

УДК 675.043.8:678.02:661.882

Т.Т.Алексеева, Н.В.Яровая, А.Н.Горбатенко

## ВЛИЯНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИМЕРА НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Изучены термофизические и оптические свойства органо-неорганических сополимеров (ОНС) на основе гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и тетраизопропоксида титана, а также органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и ОНС при варьировании фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) в полимерной цепи полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА). Показано, что введение титанового компонента в ОН ВПС способствует сближению температуры стеклования ( $T_g$ ) ПУ- и ОНС-составляющей относительно исходной ВПС, что, вероятно, может указывать на его компатибилизирующее действие при образовании ОН ВПС. Установлено, что титановый компонент в составе ВПС повышает термическую стабильность, механическую прочность на разрыв в интервале концентраций 2.0—3.5 % мас. ( $-\text{TiO}_2-$ ). С увеличением содержания фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) возрастает способность к оптическому поглощению полимерных Ti-содержащих материалов при индуцированном УФ-облучении.

**Ключевые слова:** взаимопроникающие полимерные сетки, гидроксиэтилметакрилат, полиуретан, изопропоксид титана, термическая стабильность, механическая прочность, оптическое поглощение.

**ВВЕДЕНИЕ.** В последние годы значительное внимание уделяется полимерным нанокомпозитам как для научных исследований, так и для промышленного применения. Особо привлекательными являются органо-неорганические нанокомпозитные материалы с улучшенными физико-химическими свойствами, полученные соединением органических полимеров и неорганических компаундов. Интенсивно развиваются золь-гель технологии [1, 2] как наиболее перспективные методы для получения органо-неорганических материалов с нанодисперсной неорганической фазой на молекулярном уровне. Золь-гель процесс является мягкой процедурой, которая дает возможность генерировать оксиды металлов, в основном при комнатной температуре, путем гидролиза многофункциональных алкоксидов металлов  $\text{M}(\text{OR})_4$ .

Многие исследователи успешно демонстрируют синтез различных полимеров и сополимеров с включением неорганических структур на молекулярном уровне [3–5]. Подобные материалы отличаются повышенной механической прочностью, термической стабильностью и оптимальными параметрами теплопереноса. Особое внимание привлекают взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) на основе различных модификаций полититаноксида в связи с их уника-

льными электрическими, оптическими и химическими свойствами [5–7].

В работе [5] были синтезированы органо-неорганические материалы, содержащие полиметилметакрилат (ПММА) (органический компонент), а в качестве неорганического компонента —  $\text{TiO}_2$ , полученный золь-гель методом, который химически связан с ПММА благодаря использованию привитого агента — 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Материалы обладали значительной термической стабильностью и высоким показателем преломления относительно исходного сополимера. Аналогичные системы изучены в работе [6], где показано, что с увеличением содержания неорганического компонента  $\text{TiO}_2$  в полимерных системах повышается температура стеклования и термическая стабильность синтезированных нанокомпозитов. Органо-неорганические материалы имеют высокий показатель преломления, степень пропускания выше 90 %, что связано с высокой дисперсией наноразмерных  $\text{TiO}_2$ -частиц в полимерной матрице. Были получены гибридные материалы с повышенной термической стабильностью на основе сополимера ММА и акриламида, модифицированного титан-тетраизопропоксидом [7]. Авторы работы [8] изучили термические, вязкоупругие и оптические свойства поли(ГЭМА- $\text{SiO}_2$ ) гибридов

© Т.Т.Алексеева, Н.В.Яровая, А.Н.Горбатенко, 2015

с низкой объемной усадкой при различном содержании кремния.

Вызывает интерес синтез и изучение тройных гибридных ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ), ПММА и неорганического SiO<sub>2</sub>-компонента, полученного из тетраэтоксисилана золь-гель синтезом *in situ* [9, 10]. Авторами этих работ получены высокопрозрачные гибридные материалы благодаря последовательности образования ПУ- и SiO<sub>2</sub>-составляющих ВПС, при этом микрофазовое разделение по данным SAXS происходит на наноуровне. Неорганическая фаза в тройных ВПС способствует улучшению механических и термических свойств.

Проведены исследования гибридного органо-неорганического материала, состоящего из взаимопроникающих сеток — полититаноксида и органического полимера ПГЭМА. Исследование теплофизических свойств гибридных материалов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показало, что для них наблюдается более высокая температура стеклования (109 °С) относительно чистого ПГЭМА (100 °С). Температура стеклования гибридного материала зависит от кооперативного движения органических сегментов, которому может препятствовать неорганическая сетка полититаноксида. Эти результаты указывают на сильную связь между неорганическими и органическими компонентами и на высокую однородность готовых образцов на наноразмерном уровне [11].

Однако при использовании золь-гель технологии могут возникать проблемы, связанные с трудностями диспергирования неорганического “наполнителя” в полимерной матрице, а также неполной завершенности реакции конденсации функциональных групп в результате гидролиза алкоксидов металлов [8]. Формирование органо-неорганических композитов, в которых неорганический компонент встраивается в полимерную сетку, позволяет получать материалы с более регулярной структурой [9, 10].

Проблема несовместимости органической и неорганической составляющих при смешении различных по природе полимеров может быть решена путем синтеза таких гибридов, в которых возникали бы химические связи между компонентами. Поэтому перспективным представляется применение в качестве органического ком-

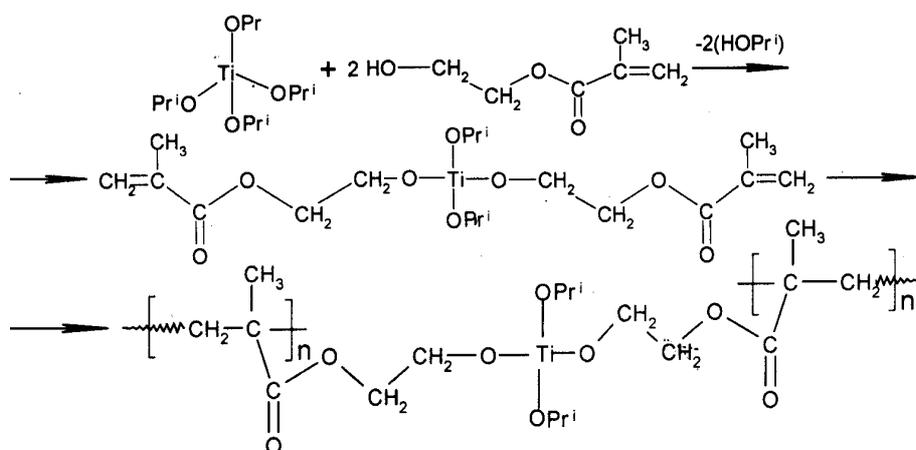
понента мономера винилового ряда — 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), способного вступать в обменные реакции с неорганическим компонентом — тетраизопропоксидом титана (Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>), с образованием взаимопроникающих структур.

В работе [12] методом ИК-спектроскопии нами были изучены особенности формирования ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и органо-неорганического сополимера (ОНС) на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и тетраизопропоксида титана Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>. Показано, что при синтезе органо-неорганических ВПС образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов (–TiO<sub>2</sub>–) в полимерную цепь полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА).

Цель данной работы — изучение термофизических и оптических свойств органо-неорганических сополимеров на основе ГЭМА и изопропоксида титана, а также органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и ОНС при варьировании фрагментов (–TiO<sub>2</sub>–) в полимерной цепи.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** Органо-неорганические сополимеры синтезировали на основе ГЭМА и Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> при мольном соотношении ГЭМА/Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> = 16/1, 8/1, 4/1 при температуре 60 (14 ч) и 100 °С (2 ч). ИК-исследования показали, что в результате реакции конденсации ГЭМА и Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> образуется органо-неорганический мономер (ОНМ), радикальная полимеризация которого приводит к формированию ОНС [12]. Предположительно схему реакции образования ОНМ и ОНС можно изобразить следующим образом (в зависимости от мольного соотношения ГЭМА и изопропоксида титана возможны замещения 1–4 алкоксигрупп Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> гидроксильными группами ГЭМА с выделением изопропанола (при этом образуется смесь сомономеров с различной степенью замещения алкоксигрупп) (см. схему на с. 63).

Исследуемые образцы исходной ВПС состава ПУ/ПГЭМА получали формированием сетчатого ПУ на основе макродиизоцианата (2,4-2,6-толуилендиизоцианат и полиоксипропиленгликоль М 1000) и триметилпропана (ТМП) в качестве сшивающего агента. После 15–20 мин перемешивания компонентов уретановой составляющей добавляли ГЭМА с предварительно



растворенным инициатором — 2,2-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН), концентрацией 0.025 моль/л. Одновременные органо-неорганические ВПС (ОН ВПС) получали на основе того же ПУ и органо-неорганического сополимера при температуре 60 (17 ч) и 100 °С (2 ч). Соотношение ПУ/ПГЭМА в исходных и органо-неорганических ВПС составляло 30/70 и 50/50 % мас., а мольное соотношение ГЭМА/ $Ti(O^iPr)_4$  = 16/1, 8/1 и 4/1. При синтезе ОН ВПС на основе ПУ и сополимера образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов ( $-TiO_2-$ ) в полимерную цепь ПГЭМА [12].

Полученные пленки ОНС и ОН ВПС были изучены на ТА-инструментах фирмы DSK Q2000 в атмосфере азота при скорости нагрева 20 °С/мин. Механические свойства синтезированных

исходных компонентов (ОНС, ВПС) и ОНВ исследовались с помощью модернизированной разрывной машины 2166 P5 при скорости движения верхней траверсы 10 мм/мин по стандартной методике. Ошибка измерений не превышала 10 %.

Спектры пропускания и диффузного отражения получали на спектофотометре Shimadzu UV-2401PC 0A. Спектры снимали в ди-

апазоне 000–240 нм при толщине щели 5 нм,  $BaSO_4$  использовали в качестве белого стандарта.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Особенности теплофизического поведения ПГЭМА и  $Ti$ -содержащих органо-неорганических сополимеров на его основе представлены на температурных зависимостях теплоемкости (рис. 1,а). Приведенные кривые характеризуются наличием одного температурного перехода на зависимостях теплоемкости от температуры  $C_p = f(T)$ . Значения температур стеклования ( $T_g$ ) и скачков теплоемкости ( $\Delta C_p$ ) для всех исследованных образцов приведены в табл. 1.

Данные для ОНС, представленные в таблице, показывают, что введение небольшого количества  $Ti(O^iPr)_4$  (в пересчете на  $TiO_2$  — 3.4 % мас., образец ОНС-1) в полимерную цепь ПГЭМА вли-

Т а б л и ц а 1

Теплофизические характеристики для ПУ, ПГЭМА, ОНС и ОН ВПС

Образец	ГЭМА/ $Ti(O^iPr)_4$ , моль	ПУ/(ПГЭМА/ $TiO_2$ ), % мас.	$T_{c1}$	$\Delta T_{c1}$	$\Delta C_{p1}$ , Дж/°С	$T_{c2}$	$\Delta T_{c2}$	$\Delta C_{p2}$ , Дж/°С
			°С			°С		
ПУ		100/0/0	-33.0	—	0.68	—	—	—
ПГЭМА		0/100/0	—	—	—	68.0	7.7	0.27
ОНС-1	16/1	0/96.6/3.4	—	—	—	79.5	27.2	0.33
ОНС-2	4/1	0/90.0/10.0	—	—	—	89.7	55.6	0.48
ВПС-1	—	50/50/0	-27.3	22.0	0.24	74.0	24.0	0.31
ОНВ-1	16/1	49.15/49.15/1.7	-16.7	28.5	0.29	58.0	25.4	0.26
ОНВ-2	4/1	47.2/47.2/5.6	-20.8	23.6	0.16	66.4	20.6	0.27
ВПС-2	—	30/70/0	-23.0	20.5	0.17	73.7	22.9	0.34
ОНВ-3	16/1	28.6/69.1/2.3	-21.0	28.6	0.23	53.6	29.3	0.35
ОНВ-4	4/1	27.7/64.3/8.0	-21.9	17.0	0.10	55.5	52.9	0.49

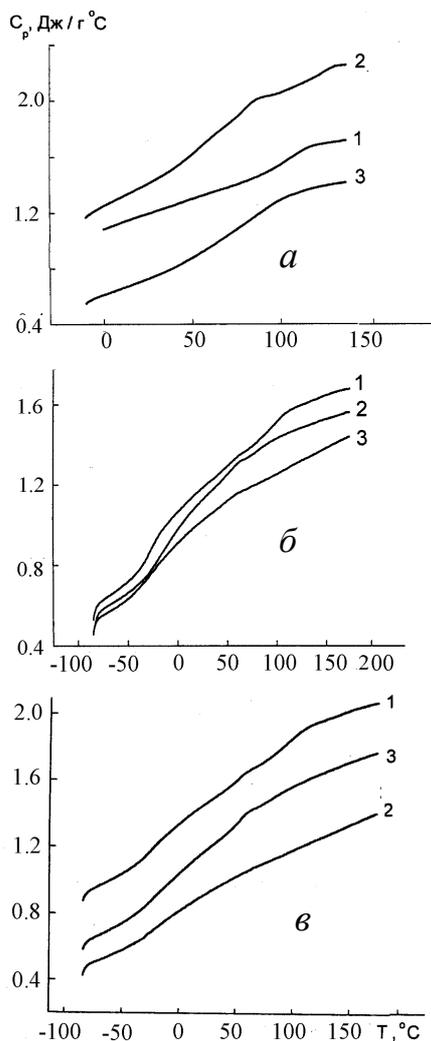


Рис. 1. Зависимости теплоемкости исследованных образцов от температуры. *а*: 1 – ПГЭМА, 2 – ОНС-1, 3 – ОНС-2; *б*: 1 – ВПС-1, 2 – ОНВ-1, 3 – ОНВ-2.; *в*: 1 – ВПС-2, 2 – ОНВ-3, 3 – ОНВ-4.

яет на его структуру — повышается температура стеклования ОНС относительно  $T_c$  исходного ПГЭМА. Это связано с образованием сетчатой структуры ПГЭМА посредством фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ), которые являются узлами шивки [12]. При мольном соотношении ГЭМА/ $(\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4) = 4/1$  (ОНС-2) увеличивается содержание фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) и отмечается явная тенденция возрастания  $T_c$  ( $89.7^\circ\text{C}$ ) как относительно ОНС-1, так и исходного ПГЭМА (табл. 1). Это может быть вызвано увеличением плотности шивки в результате увеличения количе-

ства узлов ( $-\text{TiO}_2-$ ) в образующейся пространственной сетке органо-неорганического сополимера [13], а также сильным взаимодействием между неорганическими и органическими компонентами. Следует отметить, что с повышением содержания фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) с 3.4 (ОНС-1) до 10 % мас. (ОНС-2) значительно увеличивается температурный интервал стеклования ( $\Delta T_c$ ) (в 2 раза), что можно объяснить увеличением набора релаксаторов, отвечающих за кооперативное движение элементов структуры системы.

При увеличении содержания фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) в ОНС наряду с повышением  $T_c$  растет и  $\Delta C_p$  относительно исходного ПГЭМА. Как известно [14], вклад в изменение теплоемкости является суммой трех составляющих — конформационного набора элементов системы, кооперативного движения цепей и величины свободного объема. Рост  $\Delta C_p$  для данных систем связан с молекулярной упаковкой молекул. Титансодержащий фрагмент обладает достаточно большим размером и большей величиной теплоемкости по сравнению с длиной мономерного звена и с увеличением его содержания возрастает вклад теплоемкости фрагмента ( $-\text{TiO}_2-$ ) в общую теплоемкость фазы.

Известно, что ВПС представляют собой уникальный тип гетерогенных полимерных смесей, состоящих из нескольких сетчатых полимеров (сетчатого и линейного в случае полу-ВПС), в которых индивидуальные сетки химически не связаны друг с другом, но неразделимы из-за механического переплетения цепей. В процессе формирования ВПС происходит микрофазовое разделение в полимерной системе вследствие термодинамической несовместимости компонентов [15]. Формирование ВПС на основе полимеров, отличающихся гибкостью полимерных цепей и имеющих различные  $T_c$ , расширяет эксплуатационные возможности таких полимерных систем.

Для изучения влияния  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  на физико-химические свойства органо-неорганических ВПС были исследованы исходные и ОН ВПС при двух соотношениях компонентов ПУ/ПГЭМА 50/50 и 30/70 % мас. и разным содержанием фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ). Анализ полученных результатов показывает (табл. 1, рис. 1, б, в), что исследуемые исходные и органо-неорганические ВПС разного состава представляют собой двухфазные

полимерные системы, которые характеризуются двумя температурными переходами: низкотемпературным, связанным с процессом стеклования олигоэфирного компонента ПУ-сетки, в области  $-16.7$  —  $-27.3$  °С и высокотемпературным при  $53.5$ — $74.0$  °С, то есть в температурном диапазоне стеклования ПГЭМА.

Рассмотрим влияние введения фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) в полимерную цепь ПГЭМА на релаксационные переходы в ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА 50/50 % мас. Анализ результатов показывает, что при мольном соотношении ПГЭМА/ $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  16/1 (образец ОНВ-1) для ПУ-фазы температура стеклования сдвигается в область более высоких температур с  $-27.3$  до  $-16.7$  °С и увеличивается инкремент теплоемкости относительно ПУ-фазы исходной ВПС-1 (табл. 1). Повышение содержания фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) в ОН ВПС до 5.6 % мас. (образец ОНВ-2) приводит к незначительному уменьшению  $T_c$  по отношению к образцу ОНВ-1, но остается выше, чем в исходной ВПС-1. При этом скачок теплоемкости резко падает (с 0.29 до 0.16 для образца ОНВ-2). Увеличение содержания  $\text{Ti}$  приводит к образованию дополнительной сетки физических связей между ПУ-составляющей и  $\text{Ti}$ -содержащей фазой [16].

Для фазы, обогащенной  $\text{Ti}$ -содержащим сополимером, в образце ОНВ-1 температура стеклования и скачок теплоемкости понижаются как относительно  $T_c$  исходной ВПС, так и сополимера ОНС-1, что, вероятно, связано с ростом молекулярной совместимости между компонентами ОН ВПС. Увеличение содержания фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) в ОН ВПС (образец ОНВ-2) приводит к повышению температуры стеклования относительно  $T_c$  образца ОНВ-1, при этом скачок теплоемкости практически не меняется (табл. 1).

При введении в исходную ВПС-2 состава ПУ/ПГЭМА 30/70 % мас. титанового компонента для ПУ-фазы наблюдаются те же закономерности, что и для ПУ-составляющей ОН ВПС состава 50/50 % мас. (образец ОНВ-1). Присутствие фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) в исходной ВПС-2 (образец ОНВ-3) приводит к незначительному понижению температуры стеклования и увеличению значения скачка теплоемкости. С повышением содержания фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) в данной системе до 8.0 % мас. (образец ОНВ-4) умень-

шается величина скачка теплоемкости ПУ-фазы с 0.23 до 0.10, при этом  $T_c$  практически не меняется. Таким образом, повышение содержания фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) в сополимерной составляющей ОН ВПС с содержанием ПУ-составляющей 30 % мас. обуславливает формирование физических зацеплений между полиуретановой сеткой и органо-неорганической составляющей [17].

Введение фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) в систему (ОНВ-3) приводит к понижению  $T_c$  сополимерной составляющей относительно  $T_c$  исходного ОНС-1. Повышение содержания фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) (ОНВ-4) практически не отражается на  $T_c$  данной фазы, но значительно увеличивает инкремент теплоемкости относительно  $\Delta C_p$  образца ОНВ-3. Возрастание  $\Delta C_p$  для данных систем, при повышении содержания  $\text{Ti}$ -компонента, связано с вкладом теплоемкости фрагмента ( $-\text{TiO}_2-$ ) в общую теплоемкость фазы. Увеличение интервала стеклования для ОНВ-3 и ОНВ-4 по сравнению с исходной ВПС (с 22.9 до 52.9 °С) подтверждает повышение гетерогенности системы вследствие увеличения содержания фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ).

Данные исследования показали, что при образовании  $\text{Ti}$ -сополимера повышается температура стеклования относительно  $T_c$  ПГЭМА вследствие увеличения плотности сшивки. Введение  $\text{Ti}$ -компонента в ОН ВПС способствует сближению  $T_c$  ПУ- и ОНС-составляющих относительно исходной ВПС, что, возможно, связано с молекулярной совместимостью компонентов и уменьшением процесса фазового разделения.

Методом термогравиметрического анализа показано, что введение неорганического компонента в полимерную цепь значительно повышает термическую стабильность гибридных органо-неорганических ВПС относительно исходных систем [18]. Это связано с антиоксидантным действием титанового компонента. Стойкость к термокислительной деструкции возрастает с увеличением содержания фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) в сополимере.

Введение  $\text{Ti}$ -компонента в ВПС различного состава отражается на значениях механической прочности на разрыв ( $\sigma$ ). Для всех образцов установлена экстремальная зависимость прочности на разрыв от содержания  $\text{Ti}$ -компонента для

двух составов ПУ/ПГЭМА (рис. 2). Наиболее высокую механическую прочность имеют образцы ОН ВПС с содержанием Тi-компонента в интервале 2.0–3.5 % мас., что составляет 25.0–36.0 МПа в зависимости от содержания Тi-составляющей. Увеличение содержания фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) приводит к снижению значений (рис. 2), что связано с повышением узлов сшивки, образованных Тi-компонентом, и приводит к усложнению ориентации полимерных цепей при растяжении, локальным перенапряжениям и снижению когезионной прочности материала.

В результате проведенных спектрофотометрических исследований обнаружено, что после 3 ч УФ-облучения происходит визуальное потемнение образцов и, соответственно, снижение коэффициента светопропускания ( $T$ , %), то есть оптическая прозрачность понижается (табл. 2; рис. 3, кривая 2; рис. 4). В течение длительного времени (1–3 мес) наблюдается обратный процесс — постепенное увеличение прозрачности образцов (рис. 4). Это связано с обратимым УФ-

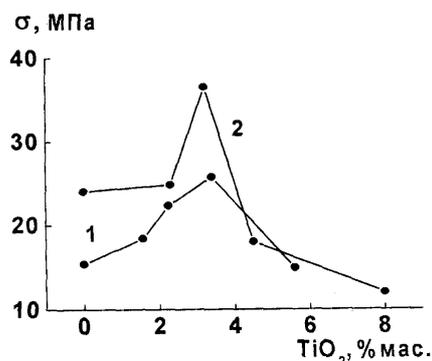


Рис. 2. Прочность на разрыв одновременных ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА, % мас.: 1 — 50/50, 2 — 30/70.

Т а б л и ц а 2

Коэффициент светопропускания Тi-СП и ОН ВПС

Образец	ГЭМА/ Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> моль	ПУ/ПГЭМА/ (-TiO <sub>2</sub> -), % мас.	T, % при 700 нм	
			исходный образец	после УФ- облучения
ОНС-1	16/1	0/96.6/3.4	90.85	55.64
ОНС-3	8/1	0/94.0/6.0	89.24	55.57
ОНВ-3	16/1	28.6/69.1/2.3	91.11	84.00
ОНВ-5	8/1	28.7/66.8/4.5	90.31	78.19
ОНВ-4	4/1	27.7/64.3/8.0	90.26	41.93

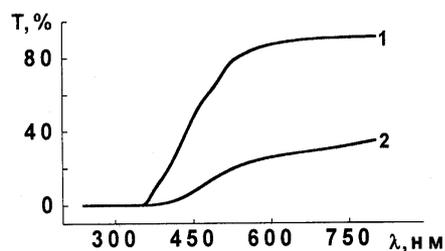


Рис. 3. Спектры пропускания образца ОНВ-3: 1 — исходный, 2 — облученный.



Рис. 4. Потемнение оптически прозрачного образца ОНВ-3 (а) после УФ-облучения (б).

индуцированным переходом  $\text{Ti}^{4+} + e \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$ , приводящим к возникновению полосы поглощения в видимой области спектра ( $\lambda = 550\text{--}650\text{ нм}$ ). Данный эффект подтверждается результатами работ [19–21]. С повышением мольного содержания Тi-компонента увеличивается способность к оптическому поглощению полимерных Тi-содержащих материалов при индуцированном УФ-облучении.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, при синтезе одно-временных органо-неорганических ВПС на основе сетчатого ПУ и Тi-содержащего сополимера образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) в полимерную цепь ПГЭМА. На основании исследований, проведенных методом ДСК, установлено, что повышение содержания фрагментов ( $-\text{TiO}_2-$ ) приводит к существенному увеличению температуры стеклования Тi-содержащего сополимера относительно  $T_c$  ПГЭМА, вследствие повышения плотности сшивки. Введение Тi-компонента в ОН ВПС способствует сближению  $T_c$  ПУ- и ОНС-составляющих относительно исходной ВПС, что, вероятно, может указывать на его компатибилизирующее действие при образовании ОН ВПС. Показано, что введение Тi-компонента в состав ВПС повышает термическую стабильность, механическую прочность на разрыв в интервале концентраций 2.0–3.5 % мас. ( $-\text{TiO}_2-$ ) и светопр-

пускание, величина которого достигает 90–92 % при 700 нм, изученных полимерных систем.

Авторы благодарят сотрудников Центра коллективного пользования научными приборами (ЦККП) НАН Украины "Теплофизические исследования и анализ" в ИХВС НАН Украины за проведенные теплофизические исследования методом ДСК.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено термофізичні і оптичні властивості органічно-неорганічних сополімерів (ОНС) на основі гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) і тетраізопропоксида титану, а також органічно-неорганічних ВПС на основі сітчастого поліуретану (ПУ) і ОНС при варіюванні фрагментів ( $-\text{TiO}_2-$ ) у полімерному ланцюзі полігідроксиетилметакрилату (ПГЕМА). Встановлено, що введення титанового компонента до складу ВПС підвищує термічну стабільність, механічну міцність на розрив в інтервалі концентрацій 2.0–3.5 % мас. ( $-\text{TiO}_2-$ ). Із збільшенням вмісту фрагментів ( $-\text{TiO}_2-$ ) зростає здатність до оптичного поглинання полімерних Ti-вмісних матеріалів при індукованому УФ-опроміненні.

**Ключові слова:** взаємопроникні полімерні сітки, гідроксиетилметакрилат, поліуретан, ізопропоксид титану, термічна стабільність, механічна міцність, оптичне поглинання.

**SUMMARY.** The thermophysical and optical properties of organic-inorganic copolymers (OIC) on the basis of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) and titanium tetraisopropoxide as well as organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPN) on the basis of polyurethane (PU) network and OIC with varying ( $-\text{TiO}_2-$ ) fragments in the polymeric chain of polyhydroxyethylmethacrylate (PHEMA) were studied. It was established that introduction of a Ti-component into the composition of OI IPN improves thermal stability, mechanical durability on a break in the with the content of the 2.0–3.5 % wt of ( $-\text{TiO}_2-$ ) fragments. With the increase of ( $-\text{TiO}_2-$ ) fragments content the ability of optical absorbance of polymeric Ti-containing materials at induced UV-radiation rises.

**Keywords:** interpenetrating polymer networks, polyhydroxyethylmethacrylate, polyurethane, titanium isopropoxide, thermal stability, mechanical durability, optical absorbance.

Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев

## ЛИТЕРАТУРА

1. Brincker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. -San Diego: Academ. Press, 1990.
2. Young S.K. // U.S. Army Res. Laboratory: Report, 2002. -P. 1–19.
3. Wu C.S. // J. Appl. Polym. Sci. -2004. -**92**. -P. 1749–1757.
4. Серов В.Г., Гомза Ю.П., Литвяков В.И. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 3. -С. 66–71.
5. Yeh J.-M., Weng C.-J., Huang K.-Y. et al. // J. Appl. Polym. Sci. -2004. -**94**. -P. 400–405.
6. Chiu W.-M., Yang C.-F., Chao Y.-H. // Ibid. -2007. -**103**, № 4. -P. 2271–2280.
7. Endo Y., Kawagushi M., Kato T. et al. // Polymer. -2002. -**43**. -P. 3863–3872.
8. Li S., Shah A., Hsieh A. J. et al. // Ibid. -2007. -**48**. -P. 3982–3989.
9. Bonilla G., Martinez M., Mendoza A.M. et al. // Europ. Polym. J. -2006. -**42**. -P. 2977–2986.
10. Widmaier J.-M., Bonilla G. // Polym. Adv. Technol. -2006. -**17**, № 9–10. -P. 634–640.
11. Kameneva O., Kuznetsov A.I., Smirnova L.A. et al. // J. Mater. Chem. -2005. -**15**. -P. 3380–3383.
12. Алексеева Т.Т., Менжерес Г.Я., Мартынюк И.С. и др. // Вопросы химии и хим. технол. -2012. -№ 3. -С. 54–59.
13. Алексеева Т.Т., Мартынюк И.С., Бабкина Н.В. et al. // Glass Phys. Chem. -2014. -**40**, № 1. -P. 17–25.
14. Feldstein M. M., Roos A., Chevallier C. // Polymer. -2003. -**44**. -P. 1819–1825.
15. Lipatov Y.S., Alexseeva T.T. Phase-separated interpenetrating polymer networks. -Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2007.
16. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. -М: Химия, 1976.
17. Бабкина Н.В., Мартынюк И.С., Алексеева Т.Т. // Полимер. журн. -2013. -**35**, № 3. -С. 237–242.
18. Алексеева Т.Т., Мартынюк И.С., Козак Н.В. и др. // Вопросы химии и хим. технол. -2013. -№ 1. -С. 66–71.
19. Kuznetsov A.I., Kameneva O., Alexandrov A. // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**. -P. 435–441.
20. Bityurin N., Kuznetsov A.I., Kanaev A. // Appl. Surface Sci. -2005. -**248**, № 1–4. -P. 86–90.
21. Kameneva O.V., Kuznetsov A.I., Smirnova L.A. et al. // Dokl. Physics. -2006. -**51**, № 3. -P. 103–105.

Поступила 19.06.2015