



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.03.232>  
УДК 541.64:678.6

**Л.В. КАРАБАНОВА,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0002-5909-0042

**Л.А. ГОНЧАРОВА,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0003-2529-9945

**Н.В. БАБКІНА,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0002-1803-0887

**Д.О. КЛИМЧУК,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
ORCID: 0000-0002-7076-8213

## **ТЕРМОДИНАМІКА, МОРФОЛОГІЯ І ДИНАМІЧНІ МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНУ ТА НАНОКОМПЗИТІВ НА ЙОГО ОСНОВІ, ЩО МІСТЯТЬ ГІДРОКСИ-ПОСС**

*Синтезовано наноккомпозити на основі поліуретанової матриці, що складалась з аддукту триметилпропану з толуїлендіізоціанатом і двофункціонального полієфіру полі(діетиленгліколь) адипінату з мол. масою 2000 та містила 1–10 мас. % 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС. Досліджено термодинамічну сумісність, динамічні механічні властивості та морфологію створених наноккомпозитів. Показано, що поліуретан і гідрокси-ПОСС демонструють термодинамічну несумісність при формуванні наноккомпозитів. Введення гідрокси-ПОСС у поліуретанову матрицю призводить до пригнічення сегментального руху в поліуретані, підвищення температури склування наноккомпозитів і збільшення модулів пружності наноккомпозитів порівняно з вихідною матрицею. При дослідженні морфології створених наноккомпозитів методом сканувальної електронної мікроскопії виявлено, що починаючи з вмісту 3 мас. % гідрокси-ПОСС, він утворює в матриці поліуретану агрегати наночастинок, які збільшуються за розміром при підвищенні вмісту гідрокси-ПОСС.*

**Ключові слова:** наноккомпозити, 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС, поліуретан, термодинаміка взаємодій, динамічні механічні властивості, морфологія.

### **Вступ**

Поліедральні олігомерні силсесквіоксани (ПОСС) привернули значну увагу при створенні наноккомпозитів, оскільки органічні замісники у зовнішньому шарі молекул ПОСС роблять їх сумісними з полімерами, біологічними системами та різними поверхнями [1–2]. ПОСС – це кремнійорганічні наночастинок

розміром від 1 до 3 нм кубічної структури, що можуть містити реакційноздатні групи, які дають змогу вводити ПОСС у полімерні системи [3–8]. Реакційноздатними групами в зовнішньому шарі молекул ПОСС можуть бути гідроксильні, амініні, акрилатні, епоксидні та групи карбонових кислот [9–11]. Розмаїття реакційноздатних груп у зовнішньому шарі ПОСС уможливило створення наноккомпозитів

Цитування: Карабанова Л.В., Гончарова Л.А., Бабкіна Н.В., Климчук Д.О. Термодинаміка, морфологія і динамічні механічні властивості поліуретану та наноккомпозитів на його основі, що містять гідрокси-ПОСС. *Полімерний журнал*. 2023. 45, № 3. С. 232–241. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.03.232>

і гібридів з використанням ПОСС для різного застосування. Це можуть бути багатофункціональні матеріали від полімерних систем до кераміки.

Залежно від того, скільки реакційноздатних функціональних груп має ПОСС, частинка ПОСС може вбудовуватися в основний полімерний ланцюг [12], може створювати тривимірну систему [13] або може бути підвішеною до полімерного ланцюга [12, 14]. Порівняно з традиційними полімерами матеріали, що містять ПОСС, мають істотні переваги: хімічну стійкість, теплопровідність, підвищену гідрофобність, механічну міцність, твердість і підвищену температуру термічного розкладання [3–8, 15].

Невід'ємною частиною напряму нанотехнологій є нанокompозити, для отримання яких використовують полімерні матриці. Зокрема 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 [16, 17]. ПУ матеріали широко застосовують у технічних і біомедичних галузях, зокрема у пристроях для контакту з кров'ю, в реконструкції органів [18], у шкірних покриттях і катетерах [19, 20]. ПУ розглядають як привабливий матеріал зі складною структурою (рандомізовані жорсткі та гнучкі нанодомені) [20, 21], який при додаванні до нього функціоналізованих нанонаповнювачів може істотно змінювати свої властивості. З огляду на це нанокompозити на основі ПУ є перспективними матеріалами з потенційним комплексом властивостей, яких цілеспрямовано надають введенням до їхнього складу нанорозмірних неорганічних наповнювачів, таких як фулерени, наноалмази, вуглецеві нанотрубки і ПОСС [20–26]. При дослідженні нанокompозитів на основі поліуретанової матриці, що містила ПОСС макромер, виявили зростання проникності газотранспорту [27], підвищення провідності та прохідності [2]. Додавання ПОСС до ПУ полімерів сприяє підвищенню їхньої термічної стійкості [28, 29], а також покращенню механічних властивостей [30, 31] за рахунок підсилювального впливу наночастинок. Підвищення стійкості нанокompозитів до окиснення також було виявлено завдяки введенню ПОСС у системи [30, 32]. Ці сприятливі ефекти

спостерігали, переважно, коли функціоналізовані частинки ПОСС інтегрувались у полімерні ланцюги за допомогою хімічної реакції.

У наших попередніх роботах [33, 34] були створені та досліджені нанокompозити на основі поліуретанової матриці, що складалася з аддукту триметилпропану з толуїлендіізоціанатом (аддукт ТМП-ТДІ) та лапролу 5003 як гідроксилвмісного компоненту, та містили 1,2-пропандіолізобутил-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 нанокompозитів [35–37]. Було показано, що введення наночастинок ПОСС у матрицю ПУ спричиняє утворення більш впорядкованої структури, а також істотно впливає на термічну стабільність нанокompозитів [33].

Метою цього дослідження було створення нанокompозитів на основі поліуретанової матриці, яка складалася з аддукту триметилпропану з толуїлендіізоціанатом і як гідроксилвмісний компонент містила двофункціональний полієфір полі(діетиленгліколь) адипінат з мол. масою 2000 та 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС. Тобто матриця містила коротший гнучкий сегмент і мала інше співвідношення гнучких і жорстких нанодоменів. Метою було дослідження впливу вмісту ПОСС на морфологію, термодинамічні параметри взаємодії та динамічні механічні особливості отриманих ПУ нанокompозитів.

## Експериментальна частина

Об'єктами дослідження були тривимірний поліуретан (ПУ) та нанокompозити на основі поліуретану, що містили нанонаповнювач 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС емпіричної формули  $C_{34}H_{76}O_{15}Si_8$  (Hybrid Plastics Co. Inc.). Поліуретанову сітку в нанокompозитах формували двостадійним методом. Як ізоціанатну складову використовували аддукт триметилпропану з толуїлендіізоціанатом (аддукт ТМП-ТДІ), який отримували на першому етапі за методикою [38]. Гідроксилвмісним компонентом для формування

ПУ сітки обрали двофункціональний поліефір полі(діетиленгліколь) адипінат з мол. масою 2000 (ПДЕГА 2000). Синтез ПУ сітки проводили шляхом взаємодії аддукту ТДІ-ТМП із ПДЕГА за співвідношення NCO/OH=2,5/1 до повної конверсії ізоціанатних груп. До складу композитів у процесі синтезу ПУ сітки вводили 1, 3, 5 і 10 мас. % нанонаповнювача ПОСС (1,2-пропандіолізобутил-ПОСС) (надалі позначатимуться скорочено ПУХ, де Х – вміст ПОСС). Композиції отвердівали за температури 80 °С протягом 3 діб. У результаті отримали плівки завтовшки ~1 мм. Вихідний ненаповнений ПУ був також синтезований для дослідження та порівняння результатів.

Молекулярна структура вихідних компонентів наведена в табл. 1.

*Дослідження методом сорбції парів розчинників.* Проведено дослідження ізотермічної сорбції парів хлористого метилену створеними системами з метою розрахунку термодинамічних параметрів взаємодій між компонентами ПОСС-вмісних нанокompозитів. Сорбцію пари хлористого метилену зразками вихідного ПУ, ПОСС-вмісних нанокompозитів і нанонаповнювача досліджували за температури 25 °С за допомогою вакуумної установки з терезами Мак-Бена з використанням молібденових спіралей з чутливістю 3–4 мг/мм.

*Дослідження методом динамічного механічного аналізу.* Вплив вмісту нанонаповнювача гідрокси-ПОСС на динамічно-механічні властивості отриманих нанокompозитів вивчали методом динамічного механічного аналізу (ДМА) в інтервалі температур від –70 до +150 °С. Дослідження проводили на аналізаторі Q800 (TA Instruments, США) за швидкості

нагрівання 3 °/хв. і за частоти 10 Гц у режимі розтягування.

*Дослідження методом сканувальної електронної мікроскопії.* Морфологію ПОСС-вмісних нанокompозитів досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM) 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.

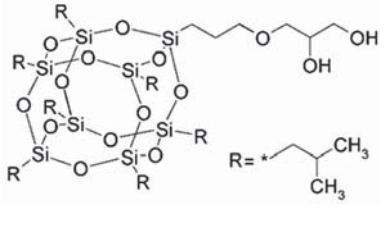
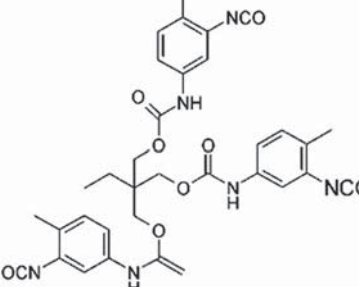
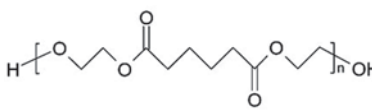
## Результати дослідження та їх обговорення

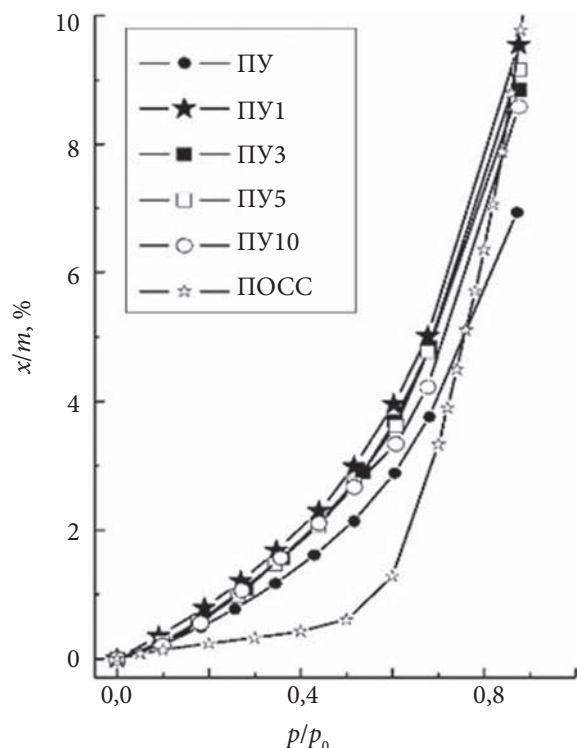
Для визначення впливу вмісту ПОСС на термодинамічні параметри взаємодії складових нанокompозитів досліджено ізотермічну сорбцію пари розчинників синтезованими системами.

На рис. 1 наведені ізотерми сорбції пари хлористого метилену вихідною ПУ матрицею, ПОСС-вмісними нанокompозитами та нанонаповнювачем ПОСС.

Як видно з рисунка, ізотерми сорбції пари хлористого метилену ПОСС-вмісними нанокompозитами графічно розміщені вище за ізотерму вихідного ПУ. Нанокompозит за вмісту 1 мас. % ПОСС у ПУ матриці продемонстрував найвищі значення сорбції пари серед нанокompозитів, що означає найменшу щільність структури ПУ1 за низького вмісту ПОСС. Із збільшенням кількості ПОСС у зразках значення сорбції пари зменшуються, демонструючи тим самим зростання щільності отриманих нанокompозитів.

Таблиця 1. Структурні формули складових ПУ нанокompозитів

		
ПОСС	Адукт ТМП-ТДІ	ПДЕГА 2000

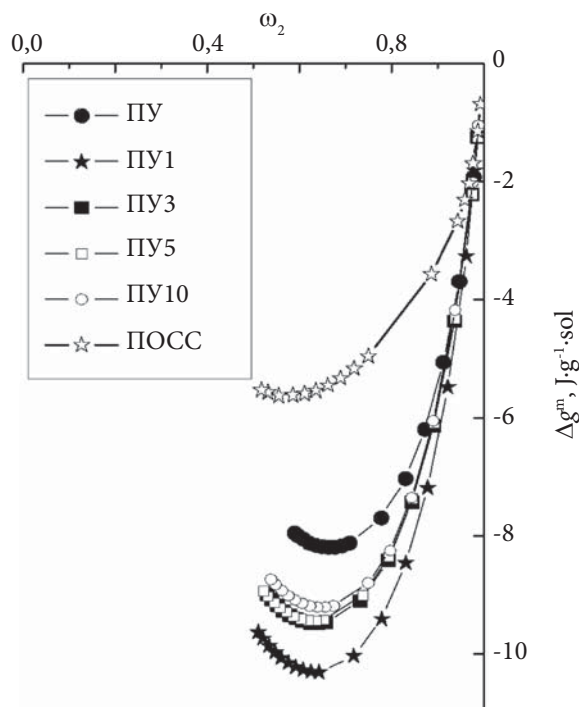


**Рис. 1.** Ізотерми сорбції пари хлористого метилену зразками ПУ та нанокомпозитами, що містять гідрокси-ПОСС.  $x/m$  – кількість хлористого метилену відносно сухого зразка;  $p/p_0$  – відносний тиск пари розчинника

За експериментальними даними ізотерм сорбції були розраховані термодинамічні параметри змішування ПУ та нанокомпозитів з хлористим метиленом за методикою, що описана в роботі [39]. На рис. 2 подані криві концентраційної залежності зміни вільної енергії змішування ( $\Delta g^m$ ) розчинника з вихідними ПУ, POSS і POSS-вмісними ПУ нанокомпозитами.

Термодинамічна спорідненість хлористого метилену з вихідним ПУ істотно вища, ніж з наноаповнювачем POSS (рис. 2). Введення наноаповнювача POSS у ПУ матрицю сприяє зростанню термодинамічної спорідненості хлористого метилену з нанокомпозитами, причому максимальне значення демонстрував нанокомпозит ПУ1 за мінімального вмісту (1 мас. %) POSS. Із збільшенням кількості наноаповнювача з 3 до 10 мас. % спорідненість хлористого метилену з нанокомпозитами не монотонно зменшується (рис. 2).

На основі кривих концентраційної залежності середньої  $\Delta g^m$  індивідуальних компонентів



**Рис. 2.** Криві концентраційної залежності вільної енергії змішування зразків нанокомпозитів з хлористим метиленом;  $\omega_2$  – масова частка розчинника в зразку

(ПУ та POSS) і нанокомпозитів з хлористим метиленом, за термодинамічними циклами, що запропоновані А.А. Тагер зі співробітниками [40], були розраховані значення  $\Delta g^m$  ПУ та POSS при формуванні нанокомпозитів. Результати розрахунків наведені в табл. 2, з яких видно, що  $\Delta g^m$  ПУ та POSS при формуванні нанокомпозитів має додатні величини за всіх концентрацій наноаповнювача. Це свідчить про термодинамічну несумісність компонентів нанокомпозитів. При цьому бачимо, що найбільшу термодинамічну несумісність демонструє нанокомпозит за найменшого вмісту гідрокси-ПОСС. Із збільшенням кількості гідрокси-ПОСС термодинамічна несумісність дещо зменшується,  $\Delta g^m$  ПУ та POSS при формуванні нанокомпозитів залишається додатною, але зменшується за абсолютною величиною. Це може бути пов'язано з перерозподілом гідрокси-ПОСС між жорсткими і гнучкими нанодоменами сегментованого ПУ, який є матрицею нанокомпозитів. За невеликого вмісту гідрокси-ПОСС він може вбудовуватись у ланцюг ПУ за рахунок гідроксилів у бічному ланцюзі наноаповнювача, що ми

Таблиця 2. Вільна енергія змішування поліуретану та ПОСС у нанокompозитах залежно від вмісту ПОСС

Склад зразка	Кількість ПОСС, %	Вільна енергія змішування з хлористим метиленом за критичної концентрації, кал/г	
		полімеру	поліуретану та ПОСС, кал/г
ПУ	0	- 13,45	-
ПОСС	100	- 10,61	-
ПУ +1% ПОСС	1	- 18,74	+5,31
ПУ +3% ПОСС	3	- 16,79	+3,44
ПУ +5% ПОСС	5	- 17,04	+3,73
ПУ +10% ПОСС	10	- 16,02	+2,85

спостерігали при дослідженні нанокompозитів на основі іншого ПУ [41, 42]. При цьому він буде концентруватися у жорстких нанодоменах ПУ, які складаються з ізоціанатної складової полімерного ланцюга. При збільшенні вмісту гідрокси-ПОСС він частково вбудовується в полімерний ланцюг за рахунок ковалентного зв'язування, але також наявний у матриці як наповнювач. І саме ця частина може концентруватися в гнучких нанодоменах ПУ, які складаються з полієфіру полі(діетиленгліколь) адипінату з мол. масою 2000. Це припущення добре узгоджується з результатами дослідження нанокompозитів методом динамічного механічного аналізу (МДА).

На рис. 3 наведені криві температурної залежності тангенса кута механічних втрат ( $\tan \delta$ ) для вихідного ПУ та нанокompозитів на його основі за різного вмісту ПОСС, отримані методом ДМА. Видно, що вихідний ПУ демонструє інтенсивний пік  $\tan \delta$  за температури 35 °С, що відповідає сегментальному руху його гнучких ланцюгів ( $\alpha$ -релаксації).

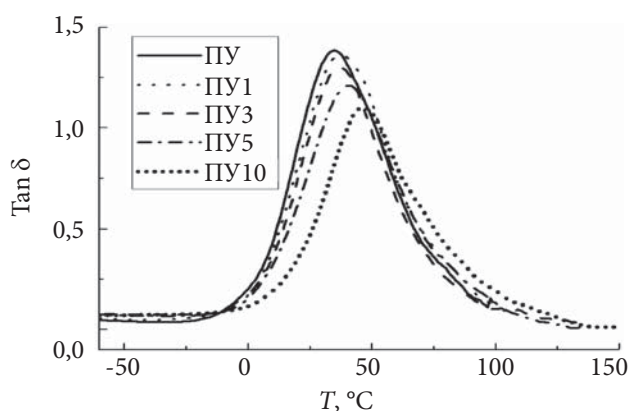


Рис. 3. Криві температурної залежності  $\tan \delta$  механічних втрат для ПУ та нанокompозитів за 1–10 мас.%-вого вмісту ПОСС

Один пік  $\tan \delta$  спостерігали також для всіх ПОСС-вмісних нанокompозитів (рис. 3), але введення ПОСС призводило до зсуву максимуму  $\tan \delta$  в бік підвищення температури. Температурні значення піка  $\tan \delta$  для нанокompозитів зі збільшенням вмісту ПОСС зросли з 38 до 47 °С для ПУ1 і ПУ10 відповідно. Це означає, що сегментальна рухливість у ПУ зменшується зі збільшенням вмісту ПОСС, при цьому температура склування нанокompозитів зростає зі збільшенням вмісту наповнювача. Водночас амплітуда ПУ піка  $\tan \delta$  поступово зменшується для ПУ нанокompозитів порівняно з вихідним ПУ (рис. 3). Це свідчить про обмеження сегментального руху ланцюгів ПУ за рахунок стеричних обмежень, що спричиняє введення наночастинок ПОСС у систему. При обговоренні результатів термодинамічного дослідження ми припустили, що частина гідрокси-ПОСС, яка не вбудувалася в поліуретановий ланцюг, може концентруватися в гнучких сегментах ПУ як наноаповнювач. Обмеження сегментального руху в нанокompозитах на основі ПУ, яке

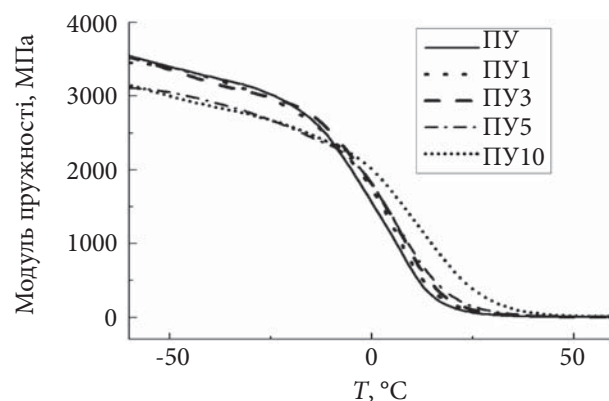


Рис. 4. Криві температурної залежності модуля пружності для вихідного ПУ та нанокompозитів на основі ПУ матриці за 1–10 мас.%-вого вмісту ПОСС

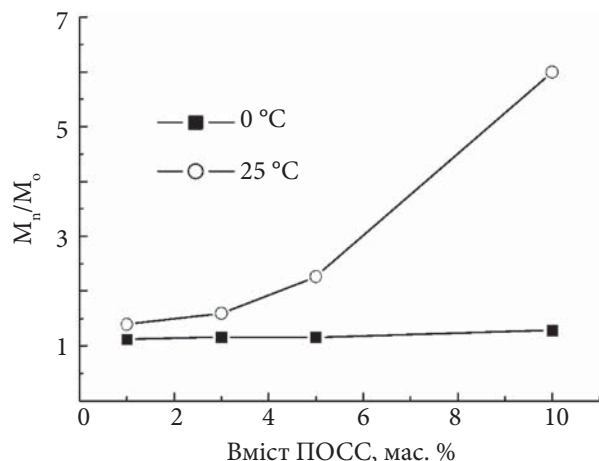


Рис. 5. Криві температурної залежності співвідношення  $E'$  нанокompatитів за 1–10 мас. %-ого вмісту ПОСС і  $E'$  вихідного ПУ за температури 0 і 25 °C

ми спостерігаємо на рис. 3, є підтвердженням цієї гіпотези. При збільшенні вмісту гідрокси-ПОСС спостерігається зсув піка  $\tan \delta$  в бік підвищення температури і зменшення амплітуди сегментального руху.

Температурна залежність модуля пружності ( $E'$ ) ПОСС-вмісних нанокompatитів наведена на рис. 4. За низької температури -50 °C матриця ПУ перебуває в склоподібному стані, тому

значення модуля  $E'$  достатньо високі. При підвищенні температури до 0 °C ланцюги ПУ стають гнучкими і, таким чином, демонструють набагато нижчі значення  $E'$ .

Введення ПОСС у нанокompatити призводить до збільшення значення модуля пружності в порівнянні з таким вихідного ПУ в області температур вище 0 °C (рис. 4). Тобто зі збільшенням вмісту ПОСС у нанокompatитах ланцюги ПУ демонструють більш високу жорсткість, і як результат – вищі значення модуля пружності.

Співвідношення  $E'$  ПОСС-вмісних нанокompatитів і  $E'$  вихідного ПУ ( $M_n/M_o$ ) за різного вмісту ПОСС за температури 0 і 25 °C наведено на рис. 5. Як видно, модуль пружності нанокompatитів ( $M_n$ ) перевищує модуль вихідного ПУ ( $M_o$ ). Зі зростанням вмісту ПОСС від 1 до 10 мас. %  $M_n$  нанокompatитів збільшується в 6 разів (за  $T = 25$  °C) порівняно з вихідною матрицею ПУ.

Отже дослідження методом ДМА показало, що введення ПОСС у ПУ матрицю призводить до пригнічення сегментального руху в ПУ, підвищення температури склування нанокompatитів і збільшення модулів пружності нанокompatитів порівняно з вихідною матрицею.

На рис. 6 наведені мікрофотографії зламів зразків вихідного ПУ та нанокompatитів за

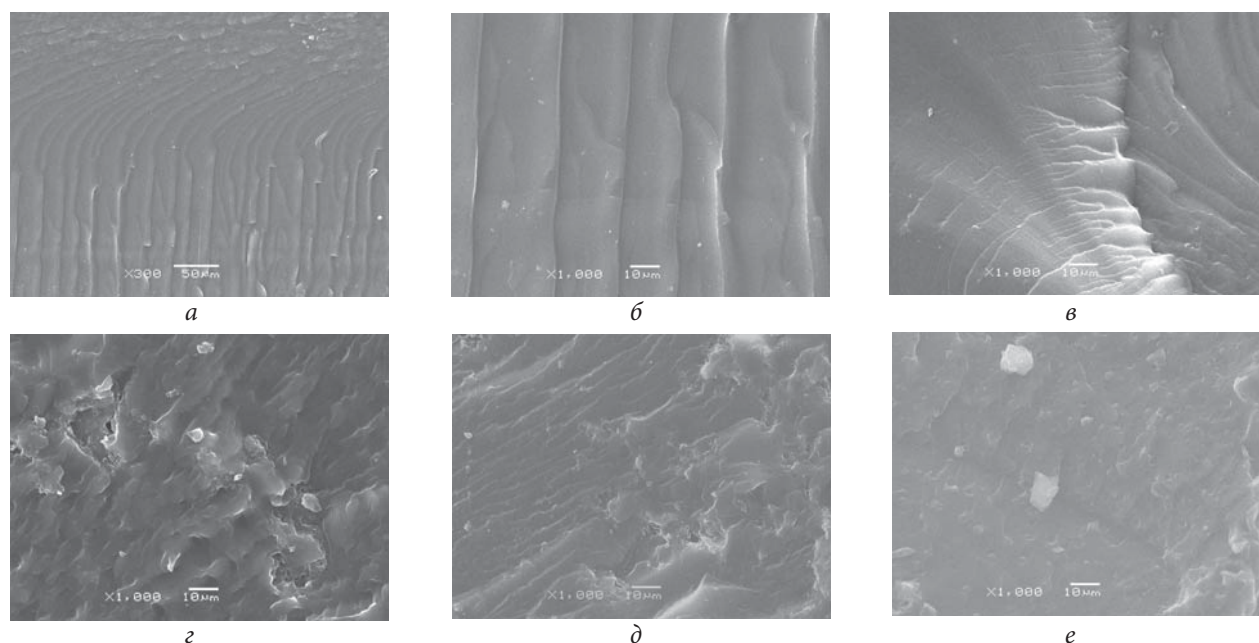


Рис. 6. Мікрофотографії вихідного ПУ та нанокompatитів на його основі за 1, 3, 5 і 10 мас. %-ого вмісту ПОСС при збільшенні у 300 та 1000 разів

різного вмісту гідрокси-ПОСС, отримані методом сканувальної електронної мікроскопії. Видно, що ПУ демонструє морфологію, типову для сегментованих ПУ (рис. 6а, б). При введенні 1 мас. % гідрокси-ПОСС морфологічна картинка змінюється, але структура нанокompозиту залишається досить однорідною (рис. 6в). Починаючи з вмісту 3 мас. % гідрокси-ПОСС, морфологія нанокompозиту докорінно змінюється. Спостерігається поява агломератів наночасток гідрокси-ПОСС (рис. 6г). При подальшому збільшенні вмісту гідрокси-ПОСС кількість агломератів наночастинок, а також і їх розмір збільшуються, особливо це помітно за 10 мас. %-вого вмісту нанонаповнювача (рис. 6е).

Отже результати дослідження морфології нанокompозитів методом сканувальної електронної мікроскопії узгоджуються з термодинамічними дослідженнями та дослідженнями методом динамічного механічного аналізу.

## Висновки

Синтезовано нанокompозити на основі ПУ матриці, що складалася з аддукту триметилпропану з толуїлендіізоціанатом і двофунк-

ціонального полієфіру полі(діетиленгліколь) адипінату з мол. масою 2000 та містила 1–10 мас.% 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС. При дослідженні термодинамічних параметрів суміщення складових нанокompозитів показано, що ПУ та гідрокси-ПОСС демонструють термодинамічну несумісність при формуванні нанокompозитів. Вільна енергія змішування ПУ та гідрокси-ПОСС має додатні значення за всіх концентрацій нанонаповнювача. Дослідження методом динамічного механічного аналізу показало, що введення гідрокси-ПОСС у ПУ матрицю призводить до пригнічення сегментального руху в ПУ, підвищення температури склування нанокompозитів і збільшення значення модулів пружності нанокompозитів порівняно з вихідною матрицею. Це вочевидь відбувається внаслідок того, що частина гідрокси-ПОСС, яка не вбудувалася в ПУ ланцюг, концентрується в гнучких сегментах ПУ як нанонаповнювач. При дослідженні морфології створених нанокompозитів методом сканувальної електронної мікроскопії виявлено, що починаючи з вмісту 3 мас. % гідрокси-ПОСС, він утворює в матриці ПУ агломерати наночастинок, які збільшуються за розміром при підвищенні вмісту гідрокси-ПОСС.

## REFERENCES

1. 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>.
2. 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.
3. 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>.
4. 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).
5. 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>.
6. 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>.
7. 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>.

8. He W., Song P., Yu B., Fang Z., Wang H. Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants. *Progress in Materials Science*, 2020, **114**, 100687. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100687>.
9. Hebda E., Ozimek J., Raftopoulos K.N., Michalowski 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>.
10. 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).
11. 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>.
12. 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>.
13. 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>.
14. 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>.
15. 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**(3): 177–185.
16. 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>.
17. 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>.
18. 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>.
19. 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).
20. Karabanova L.V., Lloyd A.W., Mikhalovsky S.V., Helias M., Philips 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**: 1283–1296. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0603-y>.
21. 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>.
22. 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).
23. 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).
24. 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>.
25. 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>.
26. 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>.
27. 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>.
28. 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>.
29. 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>.
30. 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>.
31. Bourbigot S., Turf T., Bellayer S., Duquesne S. Polyhedral oligomeric silsesquioxane as flame retardant for thermoplastic polyurethane. *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, **94**: 1230–1237.
32. 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.*, 2015, **51**(5): 2443–2452. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9557-0>.
33. 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. <https://doi.org/10.15407/hftp07.04.413>.
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. *Polym. Testing*, 2018, **69**: 556–562. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.06.012>.
35. 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>.
36. 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**(1): 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.05.006>.
37. 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**(13): 3350–3362. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.015>.
38. 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**(12): 2051–2058. <https://doi.org/10.1002/pi.1627>.
39. Tager A.A. *Phiziko-chimiya polimerov*. M.: Khimiya, 1978: 544. ISBN 978-545-828-195-9.
40. Tager A.A. *Termodinamicheskaya ustoychivost' sistem polimer-rastvoritel' i polimer-polimer*. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, seriya A, 1972, **14**(12): 2690–2706.
41. 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. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.085>.
42. Karabanova L.V., Honcharova L.A., Busko N.A., Ostapiuk S.M. The study of intermolecular interactions in the POSS-containing nanocomposites based on polyurethane and polyurethane/poly(hydroxypropyl methacrylate) matrices. *Polym. J. (Ukr.)*, 2022, **44**(4): 304–315. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.304>.

Received 15.06.2023

L.V. Karabanova,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02155, Ukraine

L.A. Honcharova,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02155, Ukraine

N.V. Babkina,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivs'ke shose, Kyiv, 02155, Ukraine

D.O. Klymchuk,

N.G. Kholodny Institute of Botany NAS of Ukraine, 2, Tereshchenkivs'ka str., Kyiv, 01004, Ukraine

#### THERMODYNAMICS, MORPHOLOGY AND DYNAMIC-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANE AND NANOCOMPOSITES BASED ON IT, CONTAINING HYDROXY-POSS

Nanocomposites based on polyurethane matrix consisting of an adduct of trimethylolpropane with toluene diisocyanate and a bifunctional polyester of poly(diethylene glycol) adipate with mol. weight 2000, and contained 1,2-propanediolisobutyl-POSS with the amount of 1–10 %, were synthesized. The thermodynamic compatibility, dynamic-mechanical properties and morphology of the created nanocomposites were investigated. For the purpose of calculations the thermodynamic parameters of interactions between the components of POSS-containing nanocomposites, a study of the isothermal sorption of methylene chloride vapors by the created systems was conducted. The sorption of methylene chloride vapors by the samples of the native PU, POSS-containing nanocomposites and nanofiller was studied using a vacuum installation with McBean balances. The values of the free energy of polyurethane and POSS mixing during the formation of the nanocomposites were calculated based on the concentration dependences of  $\Delta g^m$  - the average free energy of mixing of individual components (polyurethane and POSS) and nanocomposites with methylene chloride, according to the thermodynamic cycles proposed by A.A. Tager. It is shown that polyurethane and hydroxy-POSS demonstrate thermodynamic incompatibility during the formation of nanocomposites. The free energy of mixing polyurethane and hydroxy-POSS have positive values at all concentrations of the nanofiller.

By the method of dynamic-mechanical analysis investigations it was shown that the introduction of POSS into polyurethane matrix led to a shift of the  $\tan \delta$  maximum in the direction of increasing temperatures. The temperature values of the  $\tan \delta$  peak for nanocomposites with increasing POSS content increased from 38 to 47 °C for PU1 and PU10, respectively. With the introduction of the POSS nanofiller into the polyurethane matrix, the intensity of the  $\tan \delta$  peak also decreased. Therefore, it was shown that the introduction of hydroxy-POSS into the polyurethane matrix leads to suppression of segmental motions in polyurethane, to an increase in the glass transition temperature of nanocomposites, and to an increase in the modulus of elasticity of nanocomposites compared to the native matrix. It is assumed that this happens due to the fact that the part of hydroxy-POSS, which was not incorporated into the polyurethane chain, is concentrated in the flexible segments of polyurethane as a nanofiller. When studying the morphology of the created nanocomposites using scanning electron microscopy, it was found that starting from a content of 3 % of hydroxy-POSS, it forms agglomerates of nanoparticles in the polyurethane matrix, which increase in size when the content of hydroxy-POSS increases.

**Keywords:** nanocomposites, 1,2-propanediolisobutyl-POSS, polyurethane, thermodynamics of interactions, dynamic mechanical properties, morphology.