

УДК 678.664 : 547.458.61:539.2

**Ю.В. Савельев, Е.А. Мищук, Т.В. Травинская, Н.В. Бабкина, В.И. Штомпель, А.А. Усенко**  
**СТРУКТУРА КРАХМАЛСОДЕРЖАЩИХ ИОНОМЕРНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ**

Методами динамического механического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей изучено влияние природного компонента (крахмала) на формирование структуры новых разлагаемых крахмалсодержащих иономерных полиуретанов. Проведенные исследования показали существование межмолекулярного взаимодействия между компонентами систем, в результате которого в их объеме образуются полимер-полимерные аморфные микрообласти.

Широкое применение синтетических полимерных материалов привело к проблеме накопления полимерных отходов, которые разлагаются в окружающей среде в течение длительного времени, поэтому создание деградируемых в природных условиях материалов является одним из приоритетных направлений современной химии полимеров. Комплексный процесс деградации в условиях окружающей среды включает гидролитическую и окислительную деструкцию, фото-, термо-, механо- и биодеструкцию. Последняя, вызванная действием различных микроорганизмов и продуктов их метаболизма, представляет особый интерес ввиду того, что она происходит в любое время суток и времени года и включает как биохимические, так и химические процессы. Особое значение приобретает придание биоразлагаемости синтетическим полимерам путем их модификации возобновляемыми природными соединениями, что экологически и экономически целесообразно. Чаще всего для получения биоразлагаемых материалов используется крахмал (Кр), который легко подвергается ферментативному гидролизу до моносахарида (глюкозы) и других низкомолекулярных веществ, например спиртов [1]. В свою очередь иономерные полиуретаны (ИПУ) на водной основе, имея ряд значительных преимуществ перед ПУ в органических растворителях, находят все большее применение в различных областях человеческой деятельности [2]. Склонность полимеров к биоразложению можно усилить введением в их состав природных компонентов — полисахаридов. Свойства таких полимерных материалов определяются соотношением и степенью совместимости компонентов, структурой и морфологией получаемых материалов [3]. Именно они и должны стать объектом детального исследо-

вания с целью установления общих закономерностей получения устойчивых при эксплуатации в разных средах и одновременно способных к биоразложению полимерных материалов.

Цель исследования — выявление закономерностей влияния природного компонента (Кр) на особенности структурной организации Кр-содержащих ИПУ, определяющей макросвойства систем.

*ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.* Системы иономерный полиуретан—крахмал (ИПУ/Кр) с содержанием Кр 1.5—35 % мас. (таблица) были получены путем диспергирования ацетонового раствора иономерного олигоуретана водным раствором Кр на стадии удлинения цепи.

В качестве объекта сравнения с системами ИПУ/Кр был использован ИПУ на основе полиокситетраметиленгликоля ( $M=1000$ ) и гексаметилендиизоцианата с использованием диметилпропионовой кислоты, нейтрализованной триэтиламино, в качестве носителя ионных центров и удлинителя цепи. Условия синтеза дисперсий ИПУ, ИПУ/Кр и основные свойства пленочных материалов на их основе, включая адгезию *Bacillus subtilis* к их поверхности, представлены в работе [4].

Надмолекулярная структура ИПУ/Кр изучена методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (малоугловая рентгеновская камера КРМ-1, коллимация первичного рентгеновского луча осуществлялась по методу Кратки). Рентгеноструктурные исследования проводили при температуре  $22 \pm 2$  °С в излучении  $\text{CuK}\alpha$ , монохроматизированном Ni-фильтром.

Характер релаксационных процессов систем ИПУ/Кр исследован методом динамического механического анализа (ДМА) с использованием ре-

© Ю.В. Савельев, Е.А. Мищук, Т.В. Травинская, Н.В. Бабкина, В.И. Штомпель, А.А. Усенко, 2011

**Параметры вязкоупругих характеристик для ИПУ и ИПУ/Кр**

Образец	Кр, %	$T_{\alpha}$ , °C (по $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ )	$\text{tg}\delta_{\text{max}}$	$E'$ , МПа (25 °C)
ИПУ	0	-27	0.49	5.3
ИПУ/Кр/4	4	-30	0.40	9.3
ИПУ/Кр/10	10	-20	0.25	16.4
ИПУ/Кр/15	15	-23	0.13	26.5
ИПУ/Кр/25	25	-23	0.13	35.4
ИПУ/Кр/35	35	-23	0.13	84.5

лаксометра при частоте вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц. Измерения проводили в температурном интервале от  $-120$  до  $+120$  °C со скоростью нагрева 2 град/мин. Температуру релаксационных переходов ( $T_{\alpha}$ ) определяли из температурных зависимостей тангенса механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) по положению его максимума.

Теплофизические и вязкоупругие характеристики полученных пленочных материалов исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Удельную теплоемкость в температурном интервале от  $-130$  до  $+130$  °C исследовали с помощью дифференциального сканирующего калориметра на диатермической оболочке (ДСК-Д) с относительной погрешностью около 3 %. Образцы массой около 0.5 г при комнатной температуре помещали в измерительную ячейку калориметра и термостатировали в течение 15 мин при температуре жидкого азота, а после достижения термодинамического равновесия нагревали со скоростью около 2 град/мин до температуры 130 °C.

Температурные зависимости тангенса механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) и динамического модуля упругости ( $E'$ ) полимерных систем ИПУ/Кр представлены на рис. 1 и 2 соответственно. В таблице для всех исследуемых материалов приведены значения  $T_{\alpha}$ , соответствующие значения высоты релаксационного перехода ( $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ ) для гибкого блока ИПУ и ИПУ/Кр с различным содержанием Кр, а также значения  $E'$  при  $T=25$  °C. Зависимость  $\text{tg}\delta-T$  для ИПУ (рис. 1, кривая 1) является типичной для сегментированных ПУ: наличие двух релаксационных областей, соответствующих гибким и жестким блокам [5]. Максимум в области температур от  $-40$  до  $0$  °C с  $T_{\alpha} = -27$  °C соответствует релаксационному переходу гибкого блока

ИПУ ( $\alpha$ -переход). В этой же области температур наблюдается резкое падение  $E'$  (рис. 2, кривая 1).

Релаксационная область жесткого блока ИПУ проявляется при температуре выше 50 °C в виде повышения механических потерь (рис. 1, кривая 1), что характерно для многих сегментированных ПУ, и связано с движением в микрообластях жестких блоков (жестких доменах) и их разрушением [5].

Для всех ИПУ/Кр на температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  также наблюдается релаксационный переход, характерный для гибкого блока, и фиксируется начало релаксационной области для жесткоцепной составляющей (рис. 1, кривые 2–6). Однако присутствие Кр существенным образом изменяет вязкоупругое поведение образующегося полимерного материала: высота  $\alpha$ -перехода существенно уменьшается при увеличении содержания Кр в системе ИПУ/Кр до 15 %. Дальнейшее повышение содержания Кр не приводит к изменению  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  (таблица). Изменение величины максимума  $\text{tg}\delta$  можно рассматривать как изменение количества кинетических единиц, участвующих в кооперативном процессе расстекловывания. Для двухфазной системы уменьшение  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  для одной из фаз указывает на то, что число таких единиц уменьшилось. Это может быть следствием уменьшения их доли в составе системы, а также взаимодействия их с кинетическими единицами второй фазы [6]. Причиной уменьшения величины  $\text{tg}\delta_{\text{max}}$  при введении Кр и увеличении его содержания в системе ИПУ/Кр (рис. 1) может быть уменьшение доли гибкоцепной составляющей и ее локализации из-за образования водородных связей между функциональными группами ИПУ и ОН-группами Кр.

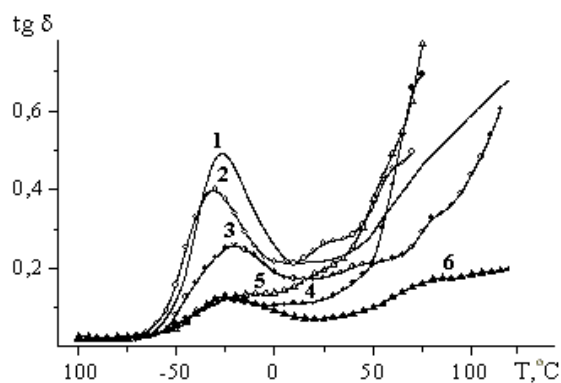


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса механических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) для ИПУ (1); ИПУ/Кр/4 (2); ИПУ/Кр/10 (3); ИПУ/Кр/15 (4); ИПУ/Кр/25 (5); ИПУ/Кр/35 (6).

Повышение температуры релаксационного перехода  $T_{\alpha}$  указывает на некоторое ограничение его ментальной подвижности в гибком блоке при содержании Кр 10 % и более (таблица), что может свидетельствовать об образовании водородных связей между ИПУ и Кр. Появление дополнительного релаксационного перехода на температурной зависимости  $\text{tg}\delta$  в интервале температур 10–40 °С для ИПУ/Кр/4 (рис. 1, кривая 2) свидетельствует о существовании межфазной области на границе раздела фаз [6, 7]. В результате межмолекулярного взаимодействия между ИПУ и Кр могут образовываться новые элементы структуры в виде полимер-полимерных аморфных микрообластей. При дальнейшем увеличении содержания Кр дополнительный релаксационный переход становится слабо выраженным либо не наблюдается вообще (рис. 1, кривые 3–6). Вероятно, при содержании Кр более 10 % происходит уменьшение размеров полимер-полимерных аморфных микрообластей и образуется более упорядоченная периодическая структура полимерного материала, о чем свидетельствует вырождение дополнительного перехода в интервале температур 10–40 °С.

Для ИПУ/Кр/35, в отличие от композиций с более низким содержанием Кр, на зависимости  $\text{tg}\delta$ — $T$  не наблюдается резкого возрастания механических потерь в высокотемпературной области, однако фиксируется небольшой по интенсивности переход при 60–90 °С (рис. 1, кривая 6). Возможно, при таком высоком содержании Кр в композиции (35 %) содержание фазы, обогащенной Кр, становится достаточным для проявления соответствующего ей  $\alpha$ -перехода, и релаксационный переход на зависимости  $\text{tg}\delta$ — $T$  в области 60–90 °С связан именно с этим. При такой концентрации Кр также возможно резкое ограничение сегментальной подвижности в жестком блоке ИПУ/Кр из-за увеличения доли связанных уретановых групп.

Об увеличении жесткости систем ИПУ/Кр свидетельствует повышение  $E'$  при увеличении содержания Кр практически во всей температурной области исследования (рис. 2). В таблице приведены значения  $E'$  для ИПУ и ИПУ/Кр при 25 °С. Последовательное повышение  $E'$  в ИПУ/Кр может быть вызвано увеличением доли высокоэластичного компонента (Кр). Однако наиболее существенное повышение значения  $E'$  наблюдается для ИПУ/Кр/35 (рис. 2, кривая 6, таблица). Вероятно, при таком содержании Кр образуется трехмерная структура за счет межмолекулярных взаимодей-

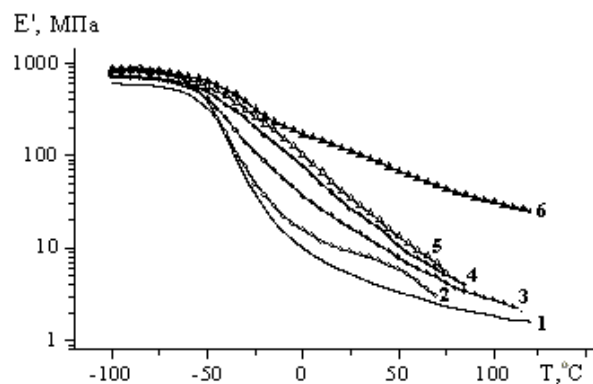


Рис. 2. Температурные зависимости динамического модуля упругости ( $E'$ ) для ИПУ (1); ИПУ/Кр/4 (2); ИПУ/Кр/10 (3); ИПУ/Кр/15 (4); ИПУ/Кр/25 (5); ИПУ/Кр/35 (6).

ствий при участии разветвленного компонента Кр (амилопектина), что является предметом наших дальнейших исследований.

На калориметрических кривых (рис. 3) для ИПУ присутствуют два релаксационных перехода при температуре –70 и +20 °С соответственно, что коррелирует с результатами проведенного ДМА. Низкотемпературный релаксационный переход при температуре –70 °С обусловлен размораживанием сегментальной подвижности гибкоцепной олигоэфирной составляющей полимерной цепи ИПУ; а переход при температуре 20 °С является следствием размораживания подвижности жесткоцепной составляющей. Это является типичным проявлением сегрегации гибких и жестких блоков ПУ с образованием доменной структуры [6].

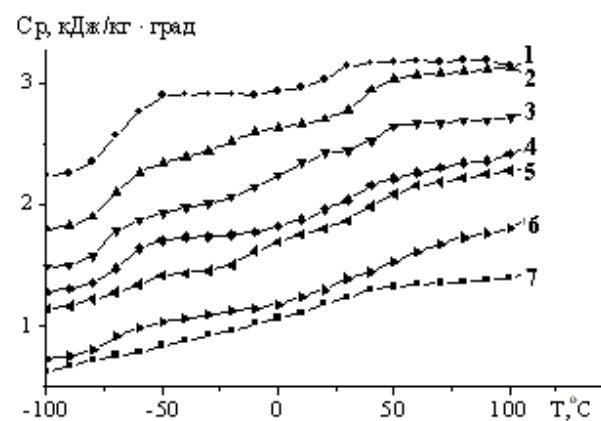


Рис. 3. Температурные зависимости удельной теплоемкости от температуры ИПУ (1) и Кр (7), а также их композиций: ИПУ/Кр/4 (2); ИПУ/Кр/10 (3); ИПУ/Кр/15 (4); ИПУ/Кр/25 (5); ИПУ/Кр/35 (6).

При введении Кр в состав ИПУ на кривых ДСК появляются множественные температурно-релаксационные переходы в области от  $-70$  до  $+30$  °С (рис. 3, кривые 2–6). Данные переходы характеризуют проявление сегментальной подвижности в жестких блоках ИПУ и молекул Кр, между которыми существуют интенсивные межмолекулярные взаимодействия. При достижении концентрации Кр в системе 25 % и более полностью блокируется возможность доменообразования жесткими и/или гибкими фрагментами цепи ИПУ. Как уже отмечалось выше, при таком высоком содержании Кр в системе доля фазы, обогащенной Кр, становится достаточной для проявления соответствующего ей  $\alpha$ -перехода.

Поскольку существуют интермолекулярные физические взаимодействия между компонентами полимерных систем ИПУ/Кр, необходимо проведение исследования особенностей их надмолекулярной организации. Так, из анализа профилей интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей следует, что, за исключением Кр, все исследуемые полимерные системы являются структурно неоднородными (гетерогенными), при этом особенности структурной гетерогенности индивидуального ИПУ и систем ИПУ/Кр существенно отличаются. ИПУ характеризуется микрофазовой структурой, которую образуют жесткие домены и микрообласти, обогащенные гибкими блоками. Это происходит в результате, с одной стороны, термодинамической несовместимости жестких и гибких блоков, а с другой — межмолекулярных электростатических взаимодействий и водородных связей при участии, соответственно, ионных групп и протонодонорных и протоноакцепторных полярных групп жестких блоков. Как свидетельствует проявление на профиле интенсивности ИПУ интерференционного максимума с положением ( $q_{\max}$ ), равным  $0.44 \text{ нм}^{-1}$ , размещение жестких и гибких доменов в пространстве (в объеме ИПУ) имеет периодический характер. Величина периода ( $D$ ) чередования в пространстве однотипных по величине локальной электронной плотности доменов (расстояние между центрами ближайших соседних жестких доменов), согласно уравнению Брэгга  $D = 2\pi/q_{\max}$ , составляет 14.1 нм. Вместе с тем введение даже незначительного количества (1.5 и 4.0 %) Кр в систему вызывает существенные изменения надмолекулярной структуры ИПУ-компонента. На это указывает уменьшение интенсивности рассеяния и отсутствие интерференционного мак-

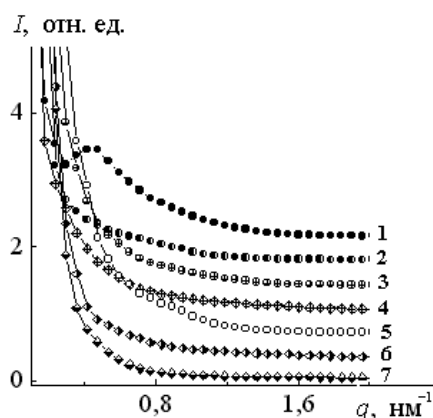


Рис. 4. Профили интенсивностей малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исходных ИПУ (1), Кр (7) и полимерных систем: ИПУ/Кр/1.5 (2); ИПУ/Кр/4 (3); ИПУ/Кр/10 (4); ИПУ/Кр/15 (5); ИПУ/Кр/35 (6).

симума (рис. 4, кривые 2–7), что может быть вызвано особенностью введения Кр в систему ИПУ/Кр (на стадии удлинения цепи). Такой вид профилей интенсивности наблюдается для всех ИПУ/Кр, что является следствием значительных межмолекулярных взаимодействий между компонентами ИПУ/Кр, которые приводят к образованию полимер-полимерных микрообластей, что коррелирует с результатами ДСК.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение Кр в состав ИПУ существенным образом изменяет вязкоупругое поведение исследуемых образцов, что находит отражение в изменении высоты  $\alpha$ -перехода при низком содержании Кр, обусловленном уменьшением доли гибкоцепной составляющей и ее локализацией при образовании водородных связей между функциональными группами ИПУ и ОН-группами Кр. Дальнейшее повышение содержания Кр в системе приводит к образованию более упорядоченной периодической структуры.

В результате значительного межмолекулярного взаимодействия между компонентами композиций в объеме композиций образуются полимер-полимерные аморфные микрообласти. Все исследуемые полимерные системы ИПУ/Кр являются структурно неоднородными (гетерогенными). С увеличением доли Кр в композициях степень сегрегации гибких и жестких блоков снижается. Соответственно снижается степень упорядоченности жестких блоков в доменах, а также доменов в объеме композитов. Структурная организация систем, а следовательно, и свойства определяются их ком-

понентным составом, что дает возможность их направленного регулирования.

**РЕЗЮМЕ.** Методами динамічного механічного аналізу, диференційної сканувальної калориметрії та малокутового розсіювання рентгенівських променів вивчено вплив природного компоненту (крохмалю) на формування структури нових деградабельних крохмальвмісних іономерних поліуретанів. Проведені дослідження показали існування міжмолекулярної взаємодії між компонентами систем, в результаті якої в їх об'ємі утворюються полімер-полімерні аморфні мікрообласті.

**SUMMARY.** The influence of natural component (starch) on the structure formation of novel degradable starch-containing ionomeric polyurethanes has been studied by the methods of dynamic mechanical analysis, differential scanning calorimetry and the method of SAXS. The results displayed the existence of the intense intermolecular interaction

between the system's components, that lead to the formation of polymer-polymer amorphous microregions in their volume.

1. Суворова А.И., Тюкова И.С., Труфанова Е.И. // Успехи химии. - 2000. -**69**, № 5. -С. 494—503.
2. Александрова Ю.В. // Пласт. массы. -1991. -№ 8. -С. 52—56.
3. Siepmann F., Siepmann J., Walther M. et al. // J. Controlled release. -2008. -№ 125. -Р. 1—15.
4. Савельев Ю.В., Травінська Т.В., Мішук О.А. та ін. // Доп. НАН України. -2010. -№ 2. -С. 149—153.
5. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1979.
6. Сергеева Л.М., Литатов Ю.С. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. -Киев: Наук. думка, 1986.
7. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. -М.: Химия, 1979.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

Поступила 26.07.2010

УДК 678.02:678.664

**Малишева Т.Л., Головань С.В., Новіченко В.М.**

## **ОСОБЛИВОСТІ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ СУМІШЕЙ ПОЛІУРЕТАНОВИЙ ЕЛАСТОМЕР—ПОЛІВІНІЛХЛОРИД**

Досліджено надмолекулярну структуру полімерних сумішей поліуретановий еластомер—полівінілхлорид. Показано вплив хімічної будови поліуретанових еластомерів, синтезованих на основі кристалізуючого олігоестеру, на утворення наногетерогенної структури в сумішах з ПВХ або пластифікованим ПВХ і деформаційно-механічні властивості композитів. Одержані нові наноструктуровані термоеластоласти з підвищеними характеристиками міцності.

**ВСТУП.** Сучасне матеріалознавство розвивається шляхом створення нових композиційних матеріалів на основі традиційних багатотонажних полімерів. Полімерні матеріали на основі полівінілхлориду (ПВХ) нині складають приблизно чверть усього світового виробництва пластичних мас. Широке розповсюдження цих матеріалів та швидкий ріст їхнього виробництва обумовлені порівняно низькою вартістю, хорошими фізико-механічними й електричними властивостями, хімічною стійкістю, негорючістю, унікальною здатністю до модифікування властивостей шляхом введення низькомолекулярних, олігомерних і полімерних сполук, широкими

областями застосування, а також можливістю отримання з них виробів практично всіма відомими способами переробки [1, 2].

Перспективним напрямком в отриманні композиційних ПВХ-матеріалів з новим комплексом експлуатаційних властивостей є їхня модифікація поліуретановими еластомерами (ПУ), які характеризуються унікальними фізико-механічними властивостями [3]. На відміну від традиційних еластомерів, таких як бутадієн-нітрильні каучуки, хлоровані поліолефіни, кополімери етилену з вінілацетатом та інші, застосування ПУ дозволяє одержувати композити з більш високими показника-

© Малишева Т.Л., Головань С.В., Новіченко В.М., 2011