

УДК 678.02:678.664

Т.Л. Мальшева

КОГЕЗИОННО-АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА И ХЛОРВИНИЛОВОГО ПОЛИМЕРА

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

В данной работе исследовано влияние химического строения аморфно-кристаллического полиуретанового эластомера (ПУ) и хлорвинилового полимера (сополимер винилхлорида с винилацетатом, хлорированный поливинилхлорид) на надмолекулярную структуру и когезионно-адгезионные свойства композитов. Показано, что в смесях ПУ, синтезированного на основе сложного олигоэфира олигобутиленгликольадипината молекулярной массы 2000, вследствие реализации сильных межфазных водородных связей (ВС) между карбонильными группами ПУ и протондорным б-водородом хлорполимера на границе раздела фаз формируется смешанная рыхлоупакованная фаза, ухудшающая механическую и адгезионную прочность композитов. Усиление сетки внутримолекулярных ВС в эластомере путем повышения концентрации полярных уретанмочевинных сегментов или замены гибкого сегмента на менее совместимый олигоэтиленбутиленгликольадипинат, приводит к ограничению межфазных взаимодействий и снижению образования смешанной фазы вследствие чего повышаются когезионно-адгезионные свойства композитов. Композиты с содержанием 30% сополимера винилхлорида с винилацетатом характеризуются наногетерогенной структурой и по адгезионным свойствам превосходят полиуретановые эластомеры.

Ключевые слова: клеевые композиции, полиуретановый эластомер, сополимер винилхлорида с винилацетатом, хлорированный поливинилхлорид, межфазные взаимодействия, структура, прочность.

Введение

Эластомерные клеевые композиции на основе полиуретановых эластомеров (ПУ) благодаря высокой адгезии к различным субстратам, эластичности в широком диапазоне температур, озоно- и масло-бензостойкости используют в разных областях промышленности [1]. Модифицирование ПУ добавками других полимеров или олигомеров позволяет расширить набор полярных функциональных групп в полимерной системе, направленно регулировать эксплуатационные характеристики адгезива и возможность склеивания разнородных материалов. Повышение гидролитической стойкости, долговечности при эксплуатации и снижение стоимости композитов достигается при использовании в качестве модифицирующих добавок ПУ сополиме-

ров хлорвинила с винилацетатом или хлорированного поливинилхлорида [2]. Согласно диффузионной теории адгезии наибольший интерес представляют полимерные системы с уровнем гетерогенности не более десятков нм, так как наноразмерные фазы компонентов будут легче проникать вглубь субстрата и находиться в достаточно сильном поле его поверхностных сил. При создании композитов с наногетерогенной структурой и новым комплексом функциональных свойств особое внимание уделяется формированию физической сетки межфазных водородных связей (ВС) между полярными группами макромолекул хлор- и кислородосодержащих полимеров, так как наночастицы термопласта в эластомерной матрице являются активным армирующим наполнителем и упрочнение ком-

позита зависит от энергии межфазных взаимодействий [3]. Ранее методом ИК-спектроскопии было установлено, что в смесях с содержанием 30–40% хлорполимера вследствие взаимодействий между полярными группами компонентов $C=O \cdots \alpha N^+$ и $NH^+ \cdots Cl^-$ реализуется энергетически наиболее сильная сетка межфазных ВС [4]. В смесях ПУ, синтезированного на основе сложного олигоэфира – олигоэтиленбутиленгликоль-адипината, доминируют взаимодействия между карбонильными группами ПУ и протондорным α -водородом хлорполимера. Композиты с содержанием 30% ПВХ или сополимера А-15 характеризуются наногетерогенной структурой и по физико-механическим свойствам не уступают полиуретановым термоэластопластам. Химическое строение хлорвиниловых полимеров (ХВП) существенно влияет на межфазную адгезию, морфологические особенности формирования смешанной фазы и когезионно-адгезионные свойства бинарных систем [5,6]. Увеличение концентрации хлора в макроцепи поливинил-хлорида (ПВХ) с 56% до 66,7% приводит к образованию рыхлоупакованной смешанной фазы, а повышение в макроцепи сополимера полярных ацетатных групп с 15 до 25% – к усилению сетки внутримолекулярных ВС, ослаблению межфазной адгезии и ухудшению адгезионных свойств композитов.

Целью данной работы является исследование влияния химического строения аморфно-кристаллического ПУ и хлорвинилового полимера на надмолекулярную структуру и когезионно-адгезионные свойства композитов.

Экспериментальная часть

Объекты исследования: полиуретановые эластомеры с концентрацией уретанмочевинных жестких сегментов (ЖС) 3,5 и 6,9% синтезировали на основе олигобутиленгликольадипината (ПБА), олигоэтиленбутиленгликольадипината (ПЕБА) молекулярной массы 2000, толуиленизоцианата (смесь 2,4:2,6 изомеров 65:35) суспензионным методом в водной среде по методике [5]. При удлинении изоцианатного компонента взаимодействием с водой образуются полиуретанмочевины (ПУМ), свойства которых приведены в таблице.

Исходные компоненты очищали по принятым для синтеза полиуретанов методикам. В качестве ХВП использовали сополимер винилхлорида с винилацетатом марки А-15 (СПЛ) с содержанием винилацетатных звеньев 15%, сред-

невязкостной молекулярной массой – 25000, концентрацией хлора по данным элементного анализа – 48% и хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) с массовой долей хлора по данным элементного анализа 66,7%, $[\eta]_{DMFA} = 0,09$ м³/кг и температурой стеклования 90°С. Пленочные материалы ПУМ и композитов получали из 20% растворов в этилацетате. Измерения деформационно-механических характеристик пленочных материалов проводили на универсальной машине FU-1000 при скорости перемещения подвижного зажима 20 мм/мин по ГОСТ 14236-81. Соппротивление расслаиванию (σ_p) к субстрату двухслойной кирзы исследовали по методике [7]. Склеивание образцов проводили без термообработки.

ИК-спектры поверхностных слоев пленочных образцов снимали с применением приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) с элементом KRS-5 под углом падения луча 45°. Надмолекулярную структуру поверхности ПУМ и композитов исследовали на электронном микроскопе марки «JEOL JSM 6060». Теплофизические свойства ПУМ-1 и композита изучали на сканирующем микрокалориметре ДСК-2М в интервале температур от 173 до 473 К при скорости нагревания 2 К/мин. (погрешность измерения теплоемкости $\pm 2\%$). Пленочные образцы изучали через 3 месяца после приготовления.

Результаты и их обсуждение

Надмолекулярная структура поверхности эластомера ПУМ-1 представлена на рис. 1,а.

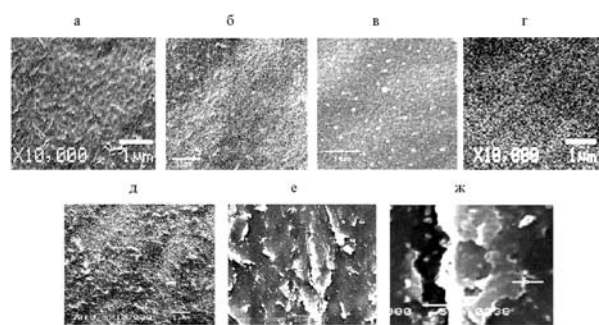


Рис. 1. Микрофотографии эластомера ПУМ-1 (а) и композитов ПУМ-1/СПЛ (б), ПУМ-2/СПЛ (в), ПУМ-3/СПЛ (г), ПУМ-1/ХПВХ (д), ПУМ-3/ХПВХ (е, ж)

Как видно, аморфно-кристаллический эластомер характеризуется фибриллярной структурой и согласно данным ДСК (рис. 2) темпера-

Химическое строение и свойства ПУМ

ПУМ	Олигоэфир	$C_{ЖС}, \%$	$[\eta]_{DMFA}, \text{м}^3/\text{кг}$	Плотность, $10^{-3} \text{кг}/\text{м}^3$	$\sigma, \text{МПа}$	$E_{100}, \text{МПа}$	$\epsilon, \%$	$I_{ост.}, \%$
ПУМ-1	ПБА	3,5	0,075	1,200	44	10,0	900	400
ПУМ-2	ПБА	6,9	0,078	1,205	48	8,0	820	250
ПУМ-3	ПЕБА	3,5	0,090	1,202	49	12,2	950	400

тура расстекловывания аморфной олигоэфирной фазы (T_{c1}) находится в области 223–253 К, теплота плавления кристаллической фазы ПБА сегментов с максимумом пика при температуре 330 К ($T_{пл}$) составляет 35,9 кДж/кг·К, а степень кристалличности 10,1%.

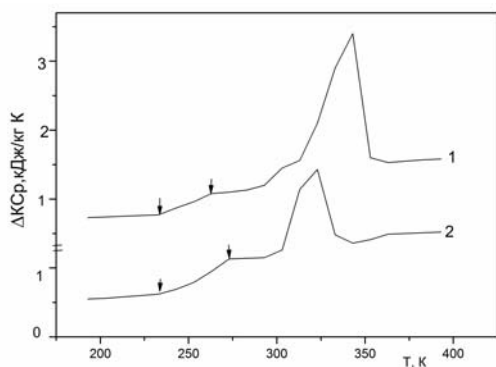


Рис. 2. Кривые зависимости теплоемкости от температуры эластомера ПУМ-1 (1) и композита ПУМ-1/30СПЛ (2)

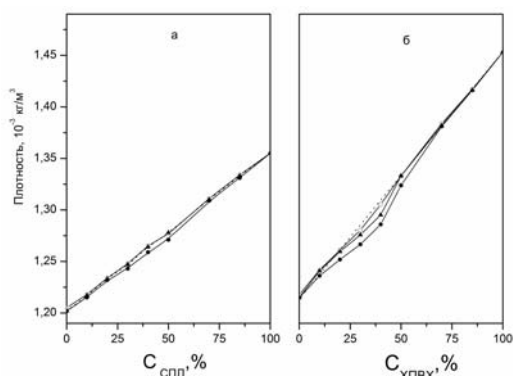


Рис. 3. Зависимость плотности композитов на основе сополимера А-15 (а) и ХПВХ (б): ПУМ-1 (●); ПУМ-2 (○); ПУМ-3 (▲)

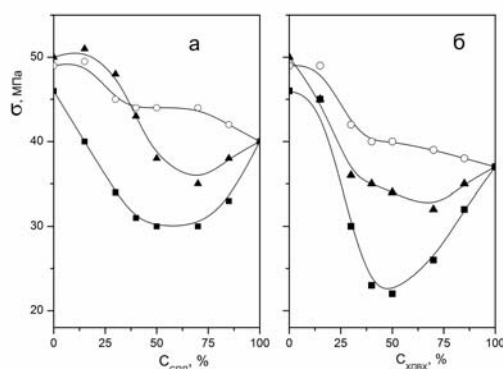


Рис. 4. Прочность композитов при растяжении на основе сополимера А-15 (а) и ХПВХ (б): ПУМ-1 (●); ПУМ-2 (○); ПУМ-3 (▲)

При введении в матрицу полиуретанового

эластомера 30% сополимера А-15 интервал T_{c1} расширяется (223–295 К) и T_{c1} повышается с 238 К до 254 К, а $T_{пл}$ и степень кристалличности снижаются до 320 К и 4,6% соответственно. Как видно из рис. 1,б, компоненты в смеси хорошо смешиваются на наногетерогенном уровне. Исследование плотности бинарных систем (рис. 3,а) показало, что в смесях эластомера ПУМ-1 с содержанием 20–70% СПЛ плотность упаковки макромолекул ниже аддитивных значений, что может свидетельствовать об образовании рыхлоупакованной смешанной фазы, обуславливающей резкое ухудшению прочностных свойств композитов в данной области составов (рис. 4,а).

Ранее в работе [8] образование смешанной фазы в смесях ХПВХ и аморфно-кристаллического полиуретанового эластомера, синтезированного на основе ПБА, подтверждается появлением на кривой зависимости теплоемкости от температуры третьего температурного перехода в области 285–313 К, а также снижением плотности и прочности композитов ниже аддитивных значений. Из данных ДСК судить об образовании смешанной фазы в композите ПУМ-1/30СПЛ не возможно из-за близких температур плавления кристаллической фазы эластомера и T_c хлорполимера (T_c сополимера А-15 равно 325 К). При увеличении концентрации полярных уретанмочевинных ЖС в ПУМ-2 степень кристалличности олигоэфирных сегментов уменьшается [9], а прочность при растяжении (σ) эластомера повышается. Усиление сетки внутримолекулярных ВС в эластомере приводит к ослаблению межфазных взаимодействий и росту размера частиц дисперсной фазы СПЛ в композите ПУМ-2/30СПЛ до 0,07–0,25 мкм (рис. 1,б). Повышение плотности композитов (значения плотности находятся практически на уровне аддитивных значений) также свидетельствует о существенном ограничении процесса диффузии макромолекул на границе раздела фаз, и формирование гетерогенной структуры с хорошей межфазной адгезией обеспечивает более высокий уровень прочностных свойств бинарных систем практически во всей области составов. В смеси ПУМ-3/30СПЛ реализуются сильные межфазные взаимодействия между полярными группами полимеров $C=O...αH$ [6] и формируется наногетерогенная структура с размером дисперсной фазы сополимера в эластомерной матрице порядка 50–70 нм (рис. 1,г). Необходимо отметить, существенное влияние химического строения гибких сегментов ПБА и ПЕБА в ПУМ на надмолекулярную структуру и свойства бинарных систем. Известно [10], что алифатические сложные олигоэфиры термодинамически совместимы с ПВХ при соотношении

CH_2/COO групп от 4 до 10. Олигоэфир ПБА хорошо совместим с ПВХ, а ПЕБА – ограниченно [11] и при его содержании в смеси более 25% происходит фазовое расслоение компонентов в системе. Сравнительный анализ плотности и прочностных свойств композитов, отличающихся природой гибкого сегмента в эластомере, показал, что плотность смесей ПУМ-3/СПЛ в отличие от ПУМ-1/СПЛ находится практически на уровне аддитивных значений и смеси с содержанием до 30% сополимера характеризуются высокими прочностными показателями. Можно предположить, что основной причиной ограничения диффузии компонентов на границе раздела с образованием смешанной фазы в данной области составов является ухудшение совместимости гибких сегментов ПЕБА в ПУМ-3 с сополимером. При дальнейшем увеличении концентрации ХВП совместимость компонентов в смеси ухудшается и у снижается. Химическое строение олигоэфира в эластомере также оказывает значительное влияние на термодинамическую совместимость и надмолекулярную структуру композитов, полученных с применением ХПВХ. Размер частиц дисперсной фазы ХПВХ в эластомерной матрице ПУМ-1 на основе ПБА (рис. 1,д) значительно меньше, чем в эластомере ПУМ-3 (рис. 1,е), а образование смешанной фазы (рис. 1,ж) приводит к снижению плотности упаковки макромолекул в композитах (рис. 3,б) и значительному ухудшению их прочностных свойств (рис. 4,б). В нашей работе [5] было установлено, что при увеличении концентрации хлора в макроцепи ПВХ с 56% до 66,7% в смесях с ПУ на межфазной границе наблюдается перераспределение сетки ВС: повышается доля взаимодействий $\text{NH}^+ \dots \text{Cl}^-$ и снижается образование ВС $\text{C}=\text{O}^- \dots \alpha\text{H}^+$. Усиление сетки внутримолекулярных ВС в эластомере ПУМ-2 приводит к снижению доли смешанной фазы, повышению плотности и прочности композитов. На основании этих данных можно сделать вывод о сильном влиянии химического строения полимеров на внутримолекулярные и межфазные ВС в бинарных системах, особенности формирования надмолекулярной структуры и механические свойства композитов.

Рассмотрим влияние химического строения и состава композитов на их адгезионные свойства. Основными факторами, влияющими на адгезионную прочность клеевых полимер-полимерных композиций, является надмолекулярная структура, энергия когезии на границе раздела фаз, наличие полярных групп и их конформационная подвижность в поверхностном слое композита. Поверхностный слой ПУ обогащен олигоэфирными блоками и сегментированные ПУ различного химического строения имеют

близкое значение поверхностной энергии [12]. В спектрах МНПВО ПУМ и композитов с содержанием 30% ХВП (рис. 5) наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний карбонильных групп с максимумом 1725 см^{-1} . Максимум оптической плотности полосы Амид I с увеличением концентрации полярных ЖС в ПУМ-2 снижается, а в композитах повышается: в ПУМ-1/30СПЛ – на 11%, в ПУМ-1/30ХПВХ – на 16%, в ПУМ-2/СПЛ – на 29%, в ПУМ-2/ХПВХ – на 30%, в ПУМ-3/СПЛ – на 2%. В ПУМ-3/ХПВХ интенсивность этой полосы уменьшается на 5%.

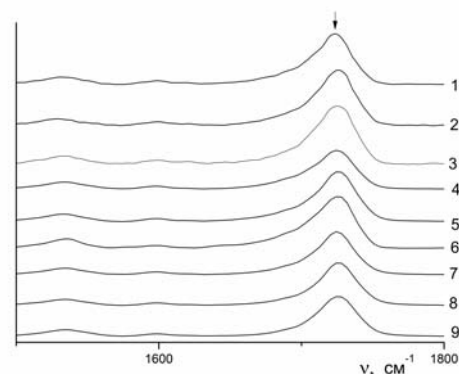


Рис. 5. ИК-спектры МНПВО эластомеров ПУМ-1 (1), ПУМ-2 (4), ПУМ-3 (7) и композитов ПУМ-1/30СПЛ (2), ПУМ-1/30ХПВХ (3), ПУМ-2/30СПЛ (5), ПУМ-2/30ХПВХ (6), ПУМ-3/30СПЛ (8), ПУМ-3/30ХПВХ (9)

Зависимость адгезионной прочности при расслаивании образцов от состава композитов на основе сополимера А-15 (а) и ХПВХ (б) приведена на рис. 6.

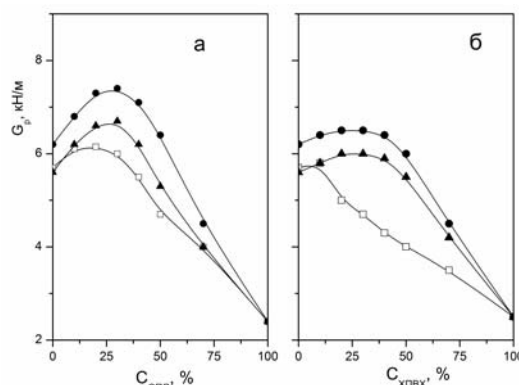


Рис. 6. Адгезионные свойства композитов на основе: ПУМ-1 (●); ПУМ-2 (○); ПУМ-3 (▲)

Как видно, при введении в эластомеры до 30% сополимера А-15 адгезионная прочность композитов повышается и композиты на основе эластомера ПУМ-2 характеризуются наибо-

лее высокими значениями прочности клеевых соединений, превосходящие показатели прочности адгезионного контакта индивидуальных компонентов. Рост σ_p композитов на основе ПУМ-2 и ПУМ-3 в данной области составов можно объяснить повышенным содержанием полярных карбонильных групп и конформационной подвижностью олигоэфирных сегментов в поверхностном слое, а также высокой когезионной прочностью данных гетерогенных систем. В области средних составов клеящая способность адгезивов находится на уровне ПУМ и при дальнейшем увеличении концентрации сополимера наблюдается тенденция ухудшения адгезионной прочности композитов. Образование рыхлоупакованной смешанной фазы в смесях ПУМ-1/СПЛ и полиуретановых эластомеров, модифицированных ХПВХ, приводит к снижению адгезионных свойств композитов. Разработанные клеевые композиции эластомеров ПУМ-2 и ПУМ-3, модифицированные 20–30% сополимера А-15, по адгезионной прочности не уступают широко применяемому в обувной промышленности полиуретановому клею марки Desmokoll 400 фирмы «Bayer AG».

Выводы

Проведенные исследования показали влияние химического строения исходных полимерных компонентов в бинарных системах на межфазные взаимодействия и морфологию композитов. Усиление сетки внутримолекулярных ВС в эластомере, синтезированном на основе хорошо совместимого с ХВП олигоэфира ПБА, путем повышения концентрации полярных уретаномочевинных сегментов или замены гибкого сегмента на менее совместимый олигоэфир ПЕБА приводит к ограничению межфазных взаимодействий и снижению доли рыхлоупакованной смешанной фазы вследствие чего повышаются когезионно-адгезионные свойства композитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шитов В.С. Покрyтия и клеи на основе уретановых термоэластопластов. – М.: ЦНИИ Нефтехим, 1987. – 63 с.
2. Мальшева Т.Л. Микро- и нанокомпозиты на основе хлорвиниловых полимеров и полиуретановых эластомеров // Полiмерний журнал. – 2010. – Т.32. – № 3. – С.229-238.
3. Malysheva T.L., Golovan S.V., Starokadomsky D.L. The effect of interfacial interactions on a structure and properties of polyurethane elastomer/poly(vinylchloride) blends // Open J. Organic Polymer Materials. – 2011.– Vol.3. – № 1. – P.1-7.
4. Мальшева Т.Л., Головань С.В., Климчук Д.А. Межфазные взаимодействия в наноструктурированных полимер-полимерных смесях // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологii. – 2012. – Т.10. – № 4. – С.687-699.
5. Мальшева Т.Л. Исследование модификации полиуретанового эластомера хлорвиниловыми полимерами // Каучук и резина. – 2013. – № 6. – С.4-7.
6. Мальшева Т.Л. Когезионно-адгезионные свойства смесей полиуретанового эластомера с хлорвиниловыми сополимерами // Труды 13 Української конф. з високомолекул. сполук (ВМС-2013). – К.: IXBC НАН України. – 2013. – С.248-250.
7. Сидоров О.И., Поисова Т.П., Меркулов В.М. Растворные полиуретановые клеевые материалы // Клеи. Герметики. Технологии. – 2000. – № 9. – С.13-19.
8. Мальшева Т.Л., Матюшов В.Ф., Титов Г.В. Термопластичные композиты на основе хлорированного поливинилхлорида и полиуретана // Полiмерний журнал. – 2005. – Т.27. – № 1. – С.35-39.
9. Мальшева Т.Л., Головань С.В. Структурно-механические особенности смесей поливинил хлорида с сегментированными полиуретанами // Пластические массы. – 2011. – № 1. – С.8-11.
10. Таеер А.А. Причины термодинамической совместимости полимеров и пути создания совместимых полимерных композиций // Композиционные полимерные материалы. – 1987. – Т.33. – С.3-9.
11. Zhy Y.Q., Huang Y.J., Chi Z.G. The compatibility of the blends of PU with PVC and adhesion of PU to PVC // J. Appl. Polym. Sci. – 1995. – Vol.56. – № 11. – P.1371-1379.
12. Hearn M.J., Rather B.D., Briggs D. SIMS and XPS studies of polyurethane surfaces 1. Preliminary studies // Macromolecules. – 1988. – Vol.21. – № 10. – P.2950-2959.

Поступила в редакцию 22.09.2014

COHESIVE-ADHESIVE PROPERTIES OF THE COMPOSITES BASED ON OF POLYURETHANE ELASTOMER AND VINYL CHLORIDE POLYMER

T.L. Malysheva

Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences, Kyiv, Ukraine

In this work the influence of chemical structure of a polymer based on semicrystalline polyurethane elastomer (PU) and vinyl chloride (i.e. poly(vinylchloride-co-vinyl acetate), chlorinated poly(vinyl chloride)) on supramolecular structure, cohesion and adhesion properties of the composites has been studied. It was shown that the strong interfacial hydrogen bonding between carbonyls of PU based on poly(1,4-butanediol adipate) and α -hydrogen of chlorinated polymers in their blends initiate a formation of a mixed phase with loosely packed macromolecules that results in reducing the mechanical and adhesion strength of the composites. The strengthening of intramolecular H-bonds in elastomer by increasing polar urethane-urea segments content or the replacement of poly(1,4-butanediol adipate) segments onto less compatible poly(ethylene glycol adipate-co-1,4-butanediol adipate) suppress the interface interactions and the formation of mixed phase. This leads to an improvement in cohesion and adhesion properties of the composites. The composites with 30 wt.% of poly(vinylchloride-co-vinyl acetate) content are characterized by nanoheterogeneous structure and enhanced adhesion properties compared with PU.

Keywords: adhesive composition; polyurethane elastomer; poly(vinylchloride-co-vinyl acetate); chlorinated polyvinyl chloride; structure; strength.

REFERENCES

1. Shitov V.S., Coating and adhesives based on polyurethane thermoplastic elastomers. *CNII Neftekhim*, Moscow, 1987. 63 p. (in Russian).
2. Malysheva T.L. Micro- and nanocomposites of vinyl chloride based polymers and polyurethane elastomers. *Polimerniy Zhurnal*, 2010, no. 3, pp. 171-178. (in Ukrainian).
3. Malysheva T.L., Golovan S.V., Starokadomsky D.L. The effect of interfacial interactions on a structure and properties of polyurethane elastomer/poly(vinylchloride) blends. *Open J. Org. Polym. Mater.*, 2011, vol. 3, no. 1, pp. 1-7.
4. Malysheva T.L., Golovan S.V., Klimchuk D.A. Interfacial interactions in nanostructured polymer-polymer blends. *Nano-systems, nanomaterials, nanotechnologies*, 2012, vol. 10, no. 4, pp. 687-699. (in Ukrainian).
5. Malysheva T.L. Modification of polyurethane elastomer with chlorvinyl polymers. *Kauchuk i rezina*, 2013, no. 6, pp. 4-7. (in Russian).
6. Malysheva T.L., Cohesion and adhesion properties of the composites based on polyurethane elastomer and chlorvinyl polymers. *Proc. Conference VMS-13*. Ukraine, Kiev, 2013, pp. 248-250.
7. Sidorov O.I., Poisova T.P., Merkulov V.M. Solvent based polyurethane adhesive materials. *Klei, Germetiki, Tekhnologii*, 2000, no. 9, pp. 13-19. (in Russian).
8. Malysheva T.L., Matyushov V.F., Titov G.V. Thermoplastic composites based on chlorinated poly(vinyl chloride) and polyurethane. *Polimerniy Zhurnal*, 2005, vol. 27, no. 1, pp. 35-39. (in Ukrainian).
9. Malysheva T.L., Golovan S.V. Structure-mechanical peculiarities of polyvinylchloride-polyurethane elastomers blends. *Plasticheskie massy*, 2011, no. 1, pp. 8-11. (in Russian).
10. Tager A.A. Miscibility of polymers and the ways of producing the compatible polymeric compositions. *Kompoz. Polym. Mater.*, 1987, vol. 33, pp. 3-9. (in Russian).
11. Zhy Y.Q., Huang Y.J., Chi Z.G. The compatibility of the blends of PU with PVC and adhesion of PU to PVC. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, vol. 56, no. 11, pp. 1371-1379.
12. Hearn M.J., Rather B.D., Briggs D. SIMS and XPS studies of polyurethane surfaces 1. Preliminary studies. *Macromolecules*, 1988, vol. 21, no. 10, pp. 2950-2959.