



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.01.011>
УДК 678.02.:678.664

Т. Л. МАЛЫШЕВА,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,
E-mail: malysheva_tat@ukr.net,
ORCID: 0000-0002-3046-6819

А. Л. ТОЛСТОВ,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,
E-mail: a.tolstov@ukr.net,
ORCID: 0000-0001-6016-9308

Е. В. ГРЕСЬ,

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

ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА КОГЕЗИОННО-АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Исследовано влияние природы адсорбционно активных центров на поверхности аморфного высокодисперсного диоксида кремния на когезивно-адгезионные свойства наноструктурированных смесей полиуретанового эластомера (ПУ) с поливинилхлоридом или сополимером винилхлорида с винилацетатом, стабилизированных водородными связями (ВС). В данных полимер-полимерных системах нанодисперсная фаза термопласта и наполнителя распределяются в эластомерной матрице. Методом ИК-спектроскопии показано адсорбционное взаимодействие гидроксильных групп на поверхности частиц аэросила А-300 с карбонильными группами ПУ, а сорбционно связанные молекулы воды на гидратированной поверхности частиц белой сажи препятствуют этому взаимодействию. Установлено, что наименьший дестабилизирующий эффект на сетку ВС, а также снижение когезионной прочности композитов оказывает гидрофобная поверхность частиц аэросила марки АМ-300, а наибольший – гидрофильная поверхность белой сажи.

Ключевые слова: полиуретановый эластомер, полимеры винилхлорида, диоксид кремния, прочность, адгезия.

Введение

Совмещение полимеров и их смесей с наполнителями является важнейшим способом создания современных композиционных материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств. Введение наполнителя в смеси линейных полимеров вследствие межфазных взаимодействий на границе раздела полимер–наполнитель приводит к

существенному изменению морфологии и физико-механических свойств наполненных систем. Известно [1], что адсорбция наполнителя в смесях полимеров зависит от их сродства к твердой поверхности, концентрации и соотношения компонентов в системе и в зависимости от поверхностной энергии наполнителя, а также от степени совместимости этих компонентов наполнитель может либо способствовать процессу

Цитування: Т.Л. Малышева, А.Л. Толстов, Е.В. Гресь Влияние диоксида кремния на когезивно-адгезионные свойства наноструктурированных полимер-полимерных систем. *Полімерний журнал*. 2020. **42**, № 1. С. 11–18. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.01.011>

фазового разделения в полимерной матрице, либо существенно тормозить его. Широко применяемые высокодисперсные аэросилы характеризуются в зависимости от марки малым размером частиц (7–40 нм), низкой теплопроводностью и используются как активные наполнители для повышения прочности, морозо- и теплостойкости, диэлектрических свойств композитов и вязкости полимерных растворов. Дестабилизирующее влияние аэросила с гидрофильной поверхностью наблюдается в смесях полистирола с полиизобутиленом [2], а в работах [3, 4] показан компатибилизирующий эффект аэросила марки А-175 в смесях, сформированных *in situ*, линейного полиуретана (ПУ) с полиметилметакрилатом или полистиролом, приводящий к замедлению процесса фазового разделения, росту доли межфазной области и увеличению совместимости компонентов.

Исследование смесей полиуретановых эластомеров с полимерами на основе винилхлорида на протяжении последних лет показало широкую возможность за счет направленной функционализации ПУ и реализации в бинарных системах сильных межфазных взаимодействий различной природы получать наноструктурированные композиты с новыми функциональными свойствами [5, 6]. Наночастицы термопласта в эластомерной матрице являются активным армирующим наполнителем и упрочнение композита зависит от энергии межфазных взаимодействий, поэтому проблемы, возникающие при наполнении нанокомпозитов диоксидом кремния с учетом их объемного соотношения и влияния полярности поверхности частиц наполнителя на внутримолекулярные и межфазные взаимодействия в многокомпонентной системе чрезвычайно важны.

В связи с этим целью данной работы является исследование влияния адсорбционно-активных центров на поверхности аморфного высокодисперсного диоксида кремния на механические и адгезионные свойства наноструктурированных смесей ПУ с поливинилхлоридом (ПВХ) или сополимером винилхлорида с винилацетатом (СПЛ), стабилизированными межфазными водородными связями (ВС).

Экспериментальная часть

Для наполнения полимерных смесей использовали аэросил марки А-300, предварительно прокаленный при температуре 800 °С в течение 6 ч (удельная поверхность 300 м²/г, размер частиц 7 нм), белую сажу (БС) марки Lo-Vel 2003 (силикагель, $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, удельная поверхность 240 м²/г, размер частиц 9 нм) и аэросил марки АМ-300 с поверхностью, гидрофобизированной диметилдихлорсиланом (удельная поверхность 300 м²/г).

Для получения наноструктурированной полимер-полимерной системы использовали полиуретанмочевинные эластомеры, синтезированные водно-суспензионным методом по методике [5]: ПУ-1 – на основе олигоэтиленбутиленгликольадипината ММ=2000 (ПЭБА), толуилендиизоцианата (ТДИ, смесь изомеров 2,4:2,6=65:35) с концентрацией жестких уретановых сегментов 2 %, уретанмочевинных сегментов 6 % и характеристической вязкостью в диметилформамиде (ДМФА) $[\eta]_{\text{ДМФА}}=0,08$ м³/кг; ПУ-2 – на основе ПЭБА и ТДИ с концентрацией жестких уретанмочевинных сегментов 3,5 %, $[\eta]_{\text{ДМФА}}=0,09$ м³/кг и полимеры винилхлорида: поливинилхлорид (концентрация хлора по данным элементного анализа составляла 56,3 %, средневязкостная молекулярная масса 80000) и сополимер винилхлорида с винилацетатом марки А-15 с содержанием винилацетатных звеньев 15 %, массовой долей хлора 48 % и средневязкостной молекулярной массой 23000. Исходные компоненты для синтеза полиуретановых эластомеров очищали используя стандартные методики. Пленочные материалы композитов ПУ-1/ПВХ получали из 20 %-ных растворов в ДМФА, а ПУ-2/СПЛ – из 20 %-ных растворов в этилацетате. Наполнитель вводили в раствор эластомера или смеси полимеров в количестве от 0,5 до 10,0 % мас. и композиции механически перемешивали до гомогенного состояния с последующим отливом ее на тефлоновую подложку и сушкой пленочного материала до постоянной массы.

ИК-спектры пропускания полимеров и композитов снимали в виде пленочных образцов толщиной 10–15 мкм на спектрометре «Тензор-37» с Фурье преобразованием в диапазоне 400–4000 см⁻¹, а диоксид кремния – в таблетках с KBr. Морфологию композитов изучали с по-

мощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 6060. Измерение механических характеристик проводили на универсальной машине FU-1000 при скорости перемещения зажима 35 мм/мин по ГОСТ 18299. Сопротивление расслаиванию (σ_p) адгезивов к субстрату (двухслойная кирза) определяли по методике [7] без термообработки.

Результаты исследования и их обсуждение

Аэросил является чистым аморфным диоксидом кремния с высокими адсорбционными свойствами, вследствие нахождения на поверхности частиц силанольных $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ и силоксановых $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ групп. Силанольные группы на поверхности гидрофильных кремнеземов могут образовывать ВС между атомами водорода и электроотрицательными атомами полимера (F, O, N, Cl, S), имеющими направленную вдоль этой связи неподеленную электронную пару [8]. Для аморфного кремнезема в исходном состоянии удельная концентрация силанольных групп на поверхности частиц составляет 4,6–4,9 OH/nm^2 , что соответствует примерно одной OH -группе на каждый атом кремния на поверхности аэросила [9]. Анализ ИК-спектров наполнителей (рис. 1) показал, что в спектре аэросила А-300 наблю-

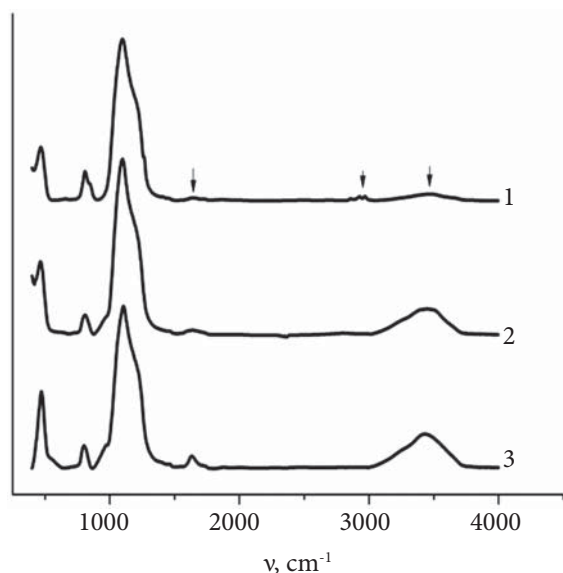


Рис. 1. ИК-спектры диоксида кремния: АМ-300 (1), А-300 (2), ВС (3)

дается широкая интенсивная полоса в диапазоне 2700–3700 cm^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям OH -групп различной степени Н-связывания. Полосы поглощения в области 900–1200 и 440–480 cm^{-1} относятся к валентным и деформационным колебаниям связи $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^-$. Присутствие в спектре малоинтенсивной полосы 1635 cm^{-1} , относящейся к деформационным колебаниям молекул адсорбированной воды, свидетельствует о присутствии незначительного количества сорбционно связанной воды на гидроксидированной поверхности частиц аэросила А-300. Поверхность частиц ВС является более гидратированной, так как количество молекулярно адсорбированной воды превышает их содержание на поверхности аэросила А-300, о чем свидетельствует рост интенсивности полосы валентных колебаний OH -групп и полосы 1635 cm^{-1} в спектре наполнителя.

Гидрофобизация поверхности аэросила диметилдихлорсиланом приводит к значительному снижению интенсивности полосы Н-связанных OH -групп и появлению в спектре АМ-300 слабоинтенсивных полос валентных колебаний С–Н-групп при 2928 и 2960 cm^{-1} . Уменьшение концентрации гидроксидов и образование протяженных гидрофобных участков на поверхности диоксида кремния также приводит к снижению количества адсорбированной воды.

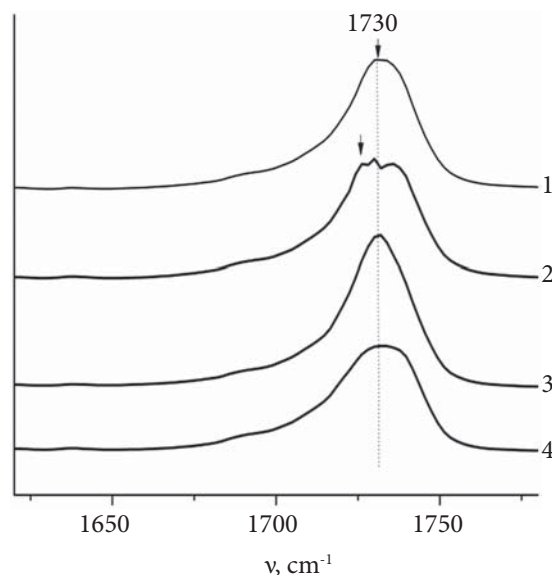


Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров эластомера ПУ-1 (1), наполненного 3 % диоксида кремния марок А-300 (2), ВС (3) и АМ-300 (4)

Таким образом, поверхность частиц диоксида кремния отличается полярностью и адсорбционные взаимодействия на границе раздела полимер–наполнитель могут существенно влиять на сетку ВС в наноструктурированных полимер–полимерных системах и физико-механические свойства композитов.

Известно [10], что ПУ и полиуретанмочевины (ПУМ) имеют высокое сродство к гидроксильной поверхности частиц диоксида кремния и характеризуются значительной энергией адсорбционного взаимодействия с образованием сильных ВС между гидроксильными группами на поверхности аэросила с карбонильными группами гибких и жестких сегментов эластомера. Формирование ВС в ненаполненных и наполненных образцах ПУМ и полимерных смесях на их основе исследовали методом ИК-спектроскопии. Распределение $C=O$ -групп по энергии связывания ВС оценивали по полосе Амид I [11]. В области валентных колебаний карбонильных групп выделяют полосы: 1740 см^{-1} – $C=O$, свободные от ВС ($C=O_f$), $1730\text{--}1732\text{ см}^{-1}$ ($C=O_{\text{ср}}$) и $1660\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ ($C=O_{\text{сг}}$) относятся к неассоциированным карбонилам уретановых и мочевиновых групп, NH -группы которых связаны ВС с кислородом олигоэфира, $1696\text{--}1710$ и $1639\text{--}1641\text{ см}^{-1}$ – самоассоциированные $C=O$ уретановых ($C=O_{\text{уб}}$) и мочевиновых ($C=O_{\text{уб}}$) групп, находящихся внутри ассоциатов жестких сегментов. На рис. 2 приведены фрагменты спектров исходного эластомера ПУ-1 и образцов, наполненных 3 % диоксида кремния. В эластомере большая часть карбонильных групп не ассоциированы и в спектре присутствует интенсивная полоса Амид I с максимумом 1730 см^{-1} . Учитывая невысокое содержание уретаномочевинных сегментов в макроцепи эластомера, доля $C=O_{\text{уб}}$ и $C=O_{\text{сб}}$ -групп составляют около 18,0 и 0,5 % соответственно [5]. Из-за малой интенсивности полосы валентных колебаний N -связанных NH_b -групп (3343 см^{-1}) данная область в спектрах эластомера и наполненных композитов не рассматривается. При введении в эластомер 3 % аэросила А-300 с гидроксильной поверхностью на контуре полосы Амид I появляется плечо с максимумом 1726 см^{-1} , обусловленное взаимодействием полярных карбонильных групп эластомера с гидроксильными группами на поверхно-

сти частиц наполнителя, а повышение доли $C=O_f$ -групп в области $1730\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ может свидетельствовать об ослаблении сетки внутримолекулярных ВС в системе. Поверхность частиц ВС более гидратирована и адсорбционно связанные молекулы воды на поверхности наполнителя препятствуют взаимодействию гидроксильных групп с активными группами эластомера, в связи с чем снижается доля N -связанных $C=O$ -групп в области $1720\text{--}1726\text{ см}^{-1}$. Гидрофильная поверхность наполнителя ВС вызывает более сильное разрушение сетки внутримолекулярных ВС в эластомере, так как оптическая плотность полосы Амид I с максимумом 1732 см^{-1} существенно повышается. Гидрофобная поверхность аэросила АМ-300 в меньшей степени вызывает перераспределение ВС в эластомере, что видно по незначительному расширению контура полосы Амид I преимущественно в высокочастотную область волновых чисел.

Данные ИК-спектроскопии подтверждаются исследованием прочностных свойств наполненных композитов, приведенных на рис. 3а. Незначительное повышение прочности на разрыв (σ) эластомера при введении 0,5 % аэросила А-300 можно объяснить исходя из

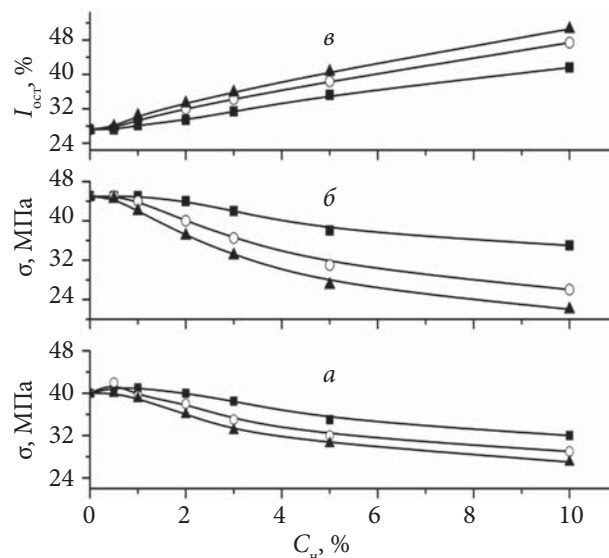


Рис. 3. Зависимость прочности на разрыв эластомера ПУ-1 (а), а также прочности (б) и остаточной деформации (в) нанокомпозита ПУ-1/30ПВХ от концентрации аэросила марок АМ-300 (■), А-300 (○) и белой сажи (▲)

общего представления о механизме взаимодействия полимеров с наполнителями [1], в соответствии с которым адсорбционное взаимодействие с активными центрами твердой поверхности приводит к ограничению подвижности и повышению плотности упаковки макромолекул в граничных слоях. При повышении концентрации наполнителя наибольшее ослабление сетки межмолекулярных связей и снижение прочности на разрыв вызывает введение в эластомер ПУ-1 наполнителя БС с гидрофильной поверхностью, а наименьшее – аэросила АМ-300 с гидрофобной поверхностью. Так при введении в эластомер 3 % наполнителя снижение прочности композита составляет для АМ-300 – 3 %, для А-300 – 11 %, а для БС – 15 %.

Из литературных источников известно, что лиофильность высокодисперсных аэросилов не влияет на структуру матрицы ПВХ [12]. В системе ПВХ–аэросил А-175 с содержанием наполнителя до $\omega=0,1$ образуются адсорбционные слои толщиной 5,0–7,5 нм, стабилизирующие двухфазную систему, которая становится термодинамически устойчивой. При больших степенях наполнения значения свободной энергии, энтальпии и энтропии положительны – система полимер–наполнитель становится термодинамически неустойчивой.

Адсорбционное взаимодействие модифицированных аэросилов с ПВХ хуже, чем немодифицированного аэросила [13]. Сравнение спектров исходного ПВХ и наполненного 3 % аэросила А-300 или БС показало, что в области валентных колебаний полярных групп ν_{CCl} (600–700 cm^{-1}) и С–Н (ν_{2962} , ν_{2855} cm^{-1}) изменений не наблюдается. Можно предположить, что гидрофильная поверхность диоксида кремния будет характеризоваться более значительной энергией адсорбционного взаимодействия с ПУ, чем с ПВХ.

Ранее в работах [5, 6, 14] было установлено, что в нанокompозитах с содержанием 30 % хлорвинилового полимера на межфазной границе реализуются взаимодействия между С=О- и NH-группами эластомера с атомами αH и хлора термопласта ($\text{C}=\text{O}\cdots\alpha\text{H}^+$ и $\text{NH}^+\cdots\text{Cl}^-$). В нанокompозитах на основе ПУ, синтезированных с использованием сложных олигоэфиров с небольшой концентрацией жестких сегментов, преобладают межфазные взаимодействия

типа $\text{C}=\text{O}\cdots\alpha\text{H}^+$ и в смесях формируется наногетерогенная структура с размером дисперсной фазы ПВХ (рис. 4а) или СПЛ (рис. 4б) в пределах 40–70 нм.

В спектре нанокompозита ПУ-1/30ПВХ (рис. 5) контур полосы Амид I в отличие от эластомера расширяется. Ранее в работе [5] было установлено, что рост концентрации карбонильных групп (1720–1726 cm^{-1}) на 28 % обусловлен образованием межфазных ВС между С=О-группами эластомера и αH термопласта. На контуре полосы Амид I появляются максимумы валентных колебаний С=О-групп, участвующих в межфазных (1724 cm^{-1}) и внутримолекулярных взаимодействиях различной степени Н-связывания (1728, 1733 и 1737 cm^{-1}). При введении в нанокompозит

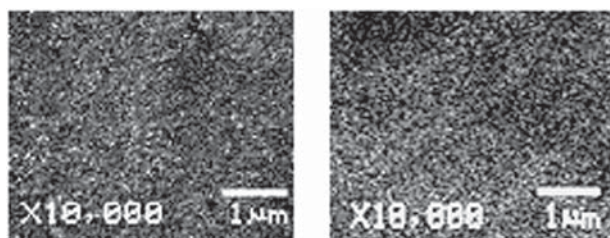


Рис. 4. Микрофотографии наноструктурированных полимер-полимерных композитов ПУ-1/30ПВХ (а), ПУ-2/30СПЛ (б)

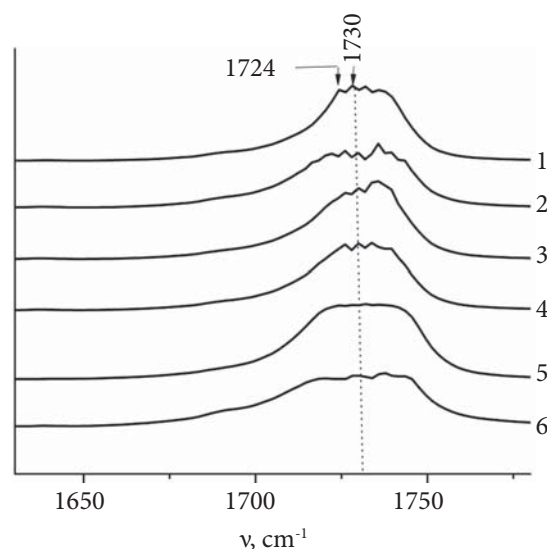


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров нанокompозита ПУ-1/30ПВХ (1), наполненного 3 % диоксида кремния марок А-300 (2), БС (3), АМ-300 (4), и нанокompозита ПУ-2/30СПЛ (5), наполненного 3 % А-300 (6)

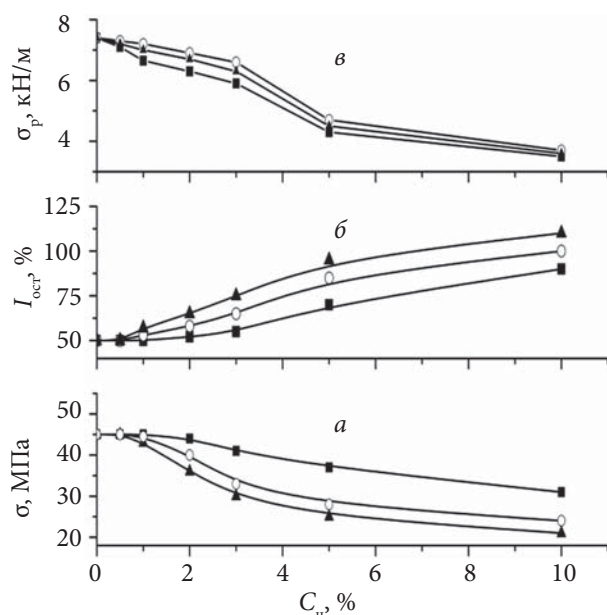


Рис. 6. Зависимость прочности (а), остаточной деформации (б) и адгезионной прочности (в) композита ПУ-2/30СПЛ от концентрации А-300 (○), АМ-300 (■) и ВС (▲)

ПУ-1/30ПВХ 3 % аэросила А-300 существенное расширение контура полосы Амид I в низкочастотную область спектра обусловлено адсорбционным взаимодействием на границе раздела эластомер–наполнитель, а экранирование полярных групп эластомера, препятствующее их взаимодействию как между собою, так и на границе раздела фаз, приводит к повышению интенсивности полосы 1735 см^{-1} и увеличению доли $\text{C}=\text{O}_f$ -групп. Ослабление сетки ВС в системе приводит к снижению прочности композита на 19 % (рис. 3б) и повышению остаточной деформации (рис. 3в). Идентичные изменения в ИК-спектре наполненного эластомера и полимер-полимерного композита подтверждают распределение наполнителя в полиуретановой фазе. Необходимо отметить, что области валентных колебаний карбонильных групп, участвующих во взаимодействиях на границе раздела ПУ-ПВХ и ПУ-наполнитель, совпадают, поэтому количественное определение доли $\text{C}=\text{O}$ -групп, участвующих в межфазных взаимодействиях в наполненной полимер-полимерной системе, затруднено. В спектре композита ПУ-1/30ПВХ, наполненного 3 % белой сажи, также как и в эластомере наблюдается снижение доли $\text{C}=\text{O}$ -групп в области

$1720\text{--}1726\text{ см}^{-1}$ и существенное увеличение интенсивности полосы с максимумом 1735 см^{-1} . Из-за ослабления сетки ВС в данной системе прочность композита снижается на 25 %, а показатели остаточной деформации повышаются. Гидрофобная поверхность аэросила АМ-300 вызывает менее значительное перераспределение ВС в области Амид I и наполненные композиты характеризуются повышенными показателями прочности в исследуемом диапазоне составов, а композиты, наполненные ВС, – наиболее низкими показателями σ и более высокими значениями $I_{\text{ост}}$. Ослабление внутримолекулярных и межфазных взаимодействий в наполненной полимер-полимерной смеси приводит к фазовому разделению компонентов в системе и более существенному снижению прочностных свойств композитов по сравнению с наполненным эластомером.

Наноструктурированные композиты ПУ с СПЛ по механическим и адгезионным свойствам превосходят полиуретановые эластомеры [14]. В спектре нанокompозита ПУ-2/30СПЛ, наполненного 3 % аэросила А-300 (рис. 5), наблюдаются аналогичные изменения в области Амид I, как и в наполненном композите ПУ-1/30ПВХ.

Как видно из рис. 6а и б, наибольший дестабилизирующий эффект на сетку ВС в системе оказывает гидрофильная поверхность ВС, а наименьший – гидрофобная поверхность аэросила АМ-300.

Снижение когезионной прочности и подвижности макромолекул в наполненной системе приводит к уменьшению адгезионной прочности на расслаивание (σ_p), причем наибольшее уменьшение σ_p вызывает использование аэросила с гидрофобной поверхностью, а наименьшее – с гидроксильной поверхностью (рис. 6в). Прочность клеевого соединения резко снижается при содержании в ПУ-2/30СПЛ системе более 3 % наполнителя.

Выводы

Анализ приведенных данных свидетельствует о значительном влиянии адсорбционно-активных центров на поверхности диоксида кремния на сетку межмолекулярных водородных связей в наноструктурированных полимер-полимерных системах. Наименьший

дестабилизирующий эффект на сетку ВС, а также снижение деформационно-прочностных свойств композитов оказывает гидрофобная поверхность частиц аэросила АМ-300, а наибольший – гидрофильная поверхность частиц белой сажи. В наноструктурированные системы без существенного ухудшения их

прочностных свойств можно вводить до 3 % аэросила АМ-300, до 1 % аэросила А-300 или до 0,5 % ВС, а для регулирования реологических свойств композита клеевого назначения ПУ-2/30СПЛ предпочтительно использовать наполнитель с гидрофильной поверхностью в количестве 1–2 %.

REFERENCES

1. Lipatov Yu.S. Fiziko-himicheskie osnovy napolneniya polimerov. Moskva: Himiya, 1991: 260 (*In Russian*).
2. Karim A., Liu D. W., Douglas J.F. Modification of the phase stability of polymer blends by fillers. *Polymer*, 2000, **41**: 8455-8458. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00245-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00245-7).
3. Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V., Todosijchuk T.T. Mezhfaznaya oblast' v napolnennyh smesyah linejnyh poliuretanov s polimetilmetakrilatom, sformirovannyh in situ. *Polimernij zhurnal*, 2012, **34**: 22-23 (*In Ukrainian*).
4. Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V., Babkina N.V. Osobennosti teplofizicheskogo i vyzko-uprugogo povedeniya sformirovannyh in situ napolnennyh smesey linejnyh poliuretana i polistirola. *Polimernyj zhurnal*, 2013, **35**: 365-368. DOI: http://ihvs.kiev.ua/pj/wp-content/uploads/2016/06/4_362_368Kosianchuk.pdf. (*In Ukrainian*).
5. Malysheva T.L. Modification of polyurethan elastomer with chlorvinyl polymers. *Kauchuk i rezina*, 2013. **6**: 4-7. DOI: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21211671> (*In Russian*).
6. Malysheva T.L., Golovan S.V., Klimchyk D.A. Interfacial interactions in nanostructured polymer-polymer blends. *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*, 2012, **10**: 687-699. DOI: https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2012/4/nano_vol10_iss4_p0687_p0700_2012.pdf (*In Ukrainian*).
7. Sidorov O.I., Poisova T.P., Merkulov V.M. Solvent based polyurethane adhesive materials. *Klei. Germetiki. Teknologii*. 2000, **9**: 13-19 (*In Russian*).
8. Moskva V.V. Vodorodnaya svyaz' v organicheskoy himii. *Sorovskij obrazovatel'nyj zhurnal*, 1999, **2**: 58-64. (*In Russian*).
9. Ajler R. Himiya kremnezema. Moskva: Mir, 1982: 416 (*In Russian*).
10. Kercha Yu. Yu. Strukturnye osobennosti i fiziko-himicheskie svojstva napolnennyh poliuretanov. - V kn.: *Strukturnye osobennosti polimerov*. Kiev: Naukova dumka, 1978: 162 (*In Russian*).
11. Vatulev V.N., Laptij S.V., Kercha Yu. Yu. Infракрасные спектры и структура полиуретанов. Kiev: Naukova dumka, 1987: 187 (*In Russian*).
12. Guzeev V. V. *Struktura i svojstva napolnennogo PVH*. Sankt-Peterburg: NOT, 2012: 277 (*In Russian*).
13. Yushkova S. M., Guzeev V. V., Tager A.A. Vliyanie prirody poverhnosti aehrosila na ego ehngergeticheskoe vzaimodejstvie s polivinilhloridom. *Vysokomolekulyarnye soedineniya Ser. A*, 1985, **27**: 2109-2112. DOI: http://polymsci.ru/static/Archive/1985/VMS_1985_T27_10/VMS_1985_T27_10_2104-2108.pdf (*In Russian*).
14. Malysheva T.L. Kogezionno-adgezionnye svojstva kompozicij na osnove poliuretanovogo ehlastomera i hlorvinilovogo polimera. *Pitannya himii ta himichnoi tekhnologii*, 2014, **4**: 68 - 73. DOI: <https://udhtu.edu.ua/public/userfiles/file/VHHT/2014/4/Malysheva.pdf> (*In Ukrainian*).

Recieved 20.12.2019

Т. Л. Малышева,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
E-mail: malysheva_tat@ukr.net

О. Л. Толстов,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
E-mail: a.tolstov@ukr.net

Е. В. Гресь,

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

ВПЛИВ ДІОКСИДУ КРЕМНІЮ НА КОГЕЗІЙНО-АДГЕЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОЛІМЕР-ПОЛІМЕРНИХ СИСТЕМ

Досліджений вплив природи адсорбційно-активних центрів на поверхні аморфного високодисперсного діоксиду кремнію на когезійно-адгезійні властивості наноструктурованих сумішей поліуретанового еластомеру (ПУ) з полівінілхлоридом або кополімером вінілхлориду з вінілацетатом, стабілізованих водневими зв'язками (ВЗ). У даних полімер-полімерних системах нанодисперсна фаза термопласту і наповнювача розподіляються в еластомерній матриці. Методом ІЧ-спектроскопії показана адсорбційна взаємодія гідроксильних груп на поверхні частинок аеросилу А-300 з карбонільними групами ПУ, а сорбційно зв'язані молекули води на гідратованій поверхні частинок білої сажі перешкоджають цій взаємодії. Встановлено, що найменший дестабілізуючий ефект на сітку ВЗ, а також зниження когезійної міцності композитів робить гідрофобна поверхня частинок аеросилу марки АМ-300, а найбільший – гідрофільна поверхня білої сажі.

Ключеві слова: *нанокомпозит, поліуретановий еластомер, полімери вінілхлориду, діоксид кремнію, міцність.*

T. L. Malysheva,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,
E-mail: malysheva_tat@ukr.net

A. L. Tolstov,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,
E-mail: a.tolstov@ukr.net

E. V. Gres,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

INFLUENCE OF SILICA FILLER ON COHESION-ADHESION PROPERTIES OF NANOSTRUCTURIZED POLYMER-POLYMER SYSTEMS

Here we have studied an effect of a nature of adsorption-active surface of fine amorphous silica particles on cohesion-adhesion characteristics of nanostructured blends of polyurethane elastomer (PU) with homo- or copolymers of vinyl chloride. A favorable stabilization effect on morphology of the polymer blends is provided by dense hydrogen (H-) bonding network between polymer constituents. In the silica-filled polymer blends a nano-dispersed phases of thermoplastic polymer and the filler are distributed in elastomeric matrix. Adsorption interaction of hydroxyls on the unmodified silica surface (Aerosil A-300TM) with carbonyls of polyurethane was identified by FTIR. It was found that water molecules adsorbed by a surface of hydrated silica (Lo-Vel 2003TM) or increased quantities of unmodified silica particles suppress an interaction between hydroxyls and carbonyls that was reflected in decreasing hydrogen-bonded C=O groups. Minor destabilizing impact on H-bonding network and reducing cohesion strength of the silica-filled polymer blends has hydrophobic surface of modified silica particles (Aerosil AM-300TM). Otherwise, highly hydroxylated polar surface of silicagel particles (Lo-Vel 2003TM) drastically decreases a stability of the polymer nanocomposites.

Keywords: *nanocomposite, polyurethane elastomer, polymer of vinyl chloride, silica, mechanical strength.*