

УДК 541.64:542.952

Кинетические закономерности образования органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера

И.С. Мартынюк, Т.Т. Алексеева

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Изучены кинетические закономерности образования органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера. Показано, что изопророксид титана катализирует реакцию уретанообразования в составе ВПС. В результате этого образуются in situ последовательные ВПС. Установлено, что с увеличением содержания изопророксида титана понижается скорость образования Ti-содержащего сополимера. Закономерности образования органо-неорганического сополимера сохраняются и при формировании органо-неорганических ВПС.

Ключевые слова: кинетика, органо-неорганические ВПС, изопророксид титана.

Введение.

Одновременные взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС), как показывают литературные данные [1–3], изучены всесторонне. В ряде исследований, проведенных нами [1, 4, 5] и другими авторами [6–9], показано, что кинетика формирования составляющих сеток в ВПС отличается от кинетики формирования индивидуальных сеток. Установлено, что при получении одновременных ВПС по разным механизмам (полиприсоединение-полимеризация), одна из сеток обычно образуется раньше и служит матрицей для образования другой. Сетка, образующаяся первой (матричная), существенно меняет условия протекания реакции образования второй сетки, выделяясь как микрофаза, вследствие возникающей термодинамической несовместимости цепей составляющих сеток. Это оказывает влияние на диффузионные параметры реакции образования второй сетки. Изменяя кинетические условия получения ВПС (температуру отверждения, концентрацию инициатора, катализатора и сшивающего агента, последовательность отверждения и соотношения компонентов), можно варьировать в широких пределах структуру и свойства ВПС.

Образование последовательных ВПС имеет свою специфику, так как один из компонентов ВПС образуется в матрице, уже сформированной вторым компонентом. В работах [10, 11] показано, что при последовательном способе формирования линейных полимеров (полистирол, полибутилметакрилат, полиметакриловая кислота) в объеме ячеек полиуретановых сеток кинетические параметры полимеризации мономеров изменяются в зависимости от плотности

сшивки матричной сетки, соотношения компонентов в системе и природы мономера. Так, при образовании полистирола (ПС) в объеме сетки с увеличением ее плотности сшивки процесс автоускорения происходит значительно раньше, т. е. увеличение пространственных ограничений ускоряет процесс полимеризации. При образовании полимеров метакрилатного ряда (полибутилметакрилат и полиметакриловая кислота) наблюдается обратная зависимость: с увеличением плотности сшивки процесс радикальной полимеризации замедляется. В работах [12, 13] авторами детально изучена кинетика образования ПС и полиметилметакрилата (ПММА) в заранее сформированных сетках на основе сополимеров метилметакрилата (ММА) с диметакрилатом, тридекаэтиленгликоля и стирола с диметакрилатом этиленгликоля при фотополимеризации. Показано, что полимеризация ММА начинается сразу со стадии автоускорения в достаточно плотно сшитых полимерных сетках, в то время как при полимеризации стирола стадия автоускорения наступает сразу после включения источника инициирования в самых редких первичных сетках. Приведенные константы скорости роста при полимеризации стирола и ММА в сетке совпадают с соответствующей константой при полимеризации этих мономеров в блоке, а константа обрыва значительно меньше, чем в блоке, что и приводит к раннему появлению гель-эффекта. Установлено, что структура полу-ВПС представляет собой систему глобулярных включений линейного полимера в непрерывной фазе первичной сетки.

Также интересные результаты получены в работе [14], авторы которой синтезировали ВПС, которые можно отнести к *in situ* последовательным. Синтез данных полимерных систем проводится при смешении всех исходных компонентов, но образование составляющих ВПС разнесено во времени, т. е. начало формирования сеток зависит от времени. В результате, используя одни и те же исходные компоненты (ПУ и ПММА), авторы получили при *in situ* одновременном способе формирования образцы ВПС мутные со значительным фазовым разделением, а при *in situ* последовательном способе формирования образцы ВПС были прозрачные.

Вызывает интерес синтез и исследования тройных гибридных ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ), ПММА и неорганического компонента (SiO_2), полученного из тетраэтоксисилана через золь-гель синтез *in situ* [15, 16]. Авторами получены высокопрозрачные гибридные материалы благодаря последовательности образования ПУ- и SiO_2 -составляющих ВПС, при этом микрофазовое разделение происходит на наноуровне. Неорганическая фаза в тройных ВПС способствует улучшению механических и термических свойств.

В работе [17] исследовали кинетику радикальной термической полимеризации гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), наполненного наночастицами SiO_2 , с привитыми метакрилатными группами (ГЭМА). Показано, что гелеобразование чистого ГЭМА сопровождается эффектом Тромсдорфа. Введение функционализированных наночастиц SiO_2 замедляет скорость образования наполненных систем. С увеличением содержания наночастиц SiO_2 конечная степень конверсии уменьшается, при этом гелеобразование происходит при более низких степенях конверсии относительно чистого ГЭМА. При исследовании кинетики радикальной фотополимеризации данной системы наблюдался противоположный эффект [18]. Введение функционализированных наночастиц SiO_2 повышает скорость образования наполненных систем при использовании фотополимеризации. Авторы связывают это с высокой скоростью инициирования под действием УФ-излучения, что и приводит к повышению скорости фотополимеризации. При термической полимеризации экранированные радикалы не способны инициировать привитые метакрилатные группы на наночастицах SiO_2 .

Целью данной работы является изучение кинетических особенностей формирования одновременных органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера.

Экспериментальная часть.

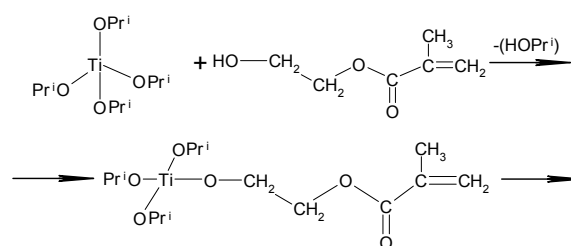
Органо-неорганический сополимер (ОНС) синтезировали на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и изопропоксида титана ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$) при мольном

соотношении $\text{ГЭМА}/\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 = 16/1; 12/1; 8/1$ и $4/1$ при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ (14 ч) и $100\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч). Исследуемые образцы исходной ВПС состава ПУ/ПГЭМА получали формированием сетчатого ПУ на основе макродиизоцианата (2,4-2,6-толуилендиизоцианат и полиоксипропиленгликоль ММ 1000) и триметилпропана (ТМП) в качестве сшивающего агента. После 15–20 мин перемешивания компонентов уретановой составляющей добавляли ГЭМА с предварительно растворенным инициатором 2,2-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН). Концентрация АИБН составляла 0,025 моль/л. Одновременные органо-неорганические ВПС (ОН ВПС) получали на основе того же ПУ и органо-неорганического сополимера (ОНС) при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ (17 ч) и $100\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч). Соотношение ПУ/ПГЭМА в исходных и органо-неорганических ВПС составляло 70/30; 50/50 и 30/70 % мас., а мольное соотношение $\text{ГЭМА}/\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 = 16/1; 8/1$ и $4/1$.

Кинетику полимеризации ГЭМА и ОНС как исходных, так и в составе ОН ВПС, изучали при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ на дифференциальном калориметре ДАК-1-1А. Из данных по кинетике образования ГЭМА и ОНС определяли следующие кинетические параметры: конверсию мономера в момент начала автоускорения (α_a), время начала автоускорения (τ_a) и максимума приведенной скорости образования (τ_{max}) ГЭМА и ОНС, максимальное значение приведенной скорости (W_{max}) образования, которое определяли из зависимости приведенной скорости образования $W_{\text{пр}}$ ($W/[M]$) от времени (τ). Кинетические параметры представлены в таблице.

Результаты исследования и их обсуждение.

Проведенные ИК-исследования показали [19], что в результате реакции конденсации ГЭМА и $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ образуется органо-неорганический мономер (ОНМ), радикальная полимеризация которого приводит к формированию органо-неорганического сополимера (ОНС). При синтезе одновременных ВПС на основе ПУ и сополимера образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) в полимерную цепь ПГЭМА. Предположительно схему реакции образования ОНМ и ОНС можно изобразить следующим образом (в зависимости от мольного соотношения ГЭМА и $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ возможны замещения 1–4 изопропильных групп $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ гидроксиэтилглицольными группами ГЭМА с выделением изопропилового спирта):



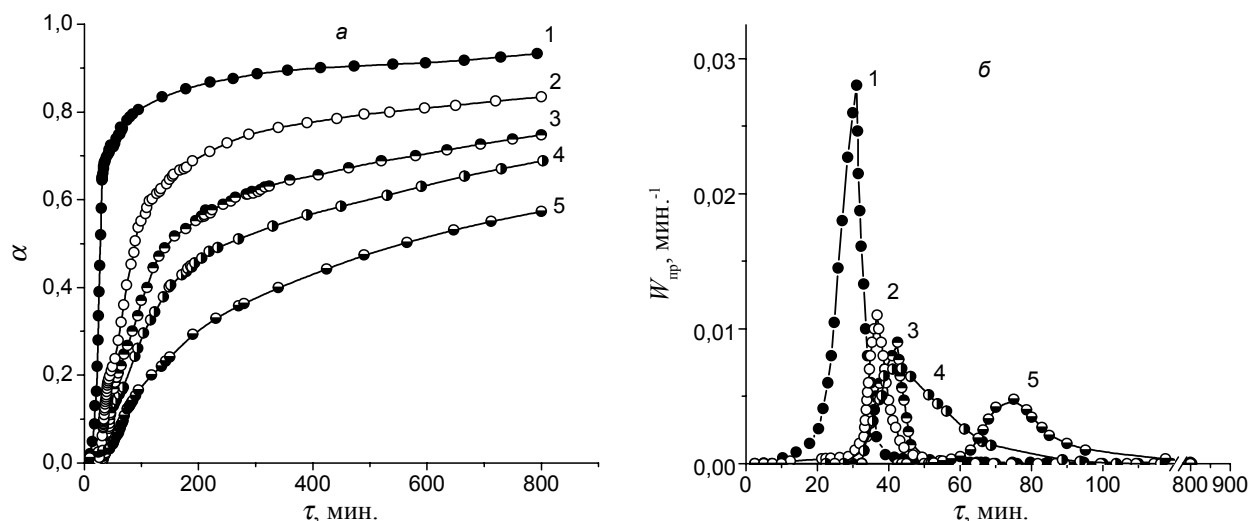
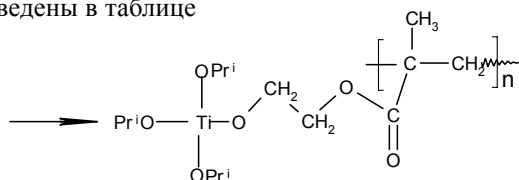


Рис. 1. Зависимость степени конверсии (а) и приведенной скорости полимеризации (б) от времени ГЭМА и ОНС: 1 – ПГЭМА; 2 – ОНС-1; 3 – ОНС-2; 4 – ОНС-3 и 5 – ОНС-4. Соотношения ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4$ в ОНС приведены в таблице



Вероятно, при взаимодействии $Ti(OPr^i)_4$ и ГЭМА образуется смесь орнано-неорганических мономеров с различной степенью замещения изопропильных групп $Ti(OPr^i)_4$.

На рис. 1 приведены кинетические кривые образования и зависимости приведенной скорости полимеризации от времени для ГЭМА и ОНС при варьировании мольного соотношения ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4 = 16/1$; $12/1$; $8/1$ и $4/1$. Как следует из рис. 1 и таблицы, W_{max} образования исходного ПГЭМА почти в три раза выше, чем значение W_{max} образования сополимера

ОНС-1 с минимальным содержанием $Ti(OPr^i)_4$ (молярное соотношение ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4 = 16/1$). Степень конверсии в момент α_a исходного ПГЭМА на порядок выше относительно ОНС-1. Такая же закономерность сохраняется для всего ряда ОНС с различным содержанием $Ti(OPr^i)_4$. При увеличении мольной доли $Ti(OPr^i)_4$ максимум зависимости $W_{пр}$ от времени расширяется и сдвигается в более позднюю временную область, при этом скорость образования ОНС уменьшается в ряду ОНС-1 > ОНС-2 > ОНС-3 > ОНС-4 (рис. 1б). Степень конверсии в момент α_a изменяется немонотонно (увеличивается в ряду ОНС-1 < ОНС-2 < ОНС-3 и снижается для ОНС-4 с максимальным содержанием $Ti(OPr^i)_4$), а время до начала автоускорения увеличивается в ряду ОНС-1 < ОНС-2 < ОНС-3 < ОНС-4.

Известно [20], что атом титана имеет координационное число 6 (КЧ=6) и может образовывать кроме

Таблица. Кинетические параметры образования ПГЭМА, ОНС, ВПС и ОНВ

Шифр	Мольн.соотн ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4$	ПУ/ПГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4$, % мас.	α_a	τ_a , МИН	$W_{max} \cdot 10^{-2}$, МИН ⁻¹	τ_{max} , МИН
ПГЭМА	-	100	0,160	19,0	2,80	31
ОНС-1	16/1	88/12	0,012	26,0	1,10	37
ОНС-2	12/1	85/15	0,022	37,5	0,90	45
ОНС-3	8/1	78/22	0,080	41,0	0,70	44
ОНС-4	4/1	65/35	0,058	55,0	0,47	75
ВПС-1	-	70/30/0	0,040	89,0	13,00	89
ВПС-2	-	50/50/0	0,046	48,7	24,00	57
ВПС-3	-	30/70/0	0,041	22,0	27,00	29
ОНВ-1	16/1	69/27/4	0,030	117,0	0,70	155
ОНВ-2	8/1	65/27,5/7,5	0,040	100,0	0,24	130
ОНВ-3	4/1	60/26/14	0,017	85,0	0,21	102
ОНВ-4	16/1	27/65/8	0,115	88,0	1,20	96
ОНВ-5	8/1	25/59/16	0,063	79,0	0,80	105
ОНВ-6	4/1	21,5/50/28,5	0,040	55,0	0,60	59
ОНВ-7	8/1	44/44/12	0,013	42,5	0,37	125

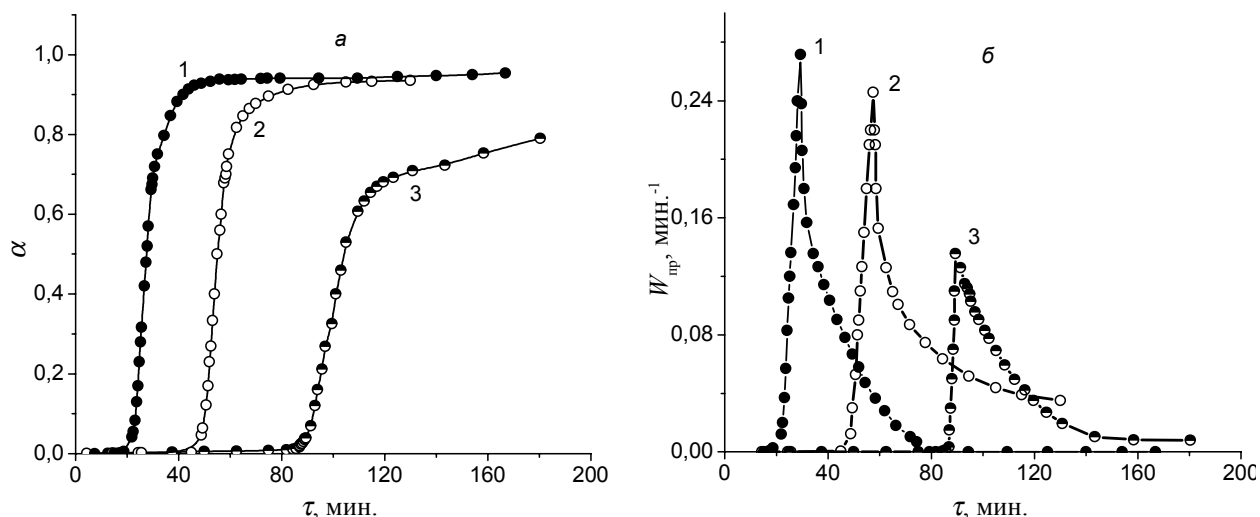
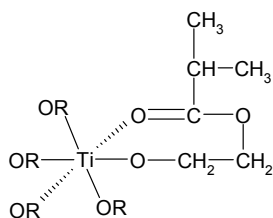


Рис. 2. Зависимость степени конверсии (а) и приведенной скорости полимеризации (б) от времени исходных ВПС при разных соотношениях ПУ/ПГЭМА: 1 – ВПС-1; 2 – ВПС-2 и 3 – ВПС-3. Соотношения ПУ/ПГЭМА приведены в таблице

четырёх ковалентных связей с гидроксильной группой ГЭМА две донорно-акцепторные связи с карбонильной группой ГЭМА, как представлено на схеме 2. При этом возможно образование комплексного соединения с октаэдрическим расположением лигандов, что также может повышать общую плотность сшивки сетки. Это приводит к так называемому «клеточному эффекту», при котором образовавшиеся радикалы окружены молекулами реакционной среды и поэтому не могут мгновенно разойтись. За это время часть радикальных пар рекомбинирует, а оставшаяся часть уходит в объём. Вследствие этого существенно снижается эффективность инициирования АИБН [21], что и отражается на кинетике образования ОНС с увеличением содержания $Ti(OR)_4$. Полученные результаты согласуются с данными, представленными в работе [11], что может быть также связано с образованием более густосшитых систем за счёт сшивания полимерных цепей ПГЭМА изопропоксидом титана.



Проведенные кинетические исследования исходного ПУ и с добавлением $Ti(OR)_4$ показали, что $Ti(OR)_4$ в значительной мере катализирует реакцию уретанообразования. Для исходного ПУ константа скорости реакции (K_p) равна $2,4 \cdot 10^{-5}$ кг/(моль·с), в то время как для ПУ с добавлением $Ti(OR)_4$ значение K_p на порядок выше и составляет $9,5 \cdot 10^{-4}$ кг/(моль·с). Молярная концентрация $Ti(OR)_4$ составляла $0,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вследствие этого, процесс полимеризации ГЭМА

будет происходить в почти сформированном сетчатом ПУ. Таким образом, данные органо-неорганические ВПС можно отнести к системам, полученным при *in situ* последовательном способе формирования. Исходя из этого, для исследования ВПС и ОН ВПС представлялось возможным исследовать только кинетику образования Ti -содержащего сополимера.

Рассмотрим кинетические закономерности образования исходных ВПС на основе ПУ/ПГЭМА состава 70/30, 50/50 и 30/70 % мас. (рис. 2). Представленные экспериментальные результаты показывают, что значения W_{max} образования ПГЭМА в ВПС значительно выше (в 5–10 раз) относительно W_{max} образования исходного ПГЭМА (таблица). Это, по-видимому, обусловлено быстрым нарастанием вязкости системы при содержании ПУ-составляющей. Увеличение вязкости среды затрудняет диффузию как макроцепей, так и их активных центров в полимерном клубке. При этом константа скорости обрыва цепи (k_o) оказывается функцией вязкости системы: $k_o = f(\eta)$. В процессе образования ВПС вязкость реакционной системы настолько возрастает, что приводит к существенному уменьшению k_o по сравнению с константой роста (k_p) и соответственно к возрастанию соотношения k_o/k_p и скорости роста полимерных цепей (v_p) согласно уравнению [21]: $v_p = k_p [M] v_{ин}^{1/2} / k_o^{1/2}$.

С уменьшением содержания ПУ в композиции W_{max} образования увеличивается в ряду ВПС-1 < ВПС-2 < ВПС-3, а τ_{max} значительно уменьшается при максимальном содержании ПУ (70 % мас.), что составляет 89 мин, а при минимальном содержании ПУ (30 % мас.) – 22 мин (таблица). С увеличением содержания ПУ в ВПС максимальная степень конверсии (α_{max}) за время эксперимента (180 мин.) снижается. При минимальном содержании ПУ (ВПС-3) α_{max} равна 0,95, а при максимальном содержании ПУ в ВПС (ВПС-1) –

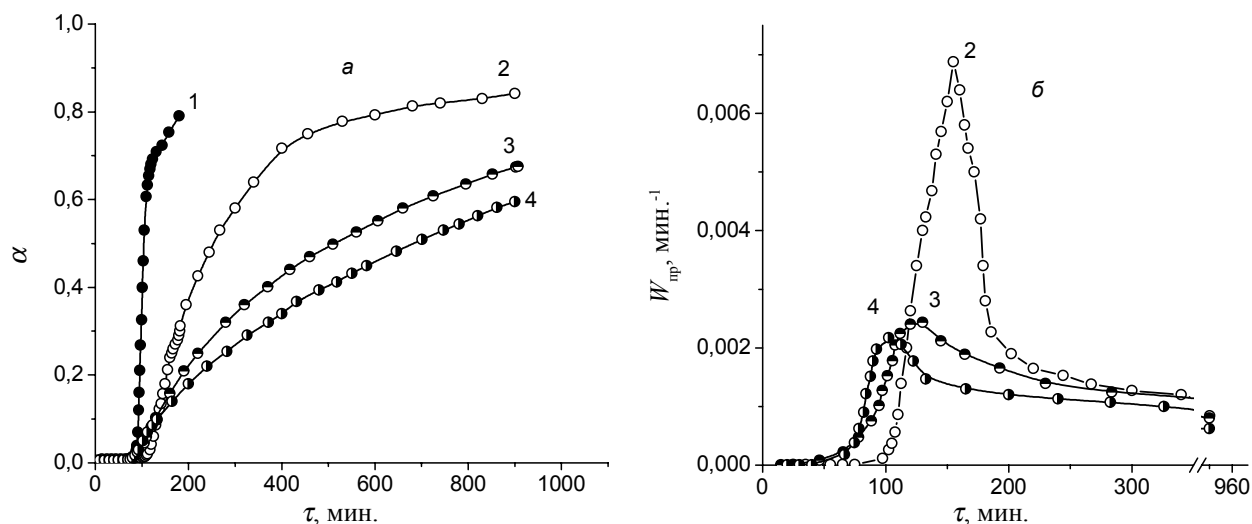


Рис. 3. Зависимость степени конверсии (а) и приведенной скорости полимеризации (б) от времени исходной ВПС и ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА (70/30) при разных соотношениях ГЭМА/ $Ti(OPr)_4$: 1 – ВПС-1; 2 – ОНВ-1; 3 – ОНВ-2 и 4 – ОНВ-3. Здесь и на рис. 4 составы ВПС и ОНВ приведены в таблице

0,79 (рис. 2а). Изменение времени τ_a показывает аналогичную закономерность, с увеличением содержания ПУ τ_a значительно возрастает, а значения α_a изменяются немонотонно.

В данном случае повышение значений эффективной плотности сшивки систем в ряду ВПС-3 < ВПС-2 < ВПС-1 происходит за счет увеличения содержания сформированного сетчатого ПУ, что и приводит к затруднению выхода радикалов АИБН из «клетки», и диффузия может лимитировать не только реакции обрыва цепи, но и реакции инициирования. «Клеточные эффекты» [21] повышают вероятность рекомбинации первичных радикалов и понижают эффективность инициирования, особенно при низких концентрациях мономера.

В дальнейшем рассмотрим особенности кинетики

образования Ti-содержащего сополимера при варьировании соотношения компонентов ПУ/ПГЭМА в составе ОН ВПС и мольного соотношения ГЭМА/ $Ti(OPr)_4$.

На рис. 3 представлены кинетические кривые образования и зависимости приведенной скорости полимеризации ПГЭМА в исходной ВПС состава 70/30, и ОНС в составе ОН ВПС при мольном соотношении ГЭМА/ $Ti(OPr)_4 = 16/1$; 8/1 и 4/1. Как следует из вышеприведенных данных, введение $Ti(OPr)_4$ значительно катализирует образование ПУ-составляющей, при этом W_{max} образования ОНС в ОН ВПС значительно снижается относительно как исходной ВПС, так и чистого Ti-содержащего сополимера. Так, значения W_{max} образования ОНВ-1 с минимальным содержанием $Ti(OPr)_4$ (4 % мас.) на порядок ниже W_{max} образования

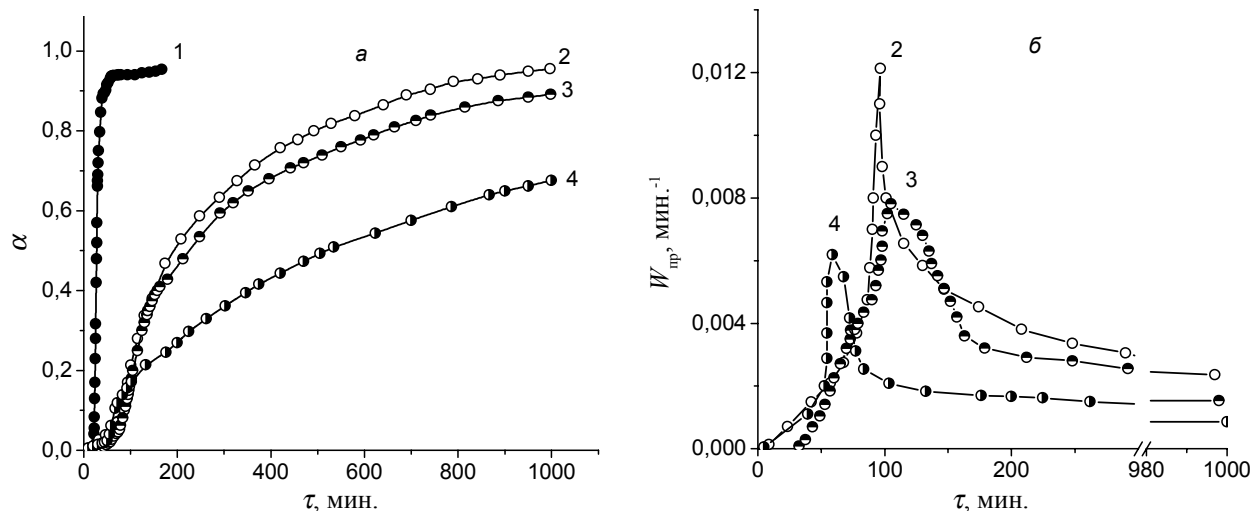


Рис. 4. Зависимость степени конверсии (а) и приведенной скорости полимеризации (б) от времени исходной ВПС и ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА (30/70) при разных соотношениях ГЭМА/ $Ti(OPr)_4$: 1 – ВПС-2; 2 – ОНВ-4; 3 – ОНВ-5 и 4 – ОНВ-6

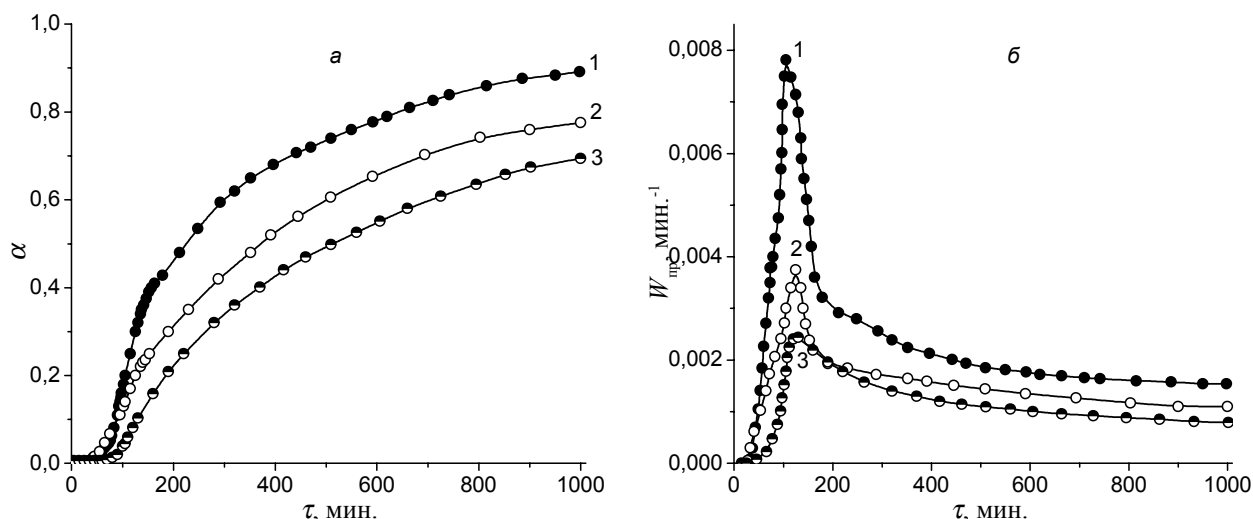


Рис. 5. Зависимость степени конверсии (а) и приведенной скорости полимеризации (б) от времени ОН ВПС при разных соотношениях ПУ/ПГЭМА при мольном соотношении ГЭМА/ $Ti(OPr)_4 = 8/1$: 1 – ОНВ-5; 2 – ОНВ-7 и 3 – ОНВ-2. Составы ОНВ приведены в таблице

ОНС в исходной ВПС-1. При этом W_{max} образования ОНВ-1 достигается значительно позже ($\tau_{max} = 155$ мин.) относительно исходной ВПС-1 ($\tau_{max} = 89$ мин.). С увеличением содержания $Ti(OPr)_4$ скорость образования ОНВ снижается в ряду ОНВ-1 > ОНВ-2 > ОНВ-3, а τ_{max} образования ОНВ уменьшается (таблица); при этом α_a изменяется немонотонно, а время до α_a также снижается в ряду ОНВ-1 > ОНВ-2 > ОНВ-3 (рис. 3, таблица).

С увеличением содержания $Ti(OPr)_4$ в ОН ВПС максимальная степень конверсии за время эксперимента (900 мин.) снижается. При минимальном содержании $Ti(OPr)_4$ в ОН ВПС (ОНВ-1) $\alpha_{max} = 0,84$, а при максимальном содержании $Ti(OPr)_4$ в ОНВ (ОНВ-3) $\alpha_{max} = 0,59$ (рис. 2а). Аналогичная закономерность наблюдалась и в ряду исходных ОНС (рис. 1а). Это, вероятно, связано с усилением клеточного эффекта при увеличении содержания $Ti(OPr)_4$ и замедления радикальной полимеризации вследствие стерических затруднений.

Закономерности образования Ti -содержащего сополимера в ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА = 30/70 % мас. аналогичны наблюдаемым для ВПС состава ПУ/ПГЭМА = 70/30 % мас. (рис. 4). Значения W_{max} образования ОНВ-4 с минимальным содержанием $Ti(OPr)_4$ (8 % мас.) на порядок ниже W_{max} образования исходной ВПС-3. При этом W_{max} образования ОНВ-4 достигается значительно позже ($\tau_{max} = 96$ мин.) относительно исходной ВПС-3 ($\tau_{max} = 25$ мин.). С увеличением содержания $Ti(OPr)_4$ W_{max} образования ОН ВПС снижается в ряду ОНВ-4 > ОНВ-5 > ОНВ-6, а τ_{max} образования ОН ВПС увеличивается (таблица). Однако необходимо отметить, что значения W_{max} образования ВПС и ОН ВПС в среднем выше, чем в ряду состава ПУ/ПГЭМА = 70/30 % мас. (таблица). Это связано с меньшим содержанием сетчатого ПУ в системе,

и соответственно, с меньшими стерическими затруднениями и с большей доступностью двойных связей для эффективного иницирования.

Сопоставимые результаты получены при изучении кинетики образования ОН ВПС при одном мольном соотношении ГЭМА/ $Ti(OPr)_4 = 8/1$, но при варьировании соотношения ПУ/ПГЭМА (30/70; 50/50 и 70/30 % мас.). Для данных систем, как и в двух предыдущих случаях, с увеличением содержания ПУ-составляющей W_{max} уменьшается, но при этом τ_{max} образования ОН ВПС увеличивается в узком временном диапазоне ($\tau_{max} = 105$ –130 мин). Параметры α_a и τ_a в данном ряду не имеют симбатной зависимости, а α_{max} за время эксперимента (1000 мин) снижается с 0,89 (ОНВ-5) до 0,69 (ОНВ-2) (рис. 5, таблица). Полученные результаты так же, как в предыдущих случаях, можно объяснить усилением влияния клеточного эффекта и замедлением полимеризации вследствие стерических затруднений.

Заключение.

Изложенные результаты показывают, что исследование кинетических особенностей образования органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti -содержащего сополимера позволили установить следующие закономерности:

- показано, что изопропоксид титана катализирует реакцию уретанообразования в составе ВПС, что приводит к образованию *in situ* последовательных ВПС;

- установлено, что с увеличением содержания изопропоксид титана понижается скорость образования Ti -содержащего сополимера;

- закономерности образования органо-неорганического сополимера сохраняются и при формировании ОН ВПС. При изучении кинетики образования Ti -содержащего сополимера в составе ВПС при различном

соотношении компонентов ПУ/ПГЭМА (70/30; 50/50 и 30/70 % мас.) и мольном соотношении ГЭМА/ $Ti(OPr)_4$ (16/1; 8/1 и 4/1) выявлено, что с увеличением содержания изопропоксида титана также уменьшается максимальное значение приведенной скорости образования. Значительно на скорость образования

орнано-неорганического сополимера влияет содержание ПУ-составляющей, увеличение которой в составе ОН ВПС, замедляет радикальную полимеризацию вследствие стерических затруднений и усиления влияния клеточного эффекта.

Литература

1. *Lipatov Y.S., Alekseeva T.T.* Phase-separated interpenetrating polymer networks. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, *Advances in Polymer Science*, 2007. – **208**. – 234 p.
2. *Hourston D.J., Zarandouz M.* Advance in Interpenetrating Polymer Networks. – Lancaster, Basel: Technomic Publ., 1994. – **2**. – P. 101-139.
3. *Sperling L.H.* Advances in Interpenetrating Polymer Networks. - Lancaster, Basel: Technomic Publ., 1994. – **4**. – P. 1– 16.
4. *Lipatov Y.S., Alekseeva T.T., Rosovitsky V.F., Babkina N.V.* // *Polymer*. – 1992. – **33**, №3. – P.610-618
5. *Лунатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф.* // Докл. АН СССР. - 1989. – **307**, №4. – С.883-887.
6. *He X., Widmaier J.M., Meyer G.C.* // *Polym. Mater. Sci. Eng.* – 1991. – **65**. – P.44-45
7. *He X., Widmaier J.M., Meyer G.C.* // *Polym. Int.* – 1993. – **32**, №3. – P.289-293.
8. *Zhou P., Xu Q., Frisch H.L.* // *Macromolecules*. – 1994. – **27**, №4. – P.938-946.
9. *Derrongh S.N., Rouf C., Widmaier J.M., Meyer G.C.* / *Polym. Mater. Sci. Eng.* – 1991. – **65**. – P.1-2.
10. *Lipatov Y.S., Alekseeva T.T., Sorochinska L.A., Dudarenko G.V.* // *Polymer Bulletin*. – 2008. – **59**, № 6. – P. 739-747.
11. *Алексеева Т.Т., Сорочинская Л.А., Дударенко Г.В.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б* – 2009. – **51**, № 7. – С. 1224-1232.
12. *Токарева Н.Н., Дуфлот В. Р.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* – 1990. – **32**, № 6. – С. 1250-1255.
13. *Большит Н.М., Дуфлот В.Р.* // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* – 2002. – **44**, № 3. – С. 394 - 400.
14. *Jin S.R., Widmaier J.M., Meyer G.C.* // *Polymer for Advanced Technologies*. – 1988. – P. 697-709.
15. *Bonilla G., Martinez M., Mendoza A. M., Widmaier J.-M.* // *Europ. Polymer J.* – 2006. – **42**. – P. 2977-2986.
16. *Widmaier J.M., Bonilla G.* // *Polym. Adv. Technol.* – 2006. – **17**. – P. 634-640.
17. *Kaddami H., Gerard J.F., Hajjl P.* // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – **73**. – P. 2701-2713.
18. *Kaddami H., Pascault J.P., Gerard J.F.* // *Polym. Eng. Sci.* – 2004. – **44**. – P. 1231-1239.
19. *Алексеева Т.Т., Менжерес Г.Я., Мартынюк И.С., Остапюк С.М.* // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 3. – С. 54-59.
20. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* *Наночастицы металлов в полимерах* – Москва: Химия, 2000 – 672 с.
21. *Гладышев Г.П., Попов В.А.* *Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения.* – М.: Наука, 1974. – 242 с.

Поступила в редакцию 3 декабря 2012 г.

Кінетичні закономірності утворення органо-неорганічних ВПС на основі сітчастого поліуретану та Тi-вмісного кополімеру

I.S. Martyniuk, T.T. Alekseeva

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

Досліджено кінетичні закономірності утворення органо-неорганічних ВПС на основі сітчастого поліуретану та Тi-вмісного кополімеру. Показано, що ізопропоксид титану каталізує реакцію уретаноутворення в складі ВПС. У результаті цього утворюються in situ послідовні ВПС. Встановлено, що зі збільшенням вмісту ізопропоксиду титану знижується швидкість утворення Тi-вмісного кополімеру. Закономірності утворення органо-неорганічного кополімеру зберігаються і при формуванні органо-неорганічних ВПС.

Ключові слова: кінетика, органо-неорганічні ВПС, ізопропоксид титану.

Regularities of formation kinetics of organic-inorganic IPNs based on crosslinked polyurethane and Ti-containing copolymer

I.S. Martyniuk, T.T. Alekseeva

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

Regularities of formation kinetics of organic-inorganic IPNs based on crosslinked polyurethane and Ti-containing copolymer have been investigated. It was shown that isopropoxide titanium is catalyzing of formation reaction of crosslinked polyurethane in IPN. As a result in situ sequential IPNs are forming. It was established that with increasing of isopropoxide titanium content the rate of Ti-containing copolymer formation is decreasing. Regularities of formation of organic-inorganic copolymer at organic-inorganic IPNs formation were conserved.

Key words: kinetics, organic-inorganic IPN, titanium isopropoxide.