



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.03.209>
UDC: 541.64:678.07:678.65

OLGA GRIGORYEVA^{1*} (ORCID: 0000-0003-1781-7124), **DIANA SHULZHENKO**¹ (ORCID: 0000-0002-5406-5235), **KRISTINA GUSAKOVA**¹ (ORCID: 0000-0002-0827-7042), **OLGA STAROSTENKO**¹ (ORCID: 0000-0002-0827-7042), **ANDRII PYLYPENKO**^{1,2**} (ORCID: 0000-0003-0538-1386), **ALEXANDER FAINLEIB**¹ (ORCID: 0000-0001-8658-4219), **DANIEL GRANDE**^{3***} (ORCID: 0000-0002-9987-9961)

¹Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48 Kharkivske Highway, Kyiv, 02155, Ukraine,

²Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, NAS of Ukraine,

³Université de Strasbourg, CNRS, Institut Charles Sadron UPR22, 23, rue du Loess, 67034 Strasbourg, France

*e-mail: grigoryevaolga@i.ua

**e-mail: pik70@ukr.net

***e-mail: daniel.grande@ics-cnrs.unistra.fr

EFFECT OF N-PHENYLAMINOPROPYL POLYHEADRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANE DISPERSION METHOD ON STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS FOR THERMOSTABLE POLYCYANURATE-BASED NANOCOMPOSITES

In this work, the effect of the method of dispersion of a reactive N-phenylaminopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (NPAP-POSS, 0.025 wt.%) with eight secondary amino groups, in dicyanate ester of bisphenol E (DCBE) on the chemical processes occurring in reactive DCBE/NPAP-POSS blends during dispersion, as well as on the chemical structure, viscoelastic, thermophysical, and thermal properties of heat-resistant organic-inorganic PCN/NPAP-POSS nanocomposites was investigated. The synthesis of the nanocomposite samples was carried out in two stages. In the first stage, to improve the efficiency of nanofiller dispersion, high-speed mechanical or ultrasonic mixing of NPAP-POSS with DCBE was used at different temperatures ($T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$), which ensured the chemical interaction of the components. In the second stage, PCN/NPAP-POSS nanocomposites were synthesized by in situ high-temperature reactive molding by dynamic heating the samples in the temperature range of $T = 20\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Using dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) for PCN/NPAP-POSS nanocomposites synthesized by high-speed mechanical or ultrasonic mixing at a temperature of $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, an unusually significant increase (by $26.5\text{--}28.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ compared to PCN) in the glass transition temperature (T_g) of the samples even at ultra-low NPAP-POSS content. This phenomenon demonstrates the so-called nanoscale effect. It was also found that the method of nanofiller dispersion affects the increase (compared to unfilled PCN) of the storage modulus (E') and other viscoelastic properties, as well as the apparent network density (ν) and the apparent average molecular weight (M_c) between crosslinks in the hybrid network matrix of the nanocomposites. Differential scanning calorimetry (DSC) also showed that the dispersion method changes the thermophysical properties of the synthesized PCN/NPAP-POSS nanocomposites. This effect is associated with the formation of additional organic-inorganic crosslinks due to the chemical embedding of NPAP-POSS nanoparticles and the formation of the hybrid PCN/NPAP-POSS network. Fourier transform infrared (FTIR), ^1H NMR, and ^{13}C NMR spectroscopy confirmed that during nanofiller dispersion in DCBE/NPAP-POSS reactive blends, a chemical interaction occurs between the $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ groups of DCBE and the secondary $-\text{NH}$ groups of NPAP-POSS. This interaction is confirmed by the appearance of corresponding absorption bands and signals (chemical shifts) in the spectra indicating the formation of intermediate isourea fragments and triazine rings of polycyanurates. It was concluded that ultrasonic dispersion of the nanofiller is the most effective under these synthesis conditions for PCN/NPAP-POSS nanocomposites as it ensures the highest degree of cyanate group conversion in DCBE at the final stages of synthesis (confirmed by DMTA data), thereby extending the range of working temperatures within which the samples retain their mechanical and physical properties. Using thermogravimetric analysis (TGA), it was found that all nanocomposites exhibit

Цитування: Grigoryeva Olga, Shulzhenko Diana, Gusakova Kristina, Starostenko Olga, Pylypenko Andrii, Fainleib Alexander, Grande Daniel. Effect of N-phenylaminopropyl polyheadral oligomeric silsesquioxane dispersion method on structure-property relationships for thermostable polycyanurate-based nanocomposites. *Polimernyi Zhurnal*. 2024. **46**, no. 3: 209—225. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.03.209>

© Publisher PH “Akadempriodyka” of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

high resistance to thermo-oxidative degradation ($T_d > 440$ °C), which is largely unaffected by the method of nanofiller dispersion and is determined by the chemical structure of the densely cross-linked PCN/NPAP-POSS hybrid network.

Keywords: organic-inorganic nanocomposites, hybrid polycyanurate network, polyhedral oligomeric silsesquioxane, chemical incorporation, viscoelastic properties, thermal stability.

УДК: 541.64:678.07:678.65

Ольга Григор'єва^{1*}, Діана Шульженко¹, Крістіна Гусакова¹, Ольга Старостенко¹, Андрій Пилипенко^{1,2**}, Олександр Файнлейб¹, Daniel Grande^{3***}

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,

²Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України,

³Université de Strasbourg, CNRS, Institut Charles Sadron UPR22, 23, rue du Loess, 67034 Strasbourg, France,

*e-mail: grigoryevaolga@i.ua

**e-mail: pik70@ukr.net

***e-mail: daniel.grande@ics-cnrs.unistra.fr

ВПЛИВ МЕТОДУ ДИСПЕРГУВАННЯ N-ФЕНІЛАМІНОПРОПІЛ ПОЛІЕДРАЛЬНОГО ОЛІГОМЕРНОГО СИЛСЕСКВІОКСАНУ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОСТІЙКИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІЦІАНУРАТУ

Досліджено вплив умов диспергування у диціановому естері бісфенолу Е (ДЦБЕ) реакційноздатного нанонаповнювача N-феніламінопропіл поліедрального олігомерного силсесквіоксану (NPAP-POSS, 0,025 мас.%), який містить вісім вторинних аміногруп, на хімічні процеси, що відбуваються у реакційних ДЦБЕ/NPAP-POSS сумішах під час диспергування, та на хімічну будову, в'язкопружні, теплофізичні й термічні властивості термостійких органо-неорганічних ПЦС/NPAP-POSS наноконкомпозитів. Синтез зразків наноконкомпозитів проводили у дві стадії: на першій стадії для підвищення ефективності диспергування нанонаповнювача застосували швидкісне механічне або ультразвукове змішування NPAP-POSS із ДЦБЕ за різних температур ($T = 65$ °C, $T = 165$ °C), які забезпечували хімічну взаємодію компонентів системи. На другій стадії ПЦС/NPAP-POSS наноконкомпозити синтезували методом *in situ* високотемпературного реакційного формування шляхом динамічного нагрівання зразків у інтервалі температур 20–300 °C. Методом динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА) для ПЦС/NPAP-POSS наноконкомпозитів, отриманих із застосуванням швидкісного механічного чи ультразвукового змішування за температури 65 °C, зафіксовано нетипово значне підвищення (на 26,5–28,5 °C порівняно з ПЦС) температури склування ($T_{ск}$) зразків за такого надмалого вмісту NPAP-POSS, що є проявом так званого наномасштабного ефекту. Встановлено також вплив методу диспергування нанонаповнювача на зростання (порівняно з ненаповненим ПЦС) модуля еластичності (E') та інших в'язкопружних характеристик і на величину уявної щільності сітки (ν) та уявну середню молекулярну масу (M_c) між вузлами гібридної сітки-матриці наноконкомпозитів. Методом ДСК виявлено також, що спосіб диспергування змінює теплофізичні характеристики синтезованих ПЦС/NPAP-POSS наноконкомпозитів. Такий ефект пов'язаний з появою додаткових органо-неорганічних вузлів за рахунок хімічного вбудовування наночастинок NPAP-POSS і з формуванням гібридної ПЦС/NPAP-POSS сітки. Методами Фур'є-трансмісійної інфрачервоної (ФТІЧ), ¹H та ¹³C ЯМР спектроскопії підтверджено, що в процесі диспергування нанонаповнювача в зразках реакційних сумішей ДЦБЕ/NPAP-POSS відбувається хімічна взаємодія між –O–C≡N групами ДЦБЕ та вторинними –NH групами NPAP-POSS, що підтверджується появою на спектрах відповідних смуг поглинання та сигналів (хімічних зсувів), які свідчать про утворення проміжних ізосечовинних фрагментів і триазинових циклів поліціануратів. Зроблено висновок, що ультразвукове диспергування нанонаповнювача найефективніше за таких умов синтезу ПЦС/NPAP-POSS наноконкомпозитів, оскільки на фінальних стадіях синтезу забезпечує найбільшу повноту конверсії ціанатних груп ДЦБЕ (підтверджено даними ДМТА), що розширює діапазон робочих температур, у межах якого зразки зберігають свої механічні й фізичні властивості. Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) встановлено, що всі зразки наноконкомпозитів характеризуються високою стійкістю до термоокиснювальної деструкції ($T_d > 440$ °C), яка фактично не залежить від способу диспергування нанонаповнювача і визначається хімічною будовою густо зшитої гібридної ПЦС/NPAP-POSS сітки.

Ключові слова: органо-неорганічні наноконкомпозити, гібридна поліціануратна сітка, поліедральний олігомерний силсесквіоксан, хімічне вбудовування, в'язкопружні властивості, термостійкість.

Вступ

Відомо, що органо-неорганічні полімерні нанокомпозити (ОНПНК) характеризуються посиленням комплексом фізико-хімічних характеристик, оскільки поєднують властивості органічної полімерної матриці (лінійної чи зшитої будови) та неорганічного або органо-неорганічного нанонаповнювача з розміром наночастинок до 100 нм [1–14]. ОНПНК, що містять як нанонаповнювач поліедральний олігомерний силесквіоксан (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS) [3–14], представляють особливий науковий і практичний інтерес, оскільки нанорозмірні (діаметром ~1–3 нм) молекули POSS, що складаються з неорганічного силесквіоксанового каркасу й органічного обрамлення ($[\text{RSiO}_{1.5}]_n$, де *R* – органічні інертні або реакційноздатні групи, прикріплені до атомів кремнію), здатні до контрольованого наномолекулярного дизайну полімерної матриці ОНПНК будь-якої хімічної будови. При цьому міцний неорганічний каркас POSS як армувальний компонент, зміцнює полімерну матрицю, а функціональні органічні групи з поверхні наночастинок POSS посилюють хімічну спорідненість з нею. За наявності на поверхні наночастинок POSS реакційноздатних груп (амінних, епоксидних, гідроксильних, ціанатних, алкільних тощо), під час ефективного диспергування нанонаповнювача або при *in situ* синтезі полімерної матриці, відбувається хімічне вбудовування (або прищеплення) функціоналізованих наночастинок POSS до полімерної матриці, що зумовлює її наноструктурування і формування ОНПНК. Нанометрична дисперсія (1–100 нм) і рівномірний розподіл неагрегованих наночастинок POSS у полімерній матриці, а також висока міжфазна адгезія є ключовими факторами для істотного підсилення властивостей POSS-вмісних ОНПНК і досягнення так званого наномасштабного ефекту – неадитивного синергічного зростання фізичних та/або хімічних характеристик у наноматеріалах [8].

Для запобігання агрегації наночастинок у POSS-вмісних ОНПНК і з метою підвищення їх фізико-механічних показників застосовують такі основні методи [7, 8]: функціоналізація поверхні наночастинок POSS; вибір оптимальної концентрації POSS; оптимізація методів

диспергування POSS.

Аналіз літератури [7–14] показав, що для POSS-вмісних нанокомпозитів на основі сітчастих полімерів найменш дослідженим залишається визначення впливу методів диспергування POSS на структуру та властивості таких систем. Наразі лише в кількох роботах [13, 14] досліджено це питання. Так, Mishra та Singh у роботі [13] дослідили вплив способу диспергування та вмісту гліцидил-функціоналізованого POSS (вміст 0,5–12 мас.%) на механічні й термічні властивості синтезованих зразків нанокомпозитів на основі епоксидної смоли SC79 (дигліцидиловий естер бісфенолу А). Для диспергування нанонаповнювача (за $T = 70^\circ\text{C}$) було застосовано три методи: механічне змішування (МЗ); МЗ з подальшим високошвидкісним диспергуванням (ВШД); МЗ з подальшою обробкою ультразвуком (УЗ). Автори встановили, що нанокомпозити, отримані з використанням МЗ+УЗ, показали найістотніше збільшення міцності при руйнуванні (на ~50 % за вмісту 8 мас.% POSS), модулів еластичності (на ~15 % за вмісту 3 мас.% POSS), пружності при вигині (на ~23 % за вмісту 1 мас.% POSS) і температури склування ($T_{\text{ск}}$, на ~10 °C за вмісту 5 мас.% POSS). Методом сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) було виявлено, що для нанокомпозитів за однакового вмісту POSS (8 мас.%), розміри його доменів найменші у зразках, отриманих методом МЗ+УЗ (4–6 нм), більші – методом МЗ+ВШД (8–10 нм) і найбільші – методом МЗ (~10–15 нм) [10]. Отримані результати автори пояснили конкуруванням двох факторів: утворенням гнучких доменів за рахунок взаємодії POSS–POSS; посиленням жорсткості полімерного ланцюга за рахунок хімічних зв'язків POSS–епоксидна смола, які забезпечують прищеплення жорстких силікатних клітин POSS до матриці.

В іншій роботі Mishra зі співавторами [14] дослідили вплив трьох різних розчинників (етанол, ацетон і толуол) на ступінь дисперсності в епоксидній смолі (на основі дигліцидилового естеру бісфенолу-*F*) наночастинок трисиланолфеніл POSS (TSP-POSS) і визначили відповідні зміни механічних і термічних властивостей синтезованих нанокомпозитів. На першому етапі TSP-POSS (0,5–8 мас.%) диспергували в розчиннику (УЗ, 20 кГц, 15 хв), затім змішували (МЗ, $T = 70^\circ\text{C}$, 12 год, 200 об/хв) з

епоксидною смолою, а на останній стадії синтез нанокompозитів вели 24 год за $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ і 6 год за $T = 121\text{ }^{\circ}\text{C}$. Встановлено, що застосування етанолу для диспергування TSP-POSS (5 мас.%) в епоксидній смолі істотно підвищило тріщиностійкість і модуль пружності синтезованих нанокompозитів (на 80 і 25 % відповідно, порівняно з ненаповненим зразком), що автори пов'язали з полярністю етанолу, яка зумовила кращий ступінь дисперсності нанонаповнювача. Проте нанокompозити, отримані диспергуванням TSP-POSS у неполярному толуолі, не продемонстрували істотної зміни механічних властивостей через утворення агломератів (підтверджено методом СЕМ). Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є (ФТІЧ) виявила, що під час синтезу TSP-POSS хімічно взаємодіяв з епоксидною смолою.

Слід зазначити, що сучасні високотехнологічні галузі промисловості потребують ОНПНК, здатних зберігати основні фізико-хімічні властивості в широкому діапазоні температур, щонайменше до $T = 250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким вимогам відповідають POSS-вмісні ОНПНК, у яких матрицею є поліціануратна сітка (ПЦС), синтезована з ціаноестерних смол (ЦЕС) різної хімічної будови [10, 11, 15–30]. Наноматеріали й виробни на основі ПЦС/POSS ОНПНК мають цінний комплекс фізико-хімічних властивостей: високу термо- й хімічну стійкість, високі модулі пружності (E') та температуру склування ($T_{\text{ск}}$), високу адгезію до металів і сплавів, вугле- і скловолокна, низькі діелектричні втрати тощо. Це робить їх придатними для застосування як герметики, компаунди, клеї, в'язучі у високотехнологічних галузях промисловості: мікроелектроніці, аерокосмічній, мембранній індустрії, наномедицині, для виготовлення сонячних панелей тощо [27, 31].

Наскільки нам відомо з літературних джерел, досі немає досліджень щодо визначення впливу методу диспергування POSS на властивості ПЦС/POSS нанокompозитів. Тому представляло науковий інтерес дослідити можливість регулювання й поліпшення властивостей ПЦС/POSS нанокompозитів шляхом варіювання методів диспергування нанонаповнювача. У наших попередніх роботах [22, 29, 30] встановлено, що вже за надмалого вмісту ($\ll 1,0$ мас.%) наночастинок POSS різної хімічної будови істотно зростає швидкість поліциклотримери-

зації диціанового естеру бісфенолу Е (ДЦБЕ) при синтезі ПЦС матриці, що зумовило неадитивне значне поліпшення фізико-механічних характеристик цих зразків.

Тому метою цієї роботи було визначення впливу способу диспергування у ДЦБЕ *N*-феніламінопропіл POSS (NPAP-POSS) на хімічні процеси, які відбуваються у вихідних реакційних ДЦБЕ/NPAP-POSS сумішах під час диспергування, та на хімічну будову, в'язкопружні, теплофізичні й термічні властивості органо-неорганічних ПЦС/NPAP-POSS нанокompозитів.

Експериментальна частина

Для синтезу ПЦС було використано мономер 1,1-біс(4-ціанатофеніл)етан (диціановий естер бісфенолу Е, ДЦБЕ, PRIMASET™ LECy Lonza, Швейцарія) з $M_w = 264$ г/моль і $\rho_{20^{\circ}\text{C}} = 1,180$ г/см³. Як нанонаповнювач використовували *N*-феніламінопропіл поліедральний олігомерний силсесквиоксан (NPAP-POSS, Hybrid Plastics Inc., США) з $M_w = 1490$ г/моль і $\rho_{20^{\circ}\text{C}} = 1,200$ г/см³ та середнім діаметром наночастинок $\sim 1\text{--}3$ нм. Вміст нанонаповнювача в синтезованих ПЦС/NPAP-POSS нанокompозитах становив 0,025 мас.% (const).

Синтез зразків нанокompозитів здійснювали методом *in situ* у дві стадії. На першій стадії для підвищення ефективності диспергування нанонаповнювача було застосовано такі методи: швидкісне механічне змішування (МЗ) за $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$; швидкісне механічне змішування за $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$; ультразвукове змішування (УЗ) за $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Умови диспергування нанонаповнювача у ДЦБЕ наведено в табл. 1. Передбачалося, що обрані температури забезпечать хімічну взаємодію між ціанатними групами ДЦБЕ та вторинними аміногрупами NPAP-POSS на стадії диспергування. Для швидкісного механічного змішування компонентів була застосована магнітна мішалка "VELP Scientifica Magnetic stirrer with heating AREX" (VELP Scientifica, Італія), а ультразвукове змішування компонентів виконували з використанням ультразвукової бані BANDELIN SONOREX RK 31 H (BANDELIN electronic GmbH & Co. KG, Німеччина).

На другій стадії синтез нанокompозитів здійснювали методом *in situ* таким чином. Отримані гомогенні (прозорі) розчини ДЦБЕ/

Таблиця 1. Методи диспергування NPAP-POSS (0,025 мас.%) у ДЦБЕ на першій стадії синтезу зразків

Наноккомпозит	Диспергування			
	Метод	Швидкість (частота)	Час, хв	<i>T</i> , °C
ПЦС/NPAP-POSS _{МЗ(165)}	МЗ ^{а)}	1300 об/хв	120	165
ПЦС/NPAP-POSS _{МЗ(65)}	МЗ	1300 об/хв	120	65
ПЦС/NPAP-POSS _{УЗ(65)}	УЗ ^{б)}	35 кГц	120	65

^{а)} МЗ – механічне змішування; ^{б)} УЗ – ультразвукове змішування.

NPAP-POSS виливали на скляні пластини, оброблені антиадгезійною речовиною (диметилдихлорсилан), які потім нагрівали в динамічному режимі за швидкості 0,5 °C/хв у діапазоні температур 20–300 °C впродовж ~560 хв, використовуючи програмовану терморегульовану шафу («Memmert UNP», Німеччина). Отримані плівки ПЦС/NPAP-POSS наноккомпозитів були прозорі та мали товщину 0,61–0,65 мм. Для порівняння синтезовано зразок індивідуальної ПЦС за аналогічних умов.

З метою виявлення впливу методу диспергування (табл. 1) нанонаповнювача на хімічні процеси під час змішування компонентів, а також на морфологію та термічні властивості синтезованих наноккомпозитів, для низки зразків було збільшено вміст NPAP-POSS до 10,0 мас.%. Для цих зразків NPAP-POSS попередньо розчиняли у хлороформі (за *T*=20 °C), затим змішували у відповідній пропорції з ДЦБЕ. Умови диспергування нанонаповнювача й синтезу наноккомпозитів були аналогічні наведеним вище.

В'язкопружні властивості ПЦС/NPAP-POSS наноккомпозитів досліджували методом ДМТА, використовуючи аналізатор “TA Instruments DMA Q800”, вимірювання проводили з амплітудою деформації 5 мкм за частоти 10 Гц. Зразки розміром 40×6×0,6 мм нагрівали за швидкості 3 °C/хв у температурному діапазоні 150–350 °C. Температуру склування зразків (*T*_{ск}) визначали за максимумом залежності $\tan \delta = f(T)$. З механічних характеристик, отриманих методом ДМТА, та з застосуванням кінетичної теорії високоеластичності Флорі–Ренера [32] для сітчастих полімерних систем (за якою модуль пружності *E'* зшитої полімерної сітки пропорційний щільності сітки) було розраховано уявну щільність сітки (*v*, відповідає кількості вузлів сітки на одиницю об'єму) та уявну середню молекулярну масу між вузлами сітки (*M*_с, характеризує середню кількість мо-

номерних ланок між зшивками). Величини *v* та *M*_с для всіх зразків було розраховано за формулою Флорі (рівняння 1) [32] та формулою Тобольського (рівняння 2) [33]:

$$v = E/3RT \text{ (моль/м}^3\text{)}, \quad (1)$$

$$M_c = 3RT/E \text{ (г/моль)}, \quad (2)$$

де: *E'* – модуль пружності (Па), визначений в ділянці високоеластичності сітчастих зразків за температури *T*_{ск(*E'*)} + 25 °C; *R* – універсальна газова стала (8,314 Дж/моль·К); *T* – абсолютна температура (К), за якої визначено величину *E'* (відповідає *T*_{ск(*E'*)} + 25 °C); *ρ* – густина (г/см³) зразка за температури *T* = 25±0,5 °C. Коефіцієнт 3 відповідає тривимірній природі полімерної сітки. Величину *T*_{ск(*E'*)} визначали в точці максимуму на кривій залежності *E'* = *f*(*T*), яка також відповідає середині переходу на кривій залежності *E'* = *f*(*T*).

Густину (*ρ*) зразків визначали методом гідростатичного зважування в ізооктані за *T*=25±1,0 °C за методикою [34].

Теплофізичні властивості зразків досліджували, використовуючи диференціальний сканувальний калориметр TA Instruments DSC Q2000, зразки масою 15–20 мг нагрівали в температурному інтервалі від 20 до 350 °C за швидкості нагрівання 20 °C/хв в атмосфері азоту.

Хімічну будову зразків визначали методом ФТІЧ спектроскопії, ІЧ-спектри реєстрували на спектрометрі “Bruker Tensor 37” у середній спектральній ділянці хвильових чисел 4000–600 см⁻¹ із роздільною здатністю 4 см⁻¹ та з використанням кристалічного броміду калію (KBr). Спектри індивідуальних ДЦБЕ та NPAP-POSS досліджували на поверхні сольового кристалу NaCl, при цьому ДЦБЕ попередньо плавляли за *T*=50 °C, а NPAP-POSS розчиняли в хлороформі (CHCl₃) за *T*=30 °C. Після першої стадії синтезу (за умов, наведених у табл. 1) спектри зразків, а саме ДЦБЕ та сумішей ДЦБЕ/NPAP-POSS за вмісту 0,025

або 10,00 мас.% нанонаповнювача, також досліджували на поверхні кристалу NaCl. Ступінь конверсії (α) ціанатних груп під час поліциклотримеризації ДЦБЕ й синтезу зразків визначали шляхом контролю зменшення інтенсивності смуг поглинання з максимумами за $\nu \sim 2266\text{--}2237\text{ см}^{-1}$, які відповідають валентним коливанням $\text{--C}\equiv\text{N}$ зв'язку ціанатних ($\text{--O--C}\equiv\text{N}$) груп ДЦБЕ. Розрахунки проводили за рівнянням (3), при цьому як внутрішній стандарт використовували смугу поглинання, яка відповідає деформаційним коливанням C–H-груп бензольних циклів з максимумом за $\nu \sim 1014\text{ см}^{-1}$ [31]:

$$\alpha(t) = 1 - I(t)_{2266} / I(0)_{2266} \cdot I(t)_{1014} / I(0)_{1014} \cdot 100\%, \quad (3)$$

де: $I(t)_{2266}$ і $I(0)_{2266}$ – інтенсивність смуги поглинання валентних коливань зв'язку $\text{--C}\equiv\text{N}$ ціанатних груп ДЦБЕ, а $I(t)_{1014}$ і $I(0)_{1014}$ – інтенсивність смуги поглинання деформаційних коливань C–H-груп бензольних циклів відповідно в момент часу реакції (t) та у вихідному зразку ($t = 0$). Похибка методу ФТІЧ дорівнювала $\pm 1\text{--}2\%$.

Спектри ядерного магнітного резонансу ^1H (400 МГц) та ^{13}C (100,6 МГц) ЯМР були записані на Bruker Avance III HD 400 NMR Spectrometer із використанням CDCl_3 . Відповідні теоретичні спектри для досліджених зразків (складу 1/1) були побудовані з використанням програми ACD/Labs Freeware, V.6.0. Для виявлення можливої хімічної взаємодії між аміно-групами АРІВ-POSS і ціанатними групами ДЦБЕ (яка починається вже за $T = 25\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$), вміст АРІВ-POSS у реакційній суміші було збільшено до 10 мас.%, при цьому АРІВ-POSS спочатку розчиняли в хлороформі, вручну інтенсивно змішували з ДЦБЕ до отримання гомогенного розчину, затим випаровували розчинник і суміш залишали на ~ 8 год за $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

ДЦБЕ. ^1H NMR (400 МГц, CDCl_3), δ (ppm): 7.24–7.11 (m, 8H, $\text{H}_{1+2+3+4}$), 4.14 (q, 1H, H_5), 1.57 (d, 3H, H_6). ^{13}C NMR (101 МГц, CDCl_3), δ (ppm): 151.32 (C_6), 144.46 (C_3), 129.51 (C_{2+4}), 115.43 (C_{1+5}), 108.81 (C_9), 43.34 (C_7), 21.86 (C_8).

НРАР-POSS: ^1H NMR (400 МГц, CDCl_3), δ (ppm): 7.10–7.06 (m, 2H, H_2), 6.62–6.58 (m, 2H, H_1), 6.49–6.44 (m, 2H, H_3), 3.49 (s, 1H, H_4), 2.97–2.92 (m, 2H, H_5), 1.01–0.97 (m, 2H, H_6), 0.63–0.52 (m, 2H, H_7). ^{13}C NMR (101 МГц, CDCl_3), δ (ppm): 148.26 (C_4), 129.32 (C_2), 117.20 (C_1), 112.71 (C_3), 46.18 (C_5), 22.91 (C_6), 22.76, 9.94 (C_7).

Стійкість до термічної деструкції зразків

ПЦС і ПЦС/НРАР-POSS нанокмполімерів досліджували методом ТГА (в атмосфері повітря) на термогравіметричному аналізаторі TA Instruments TGA Q50 у температурному інтервалі від 20 до 800 $^\circ\text{C}$ за швидкості нагрівання зразків 20 $^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Результати дослідження та їх обговорення

Нещодавно у роботі [30] було досліджено зміни основних кінетичних характеристик *in situ* реакційного формування ПЦС/НРАР-POSS нанокмполімерів, що містили 0,05–1,00 мас.% нанонаповнювача; методами ФТІЧ і динамічної ДСК було зафіксовано каталітичний ефект НРАР-POSS, зумовлений тим, що під час синтезу відбуваються як поліциклотримеризація ДЦБЕ, так і хімічна взаємодія $\text{--O--C}\equiv\text{N}$ -груп ДЦБЕ з вторинними --NH-- групами НРАР-POSS. Хімічна взаємодія зумовлює вбудовування наночастинок НРАР-POSS у гібридну поліціануратну сітку, яка формується. Згідно з моделлю Bauer J. і Bauer M. [35], процес відбувається у три стадії з утворенням проміжних ізосечовинних фрагментів, при цьому на третій стадії процес поліциклотримеризації супроводжується замиканням триазинового циклу поліціануратної сітки з одночасним видаленням наночастинок НРАР-POSS, або формуванням гібридної ПЦС/НРАР-POSS сітки з видаленням молекули моноціанату бісфенолу [30].

Очевидно, що спосіб диспергування нанонаповнювача у ДЦБЕ може істотно впливати як на хімізм зазначених процесів при синтезі ПЦС/НРАР-POSS нанокмполімерів, так і на комплекс їхніх властивостей. Тому в цій роботі досліджено вплив способу диспергування нанонаповнювача (0,025 мас.%) на властивості ПЦС/НРАР-POSS нанокмполімерів, які зумовлені змінами хімічної будови зразків уже на першій стадії синтезу.

На рис. 1 подані криві температурної залежності модулів пружності (E' , рис. 1а), модулів втрат (E'' , рис. 1б) і $\tan \delta$ (рис. 1в), основні в'язкопружні характеристики досліджених зразків наведено в табл. 2. Проведені дослідження показали, що спосіб диспергування нанонаповнювача в ДЦБЕ навіть за невеликого його вмісту (0,025 мас.%) істотно, але по-різному, впливає на в'язкопружні властивості

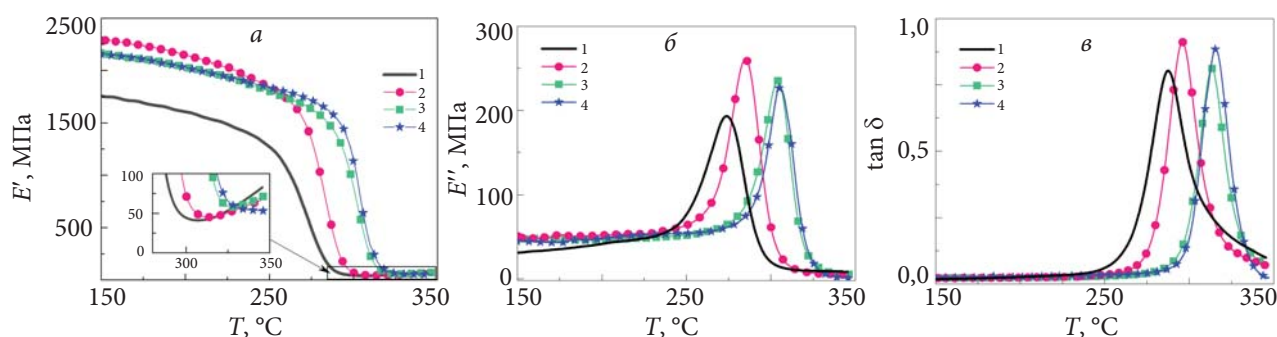


Рис. 1. Вплив умов диспергування нанонаповнювача на температурну залежність (а) модуля пружності E' (у вставці збільшення для області $T = 275\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$); (б) модуля втрат E'' ; (в) тангенса кута механічних втрат $\tan \delta$ для зразків: 1 – ПЦС; 2 – ПЦС/НРАР-POSS_{МЗ(165)}; 3 – ПЦС/НРАР-POSS_{МЗ(65)}; 4 – ПЦС/НРАР-POSS_{УЗ(65)}

синтезованих ПЦС/НРАР-POSS нанокompозитів. Порівняно з ненаповненою ПЦС це проявляється передусім значним зростанням практично в усьому діапазоні температур значень E' (рис. 1а) та зсуву в бік вищих температур кривих температурної залежності E'' і $\tan \delta$ (рис. 1б, в). Він зумовлює збільшення значень $T_{\text{ск}}$ для всіх зразків нанокompозитів (табл. 2), що буде детально проаналізовано нижче. Чітко видно (рис. 1а), що найбільше значення E' в ділянці склоподібного стану фіксується для зразка ПЦС/НРАР-POSS_{МЗ(165)} і послідовно зменшується у зразках ПЦС/НРАР-POSS_{МЗ(65)}, ПЦС/НРАР-POSS_{УЗ(65)} і ПЦС. Розрахунки показали, що порівняно з ненаповненим ПЦС величина E' у зразках нанокompозитів за $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 2) більша на ~ 30 , ~ 23 і $\sim 23\%$ відповідно для нанокompозитів складу ПЦС/НРАР-POSS_{МЗ(165)}, ПЦС/НРАР-POSS_{МЗ(65)} і ПЦС/НРАР-POSS_{УЗ(65)}. Отже швидкісне механічне диспергування нанонаповнювача за $T = 165\text{ }^\circ\text{C}$ здатне забезпечити найвищі значення E' (за $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$) при синтезі ПЦС/НРАР-POSS

нанокompозитів.

З рис. 1 видно також, що ділянка склоподібного стану найменша у ПЦС ($T < 255\text{ }^\circ\text{C}$) і послідовно збільшується у зразках ПЦС/НРАР-POSS_{МЗ(165)} ($T < 270\text{ }^\circ\text{C}$), ПЦС/НРАР-POSS_{МЗ(65)} ($T < 290\text{ }^\circ\text{C}$) і ПЦС/НРАР-POSS_{УЗ(65)} ($T < 294\text{ }^\circ\text{C}$). Отже, на відміну від ненаповненої ПЦС, всі зразки ПЦС/НРАР-POSS нанокompозитів мають ширший діапазон робочих температур, у межах якого зберігають свої механічні й фізичні властивості, при цьому спосіб диспергування нанонаповнювача, як видно, впливає на ширину цього діапазону: найширший діапазон робочих температур має зразок ПЦС/НРАР-POSS_{УЗ(65)}, а найвужчий – ПЦС/НРАР-POSS_{МЗ(165)}.

З наведених даних (рис. 1а, вставка) видно також, що при нагріванні в інтервалі $T > 300\text{ }^\circ\text{C}$ підвищення значень E' фіксується для всіх зразків, за винятком ПЦС/НРАР-POSS_{УЗ(65)} нанокompозиту. Це, безумовно, пов'язано з так званою постполімеризацією сітчастих полімерів [27, 31], яка виникає при нагріванні зразків

Таблиця 2. Вплив умов диспергування нанонаповнювача на основні в'язкопружні характеристики ПЦС/НРАР-POSS нанокompозитів

Зразок	E' , МПа	$T_{\text{ск}}$, $^\circ\text{C}$	h_{max}	$W_{1/2h}$, $^\circ\text{C}$	S , $^\circ\text{C}$	E'' , МПа
	($T=150\text{ }^\circ\text{C}$)	($\tan \delta$)	($\tan \delta$)	($\tan \delta$)	($\tan \delta$)	(за $T_{\text{ск}}$)
ПЦС/НРАР-POSS _{МЗ(165)}	2286	296,0	0,91	21	28	260,6
ПЦС/НРАР-POSS _{МЗ(65)}	2163	313,6	0,81	19	23	235,1
ПЦС/НРАР-POSS _{УЗ(65)}	2160	315,6	0,89	19	23	226,8
ПЦС	1754	287,1	0,83	26	35	194,3

E' – модуль пружності; $T_{\text{ск}}$ – температура склування (за $\tan \delta$); h_{max} – висота максимуму $\tan \delta$; $W_{1/2h}$ – ширина на половині висоти максимуму $\tan \delta$; S – площа під максимумом $\tan \delta$; E'' – модуль втрат.

після їх розклування й відповідного підвищення рухливості кінетичних сегментів макромолекул, що зумовлює зняття стеричних перешкод для хімічної взаємодії залишкових функціональних груп, які ще здатні реагувати. Як результат, щільність зшивання у сітчастих полімерах підвищується [27]. Відсутність ефекту постполімеризації в інтервалі $T > 300$ °C у зразка ПЦ/НРАР-POSS_{у3(65)} свідчить про те, що ультразвукове диспергування наноаповнювача забезпечує максимально можливу повноту конверсії ціанатних груп ДЦБЕ при подальшому синтезі цього нанокompозиту.

Очевидно, що наведені результати можна пояснити особливостями ультразвукового диспергування [36] наноаповнювача в мономері ДЦБЕ, під час якого високочастотні ультразвукові хвилі швидко створюють зони високого й низького тиску, що зумовлює утворення безлічі мікропухирців, які швидко колапсують (явище кавітації) під впливом тиску, створюючи мікроудари з високою енергією. Ці мікроудари спричиняють локальне підвищення температури й тиску, що сприяє активації поверхні наночастинок NPAP-POSS і, отже, посиленню їхньої реакційної здатності, руйнуванню агрегатів, поліпшенню однорідності диспергування наноаповнювача в ДЦБЕ тощо. Все це полегшує хімічну взаємодію між функціональними групами компонентів і підвищує кінцеву конверсію ціанатних груп. Як наслідок – у цього зразка відсутній ефект постполіциклотримеризації.

Як зазначено вище, спосіб диспергування наноаповнювача має також істотний вплив на величину T_{ck} зразків нанокompозитів (рис. 1в, табл. 2). Так для зразка ПЦ/НРАР-POSS_{у3(65)} фіксується найвище значення $T_{ck} = 315,6$ °C, яке на 28,5 °C більше порівняно з ненапов-

неним ПЦС ($T_{ck} = 287,1$ °C). Для двох інших зразків нанокompозитів величина T_{ck} дещо менша, але залишається вищою порівняно з T_{ck} ПЦС: на 26,5 °C для ПЦС/НРАР-POSS_{М3(65)} і на 8,9 °C для ПЦС/НРАР-POSS_{М3(165)}. Тобто застосування ультразвукового методу диспергування наноаповнювача у ДЦБЕ за обраних умов дає змогу отримати ПЦС/НРАР-POSS нанокompозити з високою T_{ck} , що є результатом впливу цього методу диспергування, за якого додатково активується поверхня наночастинок, що згодом полегшує хімічне вбудовування їх у ПЦС матрицю і формування гібридної органо-неорганічної сітки, гальмує рухливість міжвузлових кінетичних сегментів і, отже, підвищує T_{ck} зразків [37, 38].

З даних табл. 2 видно також, що ширина максимуму кута механічних втрат ($W_{1/2h}$) менша для всіх нанокompозитів порівняно з ПЦС, що, як відомо [37], вказує на кращий розподіл поперечних зв'язків у сітчастих полімерах і зумовлює формування більш однорідної структури сітки, що зменшує варіації температур склування кінетичних сегментів макроланцюгів компонентів системи. Зниження площі (S) під максимумом $\tan \delta$, що також фіксується для нанокompозитів (табл. 2), свідчить про менші втрати на внутрішнє тертя і дисипацію енергії, оскільки зразки стали жорсткішими за рахунок зменшення мобільності полімерних ланцюгів. Це все зумовлює поліпшення механічної міцності та зниження механічних втрат, що робить зразки нанокompозитів стійкішими до деформації порівняно з ненаповненою ПЦС.

За рівняннями 1 і 2 було обчислено величини уявної щільності зшивання (ν) гібридної сітки-матриці та уявної молекулярної маси між вузлами зшивання сітки (M_c), отримані

Таблиця 3. Вплив умов диспергування наноаповнювача на величини ν і M_c для ПЦС/НРАР-POSS нанокompозитів

Зразок	E' , МПа (за $T_{ck} + 25$ °C)	T_{ck} , °C (за E'')	$T_{ck} + 25$ °C, К	ρ , г/см ³	ν , моль/м ³	M_c , г/моль
ПЦС/НРАР-POSS _{М3(165)}	45	285	583	1,246	3068	403
ПЦС/НРАР-POSS _{М3(65)}	56	304	602	1,246	3730	334
ПЦС/НРАР-POSS _{у3(65)}	57	306	604	1,246	3865	329
ПЦС	41	274	572	1,254	2 849	436

E' – модуль пружності, T_{ck} – температура склування (за E''), ρ – густина, ν – уявна щільність сітки (кількість вузлів сітки на одиницю об'єму), M_c – уявна середня молекулярна маса між вузлами сітки.

дані подані в табл. 3. Можна зробити висновок, що ν гібридної сітки-матриці в нанокompозитах справді вища порівняно з ненаповненим ПЦС ($\nu=2849$ моль/м³), причому серед зразків нанокompозитів найвищу величину ν , як і очікувалося, має зразок ПЦС/NPAP-POSS_{у3(65)} ($\nu = 3865$ моль/м³), а найнижчу – ПЦС/NPAP-POSS_{М3(165)} ($\nu=3068$ моль/м³). Водночас обчислена величина M_c для ненаповненого ПЦС, як і передбачалося, виявилася найбільшою ($M_c = 436$ г/моль) і закономірно зменшувалася для зразків нанокompозитів у ряду ПЦС/NPAP-POSS_{М3(165)} > ПЦС/NPAP-POSS_{М3(65)} > ПЦС/NPAP-POSS_{у3(65)} (табл. 3).

Отже, змінюючи спосіб диспергування нанонаповнювача у ДЦБЕ на першій стадії синтезу нанокompозитів, можна контролювано (в певних межах) регулювати щільність гібридної сітки (ν) та відстань між вузлами сітки (M_c) у ПЦС/NPAP-POSS нанокompозитах (табл. 3) і, отже, змінювати й поліпшувати їхні в'язкопружні властивості (табл. 2).

Відзначимо, що для індивідуальної ПЦС теоретично обчислена (програма ACD/ChemSketch) величина уявної молекулярної маси між вузлами зшивання сітки $M_c = 212$ г/моль, а для зразка ПЦС/NPAP-POSS, в якому молекула NPAP-POSS хімічно вбудована у ПЦС, теоретична величина $M_c = 251$ г/моль. Порівняння теоретичних та експериментальних величин M_c чітко вказує на те, що в усіх досліджених зразках уявна частота вузлів сітки (яка тим більша, чим менша величина M_c) не досягла теоретичного максимуму, при цьому для ненаповненої ПЦС уявна частота вузлів сітки менша за теоретичну у 2,1 раза, а, наприклад, для ПЦС/NPAP-POSS_{у3(65)} нанокompозиту – лише в 1,3 раза. Тобто хімічне вбудовування всього 0,025 мас.% NPAP-POSS істотно збільшує кількість вузлів гібридної сітки в усіх синтезованих ПЦС/NPAP-POSS нанокompозитах, яка також варіюється залежно від способу диспергування нанонаповнювача. Збільшення щільності поперечних зв'язків у січастих полімерах зумовлює збільшення жорсткості та стабільності, що знижує механічні втрати й робить матеріали та вироби на їх основі стійкішими до механічної деформації [37, 38].

У підсумку, в цій роботі виявлено так званий наноефект (наномасштабний ефект)

[39], який тут полягає в нетипово значному підвищенні величин E' , E'' і T_{ck} за надмалого вмісту (0,025 мас.%) нанонаповнювача для ПЦС/NPAP-POSS_{у3(65)} та ПЦС/NPAP-POSS_{М3(65)} нанокompозитів. Очевидно, що цей факт має бути результатом як хімічної взаємодії аміногруп наночастинок NPAP-POSS із ціанатними групами ДЦБЕ та формування гібридної органо-неорганічної ПЦС/NPAP-POSS сітки, яке було встановлено нами у роботі [30], так і результатом якісного диспергування нанонаповнювача, яке забезпечило рівномірний розподіл наночастинок NPAP-POSS в об'ємі гібридної сітки. Останнє підтверджено методом СЕМ (фото не наводяться): в усіх зразках нанокompозитів незалежно від способу диспергування було зафіксовано відсутність агрегування наночастинок NPAP-POSS за вмісту 0,025 мас.%.

Результати, отримані методом ДМТА, підтверджують дані ДСК (рис. 2, табл. 4). Для порівняння дослідили також зразок ПЦС/NPAP-POSS_{М3(25)}, отриманий механічним змішуванням компонентів за $T = 25$ °С, зразок синтезували за аналогічних умов. Чітко видно, що метод диспергування нанонаповнювача навіть за вмісту 0,025 мас.% NPAP-POSS впливає на теплофізичні характеристики досліджених нанокompозитів: це проявляється у зміні всіх теплофізичних характеристик зразків (табл. 4). При цьому величина T_{ck} для зразків нанокompозитів (за винятком ПЦС/NPAP-POSS_{М3(25)}) вища порівняно зі зразком ненаповненого ПЦС, а величина стрибка теплоємності (ΔC_p) – менша, ніж у ПЦС, що, як зазначалося вище, пов'язане з хімічним вбудовуванням наночастинок NPAP-POSS у ПЦС і, отже, формуванням додаткових вузлів сітки, які гальмують рухливість сегментів макромолекул гібридної сітки. Для зразка ПЦС/NPAP-POSS_{М3(25)}, навпаки, спостерігається зменшення величини T_{ck} і збільшення величин ΔT_{ck} та ΔC_p порівняно з ПЦС та іншими зразками нанокompозитів (табл. 4), що можна пояснити певним розупорядкуванням структури гібридної сітки внаслідок нерівномірного диспергування наночастинок нанонаповнювача при механічному змішуванні з ДЦБЕ на першій стадії синтезу. Як і очікувалося, величина T_{ck} зменшується в ряду нанокompозитів ПЦС/NPAP-POSS_{у3(65)} > ПЦС/NPAP-POSS_{М3(65)} > ПЦС/NPAP-POSS_{М3(165)} > ПЦС/NPAP-POSS_{М3(25)}, при цьому в такому ж

Таблиця 4. Вплив умов диспергування нанонаповнювача на теплофізичні властивості ПЦС/NPAP-POSS нанокомпозитів та індивідуального ПЦС

Зразок	$T_{ск(поч)}$, °C	$T_{ск}$, °C	$T_{ск(кін)}$, °C	$\Delta T_{ск}$, °C	ΔC_p , Дж/(г·°C)
ПЦС/NPAP-POSS _{M3(165)}	260,3	269,2	278,1	17,8	0,191
ПЦС/NPAP-POSS _{M3(65)}	261,7	269,8	278,0	17,6	0,190
ПЦС/NPAP-POSS _{У3(65)}	267,5	276,3	285,1	16,3	0,180
ПЦС/NPAP-POSS _{M3(25)}	205,1	222,2	239,2	34,1	0,242
ПЦС	254,0	263,4	272,9	18,9	0,207

ПЦС/NPAP-POSS_{M3(25)} – механічна суміш за $T = 25$ °C

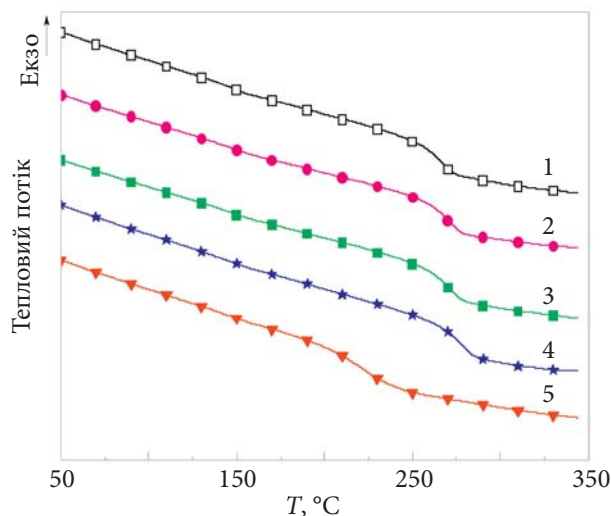


Рис. 2. ДСК термограми досліджених зразків: 1 – ПЦС; 2 – ПЦС/NPAP-POSS_{M3(165)}; 3 – ПЦС/NPAP-POSS_{M3(65)}; 4 – ПЦС/NPAP-POSS_{У3(65)}; 5 – механічна суміш ПЦС/NPAP-POSS

порядку збільшується величина ΔC_p цих зразків. Отже, можна зробити висновок, що метод диспергування нанонаповнювача у ДЦБЕ на першій стадії синтезу також істотно впливає на теплофізичні характеристики синтезованих на другій стадії ПЦС/NPAP-POSS нанокомпозитів.

З метою встановлення впливу методу диспергування нанонаповнювача на хімічну взаємодію реакційноздатних груп ДЦБЕ та NPAP-POSS, були проведені ФТГЧ дослідження хімічної будови відповідних реакційних сумішей ДЦБЕ/NPAP-POSS одразу після завершення процесу диспергування (рис. 3). Зауважимо, що вміст нанонаповнювача в цих сумішах було збільшено до 10 мас.%, щоб достовірно зафіксувати зміни хімічної структури сумішей після стадії диспергування, оскільки ФТГЧ-дослідження зразків за вмісту 0,025 мас.% на-

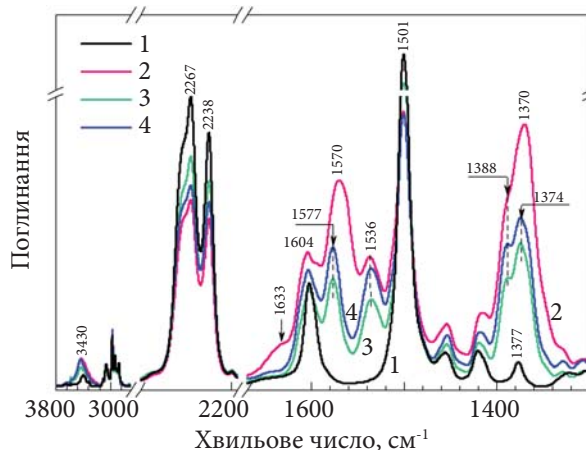


Рис. 3. ФТГЧ спектри (в діапазоні 3800–1300 cm^{-1}) сумішей ДЦБЕ/NPAP-POSS (90/10 мас.%) після диспергування нанонаповнювача різними методами: 1 – вихідна суміш ДЦБЕ/NPAP-POSS; 2 – ДЦБЕ/NPAP-POSS_{M3(165)}; 3 – ДЦБЕ/NPAP-POSS_{M3(65)}; 4 – ДЦБЕ/NPAP-POSS_{У3(65)}

нанаповнювача не дало змоги виявити зміни хімічної структури через недостатню чутливість методу ФТГЧ (спектри не наводимо). На рис. 4 для порівняння подані спектри вихідних ДЦБЕ і NPAP-POSS.

З аналізу та порівняння спектрів (рис. 3 і 4) можна зробити такі основні висновки. По-перше, вже на стадії диспергування нанонаповнювача відбувається хімічна взаємодія між ціанатними й аміногрупами ДЦБЕ і NPAP-POSS відповідно, що підтверджується появою нових смуг поглинання в ділянці $\nu \approx 1665$ – 1625 cm^{-1} з максимумом за $\nu \approx 1633$ cm^{-1} (рис. 3), які відносять до валентних коливань груп C=NH із проміжних ізосечовинних фрагментів, які утворюються на перших стадіях реакції внаслідок взаємодії ціанатних та аміногруп компонентів системи [35]. У зразка ДЦБЕ/NPAP-POSS_{M3(165)} смуга поглинання з

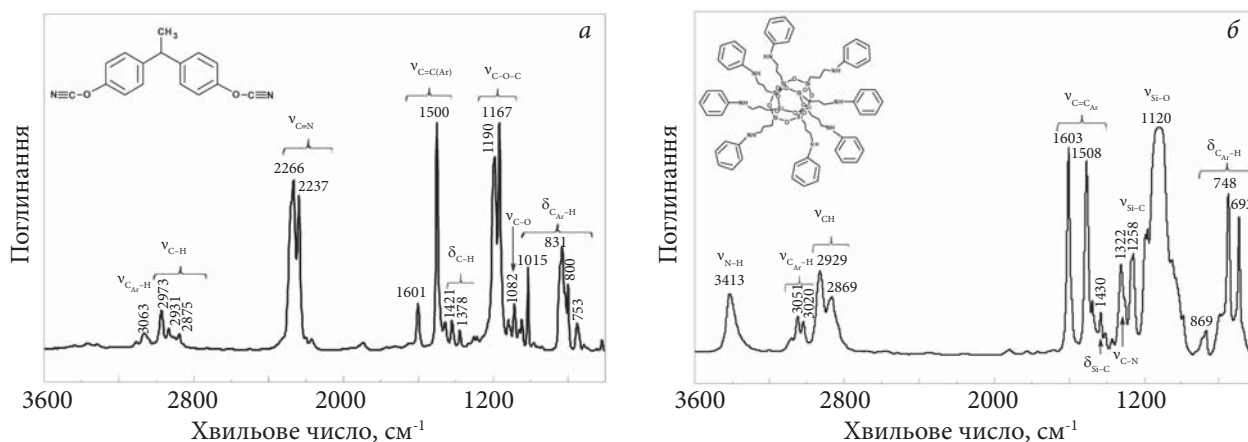


Рис. 4. ФТІЧ спектри (в області 3600–600 см⁻¹) індивідуальних (а) ДЦБЕ і (б) NPAP-POSS

максимумом за $\nu \approx 1633$ см⁻¹ (рис. 3, крива 2) має найвищу інтенсивність, тоді як для інших зразків реакційних сумішей її інтенсивність значно менша, що, очевидно, зумовлено наявністю меншої кількості нестійких проміжних ізосечовинних фрагментів.

По-друге, вже під час диспергування нанонаповнювача за температур істотно нижчих, ніж ті, що зазвичай використовуються для синтезу ПЦС ($T = 180\text{--}300$ °С [27]), відбувається часткова поліциклотримеризація ДЦБЕ й утворюються триазинові цикли гібридної сітки. Про це свідчать значне зменшення інтенсивності смуг поглинання ціанатних груп (максимуми за $\nu_{C=N} \approx 2267\text{--}2237$ см⁻¹) та одночасна поява інтенсивних смуг поглинання груп C=N ($\nu_{C=N} \approx 1578/1570\text{--}1536$ см⁻¹) та N=C-O ($\nu_{N=C-O} \approx 1388\text{--}1374/1370$ см⁻¹) з утворених триазинових циклів. Появу подвійних максимумів за $\nu_{C=N}$ та $\nu_{N=C-O}$ ми пов'язуємо з формуванням двох типів триазинових циклів, одні з яких хімічно пов'язані з наночастинками NPAP-POSS, а інші не пов'язані. Зазначимо, що на ФТІЧ спектрах зразків індивідуальних ДЦБЕ (спектри не наводимо), які піддали аналогічним методам оброблення, зазначені смуги поглинання виявлені не були, що свідчить про відсутність у цих зразках триазинових циклів і, отже, реакції поліциклотримеризації ДЦБЕ.

По-третє, швидкість реакції залежить від способу диспергування нанонаповнювача. Проведені розрахунки показали, що найвища конверсія ціанатних груп, як і очікувалося, у зразка ДЦБЕ/NPAP-POSS_{M3(165)} і зменшується

в ряду ДЦБЕ/NPAP-POSS_{У3(65)} > ДЦБЕ/NPAP-POSS_{M3(65)} (табл. 5). Наскільки нам відомо з літературних джерел, у поданій роботі вперше зафіксовано такий істотний каталітичний ефект NPAP-POSS, який містить лише вторинні аміногрупи, на конверсію ціанатних груп при поліциклотримеризації ДЦБЕ.

Для додаткового підтвердження хімічної взаємодії між компонентами системи були проведені також ¹H та ¹³C ЯМР спектральні дослідження (рис. 5 і 6) індивідуальних ДЦБЕ і NPAP-POSS (рис. 5 а, б і 6 а, б, опис спектрів наведено в експериментальній частині) та реакційної суміші складу ДЦБЕ/NPAP-POSS (90/10 мас.%) (рис. 5 в і 6 в). На рис. 5г і 6г наведено відповідні теоретичні ¹H та ¹³C ЯМР спектри, побудовані з огляду на припущення хімічної взаємодії між ДЦБЕ і NPAP-POSS (опис спектрів наведено нижче).

Реакційна суміш ДЦБЕ/NPAP-POSS (90/10 мас.%): ¹H NMR (400 МГц, CDCl₃), δ (ppm): 7.22–7.11 (m, 1H, H₇₊₈₊₉), 6.99–6.96 (m, 1H, H₆₊₅), 6.71–6.68 (m, 1H, H₁₂₊₁₃), 4.84 (s, 1H,

Таблиця 5. Вплив умов диспергування нанонаповнювача на конверсію ОС≡N груп ДЦБЕ у реакційних сумішах складу ДЦБЕ/NPAP-POSS (90/10 мас.%)

Зразок суміші	Конверсія ОС≡N груп, %
ДЦБЕ/NPAP-POSS (вихідна)	0
ДЦБЕ/NPAP-POSS _{M3(165)}	31
ДЦБЕ/NPAP-POSS _{M3(65)}	18
ДЦБЕ/NPAP-POSS _{У3(65)}	24

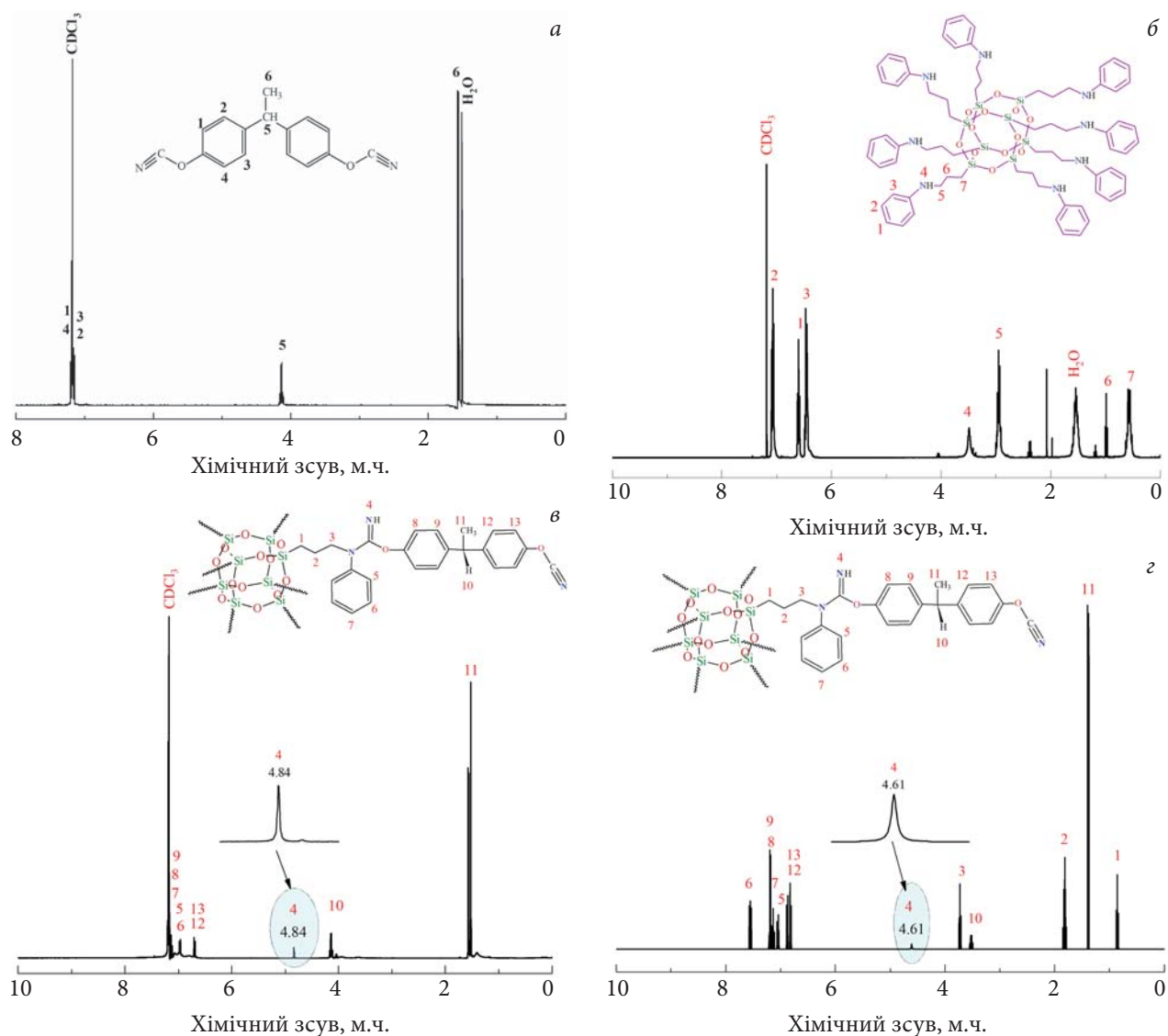


Рис. 5. ^1H ЯМР спектри індивідуальних (а) ДЦБЕ і (б) NPAP-POSS; (в) експериментальний і (г) теоретичний спектри реакційної суміші ДЦБЕ/NPAP-POSS

H_4), 4.17–4.11 (m, 1H, H_{10}), 1.58–1.51 (m, 3H, H_{11}). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 154.66 (C_8), 151.33 (C_{18}), 144.46 (C_4), 129.50 (C_{16}), 128.52 (C_{11}), 115.45 (C_{17}), 115.10 (C_{10}), 108.83 (C_{19}), 43.35, 43.24 (C_{13}), 21.87 (C_{14}).

Теоретичні спектри для суміші ДЦБЕ/NPAP-POSS (50/50 мас.%): ^1H NMR, δ (ppm): 7.58–7.51 (m, 1H, H_6), 7.22–7.19 (m, 1H, H_{7+8+9}), 7.16–7.04 (m, 1H, H_5), 6.92–6.77 (m, 1H, H_{12+13}), 4.61 (s, 1H, H_4), 3.74–3.71 (m, 2H, H_3), 3.55–3.50 (m, 3H, H_{10}), 1.85–1.79 (m, 2H, H_2), 1.40–1.38 (d, 3H, H_{11}), 0.88–0.84 (m, 2H, H_1). ^{13}C NMR, δ (ppm): 153.19 (C_8), 151.61 (C_{18}), 150.51 (C_9), 145.27 (C_4), 141.78 (C_{15}), 137.98 (C_{12}), 131.93 (C_{16}), 130.41 (C_{11}),

129.81 (C_6), 124.67 (C_7), 120.56 (C_{10}), 120.17 (C_5), 115.66 (C_{17}), 108.71 (C_{19}), 45.35 (C_3), 44.21 (C_{12}), 21.87 (C_{14}), 20.30 (C_2), 14.69 (C_1).

Методами ^1H і ^{13}C ЯМР спектроскопії підтверджено хімічну взаємодію між ціанатними групами ДЦБЕ та аміногрупами NPAP-POSS. Про це свідчить порівняння експериментального й теоретичного ^1H ЯМР спектрів (рис. 5 в, г) реакційної суміші ДЦБЕ/NPAP-POSS, яке чітко вказує на появу в експериментальному спектрі нового сигналу (хімічного зсуву) за $\delta = 4,84$ ppm (рис. 5 в), а в теоретичному спектрі – сигналу за $\delta = 4,61$ ppm, яка відповідає атомам водню з $=\text{NH}$ груп утворених ізосечовинних

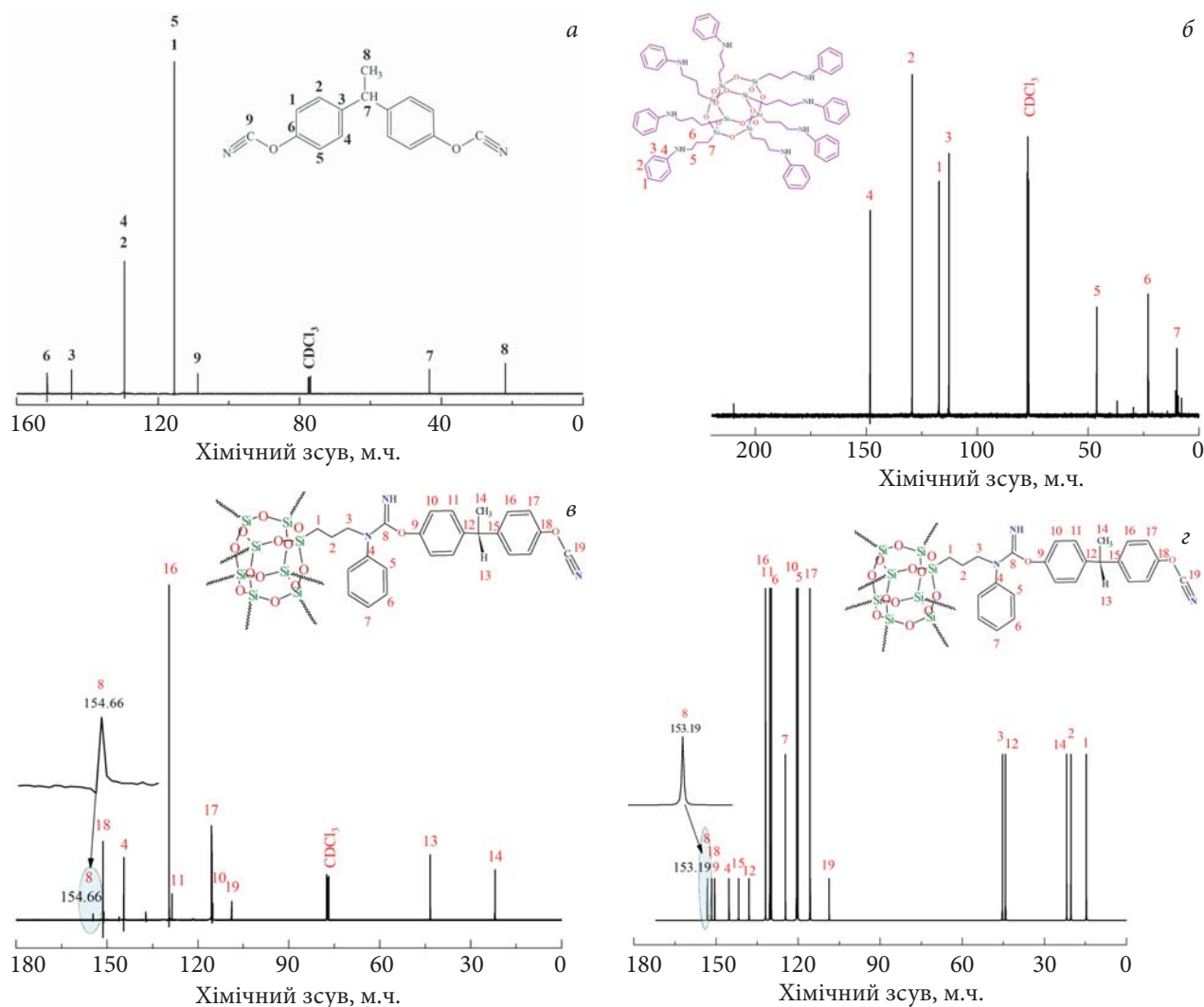


Рис. 6. ^{13}C ЯМР спектри індивідуальних (а) ДЦБЕ і (б) NPAP-POSS, та (в) експериментальний і (г) теоретичний спектри реакційної суміші ДЦБЕ/NPAP-POSS

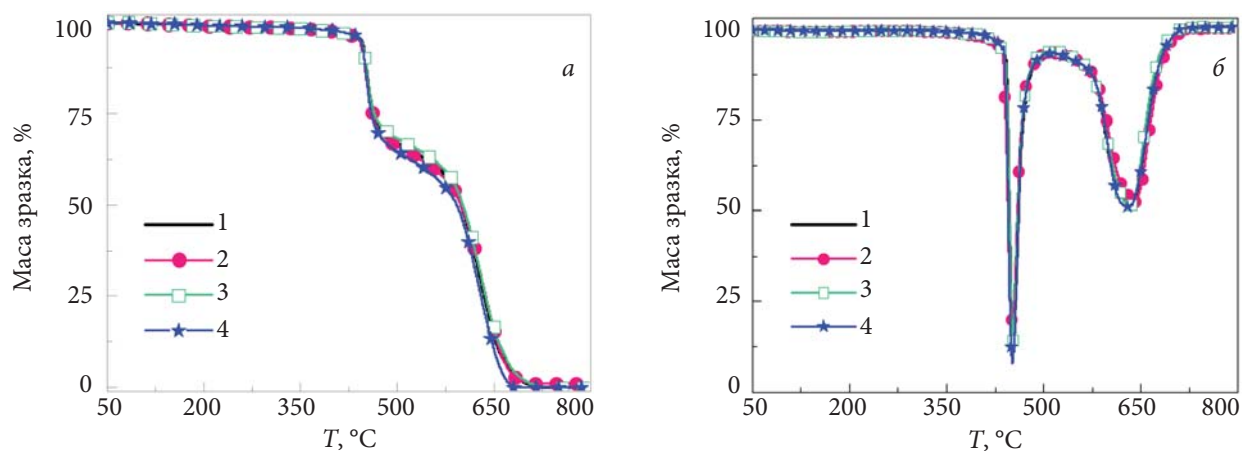


Рис. 7. Криві (а) ТГА і (б) ДТГ для зразків: 1 – ПЦС; 2 – ПЦС/NPAP-POSS_{M3(165)}; 3 – ПЦС/NPAP-POSS_{M3(65)}; 4 – ПЦС/NPAP-POSS_{У3(65)}

Таблиця 6. Вплив методу диспергування наноаповнювача на стійкість до термоокиснювальної деструкції ПЦС/NPAP-POSS нанокомпозитів та індивідуального ПЦС

Зразок	$T_{д5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{д(\text{макс}1)}, ^\circ\text{C}$	$v_{\text{макс}1}, \%/^\circ\text{C}$	$T_{д(\text{макс}2)}, ^\circ\text{C}$	$v_{\text{макс}2}, \%/^\circ\text{C}$
ПЦС/NPAP-POSS _{МЗ(165)}	444	452	1,3	638	0,8
ПЦС/NPAP-POSS _{МЗ(65)}	444	453	1,4	632	0,8
ПЦС/NPAP-POSS _{УЗ(65)}	444	452	1,4	629	0,8
ПЦС	443	451	1,4	629	0,8

$T_{д5\%}$ – температура втрати зразком 5 % маси; $T_{д(\text{макс}1)}$ і $T_{д(\text{макс}2)}$ – температури максимальної швидкості деструкції на першій та другій стадії деструкції відповідно; $v_{\text{макс}1}$ і $v_{\text{макс}2}$ – швидкість деструкції зразка за температури $T_{д(\text{макс}1)}$ і $T_{д(\text{макс}2)}$ відповідно.

зв'язків. Цей висновок також підтверджується даними ^{13}C ЯМР спектроскопії (рис. 6 в, г), де фіксується поява нового сигналу, який відповідає атомам вуглецю з групи $\text{C}=\text{NH}$ ізосочинних зв'язків, за $\delta = 154,66$ ppm у експериментальному спектрі й за $\delta = 153,19$ ppm у теоретичному спектрі. Незначні відмінності в положенні хімічних зсувів (δ) ядер Н та С на експериментальних і теоретичних ^1H ЯМР і ^{13}C ЯМР спектрах зумовлені, як відомо, впливом розчинника (формування можливих водневих зв'язків або диполь-дипольна взаємодія), міжмолекулярною взаємодією функціональних груп або впливом температури експерименту на конформації молекул, що не враховується в теоретичних спектрах.

Методом ТГА також досліджено вплив методу диспергування наноаповнювача на стійкість до термоокиснювальної деструкції ПЦС/NPAP-POSS нанокомпозитів та індивідуального ПЦС (рис. 7, табл. 6). Встановлено, що термоокиснювальна деструкція зразків нанокомпозитів та індивідуальної ПЦС відбувається у дві основні стадії: перша стадія – в інтервалі $T \sim 433\text{--}465$ $^\circ\text{C}$, друга стадія – за $T \sim 592\text{--}672$ $^\circ\text{C}$. Загалом порівняльний аналіз термічних характеристик усіх досліджених зразків (табл. 6) дає змогу зробити висновок, що всі зразки мають високу термостійкість, яка практично не залежить від методу диспергування наноаповнювача. Тобто за надмалого вмісту NPAP-POSS застосовані способи диспергування у ДЦБЕ наноаповнювача не мають істотного впливу на термостійкість синтезованих зразків нанокомпозитів, яка в цих зразках визначається переважно хімічною будовою та густо шитою структурою поліануратної сітки.

Висновки

У роботі досліджено вплив умов диспергування в ДЦБЕ реакційноздатного наноаповнювача NPAP-POSS (0,025 мас.%), який містить вісім вторинних аміногруп, на хімічні процеси, що відбуваються у реакційних ДЦБЕ/NPAP-POSS сумішах під час диспергування, та на хімічну будову, в'язкопружні, теплофізичні й термічні властивості термостійких органо-неорганічних ПЦС/NPAP-POSS нанокомпозитів. Синтез зразків нанокомпозитів проводили у дві стадії: на першій стадії для підвищення ефективності диспергування наноаповнювача застосовували швидкісне механічне чи ультразвукове змішування NPAP-POSS з ДЦБЕ за різних температур (65 і 165 $^\circ\text{C}$), які забезпечували хімічну взаємодію компонентів системи. На другій стадії ПЦС/NPAP-POSS нанокомпозити синтезували методом *in situ* високотемпературного реакційного формування шляхом динамічного нагрівання зразків за швидкості 0,5 $^\circ\text{C}/\text{хв}$ в інтервалі температур 20–300 $^\circ\text{C}$.

Методом ДМТА для ПЦС/NPAP-POSS нанокомпозитів, отриманих із застосуванням швидкісного механічного чи ультразвукового змішування за $T = 65$ $^\circ\text{C}$, зафіксовано нетипово значне підвищення (на 28,5–26,5 $^\circ\text{C}$ порівняно з ПЦС) величини $T_{\text{ск}}$, наприклад до $T_{\text{ск}} = 315,6$ $^\circ\text{C}$ для зразка ПЦС/NPAP-POSS_{УЗ(65)} і до $T_{\text{ск}} = 313,6$ $^\circ\text{C}$ для зразка ПЦС/NPAP-POSS_{МЗ(65)}. Таке істотне поліпшення в'язкопружних властивостей цих зразків за надмалого вмісту NPAP-POSS є проявом так званого номасштабного ефекту. Встановлено також вплив методу диспергування наноаповнювача на зростання (порівняно з ненаповненим ПЦС) модуля еластичності (E') й інших в'язкопружних характеристик, та на величину

уявної щільності сітки (ν) і уявну середню молекулярну масу (M_c) між вузлами гібридної сітки-матриці наноккомпозитів. Знайдено, що щільність зшивання гібридної сітки-матриці у досліджених зразках зменшується у ряду ПЦС/NPAP-POSS_{Y3(65)} ($\nu=3865$ моль/м³) > ПЦС/NPAP-POSS_{M3(65)} ($\nu=3730$ моль/м³) > ПЦС/NPAP-POSS_{M3(165)} ($\nu=3068$ моль/м³) > ПЦС ($\nu=2849$ моль/м³), так само зростає величина M_c цих зразків. Такий ефект пов'язаний з появою додаткових органо-неорганічних вузлів за рахунок хімічного вбудовування наночастинок NPAP-POSS і формуванням гібридної ПЦС/NPAP-POSS сітки. Методом ДСК знайдено також, що спосіб диспергування змінює теплофізичні характеристики синтезованих ПЦС/NPAP-POSS наноккомпозитів.

Методами Фур'є-трансмісійної інфрачервоної (ФТІЧ), ¹H та ¹³C ЯМР спектроскопії підтверджено, що вже в процесі диспергування нанонаповнювача в зразках реакційних сумішей ДЦБЕ/NPAP-POSS відбувається хімічна взаємодія між –O–C≡N групами ДЦБЕ та вторинними –NH групами NPAP-POSS, що підтверджується появою на спектрах відповідних смуг поглинання й сигналів (хімічних зсувів), які свідчать про утворення проміжних ізо-сечовинних фрагментів і триазинових циклів поліціануратів.

Зроблено висновок, що ультразвукове диспергування нанонаповнювача найефективніше за таких умов синтезу ПЦС/NPAP-POSS

наноккомпозитів, оскільки на фінальних стадіях синтезу забезпечує найбільшу повноту конверсії ціанатних груп ДЦБЕ (підтверджено даними ДМТА), що розширює діапазон робочих температур, у межах якого зразки зберігають свої механічні й фізичні властивості.

Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) встановлено, що всі зразки наноккомпозитів характеризуються високою стійкістю до термоокиснювальної деструкції ($T_d > 440$ °C), яка фактично не залежить від способу диспергування нанонаповнювача і визначається хімічною будовою густо зшитої гібридної ПЦС/NPAP-POSS сітки.

Подяка

Автори висловлюють щиру вдячність за часткову фінансову підтримку цієї роботи Національній академії наук України та Національному центру наукових досліджень Франції (CNRS) у рамках міжнародного французько-українського науково-дослідного проекту IRP «POLYTHERMAT». Щира подяка від Д.М. Шульженко за часткову фінансову підтримку цієї роботи в рамках стипендії «НАДІЯ»-Інженерія (2024) від Посольства Франції в Україні. Автори висловлюють щиру подяку Laurence Oswald (CNRS, Інститут Чарльза Садрона, Франція) за допомогу в аналізі ЯМР спектрів та ЯМР-центру Cronenbourg Core Facility, де проводився ЯМР-аналіз

REFERENCES

1. Anandhan S., Bandyopadhyay S. Polymer nanocomposites: from synthesis to applications, Chapter 1. In book: Nanocomposites and polymers with analytical methods/ Ed.: Cuppoletti. InTech: Rijeka, Croatia, 2011. ISBN 978-953-307-352-1.
2. Darwish M.S.A., Mostafa M.H., Al-Harbi L.M. Polymeric Nanocomposites for Environmental and Industrial Applications. Int. J. Mol. Sci., 2022, **23**(3):1023–1055. <https://doi.org/10.3390/ijms23031023>.
3. Wu J., Mather P.T. POSS polymers: physical properties and biomaterials applications. Polym. Rev., 2009, **49**: 25–63. <https://doi.org/10.1080/15583720802656237>.
4. Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. Mater. Res., 2009, **12**: 1–39. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>.
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. Ayandele E., Sarkar B., Alexandridis P. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-containing polymer nanocomposites. Nanomaterials, 2012, **2**: 445–475. <https://doi.org/10.3390/nano2040445>.
7. Kausar A. State-of-the-Art Overview on Polymer/POSS Nanocomposite, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2017, **56**, 13: 1401–1420. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1276592>.
8. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymer Nanocomposites. From Synthesis to Applications / Eds.:

- S.Thomas, L. Somasekharan. Elsevier Inc., 2021. ISBN 978-0-12-821347-6.
9. Pittman C., Li G.-Z., Ni H. Hybrid inorganic/organic crosslinked resins containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Macromol. Symp.*, 2003, **196**: 301–325. <https://doi.org/10.1002/masy.200390170>.
 10. Cho H.-S., Liang K., Chatterjee S., Pittman C.U.Jr. Synthesis, morphology, and viscoelastic properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites with epoxy and cyanate ester matrices. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2005, **15**: 541–553. <https://doi.org/10.1007/s10904-006-9008-0>.
 11. Lu T., Liang G., Guo Z. Preparation and characterization of organic–inorganic hybrid composites based on multiepoxysilsesquioxane and cyanate resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, **101**: 3652–3658. <https://doi.org/10.1002/app.22743>.
 12. Kourkoutsaki Th., Logakis E., Kroutilova I., Matejka L., Nedbal J., Pissis P. Polymer dynamics in rubbery epoxy networks/polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **113**, 4: 2569–2582. <https://doi.org/10.1002/app.30225>.
 13. Mishra K., Singh R.P. Quantitative Evaluation of the effect of dispersion techniques on the mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)–epoxy nanocomposites. *Polym. Compos.*, 2018, **39**: E2445–E2453. <https://doi.org/10.1002/pc.24744>.
 14. Mishra K., Babu L. K., Dhakal D., Lamichhane P., Vaidyanathan R. K. The effect of solvent on the mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)–epoxy nanocomposites. *SN Applied Sciences*, 2019, **1**:898. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0918-1>.
 15. Liang K., Toghiani H., Li G., Pittman C.U. Jr. Synthesis, morphology, and viscoelastic properties of cyanate ester/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**: 3887–3898. <https://doi.org/10.1002/pola.20861>.
 16. Liang K., Li G., Toghiani H., Koo J. H., Pittman C. U. Cyanate ester/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: synthesis and characterization. *Chem. Mater.*, 2006, **18**: 301–312. <https://doi.org/10.1021/cm051582s>.
 17. Lin Y., Jin J., Song M., Shaw S.J., Stone C.A. Curing dynamics and network formation of cyanate ester resin/polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanocomposites. *Polymer*, 2011, **52**: 1716–1724. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.041>.
 18. Starostenko O., Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Sinani A., Yakushev P. Thermostable polycyanurate-polyhedral oligomeric silsesquioxane hybrid networks: synthesis, dynamics and thermal behavior. *Macromol. Symp.*, 2012, **316**: 90–96. <https://doi.org/10.1002/masy.201250612>.
 19. Zhang Z., Liang G., Wang X., Adhikari S., Pei, J. Curing behavior and dielectric properties of amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane/cyanate ester resin hybrids. *High Perform. Polym.*, 2013, **25**: 427–435. <https://doi.org/10.1177/0954008312469234>.
 20. Zhang Z., Liang G., Wang X. Epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane/cyanate ester resin organic–inorganic hybrids with enhanced mechanical and thermal properties. *Polym. Int.*, 2014, **63**, 3: 552–559. <https://doi.org/10.1002/pi.4557>.
 21. Grigoryeva O.P., Starostenko O.N., Gusakova K.G., Fainleib A.M., Saiter J.M., Youssef B., Grande D. The effect of epoxy-functionalized POSS on chemical structure and viscoelastic properties of nanocomposites based on polycyanurate networks. *Polimernyi Zhurnal*, 2014, **36**, 4: 341–351. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.1002/masy.201300174>.
 22. Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Kirilenko D., Konnikov S., Ryzhov V., Starostenko O., Yakushev P., Yagovkina M., Saiter J.-M. The impact of ultra-low amounts of introduced reactive POSS nanoparticles on structure, dynamics and properties of densely cross-linked cyanate ester resins. *Eur. Polym. J.*, 2015, **67**: 128–142. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.022>.
 23. Ariraman M., Sasikumar R., Alagar M. Cyanate ester tethered POSS/BACY nanocomposites for low-k dielectrics. *Polym. Adv. Tech.*, 2016, **27**(5): 597–605. <https://doi.org/10.1002/pat.3724>.
 24. Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Egorova L., Grigoryeva O., Ryzhov V., Starostenko O. Thermostable cyanate ester resins and POSS-containing nanocomposites: influence of matrix chemical structure on their properties. *Polym. Adv. Tech.*, 2016, **27**: 339–349. <https://doi.org/10.1002/pat.3645>.
 25. Tang C., Yan H., Li S., Bai L., Lv Q. Effects of novel polyhedral oligomeric silsesquioxane containing hydroxyl group and epoxy group on the dicyclopentadiene bisphenol dicyanate ester composites. *Polym. Test.*, 2017, **59**: 316–327. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.02.014>.
 26. Zhang S., Yan Y., Li X., Fan H., Ran Q., Fu Q., Gu Y. A novel ultra low-k nanocomposites of benzoxazinyl modified polyhedral oligomeric silsesquioxane and cyanate ester. *European Polymer Journal*, 2018, **103**: 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.013>.
 27. Thermostable polycyanurates: synthesis, modification, structure and properties / Ed. A Fainleib. New York : Nova Science Publishers, 2011: 362. ISBN 1608769070.

28. Bershtein V., Fainleib A., Yakushev P., Kirilenko D., Egorova L., Grigoryeva O., Ryzhov V., Starostenko O. High performance multifunctional cyanate ester oligomer-based network and epoxy-POSS containing nanocomposites: structure, dynamics, and properties. *Polym. Compos.*, 2020, **41**: 1900–1912. <https://doi.org/10.1002/pc.25506>.
29. Grigoryeva O., Fainleib A., Starostenko O., Shulzhenko D., Rios de Anda A., Gouanvé F., Espuche E., Grande D. Effect of amino-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes on structure-property relationships of thermostable hybrid cyanate ester resin based nanocomposites. *Polymers*, 2023, **15**: 4654. <https://doi.org/10.3390/polym15244654>.
30. Grigoryeva O.P., Shulzhenko D.M., Guskova K.G., Starostenko O.M., Fainleib A.M., Grande D. Catalytic effect of N-phenylaminopropyl polyhedral oligomeric silsesquioxane in the synthesis of hybrid nanocomposites based on polycyanurate. *Polimernyi Zhurnal*, 2024, **36**, 1: 341–351. (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.01.003>.
31. Goyal S., Cochran E.W. Cyanate ester composites to improve thermal performance: a review. *Polym Int.*, 2022; **71**: 583–589588. <https://doi.org/10.1002/pi.6373>.
32. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953, 672 p. ISBN-13: 978-0801401343.
33. Tobolsky A. V. Properties and Structure of Polymers, Wiley, New York, 1960. ISBN-10. 1124049770. <https://doi.org/10.1149/1.2427514>.
34. ISO 1183-1:2022. Plastics — Methods for determining the density of non-cellular plastics —Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method.
35. Bauer J., Bauer M. Curing of cyanates with primary amines. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**: 2213–2220. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010701\)202:11<2213::AID-MACP2213>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010701)202:11<2213::AID-MACP2213>3.0.CO;2-B).
36. Kumar Vikash V. Ultrasonic-assisted de-agglomeration and power draw characterization of silica nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, **65**: 105061. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105061>.
37. Landel R. F., Nielsen L. E. Mechanical Properties of Polymers and Composites, 2nd Ed., CRC Press, USA, 1993. ISBN 9780824789640. <https://doi.org/10.1201/b16929>.
38. Youssef G. Applied Mechanics of Polymers: Properties, Processing, and Behavior, San Diego, Elsevier, 2022. ISBN 9780128210789.
39. Zhang S., Xin Yu., Sun Y., Xi Z., Wei G., Han M., Liang B., Ou P., Xu K., Qiu J., Huang Z.. Particle size effect on surface/interfacial tension and Tolman length of nanomaterials: A simple experimental method combining with theoretical, *J. Chem. Phys.* 2024, **160**: 194708. <https://doi.org/10.1063/5.0204848>.

Received 12.11.2024