

Л.В. Карбанова¹, О.М.Бондарук¹, Є.П.Воронін²

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ ПОЛІМЕРНОЇ МАТРИЦІ ТА НАНОНАПОВНЮВАЧА ДЕНСИЛУ: РЕЛАКСАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА МОРФОЛОГІЯ

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна, E-mail: lyudmyla_karaban@ukr.net

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Синтезовані наноккомпозити на основі поліуретану (ПУ), полі(2-гідроксиетилметакрилату) (ПГЕМА) та нанонаповнювача денсилу. Досліджені динамічні механічні властивості, морфологія методом сканувальної електронної мікроскопії та гідрофільність створених матеріалів. Виявлена залежність характеристик від складу полімерних матриць та вмісту нанонаповнювача. Показано, що введення нанонаповнювача в багатоккомпонентну полімерну матрицю з невеликою кількістю другого компоненту, яка характеризується малим значенням ступеня сегрегації полімерних компонентів, приводить до підвищення модуля пружності матеріалів. При цьому спостерігається більш вільний сегментальний рух в ПГЕМА, що свідчить про концентрування наповнювача переважно в нанодоменах поліуретану. При введенні нанонаповнювача в матрицю із значним ступенем мікрофазового поділу, підвищення модуля пружності спостерігається лише при суттєвих кількостях нанонаповнювача (10–15%), котрий відіграє роль компатибілізатора. При дослідженні морфології синтезованих систем показано, що вихідна матриця має фазово-розділену структуру. При введенні 3–5% денсилу спостерігається більш згладжена, інтегрована структура. При збільшенні кількості нанонаповнювача до 10–15%, в структурі наноккомпозитів спостерігається формування агломератів наповнювача, при цьому із збільшенням частки наповнювача агломерати стають більш щільно упакованими. Гідрофільність створених матеріалів підвищується при введенні як полі(2-гідроксиетилметакрилату), так і денсилу, при цьому вона немонотонно змінюється із вмістом наповнювача. Концентраційна залежність водопоглинання залежить від розподілу наночастинок наповнювача в матрицях, його агрегації при вмісті 10–15%, та формуванні поверхневих шарів матриць, які можуть складатись як з поліуретану, так і з обох полімерних складових матриць. Введення нанонаповнювача денсилу веде до підвищення гідрофільності створених матеріалів, а відповідно, до підвищення їхньої біосумісності. Створені наноккомпозити можуть бути ефективними як матеріали біомедичного призначення.

Ключеві слова: наноккомпозити, поліуретан, полі(2-гідроксиетилметакрилат), денсил, динамічний механічний аналіз, сканувальна електронна мікроскопія, морфологія, ступінь сегрегації компонентів, мікрофазовий поділ

ВСТУП

Наноккомпозити на основі взаємопроникних полімерних сіток (ВПС), що містять нанонаповнювачі, являють собою нову категорію композитів [1–5]. Значний інтерес до таких систем обумовлений можливістю створення в структурі багатоккомпонентних полімерних матриць доменів з декількома ієрархічними рівнями фазового розділення, що дає широкі можливості регулювання їхніх мікро- і макроскопічних властивостей [6, 7]. Відомо [8], що формування матриці на основі взаємо-

проникних полімерних сіток відбувається в нерівноважних термодинамічних умовах, результатом чого є мікрофазовий поділ у полімерних складових, який виникає в процесі синтезу. Тому при створенні наноккомпозитів на основі взаємопроникних полімерних сіток постає проблема взаємозв'язку між умовами фазового розподілу компонентів та особливостями їхньої взаємодії з наповнювачами. Наповнювачі, введені у ВПС на стадії формування сіток, впливають на перебіг реакцій, прискорюючи або уповільнюючи кінетику реакцій, залежно

від термодинамічної спорідненості наповнювачів до полімерних компонентів ВПС. При цьому наповнювач, уведений у ВПС з термодинамічно несумісними полімерними компонентами, може відігравати роль компатибілізатора і призводити до зменшення ступеня сегрегації полімерних компонентів у ВПС, а отже, істотно впливати на фізико-механічні властивості створених нанокомпозитів [9].

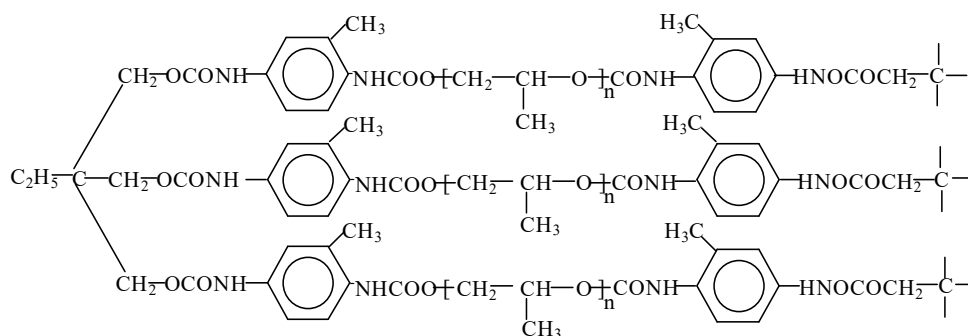
Особливий інтерес представляє створення ВПС з наноструктурованою матрицею, що складається з біосумісних компонентів. Це дозволяє синтезувати сучасні біоматеріали з гідروفільною поверхнею та з заданими характеристиками механічних властивостей [10, 11]. Введення в такі ВПС спеціальних нанонаповнювачів, таких як нанокремнезем, модифіковані біологічно-активними сполуками [12], або нанокремнезем з механоактивованою поверхнею [2], надає композиту специфічних властивостей, що дозволяє використовувати його в біомедичних цілях [13].

Метою даної роботи є дослідження динамічних механічних властивостей, структурних особливостей та гідروفільності нанокомпозитів, що складаються з поліуретану, полі(2-гідроксиетилметакрилату) та наповнювача денсилу, впливу вмісту наповнювача на мікрофазовий поділ в багатокомпонентній полімерній матриці та гідروفільність матеріалів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

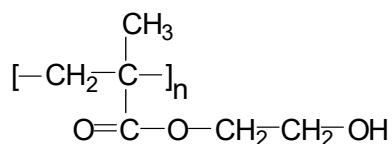
Матеріали. Об'єктами дослідження були: поліуретан (ПУ), полі(2-гідроксиетилметакрилат) (ПГЕМА) та напів-ВПС на їхній основі складу ПУ/ПГЕМА=83/17 і 63/37, а також нанокомпозити, де полімерними матрицями слугували напів-ВПС, що містили нанонаповнювач денсил в кількості від 1 до 15 мас. %.

Об'єкти дослідження було одержано таким чином. Напів-ВПС були синтезовані на основі сітчастого поліуретану і лінійного полі-(2-гідроксиетилметакрилату). Поліуретанова сітка отримана в два етапи, як описано в роботі [14]. Її структура наведена нижче:



Напів-ВПС було отримано методом послідовного синтезу. Поліуретанова сітка піддавалася набряканню в мономері 2-гідроксиетилметакрилаті, що містив ініціатор фотополімеризації, до рівноважного

стану. Потім проводили фотополімеризацію мономера в температурно-контрольованому приладі з одержанням полі(2-гідроксиетилметакрилату):



наповнювач денсил вводили в систему на стадії формування поліуретану. Денсил є продуктом геометричного модифікування нанокремнезему А-300 методом механо-

обробки, з розміром наночастинок ~ 13 нм у діаметрі та насипною густиною ~ 300 г/дм³. Спосіб його одержання описано в роботі [15]. Наповнювач перед введенням в систему

попередньо сушили при 100 °С протягом 24 год. Для кращого розподілу частинок наповнювача в полімерній матриці в процесі синтезу застосовували ультразвуковий диспергатор УЗДН. Зразки напів-ВПС та нанокompозитів витримували у вакуумі (10⁻⁵ Па) при 80 °С протягом 36 год, до досягнення постійної ваги.

Динамічно-механічний аналіз (ДМА).

Дослідження були проведені із використанням приладу Thermal Analyzer Type DMA Q800 from TA Instruments в температурному діапазоні від -100 до +220 °С при фіксованій частоті 10 Гц із швидкістю 3°С/хв. Оскільки полі(2-гідроксиетилметакрилат) є гігроскопічним полімером, всі зразки перед дослідженням сушили при 80 °С протягом 48 год у вакуумі. ДМА-вимірювання проводили, використовуючи два термічних цикли: перший в температурному діапазоні від 20 °С до 100 °С, другий в температурному діапазоні від -100 °С до +220 °С. Для аналізу результатів використовували другий термічний цикл.

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ). Дослідження морфології створених нанокompозитів проведено методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) із використанням мікроскопа JEOL JSM 6060 LA (Токуо, Япон). На свіжі сколи зразків у вакуумній камері напиляли золото для запобігання накопичення статичного заряду та покращення роздільної здатності.

Дослідження гідрофільності у водному середовищі. Проведено дослідження кінетики набухання створених нанокompозитів у водному середовищі з метою оцінки гідрофільності одержаних матеріалів. Набухання в дистильованій воді було проведено для зразків вихідного поліуретану, наповнених поліуретанів та нанокompозитів на основі поліуретанів та напів-ВПС з різним вмістом ПГЕМА, нанокompозити містили нанопаповнювач денсил в кількості 1–15 % за масою.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Дослідження методом ДМА особливостей динаміки переходів склування в нанокompозитах та їхнє співвідношення із наноструктурою. На рис. 1 наведені температурні залежності тангенса кута механічних втрат для вихідного поліуретану

(крива 1), полі(2-гідроксиетилметакрилат)у (крива 2) та двох напів-ВПС, що містять 17 % (крива 3) та 37 % (крива 4) ПГЕМА (напів-ВПС17ПГЕМА та напів-ВПС37ПГЕМА відповідно). Видно, що для ненаповненого поліуретану спостерігається аномально широкий перехід склування з максимумом при -25 °С (Таблиця 1). Вихідний ПГЕМА демонструє інтенсивний максимум тангенса кута механічних втрат при +140 °С. Для напів-ВПС з невеликою кількістю ПГЕМА (17 %) спостерігається два максимуми тангенса кута механічних втрат, відповідно до наявності двох полімерів. При цьому поліуретановий максимум дещо зменшується за амплітудою, що пов'язано з пригнічуючою дією ПГЕМА на сегментальну рухливість поліуретану, але температурне положення його практично не змінюється. Максимум ПГЕМА в напів-ВПС17 суттєво зменшується та зсувається в бік низьких температур (рис. 1, крива 3), що пов'язано з неповним фазовим поділом в системі [16].

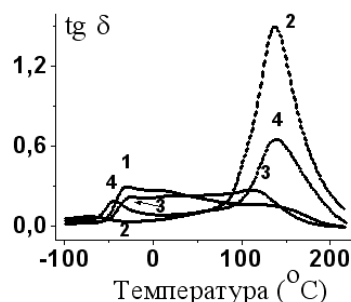


Рис. 1. Залежність тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ від температури для зразків вихідних полімерів та для напів-ВПС при ДМА дослідженні при частоті 10 Гц: 1 – ПУ; 2 – ПГЕМА; 3 – напів-ВПС17ПГЕМА; 4 – напів-ВПС37ПГЕМА

Для напів-ВПС з вмістом ПГЕМА 37 % (рис. 1, крива 4) спостерігаються значні відмінності в порівнянні з кривою для напів-ВПС17: поліуретановий максимум зсувається по температурній шкалі в бік низьких температур, максимум ПГЕМА значно вищий та розташований в температурному діапазоні вихідного полімера. При цьому плато між максимумами пролягає значно нижче для напів-ВПС37 по відношенню до напів-ВПС17, що може свідчити про істотно глибший мікрофазовий поділ в напів-ВПС37 [14].

На рис. 2 наведено температурні залежності тангенса кута механічних втрат для вихідних полімерів (криві 1, 2), для напів-ВПС, що містить 17 % ПГЕМА (крива 3), та для нанокompозитів, що містять нанонаповнювач денсил (криві 4–7).

Максимум тангенса кута механічних втрат, пов'язаний з сегментальним рухом в ПГЕМА, у нанокompозитах зсувається в бік низьких температур та зменшується за амплітудою. Максимум тангенса кута механічних втрат, пов'язаний з сегментальним рухом в поліуретані, також зменшується в нанокompозитах в порівнянні з вихідним полімером. Більш детально ці процеси можна спостерігати на рис. 3.

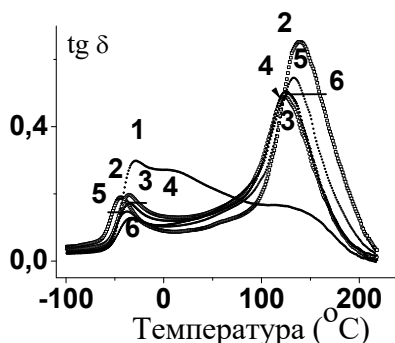


Рис. 2. Залежність тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ від температури для зразків вихідних полімерів та для нанокompозитів на основі матриці 17/83 ПУ/ПГЕМА при ДМА дослідженні при частоті 10 Гц : 1 – ПУ; 2 – ПГЕМА; 3 – напів-ВПС17ПГЕМА; нанокompозити із вмістом денсилу: 4 – 3 %; 5 – 5 %; 6 – 10 %; 7 – 15 %

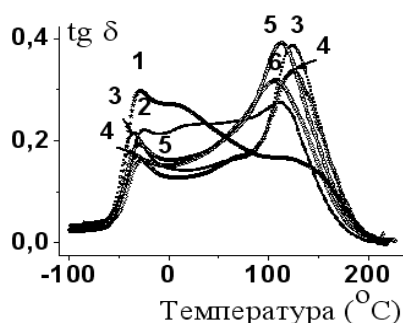


Рис. 3. Залежність тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ від температури для зразків нанокompозитів при ДМА дослідженні при частоті 10 Гц: 1 – ПУ; 2 – напів-ВПС17ПГЕМА; нанокompозити із вмістом денсилу: 3 – 3 %; 4 – 5 %; 5 – 10 %; 6 – 15 %

Видно, що в цілому максимуми тангенса кута механічних втрат поліуретану в нанокompозитах зменшуються за амплітудою в порівнянні з поліуретаном в напів-ВПС. Це свідчить про пригнічення сегментального руху поліуретану при введенні нанонаповнювача денсилу. Для максимумів тангенса кута механічних втрат ПГЕМА в нанокompозитах (рис. 3, криві 3–6) спостерігається протилежна закономірність: при введенні денсилу в напів-ВПС, яка є матрицею, максимуми тангенса кута механічних втрат зростають за амплітудою та спостерігається зсув по температурній шкалі. Зростання максимумів ПГЕМА в нанокompозитах означає більш вільний сегментальний рух ПГЕМА в зразках нанокompозитів, що може свідчити про концентрацію нанонаповнювача денсилу, в основному, в нанодоменах поліуретану, що призводить до пригнічення його сегментального руху. З іншого боку, введення нанонаповнювача в напів-ВПС17 призводить також до поглиблення мікрофазового поділу між полімерними складовими: ми спостерігаємо як зростання максимумів ПГЕМА в нанокompозитах, так і поглиблення мінімуму між двома максимумами (ПУ та ПГЕМА) в порівнянні з ненаповненою напів-ВПС (рис. 3, крива 2).

На рис. 4 наведені значення модуля пружності для поліуретану (крива 1), ПГЕМА (крива 2), напів-ВПС з 17 % ПГЕМА (крива 3) та нанокompозитів з різним вмістом денсилу (криві 4–7).

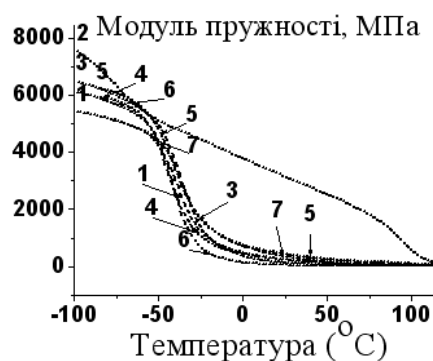


Рис. 4. Залежність модуля пружності від температури для зразків вихідних полімерів та для нанокompозитів при ДМА дослідженні при частоті 10 Гц: 1 – ПУ; 2 – ПГЕМА; 3 – напів-ВПС17ПГЕМА; нанокompозити із вмістом денсилу: 4 – 3 %; 5 – 5 %; 6 – 10 %; 7 – 15 %

Видно, що максимальним модулем пружності в усьому діапазоні температур характеризується ПГЕМА. Поліуретан має мінімальний модуль пружності в температурному діапазоні від $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, тобто до переходу склування. Для напів-ВПС та для наноккомпозитів модуль пружності зростає по відношенню до поліуретану, це особливо помітно в діапазоні

температур від $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$. В таблиці 1 наведені значення модулів пружності досліджених зразків при $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ та при $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

З таблиці 1 видно, що модуль пружності наноккомпозитів при $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ суттєво перевищує модуль пружності полімерних матриць. При $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається немонотонна зміна модуля пружності наноккомпозитів із вмістом наповнювача.

Таблиця 1. Температура склування полімерних компонентів в залежності від співвідношення складових у напів-ВПС та вмісту наповнювача, та модулі пружності наноккомпозитів

Зразок	Температура склування (максимум тангенса дельта), $^{\circ}\text{C}$		Модуль пружності, МПа	
	ПУ	ПГЕМА	$+25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$-25\text{ }^{\circ}\text{C}$
ПУ	-25	-	59	689
ПГЕМА	-	+140	3140	4448
Напів-ВПС 17 ПГЕМА	-25	+112.5	150	1380
Напів-ВПС17ПГЕМА+3 % денсил	-32.5	+125	254	1077
Напів-ВПС17ПГЕМА+5 % денсил	-28.7	+125	440	1689
Напів-ВПС17ПГЕМА+10 % денсил	-28.7	+115	248	1254
Напів-ВПС17ПГЕМА+15 % денсил	-25	+107.5	356	1714
Напів-ВПС 37 ПГЕМА	-42.5	+140	580	1333
Напів-ВПС37ПГЕМА+3 % денсил	-33.7	+125	349	1222
Напів-ВПС37ПГЕМА+5 % денсил	-35	+125	480	1527
Напів-ВПС37ПГЕМА+10 % денсил	-37.5	+132.5	595	1642
Напів-ВПС37ПГЕМА+15 % денсил	-33.7	+127.5	723	2191

На рис. 5 наведені відношення модуля пружності наноккомпозитів до модуля пружності матриці M_n/M_0 в залежності від вмісту наповнювача. Видно, що при введенні 3–5 % денсилу відбувається зростання модуля пружності наноккомпозитів в 1.5–3 рази по відношенню до матриці. При подальшому зростанні вмісту наповнювача до 10 %, спостерігається відносно падіння модуля пружності. При введенні 15 % денсилу модуль пружності наноккомпозитів відновлюється. Така немонотонна залежність модуля пружності від вмісту наповнювача може бути пов'язаною із формуванням агрегатів та кластерів нанонаповнювача при його концентраціях, що перевищують 5 % за вагою, та, як наслідок, зменшення питомої поверхні наповнювача, що впливає на властивості матриці. Відновлення модуля пружності наноккомпозитів при введенні 15 % денсилу може бути пов'язаним з тим, що при цій концентрації наповнювача в наноккомпозиті спостерігаються як агрегати та

кластери наповнювача, так і окремі наночастинки денсилу. Це добре видно

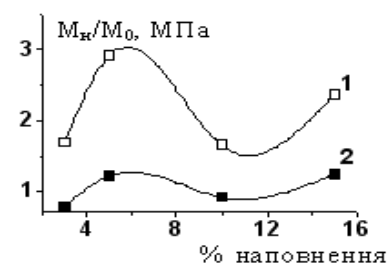


Рис. 5. Концентраційна залежність відношення модулів пружності наноккомпозитів на основі матриці напів-ВПС ПУ/ПГЕМА 83/17 до модуля пружності вихідної матриці при різних температурах: 1 – при $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – при $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$

з результатів дослідження морфології наноккомпозитів, які представлені в наступному розділі (рис. 9). Отже, питома поверхня наповнювача при 15 % зростає в порівнянні з 10 % денсилу в наноккомпозиті, а отже, зростає вплив наповнювача на

властивості матриці, і ми спостерігаємо відновлення величини модуля пружності. Подібна концентраційна залежність виявлена також при дослідженні механічних властивостей нанокompозитів [2], де максимальна напруга при розриві спостерігалась для нанокompозитів з вмістом денсилу 5 % за вагою.

На рис. 6 представлені температурні залежності тангенса кута механічних втрат для вихідного поліуретану (крива 1), для напів-ВПС, що містить 37 % ПГЕМА (крива 2), та для нанокompозитів, що містять нано-наповнювач денсил (криві 3–6). Видно, що максимум поліуретану в напів-ВПС37 має суттєво нижчу амплітуду по відношенню до вихідного ПУ, та зсувається в сторону низьких температур. Це пов'язано з пригніченням сегментального руху в ПУ в присутності ПГЕМА, який при температурах розморожування сегментального руху в ПУ знаходиться в склоподібному стані. Зсув температури склування в сторону низьких температур може бути пов'язаний із втратою кооперативності сегментального руху поліуретаном в присутності ПГЕМА [7, 18].

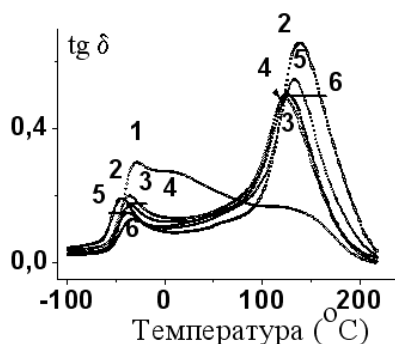


Рис. 6. Залежність тангенса кута механічних втрат $\text{tg } \delta$ від температури для зразків вихідної матриці напів-ВПС37ПГЕМА та для нанокompозитів при ДМА дослідженні при частоті 10 Гц: 1 – ПУ; 2 – напів-ВПС37ПГЕМА; нанокompозити із вмістом денсилу: 3 – 3 %; 4 – 5 %; 5 – 10 %; 6 – 15 %

Для нанокompозитів спостерігається також пригнічений сегментальний рух в поліуретані, але температура склування відбувається в тому ж температурному діапазоні, що і в вихідному поліуретані (рис. 6, криві 3–6). Максимуми ПГЕМА в нанокompозитах (рис. 6, криві 3–6) також зменшуються за амплітудою по відношенню до максимуму в напів-ВПС37

(рис. 6, крива 2), та зміщуються в бік низьких температур. Це може означати, що в нанокompозитах на основі матриці напів-ВПС37 формуються поверхневі шари на поверхні наповнювача денсилу, які включають як поліуретан, так і ПГЕМА. В результаті, в ПГЕМА також спостерігається пригнічення сегментального руху (зниження амплітуди) та втрата кооперативності сегментального руху, результатом чого є зсув температури склування в бік низьких температур.

На рис. 7 наведені значення модуля пружності для поліуретану (крива 1), ПГЕМА (крива 2), напів-ВПС з 37 % ПГЕМА (крива 3) та нанокompозитів з різним вмістом денсилу (криві 4–7). Для напів-ВПС37 та для нанокompозитів, як і для нанокompозитів на основі напів-ВПС17, модуль пружності зростає по відношенню до поліуретану, що особливо помітно в діапазоні температур від -50 $^{\circ}\text{C}$ до $+50$ $^{\circ}\text{C}$. В таблиці 1 наведені значення модулів пружності досліджених зразків при $+25$ $^{\circ}\text{C}$ та при -25 $^{\circ}\text{C}$. Видно, що при $+25$ $^{\circ}\text{C}$ модуль пружності нанокompозитів, на відміну від нанокompозитів на основі матриці напів-ВПС17, зменшується по відношенню до модуля пружності матриці напів-ВПС37 при концентраціях денсилу 3–5 % за вагою (таблиця 1). При збільшенні вмісту наповнювача до 10–15 % за вагою, відбувається зростання модулів пружності нанокompозитів по відношенню до матриці напів-ВПС37 (таблиця 1).

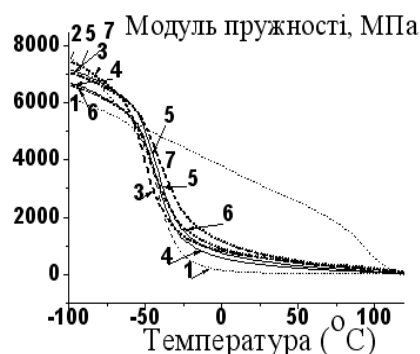


Рис. 7. Залежність модуля пружності від температури для зразків вихідних полімерів та для нанокompозитів на основі матриці напів-ВПС37ПГЕМА при ДМА дослідженні при частоті 10 Гц: 1 – ПУ; 2 – ПГЕМА; 3 – напів-ВПС37ПГЕМА; нанокompозити із вмістом денсилу: 4 – 3 %; 5 – 5 %; 6 – 10 %; 7 – 15 %

При $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ відбувається відносно падіння модуля пружності наноккомпозита лише при вмісті 3 % денсилу, при зростанні вмісту наповнювача відбувається ріст модуля пружності наноккомпозитів по відношенню до матриці напів-ВПС37. Така немонотонна залежність модуля пружності наноккомпозитів на основі матриці напів-ВПС37 від вмісту наповнювача, на наш погляд, є результатом конкуренції двох процесів: формування поверхневих шарів полімерів на поверхні наповнювача та мікрофазового поділу між полімерними компонентами матриці. Перший процес призводить до підвищення модуля пружності [18], другий може бути причиною зниження цього параметра [7].

Як було показано в попередніх роботах [2, 19], напів-ВПС на основі ПУ та ПГЕМА є двофазними системами з незавершеним фазовим поділом. Ступінь сегрегації полімерних компонентів α в таких системах є мірою фазового поділу. Якщо $\alpha = 1$, то полімерна система повністю фазово поділена. Якщо $\alpha = 0$, то полімерні компоненти сумісні на молекулярному рівні [20]. Нами розраховано ступінь сегрегації полімерних компонентів α в ненаповнених напів-ВПС, та в наноккомпозитах, що містять наповнювач денсил, за методикою, що була запропонована Ю.С. Ліпатовим та В.Ф. Росовицьким [20]. Результати розрахунків наведено в таблиці 2.

Таблиця 2. Ступінь сегрегації полімерних компонентів в напів-ВПС на основі ПУ та ПГЕМА та в наноккомпозитах, де матрицею є напів-ВПС

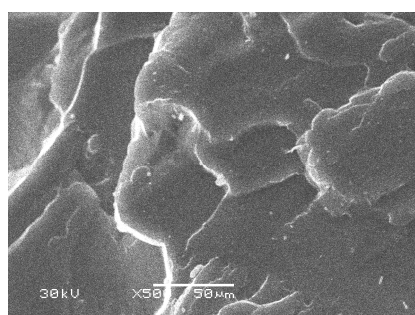
Зразок	Максимум втрат для компонентів фаз 1 і 2		Зсув відповідних максимумів по температурній шкалі		Параметр враховує зсув максимуму λm	Ступінь сегрегації полімерних компонентів α
	h1	h2	l1	l2		
ПУ-ПГЕМА (L = 175)	0.282	1.44				
Напів-ВПС 17 ПГЕМА	0.01	0.065	0	27.5	0.01021	0.037
Напів-ВПС17ПГЕМА+3 %денсил	0.08	0.247	7.5	15	0.04692	0.163
Напів-ВПС17ПГЕМА+5 %денсил	0.045	0.210	3.75	15	0.01896	0.137
Напів-ВПС 17ПГЕМА+10 %денсил	0.035	0.235	3.75	25	0.03432	0.137
Напів-ВПС 17ПГЕМА+15 %денсил	0.015	0.170	0	32.5	0.03157	0.089
Напів-ВПС 37 ПГЕМА	0.11	0.57	17.5	0	0.01100	0.388
Напів-ВПС 37ПГЕМА+3 %денсил	0.075	0.362	8.75	15	0.03482	0.234
Напів-ВПС 37ПГЕМА+5 %денсил	0.057	0.392	10	15	0.03693	0.239
Напів-ВПС 37ПГЕМА+10 %денсил	0.05	0.450	12.5	7.5	0.02286	0.277
Напів-ВПС 37ПГЕМА+15 %денсил	0.027	0.400	8.75	12.5	0.02995	0.231

Як видно з таблиці 2, ступінь сегрегації полімерних компонентів α в ненаповнених напів-ВПС збільшується із вмістом ПГЕМА. Для напів-ВПС з 17 % ПГЕМА він складає 0.037, для напів-ВПС з 37 % ПГЕМА він на порядок вищий: 0.388. Тобто, в напів-ВПС з 17 % ПГЕМА фазовий поділ зупинений на початковій стадії, в напів-ВПС з 37 % ПГЕМА фазовий поділ більш суттєвий. При

введенні наповнювача денсилу в матрицю з 17 % ПГЕМА ступінь сегрегації полімерних компонентів збільшується. Це означає, що введення наповнювача денсилу призводить до поглиблення мікрофазового розподілу на рівні полімерних компонентів матриці. При введенні наповнювача денсилу в матрицю з 37 % ПГЕМА, ступінь сегрегації полімерних компонентів якої досить високий – 0.388,

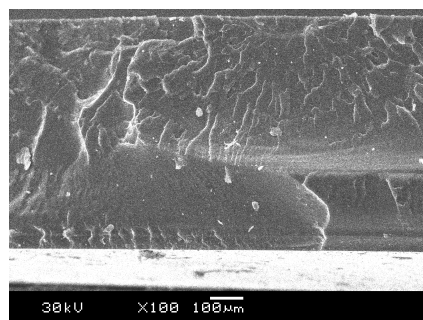
відбувається протилежне явище - зменшення ступеня сегрегації полімерних компонентів (таблиця 2). Отже, в даному випадку має місце нерівноважна компатибілізація, яка пов'язана не з термодинамічними параметрами взаємодії полімерних компонентів з наповнювачем, а з впливом поверхні наповнювача на кінетику формування сіток, яка взаємопов'язана із швидкістю мікрофазового поділу в процесі формування напів-ВПС [9].

Дослідження морфології вихідних матриць та нанокомпозитів На рис. 8 наведено мікрофотографії вихідної матриці 17/83 ПГЕМА/ПУ при різному збільшенні (рис. 8 а, б) та нанокомпозиту, що містить 3 % нанонаповнювача денсилу (рис. 8 в, г). Видно, що вихідна матриця має фазово розділену структуру. На відміну від матриці, структура нанокомпозиту виглядає більш зглаженою, інтегрованою.



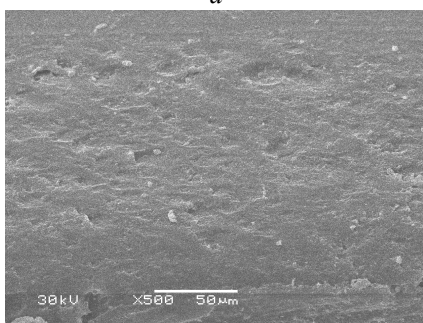
17/83 ПГЕМА/ПУ

а



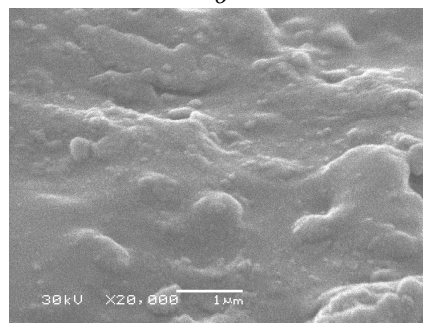
17/83 ПГЕМА/ПУ

б



17/83 ПГЕМА/ПУ + 3 Ден

в



17/83 ПГЕМА/ПУ + 3 Ден

г

Рис. 8. Мікрофотографії вихідної матриці 17/83 ПГЕМА/ПУ (а, б) та нанокомпозиту, що містить 3 % наповнювача денсилу (в, г)

При збільшенні кількості наповнювача до 5 % (рис. 9 а, б) фазоворозділена структура, що характерна для матриці, відновлюється. Окрім того, спостерігається поява агломератів наповнювача денсилу (рис. 9 б). При подальшому збільшенні кількості наповнювача до 10 та 15 % (рис. 9 в-е) кількість агломератів наповнювача зростає, вони стають більш щільно упакованими. Це відбивається на механічних властивостях нанокомпозитів. Було показано (рис. 5), що модуль пружності нанокомпозитів зростає по відношенню до матриці при кількості наповнювача 3–5 %, але він відносно

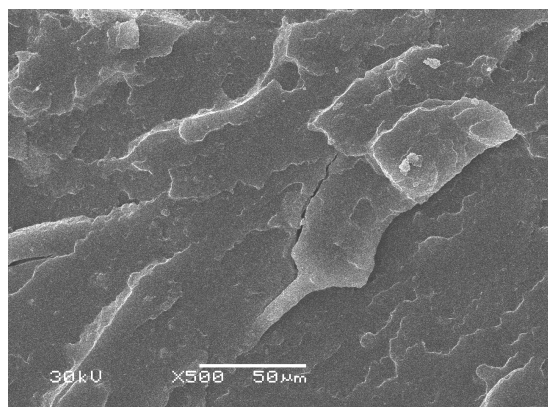
знижується при подальшому зростанні вмісту денсилу. Формування агломератів наповнювача в нанокомпозитах зменшує його питому поверхню, а отже, зменшується вплив наповнювача на властивості матриці.

Дослідження кінетики набухання створених нанокомпозитів у водному середовищі. Вода при контакті із зразками дифундує через поверхню в об'єм матеріалу. Сорбція води викликає набухання гідрофільних компонентів створених матеріалів. Чим більше води здатний поглинути зразок, тим вища гідрофільність створеного матеріалу. При тривалому перебуванні

матеріалу у воді водопоглинання досягає стану насичення.

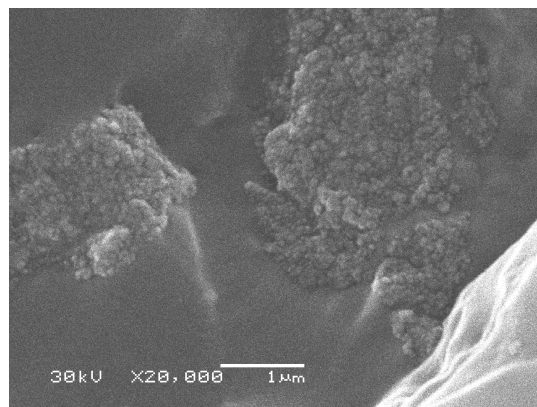
На рис. 10 наведені кінетичні криві сорбції води зразком ПУ (1) та наноккомпозитами на основі матриці ПУ, що містять різну кількість денсилу (2–5). Вихідна

матриця поліуретан поглинає невелику кількість води (2.5% за масою). Введення денсилу в ПУ матрицю призводить до підвищення водопоглинання зразками наноккомпозитів, але воно немонотонно змінюється з вмістом наповнювача.



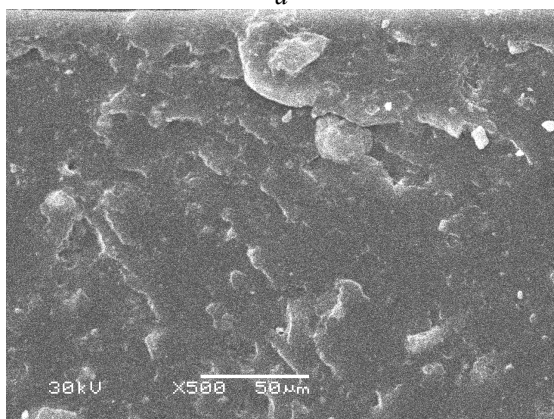
17/83 ПГЕМА/ПУ + 5 Ден

a



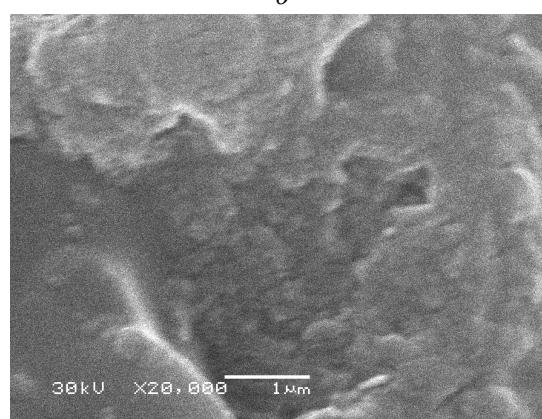
17/83 ПГЕМА/ПУ + 5 Ден

б



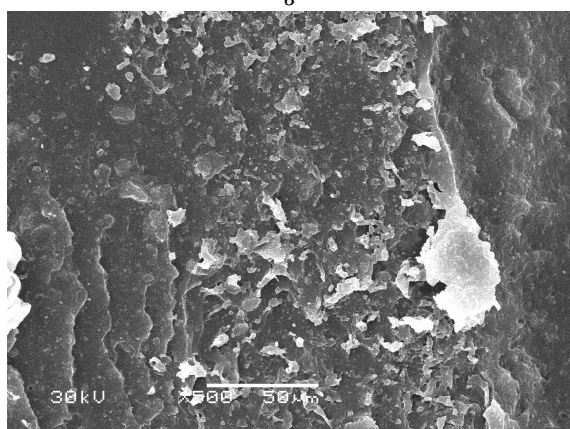
17/83 ПГЕМА/ПУ + 10 Ден

в



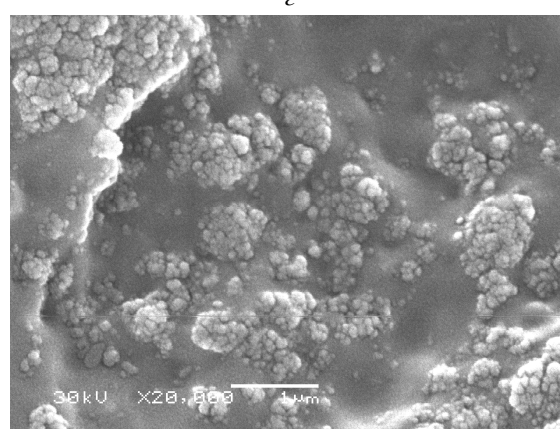
17/83 ПГЕМА/ПУ + 10 Ден

г



17/83 ПГЕМА/ПУ + 15 Ден

д



17/83 ПГЕМА/ПУ + 15 Ден

е

Рис. 9. Мікрофотографії наноккомпозитів на основі матриці 17/83 ПГЕМА/ПУ, що містять 5 (*a, б*), 10 (*в, г*) та 15% денсилу (*д, е*)

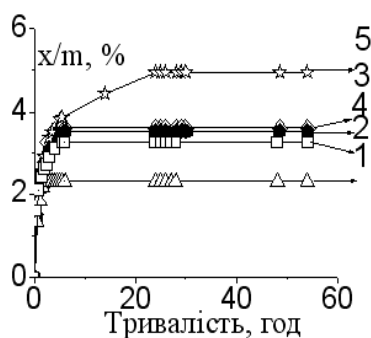


Рис. 10. Кінетичні криві сорбції води зразками поліуретану (1) та нанокompозитів на основі поліуретану, що містять різну кількість нанонаповнювача денсилу: 3 % (2), 5 % (3), 10 % (4), 15 % (5), де x – маса поглинутої води, m – маса сухого зразка

В роботі [21] було показано, що сам наповнювач денсил здатний поглинати воду, він є компонентом, що підвищує гідрофільність створених матеріалів. Процес механоактивації нанокремнезему А-300 призводить до збільшення концентрації потенціальних точок контактів з молекулами води, (так званих первинних центрів гідратації, силанольних груп Si-OH). Отже, нанонаповнювач денсил є більш гідрофільним наповнювачем порівняно з нанокремнеземом А-300.

Максимальне водопоглинання для серії нанокompозитів на основі ПУ матриці спостерігалось для зразка нанокompозита з максимальною кількістю нанонаповнювача (рис. 10, крива 5). При цьому стан насичення для ПУ та для нанокompозитів, що містили 3–10 % денсилу відбувався досить швидко (впродовж 5 год), у той час, як процес насичення водою нанокompозита, що містив 15 % денсилу відбувалось повільніше, рівноважний стан досягався лише через 25 год. Як було показано дослідженнями методом скануючої електронної мікроскопії, при введенні денсилу в системи в кількості 15%, формуються агрегати нанонаповнювача розміром до 1 мкм. Агрегація нанонаповнювача денсилу призводить до втрати частини первинних центрів гідратації на поверхні [21], тому, ймовірно, поглинання води агрегатами наповнювача відбувається повільніше, ніж окремими наночастинками, що призводить до розтягування в часі досягнення рівноважного стану водопогли-

нання нанокompозитом, який містить 15 % денсилу.

На рис. 11 наведено кінетичні криві сорбції води зразками матриці напів-ВПС, що містить 17 % ПГЕМА (крива 1), та нанокompозитів, що містять різну кількість наповнювача денсилу (криві 2–5). Введення гідрофільного компонента ПГЕМА в матрицю істотно підвищує водопоглинання порівняно з поліуретаном (до 8 %). Водопоглинання нанокompозитами, що містять денсил, зростає в порівнянні з матрицею напів-ВПС17 (рис. 11, криві 2–5), але воно немонотонно змінюється з вмістом денсилу. На рис. 12 наведена залежність водопоглинання зразками нанокompозитів на основі трьох матриць (ПУ, напів-ВПС17 та напів-ВПС37) в залежності від вмісту наповнювача денсилу. Видно, що водопоглинання вихідними матрицями закономірно зростає з вмістом гідрофільного полімера ПГЕМА. При збільшенні вмісту ПГЕМА з 17 до 37 % водопоглинання зразком зростає від 8 до 12 %.

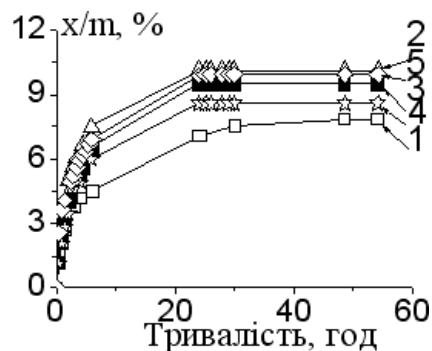


Рис. 11. Кінетичні криві сорбції води зразками: напів-ВПС17 (1) та нанокompозитів на основі матриці напів-ВПС17, що містять різну кількість нанонаповнювача денсилу: 3 % (2), 5 % (3), 10 % (4), 15 % (5), де x – маса поглинутої води, m – маса сухого зразка

Введення денсилу в різні матриці (ПУ, напів-ВПС17, напів-ВПС37), в цілому, призводить до підвищення водопоглинання, але воно немонотонно зростає з вмістом нанонаповнювача (рис. 12).

Видно, що введення 3–5 % наповнювача призводить до збільшення водопоглинання, при подальшому зростанні вмісту денсилу до 10 %, спостерігається незначне зменшення цього параметра, але подальше зростання

кількості денсилу в наноккомпозитах знову підвищує гідрофільність створених матеріалів. Така концентраційна залежність водопоглинання, на наш погляд, пов'язана з розподілом наночастинок наповнювача в матрицях, його агрегацією при вмісті 10–15 % та формуванням поверхневих шарів матриць, які можуть складатися як з поліуретану, так і з обох полімерних компонентів в багатокomпонентних полімерних матрицях. Аналогічна концентраційна залежність спостерігалась при дослідженні динамічних механічних властивостей, модуля Юнга, діелектричних властивостей та механічної міцності наноккомпозитів [2, 21].

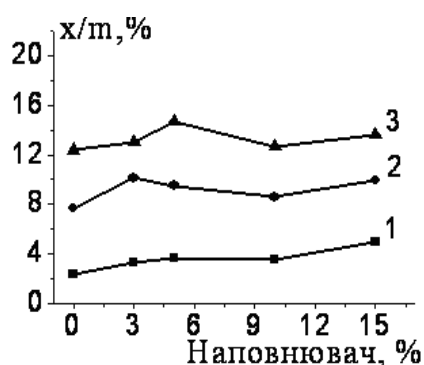


Рис. 12. Залежність рівноважних показників водопоглинання зразками наноккомпозитів від кількості наповнювача, виміряні після 40 год сорбції води, на основі матриць: 1 – ПУ; 2 – напів-ВПС17; 3 – напів-ВПС37

ВИСНОВКИ

Отримано наноккомпозити на основі поліуретану, полі(2-гідроксіетилметакрилату) та нанонаповнювача денсилу. Досліджені динамічно-механічні властивості, морфологія та гідрофільність створених матеріалів. Виявлена залежність характеристик від

вмісту складових полімерної матриці та концентрації наповнювача. Показано, що введення нанонаповнювача в багатокomпонентну матрицю з невеликою кількістю другого компоненту, яка характеризується малим значенням ступеня сегрегації полімерних компонентів, призводить до підвищення модуля пружності матеріалів. При введенні нанонаповнювача в багатокomпонентну матрицю із значним ступенем мікрофазового поділу, підвищення модуля пружності спостерігається лише при значних кількостях нанонаповнювача (10–15 %), який відіграє роль компатіблізатора. Гідрофільність створених матеріалів підвищується при введенні як полі(2-гідроксіетилметакрилату), так і денсилу, але немонотонно змінюється із вмістом наповнювача. Концентраційна залежність водопоглинання пов'язана з розподілом наночастинок наповнювача в матрицях, його агрегації при вмісті 10–15 %, та формуванні поверхневих шарів матриць, які можуть складатися як з поліуретану, так і з обох полімерних складових багатокomпонентних полімерних матриць. Введення нанонаповнювача денсилу призводить до підвищення гідрофільності створених матеріалів, а отже, до підвищення їхньої біосумісності. Створені наноккомпозити можуть бути ефективними як матеріали біомедичного призначення.

Подяка. Автори вдячні співробітникам центру колективного користування науковим обладнанням НАН України в ІХВС за ДМА-вимірювання та Інституту ботаніки ім. М.Г. Холодного НАН України за СЕМ-дослідження.

Nanocomposites based on multicomponent polymer matrix and nanofiller densil: relaxation properties and morphology

L.V. Karabanova, O.M. Bondaruk, E.F. Voronin

*Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
48 Kharkov Road, Kyiv, 02160, Ukraine, lyudmyla_karaban@ukr.net
Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine,*

The nanocomposites based on polyurethane (PU), poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA), and nanofiller densil are created. Dynamic mechanical properties, morphology by SEM and hydrophilicity of the materials are investigated. The dependence of the characteristics on the polymer matrix components content and amount of nanofiller is evaluated. It has been shown that the introduction of nanofiller into multicomponent polymer matrix with a small amount of second component, which is characterized by a low degree of polymer components segregation, leads to an increase in the modulus of elasticity of the materials. In such nanocomposites, there is a more free segmental motion in PHEMA, indicating the concentration of the nanofiller mainly in the PU's nanodomains. When the nanofiller is introduced into the matrix with a significant degree of microphase separation, an increase in the elastic modulus is observed only at high amounts of nanofiller (10–15%), which plays the role of a compatibilizer. In the morphology investigation it has been shown that the matrix has a phase-separated structure. When 3–5 % of densil is added to the matrix, a smoother, integrated structure appears. With the further increase of nanofiller amount up to 10–15 %, formation of nanofiller aggregates is observed, while aggregates become more densely packed with fraction of the nanofiller. The hydrophilicity of the created materials increases due to introduction of both PHEMA and nanofiller densil, but nonmonotonic changes with amount of nanofiller occurs. Concentration dependence of water sorption is determined by the distribution of filler nanoparticles in the matrices, its aggregation at 10–15 % content, and by the formation of surface layers of polymer components of matrices, which can consist of polyurethane or of both polymer components of multicomponent polymer matrices. The introduction of nanofiller densil leads to the increasing of the hydrophilicity of created materials and so to the increasing of their biocompatibility. Created nanocomposites could be effective as materials for bio-medical applications.

Keywords: *nan. ocomposites, polyurethane, poly(2-hydroxyethyl methacrylate), densil, dynamic-mechanical analysis, scanning electron microscopy, morphology, component segregation degree, microphase separation*

Наноккомпозиты на основе многокомпонентной полимерной матрицы и нанонаполнителя денсила: релаксационные свойства и морфология

Л.В. Карбанова, О.Н.Бондарук, Е.Ф. Воронин

*Институт химии высокомолекулярных соединений Национальной академии наук Украины
Харьковское шоссе, 48, Киев, 02160, Украина, lyudmyla_karaban@ukr.net
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Получены наноккомпозиты на основе полиуретана (ПУ), поли(2-гидроксиэтилметакрилата) (ПГЭМА) и нанонаполнителя денсила. Исследованы динамические механические свойства, морфология и гидрофильность созданных материалов. Выявлена зависимость характеристик от содержания составляющих полимерных матриц и концентрации нанонаполнителя. Показано, что введение нанонаполнителя в многокомпонентную матрицу с небольшим количеством второго компонента, которая характеризуется малым значением степени сегрегации полимерных компонентов, приводит к повышению модуля упругости материалов. При этом наблюдается более свободное сегментальное движение в ПГЭМА, что свидетельствует о концентрации наполнителя, преимущественно, в нанодоменах полиуретана. При введении нанонаполнителя в многокомпонентную матрицу со значительной степенью микрофазового

разделения, повышение модуля упругости наблюдается лишь при значительных количествах нанонаполнителя (10–15%), который играет роль компатибилизатора. При исследовании морфологии показано, что исходная матрица имеет фазово-разделенную структуру. При введении 3–5% денсила наблюдается более сглаженная, интегрированная структура. При дальнейшем увеличении количества нанонаполнителя до 10–15% в структуре нанокompозитов наблюдается образование агломератов наполнителя, при этом с увеличением доли наполнителя агломераты становятся более плотно упакованными. Гидрофильность созданных материалов повышается при введении как поли(2-гидроксиэтилметакрилата), так и денсила, при этом она немонотонно изменяется с содержанием наполнителя. Концентрационная зависимость водопоглощения зависит от распределения наночастиц наполнителя в матрицах, его агрегации при содержании 10–15% и формировании поверхностных слоев матриц, которые могут состоять как из полиуретана, так и из обоих полимерных составляющих многокомпонентных матриц. Введение нанонаполнителя денсила ведет к повышению гидрофильности созданных материалов, а следовательно, к повышению их биосовместимости. Созданные нанокompозиты могут быть эффективными в качестве материалов биомедицинского применения.

Ключевые слова: нанокompозиты, полиуретан, поли(2-гидроксиэтилметакрилат), денсил, динамический механический анализ, сканирующая электронная микроскопия, морфология, степень сегрегации компонентов, микрофазовое разделение

ЛІТЕРАТУРА

1. Karabanova L.V., Lloyd A.W., Mikhalovsky S.V. et al. 3-D artificial nanodiamonds containing nanocomposites based on hybrid polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) polymer matrix // *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies*. – Switzerland: Springer, 2015. – P. 149–164.
2. Karabanova L.V., Gomza Yu.P., Nesin S.D. et al. Nanocomposites based on multicomponent polymer matrices and nanofiller densil for biomedical application // *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Application*. – Switzerland: Springer, 2016. – P. 451–475.
3. Bershtein V.A., Gun'ko V.M., Karabanova L.V. et al. Polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPN-nanooxide composites // *Royal Society Chemistry Advances*. – 2013. – V. 3, N 34. – P. 14560–14570.
4. Карабанова Л.В., Гомза Ю.П., Несин С.Д. и др. Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине. – Киев: Академперіодика, 2014. – С. 724–730.
5. Paponi L., Puglia D., Torre L. et al. Processing of nanostructured polymers and advanced polymer based nanocomposites // *Mater. Sci. Eng. R: Rep.* – 2014. – V. 85. – P. 1–46.
6. Шилов В.В., Карабанова Л.В., David L. и др. Особенности гетерогенной структуры полувзаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана и полигидроксиэтилметакрилата // *Полимерный журнал*. – 2005. – Т. 27, № 4. – С. 255–263.
7. Karabanova L.V., Bershtein V.A., Sukhanova T.E. et al. 3-D diamond-containing nanocomposites based on hybrid polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPNs: composition – nanostructure- segmental dynamics – elastic properties relationships // *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics*. – 2008. – V. 46, N 16. – P. 1696–1712.
8. Лунатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – Киев: Наукова думка, 1980. – 260 с.
9. Карабанова Л.В. Формирование и свойства наполненных, градиентных, иономерсодержащих взаимопроникающих полимерных сеток: автореф. дис. докт. хим. наук. 02.00.06 / Ин-т химии высокомолекулярных соединений АН УССР. – Киев, 2001.
10. Karabanova L.V., Lloyd A., Mikhalovsky S. et al. Polyurethane/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPN for biomedical materials applications // *J. Mater. Sci. – Mater. Med.* – 2006. – V. 17, N 12. – P. 1283–1296.
11. Karabanova L.V., Mikhalovsky S.V., Lloyd A.W. Gradient semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(2-hydroxy ethylmethacrylate) for biomedical application // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22, N 16. – P. 7919–7928.
12. Bershtein V.A., Pissis P., Sukhanova T.E. et al. Biocompatible nanocomposites based on semi-interpenetrating polymer networks and nanosilica modified by bioactive amino acid tryptophan: morphology, dynamics and properties // *Eur. Polym. J.* – 2017. – V. 92. – P. 150–164.
13. Пат. UA 97613 U. Нанокompозитний матеріал для біомедичного застосування / Карабанова Л.В., Геращенко І.І., Воронін С.П., Бондарук О.М. – Опубл. 2015.

14. Karabanova L.V., Boiteux G., Gain O. et al. Miscibility and thermal and dynamic mechanical behaviour of semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(hydroxyethyl methacrylate) // *Polym. Int.* – 2004. – V. 53, N 12. – P. 2051–2058.
15. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Nosach L.V. et al. Adsorption and migration of poly(vinyl pyrrolidone) at a surface of fumed silica // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2006. – V. 24, N 2. – P. 143–157.
16. Karabanova L.V., Boiteux G., Seytre G. et al. Phase Separation in the Polyurethane /Poly(hydroxyethylmethacrylate) Semi-Interpenetrating Polymer Networks synthesized by different ways // *Polym. Eng. Sci.* – 2008. – V. 48, N 3. – P. 588–597.
17. Bershtein V.A., Karabanova L.V., Sukhanova T.E. et al. Peculiar Dynamics and Elastic Properties of Hybrid semi-Interpenetrating Polymer Network–3-D Diamond Nanocomposites // *Polymer.* – 2008. – V. 49. – P. 836–842.
18. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. – Москва: Химия, 1978. – 312 с.
19. Карбанова Л.В. Фазовые процессы в полу-ВПС последовательного отверждения // Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах. – Киев: Наукова думка, 2012. – С. 297–329.
20. Липатов Ю.С., Росовицкий В.Ф. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. Т. 2. – Киев: Наукова думка, 1986. – 383 с.
21. Klonos P., Chatzidogiannaki V., Roumpos K. et al. Structure–properties investigations in hydrophilic nanocomposites based on polyurethane/poly(2–hydroxyethyl methacrylate) semi–IPNs and nanofiller densil for biomedical application // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2016. – V. 133, N 11. – P. 2635–2650.

REFERENCES

1. Karabanova L.V., Lloyd A.W., Mikhalovsky S.V. 3-D artificial nanodiamonds containing nanocomposites based on hybrid polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) polymer matrix. In: *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies.* (Switzerland: Springer, 2015). P. 149–164.
2. Karabanova L.V., Gomza Yu.P., Nesin S.D., Bondaruk O.M., Voronin E.P., Nosach L.V. Nanocomposites based on multicomponent polymer matrices and nanofiller densil for biomedical application. In: *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Application.* (Switzerland: Springer, 2016). P. 451–475.
3. Bershtein V.A., Gun'ko V.M., Karabanova L.V., Sukhanova T.E., Yakushev P.N., Egorova L.M., Turova A.A., Zarko V.I., Pakhlov E.M., Vylegzhanina M.E., Mikhalovsky S.V. Polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPN-nanooxide composites. *Royal Society Chemistry Advances.* 2013. **3**(34): 14560.
4. Karabanova L.V., Gomza Yu.P., Nesin S.D., Bondaruk O.N., Geraschenko I.I., Voronin E.F., Nosach L.V., Zarko V.I., Pakhlov E.M. *Nano-size systems and nanomaterials: research in Ukraine.* (Kyiv: Academperiodika, 2014). P. 724–730. [in Russian].
5. Peponi L., Puglia D., Torre L., Valentini I., Kenny J.M. Processing of nanostructured polymers and advanced polymer based nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. R: Rep.* 2014. **85**: 1.
6. Shilov B.B., Karabanova L.V., David L., Boiteux G., Seytre G., Gomza Yu.P., Nesin S.D., Sergeeva L.M., Lutsyk E.D., Svyatyna A.V. Features of the heterogeneous structure of the semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polyhydroxyethyl methacrylate. *Polymer J.* 2005. **27**(4): 255. [in Russian].
7. Karabanova L.V., Bershtein V.A., Sukhanova T.E., Yakushev P.N., Egorova L.M., Lutsyk E.D., Svyatyna A., Vylegzhanina M.E. 3-D diamond-containing nanocomposites based on hybrid polyurethane-poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPNs: composition – nanostructure-segmental dynamics – elastic properties relationships. *Journal of Polymer Science Part B. Polymer Physics.* 2008. **46**(16): 1696.
8. Lipatov Yu.S. *Interphase phenomena in polymers.* (Kyiv: Naukova Dumka, 1980). [in Russian].
9. Karabanova L.V. Doctoral (Chem.) Thesis. (Kyiv, 2001). [in Russian].
10. Karabanova L.V., Lloyd A., Mikhalovsky S., Helias M., Philips G.P., Rose S., Mikhalovska L., Boiteux G., Sergeeva L.M., Lutsyk E.D., Udovichenko A. Polyurethane/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPN for biomedical materials applications. *J. Mater. Sci. – Mater. Med.* 2006. **17**(12): 1283.
11. Karabanova L.V., Mikhalovsky S.V., Lloyd A.W. Gradient semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(2-hydroxy ethylmethacrylate) for biomedical application. *J. Mater. Chem.* 2012. **22**(16): 7919.
12. Bershtein V.A., Pissis P., Sukhanova T.E., Karabanova L.V., Yakushev P.N., Bondaruk O.M., Klonos P., Spyratou E., Vylegzhanina M.E., Voronin E.F. Biocompatible nanocomposites based on semi-interpenetrating polymer networks and nanosilica modified by bioactive aminoacid tryptophan: morphology, dynamics and properties. *Eur. Polym. J.* 2017. **92**: 150.

13. Patent UA 97613. Karabanova L.V., Gerashenko I.I., Voronin E.P., Bondaruk O.M. Nanocomposite material for biomedical applications. 2015.
14. Karabanova L.V., Boiteux G., Gain O., Seytre G., Sergeeva L.M., Lutsyk E.D. Miscibility and thermal and dynamic mechanical behaviour of semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(hydroxyethyl methacrylate). *Polym. Int.* 2004. **53**(12): 2051.
15. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Nosach L.V., Pakhlov E.M., Guzenko N.V., Leboda R., Skubiszewska-Zięba. Adsorption and migration of poly(vinyl pyrrolidone) at a surface of fumed silica. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2006. **24**(2): 143.
16. Karabanova L.V., Boiteux G., Seytre G., Stevenson I., Lloyd A., Mikhalovsky S., Helias M., Sergeeva L.M., Lutsyk E.D., Svyatyna A.V. Phase Separation in the Polyurethane/Poly(hydroxyethylmethacrylate) Semi-Interpenetrating Polymer Networks synthesized by different ways. *Polym. Eng. Sci.* 2008. **48**(3): 588.
17. Bershtein V.A., Karabanova L.V., Sukhanova T.E., Yakushev P.N., Egorova L.M., Lutsyk E.D., Svyatyna A., Vylegzhanina M.E. Peculiar Dynamics and Elastic Properties of Hybrid semi-Interpenetrating Polymer Network–3-D Diamond Nanocomposites. *Polymer.* 2008. **49**: 836.
18. Nilsen L. Mechanical properties of polymers and polymer compositions. (Moscow: Khimiya, 1978). [in Russian].
19. Karabanova L.V. Phase processes in the semi-IPN of sequential curing. In: *Phase processes in heterogeneous polymer systems*. (Kyiv: Naukova Dumka, 2012). [in Russian].
20. Lipatov Yu.S., Rosovitsky V.F. Physical chemistry of multicomponent polymer systems. V. 2. (Kyiv: Naukova Dumka, 1986). [in Russian].
21. Klonos P., Chatzidogiannaki V., Roumpos K., Spyratou E., Georgiopoulos P., Kontou E., Pissis P., Gomza Yu., Nesin S., Bondaruk O., Karabanova L. Structure–properties investigations in hydrophilic nanocomposites based on polyurethane/poly(2-hydroxyethyl methacrylate) semi-IPNs and nanofiller densil for biomedical application. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. **133**(11): 2635.

Надійшла 06.11.2019, прийнята 25.05.2020