

PACS numbers: 61.25.hk, 61.41.+e, 68.35.Np, 68.37.Hk, 68.55.am, 78.30.Jw, 78.67.Sc

Олігомер-полімерні нанокompозити на основі олігоуретансечовин і полівінілхлориду

Т. Л. Малишева, О. Л. Толстов

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

Вивчено вплив молекулярної маси олігоуретансечовин (ОУС) з кінцевими аміногрупами на морфологію та механічні властивості олігомер-полімерних сумішей з полівінілхлоридом (ПВХ), стабілізованих водневими зв'язками. ОУС синтезували на основі олігоокситетраметиленгліколю (ММ 1000), 2,4-толуїлендіізоціанату та за надлишку подовжувача ланцюга 4,4'-діамінодифенілметану двостадійним методом у розчині диметилформаміду (ДМФА). Для порівняння досліджено поліуретансечовину (ПУС) лінійної будови, синтезовану з використанням тих самих компонентів при мольному співвідношенні макродіізоціанату до діаміну 1:1. Суміші з вмістом 3% LiCl або 10–90% ПВХ одержували з розчинів у ДМФА. Внутрішньо- та міжмолекулярні водневі зв'язки в ОУС, ПУС і композитах досліджували методом ІЧФ-спектроскопії. Встановлено, що в ОУС/LiCl і олігомер-полімерних сумішах формується більш сильна сітка міжфазних водневих зв'язків у порівнянні з ПУС/LiCl і полімер-полімерною системою завдяки участі NH_2 - і NH -груп жорстких сегментів ОУС у міжфазних взаємодіях з полярними групами ПВХ. Дослідження морфології композитів методом СЕМ показало, що максимальний розмір частинок дисперсної фази ПВХ в полімер-полімерній суміші з вмістом 30% термопласту складає близько 150 мкм, а наявність сильних міжфазних взаємодій в олігомер-полімерній системі приводить до диспергування дискретної фази компонентів до наногетерогенного рівня. Сумісність компонентів у суміші зменшується при збільшенні молекулярної маси ОУС і пониженні концентрації аміногруп, а також при вмісті ПВХ більше 50%. Міцність при розтягуванні одержаних олігомер-полімерних нанокompозитів перевищує адитивні значення на 50–60%.

In this article, we are studied an effect of molecular weight of amine-terminated oligo(urethane-urea)s (OUU) on the morphology and mechanical properties of the oligomer–polymer blends with poly(vinyl chloride) (PVC) stabilized by hydrogen bonding. OUU are fabricated from

poly(tetramethylene glycol) (PTMG) with a molecular weight of 1000, 2,4-tolylene diisocyanate (TDI) and excess of 4,4'-methylenedianiline (MDA) as a chain extender via conventional two-step 'prepolymer' approach in N,N-dimethylformamide (DMF) solution. For comparative purpose, the linear poly(urethane-urea) (PUU) is synthesized from PTMG, TDI and MDA using the same synthesise pathway at a molar ratio of isocyanate-terminated prepolymer to diamine of 1:1. The polymer-composite films with 3% (by weight) LiCl or 10–90% (by weight) PVC are prepared using solution casting technique from DMF. A presence of intra- and intermolecular hydrogen bonding (HB) in neat OUU and the composites is studied by FTIR. It is find out a formation of stronger H-bonding network in OUU/LiCl and oligomer–polymer blends in comparison with PUU/LiCl and polymer–polymer blends due to participation of the NH₂ and NH groups of OUU rigid segments in interfacial interactions with polar groups of PVC. Studying the morphology by SEM demonstrates that a maximum size of the particles of dispersed PVC phase in polymer–polymer blends with 30% of PVC is as high as 150 μm, whereas the strong interfacial interactions in oligomer–polymer blends provide an efficient dispersing of the components and reducing their particle size to nanoscale level. Compatibility of the components reduces at increasing molecular weight of OUU and decreasing NH₂-groups' content, and PVC content increases above 50%. Experimental tensile strength of oligomer–polymer nanocomposites obtained overcomes a theoretical one by 50–60%.

Ключові слова: олігомер-полімерні суміші, олігоуретансечовина, полівінілхлорид, міжфазні взаємодії, морфологія, нанокомпозит.

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

(Отримано 22 вересня 2020 р.)

1. ВСТУП

Полімерні матеріали на основі полівінілхлориду та кополімерів вінілхлориду в теперішній час складають приблизно чверть усього світового виробництва пластичних мас. Інтенсивне поширення цих матеріалів і швидке зростання виробництва їх зумовлені порівняно низькою вартістю, гарними фізико-механічними й електричними властивостями, хемічною стійкістю, унікальною здатністю до модифікування властивостей шляхом введення різних низькомолекулярних, олігомерних і високомолекулярних добавок, різноманітними галузями застосування, а також можливістю одержання матеріалів і виробів практично усіма відомими способами перероблення полімерних матеріалів.

Перспективним напрямом у поліпшенні технології виготовлення полімерних матеріалів з новими експлуатаційними властивос-

тями є модифікування ПВХ олігомерними добавками, які характеризуються, з одного боку, меншою леткістю на відміну від традиційних низькомолекулярних пластифікаторів, а з іншого — спрощеною технологією введення їх на відміну від високомолекулярних еластомерів, і, як відомо, взаємна розчинність полімерних систем підвищується з пониженням молекулярної маси полімерів [1]. В останні роки широкий розвиток отримав спосіб модифікування композиційних матеріалів на основі ПВХ реакційноздатними сполуками. При цьому використовують ненасичені олігомери, які містять різну кількість подвійних зв'язків вздовж ланцюга, і насичені олігомери з реакційноздатними групами. Ненасичені олігомери (олігоетеракрилати) з різною реакційною здатністю зазвичай використовуються в процесах переробки суспензійного ПВХ для підвищення теплостійкості, морозостійкості, забезпечення прозорості плівок, регулювання ступеня жорсткості й адгезійної міцності [2]. Відоме модифікування ПВХ олігомерними каучуками [3], епоксидними олігомерами [4], епоксиретанами [5, 6], олігоетерами [2], фосфоровмісними олігоуретанами й олігосечовинами [7], олігомерними силоксанами [8].

Найбільший інтерес для модифікування ПВХ представляють поліуретанові еластомери й олігоуретани (ОУ), оскільки можливість варіювання природи та вмісту полярних груп у складі цих продуктів уможливило використання їх як високоефективних поліфункціональних пластифікаторів і одержування композиційних матеріалів з найціннішим поєднанням експлуатаційних властивостей: високою міцністю, абразивостійкістю, довговічністю. Використання олігоуретанів як стабілізуювальних і пластифікуювальних добавок ПВХ досліджено у роботах [9–12]. Встановлено, що введення олігоестеруретанів з кінцевими гідроксильними групами спричиняє екстремальну зміну властивостей композитів, таких як межа розривної міцності, відносне подовження, температури склування та термічного розкладання. За введення ОУ з молекулярною масою близько 4000 у кількості 5 масових частин композити мають оптимальні фізико-механічні властивості за рахунок утворення міцних фізичних зв'язків між функціональними групами полімеру й олігомеру. Подальше збільшення молекулярної маси ОУ призводить до зменшення їхньої ефективності як пластифікаторів, і при вмісті більше 5% олігомеру різко погіршуються реологічні властивості та знижується міцність композитів внаслідок розшарування компонентів у системі. Деяко іншим чином відбуваються зміни характеристик композицій з ОУ на основі олігоетеру: в області низького вмісту модифікатора спостерігається пониження в'язкості та температури склування, тобто проявляється ефект типової фізичної пластифікації. Таким чином, для забезпечення поліпшення технологічних і фізико-

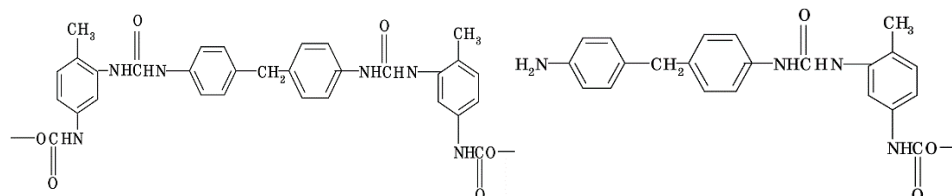
механічних властивостей ПВХ-композитів пропонується використання 3–5% лінійних ОУ.

В наших попередніх роботах з дослідження сумішей поліуретанових еластомерів з ПВХ [13–15] вперше встановлено вплив будови та концентрації полярних уретансечовинних сегментів у поліуретансечовинах (ПУС) на їхню сумісність з ПВХ і завдяки формуванню сильних міжфазних взаємодій у полімер-полімерній системі було створено нанокомпозити, які за механічними властивостями перевершують відомі ПУ–ПВХ-суміші, а також є більш дешевими аналогами поліуретанових термопластів.

Метою даної роботи є дослідження впливу молекулярної маси олігоуретансечовин (ОУС) з кінцевими аміногрупами на сумісність з ПВХ, а також структуру та фізико-механічні властивості композитів.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Для одержання олігомер-полімерних систем використовували ОУС, що синтезували взаємодією макродіізоціанату на основі олігоокситетраметиленгліколю молекулярної маси 1000 (ОТМГ-1000) і 2,4-толуїлендіізоціанату (ТДІ) з надлишком 4,4'-дифенілметандіаміну (ДФМДА) у диметилформаміді (ДМФА). Синтезу ОУС і визначення концентрації кінцевих аміногруп проводили за методикою [16]. ОУС містять внутрішньоланцюгові (ВЖС) і кінцеві (КЖС) жорсткі сегменти наступної будови:



У складі ВЖС містяться 2 моля ТДІ й 1 моль ДФМДА, а в складі КЖС — 1 моль ТДІ й 1 моль ДФМДА, і, відповідно, жорсткі сегменти відрізняються кількістю протонівмісних груп. Для порівняння досліджено лінійний полімер ПУС, синтезований з тих самих компонентів при мольному співвідношенні макродіізоціанату до діаміну 1:1 у ДМФА. Початкові компоненти очищували за традиційними для синтезу ПУС методиками. Питому в'язкість у ДМФА ($\eta_{\text{внт}}$), концентрацію аміногруп і деформаційно-механічні властивості олігомерів і еластомеру представлено у табл. 1.

Для створення композитів використовували ПВХ з концентрацією Хлору, за даними елементної аналізи, у 56,3% і середньов'язкісною молекулярною масою у 80000. Літій хлорид (мар-

ТАБЛИЦЯ 1. Основні характеристики та механічні властивості ОУС і ПУС.¹

Зразок	$\eta_{\text{пит}}$, м ³ /кг	Концентрація аміногруп, %	σ , МПа	E_{100} , МПа	ϵ , %	$l_{\text{ост}}$, %	Густина, 10 ³ кг/м ³
ОУС-1	0,020	1,80	5,0	4,9	120	20	1,125
ОУС-2	0,032	0,65	15,0	8,0	400	15	1,114
ПУС	0,087	—	45	10,0	450	10	1,110

ки «х.ч.») сушили за температури у 800°C до постійної ваги.

Плівкові матеріали товщиною у 200–300 мкм для механічних досліджень одержували методом поливу 20%-розчинів сумішей компонентів у ДМФА на фторопластову підкладинку з подальшим сушінням за температури у 70°C до постійної ваги. Концентрації компонентів у композиції наведено у масових відсотках.

ІЧ-спектри ОУС, ПУС і композитів одержували за допомогою спектрометра «Тензор-37» з Фур'є-перетворенням у діапазоні хвиль 400–4000 см⁻¹. Плівкові зразки товщиною у 10–15 мкм одержували з розчину ДМФА на фторопластових підкладинках з наступним термообробленням за температури у 70°C до повного видалення розчинника.

Дослідження надмолекулярної структури поверхні композитів проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа марки JEOL JSM 6060.

Вимірювання механічних характеристик (межі міцності при розтягуванні, модуля пружності при 100%-подовженні, відносного подовження, залишкової деформації) проводили на універсальній машині FU-1000 за швидкості переміщення затискачів у 35 мм/хв відповідно до ГОСТ 14236-81.

3. РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що в олігоетеруретансечовинах, аналогічно блочним полімерам, відбувається мікрофазове розшарування несумісних жорстких і гнучких сегментів, і ступінь сегрегації жорстких сегментів (ЖС) залежить від їхньої будови, концентрації та молекулярної маси олігомеру [16,17]. В ОУС нижче критичної молекулярної маси та за відсутності сітки зачеплень між макромолекулами асоціація ЖС підвищується [17]. Дослідження ОУС і ПУС методом ширококутового та малокутового рентгенівських розсіювань показало, що зразки є гетерогенними й аморфними з періодом макроградниць $L_{n=1} = 9,8$ нм, $L_{n=3} = 9,8$ нм, $L_{\text{ПУС}} = 8,2$ нм [16]. В ОУС-1 і ОУС-2 концентрація ЖС складає 38–40%, а в ПУС-1 —

близько 35%.

Формування сітки водневих зв'язків (ВЗ) у олігомер-полімерних і полімер-полімерних сумішах досліджували методом ІЧФ-спектроскопії. Розподіл С=О-груп по енергіях зв'язування ВЗ оцінювали за смугою $A_{\text{мід1}}$, а загальну кількість NH-груп, які утворюють ВЗ, — за смугою валентних коливань NH-груп в області 3200–3500 см^{-1} . По відношенню інтегральної інтенсивності смуги поглинання асоційованих сечовинних карбонільних груп в області 1638–1640 см^{-1} , що зв'язані ВЗ і знаходяться в жорстких сегментних доменах ($\text{C}=\text{O}_{cb}$), до інтегральної інтенсивності смуги карбонільних груп проводили відносну оцінку ступеня сегрегації ЖС (α) в олігоетерній матриці. Як внутрішній стандарт використовували смугу деформаційних коливань С–Н-метильної групи в області 1370–1375 см^{-1} . Інтегральну інтенсивність смуги

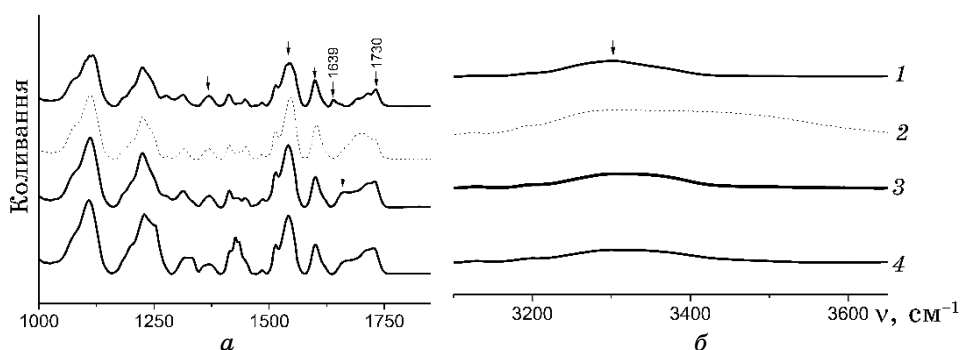


Рис. 1. ІЧ-спектри еластомеру ПУС (1) і сумішей ПУС/LiCl (2), ПУС/30ПВХ (3), ПУС/70ПВХ (4).²

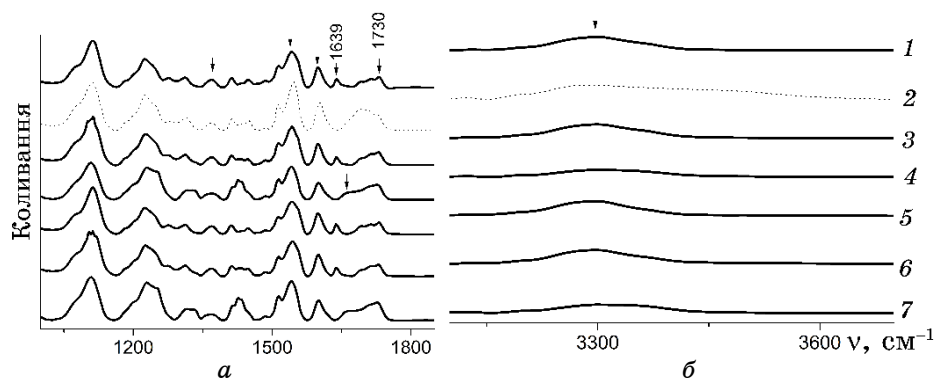


Рис. 2. ІЧ-спектри ОУС-1 (1), ОУС-1/LiCl (2), ОУС-1/30ПВХ (3), ОУС-1/70ПВХ (4), ОУС-2 (5), ОУС-2/30ПВХ (6), ОУС-2/70ПВХ (7).³

зв'язаних ВЗ NH_b -груп (A_{NH}) розраховували за методикою [14].

ІЧ-спектри ПУС і сумішей із вмістом 3% LiCl та ПВХ наведено на рис. 1, а ОУС-1, ОУС-2 й їхніх сумішей — на рис. 2.

Смуги валентних (ν) і деформаційних (δ) коливань, а також інтенсивності характеристичних смуг в ІЧ-спектрах ОУС-1, ОУС-2, ПУС і композитах наведено в табл. 2.

Як видно з рис. 1, в спектрі високомолекулярного полімеру наявна смуга 1639 см^{-1} , і частка $\text{C}=\text{O}_{cb}$ складає 9%. Невисокий ступінь сегрегації жорстких сегментів в еластомерній матриці пов'язаний з наявністю в їхньому складі 2,4-толуїлендіізоціанату з асиметричною будовою молекули і великої кількості змішаної фази внаслідок утворення водневих зв'язків між NH -групами жорсткого сегмента й атомами Оксигену гнучкого сегмента еластомеру. В ОУС-1 частка $\text{C}=\text{O}_{cb}$ підвищується до 15% як результат зростання концентрації ЖС і зменшення впливу сітки зачеплень макромолекул на їхню сегрегацію. При збільшенні молекулярної маси олігомеру ОУС-2 відбувається підвищення сегрегації жорстких сегментів, і частка $\text{C}=\text{O}_{cb}$ зростає до 19%. Підвищення сегрегації ЖС зумовлено зменшенням в олігомері вмісту КЖС і збільшенням концентрації ВЖС, яким властиві сильніші міжмолекулярні взаємодії. Відомо [16], що сполука, яка моделює ВЖС, характеризується ендотермічним високотемпературним переходом при 247°C , а сполука, що моделює КЖС, має ендотермічний перехід при 182°C . Іншими словами, для ВЖС характерні сильніші міжмолекулярні взаємодії, ніж для КЖС.

Отже, істотні відмінності в будові, концентрації ЖС і молекулярній масі сполук мають впливати на сумісність компонентів в

ТАБЛИЦЯ 2. Хвилеві числа й інтенсивності характеристичних смуг в ІЧ-спектрах ОУС-1, ОУС-2, ПУС і композитах.⁴

Зразок	$\text{C}=\text{O}_{cb}$		$\text{C}=\text{O}_f$	NH_b			Амід 11		D_{1600}
	D_{cb}	$\alpha, \%$	D_{1730}	$\nu, \text{см}^{-1}$	D_{NH}	A_{NH}	$\delta, \text{см}^{-1}$	D_A	
ОУС-1	1,00	15,0	1,50	3298	1,50	8,2	1542	4,28	2,60
ОУС-1/LiCl	—	—	2,22	3283	1,69	11,3	1547	6,80	3,89
ОУС-1/30ПВХ	0,92	11,0	1,67	3297	1,58	9,0	1543	4,70	2,80
ОУС-1/70ПВХ	—	—	2,35	3296	0,87	6,0	1541	4,96	2,61
ОУС-2	1,23	19,0	1,56	3296	1,60	8,9	1542	4,34	2,76
ОУС-2/30ПВХ	1,05	14,7	1,60	3296	1,61	9,2	1542	4,65	2,85
ОУС-2/70 ПВХ	—	—	2,86	3298	1,36	6,6	1542	5,95	3,09
ПУС	0,71	9,0	1,65	3300	1,40	7,8	1544	4,49	2,63
ПУС/LiCl	—	—	1,89	3300	2,10	10,0	1546	5,87	3,19
ПУС/30ПВХ	—	—	2,59	3300	1,27	8,0	1541	5,64	2,91
ПУС/70ПВХ	—	—	2,56	3298	1,20	7,0	1541	5,49	2,80

олігомер-полімерній системі.

Для порівняльної оцінки протонодонорної здатності груп у ЖС проведено спектральну аналізу сумішей олігомеру ОУС-1 і еластомеру ПУС з неорганічною сіллю LiCl. Відомо [18], що завдяки малому радіусу йонів Li⁺ (0,6 Å) вони здатні утворювати стабільні зв'язки з атомами Оксигену (Li⁺-O⁻) різноманітних органічних і неорганічних сполук. Менш поширено дані про координацію йонів Li⁺ з атомами Нітрогену (Li⁺-N⁻) в аліфатичних та ароматичних амінах у неводних середовищах. У більшості відомих випадків координаційне число Li⁺ у комплексах дорівнює 4, 5 або 6. У роботі [14] відзначається, що з утворенням сильних міжмолекулярних зв'язків NH⁺...Cl⁻ в системах ПУС/LiCl спостерігається повне руйнування доменної структури еластомеру та підвищення інтенсивності C=O неасоційованих уретанових (1730 см⁻¹) і сечовинних (1665–1670 см⁻¹) груп. Спектральне положення смуги валентних коливань NH_b-груп зсувається у низькочастотну область спектру та зростає її інтегральна інтенсивність, а також підвищується інтенсивність смуги Амід II та смуг валентних коливань C=C бензенового кільця при 1600 і 1450 см⁻¹ внаслідок спряження NH-груп з π-електронами ароматичного кільця. Енергія ВЗ між галоген-аніонами та NH уретансечовинних груп, як відомо [19], у 1,3–1,4 рази більше, ніж в асоціаті уретан–уретан. Густина сітки ВЗ в сумішах з ПВХ, у порівнянні з системами, що містять неорганічну сіль, істотно знижується та залежить від будови, концентрації й енергії когезії асоціатів ЖС.

При введенні 3% неорганічної солі в ОУС-1 і ПУС у спектрах зникає смуга при 1639 см⁻¹, тобто асоціати ЖС руйнуються повністю, а збільшення інтенсивності смуги 1690 см⁻¹ пов'язане з утворенням комплексів між катіонами Li⁺ й атомами Оксигену карбонільних груп. Також у спектрах підвищується оптична густина смуги Амід II (D_A) і смуги валентних коливань C=C бензенового кільця при 1600 см⁻¹ (D_{1600}), що свідчить про участь NH уретансечовинних груп в утворенні ВЗ з аніонами Хлору неорганічної солі. Спектральне положення смуги валентних коливань зв'язаних NH_b-груп у спектрі олігомеру зсувається у низькочастотну область спектру від 3298 до 3283 см⁻¹ і при цьому зростає її інтегральна інтенсивність на 37,8%, тоді як положення смуги валентних коливань NH_b-груп (3300 см⁻¹) у спектрі полімеру не змінюється, а A_{NH} зростає на 28%. Очевидно, що в олігомерній системі ОУС-1/LiCl утворюється сітка з більш сильними міжмолекулярними взаємодіями, ніж у полімерній системі ПУС/LiCl.

При введенні 30% ПВХ в ОУС-1 асоціати ЖС олігомеру частково руйнуються і α знижується на 8%. Незважаючи на незначний рівень участі NH уретансечовинних груп в утворенні ВЗ з хлорвмісним полімером, інтегральна інтенсивність NH_b-груп зро-

стає з 8,2 до 9,0. Підвищення A_{NH} і когезійної міцності суміші (рис. 4, *a*) можна пояснити участю аміногруп олігомеру у формуванні сітки сильних міжфазних взаємодій. Дійсно, в роботі [20] повідомляється про утворення водневих зв'язків між NH_2 -групами *o*-толуїдину (4,4'-діаміно-3,3'-диметилдифеніл) і полярними групами $-\text{CHCl}-$ ПВХ. Саме цим пояснюють підвищення міцності композиту при збільшенні концентрації ароматичного діаміну у ПВХ [21]. Крім того, відомо [22], що реакції амінування та заміщення атомів Хлору у ПВХ за присутності ароматичних діамінів перебігають за температури вище 100°C . Отже, в утворенні сітки міжфазних ВЗ в системі ОУС-1/30ПВХ беруть участь кінцеві аміногрупи та частково протонодонорні NH -уретансечовинні групи олігомеру (D_A та D_{1600} зростають на 9,8% і 7,7% відповідно, а A_{NH} — на 9,7%). При збільшенні концентрації ПВХ в суміші до 70% асоціяти ЖС руйнуються повністю, в спектрі композиту з'являється смуга при 1665 см^{-1} і зростає D_{1730} . В спектрах олігомеру ОУС-2 та його сумішах з ПВХ відбуваються аналогічні зміни, а в ОУС-2/30ПВХ утворюється сітка ВЗ з меншою енергією (D_A та D_{1600} зростають на 7% і 3% відповідно, а A_{NH} — на 3,3%).

У порівнянні з ОУС при введенні 30% ПВХ в ПУС асоціяти ЖС руйнуються майже повністю. Цей факт можна пояснити впливом молекулярної маси та міжмолекулярних зачеплень на фазове розшарування термодинамічно несумісних блоків в еластомері й утворення асоціатів ЖС з меншою енергією когезії. В роботі [17] встановлено, що тепловий ефект ендотермічного процесу дисоціації ЖС (ΔH) вище критичної молекулярної маси понижується й асимптотично наближається до високомолекулярного полімеру ($\Delta H_{\text{ОУС}} (\eta_{\text{пит}} 0,02\text{ м}^3/\text{кг}) = 80\text{ кДж/кг}$, $\Delta H_{\text{ПУС}} = 21\text{ кДж/кг}$). Руйнування внутрішньомолекулярних ВЗ в ЖС і утворення нової сітки міжфазних ВЗ за участю NH уретансечовинних груп (D_A і D_{1600} зростають на 25,6% і 10,6% відповідно) призводить до того, що в суміші ПУС/30ПВХ A_{NH} підвищується лише на 2,5%. Таким чином, в олігомер-полімерних системах утворюється сітка з більшою енергією міжфазних ВЗ, ніж у полімер-полімерній суміші завдяки присутності в ОУС високополярних кінцевих аміногруп.

Дослідження морфології композитів методом сканувальної електронної мікроскопії показало, що максимальний розмір частинок дисперсної фази ПВХ в полімер-полімерній суміші ПУС/30ПВХ складає близько 150 мкм (рис. 3, *a*), а в олігомер-полімерній системі ОУС-1/30ПВХ понижується до 20–30 нм (рис. 3, *б*). В еластомерній матриці олігомеру ОУС-1 присутні дисперговані нанорозмірні асоціати ЖС і частинки термопласту.

Як видно з рис. 3, *в*, сумісність компонентів в олігомер-

полімерній суміші при збільшенні концентрації ПВХ до 60% погіршується, і, як результат, активно відбуваються процеси фазового розшарування.

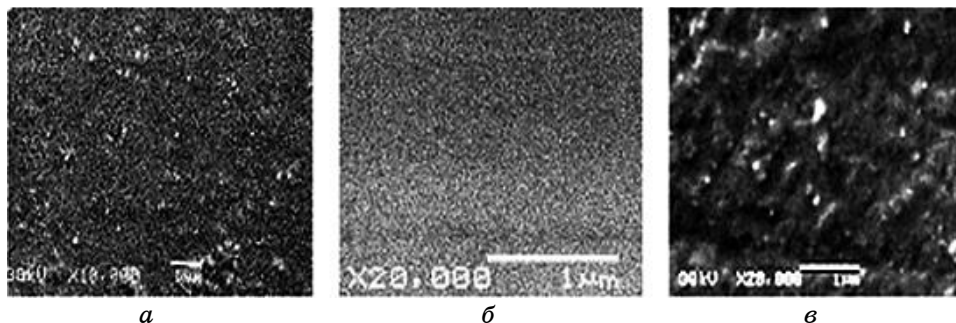


Рис. 3. Мікрофотографії композитів ПУС/30ПВХ (а), ОУС-1/30ПВХ (б), ОУС-1/60ПВХ (в).⁵

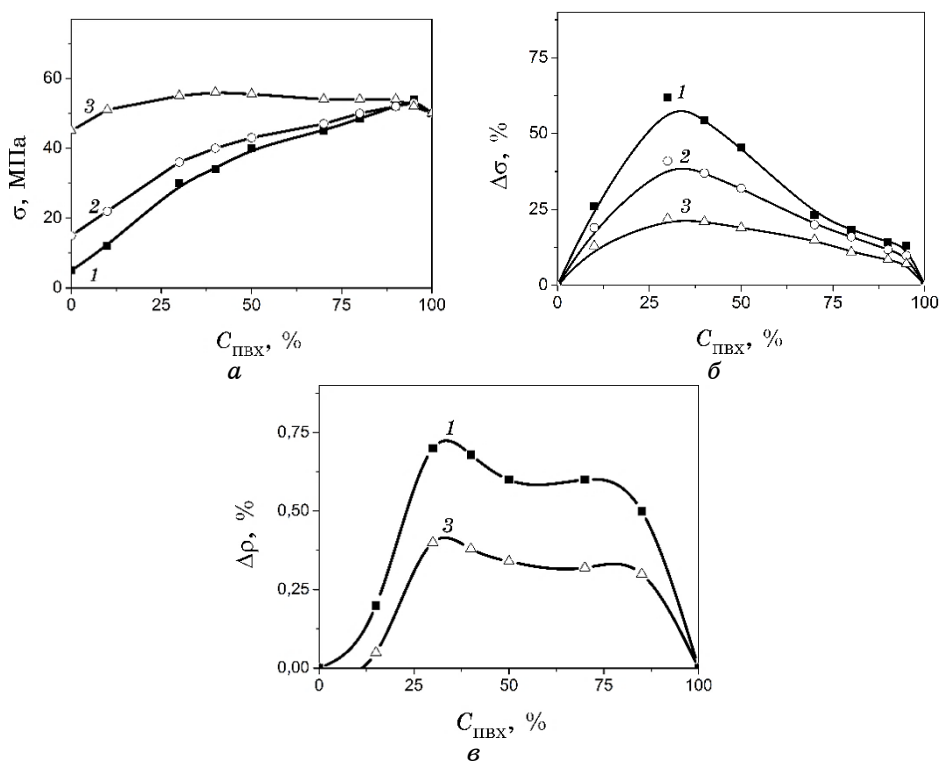


Рис. 4. Залежність міцності (а), $\Delta\sigma$ (б) та $\Delta\rho$ (в) композитів від складу ОУС-1/ПВХ (1), ОУС-2/ПВХ (2) і ПУС/ПВХ (3).⁶

Особливості надмолекулярної структури та щільність пакування макромолекул в олігомер-полімерних і полімер-полімерних системах визначають механічні властивості композитів.

Як видно з рис. 4, максимальне відхилення міцності ($\Delta\sigma$) та густини ($\Delta\rho$) композитів від відповідних адитивних значень (визначали за методикою [14]) спостерігається в системах ОУС-1 з вмістом 30–40% ПВХ, що є додатковим свідченням формування у даній системі енергетично більш сильних ВЗ на роздільчій межі фаз.

Зі зростанням молекулярної маси та зменшенням концентрації кінцевих аміногруп в ОУС-2 показники міцності сумішей із ПВХ, у порівнянні з ОУС-1, погіршуються. Наявність у полімер-полімерній суміші міжфазних взаємодій за участю переважно NH уретансечовинних груп викликає менш значне підвищення міцнісних характеристик композитів у всьому діапазоні складів. У поліуретанових термоеластопластах вузлами фізичної сітки є домени жорстких блоків розміром до 10 нм, а в олігомер-полімерній системі ОУС-1/30ПВХ — асоціати ЖС і нанорозмірна фаза ПВХ. Отже, сильні міжфазні взаємодії за участю NH_2 й NH уретансечовинних груп олігомеру та полярних груп ПВХ приводять до підвищення міцності нанокompозиту ОУС-1/30ПВХ на 60% від адитивних значень. Згідно з даними ІЧ-спектроскопії та СЕМ-аналізи, при перевищенні вмісту ПВХ в суміші більше 50% сумісність компонентів погіршується, а міцність композитів знижується.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, проведені дослідження показали значний вплив концентрації протонодонорних NH_2 і NH уретансечовинних груп в ОУС на їхню сумісність з ПВХ. Пониження молекулярної маси ОУС з кінцевими аміногрупами сприяє зростанню енергії міжфазних водневих зв'язків з хлорвмісним полімером, формуванню в олігомер-полімерній суміші з вмістом 30–40% ПВХ наногетерогенної структури й істотному зміцненню композиту.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Б. Г. Задонцев, С. А. Ярошевский, С. М. Межиковский, *Пластические массы*, 5: 9 (1984).
2. Л. Н. Муратова, М. С. Акутин, С. Н. Ильин, *Пластические массы*, 10: 11 (1983).
3. В. Ю. Масюров, В. С. Осипчик, Е. Д. Лебедева, В. С. Глуховской, *Пластические массы*, 3: 22 (2005).
4. В. Ф. Матюшов, М. Я. Авиновицкая, Г. И. Хмеленко, *Украинский хими-*

- ческий журнал, 55, № 8: 865 (1989).
5. Л. А. Абрахманова, В. Х. Фахрутдинова, В. Г. Хозин, *Пластические массы*, 6: 58 (1980).
 6. С. М. Дивгун, Т. П. Боронина, И. И. Гейсман, *Пластические массы*, 7: 41 (1988).
 7. И. В. Коваль, Т. Г. Олейник, А. С. Гринько, И. Н. Цыбко, *Вопросы химии и химической технологии*, 1: 154 (2000).
 8. М. С. Акутин, Н. Н. Тихонов, С. А. Емельянова, Н. А. Глотова, Н. Мальхис, *Пластические массы*, 9: 58 (1981).
 9. Н. А. Грибанова, *Пластические массы*, 4: 8 (1995).
 10. Г. Г. Ушакова, Ф. А. Голиков, В. С. Ионхин, В. А. Воскресенский, *Химия и химическая технология*, 15, № 12: 1857 (1972).
 11. Э. Р. Галимов, Г. Г. Ушакова, Р. Г. Тимергалеев, *Пластические массы*, 12: 28 (1974).
 12. М. Х. Гиниятуллин, Р. Г. Тимерлеев, М. Х. Хасанов, *Пластические массы*, 6: 9 (1973).
 13. Т. Л. Malysheva and S. V. Golovan, *International Polymer Science and Technology*, 39, No. 1: 33 (2012); <https://doi.org/10.1177/0307174X1203900107>
 14. Т. Л. Малышева, С. В. Головань, Д. А. Климчук, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 10, № 4: 687 (2012); 2012, vol 10, issue 4, p.0687-0700 Abstract (imp.kiev.ua)
 15. Т. Л. Malysheva, A. L. Tolstov, and E. V. Gres, *Полимерный журнал*, 2: 96 (2019).
 16. Ю. С. Липатов, В. Ф. Матюшов, А. В. Кроленко, *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 29, № 4: 850 (1987).
 17. Т. Л. Малышева, В. Ф. Матюшов, С. С. Демченко, Ю. С. Липатов, *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*, 27, № 6: 487 (1985).
 18. U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, and K. Dalley, *Chem. Rev.*, 91: 137 (1991); <https://doi.org/10.1021/cr00002a003>
 19. В. А. Храновский, *Доклады АН СССР*, 285, № 2: 406 (1985).
 20. Н. С. Прохорова, В. А. Воскресенский, *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*, 10, № 9: 643 (1968).
 21. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, *Коллоидный журнал*, 27, № 1: 19 (1965).
 22. А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Н. М. Тепляков, *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*, 9, № 9: 1884 (1967).

REFERENCES

1. B. G. Zadontsev, S. A. Yaroshevskiy, and S. M. Mezhevikovskiy, *Plasticheskie Massy*, 5: 9 (1984) (in Russian).
2. L. N. Muratova, M. S. Akutin, and S. N. Ilin, *Plasticheskie Massy*, 10: 11 (1983) (in Russian).
3. V. Yu. Masyurov, V. S. Osipchik, E. D. Lebedeva, and V. S. Glukhovskoy, *Plasticheskie Massy*, 3: 22 (2005) (in Russian); <https://elibrary.ru/item.asp?id=22982338>
4. V. F. Matyushov, M. Ya. Avinovitskaya, and G. I. Khmelenko, *Ukrainskiy Khimicheskij Zhurnal*, 55, No. 8: 865 (1989) (in Ukrainian).

5. L. A. Abrakhmanova, V. H. Fakhrutdinova, and V. G. Khozin, *Plasticheskie Massy*, **6**: 58 (1980) (in Russian).
6. S. M. Divgun, T. P. Boronina, and I. I. Geysman, *Plasticheskie Massy*, **7**: 41 (1988) (in Russian).
7. I. V. Koval, T. G. Oleynik, A. S. Grinko, and I. N. Tsybko, *Voprosy Khimii i Khimicheskoy Tekhnologii*, **1**: 154 (2000) (in Ukrainian).
8. M. S. Akutin, N. N. Tikhonov, S. A. Emelyanova, N. A. Glotova, and N. Malkhis, *Plasticheskie Massy*, **9**: 58 (1981) (in Russian).
9. N. A. Gribanova, *Plasticheskie Massy*, **4**: 8 (1995) (in Russian).
10. G. G. Ushakova, F. A. Golikov, V. S. Ionkhin, and V. A. Voskresenskiy, *Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*, **15**, No. 12: 1857 (1972) (in Russian).
11. E. R. Galimov, G. G. Ushakova, and R. G. Timergaleev, *Plasticheskie Massy*, **12**: 28 (1974) (in Russian).
12. M. H. Giniyatullin, R. G. Timerleev, and M. Kh. Khasanov, *Plasticheskie Massy*, **6**: 9 (1973) (in Russian).
13. T. L. Malysheva and S. V. Golovan, *International Polymer Science and Technology*, **39**, No. 1: 33 (2012) (in Russian); <https://doi.org/10.1177/0307174X1203900107>
14. T. L. Malysheva, S. V. Golovan, and D. A. Klimchuk, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **10**, No. 4: 687 (2012) (in Ukrainian); 2012, vol 10, issue 4, p.0687-0700 Abstract (imp.kiev.ua)
15. T. L. Malysheva, A. L. Tolstov, and E. V. Gres, *Polimernyy Zhurnal*, **2**: 96 (2019) (in Ukrainian); <http://ihvs.kiev.ua/pj/wp-content/uploads/2019/10/Malyisheva2.pdf>
16. Yu. S. Lipatov, V. F. Matyushov, and A. V. Krolenko, *Vysokomolekulyarnyye Soyedineniya. Ser. A*, **29**, No. 4: 850 (1987) (in Russian); http://polymsci.ru/static/Archive/1987/VMS_1987_T29_4/VMS_1987_T29_4_850-854.pdf
17. T. L. Malysheva, V. F. Matyushov, S. S. Demchenko, and Yu. S. Lipatov, *Vysokomolekulyarnyye Soyedineniya. Ser. B*, **27**, No. 6: 487 (1985) (in Russian); http://polymsci.ru/static/Archive/1985/VMS_1985_T27ks_6/VMS_1985_T27ks_6_467-469.pdf
18. U. Olsher, R. M. Izatt, J.S. Bradshaw, and K. Dalley, *Chem. Rev.*, **91**: 137 (1991); <https://doi.org/10.1021/cr00002a003>
19. V. A. Khranovskiy, *Doklady AN SSSR*, **285**, No. 2: 406 (1985) (in Russian).
20. N. S. Prokhorova and V. A. Voskresenskiy, *Vysokomolekulyarnyye Soyedineniya. Ser. B*, **10**, No. 9: 643 (1968) (in Russian); http://polymsci.ru/static/Archive/1968/VMS_1968_T10ks_9/VMS_1968_T10ks_9_643-646.pdf
21. V. A. Voskresenskiy and S. S. Shakirzyanova, *Kolloidnyy Zhurnal*, **27**, No. 1: 19 (1965) (in Russian).
22. A. E. Kulikova, E. N. Zilberman, and N. M. Teplyakov, *Vysokomolekulyarnyye Soyedineniya. Ser. A*, **9**, No 9: 1884 (1967) (in Russian); http://polymsci.ru/static/Archive/1967/VMS_1967_T9_9/VMS_1967_T9_9_1884-1888.pdf

¹ **TABLE 1.** Basic characteristics and mechanical properties of OUU and PUU.

² **Fig. 1.** FTIR spectra of PUU (1), PUU/ LiCl (2), PUU/30PVC (3) and PUU/70PVC (4).

³ **Fig. 2.** FTIR spectra of OUM-1 (1), OUU-1/LiCl (2), OUU-1/30PVC (3), OUU-1/70PVC (4), OUU-2 (5), OUU-2/30PVC (6) and OUU-2/70PVC (7).

⁴ **TABLE 2.** FTIR spectral characteristics of selected bands of OUU-1, OUU-2, PUU and the composites.

⁵ **Fig. 3.** SEM images of PUU/30PVC (a), OUU-1/30PVC (b) and OUU-1/60PVC (c) blends.

⁶ **Fig. 4.** The compositional dependence of σ (a), $\Delta\sigma$ (b) and $\Delta\rho$ (c) for OUU-1/PVC (1), OUU-2/PVC (2) and PUU/PVC (3) blends.