

PACS numbers: 62.23.Pq, 68.37.Hk, 78.30.Jw, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 82.35.Jk, 82.35.Lr

Межфазные взаимодействия в наноструктурированных полимер-полимерных смесях

Т. Л. Малышева, С. В. Головань, Д. А. Климчук*

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

**Институт ботаники им. М. Г. Холодного НАН Украины,
ул. Терещенковская, 2,
01601 Киев, Украина*

Методом ИК-спектроскопии исследовано формирование сетки межмолекулярных взаимодействий в бинарных системах полиуретанмочевин с неорганической солью LiCl или поливинилхлоридом (ПВХ). Показано влияние химического строения гибких и ароматических жёстких сегментов эластомера на плотность сетки межмолекулярных водородных связей, процессы структурообразования и механические свойства композитов. При содержании в смеси 30–40% ПВХ получены наноструктурированные термоэластопласты с улучшенным комплексом механических свойств.

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено формування сітки міжмолекулярних взаємодій у бінарних системах поліуретансечовин з неорганічною сіллю LiCl або полівінілхлоридом (ПВХ). Показано вплив хемічної будови гнучких та ароматичних цупких сегментів еластомеру на щільність сітки міжмолекулярних водневих зв'язків, процеси структуроутворення та механічні властивості композитів. При вмісті в суміші 30–40% ПВХ одержано наноструктуровані термоеластоласти з покращеним комплексом механічних властивостей.

Formation of a network of intermolecular interactions in the poly(urethane-urea)–LiCl and poly(urethane-urea)–poly(vinyl chloride) systems is investigated by IR spectroscopy. Influence of chemical structure of flexible and rigid segments of elastomers on density of intermolecular hydrogen bonds' network, structure formation processes and mechanical properties of composites is shown. Nanostructured thermoplastic elastomers based on 30–40% PVC mixtures with improved mechanical properties are obtained.

Ключевые слова: нанокомпозит, термоэластопласт, поливинилхлорид,

полиуретанмочевина, межфазные взаимодействия.

(Получено 23 декабря 2011 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Отличительной чертой наногетерогенных систем является реализация сильных межфазных взаимодействий, которые приводят к увеличению площади поверхности контакта и самодиспергированию компонентов с уменьшением эффективного размера дисперсной фазы до наноразмерной величины и образованию нанокompозита [1].

В термодинамически совместимых полимер-полимерных системах при диспергировании полимеров на молекулярном уровне свойства композитов во всем диапазоне составов подчиняются правилу аддитивности [2]. Создание материалов с принципиально новыми функциональными свойствами возможно за счет реализации в бинарной системе физической сетки сильных межфазных взаимодействий разной природы с образованием интерполимерного комплекса [3]. Наличие полярных групп в макромолекулах хлор- и кислородосодержащих полимеров, между которыми на границе раздела образуется физическая сетка водородных связей, существенно влияет на параметр взаимодействия компонентов в системе, процессы структурообразования и физико-механические свойства композитов. Высокая полярность макромолекул полиуретановых эластомеров (ПУ) и поливинилхлорида (ПВХ) позволяет создавать на их основе композиционные материалы с ценными функциональными свойствами [4, 5]. За счет реализации Н-связей между карбонильными группами ПУ и протонодонорным α -водородом макромолекул ПВХ, сложноэфирные сегменты эластомера лучше совместимы с макромолекулами хлорполимера, чем сегменты на основе простых олигоэфиров [6]. Исследования о влиянии жестких сегментов (ЖС) ПУ на фазовую совместимость с ПВХ немногочисленны. Блоки на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 1,4-бутандиола считают несовместимыми с ПВХ [6], а введение сильнополярных уретанмочевинных ЖС на основе ароматического диизоцианата и 4,4'-дифенилметандиамина (ДФМДА) в макроцепь эластомера приводит к улучшению межфазной адгезии и повышению прочностных свойств композитов [7]. Совместимость компонентов в смеси повышается с увеличением концентрации уретанмочевинных ЖС на основе алифатического удлинителя цепи воды [8].

Сегментированные полиуретанмочевины (ПУМ) представляют собою блок-сополимеры с фазовым разделением термодинамически несовместимых гибких олигоэфирных и уретанмочевинных жестких сегментов с образованием доменов, являющихся узлами физи-

ческой сшивки в эластомере [9, 10]. Согласно литературным данным [11], энергия разрушения водородных связей самоассоциированных мочевиных групп для ряда N,N-дизамещенных мочевиных составляет 14,7–33,6 кДж/моль. Химическое строение гибкого и полярного уретанмочевиного сегментов оказывают существенное влияние на процессы фазового разделения, степень совершенства доменной структуры и физико-механические свойства эластомеров.

В данной работе приведены исследования влияния строения гибких и жестких сегментов ПУМ, синтезированных на основе ароматических удлинителей цепи и диизоцианатов, на межмолекулярные взаимодействия с неорганической солью LiCl и хлорполимером ПВХ, процессы структурообразования и прочностные свойства композитов.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Использовали ПВХ молекулярной массы 80000 (определена вискозиметрическим методом), концентрация хлора за данными элементного анализа — 56,3%. ПУМ синтезировали на основе простых олигоэфиров олигооксипропиленгликоля (ОПГ), олигоокситетраметилгликоля (ОТМГ) молекулярной массы 1000, ароматических диизоцианатов 2,4-толуилендиизоцианата (2,4ТДИ), МДИ и ароматических удлинителей цепи ДФМДА, 2,4-толуилендиамин (ТДА) в диметилформамиде (ДМФА) по методике [12]. Исходные компоненты очищали по принятым для синтеза ПУМ методикам. Хлористый литий (х.ч.) обезвоживали прокаливанием при температуре 823 К до постоянного веса.

Строение блок-сополимеров и характеристическая вязкость полимеров приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Химическое строение блок-сополимеров.

| Полимер | Олигоэфир | Диизоцианат | Диамин | $C_{жс}, \%$ | $[\eta], \text{м}^3/\text{кг}$ | Плотность, $10^{-3}, \text{кг}/\text{м}^3$ | $G, \text{МПа}$ | $E_{100}, \text{МПа}$ | $\epsilon, \%$ |
|---------|-----------|-------------|--------|--------------|--------------------------------|--|-----------------|-----------------------|----------------|
| ПУМ-1 | ОПГ | 2,4ТДИ | ТДА | 32 | 0,085 | 1,112 | 24 | 5,0 | 500 |
| ПУМ-2 | ОТМГ | 2,4ТДИ | ТДА | 32 | 0,062 | 1,119 | 33 | 10 | 600 |
| ПУМ-3 | ОТМГ | 2,4ТДИ | ДФМДА | 35 | 0,087 | 1,120 | 45 | 10,0 | 450 |
| ПУМ-4 | ОТМГ | МДИ | ТДА | 38 | 0,084 | 1,165 | 65 | 9,0 | 520 |

ТАБЛИЦА 2. Интенсивности полос валентных и деформационных колебаний в области Амид I, Амид II, NH-групп и бензольного кольца.

| Образец | C=O _{cb} | | α, % | C=O _{uf} | | NH _b | | Амид II | | AR (1600 см ⁻¹) | | |
|-------------|---------------------|----------------|------|---------------------|----------------|---------------------|-----------------|---------------------|----------------|-----------------------------|----------------|---------------------|
| | ν, см ⁻¹ | D _i | | ν, см ⁻¹ | D _i | ν, см ⁻¹ | A _{NH} | δ, см ⁻¹ | D _i | ΔD _i , % | D _i | ΔD _i , % |
| ПУМ-1 | 1638 | 0,54 | 10,0 | 1730 | 1,43 | 3294 | 7,83 | 1538 | 2,33 | — | 0,88 | — |
| ПУМ-1/LiCl | — | — | — | — | — | 3278 | 12,30 | 1543 | 3,38 | +45,0 | 1,63 | +85,0 |
| ПУМ-1/15ПВХ | 1639 | 0,45 | 7,0 | 1729 | 1,44 | 3296 | 7,20 | 1537 | 2,50 | +7,3 | 0,98 | +11,3 |
| ПУМ-1/30ПВХ | — | — | — | 1728 | 1,62 | 3302 | 7,83 | 1537 | 2,91 | +24,9 | 1,17 | +34,0 |
| ПУМ-1/35ПВХ | — | — | — | 1728 | 1,63 | 3305 | 7,85 | 1537 | 2,90 | +24,5 | 1,21 | +36,5 |
| ПУМ-1/40ПВХ | — | — | — | 1728 | 1,65 | 3303 | 7,76 | 1537 | 2,90 | +24,5 | 1,20 | +36,0 |
| ПУМ-1/50ПВХ | — | — | — | 1727 | 1,70 | 3301 | 7,72 | 1538 | 2,90 | +24,5 | 1,20 | +36,0 |
| ПУМ-1/70ПВХ | 1639 | — | 3,0 | 1727 | 1,79 | 3307 | 7,53 | 1537 | 2,90 | +24,5 | 1,22 | +38,6 |
| ПУМ-2 | 1641 | 2,26 | 35,0 | 1732 | 2,07 | 3292 | 8,20 | 1545 | 3,32 | — | 1,19 | — |
| ПУМ-2/LiCl | — | — | — | — | — | 3285 | 18,50 | 1547 | 4,67 | +40,6 | 2,45 | +105,0 |
| ПУМ-2/30ПВХ | — | — | — | 1728 | 2,18 | 3291 | 8,23 | 1542 | 4,67 | +40,6 | 1,86 | +56,0 |
| ПУМ-2/70ПВХ | 1643 | 0,50 | 7,0 | 1728 | 2,20 | 3297 | 6,58 | 1539 | 4,08 | +22,8 | 1,76 | +47,8 |
| ПУМ-3 | 1639 | 0,80 | 22,0 | 1731 | 1,65 | 3300 | 7,80 | 1544 | 4,49 | — | 2,70 | — |
| ПУМ-3/LiCl | — | — | — | — | — | 3300 | 17,40 | 1546 | 5,87 | +30,7 | 3,30 | +92,0 |
| ПУМ-3/30ПВХ | — | — | — | 1731 | 2,37 | 3301 | 7,70 | 1541 | 5,75 | +28,0 | 2,97 | +40,0 |
| ПУМ-3/70ПВХ | — | — | — | 1731 | 2,40 | 3298 | 6,90 | 1541 | 5,50 | +22,5 | 2,70 | — |
| ПУМ-4 | 1645 | 1,07 | 19,0 | 1731 | 2,31 | 3293 | 7,00 | 1539 | 4,86 | — | 2,70 | — |
| ПУМ-4/LiCl | 1645 | 0,74 | 9,0 | — | — | 3336 | 19,0 | 1539 | 4,23 | -13,0 | 2,68 | — |
| ПУМ-4/30ПВХ | 1645 | 1,00 | 16,0 | 1730 | 2,32 | 3299 | 6,80 | 1539 | 4,61 | -5,4 | 2,62 | — |

Пленочные материалы толщиной 200–300 мкм и 10–15 мкм получали отливом растворов смесей полимеров в ДМФА на фторопластовую подложку с последующей сушкой при температуре 298–333 К до постоянного веса. Концентрации компонентов в композиции приведены в массовых %.

ИК-спектры пленочных образцов толщиной 10–15 мкм снимали на спектрометре «Тензор-37» с Фурье преобразованием в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Надмолекулярную структуру поверхности ПУМ-ПВХ систем исследовали на электронном микроскопе марки «JEOL JSM 6060». Измерение механических характеристик пленочных материалов выполняли на универсальной машине FU-1000 при скорости перемещения зажима 35 мм/мин по ГОСТ-18299.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Формирование сетки водородных связей (ВС) в полиуретановых блок-сополимерах определяется многими факторами: протонодонорной и протоноакцепторной способностью групп, их концентрацией, распределением и стерическими препятствиями в макромолекулярной цепи. Влияние мочевиновых групп на фазовое разделение и доменную структуру ПУМ рассматривают как следствие большой разницы в полярности жестких и гибких сегментов, а также, как результат образования водородных связей между мочевиным карбонилем и двумя NH-группами ЖС. Межмолекулярные взаимодействия в эластомерах и композитах исследовали методом ИК-спектроскопии. Общую степень уретанмочевиновых групп, образующих водородные связи, оценивали по полосе валентных колебаний NH-групп в области 3200–3500 см⁻¹, а распределение C=O уретановых и мочевиновых групп по типу образования Н-связей — в области Амид 1 [13]. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу деформационных колебаний метильной группы в области 1370–1375 см⁻¹. Для разделения контура полос в области Амид 1 и валентных колебаний NH-групп на индивидуальные полосы использовали стандартную программу «Gaussian».

В таблице 2 приведены полосы валентных (ν) и деформационных (δ) колебаний, оптическая плотность (D_i) полос в области Амид 1, Амид 11 и NH-групп. Долю (α) самоассоциированных мочевиновых карбонильных ($C=O_{cb}$) групп, связанных водородной связью и находящихся в жесткозсегментных доменах, определяли отношением площади $C=O_{cb}$ к общей площади карбонильных групп. Интегральную интенсивность (A_{NH}) NH-групп, связанных Н-связью (NH_b), рассчитывали по методике [6].

На рисунке 1 приведены ИК-спектры эластомера ПУМ-1 и композитов. ЖС на основе ассиметричного диизоцианата 2,4-ТДИ и диамин ТДА в ПУМ-1 (формула 1), согласно данным широкоугольной рентгенографии, характеризуются отсутствием кристаллической

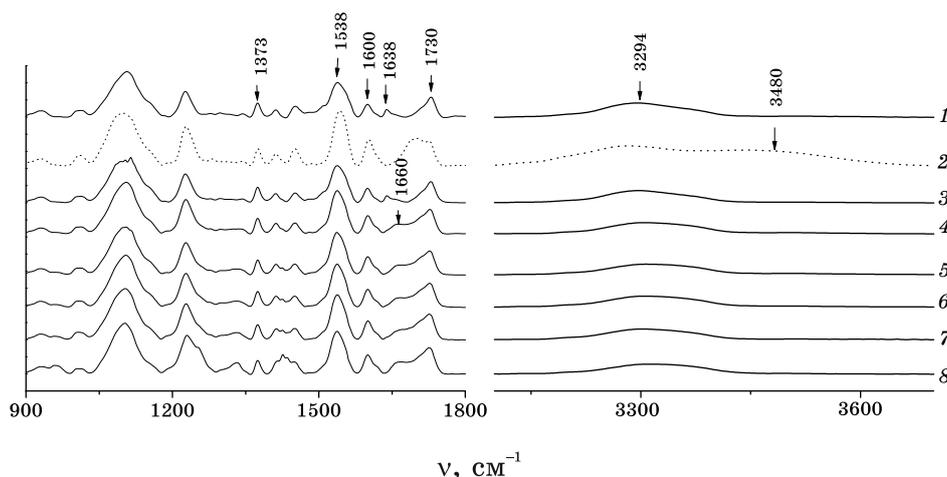
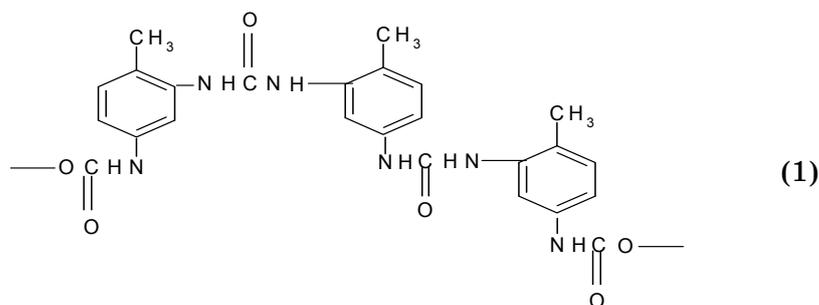


Рис. 1. ИК-спектры ПУМ-1 (1) и композитов с содержанием LiCl (2), 15% ПВХ (3), 30% ПВХ (4), 35% ПВХ (5), 40% ПВХ (6), 50% ПВХ (7) и 70% ПВХ (8).

упорядоченности [14].



Невысокая доля $C=O_{cb}$ (10%) и присутствие в спектре интенсивной полосы поглощения неассоциированных карбониллов уретановых групп ($C=O_{uf}$, $1730-1733\text{ см}^{-1}$), NH-группы которых связаны ВС с кислородом олигоэфира, свидетельствует о неполном фазовом разделении гибких и жестких блоков в эластомере.

Известно, что энергия ВС между галоид-анионом и NH-уретановых групп в 1,3–1,4 раза больше, чем в ассоциате уретан–уретан [15]. Квантово-механические расчеты показали [16], что энергетически наиболее выгодными является образование комплексов недиссоциированной на ионы соли LiCl с мочевинными и уретановыми полярными группами модельных соединений. Потом по энергии и геометрическому критерию следуют кулоновские взаимодействия анионов Cl^- с протонами мочевинных и уретановых групп и затем комплексы карбониллов мочевинных и уретановых групп типа $C=O \cdots Li^+$ или ком-

плексы катионов Li^+ с эфирными атомами кислорода. Введение в эластомер 5% неорганической соли LiCl приводит к исчезновению полосы $\text{C}=\text{O}_{cb}$ и появлению полосы NH -групп несвязанных H -связью, обусловленное разрушением самоассоциатов ЖС вследствие образования ВС с анионом хлора. В спектре также наблюдается сдвиг в низкочастотную область ($\Delta\nu = 16 \text{ см}^{-1}$) и рост на 57% интегральной интенсивности полосы валентных колебаний NH_b -групп. Полоса Амид 11 (вклад NH -деформационных колебаний — 50%, CN -валентных — 40% и $\text{C}=\text{O}$ валентные колебания — 10% [13]) сдвигается в высокочастотную область ($\Delta\nu = 5 \text{ см}^{-1}$), а D_i возрастает на 45%. Известно, что в H -комплексах частота валентных колебаний NH -групп снижается, а деформационных повышается, причем тем больше, чем прочнее водородная связь [17]. Очевидно, что такой значительный низкочастотный сдвиг и рост интегральной интенсивности полосы валентных колебаний NH_b , а также повышение частоты и оптической плотности деформационных колебаний может свидетельствовать о комплексообразовании и реализации в системе ПУМ-1/ LiCl сильной сетки ион-молекулярных взаимодействий типа $\text{NH}^+\dots\text{Cl}^-$. Также следует отметить эффект изменения интенсивности полос валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце. Оптическая плотность полосы 1600 см^{-1} увеличивается на 85%, а 1450 см^{-1} — на 47%.

В работе [18] на примере дейтерированных модельных арильных диуретанов показан большой вклад в полосу 1600 см^{-1} ароматических NH -колебаний деформационного типа. Известно, что электронное облако амидной группы в таутомерной форме имеет π -электронную составляющую и в ароматических полиамидах участвует в π -электронных внутримолекулярных взаимодействиях [19, 20]. Сопряжение с π -электронами бензольного кольца зависит от протондонорной способности NH -групп, их расположения (валентного угла между плоскостью бензольного кольца и амидной группы), стерических препятствий для сближения с акцепторными группами и плотности упаковки. Эта связь слабее обычных H -связей в ПУ, величина ее составляет 2,1–8,4 кДж/моль. Уретановая и мочевиная группы имеют транс-строение, и все атомы их фрагмента находятся в одной плоскости. Однако к плоскости бензольного кольца из-за стерических препятствий метильной группы располагаются под разными углами и поворотные колебания уретановой группы в положении 4 относительно плоскости бензольного кольца менее заторможены, чем в положении 2 [21]. Следовательно, NH -группы уретанмочевинного фрагмента в положении 4 характеризуются большей протондонорной способностью в образовании ион-молекулярных взаимодействий с анионом хлора. Известно, что производные бензола с заместителями, повышающими электронную плотность, способны образовывать непрочные π -комплексы с электрофильным радикалом хлора [22]. В работе [23] отмечается эффект усиления интенсивности

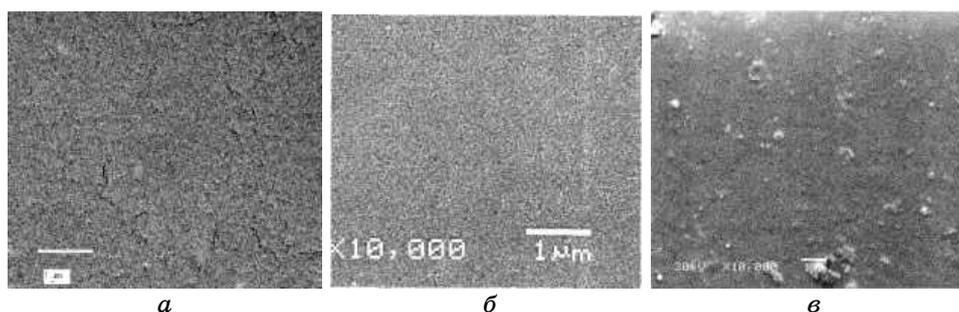


Рис. 2. Микрофотографии композитов ПУМ-1/30ПВХ (а), ПУМ-2/30ПВХ (б), ПУМ-3/30ПВХ (в).

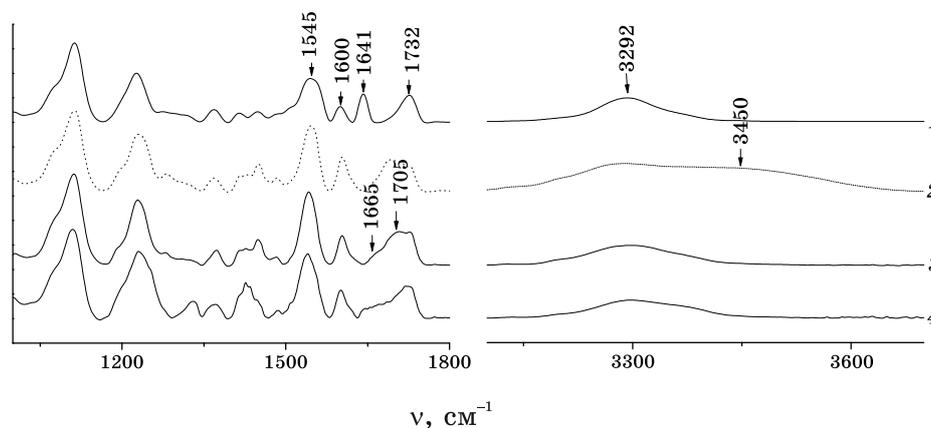


Рис. 3. ИК-спектры ПУМ-2 (1) и композитов с содержанием 5% LiCl (2), 30% ПВХ (3) и 70% ПВХ (4).

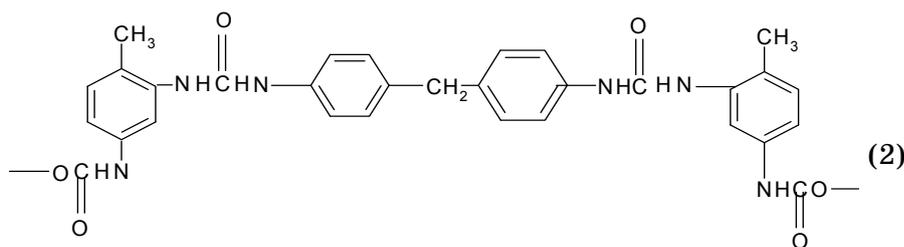
полосы бензольного кольца в 2,2–2,6 раза при обработке полиметилстирола неорганической солью SnCl_4 и связывают с образованием π -комплекса. Таким образом, под действием LiCl в ПУМ-1 разрушаются внутримолекулярные водородные связи и формируется новая сетка межмолекулярных взаимодействий анионов хлора с NH-группами и π -электронами бензольного кольца уретанмочевинных фрагментов эластомера.

Рассмотрим влияние хлорполимера на межфазные взаимодействия с ПУМ-1 в бинарной системе. Олигооксипропиленовые сегменты эластомера не совместимы с ПВХ [6]. Как видно из рис. 1, интенсивность полосы $\text{C}=\text{O}_{cb}$ при введении 15% ПВХ уменьшается и при увеличении содержания хлорполимера до 30% - полностью исчезает. Оптические плотности полос поглощения неассоциированных карбонил мочевинных групп ($\text{C}=\text{O}_{cf}$) в области 1665–

1670 см^{-1} и $\text{C}=\text{O}_{uf}$ повышаются. Несмотря на разрушение ассоциатов ЖС в ПУМ-1 в спектрах композитов с содержанием 30–35% ПВХ наблюдается увеличение доли $\text{C}=\text{O}$ уретановых групп ($\text{C}=\text{O}_{ub}$) в области 1690–1710 см^{-1} на 29–33%, которое можно объяснить участием карбонильных групп эластомера в образовании ВС с протонодонорным водородом ПВХ. Разрушение доменной структуры и сетки внутримолекулярных ВС в эластомере ПУМ-1 приводит к сдвигу полосы валентных колебаний NH_b -групп в высокочастотную область. При этом интегральная интенсивность ее не снижается, а оптическая плотность полосы Амид 11 повышается в среднем на 24,5%. Увеличение D_i полосы 1600 см^{-1} составляет 34–36%, т.е. практически в два раза ниже, чем в системе ПУМ-1/LiCl. Следовательно в полимер-полимерной системе образуется более слабая сетка ВС типа $\text{NH}^+\dots\text{Cl}^-$ и эффект сопряжения с π -электронами бензольного кольца ослабевает. Таким образом, группы NH , $\text{C}=\text{O}$ и π -электроны арильных радикалов жесткосегментных блоков эластомера ПУМ-1 участвуют в межфазных взаимодействиях с активными группами хлорполимера. Исследование морфологии композита с содержанием 30% ПВХ методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 2, а) показало, что формирование энергетически сильной физической сетки межфазных взаимодействий приводит к диспергированию термопласта в эластомерной матрице на наногетерогенном уровне. При увеличении концентрации ПВХ более 40%, совместимость полимеров ухудшается, т.к. A_{NH} и $\alpha \text{C}=\text{O}_{ub}$ снижаются, а в композите с содержанием 70% ПВХ разрушение ассоциатов ЖС достигает 70%.

При замене гибкого сегмента ОПГ в эластомере на ОТМГ (ОТМГ сегменты частично смешиваются с макромолекулами хлорполимера на межфазной границе [6]) в эластомере ПУМ-2 по сравнению с ПУМ-1 фазовое расслоение гибких и жестких блоков улучшается, и доля $\text{C}=\text{O}_{cb}$ повышается до 35% (рис. 3). Влияние неорганической соли LiCl и ПВХ (концентрации 5% и 30%) на доменную структуру и внутримолекулярную сетку ВС в эластомере аналогично действию хлоркомпонентов на ПУМ-1. Следует отметить повышение эффекта сопряжения с бензольным кольцом: D_i полосы 1600 см^{-1} в композите ПУМ-2/LiCl увеличивается на 105%, а в ПУМ-2/30ПВХ — на 56%. $\alpha \text{C}=\text{O}_{ub}$ в полимер-полимерной смеси возрастает на 33%. Формирование сильной сетки межфазных взаимодействий в композите ПУМ-2/30ПВХ приводит к образованию наногетерогенной структуры с размером дисперсной фазы ПВХ в эластомерной матрице 30–40 нм (рис. 2, б).

При замене в ЖС диамина ТДА на ДФМДА (формула 2) наблюдаемое снижение доли $\text{C}=\text{O}_{cb}$ в спектре эластомера ПУМ-3 (рис. 4) связано с уменьшением степени ассоциации жестких блоков в эластомерной матрице.



Согласно данным рентгеноструктурного анализа в больших углах кристаллическая фаза в полимере ПУМ-3 и соединениях моделирующих жесткий блок отсутствует. Для полимера период макро-решетки равен $L = 8,2$ нм [24]. В системах ПУМ-3/LiCl и ПУМ-3/30ПВХ по сравнению с композитами на основе ПУМ-2 в спектрах наблюдается снижение A_{NH} , оптической плотности полос Амид 11 и бензольного кольца.

В полимер-полимерной смеси на 20% снижается доля $C=O_{ub}$. Основным отличием в строении ЖС ПУМ-3 от ЖС ПУМ-2 является присутствие в макроцепи ЖС двух бензольных колец без метиленового заместителя. Отсутствие электронодонорного заместителя приводит к снижению эффекта π -электронного сопряжения, а стерические препятствия громоздких арильных радикалов способствуют уменьшению протонодонорной способности NH-групп в образовании ВС. Как видно из рис. 2, в, вследствие формирования в полимер-полимерной системе энергетически более слабой сетки межфазных взаимодействий надмолекулярная структура композита полидисперсна, и максимальный размер дисперсной фазы ПВХ увеличивается до 150 нм.

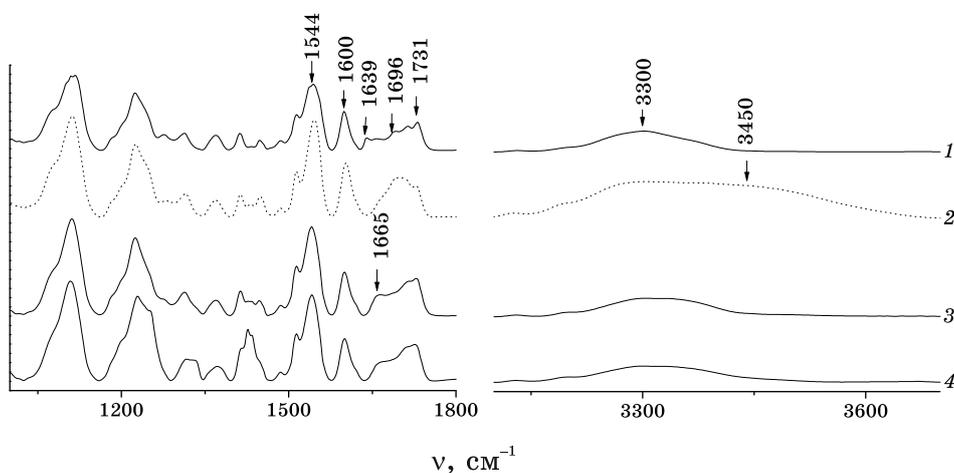


Рис. 4. ИК-спектры ПУМ-3 (1) и композитов с содержанием 5% LiCl (2) и 30% ПВХ (3).

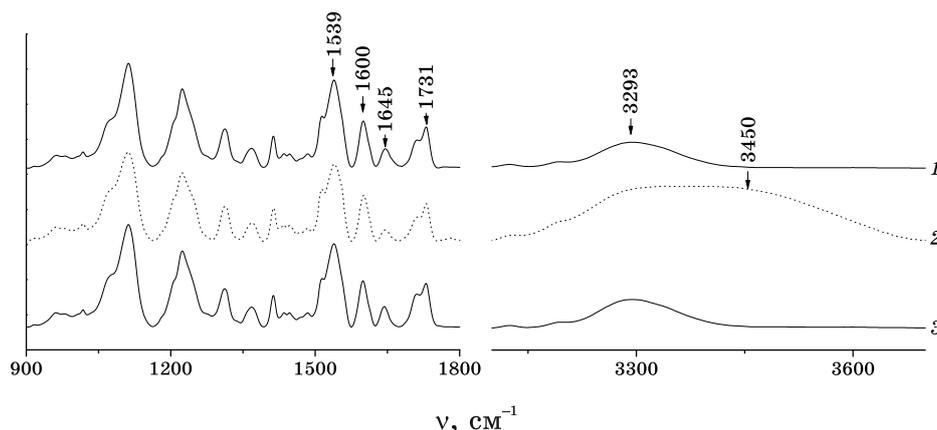
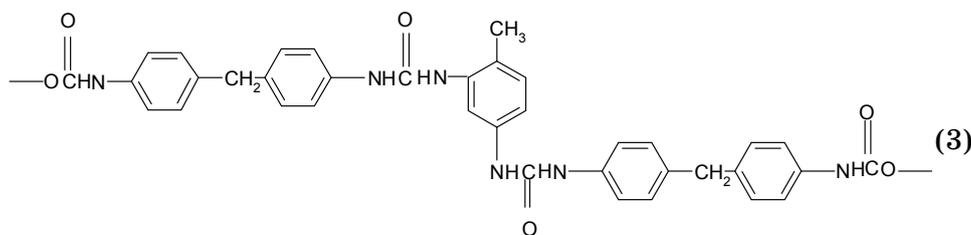


Рис. 5. ИК-спектры ПУМ-4 (1) и композитов с содержанием 5% LiCl (2), 30% ПВХ (3) и 70% ПВХ (4).

В ПУМ-4 на основе МДИ и ТДА (формула 3), степень сегрегации ЖС (α C = O_{cb} — 19%) несколько ниже, чем в ПУМ-3 (α C = O_{cb} — 22%).



В спектрах композитов наблюдаются следующие изменения: под действием соли LiCl доля C = O_{cb} уменьшается на 52,6%, а ПВХ — на 15,7% (рис. 5). Из сравнения спектров видно, что введение ПВХ приводит к незначительному разрушению внутримолекулярных водородных связей в ПУМ-4, D_i полосы Амид 11 несколько снижается, а эффект сопряжения π-электронов бензольного кольца полностью отсутствует. Очевидно, что увеличение в составе ЖС громоздких арильных радикалов без электронодонорного заместителя до четырех создает стерические препятствия и понижает протонодонорную способность NH-групп, вследствие чего плотность сетки межфазных взаимодействий типа NH⁺...Cl⁻ снижается и совместимость компонентов в смеси еще больше ухудшается. Визуально пленочный материал не прозрачен.

Рассмотрим влияние эластомерной фазы на конформационные характеристики макромолекул ПВХ. На рисунке 6 приведены фрагменты ИК-спектров композитов с содержанием 30% ПУМ в области валентных колебаний хлора. Полоса 638 см⁻¹ соответствует валент-

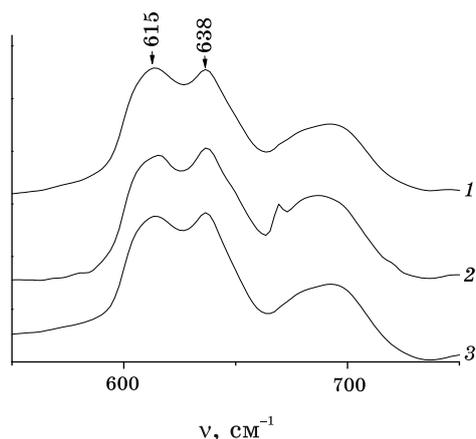


Рис. 6. Фрагменты ИК-спектров композитов ПУМ-1/70ПВХ (1), ПУМ-2/70ПВХ (2) и ПУМ-3/70ПВХ (3) в области валентных колебаний хлора.

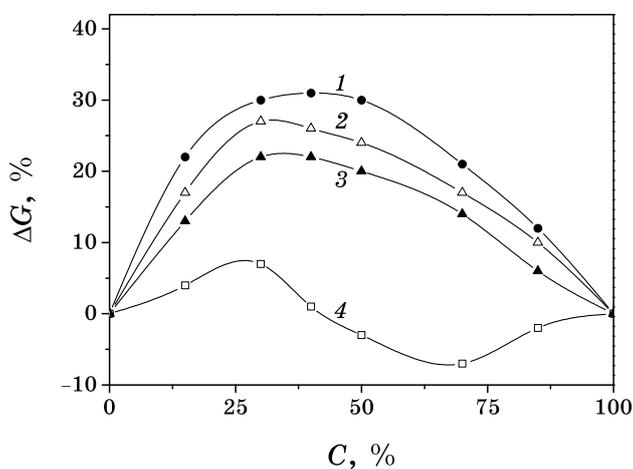


Рис. 7. Прочностные свойства композитов ПУМ-2/ПВХ (1), ПУМ-1/ПВХ (2), ПУМ-3/ПВХ (3), ПУМ-4/ПВХ (4).

ным колебаниям хлора в синдиотактических (кристаллических) элементах, а полоса 615 см^{-1} — в атактических (разупорядоченных) элементах ПВХ [25]. Степень кристалличности в ПВХ ($K = D_{638}/D_{615}$) составляет около 10%, а $K = 1,0$. Снижение K в композитах наблюдается в ряду ПУМ-3 > ПУМ-2 > ПУМ-1 ($K = 0,98, 0,97, 0,88$) и эластомер ПУМ-1 оказывает наиболее сильное влияние на конформационные характеристики макромолекул и упорядоченность термопластичной матрицы.

Надмолекулярная структура и межфазные взаимодействия ока-

зывают существенное влияние на прочностные свойства композитов. Максимальное отклонение прочности на разрыв композитов от аддитивных значений (ΔG определяли по методике [26]) наблюдается в области с содержанием 30–40% ПВХ (рис. 7). Упрочнение эластомерной матрицы дисперсной фазой хлорполимера уменьшается в ряду ПУМ-2 > ПУМ-1 > ПУМ-3 > ПУМ-4 и коррелирует с плотностью сетки межфазных взаимодействий в бинарной системе.

4. ВЫВОДЫ

Строение гибких и ароматических жестких сегментов в полиуретанмочевинах оказывает существенное влияние на формирование физической сетки межмолекулярных взаимодействий с неорганической солью LiCl и хлорполимером ПВХ. Реализация физической сетки сильных межфазных взаимодействий приводит к самодиспергированию термопласта в эластомерной матрице до наноуровня. Увеличение количества громоздких арильных радикалов без электронодонорного заместителя создает стерические препятствия и приводит к понижению протондонорной способности NH-групп и эффекта π -электронного сопряжения, вследствие чего плотность сетки межфазных взаимодействий снижается и совместимость полимеров в смеси ухудшается. При содержании в смеси 30–40% ПВХ получены наноструктурированные термоэластопласты с улучшенным комплексом механических свойств.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, *Высокомолекулярные соединения*, **A36**: 183 (1994).
2. *Полимерные смеси* (Ред. Д. Пол, С. Ньюмен) (Москва: Мир: 1981).
3. Е. А. Бектуров, Л. А. Бимендина, *Интерполимерные комплексы* (Алма-Ата: Наука: 1977).
4. Т. Л. Малишева, *Полимерный журнал*, **3**: 229 (2010).
5. Т. Л. Малишева, С. В. Головань, *Хімічна промисловість України*, **5**: 37 (2010).
6. F. Xiao, D. Shen, and X. Zhang, *Polymer*, **28**: 2335 (1987).
7. Т. Л. Малышева, С. В. Головань, *Украинский химический журнал*, **75**: 63 (2009).
8. Т. Л. Малышева, С. В. Головань, *Пластические массы*, **1**: 8 (2011).
9. Ю. Ю. Керча, *Физическая химия полиуретанов* (Киев: Наукова думка: 1979).
10. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, *Структура и свойства полиуретанов* (Киев: Наукова думка: 1970).
11. Т. В. Козлова, В. В. Жарков, *Журнал физ. химии*, **48**: 225 (1974).
12. Г. М. Коноплянко, И. М. Кафенгауз, Е. Петров, *Химия и технология полиуретанов* (Владимир: 1972).
13. В. Н. Ватулев, С. В. Лаптий, Ю. Ю. Керча, *Инфракрасные спектры и*

- структура полиуретанов* (Киев: Наукова думка: 1987).
14. М. П. Летуновский, Г. С. Китухина, В. В. Жарков, *Высокомолекулярные соединения*, **A30**: 281 (1988).
 15. В. А. Храмовский, *Доклады АН СССР*, **285**: 406 (1985).
 16. А. Анежа, G. L. Wilkes, and E. Yurtsever, *Polymer*, **44**: 757 (2003).
 17. И. С. Перелыгин, *Журн. прикл. спектроскопии*, **26**: 718 (1977).
 18. Н. Ishihara, J. Kimura, and K. Santo, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B10**: 591 (1974).
 19. В. К. Беляков, Г. И. Каган, В. А. Кособуцкий, *Высокомолекулярные соединения*, **B14**: 657 (1972).
 20. А. А. Беляев, У. П. Краснов, А. Е. Степанян, *Высокомолекулярные соединения*, **A20**: 386 (1978).
 21. В. А. Храмовский, О. М. Куценко, Т. М. Гриценко, *Журнал прикладной спектроскопии*, **33**: 474 (1980).
 22. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, *Донорно-акцепторная связь* (Москва: Химия: 1973).
 23. М. М. Кусаков, Л. М. Перекальская, *Спектроскопия полимеров: Сборник докладов Всесоюзного симпозиума по спектроскопическим методам исследования структуры полимеров* (Киев: 1968).
 24. Ю. С. Липатов, В. Ф. Матюшов, А. В. Кроленко, Т. И. Танцюра, *Высокомолекулярные соединения*, **A29**: 850 (1987).
 25. И. Дехант, Р. Данц, *Инфракрасная спектроскопия полимеров* (Москва: Химия: 1976).
 26. Т. Л. Малышева, С. В. Головань, *Композиционные материалы в промышленности*, **1**: 277 (2009).