

УДК 541.64:678.6

10.15407/polymerj.41.02.101

## Структурні особливості та пористість ПОСС-вмісних нанокompозитів на основі поліуретан/полігідроксипропілметакрилатної матриці, що створена за принципом послідовних ВПС

Л.В. Карбанова<sup>1</sup>, Л.А. Гончарова<sup>1</sup>, В.І. Сапсай<sup>2</sup>, Д.О. Климчук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

<sup>2</sup>Інститут ботаніки імені М.Г. Холодного НАН України

2, вул. Терещенківська, Київ, 01004, Україна

*Синтезовано ПОСС-вмісні нанокompозити на основі багатокомпонентної полімерної матриці, що складалася з поліуретану, полігідроксипропілметакрилату та 1,2-пропандіолізобутилового поліедрального олігомерного силесквіоксану (1,2-пропандіолізобутил-ПОСС), який використовували як функціоналізований нанопоповнювач. Досліджено пористість створених нанокompозитів методом адсорбції парів інертного розчинника та морфологію методом сканувальної електронної мікроскопії. Показано, що нанопоповнювач, введений у напів-ВПС на стадії синтезу поліуретану, відіграє роль наноструктуруючого агента в системі. Як результат, формуються нанокompозити з більш впорядкованою структурою, що дає змогу отримати матеріали з покращеними показниками фізико-механічних властивостей. Дослідження пористості показало, що ПОСС-вмісні нанокompозити на основі поліуретан-полігідроксипропілметакрилатних напів-ВПС належать до матеріалів зі щільною структурою та перехідними порами розміром 50–60 Å, що сприяє використанню нанокompозитів як газобар'єрних мембран.*

**Ключові слова:** нанокompозити, поліуретан, 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС, напів-ВПС, пористість, морфологія.

### Вступ.

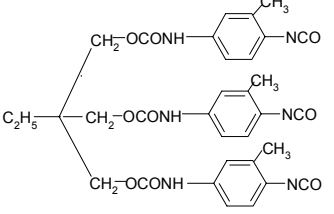
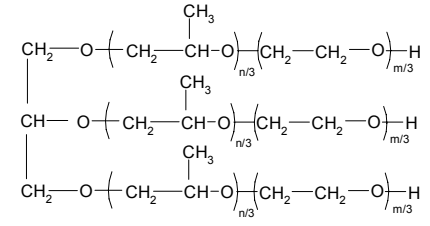
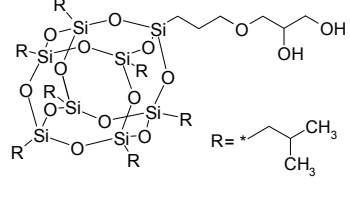
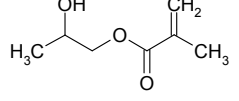
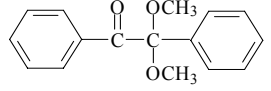
Нанокompозити – це унікальний клас матеріалів, в яких невелика кількість нанопоповнювачів може значно поліпшити їхні властивості [1–5]. Поліуретани (ПУ) часто використовуються як полімерні матриці для отримання нанокompозитів завдяки широкому розмаїттю їхніх фізичних і хімічних властивостей [6–9]. Попередніми дослідженнями встановлено, що введення поліедральних олігомерних силесквіоксанів (ПОСС) у поліуретанову матрицю сприяє зростанню показників газобар'єрних властивостей [10], провідності та діелектричної проникності [11]. Додавання ПОСС у ПУ підвищує їхню термічну стійкість [12, 13], а також покращує механічні властивості [14, 15] завдяки підсилюючому впливу наночастинок. Також виявлено збільшення стійкості до окиснення нанокompозитів [14, 16] за рахунок включення ПОСС у системи. Ці позитивні ефекти головним чином спостерігалися у випадках, коли функціоналізовані наночастинок ПОСС інтегрувалися в ланцюги полімеру за допомогою хімічної реакції.

У нашому попередньому дослідженні [17] були створені та досліджені нанокompозити на основі полі-

уретанової матриці та 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС (надалі ПОСС), що використовували як функціоналізований нанопоповнювач. Наявність двох реакційноздатних гідроксильних груп у периферичних замісниках цього ПОСС дає змогу їм вступати в реакцію з діізоціанатами, що сприяє вбудовуванню наночастинок ПОСС в основний полімерний ланцюг нанокompозитів [18–20]. Показано, що включення наночастинок ПОСС у матрицю ПУ веде до утворення більш впорядкованої структури, а також істотно впливає на термічну стабільність нанокompозитів [17].

Водночас для створення нанокompозитів досить перспективні багатокомпонентні полімерні матриці, отримані методом ВПС [21, 22]. Існування декількох рівнів хімічної та структурної гетерогенності у таких матрицях може забезпечити додаткові можливості для регулювання властивостей нанокompозитів. Введення нанопоповнювачів у такі системи може сприяти підвищенню сумісності полімерних компонентів [23, 24]. Існує кілька успішних спроб введення нанопоповнювачів у ВПС [24–26].

Таблиця 1. Структурні формули вихідних компонентів напів-ВПС і ПОСС-вмісних наноккомпозитів на їх основі

	 <p style="text-align: center;"><math>n=69 \div 81, m=10 \div 12</math></p>	
Адукт ТМП-ТДІ	Лапрол 5003	1,2-пропандіолізобутил-ПОСС
		
Гідроксипропілметакрилат	2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (Irgacure 651)	

Метою цього дослідження було створення наноккомпозитів на основі багатокомпонентної полімерної матриці, що складається з поліуретану, полігідроксипропілметакрилату та 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС, який використовували як функціоналізований нанонаповнювач, та дослідження впливу вмісту ПОСС на пористість і морфологію наноккомпозитів.

#### Експериментальна частина.

Об'єктами дослідження були напів-ВПС, що склалися з ПУ сітки та лінійного компонента полігідроксипропілметакрилату (ПГПМА), а також наноккомпозити на їх основі з використанням функціоналізованого нанонаповнювача 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС (емпіричної формули  $C_{34}H_{76}O_{15}Si_8$ , Hybrid Plastics, надалі ПОСС). ПУ сітку в усіх композитах формували двоетапним методом. Як ізоціанатну складову використовували адукт триметилпропану з толуїлендіізоціанатом (адукт ТМП-ТДІ), який синтезували на першому етапі за методикою [27]. Гідроксилвмісним компонентом для формування ПУ сітки обрали олігоетергліколь з мол. масою 5000 і гідроксильним числом 3. Нанонаповнювач дигідрокси-ПОСС вводили у склад композитів у кількості 1, 3, 5 і 10 % мас. у процесі синтезу ПУ сітки. Напів-ВПС формували контрольованим набряканням у гідроксипропілметакрилаті ПОСС-вмісних ПУ плівок з наступним УФ-опроміненням. Для радикальної полімеризації метакрилатної сітки використовували ініціатор 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (Irgacure 651,  $\lambda=340$  нм<sup>-1</sup>). У табл. 1 наведені структурні формули складових компонентів напів-ВПС, співвідношення ПУ/ПГПМА в яких становило 85/15 і 70/30 (надалі напів-ВПС-15 і напів-ВПС-30 відповідно) [28, 29].

Оцінку пористості синтезованих наноккомпозитів проводили класичним сорбційним методом [30]. Він полягає у визначенні кількості парів низькомолекулярної рідини, сорбованої зразком за різних тисків пари, побудові ізотерм сорбції-десорбції та наступним розрахунком на їх основі питомої поверхні, сумарного об'єму пор і середнього розміру пор. Адсорбцію парів

метанолу зразками напів-ВПС і ПОСС-вмісних наноккомпозитів на їх основі досліджували за температури 20 °С із застосуванням вакуумної установки з терезами Мак-Бена з використанням молібденових спіралей з чутливістю 3–4 мг/мм [31].

Питому поверхню зразків розраховували за методом BET [30, 32]. Рівняння BET використовували у вигляді:

$$\frac{P/P_0}{a \cdot (1 - P/P_0)} = \frac{1}{C \cdot a_m} + \frac{C-1}{C \cdot a_m} \cdot \frac{P}{P_0}, \quad (1)$$

де:  $P/P_0$  – відносний тиск парів сорбату;  $a$  – кількість сорбованої речовини, ммоль/г;  $a_m$  – кількість сорбованої речовини у мономолекулярному шарі, ммоль/г;  $C$  – константа.

Експериментальні дані були представлені як залежність:

$$\frac{P/P_0}{a \cdot (1 - P/P_0)} = f \cdot \frac{P}{P_0}. \quad (2)$$

Кут нахилу прямої та відрізок на осі ординат дали змогу розрахувати  $C$  та  $a_m$ .

Питому поверхню зразків розраховували за рівнянням:

$$S_{\text{пнт}} = a_m \cdot \omega N_a \cdot 10^{-7}, \quad (3)$$

де:  $N_a$  – число Авогадро;  $\omega$  – площа, яку займає одна молекула сорбату.

Величину  $\omega$  розраховували за формулою:

$$\omega = 4 \cdot 0.866 \cdot (M / 4 \cdot \sqrt{2} \cdot d \cdot N_a)^{\frac{2}{3}}, \quad (4)$$

де:  $M$  – молекулярна маса сорбату;  $d$  – густина сорбату.

Сумарний об'єм пор у зразках ( $W_0$ ) оцінювали за максимально адсорбованою кількістю метанолу зразками за формулою [33]:

$$W_0 = aV, \quad (5)$$

де:  $a$  – кількість сорбату, максимально поглинутого 1 г сорбенту, моль/г;  $V$  – об'єм одного моля сорбату.

Середній радіус пор зразків розраховували за рівнянням [33]:

$$r_{\text{cp}} = (2W_0/S_{\text{пнт}}) \cdot 10^4 (\text{А}). \quad (6)$$

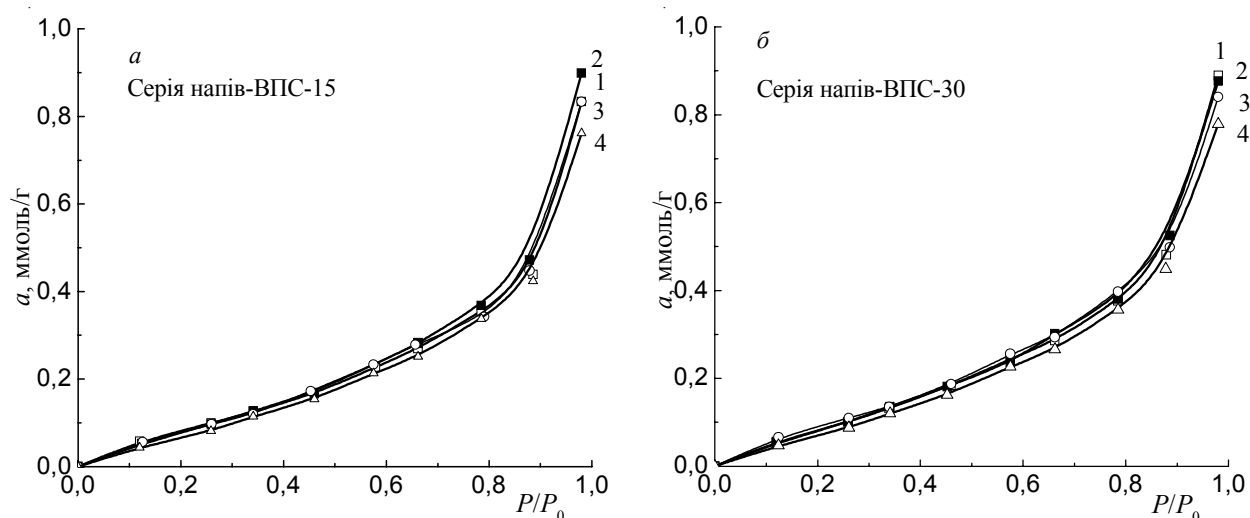


Рис. 1. Ізотерми адсорбції парів метанолу зразками напів-ВПС-15 і нанокompозитів на їх основі (а) та напів-ВПС-30 і нанокompозитів на їх основі (б) із вмістом ПОСС: 0 (1); 1 (2); 5 (3) і 10 % мас. (4)

Структуру ПОСС-вмісних нанокompозитів досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою мікроскопа JEOL JSM 6060 LA (Japan) з прискорювальною напругою 30 кВ і детектором вторинних електронів. Аби запобігти акумуляції статичного заряду та підвищити роздільну здатність на поверхню зламів зразків у вакуумі наносили тонкий однорідний шар золота. Мікрофотографії робили з максимальним збільшенням у 15 000 разів.

#### Результати дослідження та їх обговорення.

##### Пористість нанокompозитів.

На рис. 1 наведені ізотерми адсорбції парів метанолу зразками напів-ВПС різного складу та ПОСС-вмісних нанокompозитів на їх основі.

Видно, що ізотерми адсорбції всіх зразків мають вигляд кривих, ввігнутих до осі абсцис. Максимальна величина адсорбції метанолу для напів-ВПС-15 і нано-

композитів на їх основі лежить у діапазоні 0,75–0,90 ммоль/г, а для серії напів-ВПС-30 і нанокompозитів трохи вища – 0,80–0,95 ммоль/г. За класифікацією Брунауера, Еммета і Теллера (БЕТ) [32] такі ізотерми адсорбції відносять до третього типу. Це означає, що рівняння БЕТ може бути застосоване до отриманих ізотерм в області малих тисків пари [33]. Тому ізотерми були перебудовані відповідно до рівняння БЕТ. На рис. 2 наведені такі експериментальні дані для матриць напів-ВПС-15 і напів-ВПС-30 та ПОСС-вмісних нанокompозитів на їх основі.

З рис. 2 видно, що в області низьких відносних тисків парів метанолу криві мають лінійні ділянки. Тангенси кутів цих лінійних ділянок та відсічення на осі ординат дали можливість отримати кількість сорбованої речовини у мономолекулярному шарі ( $a_m$ ). Використовуючи формули (3–6), наведені вище, були розраховані

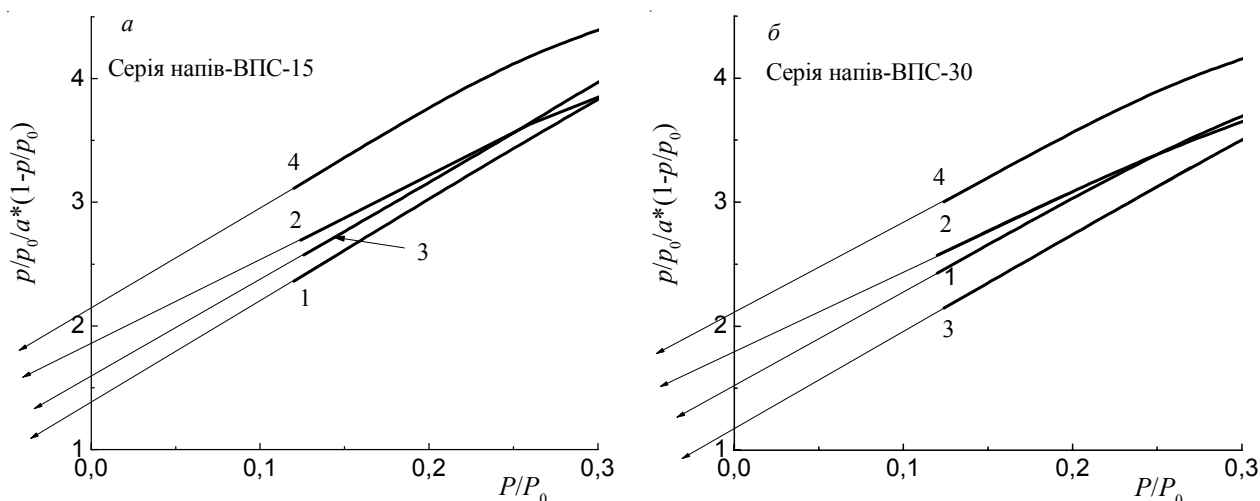


Рис. 2. Експериментальні дані з ізотермічної адсорбції парів метанолу зразками напів-ВПС-15 і нанокompозитів на їх основі (а) та напів-ВПС-30 і нанокompозитів на їх основі (б) із вмістом ПОСС: 0 (1); 1 (2); 5 (3) і 10 % мас. (4), наведені в рамках рівняння БЕТ

Таблиця 2. Питома поверхня та пористість матриць напів-ВПС і ПОСС-вмісних наноккомпозитів на їх основі

Зразок	$a_m$ , ммоль/г	$S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /г	$a_{\text{макс}}$ , моль/г	$W_0$ , см <sup>3</sup> /г	$r_{\text{ср}}$ , А
напів-ВПС-15	0,10408	11,3	$8,34 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-2}$	59,8
напів-ВПС-15-1	0,11726	12,7	$8,99 \cdot 10^{-4}$	$3,64 \cdot 10^{-2}$	57,3
напів-ВПС-15-5	0,10753	11,7	$8,33 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-2}$	57,8
напів-ВПС-15-10	0,09824	10,6	$7,62 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-2}$	58,3
напів-ВПС-30	0,11261	12,2	$8,89 \cdot 10^{-4}$	$3,60 \cdot 10^{-2}$	59,0
напів-ВПС-30-1	0,12225	13,2	$8,76 \cdot 10^{-4}$	$3,55 \cdot 10^{-2}$	53,8
напів-ВПС-30-5	0,11204	12,1	$8,40 \cdot 10^{-4}$	$3,40 \cdot 10^{-2}$	56,2
напів-ВПС-30-10	0,10683	11,6	$7,79 \cdot 10^{-4}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	54,5

питома поверхня, сумарний об'єм пор і середній радіус пор синтезованих матеріалів. Результати розрахунків наведені в табл. 2, з яких видно, що питома поверхня зразків ПОСС-вмісних наноккомпозитів ( $S_{\text{пит}}$ ) змінюється від 10,6 до 13,2 м<sup>2</sup>/г. Питома поверхня зразків напів-ВПС збільшується з ростом вмісту лінійного компонента напів-ВПС ПГПМА з 11,3 до 12,2 м<sup>2</sup>/г. При введенні 1 % мас. наночасток ПОСС питома поверхня наноккомпозитів зростає незалежно від типу напів-ВПС. Однак при подальшому збільшенні кількості ПОСС у складі наноккомпозитів до 5–10 % мас. їхня питома поверхня закономірно зменшується.

За даними табл. 2 значення сумарного об'єму пор ( $W_0$ ) для матриці напів-ВПС-15 менше, ніж для напів-ВПС-30. Однак уже при додаванні 1 % мас. наночасток ПОСС сумарний об'єм пор у наноккомпозиті на основі напів-ВПС-15 збільшується, а у наноккомпозиті на основі напів-ВПС-30 залишається майже на тому ж рівні, що й у матриці. При подальшому збільшенні кількості наночасток ПОСС до 5–10 % мас. спостерігали стале зменшення значень сумарного об'єму пор у наноккомпозитах на основі обох матриць.

За ізотермами адсорбції парів метанолу був розрахований також середній розмір пор ( $r_{\text{ср}}$ ) отриманих зразків. З результатів розрахунків, наведених у табл. 2, видно, що середній розмір пор у досліджених зразках

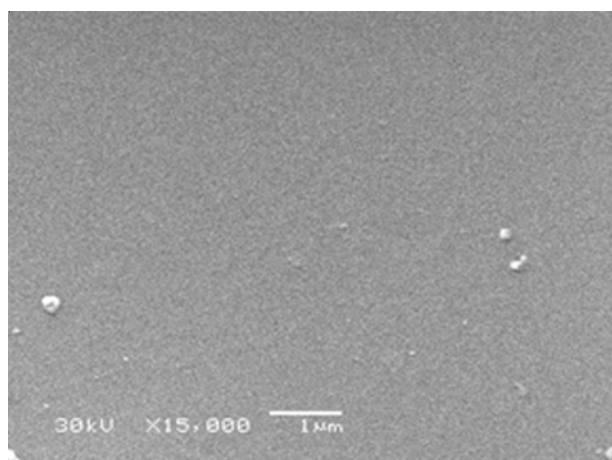
ПОСС-вмісних наноккомпозитів варіював у межах від 50 до 60 Å. За класифікацією Дубініна [34], матеріали, що мають пори до 20 Å відносять до мікропористих, а ті, що мають пори розміром більше 200 Å – до макропористих. Згідно з цією класифікацією, досліджені зразки з наявними порами розміром від 20 до 200 Å відносять до матеріалів з перехідними порами.

Крім того, з табл. 2 видно, що при введенні ПОСС у напів-ВПС матриці середній розмір пор дещо знижується. Найбільше зниження значень спостерігали при введенні мінімальної кількості (від 59 до 54 Å) нанонаповнювача в напів-ВПС-30. Очевидно, хімічне вбудовування ПОСС наночасток у ПУ ланцюг [2] призводить до ущільнення структури напів-ВПС, що позначається на зменшенні пор за розміром. При цьому і сумарний об'єм пор також знижується при введенні 5–10 % мас. наночасток гідрокси-ПОСС у матриці напів-ВПС-15 і напів-ВПС-30.

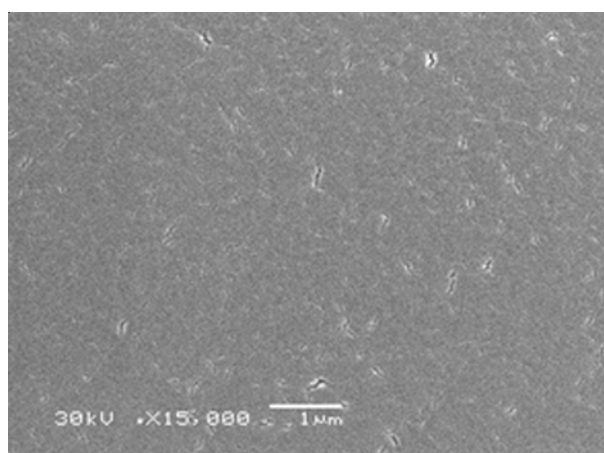
#### Морфологія вихідних матриць і наноккомпозитів.

На рис. 3 наведені мікрофотографії поверхонь свіжих зламів зразків напів-ВПС на основі ПУ та ПГПМА з вмістом ПГПМА 15 (а) та 30 % мас. (б).

Як видно з рис. 3, матриця напів-ВПС-15 має відносно гомогенну структуру. Структура матриці напів-ВПС-30 менш гомогенна, при зростанні кількості ПГПМА у напів-ВПС до 30 % мас. з'являються



а



б

Рис. 3. Мікрофотографії вихідних напів-ВПС-15 (а) та напів-ВПС-30 (б), отримані методом СЕМ (при збільшенні в 15000 разів)

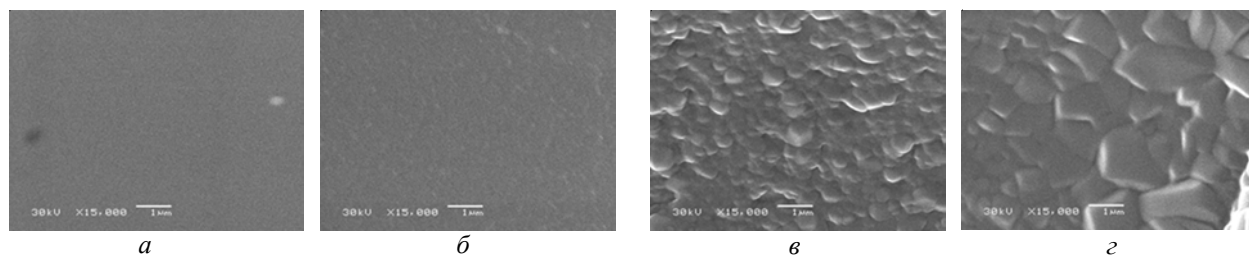


Рис. 4. Мікрофотографії нанокompозитів на основі матриці напів-ВПС-15 із різним вмістом ПОСС: 1 (а); 3 (б); 5 (в) і 10 % мас. (г) (при збільшенні в 15000 разів)

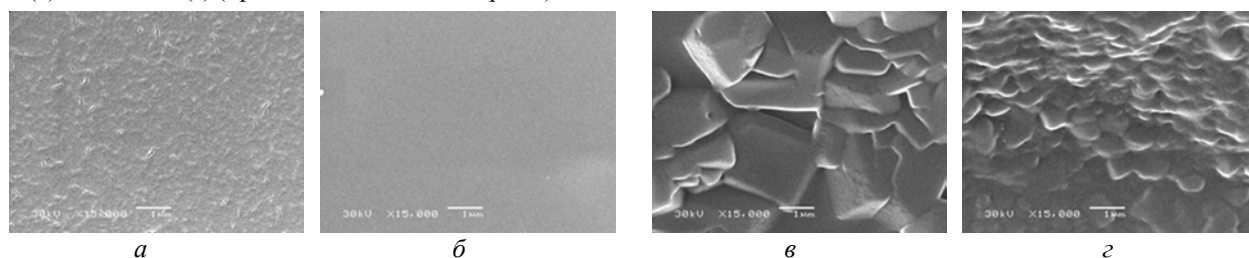


Рис. 5. Мікрофотографії нанокompозитів на основі матриці напів-ВПС-30 із вмістом ПОСС: 1 (а); 3 (б); 5 (в) і 10 % мас. (г) (при збільшенні в 15000 разів)

неоднорідності розмірністю приблизно 50 нм. Результати СЕМ добре узгоджуються з даними, отриманими раніше методом динамічного механічного аналізу [29]: зі збільшенням кількості ПГПМА в системі фазовий розподіл у напів-ВПС стає більш очевидним. Крім того, ці дані корелюють з розрахованими показниками ступеня сегрегації полімерних компонентів [29], що вказують на призупинення фазового поділу в напів-ВПС-15 на ранній стадії, тоді як у напів-ВПС-30 фазовий розподіл між полімерними складовими пролонгований, тобто зафіксований на більш пізній стадії.

З рис. 4 видно, що введення 1–3 % мас. нанонаповнювача ПОСС у матрицю напів-ВПС-15 спричиняє появу неоднорідностей в структурі розміром приблизно 50 нм. Подальше збільшення вмісту ПОСС наночасток у матриці до 5–10 % мас. веде до агрегації останніх у формі прямокутних нано- (рис. 4в) і мікродоменів (рис. 4г). Тобто, зі збільшенням вмісту нанонаповнювача зростає і розмір доменів у нанокompозитах цього типу.

Введення ПОСС у матрицю напів-ВПС-30 також збільшує гетерогенність структури нанокompозитів (рис. 5а–г). Невеликі кількості нанонаповнювача ПОСС (1–3 % мас.) у напів-ВПС-30 ведуть до формування нанодоменів розмірами 50–100 нм. При збільшенні кількості гідрокси-ПОСС у напів-ВПС-30 до 5–10 % мас.

формуються мікродомени розміром близько 1 мкм (рис. 5г) і розмірами 2–3 мкм (рис. 5в).

Очевидно, що нанонаповнювач ПОСС, введений у напів-ВПС на стадії синтезу ПУ сітки, слугує наноструктуруючим агентом у системі. В результаті формуються нанокompозити з більш впорядкованою структурою, що дає можливість отримувати матеріали з покращеними показниками модулів пружності [29].

#### Висновки.

Отже, в результаті проведених морфологічних досліджень встановлено, що гідроксилвмісний нанонаповнювач ПОСС, введений у поліуретан-полігідроксипропілметакрилатні напів-ВПС на стадії синтезу поліуретанової сітки, слугує наноструктуруючим агентом у системі. Як результат, формуються нанокompозити з більш впорядкованою структурою, що дає змогу отримувати матеріали з покращеними показниками фізико-механічних властивостей.

Дослідження пористості отриманих нанокompозитів показало, що включення такого типу ПОСС у склад композитів на основі поліуретан-полігідроксипропілметакрилатних напів-ВПС веде до утворення матеріалів з перехідними порами розмірністю 50–60 Å та ущільнення їхньої структури, що перспективно для використання отриманих нанокompозитів як газобар'єрних мембран.

## Література

1. Ray S.S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**: 1539-1561. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
2. Shaffer M.S.P., Sandler J.K.W. Processing and properties of nanocomposites. *Carbon Nanotube/Nanofibre Polymer*

Composites, Singapore: World Scientific, 2006: 1-59. ISBN 978-981-270-390-3. [https://doi.org/10.1142/9789812772473\\_0001](https://doi.org/10.1142/9789812772473_0001)

3. Bershtein V.A., Gun'ko V.M., Karabanova L.V., Sukhanova T.E., Yakushev P.N., Egorova L.M., Turova A.A., Zarko V.I., Pakhlov E.M., Vylegzhanina M.E.,

- Mikhalovsky S.V.* Polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPN-nanooxide composites. *RSC Adv.*, 2013, **3**: 14560-14570. <https://doi.org/10.1039/c3ra40295a>
4. *Karabanova L.V., Bershtein V.A., Sukhanova T.E., Yakushev P.N., Egorova L.M., Lutsyk E.D., Svyatyna A.V., Vylegzhanina M.E.* 3D diamond-containing nanocomposites based on hybrid polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPNs: Composition-nanostructure-segmental dynamics-elastic properties relationships. *J. Pol. Sci. B*, 2008, **46**: 1696-1712. <https://doi.org/10.1002/polb.21506>
5. *Moniruzzaman M., Winey K.I.* Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 2006, **39**: 5194-5205. <https://doi.org/10.1021/ma060733p>
6. *Wolinska-Grabczyk A., Jankowski A.* Gas transport properties of segmented polyurethanes varying in the kind of soft segments. *Sep. Pur. Tech.*, 2007, **57**: 413-417. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.03.025>
7. *Gumenna M.A., Shevchuk A.V., Klimenko N.S., Shevchenko V.V.* Polyurethanes on the base of polyhedral oligosilsesquioxanes (POSS). *Polym. J. (Ukr.)*, 2007, **29**: 177-185.
8. *Karabanova L.V., Whitby R.L.D., Bershtein V.A., Korobeinyk A.V., Yakushev P.N., Bondaruk O.M., Lloyd A.W., Mikhalovsky S.V.* The role of interfacial chemistry and interactions in the dynamics of thermosetting polyurethane-multi-walled carbon nanotube composites with low filler content. *Colloid Polym. Sci.*, 2013, **291**: 573-583. <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2745-4>
9. *Karabanova L.V., Whitby R.L.D., Korobeinyk A., Bondaruk O., Salvage J.P., Lloyd A.W., Mikhalovsky S.V.* Microstructure changes of polyurethane by inclusion of chemically modified carbon nanotubes at low filler contents. *Comp. Sci. Tech.*, 2012, **72**: 865-872. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.02.008>
10. *Madhavan K., Reddy B.S.R.* Structure-gas transport property relationships of poly(dimethylsiloxane-urethane) nanocomposite membranes. *J. Mem. Sci.*, 2009, **342**: 291-299. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.07.002>
11. *Fomenko A.A., Gomza Yu.P., Klepko V.V., Gumenna M.A., Klimenko N.S., Shevchenko V.V.* Dielectric properties, conductivity and structure of urethane composites based on polyethylene glycol and polyhedral silsesquioxane. *Polym. J. (Ukr.)*, 2009, **31**, no. 2: 137-143.
12. *Mahapatra S.S., Yadav S.K., Cho J.W.* Nanostructured hyperbranched polyurethane elastomer hybrids that incorporate polyhedral oligosilsesquioxane. *React. Funct. Polym.*, 2012, **72**: 227-232. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.02.001>
13. *Lewicki J.P., Pielichowski K., Jancia M., Hebda E., Albo R.L.F., Maxwell R.S.* Degradative and morphological characterization of POSS modified nanohybrid polyurethane elastomers. *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, **104**: 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.025>
14. *Wei K., Wang L., Zheng S.* Organic-inorganic polyurethanes with 3, 13-dihydroxypropyloctaphenyl double-decker silsesquioxane chain extender. *Polym. Chem.*, 2013, **4**: 1491-1501. <https://doi.org/10.1039/C2PY20930F>
15. *Bourbigot S., Turf T., Bellayer S., Duquesne S.* Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane. *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, **94**: 1230-1237. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.016>
16. *Huang J., Jiang P., Li X., Huang Y.* Synthesis and characterization of sustainable polyurethane based on epoxy soybean oil and modified by double-decker silsesquioxane. *J. Mater. Sci.*, 2016, **51**: 2443-2452. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9557-0>
17. *Karabanova L.V., Honcharova L.A., Sapsay V.I., Klymchuk D.O.* Synthesis, morphology and thermal properties of the POSS-containing polyurethane nanocomposites. *Chem. Phys. Tech. Surf.*, 2016, **7**: 413-420.
18. *Wang W., Guo Y., Otaigbe J.U.* The synthesis, characterization and biocompatibility of poly(ester urethane)/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. *Polymer*, 2009, **50**: 5749-5757. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.05.037>
19. *Lai Y.S., Tsai C.W., Yang H.W., Wang G.P., Wu K.H.* Structural and electrochemical properties of polyurethanes/polyhedral oligomeric silsesquioxanes (PU/POSS) hybrid coatings on aluminum alloys. *Mat. Chem. Phys.*, 2009, **117**: 91-98. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.05.006>
20. *Huitron-Rattinger E., Ishida K., Romo-Urbe A., Mather P.T.* Thermally modulated nanostructure of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-POSS multiblock thermoplastic polyurethanes. *Polymer*, 2013, **54**: 3350-3362. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.015>
21. *Lipatov Y.S.* Polymer reinforcement. Toronto: ChemTec Publishing, 1995: 406. ISBN 1-895198-08-9.
22. *Lipatov Y.S., Karabanova L.V.* Gradient interpenetrating polymer networks. In book: *Advances in interpenetrating polymer networks*. D. Klemperer, K.C. Frish (Eds), vol.4, Lancaster: Techomic, 1994: 191-212. ISBN 0-877627-08-8.
23. *Karabanova L.V., Sergeeva L.M., Boiteux G.* Filler effect on formation and properties of reinforced interpenetrating polymer networks. *Composite Interfaces*, 2001, **8**: 207-219. <https://doi.org/10.1163/15685540152594677>
24. *Karabanova L.V., Gomza Yu.P., Nesin S.D., Bondaruk O.M., Voronin E.P., Nosach L.V.* Nanocomposites based on multicomponent polymer matrices and nanofiller densil for biomedical application. In book: *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Application*. O. Fesenko, L. Yatsenko (Eds), Switzerland: Springer, 2016: 451-475. ISBN 978-3-319-30736-7. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4\\_38](https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_38)
25. *Bershtein V.A., Gun'ko V.M., Karabanova L.V.,*

- Sukhanova T.E., Yakushev P.N., Egorova L.M., Turova A.A., Zarko V.I., Pakhlov E.M., Vylegzhanina M.E., Mikhailovsky S.V.* Polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPN-nanooxide composites. *RSC Advances*, 2013, **3**: 14560-14570. <https://doi.org/10.1039/c3ra40295a>
26. *Karabanova L.V., Bershtein V.A., Gomza Yu.P., Kirilenko D.A., Nesin S.D., Yakushev P.N.* Nanostructure, dynamics, and mechanical properties of nanocomposites based on polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer network with ultralow MWCNT contents. *Polym. Composites*, 2018, **39**: 263-273. <https://doi.org/10.1002/pc.23926>
27. *Karabanova L.V., Bershtein V.A., Sukhanova T.E., Yakushev P.N., Egorova L.M., Svyatyna A., Vylegzhanina M.E.* 3-D diamond-containing nanocomposites based on hybrid polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPNs: composition - nanostructure-segmental dynamics - elastic properties relationships. *J. Polym. Sci. B Phys*, 2008, **46**, no. 16: 1696-1712. <https://doi.org/10.1002/polb.21506>
28. *Karabanova L.V., Honcharova L.A., Sapsay V.I., Klymchuk D.O.* Synthesis, morphology and thermal properties of the POSS-containing polyurethane nanocomposites. *Chem. Phys. Tech. Surf.*, 2016, **7**, no. 4: 413-420.
29. *Karabanova L.V., Honcharova L.A., Babkina N.V., Sapsay V.I., Klymchuk D.O.* POSS-containing nanocomposites based on polyurethane/poly(hydroxypropyl methacrylate) polymer matrix: dynamic mechanical properties and morphology. *Polym. Testing*, 2018, **69**: 556-562. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.06.012>
30. *Tager A.A.* *Phiziko-chimiya polimerov*. M.: Nauchniy mir, 2007: 576 [In Russian]. ISBN 978-589-176-437-8.
31. *Karabanova L.V., Gorbach L.A., Skiba S.I.* Termodinamicheskoye issledovaniye vzaimodejstvij v napolnennyh vzaimopronikayushchih setkah. *Kompozitsionnye polimernye materialy (Ukr.)*, 1991, **49**: 35-39 [in Russian].
32. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, no. 2: 309-319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
33. *Greg S., Sing K.* *Adsorbtsiya, udelnaya poverhnost, poristost*. M.: Mir, 1970: 408 [in Russian].
34. *Dubinina M.M.* The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chem. Rev.*, 1960, **60**, no. 2: 235-241. <https://doi.org/10.1021/cr60204a006>

Надійшла до редакції 6 травня 2019 р.

## Структурные особенности и пористость POSS-содержащих нанокомпозитов на основе полиуретан-полигидроксипропилметакрилатной матрицы, которая синтезирована по принципу последовательных ВПС

*Л.В. Карабанова<sup>1</sup>, Л.А. Гончарова<sup>1</sup>, В.И. Сапсай<sup>2</sup>, Д.А. Климчук<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

<sup>2</sup>Институт ботаники имени Н.Г. Холодного НАН Украины  
2, ул. Терещенковская, Киев, 01004, Украина

*Синтезированы POSS-содержащие нанокомпозиты на основе многокомпонентной полимерной матрицы, состоящей из полиуретана, полигидроксипропилметакрилата и 1,2-пропандиолизобутилового полиэдрального олигомерного силсесквиоксана (1,2-пропандиолизобутил-ПОСС), который использовали в качестве функционализованного нанонаполнителя. Исследованы пористость полученных нанокомпозитов методом адсорбции паров инертного растворителя и морфология методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что наполнитель, введенный в полу-ВПС на стадии синтеза полиуретана, играет роль наноструктурирующего агента в системе. Как результат, формируются нанокомпозиты с более упорядоченной структурой, что приводит к получению материалов с улучшенными показателями физико-механических свойств. При исследовании пористости установлено, что POSS-содержащие нанокомпозиты на основе полиуретан-полигидроксипропилметакрилатных полу-ВПС являются материалами с плотной структурой и переходными порами размером 50–60 А, что делает их перспективными для использования в качестве газобарьерных мембран.*

**Ключевые слова:** нанокомпозиты, полиуретан, 1,2-пропандиолизобутил-ПОСС, полу-ВПС, пористость, морфология.

## **Structural features and porosity of the POSS-containing nanocomposites based on polyurethane-poly(hydroxypropyl methacrylate) matrix, which is formed by the principle of sequential IPNs**

*L.V. Karabanova<sup>1</sup>, L.A. Honcharova<sup>1</sup>, V.I. Sapsay<sup>2</sup>, D.O. Klymchuk<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

<sup>2</sup>N.G. Kholodny Institute of Botany NAS of Ukraine

2, Tereshchenkivs'ka str., Kyiv, 01004, Ukraine

*POSS-containing nanocomposites based on a multicomponent polymer matrix consisting of polyurethane (PU) and poly(hydroxypropyl methacrylate) (PHPMA), and 1,2-propanediolisobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), used as functionalized nanofiller, were synthesized. The porosity of created nanocomposites by adsorption of inert solvent vapor and morphology by scanning electron microscopy were studied. It was shown that nanofiller, introduced into the semi-IPN at the stage of polyurethane synthesis, plays the role of a nanostructuring agent in the system. As a result, the nanocomposites with more ordered structure are formed, which leads to obtaining of materials with improved physical and mechanical properties. By study the porosity was shown that POSS-containing nanocomposites based on polyurethane-poly(hydroxypropyl methacrylate) semi-IPNs are the materials with dense structure and transitional pores with size of 50 to 60 Å and could be used as gas barrier membranes.*

**Keywords:** nanocomposites, polyurethane, 1,2-propanediol isobutyl-POSS, semi-IPN, porosity, morphology.