

УДК 678.02:678.664

Влияние строения изоцианатного фрагмента жесткого сегмента полиуретанмочевин на межфазные взаимодействия с поливинилхлоридом

Т.Л. Малышева¹, С.В. Головань¹, Д.А. Климчук²

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, 02160, Киев, Украина

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

Изучено влияние строения изоцианатного фрагмента жесткого сегмента полиуретанмочевин на межфазные взаимодействия с ПВХ, надмолекулярную структуру и деформационно-механические свойства композитов. Установлено, что совместимость компонентов и прочностные свойства композитов уменьшаются в ряду диизоцианатов: 2,4-толуилендиизоцианат > смесь толуилендиизоцианатов > 4,4'-дифенилметандиизоцианат > 1,6-гексаметилендиизоцианат.

Ключевые слова: полиуретанмочевина, поливинилхлорид, композит, межфазные взаимодействия, структура.

В последние годы уделяется значительное внимание исследованию межфазных взаимодействий в полимер-полимерных системах, оказывающих значительное влияние на процессы структурообразования и физико-механические свойства композитов. Реализация физической сетки сильных донорно-акцепторных, водородных или ионных связей в бинарной системе приводит, как правило, к повышению межфазной адгезии, созданию стабильной надмолекулярной структуры с оптимальной степенью дисперсности компонентов и получению материала с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств [1]. Высокая полярность макромолекул поливинилхлорида (ПВХ) и полиуретановых эластомеров (ПУ), для синтеза и функционализации которых существует широкая сырьевая база исходных компонентов, позволяет на основе полимерных смесей в зависимости от строения и соотношения компонентов получать композиционные материалы с широким диапазоном свойств от ударопрочных термопластов до высокопрочных эластомеров [2, 3]. Наличие полярных групп в макромолекулах хлорсодержащего полимера и кислородсодержащих полиуретановых эластомеров существенно влияет на параметр взаимодействия компонентов и гетерогенную структуру композитов. За счет реализации водородных связей между карбонильными группами ПУ и протондонорным α -водородом макромолекул ПВХ сложноэфирные сегменты эластомера лучше совместимы с макромолекулами галогенсодержащего полимера, чем сегменты на основе простых олигоэфиров [4]. Гетерогенная структура бинарных

полимерных систем в значительной степени определяется также химическим строением жестких сегментов (ЖС) полиуретановых блоксополимеров. ЖС на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 1,4-бутандиола авторы работы [4] считают несовместимыми с ПВХ, хотя и отмечается ухудшение сегрегации жестких блоков в эластомере. Ранее нами было установлено влияние сильнополярных ЖС полиуретанмочевин (ПУМ) на основе ароматического диамина в макроцепи эластомера на усиление физической сетки межфазных взаимодействий в бинарной системе и повышение прочностных свойств композитов во всем диапазоне составов [5]. Влияние концентрации уретанмочевинных ЖС на основе алифатического удлинителя цепи на фазовую совместимость полимеров отмечается в работе [6].

Известно, что одним из важных факторов, влияющим на фазовую структуру сегментированных полиуретанов, является химическое строение и симметрия изоцианатных фрагментов жестких сегментов [7–9]. Ассиметрия в ЖС значительно затрудняет образование доменной структуры. Общеизвестно, что для водородной связи А:Н→В характерна направленность: атом В не должен отклоняться от направления ковалентной связи А:Н более чем на 20 °С. При повышении этого отклонения образование водородной связи маловероятно [10]. ЖС на основе 2,4-толуилендиизоцианата (2,4-ТДИ) вследствие ассиметрии изоцианатного звена являются аморфными, а на основе симметричного 2,6-ТДИ – склонны к кристаллизации [11,12]. Отличительной особенностью эластомеров на

Таблица 1. Химическое строение блоксополимеров

Полимер	Диизоцианат	Концентрация ЖС, %	$[\eta]$, м ³ /кг	Плотность, 10 ⁻³ кг/м ³	G, МПа	E ₁₀₀ , МПа	ε, %
ПУМ-1	2,4-ТДИ	34,0	0,065	1,105	14	2,0	630
ПУМ-2	см. ТДИ	34,0	0,074	1,128	30	8,0	500
ПУМ-3	МДИ	39,0	0,065	1,108	25	6,0	480
ПУМ-4	ГМДИ	33,7	0,051	1,091	10	7,8	200

основе ассиметричного диизоцианата является наличие большого количества смешанной фазы, вследствие реализации водородных связей между NH жесткого и кислорода гибкого сегментов. В работе [13] установлено, что степень фазового разделения термодинамически несовместимых гибких и жестких блоков в сегментированных ПУ зависит от строения изоцианатных звеньев и уменьшается в ряду 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) > 2,6-ТДИ > МДИ > 2,4-ТДИ.

Целью данной работы является исследование влияния строения изоцианатного фрагмента жесткого блока полиуретанмочевин на фазовую совместимость с ПВХ, надмолекулярную структуру и деформационно-механические свойства композитов.

Экспериментальная часть

Объекты исследования: ПУМ синтезировали на основе форполимеров и 4,4'-дифенилметандиамина (ДФМДА) двухстадийным методом в растворе диметилформамида (ДМФА) по методике [14]. Форполимеры синтезировали на основе олигооксипропиленгликоля (ОПГ) молекулярной массы 1000 и диизоцианатов: 2,4-ТДИ, смеси изомеров 2,4-2,6 ТДИ в соотношении 65:35 (смесь ТДИ), МДИ и ГМДИ. Исходные компоненты очищали по принятым для синтеза ПУМ методикам. Хлористый литий (х.ч.) обезвоживали прокаливанием при температуре 823 К до постоянного веса. Химическое строение, характеристическая вязкость и деформационно-механические свойства блоксополимеров представлены в табл. 1.

Использовали ПВХ молекулярной массы 80000 (определена вискозиметрическим методом), концентрация хлора по данным элементного анализа составляла 56,3 %. Пленочные материалы толщиной 200–300 и 10–15 мкм получали отливом растворов смесей полимеров в ДМФА на фторопластовую подложку с

последующей сушкой при температуре 298–233 К до постоянного веса.

Теплофизические свойства полимеров и композитов исследовали на сканирующем микрокалориметре ДСК-2М в интервале температур от 173 до 473 К при скорости нагревания 2 К/мин. (погрешность измерения теплоемкости ± 2 %). Пленочные образцы изучали через 3 мес. после приготовления. ИК-спектры пленочных образцов толщиной 10–15 мкм снимали на спектрометре “Тензор-37” с Фурье преобразованием в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Морфологию композитов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа марки JEOL JSM 6060. Измерение механических характеристик пленочных материалов проводили на универсальной машине FU-1000 при скорости перемещения зажима 35 мм/мин.

Характер водородных связей (ВС) в полиуретановых эластомерах определяется многими факторами: протонодонорной и протоноакцепторной способностью групп, их концентрацией, распределением и стерическими препятствиями в макромолекулярной цепи. Влияние мочевиных групп на фазовое разделение и доменную структуру ПУМ рассматривают как следствие большой разницы в полярности и термодинамической несовместимости жестких и гибких сегментов, а также как результат образования водородных связей между С=О мочевиных групп и двумя NH-группами ЖС. Энергия ВС между уретановыми группами составляет 12,0–16,0 и 14,7–33,6 кДж/моль между мочевиными [15]. Известно, что при увеличении 2,6-изомера в смеси 2,4–2,6-ТДИ сегрегация жестких сегментов в полимере улучшается [16]. Разница в формировании доменной структуры обусловлена тем, что уретанмочевиные блоки на основе симметричного 2,6-ТДИ распределяются более регулярно, чем в случае 2,4-ТДИ, поэтому ВС реализуются,

Таблица 2. Теплофизические свойства ПУМ и композитов

ПУМ	Соотношение ПУМ : ПВХ	ΔT_{c1}	T_{c1} , К	ΔC_{p1} , кДж/(кг·К)	ΔT_{c2}	T_{c2} , К	ΔC_{p2} , кДж/(кг·К)	ΔT_{c3}	T_{c3} , К	ΔC_{p3} , кДж/(кг·К)	T_{c4} , К
ПУМ-1	100 : 0	70	273	0,70	-	-	-	-	-	-	-
	70 : 30	60	282	0,50	20	312	0,19	20	312	0,19	-
	50 : 50	22	243	0,16	23	343	0,22	40	303	0,38	-
	30 : 70	20	233	0,18	20	352	0,25	58	307	0,50	-
ПУМ-2	100 : 0	50	258	0,50	-	-	-	-	-	-	363
	70 : 30	60	263	0,53	40	353	0,35	-	-	-	-
	50 : 50	50	259	0,35	50	358	0,42	-	-	-	-
	30 : 70	40	233	0,24	60	323	0,64	-	-	-	-

Таблица 3. Волновые числа и интенсивности полос валентных колебаний карбонильных, амид II и NH_b-групп

Образец	C=O _{cb}			C=O _f		Амид II		NH _b	
	ν , см ⁻¹	D_i	α , %	ν , см ⁻¹	D_i	δ , см ⁻¹	D_i	ν , см ⁻¹	A_{NH}
ПУМ-1	-	-	-	1725	1,55	1536	3,20	3302	3,8
ПУМ-1/LiCl	-	-	-	-	-	1542	4,10	3261	10,4
ПУМ-1/30ПВХ	-	-	-	1728	1,61	1540	3,00	3292	4,2
ПУМ-1/70ПВХ	-	-	-	1725	2,24	1539	3,30	3302	5,0
ПУМ-2	1640	0,79	19,0	1727	1,10	1536	2,71	3287	4,5
ПУМ-2/LiCl	1640	0,18	3,5	1728	1,39	1543	2,85	3293	10,0
ПУМ-2/30ПВХ	1640	0,56	11,0	1728	1,24	1537	2,62	3286	4,2
ПУМ-2/70ПВХ	1640	0,46	5,1	1728	1,47	1540	3,30	3295	5,8
ПУМ-3	1640	0,84	18,6	1730	1,76	1538	2,81	3292	7,3
ПУМ-3/30ПВХ	1640	0,72	15,1	1728	1,77	1536	2,58	3292	6,7
ПУМ-4	1631	1,00	20,0	-	-	1544	1,10	3319	7,4
ПУМ-4/30ПВХ	1631	0,98	19,7	-	-	1544	1,10	3320	6,8

главным образом, между жесткими блоками, а взаимодействия между жесткими и олигоэфирными сегментами ослабляются.

Исследование теплофизических свойств полимеров и композитов методом ДСК приведено в табл. 2.

Температурные переходы расстекловывания в эластомерах и композитах зависят от асимметрии ТДИ в жестком сегменте ПУМ. Как видно, возрастание температуры стеклования олигоэфирной фазы (T_{c1}) и отсутствие высокотемпературного перехода расстекловывания жесткосегментных доменов (T_{c4}) в ПУМ-1 на основе 2,4-ТДИ обусловлено меньшей степенью сегрегации ЖС вследствие возникновения большего количества ВС олигоэфир-жесткий блок. Улучшение фазового расслоения в ПУМ-2 на основе смеси ТДИ приводит к формированию доменной структуры с $T_{c4}=363$ К. Температура стеклования ПВХ (T_{c2}) 343 К.

На термограммах композитов ПУМ-1/ПВХ с содержанием 30–70 % хлорсодержащего полимера наблюдается три температурных перехода: расстекловывание олигоэфирной фазы эластомера (T_{c1}), дисперсной фазы ПВХ (T_{c2}) и смешанной фазы (T_{c3}), обусловленной взаимодиффузией компонентов на межфазной границе раздела. Положение этих переходов зависит от состава композита. При увеличении концентрации ПВХ до 70 % теплоемкость переходной зоны повышается, а температурный интервал стеклования расширяется вследствие обогащения смешанной фазы хлорсодержащим полимером. T_{c1} в композите ПУМ-1/30ПВХ повышается до температуры 282 К, а T_{c2} – снижается до 312 К. При увеличении концентрации ПВХ в смеси наблюдается уменьшение T_{c1} и повышение T_{c2} . Можно предположить, что основной причиной понижения T_{c1} является частичное разрушение ассоциированных жестких блоков в эластомере, а повышение T_{c2} связано с ограничением сегментальной подвижности макромолекул хлорполимера вследствие межмолекулярных взаимодействий с жесткими сегментами ПУМ-1 в граничном слое.

Бинарные композиции ПУМ-2/ПВХ в исследуемом

диапазоне составов характеризуются наличием двух температурных переходов и являются двухфазными. В композите с содержанием 30 % ПВХ T_{c1} смещается в область более высоких температур и при увеличении содержания ПВХ – снижается. В области второго температурного перехода на термограмме происходит расстекловывание доменной структуры эластомера ПУМ-1 и дисперсной фазы ПВХ. В связи с этим T_c этого перехода будет зависеть от концентрации ПВХ и ЖС эластомера. В смесях с содержанием 30 и 50 % хлорполимера она повышается до 353–358 К, а при увеличении содержания ПВХ до 70 % – понижается до 328 К. Очевидно, что наблюдаемые изменения T_c обусловлены различной плотностью физической сетки межмолекулярных связей, приводящих к повышению межфазной адгезии в исследуемых двухфазных системах.

Таким образом, асимметрия изоцианатного звена ЖС в ПУМ существенно влияет на теплофизические свойства эластомеров и композитов и совместимость ПУМ на основе диизоцианата 2,4-ТДИ с ПВХ выше, чем на основе смеси ТДИ

Формирование сетки межмолекулярных связей в эластомерах и композитах исследовали методом ИК-спектроскопии. Общую степень уретановых групп, образующих водородные связи, оценивали по полосе валентных колебаний NH-групп в области 3200–3500 см⁻¹, а распределение C=O уретановых групп по типу образования Н-связей – в области Амид I [17]. По полосам поглощения самоассоциированных мочевиных (C=O_{cb}) и уретановых (C=O_{ub}) карбонильных групп, связанных ВС и находящихся в жесткосегментных доменах, и неассоциированных карбониллов (C=O_f) уретановых фрагментов, NH-группы которых связаны ВС с кислородом олигоэфира, проводили относительную оценку сегрегации ЖС в олигоэфирной матрице. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу деформационных колебаний метильной группы в области 1370–1375 см⁻¹. Полосы валентных (ν) и деформационных (δ) колебаний,

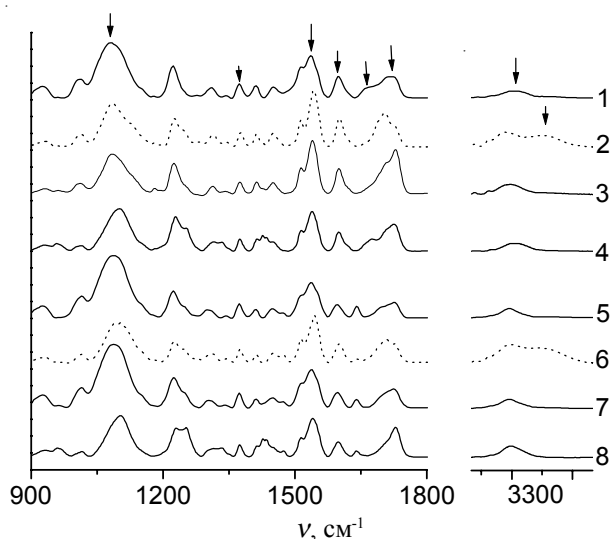


Рис. 1. ИК-спектры эластомеров ПУМ-1 (1), ПУМ-2 (5) и композитов ПУМ-1/LiCl (2), ПУМ-1/30ПВХ (3), ПУМ-1/70ПВХ (4), ПУМ-2/LiCl (6), ПУМ-2/30ПВХ (7) и ПУМ-2/70ПВХ (8)

оптическая плотность (D_i), доля $C=O_{cb}$ -групп (α) и интегральная интенсивность NH_b -групп, связанных ВС (A_{NH}), рассчитанные по методике [4], представлены в табл. 3.

Реализация различной степени сегрегации ЖС в эластомерной матрице сегментированных полиуретанмочевин подтверждается присутствием в спектре ПУМ-2 (рис. 1) в области Амид I полосы валентных колебаний самоассоциированных мочевиных групп 1640 см^{-1} (α рассчитывали по отношению площади $C=O_{cb}$ к общей площади карбонильных групп) и более интенсивной полосы валентных колебаний NH_b -групп (3287 см^{-1}), в то время как в ПУМ-1 на основе ассиметричного ТДИ вследствие несовершенной доменной структуры полоса $C=O_{cb}$ проявляется в виде наплыва. Необходимо отметить влияние изомерии ТДИ на интенсивность полос валентных колебаний $C=C$ бензольного кольца. Оптическая плотность полосы $\nu\ 1600\text{ см}^{-1}$ в ПУМ-1 на 70 % превышает D_i в ПУМ-2. 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 сопряжение с π -электронами бензольного кольца зависит от протон-донорной способности NH -групп, их расположения (валентного угла между плоскостью бензольного кольца и амидной группы), стерических препятствий для сближения с акцепторными группами и плотности упаковки [19]. Эффект сопряжения в эластомере на основе 2,4-ТДИ выше, чем на основе смеси ТДИ.

Ранее в нашей работе [20] было показано, что при

введении в ПУМ-2 неорганической соли LiCl или ПВХ происходит частичное разрушение жесткосегментных доменов и степень сегрегации ЖС уменьшается вследствие образования в системах сетки ВС между галоид-анионом и протоном NH -мочевинных групп ЖС эластомера. Сравнительный анализ спектров эластомеров ПУМ-1 и ПУМ-2 с содержанием 5 % неорганической соли показал, что в области валентных и деформационных колебаний NH -групп наблюдаются существенные отличия: в ПУМ-1 полоса валентных колебаний NH_b -групп по сравнению с исходным эластомером смещается в низкочастотную область на 41 см^{-1} , а ее интегральная интенсивность увеличивается на 173 %. Смещение полосы Амид II (вклад NH -деформационных колебаний (50 %), CN -валентных (40 %) и в значительно меньшей степени (10 %) $C=O$ валентных колебаний [17]) в высокочастотную область составляет 6 см^{-1} , а рост ее оптической плотности – 28 %. Известно, что в H -комплексах частота валентных колебаний NH снижается, а деформационных повышается, причем тем больше, чем прочнее ВС [21]. Очевидно, что такой значительный сдвиг и рост интенсивности валентных и деформационных колебаний NH в системе ПУМ-1/LiCl может свидетельствовать о комплексообразовании и реализации сильной сетки межмолекулярных взаимодействий типа $NH^+ \dots Cl^-$, а появление полосы NH_f -групп ($\nu\ 3450\text{ см}^{-1}$) – о разрушении внутримолекулярных $NH^+ \dots O=C$ связей в эластомере. В ПУМ-2/LiCl вследствие разрушения (до 81 %) жесткосегментных доменов полоса валентных колебаний NH_b -групп по сравнению с исходным эластомером смещается в высокочастотную область ($\Delta\nu=6\text{ см}^{-1}$), а ее интегральная интенсивность увеличивается на 122 %. Повышение оптической плотности полосы Амид II составляет 5 %. Эти данные свидетельствуют о реализации в системе ПУМ-2/LiCl сетки ВС с меньшей плотностью, чем в композите ПУМ-1/LiCl. Известна зависимость протондонорной способности NH -групп от изменения угла между плоскостями бензольного кольца и амидной группы, а также стерических затруднений для сближения с протонакцепторными группами [22]. Уретановая и мочевиная группы имеют транс-строение и все атомы ее фрагмента находятся в одной плоскости, однако к плоскости бензольного кольца из-за стерических препятствий метильной группы располагаются под разными углами [23, 24]. В работе [25] были выполнены расчеты потенциала внутреннего вращения, как функции угла поворота вокруг связи $C_{ap}-N$ для обеих уретановых групп в 2,4-ТДИ и установлено, что в положении 2 уретановая группа повернута относительно плоскости бензольного кольца на угол 70° , а в положении 4 – на угол 25° и поворотные колебания уретановой группы в положении 4 менее заторможены. Можно предположить, что повышение протондонорной способности NH -групп в положении 4 и

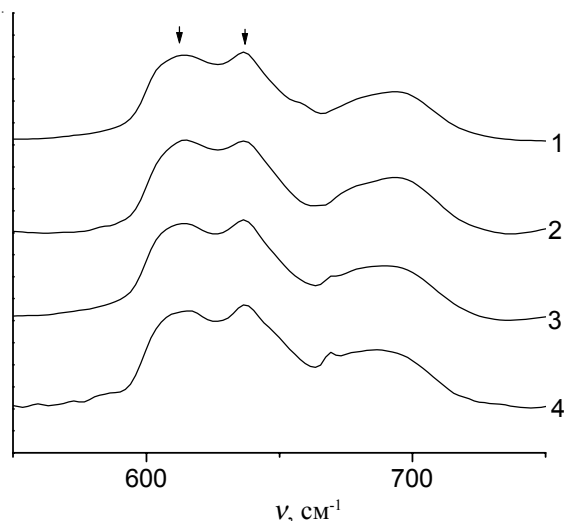


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров ПВХ (1), ПУМ-1/ПВХ (2), ПУМ-2/ПВХ (3) и ПУМ-4 (4)

большая доступность уретанмочевинных групп в слабосегрегированном эластомере ПУМ-1 приводит к усилению образования Н-связей с галоид-анионом неорганической соли. В спектрах композитов также наблюдается увеличение D_i полосы ν 1600 cm^{-1} на 30–50 %, т.е. сопряжение с бензольным кольцом повышается. Перераспределение интенсивности полос: уменьшение свободных от ассоциации карбонильных групп, увеличение $\text{C}=\text{O}_{\text{уб}}$ и уменьшение D_i полосы 1088 cm^{-1} связано с образованием комплексов между катионом Li^+ и кислородом карбонильных и простых эфирных групп [26]. Квантово-механические расчеты показали, что энергетически наиболее выгодным 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 $\text{C}=\text{O}\dots\text{Li}^+$ или комплексы катионов Li^+ с эфирными атомами кислорода.

При введении 30 % ПВХ в эластомеры в спектрах композитов также наблюдаются отличия. В образце ПУМ-1/30ПВХ смещение полосы валентных колебаний NH_b -групп в низкочастотную область составляет 10 cm^{-1} , а A_{NH} возрастает на 10 %, т.е. формируется более слабая сетка межфазных ВС, чем в ПУМ-1/ LiCl . В ПУМ-2/30ПВХ эффект разрушения доменной структуры по сравнению с неорганической солью снижается до 42 %, а смещение этой полосы и изменение ее интегральной интенсивности незначительно, что свидетельствует об уменьшении образования межмолекулярных ВС на границе раздела по сравнению с ПУМ-1/30ПВХ. В спектре композита на основе 2,4 ТДИ в большей степени, чем в ПУМ-2/30ПВХ возрастает интенсивность полосы $\text{C}=\text{O}_f$ и уменьшение D_i

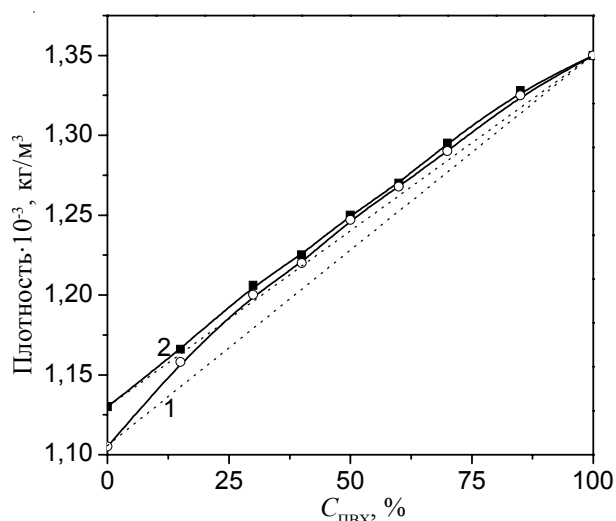


Рис. 3. Зависимость плотности композитов ПУМ-1/ПВХ (1) и ПУМ-2/ПВХ (2) от их состава

полосы ν 1088 cm^{-1} на 21 % может свидетельствовать об образовании водородной связи между эфирным кислородом ПУМ-1 и водородом ПВХ. Реализация более слабых внутримолекулярных Н-связей в ЖС на основе ассиметричного 2,4-ТДИ, обуславливающих меньшую степень их сегрегации, а также увеличение протондонорной способности NH -групп в положении 4 способствует формированию энергетически более сильной сетки межфазных ВС с ПВХ и приводит к улучшению совместимости компонентов с образованием смешанной фазы.

Снижение совместимости компонентов при диспергировании эластомеров в термопластичной матрице также подтверждается данными ИК-спектроскопии. В композитах с содержанием 70 % ПВХ смещение полосы валентных колебаний NH_b -групп в высокочастотную область на 9–10 cm^{-1} означает ослабление сетки ВС, хотя A_{NH} несколько возрастает. В ПУМ-2/70 ПВХ разрушение доменной структуры в эластомерной фазе достигает 73 %, что обуславливает понижение $T_{\text{с1}}$. Влияние дисперсной фазы эластомера на кристалличность, стереорегулярность и конформационные перестройки в ПВХ исследовали в области валентных колебаний $\text{C}-\text{Cl}$ (рис. 2). Отношение оптической плотности полосы 638 cm^{-1} (валентные колебания Cl в синдиотактических кристаллических элементах ПВХ) к полосе 615 cm^{-1} (валентные колебания в атактической (разупорядоченной) области ($D_{638}/D_{615}=K$)) используют для оценки степени кристалличности ПВХ [27]. Степень кристалличности в ПВХ достигает 10 % [28] и $K_{\text{ПВХ}}=1,0$. В смесях ПУМ-1/70ПВХ и ПУМ-2/70ПВХ K снижается до 0,853 и 0,918 соответственно, следовательно, дисперсная фаза эластомера ПУМ-1 оказывает более сильное влияние на конформационные характеристики и степень упорядоченности макромолекул ПВХ.

Таким образом, данные спектрального анализа

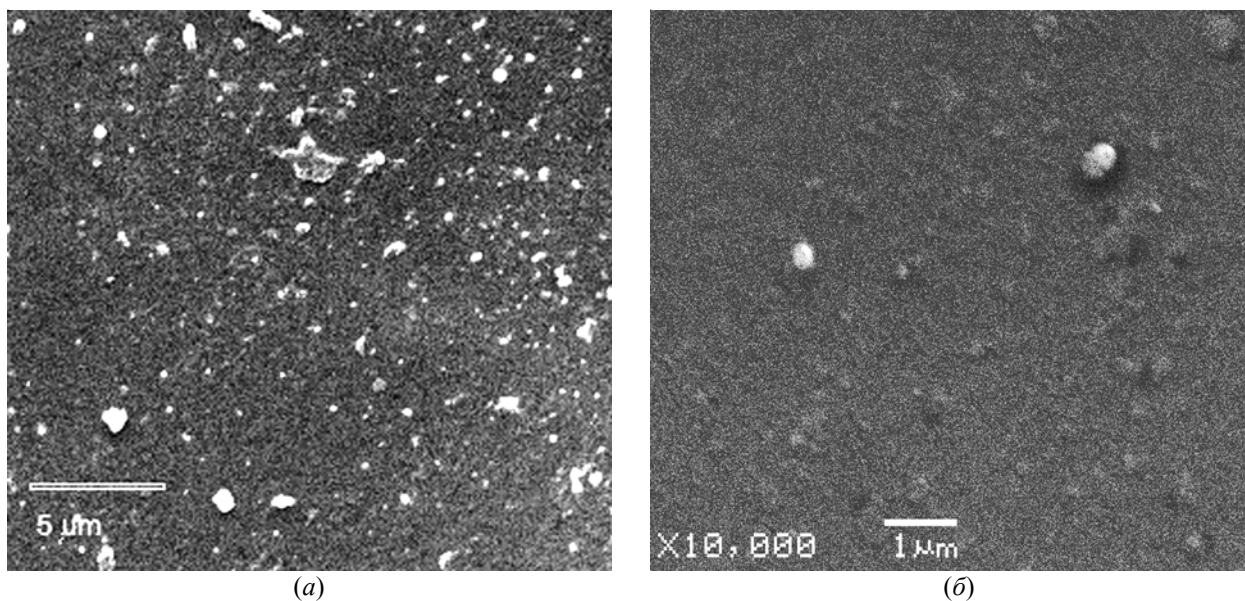


Рис. 4. Микрофотографии композитов ПУМ-2/30ПВХ (а) и ПУМ-1/30ПВХ (б)

подтверждают существенное влияние асимметрии изоцианатного фрагмента ЖС в эластомерах на формирование сетки межфазных взаимодействий и совместимость с ПВХ. Образование энергетически более сильной сетки межмолекулярных ВС в смесях ПУМ-1/ПВХ приводит к повышению плотности упаковки макромолекул. Как видно из рис. 3, увеличение плотности композита на основе ПУМ-1 в области с содержанием 30 % ПВХ составляет 1,6 %, т. е. практически в два раза выше, чем в ПУМ-2/30ПВХ (0,75 %). В композитах с содержанием более 50 % ПВХ отклонение показателей плотности от аддитивных значений уменьшается.

По данным сканирующей электронной микроскопии в гетерогенной системе ПУМ-2/30ПВХ размер частиц хлорсодержащего полимера в эластомерной матрице находится в пределах 0,5–2,0 мкм (рис. 4). Реализация более сильных межфазных взаимодействий в системе ПУМ-1/30ПВХ приводит к снижению максимального размера частиц дисперсной фазы термопласта до 0,4 мкм. Вследствие образования переходной зоны контрастность частиц ПВХ в полиуретановой матрице ухудшается.

ИК-спектры эластомеров с ЖС на основе МДИ (ПУМ-3) и ГМДИ (ПУМ-4) представлены на рис. 5, а характеристики полос валентных колебаний в табл. 3.

Известно, что в МДИ сегмент $C-CH_2-C$ имеет угол $115,3^\circ$, а плоскости фенильных ядер перпендикулярны друг к другу [23]. В модельном соединении жесткого сегмента уретановые группы имеют различную ориентацию по отношению к плоскости сегмента $C-CH_2-C$ и располагаются к фенильным ядрам под углами $36,1$ и $10,5^\circ$. Эта асимметрия расположения уретановых групп отражается на их способности в образовании ВС. В эластомерах на основе МДИ и

смеси ТДИ доля $C=O_{cb}$ практически одинакова и при введении 30 % хлорполимера уменьшение α в ПУМ-3 составляет около 19 %, т. е. практически в два раза меньше, чем в ПУМ-2 (42 %). Интегральная интенсивность полосы NH_b также снижается. Эти данные свидетельствуют об уменьшении межмолекулярных взаимодействий на границе раздела фаз и ухудшении совместимости компонентов в смеси. По-видимому, основной причиной снижения межфазных взаимодействий в системе являются стерические препятствия для протонодонорных NH -групп, создаваемых громоздкими арильными радикалами в ЖС ПУМ-3. Как следует из литературных данных [7], в отличие от ароматических диизоцианатов блоксополимеры на основе алифатических диизоцианатов проявляют большую способность к фазовому расслоению и кристаллизации ЖС с образованием полиморфных надмолекулярных

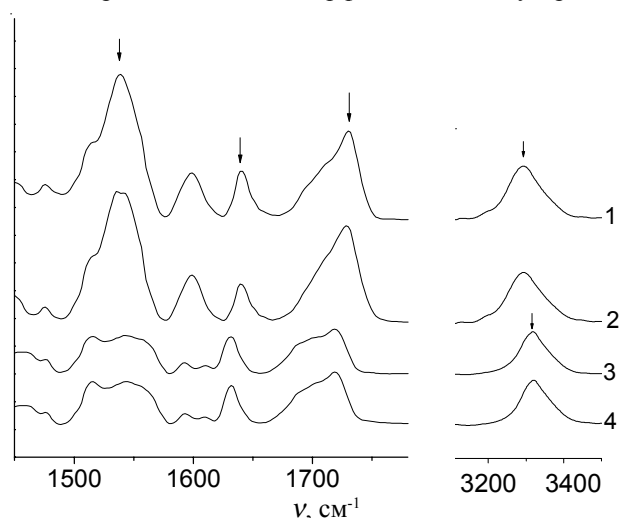


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров ПУМ-3 (1), ПУМ-3/30ПВХ (2), ПУМ-4 (3) и ПУМ-4/30ПВХ (4)

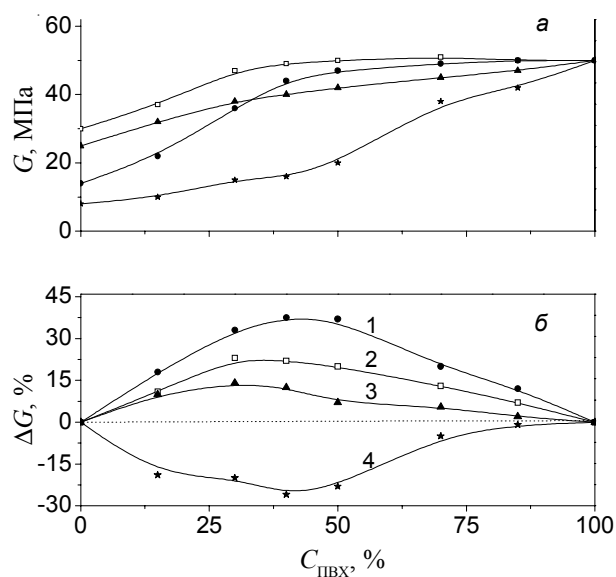


Рис. 6. Показатели прочности (а) и отклонения прочности от аддитивных значений (б) композитов на основе эластомеров ПУМ-1 (1), ПУМ-2 (2), ПУМ-3 (3) и ПУМ-4 (4)

образований. В спектре ПУМ-4 в отличие от других эластомеров расположение полосы $C=O_{cb}$ в более низкочастотной области (ν 1631 cm^{-1}) также свидетельствует об усилении внутримолекулярных водородных связей. Дисперсная фаза ПВХ оказывает незначительное влияние на структуру ПУМ-4, т.к. α снижается на 2 %, а A_{NH} – на 8 %. Полимеры в смеси несовместимы и визуально пленочные материалы неоднородны и непрозрачны.

Таким образом, согласно данным ИК-спектроскопии, строение изоцианатного фрагмента в ЖС ПУМ оказывает существенное влияние на межфазные взаимодействия в исследуемых бинарных системах и плотность сетки ВС на границе раздела уменьшается в ряду 2,4-ТДИ>смесь ТДИ>ДФМДИ>ГМДИ и коррелирует с литературными данными об изменении степени

фазового разделения в ПУ.

Деформационно-механические свойства эластомеров (табл. 1) согласуются с представлениями о влиянии полярности, концентрации и степени сегрегации ЖС, выполняющих роль физической сшивки в блоксополимерах. Эластомер ПУМ-2 с жесткими сегментами на основе смеси ТДИ по сравнению с ПУМ-1 характеризуется большими плотностью, прочностью на разрыв (G), модулем упругости при 100 %-ном удлинении (E_{100}) и меньшими значениями относительного удлинения (ϵ). Влияние строения изоцианатного звена в ЖС эластомеров на прочностные свойства композитов приведено на рис. 6.

Как видно, показатели прочности на разрыв композитов на основе эластомеров ПУМ-1, ПУМ-2 и ПУМ-3 вследствие хорошей межфазной адгезии находятся выше их аддитивных значений. Максимальным упрочнением (ΔG определяли по методике [30]) характеризуются смеси на основе ПУМ-1 с содержанием 30–40 % термопласта. Прочностные свойства композитов также коррелируют с данными ИК-спектроскопии о плотности сетки межфазных ВС в смесях и значения G композитов на основе ПУМ-4 находятся ниже аддитивных значений.

Выводы

Таким образом, строение изоцианатных фрагментов жестких сегментов и фазовая структура блоксополимеров оказывают существенное влияние на совместимость с ПВХ, надмолекулярную структуру и свойства композитов. Ассиметрия в жестком блоке, отсутствие стерических препятствий и ослабление внутримолекулярных водородных связей способствуют повышению протонодонорной способности NH-групп, участвующих в образовании ВС с хлорполимером. Формирование сетки ВС на границе раздела приводит к повышению межфазной адгезии, уменьшению степени гетерогенности и улучшению комплекса физико-механических свойств композитов.

Литература

1. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. - К.: Наук. думка, 1980. - 260 с.
2. Бьюис Д.М. Композиционные материалы на основе полиуретанов. - М.: Химия, 1982. - 240 с.
3. Омельченко С.И., Кадурина Т.И. Модифицированные полиуретаны. - К.: Наук. думка, 1983. - 225 с.
4. Xiao F., Shen D., Zhang X. // Polymer. - 1987. - 28, № 13. - P. 2335-2345.
5. Мальшева Т.Л., Матюшов В.Ф., Синельников С.И., Менжерес Г.Я., Головань С.В. // Композиц. полимер. материалы. - 1995. - № 57. - С. 18-24.
6. Мальшева Т.Л., Головань С.В. // Пласт. массы. - 2011. - №1. - С. 8-11.
7. Da-Kong Lee, Hong-bing Tsai // J. Appl. Polym. Sci. - 2000. - 75, № 1. - P. 167-174.
8. Липатов Ю.С., Косянчук Л.Ф. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 1998. - 40, № 12. - С. 2022-2028.
9. Sheth J.H., Klinedinst D.B., Wilkes G.L. // Polymer. - 2005. - 46, № 18. - P. 7317-7322.
10. Вайнштейн Б.К. Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах. - М.: Наука, 1963. - 325 с.
11. Schneider N.S., Paik Sung C.S., Matton H.W. // Macromolecules. - 1975. - 8, № 1. - P. 62-67.
12. Paik Sung C.S., Hu C.B., Wu C.S. // Macromolecules. - 1980. - № 13. - P. 111-116.
13. Козлова Т.В., Жарков В.В. Поверхностные явления в полимерах. - Киев: Наук. думка, 1976. - С. 51-61.
14. Конопляно Г.М., Кафенгауз И.М., Петров Е.

- Химия и технология полиуретанов. –Владимир. - 1972. - С. 146-153.
15. Козлова Т.В., Жарков В.В. // Журн. физ. химии. - 1974. - **48**, № 1. - С. 225-226.
16. Тейтельбаум Б.Я., Апухтина Н.П., Пантелева Б.Н. Свойства уретановых эластомеров. - М.: ЦНИИТЭНефтехим. - С. 18-27.
17. Ватулев В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. - Киев: Наук. думка, 1987. - 187 с.
18. Ishihara H., Kimura J. // J. Macromol. Sci. Phys. B. - 1974. - **10**, № 4. - P. 591-618.
19. Беляков В.К., Каган Г.И., Кособуцкий В.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. - 1972. - **14**, № 9. - С. 657-662.
20. Малышева Т.Л., Головань С.В. // Укр. хим. журн. - 2009. - **75**, №11. - С. 63-68.
21. Перельгин И.С. // Журн. прикл. спектроскопии. - 1977. - **26**, №4. - С. 718-721.
22. Беляев А.А., Краснов У.П., Степанян А.Е. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 1978. - **20**, № 2. - С. 386-390.
23. Mide Y. // Spectrochim Acta A. - 1972. - **28**, № 8. - P. 1503-1518.
24. Blackwell J., Gardner K. // Polymer. - 1979. - **20**, № 1. - P. 13-17.
25. Храновский В.А., Куценко О.М., Гриценко Т.М. // Журн. прикл. спектроскопии. - 1980. - **33**, № 3. - С. 474-481.
26. Aneja A., Wilkes G.L., Yurtsever E. // Polymer. - 2003. - **44**, № 3. - P. 757-768.
27. Дехант И., Данц Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. - М.: Химия, 1976. - 370 с.
28. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. - М.: Химия, 1975. - 248 с.
29. Малышева Т.Л., Головань С.В. // Композиц. матер. в промышленности. - 2009. - № 1. - С. 277-280.

Поступила в редакцию 25 октября 2011 г.

Вплив будови ізоціанатного фрагмента жорсткого сегмента поліуретансечовин на міжфазні взаємодії з полівінілхлоридом

Т.Л. Малышева¹, С.В. Головань¹, Д.О. Климчук²

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Інститут ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України
2, Терещенківська, 01601, Київ, Україна

Досліджено вплив будови ізоціанатного фрагмента жорсткого сегмента поліуретансечовин на міжфазні взаємодії з ПВХ, надмолекулярну структуру та деформаційно-механічні властивості композитів. Встановлено, що сумісність компонентів і міцність композитів зменшуються в ряду діізоціанатів: 2,4-толуїлендіізоціанат > суміш толуїлендіізоціанатів > 4,4'-дифенілметандіізоціанат > 1,6-гексаметилендіізоціанат.

Ключові слова: поліуретансечовина, полівінілхлорид, композит, міжфазні взаємодії, структура.

An influence of isocyanate structure of poly(urethane-urea) hard segments on the interfacial interactions with poly(vinyl chloride)

T.L. Malysheva¹, S.V. Golovan¹, D.A. Klimchuk²

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

²M.H. Kholodny Institute of Botany NAS of Ukraine
2, Tereshchenkivska str., Kyiv, 01601, Ukraine

An influence of isocyanate structure of poly(urethane-urea) hard segments on the interfacial interactions with poly(vinyl chloride), as well as structure and the physical-mechanical properties of blends has been studied. A compatibility and tensile strength of composites decrease in the range: 2,4-toluene diisocyanate > mixture of 2,4- and 2,6-toluene diisocyanates > 4,4'-diphenylmethane diisocyanate > 1,6-hexamethylene diisocyanate.

Key words: poly(urethane-urea), poly(vinyl chloride), composite, interfacial interactions, structure.