

УДК 675.92.066

DOI 10.47367/0021-3497_2024_6_285

**СИНТЕЗ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
В СТРУКТУРЕ РАСТВОРОВ ПОЛИУРЕТАНОВ
ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
ТИПА «СИНТЕТИЧЕСКАЯ КОЖА»**

**SYNTHESIS OF INTERPOLYMER COMPLEXES
IN THE STRUCTURE OF POLYURETHANES SOLUTIONS
FOR THE CREATION OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS OF
SYNTHETIC LEATHER TYPE**

Г.М. КОВАЛЕНКО, Е.С. БОКОВА

G.M. KOVALENKO, E.S. BOKOVA

(Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство))

The Kosygin State University of Russia)

E-mail: gregoryi84@mail.ru

Проведены исследования по синтезу интерполимерных комплексов (ИПК) полиакриловой кислоты (ПАК) и поливинилпирролидона (ПВП) в растворах термопластичных полиуретанов. Методами инфракрасной спектроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии доказано, что в растворах полиэфируретанов (ПЭУ) в диметилформамиде (ДМФА) формируется сшитая фаза поликомплекса ПАК-ПВП состава 1:1. Выявлено, что синтез интерполимерных комплексов ПАК-ПВП в растворе ПЭУ в ДМФА приводит к образованию структуры типа «сетка в сетке», где фаза интерполимерного комплекса выполняет роль армирующего наполнителя, повышающего плотность упаковки макромолекул. Показано, что время перемещения границы фазового разделения полиуретана в присутствии фазы поликомплекса резко сокращается с 34 до 15 минут. Установлено, что модификация растворов ПЭУ интерполимерным комплексом приводит к получению пленок с развитой пористостью, высокими показателями гигиенических и прочностных свойств. Предложено использование полученных пленок в качестве полуфабрикатов для создания полировальных материалов.

The article presents the results of the study on the synthesis of interpolymer complexes (IPC) of polyacrylic acid (PAA) and polyvinylpyrrolidone (PVP) in solutions of thermoplastic polyurethanes. Infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry methods have shown that a cross-linked phase of the PAA-PVP polycomplex of 1:1 composition is formed in solutions of polyether urethanes (PEU) in dimethylformamide (DMF). It has been revealed that the synthesis of

PAA-PVP interpolymer complexes in a PEU solution in DMF leads to the formation of a "network in network" type structure, where the interpolymer complex phase acts as a reinforcing filler, increasing the packing density of macromolecules. It has been shown that the time of moving the phase separation boundary of polyurethane in the presence of the polycomplex phase is sharply reduced from 34 to 15 minutes. It has been established that modification of PEU solutions with an interpolymer complex results in obtaining films with developed porosity, high hygienic and strength properties. It has been proposed to use the obtained films as semi-finished products for creating polishing materials..

Ключевые слова: волокнисто-пористый полимерный композиционный материал, полировальные материалы, интерполимерный комплекс, фазовое разделение.

Keywords: fibrous-porous polymer composite material, polishing materials, interpolymer complex, phase separation.

Введение

Согласно классификации синтетические кожи обувного и одежного назначения относят к волокнисто-пористым полимерным композиционным материалам (ВП ПКМ) типа «синтетическая кожа», которые получают путем пропитки нетканых основ раствором полиуретана с последующим фазовым разделением в среде осадителя. Дальнейшая обработка материала может включать операции шлифования, двояния, шпальтования и дальнейшего нанесения лицевых покрытий из растворов полиуретана, а также латексных композиций и т. д.

К этому классу материалов также относят гибкие полировальные материалы, полученные на основе полиуретанов. Такие ВП ПКМ используют в качестве расходного материала для процесса полировки и планаризации различных поверхностей, например стекол или полупроводниковых пластин.

Согласно работам [1...3] гибкие полировальные материалы представляют собой нетканую волокнистую основу, пропитанную раствором полимера, или нетканое полотно с микропористым лицевым покрытием, а также пленки. Все вышеперечисленные полировальные материалы, как правило, получают методом фазового разделения раствора ПЭУ в среде осадителя. В состав этих материалов помимо волокнистой основы и полимерного связующего могут входить различные наполнители,

в том числе абразивные, а также полые микросферы и др.

В работе [4] проведены исследования по разработке гибких и жестких полировальных материалов для процесса химико-механической планаризации (ХМП). Показана возможность регулирования структуры и показателей эксплуатационных свойств полировальных материалов путем варьирования рецептурных факторов, технологических режимов производства, а также посредством направленной модификации исходных полимерных связующих. Одной из задач работы [4] являлось создание градиентных материалов с дилатантными свойствами, которые способны в процессе ХМП при небольших сдвиговых усилиях полировки незначительно сопротивляться усилию сжатия, а при высоких скоростях сдвига – увеличивать свой объем для большей скорости съема слоев диэлектрика.

Другая задача работы [4] состояла в получении полировальных материалов, которые способны к хорошему накоплению полирующей суспензии посредством ее концентрирования в порах большого размера. Такую пористость формировали в определенных условиях процесса фазового разделения растворов полиуретана в воде, а также путем введения полых полимерных микросфер.

В работе [5] получены композиции на основе растворов полиуретана, содержащие

спирты алифатического ряда и интерполимерные комплексы (ИПК) полиметакриловой и полиакриловой кислот и неионогенных полимеров для производства замшевидных шлифовально-полировальных материалов методом фазового разделения. Поликомплексы вводили в виде водных растворов в экранирующих растворителях, а также в виде порошков. Результаты работы позволили выдвинуть гипотезу о возможности направленного синтеза поликомплексов непосредственно в растворе ПЭУ в ДМФА.

Цель настоящего исследования – синтез полимер-полимерных комплексов на основе полиакриловой кислоты и поливинилпирролидона в растворе полиуретанов в диметилформамиде для получения материалов типа «синтетическая кожа».

Методы

В качестве объектов исследования использовали полиэфируретан (ПЭУ) марки ТПУ-2 (ООО НПФ «Витур», г. Владимир) на основе сложного полиэфира полиэтиленгликольадипината, дифенилметандиизоцианата и 1,4-бутандиола при соотношении NCO:ОН 1:1, среднemasсовая молекулярная масса продукта составляет 4800; полиуретан марки Витур ТМ-0333-95 (ООО НПФ «Витур», г. Владимир) на основе простого полиэфира, продукт взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата и полиокситетраметилэтиленгликоля, при соотношении групп NCO:ОН, равном 1:1, среднemasсовая молекулярная масса продукта составляет 4400; полиакриловую кислоту (ПАК) производства АО «Научно-исследо-

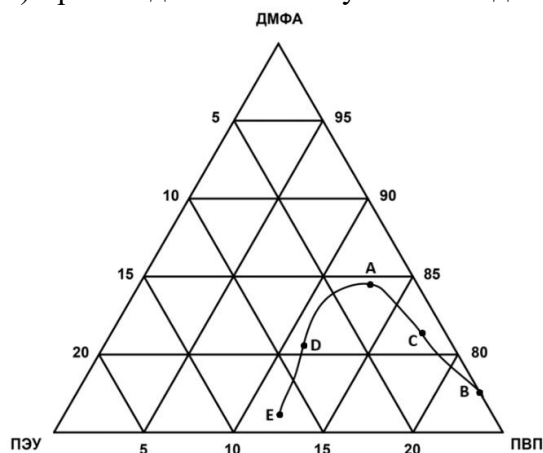


Рис. 1

вательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом» (г. Дзержинск, Россия), молекулярная масса ПАК, определенная вискозиметрическим методом в 0,025N растворе NaBr, составила $2,0 \cdot 10^5$; поливинилпирролидон (ПВП) марки К-30 производства BASF (Германия) с молекулярной массой 30000.

Инфракрасные спектры (ИК) снимали на приборе «Nicolet 6700» «ThermoScientific» (США). Спектральный диапазон прибора составлял от 40000 до 4 см^{-1} ; разрешение $0,1 \text{ см}^{-1}$. Спектры обрабатывали на компьютере с помощью пакета прикладных программ. Дифференциально-сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе DSC «Q 100» («Intertech», США) при скорости нагревания 5 К/мин . Анализ микроструктуры пленок проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 (Япония). Для определения удельной поверхности использовали автоматический быстродействующий анализатор Gemini VII 2390 фирмы «Micromeritics» (США) с диапазоном измерений удельной поверхности от 0,001 до $1500 \text{ м}^2/\text{г}$.

Результаты и обсуждения

На первом этапе исследований требовалось найти области совмещения в тройных системах ПЭУ-ДМФА-гидрофильный полимер для определения количества полиакриловой кислоты и поливинилпирролидона в растворе полиуретана, необходимого для проведения реакции синтеза ИПК.

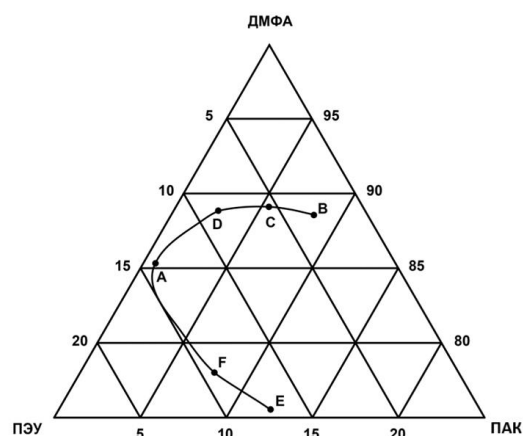


Рис. 2

Из фазовых диаграмм (рис. 1, 2) видно, что для полиакриловой кислоты предельно допустимое количество, которое можно ввести в раствор полиуретана, составляет до 15%, а для ПВП – 12%. На основании анализа фазовых диаграмм принято соотношение ПЭУ:ПАК и ПЭУ:ПВП, равное 90:10.

Для реализации синтеза ИПК в растворе ПЭУ готовили индивидуальные 0,3 М растворы ПЭУ, ПАК и ПВП в диметилформамиде, которые смешивали попарно – ПЭУ и ПАК, ПЭУ и ПВП при соотношениях 90:10. Исходные смеси ПЭУ:ПАК и ПЭУ:ПВП в диметилформамиде были прозрачные. Готовую смесь ПЭУ:ПАК титровали смесью ПЭУ:ПВП, измеряя оптическую плотность и вязкость системы в зависимости от соотношения исходных растворов (рис. 3).

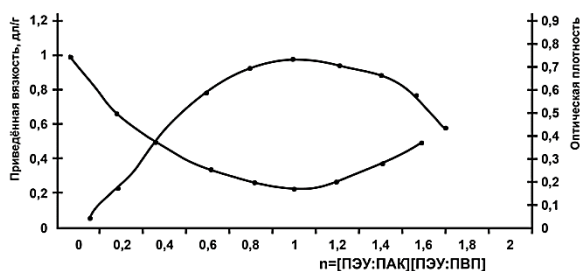


Рис. 3

На рис. 3 видно, что при добавлении к смеси ПЭУ:ПАК смеси ПЭУ:ПВП происходит постепенное увеличение мутности системы, а также снижение вязкости, что согласно классическим представлениям о процессе комплексообразования говорит об образовании устойчивого интерполимерного комплекса ПАК-ПВП состава 1:1, стабилизированного водородными связями. Процесс комплексообразования характеризовался образованием мелкодисперсных частиц ИПК в виде порошкообразной взвеси.

Для синтеза интерполимерного комплекса ПАК-ПВП в концентрированных растворах полиуретанов использованы растворы полимеров в диметилформамиде со следующими концентрациями: растворы ПЭУ – 20%, ПАК – 10%, ПВП – 15%. Смешение растворов ПЭУ отдельно с раствором ПАК и раствором ПВП проводили

в лабораторном диссольтере в течение 10 минут при скорости вращения мешалки 120 об/мин. Смешение готовых растворов ПЭУ с комплексообразующими полимерами в соотношении ПЭУ:ПАК – ПЭУ:ПВП (90:10) также осуществляли в диссольтере при скорости перемешивания 50 об/мин. Мутность системы в процессе смешения контролировали визуально, а после окончания смешения – посредством измерения оптической плотности на спектрофотометре марки КФК-3-01.

Установлено, что процесс комплексообразования в среде раствора ПЭУ приводит к образованию мелких частиц, которые равномерно распределяются в композиции и находятся в изолированном взвешенном состоянии из-за достаточно высокой вязкости реакционной среды. Образующаяся в процессе простого смешения низко- и высококонцентрированных смесевых растворов фаза ИПК не является результатом процесса фазового разделения, о чем свидетельствуют приведенные фазовые диаграммы.

Процесс синтеза ИПК в среде полиуретана может быть объяснен с позиции, изложенной в [6]. Так как ИПК являются «условно сшитыми» системами, для них может быть справедливо утверждение, что образование сшитых фракций происходит через стадию образования микрогелевых структур в сосуществующей с ними золь-фракции, образованной линейными или разветвленными макромолекулами полимера матрицы, которые впоследствии сшиваются с микрогелевыми частицами.

Известно, что поликомплексы, полученные в ДМФА, могут быть стабилизированы водородными связями и сольвофобными взаимодействиями. Количество межмолекулярных Н-связей между макромолекулами ПАК и ПЭУ, ПВП и ПЭУ слишком мало для образования комплексных соединений ПЭУ-ПАК и ПЭУ-ПВП, и имеет место влияние сольвофобных взаимодействий в парах ПАК-ДМФА и ПВП-ДМФА. По этой же причине не нарушается стехиометрия поликомплексов при их синтезе в среде раствора ПЭУ, так как согласно многочисленным исследованиям на

стехиометрию влияет тип полимерной пары, среда комплексообразования (растворитель), добавление низкомолекулярных электролитов и молекулярная масса комплексообразующих полимеров [7].

Согласно вышесказанному в работе предложено схематичное изображение процесса комплексообразования, представленное на рис. 4.

Для подтверждения наличия фазы ИПК в матрице полиуретана методами ИК-спектроскопии и ДСК исследовали монолитные пленки, полученные наносным способом на стекле при величине зазора ножевой ракли 400 мкм, с последующей

сушкой при температуре 135⁰С в течение 30 минут.

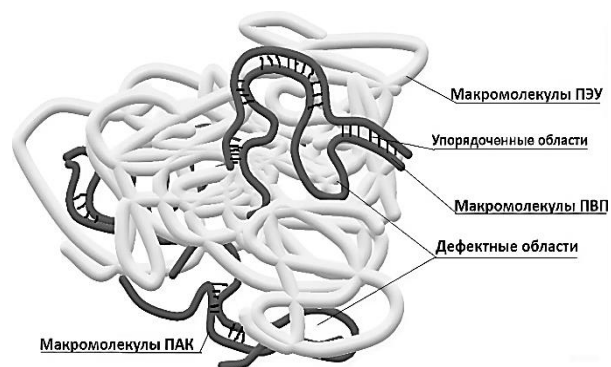


Рис. 4

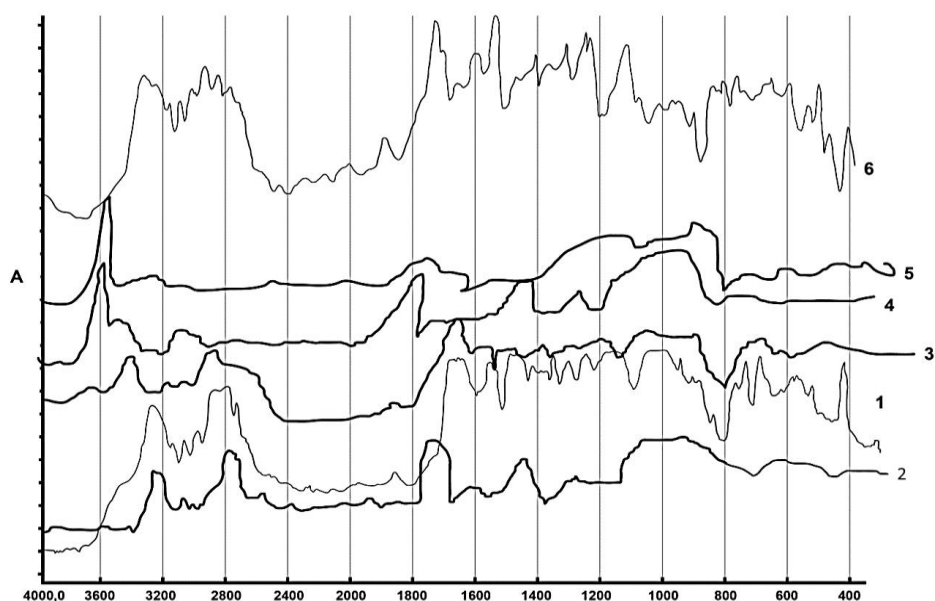


Рис. 5

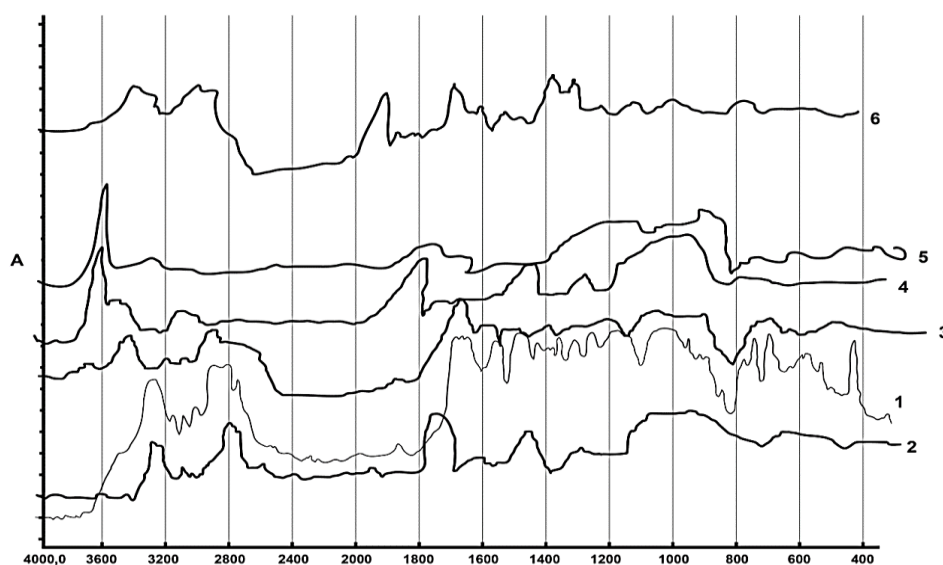


Рис. 6

Из приведенных ИК-спектров (рис. 5 – ИК-спектры пленок, полученных на основе ПЭУ марки Витур-ТМ-0333-95: 1 – ИПК ПАК-ПВП в ПЭУ; 2 – смесь ПЭУ:ПВП; 3 – смесь ПЭУ:ПАК; 4 – ПВП; 5 – ПАК; 6 – ПЭУ марки Витур-ТМ-0333-95; рис. 6 – ИК-спектры пленок, полученных на основе ПЭУ марки ТПУ-2: 1 – ИПК ПАК-ПВП в ПЭУ; 2 – смесь ПЭУ:ПВП; 3 – смесь ПЭУ:ПАК; 4 – ПВП; 5 – ПАК; 6 – ПЭУ марки ТПУ-2) видно, что в области $3000...3600\text{ см}^{-1}$ у пленок из смесевых композиций ПЭУ:ПАК и пленок из чистого полиуретана присутствуют широкие полосы поглощения, характерные как для аминогруппы в полиуретанах, так и для ОН-группы в полиакриловой кислоте. У пленки на основе ИПК ПАК-ПВП, синтезированного в полиуретане, видно смещение интенсивной полосы поглощения в интервале $1690...1726\text{ см}^{-1}$ в дальнюю область спектра, которая характерна для валентных колебаний карбонильной группы ПАК, тогда как на спектрах исходной ПАК эта полоса достаточно широкая и смещена в область $1750...1800\text{ см}^{-1}$. Это говорит об образовании Н-связей между карбонильной

группой ПАК и азотом в пятичленном цикле поливинилпирролидона.

Следует также отметить, что на спектрах всех пленочных материалов имеет место высокая степень наложения полос поглощения, наиболее очевидная в интервале $3000...3500\text{ см}^{-1}$, который отвечает за валентные колебания как групп -ОН, так и групп -NH, и в интервале $1700...1800\text{ см}^{-1}$, который соответствует валентным колебаниям уретановых группировок и карбонильных групп. Для дополнительного подтверждения факта наличия и сохранения фазы ИПК в полученных пленочных материалах в работе применяли метод ДСК.

Результаты анализа фазовых переходов и термической устойчивости пленочных материалов, полученных из ПЭУ, содержащих фазу ИПК ПАК-ПВП, представлены на рис. 7 (ДСК-грамма монолитных пленок: 1 – ПЭУ марки ТПУ-2 с ИПК ПАК-ПВП; 2 – ПЭУ марки Витур ТМ-0333-95 с ИПК ПАК-ПВП; 3 – ПЭУ марки Витур ТМ-0333-95; 4 – ПЭУ марки ТПУ-2; 5 – ПЭУ марки Витур ТМ-0333-95 и механическая смесь ПАК и ПВП; 6 – ПЭУ марки ТПУ-2 и механическая смесь ПАК и ПВП).

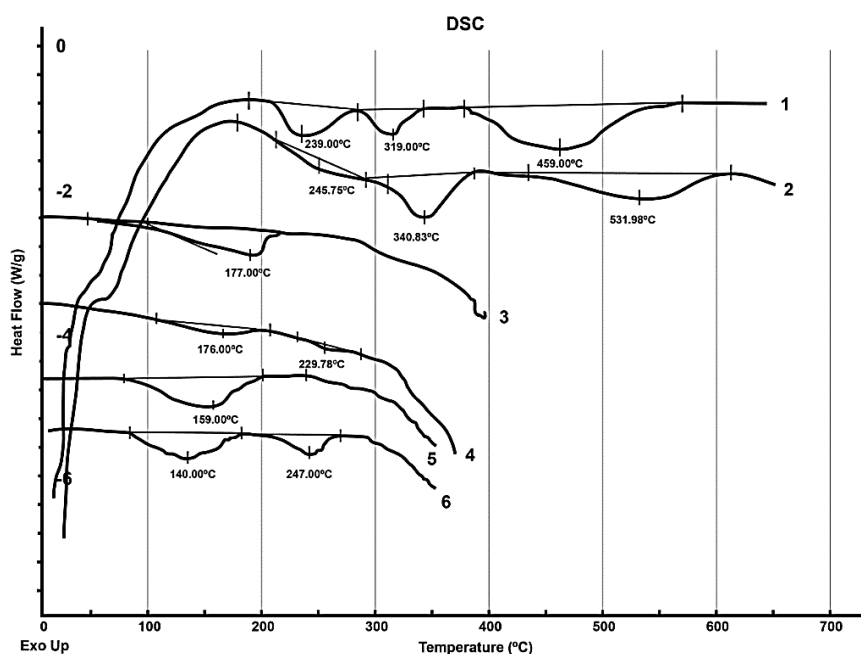


Рис. 7

Из ДСК-грамм видно, что даже при незначительном содержании фазы ИПК ПАК-ПВП в пленочном материале на ос-

нове полиуретанов вместо двух эндотиков плавления, как у ПЭУ марки ТПУ-2 на основе сложного полиэфира (кр. 1), и одного

в случае ПЭУ марки Витур ТМ-0333-95 на основе простого полиэфира (кр. 2) на кривых явно выражены три эндопика. Все эндопики смещены в область больших значений температур, а также имеет место рост энтальпии плавления от 19 до 200 Дж/г. Кривые ДСК для смесевых композиций полиуретана и механической смеси ПАК и ПВП идентичны исходным ПЭУ обоих марок.

У пленок, содержащих ИПК ПАК-ПВП, эндопик плавления в интервале температур 245...300 °С соответствует началу процесса декарбоксилирования и сшивания полиакриловой кислоты, тогда как интервал плавления 340...400 °С характеризуется отрывом пирролидоновых циклов по связям -CN, расположенным вблизи дефектных конфигураций основной цепи ПВП [8]. Также в области температур 250...300 °С у полиэфируретанов начинается активное отщепление дифенилметандиизоцианата и образование макрорадикалов двух типов [9]. В этом же интервале температур идет процесс декарбоксилирования полиакриловой кислоты, а при температуре выше 300 °С – отрыв пирролидоновых циклов. В этом случае возможны различные варианты рекомбинации макрорадикалов ПЭУ, ПАК и ПВП, образующих пространственно сшитые структуры.

Наличие достаточно большого эндопика плавления в интервале температур от 480 до 600 °С может быть связано с процессами разложения вторично сшитых трехмерных продуктов совместной деструкции полиуретанмочевины с полиакриловой кислотой и поливинилпирролидоном. Однако большие различия в фазовом поведении пленочных систем, содержащих механическую смесь ПАК и ПВП, от ПЭУ пленок с ИПК ПАК-ПВП говорят о том, что плавление полиуретана затруднено из-за наличия сшитой фазы поликомплекса. В этой связи можно сделать вывод, что фаза ИПК ПАК-ПВП образует сшитую сетчатую структуру в матрице ПЭУ, а также при повышении температуры приводит к образованию вторичных сшитых продуктов при деструкции.

В работе методом перемещающейся оптической границы исследована кинетика фазового разделения растворов ПЭУ, содержащих ИПК ПАК-ПВП, в воде при $T=20$ °С. Полученные графики представлены на рис. 8: 1 – ПЭУ Витур ТМ-0333-95; 1* – Витур ТМ-0333-95 в присутствии фазы ИПК ПАК-ПВП; 2 – ПЭУ ТПУ-2; 2* – ПЭУ ТПУ-2 в смеси с ИПК ПАК-ПВП; 3 – ИПК ПАК-ПВП с ПЭУ Витур ТМ-0333-95; 3* – ИПК ПАК-ПВП с ПЭУ ТПУ-2.

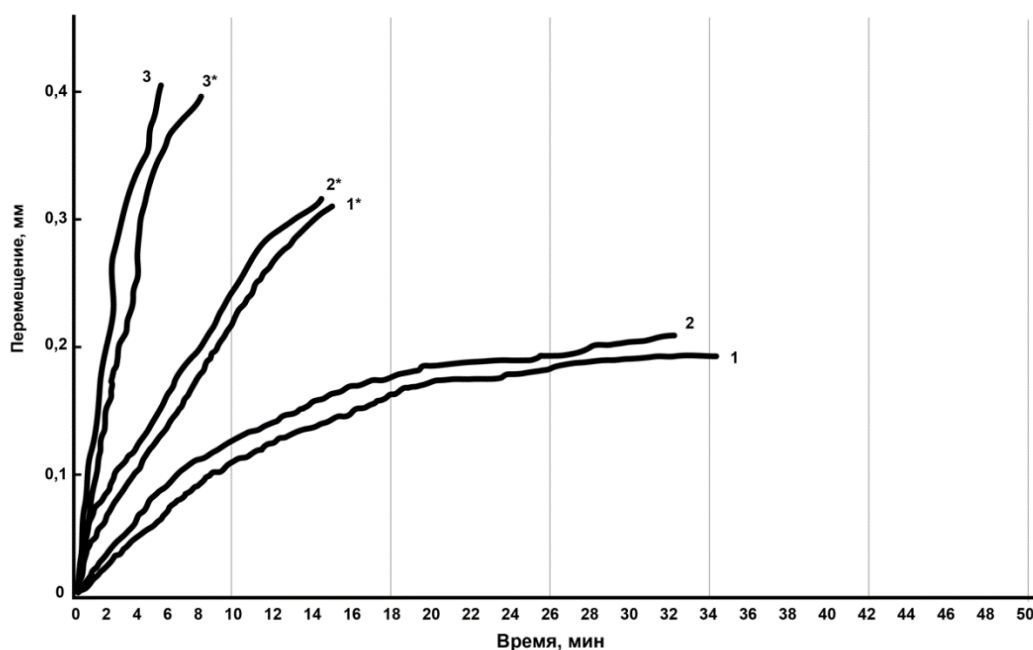


Рис. 8

В случае синтеза ИПК ПАК-ПВП в растворе полиуретана можно видеть две оптические границы перемещения «прозрачное-мутное», по-видимому, одна соответствует ПЭУ, вторая – поликомплексу. Это подтверждает тот факт, что в процессе комплексообразования образуется прочная система водородных связей, и синтезированное соединение представляет собой не механическую смесь исходных полимеров, а новое устойчивое высокомолекулярное соединение, имеющее одну оптическую границу.

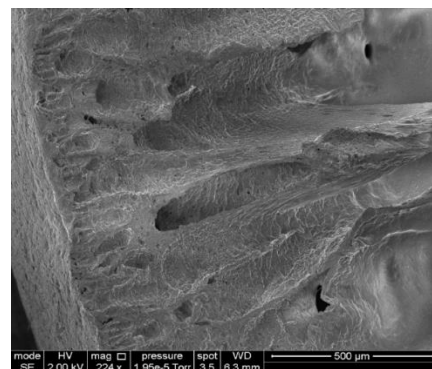
В отличие от смесей ПЭУ–гидрофильный полимер время перемещения границы фазового разделения полиуретана в присутствии фазы поликомплекса резко сокращается с 34 до 15 минут, тогда как в смеси ПЭУ–полиакриловая кислота скорость перемещения границы «прозрачное-мутное» практически не изменяется. Это происходит вследствие того, что макромолекулы ИПК ПАК-ПВП образуют сшитую фазу в среде линейных макромолекул ПЭУ и при осаждении жестко фиксируют матрицу полиэфируретана, вызывая более быстрое осаждение.

На рис. 9 приведены микрофотографии (увеличение 500) пористой пленки на основе ПЭУ марки Витур ТМ-0333-95, содержащей ИПК ПАК-ПВП, полученной методом фазового разделения: а – в воде; б – в 30% водном растворе ДМФА. На рис. 10 представлены микрофотографии (увеличение 500) пористой пленки на основе ПЭУ марки ТПУ-2, содержащей ИПК ПАК-ПВП, полученной методом фазового разделения: а – в воде; б – в 30% водном растворе ДМФА.

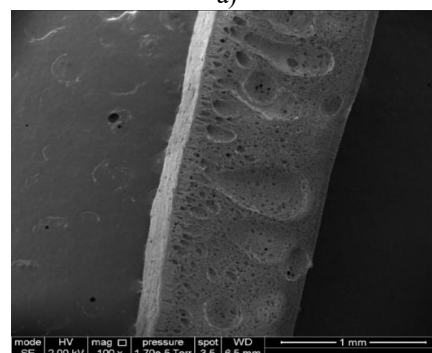
На микрофотографиях пленок из полиуретана марки Витур ТМ-0333-95, астабилизированных в воде, присутствуют характерные вытянутые бутылкоподобные поры. При переходе к более мягким условиям осаждения форма пор меняется и больше напоминает каплевидную. При этом уменьшается разброс пор по размерам и увеличивается количество мелких пор.

Пористая структура пленок из ПЭУ на основе сложного полиэфира характеризуется наличием сообщающихся пор, а также большим разбросом пор по размеру

(рис. 10). Также отсутствует градиент пористости от ее поверхности к середине в отличие от пленок на основе ПЭУ Витур ТМ-0333-95, где в поверхностном слое присутствуют только мелкие поры [10].

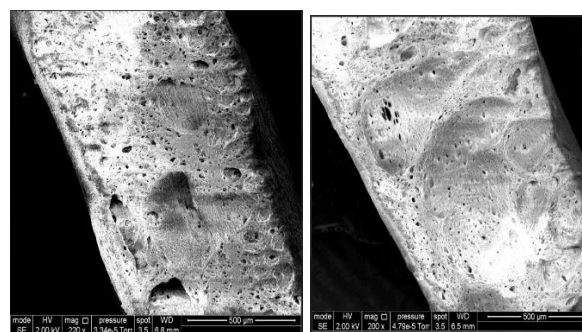


а)



б)

Рис. 9



а)

б)

Рис. 10

Различия в характере пористой структуры обусловлены молекулярными характеристиками ПЭУ, а также характером распределения фазы ИПК в структуре раствора. При фазовом разделении раствора гибкоцепного ПЭУ марки Витур ТМ-0333-95 на основе простого полиэфира формирование каркаса будущей пористой структуры идет быстрее за счет осаждения жестких блоков, т. к. сетчатая структура

ИПК, включенная в структуру макромолекул ПЭУ, способствует этому процессу, а также обеспечивает релаксацию макромолекул. Перемещение границы «прозрачное-мутное» будет идти фронтально, образуя каплевидные поры.

В случае полиуретана марки ТПУ-2 повышенная жесткость за счет наличия сложнэфирных группировок, а также фазы ИПК ПАК-ПВП будет приводить к чрезвычайно медленному осаждению полимера на начальном этапе до критического момента, а потом его спонтанному разделению на 2 фазы. Образование пор столь разного размера происходит из-за того, что

в той части объема раствора, где фазы ИПК меньше, процесс осаждения идет быстрее и образуются крупные поры.

Анализ микрофотографий согласуется с исследованием структурных показателей пористой структуры методом низкотемпературной сорбции азота (табл. 1). Видно, что при синтезе ИПК ПАК-ПВП в растворе полиуретанов в случае ПЭУ марки Витур ТМ-0333-95 общая удельная поверхность и средний диаметр пор увеличиваются почти в 2 раза, тогда как у ПЭУ марки ТПУ-2 эти показатели возрастают незначительно.

Показатели эксплуатационных свойств пленок представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1

Образец пленки	Удельная поверхность пленки, м ² /г	Средний диаметр пор, мкм
Витур ТМ-0333-95	6,1	0,59
ТПУ-2	7,5	0,15
Витур ТМ-0333-95 и ИПК ПАК-ПВП	14,7	3,8
ТПУ-2 и ИПК ПАК-ПВП	8,9	1,28

П р и м е ч а н и е. Фазовое разделение в 30% растворе ДМФА и в воде. Температура осадительной ванны 20 °С.

Т а б л и ц а 2

Марка ПЭУ	Температура осадительной ванны, °С	σ, МПа	ε, %	а, м ² /г	П, мг/(см ² ·ч)	Г, %	В, %
Витур ТМ-0333-95	20	4,7	400	6,1	1,6	1,4	1,1
ТПУ-2	20	4,4	492	7,5	1,6	3,7	3,1
Витур ТМ-0333-95 и ИПК ПАК-ПВП	20	18,9	268	14,7	1,4	6,5	6,4
	30	19,6	269	15,6	1,5	6,8	6,7
	40	21,1	275	17,2	2,1	7,9	7,5
	50	23,7	268	17,9	2,6	10,4	9,7
	60	24,5	264	18,3	2,8	12,5	11,4
ТПУ-2 и ИПК ПАК-ПВП	20	14,9	301	8,9	1,5	7,3	7,2
	30	15,6	307	9,1	1,8	7,8	7,5
	40	17,6	299	10,4	2,0	8,5	8,1
	50	18,8	306	11,7	2,5	10,4	10,1
	60	19,3	310	12,5	3,1	14,5	13,6

П р и м е ч а н и е. Фазовое разделение в 30% растворе ДМФА и в воде. σ – прочность при разрыве, ε – относительное удлинение при разрыве, а – удельная поверхность, П – паропроницаемость, Г – гигроскопичность, В – влагоотдача.

При анализе показателей эксплуатационных свойств пленок, содержащих ИПК ПАК-ПВП (табл. 2), установлено, что прочность при разрыве увеличивается у ПЭУ марки Витур ТМ-0333-95 от 4,7 до 24,5 МПа, у ПЭУ марки ТПУ-2 от 4,4 до 19,3 МПа. Такой рост прочности можно объяснить образованием фазы ИПК в структуре полиуретана, которая усиливает межмолекулярное взаимодействие в системе. В то же время относительное удли-

нение пленок для двух марок ПЭУ в среднем падает в 2 раза.

Наличие интерполимерного комплекса в пленках практически не оказывает влияния на паропроницаемость, тогда как гигроскопичность и влагоотдача увеличиваются в 2-3 раза по сравнению с полиуретановыми пленками, не содержащими ИПК ПАК-ПВП. Такие высокие показатели связаны с тем, что поликомплекс, сформированный в органическом растворителе, име-

ет большое количество дефектов в виде «петель», способных удерживать влагу, несмотря на свой стехиометрический состав. Увеличение показателей гигроскопичности и влагоотдачи с повышением температуры осадительной ванны связано с аналогичным фактором изменения конформаций макромолекул ПЭУ и ИПК под воздействием температуры и большей доступностью гидрофильных групп для сорбции влаги.

Заключение

В работе показана возможность получения материалов типа «синтетическая кожа» на основе растворов отечественных термопластичных полиуретанов марок Витур ТМ-0333-95 и ТПУ-2. Установлено, что синтез поликомплексов ПАК-ПВП в растворе ПЭУ в ДМФА приводит к образованию структуры типа «сетка в сетке», где фаза интерполимерного комплекса выполняет роль армирующего наполнителя, повышающего плотность упаковки макромолекул. Показано, что модификация растворов ПЭУ позволяет получать гибкие материалы с градиентной пористой структурой прочностью до 24 МПа. Исходя из результатов полученные пленки могут быть использованы как полуфабрикат для производства полировальных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lu H., Fookes B., Obeng Y. et al. Quantitative analysis of physical and chemical changes in CMP polyurethane pad surfaces, Mater. Charact. 2002. № 49. Pp. 35...44.
2. Park K., Kim H., Seo H. et al. The effect of pad grooving on CMP performance. PacRim-CMP. 2004. Pp. 129...139.
3. Guo D.M., Kang R.K., SU J.X. et al. Future development on wafer planarization technology ULSI fabrication. Chinese Journal of Mechanical Engineering. 2003. Vol. 39. № 10. Pp. 100...105.
4. Терашкевич Д.И. Разработка полировальных материалов на основе полиэфируретанов для химико-механической планаризации диэлектрических слоев полупроводниковых пластин: дис. ... канд. техн. наук. М.: РГУ им. А.Н. Косыгина, 2023.
5. Бокова Е.С. Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов: дис. ... д-ра техн. наук. М.: МГУДТ, 2007.
6. Сухарева Л.А. Полиэфирные покрытия: структура и свойства. М.: Химия, 1987. 192 с.

7. Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы полимеров и сополимеров, стабилизированные водородными связями, в растворах: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Уфа, 1989. 36 с.

8. Шибаетов Л.А., Антонова Т.А. Виноградова Л.В. и др. Особенности термодеструкции поли-*n*-винилпирролидона, сшитого молекулами фуллере-на C₆₀ // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 87...92.

9. Ричардсон М. Промышленные полимерные композиционные материалы: [пер. с англ.] / под ред. П.Г. Бабаевского. М.: Химия, 1980. 472 с.

10. Choi J. G., Prasad Y. N., Kim I. K., Kim W. J., Park J. G. The synergetic role of pores and grooves of the pad on the scratch formation during STI CMP. J Electrochem Soc. 2010. Vol. 157. № 8. Pp. 806...809.

REFERENCES

1. Lu H., Fookes B., Obeng Y., et al. Quantitative analysis of physical and chemical changes in CMP polyurethane pad surfaces, Mater. Charact. 2002. № 49. Pp. 35...44.
2. Park K., Kim H., Seo H. et al. The effect of pad grooving on CMP performance. PacRim-CMP. 2004. Pp. 129...139.
3. Guo D.M., Kang R.K., SU J.X. et al. Future development on wafer planarization technology ULSI fabrication. Chinese Journal of Mechanical Engineering. 2003. Vol. 39. № 10. Pp. 100...105.
4. Терашкевич Д.И. Разработка полировальных материалов на основе полиэфируретанов для химико-механической планаризации диэлектрических слоев полупроводниковых пластин: Дис. ... канд. техн. наук. М.: РГУ им. А.Н. Косыгина, 2023.
5. Бокова Е.С. Физико-химические основы и технология модификации растворов полимеров в производстве волокнисто-пористых материалов: Дис. ... д-ра техн. наук. М.: МГУДТ, 2007.
6. Сухарева Л.А. Полиэфирные покрытия: Структура и свойства. М.: Химия, 1987. 192 с.
7. Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы полимеров и сополимеров, стабилизированные водородными связями, в растворах: Автореферат дис. ... д-ра хим. наук. Уфа, 1989. 36 п.
8. Шибаетов Л.А., Антонова Т.А. Виноградова Л.В., etc. Особенности термодеструкции поли-*n*-винилпирролидона, сшитого молекулами фуллере-на C₆₀ // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. P. 87...92.
9. Richardson M. Промышленные полимерные композиционные материалы: [Per. s angl.] / pod red. P.G. Babaevskogo. M.: Ximiya, 1980. 472 s.
10. Choi J. G., Prasad Y. N., Kim I. K., Kim W. J., Park J. G. The synergetic role of pores and grooves of the pad on the scratch formation during STI CMP. J Electrochem Soc. 2010. Vol. 157. № 8. Pp. 806...809.

Рекомендована кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов РГУ им. А.Н. Косыгина. Поступила 30.09.24.