

PACSnumbers: 61.25.hk, 62.23.Pq, 68.37.Hk, 68.55.am, 78.30.Jw, 78.67.Sc, 82.35.Gh, 83.80.Tc

Влияние межфазных взаимодействий на формирование наногетерогенной структуры в полимер-полимерных смесях

Т. Л. Малышева, А. Л. Толстов, Е. В. Гресь

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

Изучено влияние концентрации жёстких сегментов в полиуретанмочевинах (ПУМ) на межмолекулярные взаимодействия с неорганической солью LiCl и поливинилхлоридом (ПВХ), морфологию и механические свойства композитов. Эластомеры с концентрацией жёстких сегментов 12,5% (ПУМ-1), 34% (ПУМ-2) и 48% (ПУМ-3) синтезировали на основе полиоксипропиленгликоля, смеси 2,4- и 2,6-изомеров толуилендиизоцианата (65/35) и удлинителя цепи 4,4'-диаминодифенилметана двухстадийным методом в растворе диметилформамида (ДМФА). Композиты ПУМ/LiCl и ПУМ/ПВХ с содержанием 5% LiCl или 10–90% ПВХ получали из растворов в ДМФА. Внутри- и межмолекулярные водородные связи (ВС) в эластомерах и композитах исследовали методом ИКФ-спектроскопии. Установлено, что увеличение концентрации протонодонорных NH₂-групп в макроцепи эластомера приводит к усилению энергии межмолекулярных ВС с анионом хлора неорганической соли и полимера, причём интегральная интенсивность полосы валентных колебаний NH₂-групп в системах ПУМ/LiCl выше, чем в смесях ПУМ/ПВХ. Энергия межфазных взаимодействий в композитах снижается в ряду эластомеров: ПУМ-3 > ПУМ-2 > ПУМ-1. Наличие сильных межфазных взаимодействий в полимерной системе с содержанием 30% ПВХ приводит к диспергированию полимеров на наногетерогенном уровне. В эластомерной матрице наночастицы фазы ПВХ являются узлами физической сшивки, и максимальное упрочнение нанокомпозита достигается в смесях ПУМ-3/ПВХ. В композитах с содержанием 30–50% ПВХ отклонение прочности на разрыв от аддитивных значений составляет 23–25%. При увеличении концентрации термопласта в смеси межфазная адгезия и прочностные свойства композитов снижаются.

Вивчено вплив концентрації цупких сегментів у поліуретансечовинах (ПУМ) на міжмолекулярні взаємодії з неорганічною сіллю LiCl і полівинілхлоридом (ПВХ), морфологію та механічні властивості композитів. Еластомери з концентрацією цупких сегментів у 12,5% (ПУМ-1), 34%

(ПУМ-2) та 48% (ПУМ-3) синтезували на основі поліоксипропіленгліколю, суміші 2,4 і 2,6 ізомерів толуїлендіізоціанату (65/35) та подовжувача ланцюга 4,4'-діамінодіфенілметану двостадійною методою в розчині диметилформаміду (ДМФА). Композити ПУМ/LiCl і ПУМ/ПВХ із вмістом 5% LiCl або 10–90% ПВХ одержували з розчинів у ДМФА. Внутрішньо- та міжмолекулярні водневі зв'язки (ВЗ) в еластомерах і композитах досліджували методом ІЧФ-спектроскопії. Встановлено, що підвищення концентрації протонодонорних NH_b -груп у макроланцюзі еластомеру приводить до посилення енергії міжмолекулярних ВЗ з аніоном Хлору неорганічної солі та полімеру, причому інтегральна інтенсивність смуги валентних коливань NH_b -груп у системах ПУМ/LiCl вища, аніж у сумішах ПУМ/ПВХ. Енергія міжфазних взаємодій у композитах знижується в ряду еластомерів: ПУМ-3 > ПУМ-2 > ПУМ-1. Наявність сильних міжфазних взаємодій у полімерній системі з вмістом 30% ПВХ приводить до диспергування полімерів на наногетерогенному рівні. В еластомерній матриці наночастинки фази ПВХ є вузлами фізичного зшивання, і максимальне зміцнення нанокompозиту досягається у сумішах ПУМ-3/ПВХ. В композитах із вмістом 30–50% ПВХ відхилення міцності на розрив від адитивних значень складає 23–25%. При збільшенні концентрації термопласту в суміші міжфазна адгезія та міцнісні властивості композитів понижуються.

In this article, we study an effect of hard segment content in poly(urethaneureas) (PUU) on the intermolecular interactions with inorganic LiCl and organic poly(vinyl chloride) (PVC), morphology, and mechanical properties of the final PUU/LiCl and PUU/PVC composites. PUU with hard segment (HS) content of 12.5% (PUU-1), 34% (PUU-2) and 48% (PUU-3) are fabricated via conventional two-step 'prepolyurethane method' in N,N-dimethylformamide (DMF) media, using poly(propylene glycol), mixture of 2,4- and 2,6-isomers of tolylene diisocyanate (65/35 w/w), and chain extender of 4,4'-methy-lenedianiline as a chain extender. The PUU/LiCl and PUU/PVC composite films with 5 wt.% LiCl or 10–90 wt.% PVC are fabricated using solution/casting technique from DMF. A presence of intra- and intermolecular hydrogen bondings (HB) in elastomers and composites is studied by FTIR. As revealed, increasing of proton-donor NH-groups' content in elastomer macrochain increases the energy of intermolecular HB with chlorine anion of an inorganic salt and polymer. The integral absorption intensity of 'H-bonded' NH groups in the PUU/LiCl composites is higher than that of the PUU/PVC systems. Energy of interfacial interactions in composites decreases in the range of PUU-3 > PUU-2 > PUU-1. The strong intermolecular interactions in a polymer blend containing 30 wt.% PVC result in suppression of phase-separation processes, and there is heterogeneity of the composites on the nanolevel. The nanoparticles of PVC phase are playing a role of physical cross-links, and maximal strengthening effect is observed for the PUU-3/PVC blends. For the composites with 30–50 wt.% of PVC, a deviation of experimental tensile-strength values from theoretical ones exceeds 23–25%. With increasing thermoplastic PVC content in the polymer blends, the interfacial adhesion and mechanical properties of composites are moderately reduced.

Ключевые слова: полимерные смеси, полиуретанмочевина, поливинилхлорид, межфазные взаимодействия, морфология, нанокомпозит.

Ключові слова: полімерні суміші, поліуретансечовина, полівінілхлорид, міжфазні взаємодії, морфологія, нанокомпозит.

Key words: polymer blends, poly(urethane-urea), poly(vinyl chloride), interfacial interactions, morphology, nanocomposite.

(Получено 22 мая 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы проводятся интенсивные исследования межфазных взаимодействий и основных закономерностей формирования наногетерогенной структуры в полимер-полимерных системах с целью получения композитов с новыми функциональными свойствами. Система кооперативных связей на границе раздела фаз является определяющим фактором в формировании надмолекулярной структуры, граничных слоёв и физико-механических свойств композитов [1]. Высокая полярность макромолекул полиуретановых эластомеров (ПУ) и поливинилхлорида (ПВХ) позволяет на их основе создавать материалы с ценным комплексом эксплуатационных свойств. Химическое строение гибких и жёстких сегментов полиуретановых блок-сополимеров оказывает значительное влияние на межфазные взаимодействия с хлорполимером, процессы фазового разделения и физико-механические свойства композитов [2–8]. Исследование данных систем на протяжении последних лет показало широкую возможность за счёт направленной функционализации ПУ и реализации в бинарных системах с ПВХ сильных донорно-акцепторных или водородных межфазных связей получать новые наноструктурированные термоэластопласты, превосходящие по механическим свойствам, атмосферостойкости и устойчивости к гидролизу полиуретановые блок-сополимеры [4, 5].

Наночастицы термопласта в эластомерной матрице являются активным армирующим наполнителем, и упрочнение композита зависит от энергии межфазных взаимодействий. В смесях ПУ, синтезированных на основе простых олигоэфиров, на границе раздела фаз преимущественно реализуются взаимодействия между NH-группами уретанмочевинного сегмента эластомера и анионом хлора термопласта ($\text{NH}^+ \dots \text{Cl}^-$), поэтому межфазная адгезия существенно зависит от строения жёсткого сегмента (ЖС) в эластомере. В работе [6] отмечается влияние строения изоцианатного фрагмента ЖС полиуретанмочевин (ПУМ) на протонодонорную способность NH-групп в образовании межфазных ВС с анионом

хлора неорганической соли LiCl и ПВХ. Совместимость полимеров уменьшается в ряду диизоцианатов: 2,4-толуилендиизоцианат > смесь 2,4- и 2,6-изомеров толуилендиизоцианата > 4,4'-дифенилметандиизоцианат > гексаметилен-диизоцианат. Увеличение количества громоздких арильных радикалов без электродонорного заместителя в ЖС создаёт стерические препятствия и приводит к понижению протодонорной способности NH-групп и эффекта π -электронного сопряжения, вследствие чего плотность сетки межфазных ВС и совместимость полимеров ухудшается [7]. Влияние строения ароматического удлинителя цепи в ЖС полиуретанмочевин на межфазные взаимодействия с макромолекулами ПВХ, надмолекулярную структуру и механические свойства композитов рассмотрены в работах [4, 8].

При реализации слабых внутридоменных ВС в ассоциатах уретанмочевинных сегментов на основе асимметричного мета-фенилендиамина увеличивается энергия межмолекулярных взаимодействий с хлорсодержащим полимером, что способствует диспергированию компонентов в полимерных смесях на наногетерогенном уровне и упрочнению композита. При введении хлора в ЖС ПУМ на основе 4,4'-метиленбис(о-хлоранилина) происходит усиление внутримолекулярных ВС в эластомере и ухудшение межфазных взаимодействий с макромолекулами ПВХ.

В данной работе исследовано влияние концентрации жёстких сегментов в ПУМ, синтезированных на основе толуилендиизоцианата и 4,4'-диаминодифенилметана (ДФМДА), на межмолекулярные взаимодействия с неорганической солью LiCl и ПВХ, морфологию и механические свойства композитов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

ПУМ синтезировали на основе полиоксипропиленгликоля (ОПГ) молекулярной массы (ММ) 600 и 1000, ароматического диизоцианата — смесь 2,4 и 2,6 изомеров толуилендиизоцианата в соотношении 65:35 (см. ТДИ) и удлинителя цепи ДФМДА двухстадийным методом в диметилформамиде (ДМФА) по методике [9]. Исходные компоненты очищали по принятым для синтеза ПУМ методикам. Концентрация жёстких сегментов ($C_{\text{ЖС}}$) в ПУМ, характеристическая вязкость $[\eta]$ и деформационно-механические свойства эластомеров представлены в табл. 1.

Использовали ПВХ молекулярной массы 80000 (определена вискозиметрическим методом), концентрация хлора за данными элементного анализа — 56,3%. Хлористый литий (х.ч.) обезвоживали прокаливанием при температуре 823 К до постоянного веса. Плёночные материалы толщиной 200–300 мкм и 10–15 мкм получали отливом растворов смесей полимеров в ДМФА на

ТАБЛИЦА 1. Химическое строение и механические свойства ПУМ.¹

Полимер	Олигоэфир, ММ	$C_{ЖС}$, %	$[\eta]$, м ³ /кг	Плотность, 10 ⁻³ кг/м ³	σ , МПа	E_{100} , МПа	ε , %	$l_{орг}$, %
ПУМ-1	ОПГ-1000	12,5	0,085	1,083	18	1,5	1350	40
ПУМ-2	ОПГ-1000	34,0	0,074	1,128	30	8,0	500	5
ПУМ-3	ОПГ-600	48,0	0,070	1,177	46	37,0	180	80

фторопластовую подложку с последующей сушкой при температуре 298–233 К до постоянного веса. Концентрации компонентов в композиции приведены в массовых %.

ИК-спектры пропускания плёночных 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 проводили на универсальной машине FU-1000 при скорости перемещения зажима 35 мм/мин по ГОСТ 18299. Плотность композитов определяли по ГОСТ 15139-69.

Межмолекулярные взаимодействия в смесях 1% растворов полимеров в ДМФА исследовали методом вискозиметрии на капиллярном вискозиметре Убеллоде при температуре 298 К. Расчёт отклонения приведённой вязкости ($\Delta\eta$) раствора смесей полимеров от аддитивных значений проводили по методике [10].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что при введении в ПУМ хлорсодержащего полимера или неорганической соли LiCl вследствие взаимодействия анионов Cl⁻ с протонами NH-уретанмочевинных групп эластомера ухудшается сегрегация ЖС [6–8]. Исследование данных систем методом ИК-спектроскопии показало, что при образовании сильных межмолекулярных связей NH⁺...Cl⁻ уменьшается оптическая плотность полосы валентных колебаний ассоциированных карбонил мочевинных и уретановых групп, полоса валентных колебаний связанных водородной связью (ВС) NH₂-групп сдвигается в низкочастотную область и растёт её интегральная интенсивность, а также повышаются интенсивности полос Амид 11 и валентных колебаний C=C бензольного кольца 1600 см⁻¹ и 1450 см⁻¹ вследствие сопряжения NH-групп с π -электронами бензольного кольца.

В ИК-спектрах исследуемых эластомеров и композитах общую

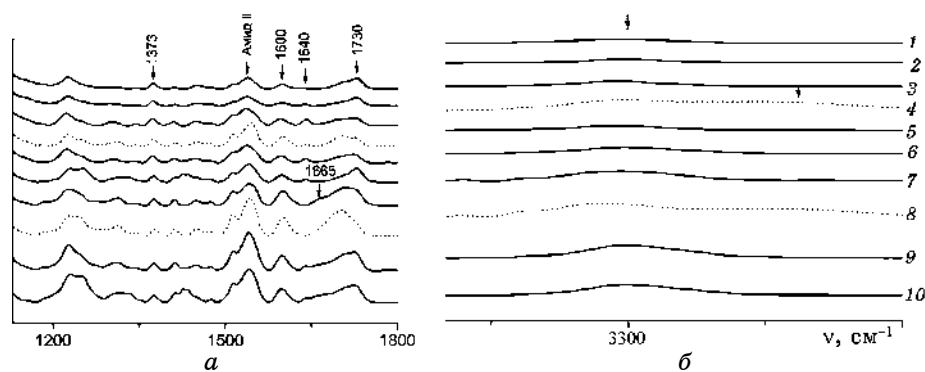


Рис. 1. ИК-спектры ПУМ-1 (1), ПУМ-1/30ПВХ (2), ПУМ-2 (3), ПУМ-2/LiCl (4), ПУМ-2/30ПВХ (5), ПУМ-2/70ПВХ (6), ПУМ-3 (7), ПУМ-3/LiCl (8), ПУМ-3/30ПВХ (9) и ПУМ-3/70ПВХ (10).²

концентрацию уретановых групп, образующих ВС, оценивали по полосе валентных колебаний NH-групп в области $3200\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, а распределение C=O уретановых групп по типу образования H-связей — в области Амид 1 [10]. По полосе поглощения ассоциированных мочевинных карбонильных групп в области $1638\text{--}1640\text{ см}^{-1}$, связанных ВС и находящихся в жёсткосегментных доменах ($\text{C}=\text{O}_{cb}$), к общей площади карбонильных групп проводили относительную оценку сегрегации ЖС (α) в олигоэфирной матрице. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу деформационных колебаний метильной группы в области $1370\text{--}1375\text{ см}^{-1}$. Интегральную интенсивность связанных ВС NH_b-групп (A_{NH}) рассчитывали по методике [3]. ИК-спектры ПУМ и композитов представлены на рис. 1, а интенсивности характеристических полос — в табл. 2. Известно, что фазовое разделение и формирование доменной структуры в ПУМ обусловлено большой разницей в полярности и термодинамической несовместимости жёстких и гибких сегментов [12]. В результате образования водородных связей между C=O мочевинных групп и двумя NH-группами уретанмочевинного сегмента степень сегрегации ЖС в ПУМ определяется характером сетки ВС между протонодонорными и протоноакцепторными группами, их концентрации, распределения и стерических препятствий в макромолекулярной цепи.

Фазовая структура исследуемых эластомеров зависит от концентрации ЖС: ПУМ-1 характеризуется слабосегрегированной структурой ($\alpha = 2\%$); в ПУМ-2 α повышается до 19%; в эластомере ПУМ-3 с содержанием 48% ЖС из-за сильных внутримолекулярных ВС ассоциация уретанмочевинных блоков затрудняется и в спектре появляется полоса 1665 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям неассоциированных C=O мочевинных групп ($\text{C}=\text{O}_{cf}$).

ТАБЛИЦА 2. Интенсивности характеристических полос в ИК-спектрах ПУМ и композитов.³

Образец	C=O _{cb}		C=O _{df}	NH _b		Амид II		D ₁₆₀₀		
	D ₁₆₄₀	α, %		D _{NH}	A _{NH}	δ, см ⁻¹	D _A		ΔD _A	
ПУМ-1	0,13	2,0	1,81	3293	0,49	3,70	1539	1,90	—	0,80
ПУМ-1/30ПВХ	0,30	5,0	1,51	3294	0,50	3,71	1537	1,76	—	0,65
ПУМ-2	0,79	19,0	1,16	3287	0,58	4,50	1536	2,71	—	0,90
ПУМ-2/LiCl	0,18	3,5	1,21	3293	1,25	10,00	1543	3,50	+29	1,39
ПУМ-2/30ПВХ	0,56	11,0	1,24	3286	0,53	4,50	1537	2,71	—	0,90
ПУМ-2/70ПВХ	0,46	7,0	1,47	3295	0,70	4,48	1540	3,10	+14	1,10
ПУМ-3	—	—	—	3290	1,34	13,5	1540	3,41	—	2,24
ПУМ-3/LiCl	—	—	—	3262	1,64	17,8	1542	5,63	+65	2,60
ПУМ-3/30ПВХ	0,64	3,0	—	3296	1,46	14,4	1541	5,38	+57	2,10
ПУМ-3/70ПВХ	0,60	2,0	—	3296	1,38	13,7	1541	5,00	+46	2,00

Увеличение концентрации полярных ЖС в эластомере с 12,5 до 48% приводит к росту внутримолекулярных ВС, и A_{NH} повышается с 3,7 до 13,5. Физико-механические свойства эластомеров (табл. 1) находятся в соответствии с литературными данными о взаимосвязи химического строения и свойств сегментированных полиуретанов [12]. Увеличение концентрации ЖС с 12,5 до 34%, ассоциаты которых являются узлами физической сшивки в олигоэфирной матрице, приводит к повышению прочности на разрыв (σ), модуля упругости при 100% удлинении (E_{100}), снижению относительного удлинения (ε) и остаточной деформации ($l_{\text{ост}}$). В ПУМ-3, вследствие ухудшения фазового разделения гибких и жёстких сегментов, повышается $l_{\text{ост}}$, и по механическим свойствам полимер приближается к статистическим сополимерам.

Для сравнительной оценки влияния концентрации протонодонорных NH-групп на образование межмолекулярных связей с анионом Cl приведены ИК-спектры эластомеров ПУМ-2 и ПУМ-3 с неорганической солью LiCl. При введении в ПУМ-2 5% LiCl α уменьшается на 77%, и вследствие частичного разрушения внутримолекулярных водородных связей $\text{NH}^+ \dots \text{O}^- = \text{C}$ появляется полоса несвязанных ВС NH-групп в области 3400–3500 cm^{-1} . По сравнению с исходным эластомером в системе ПУМ-2/LiCl A_{NH} повышается с 4,5 до 10,0 и полоса валентных колебаний NH_b-групп сдвигается в высокочастотную область на 6 cm^{-1} , оптическая плотность полосы Амид 11 (D_A) увеличивается на 29%, а полосы 1600 cm^{-1} (D_{1600}) — на 54%. Более значительные изменения в спектре ПУМ-3/LiCl (сдвиг полосы валентных колебаний NH_b-групп в низкочастотную область на 28 cm^{-1} , повышение A_{NH} до 17,8, а D_A — на 65%) свидетельствуют о формировании в данной системе энергетически более сильной сетки ион-молекулярных связей, чем в ПУМ-2/LiCl. Однако следует отметить снижение D_{1600} при увеличении концентрации ЖС в эластомере.

Рассмотрим влияние химического строения эластомеров на межфазные взаимодействия с макромолекулами ПВХ в бинарной системе. Олигооксипропиленовые сегменты эластомера не совместимы с макромолекулами ПВХ [3]. При введении в эластомер ПУМ-1 30% ПВХ незначительное повышение α до 5% и уменьшение оптической плотности (D_{1730}) неассоциированных карбонил-уретановых групп ($\text{C}=\text{O}_{\text{uf}}$) в области 1729–1731 cm^{-1} , по-видимому, связано со слабым межфазным взаимодействием полярных групп полимеров и частичным разрушением внутримолекулярных ВС между гибкими и жёсткими блоками в ПУМ-1, что приводит к повышению подвижности и степени сегрегации ЖС в эластомерной матрице.

В смесях ПУМ-2/30ПВХ α снижается на 29%, а в ПУМ-2/70ПВХ на 41%. Несмотря на частичное разрушение внутримо-

лекулярных ВС и доменной структуры в эластомере, интегральная интенсивность полосы валентных колебаний NH_b -групп в композитах практически не изменяется. В спектрах полимерных смесей ПУМ-3/30ПВХ и ПУМ-3/70ПВХ появляется слабоинтенсивная полоса 1640 см^{-1} ($\alpha = 2-3\%$), и в высокочастотную область сдвигается полоса валентных колебаний NH_b -групп. Очевидно, эти изменения обусловлены частичным разрушением сильных внутримолекулярных ВС в эластомере, из-за чего повышается подвижность ЖС и протекает их слабая сегрегация. Более значительный рост A_{NH} (14,4) и оптической плотности полосы Амид 11 на 57% в спектре композита ПУМ-3/30ПВХ по сравнению с системой ПУМ-2/30ПВХ, свидетельствует об усилении образования межфазных ВС. При увеличении концентрации ПВХ в смеси до 70% значения A_{NH} , D_A и D_{1600} снижаются, т.е. совместимость полимеров ухудшается. Сравнительная оценка изменений в спектрах бинарных полимерных систем показала, что в смесях с ПВХ формируется более слабая сетка ВС, чем с LiCl и энергия межфазных взаимодействий в композитах зависит от концентрации ЖС и снижается в ряду эластомеров ПУМ-3 > ПУМ-2 > ПУМ-1.

Взаимосвязь между полимер-полимерной совместимостью и химической структурой ПУМ подтверждается данными вискозиметрии. Макромолекулы ПВХ в растворе ДМФА принимают форму клубков со степенью свёрнутости 0,505 [13]. Вязкость растворов смесей полимеров ПУМ-1/ПВХ вследствие отсутствия сильных межмолекулярных взаимодействий находится практически на уровне аддитивных значений. В растворах смесей ПУМ-2 и ПУМ-3 (рис. 2) наблюдается положительное отклонение $\Delta\eta$, что свидетельствует об образовании разветвлённых ассоциатов макромолекул, размер которых увеличивается при повышении концентрации полярных ЖС в эластомере.

Структурообразование в разбавленных растворах обусловлено тем, что энергия взаимодействий разноимённых макромолекул полимеров больше энергии взаимодействий между макромолекулами гомополимеров и растворителем. Эффективный размер надмолекулярных образований зависит от соотношения полимеров в смеси, и наиболее сильное структурообразование наблюдается в растворах ПУМ-3 с содержанием 15–30% ПВХ ($\Delta\eta = 15-17\%$), а в области средних составов несколько ухудшается.

Межфазные взаимодействия влияют на фазовое расслоение, плотность упаковки макромолекул в полимерных системах и прочностные свойства композитов. Плотность и прочность при разрыве композитов ПУМ-1/ПВХ находятся на уровне аддитивных значений. Максимальные отклонения плотности и прочности композитов от аддитивных значений ($\Delta\rho$ и $\Delta\sigma$ определяли по методике [14]) наблюдаются в системах на основе ПУМ-3 с содер-

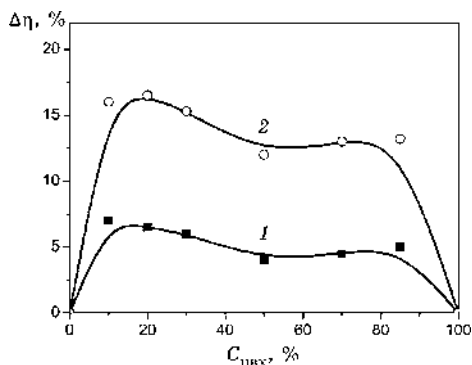


Рис. 2. $\Delta\eta$ в зависимости от состава для разбавленных растворов ПУМ-2/ПВХ (1) и ПУМ-3/ПВХ (2).⁴

жанием 30–50% ПВХ (рис. 3), что дополнительно подтверждает формирование энергетически наисильнейших ВС на границе раздела фаз, приводящих к значительному упрочнению композитов.

Исследование морфологии композитов с содержанием 30% ПВХ методом сканирующей электронной микроскопии показало (рис. 4), что при увеличении концентрации полярных ЖС в макроцепи эластомеров с 12,5 до 48% максимальный размер дисперсной фазы термопласта в эластомерной матрице уменьшается с 0,3–3,5 мкм в ПУМ-1 до 0,12–0,70 мкм в ПУМ-2 и до наноразмерной величины (30–40 нм) в ПУМ-3.

В полиуретановых термоэластопластах домены жёстких блоков размером до 10 нм являются узлами физической сшивки, усиливающими прочность эластомерной матрицы [12]. В нанокompозите ПУМ-3/30ПВХ несмотря на присутствие незначительного количества ассоциатов ЖС ($\alpha = 3\%$) основную роль усиливающегося наполнителя выполняют наночастицы хлорсодержащего полимера, и упрочнение композита определяется энергией межфазных взаимодействий.

4. ВЫВОДЫ

Проведённые исследования показали значительное влияние концентрации полярных жёстких сегментов в ПУМ на межмолекулярные взаимодействия с неорганической солью LiCl и ПВХ. Повышение концентрации протонодонорных групп в макроцепи эластомера способствует росту энергии межфазных взаимодействий с хлоркомпонентом, формированию в бинарных полимерных системах с содержанием 30–40% ПВХ наногетерогенной структуры и упрочнению композита.

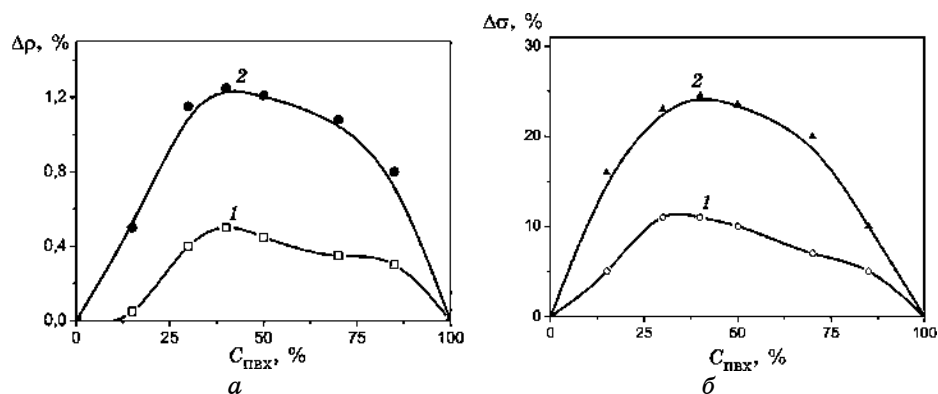


Рис. 3. Композиционная зависимость $\Delta\rho$ (а) и $\Delta\sigma$ (б) для смесей ПУМ-2/ПВХ (1) и ПУМ-3/ПВХ (2).⁵

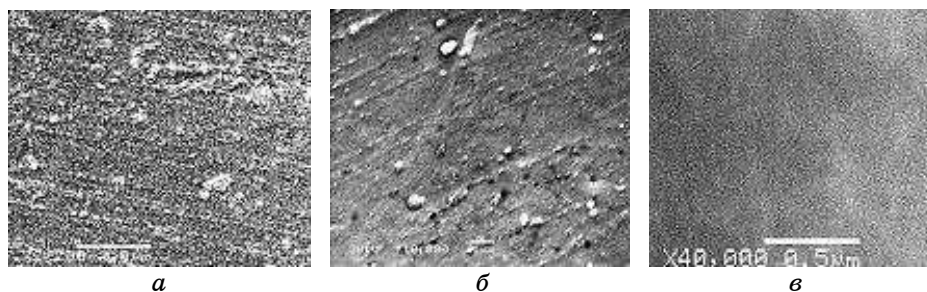


Рис. 4. СЭМ-изображения смесей ПУМ-1/30ПВХ (а), ПУМ-2/30ПВХ (б) и ПУМ-3/30ПВХ (в).⁶

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, *Межфазные явления в полимерах* (Киев: Наукова думка: 1972).
2. Т. Л. Малышева, *Полимерный журнал*, **32**, № 3: 229 (2010).
3. F. Xiao, D. Shen, and X. Zhang, *Polymer*, **28**, No. 13: 2335 (1987).
4. Т. Л. Малышева, С. В. Головань, *Украинский химический журнал*, **75**, №11: 63 (2009).
5. T. L. Malysheva, S. V. Golovan, and D. L. Starokadomsky, *Open J. Organic Polymer Materials*, **3**: 1 (2011).
6. Т. Л. Малышева, С. В. Головань, Д. А. Климчук, *Полимерный журнал*, **34**, № 1: 29 (2012).
7. Т. Л. Малышева, С. В. Головань, Д. А. Климчук, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **10**, вып. 4: 687 (2012).
8. Т. Л. Малышева, С. В. Головань, Д. А. Климчук, *Полимерный журнал*, **34**, № 1: 241 (2012).
9. Г. М. Коноплянко, И. М. Кафенгауз, Е. Петров, *Химия и технология полиуретанов* (Владимир: 1972).

10. О. В. Николаева, Т. В. Будтова, Л. М. Калюжная, *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **41**, № 7: 1176 (1999).
11. В. Н. Ватулев, С. В. Лаптий, Ю. Ю. Керча, *Инфракрасные спектры и структура полиуретанов* (Киев: Наукова думка: 1987).
12. Ю. Ю. Керча, *Физическая химия полиуретанов* (Киев: Наукова думка: 1979).
13. С. М. Сафронов, Е. М. Березина, Г. А. Терентьева, *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, № 5: 751 (2001).
14. Т. Л. Малышева, С. В. Головань, *Композиционные материалы в промышленности*, **1**: 277 (2009).

REFERENCES

1. Yu. S. Lipatov, *Mezhfaznyye Yavleniya v Polimerakh* (Kiev: Naukova Dumka: 1972) (in Russian).
2. T. L. Malysheva, *Polimernyi Zhurnal*, **32**, No. 3: 229 (2010) (in Russian).
3. F. Xiao, D. Shen, and X. Zhang, *Polymer*, **28**, No. 13: 2335 (1987).
4. T. L. Malysheva and S. V. Golovan, *Ukrainskiy Khimicheskii Zhurnal*, **75**, No. 11: 63 (2009) (in Russian).
5. T. L. Malysheva, S. V. Golovan, and D. L. Starokadomsky, *Open J. Organic Polymer Materials*, **3**: 1 (2011).
6. T. L. Malysheva, S. V. Golovan, and D. A. Klimchuk, *Polimernyi Zhurnal*, **34**, No. 1: 29 (2012) (in Russian).
7. T. L. Malysheva, S. V. Golovan, and D. A. Klimchuk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **10**, Iss. 4: 687 (2012) (in Russian).
8. T. L. Malysheva, S. V. Golovan, and D. A. Klimchuk, *Polimernyi Zhurnal*, **34**, No. 1: 241 (2012) (in Russian).
9. G. M. Konoplyanko, I. M. Kafengauz, and E. Petrov, *Khimiya i Tekhnologiya Poliuretanov* (Vladimir: 1972) (in Russian).
10. O. V. Nikolaeva, T. V. Budtova, and L. M. Kalyuzhnaya, *Vysokomolekulyarnyye Soedineniya. Ser. A*, **41**, No. 7: 1176 (1999) (in Russian).
11. V. N. Vatulev, S. V. Laptiy, and Yu. Yu. Kercha, *Infrakrasnyye Spektry i Struktura Poliuretanov* (Kiev: Naukova Dumka: 1987) (in Russian).
12. Yu. Yu. Kercha, *Fizicheskaya Khimiya Poliuretanov* (Kiev: Naukova Dumka: 1979) (in Russian).
13. S. M. Safronov, E. M. Berezina, and G. A. Terent'eva, *Vysokomolekulyarnyye Soedineniya. Ser. A*, **43**, No. 5: 751 (2001) (in Russian).
14. T. L. Malysheva and S. V. Golovan, *Kompozitsionnyye Materialy v Promyshlennosti*, **1**: 277 (2009) (in Russian).

*Institute of High-Molecular Compounds Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
Kharkiv Highway, 48,
02160 Kyiv, Ukraine*

¹ **TABLE 1.** Chemical composition and mechanical properties of PUUs.

² **Fig. 1.** FTIR spectra of PUU-1 (1), PUU-1/30PVC (2), PUU-2 (3), PUU-2/LiCl (4), PUU-2/30PVC (5), PUU-2/70PVC (6), PUU-3 (7), PUU-3/LiCl (8), PUU-3/30PVC (9) and PUU-3/70PVC (10).

³ **TABLE 2.** The FTIR spectral characteristics of selected bands of PUUs and the composites.

⁴ **Fig. 2.** $\Delta\eta$ versus composition dependence for dilute solutions of PUU-2/PVC (1) and PUU-3/PVC (2).

⁵ **Fig. 3.** The compositional dependence of $\Delta\rho$ (a) and $\Delta\sigma$ (b) for PUU-2/PVC (1) and PUU-3/PVC (2) blends.

⁶ **Fig. 4.** SEM images of PUU-1/30PVC (a), PUU-2/30PVC (b) and PUU-3/30PVC (c) blends.