

УДК 541.64:539.2

## СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ УРЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ ЭТИЛОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЗОЙ

© 2002 г. С. В. Рябов, Л. В. Кобрина, Ю. Ю. Керча,  
Л. А. Косенко, В. И. Штомпель, С. В. Лаптий, Б. А. Купорев

Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48

Поступила в редакцию 27.02.2002 г.  
Принята в печать 25.03.2002 г.

Методами ИК-спектроскопии, ДСК, широкоуглового и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, диполь-электрической спектроскопии изучены композиты, полученные на основе изоцианатного форполимера и этилоксиэтилцеллюзы, содержание которой варьировалось в пределах 0,5–75 мас. %. Установлена зависимость структурных характеристик композитов от их состава. При содержании эфира целлюлозы в композите 25% имеет место совмещение компонентов за счет как химических, так и физических связей; более высокое содержание эфира целлюлозы приводит к выделению его в отдельную фазу, что отражается на свойствах композита.

Использование реакционноспособных соединений и наполнителей для структурно-химической модификации полимеров является одним из эффективных методов регулирования их структуры, физико-химических и механических свойств [1]. С целью получения полимерных материалов, способных к биодеградации, представляет интерес применение в качестве модифицирующих агентов продуктов природного происхождения.

В этом плане создание полимерных композитов с использованием синтетических продуктов и природного полимера целлюлозы, как самого распространенного полисахарида, а также ее производных, имеет не только научный, но и практический интерес. Ранее нами [2] были получены и исследованы композиции на основе наполненных микрокристаллической целлюлозой (МКЦ) полиуретанов. Однако МКЦ, благодаря высокой степени кристалличности, вступала только в физическое взаимодействие с ПУ-матрицей. В то же время функциональные производные целлюлозы, обладая более низкими степенями кристалличности, при определенных условиях способны взаимодействовать с изоцианатными группами исходной ПУ-составляющей [3]. Поэтому интересно было получить и исследовать композиционные материа-

лы, в которых производные целлюлозы использовались бы как активные наполнители ПУ-матрицы, образуя химические (уретановые) связи и соответственно трехмерные (шитые) структуры.

Настоящая работа направлена на установление закономерностей формирования биодеградируемых уретансодержащих композитов с использованием в качестве реакционноспособного модифицирующего агента водорастворимой этилоксиэтилцеллюлозы (ЭОЭЦ). Композиты получали путем реакционного формования ЭОЭЦ и изоцианатного форполимера на основе поликаапролактондиола (ПКЛД) – сложного полиэфиргликоля, который лучше деструктируется в природной среде, по сравнению с простыми эфирогликолями.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первой стадии по традиционной методике синтезировали изоцианатный форполимер (**ИФП**) на основе ПКЛД (производства Union Carbide – Tone Polyol 0210, молекулярной массы 1000) и смеси 65% 2,4- и 35% 2,6-изомеров толуилендиизоцианата (**ТДИ**), взятых в мольном соотношении 1 : 2. Вторым компонентом реакционной системы служила ЭОЭЦ (марки Bergocoll, фирмы “Akzo Nobel”), которую очищали методом дробного осаждения, с характеристической вязкостью 0,414 дL/g.

E-mail: jotas@mail.kar.net (Рябов Сергей Владимирович).

Реакционное формование композиций осуществляли в гетерогенных условиях в отсутствие растворителя при 90°C в течение 5 ч. Для ускорения реакции использовали катализатор – дибутилдилауринат олова, взятый в количестве 0,05% от общей массы компонентов. Таким образом получили композиции с содержанием ЭОЭЦ – 0,5, 5, 10, 15, 25, 50 и 75 мас. %. В результате прессования исследуемых образцов при температуре 120°C и давлении 5 МПа получали эластичные пленки, частично набухающие в ДМФА.

Контроль за полнотой прохождения реакции осуществляли методом ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-20 в области частот 700–3600 см<sup>-1</sup>. Исследования поверхности образцов методом ИК-спектроскопии проводили при скорости сканирования 50 см<sup>-1</sup>/мин с помощью приставки МНПВО под углом 45°, используя элемент KRS.

Термические характеристики данных композиций изучали по методике [4] методом ДСК в интервале 290–525 К при скорости нагревания 2,5 град/мин; масса образца 0,1–0,3 г.

Структуру композитов исследовали методом широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 ( $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, монохроматизированное Ni-фильтром); использовали рентгенооптическую схему Дебая–Шерера.

Микрогетерогенную структуру композитов изучали методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей с использованием малоугловой рентгеновской камеры КРМ-1 ( $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение, монохроматизированное Ni-фильтром, щелевая коллимация первичного рентгеновского луча по методу Кратки, выполнение условий бесконечной высоты первичного рентгеновского луча). Для регистрации рассеянных рентгеновских лучей полимерами использовали сцинцилляционный детектор в режиме автоматического пошагового сканирования. Коррекцию профилей рассеяния рентгеновских лучей, смазанных щелевой коллимацией первичного рентгеновского луча, осуществляли по методу Шмидта [5, 6].

Диэлектрические характеристики изучаемых систем определяли методом диэлектрической спектроскопии [7] в воздушной среде при комнатной температуре (20°C). Диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'$  и тангенс угла диэлектрических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  находили по ГОСТ 22372 с помощью моста переменного тока Р5083 (класс 0,5) в диапазоне частот  $f = 0,1$ –100 кГц с применением трехэлектродной схемы.

Образцы в виде пленок толщиной 0,15–0,6 мм помещали между плоскими полированными электродами из фтористой бронзы с удельным давлением 0,1 МПа. Время измерения диэлектрических характеристик образца не более 4 с, относительная погрешность при определении  $\epsilon'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  во всем диапазоне частот не превышала  $\pm 2,5\%$ .

Удельную электрическую проводимость  $\sigma$  образцов определяли по формуле  $\sigma = 1/\rho_v$ , См/м, где  $\rho_v$  = удельное электрическое сопротивление образца, Ом м;  $\rho_v = RF/t$ , где  $R$  – электрическое сопротивление образца, определяемое тераомметром Е6-13А и мостом Р5083,  $F$  – площадь электрода (размеры образцов превышали размеры электрода),  $t$  – толщина образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью установления реакционной способности гидроксильных групп ЭОЭЦ по отношению к изоцианатным группам были проведены исследования на модельной системе ЭОЭЦ–ТДИ (взятое в избытке). Смесь ЭОЭЦ с ТДИ выдерживали в течение 4 ч при 80°C. Отверженные композиты после многократной промывки ацетоном высушивали до постоянной массы и исследовали методом ИК-спектроскопии. Было установлено, что конверсия изоцианатных групп проходит достаточно быстро (~30 мин) с образованием уретановых связей.

Из сравнительного анализа спектров отверженного композита и исходной ЭОЭЦ было установлено, что в спектре композиции появляются полосы поглощения с частотами, характерными для колебаний групп уретанового фрагмента: 1740 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$ , Амид I), 1540 см<sup>-1</sup> ( $\delta_{NH}$ , Амид II), 1240 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C-O}$  сложноэфирной группы, Амид III), 3350 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{NH}$ ), уменьшается интенсивность 3530 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{OH}$  целлюлозы). Следует также отметить, что в спектре всегда присутствует полоса поглощения при 2280 см<sup>-1</sup>, соответствующая группам NCO, даже после экстрагирования ацетоном избытка изоцианата, содержащегося в реакционной системе. Полоса поглощения мочевинных групп 1650–1690 см<sup>-1</sup> в спектре аддукта ЭОЭЦ с ТДИ проявляется слабо. Были также записаны спектры композиций на основе изоцианатного форполимера и ЭОЭЦ, а также для сравнения система 1,4-бутандиол–ИФП. Как можно было ожидать, исходя из эксперимента на модельных системах, использование ЭОЭЦ вместо 1,4-бутандиола также приводит к получению уретансодержащих продуктов, причем в спектре последних имеются полосы поглощения, соответст-

Таблица 1. Температурные характеристики образцов ПУ-композитов

Образец	$T_c, ^\circ\text{C}$			$\Delta C_p, \text{кДж/кг К}$		$T_{\text{пп}}, ^\circ\text{C}$		
	начало	конец	интервал	композиции	ПКЛД-1000	ПКЛД-1000	ЭОЭЦ	
ИФП, блокированный метанолом, на основе (ПКЛД-1000 + ТДИ)	-37	-20	17	-	0.400	36	-	
ЭОЭЦ	-	-	-	-	-	-	131	
ПУ + 0.5% ЭОЭЦ	-41	-23	18	0.390	0.390	-	-	
ПУ + 10% ЭОЭЦ	-42	-20	22	0.450	0.500	-	-	
ПУ + 15% ЭОЭЦ	-42	-20	22	0.420	0.480	-	-	
ПУ + 25% ЭОЭЦ	-43	-23	20	0.350	0.450	-	-	
ПУ + 50% ЭОЭЦ	-42	-17	25	0.400	0.800	-	-	
ПУ + 75% ЭОЭЦ	-48	-24	24	0.270	1.080	-	134	

вующие ангидроглюкозным звеньям. Следует подчеркнуть, что даже введение 0.5 мас. % ЭОЭЦ в реакционную смесь вызывает полное исчезновение изоцианатных групп после выдержки композиции в течение 30 мин.

Согласно расчетным данным, при концентрациях ЭОЭЦ 0.5, 5, 10 и 15%, ИФП находится в избытке, поэтому образуются сшитые не растворимые в ДМФА продукты. При содержании ЭОЭЦ 25% возможно преобладание линейных структур, тогда как при содержании ЭОЭЦ 50 и 75% композиция представляет собой частично сшитую систему, в которой содержится свободная ЭОЭЦ,

т.е. эти образцы можно рассматривать как механические смеси трехмерных сеток и ЭОЭЦ.

Температурные характеристики исходных компонентов – ИФП, ЭОЭЦ и композитов, полученные с помощью ДСК, приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2. На кривой температурной зависимости теплоемкости блокированного метанолом ИФП, выбранного в качестве объекта сравнения, концевые изоцианатные группы которого заблокированы двукратным мольным количеством метанола, наблюдается низкотемпературный перегиб, соответствующий сегментальной подвижности олигоэфирных звеньев ПКЛД и небольшой по величине эндотермический максимум ( $36^\circ\text{C}$ ), соответству-

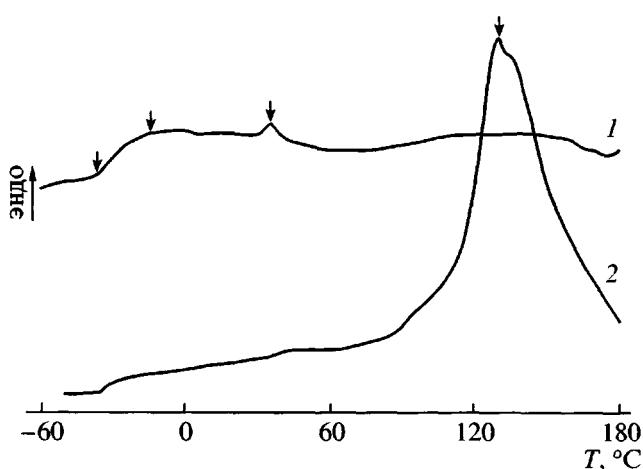


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости исходного ИФП, блокированного метанолом (1) и ЭОЭЦ (2).

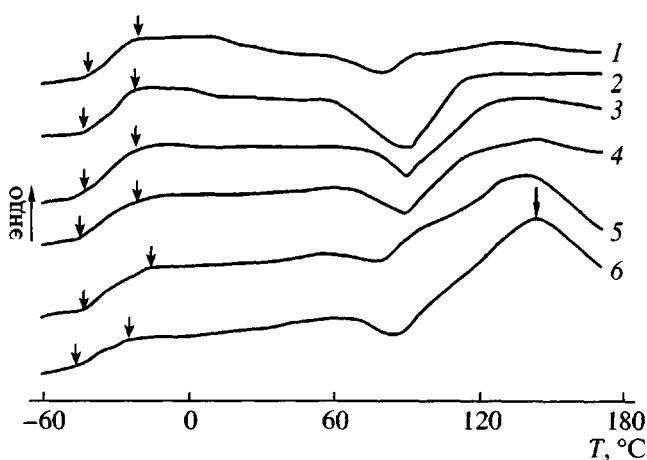


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости образцов композитов с содержанием ЭОЭЦ 0.5 (1), 10 (2), 15 (3), 25 (4), 50 (5), 75 мас. % (6).

ющий плавлению его кристаллической фазы. Второй компонент ПУ-композита ЭОЭЦ является кристаллизующимся веществом с температурой плавления 130°C.

При переходе от исходных компонентов к композициям на их основе на кривых температурной зависимости теплоемкости эндотермический пик плавления кристаллической фазы ПКЛД отсутствует, что объясняется уменьшением способности к кристаллизации олигоэфира благодаря возникновению стерических ограничений, накладываемых на подвижность цепей узлами химической сетки, образующейся в результате взаимодействия концевых групп ИФП и гидроксилов ЭОЭЦ. Анализируя процесс стеклования олигоэфирного блока композитов, следует отметить, что для всех образцов температура начала стеклования понижается и значительно расширяется интервал стеклования. Известно [1], что расширение интервала стеклования при введении в систему химических сшивок объясняется изменением молекулярной упаковки, приводящей к перераспределению свободного объема в системе. В данном случае наблюдается более сложная картина, по-видимому, из-за того, что узлы сшивок образуются на поверхности дисперсных частиц ЭОЭЦ, которую можно рассматривать как наполнитель. Однако наполнитель, введенный в ПУ, вызывает понижение скачка теплоемкости при стекловании, что является следствием исключения части макромолекул из участия в процессе стеклования в результате их перехода в граничные слои, подвижность макромолекул в которых в значительной степени или полностью подавлена.

Химическое взаимодействие, осуществляющееся между изоцианатными группами форполимера и поверхностью ЭОЭЦ, неизбежно влечет за собой и перераспределение в системе физических связей в уретансодержащей матрице. Это в свою очередь приводит к разрыхлению микрообластей с олигоэфирной составляющей, что проявляется в понижении температуры стеклования и увеличении скачков теплоемкости при стекловании олигоэфирных блоков. В пользу этого предположения свидетельствует и утверждение [8] о том, что вблизи граничной поверхности как инертного, так и активного наполнителя образуется рыхлая упаковка макромолекул, аналогичная неупорядоченной межструктурной части полимера в объеме.

Появление на температурных кривых ПУ-композитов экзотермического перехода в области 80–90°C мы относим к упорядочению сегментов целлюлозных макромолекул аморфной фазы ЭОЭЦ. На это указывает тот факт, что при вто-

ром сканировании образцов на температурных кривых данный пик уменьшается. Если рассмотреть влияние ПУ-компоненты композита на термическое поведение ЭОЭЦ в системе, то наличие химической сшивки влияет на структурную организацию ЭОЭЦ, что выражается в отсутствии на большинстве термограмм композиций четкого эндотермического пика плавления кристаллической фазы ЭОЭЦ. Пик проявляется только в образце с содержанием ЭОЭЦ в композите 75%, это мы связываем со структурно-химической пластификацией ЭОЭЦ уретансодержащими фрагментами, прививающимися на ее поверхность.

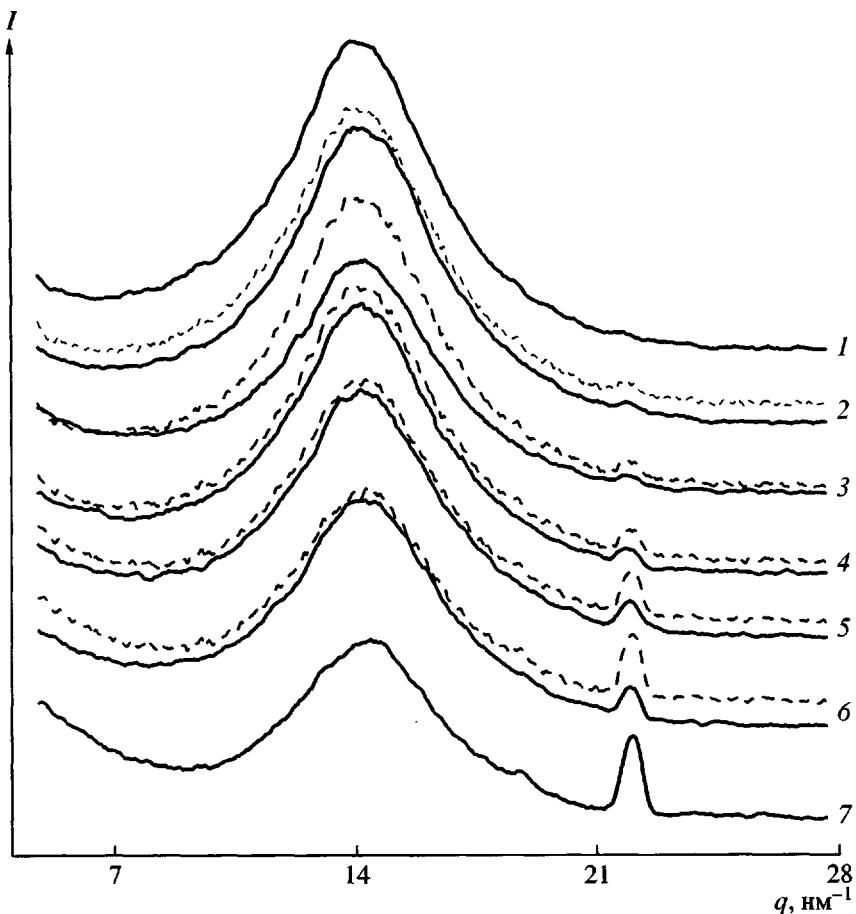
Структурную организацию полученных композитов на молекулярном уровне исследовали методом широкогоуглового рентгеновского рассеивания, а на микрогетерогенном (надмолекулярном) – методом малоуглового рентгеновского рассеивания. Полученные данные находятся в соответствии с результатами исследований композитов методом ДСК.

Проявление одного дифракционного максимума диффузного типа ( $q_0 = 14.38 \text{ нм}^{-1}$ ) на профиле широкогоуглового рассеяния рентгеновских лучей ИФП, блокированного метанолом (рис. 3, кривая I), свидетельствует о ближнем упорядочении во взаимном расположении фрагментов молекулярных цепей.

В свою очередь на профиле рассеяния образца ЭОЭЦ проявляется несколько дифракционных максимумов, среди которых наиболее интенсивными являются диффузный ( $q_0 = 14.73 \text{ нм}^{-1}$ ) и дискретный ( $q_0 = 22.27 \text{ нм}^{-1}$ ). Последнее указывает на существование кристаллической фазы в объеме этого полимера.

Анализ широкогоугловых дифрактограмм продуктов поликонденсации, полученных в результате введения и последовательного увеличения доли ЭОЭЦ в композитах с 0.5 до 75 мас. %, обнаружил смещение дифракционной картины, характерной для ИФП, блокированного метанолом, к дифрактограмме ЭОЭЦ. Чтобы оценить наличие взаимодействий (химических и физических) между ИФП и ЭОЭЦ, нами, наряду с экспериментальными профилями широкогоуглового рассеяния рентгеновских лучей этих полимеров, приведены и профили, рассчитанные в предположении аддитивных вкладов компонентов реакционной смеси (ИФП и ЭОЭЦ) в дифракционную картину

$$I_{add} = I_1 w_1 + I_2 w_2,$$



**Рис. 3.** Профили широкоуглового рассеяния рентгеновских лучей композитов на основе ЭОЭЦ. Сплошные линии – экспериментальные значения, штриховые – расчетные значения в предположении об аддитивности вкладов компонентов в кривую рассеяния. Содержание ЭОЭЦ 0.5 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4), 25 (5), 50 (6) и 75 мас. % (7).

где  $I_1, I_2$  – интенсивность рассеяния индивидуальными компонентами,  $w_1, w_2$  – их массовая доля в смеси. Из сопоставления экспериментальных и расчетных профилей рассеяния следует, что при последовательном увеличении доли ЭОЭЦ от 0.5 до 75 мас. %, различия между этими кривыми существуют лишь при содержании ЭОЭЦ 15 мас. % (рис. 3, кривые 3–6). Это указывает на различие в структуре целлюлозной составляющей в исследуемых образцах и в исходном состоянии, что является следствием как химического взаимодействия между группами ОН ангидроглюкозных звеньев ЭОЭЦ с NCO-группами ИФП, так и существования межмолекулярных связей с участием уретановых групп ПУ-матрицы, а также гидроксильных групп и атомов кислорода простых эфирных связей, содержащихся в ЭОЭЦ.

О существовании различий в структурной организации уретансодержащих композитов, содержащих меньше и больше 15 мас. % ЭОЭЦ, свиде-

тельствуют также результаты их исследований методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Как показывает характер изменения интенсивности малоуглового рассеяния рентгеновских лучей композитами, содержащими 0.5 и 10 мас. % ЭОЭЦ (рис. 4, кривые 1, 2), они характеризуются гомогенным распределением макроцепей в объеме. В то же время при достижении доли целлюлозной составляющей в композитах 15 мас. % на профилях рассеяния в интервале  $q = 0.2\text{--}0.5 \text{ нм}^{-1}$  ( $q$  – скалярная величина вектора рассеяния рентгеновских лучей) проявляется градиент интенсивности, который характеризует существование микрообластей гетерогенности, расположенных хаотично в объеме образцов (кривые 3–6). По-видимому, этими микрообластями гетерогенности могут быть кристаллиты целлюлозной составляющей (рис. 3), с одной стороны, а с другой – ассоциаты жестких блоков, роль которых играют уретановые фрагменты молекулярных цепей. Сопоставление градиентов интенсивности на профилях

рассеяния композиций, содержащих 15–25 мас. % и 50–75 мас. % ЭОЭЦ соответственно (рис. 4, кривые 4, 5 и 6), позволяет судить об инверсии фаз при содержании целлюлозной составляющей в составе образцов 50 мас. %; при этом система стремится к гомогенному распределению макроцепей компонентов в объеме.

Исследования, проведенные методом малоуглового рентгеновского рассеяния, были подтверждены данными диэлектрической спектроскопии (табл. 2). При увеличении процентного содержания ЭОЭЦ в системе тангенс угла диэлектрических потерь постепенно увеличивается, доходя до своего максимального значения для образца 4 (15%-ное содержание ЭОЭЦ), в то же время диэлектрическая проницаемость и электропроводность достигают своих максимальных величин для образца 5, что можно объяснить нахождением в системе, согласно нашим расчетам, наряду со сшитой структурой, и несвязанной ЭОЭЦ.

Низкие значения величин  $\operatorname{tg}\delta$  и  $\epsilon'$  обусловлены сшитой гетерогенной структурой образцов и способной к кристаллизации гибкой олигоэфирной составляющей. Введение в систему до 15% ЭОЭЦ увеличивает  $\operatorname{tg}\delta$  в 1.3 раза,  $\epsilon'$  – 1.4 раза,  $\sigma$  – в 1.7 раза по сравнению с аналогичными данными для образца 1, что позволяет сделать предположение о разрыхлении сшитой структуры, снижении ее плотности и упорядоченности, росте числа носителей тока и их подвижности. При содержании ЭОЭЦ 15–25% наблюдаются пороговые изменения величин диэлектрических характеристик (образцы 4 и 5), обусловленные стехиометрическим соотношением между ЭОЭЦ и ИФП, возможным появлением в сшитой системе

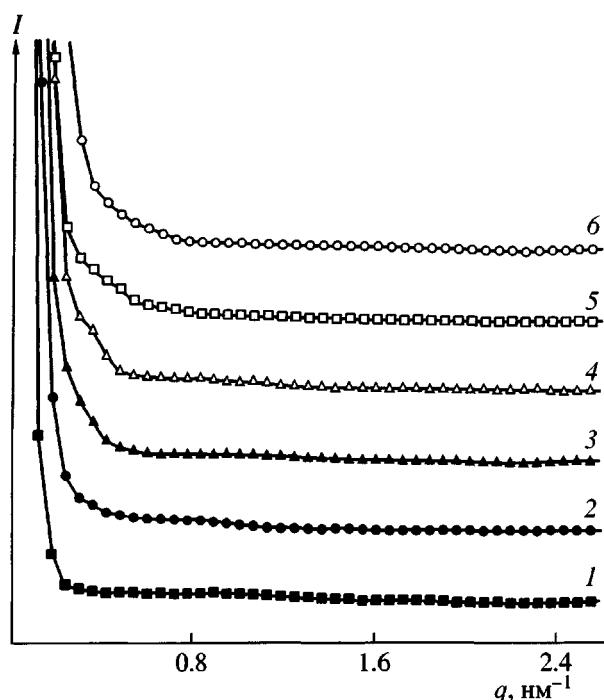
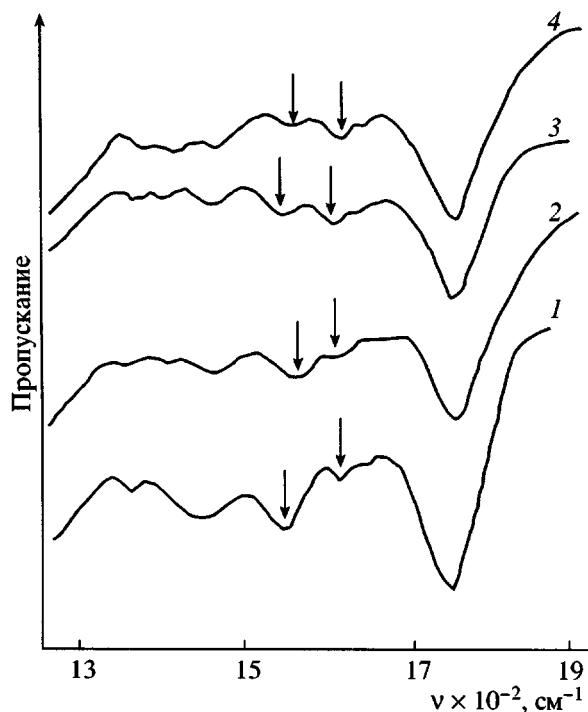


Рис. 4. Профили малоуглового рассеяния рентгеновских лучей композитов на основе ЭОЭЦ с содержанием последнего 0.5 (1), 5.0 (2), 10.0 (3), 15.0 (4), 25.0 (5) и 50.0 (6) мас. %.

линейных структур, которые приводят к гомогенизации системы и созданию переходной структурной организации – линейной и сшитой. Введение 50 и 75% ЭОЭЦ снижает  $\epsilon'$  и  $\sigma$  в 1.1 и 1.3 раза соответственно, что, вероятно, обусловлено инверсией фаз, при которой системы стремятся к гомогенному распределению макроцепей в объеме.

Таблица 2. Диэлектрические характеристики уретансодержащих систем с различным содержанием ЭОЭЦ при частоте тока 1 кГц и 290 К

Образец, №	Процентное содержание ЭОЭЦ, мас. %	Тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon'$ , $\Phi/\text{м}$	Электропроводность $\sigma \times 10^8$ , $\text{См}/\text{м}$
1	0.5	0.0491	0.608	1.31
2	5.0	0.0500	0.694	1.52
3	10.0	0.0575	0.802	2.10
4	15.0	0.0633	0.840	2.22
5	25.0	0.0562	0.911	2.24
6	50.0	0.0585	0.823	2.10
7	75.0	0.0560	0.702	1.70



**Рис. 5.** ИК-спектры исходного образца, содержащего 15 мас. % ЭОЭЦ (1), и образцов, выдержаных в нейтральном (2), кислом (3) и щелочном (4) растворах в течение 30 суток.

ме полимера. В частично сшитой системе, в которой содержится свободная ЭОЭЦ и наряду с увеличением числа носителей тока происходит рост их соударений, величина  $\sigma$  снижается.

В композитах, содержащих до 25 мас. % ЭОЭЦ, значение  $\sigma$  возрастает. При достижении концентрации ЭОЭЦ выше 25 мас. % несвязанная целлюлоза выступает в системе как инертный наполнитель, и величина  $\sigma$  снижается. Вероятно, с ростом содержания ЭОЭЦ увеличивается число полярных групп, структура композита становится более рыхлой, возрастает ее дефектность и образуются новые структурные элементы, приводящие к диссиpации энергии. По-видимому, формируется новая молекулярная структура благодаря перераспределению системы водородных связей, происходящему под воздействием и с участием производного целлюлозы, влияющего на плотность молекулярной упаковки и величину свободного объема.

Данные диэлектрических исследований позволяют косвенно судить о способности синтезированных образцов к биодеградации. Так, для получения композиционных полимерных материалов, которые подвергаются воздействию окружающей

среды в большей степени, необходимо их оптимальное наполнение ЭОЭЦ в количестве 15–25%, поскольку в этом случае  $\epsilon'$  и  $\sigma$  достигают своих максимальных величин, что обусловлено относительно высокой подвижностью макроцепей, ослаблением связей между макромолекулами и существованием "рыхлой" упаковки. Высокая электрическая проводимость и низкие диэлектрические свойства этих систем способствуют переносу заряда между композитом и кислородом, таким образом улучшая их биодеградирующие свойства.

Эти данные нашли подтверждение в результатах исследований поверхности образцов, выдержанных в агрессивных средах по методике [2] методом НПВО.

На рис. 5 приведены ИК-спектры поверхности исходных образцов, которые содержат 15% ЭОЭЦ, и выдержанных в средах с различным pH (7.0, 8.5 и 4.0) в течение 30 суток. Как видно, в спектре исходного образца (кривая 1) наблюдаются две характерные полосы: при  $v = 1560 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания групп NH уретановых фрагментов) и полоса с  $v = 1603 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям C=C ароматического кольца в жестких сегментах ПУ-матрицы, которая может служить в качестве внутреннего стандарта, поскольку эти группы поддаются влиянию агрессивных сред в наименьшей степени. Так, в спектрах соединений, выдержанных на протяжении 2 недель в средах с различным pH, интенсивность полосы  $1560 \text{ см}^{-1}$  падает. Это указывает на деструкцию уретановых связей, что особенно характерно для щелочной среды (кривая 4), в которой интенсивность данной полосы становится значительно ниже по сравнению с интенсивностью полосы  $v = 1603 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, проведенные исследования полимерных композитов, полученных химическим формированием уретансодержащих композиций и реакционноспособной ЭОЭЦ, показали, что благодаря химическому и физическому связыванию компонентов имеет место значительная гомогенизация системы, степень которой, однако, зависит от ее состава. Это отражается на термических и диэлектрических характеристиках композитов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев: Наукова думка, 1979.
2. Рябов С.В., Керча Ю.Ю., Котельникова Н.Е., Гайдук Р.Л., Штомпель В.И., Косенко Л.А., Яковен-

- ко А.Г., Кобриной Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2128.*
3. Heinze Th. // Macromol. Chem. Phys. 1998. V. 199. P. 2341.
  4. Годовский Ю.К., Барский Ю.П. // Пласт. массы. 1965. № 7. С. 57.
  5. Schmidt P.W., Hight R.J. // Acta Cryst. 1960. V. 13. P. 480.
  6. Chu B., Tan Greti D.M. // Acta Cryst. 1964. V. 18. P. 1083.
  7. Runt I., Fitzgerald I. // Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials. Fundamentals and Applications. Washington, DC: Am. Chem. Soc. 1997.
  8. Липатов Ю.С. Будущее полимерных композиций. Киев: Наукова думка, 1984.

## Structural-Chemical Modification of Urethane-Containing Polymers with Ethyloxyethyl Cellulose

S. V. Ryabov, L. V. Kобриня, Yu. Yu. Kercha, L. A. Kosenko,  
V. I. Shtompel', S. V. Laptii, and B. A. Kuporev

*Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine*

**Abstract**—Composites based on an isocyanate prepolymer and ethyloxyethyl cellulose, whose content was varied from 0.5 to 75 wt %, were studied by IR spectroscopy, DSC, WAXS, SAXS, and dielectric spectroscopy. It was shown that the structural characteristics of the composites depend on their composition. For the composite containing 25% cellulose ester, components demonstrate compatibility due to formation of both chemical and physical bonds; at a higher content of cellulose ester, it segregates to a separate phase, thereby affecting the properties of the resulting composite.