



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.085>  
УДК 541.64:678.6

**Л.В. КАРАБАНОВА,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,  
e-mail: lyudmyla\_karaban@ukr.net,  
ORCID: 0000-0002-5909-0042

**Л.А. ГОНЧАРОВА,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,  
e-mail: glove@meta.ua,

**В.І. ШТОМПЕЛЬ,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,  
e-mail: vishtomp@bigmir.net,  
ORCID: 0000-0001-5055-1917

## **НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНОВОЇ МАТРИЦІ, ЩО МІСТЯТЬ 1,2-ПРОПАНДІОЛІЗОБУТИЛ-ПОСС: СТРУКТУРА ТА МОРФОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ**

*Синтезовано наноккомпозити на основі поліуретану сітчастої будови (ПУ) та 1,2-пропандіолізобутилового поліедрального олігомерного силсесквіоксану (1,2-пропандіолізобутил-ПОСС), що використовувався як функціоналізований нанорозмірний наповнювач. Методами широко- та малокутового розсіювання рентгенівських променів досліджено структуру ПУ наноккомпозитів і встановлено незначний вплив нанонаповнювача на аморфну структуру ПУ матриці та значний вплив на її мікрофазову структуру. Останнє має прояв у поступовому зменшенні бреггівського (Bragg's) періоду чергування в просторі жорстко- та гнучколанцюгових доменів ПУ матриці зі збільшенням в її об'ємі вмісту 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС і в екстремальній залежності ефективного розміру жорстких (гнучких) доменів від вмісту цього нанонаповнювача. Встановлено, що 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС хімічно вбудовується в міжвузлові молекулярні ланки ПУ сітчастої будови, але зі збільшенням його вмісту до 10 % мас. певна його частина стає нанонаповнювачем. Методом СЕМ показано, що як наноструктуруючий агент у ПУ матрицю введений 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС, при цьому утворюється полімерний наноккомпозит із більш упорядкованою структурою порівняно з вихідним ПУ. Це дає змогу отримати полімерні матеріали з підвищеною термостійкістю.*

**Ключові слова:** наноккомпозити, поліуретан, 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС, структура, морфологія.

### **Вступ**

Невід'ємною частиною напрямку нанотехнологій є наноккомпозити, для отримання яких використовують полімерні матриці. Традиційні поліуретани (ПУ) завдяки можливості широко варіювати склад і властивості на сьогодні є одним з найбільш затребуваних

класів полімерів, і попит на них продовжує зростати [1, 2]. ПУ матеріали широко застосовують у технічних і біомедичних галузях, зокрема у пристроях для контакту з кров'ю, в реконструкції органів [3], в нашкірних покриттях і катетерах [4, 5]. ПУ розглядають як привабливий матеріал зі складною структурою (рандомізовані жорсткі та м'які нанодомени)

Цитування: Карбанова Л.В., Гончарова Л.А., Штомпель В.І. Наноккомпозити на основі поліуретанової матриці, що містять 1, 2-пропандіолізобутил-ПОСС: структура та морфологічні особливості. *Полімерний журнал*. 2020. № 2. С. 85—95. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.085>

[5, 6], який при додаванні до нього функціоналізованих нанонаповнювачів змінює свої властивості. З огляду на це, ПУ наноккомпозити є перспективними матеріалами з потенційно заданим комплексом властивостей, які цілеспрямовано надають введенням у їх склад нанорозмірних неорганічних наповнювачів, таких як фулерени, наноалмази, вуглецеві нанотрубки і поліедральні олігомерні силесквіоксани (ПОСС) [6–11]. Останні, маючи чітко визначену клітиноподібну тривимірну наноструктуру та функціональність, одночасно сприяють розчиненню ПОСС у звичайних розчинниках з метою подальшого синтезу та є ідеальними нанобудівельними блоками для створення наноккомпозитів [7–8, 12–17].

Додавання функціоналізованих неорганічних наночастинок ПОСС уможливує модифікування властивостей ПУ та розширення області їх практичного застосування. Зокрема, відомо, що введенням ПОСС у склад ПУ матриці вдалося отримати термічно стійкі матеріали [1, 18–20], а також наноккомпозити з високою діелектричною константою, стійкою до повзучих струмів [21]. Включення частинок ПОСС у полімерний ланцюг привело до підвищення міцності на стиск [22], на розтяг [23] та поліпшення термопластичності [24]. Завдяки хорошій адгезії та підвищеній міцності такі матеріали здатні до ефективного захисту від корозії та атмосферних впливів. Нанонаповнювачі ПОСС у складі ПУ також покращують вогнестійкі властивості текстильних покриттів [19, 20, 25], успішно використовуються для отримання наноккомпозитів з пам'яттю форми [26].

Особливої уваги варті ПОСС-вмісні ПУ з контрольованими газотранспортними властивостями, а також у складі багатошарових

мембран, оскільки можуть ефективно використовуватися в мембранних технологіях [27–29] і як високоміцні покриття з покращеними бар'єрними та корозійними властивостями [30, 31].

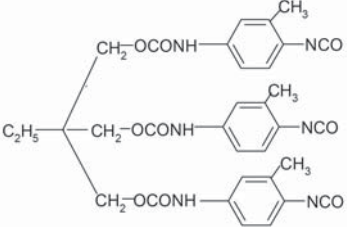
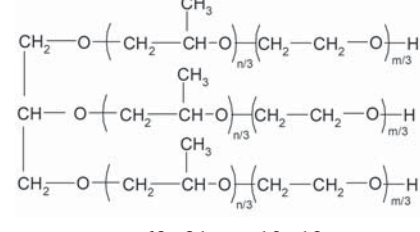
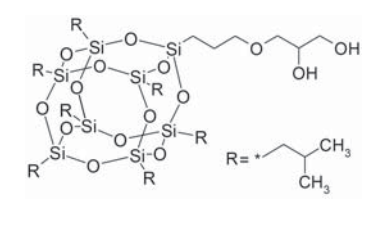
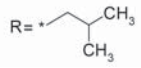
У нашому дослідженні як функціоналізований нанонаповнювач для матриці ПУ використовували 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС. Наявність двох реактивних гідроксигруп у периферичних замісниках 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС дає можливість йому реагувати з діізоціанатами, що сприяє «вбудовуванню» наночастинок в основний полімерний ланцюг наноккомпозитів [8, 14, 18, 22].

Метою цієї роботи було створення наноккомпозитів на основі поліуретанової матриці та 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС і дослідження впливу його вмісту на морфологію та структурні особливості отриманих ПУ наноккомпозитів.

## Експериментальна частина

Об'єктами дослідження були наноккомпозити на основі поліуретанової матриці, отримані з використанням функціоналізованого нанонаповнювача 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС (емпіричної формули  $C_{34}H_{76}O_{15}Si_8$ , Hybrid Plastics). ПУ сітку, що використовували як полімерну матрицю, синтезували методом двоетапної полімеризації, на першій стадії якої отримували адукт триметилпропану з толуїлен 2,4-діізоціанатом (адукт ТМП-ТДІ), який шляхом наступного синтезу з Лапрол 5003 за температури 80 °С в атмосфері азоту перетворювали у тривимірну ПУ сітку. Метод синтезу описано в роботі [32]. Співвідношення Лапрол 5003:адукт ТМП-ТДІ обрали 1:2 г-екв., а стехіометричне співвідношення NCO:OH = 1,5:1 було сталим для всіх випадків.

Таблиця 1. Структурні формули вихідних компонентів ПУ матриці та ПУ наноккомпозитів із 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС

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

1,2-пропандіолізобутил-ПОСС (1–10 % мас.) додавали як функціоналізований нанонаповнювач на другій стадії синтезу ПУ сітки.

Структурні формули вихідних компонентів ПУ матриці та ПУ наноккомпозитів із 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС наведені в таблиці 1.

Особливості аморфної структури ПУ сітчастої будови та шаруватої структури 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС досліджували методом ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРР) за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая-Шеррера («на проходження» первинного пучка випромінювання крізь досліджуваний зразок).

Мікрофазову структуру вихідного ПУ та ПУ-наноккомпозитів, що містили від 1 до 10 % мас. 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС, досліджували методом малокутового розсіювання рентгенівських променів (МКРР) за допомогою малокутової камери КРМ-1, що містить щільну колімацію первинного пучка рентгенівських променів, виконували за методом Краткі [33]. Геометричні параметри колімаційної системи камери задовольняли умови нескінченної висоти колімаційної щілини. Експериментальні значення інтенсивності розсіювання нормували на величину розсіюваного об'єму зразка та на фактор послаблення ним первинного пучка. Перерахунок нормованих значень експериментальної інтенсивності розсіювання до точкової колімації виконували за методом Шмідта [34]. Всі рентгенографічні дослідження проводили в  $\text{CuK}_\alpha$ -випромінюванні (довжина хвилі  $\lambda=0,154$  нм), монохроматизованому  $\text{Ni}$ -фільтром, за температури 20 °С.

За допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) проводили дослідження морфології вихідного ПУ та ПУ наноккомпозитів на устаткуванні JEOL JSM 6060 LA (Токіо, Японія) за прискорювальної напруги 30 кВ і детектора вторинних електронів. Зразки нарізали смужками, охолоджували у рідкому азоті та ламали, щоб отримати свіжі поверхні. Для запобігання накопичення статичного заряду та збільшення роздільної здатності поверхні зламів зразків покривали тонким однорідним шаром золота у вакуумі. Всі вимірювання проводили за температури 20 °С та максимального збільшення у 15000 разів.

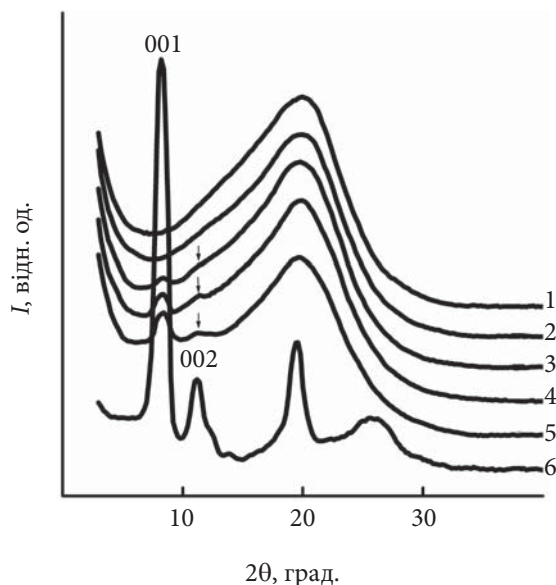


Рис. 1. Ширококутові рентгенівські дифрактограми вихідного зразка ПУ (1), 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС (6) і ПУ наноккомпозитів за вмісту 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС: 1 (2), 3 (3), 5 (4) та 10 % мас. (5)

## Результати дослідження та їх обговорення

**Структура вихідного ПУ та 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС-вмісних ПУ-наноккомпозитів.** При проведенні аналізу рентгенівських дифрактограм ПУ та створених на його основі наноккомпозитів з наночастинками 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС (рис. 1) виявлено, що вихідний ПУ демонструє наявність одного асиметричного дифракційного максимуму дифузного типу (аморфне гало), що вказує на його аморфну структуру (рис. 1, крива 1). Виходячи з кутового положення ( $2\theta_m$ ) вершини аморфного гало ( $2\theta_m \approx 20,1^\circ$ ), період ( $d$ ) ближнього упорядкування фрагментів міжвузлових молекулярних ланок в об'ємі ПУ, згідно із рівняння Брегга [35]:

$$d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1},$$

становить 0,44 нм.

На відміну від ПУ, на рентгенівській дифрактограмі зразка 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС (крива б) в інтервалі кутів розсіювання ( $2\theta$ ) від 6,6 до 12,8° мають прояв два дискретних дифракційних максимуми різної інтенсивності, що вказують на існування дворівневої шаруватої структури в об'ємі вихідного зразка 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС. При цьому

інтенсивний дифракційний максимум відображає дифракцію молекулярних шарів, що мають індекс Міллера (001), а малоінтенсивний максимум – молекулярних шарів з індексом (002). Утворення дворівневої шаруватої структури 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС зумовлено біциклічною будовою його молекул і прищепленим до біциклічних фрагментів аліфатичним молекулярним ланцюгом з двома кінцевими гідроксильними групами. Бреґівська відстань між центрами сусідніх молекулярних шарів першого рівня ( $d_{001}$ ), згідно з положенням інтенсивного дифракційного максимуму на дифрактограмі ( $2\theta_{001}=8,2^\circ$ ), становить 1,07 нм, а відстань між центрами шарів другого рівня ( $d_{002}$ ), відповідно до положення менш інтенсивного дифракційного максимуму на дифрактограмі ( $2\theta_{002}=11,2^\circ$ ), становить 0,79 нм. Крім шаруватої структури зразок 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС має також і кристалічну структуру. На це вказує наявність синглетного дифракційного максимуму за  $2\theta_m=19,4^\circ$  та мультиплетного максимуму за  $2\theta_m \sim 26,8^\circ$  на дифрактограмі цього нанонаповнювача (крива 6).

З порівняння ширококутових рентгенівських дифрактограм вихідного ПУ та нанокompозиту, що містив 1 % мас. 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС у об'ємі ПУ матриці, виявили, що положення вершини аморфного гало на її дифрактограмі (крива 2) дещо зміщене в область менших кутів розсіяння ( $2\theta_m \approx 19,8^\circ$ ), що вказує на незначне збільшення періоду ближнього упорядкування при трансляції у просторі фрагментів міжвузлових молекулярних ланок. Зі зростанням вмісту 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС в об'ємі ПУ до 3 % мас. на рентгенівській дифрактограмі мають прояв малоінтенсивний дискретний максимум (001) за  $2\theta_m = 8,2^\circ$  і ледь помітний (вказаний стрілкою) максимум (002) за  $2\theta_m = 11,2^\circ$ , що відображають дворівневу шарувату структуру нанонаповнювача. При цьому особливості аморфної структури ПУ матриці мало відрізняються від структури ПУ нанокompозиту, до складу якого входить 1 % мас. нанонаповнювача (криві 1, 2). Однак при збільшенні вмісту 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС у об'ємі ПУ матриці до 5 та 10 % мас. на дифрактограмах нанокompозитів виявили, що крім більш інтенсивних дискретних дифракційних максимумів  $2\theta_m = 8,2$  і  $11,2^\circ$  (вказаний стрілкою), що

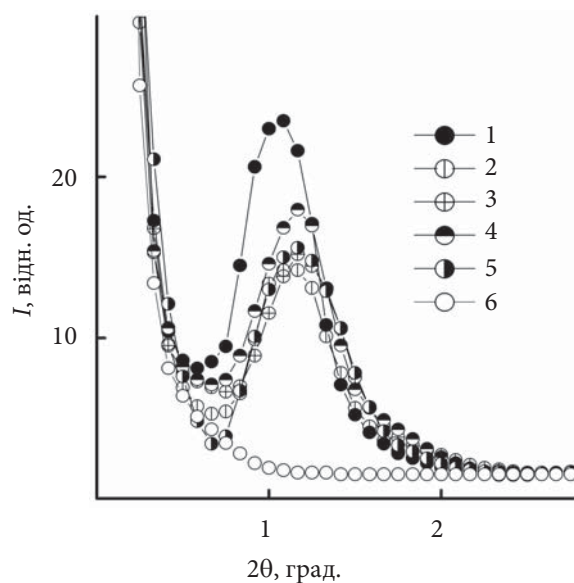


Рис. 2. Профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками вихідного ПУ (1), 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС (6) і нанокompозитів за вмісту 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС: 1 (2), 3 (3), 5 (4) та 10 (5) % мас.

відображають шарувату структуру нанонаповнювача, має місце також зміна форми вершини аморфного гало, яка менш дифузна (рис. 1, криві 4, 5), ніж на дифрактограмах вихідного ПУ та нанокompозитів за вмісту 1 і 3 % мас. нанонаповнювача. Виявлені зміни форми вершини аморфного гало ПУ матриці при введенні різної кількості 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС у реакційну суміш під час синтезу ПУ сітчастої будови можуть свідчити про те, що принаймні одна кінцева гідроксильна група аліфатичного ланцюга 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС може брати участь у реакції уретаноутворення і, таким чином, прищеплюватись до міжвузлових ланок ПУ.

При проведенні аналізу профілів інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів зразками ПУ нанокompозитів за різного вмісту 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС, поданих у координатах  $I$  від  $2\theta$ , де  $I$  – інтенсивність, перерахована на точкову колімацію первинного пучка рентгенівських променів, також виявили значний вплив нанонаповнювача на мікрофазову структуру ПУ матриці (рис. 2, криві 2–5).

Так, прояв одного чіткого інтерференційного максимуму на профілі інтенсивності малокутового розсіювання рентгенівських променів,

поданих у координатах  $I$  від  $2\theta$  вихідного ПУ (рис. 2, крива 1) свідчить про існування періодичності в розташуванні жорстких і гнучких областей молекулярного ланцюга. Виходячи із положення вершини інтерференційного максимуму на профілі інтенсивності ПУ ( $2\theta_m \sim 1,05^\circ$ ), Бреггівський період ( $D$ ) чергування у просторі жорстких або гнучких доменів в об'ємі ПУ становить 8,3 нм. Однак введення лише 1 % мас. 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС в об'єм ПУ (рис. 2, крива 2) призводить до зменшення інтенсивності інтерференційного максимуму і, відповідно, до зниження контрасту електронної густини ( $\Delta\rho$ ) між жорсткими та гнучкими доменами ( $\Delta\rho = \rho - \langle\rho\rangle$ , де  $\rho$  і  $\langle\rho\rangle$  – локальне і середнє значення електронної густини у двофазовій системі). Введення 1 % мас. 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС у об'єм ПУ веде також до зміни кутового положення максимуму ( $2\theta_m = 1,12$  нм), тобто до зменшення періоду ( $D$ ) чергування у просторі жорстких і гнучких доменів ПУ (табл. 2).

Збільшення кількості 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС до 3 % мас. у об'ємі ПУ (рис. 2, крива 3) веде до подальшого зсуву інтерференційного максимуму на профілі інтенсивності до вищих значень  $2\theta$  ( $2\theta_m = 1,17^\circ$ ), і, відповідно, до зменшення значення  $D$  (табл. 2). За цього вмісту 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС у ПУ інтенсивність інтерференційного максимуму дещо вища інтенсивності максимуму ПУ наноккомпозиту з вмістом 1 % мас. 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС (рис. 2, криві 2, 3). При збільшенні кількості 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС до 5 % мас. в об'ємі ПУ було виявлено, що інтенсивність інтерференційного максимуму значно вища порівняно з інтенсивністю інтерференційного максимуму ПУ наноккомпозиту за вмісту 3 % мас. 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС. Слід зазначити, що за вмісту 5 % мас. 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС в ПУ, кутове

Таблиця 2. Параметри мікрофазової структури вихідного ПУ та ПУ наноккомпозитів із різним вмістом 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС

Зразок	Вміст ПОСС, % мас.	$2\theta_m, ^\circ$	$D$ , нм	$l_p$ , нм
ПУ	0	1,05	8,4	5,7
ПУ 1	1	1,12	7,8	4,9
ПУ 3	3	1,17	7,5	4,3
ПУ 5	5	1,17	7,5	4,5
ПУ 10	10	1,17	7,5	5,5
ПОСС	100	-	-	0

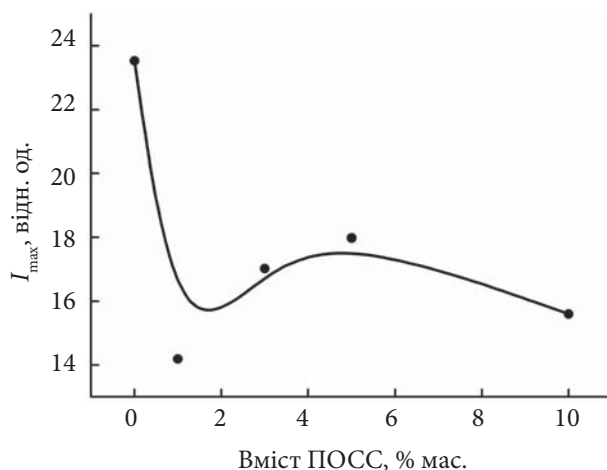


Рис. 3. Залежність інтенсивності інтерференційного максимуму на профілях МКРР від вмісту 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС у складі ПУ

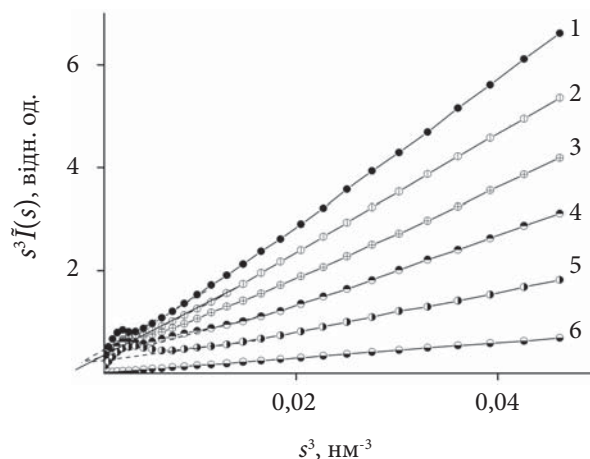


Рис. 4. Профілі інтенсивності МКРР (в координатах Руланда) зразків вихідного ПУ (1); 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС (6) і ПУ наноккомпозитів за вмісту 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС: 1 (2), 3 (3), 5 (4) та 10 % мас. (5)

положення інтерференційного максимуму, а відповідно, і величина  $D$  залишаються такими ж, як для ПУ наноккомпозиту з 3 % мас. нанонаповнювача (табл. 2).

Зі збільшенням вмісту 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС до 10 % мас. у ПУ кутове положення і значення структурного параметра ( $D$ ) стають аналогічними значенням ПУ наноккомпозитів, що містять 3 і 5 % мас. 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС (табл. 2). Однак інтенсивність інтерференційного максимуму трохи вища, ніж інтенсивність

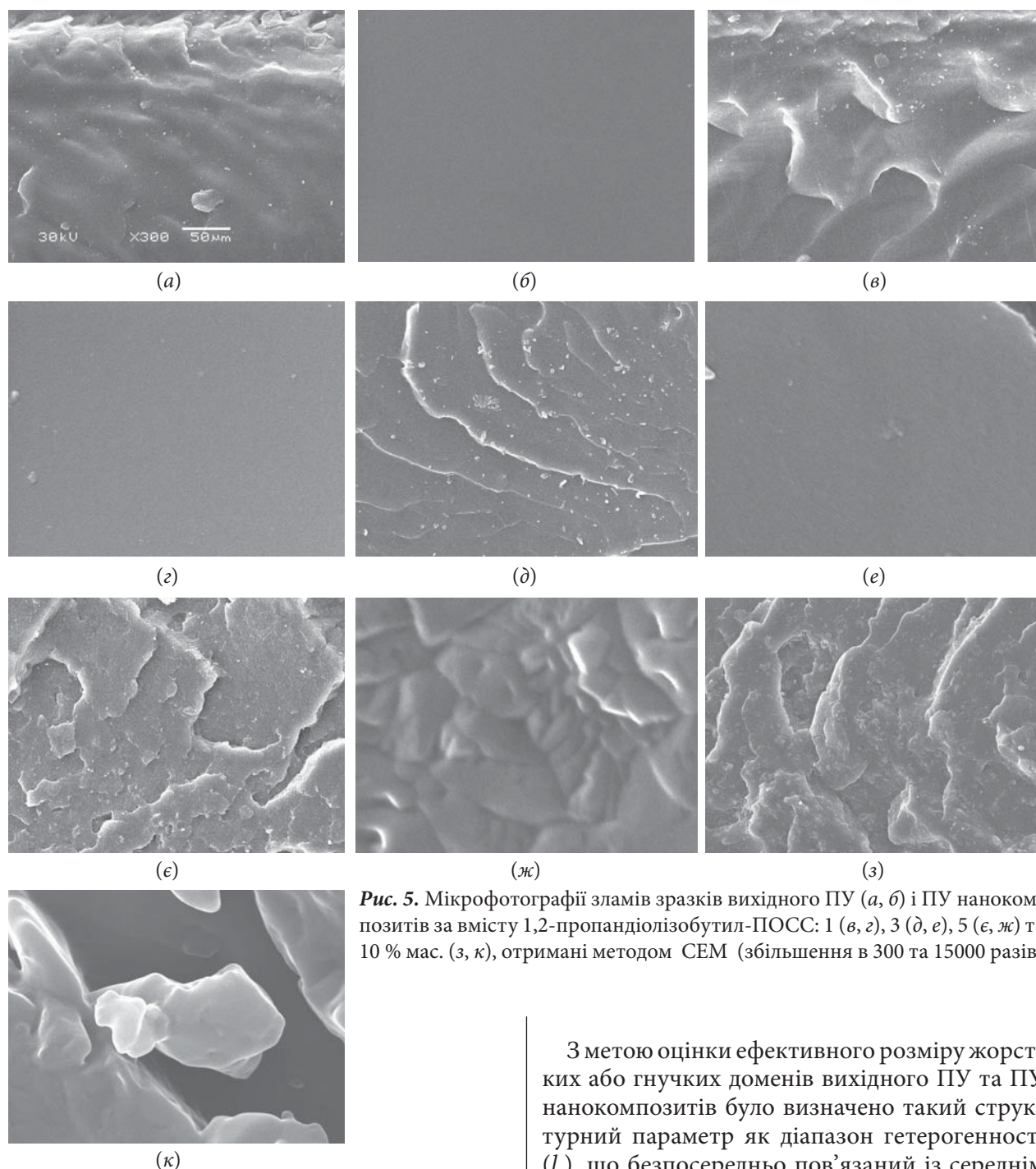


Рис. 5. Мікрофотографії зламів зразків вихідного ПУ (а, б) і ПУ нанокompозитів за вмісту 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС: 1 (в, з), 3 (д, е), 5 (є, ж) та 10 % мас. (з, к), отримані методом СЕМ (збільшення в 300 та 15000 разів)

максимуму ПУ нанокompозиту з 3 % мас. 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС.

На рис. 3 наведена залежність інтенсивності інтерференційного максимуму на профілях малокутового розсіювання рентгенівських променів від концентрації нанонаповнювача 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС у складі ПУ. З аналізу профілю МКРР видно, що нанонаповнювач має однорідну структуру на нанорозмірному рівні.

З метою оцінки ефективного розміру жорстких або гнучких доменів вихідного ПУ та ПУ нанокompозитів було визначено такий структурний параметр як діапазон гетерогенності ( $l_p$ ), що безпосередньо пов'язаний із середнім розміром фаз ( $\langle l_1 \rangle$  і  $\langle l_2 \rangle$ ) у двофазовій системі. Згідно із роботою [36], взаємозв'язок  $l_p$  і середнього розміру фаз у двофазовій системі такий:

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle,$$

де:  $\varphi_1, \varphi_2$  – об'ємні частки фаз ( $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ ). Структурний параметр  $l_p$  розраховували за методом Руланда [36, 37] із аналізу профілів, поданих у координатах  $s^3 \tilde{I}(s)$  від  $s^3$  (рис. 4), де  $\tilde{I}$  – інтенсивність малокутового розсіювання рентгенів-

ських променів при щільній колімації первинного пучка випромінювання, а  $s$  – величина хвильового вектора у просторі зворотної ґратки, при цьому  $s = l^{-1}(2\sin\theta)$ .

Як показали розрахунки параметра  $l_p$  (табл. 2), найбільшу величину ефективного розміру жорстких (або гнучких) доменів має вихідний ПУ, а найменшу – ПУ наноккомпозити, що містили 3 та 5 % мас. 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС. У той час, як за вмісту 10 % мас. 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС в об'ємі ПУ, ефективний розмір однотипних доменів був дещо більшим, наближеним до розміру доменів у вихідному ПУ (табл. 2).

**Морфологія вихідного ПУ та 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС-вмісних ПУ наноккомпозитів.** На рис. 5 наведені мікрофотографії поверхонь свіжих зламів зразків вихідного ПУ та ПУ наноккомпозитів за різного вмісту 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС.

Було встановлено, що однорідна на цьому рівні структура ПУ зразків стає більш сегрегованою зі збільшенням вмісту 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС. Агрегація частинок 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС у вигляді прямокутних мікродоменів спостерігалась для наноккомпозиту за максимального вмісту 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС (10 % мас.). Очевидно, що 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС, уведений в ПУ матрицю, є наноструктуруючим агентом, у результаті чого утворюються наноккомпозити з більш упорядкованою структурою, що сприяє отриманню матеріалів з підвищеною термостійкістю [38].

## Висновки

Дослідження, проведені методами малокутового та ширококутового рентгенівського

розсіювання вихідного ПУ та ПУ наноккомпозитів, що містили різну кількість нанонаповнювача 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС, показали, що нанонаповнювач проявляє незначний вплив на аморфну структуру ПУ матриці і значний вплив на її мікрофазову структуру. Це проявляється у зменшенні періоду чергування у просторі жорстких або гнучких нанодоменів ПУ. Водночас виявлена екстремальна залежність рентгеноструктурних параметрів від вмісту 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС у наноккомпозитах з максимальним значенням 5 % мас. нанонаповнювача. Наступне зниження інтенсивності інтерференційного піка зі збільшенням вмісту 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС до 10 % мас. вказує на те, що певна частина 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС стає наповнювачем у ПУ наноккомпозитах. Це дало можливість зробити висновок про те, що 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС бере участь у реакції уретаноутворення, використовуючи для цього одну з кінцевих гідроксильних груп, що дає змогу імплантувати 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС у ланцюг до міжвузлових ланок ПУ. Але зі збільшенням кількості 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС певна частина його не імплантується, а стає нанонаповнювачем у системі.

В результаті проведених морфологічних досліджень встановлено, що 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС, уведений в ПУ матрицю, стає наноструктуруючим агентом, сприяючи утворенню наноккомпозитів з більш упорядкованою структурою, що надає матеріалам підвищеної термостійкості.

## REFERENCES

1. Chattopadhyay D.K., Webster D.C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. Prog. Polym. Sci., 2009, **34**: 1068–1133. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002>.
2. Madbouly S.A., Otaigbe J.U. Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films. Prog. Polym. Sci., 2009, **34**: 1283–1332. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.08.002>.
3. Marzec M., Kucińska-Lipka J., Kalaszczyńska I., Janik H. Development of polyurethanes for bone repair. Materials Science and Engineering: C. 2017, **80**: 736–747. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.07.047>.
4. Lloyd A.W., Faragher R.G., Denyer S.P. Ocular biomaterials and implants. Biomaterials, 2001, **22**: 769–785. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(00\)00237-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00237-4).
5. Karabanova L.V., Lloyd A.W., Mikhalovsky S.V., Helias M., Philips G.J., Rose S.F., Mikhalovska L., Boiteux G., Serge-

- eva L.M., Lutsyk E.D., Svyatyna A. Polyurethane/Poly(hydroxyethyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer networks for biomedical applications. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 2006, **17**: 1283–1296. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0603-y>.
6. 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-nanoxide composites. *RSC Adv.*, 2013, **3**: 14560–14570. <https://doi.org/10.1039/c3ra40295a>.
  7. Blanko I. Decomposition and ageing of hybrid materials with POSS. In: *Polymer/POSS nanocomposites and hybrid materials. Preparation, properties, applications*, Kalia S., Pielichowski K. (eds), Switzerland: Springer, 2018: 415–462. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-02327-0\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-030-02327-0_13).
  8. Hebda E., Pielichowski K. Polyurethane/POSS Hybrid Materials. In: *Polymer/POSS Nanocomposites and Hybrid materials: Preparation, Properties, Applications*, Kalia S., Pielichowski K (eds), Switzerland: Springer, 2018: 167–204. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-02327-0\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-030-02327-0_5).
  9. 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>.
  10. 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>.
  11. 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>.
  12. Gnanasekaran D., Madhavan K., Reddy B.S.R. Developments of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), nanocomposites and their applications: A review. *J. Sci. Ind. Res.*, 2009, **68**: 437–464. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/4321>.
  13. 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.
  14. Zhou H., Chua M.H., Xu J. Functionalized POSS-based hybrid composites. In: *Polymer composites with functionalized nanoparticles. Synthesis, properties, and applications*. Pielichowski K., Majka T.M. (eds), Elsevier, 2019: 179–210. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814064-2.00006-8>.
  15. Gomza Y.P., Bliznyuk V.N., Gumenna M.A., Shevchuk A.V., Klymenko N.S., Shevchenko V.V. Sintez i struktura segmentirovannykh poliefiruretanov na osnove smesi poliedral'nykh oligosilseskvioksanov. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine (Rus.), 2008, **10**: 142–147. ISSN 1025-6415. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/dnanu\\_2008\\_10\\_28](http://nbuv.gov.ua/UJRN/dnanu_2008_10_28).
  16. Kuo S.W., Chang F.C. POSS related polymer nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**: 1649–1696. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.002>.
  17. Gomza Y.P., Fomenko A.A., Nesin S.D., Gumenna M.A., Klymenko N.S., Shevchenko V.V., Klepko V.V. Osobennosti formirovaniya struktury organo-neorganicheskikh nanokompozitov na osnove silseskvioksansoderzhashchikh poliefiramidouretanov. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies (Rus.)*, 2008, **6** (3): 965–976. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/76184>.
  18. Janowski B., Pielichowski K. Thermo(oxidative) stability of novel polyurethane/POSS nanohybrid elastomers. *Thermochim. Acta*, 2008, **478**: 51–53. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.08.015>.
  19. 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>.
  20. Bourbigot S., Duquesne S., Fontaine G., Bellayer S., Turf T., Samyn F. Characterization and reaction to fire of polymer nanocomposites with and without conventional flame retardants. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2008, **486** (1): 325/[1367]–339/[1381]. <https://doi.org/10.1080/15421400801921983>.
  21. 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** (2): 137–143.
  22. Hebda E., Ozimek J., Raftopoulos K.N., Michałowski S., Pielichowski J., Jancia M., Pielichowski K. Synthesis and morphology of rigid polyurethane foams with POSS as pendant groups or chemical crosslinks. *Polym. Adv. Technol.*, 2015, **26** (8): 932–940. <https://doi.org/10.1002/pat.3504>.
  23. Fu B.X., Hsiao B.S., White H., Rafailovich M., Mather P.T., Jeon H.G., Phillips S., Lichtenhan J., Schwab J. Nanoscale



- reinforcement of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) in polyurethane elastomer. *Polym. Int.*, 2000, **49**: 437–440. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-0126\(200005\)49:5<437::aid-pi239>3.0.co;2-1](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0126(200005)49:5<437::aid-pi239>3.0.co;2-1).
24. Oaten M., Choudhury N. R. Silsesquioxane–urethane hybrid for thin film applications. *Macromolecules*. 2005, **38**(15): 6392–6401. <http://dx.doi.org/10.1021/ma0476543>.
  25. Zhang W., Camino G., Yang R. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance. *Prog. Polym. Sci.*, 2017, **67**: 77–125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.09.011>.
  26. Kazemi F., Mir Mohamad Sadeghi G., Kazemi H.R. Synthesis and evaluation of the effect of structural parameters on recovery rate of shape memory polyurethane-POSS nanocomposites. *Eur. Polym. J.*, 2019, **114**: 446–451. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.12.041>.
  27. Joshi M., Adak B., Butola B.S. Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications. *Prog. Mat. Sci.*, 2018, **97**: 230–282. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.001>.
  28. 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>.
  29. Gnanasekaran D., Walter P.A., Parveen A.A., Reddy B.S.R. Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based fluoroimide-containing poly(urethane-imide) hybrid membranes: synthesis, characterization and gas-transport properties. *Sep. Pur. Tech.*, 2013, **111**: 108–118. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.035>.
  30. Lai Y.S., Tsai C.W., Yanga H.W., Wang G.P., Wu K.H. Structural and electrochemical properties of polyurethanes/polyhedral oligomeric silsesquioxanes (PU/POSS) hybrid coatings on aluminum alloys. *Mater. Chem. Phys.*, 2009, **117**(1): 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.05.006>.
  31. Wang X., Hu Y., Song L., Xing W., Lu H., Lv P., Jie G. UV-curable waterborne polyurethane acrylate modified with octavinyl POSS for weatherable coating applications. *J. Polym. Res.*, 2011, **18**(4): 721–729. <https://doi.org/10.1007/s10965-010-9468-3>.
  32. Karabanova L.V., Boiteux G., Gain O., Seytre G., Sergeeva L.M., Lutsyk E.D. Miscibility and thermal and dynamic mechanical behaviour of semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(hydroxyethyl methacrylate). *Polym. Int.*, 2004, **53**: 2051–2058. <https://doi.org/10.1002/pi.1627>.
  33. Kratky O., Leopold H. Messung und unterdrückung der blendenstreuung am kolimation system für röntgenkleinwinkeluntersuchungen. *Die Macromol. Chemie*, 1964, **75** (1): 69–74.
  34. Schmidt P.W., Hight R.J. Slit height corrections in small angle X-ray scattering. *Acta Cryst.*, 1960, **13**: 480–483. <https://doi.org/10.1107/S0365110X60001138>.
  35. Guinier A. Рентгенография кристаллов. Теория и практика (Рус.). М.: Fizmatgiz, 1961: 604.
  36. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: determination and significance of systematic deviations from Porod's law. *J. Appl. Cryst.*, 1971, **4** (1): 70–73. <https://doi.org/10.1107/S0021889871006265>.
  37. Perret R., Ruland W. Eine verbesserte Auswertungsmethode für die Röntgenkleinwinkelstreuung von Hochpolymeren. *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 1971, **247** (1-2): 835–843. <https://doi.org/10.1007/BF01500257>.
  38. 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** (4): 413–420. <https://doi.org/10.15407/hftp07.04.413>.

Received 16.03.2020

Л.В. Карабанова,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,  
e-mail: lyudmyla\_karaban@ukr.net

Л.А. Гончарова,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,  
e-mail: glove@meta.ua

В.И. Штомпель,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,  
e-mail: vishtomp@bigmir.net

## НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ МАТРИЦЫ, СОДЕРЖАЩИЕ 1,2-ПРОПАНДИОЛИЗОБУТИЛ-ПОСС: СТРУКТУРА И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

Синтезированы нанокomпозиты на основе полиуретана трехмерной структуры (ПУ) и 1,2-пропандиолизообутилового полиэдрального олигомерного силсесквиоксана (1,2-пропандиолизообутил-ПОСС), который использовался как функционализированный наноразмерный наполнитель. Методами широко- и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей исследована структура ПУ нанокomпозитов и установлено незначительное влияние нанопополнителя на аморфную структуру ПУ матрицы и существенное влияние на ее микрофазовую структуру. Последнее проявляется в постепенном уменьшении брегговского периода (*Bragg's*) чередования в пространстве жестко- и гибкоцепных доменов ПУ матрицы с увеличением количества 1,2-пропандиолизообутил-ПОСС в ее объеме, и в экстремальной зависимости эффективного размера жестких (гибких) доменов от содержания этого наполнителя. Проведенные исследования позволили установить, что 1,2-пропандиолизообутил-ПОСС химически встраивается в межузловые молекулярные цепи трехмерного ПУ, но при увеличении его содержания до 10 % мас. определенная часть 1,2-пропандиолизообутил-ПОСС выполняет роль нанопополнителя. Методом СЭМ показано, что 1,2-пропандиолизообутил-ПОСС, введенный в ПУ матрицу, играет роль наноструктурирующего агента, при этом формируются полимерные нанокomпозиты с более упорядоченной структурой в сравнении с исходным ПУ. Это позволяет получать полимерные материалы с повышенной термостойкостью.

**Ключевые слова:** нанокomпозиты, полиуретан, 1,2-пропандиолизообутил-ПОСС, структура, морфология.

L.V. Karabanova,

Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,  
e-mail: lyudmyla\_karaban@ukr.net

L.A. Honcharova,

Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,  
e-mail: glove@meta.ua

V.I. Shtompel,

Institute of Macromolecular Chemistry of NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,  
e-mail: vishtomp@bigmir.net

#### NANOCOMPOSITES BASED ON POLYURETHANE MATRIX AND 1,2-PROPANEDIOLISOBUTYL-POSS: STRUCTURE AND MORPHOLOGICAL PECULIARITIES

Nanocomposites based on Polyurethane (PU) network and 1,2-propanediolisobutyl-POSS used as functionilized nanofiller, were prepared and investigated. PU network was synthesized by two step method. In the first stage the adduct of trimethylolpropane with toluene 2,4-diisocyanate (the adduct TMP-TDI) was obtained. In the second stage three-dimensional PU was synthesized from a mixture of Laprol 5003 and adduct TMP/TDI (ratio 1:2 g-eq.) at 80 °C in nitrogen atmosphere. 1,2-propanediolisobutyl-POSS nanoparticles were incorporated into PU matrix during the second stage of PU synthesis. The structure peculiarities and the morphology of the nanocomposites have been investigated. Overall, it was found that 1,2-propanediolisobutyl-POSS nanoparticles are capable to be incorporated into PU polymer chain by chemical reaction between hydroxyl groups of 1,2-propanediolisobutyl-POSS and isocyanate groups of PU. The incorporation of the 1,2-propanediolisobutyl-POSS nanoparticles into PU matrix leads to the formation of more ordered structure.

Investigation of the nanocomposite's structure by WAXS/SAXS methods have shown that nanofiller 1,2-propanediolisobutyl-POSS slightly affects the amorphous structure of PU and to a greater extent the nanofiller affects the microphase structure of PU. By SAXS method the one distinct interference maximum for the native PU matrix was detected that signify the existence of periodicity in the disposition of the rigid and soft domains of molecular chain. Incorporation of 1,2-propanediolisobutyl-POSS into PU matrix results in the gradual decreasing of the Bragg's period of the alternation of the rigid and soft domains of PU matrix with the increase of the 1,2-propanediolisobutyl-POSS content in the volume of PU. By Ruland method such structure parameter as range of heterogeneity  $l_p$  was calculated and the extreme dependence of the effective size of the rigid and soft domains on the content of 1,2-propanediolisobutyl-POSS was found. The extreme dependence of interference peak's intensity from the 1,2-propanediolisobutyl-POSS content with maximum at 5 wt % of nanofiller was also detected. The subsequent decreasing of interference peak's intensity with increasing of 1,2-propanediolisobutyl-POSS content up to 10 wt % indicated that certain part of 1,2-propanediolisobutyl-POSS plays the role of the nanofiller in the system. The investigations which carried out allowed to conclude that 1,2-propanediolisobutyl-POSS which have two hydroxyl groups in the organic frame is chemically incorporated into the polymer chain between cross-links of PU network, but with the increase of 1,2-propanediolisobutyl-POSS content up to 10 wt. %, the certain part of the 1,2-propanediolisobutyl-POSS is not incorporated into the polymer chain, but plays the role of a nanofiller in the system.

By SEM it was shown that PU matrix have the homogeneous on this level morphology, the incorporation of 1,2-propanediolisobutyl-POSS lead to the formation of segregated structure. 1,2-propanediolisobutyl-POSS introduced into PU matrix acts as nanostructuring agent. As a result the nanocomposites with more ordered structure are formed in compare with native PU. This allowed to get materials with improved thermal stability.

**Keywords:** nanocomposites, polyurethane, 1,2-propanediolisobutyl-POSS, structure, morphology.