

Структура та властивості взаємопроникних полімерних сіток, що містять політитаноксид, синтезований в середовищі 2-гідроксіетилметакрилату

Т.Т. Алексєєва, Т.В. Цебрієнко, Н.В. Бабкіна, Н.В. Ярова, Л.О. Воронцова

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

Досліджено вплив політитаноксиду, отриманого золь-гель методом у середовищі 2-гідроксіетилметакрилату, на в'язкопружні та теплофізичні властивості взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) на основі сітчастого поліуретану та полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА). Методами динамічного механічного аналізу (ДМА) і диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) встановлено, що як вихідна ВПС, так і органо-неорганічна (ОН) ВПС мають двофазову структуру. Методами ДСК і сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) показано, що наявність політитаноксиду збільшує сумісність компонентів ВПС. Встановлено, що зростання вмісту політитаноксиду приводить до зниження інтенсивності релаксаційного максимуму для ПГЕМА-фази та до збільшення ефективної густини зшивання внаслідок часткового прищеплення неорганічної складової до акрилатної. Показано, що топологія структури політитаноксиду значно впливає на релаксаційну поведінку зразків ОН ВПС. За даними СЕМ спостерігається рівномірний, без істотної агрегації розподіл неорганічної складової у полімерній матриці.

Ключові слова: політитаноксид, золь-гель метод, взаємопроникні полімерні сітки, 2-гідроксіетилметакрилат, поліуретан.

Вступ.

Останнім часом проблема отримання нових полімерних матеріалів з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей вирішується завдяки створенню композитів шляхом змішування вже відомих високомолекулярних сполук. Серед різноманіття композиційних матеріалів особливу увагу привертають взаємопроникні полімерні сітки у зв'язку з можливою модифікацією властивостей сітчастих полімерів, так і отримання нових матеріалів з широким діапазоном властивостей [1, 2]. Взаємопроникні полімерні сітки (ВПС) складаються з двох або більше сіток різної хімічної природи, які механічно переплетені на молекулярному рівні і теоретично не пов'язані одна з одною, хоча на практиці можливі часткові прищеплення між сітками [3]. Така морфологія ВПС може приводити до синергізму властивостей вихідних компонентів. Для поліпшення експлуатаційних параметрів органічної матриці і надання кінцевому продукту унікальних властивостей формують органо-неорганічні композиційні матеріали [4–6]. Особливу увагу привертають органо-неорганічні матеріали, які містять титан, в силу можливого їх застосування для створення мембран, фотокаталізаторів, сонячних батарей, а також як функціональні елементи в оптичних приладах. Також недавні дослідження показали перспективу використання титанвмісних

гібридних матеріалів в області фотоніки, особливо для лазерного 3D-мікроструктурування і оптичного запису інформації [7].

При створенні нових композиційних матеріалів важливим є дослідження характеристик, які визначають їхню фазову структуру, термічні режими використання, стабільність і механічну міцність, тим більше, що структура і властивості органо-неорганічних наноконструктивів значною мірою залежать від вмісту нанонаповнювача та його розподілу в органічній матриці.

В роботі [8] досліджено вплив титанового компонента, отриманого з буюксиду титану золь-гель методом, на теплофізичні властивості гібридного матеріалу на основі циклоолефінового кополімеру (ЦОК). Методом ДСК встановлено, що при збільшенні вмісту буюксиду титану від 1 до 15 % мас. значення температури склування (T_g) композиту збільшується майже на 25 °С. Такі зміни термічних властивостей органічної складової автори пов'язують з утворенням додаткових водневих зв'язків між TiO_2 та ЦОК, що призводить до зниження рухливості ланцюгів останнього.

В роботі [9] авторами отримані гібридні матеріали полі(2-гідроксіетилметакрилат-кремнію) (ПГЕМА- SiO_2) шляхом кислотного гідролізу-конденсації тетраетилортокремнію та радикальної полімеризації 2-гідроксіетил-

метакрилату (ГЕМА) при варіюванні вмісту неорганічної складової (15, 25, 30 % мас. SiO_2). Методом ДМА виявлено значне зниження інтенсивності тангенса механічних втрат ($\text{tg}\delta$) для гібридних матеріалів відносно вихідного ПГЕМА поряд з різким підвищенням значення модуля пружності (E') в області плато високоеластичності при збільшенні вмісту SiO_2 . На думку авторів, внаслідок конденсації макроланцюгів ГЕМА на частках SiO_2 відбувається формування зшитого ПГЕМА- SiO_2 сітки. За такої структури гібридного матеріалу кооперативний сегментний рух ланцюгів полімеру значно обмежений. Крім того, при дослідженні гібридних зразків виявили нелінійне зниження значення T_g з підвищенням вмісту SiO_2 відносно вихідного ПГЕМА. Цей результат є несподіваним, оскільки з літературних даних відомо, що наявність неорганічних наночастинок приводить до збільшення значення T_g полімеру [10, 11]. Автори припускають, що неорганічна складова може функціонувати як пластифікатор (особливо якщо золь-гель процес відбувається не до кінця), що приводить до зниження значень T_g .

Методом ДСК був простежений вплив колоїдних наночастинок TiO_2 , які модифіковані 6-пальмітатом аскорбінової кислоти (6-ПАК), на теплофізичну поведінку гібридного композиту на основі поліметилметакрилату (ПММА) [12]. Встановлено, що значення T_g для всіх зразків були майже однакові при варіюванні вмісту неорганічної складової. Це пояснювалося припущенням, що отримані значення T_g є результатом двох протилежних ефектів. А саме ланцюги пальмітату можуть діяти як пластифікатор, що зменшує значення T_g ПММА, в той час як наявність частинок TiO_2 може приводити до збільшення T_g . Тобто, в роботі показано вплив обох факторів на значення температури склування взаємокомпенсується.

Введення політitanоксиду, сформованого золь-гель методом у середовищі поліоксипропіленгліколю, в матрицю ВПС на основі зшитого поліуретану (ПУ) та полігідроксіетилметакрилату, приводить до виникнення широкого релаксаційного переходу, що передбачає перспективу використання отриманих матеріалів як полімерних демпферів [13].

Метою цієї роботи є вивчення морфології, в'язкопружних і теплофізичних властивостей ОН ВПС на основі зшитого ПУ, ПГЕМА та політitanоксиду, отриманого золь-гель методом у середовищі ГЕМА, при варіюванні вмісту неорганічного компоненту та мольного співвідношення ізопропоксиду титану і H_2O .

Експериментальна частина.

У дослідженні використовували такі реагенти: ізопропоксид титану (IV) ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, 97,0 % мас., Sigma-Aldrich), 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА, 99,3 % мас., Merck) використовували без подальшого очищення. Толуїлендіізоціанат (ТДІ, Merck) (суміш 2,4- та 2,6-толуїлендіізоціанату за співвідношення 80/20), перед використанням очищували перегонкою у вакуумі (за

залишкового тиску $P = 1-3$ мм рт.ст. і $T = 75-80$ °С). Поліоксипропіленгліколь ($M_n = 1000$ г/моль) (ПОПГ, Sigma-Aldrich) перед використанням сушили під вакуумом ($P = 1-3$ мм рт.ст.) за $T = (80 \pm 5)$ °С протягом 4 год. Триметилпропан (ТМП, 99 % мас., Merck) перед використанням сушили під вакуумом ($P = 1-3$ мм рт.ст.) за $T = (40 \pm 5)$ °С протягом 5 год. 2,2-азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН, Sigma-Aldrich) перед використанням перекристалізували з етанолу. Також використовували гідрохлоридну кислоту (HCl , 32 г/моль, Укрпрохім), без додаткового очищення та дистильовану H_2O , яка відповідає вимогам ГОСТ 6709-72.

Органо-неорганічні взаємопроникні полімерні сітки отримані на основі сітчастого поліуретану, полігідроксіетилметакрилату і політitanоксиду. Синтез політitanоксиду здійснювали за маршрутом гідролітичної поліконденсації $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ за наявності гідрохлоридної кислоти в середовищі вихідного компонента ВПС – ГЕМА. Мольне співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{ГЕМА}$ становило 1/16; 1/12 і 1/8, що в перерахунку на TiO_2 – 3,8; 5,1 і 7,4 % мас. Гідроліз $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ здійснювали з розрахунку $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ і 1/2 моль. Реакційну суміш інтенсивно перемішували протягом 3-х год. з подальшим формуванням політitanоксиду протягом 48 год. Зрештою були отримані прозорі рідкі системи помаранчевого кольору, які вакуумували за температури 40 °С і залишкового тиску 10–20 мм рт.ст. для видалення побічних продуктів реакцій гідролізу-конденсації – води та ізопропілового спирту.

Методами ^1H ЯМР- та ІЧ-спектроскопії [14] була встановлена наявність у структурі політitanоксиду як несконденсованих ОН-груп, так і непрогідролізованих алкоксидних груп (OPr^i), а також наявність хімічних прищеплень між неорганічною складовою і акрилатним компонентом, тому в загальному вигляді формулу політitanоксиду можна подати у вигляді $(\text{TiOX})_n$, де X можуть бути ОН-, OPr^i - та $\text{C}_5\text{H}_9\text{COO}$ -групи. Крім того, варто відзначити, що кількість води, яка бере участь у гідролізі $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, безпосередньо впливає на структуру отриманого політitanоксиду. Так, ще в середині ХХ ст. Р. Филд та П. Коув встановили, що за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} \geq 1$ переважно формується політitanоксид лінійної структури, а за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} < 1$ – розгалуженої [15].

Уретанова складова для ОН ВПС була отримана у дві стадії. На першій стадії синтезували макродіізоціанат (МДІ) взаємодією ТДІ та ПОПГ за співвідношення $\text{NCO}/\text{OH} = 2/1$. На другій стадії до МДІ (3 моль) додавали зшиваючий агент ТМП за мольного співвідношення $\text{МДІ} / \text{ТМП} = 3/2$. Реакцію проводили за температури 70 °С при інтенсивному перемішуванні протягом 15 хв.

Для формування ОН ВПС до уретанової складової був доданий ГЕМА, що містить політitanоксид з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімеризації АІБН за концентрації 0,025 моль/л. Реакційну суміш заливали в герметичні форми з подальшою

полімеризацією за температури 60 °С (20 год.) і 100 °С (2,5 год.). Вихідну ВПС отримували на основі ПУ і ПГЕМА за відсутності політитаноксиду. Співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА у вихідних і ОН ВПС становило 30/70 % мас.

В'язкопружні властивості синтезованих композицій досліджували на приладі DMA Q800 (TA Instruments, США). Для дослідження використовували прямокутні зразки розміром 13,0×4,0×0,5 мм. Вимірювання тангенса механічних втрат і динамічного модуля пружності проводили в режимі деформації розтягування за частоти вимушених синусоїдальних коливань 10 Гц в діапазоні температур від -70 до +250 °С зі швидкістю нагрівання 2 град/хв. Значення T_g визначали з температурних залежностей механічних втрат за положенням максимуму $\text{tg}\delta$.

Похибки величин визначали за методиками [16]. Відносна похибка визначення комплексного модуля пружності дорівнює 4,2 %, а відхилення температури $\text{tg}\delta_{\text{max}} = 1-2$ °С.

Для розрахунку молекулярної маси відрізків ланцюгів між вузлами зшивання (M_c) використовували рівняння:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_\infty}, \quad (1)$$

де: ρ – густина полімеру; R – універсальна газова стала; T – значення абсолютної температури; E_∞ – значення рівноважного модуля пружності в області плато високоеластичності. Значення E_∞ визначали з температурних залежностей динамічного модуля пружності.

Теплофізичні властивості зразків вивчали методом ДСК з використанням калориметра TA Instruments Q100 в атмосфері азоту в температурному інтервалі від 273 до 693 К зі швидкістю нагріву 20 К/хв. Зразки масою $0,01\pm 0,015$ г поміщали в алюмінієві капсули, які потім

герметично закривали. Для досліджених зразків використано режим сканування “нагрів-охолодження”. Середина ендотермічного переходу на кривій температурної залежності теплоємності (C_p) відповідала значенню T_g полімеру.

Згідно з [17] розраховували частку міжфазової області $(1-F)$ за спрощеним наближенням Фріда для частково сумісних багатокомпонентних полімерних систем за ДСК-даними:

$$(1-F) = 1 - \frac{W_1\Delta C_{p1} + W_2\Delta C_{p2}}{W_1\Delta C_{p1}^0 + W_2\Delta C_{p2}^0}, \quad (2)$$

де: W_1 і W_2 – масові частки компонентів у суміші; ΔC_{p1} і ΔC_{p2} – інкременти теплоємності фаз, які виділились; ΔC_{p1}^0 і ΔC_{p2}^0 – інкременти теплоємності індивідуальних полімерів.

Для аналізу особливостей морфології досліджуваних композицій зразки плівок розколювали, використовуючи зріджений азот. Поверхню поперечних відколів досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії на мікроскопі JSM-35-C (JEOL, Японія) за прискорювальної напруги 30 кВ і збільшення $\times 2000$. Для запобігання накопиченню поверхневого заряду і підвищення контрастності на поверхню відколів в установці Neo Coater (JEOL, Японія) було здійснене плазмове наплення шару золота товщиною ~ 4 нм.

Результати дослідження та їх обговорення.

Динамічний механічний аналіз є одним із найпоширеніших методів вивчення релаксаційних властивостей полімерів і полімерних композиційних матеріалів, що дає змогу визначати ряд величин (динамічний модуль пружності, тангенс механічних втрат, температуру склування тощо), які мають як фундаментальне, так і практичне значення [18]. Тому в роботі було доцільним розглянути вплив політитаноксиду, а також його топології на в'язкопружні властивості ОН ВПС.

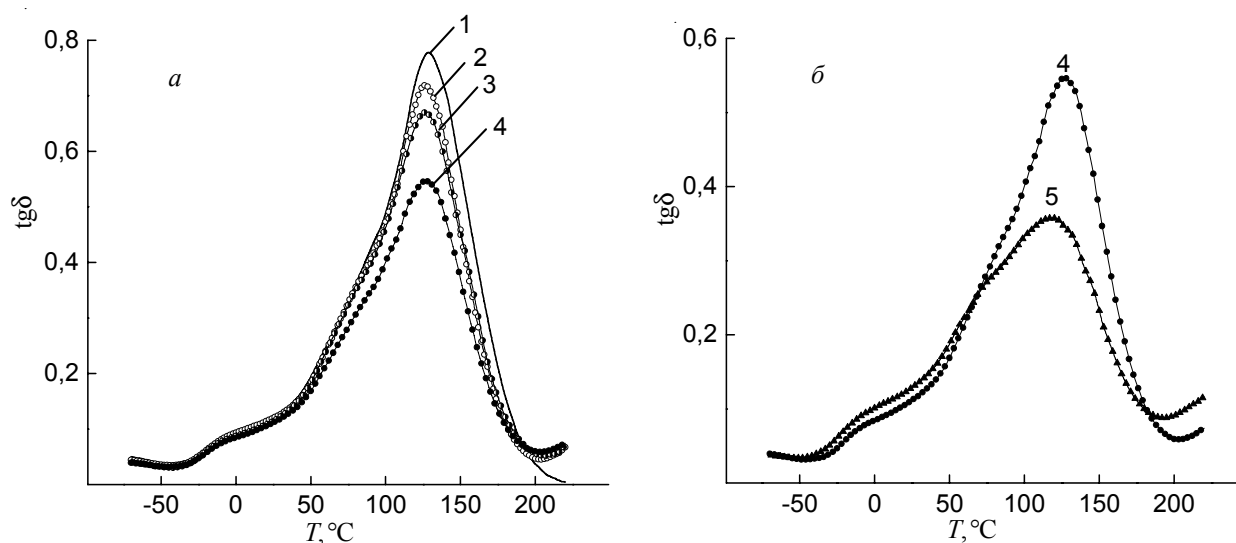


Рис. 1. Температурні залежності $\text{tg}\delta$ для зразків: ВПС (1); ОНВ-1 (2); ОНВ-2 (3); ОНВ-3 (4); ОНВ-4 (5). Склад зразків наведено у табл. 1

Таблиця 1. В'язкопружні властивості ВПС та ОН ВПС

Зразок	Співвідн. ПУ/ПГЕМА/ TiO_2^* , % мас.	Співвідн. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, моль	фаза ПГЕМА		E_∞ , МПа	M_c
			T_{g2} , °C	$\text{tg}\delta_{\text{max}2}$		
ВПС	30,0/70,0/0	–	128	0,78	3,7	3760
ОНВ-1	29,30/68,26/2,44	1/2	126	0,72	5,4	2600
ОНВ-2	29,05/67,73/3,22	1/2	126	0,67	6,6	2130
ОНВ-3	28,60/66,75/4,65	1/2	126	0,54	13,2	1070
ОНВ-4	28,60/66,75/4,65	1/1	118	0,36	25,6	550

* – тут і надалі вміст політitanоксиду у перерахунку на TiO_2

Температурні залежності $\text{tg}\delta$ для ВПС та ОН ВПС при варіюванні вмісту політitanоксиду за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ наведені на рис. 1. Параметри релаксаційних переходів, значення E_∞ та M_c для досліджуваних систем подані в табл. 1.

Як показано на рис. 1а, для ВПС (крива 1) спостерігається релаксаційний перехід з $T_g=128^\circ\text{C}$, який відповідає ПГЕМА складовій [19], а поблизу температури -5°C проявляється підвищення $\text{tg}\delta$ у вигляді плеча, що свідчить про наявність ПУ-фази навіть за її невисокого вмісту в полімерній системі. Такий вигляд температурної залежності $\text{tg}\delta$ вказує на те, що ВПС є двофазовою системою. Подібні залежності $\text{tg}\delta(T)$ спостерігаються також для зразків ОНВ (криві 2–5), що підтверджує їх двофазовість.

Дослідження в'язкопружних характеристик ОН ВПС показало, що при збільшенні вмісту політitanоксиду спостерігається значне зменшення висоти релаксаційного переходу для ПГЕМА фази (рис. 1а, криві 1–4, табл. 1). Зниження інтенсивності релаксаційного максимуму при підвищенні вмісту неорганічного компонента, що наявне для гібридних наноструктурованих систем, зазвичай пов'язують з утворенням густої неорганічної сітки, що перешкоджає сегментальній рухливості полімерних ланцюгів [20, 21]. Також зниження $\text{tg}\delta_{\text{max}2}$ (як внаслідок блокування рухливості значної частки полімерних сегментів (релаксаторів), які беруть участь у релаксаційному переході для ПГЕМА фази) може відбуватися за рахунок часткового утворення політitanоксид-оксоетилметакрилату в результаті обмінних реакцій між непрогідролізованими групами політitanоксиду і гідроксильними групами ГЕМА, так і можливим комплексоутворенням за рахунок утворення донорно-акцепторних зв'язків між атомом Ti і $\text{C}=\text{O}$ -групою ГЕМА. Виникнення таких взаємодій підтверджується тим, що наявність і збільшення вмісту політitanоксиду приводить до зменшення значення M_c (табл. 1), що свідчить про підвищення ефективної густини зшивання в зразках ОНВ. Слід зазначити, що навіть при незначному збільшенні вмісту політitanоксиду з 2,44 до 4,65 % мас. значення M_c зменшується більш, ніж у 2 рази, що вказує на значне зростання як хімічних зшивок, так і топологічних зачеплень в органо-неорганічній полімерній системі.

Також цікавий той факт, що наявність неорганічного

компонента практично не змінює значення T_{g2} (табл. 1). Хоча, у класичному розумінні, збільшення густини зшивання зазвичай супроводжується підвищенням T_g і відповідним зменшенням значення M_c . Можна припустити, що політitanоксид діє як компатибілізатор, що унеможливує підвищення значення T_g акрилатної складової.

Порівняння залежностей $\text{tg}\delta(T)$ для ОНВ-3 та ОНВ-4 (рис. 1б, криві 4 і 5) з однаковим вмістом політitanоксиду, але отриманих за різних мольних співвідношень $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, показало, що топологія структури неорганічної складової впливає на фазову структуру зразків ОНВ. Про це свідчить зміна параметрів релаксаційного переходу, що відповідає фазі ПГЕМА, та зменшення майже в 2 рази ефективного значення M_c для ОНВ-4 у порівнянні з ОНВ-3 (табл. 1). Можливо, лінійна структура політitanоксиду, що утворюється за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, сприяє зростанню кількості прищеплень і донорно-акцепторних зв'язків між неорганічною складовою та ГЕМА, що збільшує число полімерних сегментів із заблокованою рухливістю та приводить до зниження висоти $\text{tg}\delta$ для ПГЕМА фази (рис. 1б, крива 5). У той же час, при розгалуженій структурі політitanоксиду, коли золь-гель синтез відбувається за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$, кількість таких взаємодій може бути обмежена

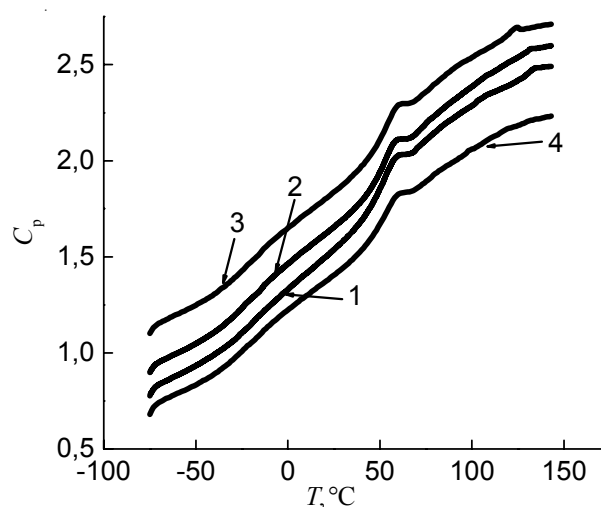


Рис. 2. Температурні залежності теплоємності для зразків ВПС (1); ОНВ-1 (2); ОНВ-2 (3); ОНВ-3 (4). Склад зразків наведено у табл. 2

Таблиця 2. Теплофізичні характеристики ПУ, ПГЕМА, ВПС і ОН ВПС

Зразок	Співвідн. ПУ/ПГЕМА/ TiO ₂ , %мас.	Співвідн. Ti(OPr ⁱ) ₄ / H ₂ O, моль	T _{g1} ПУ- збагаченої фази, °C	T _{g2} ПГЕМА- збагаченої фази, °C	ΔC _p PU Дж/(г·град)	ΔC _p ПГЕМА Дж/(г·град)	1-F
ПУ	100,0/0/0	–	-18,86	–	0,4936	–	–
ПГЕМА	0/100,0/0	–	–	64,51	–	0,21	–
ВПС	30,0/70,0/0	–	-18,44	53,32	0,1833	0,2802	0,24
ОНВ-1	29,30 /68,26/2,44	1/2	-13,78	53,19	0,2139	0,1886	0,41
ОНВ-2	29,05/67,73/3,22	1/2	-14,33	53,53	0,1966	0,2248	0,34
ОНВ-3	28,60/66,75/4,65	1/2	-14,65	53,08	0,231	0,1925	0,38

внаслідок як дефіциту непрогідролізованих алкоксидних груп, так і виникнення певних стеричних ускладнень. Порівняння значень M_c для ОНВ-3 і ОНВ-4 показує, що тільки зміна топології структури неорганічної складової приводить до значного підвищення густини зшивання у зразках ОНВ (табл. 1).

Отже, релаксаційна поведінка органо-неорганічної полімерної системи визначається не тільки вмістом політитаноксиду, а і його топологічною структурою.

Результати, отримані методом ДСК, показують, що як вихідні ВПС, так і ОН ВПС мають двофазову структуру, про що свідчить наявність двох стрибків теплоємності (ΔC_p) на температурній залежності $C_p = f(T)$, за якими визначали T_g складових – ПУ (T_{g1}) і ПГЕМА (T_{g2}) (табл. 2, рис. 2).

Результати, які подані в табл. 2, показують, що введення політитаноксиду у ВПС незначною мірою підвищує T_g ПУ-фази, при цьому T_g ПГЕМА-фази практично не змінюється. З підвищенням вмісту політитаноксиду значення інкремента теплоємності для ПУ-фази дещо збільшується відносно вихідної ВПС, а для ПГЕМА-фази – знижується. Слід відмітити нелінійний характер зміни значень стрибка теплоємності ПУ- та ПГЕМА-фаз в ОНВ при збільшенні Ti-компонента. Можна припустити, що політитаноксид сприяє не тільки збільшенню жорсткості ПГЕМА-фази за рахунок часткового утворення політитаноксид-оксоетилметакрилату, а й, можливо, виступає як компатибілізатор, що унеможлиблює підвищення значення T_{g2} ПГЕМА-складової та незначного збільшення цього

параметра для ПУ-складової. Результати, отримані методом ДСК, підтверджують дані, отримані методом ДМА.

При формуванні ВПС у ході хімічних реакцій відбуваються процеси мікрофазового розділення з утворенням міжфазної області (МФО) між двома складовими фазами. Кожна фаза може розглядатися як квазірівноважна з молекулярним рівнем змішування, але в цілому це системи, де немає глибокого проникнення на молекулярному рівні по всьому об'єму системи. Особливість таких систем полягає в тому, що як для ВПС, так і напів-взаємопроникних полімерних сіток (напів-ВПС), МФО може розглядатися як квазінерівноважна третя фаза. Її поява – це результат спінодального механізму розділення.

Для оцінки МФО різними авторами [17, 22] запропонований ряд рівнянь, які були виведені на припущенні про адитивність стрибків теплоємності в частково сумісних системах. Для розрахунку частки МФО (1-F) ми скористалися спрощеним наближенням Фріда (2).

Якщо (1-F) = 0, МФО відсутня, якщо (1-F) = 1, всі полімери перебувають у МФО. Розраховані таким чином значення частки міжфазної області є величинами відносними.

З табл. 2 видно, що зі зростанням вмісту політитаноксиду в ОН ВПС за мольного співвідношення Ti(OPrⁱ)₄/H₂O=1/2 збільшується частка МФО порівняно з вихідною ВПС. Це може бути пов'язано зі збільшенням сумісності компонентів ВПС за рахунок часткового

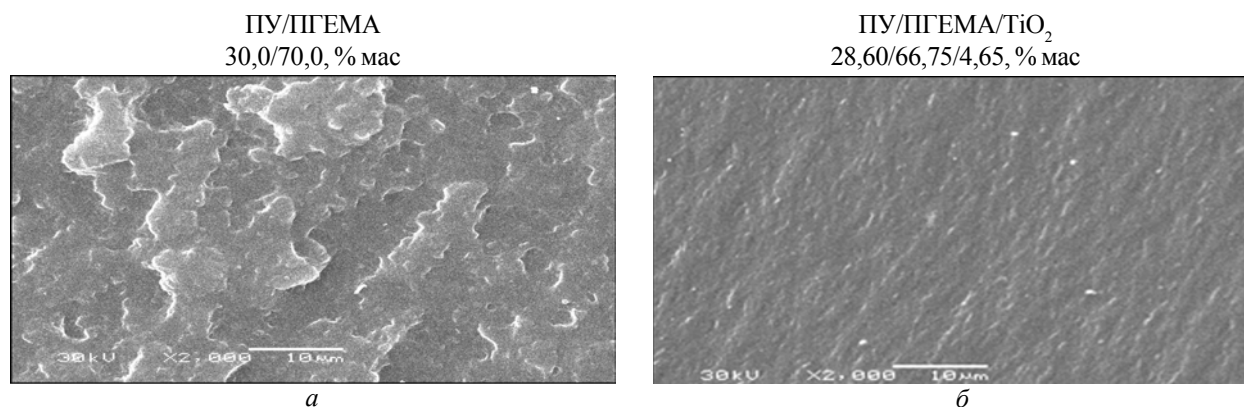


Рис. 3. Мікрофотографії СЕМ поверхонь поперечних відколів зразків плівок ВПС (а) та ОН ВПС (б)

прищеплення політитаноксиду як до макроланцюгів ПГЕМА, так і до ПУ в процесі його формування, або/ї зі зниженням швидкості фазового поділу на початкових стадіях формування композиту за рахунок підвищеної в'язкості реакційного середовища у зв'язку з каталітичною дією титанового компонента на реакцію уретанотворення [23].

Для більш повного розуміння структури та морфології отриманих ВПС та ОН ВПС, що містять політитаноксид, синтезований у середовищі ГЕМА, використано метод СЕМ.

Дослідження СЕМ показали достатню відмінність морфології вихідної ВПС та ОН ВПС. Наявність характерної рельєфності поверхні поперечного відколу півки ВПС, а також розподіл відтінків кольору на отриманій мікрофотографії (рис. 3а) можуть свідчити про фазове розшарування компонентів (ПУ та ПГЕМА) композиційної системи. Натомість, за істотним згладжуванням рельєфності поверхні поперечного відколу зразка півки ОН ВПС і зниженням рівня кольорового контрасту (рис. 3б) можна судити про те, що введення політитаноксиду в полімерну матрицю значно знижує рівень фазового розшарування композиції ОН ВПС.

Отримані результати опосередковано підтверджують наявність компатибілізуючої дії політитаноксиду, а також її вплив на релаксаційну та теплофізичну поведінку досліджених зразків ОН ВПС. Крім того, варто відзначити доволі рівномірний, без істотної агре-

гації розподіл неорганічної складової у полімерній матриці, що може свідчити про наявність між ними фізико-хімічної взаємодії.

Висновки.

Методами ДМА та ДСК встановлено, що системи ОН ВПС є двофазовими, однак збільшення долі міжфазної області з підвищенням вмісту політитаноксиду, а також їхня морфологія за даними СЕМ вказує на те, що неорганічна складова діє як компатибілізатор. Методом ДМА показано, що збільшення вмісту політитаноксиду в ОН ВПС приводить до зниження інтенсивності релаксаційного максимуму ПГЕМА-складової і до зменшення значення молекулярної маси відрізків ланцюгів між вузлами зшивання. Такі зміни свідчать про збільшення ефективної густини зшивання в ОН ВПС внаслідок наявності часткового прищеплення політитаноксиду до ПГЕМА. На зменшення сегментальної рухливості полімерних ланцюгів через утворення політитаноксид-оксоетилметакрилату вказує зниження значення інкремента теплоємності ПГЕМА-складової ОН ВПС відносно вихідної ВПС. Показано, що топологія структури політитаноксиду значно впливає на релаксаційну поведінку зразків.

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

Література

1. *Sperling L.H.* Interpenetrating polymer networks and related materials. New York: Plenum Press, 1981: 265.
2. *Lipatov Y.S., Alekseeva T.T.* Phase-separated Interpenetrating Polymer Networks. *Advances Polym. Sci.* Berlin Springer, 2007, 208: 1–227.
3. *Fouassier J.P., Lalevee J.* Photochemical production of interpenetrating polymer networks; simultaneous initiation of radical and cationic polymerization reactions. *Polym.*, 2014, 6: 2588–2610.
4. *Pandey S., Mishra S.B.* Sol–gel derived organic–inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2011, 59: 73–94. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2465-0>
5. *Canto C.F., de A. Prado L.A.S., Radovanovic E., Yoshida I.V.P.* Organic–Inorganic Hybrid Materials Derived From Epoxy Resin and Polysiloxanes: Synthesis and Characterization. *Polym. Eng. Sci.*, 2008, 48: 141–148. <https://doi.org/10.1002/pen.20931>
6. *Wang S., Kang Y., Wang L., Zhang H., Wang Y., Wang Y.* Organic/inorganic hybrid sensors: A review. *Sensors and Actuators B: Chem.*, 2013, 182: 467–481. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.042>
7. *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. Physics A.* 2006; 84 (1): 27–30.
8. *Ou C.-F., Hsu M.-C.* Preparation and properties of cycloolefin copolymer/titania hybrids. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 104: 2542–2548. <https://doi.org/10.1002/app.25983>
9. *Li S., Shah A., Hsieh A.J., Haghghat R., Praveen S.S., Mukherjee I., Wei E., Zhang Z., Wei Y.* Characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-silica) hybrid materials with different silica contents. *Polymer*, 2007, 48, no. 14: 3982–3989.
10. *Yang M., Dan Y.* Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate)/titanium oxide composite particles. *Colloid Polym Sci.*, 2005, 284: 243–250.
11. *Laachachi A., Cochez M., Ferriol M., Lopez-Cuesta J.M., Leroy E.* Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly(methyl methacrylate)(PMMA). *Mater. Lett.* 2005; 59: 36–39. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.09.014>
12. *Dzunuzovic E., Jeremica K., Nedeljkovic J.M.* In situ radical polymerization of methyl methacrylate in a solution of surface modified TiO₂ and nanoparticles. *European*

- Polymer J.*, 2007, **43**, no. 9: 3719–3726. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.026>
13. Babkina N.V., Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T. 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. (Rus.)*, 2016, **38**, no. 4: 288–296.
14. Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T., Menzheres G.Ya., Ostapjuk S.N. IR-spectral study of the poly(titanium oxide) gels and hybrid polyurethane, *Ukr. Chem. J. (Rus.)*, 2016, **82**, no. 9–10: 96–108.
15. Fild R., Kouv P. *Organicheskaja himija titana*. Moscow: Mir, 1969: 261 [Russia].
16. Tejlor D. *Vvedenie v teoriju oshibok*. Moscow: Mir, 1985: 272 [Russia].
17. 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 [Russia].
18. Nil'sen L. *Mehanicheskie svojstva polimerov i polimernyh kompozicij*. Moscow: Himija, 1978: 312.
19. Salomatina E.V., Bityurin N.M., Gulenova M.V., Gracheva T.A., Drozdov M.N., Knyazev A.V., Kir'yanov K.V., Markin A.V. and Smirnova L.A. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide). *J. Mater. Chem. C*, 2013, **39**, no.1: 6375–6385. <https://doi.org/10.1039/c3tc30432a>.
20. Trabelsi S., Janke A., Hassler R., Zafeiropoulos N.E., Fornasieri G., Bocchini S., Rozes L., Stamm M., Gerard J.F., Sanchez C. Novel organo-functional titanium-oxo-cluster-based hybrid materials with enhanced thermomechanical and thermal properties. *Macromol.*, 2005, **38**: 6068–6078. <https://doi.org/10.1021/ma0507239>
21. Wu C.S. *In Situ* Polymerization of Titanium Isopropoxide in Polycaprolactone: Properties and Characterization of the Hybrid Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**: 1749–1757.
22. 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 engi.*, 1997: 155–171.
23. Ignatova T. D., Tsebrienko T.V., Vorontsova L.O., Alekseeva T.T. Phase Separation of Ti-containing Interpenetrating Polymer Networks depending on the Kinetics of Their Formation. *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr. (Ukr.)*, 2017, no. 6: 66–73. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.06.066>

Надійшла до редакції 4 квітня 2018 р.

Структура и свойства взаимопроникающих полимерных сеток, содержащих полититаноксид, синтезированный в среде 2-гидроксиэтилметакрилата

Т.Т. Алексеева, Т.В. Цебриенко, Н.В. Бабкина, Н.В. Яровая, Л.А. Воронцова

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

Исследовано влияние полититаноксида, полученного золь-гель методом в среде 2-гидроксиэтилметакрилата на вязкоупругие и теплофизические свойства взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) на основе сетчатого полиуретана и полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА). Методами динамического механического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что как исходная ВПС так и органо-неорганическая (ОН) ВПС имеют двухфазную структуру. Методами ДСК и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано, что в присутствии полититаноксида увеличивается совместимость компонентов ВПС. Установлено, что повышение содержания полититаноксида приводит к снижению интенсивности релаксационного максимума для ПГЭМА-фазы и к увеличению эффективной плотности сшивания вследствие частичной прививки неорганической составляющей с акрилатной. Показано, что топология структуры полититаноксида значительно влияет на релаксационное поведение образцов ОН ВПС. По данным СЭМ наблюдается равномерное, без существенной агрегации распределение неорганической составляющей в полимерной матрице.

Ключевые слова: полититаноксид, золь-гель метод, взаимопроникающие полимерные сетки, 2-гидроксиэтилметакрилат, полиуретан.

Structure and properties of interpenetrating polymer networks containing poly(titanium oxide) obtained in 2-hydroxyethyl methacrylate medium

T.T. Alekseeva, T.V. Tsebrienko, N.V. Babkina, N.V. Iarova, L.O. Vorontsova

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

The influence of poly(titanium oxide) obtained by sol-gel method in the medium of 2-hydroxyethyl methacrylate on the viscoelastic and thermophysical properties of interpenetrating polymer networks (IPNs) based on the crosslinked polyurethane, poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) was investigated. The two-phase structure both the initial IPNs and the organo-inorganic (OI) IPNs was established by dynamic mechanical analysis and differential scanning calorimetry (DSC) methods. The presence of poly(titanium oxide) increases the compatibility of IPNs components as was shown by DSC and scanning electron microscopy (SEM). It was found the increasing of poly(titanium oxide) content leads to decrease the intensity of the relaxation maximum of PHEMA phase and to increase the effective crosslinking density due to a partial grafting of the inorganic component to acrylate one. It was shown that the topology of the structure of poly(titanium oxide) significantly influences the relaxation behavior of OI IPNs samples. According to SEM data, the distribution of the inorganic component in the polymer matrix is uniform, without significant aggregation.

Key words: poly(titanium oxide), sol-gel method, interpenetrating polymer networks, 2-hydroxyethyl methacrylate, polyurethane.