



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.304>
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.А. БУСЬКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна
ORCID: 0000-0001-9831-6748

С.М. ОСТАПЮК,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна
ORCID: 0000-0001-8436-9080

ДОСЛІДЖЕННЯ МІЖМОЛЕКУЛЯРНИХ ВЗАЄМОДІЙ В ПОСС-ВМІСНИХ НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВІ ПОЛІУРЕТАНОВОЇ ТА ПОЛІУРЕТАН/ПОЛІ(ГІДРОКСИПРОПІЛМЕТАКРИЛАТ)НОЇ МАТРИЦЬ

Синтезовано серії нанокompatитів на основі поліуретанової матриці та багатокomпонентних полімерних матриць, що склалися з поліуретану та полі(гідроксипропілметакрилат)у за різного вмісту останнього, а також 1,2-пропандіолізобутилового поліедрального олігомерного силсесквіоксану (1,2-пропандіолізобутил-ПОСС), що використовували як функціоналізований нанонаповнювач. Досліджено вплив вмісту 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС на міжмолекулярні взаємодії та структурні особливості нанокompatитів методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням і порушеного повного внутрішнього відображення (ФПЧ-ППВВ). Показано, що 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС бере участь у реакції уретаноутворення за рахунок бічних гідроксильних груп і вбудовується в полімерний ланцюг до міжвузлових ланок поліуретану.

Ключові слова: нанокompatити, 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС, поліуретан, полі(гідроксипропілметакрилат), напів-взаємопроникні полімерні сітки, ІЧ-спектроскопія з Фур'є-перетворенням і порушеного повного внутрішнього відображення.

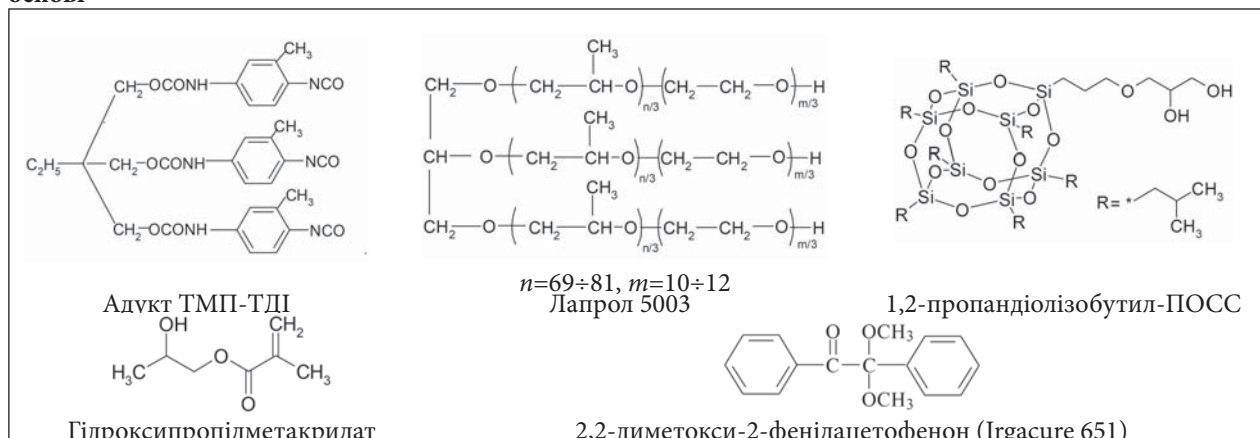
Вступ

Останнім часом набувають поширення дослідження нанокompatитів, що містять як нанонаповнювач поліедральні олігомерні силсесквіоксани (ПОСС) [1-23]. Досить часто як полімерну матрицю для створення таких нанокompatитів використовують поліуретани

[4, 10–15, 17–29, 36, 38–40, 43]. З літератури відомо, що матеріали на основі ПОСС-вмісних нанокompatитів демонстрували підвищені газопроникність [3, 14, 17, 18], провідність і діелектричну проникність [3, 19, 22], зростання термічної стабільності [16, 17, 20, 21]. Наночастки ПОСС демонстрували підсилюючий ефект на матрицю, і як результат – сприяли

Цитування: Карабанова Л.В., Гончарова Л.А., Бусько Н.А., Остапюк С.М. Дослідження міжмолекулярних взаємодій в ПОСС-вмісних нанокompatитах на основі поліуретанової та поліуретан/полі(гідроксипропілметакрилат)ної матриць. *Полімерний журнал*. 2022. **44**, № 4. С. 304–315. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.04.304>

Таблиця 1. Структурні формули вихідних компонентів напів-ВПС та ПОСС-вмісних нанокompозитів на їх основі



покращенню фізико-механічних властивостей нанокompозитів [15, 22, 23]. Всі ці ефекти спостерігали, в основному, коли наночастки функціоналізованого ПОСС були інтегровані в полімерний ланцюг за рахунок хімічної реакції [4, 15].

У наших попередніх дослідженнях [24, 25] створені та проаналізовані нанокompозити на основі поліуретанової матриці й 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС, що використовували в системі як функціоналізований нанопоповнювач. Було показано, що введення наночасток 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС у поліуретанову матрицю в процесі її синтезу приводило до формування більш впорядкованої структури, а також істотно впливало на термічну стабільність нанокompозитів [24].

В роботах ряду авторів показано, що наявність двох реакційноздатних гідроксильних груп у бічному ланцюзі дає можливість ПОСС вступати в реакцію з діізоціанатами та вбудовуватися в основний полімерний ланцюг [4, 15, 26–28]. Представляло інтерес дослідити спроможність 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС (надалі ПОСС) вступати в реакцію з аддуктом триметилпропану з толуїлендіізоціанатом за рахунок реакційноздатних гідроксильних груп у бічному ланцюзі та вбудовуватися у ланцюг поліуретану, а також вплив ПОСС на міжмолекулярні взаємодії у створених нанокompозитах.

Метою цієї роботи було створення нанокompозитів на основі поліуретану та багатокомпонентної полімерної матриці, що складалась із поліуретану (ПУ),

полі(гідроксипропілметакрилат)у (ПГПМА) та функціонального нанопоповнювача ПОСС, і дослідження спектральними методами міжмолекулярних взаємодій останнього з полімерними матрицями в нанокompозитах.

Експериментальна частина

Об'єктами дослідження були поліуретан (ПУ), полі(гідроксипропілметакрилат) (ПГПМА), напів-ВПС на їх основі та нанокompозити за вмісту нанопоповнювача 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС емпіричної формули $C_{34}H_{76}O_{15}Si_8$ (Hybrid Plastics Co. Inc.) Молекулярна структура вихідних компонентів нанокompозитів наведена в табл. 1.

Поліуретанову сітку в нанокompозитах на основі напів-ВПС формували двостадійним методом. Як ізоціанатну складову використовували аддукт триметилпропану з толуїлендіізоціанатом (аддукт 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). Співвідношення Лапрол:аддукт становило 1:2 г-екв., а стехіометричне співвідношення NCO:OH = 1,5:1,0 було сталим для всіх випадків.

У процесі синтезу ПУ до складу композитів вводили 1, 3, 5 чи 10 мас. % нанопоповнювача ПОСС. Напів-ВПС формували контрольованим набряканням у гідроксипропілметакрилаті ПОСС-вмісних поліуретанових плівок із послідуєчим УФ-опроміненням. Ви-

користували співвідношення ПУ:ППМА=85:15 і ПУ:ППМА = 70:30 (надалі напів-ВПС-15 і напів-ВПС-30 відповідно) як полімерні матриці, на основі яких отримували наноккомпозити.

Дослідження методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням (ФПЧ-спектроскопія). ФПЧ-спектри 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС, поліуретану, полі(гідроксипропілметакрилат)у (ППМА) та напів-ВПС на їх основі, а також ПОСС-вмісних наноккомпозитів були отримані з використанням інфрачервоного спектрометра з Фур'є перетворенням TENSOR 37 фірми «Bruker» у діапазоні хвильових чисел 400–4000 cm^{-1} . Спектри порушеного повного внутрішнього відображення (ППВВ, N=1) усіх зразків-плівок реєстрували також із використанням спектрофотометра TENSOR 37. Віднесення смуг поглинання зроблено відповідно до [30].

Результати дослідження та їх обговорення

Дослідження взаємодії аддукту триметилолпропану з толуїлендіізоціанатом із 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС

З метою оцінювання спроможності 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС вступати в реакцію з аддуктом триметилолпропану з толуїлендіізоціанатом були проведені дослідження за

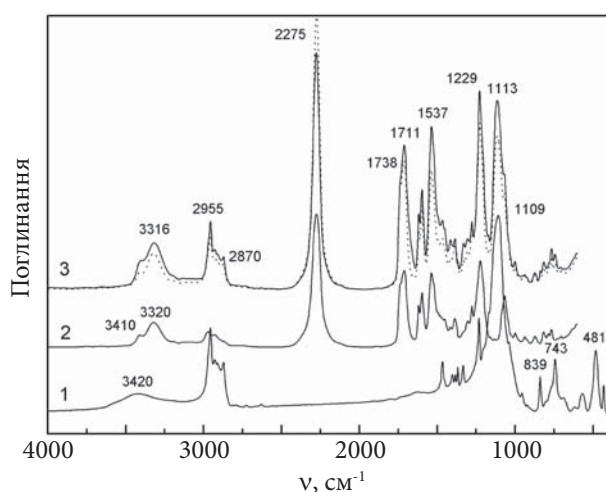


Рис. 1. ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням вихідних ПОСС (1), адукту ТДІ-ТМП (2) та модельної системи адукт+ПОСС (3) до (пунктиром) і після затверднення (пряма лінія)

допомогою ІЧ-спектроскопії на прикладі модельної системи. Для цього змішували обидва компоненти (аддукт ТДІ-ТМП із ПОСС) за такого ж стехіометричного співвідношення, яке використовували при синтезі поліуретанових плівок із нанонаповнювачем (NCO:OH=1,5:1,0) за максимального вмісту ПОСС (10 мас %). Отриману композицію отвердівали між скельцями (NaCl) за температури 80 °С протягом 3 діб. ІЧ-спектри пропускання до та після термозатверднення отримували за умов, схожих з умовами формування наноккомпозитів.

На рис. 1 наведені ІЧ-спектри, що відповідають вихідним компонентам: аддукту, ПОСС і модельній системі на їх основі (аддукт+ПОСС) до та після термозатверднення.

Видно, що ІЧ-спектр аддукту характеризується смугою поглинання валентних коливань вільної NCO-групи сильної інтенсивності в області 2275 cm^{-1} . Смуги поглинання, характерні для уретанових груп, лежать у декількох спектральних діапазонах, зокрема: 3500–3100 cm^{-1} (валентні коливання $\nu_s(\text{N-H})$ груп, широкий сигнал, воднево (H)-зв'язані, вільні й асоційовані відповідно), подвійний пік із максимумами 1738 і 1711 cm^{-1} (валентні вільні й H-зв'язані, коливання груп $\nu_s(\text{C=O})$ відповідно, як видно, переважно H-зв'язані), 1537 cm^{-1} (деформаційні коливання $\delta_s(\text{N-H})$ груп) і 1223 cm^{-1} (асиметричні валентні $\nu_{as}(\text{N-CO-O})$) [30–32]. Інша характеристична смуга, наявна в матриці, лежить в області 1040–1150 cm^{-1} (симетричні валентні уретанові та асиметричні валентні C–O–C). Широкі смуги в діапазоні 2870–2970 cm^{-1} належать до насичених C–H симетричних і асиметричних валентних коливань метиленових груп [31].

Для ПОСС характерні смуги поглинання прописуються за: 1109 cm^{-1} асиметричні валентні коливання $\nu_{as}(\text{S-O-Si})$, що завжди супроводжуються відповідними симетричними валентними $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ (481 cm^{-1}) і деформаційними $\delta_s(\text{O-Si-O})$ (565 cm^{-1}); валентні Si–C(H₂)-ізобутильних груп ПОСС (743 cm^{-1}) [32, 33], що супроводжуються валентними CH₂ (2870 і 2926 cm^{-1}) і CH₃ (2908 і 2955 cm^{-1}) [15, 34] і відповідними їм деформаційним (1465, 1402, 1385, 1232 і 839 cm^{-1}) [33, 35]. Широка смуга за довжини хвилі 3420 cm^{-1} приписується валентним коливанням $\nu(\text{OH})$ гідроксильних груп [15, 31].

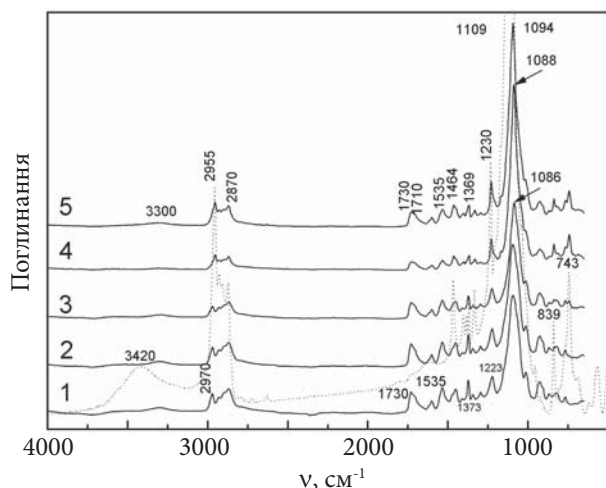


Рис. 2. ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням порушеного повного внутрішнього відображення (ФПЧ-ППВВ) вихідного ПУ (1) і серії ПУ нанокompозитів за різного вмісту ПОСС: 1 (2); 3 (3); 5 (4) та 10 (5) мас.% у діапазоні 4000–500 cm^{-1}

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів вихідних компонентів і модельної системи до термоотверднення (рис. 1, крива 3 (пунктиром)) засвідчив наявність смуг валентних і деформаційних коливань як аддукту, так і ПОСС у ній. Після термоотверднення модельної системи аддукт-ПОСС на ІЧ-спектрах (рис. 1, крива 3 (пряма лінія)) одночасно зі зниженням інтенсивності поглинання NCO смуги 2275 cm^{-1} спостерігали зростання інтенсивності смуг валентних і деформаційних коливань NH в області 3500–3100 і 1537 cm^{-1} відповідно, подвійної смуги валентних коливань C=O з максимумами за 1711 і 1738 cm^{-1} , валентних коливань –CO– 1223 cm^{-1} . Причому пік валентних коливань $\nu(\text{NH})$ Н-зв'язаних вільних (3410 cm^{-1}) зростає стрімкіше, що підтвердило перебіг реакції уретаноутворення за рахунок хімічної взаємодії ізоціанатних груп аддукту з OH-групами ПОСС [15, 31, 36].

Дослідження впливу співвідношення компонентів на перебіг хімічних реакцій і структуру

На рис. 2 наведені спектри вихідного поліуретану та ПОСС-вмісних нанокompозитів на основі ПУ за вмісту ПОСС 1–10 мас. % у широкому діапазоні поглинання 500–4000 cm^{-1} , отримані методом ФПЧ-ППВВ. Спектр ПОСС також наведений пунктиром для віднесення піків.

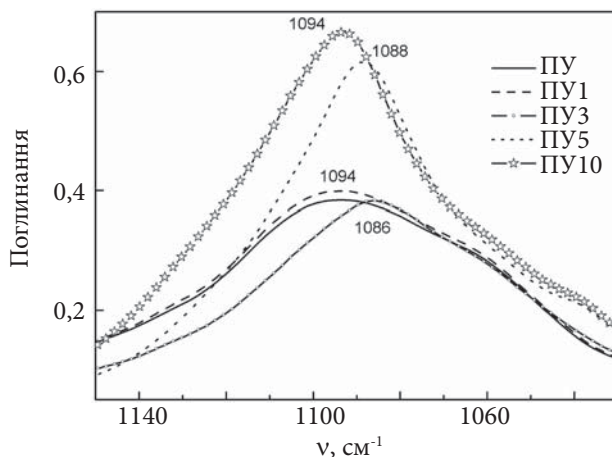


Рис. 3. ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням порушеного повного внутрішнього відображення (ФПЧ-ППВВ) вихідного ПУ та серії ПУ нанокompозитів за різного вмісту ПОСС у діапазоні 1150–1030 cm^{-1}

Відсутність NCO-піка за довжини хвилі 2275 cm^{-1} у спектрах усіх зразків (рис. 2) вказує на повну конверсію ізоціанатних груп у процесі утворення поліуретану та нанокompозитів на його основі.

З літератури відомо [32, 33], що найбільш інформативні для розгляду взаємодії між ПОСС і ПУ характеристичні області поглинання C–O і C=O груп 1150–1030 і 1630–1760 cm^{-1} відповідно, оскільки область поглинання NH валентних груп 3000–3500 cm^{-1} дуже погано

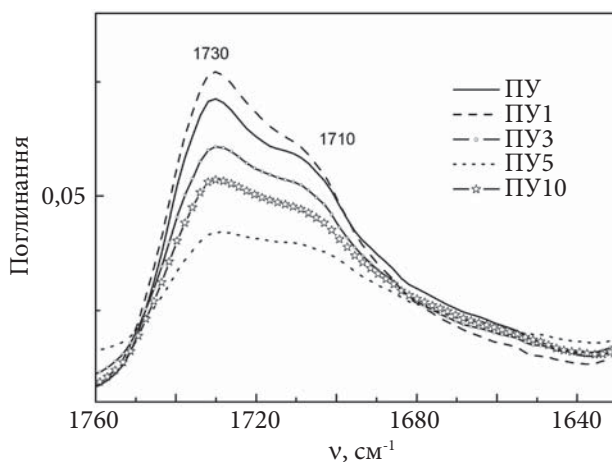


Рис. 4. ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням порушеного повного внутрішнього відображення (ФПЧ-ППВВ) вихідного ПУ та серії ПУ нанокompозитів за різного вмісту ПОСС у діапазоні 1760–1640 cm^{-1}

прописується в досліджуваній ПУ системі, можливо через їх невелику кількість.

На рис. 3 і 4 наведені спектри вихідного ПУ та серії наноккомпозитів у різних діапазонах поглинання.

Перша характеристична спектральна область лежить у діапазоні 1150–1030 cm^{-1} (рис. 3) і пов'язана з асиметричними валентними коливаннями С–О–С гнучкого сегмента. Ця область, очевидно, утворена накладанням декількох (мінімум двох) смуг, що перекриваються. Максимум цієї смуги, розташований за довжини хвилі близько 1094 cm^{-1} , пов'язаний з валентними коливаннями С–О зв'язку уретанових груп, не зв'язаних водневими зв'язками [36]. За появу плеча на цій смузі, розташованого за 1060 cm^{-1} , відповідають валентні коливання С–О уретанових груп, зв'язаних водневими зв'язками. Додавання 1 мас. % ПОСС практично не змінює форми цієї смуги, однак вже в наноккомпозиті, що містить 3 мас. % ПОСС, спостерігаємо зсув максимуму інтенсивності в бік зменшення з 1094 до 1086 cm^{-1} , що може свідчити про міжмолекулярну взаємодію між ПОСС і ПУ, тобто про утворення водневих зв'язків. Подальше збільшення вмісту ПОСС у наноккомпозитах призводить до зростання інтенсивності смуги за довжини хвилі близько 1094 cm^{-1} , при цьому величина зсуву поступово зменшується, повертаючись до вихідного значення. Отже, наслідки зростання вмісту ПОСС можуть бути двоякими: ймовірно, за низького вмісту (до 3 мас. %) ПОСС впливає на зростання ступеня зв'язування груп С–О–С гнучких сегментів водневими зв'язками, а зі збільшенням вмісту ПОСС до 5–10 мас. % цей вплив стає слабшим, і, одночасно, зростає інтенсивність смуги за рахунок асиметричних валентних коливань Si–O–Si за довжини хвилі 1109 cm^{-1} , накладаючись на смугу валентних коливань зв'язків С–О уретанових груп, як показано на рис. 3. Це може свідчити про агрегацію часток ПОСС за його вмісту 5–10 мас. %, і, відповідно, зменшення ступеня зв'язування С–О–С- груп гнучких сегментів з ОН-групами ПОСС.

Аналогічні результати отримані нами при дослідженні структури ПУ–ПОСС наноккомпозитів методом малокутового розсіювання рентгенівських променів [25]. Було показано, що за вмісту 1–3 мас. % ПОСС вбудовується

в ланцюг до міжвузлових ланок поліуретану, а при збільшенні його вмісту до 5–10 мас. %, певна частина його не імплантується, а стає нанонаповнювачем у системі [25].

Друга область в спектрі поглинання 1760–1640 cm^{-1} (рис. 4), що також чутлива до водневих зв'язків, відповідає валентним коливанням С=О карбонільних груп. Своєю появою ця область зобов'язана двом смугам, що перекриваються, приблизно за 1730 і 1710 cm^{-1} . Максимум, розташований за більшої довжини хвилі 1730 cm^{-1} , характеризує валентні коливання С=О вільних карбонільних груп. Несиметрична форма цієї смуги спричинена наявністю додаткового коливання, розташованого за частоти 1710 cm^{-1} , з меншою інтенсивністю. Останнє відповідає валентним коливанням С=О карбонільних груп, зв'язаних водневими зв'язками з групами NH, що містяться в міжфазній області між доменами гнучких і жорстких сегментів, або доменів менш структурованих областей жорстких сегментів [37, 38]. Інтенсивність цих двох смуг змінюється разом зі зміною вмісту ПОСС. Як видно з рис. 4, в результаті збільшення вмісту ПОСС у ПУ відбувається перерозподіл інтенсивності смуг на користь зростання водневозв'язаних у наноккомпозитах. Із використанням співвідношення інтенсивностей цих смуг оцінювали вплив ПОСС на кількість (число) водневих зв'язків за методикою, описаною в [39].

Відносну кількість карбонільних груп, зв'язаних водневими зв'язками (що позначена індексом R), можна описати таким рівнянням:

$$R = C_{36} \cdot \varepsilon_{36} / C_6 \cdot \varepsilon_6 = A_{1710} / A_{1730}, \quad (1)$$

де: A – інтенсивність максимальної смуги поглинання за заданого значення хвильового числа; C_{36} , C_6 – концентрація зв'язаних і вільних карбонільних груп; ε_{36} , ε_6 – коефіцієнти поглинання зв'язаних і вільних карбонільних груп відповідно. Значення співвідношення $\varepsilon_{36} / \varepsilon_6$ вважають рівним 1, тому індекс зв'язування карбонільних груп безпосередньо дорівнює співвідношенню максимальної інтенсивності смуги, розташованої за 1710 cm^{-1} , і максимальної інтенсивності смуги, розташованої за 1730 cm^{-1} . Ступінь взаємного зв'язування жорстких сегментів водневими зв'язками (ступінь поділу фаз, СПФ) і ступінь зв'язування жорстких сегментів і гнучких бічних ПОСС-груп

Таблиця 2. Ступінь зв'язування карбоксильних груп (R), ступінь поділу фаз (СПФ), ступінь змішування фаз (СЗФ) ПУ/ПОСС нанокompозитів

| Вміст ПОСС, % | R | СПФ, % | СЗФ, % |
|---------------|------|--------|--------|
| 0 | 0,83 | 45,4 | 54,6 |
| 1 | 0,80 | 44,5 | 55,5 |
| 3 | 0,87 | 46,6 | 53,4 |
| 5 | 0,94 | 48,6 | 51,4 |
| 10 | 0,89 | 47,1 | 52,9 |

(ступінь змішування фаз, СЗФ) можна оцінити рівняннями:

$$СПФ = C_{36} / C_6 \cdot \epsilon_6 = R / (R+1), \quad (2)$$

$$СЗФ = 1 - СПФ. \quad (3)$$

Значення R, СПФ і СЗФ, отримані для ряду нанокompозитів за різного вмісту ПОСС, наведені в табл. 2. Як видно, ступінь поділу фаз має тенденцію до зростання зі збільшенням вмісту ПОСС. Однак таке зростання відбувається нерівномірно зі збільшенням вмісту наповнювача. Це явище можна пояснити кращою спорідненістю олігосилесквіоксанових груп з фазою гнучких сегментів поліуретану, що знижує кількість силексанових груп, задіяних у водневих зв'язках, на користь карбонільних груп. Крім того, ПОСС має досить сильну тенденцію до кристалізації в поліуретановій матриці, що сприяє утворенню кристалічних областей, збагачених олігосилесквіоксановими групами, оточених ланцюгом полієфіру. Це призводить до утворення областей, збагачених жорсткими сегментами, в яких велика кількість груп NH утворює водневі зв'язки з карбонільними групами [39].

Як уже згадувалося вище, наявність ПОСС у складі ПУ підтверджується появою в ІЧ-спектрі нанокompозиту двох додаткових смуг 743 та 839 cm^{-1} , характерних для ПОСС. Перша відповідає валентним симетричним коливанням $\nu(\text{Si-O})$ у структурі ґратки Si-O-Si, а от друга є смугою валентних коливань $\nu(\text{Si-C})$ в ПОСС. На рис. 5 видно, що зі збільшенням вмісту ПОСС інтенсивність цих смуг зростає. Після введення нанонаповнювача до складу ПУ відбувається також перерозподіл смуг поглинання СН валентних коливань в області 2800–3000 cm^{-1} .

На рис. 6 можна спостерігати, що за вмісту 5 мас. % ПОСС (ПУ5) у спектрі з'являється додаткова смуга поглинання 2953 cm^{-1} більшої інтенсивності, порівняно з $\nu_a(\text{C-H})$ у $-\text{CH}_3$ вихідного ПУ 2970 cm^{-1} , за рахунок смуги поглинання СН валентних коливань групи $-\text{CH}_2$

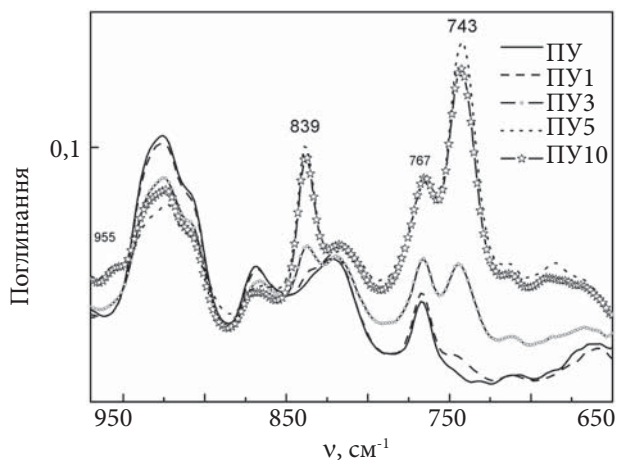


Рис. 5. ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням порушеного повного внутрішнього відображення (ФПЧ-ППВВ) вихідного ПУ та серії ПУ нанокompозитів за різного вмісту ПОСС у діапазоні 975–650 cm^{-1}

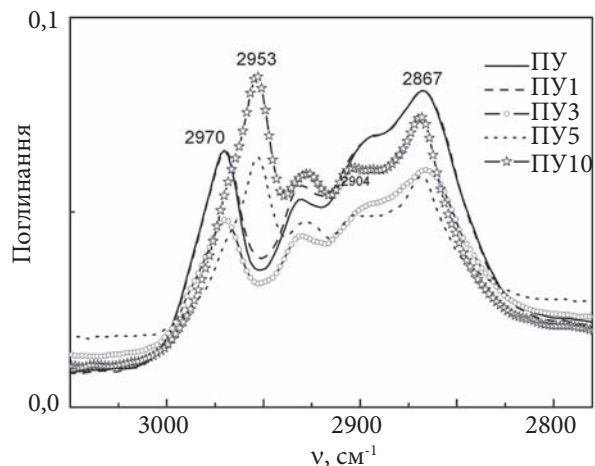


Рис. 6. ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням порушеного повного внутрішнього відображення (ФПЧ-ППВВ) вихідного ПУ та серії ПУ нанокompозитів за різного вмісту ПОСС у діапазоні 3050–2750 cm^{-1}

в ПОСС. Також поступово виокремлюється і зростає смуга 2904 cm^{-1} , починаючи з нанокompозиту за вмісту ПОСС 5 мас. % (ПУ5). Це можна пояснити істотним зростанням кількості CH_3 груп, які містяться в ізобутильних ланцюгах органічної складової ПОСС. Тоді як кількість CH_2 груп практично не змінюється.

Деяко схожий перерозподіл відбувається в області смуг поглинання СН деформаційних коливань 1330–1480 cm^{-1} . На рис. 7 добре видно спад інтенсивності смуги 1373 cm^{-1} , зростання інтенсивності, вірніше, появу нових піків 1332, 1402 і 1464 cm^{-1} замість 1344, 1411

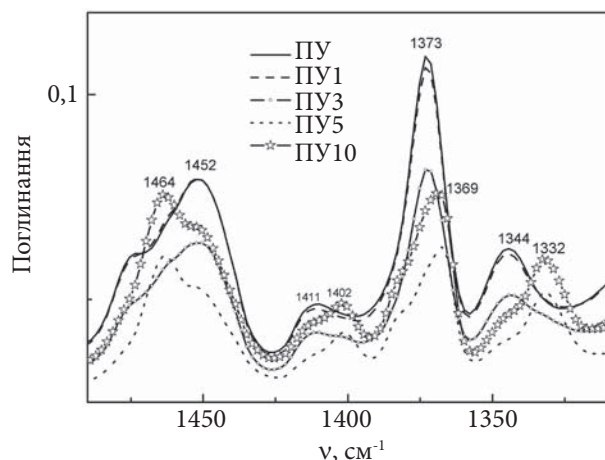


Рис. 7. ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням порушеного повного внутрішнього відображення (ФПЧ-ППВВ) вихідного ПУ та серії ПУ нанокompозитів за різного вмісту ПОСС у діапазоні 1480–1310 см⁻¹

і 1452 см⁻¹ відповідно, пов'язаних також із наявністю гем-диметильного дублета δ (C–H) в С(CH₃)₂ у складі ПОСС.

Отже, наведені вище результати дають підставу дійти висновку, що внаслідок введення до складу ПУ матриці дигідроксифункціоналізованого ПОСС, останній «вбудовується» в полімерний ланцюг до міжвузлових ланок поліуретану за рахунок однієї з кінцевих гідроксильних груп, з додатковим утворенням складної системи міжмолекулярних водневих зв'язків між карбоксильною та аміною складовими уретанових груп у нанокompозитах, тим самим поглиблюючи фазовий розподіл у них.

ФПЧ-ППВВ спектроскопічний аналіз ПОСС-вмісних нанокompозитів на основі ПУ- ПГПМА матриці.

Для досліджень обрали дві серії нанокompозитів на основі матриць, створених за принципом формування напів-взаємопроникних полімерних сіток (напів-ВПС): напів-ВПС-15 і напів-ВПС-30, у яких співвідношення компонентів ПУ:ПГПМА становило 85:15 і 70:30 відповідно. На рис. 8 наведені спектри вихідного гідроксипропілметакрилату (ГПМА), полігідроксипропілметакрилату (ПГПМА), ПУ та обох напів-ВПС. Спектр ГПМА наведений пунктиром з характерним для нього піком подвійного зв'язку С=C за довжини хвилі 1638 см⁻¹. Як видно з рис. 8, відсутність цього піка у спектрах ПГПМА та обох напів-ВПС є

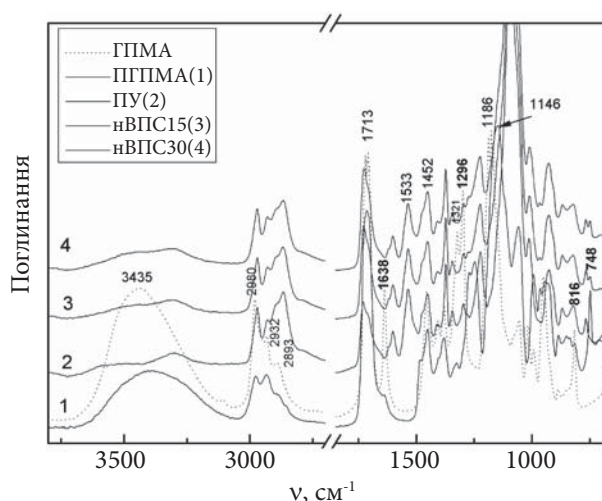


Рис. 8. ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням порушеного повного внутрішнього відображення (ФПЧ-ППВВ) вихідних гідроксипропілметакрилату (ГПМА), полігідроксипропілметакрилату (ПГПМА), ПУ, напів-ВПС-15 і напів-ВПС-30; ІЧ-спектр ГПМА наведено для порівняння пунктиром

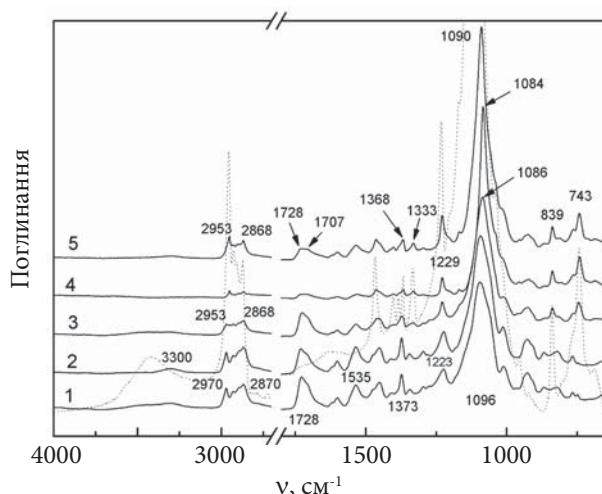


Рис. 9. ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням порушеного повного внутрішнього відображення (ФПЧ-ППВВ) вихідного напів-ВПС-15 (1) і нанокompозитів на його основі за різного вмісту ПОСС: 1 (2); 3 (3); 5 (4) та 10 мас. % (5); ІЧ-спектр ПОСС наведено для порівняння пунктиром

підтвердженням перебігу процесу радикальної полімеризації за рахунок розкриття подвійного зв'язку та утворення лінійного полімеру у складі напів-ВПС, тобто свідчить про перебіг реакції полімеризації ГПМА.

Вплив вмісту ПОСС на міжмолекулярні взаємодії в нанокompозитах на основі багато-

компонентної матриці, а саме напів-ВПС на основі ПУ та ПГПМА, дослідили методом ФПЧ-ППВВ. На рис. 9 наведені ФПЧ-ППВВ спектри вихідної напів-ВПС-15 і нанокompatитів на основі матриці напів-ВПС-15 за різного вмісту ПОСС. Спектр ПОСС також наведений на рис. 9 пунктиром для віднесення піків. Як видно з рисунка, відсутність NCO-піка за довжини хвилі 2275 см^{-1} у спектрах всіх нанокompatитів вказує на повну конверсію ізоціанатних груп.

Наявність ПОСС-вмісних структур у нанокompatитах на основі напів-ВПС-15 була підтверджена також наявністю смуг за частоти 1109 і 743 см^{-1} для Si–O–Si і Si–C валентних коливань і відповідних їм деформаційних за 839 і 1233 см^{-1} [40, 41]. З ІЧ-спектрів нанокompatитів на основі напів-ВПС-15 видно, що інтенсивність цих смуг зростає зі збільшенням вмісту ПОСС у структурі напів-ВПС-15 нанокompatиту. Це особливо помітно у спектрі напів-ВПС-15-10 (рис. 9, крива 5), де зростання інтенсивності валентних коливань CH_3 зі збільшенням вмісту ПОСС чітко відслідковується за положенням піка 2953 см^{-1} .

Наступна область, де вміст ПОСС істотно впливає на спектр нанокompatиту, лежить у діапазоні $1040\text{--}1150\text{ см}^{-1}$. Відомо, що в поліуретанах можуть утворюватись водневі зв'язки між активним атомом водню уретанової N–H групи та атомом кисню карбонільної C=O групи у жорстких сегментах або уретановими киснями в гнучких сегментах [42]. На рис. 9, криві 3–5 смуга асиметричних валентних C–O–C груп істотно зміщується у бік зменшення хвильових чисел від 1096 см^{-1} для вихідного напів-ВПС-15 до 1084 см^{-1} у напів-ВПС-15-5, що може бути наслідком збільшення участі C–O–C груп у формуванні водневих зв'язків [43]. Крім того, як ми бачимо зі спектрів у

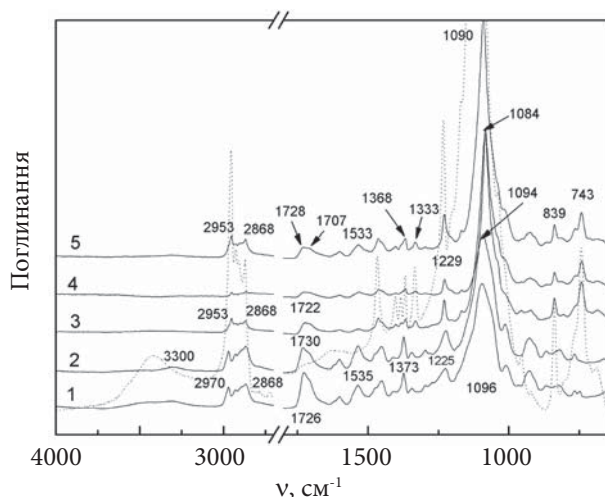


Рис. 10. ІЧ-спектри з Фур'є-перетворенням порушеного повного внутрішнього відображення (ФПЧ-ППВВ) вихідного напів-ВПС-30 (1) і нанокompatитів на його основі за різного вмісту ПОСС: 1 (2); 3 (3); 5 (4) та 10 мас. % (5); ІЧ-спектр ПОСС наведено для порівняння пунктиром

діапазоні $1640\text{--}1760\text{ см}^{-1}$, вихідна напів-ВПС-15 має широкий подвійний пік з максимумом близько 1730 см^{-1} , що характеризує водневі зв'язки в неупорядкованих областях [44]. У нанокompatиті напів-ВПС-15-10 чітко видно зниження і перерозподіл інтенсивностей цього піка на користь росту плеча піка за 1710 см^{-1} , що відповідає упорядкованим карбонільним групам, зв'язаним з воднем. Це вказує на те, що додавання ПОСС впливає на утворення водневих зв'язків у структурі нанокompatитів на основі матриці напів-ВПС-15, і вони стають більш упорядкованими зі збільшенням вмісту ПОСС. Отже, ФПЧ-ППВВ спектри чітко продемонстрували наявність ПОСС у нанокompatитах на основі напів-ВПС-15 і вплив вмісту ПОСС на структуру досліджених систем.

Таблиця 3. Ступінь зв'язування карбоксильних груп (R), ступінь поділу фаз (СПФ), ступінь змішування фаз (СЗФ) в нанокompatитах на основі ПУ/ПГПМА матриць

| Зразок | Вміст ПОСС, % | R | СПФ, % | СЗФ, % |
|-----------------|---------------|------|--------|--------|
| напів-ВПС-15 | 0 | 0,84 | 44,5 | 55,5 |
| напів-ВПС-15-1 | 1 | 0,81 | 43,8 | 56,2 |
| напів-ВПС-15-3 | 3 | 0,92 | 47,1 | 52,9 |
| напів-ВПС-15-5 | 5 | 1,00 | 50,0 | 50,0 |
| напів-ВПС-15-10 | 10 | 0,98 | 49,0 | 51,1 |
| напів-ВПС-30 | 0 | 0,86 | 45,1 | 54,9 |
| напів-ВПС-30-1 | 1 | 0,82 | 43,7 | 56,3 |
| напів-ВПС-30-3 | 3 | 1,03 | 50,4 | 49,6 |
| напів-ВПС-30-5 | 5 | 0,99 | 49,5 | 50,5 |
| напів-ВПС-30-10 | 10 | 0,95 | 48,2 | 51,8 |

На рис. 10 наведені ФПЧ-ППВВ спектри вихідної напів-ВПС-30 і нанокомпозитів на основі матриці напів-ВПС-30 за різного вмісту ПОСС. Спектр ПОСС також наведений на рис.10 пунктиром для віднесення піків. Видно, що спектр напів-ВПС-30 (рис. 10, крива 1) дещо відрізняється від спектра напів-ВПС-15 (рис. 9, крива 1). Відбувається зсув у бік зменшення хвильових чисел: максимуму подвійного піка в напів-ВПС-30 із 1730 до 1726 см^{-1} , а також максимуму піка, що належить до насичених С–Н симетричних і асиметричних валентних коливань метиленових груп (у діапазоні 2870–2970 см^{-1}) з 2870 до 2868 см^{-1} .

При введенні ПОСС у матрицю напів-ВПС-30 відбуваються процеси вбудовування нанонаповнювача в структуру поліуретану, як і при введенні ПОСС у напів-ВПС-15. Наявність ПОСС-вмісних структур у нанокомпозитах на основі напів-ВПС-30 підтверджується наявністю смуг за частоти 1109 і 743 см^{-1} для Si–O–Si і Si–C валентних коливань і відповідних їм деформаційних за 839 і 1233 см^{-1} . З ФПЧ-ППВВ-спектрів нанокомпозитів на основі напів-ВПС-30 видно, що інтенсивність цих смуг зростає зі збільшенням вмісту ПОСС у структурі нанокомпозиту. Це особливо помітно у спектрі напів-ВПС-30-10 (рис. 10, крива 5), де зростання інтенсивності валентних коливань CH_3 зі збільшенням вмісту ПОСС чітко відслідковується за положенням піка 2953 см^{-1} .

Як і для нанокомпозитів на основі поліуретанової матриці, для нанокомпозитів на основі матриць, синтезованих за принципом ВПС, були також проведені розрахунки за формулами 1–3 ступенів зв'язування карбоксильних груп (R), поділу фаз ($СПФ$) і змішування фаз ($СЗФ$) у нанокомпозитах. Результати розрахунків наведені в табл. 3. Видно, що із введенням 1 мас. % ПОСС у нанокомпозити на основі напів-ВПС-15 відбувається зменшення ступеня поділу фаз, порівняно з вихідною матрицею (табл. 3). З подальшим збільшенням вмісту ПОСС у нанокомпозитах на основі напів-ВПС-15 цей показник зростає.

Для нанокомпозитів на основі напів-ВПС-30 спостерігали аналогічні зміни показника $СПФ$: зменшення ступеня поділу фаз за низького вмісту (1 мас. %) ПОСС, порівняно з вихідною матрицею. Однак уже при введенні 3 мас. %

ПОСС у напів-ВПС-30 у нанокомпозитах спостерігали максимальне значення ступеня фазового поділу, на відміну від серії напів-ВПС-15 нанокомпозитів, де максимальні значення демонстрував зразок за вмісту 5 мас. % ПОСС. Загалом, зі збільшенням вмісту ПОСС в обох серіях напів-ВПС нанокомпозитів спостерігали зростання фазового поділу. Очевидно, що такий результат, на додаток до зростання жорсткості за рахунок кристалізації ПОСС, пов'язаний ще й із наявністю ОН-груп у структурі більш жорсткого лінійного компонента ППМА в напів-ВПС, які здатні утворювати нові водневі зв'язки з карбонільними групами (рис. 8).

Отже, ІЧ-спектри чітко продемонстрували наявність 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС у нанокомпозитах на основі напів-ВПС-15 і напів-ВПС-30, а також вплив його вмісту на системи міжмолекулярних водневих зв'язків між карбоксильною та аміною складовими уретанових груп у нанокомпозитах, структуру досліджених систем і на ступінь поділу фаз у системах.

Висновки

Синтезовано нанокомпозити на основі поліуретанової матриці та багатокомпонентних полімерних матриць, що склалися з поліуретану та полі(гідроксипропілметакрилату) за різного вмісту останнього, та 1,2-пропандіолізобутилового поліедричного олігомерного силсесквіоксану (1,2-пропандіолізобутил-ПОСС), який використовували як функціоналізований нанонаповнювач. Досліджено вплив вмісту 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС на міжмолекулярні взаємодії та структурні особливості нанокомпозитів методом ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням і порушеного повного внутрішнього відображення (ФПЧ-ППВВ). Дослідження термоотвердження модельної системи, що складалась з аддукта та 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС, дало можливість дійти висновку, що 1,2-пропандіолізобутил-ПОСС бере участь у реакції уретанотворення за рахунок однієї з кінцевих гідроксильних груп і вбудовується в полімерний ланцюг до міжвузлових ланок поліуретану. Дослідження нанокомпозитів на основі напів-ВПС-15 і напів-ВПС-30 методом

ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням продемонстрували наявність ПОСС у нанокompозитах і вплив його вмісту на структуру досліджених систем і на ступінь поділу фаз у системах. Останній «вбудовується» в полімерний

ланцюг до міжвузлових ланок поліуретану з додатковим утворенням складної системи міжмолекулярних водневих зв'язків між карбоксильною та аміною складовими уретанових груп у нанокompозитах.

REFERENCES

1. Liu S., Guo R., Li C., Lu C., Yang G., Wang F., Nie J., Ma C., Gao M. POSS hybrid hydrogels: A brief review of synthesis, properties and applications. *European Polymer Journal*, 2021, **143**, 110180. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110180>.
2. Zhang W., Camino G., Yang, R. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance. *Progress in Polymer Science*, 2017, **67**: 77–125. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.09.011>.
3. Lungu A., Cernescu A. I., Vlasceanu G. M., Florea N. M., Ionita M., Iovu H. 3D POSS cages decorated 2D graphenic sheets: A versatile platform for silicon-carbonaceous nano-additives design. *Composites Part B: Engineering*, 2021, **207**, 108578. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108578>.
4. Raftopoulos K. N., Pielichowski K. Segmental dynamics in hybrid polymer/POSS nanomaterials. *Progress in Polymer Science*, 2016, **52**: 136–187. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.003>.
5. Blanco I. Decomposition and ageing of hybrid materials with POSS. *Polymer/POSS nanocomposites and hybrid materials*. Kalia S., Pielichowski K. (eds.), Springer Nature Switzerland, 2018: 415–462. https://doi.org/10.1007/978-3-030-02327-0_13.
6. Ramachandran S., Muthukaruppan A. Porous hybrid materials with POSS. *Polymer/POSS nanocomposites and hybrid materials*. Kalia S., Pielichowski K. (eds.), Springer Nature Switzerland, 2018: 255–297. https://doi.org/10.1007/978-3-030-02327-0_8.
7. Pracella M. Polyolefins with POSS. *Polymer/POSS nanocomposites and hybrid materials*. Kalia S., Pielichowski K. (eds.), Springer Nature Switzerland, 2018: 129 dynamics in hybrid polymer/POSS nanomaterials. *Progress in Polymer Science*, 2016, **52**: 136–166. https://doi.org/10.1007/978-3-030-02327-0_4.
8. Kausar A. Design and synthesis of hybrid materials with POSS. *Polymer/POSS nanocomposites and hybrid materials*. Kalia S., Pielichowski K. (eds.), Springer Nature Switzerland, 2018: 27–44. https://doi.org/10.1007/978-3-030-02327-0_2.
9. Wang F., Wu Y., Huang Y., Liu L. Strong, transparent and flexible aramid nanofiber/POSS hybrid organic/inorganic nanocomposite membranes. *Comp. Sci. Tech.*, 2018, **156**: 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.016>.
10. Kazemi F., Mir Mohamad Sadeghi G., Kazem H.R. Synthesis and evaluation of the effect of structural parameters on recovery rate of shape memory polyurethane-POSS nanocomposites. *European Polymer Journal*, 2019, **114**: 446–451. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.12.041>.
11. Hebda E., Pielichowski K. Polyurethane/POSS hybrid materials. *Polymer/POSS nanocomposites and hybrid materials*. Kalia S., Pielichowski K. (eds.), Springer Nature Switzerland, 2018: 167–204. https://doi.org/10.1007/978-3-030-02327-0_5.
12. Rao Y. Engineering of interface in nanocomposites based on PU polymers. *Polyurethane Polymers*, 2017: 73–133. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804065-2.00003-6>.
13. Romo-Urbe A. Viscoelasticity and microstructure of POSS-methyl methacrylate nanocomposites. Dynamics and entanglement dilution. *Polymer*, 2018, **148**, 27–38. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.06.01>.
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. *Progress in Materials Science*, 2018, **97**: 230–282. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.001>.
15. Zhao H., She W., Shi D., Wu W., Zhang Q., Li R. K. Y. Polyurethane/POSS nanocomposites for superior hydrophobicity and high ductility. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 107441. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107>.
16. Çakmakçi E. POSS—Thermosetting polymer nanocomposites. *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymer Nanocomposites*, 2021: 127–175. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821347-6.00004-4>.
17. Wu W., Zhao W., Gong X., Sun Q., Cao X., Su Y., Yu B., Li R.K.Y., Vellaisamy R. A. L. Surface decoration of Halloysite nanotubes with POSS for fire-safe thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, **101**: 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.05.060>.
18. Madbouly S. A., Otaigbe J. U. Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films. *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**(12): 1283–1332. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.08.002>.

19. 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].
20. 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>.
21. 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>.
22. 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>.
23. 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>.
24. 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>.
25. 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>.
26. Wang W., Guo Y., Otaigbe J.U. The synthesis, characterization and biocompatibility of poly(ester urethane)/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. *Polymer*, 2009, **50**(24): 5749–5757. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.05.037>.
27. 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. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **117**(1): 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.05.006>.
28. 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**(13): 3350–3362. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.015>.
29. 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>.
30. Bellamy L.J. The infrared spectra of complex molecules, v. II. *Advances in infrared group frequencies*. 2nd ed. Chapman and Hall, London: Methuen, 1980: 299. <https://trove.nla.gov.au/version/12064222>.
31. Wamke A., Dopierala R., Prochaska K., Maciejewski H., Biadasz A., Dudkowiak A. Characterization of Langmuir monolayer, Langmuir–Blodgett and Langmuir–Schaefer films formed by POSS compounds. *Col Surf A*, 2015, **464**: 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.10.022>.
32. Jerman I., Koželj M., Orel B. The effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane dispersant and low surface energy additives on spectrally selective paint coatings with self-cleaning properties. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2010, **94**(2): 232–245. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.09.008>.
33. Maoz R., Sagiv J., Degenhardt J., Möhwald H., Quint P. Hydrogen-bonded multilayers of self-assembling silanes: structure elucidation by combined Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray scattering techniques. *Supramol. Sci.*, 1995, **2**(1): 9–24. [https://doi.org/10.1016/0968-5677\(96\)85635-5](https://doi.org/10.1016/0968-5677(96)85635-5).
34. Dittmar U., Hendan B.J., Florke U., Marsmann H.C. Funktionalisierte octa-(propylsilsesquioxane) (3- XC_3H_6)₈(Si_8O_{12}) modellverbindungen für oberflächenmodifizierte kieselgele. *J. Organomet. Chem.*, 1995, **489**(1–2): 185–194. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(94\)05100-P](https://doi.org/10.1016/0022-328X(94)05100-P).
35. Moon J.H., Seo J.S., Xu Y., Yang S. Direct fabrication of 3D silica-like microstructures from epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**(27): 4687–4691. <https://doi.org/10.1039/b901226e>.
36. Janowski B., Pielichowski K. Nanohybrid polyurethane/functionalized silsesquioxane systems. Part I. Structural investigations using FT-IR and NMR methods. *Polimery (Polska)*, 2012, **57**(7–8): 518–528.
37. Lipatov Yu.S., Shilov V.V., Gomza Yu.P., Kruglyak N.E. Rentgenograficheskiye sposoby issledovaniya polimernykh sistem. Kyiv: Naukova Dumka, 1982: 296.
38. Raftopoulos K.N., Pandis C., Apekis L., Pissis P., Janowski B., Pielichowski K., Jaczewska J. Polyurethane–POSS hybrids: Molecular dynamics studies. *Polymer*, 2010, **51**(3): 709–718. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.11.06>.
39. Mattia J., Painter P. A comparison of hydrogen bonding and order in a polyurethane and poly(urethane-urea) and their

- blends with poly(ethylene glycol). *Macromolecules*, 2007, **40**(5), 1546–1554. <https://doi.org/10.1021/ma0626362>.
40. 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): 177–182 [in Russian].
41. Karabanova L.V., Whitby R.L., Bershtein V.A., Korobeinyk A.V., Yakushev P.N., Bondaruk O.M., Lloyd A.W., Mikhailovsky S.V. The role of interfacial chemistry and interactions in the dynamics of thermosetting polyurethane-multiwalled carbon nanotube composites with low filler content. *Colloid Polym. Sci.*, 2013, **291**(3): 573–583. <https://doi.org/10.1007/s00396-012-2745-4>.
42. Karabanova L.V., Whitby R.L.D., Korobeinyk A., Bondaruk O., Salvage J.P., Lloyd A.W., Mikhailovsky S.V. Microstructure changes of polyurethane by inclusion of chemically modified carbon nanotubes at low filler contents. *Comp. Sci. Tech.*, 2012, **72**(8): 865–872. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.02.008>.
43. Pielichowski K., Njuguna J., Janowski B., Pielichowski J. Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-containing nanohybrid polymers. *Adv. Pol. Sci.*, 2006, **201**(1): 225–296. https://doi.org/10.1007/12_077.
44. Chang Z., Zhang M., Hudson A. G., Orler E. B., Moore R. B., Wilkes G. L., Turner S. R. Synthesis and properties of segmented polyurethanes with triptycene units in the hard segment. *Polymer*, 2013, **54**(26): 6910–6917. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.10.02>.

Received 02.11.2022

L.V. Karabanova,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

L.A. Honcharova,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

N.A. Busko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

S.M. Ostapiuk,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02155, Ukraine

THE STUDY OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN THE POSS-CONTAINING NANOCOMPOSITES BASED ON POLYURETHANE AND POLYURETHANE/POLY(HYDROXYPROPYL METHACRYLATE) MATRICES

The nanocomposites based on polyurethane matrix and multicomponent polymer matrices consisting of polyurethane and poly(hydroxypropyl methacrylate) with different contents of the last, and 1,2-propanediolisobutyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (1,2-propanediolisobutyl-POSS), which was used as a functionalized nanofiller, were synthesized. The influence of the content of 1,2-propanediolisobutyl-POSS on intermolecular interactions and structural features of the nanocomposites was investigated by the method of IR-spectroscopy with Fourier transformation and attenuated total reflection (FTIR-ATR). The study of thermal curing of the model system, which consists of the adduct of trimethylolpropane with toluene diisocyanate and 1,2-propanediolisobutyl-POSS, made it possible to conclude that 1,2-propanediolisobutyl-POSS participates in the reaction of urethane formation using of one of the terminal hydroxyl groups, and it is incorporated into the polymer chain between cross-linking of polyurethane networks. The investigation of multicomponent polymer matrices by FTIR-ATR spectroscopy was done and was shown that photopolymerization of second polymer poly(hydroxypropyl methacrylate) in the matrix of polyurethane was completed by the opening of a double bond and the formation of a linear polymer in the composition of semi-IPN. Studies of nanocomposites based on multicomponent polymer matrices consisting of polyurethane and poly(hydroxypropyl methacrylate) with 15 and 30 % of the last by FTIR-ATR spectroscopy demonstrated the presence of POSS in the nanocomposites and the influence of POSS content on the structure of the studied systems and on the degree of phase separation. The POSS is «embedded» into the polymer chain between cross-linking of the polyurethane networks, with the additional formation of a complex system of intermolecular hydrogen bonds between the carboxyl and amine components of urethane groups in the nanocomposites.

Keywords: nanocomposites, 1,2-propanediolisobutyl-POSS, polyurethane, poly(hydroxypropyl methacrylate), semi-interpenetrating polymer networks, FTIR-ATR spectroscopy.