

PACS numbers: 62.23.Pq, 62.25.De, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.16.Be, 81.70.Pg, 82.35.Np

Вплив вмісту нано-SiO₂ на оптичні властивості, демпфування та термостабільність поліуретанових композитів

Л. О. Воронцова, Н. В. Бабкіна, О. І. Антоненко, Л. Ф. Косянчук,
О. О. Бровко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Харківське шосе, 48,
02160 Київ, Україна

З метою створення нанокомпозита зі збалансованим поєднанням в ньому функціональних характеристик, таких як прозорість, діапазон ефективного УФ-екранування, демпфування та термостабільність, проведено дослідження з виявлення оптимального складу поліуретанового (ПУ) композита на основі ПУ-матриці з поліестеру й ароматичного діізоціанату із вмістом 1, 3, 5 та 7 мас.% нано-SiO₂. Для одержання ПУ-нанокомпозита використовували метод формування *in situ*. Метод спектрофотометрії показав, що ПУ-нанокомпозити, як і ПУ-матриця, демонструють достатньо високий ($\approx 90\%$) коефіцієнт пропускання в діапазоні видимих довжин хвиль. Разом з тим, ПУ-матриця характеризується ефективним блокуванням УФ-випромінювання довжиною хвилі до ≈ 290 нм, а для наповнених ПУ-композитів спостерігається батохромний зсув (до ≈ 315 нм) спектрів пропускання. Методом термогравіметричної аналізи виявлено, що введення нанорозмірного SiO₂ в ПУ-матрицю підвищує термостабільність композита: за його вмісту у 5–7 мас.% область температур експлуатації такого матеріалу зростає майже на 30°C. Методом динамічної механічної аналізи показано високу ефективність досліджених ПУ-композитів як демпферних матеріалів. ПУ-композит із вмістом 7 мас.% нано-SiO₂ виявляє 1,5-разове зростання модуля пружності й ефективне демпфування в діапазоні температур від -6°C до 47°C. Зроблено висновок, що оптимальним вмістом нано-SiO₂ є 7 мас.% та є таким, що забезпечує збалансоване поєднання таких властивостей, як прозорість, УФ-захист, термостабільність, пружність та ефективне демпфування для ПУ-композита.

Polyurethane (PU) matrices based on polyester and aromatic diisocyanate with a content of 1, 3, 5, 7 wt.% nano-SiO₂ were formed by the *in situ* method and investigated to determine the optimal composition of PU nanocomposite with a balanced combination of such functional characteristics as transparency, UV protection, damping, and thermal stability. The

spectrophotometry method showed that the initial PU matrix and formed PU nanocomposites demonstrate a high ($\cong 90\%$) transmittance in the range of visible wavelengths. At the same time, the PU matrix is characterized by effective blocking of UV radiation with a wavelength of up to $\cong 290$ nm, but a bathochromic shift (up to $\cong 315$ nm) of the transmission spectra is observed for filled PUs. According to thermogravimetric analysis, the thermal stability of PU composites increases, when nanosize SiO_2 is introduced into the matrix. The operating temperature range for this composite is increased by almost 30°C , when the filler content is of 5–7 wt.%. The high damping efficiency of the investigated PUs is shown by the method of dynamic mechanical analysis. PU composite with a content of 7 wt.% nano- SiO_2 has a 1.5-fold increase in storage modulus and effective damping temperature range from -6°C to 47°C . As concluded, the optimal content of nano- SiO_2 is of 7 wt.% to provide a balanced combination of such properties as transparency, UV protection, thermal stability, elasticity, and effective damping for PU composite.

Ключові слова: поліуретан, нанокомпозит, прозорість, ультрафіолетовий захист, демпфування, термостабільність.

Key words: polyurethane, nanocomposite, transparency, ultraviolet protection, damping, thermal stability.

(Отримано 6 грудня 2023 р.)

1. ВСТУП

Розвиток сучасних технологій вимагає створення нових полімерних матеріалів, що поєднують в собі кілька різних функціональних властивостей [1]. Основою для таких матеріалів можуть бути поліуретани (ПУ) [2]. Відомо, що ПУ є універсальними полімерними матеріалами з широким спектром хімічних і фізичних властивостей, які можуть бути адаптовані до різних вимог сучасних технологій і використовуватися як покриття, клеї, герметики, волокна, піни тощо [3].

Широке застосування ПУ в промисловому секторі пояснюється легкістю синтезу, що може бути виконана у м'яких умовах; і велика увага приділяється створенню нових ПУ та вивченню їхніх властивостей [4, 5]. Завдяки своїй різноманітності та унікальності ПУ найчастіше використовують як матриці для композиційних матеріалів, функціональні властивості яких значною мірою визначаються типом і природою наповнювача. Включення, наприклад, наночастинок у ПУ є перспективним підходом для розширення їхніх функціональних властивостей [6, 7]. Поліуретанові нанокомпозити характеризуються не тільки значним поліпшенням механічних властивостей, термостабільності та водонепроникності, а й забезпечують деякі особливі властивості нанома-

теріалів, такі як електропровідність, теплоізоляція, стійкість до стирання, ультрафіолетове (УФ) екранування тощо [7–12].

Як нанонаповнювачі для органо-неорганічних полімерів завдяки своїй нетоксичності, біосумісності, термічній стійкості, високій твердості та економічній доцільності, привертають увагу наночастинки SiO₂ [13], і тому вони використовуються в покриттях, клеях, пластмасах і гумах. Разом з поліпшеними термічними та механічними властивостями, наповненим нанорозмірним SiO₂ полімерним композитам властива оптична прозорість, специфічна електрична стійкість, стійкість до атмосферних впливів і стирання [14, 15]. Наноккомпозити на основі ПУ та нанокремнезему вважаються сучасними матеріалами з широким потенціалом застосування як вогнезахисні, корозійностійкі та теплоізоляційні покриття, мембрани, покриття для риштувань тощо [16–18].

Відомо, що завдяки особливостям хемічної будови ПУ мають ефективні демпферні властивості [19–22] та використовуються в механічних конструкціях для пониження або повного гасіння шкідливих вібрацій, а наповнення ПУ нанорозмірним SiO₂ збільшує їхню термостійкість [23, 24]. Зважаючи також на значний науковий і практичний інтерес у створенні полімерних матеріалів з ефективним блокуванням УФ-випромінення та прозорих в діяпазоні довжин хвиль видимого світла [25], розширенням сфери застосування наноккомпозитних ПУ може стати розробка покриттів спеціального призначення зі збалансованим поєднанням таких функціональних властивостей як демпферна здатність, термостійкість, висока прозорість й ефективне УФ-екранування.

Відомо, що УФ-випромінення умовно класифікується на 3 смуги в порядку збільшення енергії: УФ-А (320–400 нм), УФ-В (280–320 нм) та УФ-С (100–280 нм) [26]. Наразі є роботи, в яких повідомляється, що ПУ/SiO₂-наноккомпозити характеризуються високою прозорістю й УФ-екрануванням певного діяпазону. Зокрема, авторами [27] показано, що ПУ-покриття, наповнені наночастинками гідрофобного кремнезему від 1 до 5 мас.%, зберігають прозорість, та зі збільшенням вмісту нано-SiO₂ збільшилась інтенсивність УФ-поглинання між 270 і 370 нм. Автори [28] досліджували використання наноккомпозитів ПУ/SiO₂ для захисного покриття поліетиленової (ПЕ) плівки. Після 500 год. УФ-опромінювання ПЕ-плівки з покриттям ПУ/SiO₂ не виявлено істотної зміни пропускання у видимому діяпазоні. Було встановлено, що захисне ПУ-покриття товщиною у 4 мкм із вмістом 6 мас.% нано-SiO₂ ефективно блокує УФ-випромінення, внаслідок чого уповільнюється фотодеградація ПЕ-плівки після 200-годинного випробування щодо атмосферного впливу. Авторами роботи [29] одержано ПУ-композити, наповнені нанорозмірним SiO₂, які були прозорими за всіх концентрацій наповнювача (до

50%) і показали ефективне поглинання УФ-випромінення до 320 нм. Встановлено, що нанокремнеземні добавки значно поліпшують стійкість до подряпин і стирання ПУ-покриття на акриловій основі без втрати його прозорості [30]. В роботі [31] показано, що введення нанокремнезему в ПУ-покриття, разом із поліпшенням показників макро- та мікротвердості, стійкості до стирання та подряпин, привело до зростання УФ-поглинання в діапазоні довжин хвиль 290–400 нм зі збільшенням вмісту нано-SiO₂.

Проте під час формування нанокомпозитного ПУ наночастинки кремнезему завдяки значній питомій поверхні та наявності гідроксильних груп мають тенденцію до агрегації й утворення агломератів для зменшення поверхневої енергії [32]. На сьогодні одним із ефективних способів забезпечення однорідного розподілу нанорозмірного SiO₂ в матриці ПУ є його диспергування в реакційній суміші за ретельного перемішування та формування нанокомпозиту методом *in situ* під час перебігу реакції поліприєднання або поліконденсації [33].

З метою визначення збалансованого поєднання в композиційному матеріалі таких функціональних характеристик як прозорість, УФ-екранування, термостабільність, пружність і демпфування методом *in situ* було одержано поліуретанові нанокомпозити з різною кількістю нано-SiO₂ і досліджено їхні оптичні, термічні та в'язкопружні властивості.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Матеріали й об'єкти дослідження

Для синтезу ПУ були використані наступні реагенти:

- олігооксипропіленгліколь (ПОПГ) молекулярної маси (ММ) 1000 (Rakita, Польща), який сушили вакуумуванням за температури у 70–80°C та $P = 5\text{--}6$ мм рт. ст. упродовж 5–6 год. і зберігали в атмосфері сухого азоту;
- 2,4-толуїлендіізоціанат (ТДІ) (81,4%, Merck), який використовували без додаткової очистки;
- триметилпропан (ТМП) (99,9%, Merck), який сушили під вакуумом $P = 5\text{--}6$ мм рт. ст. за температури у 48°C упродовж 60 год.;
- гідрофільний пірогенний оксид кремнію марки «аеросил А-300» (нано-SiO₂) з розміром частинок у 5–20 нм, питомою поверхнею у 300 ± 30 м²/г, який попередньо прожарювали за температури у 700°C упродовж 5 год.

Об'єктами дослідження були зразки плівок зшитого ПУ — вихідний (матриця) та композити, наповнені 1, 3, 5, 7 мас.% нано-SiO₂. Одержання зразків з більшою кількістю нанонаповнювача

було ускладнене через значне зростання в'язкості вихідної реакційної суміші із введенням нано-SiO₂.

Синтезу вихідного ПУ проводили двостадійним способом через стадію форполімеру — макродіізоціанату (МДІ), який одержували змішуванням олігомерного діола ПОПГ ММ 1000 і ТДІ у мольному співвідношенні 1:2. Надалі в МДІ вводили еквімольну кількість зшивача ТМП, перемішували, вакуумували реакційну суміш для видалення пухирців повітря. Тверднення проводили за температури у 60°C упродовж 6–8 годин. Товщина одержаних зразків складала 1 і 2 мм.

Наповнені ПУ-композиції одержували методом *in situ* шляхом введення порціями у вихідну поліуретанову суміш відповідної кількості нано-SiO₂ з подальшим ретельним перемішуванням і вакуумуванням. Тверднення зразків проводили подібно вихідним ПУ за температури у 60°C упродовж 6–8 годин. Товщина одержаних плівок складала 1 і 2 мм.

2.2. Методи дослідження

Прозорість композитних ПУ-плівок якісно оцінювали за зображеннями на світлинах, одержаних фотокамерою Sony Alpha A7 III з використанням об'єктиву Tamron AF 28–75 mm f/2.8 Di III RXD.

Методом спектрофотометрії досліджували оптичні властивості синтезованих поліуретанів. Спектри пропускання знімали на спектрофотометрі Shimadzu UV-2401PC з приставкою ISR-240A в діапазоні частот від 800 до 200 нм з товщиною щілини у 5 нм. Як білий стандарт, використовували BaSO₄, запресований вручну.

Термостабільність вихідної ПУ-матриці та ПУ-нанокомпозитів досліджували методом термогравіметричної аналізи (ТГА) на приладі Q50 (TA Instruments, США) в температурному інтервалі від 20 до 700°C за швидкості нагрівання у 20°C/хв. в атмосфері повітря.

В'язкопружні властивості вихідної ПУ-матриці та ПУ-нанокомпозитів досліджували методом динамічної механічної аналізи (ДМА) з використанням приладу DMA Q800 (TA Instruments, США). Міряння тангенса механічних втрат ($\tan\delta$) і динамічного модуля пружності (E') проводили в режимі вигину за частоти вимушених синусоїдальних коливань у 10 Гц в діапазоні температур від –70°C до 120°C зі швидкістю нагрівання у 3 град/хв. Розміри досліджуваних зразків становили 40×7×2 мм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані зразки як вихідного, так і наноккомпозитного ПУ де-

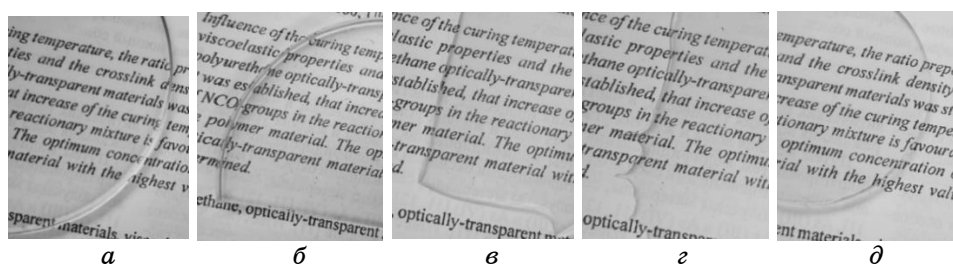


Рис. 1. Зображення зразків плівок вихідної ПУ-матриці та ПУ-композитів з різним вмістом nano-SiO_2 : а — 0 мас.%; б — 1 мас.%; в — 3 мас.%; г — 5 мас.%; д — 7 мас.%.¹

монструють високу прозорість, незалежно від вмісту nano-SiO_2 , про що засвідчують світлини плівок, розміщених на одному фоні (рис. 1).

Метод спектрофотометрії показав (рис. 2), що ПУ-матриця демонструє як достатньо високий ($\approx 90\%$) коефіцієнт пропускання (T) в діпазоні видимих довжин хвиль, так і блокування УФ-випромінення до ≈ 290 нм. Для наповнених ПУ спостерігається батохромний зсув (до ≈ 315 нм) спектрів пропускання, без втрати пропускання у видимому діпазоні.

Таким чином, одержані ПУ-наноккомпозити характеризуються високою прозорістю у видимій області й ефективним блокуванням УФ-випромінення до ≈ 315 нм (УФ-В). Відомо [34], що, як правило, полімерна композитна плівка є оптично прозорою, коли неорганічні включення мають розміри, значно менші, ніж 200

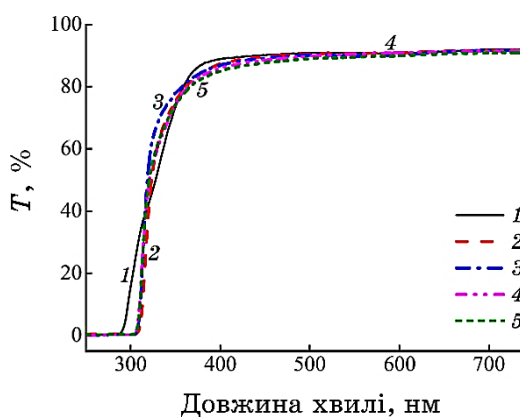


Рис. 2. Спектри пропускання вихідної ПУ-матриці та ПУ-наноккомпозитів: 1 — 0 мас.%; 2 — 1 мас.%; 3 — 3 мас.%; 4 — 5 мас.%; 5 — 7 мас.% nano-SiO_2 .²

ном. Спираючись на результати робіт [35, 36], прозорість одержаних методом *in situ* ПУ-композитів можна пояснити значним диспергуванням і відносно рівномірним розподілом наночастинок SiO₂ в полімерній матриці. Метод *in situ* включав етапи диспергування нано-SiO₂ в реакційну суміш ПУ та формування наноккомпозитів під час перебігу реакції поліприєднання, що могло сприяти забезпеченню однорідності синтезованих структур і запобіганню значної агломерації зі збільшенням вмісту наночастинок. В роботі [35] поліуретан/нанокремнійові композити на основі поліестеру були одержані шляхом полімеризації *in situ*. На основі аналізу спектрів, одержаних методом інфрачервоної спектроскопії з Фур'є-перетвором, автори показали, що полімеризація *in situ* може спричинити деякі хемічні взаємодії між частинками нанокремнезему та ПУ-матрицею. Авторами [37] встановлено, що з використанням полімеризації *in situ* наночастинки SiO₂ можуть бути однорідно дисперговані у поліуретан, незалежно від їхнього розміру, чому сприяє утворення водневих зв'язків між ОН-групами на поверхні нано-SiO₂ та в ланцюгу політетрагідрофурангліколю. Також із збільшенням вмісту нанокремнезему збільшується поглинання в діапазоні довжин хвиль від 200 до 400 нм, і зразки ПУ, в яких нанокремнезем є диспергованим однорідно, можуть значно екранувати УФ-випромінення.

Термостійкість ПУ-композитів під час опромінення як сонячним світлом, так і світлом в УФ-діапазоні є важливим показником для визначення гранично допустимих температур експлуатації таких матеріалів і галузей застосування. Стійкість до термоокиснювальної деструкції зразків вихідного та ПУ-наноккомпозитів наведено на рис. 3 у вигляді кривих інтегральної втрати ваги (w , %) і диференційної втрати ваги (dw/dT , %). За результатами ТГА визначено такі важливі експлуатаційні характеристики матеріалів як температура початку ($T_{\text{поч.}}$) та кінця термічного розкладання ($T_{\text{кін.}}$), температура максимальної швидкості втрати ваги (T_{max}), втрата ваги за температур у 300 та 350°C, а також вміст фракції, яка не розкладається з нагріванням до 700°C, — коксового залишку (табл. 1).

З рисунку 3 та табл. 1 видно, що введення нано-SiO₂ в ПУ-матрицю підвищує $T_{\text{поч.}}$, $T_{\text{кін.}}$ і T_{max} , що свідчить про зростання термостійкості матеріалу. Температура початку термоокиснювальної деструкції поступово зростає з підвищенням вмісту наповнювача, і, порівняно із зразком вихідної ПУ-матриці, розкладання зразка ПУ з 1 мас.% нано-SiO₂ починається за температури на 11°C вище, а зразка ПУ з 7 мас.% нано-SiO₂ — майже на 30°C вище.

На диференційних кривих (рис. 3, б) для всіх зразків в діапазоні температур від 300°C до 380°C спостерігається область шви-

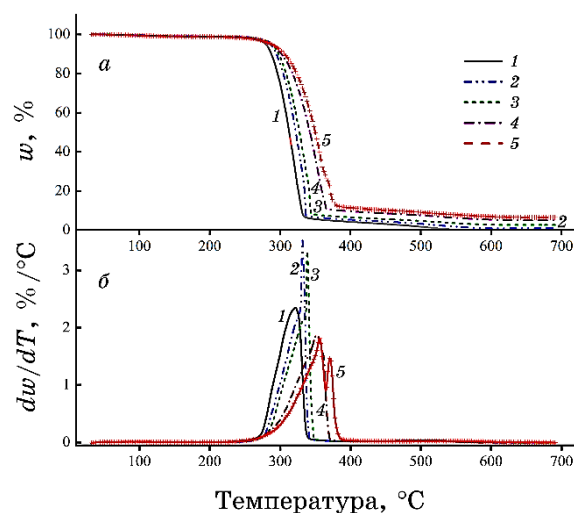


Рис. 3. Температурні залежності втрати ваги (а) та диференційної втрати ваги (б) для вихідної ПУ-матриці та ПУ-наноккомпозитів: 1 — 0 мас.%; 2 — 1 мас.%; 3 — 3 мас.%; 4 — 5 мас.%; 5 — 7 мас.% нано-SiO₂.⁴

дкої втрати ваги, що супроводжується інтенсивним тепловиділенням і є характерною стадією термічної деструкції гнучкого блоку в поліуретанах [24].

Для ПУ-наноккомпозитів ця область зсувається до більш високих температур зі збільшенням вмісту нано-SiO₂, і $T_{\max}$ зростає більше, ніж на 30°C (табл. 1). Для ПУ-композита з максимальним вмістом нано-SiO₂ (7 мас.%), на відміну від інших зразків, на диференційній кривій наявні два піки (рис. 3, б), які можна

ТАБЛИЦЯ 1. ТГА дані для вихідної ПУ-матриці та ПУ-наноккомпозитів з різним вмістом нано-SiO₂.³

ПУ	Вміст на- но-SiO ₂ , мас. %	T _{поч.} , °C	T _{кін.} , °C	T _{max швидкості втрати ваги} , °C	Втрата ваги, %		Коксовий залишок, %
					за температур		
					300°C	350°C	
ПУ-1	—	277	338	320	25,21	94,37	0,08
ПУ-2	1	288	343	331	14,95	93,33	1,07
ПУ-3	3	293	347	339	11,66	92,03	2,80
ПУ-4	5	298	368	354	9,23	63,12	5,32
ПУ-5	7	306	364	356	7,95	50,21	6,85
		364	381	372			

тракувати як стадії розкладання гнучкого блоку за температури у 356°C та окремо за температури у 372°C розкладання межового шару, що утворюється на поверхні наночастинок SiO₂. Ймовірно, за вмісту 7 мас.% нано-SiO₂ вагова частка такого межового шару стає значною для ідентифікації на кривих ТГА. З таблиці 1 видно, що зі збільшенням вмісту нано-SiO₂ в ПУ істотно знижується втрата ваги зразка за температур у 300 та 350°C. Коксовий залишок зразків відповідає вмісту наповнювача. Отже, ТГА-дослідження показали, що введення нанорозмірного SiO₂ в ПУ-матрицю збільшує термостабільність композита, а за його вмісту у 5–7 мас.% область температур експлуатації такого матеріалу зростає майже на 30°C.

Відомо, що в'язкопружні властивості полімерів визначаються їхньою хемічною будовою та фізичною структурою, і тому набувають як фундаментального, так і практичного значення [38].

За положенням максимуму $\tan\delta$ визначали температуру склування (T_c). Для всіх ПУ-зразків на температурній залежності $\tan\delta$ спостерігається релаксаційний максимум, положення та висота якого змінюються залежно від вмісту наповнювача (рис. 4). Виявлено, що ПУ-нанокомпозити демонструють нижчі значення T_c , ніж вихідна ПУ-матриця, але зміни вмісту нано-SiO₂ та значень T_c відбуваються не симбатно (табл. 2). Менша кількість нано-SiO₂, а саме, 1 і 3 мас.%, знижує T_c на 5 і 6°C відповідно; однак зі збільшенням його вмісту до 5 і 7 мас.% T_c підвищується на 3–4°C.

Температурні залежності модуля пружності для всіх досліджених ПУ мають подібний вигляд (рис. 5), але значення E' за-

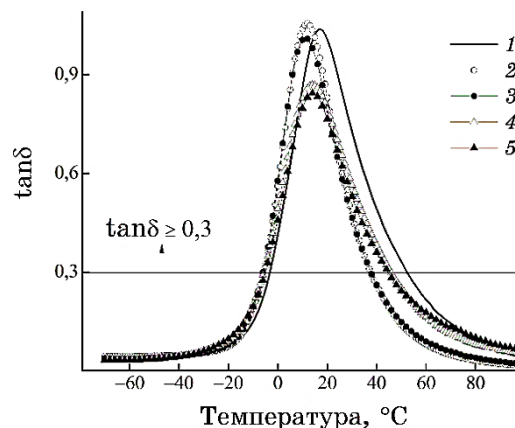
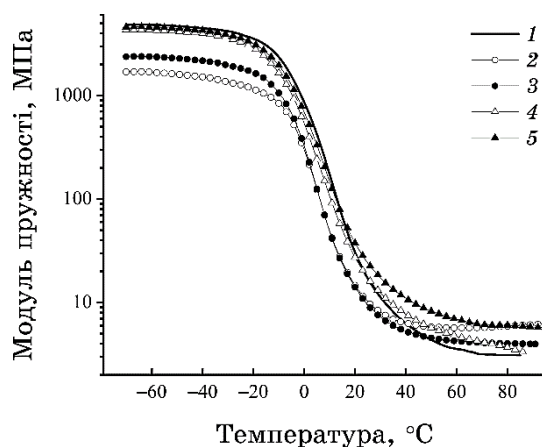


Рис. 4. Температурні залежності $\tan\delta$ для вихідної ПУ-матриці та ПУ-нанокомпозитів: 1 — 0 мас.%; 2 — 1 мас.%; 3 — 3 мас.%; 4 — 5 мас.%; 5 — 7 мас.% нано-SiO₂.⁵

ТАБЛИЦЯ 2. ДМА-дані для вихідної ПУ-матриці та ПУ-нанокомпозитів з різним вмістом нано-SiO₂.⁶

ПУ	Вміст нано-SiO ₂ , мас. %	T_c , °C	$\tan\delta_{\max}$	$E'_{T=25^\circ\text{C}}$, МПа	$E'_{T=80^\circ\text{C}}$, МПа	Діапазон (ΔT) ефективного демпфування від T_1 до T_2 , °C
ПУ-1	—	17	1,032	17,18	3,11	від -3 до 53 (56)
ПУ-2	1	12	1,049	10,25	5,95	від -6 до 38 (44)
ПУ-3	3	11	1,016	9,57	4,04	від -7 до 39 (46)
ПУ-4	5	15	0,868	17,36	3,69	від -6 до 48 (54)
ПУ-5	7	14	0,836	24,20	6,01	від -6 до 47 (53)

**Рис. 5.** Температурні залежності E' для вихідної ПУ-матриці та ПУ-нанокомпозитів: 1 — 0 мас. %; 2 — 1 мас.%; 3 — 3 мас.%; 4 — 5 мас.%; 5 — 7 мас.% нано-SiO₂.⁷

лежать від вмісту нано-SiO₂, і ця залежність теж не є лінійною. Показано, що з наповненням 1 і 3 мас.% нано-SiO₂ відбувається істотне пониження значень E' в області склоподібного стану та в області склування, а подальше зростання вмісту нано-SiO₂ до 5 і 7 мас.% збільшує модуль пружності матеріялу. В таблиці 2 наведено значення E' за $T = 25^\circ\text{C}$, які явно демонструють відсутність симбатності між змінами вмісту наповнювача та E' .

Можна припустити, що наявність наповнювача чинить перешкоди до формування сітчастого ПУ і, як наслідок, утворюється більш дефектна та менш щільна структурна сітка, на що вказує

зменшення значень T_c та E' в області склоподібного стану для зразків із вмістом нано-SiO₂ у 1 і 3 мас.%. Але за концентрацій у 5 і 7 мас.% нано-SiO₂ в процесі формування композитів може додатково утворюватися структурна сітка з самих наночастинок [39], що приводить до зростання T_c й E' .

З таблиці 2 видно, що, порівняно з ненаповненою матрицею, значення E' для ПУ з вмістом 7 мас.% нано-SiO₂ більше майже в 1,5 рази за $T = 25^\circ\text{C}$ та майже в 2 рази — за $T = 80^\circ\text{C}$, де матеріал вже перебуває у вискоеластичному стані. Відомо, що E' в області високої еластичності корелює з показником густини сітки, і збільшення значення E' вказує на зростання кількості хемічних і/або фізичних вузлів зшивання [38].

В'язкопружні дослідження також використовують для визначення демпферних властивостей полімерів [38]. Демпферна ефективність матеріалу оцінюється як енергія, що розсіюється під час механічної вібрації, і визначається параметром механічних втрат. Зазвичай вважається, що полімерні матеріали з механічними втратами на рівні показника 0,3 ($\tan\delta \geq 0,3$) є ефективними демпферами [22, 40]. За параметрами релаксаційного максимуму для досліджених ПУ визначено інтервал температур (ΔT), в якому $\tan\delta \geq 0,3$ (табл. 2). Виявлено, що введення нанорозмірного SiO₂ в ПУ-матрицю приводить до зменшення ΔT , особливо для композитів із 1 і 3 мас.% нано-SiO₂, та зсуву інтервалу ефективного демпфування до менших температур (рис. 4., табл. 2). Але за концентрацій нано-SiO₂ у 5 і 7 мас.% зменшення ΔT є незначним, і ПУ-композити мають ефективну демпферну здатність в діапазоні температур від -6°C до 47°C .

4. ВИСНОВКИ

Проведені дослідження оптичних властивостей одержаних ПУ-композитів показали високу прозорість у видимій області й ефективне блокування УФ-випромінення до 315 нм (УФ-В).

Методом ТГА встановлено, що введення нанорозмірного SiO₂ в ПУ-матрицю збільшує термостабільність композита, а за його вмісту у 5–7 мас.% область температур експлуатації такого матеріалу зростає майже на 30°C .

Методом ДМА показано високу демпферну здатність одержаних ПУ. За наповнення у 7 мас.% нано-SiO₂ ПУ-композит виявляє 1,5-кратне зростання модуля пружності й ефективне демпфування в діапазоні температур від -6°C до 47°C .

Збалансоване поєднання таких функціональних характеристик як прозорість, УФ-захист, термостабільність, пружність та ефективне демпфування виявлено в ПУ-композиті за вмісту 7 мас.% нано-SiO₂.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. *Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications* (Eds. K. Song, J. Z. Guo, and C. Liu) (Amsterdam: Elsevier: 2019).
2. P. Sikdar, T. M. Dip, A. K. Dhar, M. Bhattacharjee, M. S. Hoque, and S. B. Ali, *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**, No. 38: e52832 (2022); <https://doi.org/10.1002/app.52832>
3. H.-W. Engels, H.-G. Pirkel, R. Albers, R. W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, and J. Dormish, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, No. 36: 9422 (2013); <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>
4. *Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates. ACS Symposium Series, American Chemical Society* (Eds. Ram K. Gupta and Pawan K. Kahol) (Washington, DC: 2021), vol. **1380**.
5. M. F. Sonnenchein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends* (Hoboken: John Wiley & Sons: 2015).
6. I. V. Khudyakov, R. D. Zopf, and N. J. Turro, *Designed Monomers and Polymers*, **12**, No. 4: 279 (2009); <https://doi.org/10.1163/156855509X448253>
7. *Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites* (Eds. S. Thomas, J. Datta, J. T. Haponiuk, and A. Reghunadhan) (Amsterdam: Elsevier: 2017).
8. S. Chaitoglou, L. Spachis, G. Zisis, I. Raptis, N. Papanikolaou, A. Vavouliotis, R. Penedo, N. Fernandes, and A. Dimoulas, *Progress in Organic Coatings*, **150**: Article 105984 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105984>
9. L. Stroea, A.-L. Chibac-Scutaru, and V. Melinte, *Polymers*, **13**, No. 8: 1318 (2021); <https://doi.org/10.3390/polym13081318>
10. R. Huang, X. Du, H. Wang, X. Cheng, and Z. Du, *Journal of Applied Polymer Science*, **139**, No. 15: 51927 (2022); <https://doi.org/10.1002/app.51927>
11. S. Zhang, D. Zhang, H. Bai, and W. Ming, *ACS Applied Nano Materials*, **3**, No. 1: 59 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01540>
12. M. Joshi, B. Adak, and B. S. Butola, *Progress in Materials Science*, **97**: 230 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.001>
13. S. Mallakpou and M. Naghdi, *Progress in Materials Science*, **97**: 409 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.04.002>
14. D. W. Lee and B. R. Yoo, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **38**: 1 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.04.016>
15. M. Bock, T. Engbert, S. Groth, B. Klinksiek, P. Yeske, G. Jonschker, and U. Dellwo, *Transparent Coating Compositions Containing Nanoscale Particles and Having Improved Scratch Resistance* (US Patent 6020419 (2000)).
16. L. Lin, Z. Li, H. Mao, W. Li, and Ch. Wang, *Frontiers in Materials*, **8**: Article 681678 (2021); <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.681678>
17. A. Khosravi, M. Sadeghi, H. Z. Banadkahi, and M. M. Talakesh, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53**: 2011 (2014); <https://doi.org/10.1021/ie403322w>
18. D. J. Mills, S. S. Jamali, and K. Paprocka, *Surf. Coating Tech.*, **209**: 137 (2012); <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.056>
19. K. Kojio, S. Nozaki, A. Takahara, and S. Yamasaki, *Journal of Polymer Research*, **27**, No. 6: 140 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02090-9>
20. M. Nakamura, Y. Aoki, G. Enna, K. Oguro, and H. Wada, *J. Elastomers*

- and Plastics*, **47**, No. 6: 515 (2015);
<https://doi.org/10.1177/0095244314526739>
21. H. Chen, H. J. Zhou, D. J. Liu, and Y. T. Li, *Advanced Materials Research*, **581–582**: 710 (2012);
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.581-582.710>
 22. J. Čulin, *Polimery*, **61**, No. 3: 159 (2016);
<https://dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.159>
 23. X. Gao, Y. Zhu, X. Zhao, Z. Wang, D. An, Y. Ma, S. Guan, Y. Du, and B. Zhou, *Applied Surface Science*, **257**, No. 10: 4719 (2011);
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.138>
 24. B. S. Kim, S. H. Park, and B. K. Kim, *Colloid and Polymer Science*, **284**, No. 9: 1067 (2006); doi:10.1007/s00396-006-1488-5
 25. B. M. Jagajeevan Raj, K. S. Nithin, K. N. Shilpa, S. Sachhidananda, S. Sandeep, H. Siddaramaian, and K. Pushpalatha, *Polymer-Based Advanced Functional Composites for Optoelectronic and Energy Applications* (Elsevier: 2021), Ch. 5; <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818484-4.00003-3>
 26. B. L. Diffey, *Methods*, **28**, No. 1: 4 (2002); [https://doi.org/10.1016/S1046-2023\(02\)00204-9](https://doi.org/10.1016/S1046-2023(02)00204-9)
 27. A. Mohammad Rabea, M. Mohsenia, S. M. Mirabedini, and M. Hashemi Tabatabaei, *Applied Surface Science*, **258**, No. 10: 4391 (2012);
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.123>
 28. C. Y. Chee and I. I. Yaacob, *Advanced Materials Research*, **181–182**: 697 (2011); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.181-182.697>
 29. Z. S. Petrović, I. Javni, A. Waddon, and G. Banhegyi, *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, No. 2: 133 (2000); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000411\)76:2<133::AID-APP3>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000411)76:2<133::AID-APP3>3.0.CO;2-K)
 30. M. Malaki, Y. Hashemzadeh, and A. F. Tehrani, *Prog. Org. Coat.*, **125**: 507 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.07.034>
 31. S. Zhou, L. Wu, J. Sun, and W. Shen, *Prog. Org. Coat.*, **45**, No. 1: 33 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(02\)00085-1](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(02)00085-1)
 32. G. Wypych, *Handbook of Fillers* (Toronto: ChemTec Publishing: 2016).
 33. J. Ding and L. Ye, *Journal of Applied Polymer Science*, **127**, No. 4: 2732 (2013); <https://doi.org/10.1002/app.37590>
 34. L. C. Sawyer, D. T. Grubb, and G. F. Meyers, *Polymer Microscopy* (New York: Springer Science & Business Media: 2008).
 35. X. Chen, L. Wu, S. Zhou, and B. You, *Polymer International*, **52**, No. 6: 993 (2003); <https://doi.org/10.1002/pi.1176>
 36. J.-J. Chen, C.-F. Zhu, H.-T. Deng, Z.-N. Qin, and Y.-Q. Bai, *Journal of Polymer Research*, **16**, No. 4: 375 (2009); <https://doi.org/10.1007/s10965-008-9238-7>
 37. L. Cheng, X. Zhang, J. Dai, and S. Liu, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **33**, No. 6: 840 (2012);
<https://doi.org/10.1080/01932691.2011.579859>
 38. L. E. Nielsen and R. F. Landel, *Mechanical Properties of Polymers and Composites* (New York: Marcel Dekker: 1994).
 39. V. F. Shumsky, L. F. Kosyanchuk, V. V. Davidenko, I. P. Getmanchuk, O. I. Antonenko, and A. P. Sirovets, *Polimernyi Zhurnal*, **40**, No. 1: 23 (2018) (in Russian).
 40. D. J. Hourston and F.-U. Schafer, *Polymers for Advanced Technologies*, **7**:

273 (1996); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1581\(199604\)7:4<273::AID-PAT520>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199604)7:4<273::AID-PAT520>3.0.CO;2-Q)

*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
48, Kharkivske Shose,
UA-02160 Kyiv, Ukraine*

¹ **Fig. 1.** Images of film samples of initial PU matrix and PU composites with different contents of nano-SiO₂: *a*—0 wt.%; *б*—1 wt.%; *в*—3 wt.%; *г*—5 wt.%; *д*—7 wt.%. .

² **Fig. 2.** Transmission spectra of initial PU matrix and PU nanocomposites with different contents of nano-SiO₂: *1*—0 wt.%; *2*—1 wt.%; *3*—3 wt.%; *4*—5 wt.%; *5*—7 wt.%. .

³ **TABLE 1.** TGA results for initial PU matrix and PU nanocomposites with different contents of nano-SiO₂.

⁴ **Fig. 3.** Temperature dependences of weight (*a*) and derivative weight (*б*) for initial PU matrix and PU nanocomposites with different contents of nano-SiO₂: *1*—0 wt.%; *2*—1 wt.%; *3*—3 wt.%; *4*—5 wt.%; *5*—7 wt.%. .

⁵ **Fig. 4.** Temperature dependences of tanδ for initial PU matrix and PU nanocomposites with different contents of nano-SiO₂: *1*—0 wt.%; *2*—1 wt.%; *3*—3 wt.%; *4*—5 wt.%; *5*—7 wt.%. .

⁶ **TABLE 2.** DMA results for initial PU matrix and PU nanocomposites with different contents of nano-SiO₂.

⁷ **Fig. 5.** Temperature dependences of *E'* for initial PU matrix and PU nanocomposites with different contents of nano-SiO₂: *1*—0 wt.%; *2*—1 wt.%; *3*—3 wt.%; *4*—5 wt.%; *5*—7 wt.%. .