

УДК: 691.175.2

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-12-259-23-31

*Р. А. Алехина, В. Э. Славкина***ОБЗОР ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
ПОЛИУРЕТАНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ****Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
«Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ»,**

E-mail: rioraya9@gmail.com

Полиуретановые нанокompозиты являются перспективными материалами во многих отраслях промышленности, они обладают превосходными физико-механическими свойствами по сравнению с исходным полиуретаном. В данной работе представлен анализ физико-механических свойств полиуретановых нанокompозитов с различными типами наполнителей, такими как органоглины, углеродные нанотрубки, полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны, графен, оксид графена, политетрафторэтилен и металлические наночастицы. Также были рассмотрены концентрационно-зависимые эффекты в изменении структуры и свойств полиуретановых композитов под влиянием вводимых наполнителей. Отмечено, что на значения физико-механических свойств влияют равномерное распределение частиц нанонаполнителя в композите и их химическая модификация. Было установлено, что при равномерном распределении наночастиц в полимерной матрице происходит увеличение физико-механических свойств получаемых композитов.

**Ключевые слова:** полиуретан, нанокompозиты, полиуретановые композиты, наночастицы, физико-механические свойства.

**Введение**

Полиуретановые нанокompозиты представляют собой интересные материалы для исследователей из-за разнообразия их компонентов, структуры и свойств. Полиуретан является подходящим полимерным материалом для изучения свойств нанокompозитов благодаря таким преимуществам, как множество доступных химических функций, наличие полярных групп, которые могут взаимодействовать с неорганическими материалами, хорошая биосовместимость и нанофазно-разделенная морфология мягкой и твердой фаз [1].

Полимерные нанокompозиты имеют высокие значения физико-механических показателей по сравнению с исходными полимерными композитами, при этом у них сохраняется пластичность, что является их несомненным преимуществом. Их свойства зависят от рецептуры композита, дисперсности наполнителя, адгезии между наполнителем и матрицей. При равномерном распределении наноразмерных наполнителей в матрице образуется большая площадь поверхности, которая способствует ограничению подвижности макромолекул полимерной цепи, что приводит к высокой температуре стеклования ( $T_g$ ), увеличению жесткости и прочности на растяжение, удлинения, модуля упругости при изгибе [2, 3].

В то же время трудно найти оптимальное решение для баланса «состав–свойство» с уче-

том экономических и технологических аспектов. Сочетание свойств полиуретанов путем подбора их химической структуры не создает достаточных возможностей для получения некоторых особых свойств, таких как высокий модуль при низкой плотности, низкая газопроницаемость и электропроводность, которые необходимы для некоторых технических применений. Как и в случае с другими полимерами, это является основной причиной разработки полиуретановых композитов и нанокompозитов: исследования в этой области являются интенсивными и разнообразными, но примеров их коммерциализации не так уж много.

Целью данной работы является теоретический обзор полиуретановых нанокompозитов с различными типами наполнителей и их физико-механических свойств.

**Результаты и их обсуждение**

Наноглины представляют собой слоистые алюмосиликатные глины, среди которых самым распространенным является монтмориллонит, использующийся чаще всего для наполнения. Высокий коэффициент сжатия, способность расширять расстояние между частицами, большая удельная площадь поверхности, высокая катионообменная способность делают наноглины подходящим усиливающим наполнителем для полимерных матриц, в том числе и для полиуретана.

В табл. 1 представлены физико-механические свойства нанокompозитов ПУ/органо-глина. Глина, модифицированная полидофамином, имеет высокие физико-механические характеристики: увеличение прочности и удлинения на разрыв на 30 % по сравнению с глиной,

модифицированной аммонием. Это можно объяснить тем фактом, что полидофамин лучше взаимодействует как с поверхностью наноглины, так и с полиуретаном, и, следовательно, более эффективно передает нагрузку [4].

Таблица 1

Сравнение механических свойств двухкомпонентного ПУ и его нанокompозитов

Образец	Модуль упругости E (МПа)	Напряжение при 100 % удлинении	Предел прочности (МПа)	Предельное удлинение (%)
ПУ	5,6±0,4	2,3±0,1	24,6±8,3	712±148
ПУ/Д-глина 0,5 %	9,6±0,5	2,9±0,1	27,7±1,3	709±45
ПУ/Д-глина 2,8 %	19,7±0,7	4±0,1	35±1,9	1020±128
ПУ/Д-глина 7,7 %	42,1±2,3	5,9±0,2	25,3±3,1	610±96
ПУ/30Б-глина 3 %	6±0,3	2,1±0,1	33,3±3,1	804±78

Наполнение 5–10 масс. % глины приводит к увеличению деформации при разрыве, модуля упругости и прочности на растяжение, а также ударной вязкости материала [5, 6]. Повышение прочности и модуля напрямую связано с усилением, обеспечиваемым нанослоями дисперсной глины, на которое во многом влияет сила межфазного связывания на поверхности поверхностно-активных веществ монтмориллонита с уретановой связью молекулярного ПУ. Такое сочетание свойств желательно для ряда полимерных материалов, включая эластомеры и стеклообразные материалы. Потенциально эти типы нанокompозитов могут стать эконо-

мически эффективным способом получения высокопроизводительных продуктов [7].

Улучшенные механические свойства нанокompозитов ПУ/органо-глина наблюдались при правильном растворении органо-глины в количестве 3–10 масс. %. В работе [7] были использованы три типа органо-глины: гексадециламин – монтмориллонит (С16–ММТ), додецилтриметиламмоний – монтмориллонит (DTA–ММТ) и Cloisite 25A. Графики изменения предела прочности и начального модуля для полиуретан / органо-глина в зависимости от содержания органо-глины 0–8 масс. % представлены на рис. 1.

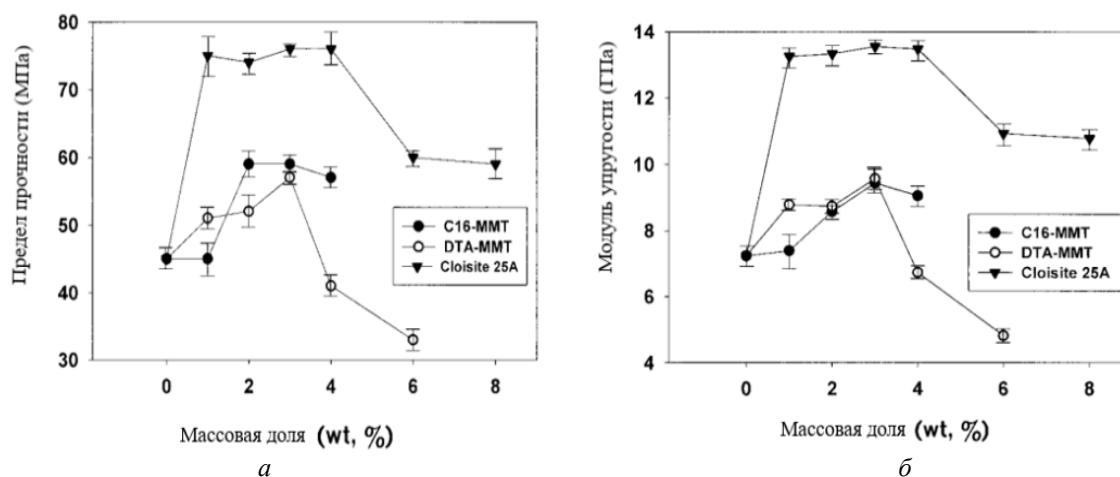


Рис. 1. Влияние наполнения различных типов органо-глины на предел прочности (а) и модуль упругости (б) образцов

Результаты показывают, что свойства при растяжении образцов Cloisite 25A были лучше, чем у других, поскольку Cloisite 25A эффек-

тивно диспергируется при интеркалировании в матрице ПУ.

Золи нанокремнезема в виде коллоидных

растворов в воде или в органических растворителях используются для приготовления композитов ПУ. Кремнезем доступен в виде отдельных частиц размером от 10–20 нм и может успешно диспергироваться в полимере, однако при этом необходимо избегать агломерации частиц [8]. Показано, что добавление нанокремнезема увеличивает предел прочности и удлинение при разрыве полиуретановых нано-

композитов при высокой степени наполнения до 10–50 масс. % (рис. 2), но следует избегать осаждения нанокремнезема в композите. Это усиление объясняется образованием водородных связей между силанольными группами на поверхности нанокремнезема и сложноэфирными карбонильными группами в мягких сегментах ПУ [9–12].

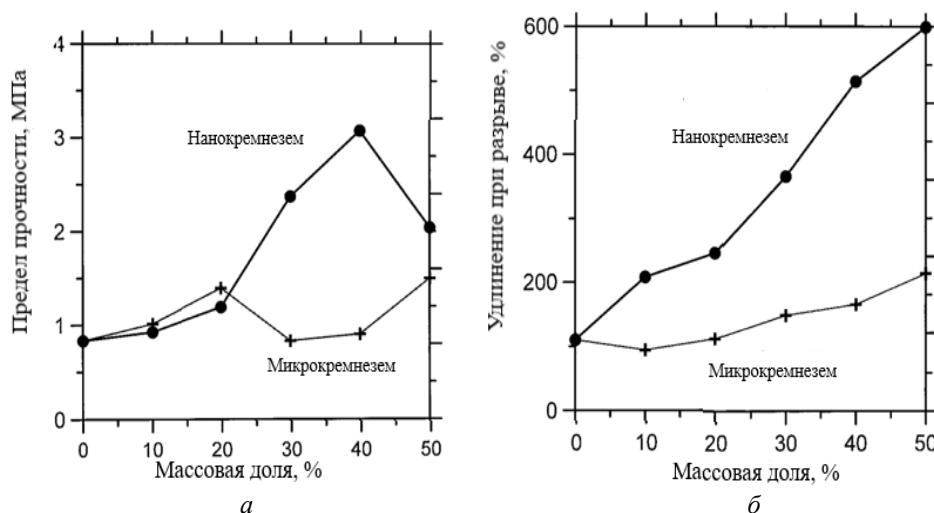


Рис. 2. Зависимость предела прочности (а) и удлинения при разрыве (б) от степени наполнения нанокремнезема

Ведутся исследования по разработке нанометаллических композитов из полиуретана. Добавление менее 1 об. % наночастиц оксида цинка размером 33 нм в полиуретановую матрицу приводит к снижению модуля Юнга на 40 %, снижению деформации при разрушении на 80 %. Наночастицы оксида цинка используются в качестве модификаторов трения для улучшения трибологических свойств полиуретанового покрытия [13, 14]. Включение наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в полиуретановые покрытия способствует повышению механической прочности и теплопроводности. При введении 1 %  $\text{nano-Al}_2\text{O}_3$  в ПУ В матрице наблюдается улучшение прочности на разрыв примерно на 50 % [15]. Чтобы улучшить диспергируемость и совместимость с полимерной матрицей, поверхность наночастиц  $\text{ZnO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  необходимо модифицировать. Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) используется в полиуретане в качестве глушителя и УФ-стабилизирующего наполнителя. Равномерная дисперсия частиц в нанокompозите ПУ /  $\text{TiO}_2$  может быть достигнута путем синтеза  $\text{nanoTiO}_2$  *in situ* в растворе, содержащем форполимер-полибутадиен с концевыми гидроксильными группами. В работе [16] были исследованы физико-меха-

нические композиты с массовым содержанием  $\text{TiO}_2$  в количестве 0,5; 1; 2; 3; 5; 7; 10 %. Нанокompозиты с 0,5 и 1,0 % вели себя хуже по сравнению с исходным ПУ, но материалы с массовой долей 2, 3 и 5,0 %  $\text{TiO}_2$ , имели более высокие значения напряжения при одинаковой деформации по сравнению с чистым полиуретаном. Материалы с 7,0 и 10,0 % наполнителя стали более хрупкими, вероятно, из-за увеличения сшивок, образованных между наночастицами и полимерной матрицей. Более высокая агломерация наполнителей может также вызвать множество точек напряжения в полимерной матрице, что приведет к снижению механических свойств.

В работе [17] исследовались полиуретановые нанокompозиты, модифицированные частицами карбоната кальция путем этерификации, а также без модификации частиц. Физико-механические свойства модифицированных нанокompозитов выше, чем у немодифицированных. Предел прочности увеличивается с содержанием наполнителя 3 масс. %, однако с дальнейшим увеличением содержания наполнителя до 5 масс. % предел прочности снижается. Прочность на разрыв, относительное удлинение при

разрыве и твердость по Шору по сравнению возрастают с увеличением содержания  $\text{CaCO}_3$  до 3 масс. %, затем происходит последующее уменьшение физико-механических с увеличением содержания  $\text{CaCO}_3$ . Это наблюдение показывает, что межфазное взаимодействие играет важную роль в определении физико-механических свойств. При модификации наночастицы  $\text{CaCO}_3$  хорошо диспергированы в матрице ПУ, что дает информацию об армирующей структуре. Армирующая структура необходима для улучшения механических свойств из-за более сильного межфазного взаимодействия.

Наночастицы политетрафторэтилена (ПТФЭ) используют для изменения трибологических свойств. По мере увеличения концентрации ПТФЭ достигаются более высокие углы смачивания. Физико-механические свойства композитов полиуретан/ ПТФЭ с увеличением степени наполнения от 10 до 40 масс. %. Уменьшаются, максимальные значения достигаются при 10 масс. % [18].

Чешуйки природного графита имеют слоистую структуру с постоянной решетки по оси с, равной 0,67 нм. Графит имеет очень высокий модуль упругости, отличную электрическую и теплопроводность, а также низкий коэффициент теплового расширения (КТР). В работе [19] используются графитовые нанопластины (ГНП) с очень высоким соотношением сторон и большой площадью поверхности. ГНП позволили сформировать электропроводящую сеть внутри полимерной матрицы при очень низком содержании графита. Удлинение при разрыве ( $\varepsilon_f$ ) уменьшается при увеличении содержания ГНП. При максимальном содержании графита, использованном в данной работе (т. е. 3,9 об. %), нанокомпозит показывает очень большое значение  $\varepsilon_f$  ( $> 600$  %). Эластичный модуль рассчитывается из начальной области растягивающего напряжения кривой деформации. Взаимосвязь между модулем нанокомпозитов и содержанием ГНП показывает, что добавление ГНП в матрицу ТПУ улучшает модуль, за счет более высокой жесткости ГНП с увеличением его содержания.

В молекулах фуллеренов атомы углерода расположены в вершинах шести- и пятиугольников, из которых составлена поверхность сферы или эллипсоида. Материалы с применением фуллеренов обладают повышенной прочностью, износостойкостью, термостабильностью и уменьшенной истираемостью. В работе [20] были изготовлены нанокомпозиты из термо-

пластичного полиуретана (ТПУ), наполненные фуллереном в диапазоне от 0,5 до 2 масс. %, при этом в два раза увеличивается предел прочности на разрыв, относительное удлинение и модуль упругости ТПУ. Механические свойства улучшаются по мере уменьшения содержания модифицированного фуллерена. Модифицированные частицы фуллерена диспергируются более однородно, чем немодифицированные, в матрице ТПУ из-за улучшения межфазных взаимодействий между фуллереном и полиуретаном.

Наноалмаз (НА) является членом разнообразного семейства нанокремнидов, имеет размер 4–5 нм. Форма наночастиц наноалмаза – сферическая или эллиптическая. Поверхность НА состоит из множества функциональных групп, таких как фенолы, карбоновые кислоты, сульфоновые кислоты, гидроксильные, эпоксидные группы и др. Наноалмаз был получен детонационным методом из смеси тринитротолуола и гексогена или октогена. Механическая прочность, износостойкость, адгезия, термическая стабильность и термическая стойкость наноалмаза делают его отличным наполнителем для нанокомпозитов. На рис. 3 представлена кривая напряжение–деформация для нанокомпозитов ПУ/наноалмаз. Из рисунка видно, что при добавлении наноалмаза в количестве 0,5 мас. % напряжение и удлинение при разрыве незначительно увеличиваются [21].

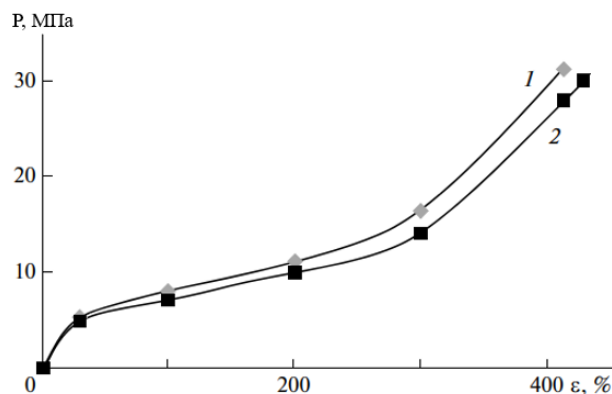


Рис. 3. Кривые напряжение – деформация при одноосном растяжении:  
1 – исходный ПУ, 2 – ПУ0,5

Полиэдрические олигомерные силсесквиоксаны (ПОСС) состоят из восьмиугольного каркаса на основе –  $(\text{SiO}_{1,5})_n$ . [22]. Размер подвешенного каркаса ПОСС сравним с размерами линейного полимера, что позволяет ПОСС управлять движениями цепей на молекулярном уровне, сохраняя технологичность и механические свойства смолы [22, 23].

Кривые растяжения нанокompозитов полиуретан /ПОСС представлены на рис. 4. С добавлением ПОСС механические свойства нанокompозитов значительно улучшаются. Модуль Юнга увеличился с 2,1 до 21,3 МПа, а предел

прочности при растяжении увеличился с 2,2 до 15,8 МПа, что можно объяснить наноармированием ПОСС и повышенной плотностью сшивки с 56 % до 87 % [24].

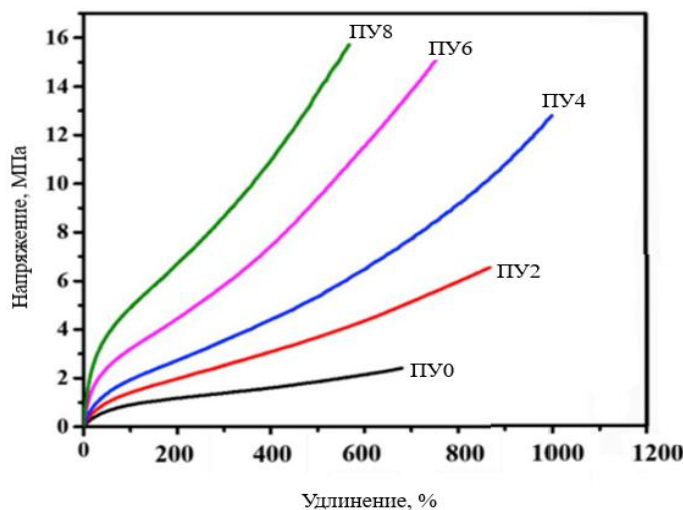


Рис. 4. Кривые растяжения нанокompозитов полиуретан /ПОСС

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) состоят из одностенных нанотрубок, удерживаемых вместе слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, являются идеальными усиливающими наполнителями в нанокompозитах из-за их низкой плотности, высокого коэффициента формы, высокого значения модуля и жесткости. Было

обнаружено, что модуль упругости и прочность на разрыв также увеличиваются, однако наблюдалось небольшое снижение относительного удлинения при разрыве по сравнению с чистым полиуретаном [25–28]. Рис. 5 представляет собой график деформации исходного термопластичного полиуретана и его нанокompозитов [29].

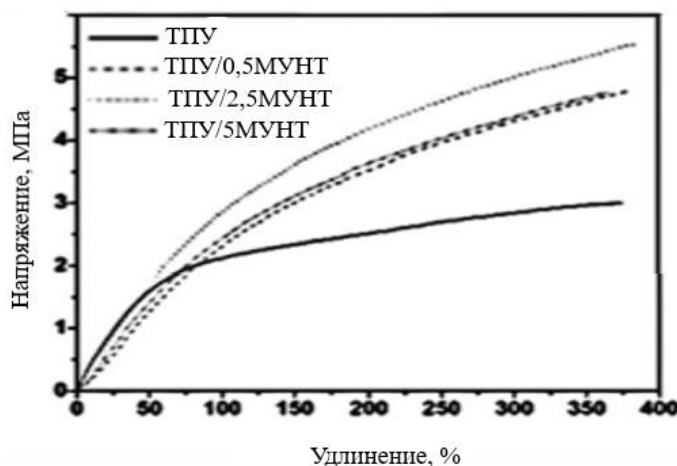


Рис. 5. Зависимость деформации от удлинения чистого ТПУ и его нанокompозитов с 0,5, 2,5 и 5,0 масс. % степени наполнения МУНТ

График показывает, что все системы подвергаются линейной упругой деформации в области низких напряжений и пластической деформации в области высоких. В области более низкой деформации нанокompозит ТПУ / МУНТ демонстрирует улучшение прочности на разрыв по

сравнению с чистым ТПУ, и это связано с включением МУНТ в полиуретановую сетку [29].

Графен представляет собой слой углерода толщиной в один атом, выстроенный в виде двумерной (2D) кристаллической решетки в форме шестиугольника. Он обладает почти

такими же химическими свойствами, что и углеродные нанотрубки из-за сходных расширенных систем сопряженных полициклических ароматических углеводородов [30, 31]. Добавление графена / оксида графена (ОГ) улучшает модуль упругости, прочность. На рис. 6 пред-

ставлена зависимость степени наполнения оксида графена от предела прочности (а) и модуля упругости (б) образцов для ПУ-графеновых нанокомпозитов с различной степенью наполнения: 1 (б), 2 (с), 3 (d), 4 (е) масс. %, кривая (а) относится к исходному полиуретану [32].

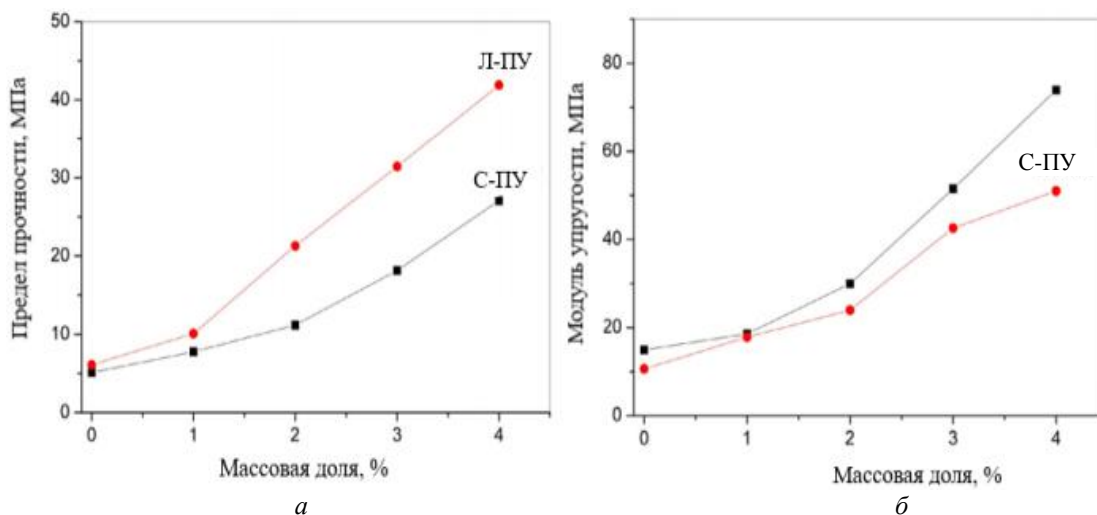


Рис. 6. Зависимость степени наполнения оксида графена от предела прочности (а) и модуля упругости (б) образцов

Механические свойства нанокомпозитов ПУ-графен возрастают с увеличением наполнения графена не доходя точки насыщения, что подтверждает, что слои графена хорошо выровнены при более высоком его содержании. Жесткость и прочность ПУ-графеновых нанокомпозитов реализуются с высокой ударной вязкостью благодаря очень эффективному рассеянию энергии при многократной пластической деформации. Деформационное упрочнение нанокомпозита ПУ / ОГ является одной из наиболее важных причин существенного улучшения прочности на разрыв, модуля Юнга и удлинения при разрыве по сравнению с исходной матрицей ПУ [32].

Последние достижения в области синтеза наноструктурных материалов, в том числе полиуретановых нанокомпозитов, обладающих новыми свойствами, ускорили исследования по разработке макроскопических композиционных материалов путем планирования структуры на наноуровне. Существенное улучшение физико-механических свойств материала контролируется равномерным распределением нанонаполнителей внутри ПУ-матрицы, а сильные межфазные взаимодействия, присутствующие между нанонаполнителями и ПУ-матрицей при изготовлении нанокомпозитов и функционализации нанонаполнителей играют решающую

роль в этом. Несмотря на различные сложные методы производства, такие как обработка в расплаве, обработка в растворе, полимеризация *in situ* и химическая функционализация, существуют возможности и проблемы, связанные с улучшением дисперсии и модификацией межфазных свойств. Поэтому разработка новых и модификация уже известных методов необходимы для того, чтобы эффективно разрушить агрегаты нанонаполнителей для их однородного диспергирования в ПУ-матрице. Кроме того, разработка специфических методов химической функционализации (ковалентной и нековалентной) необходима для того, чтобы оптимизировать сильные межфазные взаимодействия нанонаполнителей с матрицей ПУ и объяснения механизма структурных перестроек, таких как изменение фазового состава, степени кристалличности, параметров мелкоструктурных компонентов матрицы ПУ в присутствии нанонаполнителей.

### Выводы

Нанокомпозиты являются перспективными материалами, которые можно использовать во многих отраслях промышленности (функциональные покрытия, нанoeлектроника, газоанализ, упаковка, биомедицинские имплантаты, солнечные элементы, уплотнения и т. д.). Такие

материалы обладают превосходными физико-механическими и химическими свойствами. Полиуретановые нанокompозиты отличаются от обычных полимерных композитных материалов большими значениями ударной вязкости и износостойкости, а также малым весом и хорошей стойкостью к различным химическим воздействиям. Показано, что при добавлении нанонаполнителей происходит улучшение физико-механических свойств по сравнению с исходным полиуретаном. Отмечено, что увеличение значений физико-механических свойств, таких как предел прочности при растяжении, модуль упругости, удлинения при разрыве, происходит, как правило, с увеличением доли содержания нанонаполнителей. Важными условиями для создания полиуретановых нанокompозитов с заданными свойствами являются совместимость исходного материала и наночастиц наполнителя и равномерное распределение частиц нанонаполнителя в полимере. Таким образом, производство полиуретановых нанокompозитов представляет собой перспективное направление, для успешной реализации которого требуется проведение значительных исследований в области нанотехнологий и материаловедения.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Khudyakov, I. V. Polyurethane nanocomposites // I. V. Khudyakov, D. R. Zopf, N. J. Turro // *Des. Monomers Polym.* – 2009. – Vol. 12. – № 4. – P. 279-290.
2. Гусева, Е. Н. Диэлектрические свойства полиуретановых нанокompозитов, модифицированных фуллереном C60 и наноалмазами / Е. Н. Гусева, Д. В. Пихуров, В. В. Зуева // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики.* – 2018. – Т. 18. – №6. – С. 982–989.
3. Sabu T., Datta J., Narounik J. T., Reghunadhan A. Polyurethane polymers: composites and nanocomposites. – Amsterdam: Elsevier. – 2017. – 575 p.
4. Phua S. L., Yang L., Toh C. L., Huang S., Tsakadze Z., Lau S. K., Lu X. Re-inforcement of polyether polyurethane with dopamine-modified clay: the role of interfacial hydrogen bonding // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* — 2012. — Vol. 4. — № 9. — P. 4571–4578.
5. Wang Z., Pinnavaia T. J. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane // *Chem. Mater.* — 1998. — Vol. 10. — № 12. — P. 3769-3771.
6. Liff S.M., Kumar N., McKinley G.H. High-performance elastomeric nanocomposites via solvent-exchange processing // *Nat. Mater.* — 2007. — Vol. 6. — № 1. — P. 76-83.
7. Pattanayak A., Jana S. C. Thermoplastic polyurethane nanocomposites of re-active silicate clays: effects of soft segments on properties // *Polym. J.* — 2005. Vol. 46. — № 10. — P. 5183-5193.
8. Petrovic Z. S, Zhang W. Glassy and elastomeric polyurethanes filled with nano-silica particles // *Mater. Sci. Forum.* — 2000. — Vol. 352. — P. 171-176.
9. Zhou S., Wu L., Sun J., Shen W. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nanosilica // *Progr. Org. Coating.* — 2002. — Vol. 45. — № 1. — P. 33–42.
10. Petrovic Z. S., Javni I., Waddon A., Bánhegyi G., Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposites // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2000. — Vol. 76. — № 2. — P. 133–151.
11. Chen Y., Zhou S., Yang H., Wu L. Structure and properties of polyurethane/nanosilica composites // *J. Appl. Polymer Sci.* — 2005. — Vol. 95. — № 5. — P. 1032–1039.
12. Zhang C., Lei Z., Zhang J., Wang Y., Liu Y. Cure behavior and compatibilization of epoxide hyperbranched polyurethane on silica/benzoxazine blend // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2018. — Vol. 135. — № 48. — P. 46879–46890.
13. Zheng J., Ozisik R., Siegel R.W. Disruption of self-assembly and altered mechanical behavior in polyurethane/zinc oxide nanocomposites // *Polym. J.* — 2005. — Vol. 46. — № 24. — P. 10873-10882.
14. Buzarovska A., Dinescu S., Lazar A.D., Serban M., Pircalabioru G.G., Cos-tache M., Gualandi C., Averous L. Nanocomposite foams based on flexible bi-based thermoplastic polyurethane and ZnO nanoparticles as potential wound dressing materials // *Mater. Sci. Eng., C.* — 2019. — Vol. 104. — P. 109893-109939.
15. Swain S., Sharma R.A., Bhattacharya S., Chaudhary L. Effects of nano-silica/nano-alumina on mechanical and physical properties of polyurethane composites and coatings // *Trans. Electr. Electron. Mater.* — 2013. — Vol. 14. — P.1-8.
16. da Silva V. D., dos Santos L. M., Subda S. M., Ligabue R., Seferin M., Ca-rone C. L. P., Einloft S. Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization // *Polym. Bull.* — 2012. — Vol. 20. — № 7. — P. 575–580.
17. Zhao Z., Guo Q., Qian J., Pan G. Mechanical properties and tribological behaviour of polyurethane elastomer reinforced with CaCO<sub>3</sub> nanoparticles // *Polym. Polym. Compos.* — 2012. — Vol. 20. — № 7. — P. 575–580.
18. Anbinder P. S., Peruzzo P. J., Siervo de A., Amalvy J. I. Surface, thermal, and mechanical properties of composites and nanocomposites of polyurethane/PTFE nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* — 2014. — Vol. 16. — № 8. — P. 1-11.
19. Quan H., Zhang B., Zhao Q., Yuen R., Li R. (2009). Facile preparation and thermal degradation studies of graphite nanoplatelets (GNPs) filled thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites // *Composites Part A.* — 2009. — Vol. 40. — № 9. — P. 1506-1513.
20. Kanbur Y., Tayfun U. Development of multifunctional polyurethane elastomer composites containing fullerene: Mechanical, damping, thermal, and flammability behaviors // *J. Elastomers Plast.* — 2018. — Vol. 51. — № 3. — P. 1–18.
21. Voznyakovskii A. P., Ginzburg B. M., Rashidov D., Tochil'nikov D. G., Tuichiev Sh. Structure, mechanical, and tribological characteristics of polyurethane modified with nanodiamonds // *Polym. Sc. Series A.* — 2010. — Vol. 52. — № 10. — P. 1044–1050.
22. Zhao H., She W., Shi D., Wu W., Zhang Q., Li R. K. Polyurethane/POSS nanocomposites for superior hydrophobicity and high ductility // *Composites Part B.* — 2019. — Vol. 177. — № 3. — P. 107441–107449.
23. Madbouly S. A., Otaigbe J. U. Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films // *Prog. Polym. Sci.* — 2009. — Vol. 34. — № 12. — P. 1283–1332.
24. Yi H. L., Zhang M. F., Yao D. G., Gong W. G. Thermal, mechanical, and tribological properties of epoxy polymer/EPU blends reinforced by low concentration of octaaminophenyl POSS // *Polym. Eng. Sci.* — 2021. — Vol. 61. — № 3. — P. 780-792.

25. Sethi J., Sarlin E., Meysami S. S., Suihkonen R., Santha Kumar A. R. S., Honkanen M., Vuorinen J. The effect of multi-wall carbon nanotube morphology on electrical and mechanical properties of polyurethane nanocomposites // *Composites Part A*. — 2017. — Vol. 102. — P. 305–313.
26. Moghim M. H., Zebarjad S. M. Tensile properties and deformation mechanisms of PU/MWCNTs nanocomposites // *Polym. Bull.* — 2017. — Vol. 74. — № 10. — P. 4267–4277.
27. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // *Nature*. — 1993. — Vol. 363. — № 6430. — P. 605–607.
28. Shin B., Mondal S., Lee M., Kim S., Huh Y., Nah C. Flexible thermoplastic polyurethane-carbon nanotube composites for electromagnetic interference shielding and thermal management // *Chem. Eng. J.* — 2021. — Vol. 418.
29. Pedrazzoli D., Manas-Zloczower I. Understanding phase separation and morphology in thermoplastic polyurethanes nanocomposites // *Polym. J.* — 2016. — Vol. 90. — № 4. — P. 256–263.
30. Kuila T., Bose S., Mishra A.K., Khanra P., Kim N.H., Lee J.H., Chemical functionalization of graphene and its applications // *Prog. Mater. Sci.* — 2012. — Vol. 57. — № 7. — P. 1061–1105.
31. Georgakilas V., Oryepka M., Bourlinos A.V., Chandra V., Kim N., Kemp K.C., et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivative and applications // *Chem. Rev.* — 2012. — Vol. 112. — P. 6156–6214.
32. Rohm K., Bonab V. S., Manas-Zloczower I. In situ TPU/graphene nanocomposites: Correlation between filler aspect ratio and phase morphology // *Polym. Eng. Sci.* — 2021. — Vol. 61. — № 4. — P. 1018–1027.
10. Petrovic Z. S., Javni I., Waddon A., Bánhegyi G., Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposites // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2000. — Vol. 76. — № 2. — P. 133–151.
11. Chen Y., Zhou S., Yang H., Wu L. Structure and properties of polyurethane/nanosilica composites // *J. Appl. Polymer Sci.* — 2005. — Vol. 95. — № 5. — P. 1032–1039.
12. Zhang C., Lei Z., Zhang J., Wang Y., Liu Y. Cure behavior and compatibilization of epoxide hyperbranched polyurethane on silica/benzoxazine blend // *J. Appl. Polym. Sci.* — 2018. — Vol. 135. — № 48. — P. 46879–46890.
13. Zheng J., Ozisik R., Siegel R.W. Disruption of self-assembly and altered mechanical behavior in polyurethane/zinc oxide nanocomposites // *Polym. J.* — 2005. — Vol. 46. — № 24. — P. 10873–10882.
14. Buzarovska A., Dinescu S., Lazar A.D., Serban M., Pircalabioru G.G., Costache M., Gualandi C., Averous L. Nanocomposite foams based on flexible biobased thermoplastic polyurethane and ZnO nanoparticles as potential wound dressing materials // *Mater. Sci. Eng., C*. — 2019. — Vol. 104. — P. 109893–109939.
15. Swain S., Sharma R.A., Bhattacharya S., Chaudhary L. Effects of nano-silica/nano-alumina on mechanical and physical properties of polyurethane composites and coatings // *Trans. Electr. Electron. Mater.* — 2013. — Vol. 14. — P. 1–8.
16. da Silva V. D., dos Santos L. M., Subda S. M., Ligabue R., Seferin M., Carone C. L. P., Einloft S. Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization // *Polym. Bull.* — 2012. — Vol. 20. — № 7. — P. 575–580.
17. Zhao Z., Guo Q., Qian J., Pan G. Mechanical properties and tribological behaviour of polyurethane elastomer reinforced with CaCO<sub>3</sub> nanoparticles // *Polym. Polym. Compos.* — 2012. — Vol. 20. — № 7. — P. 575–580.
18. Anbinder P. S., Peruzzo P. J., Siervo de A., Amalvy J. I. Surface, thermal, and mechanical properties of composites and nanocomposites of polyurethane/PTFE nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* — 2014. — Vol. 16. — № 8. — P. 1–11.
19. Quan H., Zhang B., Zhao Q., Yuen R., Li R. (2009). Facile preparation and thermal degradation studies of graphite nanoplatelets (GNPs) filled thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites // *Composites Part A*. — 2009. — Vol. 40. — № 9. — P. 1506–1513.
20. Kanbur Y., Tayfun U. Development of multifunctional polyurethane elastomer composites containing fullerene: Mechanical, damping, thermal, and flammability behaviors // *J. Elastomers Plast.* — 2018. — Vol. 51. — № 3. — P. 1–18.
21. Voznyakovskii A. P., Ginzburg B. M., Rashidov D., Tochil'nikov D. G., Tuichiev Sh. Structure, mechanical, and tribological characteristics of polyurethane modified with nanodiamonds // *Polym. Sc. Series A*. — 2010. — Vol. 52. — № 10. — P. 1044–1050.
22. Zhao H., She W., Shi D., Wu W., Zhang Q., Li R. K. Polyurethane/POSS nanocomposites for superior hydrophobicity and high ductility // *Composites Part B*. — 2019. — Vol. 177. — № 3. — P. 107441–107449.
23. Madbouly S. A., Otaigbe J. U. Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films // *Prog. Polym. Sci.* — 2009. — Vol. 34. — № 12. — P. 1283–1332.
24. Yi H. L., Zhang M. F., Yao D. G., Gong W. G. Thermal, mechanical, and tribological properties of epoxy polymer/EPU blends reinforced by low concentration of octaminophenyl POSS // *Polym. Eng. Sci.* — 2021. — Vol. 61. — № 3. — P. 780–792.
25. Sethi J., Sarlin E., Meysami S. S., Suihkonen R., Santha Kumar A. R. S., Honkanen M., Vuorinen J. The effect

## REFERENCES



of multi-wall carbon nanotube morphology on electrical and mechanical properties of polyurethane nanocomposites // Composites Part A. — 2017. — Vol. 102. — P. 305–313.

26. Moghim M. H., Zebarjad S. M. Tensile properties and deformation mechanisms of PU/MWCNTs nanocomposites // Polym. Bull. — 2017. — Vol. 74. — № 10. — P. 4267–4277.

27. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls // Nature. — 1993. — Vol. 363. — № 6430. — P. 605–607.

28. Shin B., Mondal S., Lee M., Kim S., Huh Y., Nah C. Flexible thermoplastic polyurethane-carbon nanotube composites for electromagnetic interference shielding and thermal management // Chem. Eng. J. — 2021. — Vol. 418.

29. Pedrazzoli D., Manas-Zloczower I. Understanding

phase separation and morphology in thermoplastic polyurethanes nanocomposites // Polym. J. — 2016. — Vol. 90. — № 4. — P. 256–263.

30. Kuila T., Bose S., Mishra A.K., Khanra P., Kim N.H., Lee J.H., Chemical functionalization of graphene and its applications // Prog. Mater. Sci. — 2012. — Vol. 57. — № 7. — P. 1061–1105.

31. Georgakilas V., Oryepka M., Bourlinos A.V., Chandra V., Kim N., Kemp K.C., et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivative and applications // Chem. Rev. — 2012. — Vol. 112. — P. 6156–6214.

32. Rohm K., Bonab V. S., Manas-Zloczower I. In situ TPU/graphene nanocomposites: Correlation between filler aspect ratio and phase morphology // Polym. Eng. Sci. — 2021. — Vol. 61. — № 4. — P. 1018–1027.

*R. A. Alekhina, V. E. Slavkina*

## REVIEW OF THE PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF POLYURETHANE NANOCOMPOSITES

Federal State Budget Scientific Institution  
«Federal Scientific Agroengineering Center VIM»

Polyurethane nanocomposites are promising materials in many industries, they have superior physical and mechanical properties compared to the original polyurethane. This paper presents an analysis of the physical and mechanical properties of polyurethane nano-composites with various types of fillers such as organoclays, carbon nanotubes, polyhedral oligomeric silsesquioxanes, graphene, graphene oxide, polytetrafluoroethylene, and metal nanoparticles. The concentration-dependent effects in changing the structure and properties of polyurethane composites under the influence of the added fillers were also considered. It is noted that the values of physical and mechanical properties are influenced by the uniform distribution of nanofiller particles in the composite and their chemical modification. It was found that with a uniform distribution of nanoparticles in the polymer matrix, the physicochemical properties of the resulting composites increase.

**Keywords:** polyurethane, nanocomposites, polyurethane composites, nanoparticles, physical and mechanical properties.