



<https://doi.org/10.15407/polymerj.43.04.268>
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
ORCID: 0000-0003-2529-9945

Н.В. БАБКІНА,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна
e-mail: nabab1906@gmail.com
ORCID: 0000-0002-1803-0887

ТЕРМОДИНАМІКА ВЗАЄМОДІЙ ТА РЕЛАКСАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОСС-ВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАН/ПОЛІ(ГІДРОКСИПРОПІЛМЕТАКРИЛАТ)НОЇ МАТРИЦІ, ЩО СТВОРЕНА ЗА ПРИНЦИПОМ ВПС

Синтезовано серію наноконкомпозитів на основі багатоконпонентної полімерної матриці, що складається з поліуретану та полі(гідроксипропілметакрилат)у та 1,2-пропандіолізообутилового поліедричного олігомерного силсесквіоксану (1,2-пропандіолізообутил-ПОСС), що використовувався як функціоналізований нанонаповнювач. Досліджено вплив вмісту 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС на термодинаміку взаємодій полімерних складових матриці та динамічні механічні властивості створених наноконкомпозитів. Показано, що введення невеликої кількості нанонаповнювача (1–3 мас. %) приводить до поглиблення поділу фаз у полімерній матриці за рахунок вбудовування 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС у поліуретанову складову напів-ВПС. Збільшення кількості 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС до 5–10 мас. % спричиняє концентрування нанонаповнювача не тільки в нанодоменах ПУ, а й у міжфазних прошарках. Це призводить до зміни вільної енергії змішування полімерних компонентів, яка стає від'ємною. При цьому ступінь сегрегації полімерних складових матриці істотно зменшується.

Ключові слова: наноконкомпозити, 1,2-пропандіолізообутил-ПОСС, поліуретан, полі(гідроксипропілметакрилат), термодинаміка взаємодій, динамічні механічні властивості, вільна енергія змішування, ступінь сегрегації полімерних складових.

Вступ

Наноконкомпозити – це унікальний клас матеріалів, в яких невелика кількість нанонаповнювачів може значно поліпшити їхні властивості [1–5]. Як полімерні матриці для отримання наноконкомпозитів досить часто використовують

поліуретани (ПУ) завдяки широкому різноманіттю їхніх фізичних і хімічних властивостей [6–9]. Дослідженнями різних авторів встановлено, що введення поліедральних олігомерних силсесквіоксанів (ПОСС) у поліуретанову матрицю сприяє покращенню газобар'єрних властивостей [10], зростанню провідності та

Цитування: Карабанова Л.В., Гончарова Л.А., Бабкіна Н.В. Термодинаміка взаємодій та релаксаційні властивості ПОСС-вмісних наноконкомпозитів на основі поліуретан/полі(гідроксипропілметакрилат)ної матриці, що створена за принципом ВПС. *Полімерний журнал*. 2020, **43**, № 4. С. 268—279. <https://doi.org/10.15407/polymerj.43.04.268>

діелектричної проникності [11]. Додавання ПОСС до поліуретанів підвищує їхню термічну стійкість [12–13], а також покращує механічні властивості [14, 15]. У ряді випадків виявлено підвищення стійкості до окиснення наноккомпозитів за рахунок включення ПОСС у системи [14, 16]. Позитивні ефекти від введення ПОСС головним чином фіксувалися в дослідженнях, де функціоналізовані наночастинки ПОСС інтегрувалися в ланцюги полімеру під час хімічної реакції.

В наших попередніх роботах [17–19] були створені та досліджені наноккомпозити на основі поліуретанової матриці та 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС (надалі ПОСС), що використовувався як функціоналізований нанонаповнювач. 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 наноккомпозитів [20–22]. Було показано [17, 18], що включення наночастинок ПОСС у матрицю ПУ веде до утворення більш впорядкованої структури, а також істотно впливає на термічну стабільність наноккомпозитів.

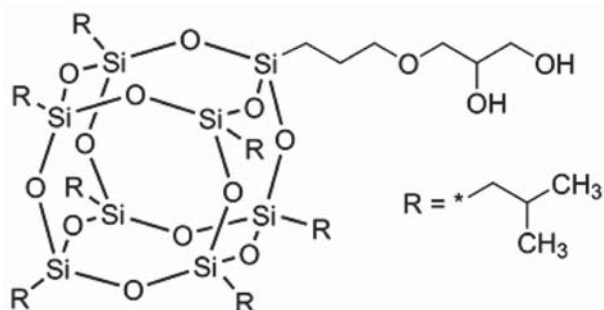
У той же час досить перспективними для створення наноккомпозитів є багатокомпонентні полімерні матриці, отримані методом взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) [23–28]. Існування декількох рівнів хімічної та структурної гетерогенності у таких матрицях може забезпечити додаткові можливості для регулювання властивостей наноккомпозитів. Введення нанонаповнювачів у такі системи може сприяти підвищенню сумісності полімерних компонентів [25, 26]. Нами реалізовано кілька успішних спроб введення нанонаповнювачів у ВПС [3, 4, 25–28]. При цьому були отримані наноккомпозити, що містили наповнювачі різної хімічної природи: штучні наноалмази, вуглецеві нанотрубки, наноксиди, наповнювачі з поверхнею, модифікованою біологічно активними сполуками для біомедичного та технічного застосувань.

Метою дослідження було створення наноккомпозитів на основі багатокомпонентної, синтезованої за принципом ВПС, полімерної матриці, яка складається з поліуретану, полі(гідроксипропілметакрилату) та

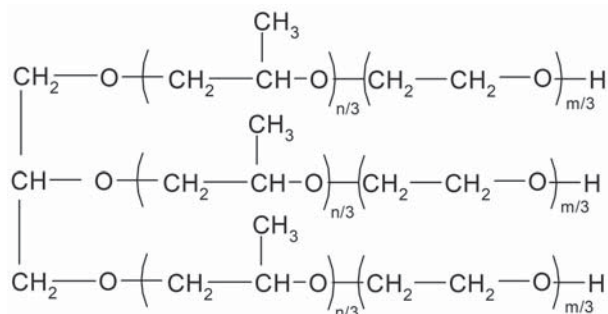
1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС, який використовували як функціоналізований нанонаповнювач, і дослідження впливу вмісту ПОСС на термодинаміку взаємодій полімерних складових матриці та динамічні-механічні властивості наноккомпозитів.

Експериментальна частина

Об'єктами дослідження були поліуретан (ПУ), полі(гідроксипропілметакрилат) (ПГПМА), напів-ВПС на їх основі та наноккомпозити, що містили нанонаповнювач 1,2-пропандіолізообутіл-ПОСС емпіричної формули $C_{34}H_{76}O_{15}Si_8$ (Hybrid Plastics Co. Inc.):



Поліуретанову сітку, яку використовували як один із компонентів матриці, формували двостадійним методом. Як ізоціанатну складову використовували адукт триметилпропану з толуїлендіізоціанатом (адукт ТМП-ТДІ), який отримували на першому етапі за методикою [29]. Гідроксилвмісним компонентом для формування поліуретанової сітки обрали олігоєфіргліколь з мол. масою 5000 і гідроксильним числом 3 (Лапрол 5003):



У процесі синтезу поліуретану до складу композитів вводили 1, 3, 5 і 10 мас. % нанонаповнювача ПОСС. Напів-ВПС формували контрольованим набряканням у гідроксипропілметакрилаті ПОСС-вмісних поліуретано-

вих плівок і наступним УФ-опроміненням. Для радикальної полімеризації метакрилатної сітки використовували ініціатор 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон (IRGACURE 651, $\lambda=340$ нм⁻¹). Використовували співвідношення ПУ/ПГПМА=85/15 і ПУ/ПГПМА=70/30 (надалі напів-ВПС-15 і напів-ВПС-30), на основі яких отримували нанокompозити.

Проведено дослідження ізотермічної сорбції парів хлористого метилену створеними системами з метою розрахунку термодинамічних параметрів взаємодій між полімерними компонентами напів-ВПС, що містять гідрокси-ПОСС. Сорбцію парів хлористого метилену зразками вихідних полімерів, напів-ВПС, нанокompозитів і наноаповнювача досліджували за $T=25$ °С за допомогою вакуумної установки з терезами Мак-Бена з використанням молибденових спіралей з чутливістю 3–4 мг/мм.

Динамічні механічні властивості створених систем досліджували за допомогою динамічного механічного аналізатора типу DMA Q800 від TA Instruments у діапазоні температур від -100 до +220 °С, за фіксованої частоти 10 Гц, за швидкості нагрівання 3 °С/хв. Оскільки полі(гідроксипропілметакрилат) є гігроскопічним полімером, всі зразки перед вимірюваннями були висушені за температури 80 °С протягом 48 год під вакуумом. Зразки при дослідженні піддавали наступному термічному циклу: спочатку прогрівання за температури від 20 до 100 °С для видалення залишків вологи, потім друге вимірювання за температури від -100 до +220 °С. Для аналізу результатів використовували друге вимірювання.

Результати дослідження та їх обговорення

Термодинаміка взаємодій в ПОСС-вмісних нанокompозитах. На рис. 1 наведені ізотерми сорбції парів хлористого метилену зразками поліуретану (ПУ), полі(гідроксипропілметакрилат)у (ПГПМА), напів-ВПС складу ПУ/ПГПМА = 85/15, і нанокompозитів на їх основі. Ізотерма сорбції парів хлористого метилену поліуретаном (крива 1) має вигляд, типовий для еластомерів. Видно, що сорбційна здатність ПУ значно вища, ніж сорбційна здатність ПГПМА (крива 7).

Сорбція парів хлористого метилену зразком ПГПМА мала в області відносного тиску парів до 0,4, потім вона зростає. Така поведінка типова для полімерів, що перебувають у склоподібному стані [30]. При підвищенні відносного тиску парів хлористого метилену кількість розчинника у зразку досягає критичного значення для переходу ПГПМА зі склоподібного в еластичний стан. З цього моменту спостерігається зростання сорбції парів хлористого метилену вказаним полімером.

Для напів-ВПС на основі ПУ та ПГПМА (крива 2) сорбційна здатність парів хлористого метилену зменшується щодо ПУ. Введення 1 мас. % наноаповнювача гідрокси-ПОСС у матрицю напів-ВПС складу ПУ/ПГПМА = 85/15 призводить до підвищення сорбції парів хлористого метилену, а подальше збільшення кількості наноаповнювача до 3–10 мас. % спричиняє зниження сорбційної здатності нанокompозитів у порівнянні з ненаповненою напів-ВПС. Останнє може свідчити про формування більш щільної структури нанокompозитів у порівнянні з матрицею.

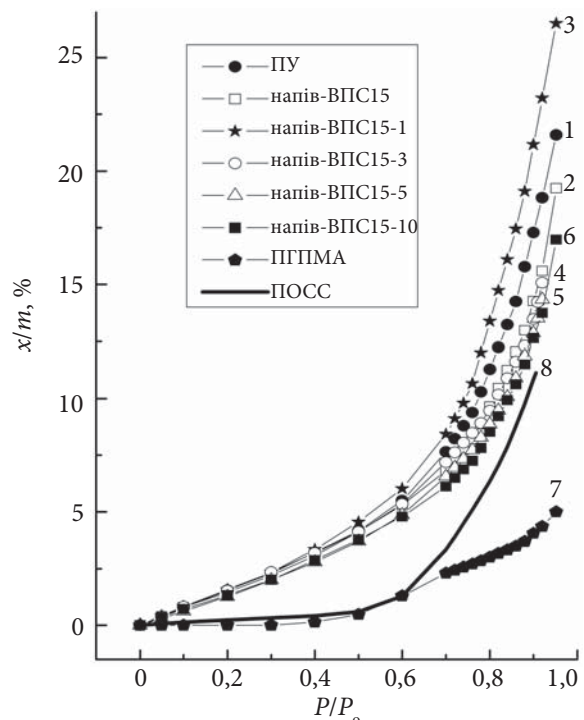


Рис. 1. Ізотерми сорбції парів хлористого метилену за $T=25$ °С зразками: вихідного ПУ (1); напів-ВПС ПУ/ПГПМА 85/15 (2); ПГПМА (7); гідрокси-ПОСС (8) і нанокompозитів із вмістом гідрокси-ПОСС: 1 (3); 3 (4); 5 (5) і 10 мас. % (6)

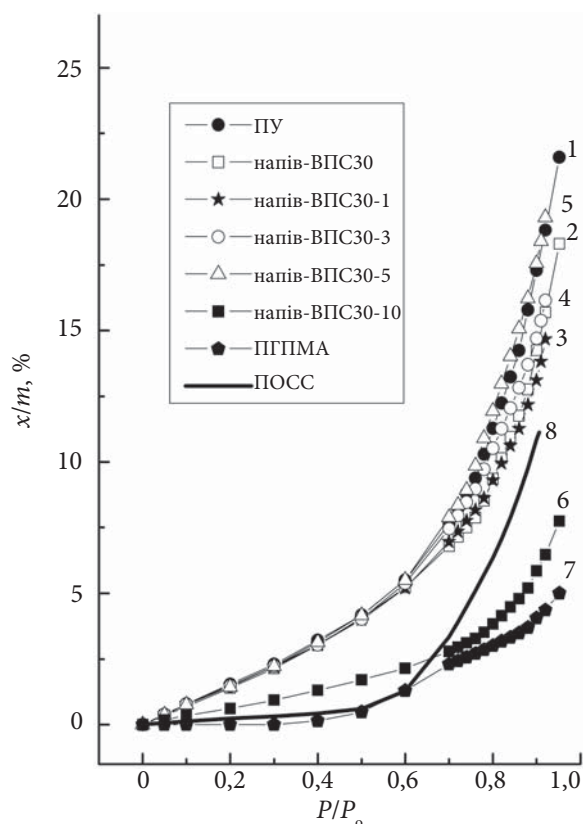


Рис. 2. Ізотерми сорбції парів хлористого метилену за $T = 25$ °С зразками: вихідного ПУ (1); напів-ВПС ПУ/ПГПМА 70/30 (2); ПГПМА (7) гідрокси-ПОСС (8) і наноккомпозитів із різним вмістом гідрокси-ПОСС: 1 (3); 3 (4) 5 (5) і 10 мас. % (6)

При дослідженні сорбційної здатності наноккомпозитів на основі матриці складу ПУ/ПГПМА = 70/30 виявили (рис. 2), що збільшення кількості ПГПМА в системі призводить до зниження сорбції парів хлористого метилену зразком напів-ВПС (рис. 1, крива 2, рис. 2, крива 2).

На відміну від напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 85/15, наноккомпозити на основі матриці напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 70/30 мають нижчу сорбційну здатність за всіх концентрацій нанонаповнювача гідрокси-ПОСС (рис. 2). Особливо це стосується зразка наноккомпозиту, який містить 10 мас. % нанонаповнювача гідрокси-ПОСС (рис. 2, крива 6), де сорбційна здатність вдвічі нижча в порівнянні з наноккомпозитами, що містять 1–5 мас. % нанонаповнювача (рис. 2, криві 2–5). Це може свідчити про формування щільної упаковки складових при формуванні цього наноккомпозиту.

Експериментальні дані з сорбції парів хлористого метилену зразками вихідних полімерів,

зразками напів-ВПС і зразками наноккомпозитів були використані для розрахунків термодинамічних параметрів змішування полімерів при формуванні напів-ВПС і впливу нанонаповнювача на вільну енергію змішування полімерних компонентів при формуванні напів-ВПС.

Зміну парціальної вільної енергії хлористого метилену ($\Delta \mu_1$) при сорбції визначали за рівнянням [30]:

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

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

Зміну парціальної вільної енергії індивідуальних полімерних компонентів і напів-ВПС при сорбції ($\Delta \mu_2$) визначали, використовуючи рівняння Гібса-Дюгема [30]:

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

де: W_1 і W_2 – вагові частки розчинника і полімеру (індивідуальних полімерів, чи напів-ВПС).

Середню вільну енергію змішування індивідуальних полімерів і напів-ВПС з розчинником (Δg^m) для розчинів різних концентрацій отримували за рівнянням [30]:

$$\Delta g^m = W_1 \Delta \mu_1 + W_2 \Delta \mu_2.$$

На рис. 3 наведено концентраційні залежності розрахованих значень середньої вільної енергії змішування розчинника Δg^m з індивідуальними полімерами і з напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 85/15.

Як видно, всі досліджені системи ПУ – хлористий метилен, ПГПМА – хлористий метилен, напів-ВПС – хлористий метилен термодинамічно стійкі ($d^2 \Delta g^m / dW_2^2 > 0$). Видно, що термодинамічна спорідненість хлористого метилену з ПУ істотно вища (рис. 3, крива 1), ніж із ПГПМА (рис. 3, крива 7). Термодинамічна спорідненість хлористого метилену зі зразками напів-ВПС зростає зі збільшенням частки ПУ в системах.

Для наноккомпозитів як на основі матриці напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 85/15 (рис. 3, криві 3–6), так і на основі матриці напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 70/30 (не наведено), зі збільшенням кількості нанонаповнювача спорідненість хлористого метилену з наноккомпозитами зменшується.

На основі концентраційних залежностей середньої вільної енергії змішування розчинника з індивідуальними полімерами та з

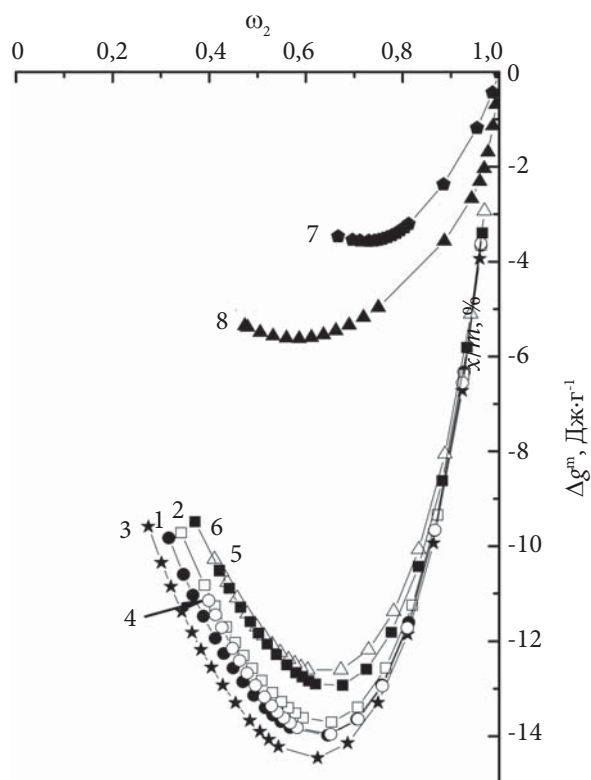


Рис. 3. Вільна енергія змішування вихідних полімерів і нанокompatитів на основі матриці напів-ВПС15 із хлористим метиленом для зразків: вихідного ПУ (1); напів-ВПС ПУ/ПГПМА 85/15 (2); ПГПМА (7); гідрокси-ПОСС (8) і нанокompatитів із вмістом гідрокси-ПОСС: 1 (3); 3 (4); 5 (5) і 10 мас. % (6)

напів-ВПС (Δg^m), із використанням термодинамічних циклів, запропонованих А. А. Тагер [30], були розраховані значення вільної енер-

гії змішування полімерів (Δg^x) при формуванні напів-ВПС і нанокompatитів. Дані розрахунків подані в табл. 1.

Як видно з табл. 1, значення Δg^x позитивні для обох напів-ВПС, які є матрицями для нанокompatитів (напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 85/15, напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 70/30). Це означає, що полімерні компоненти ПУ та ПГПМА термодинамічно несумісні і напів-ВПС загалом термодинамічно нерівноважні. Термодинамічна стабільність, термодинамічна рівновага в цих напів-ВПС не може бути досягнута через формування сітки поліуретану, яка перешкоджає завершенню фазового розподілу в системі. Тобто, синтезовані напів-ВПС мають структуру з незавершеним фазовим поділом. Введення 1 – 3 мас. % гідрокси-ПОСС у матрицю напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 85/15 призводить до подальшого фазового розподілу між полімерними компонентами напів-ВПС (табл. 1), вочевидь через концентрацію часток гідрокси-ПОСС в поліуретановій складовій системи. Дослідженнями методом ІЧ-спектроскопії було показано, що наночастки гідрокси-ПОСС здатні вбудовуватись у структуру ПУ за рахунок хімічного зв'язування [19].

Подальше збільшення вмісту гідрокси-ПОСС у нанокompatитах на основі матриці напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 85/15 до 5 – 10 мас. призводить до зміни знака вільної енергії змішування з плюсового на мінусовий. Це означає, що в цих нанокompatитах гідрокси-ПОСС є компатибілізатором, що призводить до термодинамічної сумісності ПУ та ПГПМА. Це

Таблиця 1. Вільна енергія змішування ПУ з ПГПМА при формуванні напів-ВПС і нанокompatитів залежно від вмісту гідрокси-ПОСС

Матриця	Вміст гідрокси-ПОСС, мас. %	Вільна енергія змішування (Δg^x), Дж/г полімеру
Напів-ВПС ПУ/ПГПМА= 85/15	0	1,07
Напів-ВПС ПУ/ПГПМА= 85/15	1	7,62
Напів-ВПС ПУ/ПГПМА= 85/15	3	0,74
Напів-ВПС ПУ/ПГПМА= 85/15	5	-2,03
Напів-ВПС ПУ/ПГПМА= 85/15	10	-1,58
Напів-ВПС ПУ/ПГПМА= 70/30	0	4,68
Напів-ВПС ПУ/ПГПМА= 70/30	1	3,96
Напів-ВПС ПУ/ПГПМА= 70/30	3	5,29
Напів-ВПС ПУ/ПГПМА= 70/30	5	-7,55
Напів-ВПС ПУ/ПГПМА= 70/30	10	-11,53

може означати, що частки гідрокси-ПОСС за їх концентрації 5–10 мас. % розташовуються не лише в доменах ПУ, а й у міжфазних прошарках, що призводить до компатибілізації. Така ситуація можлива за умови, що не всі частки гідрокси-ПОСС вбудовуються в структуру ПУ, а частина їх залишається у вигляді наноаповнювача в системі та розподіляється в міжфазних прошарках і у нанодоменах ПГПМА.

На користь такої гіпотези слугують результати дослідження нанокмполімерів на основі поліуретанової матриці, що містили гідрокси-ПОСС, методом малокутового розсіювання рентгенівських променів, де показано, що при введенні значних кількостей гідрокси-ПОСС, він частково вбудовується в структуру ПУ, а частково залишається в системі у вигляді наноаповнювача [18].

Стосовно напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 70/30 фазовий поділ у цій системі істотніший у порівнянні з напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 85/15 (табл. 1). Введення 1–3 мас. % часток гідрокси-ПОСС у матрицю напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 70/30 не змінює ситуацію, полімерні складові залишаються термодинамічно несумісними. Лише введення 5–10 мас. % часток гідрокси-ПОСС призводить до компатибілізації в напів-ВПС, ми спостерігаємо зміну знака вільної енергії змішування з плюсового на мінусовий (табл. 1).

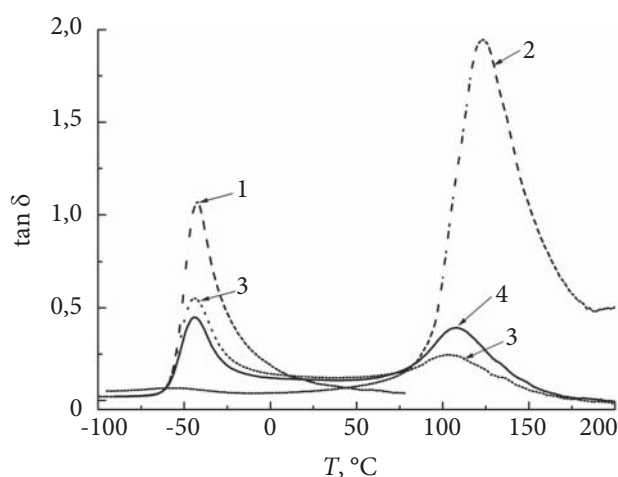


Рис. 4. Залежність $\tan \delta$ від температури для зразків вихідних полімерів і для напів-ВПС при ДМА дослідженні за частоти 10 Гц: вихідного ПУ (1); ПГПМА (2); напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 85/15 (3) і напів-ВПС ПУ/ПГПМА = 70/30 (4)

Релаксаційні процеси в ПОСС-вмісних нанокмполімерів

Досліджено динамічно-механічні властивості синтезованих нанокмполімерів методом динамічного механічного аналізу (ДМА) та вивчено особливості динаміки переходів склування в нанокмполімерів і їх співвідношення із наноструктурою. На рис. 4 наведені температурні залежності тангенса кута механічних втрат ($\tan \delta$) для вихідного ПУ (крива 1), ПГПМА (крива 2) та двох напів-ВПС, що містять 15 чи 30 мас. % ПГПМА (криві 3, 4 відповідно). Видно, що для ненаповненого ПУ спостерігається досить вузький перехід склування з максимумом за $T = -42^\circ\text{C}$. Вихідний ПГПМА демонструє інтенсивний максимум за температури $+124^\circ\text{C}$. Для напів-ВПС із невеликою кількістю ПГПМА (15 мас. %) спостерігаються два максимуми $\tan \delta$, відповідно до наявності двох полімерів. При цьому поліуретановий максимум істотно зменшується за амплітудою, що пов'язано з пригнічувальною дією ПГПМА на сегментальну рухливість ПУ в напів-ВПС.

Температурне положення поліуретанового максимуму дещо зсувається в бік низьких температур, що свідчить про формування більш дефектної сітки ПУ в напів-ВПС у порівнянні з вихідною сіткою ПУ. Максимум ПГПМА в напів-ВПС15 істотно зменшується та зсувається

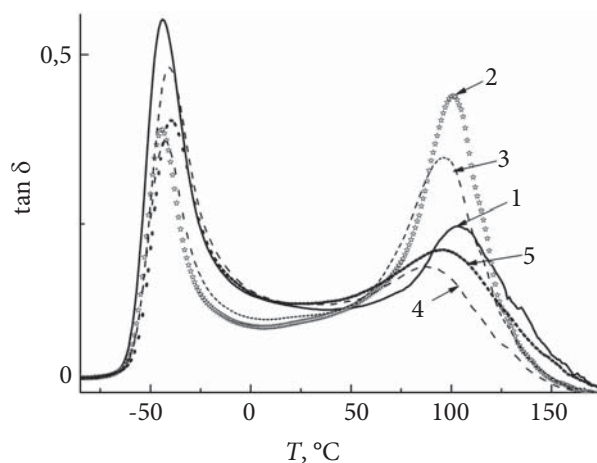


Рис. 5. Залежність $\tan \delta$ від температури для зразків вихідної матриці та для нанокмполімерів при ДМА дослідженні за частоти 10 Гц: напів-ВПС15ПГПМА (1); напів-ВПС15ПГПМА+1% ПОСС (2); напів-ВПС15ПГПМА +3% ПОСС (3); напів-ВПС15ПГПМА +5% ПОСС (4); напів-ВПС15ПГПМА +10% ПОСС (5)

в бік низьких температур ($T_{ск} = 103\text{ }^{\circ}\text{C}$) (рис. 4, крива 3), що свідчить про неповний фазовий поділ у системі. Для напів-ВПС із вмістом ПГПМА 30 мас. % (рис. 4, крива 4) спостерігаються відмінності в співставленні з кривою для напів-ВПС15: поліуретановий максимум закономірно знижується, що пов'язано з подальшою пригнічувальною дією ПГПМА на сегментальну рухливість ПУ в напів-ВПС. Максимум ПГПМА вищий і розташований за вищої температури ($T_{ск} = 108\text{ }^{\circ}\text{C}$), що закономірно та пов'язано зі збільшенням кількості цього компонента у напів-ВПС.

На рис. 5 подані температурні залежності для вихідного напів-ВПС, що містить 15 мас. % ПГПМА (крива 1), і для наноккомпозитів, що містять від 1 до 10 мас. % нанонаповнювача гідрокси-ПОСС (криві 2–5).

З рис. 5 видно, що загалом максимумами $\tan \delta$ ПУ в наноккомпозитах зменшуються за амплітудою в порівнянні з ПУ в напів-ВПС. Це свідчить про пригнічення сегментального руху ПУ при введенні в систему нанонаповнювача 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС. Як було показано в попередніх дослідженнях [17, 18], 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС здатен хімічно вбудовуватись у структуру поліуретанової сітки. Вочевидь, він створює стеричні перешкоди сегментальному руху в ПУ, отже ми спостерігаємо зменшення інтенсивності піка ПУ в наноккомпозитах. При цьому, при введенні 1–3 мас. % ПОСС, спостерігається лише зниження інтенсивності піка ПУ, а при подальшому збільшенні кількості наповнювача до 5–10 мас. % ПОСС, піки ПУ також зсуваються в бік вищих температур, що свідчить про істотні стеричні перешкоди сегментальному рухові, отже він починається за вищих температур.

Для максимумів $\tan \delta$ ПГПМА в наноккомпозитах (рис. 5, криві 2–3) спостерігається протилежна закономірність: при введенні 1–3 мас. % ПОСС у напів-ВПС15, яка є матрицею, максимумами $\tan \delta$ зростають за амплітудою та спостерігається зсув по температурній шкалі в бік нижчих температур. Зростання максимумів ПГПМА в наноккомпозитах означає більш вільний сегментальний рух ПГПМА у зразках наноккомпозитів, що може свідчити про концентрацію ПОСС, в основному, в нанодоменах ПУ. З іншого боку, введення нанонаповнювача в напів-ВПС15 призводить також до поглиблення

мікрофазового поділу між полімерними складовими: ми спостерігаємо як зростання максимумів ПГПМА в наноккомпозитах, так і поглиблення мінімуму між двома максимумами (ПУ та ПГПМА) в порівнянні з ненаповненою напів-ВПС (рис. 5, крива 1).

Однак, при подальшому збільшенні кількості ПОСС у напів-ВПС15 до 5–10 мас. % відбувається зменшення піка ПГПМА щодо ненаповненої матриці напів-ВПС15, його розширення та зсув у бік низьких температур. Це свідчить про виникнення стеричних перешкод сегментальному руху в ПГПМА за значного вмісту ПОСС у наноккомпозитах і про втрату кооперативності сегментального руху. Останнє призводить до розширення піка та його зсуву в бік низьких температур. Це також може означати, що за значного вмісту ПОСС він концентрується не тільки в нанодоменах ПУ, а також у міжфазних прошарках напів-ВПС. Ван-дер-ваальсові взаємодії ПОСС із ПГПМА в міжфазних прошарках призводять до втрати кооперативності сегментального руху останнього.

На рис. 6 подані температурні залежності $\tan \delta$ для напів-ВПС, що містить 30 мас. % ПГПМА (крива 1), і для наноккомпозитів, що містять гідрокси-ПОСС (криві 2–5). Максимум ПУ в напів-ВПС30 (рис. 6, крива 1) має істотно

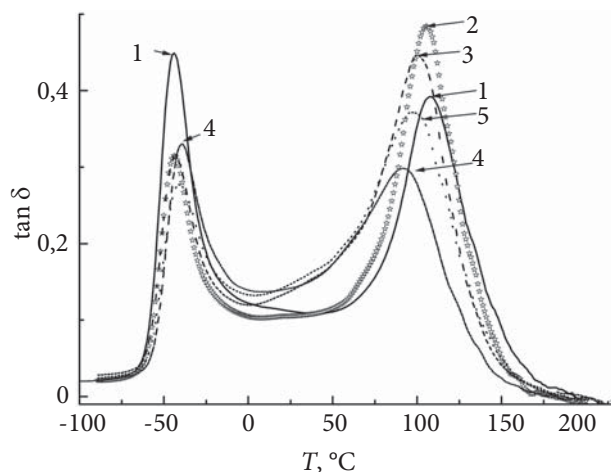


Рис. 6. Залежність $\tan \delta$ від температури для зразків вихідної матриці напів-ВПС30 ПГПМА та для наноккомпозитів при ДМА дослідженні за частоти 10 Гц: напів-ВПС30ПГПМА (1); напів-ВПС30ПГПМА +1% ПОСС (2); напів-ВПС30ПГПМА +3% ПОСС (3); напів-ВПС30ПГПМА +5% ПОСС (4); напів-ВПС30ПГПМА +10% ПОСС (5)

нижчу амплітуду щодо вихідного ПУ (рис. 4, крива 1). Це пов'язано з пригніченням сегментального руху в ПУ за наявності ПГПМА, який за температури розморожування сегментального руху в ПУ перебуває в склоподібному стані. Для нанокompatитів (рис. 6, криві 2–5) спостерігається подальше пригнічення сегментального руху в ПУ. Як і для нанокompatитів на основі матриці напів-ВПС15 (рис. 5, криві 2–5) пригнічення сегментального руху ПУ в нанокompatитах на основі матриці напів-ВПС30 (рис. 6, криві 2–5) є результатом впливу нанонаповнювача 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС, який створює стеричні перешкоди. Температура склування ПУ в нанокompatитах, що містять 1–3 мас. % ПОСС (рис. 6, криві 2, 3) відбувається в тому ж температурному діапазоні, що й у вихідному ПУ (рис. 4, крива 1), але при збільшенні вмісту ПОСС до 5–10 мас. % відбувається зсув максимуму ПУ в бік вищих температур, що свідчить про значні стеричні перешкоди, можливо за рахунок утворення кластерів ПОСС у міжфазних прошарках нанокompatитів за його підвищених концентрацій. Максимуми ПГПМА в нанокompatитах (рис. 6, криві 2–5) мають такий же тренд, як і для нанокompatитів на основі матриці напів-ВПС15 (рис. 5, криві 2 – 5). Тобто, вони збільшуються за амплітудою при введенні 1–3 мас. % ПОСС, що свідчить про більш вільний сегментальний рух ПГПМА в нанокompatитах за рахунок зростання фазового поділу в системах.

При подальшому збільшенні вмісту ПОСС до 5–10 % мас. (рис. 6, криві 4–5), спостерігається зниження максимумів ПГПМА, їх розширення та зсув у бік низьких температур. При цьому підвищується "місток" між двома максимумами (ПУ та ПГПМА). Це може свідчити про формування значної доли міжфазних прошарків між компонентами напів-ВПС, внаслідок чого в ПГПМА, за значного вмісту ПОСС у нанокompatитах, втрачається кооперативність сегментального руху. Це призводить до значного розширення піків ПГПМА та їх зсуву в бік низьких температур (рис. 6, криві 4–5).

Як було показано в попередніх роботах [3, 4, 29, 31], при дослідженні напів-ВПС на основі ПУ та ПГЕМА, тобто достатньо близької системи, вона виявилася двофазною системою з незавершеним фазовим поділом. Система, що аналізується в цій роботі, також демонструє два піки $\tan \delta$, один з яких зсувається в бік нижчих температур. Отже цю напів-ВПС також можна віднести до двофазних систем з незавершеним фазовим поділом [32]. Мірою фазового поділу в таких системах є ступінь сегрегації полімерних компонентів (α) [33]. Якщо $\alpha = 1$, то полімерна система повністю фазово розділена. Якщо $\alpha = 0$, то полімерні компоненти сумісні на молекулярному рівні [33]. Нами

Таблиця 2. Ступінь сегрегації полімерних компонентів у напів-ВПС на основі ПУ і ПГПМА та в нанокompatитах, що містять нанонаповнювач гідрокси-ПОСС

Зразок	Максимум втрат для компонентів 1 і 2 фаз		Зрушення відповідних максимумів по температурній шкалі		Параметр, що враховує зрушення максимумів	Ступінь сегрегації полімерних компонентів
	h_1	h_2	ℓ_1	ℓ_2	λ_r	α
напівВПС-15	0,43	0,1239	2	20,5	0,02054	0,18
напівВПС-15-1	0,292	0,3423	2	22,5	0,05006	0,19
напівВПС-15-3	0,2645	0,2392	1	27,5	0,04134	0,19
напівВПС-15-5	0,3506	0,0561	1	35,5	0,00992	0,13
напівВПС-15-10	0,2708	0,0800	2	27,5	0,01002	0,11
напівВПС-30	0,3403	0,2834	2	15,5	0,03065	0,21
напівВПС-30-1	0,212	0,3811	2	18,0	0,04401	0,18
напівВПС-30-3	0,1949	0,3270	1	23,5	0,04761	0,16
напівВПС-30-5	0,1937	0,1615	3	31,5	0,02723	0,11
напівВПС-30-10	0,1449	0,2393	1	25,5	0,03600	0,12

h_1^0 (ПУ) = 1,067; h_2^0 (ПГПМА) = 1,945; $L = 123,5 - (-42) = 165,5$

розраховано α в ненаповнених напів-ВПС і в нанокompозитах, що містять наповнювач гідрокси-ПОСС, за методикою, запропонованою Ю.С. Ліпатовим і В.Ф. Росовицьким [33]. Дані розрахунків наведені в табл. 2.

Як видно з табл. 2, α в ненаповнених напів-ВПС підвищується зі збільшенням вмісту ПГПМА. Для напів-ВПС із вмістом 15 мас. % ПГПМА він становить 0,18, для напів-ВПС із вмістом 30 мас. % ПГПМА він становить 0,21. Тобто, в напів-ВПС із вмістом 15 мас. % ПГПМА фазовий поділ зупинений на більш ранній стадії, в напів-ВПС із вмістом 30 мас. % ПГПМА фазовий поділ істотніший. Ці результати добре узгоджуються з даними термодинаміки взаємодій у цій системі (табл. 1). Вільна енергія змішування ПУ та ПГПМА при формуванні напів-ВПС із вмістом 30 мас. % ПГПМА істотно вища, ніж при формуванні напів-ВПС із вмістом 15 мас. % ПГПМА, при цьому вона має плюсовий знак, що означає більшу термодинамічну несумісність у напів-ВПС із вмістом 30 мас. % ПГПМА.

При введенні 1–3 мас. % нанопаповнювача гідрокси-ПОСС у матрицю із вмістом 15 мас. % ПГПМА α підвищується (табл. 2). Це означає, що введення наповнювача призводить до поглиблення мікрофазового розподілу на рівні полімерних компонентів матриці. При подальшому збільшенні вмісту наповнювача до 5–10 мас. % спостерігається зниження величини α , тобто мікрофазовий поділ на рівні полімерних компонентів матриці зменшується. Цей результат також корелює з розрахунками вільної енергії змішування в нанокompозитах (табл. 1). За вмісту 1–3 мас. % нанопаповнювача гідрокси-ПОСС у нанокompозитах вільна енергія змішування має знак плюс, що означає термодинамічну несумісність у цих системах. При збільшенні вмісту наповнювача до 5–10 мас. % вільна енергія змішування міняє знак на мінус, отже полімерні компоненти стають термодинамічно сумісними.

Тобто, нанопаповнювач гідрокси-ПОСС за значного його вмісту може бути компатибілізатором у нанокompозитах, призводити до більшої долі взаємодій між полімерними складовими. Вочевидь, це відбувається за рахунок часткової концентрації нанопаповнювача в міжфазних прошарках матриці, доля таких прошарків збільшується, де, як відомо [24],

полімерні компоненти можуть змішуватись на молекулярному рівні.

При введенні наповнювача в матрицю із вмістом 30 мас. % ПГПМА, значення α якого вище ($\alpha = 0,21$), відбувається зниження значення α (табл. 2.), тобто мікрофазовий поділ на рівні полімерних компонентів матриці зменшується. Як видно з рис. 6, у нанокompозитах на основі матриці напів-ВПС30 ПГПМА відбувається формування значної долі міжфазних прошарків. Особливо це стосується нанокompозитів, що містять 5 чи 10 мас. % ПОСС (рис. 6, криві 4, 5), де спостерігається значне підвищення містка між двома піками $\tan \delta$. Формування значної долі міжфазних прошарків призводить до збільшення взаємодії між полімерними компонентами матриці. Тобто, введення 5 чи 10 мас. % ПОСС у матрицю напів-ВПС30 призводить до компатибілізації системи – спостерігається істотне зниження величини α (табл. 2). Це також позначається на значенні вільної енергії змішування полімерних компонентів, яка стає мінусовою (табл. 1). Компатибілізація системи позначається на зростанні величини модулів пружності [34].

Висновки

Синтезовано серію нанокompозитів на основі багатокомпонентної полімерної матриці, що складається з поліуретану та полі(гідроксипропілметакрилат)у, яка синтезована за принципом ВПС, і 1,2-пропандіолізобутилового поліедричного олігомерного силсесквіоксану (1,2-пропандіолізобутил-ПОСС), що використовувався як функціоналізований нанопаповнювач. Досліджено термодинаміку взаємодій полімерних складових матриці та динамічні механічні властивості створених нанокompозитів. Показано, що введення невеликої кількості (1–3 мас. %) 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС призводить до поглиблення поділу фаз у полімерній матриці за рахунок вбудовування 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС у поліуретанову складову напів-ВПС, тобто в одну з фаз матриці. При цьому спостерігається підвищення піка тангенса кута механічних втрат ПГПМА та поглиблення містка між двома піками $\tan \delta$ (ПУ та ПГПМА) при ДМА дослідженнях. Значення вільної енергії змішування полімерних

складових матриці при введенні невеликої кількості (1–3 мас. %) 1,2-пропандіолізо-бутил-POSS залишаються плюсовими, тобто полімерні складові матриці залишаються термодинамічно несумісними. Збільшення кількості 1,2-пропандіолізо-бутил-POSS до 5–10 мас. % призводить до концентрування

нанопоповнювача не тільки в нанодоменах ПУ, а й у міжфазних прошарках. Це призводить до зміни вільної енергії змішування полімерних компонентів, яка стає мінусовою. При цьому ступінь сегрегації полімерних складових матриці істотно знижується.

REFERENCES

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.
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**, № 2: 137–143 [in Ukrainian].
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. <http://dx.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** (4): 413–420. <https://doi.org/10.15407/hftp07.04.413>.

18. Karabanova L.V., Honcharova L.A., Shtompel V.I. Nanocomposites based on polyurethane matrix and 1,2-propanediolisobutyl-POSS: structure and morphological peculiarities. *Polym. J. (Ukr.)*, 2020, **42**(2): 85–95 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.085>.
19. Karabanova L.V., Honcharova L.A., Shtompel V.I. Structure and properties of the POSS-containing nanocomposites based on polyurethane matrix. In book: *Nanomaterials and nanocomposites, nanostructure surfaces, and their applications*. O. Fesenko, L. Yatsenko (Eds), Switzerland: Springer Proceedings in Physics **246**, 2020: 485–505. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51905-6_34.
20. 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>.
21. 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>.
22. Huitron-Rattinger E., Ishida K., Romo-Urbe A., Mather P.T. Thermally modulated nanostructure of poly(ϵ -caprolactone)-POSS multiblock thermoplastic polyurethanes. *Polymer*, 2013, **54**: 3350–3362. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.015>.
23. Lipatov Y.S. *Polymer reinforcement*. Toronto: ChemTec. Publishing, 1995: 406. ISBN 1-895198-08-9.
24. Lipatov Y.S., Karabanova L.V. Gradient interpenetrating polymer networks. In book: *Advances in interpenetrating polymer networks*. D. Klemperer, K.C. Frisch (Eds), vol.4, Lancaster: Techomic, 1994: 191–212. ISBN 0-877627-08-8.
25. Karabanova L.V., Sergeeva L.M., Boiteux G. Filler effect on formation and properties of reinforced interpenetrating polymer networks. *Composite Interfaces*, 2001, **8**(3-4): 207–219. <https://doi.org/10.1163/15685540152594677>.
26. 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.
27. 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 Advances*, 2013, **3**: 14560–14570. <https://doi.org/10.1039/c3ra40295a>.
28. 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>.
29. Karabanova L.V., Boiteux G., Seytre G., Stevenson I., Lloyd A.W., Mikhalovsky S.V., Helias M., Sergeeva L. M., Lutsyk E. D., Svyatyna A. Phase separation in the polyurethane/poly(2-hydroxyethylmethacrylate) semi-interpenetrating polymer networks synthesized by different ways. *Pol. Eng. Sci.*, 2008, **48**(3): 588–597. <https://doi.org/10.1002/pen.20965>
30. Tager A.A. Termodinamicheskaya ustoychivost' sistem polimer-rastvoritel' i polimer-polimer. *Vysokomolekulyar. soyed. Ser. A. (Rus.)*, 1972, **14**(12): 2690–2705. http://polymsci.ru/static/Archive/1972/VMS_1972_T14_12/VMS_1972_T14_12_2690-2706.pdf.
31. Karabanova L.V., Lloyd A.W., Mikhalovsky S.V., Helias M., Phillips G. J., Rose S.F., Mikhalovska L., Boiteux G., Sergeeva 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**(12): 1283–1296. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0603-y>.
32. Nil'sen L. *Mekhanicheskiye svoystva polimerov i polimernykh kompozitsiy*. M.: Khimiya (Rus.), 1978: 310.
33. Lipatov Yu.S., Rosovitskiy V.F. *Phisiko-khimiya mnogokomponentnykh polimernih system*. V. 2. Kiev: Naukova dumka (Rus.), 1986: 383.
34. 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. *Polymer Testing*, 2018, **69**: 556–562. <https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2018.06.012>.

Received 23.06.2021

L.V. Karabanova,

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

L.A. Honcharova,

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

N.V. Babkina,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine
e-mail: nabab1906@gmail.com

THE THERMODYNAMICS OF INTERACTIONS AND RELAXATION PROPERTIES OF THE POSS-CONTAINING NANOCOMPOSITES BASED ON POLYURETHANE-POLY(HYDROXYPROPYL METHACRYLATE) MATRIX, WHICH IS FORMED BY THE PRINCIPLE OF IPNS

A series of the nanocomposites based on a multicomponent polymer matrix consisting of polyurethane and poly(hydroxypropyl methacrylate) and 1,2-propanediolysobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (1,2-propanediolysobutyl-POSS), used as a functionalized nanofiller, was synthesized. The polymer matrix was formed on the principle of interpenetrating polymer networks (IPNs). The influence of 1,2-propanediolysobutyl-POSS amount on the thermodynamics of polymer components of the matrix interactions and on the dynamic mechanical properties of the created nanocomposites was studied. With purpose of the thermodynamic parameters interactions calculations the isothermal sorption of methylene chloride vapour by samples was investigated. The methylene chloride vapour sorption by the samples was studied using a vacuum installation and a McBain balance. By calculations of the thermodynamic parameters of PU and PHPMA interactions was shown that the free energy of PU and PHPMA mixing was positive. The introduction of 1-3 wt % of POSS lead to further phase separation in semi-IPNs. This is due to concentration of POSS particles in the PU's nanodomains. The increasing of POSS content up to 5-10 wt % lead to compatibilization in semi-IPNs. These is due to concentration of POSS nanoparticles not only in the PU's nanodomains but also in the interphase region of semi-IPN. The dynamic mechanical properties of the created nanocomposites were investigated and the degree of polymer components segregation was calculated. It was shown that there are two peaks of $\tan \delta$ (PU and PHPMA) in the nanocomposites. The introduction of 1-3 wt % of POSS lead to increasing of $\tan \delta$ peak of PHPMA and to deepening of the bridge between two peaks (PU and PHPMA). At the same time the degree of polymer components of the matrix segregation became higher. This means the further phase separation in semi-IPNs. Increasing of 1,2-propanediolysobutyl-POSS amount up to 5-10% leads to the concentration of the nanofiller not only in the nanodomains of PU, but also in the interfacial layers. This leads to a change in the free energy of polymer components mixing, which becomes negative. At the same time the degree of polymer components of the matrix segregation became significantly reduced. These means that the process of compatibilization took part in the semi-IPNs

Key words: nanocomposites, 1,2-propanediolysobutyl-POSS, polyurethane, poly (hydroxypropyl methacrylate), thermodynamics of interactions, dynamic mechanical properties, free energy of mixing, degree of polymer components segregation.