

УДК 541.64: 678.6

Л.В.Карабанова, О.М.Бондарук

**ТЕРМОДИНАМІКА ВЗАЄМОДІЙ ПОЛІМЕР—НАПОВНЮВАЧ  
У НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАН-ПОЛІАКРИЛАТНОЇ МАТРИЦІ  
ТА СИНТЕТИЧНИХ НАНОАЛМАЗІВ**

Досліджено ізотермічну сорбцію парів розчинників нанокompозитами, що створені на основі поліуретан-поліакрилатної матриці та синтетичних наноалмазів. За експериментальними ізотермами сорбції проведені розрахунки термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів та синтетичних наноалмазів при формуванні нанокompозитів. Показано, що вільна енергія змішування поліуретану, полі(2-гідроксиетилметакрилату) (ПГЕМА) та напів-ВПС з наповнювачем має від'ємне значення. Останнє означає, що при формуванні нанокompозитів енергія вивільняється та формуються щільні, міцні шари полімера на поверхні наноаповнювача. Результати розрахунків термодинамічних параметрів взаємодії узгоджуються з фізико-механічними властивостями досліджених нанокompозитів.

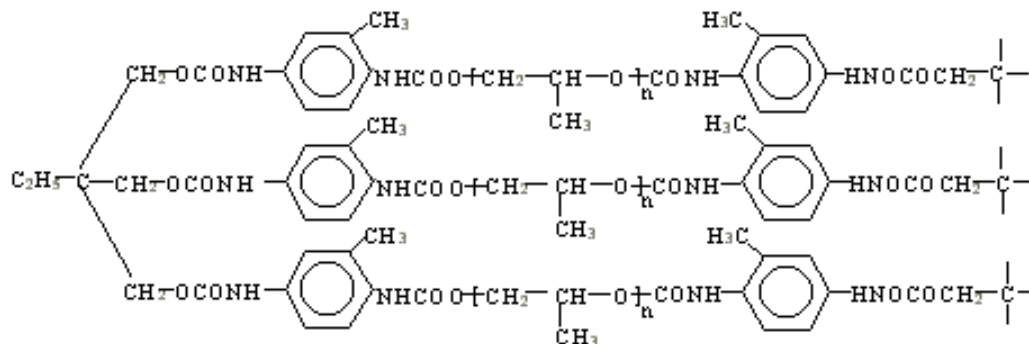
*ВСТУП.* Полімерні композити з невеликим вмістом наноаповнювачів останнім часом викликали значний інтерес, оскільки суттєвих змін у механічних, термічних та інших властивостях полімерів можна досягти при використанні малих домішок наноаповнювачів [1—7]. До останнього часу найбільша частина досліджень була сфокусована на полімерних нанокompозитах з шаруватими сілікатами [1, 2] та вуглецевими нанотрубками [3—5]. Серед нановуглецевих структур, що використовуються в якості полімерних наноаповнювачів, а саме, вуглецевих нанотрубок, фулеренів, ультрадисперсних синтетичних наноалмазів, синтетичні наноалмази набули значного інтересу як перспективні наноаповнювачі [4, 6, 7]. Описані успішні спроби використання нанокompозитів, що містять ультрадисперсні синтетичні наноалмази, в якості матеріалів для електроніки [8], матеріалів з протонною провідністю [9], з підвищеною термопровідністю [10], як селективних мембран, матеріалів для нелінійної оптики [6, 7].

Для одержання нанокompозитів в якості полімерної матриці найчастіше використовують індивідуальні полімери [1—5]. Суттєвий інтерес для цього можуть представляти багатокомпонентні полімерні матриці, що отримані за принципом взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) [11—13]. Наявність декількох рівней гетерогенності в самій полімерній матриці може створи-

ти додаткові можливості регулювання властивостей нанокompозитів.

Але при створенні нанокompозитів на основі взаємопроникних полімерних сіток виникає проблема взаємозв'язку між умовами фазового розподілу компонентів та особливостями їх взаємодії з наповнювачем. У залежності від природи поверхні наповнювач впливає на зміну концентрації компонентів в об'ємі та поблизу до поверхні, на рухливість макромолекул на границі з поверхнею, що спричиняє зміну швидкості мікрофазового поділу в процесі формування взаємопроникних полімерних сіток та веде до формування матеріалів із значно зміненим комплексом властивостей [11, 14]. Дослідження міжфазних взаємодій у таких системах є однією з найважливіших задач, бо формування контактів полімер—наповнювач у наповнених системах є критичним, і воно в цілому обумовлює властивості одержаних нанокompозитів [14]. Отже, оцінка термодинамічної спорідненості наповнювачів та полімерних компонентів у наповнених полімерних системах представляє практичний інтерес.

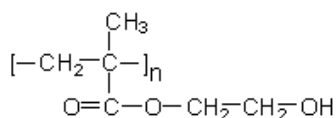
Мета роботи — оцінка термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів матриці та наноаповнювача при формуванні нанокompозитів, що складаються з тривимірного поліуретану, полі(2-гідроксиетилметакрилату), напів-ВПС на їхній основі та ультра-



дисперсного синтетичного алмазного порошку.

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** Об'єкти дослідження були одержані наступним чином. Напів-ВПС синтезовані на основі тривимірного поліуретану і лінійного полі(2-гідроксиетилметакрилату). Поліуретанова сітка отримана в два етапи, як описано в роботі [15]. Структура синтезованої поліуретанової сітки наведена вище.

Напів-ВПС були одержані методом послідовного синтезу. Поліуретанову сітку піддавали набряканню в мономері 2-гідроксиетилметакрилаті, що містив ініціатор фотополімеризації, до рівноважного стану. Потім проводили фотополімеризацію мономеру в температурно-контрольованому приладі з одержанням полі(2-гідроксиетилметакрилату):



Ультрадиспергований алмазний наповнювач з розміром частинок 2—50 нм вводили в систему на стадії формування поліуретану в кількості 0.25—20 % за вагою. Наповнювач попередньо сушили при температурі 528 К впродовж 24 год. Отримані наповнені напів-ВПС витримували у вакуумі до досягнення постійної ваги. У такий спосіб були синтезовані наповнені напів-ВПС у широкому діапазоні складів вихідних компонентів і нанонаповнювача.

Основою для розрахунків термодинамічних параметрів взаємодії полімерних компонентів та штучних нанодіалмазів у нанокompозитах були експериментальні ізотерми сорбції парів низькомолекулярних розчинників вказаними вище зразками. Сорбцію парів хлористого метилену зразками індивідуальних полімерів, напів-ВПС,

нанокompозитів та нанонаповнювачів досліджували при 298 К за допомогою вакуумної установки з терезами Мак-Бена з використанням молібденових спіралей з чутливістю 3—4 мг/мм.

На рис. 1 наведені ізотерми сорбції парів хлористого метилену при 298 К зразками поліуретану (1), полі(2-гідроксиетилметакрилату) (2), поліуретану, що містив нанонаповнювач (3, 5, 7) та наповненого полі(2-гідроксиетилметакрилату) (4, 6, 8). Як видно з рис. 1, ізотерма сорбції для ПУ (1) має вид, характерний для ізотерм сорбції полімерами, що знаходяться у вискоеластичному стані. Для полі(2-гідроксиетилметакрилату) (рис. 1, крива 2) при  $P/P_0 < 0.6$  сорбція мала, що обумовлено щільною упаковкою макромолекул у склоподібному стані [16]. В області відносних тисків парів розчинника  $P/P_0 > 0.6$  йде розкльовання полі(2-гідроксиетилметакрилату і спостерігається зростання сорбції парів хлористого метилену.

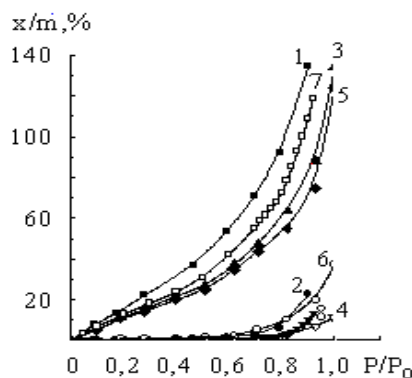


Рис. 1. Ізотерми сорбції парів хлористого метилену індивідуальними полімерами та полімерами, що наповнені синтетичними нанодіалмазами: 1 — поліуретан; 2 — ПГЕМА; 3 — ПУ з 5 % наповнювача; 4 — ПГЕМА з 5 % наповнювача; 5 — ПУ з 10 % наповнювача; 6 — ПГЕМА з 10 % наповнювача; 7 — ПУ з 20 % наповнювача; 8 — ПГЕМА з 20 % наповнювача.

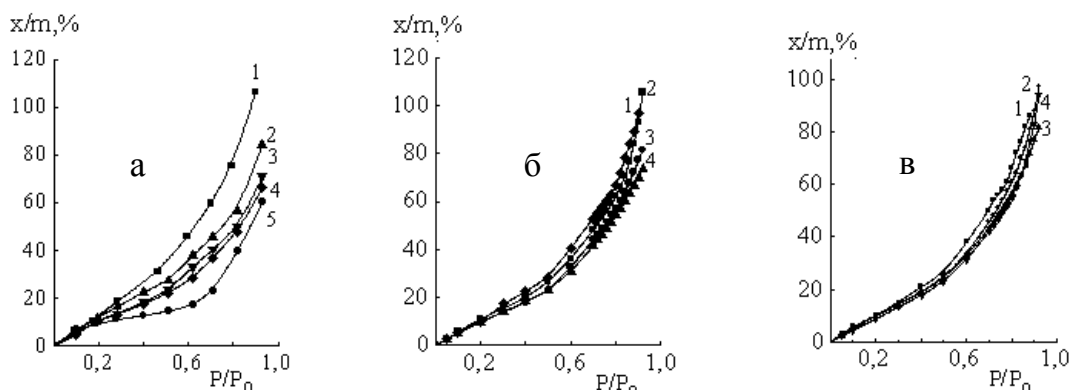


Рис. 2. Ізотерми сорбції парів хлористого метилену зразками напів-ВПС та наповнених напів-ВПС: 1 — напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 17 % (а), 28 % (б), 37 % (в); 2 — напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 17 % (а), 28 % (б), 37 % (в) та 5 % наповнювача; 3 — напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 17 % (а), 28 % (б), 37 % (в) та 10 % наповнювача; 4 — напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 17 % (а), 28 % (б), 37 % (в) та 20 % наповнювача; 5 — наповнювач (а).

При введенні в поліуретан алмазного нано-наповнювача спостерігається зменшення сорбції парів хлористого метилену наповненими зразками (рис. 1, криві 3, 5, 7), що на якісному рівні свідчить про формування щільноупакованих граничних шарів поліуретану в наповнених зразках. Але зменшення сорбції парів хлористого метилену наповненими зразками носить немонотонний характер: ізотерма для поліуретану, що містить 20 % наповнювача, пролягає вище, ніж для поліуретану з 5 та 10 % наповнювача. Слід зауважити, що при формуванні тривимірного полімеру у присутності наповнювача, окрім щільноупакованих граничних шарів, можлива поява ряду дефектів (зменшення кількості хімічних вузлів, “вільні” кінці). Причому із збільшенням кількості наповнювача структура сітки, що формується, являється більш дефектною [17]. Цим, очевидно, можна пояснити немонотонний характер зміни кількості парів хлористого метилену, що поглинається зразками наповненого поліуретану.

Для наповненого полі(2-гідроксиетилметакрилату) також спостерігається зменшення сорбції парів хлористого метилену в порівнянні з ненаповненим полімером, і залежність величини сорбції носить немонотонний характер з кількістю нанонаповнювача (рис. 1, криві 4, 6, 8). Ізотерми сорбції для полі(2-гідроксиетилметакрилату) пролягають значно нижче, ніж для поліуретану, тобто досліджені полімери суттєво відрізняються сорбційною ємністю, що дозволяє

робити розрахунки термодинамічних параметрів для цієї пари полімерів [18].

На рис. 2 наведено результати дослідження сорбції парів хлористого метилену при 298 К зразками ненаповнених напів-ВПС та із вмістом нанонаповнювача. Для ненаповнених напів-ВПС із зростанням кількості полі(2-гідроксиетилметакрилату) в зразках сорбція парів хлористого метилену падає (рис. 2, криві 1), що пояснюється меншою сорбційною ємністю полі(2-гідроксиетилметакрилату).

При введенні нанонаповнювача у напів-ВПС спостерігається зменшення сорбційної ємності зразків по відношенню до ненаповнених: ізотерми сорбції парів хлористого метилену пролягають нижче для систем, що містять нанонаповнювач (рис. 2). Слід відмітити, що для напів-ВПС, що містить невелику кількість полі(2-гідроксиетилметакрилату) (17 %), зменшення сорбційної здатності відбувається поступово із збільшенням кількості нанонаповнювача (рис. 2, а). Для напів-ВПС, що включають значну кількість полі(2-гідроксиетилметакрилату) (28—37 %), спостерігається різке зменшення сорбційної здатності для всіх наповнених систем. Причому ізотерми для наповнених напів-ВПС цих складів відрізняються менш суттєво із збільшенням кількості нанонаповнювача (рис. 2, б, в).

Використання термодинамічних методів та розрахунків на основі експериментальних даних з сорбції парів хлористого метилену зразками нанокмполімерів дозволило оцінити ряд характе-

ристик досліджуваних систем, а саме, вільну енергію взаємодії полімерів з твердими поверхнями. У роботі [19] для оцінки термодинамічних параметрів взаємодії полімера з наповнювачем використано підхід, що раніше застосовували до систем полімер—полімер [18], який базується на фундаментальному положенні термодинаміки про незалежність ентальпії та вільної енергії системи від шляху процесу. У роботі [20] цей підхід було застосовано для систем полімер—наповнювач. У рамках даного підходу можна розрахувати параметри взаємодії полімера з наповнювачем, якщо відомі параметри взаємодії кожного з них та їх суміші з низькомолекулярною рідиною. На основі ізотерм сорбції нами розраховано зміну парціальної вільної енергії хлористого метилену  $\Delta\mu_1$  за рівнянням [18]:

$$\Delta\mu_1 = 1/M(RT \ln P/P_0), \quad (1)$$

де  $M$  — молекулярна маса розчинника;  $P/P_0$  — відносний тиск парів розчинника над системою полімер—розчинник.

Зміну парціальної вільної енергії індивідуальних полімерних компонентів, напів-ВПС та наповнених систем при сорбції  $\Delta\mu_2$  визначали відповідно до рівняння Гіббса—Дюгема [18]:

$$W_1(d\Delta\mu_1/dW_1) + W_2(d\Delta\mu_2/dW_1) = 0, \quad (2)$$

де  $W_1$  і  $W_2$  — вагові частки розчинника і полімера (індивідуальних сіток і напів-ВПС).

Середню вільну енергію змішування індивідуальних сіток та напів-ВПС з розчинником  $\Delta g^m$  для розчинів різних концентрацій одержували за рівнянням [18]:

$$\Delta g^m = W_1\Delta\mu_1 + W_2\Delta\mu_2. \quad (3)$$

На рис. 3—5 наведені розраховані значення  $\Delta g^m$  для індивідуальних сіток, для напів-ВПС та для наповнених систем. Як видно, всі вивчені системи поліуретан—хлористий метилен, полі(2-гідроксиетилметакрилат)—хлористий метилен, напів-ВПС—хлористий метилен та наповнені системи—хлористий метилен є термодинамічно стійкими ( $d^2\Delta g^m/dW_2^2 > 0$ ). При цьому спорідненість хлористого метилену до поліуретану (рис. 3, крива 1) вища, ніж до полі(2-гідроксиетилметакрилату) (крива 2). Спорідненість хлористого метилену до зразків наповненого поліуретану зменшується із вмістом наповнювача (рис. 4, криві 2, 4; рис. 5, крива 4). Для напов-

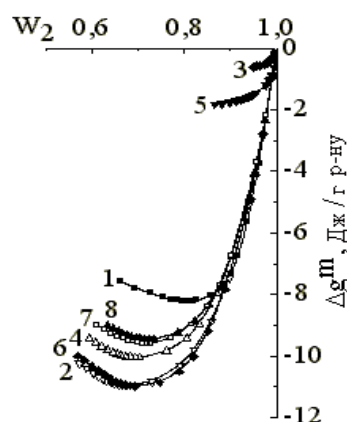


Рис. 3. Вільна енергія змішування  $\Delta g^m$  полімерів та наповнювача з хлористим метиленом: 1 — наповнювач; 2 — поліуретан з 5 % наповнювача; 3 — ПГЕМА з 5 % наповнювача; 4 — ПУ з 10 % наповнювача; 5 — ПГЕМА з 10 % наповнювача; 6, 7, 8 — напів-ВПС з 17 % ПГЕМА та 5, 10, 20 % наповнювача відповідно.

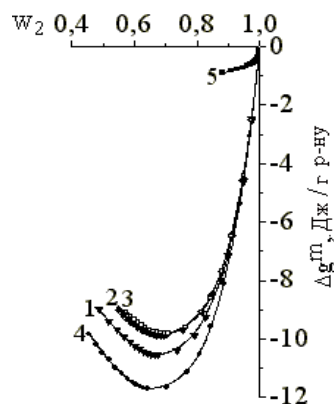


Рис. 4. Вільна енергія змішування  $\Delta g^m$  наповнених полімерів з хлористим метиленом: 1, 2, 3 — напів-ВПС з 28 % ПГЕМА та 5, 10, 20 % наповнювача відповідно; 4 — поліуретан з 20 % наповнювача; 5 — ПГЕМА з 20 % наповнювача.

неного полі(2-гідроксиетилметакрилату) має місце немонотонна залежність спорідненості хлористого метилену від кількості наповнювача: спорідненість зростає при переході від 5 до 10 % наоалмазів (рис. 4, криві 3, 5), але зменшується при введенні 20 % останніх (рис. 5, крива 5).

Для всіх досліджених наповнених напів-ВПС спостерігається однакова залежність спорідненості хлористого метилену до зразків із збільшенням кількості наповнювача: спорідненість хлористого метилену падає із збільшенням вмі-

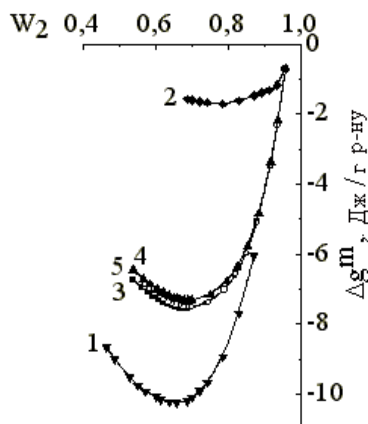


Рис. 5. Вільна енергія змішування  $\Delta g^m$  вихідних полімерів та наповнених напів-ВПС з хлористим метиленом: 1 — поліуретан; 2 — ПГЕМА; 3, 4, 5 — напів-ВПС з 37 % ПГЕМА та 5, 10, 20 % наповнювача відповідно.

сту наповнювача (рис. 4, криві 6, 7, 8 для напів-ВПС з 17 % ПГЕМА; рис. 5, криві 1, 2, 3 для напів-ВПС з 28 % ПГЕМА; рис. 3, криві 3, 4, 5 для напів-ВПС з 37 % ПГЕМА). Зменшення спорідненості хлористого метилена до наповнених зразків індивідуальних полімерів та напів-ВПС може означати формування міцного адгезійного зв'язку на межі полімер—наповнювач та формування щільноупакованих граничних шарів полімерів у наповнених зразках.

На основі концентраційних залежностей середньої вільної енергії змішування розчинника з індивідуальними полімерами ПУ, ПГЕМА та з нанокompозитами одержували значення  $\Delta G_1$  та  $\Delta G_{111}$  ( $\Delta G_1$  та  $\Delta G_{111}$  — вільні енергії взаємодії полімера та наповненого композита з великою кількістю розчинника), як описано в роботі [18]. Для розрахунку  $\Delta G_{п-н}^*$  (вільної енергії взаємодії полімера з наповнювачем) використовували рівняння [19]:

$$\Delta G_{п-н}^* = \Delta G_1 + n\Delta G_{11} - \Delta G_{111}, \quad (4)$$

де  $\Delta G_{11}$  — вільна енергія взаємодії наповнювача з великою кількістю розчинника. Оскільки ультрадиспергований алмазний наповнювач сорбував значну кількість розчинника (рис. 2, а, крива 5), членом  $\Delta G_{11}$  у рівнянні (4) знехтувати було неможливо. Отже, значення  $\Delta G_{11}$  також було розраховане з експериментальної ізотерми сорбції хлористого метилена наповнювачем (крива 5).

У роботі [21] розвинута концепція, що на-

повнювач, який сорбує пари розчинника, сам знаходиться у збуреному стані і для нього також можна розрахувати значення  $\Delta \mu_{2(\text{нап})}$ . Розрахунок  $\Delta \mu_{2(\text{нап})}$  проводили за рівнянням Гіббса–Дюгема аналогічно, як це було зроблено вище для полімерів. Потім за рівнянням:

$$\Delta g^m = W_1 \Delta \mu_1 + W_2 \Delta \mu_{2(\text{нап})} \quad (5)$$

розраховували вільну енергію взаємодії хлористого метилена з наповнювачем. Залежність  $\Delta g^m = f(W_2)$  для наповнювача (рис. 3, крива 1), як і для тривимірних полімерів, має вигляд кривих з мінімумом та обривається при граничній кількості розчинника. Розрахована величина вільної енергії взаємодії наповнювача з великою кількістю розчинника  $\Delta G_{11}$  для ультрадиспергованого алмазного наповнювача дорівнює  $-11.46$  Дж/г.

З використанням одержаного значення вільної енергії взаємодії наповнювача з розчинником ( $\Delta G_{11}$ ), за рівнянням (4) було розраховано значення вільної енергії взаємодії поліуретану з наповнювачем та полі(2-гідроксietилметакрилату) з наповнювачем. Для наповнених напів-ВПС значення вільної енергії взаємодії напів-ВПС з наповнювачем також розраховували за рівнянням (4), але в цьому випадку  $\Delta G_1$  та  $\Delta G_{111}$  були вільною енергією взаємодії напів-ВПС та наповненої напів-ВПС з великою кількістю розчинника. Результати розрахунків наведені на рис. 6. Видно, що вільна енергія взаємодії ультрадиспергованого алмазного наповнювача з поліуретаном (рис. 6, крива 1) має від'ємне значення для всіх концентрацій наповнювача. Це свідчить про термодинамічну стійкість та стабільність напов-

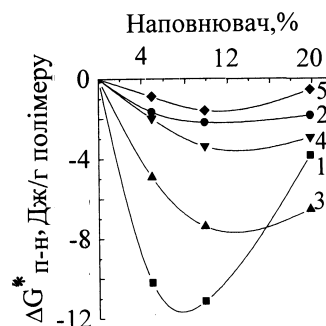


Рис. 6. Вільна енергія змішування індивідуальних компонентів та напів-ВПС з синтетичним алмазним наповнювачем  $\Delta G_{п-н}^*$  відносно концентрації останнього для поліуретану (1), ПГЕМА(2), напів-ВПС з 17 (3), 28 (4), 37 % ПГЕМА (5) відповідно.



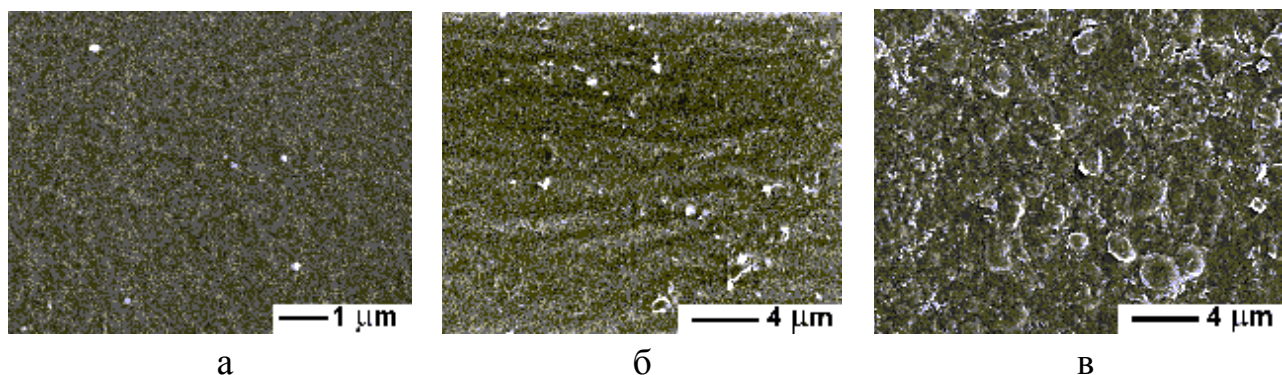


Рис. 7. Мікрофотографії нанокompозитів, одержані методом скануючої електронної мікроскопії: напів-ВПС з 17 % ПГЕМА, що вміщує 1 (а), 15 (б), 20 % (в) нанонаповнювача.

нених зразків поліуретану, про високу адгезію поліуретану до цього наповнювача. Але значення вільної енергії взаємодії ультрадиспергованого алмазного наповнювача з поліуретаном змінюється за кривою з мінімумом із зростанням кількості наповнювача. При високих концентраціях наповнення (20 %) спостерігається зменшення величини вільної енергії взаємодії.

Для полі(2-гідроксиетилметакрилату) вільна енергія взаємодії з ультрадиспергованим алмазним наповнювачем також має від'ємне значення для всіх концентрацій наповнювача, але вона значно менша за абсолютною величиною, ніж для поліуретану (рис. 6, крива 2). Це означає, що спорідненість ультрадиспергованого алмазного наповнювача вище до поліуретану, ніж до полі(2-гідроксиетилметакрилату). При введенні наповнювача в суміш цих полімерів буде відбуватися переважна адсорбція ланцюгів поліуретану на поверхні наповнювача та формування граничних шарів сумішей з переважаною кількістю поліуретану по відношенню до об'єму.

Для всіх досліджених наповнених напів-ВПС вільна енергія взаємодії з ультрадиспергованим алмазним наповнювачем також має від'ємне значення (рис. 6, криві 3–5). Це свідчить про термодинамічну стійкість та стабільність наповнених зразків напів-ВПС, про формування задовільного адгезійного контакту наповнювача з сумішшю поліуретану та полі(2-гідроксиетилметакрилату). Із зростанням кількості наповнювача до 20 % для наповнених напів-ВПС, як і для поліуретану, спостерігається деяке зменшення абсолютної величини вільної енергії взає-

модії з наповнювачем (рис. 6, криві 3–5). Зменшення абсолютної величини вільної енергії взаємодії з наповнювачем із зростанням кількості наповнювача до 20 % може бути пов'язане з формуванням агрегатів та кластерів наповнювача та зменшенням ефективною долі поверхні наповнювача, що взаємодіє з полімерними компонентами.

Це припущення було підтверджено дослідженнями структури нанокompозитів методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 7). Видно, що при вмісті 1 % нанонаповнювача (рис. 7, а) спостерігаються окремі частинки синтетичних наноалмазів у полімерній матриці, в даному випадку напів-ВПС з 17 % ПГЕМА. При зростанні кількості нанонаповнювача до 5 % за вагою (рис. 7, б) ми бачимо як окремі частинки, так і агрегати частинок синтетичних наноалмазів у полімерній матриці, але переважно перші. При введенні 20 % нанонаповнювача (рис. 7, в) у нанокompозитах спостерігаються переважно агрегати та кластери синтетичних наноалмазів.

Із зростанням кількості полі(2-гідроксиетилметакрилату) в наповнених напів-ВПС вільна енергія взаємодії з ультрадиспергованим алмазним наповнювачем зменшується (рис. 6, криві 3–5). Це зменшення носить неадитивний характер: крива для наповненої напів-ВПС з 37 % ПГЕМА (рис. 6, крива 5) пролягає вище кривою для наповненого індивідуального полі(2-гідроксиетилметакрилату) (рис. 6, крива 2). Неадитивний характер зміни вільної енергії взаємодії з ультрадиспергованим алмазним наповнювачем з концентрацією полі(2-гідроксиетилметакрилату) в наповнених напів-ВПС, очеви-

дно, пов'язаний з двома процесами, що відбуваються у цих системах: переважаючою адсорбцією ланцюгів поліуретану на поверхні наповнювача і формуванням щільноупакованих граничних шарів сумішей із збільшеною кількістю поліуретану по відношенню до об'єму та появою ряду дефектів полімерних сіток у присутності наповнювача (зменшенням кількості хімічних вузлів, появою "вільних" кінців) по відношенню до ненаповнених полімерів.

Проведені дослідження фізико-механічних властивостей нанокомпозитів показали, що результати добре узгоджуються з розрахунками термодинамічних параметрів взаємодії полімерів з нанонаповнювачами. На рис. 8, *a, б* наведені криві напруга—подовження для серії зразків, що вміщують однакову кількість наповнювача, але відрізняються вмістом ПГЕМА (рис. 8, *a*), та для серії зразків, які мають однакову полімерну матрицю — напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 28 %, але відрізняються кількістю наповнювача (рис. 8, *б*). Видно (рис. 8, *a*), що для нанокомпозитів, які містять однакову кількість нанонаповнювача, напруга при розриві закономірно зростає з вмістом другого компоненту напів-ВПС—ПГЕМА. При цьому модуль Юнга, який пропорційний куту нахилу кривих на початковому етапі, різко зростає для зразка, що містить 57 % ПГЕМА, що може свідчити про інверсію фаз, яка відбулася при створенні нанокомпозиту, або про двофазову неперервність обох полімерних компонентів матриці.

При дослідженні нанокомпозитів, що мали однакову полімерну матрицю — напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 28 %, але відрізнялися кількістю нанонаповнювача (рис. 8, *б*), виявилось, що всі наповнені зразки мали підвищені напруги при розриві та модуль Юнга при співставленні з ненаповненим зразком (рис. 8, *б*, крива 1). Отже, цей результат корелює з даними термодинамічних розрахунків і свідчить про те, що синтетичні наноалмази являються підсилюючим наповнювачем для дослідженої системи.

При цьому видно (рис. 8, *б*), що максимальна напруга при розриві та модуль Юнга притаманні нанокомпозиту з вмістом наповнювача 0.25 % (рис. 8, *б*, крива 2). При подальшому зростанні вмісту наповнювача (1—10 %) спостерігається відносне зменшення напруги при розриві по відношенню до зразка з вмістом наповню-

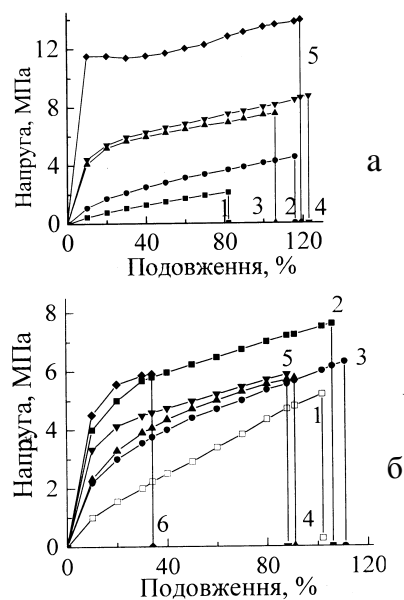


Рис. 8. Криві напруга – подовження для: *a* — наповнених поліуретану та наповнених напів-ВПС при варіації вмісту ПГЕМА, що мають однаковий вміст наповнювача — 0.25 % : 1 — поліуретан; 2, 3, 4, 5 — напів-ВПС з 17, 28, 37, 57 % ПГЕМА відповідно; *б* — напів-ВПС, що вміщують 28 % ПГЕМА та мають різний вміст наповнювача: 1 — ненаповнена напів-ВПС; 2 — 0.25 % наповнювача; 3 — 1 %; 4 — 5 %; 5 — 10 %; 6 — 20 % наповнювача.

вача 0.25 %. Це може свідчити про формування агрегатів та кластерів нанонаповнювача в нанокомпозитах при зростанні вмісту наповнювача, та, як результат, про зменшення ефективної долі поверхні наповнювача, що взаємодіє з полімерними компонентами матриці.

При максимальному вмісті синтетичних наноалмазів (20 %) спостерігається модуль Юнга, що близький до зразка з мінімальним вмістом наповнювача (0.25 %), але при цьому різко зменшується відносне подовження зразка (рис. 8, *б*, крива 6). Це пов'язано з подальшим зростанням агрегації нанонаповнювача, утворенням неперервного кластера (рис. 7, *в*), що перешкоджає подовженню зразка нанокомпозита.

**ВИСНОВКИ.** З наведених даних випливає, що введення ультрадиспергованого алмазного наповнювача в напів-ВПС на основі поліуретану та полі(2-гідроксиетилметакрилату) приводить до формування термодинамічно стійких та стабільних наповнених зразків напів-ВПС, що демонструють від'ємне значення вільної енергії

взаємодії наповнювача з полімерними компонентами напів-ВПС та підвищені фізико-механічні параметри. Таким чином, ультрадиспергований алмазний наповнювач є підсилюючим наповнювачем по відношенню до поліуретану, полі(2-гідроксиетилметакрилату) та напів-ВПС на їхній основі. Наповнювач доцільно вводити в концентраціях до 10 % за вагою, подальше збільшення вмісту наповнювача приводить до агрегації частинок та зменшення ефективності впливу поверхні наповнювача на полімерну матрицю.

**РЕЗЮМЕ.** Исследована изотермическая сорбция паров растворителей наноккомпозитами, созданными на основе полиуретан-полиакрилатной матрицы и синтетических наноалмазов. С использованием экспериментальных изотерм сорбции проведены расчеты термодинамических параметров взаимодействия полимерных компонентов и синтетических наноалмазов при формировании наноккомпозитов. Показано, что свободная энергия смешения полиуретана, поли(2-гидроксиэтилметакрилата) (ПГЭМА) и полу-ВПС с наполнителем имеет отрицательное значение. Последнее означает, что при формировании наноккомпозитов энергия высвобождается и формируются плотные, прочные слои полимера на поверхности нанонаполнителя. Результаты расчетов термодинамических параметров взаимодействия согласуются с физико-механическими свойствами исследованных наноккомпозитов.

**SUMMARY.** The isothermal vapor sorption of solvents by nanocomposites, which are based on polyurethane-polyacrylic matrix and synthetic nanodiamonds, is investigated. The thermodynamic parameters calculations of polymer components and synthetic nanodiamonds interactions during the formation of nanocomposites based on experimental sorption isotherms were carried out. It is shown that the free energy of mixing of polyurethane, poly(2-hydroxyethyl methacrylate) and semi-IPNs based on these polymers with filler is negative. The latter means that during formation of nanocomposites the energy is released, and dense durable polymer layers on the nanofiller surface are formed. The results of thermodynamic parameters calculations of interactions are consistent with the physico-mechanical properties of nanocomposites.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Ray S.S., Okamoto M. // *Progr. Polym.* -2003. -**28**. -P. 1539—1641.
2. Alexandre M., Dubois P. // *Mater Sci Eng. R.* -2000. -**28**. -P. 1—16.
3. Moniruzzaman M., Winey K.I. // *Macromolecules.* -2006. -**39**. -P. 5194—5205.
4. Hu Y., Shenderova O.A., Hu Z. et al. // *Rep. Progr. Phys.* -2006. -**69**. -P. 1847—1897.
5. Shaffer M.S.P., Sandler J.K.W., Advani S. // Ed., World Sci. Publ. -Singapore, 2006. -P. 1—59.
6. Dolmatov V.Yu. // *Russian Chem. Rev.* -2001. -**70**. -P. 687—702.
7. Dolmatov V.Yu. // *Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties and Applications* / Eds. O.A.Shenderova, D.M.Gruen. -Norwich; New York: William-Andrew Publ., 2006. -Ch. 1.
8. Williams O.A., Zimmermann T., Kubovic M. et al. // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* / Eds. D.M.Gruen, O.A.Shenderova, A.Y.Vul'. -Amsterdam: Springer, 2005.
9. Shilov V.V., Gomza Y.P., Shilova O.A. et al. // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* / Eds. D.M.Gruen, O.A.Shenderova, A.Y.Vul'. -Amsterdam: Springer, 2005.
10. Davidson J.L., Kang W.P. // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*. / Eds. D.M.Gruen, O.A.Shenderova, A.Y.Vul'. -Amsterdam: Springer, 2005.
11. Karabanova L.V., Sergeeva L.M. // *Composite Interfaces.* -2001. -**8**, № 3, 4. -P. 207—219.
12. Zhang H., Wang B., Li H. et al. // *Polym Intern.* -2003. -**52**. -P. 1493—1508.
13. Jeong H.M., Lee S.H. // *J. Macromol Sci Phys.* -2003. -**B42**. -P. 1153—1168.
14. Lunatov Ю.С. *Межфазные явления в полимерах.* -Киев: Наук. думка, 1980.
15. Karabanova L.V., Boiteux G., Gain O. et al. // *Polym. International.* -2004. -**53**. -P. 2051—2058.
16. Clark-Monks C., Ellis B. // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* -1973. -**11**, № 11. -P. 2089—2098.
17. Карабанова Л.В., Горбач Л.А., Скиба С.И. // *Композиц. полимер. материалы.* -1991. -**49**. -С. 35—39.
18. Тагер А.А. // *Высокомолекуляр. соединения. Сер.А.* -1972. -**14**, № 12. -С. 2690—2698.
19. Бессонов Ю.С., Тагер А.А., Юшкова С.М.и др. // Там же. Сер. А. -1978. -**20**, № 1. -С. 99—105.
20. Kwei T. // *J. Polym. Sci. A.* -1965. -**3**, № 9. -P. 3229—3237.
21. Беринг Б.П., Майерс А.Л., Сертинский В.В. // *Докл. АН СССР.* -1970. -**193**. -С. 119—128.