

УДК 575.0438:678.02:661.882

Теплофізичні властивості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток за наявності політитаноксиду

Т. В. Цебрієнко*, Н. В. Ярова, Т. Т. Алексєєва

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна; mara8@ukr.net*

Вивчено теплофізичні властивості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток (ОН ВПС) на основі сітчастого поліуретану (ПУ), полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) і політитаноксиду, отриманого золь-гель методом у середовищі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ) варіюванням мольного співвідношення ізопропоксиду титану ($Ti(OPr^i)_4$) і води. Синтезовано зразки ОН ВПС з різним вмістом політитаноксиду та показано, що варіювання вмісту неорганічної складової впливає на їх формування. Встановлено, що отримані ОН ВПС – це двофазові системи, в яких крім утворення фаз з практично чистих компонентів наявна міжфазна область (МФО). За рівнянням Фокса розраховані масові частки полімерів у виділених фазах, а за рівнянням Фріда – частка міжфазної області у досліджених зразках, яка є відносною величиною. Показано, що при збільшенні неорганічної складової в ОН ВПС за мольного співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/1$ при утворенні політитаноксиду зростає величина МФО, в якій зберігається вимушена сумісність системи.

Ключові слова: взаємопроникні полімерні сітки, поліуретан, полігідроксіетилметакрилат, політитаноксид, міжфазна область.

Вступ.

Гібридні композити представляють собою відносно новий клас матеріалів, отримання та дослідження яких є пріоритетним напрямом в області хімії високомолекулярних сполук. Включення неорганічної складової в полімерну матрицю, як правило, приводить до покращених термічних, механічних та оптичних властивостей гібридного матеріалу [1]. Крім того, властивості полімерних композитів залежать не тільки від хімічної природи неорганічної складової, а й від розміру, структури включень, а також від природи і ступеня взаємодії між органічною та неорганічною складовою гібриду [2].

Для отримання органо-неорганічних композитів з нанодисперсною неорганічною фазою на молекулярному рівні широко використовують золь-гель метод [3]. Важливою особливістю цього процесу є можливість регулювання структури неорганічної складової та її рівномірного розподілу в органічній матриці за допомогою контролю умов проведення реакцій гідролізу-конденсації.

Органо-неорганічні матеріали, що містять титан, викликають підвищений інтерес у зв'язку з потенційним застосуванням їх як сенсорів, фотокаталізаторів, антимікробних та самоочищуючих поверхонь [4]. Також недавні дослідження показали перспективність

застосування титанвмісних гібридних матеріалів в області фотоніки, а саме для лазерних 3-D мікроструктур та багатовимірного оптичного запису інформації [5].

Найбільше досліджень структури і властивостей титанвмісних композитів проведено на полімерах акрилатної природи у зв'язку з їхніми цінними практичними властивостями. В роботі [6] синтезовано гібридні композити, які містять поліметилметакрилат (ПММА) і титаноксид (TiO_2), отриманий золь-гель методом, де 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) використовували як зшиваючий агент між ПММА і TiO_2 . Отримані органо-неорганічні композити проявляють більші високу термічну стійкість і значення показника заломлення щодо органічного кополімеру.

Авторами [7] вивчені аналогічні системи, з тією лише відмінністю, що органічний кополімер мав сітчасту структуру, оскільки формувався за наявності зшиваючого агента – триетиленглікольдиметакрилату (ТЕГДМА). Показано, що зі збільшенням вмісту неорганічного компонента TiO_2 в полімерних системах зростає температура склування (T_g) і термічна стабільність синтезованих нанокompозитів. Встановлено, що органо-неорганічні композиції демонструють один релаксацийний перехід, що свідчить про високу сумісність у

системах і, як наслідок, значну оптичну прозорість (до 90 %) кінцевого продукту.

В роботі [8] досліджено наноккомпозити, які отримані на основі TiO_2 -ПММА шляхом змішування часток TiO_2 (розміром 5 нм) і ПММА з подальшим пропусканням суміші через екструдер. Отримані наноккомпозити мають високу термічну і механічну стійкість, а також підвищене значення T_c щодо вихідного ПММА. Методом ІЧ-спектроскопії було встановлено взаємодію між неорганічною та органічною складовою гібридного матеріалу. Зокрема, формуються водневі зв'язки між карбонільними групами ПММА і поверхневими гідроксильними функціональними групами TiO_2 , а також зв'язки хелатної природи між двома атомами кисню групи $-\text{COOR}$ і катіоном Ti^{4+} у результаті координаційної ненасиченості останнього.

Авторами [9] синтезовано органо-неорганічні наноккомпозити на основі титан-оксо-полігідроксіетилметакрилату. Встановлено, що T_c наноккомпозитів на 9°C вища відносно вихідного ПГЕМА. Підвищення T_c для титан-оксо-полігідроксіетилметакрилату пов'язано з наявністю неорганічної сітки і високим ступенем зшивання системи за рахунок хімічної взаємодії неорганічної та органічної складової, що призводить до зниження кооперативного руху органічних сегментів.

Раніше нами [10] вивчено термофізичні властивості органо-неорганічного кополімеру (ОНК) на основі ПГЕМА з вбудованими в органічні макромолекули фрагментами $(-\text{TiO}_2-)_n$. На основі досліджень, проведених методом диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК) встановлено, що підвищення вмісту фрагментів $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ОНК приводить до істотного збільшення значення T_c Ti -вмісного кополімеру щодо вихідного ПГЕМА. Також було отримано та вивчено ОН ВПС на основі сітчастого ПУ і ОНК. Встановлено, що введення неорганічного компонента сприяє компатибілізації ПУ та ПГЕМА складових ВПС.

Викликає інтерес синтез і дослідження в'язкопружних властивостей ОН ВПС на основі сітчастого ПУ, ПГЕМА і політитаноксиду $(-\text{TiO}_2-)_n$, отриманого золь-гель методом у середовищі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ), за різного мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ і води [11]. Показано, що збільшення вмісту політитаноксиду приводить до підвищення сумісності компонентів ВПС. За вмісту 1,34 % мас. $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ОН ВПС гібридна система характеризується одним релаксаційним піком, положення і ширина якого істотно залежать від структури $(-\text{TiO}_2-)_n$.

Метою цієї роботи було вивчення теплофізичних властивостей ОН ВПС на основі ПУ, ПГЕМА і політитаноксиду, отриманого золь-гель методом у середовищі ПОПГ, за різного вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ та при варіюванні мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$.

Експериментальна частина.

На основі $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ отримані гелі $(-\text{TiO}_2-)_n$ реакцією гідроліз-конденсація в середовищі ПОПГ (ММ 1000).

Співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ становило 1/1 і 1/2 моль. Вміст $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ПОПГ варіювали від 0,5 до 10,0 % мас. Гелі вакуумували за $T = 85^\circ\text{C}$ і залишкового тиску 2 мм рт. ст. для видалення побічних продуктів реакцій гідролізу – поліконденсації (води та ізопропілового спирту).

На основі гелю $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ і толуїлендіізоціанату отримували титанвмісну уретанову складову ВПС. Для формування ОН ВПС до отриманої титанвмісної уретанової складової додавали триметилпропан як зшиваючий агент, а потім 2-гідроксіетилметакрилат з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімеризації 2,2-азо-біс-ізобутиронітрилом, концентрація якого становила 0,025 моль/л. Процес отримання ОН ВПС проводили в герметичних формах за температури 60°C (20 год.) і 100°C (2,5 год.). Співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА у вихідних ВПС і ОН ВПС становило 70/30 % мас.

Отримані плівки вихідних компонентів ВПС і ОН ВПС досліджено методом ДСК на приладі DSK Q2000 фірми TA-Instruments в атмосфері азоту за швидкості нагрівання $20^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Результати досліджень та їх обговорення.

Характерною особливістю двофазових систем, отриманих реакційним формуванням, є утворення міжфазної області (МФО) в результаті загальмованого фазового поділу за спінодальним механізмом [12] (так звана "вимушена" сумісність за відсутності справжньої термодинамічної сумісності). Склади кінцевих розділених фаз і ступінь виділення компонентів у ту чи іншу фазу залежать від співвідношення швидкостей реакції і фазового поділу та від сумісності компонентів. Величинами, що характеризують незавершений фазовий поділ, який у свою чергу визначає властивості отриманих систем, є температура склування, інкремент теплоємності і склад фаз, що виділилися. Такі параметри можуть бути отримані методом ДСК.

Особливості теплофізичної поведінки вихідних складових (ПУ, ПГЕМА), ВПС і ОН ВПС на їх основі за різного вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$, який отриманий золь-гель методом при варіюванні мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, наведено на температурних залежностях теплового потоку (рисунк *a-в*) і в таблиці. На рисунку *a* подані температурні залежності $W/q = f(T)$ для ПУ, ПГЕМА і вихідної ВПС ПУ/ПГЕМА складу 70/30 % мас. На рисунку *б* – для ОН ВПС за різного вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ і співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$, на рисунку *в* – за однакового вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$, але різного мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ (1/1, 1/2). На залежності $W/q = f(T)$ (рисунк *a-в*) для ВПС і ОН ВПС видно два скачки теплоємності (ΔC_p), що вказують на двофазову структуру і відповідають переходам склування (T_c) утворених фаз: низькотемпературним, які пов'язані з процесом склування олігоєфірного компонента ПУ-сітки в області $(-18,8)$ – $(-16,2)^\circ\text{C}$, та високотемпературним за $51,9$ – $60,5^\circ\text{C}$, тобто в температурному діапазоні

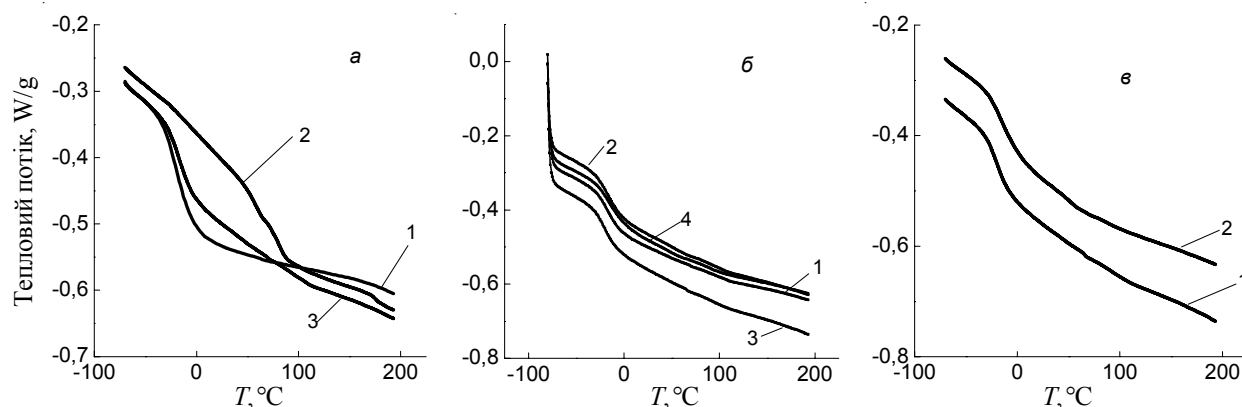
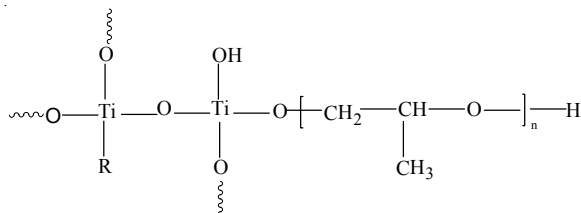


Рисунок. Залежність теплового потоку від температури для: ПУ (1), ПГЕМА (2) і ВПС (3) – а; ВПС (1), ОНВ-1 (2), ОНВ-2 (3) і ОНВ-3 (4) – б; ОНВ-2 (1) і ОНВ-4 (2) – в

склування ПГЕМА.

Розглянемо вплив $Ti(OPr^i)_4$ на теплофізичні параметри ОН ВПС за мольного співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/2$ (таблиця).

Результати, подані в таблиці, показують, що введення $(-TiO_2)_n$ у ВПС незначною мірою підвищує T_c ПУ фази в усіх зразках ОНВ за рахунок часткового прищеплення $(-TiO_2)_n$ до молекул ПОПГ у процесі зольгель синтезу, на основі якого формується ПУ. На часткове утворення Ti -вмісного ПОПГ за рахунок реакції нуклеофільного заміщення OPr^i -групи ізопропоксиду титану на гідроксильну групу молекули ПОПГ вказують дані, отримані методом ІЧ-спектроскопії [13].



Ti -вмісний ПОПГ

де: R – алкоксидна група.

Зниження T_c ПГЕМА в ОН ВПС відносно вихідного ПГЕМА відбувається завдяки неповному фазовому поділу в системі ВПС і, як наслідок, наявності поліуретанових ланцюгів у фазі ПГЕМА. Інкремент

теплоємності обох фаз спадає, що вказує на збільшення жорсткості в цих системах.

Величинами, які характеризують стан незавершеного фазового поділу двофазових систем є температури склування і склади виділених фаз. Користуючись рівняннями Фокса [14], розраховували масові частки полімеру в виділених фазах (таблиця).

Так, масова частка компонента 1 у фазі 1:

$$W_{11} = T_{c1}(T_{c1(\text{см})} - T_{c2}) / T_{c1(\text{см})}(T_{c1} - T_{c2}) \quad (1)$$

і масова частка компонента 1 у фазі 2:

$$W_{12} = T_{c1}(T_{c2(\text{см})} - T_{c2}) / T_{c2(\text{см})}(T_{c1} - T_{c2}), \quad (2)$$

де: T_{c1} і T_{c2} – температура склування чистих компонентів 1 і 2 відповідно; $T_{c1(\text{см})}$ і $T_{c2(\text{см})}$ – температура склування фази, в якій більше полімеру 1 або 2 відповідно.

З даних таблиці випливає, що виділені фази складаються практично з чистих компонентів. Видно, що склади фаз корелюють з T_c цих фаз: чим більша частка полімеру у виділеній фазі, тим T_c останньої ближча до такої чистого полімеру.

Фази, які утворилися, розділені перехідною або МФО. Розрахувати масові частки складових ВПС у МФО неможливо, оскільки немає чітких меж їх розподілу, а отже для них відсутні значення T_c . Для оцінки МФО авторами [15] запропонований ряд рівнянь, оснований на припущенні про адитивність стрибків теплоємності в частково сумісних системах. Проте, спроба використати їх виявилася безуспішною. Тому для розрахунку

Таблиця. ДСК-дані для вихідних і ОН ВПС

Зразок	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/ $(-TiO_2)_n$, % мас.	$Ti(OPr^i)_4/H_2O$, моль	T_{c1} , °C	T_{c2} , °C	ΔC_{p1} , Дж/(г·град)	ΔC_{p2} , Дж/(г·град)	Співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА		1 – F
							ПУ-збагаченої фази	ПГЕМА-збагаченої фази	
ПУ	100/0/0	–	-18,9	–	0,49	–	–	–	–
ПГЕМА	0/100/0	–	–	64,5	–	0,26	–	–	–
ВПС	70/30/0	–	-18,8	55,5	0,38	0,25	0,990/0,010	0,080/0,920	0,17
ОНВ-1	69,96/29,98/0,06	1/2	-17,9	58,2	0,36	0,22	0,985/0,015	0,060/0,940	0,23
ОНВ-2	69,55/29,78/0,67	1/2	-17,1	51,9	0,35	0,16	0,970/0,030	0,120/0,880	0,27
ОНВ-3	69,08/29,58/1,34	1/2	-16,2	55,7	0,30	0,12	0,990/0,010	0,040/0,960	0,42
ОНВ-4	69,55/29,78/0,67	1/1	-18,6	60,5	0,36	0,20	0,958/0,042	0,080/0,920	0,30

МФО ми скористалися спрощеним наближенням Фріда [16] і простежили як МФО змінюється залежно від вмісту $(-\text{TiO}_2)_n$ і мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$:

$$(1 - F) = 1 - \frac{W_1 \Delta C_{p1} + W_2 \Delta C_{p2}}{W_1 \Delta C_{p1}^0 + W_2 \Delta C_{p2}^0}, \quad (3)$$

де: $(1 - F)$ – частка міжфазної області; W_1 і W_2 – загальні масові частки компонентів у суміші; ΔC_{p1} і ΔC_{p2} – інкременти теплоємності виділених фаз; ΔC_{p1}^0 і ΔC_{p2}^0 – інкременти теплоємності індивідуальних полімерів.

Якщо $(1 - F) = 0$, МФО відсутня, якщо $(1 - F) = 1$, всі полімери перебувають у МФО. Отримані значення частки МФО є величинами відносними.

Розраховані частки міжфазних областей в усіх досліджуваних зразках наведено в таблиці. Показано, що зі зростанням вмісту політitanоксиду в ОН ВПС за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ збільшується частка МФО. Це може бути зумовлено як збільшенням сумісності компонентів за рахунок утворення додаткових хімічних зв'язків між органічними і неорганічними компонентами ОН ВПС, так і зниженням швидкості фазового поділу на початкових стадіях за рахунок каталітичної дії $(-\text{TiO}_2)_n$ на реакцію уретаноутворення, що приводить до підвищення в'язкості реакційного середовища і прояву «клітинного» ефекту. При «клітинному» ефекті збільшується ймовірність рекомбінації первинних радикалів і знижується ефективність ініціювання, що призводить до уповільнення реакції радикальної полімеризації ГЕМА і зниження швидкості фазового поділу в системі ОН ВПС у цілому [17].

Методом ДСК також досліджені плівки зразків ОНВ-2 та ОНВ-4 з однаковим вмістом $(-\text{TiO}_2)_n$, але різним мольним співвідношенням $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ (1/2 та 1/1) (таблиця). Розраховане значення МФО для зразка ОНВ-4, сформованого за наявності гелю $(-\text{TiO}_2)_n$ ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль) в 1,1 раза вище, ніж для зразка

ОНВ-2, ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль). У роботі [18] показано, що продукт гідролітичної поліконденсації тетрабутоксититану (ТБТ) має близько 50 % непрогідролізованих алкоксидних груп навіть при додаванні 1,2 г-моль води до 1 г-моль ТБТ. Ймовірно, при подальшому збільшенні кількості води ступінь прогідролізованих алкоксидних груп буде підвищуватись. Можна припустити, що завдяки наявності більшої кількості непрогідролізованих алкоксидних груп у випадку формування гелю за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, ніж за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль, можливе не тільки прищеплення $(-\text{TiO}_2)_n$ до ПОПГ, а й, в подальшому, при формуванні ОН ВПС, прищеплення і до макроланцюгів ПГЕМА завдяки нуклеофільному характеру останнього [19], що сприяє підвищенню сумісності між компонентами ВПС.

Висновки.

Отже, аналізуючи результати, отримані методом ДСК, приходимо до висновку, що як фазова структура синтезованих ОН ВПС, так і їхні теплофізичні характеристики залежать як від вмісту політitanоксиду, так і від мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, за якого відбувається золь-гель синтез. Показано, що зі збільшенням неорганічної складової в ОН ВПС і зменшенням кількості води при утворенні політitanоксиду гальмується фазовий поділ і зростає величина МФО, в якій зберігається вимушена сумісність системи. Встановлено, що із підвищенням вмісту $(-\text{TiO}_2)_n$ в ОН ВПС інкремент теплоємності фази як ПУ, так і ПГЕМА знижується, що вказує на зростання жорсткості в цих системах.

Автори висловлюють подяку Центру колективного користування науковими приладами (ЦККП) НАН України «Теплофізичні дослідження та аналіз» в ІХВС НАН України за проведення теплофізичних досліджень методом ДСК.

Література

- Jordan J., Jacob K.I., Tannenbaum R., Shart V.A., Jasiuk I. Experimental trends in polymer nanocomposites – A review. *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, **393**, no. 1–2: 1–11.
- Yuwono A.H., Liu B., Xue J., Wang J., Elim H.I., Ji W., Li Y., White T.J. Controlling the crystallinity and nonlinear optical properties of transparent TiO_2 – PMMA nanohybrids. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, no. 20: 2978–2987.
- Brincker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, San Diego: Academic Press, 1990.
- Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol.*, 2000, **1**, no. 1: 1–21.
- Fadeeva E., Koch J., Chichkov B., Kuznetsov A., Kameneva O., Bityurin N., Sanchez C., Kanaev A. Laser imprinting of 3D structures in gel-based titanium oxide organic-inorganic hybrids. *Appl. Phys. A*, 2006, **84**: 27–33.
- Yeh J. M., Weng C. J., Huang K. Y., Huang H. Y., Yu Y. H., Yin C. H. 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**: 400–405.
- 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**: 2271–2280.
- Chatterjee A. Properties improvement of PMMA using nano TiO_2 . *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **118**: 2890–2897.
- Kameneva O., Kuznetsov A.I., Smirnova L.A., Rozes L., Sanchez C., Alexandrov A., Bityurin N., Chhor K., Kanaev A. New photoactive hybrid organic-inorganic materials based on titanium-oxo-PHEMA nanocomposites exhibiting mixed valence properties. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**: 3380–3383.
- Alekseeva T.T., Yarovaya N. V., Gorbatenko A. N. Vliyanie titansoderzhashchego sopolimera na

- termicheskie i opticheskie svojstva organo-neorganicheskikh vzaimopronikayushchih polimernykh setok [The influence of titanium-containing copolymer on the thermal and optical properties of the organic-inorganic interpenetrating polymer networks]. Ukr. Chem. J., 2015, **81**, no. 9–10: 60–66. (in Russian).
11. Babkina N. V., Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T. Vyaskouprugie svoystva organo-neorganicheskikh VPS na osnove poliuretana, poligidroksietilmetakrilata i polititanoksida, poluchenogo zol-gel metodom [The viscoelastic properties of the organic-inorganic IPN based on polyurethane, poly(hydroxyethyl methacrylate) and poly(titanium oxide), obtained by sol-gel method]. Polym. J., 2016, **38**, no. 4: 288–296. (in Russian).
12. Lipatov Y., Nesterov A. Thermodynamics of Polymer Blends, Lancaster-Basel: Technomic Publishing Co., 1997.
13. Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T., Menzheres G. Ya., Ostapyuk S.N. IK-spektralnoe issledovanie gelej polititanoksida i gibridnogo poliuretana [IR-spectral study of the poly(titanium oxide) gels and hybrid polyurethane]. Ukr. Chem. J., 2016, **82**, no. 10: 96–108. (in Russian).
14. Fox T.G. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. Bull. Am. Phys. Soc., 1956, **1**, no. 2: 123.
15. Hourston D.J., Schöfer F.-U. Polyurethane/polystyrene one-shot interpenetrating polymer networks with good damping ability: transition broadening through crosslinking, internetwork grafting and compatibilization. IPNs around the world. Sci. and Engin. New York: Wiley, 1997.
16. Beckman E.J., Karasz F.E., Porter P.S., McKnight W.J. Estimation of the interfacial fraction in partially miscible polymer blends from differential scanning calorimetry measurements. Macromol., 1988, **21**, no. 4: 1193–1199.
17. Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T. Osobennosti kinetiki formirovaniya vzaimopronikayushchix polimernykh setok na osnove poliuretana, poligidroksietilmetakrilata i polititanoksida, poluchennogo zol-gel metodom [The features of the kinetics of formation of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on crosslinked polyurethane (PU), polyhydroxyethylmethacrylate (PGEMA) and polititaniumoxide (-TiO₂-)_n, obtained by sol-gel method]. Polym. J., 2016, **38**, no. 1: 47–55. (in Russian).
18. Kuzmenko S.M., Burmistr M.V., Kuzmenko M. Ya. Sintez i svoystva produktov gidroliticheskoi kondensacii tetrabutoksititana [Synthesis and properties of the products of tetrabutoxytitanium hydrolytic condensation. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii], 2007, no. 1: 67–72. (in Russian).
19. Salomatina E.V., Bityurin N.M., Gulenova M.V., Gracheva T.A., Drozdov M.N., Knyazev A.V., Kir'yakov K.V., Markin A.V., Smirnova L.A. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide). J. Mater. Chem. C, 2013, **39**: 6375–6385.

Надійшла до редакції 6 квітня 2017 р.

Влияние полититаноксида, полученного золь-гель методом, на теплофизические свойства органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток

Т.В. Цебриєнко, Н.В. Ярова, Т.Т. Алексєєва

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

Изучены теплофизические свойства органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана (ПУ), полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) и полититаноксида $(-TiO_2-)_n$, полученного золь-гель методом в среде полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) при варьировании мольного соотношения изопропоксида титана $(Ti(OPr^i)_4)$ и воды. Синтезированы образцы ОН ВПС с различным содержанием полититаноксида и показано, что варьирование содержания неорганической составляющей влияет на их формирование. Установлено, что полученные ОН ВПС – это двухфазные системы, в которых кроме образования фаз из практически чистых компонентов присутствует межфазная область (МФО). По уравнению Фокса рассчитаны массовые доли полимеров в выделенных фазах, а по уравнению Фрида – доля межфазной области в исследованных образцах, которая является относительной величиной. Показано, что при увеличении неорганической составляющей в ОН ВПС и мольном соотношении $Ti(OPr^i)_4 / H_2O = 1/1$ при образовании полититаноксида растет величина МФО, в которой сохраняется вынужденная совместимость системы.

Ключевые слова: взаимопроникающие полимерные сетки, полиуретан, полигидроксиэтилметакрилат, полититаноксид, межфазная область.

The effect of poly(titanium oxide) was obtained by sol-gel method on the thermophysical properties of organic-inorganic interpenetrating polymer networks

T.V. Tsebrienko, N. V. Yarova, T.T. Alekseeva

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivs'ke shose, Kyiv 02160, Ukraine

The thermophysical properties of the organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on the crosslinked polyurethane (PU), poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) and poly(titanium oxide) $(-TiO_2-)_n$ was obtained by sol-gel method in the presence of poly(oxypropylene glycol) (POPG) at various molar ratio of titanium isopropoxide $(Ti(OPr^i)_4)$ and water have been studied. The samples of OI IPNs with different content of poly(titanium oxide) were synthesized and it is shown, that varying amount of inorganic component affects on their formation. It is established, that obtained OI IPNs are two-phase systems, which consist of phases with almost pure components and the interfacial region. The mass fractions of polymers in the evolved phases has been calculated using Fox equation. The interfacial region in the studied samples, which is a relative value, was calculated by Frid equation. It is shown that the value of IFR, which the forced compatibility of the system was persisted, increases with the growth of the quantity of inorganic component in OI IPNs and with the molar ratio of $Ti(OPr^i)_4 / H_2O = 1/1$ at the formation of poly(titanium oxide).

Keywords: interpenetrating polymer networks, polyurethane, poly(hydroxyethyl methacrylate), poly(titanium oxide), interfacial region.