективними в цьому відношенні можуть бути поліуретани (ПУ) (статистичні, сегментовані, слабкорозгалужені та ін.) завдяки наявності в них донорних і акцепторних угруповань, у результаті взаємодії яких реалізується сітка водневих зв'язків [6]. При додатковому введенні в уретанові ланцюги функціональних груп різної природи (іонні, карбоксильні, амінні та ін.) полімерні суміші набувають нових можливостей реалізації міжмолекулярних взаємодій, надаючи сумішам якісно нових властивостей.

Зважаючи на це, завданням нашого дослідження було створення і вивчення бінарних сумішей полімерів з функціональними групами, здатними до фізичних взаємодій, які б сприяли сумішам мати достатню гнучкість при збереженні механічної міцності. Одним із компонентів суміші був лінійний сегментований поліефіруретан з функціональними аміногрупами в основних ланцюгах (ПУ-Н). Оскільки ПУ такого типу

відзначаються високою еластичністю і помірною механічною міцністю, то з метою підвищення жорсткості, міцності та деформаційної тепlostійкості суміші на їх основі другим компонентом був лінійний термопластичний кополімер стиролу з малеїновим ангідридом (СМА). Використано промисловий зразок СМА з ММ близько 30 тис., який схематично має будову:



а також його функціоналізований аналог, який отримували оміленням половини малеїнатних груп у СМА, в результаті чого кополімер містив близько 17 % мас. карбоксильних груп (СМА-Н).

Поліуретанові компоненти використовували двох типів – функціоналізований ПУ-Н і його нефункціоналізований аналог ПУ<sub>mod</sub>. Обидва поліуретани синтезували за форполімерним методом: на першій стадії отримували макродізоціанат (МДІ) з кінцевими NCO-групами на основі олігоокситетраметиленгліколю (ОТМГ) ММ1000 і толуїлендізоціанату (2,4/2,6=65/35) за мольного співвідношення 1:2 відповідно. На другій стадії в розчин МДІ у сухому диметилформаміді (ДМФ) вводили еквімолярну кількість подовжувача ланцюга: для ПУ-Н це був N-метилдіетаноламін, для ПУ<sub>mod</sub> – 1,4 бутандіол. Реакційну суміш перемішували за температури 333–343 К до зникнення смуги поглинання NCO-груп в ГЧ-спектрі розчину.

Суміші полімерних компонентів готовили шляхом змішування їх диметилформамідних розчинів, інтенсивно перемішуючи протягом 2-х год. за температури

$293 \pm 2$  К. Надалі відібрані суміші виливали в тефлонові форми і висушували протягом 5–7 год. за температури  $333 \pm 5$  К, потім – протягом 48 год. за температури  $358 \pm 5$  К. Зразки плівок суміші отримували в діапазоні концентрацій кополімеру стиролу від 5 до 90 % мас.

Отримано три серії зразків плівок сумішій полімерів різного концентраційного складу компонентів: А – ПУ-N:CMA-H; В – ПУ-N:CMA; С – ПУ<sub>mod</sub>:CMA.

Теплофізичні характеристики отриманих полімерів і їх сумішій визначали методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) на приладі DSC Q2000TA Instruments на повітрі за температури від 183 до 473 К зі швидкістю нагрівання 293 К/хв, нагрівання проводили двічі.

Вивчення в'язкопружних властивостей та якісну оцінку мікрогетерогенності отриманих сумішій проводили за допомогою динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА) з використанням релаксометри з автоматичною реєстрацією кута зсуву фаз [7]. Фізико-механічні випробування здійснювали на розривній машині РМ-30-1 за ДСТ 14236.

Поліуретанові компоненти сумішій (ПУ-N і ПУ<sub>mod</sub>), як і всі лінійні поліблокові поліуретани, мають сегментовану структуру, тобто, містять у своєму об'ємі два типи мікрообластей гетерогенності –

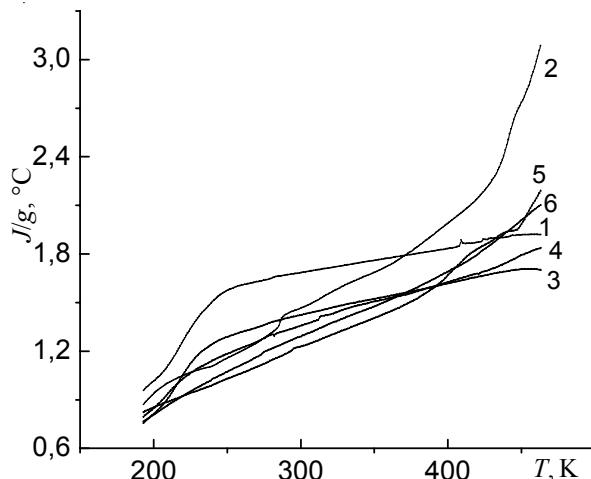


Рис. 1. Термограми ДСК сумішій на основі ПУ-N і СМА-Н із мас. часткою ПУ-N: 100 (1); 0 (2); 90 (3); 70 (4); 50 (5) і 10 (6)

жорсткі сегменти (або блоки) і мікрообласті, зображені гнучкими блоками. Гнучкі блоки в обох ПУ створені одним олігоефіром – ОТМГ, а жорсткі блоки утворюються в результаті реакції кінцевих NCO-груп МДІ з подовжувачами. Жорсткі блоки ПУ-N містять в основному свою ланцюзі групи з атомами третізоту, а в ПУ<sub>mod</sub> ці групи відсутні, що схематично можна зобразити таким чином:

Таблиця 1. Теплофізичні характеристики сумішій поліуретану і кополімеру стиролу

Зразки сумішій		Склад сумішій, % мас.		$T_{\text{cr}}$ , К	$dT$ , К	$\Delta C_p$ , Дж/(г·град)
Серія	№ п/п	ПУ-N	СМА-Н			
A	1*	100	-	250	26	0,4108
	2	-	100	439	5	0,1701
	3	90	10	241	20	0,3193
	4	70	30	365	15	0,1632
	5	50	50	410	25	0,1823
	6	10	90	422	22	0,2084
B		ПУ-N	СМА			
	7	-	100	392	11	0,3012
	8	90	10	222	18	0,3638
	9	70	30	304	21	0,1674
	10	50	50	326	29	0,2568
	11	10	90	387	21	0,2113
C		ПУ <sub>mod</sub>	СМА			
	12	100	-	220	26	0,4308
	13	90	10	218	20	0,3620
	14	70	30	216, 400	21, 12	0,3524 0,2807
	15	50	50	215, 347	19, 28	0,1591 0,3790

\* Номери зразків серії А відповідають номерам кривих на рис. 1

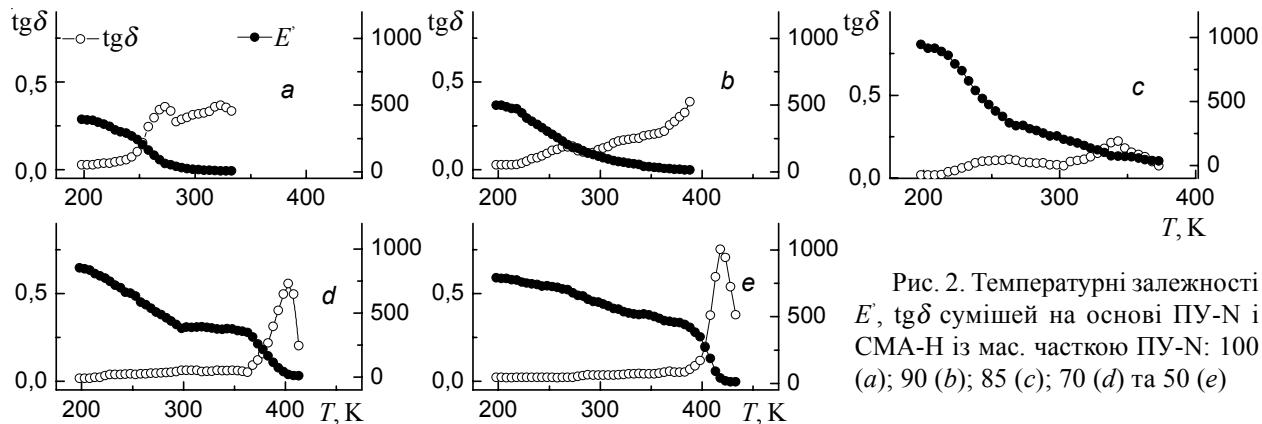
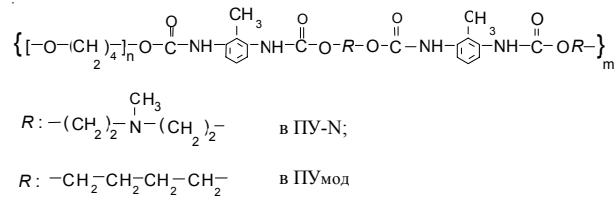


Рис. 2. Температурні залежності  $E'$ ,  $\text{tg}\delta$  сумішей на основі ПУ-Н і СМА-Н із мас. часткою ПУ-Н: 100 (a); 90 (b); 85 (c); 70 (d) та 50 (e)



Властивості сумішей полімерів визначаються, в основному, природою і структурою вихідних компонентів, характером міжмолекулярних взаємодій і значною мірою співвідношенням полімерних компонентів та ін. Дослідження теплофізичних, в'язкопружних і механічних характеристик отриманих сумішей полімерів важливі для оцінки впливу вказаних вище факторів на можливості утворення МПК у сумішах і на властивості композитів на їх основі.

На рис. 1 наведені термограми ДСК суміші ПУ-Н:СМА-Н (серія А), на рис. 2 – температурні залежності їхніх в'язкопружніх функцій. Табл. 1 містить дані ДСК-вимірювань для трьох серій зразків суміші (температуру склування ( $T_{\text{ск}}$ ), ширину інтервалу склування ( $dT$ ), величину стрибка теплоємності ( $\Delta C_p$ )). У табл. 2 наведені показники їхніх фізико-механічних властивостей.

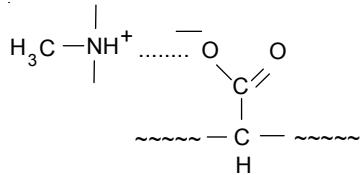
Розглянемо дані, отримані методом ДСК-випробувань. Рис. 1 демонструє термограми зразків сумішії серії А, характер яких типовий для аморфних полімерів і їх сумішей [10]. Рисунок і дані табл. 1 свідчать про те, що вихідний сегментований функціоналізований ПУ має одну  $T_{\text{ск}}$ , рівну 250 К. Відомо, що для сегментованих поліуретанів, зважаючи на несумісність слабкополярних гнучких і сильно полярних жорстких блоків в їхніх ланцюгах, часто існують два склопереходи [6]. Але в нашому випадку наявність однієї  $T_{\text{ск}}$  для ПУ-Н зумовлена відносно низьким рівнем мікрофазової сегрегації гнучких і жорстких блоків з причини впливу бокових  $\text{CH}_3$ -груп в його ланцюгах, які становлять стеричну перешкоду для щільної сегрегації блоків у домени [9].

Нефункціоналізований аналог ПУ-Н, яким є ПУ<sub>mod</sub> (зразок 12, табл. 1), хоча і не містить бокових груп у ланцюгах, але за його невисокої молекулярної маси

сформовані мікродомени через їхній малий розмір, вірогідніше за все, розчинені в безперервній м'якій (олігоефірній) фазі [10], що також може зумовлювати для нього існування однієї  $T_{\text{ск}}$ .

Склопереходи вихідних кополімерів стиролу відрізняються між собою. Так, карбоксильмісний СМА-Н (зразок 2, табл. 1) характеризується більш високою  $T_{\text{ск}}$  і більш вузьким інтервалом склування  $dT$  ніж його нефункціоналізований аналог СМА (зразок 7, табл. 1). Ці дані свідчать про те, що у випадку СМА-Н в його ланцюгах формуються агреговані ділянки завдяки міжмолекулярним зв'язкам за участь COOH-груп, що, певно, і забезпечує відповідну молекулярну рухливість фрагментів макроланцюгів кополімеру.

Як відомо, суміші поліуретанів та полімерів і кополімерів стиролу мають низьку змішуваність компонентів [11, 12]. Ми передбачаємо підвищити змішуваність полімерів такого типу їх функціоналізацією, вводячи в ланцюги ПУ групи з атомами *трет*-азоту, а в кополімер стиролу – COOH-групи (суміші серії А). Між цими комплементарними групами реалізуються кулонівські взаємодії, а саме, протонування атомів *трет*-азоту карбоксильними групами кополімеру в процесі отримання суміші за схемою:

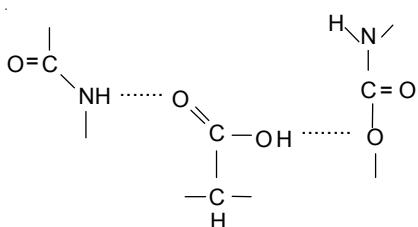


У результаті між обома полімерами в суміші можуть формуватися МПК типу поліелектролітних комплексів між протилежно зарядженими електролітами (полікислотами і поліосновами) [1, 8]. Крім того, в досліджуваних системах можуть існувати угруповання другого типу за рахунок утворення сітки інтермолекулярних водневих зв'язків (Н-зв.) [3, 5, 6], що сприяє зміцненню зазначених електролітних комплексів. Так, COOH-групи в СМА-Н можуть утворювати водневі зв'язки:

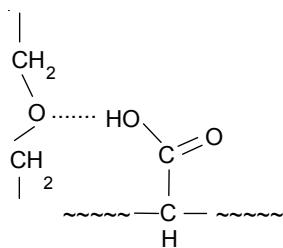
з уретановими групами в жорстких блоках ПУ-Н:

Таблиця 2. Фізико-механічні властивості суміші поліуретану і кополімеру стиролу

Зразки суміші		Склад суміші, % мас.	Міцність при розриві, МПа	Відносне подовження при розриві, %	Модуль пружності, МПа	Подовження залишкове, %
Серія	№ п/п					
A	1	100	-	1,6	1240,0	0,4
	2	-	100	-	-	-
	3	90	10	23,5	465,0	5,0
	4	70	30	39,2	210,0	31,4
	5	50	50	57,1	125,0	46,4
	6	10	90	-	-	-
B		ПУ-Н	СМА			
	7	-	100	-	-	-
	8	90	10	11,6	365,0	11,1
	9	70	30	33,1	181,0	27,2
	10	50	50	48,1	-52,0	15,1
	11	10	90	-	-	-
C		ПУ <sub>mod</sub>	СМА			
	12	100	-	2,3	1080,0	0,6
	13	90	10	0,8	870,0	0,9
	14	70	30	0,5	520,0	0,5
	15	50	50	1,1	-60,0	-
		“ - ”-Крихкість або самовільна скручуваність плівок не давала можливості провести випробування				



і з ефірними групами в гнучких блоках ПУ-Н:



Зазначені міжмолекулярні зв'язки сприяють поєднанню змішуваності полімерних компонентів у сумішах. Їх формування і кількість значною мірою залежать від співвідношення полімерів. Так, судячи з експериментальних даних, у зразках суміші серії А міжмолекулярні взаємодії реалізуються у всьому діапазоні концентрацій полімерів, але вплив їх на властивості суміші проявляється по-різному і залежить від співвідношення полімерних компонентів. При візуальному порівнянні зразків серії можна спостерігати

слабке розшарування в плівках суміші, які містять 90 % мас. одного із компонентів (зразки 3 і 6, табл. 1). Їхні температури склування відображають молекулярні релаксаційні процеси у відповідних індивідуальних полімерах. За концентрації ПУ-Н 70 і 50 % мас. зразки суміші однорідні по всій площині і прозорі, тобто, в області цих складів полімерів досягається їх задовільна змішуваність. Суміші характеризуються також однією  $T_{cr}$  переходу зі склоподібного в високоеластичний стан. Переход здійснюється в значному температурному інтервалі ( $dT = 15 - 25$  К, табл. 1), що може свідчити про утворення в ланцюгах цих сумішей досить великих мікроділянок у результаті реалізації міжмолекулярних зв'язків різного типу з різною енергією.

В сумішах серії В, які містять нефункціоналізований полістирольний компонент, відсутня можливість формування міжполімерних електролітних комплексів аналогічно системам серії А. Можемо спостерігати, що візуально прозорістю та однорідністю вирізняється зразок 9 (табл. 1) із мас. долею ПУ-Н 70 %, в якому міжмолекулярні взаємодії змогли бути реалізовані за рахунок, в основному, утворення поліуретановим компонентом сітки водневих зв'язків з малеїнатними групами кополімеру. Температури склоперехідів зразків цієї серії мають дещо нижчі величини, ніж для суміші серії А.

В модельних системах (серія зразків С), які отримані на основі ПУ<sub>mod</sub> і СМА –нефункціоналізованих

аналогів компонентів суміші серії А, всі зразки пілівок по всій площині відрізняються неоднорідністю з різко виокремленими ділянками різного розміру і розташування. Характер склування зразків сумішій із вмістом ПУ<sub>mod</sub> 70 і 50 % відрізняється двома  $T_{\text{ск}}$ , які відповідають поліуретановому і полістирольному компонентам, що також підтверджує відсутність змішуваності нефункціоналізованих сегментованого поліуретану і кополімеру стиролу. Склоперехід сумішій спостерігається також у значному інтервалі температур ( $dT = 12-28 \text{ K}$ , табл. 1).

Дослідження, проведені методом ДМТА, дають змогу виявити ряд уточнених величин температур релаксаційних переходів отриманих сумішей. На рис. 2 наведені температурні залежності динамічного модуля пружності ( $E'$ ) і тангенса кута механічних втрат ( $\tan \delta$ ) сумішій серії А. Дані рис. 2 свідчать про те, що в порівнянні з даними ДСК спостерігається збільшення величин температур релаксаційних переходів для всіх досліджуваних систем. Для сумішій з високим вмістом ПУ-Н спостерігаємо два релаксаційні переходи, а саме, суміш із вмістом ПУ-Н 90 % (рис. 2e) має більший низькотемпературний 260–270 К пік і менший високотемпературний 362 К пік. За концентрації ПУ-Н в суміші 85 % (рис. 2c) спостерігається зменшення висоти піка низькотемпературного переходу і зсув його до температури 242 К, а також збільшення висоти піка високотемпературного переходу і зсув його до температури 342 К. Таке збільшення температурного інтервалу між релаксаційними переходами може свідчити про незначне поглиблення мікрофазового розділення в суміші та деяке збільшення концентрації МПК між компонентами суміші.

При зменшенні концентрації ПУ-Н в суміші до 70 % на кривих ДМТА (рис. 2d) фіксується майже непомітний перехід, властивий поліуретану, для якого спостерігається зсув температури до 282 К, очевидно, в результаті збільшення концентрації інтерполімерних

молекулярних зв'язків. При цьому, високотемпературний склоперехід за температури 404 К чіткий і виразний в доволі вузькому інтервалі температур.

Подальше зниження вмісту ПУ-Н в суміші до 50 % (рис. 2e) супроводжується появою одного чіткого склоперехіду за температури 416 К. Вірогідніше за все, в області концентрацій ПУ-Н в сумішах 70 і 50 % реалізується максимальна кількість міжмолекулярних взаємодій з утворенням міжполімерних комплексів і сітки водневих зв'язків, що сприяє оптимальній змішуваності полімерних компонентів у сумішах.

Показовим підтвердженням результатів, отриманих методами ДСК і ДМТА, є дані фізико-механічних випробувань, наведені в табл. 2. Як свідчать дані таблиці, зразки сумішій модельної системи (серія С, зразки 13–15) відрізняються низькими механічними характеристиками серед усіх отриманих систем. Показники їх механічної міцності в 20–50 разів менші, ніж для зразків сумішій серій А і В. Надто низька концентрація водневих зв'язків в одному компоненті суміші – в ПУ<sub>mod</sub> не сріяє змішуваності його із СМА і забезпеченю достатньою міцності суміші на їх основі. Відсутність функціональних груп, здатних формувати стійкі фізичні зв'язки між обома полімерами, призводить до розділення їх і до втрати механічної міцності суміші.

Отже, проведені дослідження свідчать про те, що наявність у полімерних компонентах функціональних груп, здатних утворювати фізичні внутрішньомолекулярні і міжполімерні зв'язки, забезпечує отримання сумішій із задовільними фізико-механічними властивостями. Суттєвий вплив при цьому мають концентрація таких фізичних зв'язків, формування міжполімерних комплексів на їх основі та співвідношення компонентів у сумішах. Виявлено, що досліджувані суміші в області концентрацій поліуретанового компонента 70 і 50 % мас. характеризуються максимальною механічною міцністю і задовільною змішуваністю полімерних компонентів.

## Література

1. *Philippe B., Dawydoff W.* // Z. Chem.-1982.- № 22.- S.1-13.
2. *Бакеев К.Н., Чугунов С.А., Ларина Т.А.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 1994.- **36**, № 2. - С. 247-256.
3. *Кабанов В.А., Паписов И.М.* // Высокомолекуляр. соединения. - Сер. А.-1979.-21.- С. 243-281.
4. *MacKnight W.J, C.-W.A.Ng.* // Macromolec.-1996. - 29. - Р. 2421-2429.
5. *Штомпель В.І., Саса Б.С., Поліщук Т.А., Керча Ю.Ю.* // Полімер. журн.-2009. – **31**, № 3. - С. 225-229.
6. *Керча Ю.Ю.* Физическая химия полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 1979. -224 с.
7. *Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В.* // в кн. Физические методы исследования полимеров. – Киев: Наук. думка, 1981. - С. 85-93.
8. *Chen L., Xu H., Yang C., Shen G.* // Polym. J. - 1996. – **28**, № 6. - Р. 481-488.
9. *Штомпель В.І., Керча Ю.Ю., Лебедев О.Ф., Рябов С.В.* // Укр. хим. журн.-2000. - **66**, № 6. - С. 118-121.
10. *Tsonos C., Apekis L., Viras K., Stepanenko L., Karabanova L., Sergeeva L.* // J. Macromol. Sci. - Phys. Part B. - 2000. – **39**, № 2. - Р. 155-174.
11. *Rutkowska M., Eisenberg A.* // Macromolec. – 1984. – **17**, № 3. - Р. 821-824.
12. *Сергеева Л.М., Григорьева О.П., Старостенко О.Н., Слисенко О.В.* // Вопр. химии и хим. технологий. - 2005. - № 4. - С. 65-82.

Надійшла до редакції 2012 р.

## Свойства бинарных смесей на основе функционализированных полиэфируретана и сополимера стирола

*Л.В. Степаненко, А.А. Бровко, Л.М. Сергеева*

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

*Исследованы теплофизические, вязкоупругие и механические свойства смесей на основе аминсодержащего полиуретана и карбоксилсодержащего сополимера стирола. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что весь комплекс свойств смесей зависит от природы компонентов, наличия в них функциональных групп, способных образовывать межполимерные молекулярные связи, от их концентрации и соотношения полимерных компонентов.*

**Ключевые слова:** смеси, аминсодержащий полиуретан, карбоксилсодержащий сополимер стирола, межмолекулярные взаимодействия, свойства.

## The properties of the blends based on the functional polyetherurethane and copolystyrene

*L. Stepanenko, O. Brovko, L. Sergeeva*

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

*The tepophysical, viscoelastic and mechanical properties of blends based on the amine-polyurethane and carboxyl-containing copolystyrene have been investigated. The experimental results have showed that all blends properties depends on nature of polymer components, its functional groups, which may to formed intermolecular bonds, of its concentration and of the polymer components correlation.*

**Key words:** blends, amine-polyurethane, carboxyl-containing copolystyrene, molecular interactions, properties.