

Кинетика образования органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток в присутствии полититаноксида, полученного золь-гель методом

Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексева

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

Калориметрическим методом изучены особенности кинетики формирования органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) в присутствии полититаноксида $(-\text{TiO}_2-)_n$, полученного золь-гель способом при варьировании содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ и мольном соотношении изопропоксида титана $(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4)$ и воды, равном 1:2. Соотношение ПУ/ПГЭМА в ОН ВПС составляло 30/70 % мас. Показано, что с увеличением содержания полититаноксида в составе ОН ВПС скорость образования ПГЭМА-составляющей понижается. Это связано с проявлением “клеточного” эффекта вследствие прививки полититаноксида к гидроксиэтилметакрилату (ГЭМА). Выявлено, что скорость полимеризации ГЭМА в присутствии полититаноксида, сформированного в среде полиоксипропиленгликоля (ПОПГ), значительно выше, чем скорость полимеризации титансодержащего ГЭМА, что связано с особенностями встраивания полититаноксида в органическую матрицу.

Ключевые слова: гибридные материалы, кинетика, радикальная полимеризация, “клеточный” эффект, степень превращения.

Введение.

В последние два десятилетия проводятся разработки в области получения органо-неорганических полимерных материалов с улучшенными физическими и химическими свойствами. Как правило, органические материалы демонстрируют значительную гибкость, прочность, хорошую способность к формовке и высокую адгезионную прочность, но их термостойкость ниже, чем для неорганических материалов. В то же время, неорганические материалы демонстрируют высокие значения модуля упругости, термическую стойкость, стойкость к различному роду растворителей, но они хрупкие и их способность к формовке очень низкая. Таким образом, органо-неорганические полимерные материалы оптимально сочетают полезные функции, свойственные каждому из компонентов и, кроме того, обладают дополнительными функциями и свойствами, которые либо отсутствуют, либо слабо выражены у исходных компонентов. Улучшенные свойства гибридных материалов были показаны в работах [1–3] для титансодержащих материалов с высоким индексом преломления и высокой термостабильностью, для материалов с повышенной твердостью, содержащих силикатные частицы [4], глиносодержащих материалов с газонепроницаемыми и огнеупорными свойствами [5, 6] и проводящих материалов, содержащих

углеродные нанотрубки [7].

Важной задачей при получении гибридных органо-неорганических полимерных материалов является достижение равномерного распределения в них компонентов системы. С этой точки зрения наиболее предпочтительными являются следующие методы синтеза [8]:

- Золь-гель метод;
- Интеркаляция полимеров и наночастиц (НЧ) в слоистые структуры (включая полимеризацию *in situ*) с использованием подходов, принятых в химии внутрикристаллических структур (системы «гость–хозяин»);
- Сочетание процессов полимеризации и формирования НЧ, обеспечивающее гомогенное диспергирование неорганического компонента (часто являющегося специфическим наполнителем) в полимерной матрице.

Золь-гель метод является наиболее эффективным для получения органо-неорганических гибридных материалов, так как обеспечивает равномерное распределение компонентов на молекулярном уровне, а также протекание процесса легко контролируемо и не требует использования сложной и дорогостоящей аппаратуры.

В последнее десятилетие возросло число разработок органо-неорганических материалов на основе нанокристаллического TiO_2 [9, 10] и аморфного полититаноксида [11, 12]. Интерес к титансодержащим гибридным материалам связан с возможностью создания на их основе новых оптических материалов [13], а также использования их в качестве фотокатализаторов для фотокаталитической деструкции многих органических и неорганических загрязнителей. В основе фотокаталитического процесса лежит разделение зарядов под воздействием УФ ($\lambda \sim 355$ нм), то есть электроны захватываются на гелевой цепочке $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, а дырки уходят в раствор, образуя H^+ и радикалы [14, 15]. Чтобы улучшить фотокаталитическую активность и сместить полосу поглощения в видимую область спектра TiO_2 допируют ионами металлов или оксидами металлов [16]. Кроме того, эффективность переходов $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$ в полититаноксидных гелях значительно выше, по сравнению с диспергированным TiO_2 в полимерной матрице, из-за существенного рассеивания света в последнем [17].

Нестабильность свойств гелей и отсутствие формоустойчивости обуславливает необходимость получения материалов, в которых полититаноксид был бы заключен внутри твердой полимерной матрицы, то есть создания новых органо-неорганических полимерных материалов. Каменевой О. с сотрудниками [18] были разработаны новые гибридные материалы, построенные из непрерывной макроскопической оксититановой сетки, заключенной в полигидроксиэтилметакрилат в качестве прочной органической матрицы. В результате, были получены высокопрозрачные и механически стабильные гибридные материалы с сохранением высокой фоточувствительности, присущей сетке оксида титана. Однако введение более 6 % мас. TiO_2 значительно влияет на хрупкость полученных гибридных материалов.

Особый интерес вызывает изучение кинетики формирования органо-неорганических материалов, так как от условий ее протекания зависят структура, а следовательно, и свойства конечного продукта. Так, в работе [19] была исследована кинетика радикальной полимеризации чистого гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и в присутствии полититаноксида. Было установлено, что введение в систему полититаноксида приводит к замедлению реакции радикальной полимеризации ГЭМА относительно чистого ГЭМА вследствие затруднения процесса диффузии метакрилового мономера в каркасе геля полититаноксида и ограничения подвижности двойных связей, которые связаны с полититаноксидом вследствие возможного неполного гидролиза алкоксида титана.

В работе [20] показано, что при изучении кинетики формирования органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана (ПУ), полигидроксиэтилметакрилата

(ПГЭМА) и полититаноксида ($-\text{TiO}_2-$)_n, полученного золь-гель способом в среде полиоксипропиленгликоля (ПОПГ), установлено, что полититаноксид катализирует реакцию уретанообразования в составе ВПС, что отражается на скорости образования ПГЭМА-составляющей. Показано, что с увеличением содержания ($-\text{TiO}_2-$)_n в составе ОН ВПС понижается скорость образования ПГЭМА-составляющей независимо от мольного соотношения $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, что связано с проявлением “клеточного” эффекта, в результате чего константа разложения и эффективность иницирования понижаются. При этом, уменьшение содержания ПУ-составляющей антибатно отражается на приведенной скорости образования ПГЭМА-составляющей в ОН ВПС.

Поэтому в данной работе было целесообразно изучить кинетику образования ОН ВПС на основе сетчатого полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом в среде 2-гидроксиэтилметакрилата. Также представляло интерес сопоставить влияние способа формирования Ti -содержащей составляющей на кинетику образования ВПС.

Экспериментальная часть.

Материалы.

Изопропоксид титана ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$) (фирмы ALDRICH) $M_M=284$ г/моль; $\rho = 0,970$ г/см³ (при $T = 20$ °С); $T_{\text{кип}} = 232$ °С. Содержание основного вещества 97 %. Использовали без дополнительной обработки.

Полиоксипропиленгликоль (ПОПГ) (фирмы ALDRICH) $M_M=1000$ г/моль, гидроксильное число, мг КОН/г – 112,25; кислотное число, мг КОН/г – 0,08. ПОПГ сушили при остаточном давлении 1–3 мм рт.ст. при температуре 80 ± 5 °С на протяжении 4 ч непосредственно перед синтезом. Содержание влаги по Фишеру не превышает 0,01–0,02 %.

Толуиленидиизоцианат (ТДИ) (фирмы Merck) $M_M = 174$ г/моль; $\rho = 1,219$ г/см³ (при $T = 20$ °С); $T_{\text{кип}} = 250 - 251$ °С. Смесь изомеров 2,4- и 2,6- в соотношении 80/20 % мас. Содержание основного вещества 84,9 %. Очищали перегонкой в вакууме (при остаточном давлении 1–3 мм рт. ст. при $T = 78 - 80$ °С). Использовали перегранным.

Триметилпропан (ТМП) (фирмы Merck). Сушили при остаточном давлении 1–3 мм рт. ст. при $T = 40$ °С на протяжении 5 ч. Содержание основного вещества 99 %. Использовали осушенным.

2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) (фирмы Merck) $M_M = 130$ г/моль; $\rho = 1,082$ г/см³. Содержание основного вещества 99,3 %. Использовали без дополнительной обработки.

2,2-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН) $M_M = 164$ г/моль. Очищали методом перекристаллизации в этиловом спирте. $T_{\text{пл}} = 104$ °С, что соответствует справочным данным.

Синтез.

В качестве неорганической составляющей системы

Таблица 1. Кинетические параметры образования ПГЭМА в исходных гибридных ПГЭМА/(-TiO₂)_n, исходных ВПС и в ОНВПС

Образец	Ti(OPr ⁱ) ₄ / ГЭМА, моль	Содерж. Ti(OPr ⁱ) ₄ в ГЭМА, % мас.	ПУ/ПГЭМА/ (-TiO ₂) _n , % мас.	α _a	τ _a , МИН	W _{max} ·10 ² , МИН ⁻¹	τ _{max} , МИН
ПГЭМА	-	-	0/100/0	0,110	20	2,50	28
ПГЭМА/ (-TiO ₂) _n -1	1/16	13,6	0/96,2/3,8	0,042	23	0,50	32
ПГЭМА/ (-TiO ₂) _n -2	1/12	18,2	0/94,9/5,1	0,040	24	0,40	41
ПГЭМА/ (-TiO ₂) _n -3	1/8	26,5	0/92,6/7,4	0,030	28	0,35	47
ВПС - 1	-	-	30,0/70, 0/0	0,020	21	26,00	30
ОНВ ₁ -1	1/16	13,6	29,3/68,2/2,5	0,012	23	0,70	49
ОНВ ₁ -2	1/12	18,2	29,1/67,7/3,2	0,010	30	0,50	52
ОНВ ₁ -3	1/8	26,5	28,6/66,8/4,6	0,009	32	0,30	55

ОН ВПС был получен гель (-TiO₂)_n методом золь-гель синтеза в среде ГЭМА реакцией гидролиз-конденсация. В качестве катализатора реакции гидролиза использовали 0,1 N соляную кислоту (pH ~ 1,5-2,0). Мольное соотношение Ti(OPrⁱ)₄ : ГЭМА составляло 1:16; 1:12 и 1:8 моль, что в пересчете на содержание Ti(OPrⁱ)₄ в ГЭМА равняется 13,6; 18,2 и 26,5 % мас. соответственно (табл. 1). Соотношение Ti(OPrⁱ)₄:H₂O составляло 1:2 моль. Необходимое количество воды предварительно добавляли в ГЭМА и перемешивали до получения однородной системы. Далее, по каплям, при интенсивном перемешивании добавляли Ti(OPrⁱ)₄. Реакционную смесь тщательно перемешивали на протяжении 3-х ч при комнатной температуре и оставляли для завершения поликонденсации гидролизированных Ti-OH-групп с образованием Ti-O-Ti-связей на 48 ч. При добавлении Ti(OPrⁱ)₄ в гомогенизированную смесь ГЭМА с H₂O происходит реакция гидролиза-конденсации изопропоксида титана с образованием (-TiO₂)_n.

Реакция гидролиза представляет собой процесс, при котором происходит нуклеофильное присоединение молекул воды к атому титана (a) с последующим переносом положительно заряженного протона по направлению к отрицательно заряженным изопропоксидным

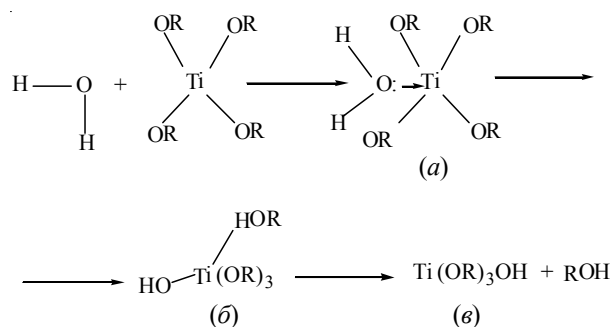


Схема 1. Схема гидролиза изопропоксида титана по механизму нуклеофильного замещения, где: OR – изопропоксидная группа

группам (δ) и отрыв положительно заряженного протонированного изопропоксида с образованием изопропилового спирта (ε) (схема 1).

Поликонденсация может протекать по трем механизмам: алкоксольция, оксольция и оляция. В зависимости от механизма протекания поликонденсации могут образовываться различные структуры (-TiO₂)_n (линейные Ti-O-Ti; плоско-сетчатые (O₂-Ti-O-Ti-O₂)_n, двойные мостики Ti<O>Ti, тетраэдры TiO₄, кубические) [21].

Кроме того, негидролизированные изопропоксидные группы могут вступать в реакцию нуклеофильного замещения с гидроксильными группами ГЭМА, вследствие чего образуются полититаноксид-оксоэтилметакрилат и изопропиловый спирт (схема 2) [22, 23].

Полученный гель (-TiO₂)_n вакуумировали при температуре 35 °C и остаточном давлении 10 мм рт. ст. для удаления побочных продуктов реакций гидролиза-поликонденсации (воды и изопропилового спирта). В результате были получены стабильные прозрачные гели желто-оранжевого цвета.

Уретановый преполимер для системы ОН ВПС был получен в две стадии. На первой стадии синтезировали макродиизоцианат (МДИ) реакцией взаимодействия ТДИ и ПОПГ-1000 при соотношении NCO:OH = 2:1. Синтез проводили до образования макродиизоцианата с содержанием NCO-групп, равным ~ 6,2 %. На

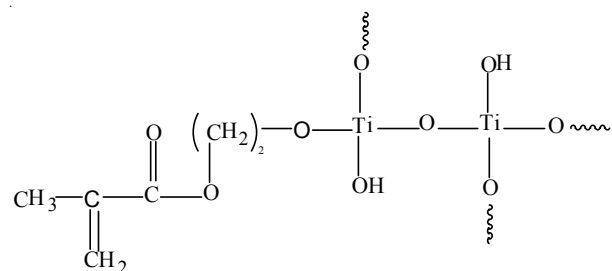


Схема 2. Схема образования полититаноксид-оксоэтилметакрилата

Таблица 2. Кинетические параметры образования ПГЭМА в исходных ВПС и ОН ВПС в присутствии $(-\text{TiO}_2-)_n$, образованного в ПОПГ и ГЭМА

Образец	Содерж. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ПОПГ, % мас.	Содерж. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ГЭМА, % мас.	ПУ/ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, % мас.	α_a	τ_a , мин	$W_{\max} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	τ_{\max} , мин
ВПС - 2	–	–	50,0/50,0/0	0,013	24	20,00	38
ОНВ ₁ -4	–	3,4	49,8/49,8/0,4	0,020	27	1,70	48
ОНВ ₂ -1	5,0	–	49,8/49,8/0,4	0,013	31	15,30	44

второй стадии в МДИ (3 моля) вводили ТМП (2 моля) в качестве сшивающего агента. Реакцию проводили при температуре 70 °С и интенсивном перемешивании в течение 15–20 мин. Соотношение функциональных NCO:ОН-групп было эквимольным.

Для формирования ОН ВПС к уретановому преполимеру добавляли гель $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЭМА с предварительно растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации АИБН с концентрацией 0,025 моль/л. После 5 мин перемешивания реакционную смесь заливали между стекол в герметические формы с последующей полимеризацией при температуре 60 °С (20 ч) и 100 °С (2,5 ч). Исходную ВПС получали на основе ПУ и ПГЭМА в отсутствие полититаноксида. Соотношение компонентов ПУ:ПГЭМА в исходной и ОН ВПС составляло 50:50 и 30:70 % мас.

Исходный гибридный полигидроксиэтилметакрилат/полититаноксид (ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$) был получен *in situ* полимеризацией ГЭМА в присутствии $(-\text{TiO}_2-)_n$ и инициатора радикальной полимеризации АИБН с концентрацией 0,025 моль/л. Реакцию полимеризации проводили без доступа воздуха в герметичной форме при тех же термических условиях, что и при получении ОН ВПС.

Для сопоставления влияния способа формирования Ti-содержащей составляющей на кинетику полимеризации ПГЭМА в ОН ВПС были получены образцы ОНВ состава ПУ/ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ = 49,8/49,8/0,4 % мас., с одинаковым содержанием $(-\text{TiO}_2-)_n$ при мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ (образцы ОНВ₁-4 и ОНВ₂-1, (табл. 2)). Подробно методика получения ОНВ₂-1 представлена в работе [20].

Кинетику образования ПГЭМА в исходных ВПС и ОН ВПС, а также в исходных гибридных ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ изучали при температуре 60 °С на дифференциальном калориметре ДАК-1-1А и определяли следующие кинетические параметры: конверсию мономера в момент начала автоускорения (α_a), время начала автоускорения (τ_a) и максимума приведенной скорости образования (τ_{\max}), максимальные значения приведенной скорости (W_{\max}) и степени превращения мономера за время эксперимента (α_{\max}). Кинетические параметры представлены в табл. 1 и 2. Исследования образования $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЭМА были проведены методом

ИК-спектроскопии на Фурье-спектрометре Tensor-37 фирмы Bruker в частотном диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Результаты исследования и их обсуждение.

С целью исследования особенностей формирования ОН ВПС в присутствии $(-\text{TiO}_2-)_n$ предварительно было изучено образование $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЭМА. Для этого были проанализированы ИК-спектры исходного ГЭМА и спектры титансодержащего ГЭМА (рис. 1). Как видно из рис. 1а (спектр 1), в высокочастотном диапазоне спектра ГЭМА наблюдается широкая полоса валентных колебаний ОН-групп с максимумом при 3433 см⁻¹, связанных водородными связями, которые возникают между гидроксильными группами ГЭМА. Также наблюдается полоса асимметричных и симметричных валентных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп с максимумами при 2957, 2930 и 2887 см⁻¹. Полоса с максимумом при 1720 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям карбонильной группы С=О, а полоса в области 1637 см⁻¹ относится к валентным колебаниям С=C-связи. В диапазоне спектра 1400–1460 см⁻¹ находятся деформационные колебания CH_2 - и CH_3 - групп, а в диапазоне спектра 750–1170 см⁻¹ – валентные колебания С–О- и С–О–С-групп [24].

Методом ИК-спектроскопии были изучены полученные гели $(-\text{TiO}_2-)_n$ с содержанием 18,2 и 26,5 % мас. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ГЭМА (рис. 1а, спектры 2, 3). Для удобства были приведены отдельные диапазоны спектров ГЭМА и титансодержащих ГЭМА (рис. 1б и 1в). В ИК-спектрах титансодержащих ГЭМА наблюдаются следующие изменения по отношению к спектру исходного ГЭМА: полоса с максимумом при 1720 см⁻¹ (рис. 1б) увеличивается по интенсивности (валентные колебания карбонильной группы С=О). Например, относительная интенсивность этой полосы (или нормированная оптическая плотность $D^{\text{н}}$) в ИК-спектре ГЭМА составляет 3,15. В ИК-спектрах титансодержащего ГЭМА $D^{\text{н}}$ увеличивается до 4,83 (содержание $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ составляет 18,2 % мас.) и до 3,40 (содержание $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ равно 26,5 % мас.), то есть интенсивность этой полосы увеличивается в 1,5 и в 1,1 раза соответственно. Интенсивность полосы при 2957 см⁻¹ (валентные колебания CH_3 -групп) использована как структурно-независимый внутренний стандарт для определения величины $D^{\text{н}}$. Это связано, по-видимому, с образованием комплекса

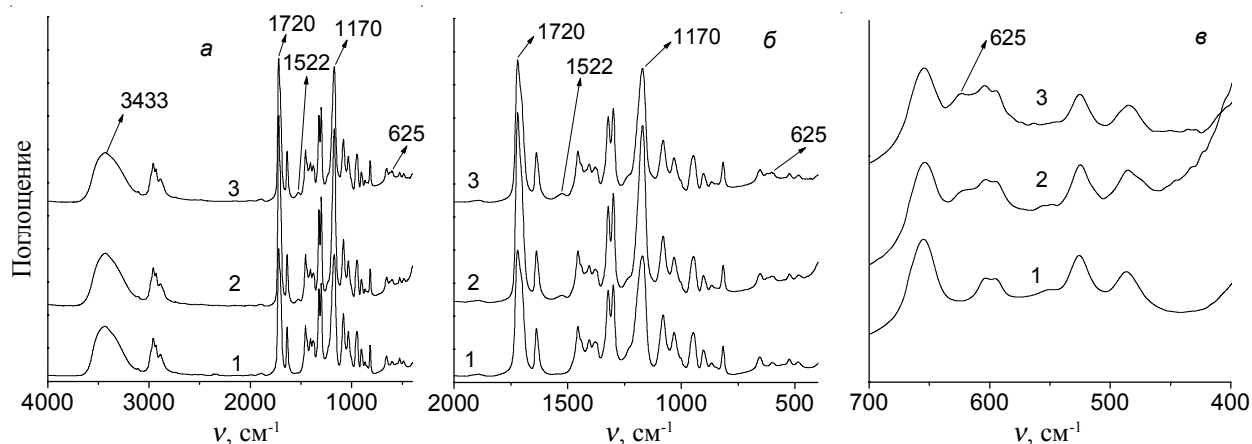


Рис. 1. ИК-спектры исходного ГЭМА (1) и гелей полититаноксида при мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ и содержании $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ГЭМА: 18,2 (2) и 26,5 % мас. (3)

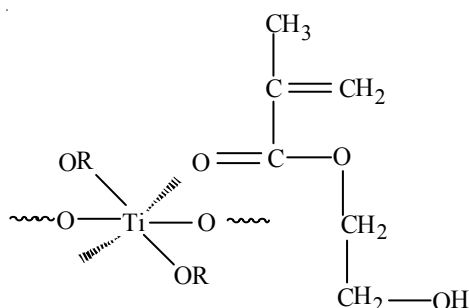


Схема 3. Образование комплекса между полититаноксидом и ГЭМА

между карбонильной группой $\text{C}=\text{O}$ и Ti -центрами (схема 3) [22]. Это подтверждается появлением полосы колебания в области 1522 см^{-1} .

Наблюдается увеличение относительной интенсивности полосы при 1170 см^{-1} (валентное асимметричное колебание $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -группы) в титансодержащем

ГЭМА (рис. 1б, спектры 2, 3) относительно ИК-спектра исходного ГЭМА (спектр 1). Так, относительная интенсивность этой полосы в ИК-спектре ГЭМА составляет 2,78. В ИК-спектрах титансодержащего ГЭМА Дⁿ увеличивается до 5,0 (содержание $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ составляет 18,2 % мас.) и до 3,02 (содержание $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ равно 26,5 % мас.), то есть интенсивность этой полосы увеличивается в 1,8 и в 1,1 раза соответственно. Такие изменения, по-видимому, связаны с влиянием на эту полосу появления валентных колебаний $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ -групп, которые возникают в результате прививки $(-\text{TiO}_2-)_n$ к ГЭМА (схема 2) и были идентифицированы в работе [25] в области 1123 см^{-1} в виде низкочастотного “крыла” полосы 1170 см^{-1} .

Изменения в ИК-спектрах титансодержащего ГЭМА, которые наблюдаются в диапазоне $400-700\text{ см}^{-1}$ (рис. 1в, спектры 2, 3), относительно ИК-спектра исходного ГЭМА связаны с образованием полос валентных колебаний $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ - и $\text{Ti}-\text{O}$ -групп [26, 27].

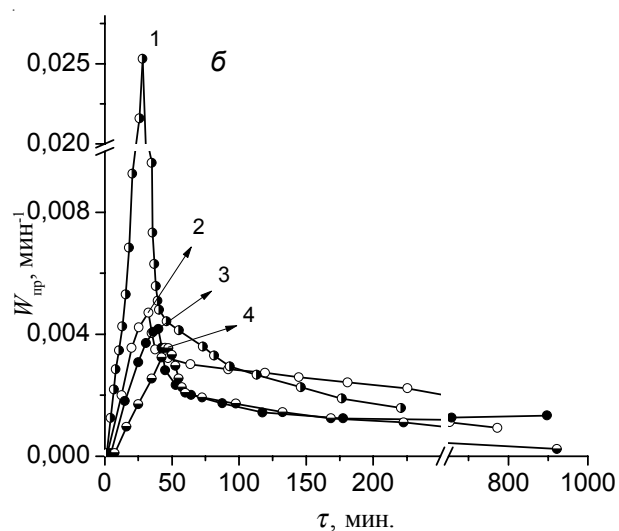
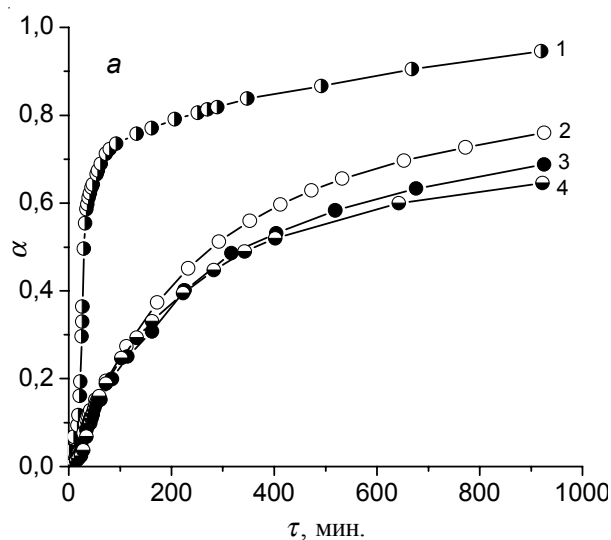


Рис. 2. Кинетические кривые образования (а) и зависимость приведенной скорости полимеризации от времени (б): 1 – ПГЭМА; 2 – ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n-1$; 3 – ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n-2$; 4 – ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n-3$. Соотношения ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ приведены в табл. 1

Рассмотрим особенности кинетики формирования исходных гибридных ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ при варьировании содержания полититаноксида в ГЭМА, равного 3,8; 5,1 и 7,3 % мас. (табл. 1, рис. 2). Как показывают экспериментальные результаты, значения W_{max} образования исходных гибридных ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ уменьшаются с увеличением содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ и достижение максимального значения W_{max} смещается в более позднюю временную область (табл. 1). Кроме того, значение W_{max} образования исходного гибридного ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ с минимальным содержанием $(-\text{TiO}_2-)_n$ (3,8 % мас.) в 5 раз ниже, чем значение W_{max} образования чистого ПГЭМА (табл. 1). Степень конверсии мономера в момент автоускорения исходного ПГЭМА почти в три раза выше, относительно ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ -1. С увеличением содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ наблюдается антибатная зависимость изменения α_a и α_{max} за время эксперимента (950 мин) при симбатной зависимости временных параметров τ_a и τ_{max} (табл. 1, рис. 2).

Снижение скорости полимеризации титансодержащего ГЭМА при увеличении содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ в исходных гибридных ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ связано, по-видимому, с прививкой $(-\text{TiO}_2-)_n$ к ГЭМА. Это взаимодействие показано на ИК-спектрах при увеличении относительной интенсивности полосы колебания при 1170 см^{-1} , связанной с появлением валентных колебаний $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ -групп (рис. 1б, спектры 2, 3), относительно исходного ГЭМА (спектр 1). В результате образования полититаноксид-оксоэтилметакрилата снижается подвижность метакрилатных групп и увеличивается экранирование двойных связей атомами Ti , что затрудняет протекание реакции радикальной полимеризации [28, 29]. Кроме того, титаноксидные частицы способны эффективно улавливать электроны с образованием Ti^{3+} центров ($\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$), что было подтверждено методом ЭПР-спектроскопии [11], поэтому

присутствие титана в полимерной матрице может приводить к дезактивации свободных радикалов, что способствует уменьшению эффективности иницирования. А также, снижение скорости полимеризации Ti -содержащего ГЭМА при увеличении содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ связано с проявлением “клеточного” эффекта в результате образования комплексных соединений в системе ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, на что указывает появление на ИК-спектрах полосы колебания в области 1720 и 1522 см^{-1} (рис. 1б, спектры 2, 3). Это приводит к повышению вязкости реакционной среды и затруднению диффузионного разделения радикалов, иницируемых полимеризацию, вследствие чего повышается вероятность их рекомбинации [30].

В дальнейшем рассмотрим особенности кинетики образования ОН ВПС. При изучении кинетики формирования ОН ВПС представлялась возможность рассмотреть только кинетику образования гибридного ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, так как $(-\text{TiO}_2-)_n$ выступает в качестве катализатора реакции уретанообразования и процесс полимеризации титансодержащего ГЭМА будет проходить *in situ* в почти сформированной ПУ матрице [20]. На рис. 3 представлены кинетические кривые образования и зависимости приведенной скорости полимеризации ГЭМА в исходной ВПС и ОН ВПС при соотношении ПУ/ПГЭМА, равном 30:70 % мас., и при варьировании содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЭМА, равном 3,8; 5,1 и 7,4 % мас. в системе ОН ВПС. Полученные экспериментальные данные показывают (табл. 1), что введение $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ОН ВПС отражается на скорости образования ПГЭМА. Максимальное значение приведенной скорости образования гибридного ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ в образце ОНВ₁-1 с минимальным содержанием $(-\text{TiO}_2-)_n$ значительно ниже относительно исходной ВПС (ВПС-1) и смещается в более поздний временной интервал. Также величина конверсии мономера в момент начала автоускорения для ВПС-1 почти

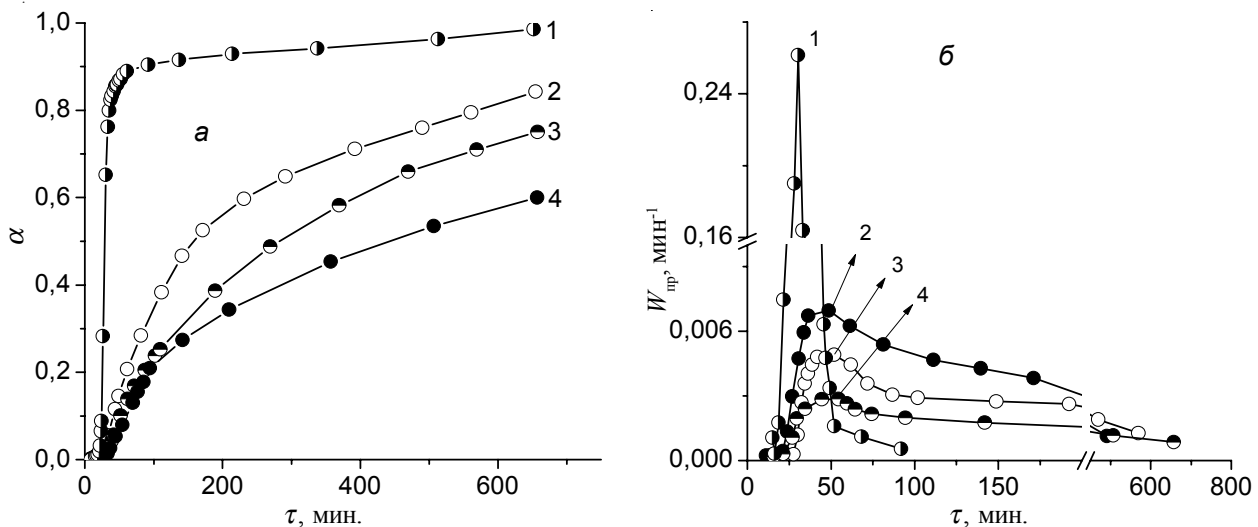


Рис. 3. Кинетические кривые образования (а) и зависимость приведенной скорости полимеризации ГЭМА от времени (б): 1 – ВПС-1; 2 – ОНВ₁-1; 3 – ОНВ₁-2 и 4 – ОНВ₁-3. Составы ОНВ приведены в табл. 1

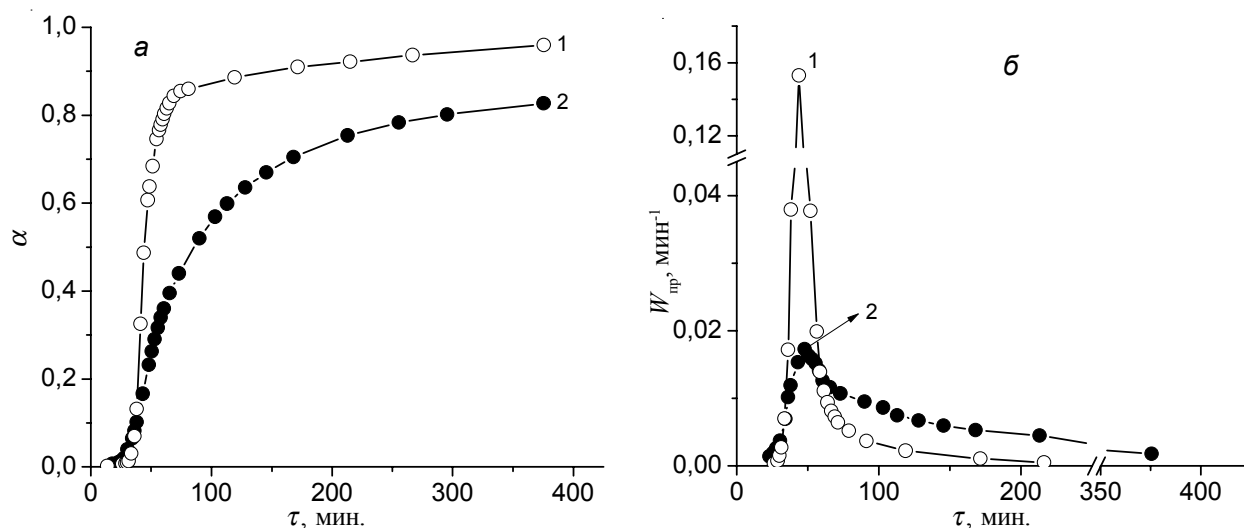


Рис. 4. Кинетические кривые образования (а) и зависимость приведенной скорости полимеризации ГЭМА от времени (б): 1 – ОНВ₁-4; 2 – ОНВ₂-1. Составы ОНВ приведены в табл. 2

в два раза выше, чем для ОНВ₁-1 при близких значениях τ_a . С увеличением содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ в составе ОН ВПС скорость образования гибридного ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ понижается в ряду ОНВ₁-1 > ОНВ₁-2 > ОНВ₁-3 и незначительно смещается в более позднюю временную область. Увеличение содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ОН ВПС почти не влияет на значение α_a , а время достижения автоускорения увеличивается в ряду ОНВ₁-1 < ОНВ₁-2 < ОНВ₁-3. Также сохраняется антибатная зависимость изменения α_{\max} образования гибридных ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ за время эксперимента (650 мин) в составе ОН ВПС (рис. 3а).

Проведенные исследования позволили заключить, что закономерности образования как исходных гибридных ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ так и в составе ОН ВПС сохраняются. Абсолютные значения кинетических параметров (W_{\max} и τ_{\max}) образования ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ в составе ВПС увеличиваются, а значения α_a понижаются при увеличении содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ относительно исходных гибридных ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, что связано с влиянием ПУ-составляющей. Значительное понижение скорости образования ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ в составе ОН ВПС относительно ПГЭМА в исходной ВПС можно объяснить усилением влияния «клеточного» эффекта вследствие прививки $(-\text{TiO}_2-)_n$ к ГЭМА. Эти факторы способствуют снижению значений константы распада и эффективности инициирования инициатора. При изучении влияния $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ на образование ПГЭМА-составляющей в ОН ВПС показано [22], что скорость образования Ti -содержащего сополимера также понижается с увеличением содержания $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, что связано с образованием более густосшитых систем за счет сшивания полимерных цепей ПГЭМА изопророксидом титана. В данной работе для такого же состава ОН ВПС скорость образования Ti -содержащей составляющей в присутствии $(-\text{TiO}_2-)_n$ в 1,5–2,0 раза ниже по сравнению с системой, когда $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ являлся

сшивателем. Вероятно, при мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ формируются разветвленные объемные структуры $(-\text{TiO}_2-)_n$, что и вызывает дополнительные стерические затруднения при полимеризации Ti -содержащей составляющей.

Интересным представлялось изучить кинетические закономерности образования ПГЭМА-составляющей в ОН ВПС при одинаковых соотношениях компонентов ПУ/ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, равных 49,8/49,8/0,4 % мас., но образование $(-\text{TiO}_2-)_n$ происходило в различных средах (ПОПГ и ГЭМА). Значения кинетических параметров образования ПГЭМА-составляющей в ОН ВПС в присутствии $(-\text{TiO}_2-)_n$, сформированного в среде ПОПГ (образец ОНВ₂-1), незначительно отличаются от ПГЭМА-составляющей в ВПС (табл. 2, рис. 4), в то время как W_{\max} ПГЭМА-составляющей с введением $(-\text{TiO}_2-)_n$, сформированного в среде ГЭМА (образец ОНВ₁-4), понижается в 12 и 9 раз относительно ВПС-2 и ОНВ₂-1 соответственно. Это, по-видимому, связано со структурными особенностями образованного $(-\text{TiO}_2-)_n$. Так, в образце ОНВ₂-1 полититаноксид частично привит к ПОПГ в ходе золь-гель процесса, с последующим встраиванием в полиуретановую матрицу, что подтверждается проведенными ИК-исследованиями [20]. При таком формировании $(-\text{TiO}_2-)_n$ незначительно понижается W_{\max} ПГЭМА-составляющей в ОНВ₂-1 относительно ВПС-2. Полимеризация ГЭМА значительно тормозится в образце ОНВ₁-4 за счет прививки $(-\text{TiO}_2-)_n$ к ГЭМА, степень которых выше, чем в случае с ПОПГ, что и отражается на плотности полученных ОН ВПС, а следовательно и значительном экранировании двойных связей в ГЭМА и понижении эффективности инициирования инициатора.

Выводы.

Полученные результаты кинетики формирования органо-неорганических взаимопроникающих

полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом, позволили установить следующие закономерности:

– при увеличении содержания полититаноксида как в исходных гибридных ПГЭМА/(-TiO₂-)_n, так и в составе ОН ВПС скорость полимеризации титансодержащего ГЭМА уменьшается. Это связано с проявлением “клеточного” эффекта в связи с прививкой полититаноксида к ГЭМА и образованием комплексных соединений в реакционной системе;

– при изучении кинетики образования ПГЭМА-составляющей в ОН ВПС при одинаковых соотношениях компонентов ПУ/ПГЭМА/(-TiO₂-)_n, но при получении (-TiO₂-)_n в различных средах (ПОПГ и ГЭМА), выявлено, что скорость полимеризации ГЭМА в присутствии полититаноксида, сформированного в среде ПОПГ, значительно выше, чем скорость полимеризации титансодержащего ГЭМА. Это связано с особенностями встраивания полититаноксида в органическую матрицу.

Литература

1. *Yet J.-M., Weng C.-J., Huang K.-Y.* Thermal and Optical Properties of PMMA–Titania Hybrid Materials Prepared by Sol-Gel Approach with HEMA as Coupling Agent // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – **94**. – P. 400–405.
2. *Nussbaumer R. J., Caseri W. R., Smith P.* Polymer-TiO₂ Nanocomposites: A Route Towards Visually Transparent Broadband UV Filters and High Refractive Index Materials // *Macromol. Mater. Eng.* – 2003. – **288**. – P. 44–49.
3. *Chiu W.-M., Yang C.-F., Chao Y.-H.* Synthesis and Characterization of Titanium Dioxide Optical Film by Sol-Gel Process // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – **103**. – P. 2271–2280.
4. *Douce J., Boilot J.-P., Biteau J.* Effect of filler size and surface condition of nano-sized silica particles in polysiloxane coatings // *Thin Solid Films.* – 2004. – **466**. – P. 114–122.
5. *Ke Z., Yongping B.* Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization // *Materials Letters.* – 2005. – **59**. – P. 3348–3351.
6. *Wang Z.F., Wang B., Qi N., Zhang H.F.* Influence of fillers on free volume and gas barrier properties in styrene-butadiene rubber studied by positrons // *Polymer.* – 2005. – **46**. – P. 719–724.
7. *Deng J., Ding X., Zhang W., Peng Y.* Carbon nanotube–polyaniline hybrid materials // *Europ. Polymer J.* – 2002. – **38**. – P. 2497–2501.
8. *Помогайло А.Д.* Гибридные полимер-неорганические композиты // *Успехи химии.* – 2000. – **69**. – P. 60–89.
9. *Wang J., Ni X.* Interfacial Structure of Poly(methyl methacrylate)/TiO₂ Nanocomposites Prepared Through Photocatalytic Polymerization // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – **108**. – P. 3552–3558.
10. *Bach L.G., Islam Md. R., Seo S.Y., Lim K.T.* A Novel Route for the Synthesis of Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Grafted TiO₂ Nanoparticles via Surface Thiol-Lactam Initiated Radical Polymerization // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2012. – P. 1–9.
11. *Kuznetsova A. I., Kameneva O., Rozes L., Sanchez C., Bityurin N.* Extinction of photo-induced Ti³⁺ centres in titanium oxide gels and gel-based oxo-PHEMA hybrids // *Chemical Physics Letters.* – 2006. – **429**. – P. 523–527.
12. *Каменева О.В., Кузнецов А. И., Смирнова Л. А., Розес Л.* Новые гибридные органо-неорганические материалы на основе полититаноксидного геля с эффективным УФ-индуцированным разделением заряда // *ДОКЛ. АН РФ.* – 2006. – **407**. – С. 29–31.
13. *Su H.-W., Chen W.-C.* High refractive index polyimide-nanocrystalline-titania hybrid optical materials // *J. Mater. Chem. C.* – 2008. – **18**. – P. 1139–1145.
14. *Ravirajan P., Bradley D.D.C., Nelson J., Haque S.A., Durrant J.R.* Efficient charge collection in hybrid polymer/TiO₂ solar cells using poly(ethylenedioxythiophene)/polystyrene sulphonate as hole collector // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – **86**. – P. 1–3.
15. *Gaya U.I., Abdullah A.H.* Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems // *J. Photochem. Photobiol. C.* – 2008. – **9**. – P. 1–12.
16. *Moradi S. Azar P.A., Farshid S.R., Khorrami S.A.* Effect of Additives on Characterization and Photocatalytic Activity of TiO₂/ZnO Nanocomposite Prepared via Sol-Gel Process // *Intern. J. Chem. Eng.* – 2012. – **2012**. – P. 1–5.
17. *Bityurin N., Znaidi L., Kanaev A.* Laser-induced absorption in titanium oxide based gels // *Chem. Physics Letters.* – 2003. – **374**. – P. 95–99.
18. *Kameneva O., Kuznestov A. I., Smirnova L. A., Rozes L., Sanchez C.* New photoactive hybrid organic-inorganic materials based on titanium-oxo-PHEMA nanocomposites exhibiting mixed valence properties // *J. Mater. Chem. C.* – 2005. – **15**. – P. 3380–3383.
19. *Salomatina E.V., Biturin N.M., Gulenova M.V., Gracheva T.A.* Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide) // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – **1**, № 39. – P. 6375–6385.
20. *Цебриенко Т.В., Алексеева Т.Т.* Особенности кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом // *Полимер. журн.* – 2016. – **38**, № 1. – С. 47–55.
21. *Brinker C.J., Scherer G.W.* *Sol-Gel Science.* – New York: Academic Press, 1990. – P. 908.

22. Мартынюк И.С., Алексеева Т.Т. Кинетические закономерности образования органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера // Полімер. журн. – 2013. – **35**, № 2 – С. 171-178.
23. Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Богданова Л.М. Реакции межцепного обмена // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2003. – **45**. – С. 1454-1461.
24. Perova T.S., Vij J.K., Xu H. Fourier transform infrared study of poly (2-hydroxyethyl methacrylate) PHEMA // Colloid & Polymer Sci. – 1997. – **275**. – P. 323-332.
25. Алексеева Т.Т., Менжерес Г.Я., Мартынюк И.С. Спектральні дослідження формування взаємопроникних полімерних сіток на основі сітчастого поліуретану та органо-неорганічного кополімеру // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – **3**. – С. 54-55.
26. Chatterjee A. Properties Improvement of PMMA Using Nano TiO₂ // J. Appl. Polym. Sci. – 2010. – **118**. – P. 2890-2897.
27. Zhon H., Chen Y. Fan H. Water vapor permeability of the polyurethane/TiO₂ nanohybrid membrane with temperature sensitivity // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – **109**. – P. 3002-3007.
28. Kaddami H., Gerard J.F., Hajjl P. Silica-filled poly(HEMA) from HEMA/grafted SiO₂ nanoparticles: polymerization kinetics and rheological changes // J. Appl. Polym. Sci. – 1999. – **73**. – P. 2701-2713.
29. Kaddami H., Pascault J.P., Gerard J.F. Influence of the initiation rate on the polymerization kinetics of hydroxyl ethyl methacrylate (HEMA) filled with HEMA-grafted silica preformed nanoparticles // Polym. Eng. Sci. – 2004. – **44**.
30. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радиcальная полимеризация при глубоких степенях превращения. – М.: Наука, 1974. – 242 с.

Поступила в редакцию 31 марта 2016 г.

Кінетика утворення органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток в присутності політитаноксиду, отриманого золь-гель методом

Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева

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

Калориметричним методом були вивчені особливості кінетики формування органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток (ОН ВПС) на основі сітчастого поліуретану (ПУ) і полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) за наявності політитаноксиду ($-\text{TiO}_2-$)_n, отриманого золь-гель способом при варіюванні вмісту ($-\text{TiO}_2-$)_n за мольного співвідношення ізопропоксиду титану ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$) і води, рівного 1:2. Співвідношення ПУ/ПГЕМА в ОН ВПС становило 30/70 % мас. Показано, що зі збільшенням вмісту політитаноксиду у складі ОН ВПС швидкість утворення ПГЕМА-складової знижується. Це пов'язано з проявом “клітинного” ефекту внаслідок прищеплення політитаноксиду до гідроксіетилметакрилату (ГЕМА). Виявлено, що швидкість полімеризації ГЕМА за наявності політитаноксиду, сформованого в середовищі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ), значно вища, ніж швидкість полімеризації титановмісного ГЕМА, що пов'язано з особливостями вбудови політитаноксиду в органічну матрицю.

Ключові слова: гібридні матеріали, кінетика, радикальна полімеризація, “клітинний” ефект, ступінь перетворення.

The kinetics of the formation of organic-inorganic interpenetrating polymer networks in the presence of poly(titanium oxide) was obtained by sol-gel method

T.V. Tsebrienko, T.T. Alekseeva

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

The features of the kinetics of the formation of organic-inorganic interpenetrating polymer network (OI IPNs) based on crosslinked polyurethane (PU) and polyhydroxyethylmethacrylate (PHEMA) in the presence of poly(titanium oxide) ($-\text{TiO}_2-$)_n was obtained by sol-gel method with variation content of ($-\text{TiO}_2-$)_n and the molar ratio of titanium isopropoxide ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$) to the water was 1:2 have been studied by calorimetric method. Organic-inorganic interpenetrating polymer networks were obtained with a ratio PU/PHEMA 30/70 % wt. It was shown that the rate of the formation of PHEMA-component decrease when content of poly(titanium oxide) in OI IPNs increased. It is associated with appearance of the “cell” effect due to the grafting poly(titanium oxide) to hydroxyethylmethacrylate (HEMA). It was found that the rate of polymerization of HEMA in the presence of poly(titanium oxide) which was obtained in the medium of polypropylene glycol (POPG) significantly higher then the rate of the formation PHEMA when poly(titanium oxide) was obtained in HEMA. The rate of the formation of PHEMA depends on the features of incorporation ($-\text{TiO}_2-$)_n in the organic matrix.

Key words: hybrid materials, kinetics, radical polymerization, “cell” effect, conversion degree.