



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.01.061>
УДК 678.02:678.664

Т.Л. МАЛИШЕВА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: malysheva_tat@ukr.net
ORCID: 0000-0002-3046-6819

О.Л. ТОЛСТОВ,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: atolstov032@gmail.com,
ORCID:0000-0001-6016-9308

ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКАЦІЇ НАНОСТРУКТУРОВАНОЇ СУМІШІ ПОЛІУРЕТАНСЕЧОВИНА – ПОЛІВІНІЛХЛОРИД АЕРОСИЛОМ

Методом ІЧ-спектроскопії досліджено вплив адсорбційно-активних центрів на поверхні аморфного високодисперсного аеросилу на фізичну сітку водневих зв'язків (ВЗ) у поліуретансечовині (ПУС) і наноструктурованій полімерній суміші з полівінілхлоридом (ПУС/30ПВХ). Композити отримували з розчину у N,N-диметилформаміді. Встановлено, що при наповненні ПУС аеросилом із гідроксильованою поверхнею відбувається покращення сегрегації жорстких уретансечовинних сегментів (ЖС) в олігоетерній матриці і максимальне зміцнення композиту спостерігається за вмісту 2–3 % аеросилу А-300. Навпаки, введення в ПУС аеросилу АМ-300 з модифікованою диметилдихлорсиланом поверхнею призводить до руйнування доменної структури в еластомері внаслідок взаємодій між полярними групами адсорбованих молекул хлорвмісного модифікатора і протонодонорними групами ЖС. Найменший дестабілізуючий ефект на сітку ВЗ у наноструктурованій полімер-полімерній суміші має модифікована поверхня частинок аеросилу і для наповнення нанокомпозиту без істотного ослаблення міжфазних взаємодій та зниження міцності можна використовувати до 1 % аеросилу АМ-300 або А-300.

Ключові слова: поліуретансечовинний еластомер, полівінілхлорид, полімерна суміш, аеросил, міжфазні взаємодії, міцність.

Вступ

Поєднання полімерів та їх сумішей з наповнювачами є найважливішим способом отримання сучасних композиційних матеріалів багатоцільового призначення із заданим комплексом експлуатаційних властивостей. Введення наповнювача у полімер-полімерні суміші внаслідок міжфазних взаємодій на межі поділу полімер-наповнювач істотно впливає на молекулярну рухливість, структуру граничного шару, морфологію і фізико-механічні

властивості наповнених систем. Адсорбція наповнювача у сумішах полімерів залежить від їх спорідненості з твердою поверхнею, концентрації та співвідношення компонентів в системі і залежно від поверхневої енергії наповнювача, а також від міри сумісності цих компонентів, наповнювач може або сприяти процесу фазового поділу в полімерній системі, або істотно гальмувати його [1]. Високодисперсні аеросили характеризуються низькою теплопровідністю, доступністю, можливістю хімічного модифікування поверхні і широко

Цитування: Малишева Т.Л., Толстов О.Л. Дослідження модифікації наноструктурованої суміші поліуретансечовина–полівінілхлорид аеросилом. *Полімерний журнал*. 2022. **44**, № 1. С. 61–67. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.01.061>

використовуються головним чином як активні наповнювачі для підвищення міцності, морозостійкості та покращення діелектричних властивостей композитів. Введення аеросилу А-175 у суміші сформованих *in situ* лінійного поліуретану з поліметилметакрилатом або полістиролом призводить до уповільнення процесу фазового поділу і зростання частки міжфазної області [2, 3]. Дестабілізуючий вплив аеросилу з гідроксильованою поверхнею спостерігається у сумішах полістиролу з поліізобутиленом [4]. У роботі [5] досліджено вплив природи адсорбційно-активних центрів на поверхні аморфного високодисперсного аеросилу на когезійно-адгезійні властивості наноструктурованих сумішей поліестеруретанових еластомерів (ПУ) за 30 %-ого вмісту полівінілхлориду (ПВХ) або кополімеру вінілхлориду з вінілацетатом, стабілізованих водневими зв'язками (ВЗ) переважно типу $C=O^{\delta-} \cdots \alpha N^{\delta+}$. У цих полімер-полімерних сумішах нанодисперсні фази 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 H_2O на гідратованій поверхні частинок білої сажі перешкоджають взаємодіям цього типу. Встановлено, що найменший дестабілізуючий вплив на сітку ВЗ, а також зниження когезійної міцності композитів робить гідрофобна поверхня частинок аеросилу марки АМ-300, а найбільший – гідрофільна поверхня білої сажі.

За результатами попередніх досліджень [6, 7] встановлено істотний вплив будови ароматичних жорстких сегментів (ЖС) у поліестеруретансечовинах (ПУС) на протондонорну здатність NH-груп до утворення водневих зв'язків з атомами хлору ПВХ і при реалізації фізичної сітки сильних міжфазних взаємодій в сумішах утворюється наногетерогенна структура. За вмісту в суміші 30–40 % ПВХ наночастинки термопласту в еластомерній матриці є активним армуючим наповнювачем і зміцнення композиту залежить від енергії міжфазних взаємодій. Тому вивчення впливу наповнення наноструктурованих полімер-полімерних сумішей аеросилом з урахуванням їх об'ємного співвідношення і впливу будови адсорбційно-активних центрів на поверхні частинок

наповнювача на міжфазні взаємодії і механічні властивості композитів надзвичайно важливі.

У зв'язку з цим метою роботи є дослідження впливу адсорбційно-активних центрів на поверхні аморфного високодисперсного аеросилу на фізичну сітку водневих зв'язків у ПУС, наноструктурованій суміші ПУС-ПВХ і механічні властивості композитів.

Експериментальна частина

Для наповнення ПУС і полімер-полімерного нанокompозиту використовували високодисперсний аеросил із різною будовою поверхні: аеросил А-300, заздалегідь прожарений за температури 800 °С впродовж 6 год. (SiO_2 , питома поверхня 300 м²/г, розмір частинок 7 нм, середній діаметр пор становить 24 нм [8]) і модифікований аеросил АМ-300 з гідрофобізованою диметилдихлорсиланом поверхнею ($SiO_2 \cdot CH_3$, питома поверхня 300 м²/г). Немодифікований аеросил – чистий аморфний діоксид кремнію з гарними адсорбційними властивостями, внаслідок наявності на поверхні частинок силанольних $\equiv Si-OH$ і силосанових $\equiv Si-O-Si \equiv$ груп, питома концентрація силанольних груп на поверхні частинок становить 4,6–4,9 ОН/нм², що відповідає приблизно одній ОН-групі на кожен атом кремнію на поверхні аеросилу. В результаті реакції силанізації на поверхні частинок аеросилу з максимально щільним ковалентно прищепленим шаром диметилдихлорсилану (ДМХС) будуть наявні функціональні групи адсорбованого модифікатора і силанольні групи кремнеземної матриці [9]. Отже, поверхня вихідних наповнювачів відрізняється адсорбційно-активними центрами, які можуть впливати на внутрішньомолекулярні і міжфазні взаємодії у наноструктурованій полімер-полімерній суміші.

Для отримання полімер-полімерного нанокompозиту використовували ПУС і ПВХ. ПУС синтезували у N,N-диметилформаміді (ДМФА) на основі олігооксипропіленгліколю молекулярної маси 1000, 2,4-толуїлендіізоціанату і 2,4-толуїлендіаміну за методикою [6]. Початкові компоненти олігоетер, дізоціанат і діамін очищували за апробованими для синтезу ПУС методиками. Характеристична в'язкість ПУС у ДМФА становить 0,085 м³/кг. Використовували ПВХ із концентрацією хлору за даними

елементного аналізу 56,3 % і середньов'язкісною молекулярною масою 80000. Плівкові матеріали на основі ПУС і сумішей отримували з 20 %-вих розчинів у ДМФА. Композиції з вмістом аеросилу від 1 до 10 % (ваг.) готували механічним перемішуванням розчину еластомеру або полімерної суміші з наповнювачем до гомогенного стану з подальшим поливом на тефлонову підкладку і висушуванням плівкового матеріалу до постійної ваги. Концентрації компонентів у композиції наведені у масових відсотках.

ІЧ-спектри ПУС і композитів отримували за допомогою спектрометра «Тензор-37» з Фур'є перетворенням у діапазоні хвильових чисел 400–4000 см^{-1} . Плівкові зразки товщиною 10–15 мкм отримували з розчину ДМФА на фторопластових підкладках з подальшою термообробкою за температури 70 °С до повного видалення розчинника.

Дослідження надмолекулярної структури поверхні полімер-полімерного нанокompозиту проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа марки JEOL JSM 6060.

Вимірювання межі міцності при розтягуванні (σ) проводили на універсальній машині FU-1000 за швидкості переміщення затискачів 35 мм/хв відповідно до ГОСТ 14236-81.

Результати дослідження та їх обговорення

Відомо [10], що поліуретани і поліуретансечовини мають високу спорідненість з гідрофільною поверхнею частинок аеросилу і характеризуються значною енергією адсорбційних взаємодій з утворенням сильних

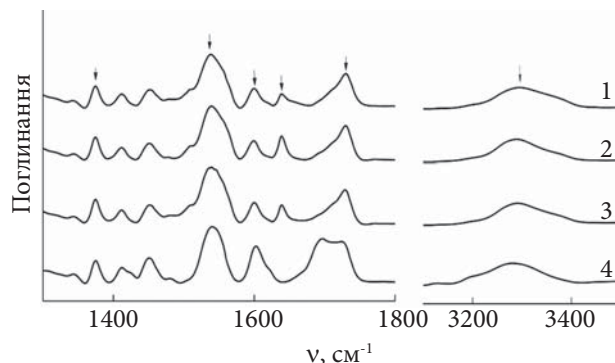


Рис. 1. ІЧ-спектри: еластомерів ПУС (1); ПУС, наповненого 2 і 5 % А-300 (2 і 3 відповідно) та 2 % АМ-300 (4)

водневих зв'язків між гідроксильними групами на поверхні аеросилу і карбонільними групами гнучких і жорстких сегментів еластомеру. Введення аеросилу в поліуретани приводить до їх зміцнення, підвищення термостійкості та в'язкості, зниження коефіцієнта об'ємного розширення. Дослідження методом ІЧ-спектроскопії формування ВЗ у наповнених зразках ПУС наведено на рис. 1. Розподіл С=О-груп за енергією зв'язування ВЗ оцінювали за смугою Амід I, а загальну частку уретансечовинних груп, NH-групи яких утворюють ВЗ (NH_b)–за смугою валентних коливань в області 3200–3500 см^{-1} . Як внутрішній стандарт використовували смугу деформаційних коливань зв'язків С–Н метильної групи в області 1370–1375 см^{-1} . Інтенсивності характеристичних смуг в ІЧ-спектрах ПУС і композитах наведені у таблиці. В області Амід I виділяють такі смуги: 1730–1732 та 1660–1670 см^{-1} – неасоційовані карбоніли уретанових і сечовинних груп відповідно, NH-групи яких Н-зв'язані з атомом

Таблиця. Інтенсивності характеристичних смуг в ІЧ-спектрах ПУС і композитах

Зразок	Наповнювач		D_{1639}	D_{1730}	NH _b		$D_{\text{Амід I}}$	D_{1600}
	Аеросил	C, %			$\nu, \text{см}^{-1}$	D_{NH}		
ПУС	-	-	0,43	1,55	3294	0,88	2,40	0,90
ПУС	А-300	2	0,89	1,43	3290	0,95	2,30	0,82
ПУС	А-300	5	0,66	1,46	3290	0,88	2,26	0,83
ПУС	АМ-300	2	-	-	3288	0,87	2,85	1,50
ПУС/30ПВХ	-	-	-	1,69	3302	0,81	2,98	1,25
ПУС/30ПВХ	А-300	3	0,69	1,29	3292	0,88	2,48	0,88
ПУС/30ПВХ	АМ-300	3	0,30	1,41	3295	0,81	2,75	1,08

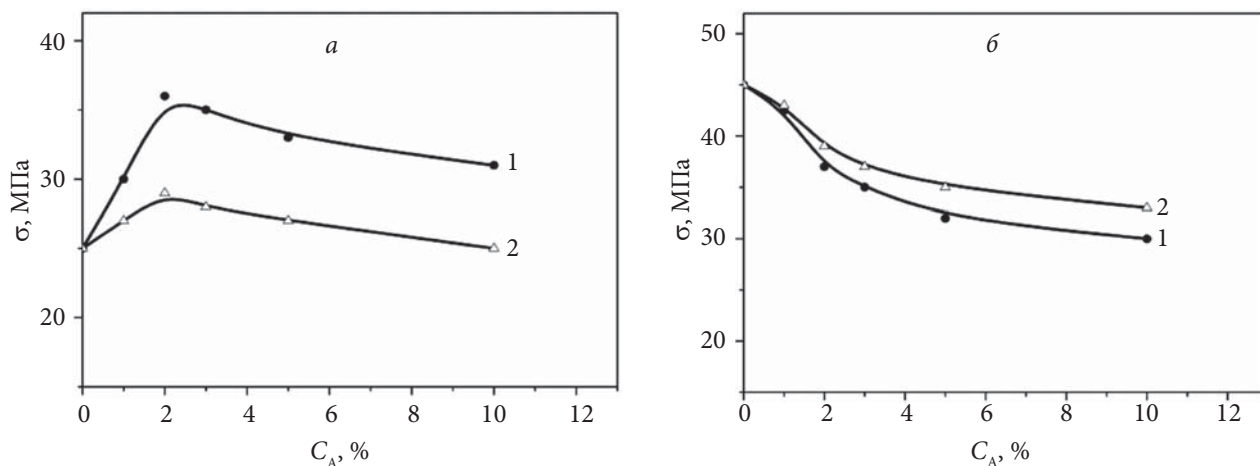


Рис. 2. Залежність міцності на розрив: ПУС (а) і полімер-полімерного нанокompозиту (б) від концентрації аеросилу А-300 (1) і АМ-300 (2)

кисню олігоетеру, 1696–1710 і 1639–1641 cm^{-1} – самоасоційовані $\text{C}=\text{O}$ уретанових і сечовинних ($\text{C}=\text{O}_{\text{cb}}$) груп, які наявні в асоціатах ЖС. Як видно з рис. 1, у спектрі ПУС невелика частка $\text{C}=\text{O}_{\text{cb}}$ і наявність в області 1730–1732 cm^{-1} інтенсивної смуги поглинання неасоційованих карбонілів уретанових груп свідчить про неповний фазовий поділ гнучких і жорстких блоків в еластомері.

При додаванні в еластомер 2 % аеросилу А-300, як видно з даних таблиці, оптична густина смуги 1639 cm^{-1} (D_{1639}) зростає, а смуги 1730 cm^{-1} (D_{1730}) знижується, як результат підсилення асоціації карбонілів сечовинних груп. Про покращення сегрегації ЖС в олігоетерній матриці також свідчить зсув смуги валентних коливань NH_b -груп у низькочастотну область спектра і зростання її оптичної густини (D_{NH}).

Відомо, що при введенні аеросилу з питомою поверхнею 175 $\text{m}^2/\text{г}$ у блок-кополімер поліуретасемікарбазиду наповнювач концентрується переважно у мікрообластях з олігоетерними блоками, при цьому знижується інтенсивність взаємодії як між гнучкими, так і між гнучкими і жорсткими сегментами, що сприяє підвищенню їх сегрегації [10]. При підвищенні концентрації аеросилу А-300 до 5 % ступінь сегрегації ЖС в еластомерній матриці знижується, але частка $\text{C}=\text{O}_{\text{cb}}$ більша, ніж у ненаповненому ПУС. Структурні зміни при наповненні еластомеру аеросилом А-300 підтверджують дослідження механічних властивостей композитів (рис. 2а). Максимальне підвищення міцності на розрив еластомеру при введенні 2–3 %

аеросилу А-300 можна пояснити як покращенням сегрегації ЖС, які є вузлами фізичного зшивання в еластомерній матриці, так і адсорбційними взаємодіями між активними центрами твердої поверхні наповнювача та полімеру, а також обмеженням рухливості і підвищенням щільності упаковки макромолекул у граничних шарах.

При введенні в еластомер аеросилу АМ-300 в спектрі спостерігаються такі зміни: зникає смуга 1639 cm^{-1} і з'являються смуги 1696 і 1725 cm^{-1} , підвищується інтенсивність смуг Амід ІІ (1537 cm^{-1}), 1600 cm^{-1} (D_{1600}), а положення смуги валентних коливань NH_b -груп зсувається у низькочастотну область спектра. Раніше було встановлено [6], що руйнування самоасоціатів ЖС і підвищення інтенсивності неасоці-

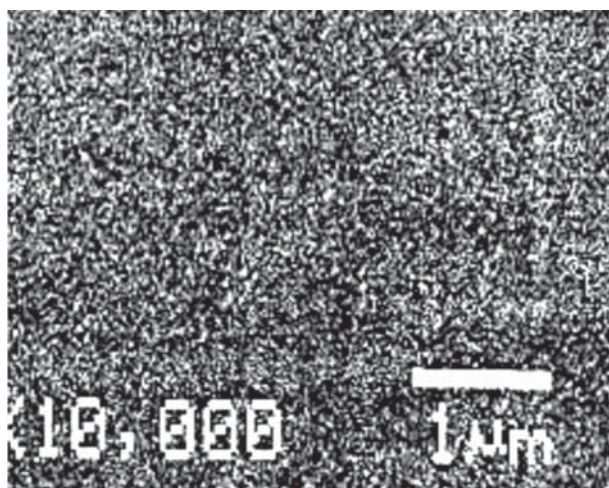


Рис. 3. Мікрофотографія композиту ПУС/30ПВХ

йованих уретанових груп, а також деформаційних коливань NH-груп і валентних коливань C=C бензенного кільця внаслідок спряження NH-груп із π -електронами ароматичного кільця і зсув смуги валентних коливань NH_b-груп у низькочастотну область спектра та підвищення її інтегральної інтенсивності свідчить про утворення в системі ВЗ типу NH^{δ+}...C1^{δ-}. Автори роботи [11] виявили десорбцію «імобілізованих силанів» у розчині ДМФА, що підтверджує наявність на поверхні частинок аеросилу як ковалентно зв'язаних, так і адсорбованих молекул хлорвмісного модифікатора. Ймовірно, зміни в спектрі наповненого ПУС, що відзначені під час досліджень, зумовлені утворенням ВЗ між полярними групами адсорбованих молекул ДМХС і протодонорними групами ЖС, що і призводить до руйнування доменної структури в еластомері. Незначне підвищення міцності еластомеру при наповненні його до 5 % аеросилом АМ-300 (рис. 2а) можна пояснити збільшенням концентрації силанольних груп на поверхні наповнювача і підвищенням адсорбційних взаємодій на межі поділу полімер-аеросил.

Відомо [12], що ліофільність високодисперсних аеросилів не впливає на структуру ПВХ і, як було встановлено раніше [5], у спектрах вихідного ПВХ і наповненого 3 % аеросилу А-300 або АМ-300 в області валентних коливань полярних груп ν C–C1 (600–700 см⁻¹) та ν C–H (2962 та 2855 см⁻¹) змін не спостерігали. Тому можна припустити, що гідроксильована поверхня аеросилу характеризується більшою енергією адсорбційних взаємодій з ПУС, ніж із ПВХ.

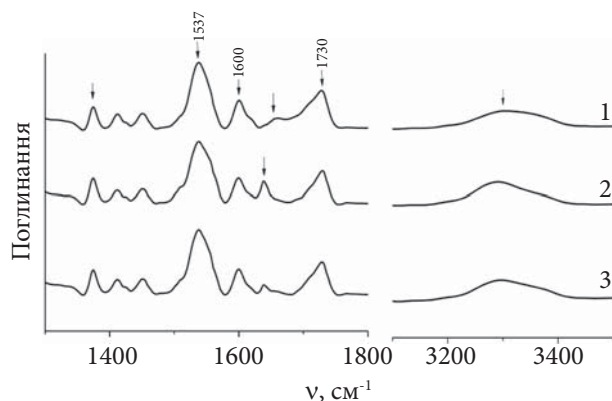


Рис. 4. ІЧ-спектри: нанокompозиту ПУС/30ПВХ (1); нанокompозиту, наповненого 3 % А-300 і АМ-300 (2 і 3 відповідно)

Дослідження морфології суміші ПУС за 30 %-вого вмісту ПВХ (ПУС/30ПВХ) методом СЕМ показало, що розмір дисперсної фази термопласту в еластомерній матриці дорівнює 40–70 нм (рис. 3).

Утворення сильних міжфазних взаємодій у наноструктурованій полімер-полімерній суміші підтверджується методом ІЧ-спектроскопії (рис. 4). У спектрі нанокompозиту відсутність смуги 1639 см⁻¹ і наявність неасоційованих сечовинних карбонільних груп у вигляді плеча в області 1660–1670 см⁻¹, а також підвищення D_{1730} у порівнянні з ПУС свідчить про руйнування асоціатів ЖС в еластомерній фазі. При утворенні міжфазних взаємодій між протодонорними NH-групами ЖС ПУС і атомами хлору ПВХ у спектрі спостерігається підвищення інтенсивності смуги Амід II і смуги валентних коливань C=C бензенного кільця. Незважаючи на повне руйнування асоціатів ЖС в еластомері смуга валентних коливань NH_b-груп розширюється, D_{NH} незначно знижується, а інтегральна інтенсивність її не зменшується [6]. Як видно з рис. 4, при додаванні в суміш 3 % аеросилу А-300 у спектрі з'являється смуга 1639 см⁻¹, знижуються інтенсивності смуг 1730, 1600 см⁻¹, Амід II і підвищується оптична густина смуги валентних коливань NH_b-груп. Ці зміни в спектрі свідчать про руйнування міжфазних водневих зв'язків і відновлення сегрегації ЖС в еластомерній матриці, тобто наповнювач розподіляється в еластомерній фазі. При

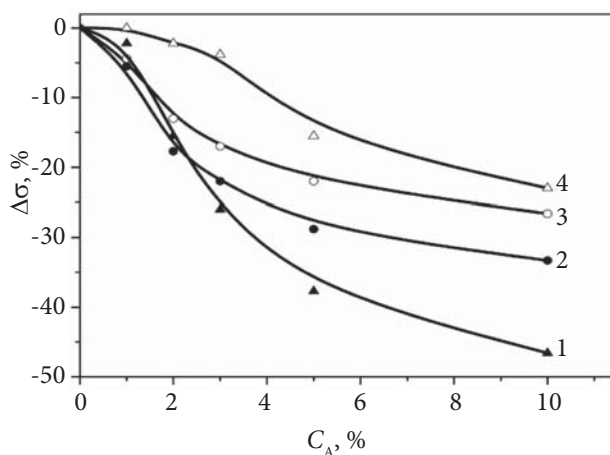


Рис. 5. Зниження міцності при наповненні суміші ПУ/30ПВХ аеросилом А-300 (1), АМ-300 (4); суміші ПУС/30ПВХ при наповненні аеросилом А-300(2), АМ-300 (3)

додаванні у наноккомпозит аеросилу АМ-300 також відбувається ослаблення міжфазних взаємодій, але сегрегація ЖС зменшується і в спектрі спостерігаються вищі значення $D_{\text{АмідII}}$ і D_{1600} . Отже, аеросил із модифікованою поверхнею меншою мірою впливає на сітку ВЗ у полімер-полімерній системі і, як видно з рис. 2б, композити характеризуються вищими показниками міцності. Але необхідно відмітити, що різниця показників міцності наповнених композитів не така вже і значна.

Цікаво провести порівняльний аналіз впливу адсорбційно-активних центрів аеросилу на механічні властивості полімер-полімерних наноккомпозитів, стабілізованих переважно ВЗ типу $\text{C}=\text{O}^{\delta-}\cdots\text{aH}^{\delta+}$ у суміші ПУ/30ПВХ [5] і ВЗ типу $\text{NH}^{\delta+}\cdots\text{Cl}^{\delta-}$, які переважають у суміші ПУС/30ПВХ. Зниження міцності при наповненні композитів у відсотках від вихідних значень ($\Delta\sigma$) наведено на рис. 5.

У суміші ПУ/30ПВХ (еластомер синтезований водно-суспензійним методом на основі олігоетиленбутиленгліколядипінату, толуїлендіізоціанату за концентрації жорстких уретансечовинних сегментів 8 %) нанодисперсна фаза термопласту і наповнювача розподіляються в олігоестерній матриці [5] і за концентрації наповнювача понад 2 % гідроксильована поверхня аеросилу А-300 має сильніший дестабілізуючий вплив на сітку ВЗ і зниження міцності, ніж у суміші ПУС/30ПВХ. Так, наприклад, за вмісту 5 % А-300 міцність композиту ПУ/30ПВХ знижується на 37 %, а композиту ПУС/30ПВХ – на 28 %. Натомість, вплив хімічно модифікованої поверхні аеросилу АМ-300 призводить до більш істотного

ослаблення міжфазних взаємодій та зниження міцності наповнених сумішей ПУС/ПВХ, ніж ПУ/ПВХ композитів. Це зумовлено більшою концентрацією ЖС у ПУС (приблизно 32 %), протонодонорні групи яких беруть участь в адсорбційних взаємодіях із полярними групами хлорвмісного модифікатора і в результаті ослаблення міжфазних взаємодій відбувається процес фазового поділу полімерів у суміші. В роботі [6] встановлено, що розмір дисперсної фази ПВХ в еластомерній матриці зростає при ослабленні енергії міжфазних взаємодій.

Висновки

Отже, проведені дослідження показали вплив адсорбційно-активних центрів на поверхні аеросилу на міжмолекулярні взаємодії і механічні властивості ПУС і наноструктурованих полімер-полімерних сумішей, стабілізованих водневими зв'язками. При наповненні ПУС аеросилом з гідроксильованою поверхнею відбувається покращення сегрегації ЖС в олігоестерній матриці і спостерігається максимальне зміцнення композиту за вмісту 2–3 % А-300. Натомість, введення в ПУС аеросилу АМ-300 призводить до руйнування доменної структури в еластомері внаслідок взаємодії полярних груп адсорбованих молекул ДМХС із протонодонорними групами уретансечовинних сегментів. Для наповнення наноккомпозиту ПУС/30ПВХ без істотного ослаблення міжфазних взаємодій і зниження міцності можна використовувати до 1 % аеросилу А-300 або АМ-300.

REFERENCES

1. Lipatov Yu.S. Fiziko-himicheskie osnovy napolneniya polimerov. Moskva: Himiya, 1991: 260 (In Russian).
2. Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V., Todosijchuk T.T. Mezhhfaznaya oblast' v napolnennyh smesyah linejnyh poliuretanoj s polimetilmetakrilatom, sformirovannyh in situ. Polimernij zhurnal, 2012, **34**: 22–23 (In Ukrainian).
3. Kosyanchuk L.F., Yarovaya N.V., Babkina N.V. Osobennosti teplofizicheskogo i v'язko-uprugogo povedeniya sformirovannyh in situ napolnennyh smesej linejnyh poliuretana i polistirola. Polimernij zhurnal, 2013, **35**: 365–368 (In Ukrainian). DOI: http://ihvs.kiev.ua/pj/wp-content/uploads/2016/06/4_362_368Kosyanchuk.pdf.
4. 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).
5. Malysheva T.L., Tolstov A.L., Gres' E.V. Vliyanie dioksida kremniya na kogeziionno-adegeziionnye svojstva nanostrukturirovannyh polimer-polimernyh sistem. Polimernij zhurnal, 2020, **42**: 149–158. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.01.011> (In Ukrainian).
6. Malysheva T.L., Golovan S.V., Klimchuk 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. Malysheva T.L., Golovan' S.V., Klimchuk D.A. Vliyanie stroeniya izocianatnogo fragmenta zhestkogo segmenta poliuretanmochevin na mezhfaznye vzaimodejstviya s polivinilhloridom. Polimernij zhurnal, 2012, 4: 29–36. DOI: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2012_34_1_8. (In Ukrainian).
 8. Ajler R. Himiya kremnezema. Moskva: Mir, 1982: 416 (In Russian).
 9. Zajcev V.N. Kompleksoobrazuyushchie kremnezemi. Sintez, stroenie privitogo sloya i himiya poverhnosti. Har'kov: Folio, 1997: 231 (In Ukrainian).
 10. Kercha Yu. Yu. Strukturnye osobennosti i fiziko-himicheskie svoystva napolnennyh poliuretanov. - V kn.: Strukturnye osobennosti polimerov. Kiev: Naukova dumka, 1978: 162 (In Russian).
 11. Ciolino L.A., Dorsey J.G. Synthesis and characterization of silicabased aliphatic ion exchangers. J. Chromatogr. A, 1994, 675: 29–45. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)85258-8](https://doi.org/10.1016/0021-9673(94)85258-8).
 12. Guzeev V. V. Struktura i svoystva napolnennogo PVH. Sankt-Peterburg: NOT, 2012: 277 (In Russian).

Received 30.12.2021

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: atolstov032@gmail.com

STUDYING OF THE NANOSTRUCTURIZED POLY(URETHANE-UREA) – POLY(VINYL CHLORIDE) BLEND MODIFIED BY AEROSILS

An influence of surface adsorption-active centers of fine amorphous silica on physical hydrogen bonding (H-bonding) network in polyurethaneurea (PUU) and nanostructured polymer blend (PUU/30PVC) was studied by FTIR spectroscopy. PUU was synthesized by prepolymer approach in N,N-dimethylformamide (DMF) solution using poly(propylene glycol) of $M_n = 1000$, 2,4-tolylene diisocyanate and 2,4-tolylene diamin as a chain extender at a molar ratio of 1:2:1. The compositions were obtained by solution-casting technique using DMF as a solvent. It was found introducing fine silica with hydroxylated surface into PUU matrix enhances segregation of hard urethane-urea segments in oligoether matrix. The maximum of strengthening of the filled composites was observed when silica A-300 content reaches 2–3 % (by weight). Oppositely, introducing silica AM-300 with silylated (by $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$) surface into PUU initiates degrading domain structure of elastomer due to interactions between polar groups of chemisorbed molecules of chlorine-containing modifier and proton-donor groups of rigid segments.

Modified surface of silica has minor destabilization effect on H-bonding network in nanostructured polymer-polymer blend. As a result, for producing filled composites without weakening interface interactions and, respectively, reducing the strength and optimal filler content (silica AM-300 or A-300) should be selected as high as 1 % (by weight).

Key words: poly(urethane-urea) elastomer, poly(vinyl chloride), polymer blend, aerosol, interfacial interactions, mechanical strength.