

Влияние изомерии ароматического удлинителя цепи в жестком сегменте полиуретанмочевин на совместимость 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 изомерии ароматического удлинителя цепи в жестком сегменте полиуретанмочевин на межфазные взаимодействия с ПВХ, надмолекулярную структуру и механические свойства композитов. Установлено, что реализация слабых внутридоменных водородных связей в ассоциатах уретанмочевинных сегментов на основе асимметричного мета-фенилендиамина способствует увеличению энергии межмолекулярных взаимодействий с неорганической солью LiCl или хлорполимером, диспергированию компонентов в полимерных смесях на наногетерогенном уровне и упрочнению композита.

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

При создании полимер-полимерных нанокомпозитов особое внимание уделяется формированию сильных межфазных взаимодействий, которые определяются взаимосвязанными химическими, термодинамическими и морфологическими факторами. Система кооперативных связей на границе раздела является определяющим фактором в формировании переходного слоя, надмолекулярной структуры и физико-механических свойств композитов [1]. Реализация между активными группами комплементарных макромолекул сетки сильных ионных, водородных или донорно-акцепторных связей приводит к комплексообразованию и образованию интерполимерных комплексов, характеризующихся новым комплексом свойств [2]. Среди полимерных смесей особый интерес вызывают системы на основе полиуретановых блок-сополимеров и хлорвиниловых полимеров, позволяющие в зависимости от функционализации эластомера и соотношения компонентов получать широкий спектр материалов для практического использования [3]. Совместимость компонентов зависит от химического строения гибких и жестких сегментов полиуретана (ПУ), природы хлорполимера и позволяет создавать микро- и наноструктурированные композиты с улучшенным комплексом деформационно-механических свойств, которые являются более дешевыми аналогами полиуретановых термоэластопластов и могут заменить их в традиционных областях применения [4]. На основе смесей полиуретанмоче-

вин (ПУМ) и поливинилхлорида (ПВХ) получены высокопрочные композиты с наногетерогенной структурой, стабилизированной системой водородных [5] или донорно-акцепторных связей [6]. Протонодонорная способность полярных групп в жестком сегменте (ЖС) ПУМ, синтезированных на основе простых олигоэфиров, которые, как известно [7], не совместимы с ПВХ, оказывает существенное влияние на совместимость с хлорполимером, структурообразование и свойства композитов [8]. Асимметрия изоцианатного фрагмента в ЖС ПУМ уменьшает энергию когезии в жесткосегментных доменах и способствует повышению плотности сетки межфазных взаимодействий в бинарных системах [9].

В данной работе приведены исследования влияния изомерии ароматического удлинителя цепи в жестком сегменте ПУМ на межмолекулярные взаимодействия с неорганической солью LiCl или ПВХ, надмолекулярную структуру и механические свойства композитов.

Объекты исследования ПУМ синтезировали на основе олигооксипропиленгликоля (ОПГ) ММ 600 и 1000, смеси 2,4 и 2,6 изомеров толуилنديизоцианата в соотношении 65:35 (смесь ТДИ) и ароматических удлинителей цепи *para*- и *meta*-фенилендиаминов (*n*-ФДА, *m*-ФДА) двухстадийным методом в диметилформамиде (ДМФА) по методике [10]. Исходные компоненты очищали по принятым для синтеза ПУМ методикам. Химическое строение, характеристическая

Таблица 1. Химическое строение блок-сополимеров

Полимер	Диамин	$S_{ЖС}$, %	$[\eta]$, м ³ /кг	Плотность, 10 ⁻³ кг/м ³	G , МПа	E_{100} , МПа	ε , %	$l_{ост}$, %
ПУМ-1	<i>n</i> -ФДА	31	0,055	1,135	36	15,0	500	10
ПУМ-2	<i>m</i> -ФДА	31	0,061	1,130	28	8,5	600	25
ПУМ-3	<i>m</i> -ФДА	43	0,074	1,176	54	39	210	110

вязкость и деформационно-механические свойства блок-сополимеров представлены в табл. 1.

В синтезе 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.

Пленочные материалы толщиной 200–300 и 10–15 мкм получали из растворов смесей полимеров в ДМФА по методике [8]. Концентрации компонентов в композиции приведены в % мас.

ИК-спектры пленочных образцов (10–15 мкм) снимали на спектрометре «Тензор-37» с Фурье преобразованием в диапазоне 400–4000 см⁻¹. Надмолекулярную структуру поверхности бинарных систем исследовали на электронном микроскопе марки «JEOL JSM 6060». Измерение механических характеристик проводили на универсальной машине FU-1000 при скорости перемещения зажима 35 мм/мин, плотность – по ГОСТ 15139-69.

Химическое строение гибкого и полярного уретанмочевинного сегмента оказывает существенное влияние на процессы фазового расслоения, совершенство доменной структуры и физико-механические свойства блок-сополимеров. В ПУМ ассоциаты ЖС характеризуются высокой плотностью энергии когезии, т. к. водородные связи (ВС) образуются между С=О мочевинных групп и двумя NH-группами уретанмочевинного сегмента. Согласно литературным данным [11], энергия разрушения ВС ассоциированных мочевинных групп для ряда N,N'-дизамещенных мочевины составляет 14,7–33,6 кДж/моль. Ассиметрия в ЖС уретановых блок-сополимеров значительно

затрудняет их ассоциацию в домены [12,13]. Использование *n*-ФДА обеспечивает образование ЖС с более высокой жесткостью, а симметричность обуславливает образование высокосегрегированной доменной структуры [14]. Отсутствие симметрии NH₂-групп в *m*-ФДА неблагоприятно для сегментальной ассоциации ЖС в полимере. Согласно литературным данным [15], полимочевины на основе смеси ТДИ или 2,4-ТДИ и ароматических диаминов *m*-ФДА или *n*-ФДА являются аморфными.

Влияние мочевинных групп на фазовое разделение и формирование сетки ВС в эластомерах и композитах исследовали методом ИК-спектроскопии. Распределение С=О уретановых и мочевинных групп по типу образования Н-связей оценивали в области Амид I, а для количественной оценки энергии ВС использовали полосу валентных колебаний NH-групп в области 3200–3500 см⁻¹ [16]. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу деформационных колебаний метильной группы в области 1370–1375 см⁻¹. Для разделения контура полос Амид I и валентных колебаний NH-групп на индивидуальные полосы использовали стандартную программу «Gaussen». Относительную оценку сегрегации ЖС в олигоэфирной матрице (α) проводили по отношению площади полосы валентных колебаний С=О мочевинных групп в области 1638–1640 см⁻¹, связанных ВС и находящихся в жесткосегментных доменах (С=O_{cb}), к общей площади поглощения карбонильных групп. Интегральную интенсивность NH_b-групп, связанных ВС (A_{NH}), рассчитывали по методике [7]. Полосы валентных (ν) и деформационных (δ) колебаний, а также интенсивности характеристических полос в ПУМ и композитах

Таблица 2. Волновые числа и интенсивности характеристических полос в ИК-спектрах ПУМ и композитах

Образец	С=O _{mb}			C=O _{uf}	NH			Амид II		AR
	ν , см ⁻¹	D_i	α , %	D_{1730}	ν , см ⁻¹	D_i	A _{NH}	ν , см ⁻¹	D_i	D_{1600}
ПУМ-1	1638	2,62	36,5	1,41	3288	1,64	9,7	1539	1,70	0,18
ПУМ-1/ LiCl	-	-	-	-	3280	1,0	8,7	1530	2,27	0,54
ПУМ-1/30ПВХ	1637	1,92	27,0	1,58	3288	1,43	9,5	1536	1,62	0,28
ПУМ-1/70ПВХ	1638	1,34	19,0	1,64	3288	1,22	9,4	1535	1,90	0,43
ПУМ-2	1641	0,93	12,0	2,23	3296	1,42	7,5	1541	3,33	1,84
ПУМ-2/ LiCl	-	-	-	-	3275	1,20	11,8	1540	3,14	1,20
ПУМ-2/30ПВХ	1639	1,15	15,0	1,70	3290	1,15	7,6	1539	2,39	0,68
ПУМ-2/70ПВХ	1639	0,37	2,5	2,54	3295	1,30	7,3	1535	4,16	1,02
ПУМ-3	1639	2,03	21,0	2,29	3291	1,48	16,5	1541	3,91	1,04
ПУМ-3/LiCl	-	-	-	-	3270	1,66	15,9	1539	2,75	1,68
ПУМ-3/ 30ПВХ	1639	1,68	18,0	2,42	3292	1,76	15,1	1540	3,86	1,09
ПУМ-3/70ПВХ	1640	1,29	13,0	2,78	3293	1,57	14,2	1540	3,83	1,15

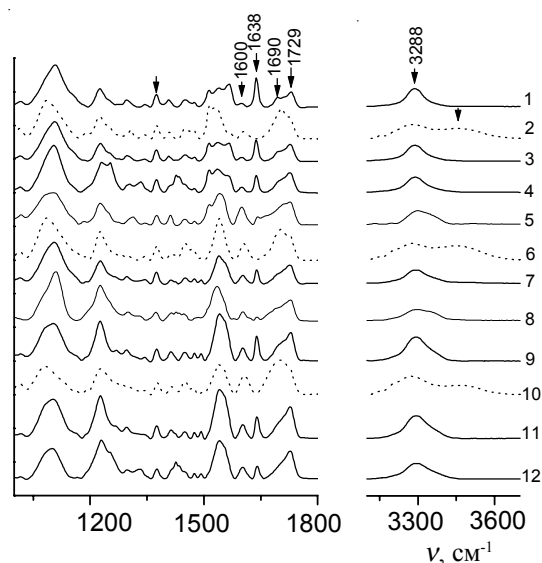


Рис. 1. ИК-спектры ПУМ-1 (1); ПУМ-2 (5); ПУМ-3 (9) и композитов ПУМ-1/LiCl (2); ПУМ-1/30ПВХ (3); ПУМ-1/70ПВХ (4); ПУМ-2/LiCl (6); ПУМ-2/30ПВХ (7); ПУМ-2/70ПВХ (8); ПУМ-3/LiCl (10), ПУМ-3/30ПВХ (11) и ПУМ-3/70ПВХ (12)

представлены в табл. 2.

На рис. 1 приведены ИК-спектры эластомеров и композитов с хлоркомпонентами. Как видно, фазовое расслоение гибких и жестких блоков в эластомерах определяется строением ЖС: присутствие в спектре ПУМ-1 на основе симметричного *n*-ФДА интенсивных полос ассоциированных мочевиных 1638 см^{-1} ($\alpha=36,5\%$), уретановых групп 1690 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}_{ub}$) и интенсивной полосы NH_b -групп 3288 см^{-1} свидетельствуют о реализации сильных внутримолекулярных ВС и высокосегрегированной доменной структуре в эластомере. Ассоциация ЖС на основе ассиметричного *m*-ФДА ухудшается ($\alpha=12\%$) и в спектре эластомера ПУМ-2 наблюдается интенсивная полоса неассоциированных карбониллов уретановых групп ($\text{C}=\text{O}_{up}$) 1730 см^{-1} , а полоса валентных колебаний NH_b -групп сдвигается в высокочастотную область 3296 см^{-1} и A_{NH} снижается. Необходимо отметить влияние ассиметрии ЖС на интенсивность полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца 1600 см^{-1} (AR) и расщепление полосы Амид 11. Эффект сопряжения NHR-групп с π -электронами бензольного кольца (мезомерный эффект) в ЖС на основе *meta*-изомера значительно выше, чем в ЖС на основе симметричного *para*-изомера. Известно, что мезомерный эффект в полиамидах зависит от протонодонорной способности NH -групп и их расположения (валентного угла между плоскостью бензольного кольца и амидной группы) [17]. В ПУМ-1 полоса Амид 11 расщепляется на три полосы.

При введении в полиуретановые блок-сополимеры неорганической соли LiCl [18] или ПВХ [8] происходит частичное разрушение ассоциатов ЖС в

результате взаимодействий анионов Cl^- с протонами NH -уретанмочевинных групп. В системах с неорганической солью также образуются комплексы катионов Li^+ с карбонильными $\text{C}=\text{O}$ или с эфирными атомами кислорода. Сравнительный анализ образования сетки ВС в исследуемых системах с 5%-ным содержанием LiCl показал, что при полном разрушении ассоциатов ЖС плотность образующейся сетки ион-молекулярных связей в ПУМ-2/LiCl ($A_{\text{NH}}=11,8$) и сдвиг полосы валентных колебаний NH_b -групп в низкочастотную область ($\Delta\nu=21\text{ см}^{-1}$) выше, чем в ПУМ-1/LiCl ($A_{\text{NH}}=8,7$, $\Delta\nu=8\text{ см}^{-1}$). Мезомерный эффект в ПУМ-1 несколько повышается, а в ПУМ-2 снижается.

Разрушение внутримолекулярных ВС в жесткосегментных доменах ПУМ-1 зависит от концентрации ПВХ в смеси. В композите с содержанием 30% ПВХ (ПУМ-1/30ПВХ) α уменьшается на 26% и при увеличении термопласта до 70% $\alpha=48\%$, а оптическая плотность (D_{1730}) соответственно повышается. В слабосегрегированном эластомере ПУМ-2 при введении 30% ПВХ α незначительно повышается с 12 до 15% и снижается до 2,5% в композите ПУМ-2/70ПВХ. Полоса валентных колебаний NH_b -групп в ПУМ-2/30ПВХ, в отличие от ПУМ-1/30ПВХ, сдвигается в низкочастотную область на 6 см^{-1} , что свидетельствует о реализации в данной системе более сильных межфазных взаимодействий. Таким образом, плотность энергии когезии в жесткосегментных доменах оказывает существенное влияние на образование межмолекулярных связей $\text{NH}^+\dots\text{Cl}^-$ с неорганической солью или хлорполимером. Ассиметрия в ЖС ПУМ-2 значительно ослабляет формирование внутримолекулярных ВС ($\text{NH}^+\dots\text{O}=\text{C}$) и способствует образованию энергетически более сильной сетки межфазных ВС в бинарных системах. Кроме того, образование связи

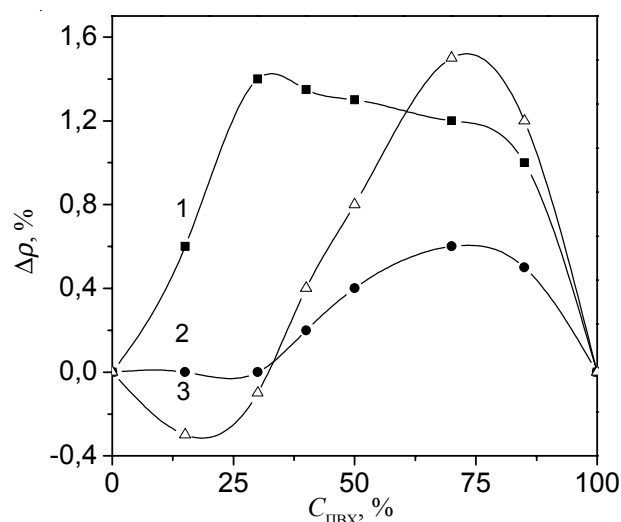


Рис. 2. Зависимость $\Delta\rho$ композитов ПУМ-2/ПВХ (1); ПУМ-1/ПВХ (2) и ПУМ-3/ПВХ (3) от их состава

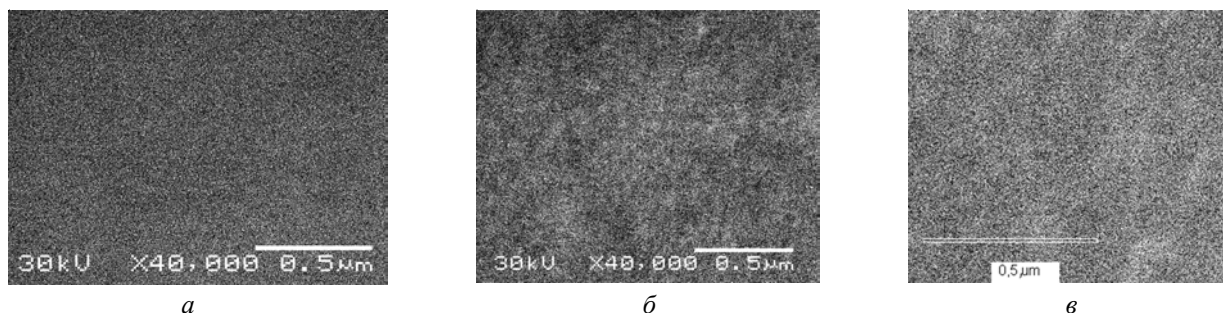


Рис. 3. Микрофотографии композитов ПУМ-2/30ПВХ (а); ПУМ-3/30ПВХ (б) и ПУМ-3/70ПВХ (в)

$\text{NH}^+ \dots \text{Cl}^-$ приводит к существенному снижению мезомерного эффекта (D_{1600} уменьшается на 64 %), в то время как в композитах на основе ПУМ-1 изменение D_{1600} незначительно. Данные об отклонении плотности композитов от аддитивных значений подтверждают структурные изменения в полимерных смесях. Как видно из рис. 2, формирование энергетически более сильной сетки межфазных ВС в смесях ПУМ-2/ПВХ, в отличие от систем ПУМ-1/ПВХ, приводит к росту упаковки макромолекул полимеров практически во всем концентрационном диапазоне. В смесях ПУМ-1/ПВХ плотность композитов превышает аддитивные значения при содержании хлорполимера более 40 %.

Уменьшение молекулярной массы олигоэфира ОПГ с 1000 до 600 приводит к повышению концентрации ассиметричных ЖС с 31 до 47 %, росту A_{NH} с 7,5 до 16,5 и сдвигу полосы валентных колебаний NH_b -групп с 3296 до 3291 cm^{-1} . Эти данные подтверждают повышение плотности энергии когезии в ПУМ-3. В системе ПУМ-3/LiCl реализация сетки сильных ион-молекулярных связей ($A_{\text{NH}}=15,9$; $\Delta\nu=21 \text{ cm}^{-1}$) приводит к разрушению ассоциатов ЖС и, в отличие от ПУМ-2/LiCl, – к повышению мезомерного эффекта (D_{1600} увеличивается на 61 %). Введение в ПУМ-3 30 и 70 % ПВХ приводит к снижению α до 18 и 13 % соответственно. Сравнение положения полосы валентных колебаний NH_b -групп в композитах показало, что в ПУМ-2/30ПВХ, по сравнению с исходным эластомером, эта полоса сдвигается в низкочастотную область на 6 cm^{-1} , а в ПУМ-3/30ПВХ – практически не изменяется. Следовательно, при увеличении концентрации полярных ЖС в эластомере и повышении энергии внутримолекулярных ВС плотность сетки межфазных ВС в смеси снижается.

Исследование морфологии композитов методом сканирующей электронной микроскопии представлено на рис. 3. Согласно литературным данным [19], ширина жестких доменов в ПУ на основе простых олигоэфиров составляет 3–10 нм. В смеси ПУМ-2/30ПВХ благодаря реализации сильных межфазных взаимодействий полимеры диспергируются на наногетерогенном уровне и размер частиц ПВХ составляет до 20 нм. В композите ПУМ-3/30ПВХ размер дисперсной фазы термопласта в эластомерной фазе

повышается до 50 нм, а в смеси ПУМ-3/70ПВХ размер частиц эластомера – до 20 нм. Ухудшение совместимости полимеров в смеси ПУМ-1/30ПВХ, микрогетерогенная структура и неоднородность пленочного материала подтверждаются визуально.

Исследование влияния строения ЖС в эластомере на прочностные свойства композитов приведено на рис. 4. Как видно, отклонение прочности от аддитивных значений (ΔG рассчитывали по методике [6]) коррелирует с данными ИК-спектроскопии об энергии межфазных взаимодействий и плотности упаковки макромолекул в бинарных системах. Улучшение совместимости ПУМ-2 на основе ассиметричного ЖС с хлорполимером приводит к упрочнению композитов во всем концентрационном диапазоне. Максимальными значениями $\Delta G=20-25 \%$ характеризуются смеси с содержанием 30–40 % ПВХ. В смесях ПУМ-1/ПВХ благодаря хорошей межфазной адгезии показатели прочности композитов с содержанием более 40 % термопласта находятся выше аддитивных значений. Разрушение сетки сильных внутримолекулярных ВС в ПУМ-3 при введении ПВХ приводит к снижению плотности и показателей прочности, а при повышении концентрации термопласта более 50 %

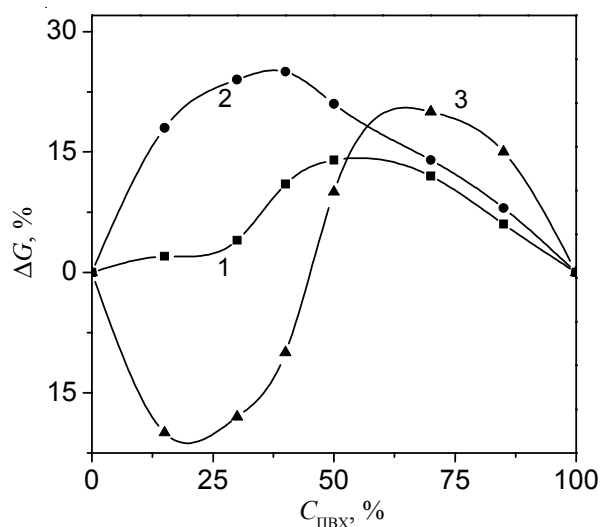


Рис. 4. Зависимость ΔG композитов ПУМ-1/ПВХ (1); ПУМ-2/ПВХ (2) и ПУМ-3/ПВХ (3) от их состава

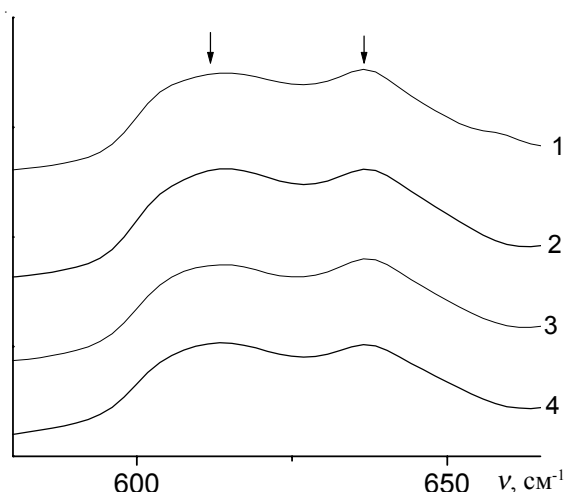


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров ПВХ (1) и композитов ПУМ-1/70ПВХ (2); ПУМ-2/70ПВХ (3) и ПУМ-3/70 ПВХ (4)

прочность возрастает. Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 5), в области валентных колебаний С–Сl отношение D полосы 638 см^{-1} (валентные колебания Сl в синдиотактических кристаллических элементах

ПВХ) к полосе 615 см^{-1} (валентные колебания в атактической разупорядоченной области) степень кристалличности ПВХ ($K=D_{638}/D_{615}$) [20] понижается от $K=1,0$ в ПВХ до $K=0,91$ в ПУМ-1/70ПВХ, $K=0,92$ в ПУМ-2/70ПВХ и $K=0,86$ в ПУМ-3/70ПВХ. Следовательно, дисперсная фаза эластомера ПУМ-3 оказывает наиболее сильное влияние на конформационные характеристики, степень упорядоченности, плотность упаковки макромолекул ПВХ (рис. 2), и композиты в данной области составов характеризуются максимальным упрочнением.

Таким образом, проведенные исследования показали значительное влияние конформационных особенностей и энергии когезии жесткосегментных доменов эластомера на протонодонорную способность NH-групп в образовании межмолекулярных связей с анионом хлора неорганической соли LiCl или ПВХ. Ассиметрия в ЖС и реализация слабых внутримолекулярных ВС способствует увеличению энергии межфазных взаимодействий с хлорполимером, диспергированию компонентов на наногетерогенном уровне и упрочнению композита.

Литература

1. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. - Киев: Наук. думка, 1972. - 260 с.
2. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. - Алма-Ата: Наука, 1977. - С. 247.
3. Омельченко С.И., Кадурина Т.И. Модифицированные полиуретаны. - Киев: Наук. думка, 1983. - 225 с.
4. Малишева Т.Л. // Полімер. журн. - 2010. - **32**, № 3. - С. 229-238.
5. Малишева Т.Л., Головань С.В., Новіченко В.М. // Укр. хим. журн. - 2011. - **77**, № 6. - С. 119-124.
6. Малишева Т.Л., Головань С.В., Климчук Д.О. // Композиционные материалы в промышленности. - 2009. - С. 277-280.
7. Xiao F., Shen D., Zhang X. // Polymer. - 1987. - **28**, № 13. - P. 2335-2345.
8. Малишева Т.Л., Головань С.В. // Укр. хим. журн. - 2009. - **75**, № 11. - С. 63-68.
9. Малишева Т.Л., Головань С.В. Климчук А.Д. // Полімер. журн. - 2012. - **34**, № 1. - С. 29-36.
10. Конопляно Г.М., Кафенгауз И.М., Петров Е. // Химия и технология полиуретанов. - Владимир, 1972. - С. 146-153.
11. Козлова Т.В., Козлов Н.А., Жарков В.В. // Журн. физ. химии. - 1971. - **45**, № 8. - С. 2110-2112.
12. Sheth J.P., Klinedinst D.B., Wilkes G.L. // Polymer. - 2005. - **46**, № 18. - P. 7317-7322.
13. Шекера О.В., Мужев В.В., Перепелицына Л.Н., Святненко Г.Г., Гриценко В.В. // Физико-химия полимеров. - 2006. - № 12. - С. 269-274.
14. Chang Y., Wilkes G. // J. Polym. Scin. Part B. - 1975. - Vol.13. - P. 455-476.
15. Беляков В.К., Букин И.И., Тараканов О.Г. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 1971. - **13**, № 7. - С. 1585-1599.
16. Ватулев В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. - Киев: Наук. думка, 1987. - 187 с.
17. Беляков В.К., Казан Г.И., Кособуцкий В.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. - 1972. - **14**, № 9. - С. 657-662.
18. Aneja A., Wilkes G.L., Yurtsever E. // Polymer. - 2003. - **44**, № 3. - P. 757-768.
19. Липатов Ю.С., Шилов В.В. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. - Киев: Наук. думка, 1982. - 296 с.
20. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. - М.: Химия, 1975. - 248 с.

Поступила в редакцию 23 апреля 2012 г.

Вплив ізомерії ароматичного подовжувача ланцюга в жорсткому сегменті поліуретансечовин на сумісність 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

Вивчено вплив ізомерії ароматичного подовжувача ланцюга в жорсткому сегменті поліуретансечовин на міжфазні взаємодії з ПВХ, надмолекулярну структуру і механічні властивості композитів. Встановлено, що реалізація слабких внутрідоменних водневих зв'язків в асоціатах жорстких сегментів на основі асиметричного мета-фенілендіаміну сприяє збільшенню енергії міжмолекулярних взаємодій з неорганічною сіллю LiCl або хлорполімером, диспергуванню компонентів у полімерних сумішах на наногетерогенному рівні та зміцненню композитів.

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

An influence of isomerism of aromatic chain extender of poly(urethane-urea)s hard segments on compatibility 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, Tereshchenkivs'ka str., Kyiv, 01601, Ukraine

An influence of isomerism of aromatic chain extender of poly(urethane-urea)s hard segments on the interfacial interactions with poly(vinyl chloride) as well as on a structure and physical-mechanical properties of the blends has been studied. It is established that weak interdomain hydrogen bonds in associates based on m-phenylenediamine (nonsymmetrical chain extender) hard segments improves intermolecular interactions with inorganic LiCl or PVC, dispersing the components in polymeric blends at nanoheterogeneous level and strengthening the composites.

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