

PACS numbers: 61.41.+e, 62.40.+i, 64.70.pj, 81.07.Pr, 82.35.-x, 83.60.-a, 83.80.-k

Вплив способу одержання титановмісних ВПС на кінетику їх утворення, в'язкопружні та теплофізичні властивості при варіюванні вмісту Ті-компонента

Т. Т. Алексєєва, Н. В. Бабкіна, Н. В. Ярова, О. М. Горбатенко

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

Синтезовано два ряди Ті-вмісних взаємопроникних полімерних сіток (Ті-ВПС₁ та Ті-ВПС₂) на основі сітчастого поліуретану (ПУ), полігідроксиетилметакрилату (ПГЕМА) та Ті-вмісної складової, яку одержували різними способами при варіюванні вмісту Ті-компонента. Для формування Ті-ВПС₁ використано Ті-вмісний кополімер на основі 2-гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) й ізопроксиду титану Ti(OPr^t)₄, а при утворенні Ті-ВПС₂ — політитаноксид ((-TiO₂-)_n), синтезований золь-гель-методом у середовищі ГЕМА. Виявлено, що полімеризація Ті-комономера в системах Ті-ВПС₁ відбувається у 1,5–2 рази швидше на відміну від утворення Ті-вмісної ПГЕМА-складової в системах Ті-ВПС₂, що пов'язане з різною структурною топологією Ті-вмісного компонента. При формуванні Ті-ВПС₁ утворюється сітчастий ПГЕМА, в якому вузлами зшивки є фрагменти (-TiO₂-), а при формуванні Ті-ВПС₂ утворюються гібридні ПГЕМА/(-TiO₂-)_n за наявності політитаноксиду розгалуженої об'ємної структури. Кінетичні чинники позначаються на в'язкопружних і теплофізичних властивостях досліджених титановмісних ВПС. Встановлено, що для обох типів Ті-ВПС зростання вмісту Ті-компонента приводить до збільшення густини зшивки в полімерній системі. Однак швидка полімеризація Ті-комономера у випадку формування Ті-ВПС₁ сприяє утворенню більш густо зшитого Ті-вмісного ПГЕМА та блокуванню утворення ПУ-фази, а повільніша полімеризація ГЕМА за наявності політитаноксиду при формуванні Ті-ВПС₂ приводить до утворення більш об'ємних структур із меншою густиною полімерної сітки.

There are synthesized two series of Ti-containing interpenetrating polymer networks (Ti-IPN₁ and Ti-IPN₂) based on cross-linked polyurethane (PU), poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) and Ti-containing component, which is obtained in different ways by varying the content of Ti component. Ti-containing copolymer based on both 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and Ti(OPr^t)₄ isopropoxide is used for formation of Ti-IPN₁, and

for formation Ti-IPN₂ is used poly(titanium oxide) ((-TiO₂-)_n) synthesized in the environment of HEMA by sol-gel method. As found, the Ti-comonomer polymerization in Ti-IPN₁ systems is 1.5–2 times faster, in contrast to the formation of Ti-containing PHEMA component in Ti-IPN₂ systems due to the difference of the structure topology of the Ti component. In the formation of Ti-IPN₁, a cross-linked PHEMA is formed, in which the sites of the cross-link are fragments (-TiO₂-), and at the formation of Ti-IPN₂, hybrid PHEMA/(-TiO₂-)_n are formed in the presence of poly(titanium oxide) of the branched three-dimensional structure. Kinetic factors influence on the viscoelastic and thermophysical properties of investigated Ti-containing IPNs. As established, both series of Ti-IPNs demonstrate increase of the cross-link density in the polymer systems with increasing of the Ti-component content. However, the rapid polymerization of Ti-comonomer in the case of Ti-IPN₁ formation leads to the form of more crosslinked Ti-containing PGEMA and blocking of the PU phase formation. Moreover, the slower polymerization of HEMA in the presence of poly(titanium oxide) during the formation of Ti-IPN₂ leads to the formation of more bulky structures with the lower-density polymer network.

Синтезированы два ряда Ti-содержащих взаимопроникающих полимерных сеток (Ti-ВПС₁ и Ti-ВПС₂) на основе сетчатого полиуретана (ПУ), полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) и Ti-содержащей составляющей, которую получали различными способами при варьировании содержания Ti-компонента. Для формирования Ti-ВПС₁ был использован Ti-содержащий сополимер на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и изопроксидов титана Ti(OPrⁱ)₄, а при образовании Ti-ВПС₂ использовали полититаноксид ((-TiO₂-)_n), синтезированный золь-гель-методом в среде ГЭМА. Обнаружено, что полимеризация Ti-сомономера в системах Ti-ВПС₁ происходит в 1,5–2 раза быстрее в отличие от образования Ti-содержащей ПГЭМА-составляющей в системах Ti-ВПС₂, что связано с различной структурной топологией Ti-компонента. При формировании Ti-ВПС₁ образуется сетчатый ПГЭМА, в котором узлами сшивки являются фрагменты (-TiO₂-), а при формировании Ti-ВПС₂ образуются гибридные ПГЭМА/(-TiO₂-)_n при наличии полититаноксида разветвленной объемной структуры. Кинетические факторы отражаются на вязкоупругих и теплофизических свойствах исследованных титансодержащих ВПС. Установлено, что для обоих типов Ti-ВПС повышение содержания Ti-компонента приводит к увеличению плотности сшивки в полимерной системе. Однако быстрая полимеризация Ti-сомономера в случае формирования Ti-ВПС₁ способствует образованию более густо сшитого Ti-содержащего ПГЭМА и блокированию образования ПУ-фазы, а более медленная полимеризация ГЭМА в присутствии полититаноксида при формировании Ti-ВПС₂ приводит к образованию более объемных структур с меньшей плотностью полимерной сетки.

Ключові слова: поліуретан, політитаноксид, взаємопроникні полімерні сітки, кінетика, в'язкопружні властивості, теплофізичні властивості.

Key words: polyurethane, polytitanoxide, interpenetrating polymer networks, kinetics, viscoelastic properties, thermophysical properties.

Ключевые слова: полиуретан, полититаноксид, взаимопроникающие полимерные сетки, кинетика, вязкоупругие свойства, теплофизические свойства.

(Отримано 16 липня 2019 р.; після доопрацювання — 29 жовтня 2019 р.)

1. ВСТУП

На сучасному етапі розвитку хемії полімерів і полімерних сполук велика увага приділяється створенню функціональних полімерних матеріалів, які можуть бути використані в багатьох областях: напівпроникних мембран, зв'язувальних матриць для біотехнології, матеріалів для оптоелектроніки. Особливу увагу привертають гібридні полімерні матеріали на основі різноманітних модифікацій політитаноксиду. При його використанні можна одержувати широкий спектр матеріалів, що мають унікальні властивості: електричні, оптичні, хемічні та ін.

Гібридні титановмісні матеріали з використанням золь-гель-технології введення титанового компонента мають наноструктуровану морфологію та були досліджені достатньо широко [1–3]; але практично відсутні синтеза та фізико-хемічні дослідження органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток (ОН ВПС), що відрізняються способом введення неорганічного компонента до складу ВПС. Тому комплексне дослідження та встановлення взаємозв'язку між кінетикою утворення складової ВПС, що містить Титан, мікрофазовою структурою, релаксаційними й оптичними властивостями при варіюванні вмісту Тi-компонента та способу їх одержання є актуальними та перспективними.

В роботах Ю. С. Ліпатова із співробітниками встановлено фундаментальні закономірності впливу кінетики утворення складових ВПС на мікрофазовий поділ, мікрофазову структуру та в'язкопружні властивості останніх [4–6]. Змінюючи кінетичні умови одержання ВПС (температуру тверднення, концентрацію ініціатора, каталізатора, зшивального агента, послідовність тверднення, співвідношення компонентів) можна в широких межах варіювати структуру та властивості ВПС.

В роботі [7] було виявлено вплив способу утворення (*in situ* послідовного або *in situ* одночасного) складових ВПС на основі поліуретану (ПУ) та поліметилметакрилату (ПММА) на фазовий розподіл і оптичну прозорість одержаних зразків. В результаті, використовуючи одні й ті ж вихідні компоненти (ПУ і ПММА), автори одержали при *in situ* одночасному способі формування ВПС зразки, мутні зі значним фазовим розподілом, а при *in situ* послідовному способі формування зразки ВПС були прозорі без значного фазового поділу.

При варіюванні співвідношення та послідовності утворення компонентів потрібних гібридних ВПС на основі сітчастого ПУ, ПММА та неорганічного компонента (SiO_2), одержаного з тетраетоксисилану через золь-гель-синтезу *in situ*, авторами [8, 9] було одержано високопрозорі гібридні матеріали завдяки послідовності утворення ПУ- і SiO_2 -складових ВПС; при цьому мікрофазовий поділ відбувається на нанорівні. Неорганічна фаза в потрібних ВПС сприяє поліпшенню механічних і термічних властивостей.

В роботі [10] було вивчено кінетику утворення гідроксиетилметакрилату (ГЕМА), наповненого наночастинками SiO_2 з щепленими метакрилатними групами при радикальній фото- та термічній полімеризації. Введення функціоналізованих наночастинок SiO_2 уповільнює швидкість утворення наповнених систем при термічній полімеризації, у той час як при використанні фотополімеризації даної системи спостерігався протилежний ефект [11]. Автори це пов'язують з високою швидкістю ініціювання під дією УФ-випромінення, що і приводить до підвищення швидкості фотополімеризації. При термічній полімеризації екрановані радикали не здатні ініціювати щеплені метакрилатні групи на наночастинках SiO_2 , що позначається на пружні модулі зсуву G' .

Трабелсі та ін. [12] синтезували ГЕМА-модифіковані Ті-кластери, які потім були інкорпоровані у дві різні полімерні матриці: диметакрилатну (1), що утворює частково гетерогенну сітку з високим ступенем зшивання, і поліГЕМА (2), що утворює незшити матрицю. За даними рентгеноструктурної аналізи та трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що рівномірний розподіл неорганічної фази досягається при низькому вмісті Ті-кластерів (2,5 мас.%). Зі збільшенням вмісту Титану в диметакрилатній матриці розміри кластерних агрегатів значно зростають (180 нм); при цьому розподіл за розмірами стає більш полідисперсним. Разом із тим підвищення вмісту Ті-кластерів (19,2 мас.%) у матриці поліГЕМА приводить до формування компактних, практично однорідно розподілених агрегатів з розмірами у ~ 50 нм. Автори пов'язують таке з тим, що кінетика утворення та ступінь зшивання у обох матриць дуже різні, що впливає на агрегацію процесу. При цьому взаємодії між матрицею та Ті-кластерами також різні; поліГЕМА-матриця більш сумісна із нанокластерами, що і приводить до ліпшого розсіювання та менших розмірів для агрегатів. Метода ДМА показала значне посилення диметакрилатної матриці при включенні в неї модифікованих титанових кластерів. При вмісті 2,5 мас.% Ті-кластерів модуль пружності (E') зростає в 2,5 рази у склоподібному стані та в 3 рази у високоеластичному стані, хоча температура склування (T_g) зростає всього на 2°C , і така гібридна матриця зберігає високі демпферні властивості [12].

В роботах [13, 14] методом малокутового розсіяння рентгенівських променів показано, що синтезовані титановмісні ВПС, незалежно від способу утворення титановмісної складової ВПС, мають області гетерогенности нанорозмірного типу, а розмір областей гетерогенности (l_p) в об'ємі досліджуваних полімерів близький ($l_p \approx 11,0 \pm 1,5$ нм).

Метою даної роботи є синтез титановмісних ВПС і встановлення впливу кінетичних параметрів реакції утворення титановмісної складової ВПС і способу їх одержання з мікрофазовою структурою, в'язкопружними та теплофізичними властивостями.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Синтезовано ВПС на основі сітчастого поліуретану (ПУ), полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) та два ряди титановмісних ВПС (Ті-ВПС), що містять титановмісний кополімер (Ті-КП) та політитаноксид $((-\text{TiO}_2-)_n)$, синтезований у середовищі 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА).

Одночасно вихідну ВПС одержували поліконденсацією уретанової складової та радикальною полімеризацією ГЕМА. Уретанову складову для ВПС було одержано у дві стадії. На першій стадії синтезували макродіізоціанат (МДІ) при взаємодії 2,4-2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ) та поліоксипропіленгліколю М 1000 (ПОПГ) за співвідношення $\text{NCO}/\text{OH} = 2/1$. На другій стадії до МДІ (3 моль) додавали зшивальний агент ТМП при мольному співвідношенні $\text{МДІ}/\text{ТМП} = 3/2$. Реакцію проводили за температури у 70°C та інтенсивного перемішування протягом 15–20 хв. Для одержання ВПС у реакційну уретанову суміш додавали ГЕМА з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімеризації 2,2-азо-біс-ізобутиронітрилом (АІБН), концентрація якого становила 0,025 моль/л, перемішували протягом 5 хв. і заливали у герметичні форми з подальшою полімеризацією за 65°C (10 годин) і 100°C (2,5 години).

Перший ряд Ті-ВПС₁ одержували на основі того ж сітчастого поліуретану (ПУ) та титановмісного кополімеру (Ті-КМ) на основі ГЕМА й ізопропоксиду титану $(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4)$ при мольному співвідношенні $\text{ГЕМА}/\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 = 16/1, 12/1, 8/1, 4/1$. Для одержання Ті-ВПС₁ у реакційну уретанову суміш додавали титановмісний комономер з ініціатором радикальної полімеризації АІБН, концентрація якого становила 0,025 моль/л. Реакційну суміш заливали в герметичні форми та полімеризували за температури у 65°C (20 годин) і 100°C (3 години). Співвідношення ПУ/ПГЕМА у вихідних ВПС і Ті-ВПС₁ становило 30/70 мас. %.

Другий ряд Ті-ВПС₂ одержували на основі того ж ПУ, полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) та політитаноксиду, сформованого

золь-гель-синтезою у середовищі ГЕМА. Синтезу політitanоксиду здійснювали за маршрутом гідролітичної поліконденсації $Ti(OPr^i)_4$ за наявності гідрохлоридної кислоти в середовищі вихідного компонента ВПС — ГЕМА. Мольне співвідношення ГЕМА/ $Ti(OPr^i)_4$ становило 16/1, 12/1 і 8/1. Гідролізу $Ti(OPr^i)_4$ здійснювали з розрахунку $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/2$ моль. Реакційна суміш інтенсивно перемішувалася протягом 3 годин з подальшим формуванням політitanоксиду протягом 48 годин. Зрештою були одержані прозорі рідкі системи помаранчевого кольору, які вакуумували за температури у $40^\circ C$ і залишкового тиску у 10 мм рт.ст. для видалення побічних продуктів реакцій гідролізи-конденсації — води та ізопропілового спирту.

Для формування Ti -ВПС₂ до уретанової складової був доданий ГЕМА, що містить політitanоксид з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімеризації АІБН з концентрацією у 0,025 моль/л. Реакційну суміш заливали у герметичні форми з подальшою полімеризацією за температури у $65^\circ C$ (20 годин) і $100^\circ C$ (3 години). Співвідношення ПУ/ПГЕМА у Ti -ВПС₂ також становило 30/70 мас.%.

Кінетику полімеризації ГЕМА-компонента, Ti -КМ і гібридних ГЕМА/ $(-TiO_2-)_n$ у складі ВПС і Ti -ВПС вивчали за температури у $65^\circ C$ на диференційному калориметрі ДАК-1-1А. При вивченні кінетики утворення як вихідного, так і титановмісного ПУ виявлено, що Ti -КМ і $(-TiO_2-)_n$ значною мірою каталізують реакцію уретаноутворення. Тому процес полімеризації титановмісного ГЕМА відбувався *in situ* в середовищі уретанової складової з високим ступенем конверсії NCO-груп ($\alpha = 0,6-0,7$). Таким чином, було можливо дослідити цією методою тільки кінетику утворення ПГЕМА-складової у складі Ti -ВПС.

З одержаних кінетичних даних утворення ПГЕМА у складі ВПС, Ti -КП у складі Ti -ВПС₁ і гібридних ПГЕМА/ $(-TiO_2-)_n$ у складі Ti -ВПС₂ визначали наступні кінетичні параметри: конверсію мономера в момент початку автопришвидщення (α_a), час початку автопришвидщення (τ_a), час максимуму приведеної швидкості утворення (τ_{max}) та максимальне значення приведеної швидкості утворення (W_{max}) ПГЕМА, Ti -КП, гібридних ПГЕМА/ $(-TiO_2-)_n$, яке визначали із залежності приведеної швидкості утворення $W_{пр}$ ($V/[M]$) від часу (τ). Приведена швидкість утворення є відношенням швидкості полімеризації в певний проміжок часу до кількості речовини, що не прореагувала у заданий час. Кінетичні параметри представлено в табл. 1.

В'язкопружні властивості ВПС та Ti -ВПС досліджували методою динамічної механічної аналізи (ДМА), використовуючи динамічний механічний аналізатор DMA Q800 (TA Instruments, США). Вимірювання тангенса механічних втрат ($\tan\delta$) та динамічного мо-

ТАБЛИЦЯ 1. Кінетичні параметри утворення ПГЕМА у складі ВПС, Тi-КП у складі Тi-ВПС₁ і гібридних ПГЕМА/(-TiO₂)_n у складі Тi-ВПС₂.¹

Зразок	ГЕМА/Ti(OPr) ₄ , МОЛЬ	Ti(OPr) ₄ /H ₂ O, МОЛЬ	ПУ/ПГЕМА/ /(-TiO ₂) _n , мас. %	α _d	τ _d , ХВ.	W _{max} · 10 ² , ХВ. ⁻¹	τ _{max} , ХВ.
ВПС	—	—	30/70/0	0,041	22	27,0	29
Ti-ВПС ₁ -1	16/1	—	29,3/68,3/2,4	0,115	88	1,2	96
Ti-ВПС ₁ -2	12/1	—	—	—	—	—	—
Ti-ВПС ₁ -3	8/1	—	28,6/66,8/4,6	0,063	79	0,8	105
Ti-ВПС ₁ -4	4/1	—	27,7/64,3/8,0	0,040	55	0,6	59
Ti-ВПС ₂ -1	16/1	1/2	29,3/68,3/2,4	0,012	23	0,7	49
Ti-ВПС ₂ -2	12/1	1/2	29,0/67,7/3,3	0,010	30	0,5	52
Ti-ВПС ₂ -3	8/1	1/2	28,6/66,8/4,6	0,009	32	0,3	55

дуля пружности (E') проводили в режимі розтягу за частоти вимушених синусоїдальних коливань у 10 Гц в діапазоні температур від -70 до 250°C зі швидкістю нагрівання у 2 град/хв. Температуру склування (T_g) визначали за розташуванням максимуму на температурній залежності $\tan\delta$. Розміри досліджуваних зразків становили $50 \times 4 \times 0,8$ мм.

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 пружности в області плато вискоеластичности. Значення E_∞ визначали з температурних залежностей динамічного модуля пружности.

Теплофізичні властивості ВПС і Тi-ВПС досліджували методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) з використанням калориметра TA Instruments Q100 в атмосфері азоту в температурному інтервалі від -50 до 150°C зі швидкістю нагріву у 20 град/хв. Зразки масою $0,01 \pm 0,015$ г поміщали в алюмінієві капсули, які потім герметично закривали. Для досліджених зразків було використано режим сканування «нагрів–охолодження». Середина ендотермічного переходу на кривій температурної залеж-

ности теплоємності (C_p) відповідала значенню T_c полімера.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Розглянемо особливості кінетики утворення титановмісного кополімеру у складі ВПС. Як показують експериментальні дані, введення $Ti(O^iPr)_4$ у Ti -ВПС₁ складу ПУ/ПГЕМА 30/70 мас. % значно впливає на швидкість утворення Ti -КП. Приведена швидкість утворення Ti -КП у зразку Ti -ВПС₁-1 із мінімальним вмістом фрагментів ($-TiO_2-$) значно знижується щодо вихідної ВПС (табл. 1, рис. 1), а максимум приведеної швидкості утворення Ti -ВПС₁-1 досягається значно пізніше щодо вихідної ВПС.

Зі збільшенням вмісту фрагментів ($-TiO_2-$) у Ti -ВПС₁ швидкість утворення Ti -КП знижується в ряду Ti -ВПС₁-1 > Ti -ВПС₁-3 > Ti -ВПС₁-4 при зменшенні параметрів τ_a і α_a ; при цьому τ_{max} змінюється немонотонно (табл. 1, рис. 1, б). Як видно, максимума залежності $W_{пр}$ утворення від часу розширюються та зсуваються в більш пізню область щодо вихідного ПГЕМА, що вказує на пониження константи розпаду й ефективності ініціювання ініціатором зі збільшенням вмісту Ti -компонента.

Це, ймовірно, пов'язане як з утворенням більш густо зшитих систем за рахунок зшивання полімерних ланцюгів ПГЕМА ізопропоксидом титану, так і з можливим формуванням комплексних сполук за рахунок утворення донорно-акцепторних зв'язків між

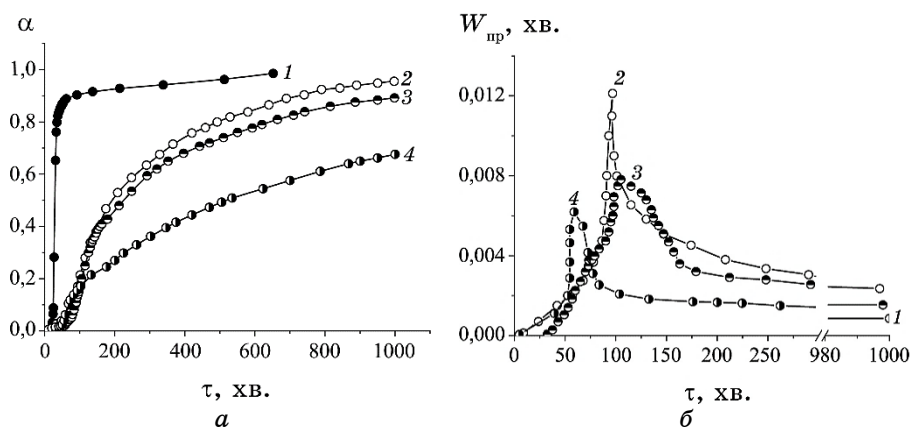


Рис. 1. Кінетичні криві утворення (а) та залежність приведеної швидкості утворення (б) ПГЕМА у вихідній ВПС та Ti -КП у складі Ti -ВПС₁ при варіюванні співвідношення ГЕМА/ $Ti(O^iPr)_4$, моль: 1 — ВПС; 2 — Ti -ВПС₁-1; 3 — Ti -ВПС₁-3; 4 — Ti -ВПС₁-4. Склад Ti -ВПС₁ наведено в табл. 1.²

атомом Ti та C=O-групою ГЕМА.

У в'язких середовищах істотне значення мають ефекти, пов'язані з високою густиною системи, які перешкоджають дифузійному розподілу радикальної пари, що приводить до регенерації молекул ініціатора, — так звані «клітинні» ефекти [15]. Тому всі ці чинники позначаються на пониженні константи розкладу й ефективності ініціювання.

Дослідження кінетики утворення ПГЕМА з політитаноксидом у складі Ti-ВПС₂ показало, що введення $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ВПС також впливає на швидкість утворення гібридних ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ при варіюванні вмісту політитаноксиду. Одержані експериментальні дані показують (табл. 1, рис. 2), що максимальне значення приведеної швидкості утворення ПГЕМА в зразку Ti-ВПС₂-1 із вмістом 2,4 мас.% $(-\text{TiO}_2-)_n$ значно нижче відносно як вихідної ВПС, так і зразка Ti-ВПС₁-1 (майже у 2 рази) з таким же вмістом Ti-компонента; при цьому час досягнення максимуму $W_{\text{пр}}$ утворення збільшується відносно вихідної ВПС та зменшується відносно Ti-ВПС₁. З підвищенням вмісту політитаноксиду у складі ВПС швидкість утворення ПГЕМА знижується в ряду Ti-ВПС₂-1 > Ti-ВПС₂-2 > Ti-ВПС₂-3, а також збільшується час досягнення максимуму $W_{\text{пр}}$ утворення ПГЕМА. Підвищення вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ у складі Ti-ВПС₂ майже не впливає на значення α_a , а час початку автопришвидшення збільшується в ряду Ti-ВПС₂-1 < Ti-ВПС₂-2 < Ti-ВПС₂-3.

Значне пониження швидкості утворення ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ у складі Ti-ВПС₂ як відносно ПГЕМА у вихідній ВПС, так і Ti-КП

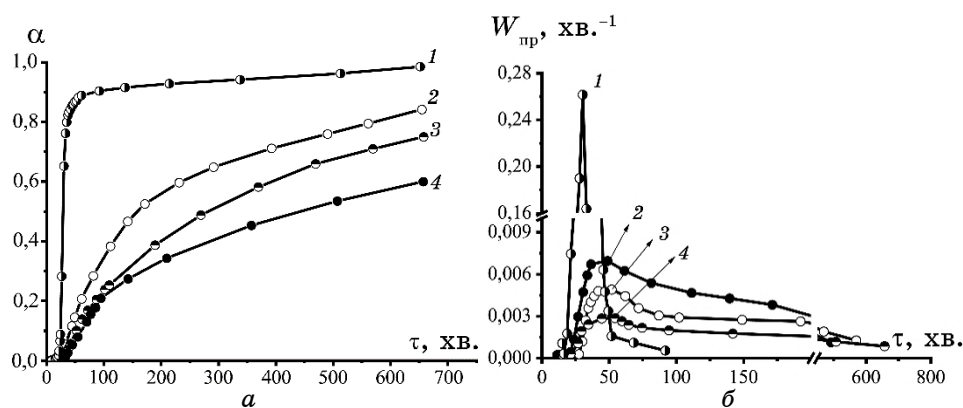
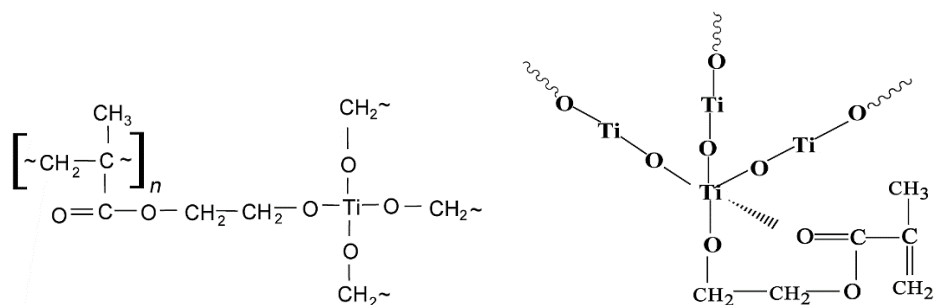


Рис. 2. Кінетичні криві утворення (а) та залежність приведеної швидкості утворення (б) ПГЕМА у вихідній ВПС і гібридних ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ у складі Ti-ВПС₂ при варіюванні співвідношення ГЕМА/Ti(O'Pr)₄, моль: 1 — ВПС; 2 — Ti-ВПС₂-1; 3 — Ti-ВПС₂-2; 4 — Ti-ВПС₂-3. Склад Ti-ВПС₂ наведено в табл. 1.³

у складі Ti-ВПС₁, вірогідно, пов'язане з посиленням впливу ефекту «клітки» внаслідок прищеплення політитаноксиду до ГЕМА. В результаті утворення політитаноксид-оксоетилметакрилату знижується рухливість метакрилатних груп і збільшується екранування подвійних зв'язків атомами Ti, що ускладнює перебіг реакції радикальної полімеризації [10, 11]. За мольного співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/2$ формуються розгалужені об'ємні структури політитаноксиду, що і спричинює додаткові стеричні ускладнення при полімеризації ГЕМА. Ці чинники позначаються на пониженні константи розкладу й ефективності ініціювання.

Проведені дослідження уможливили заключити, що закономірності кінетики утворення Ti-вмісного кополімеру у складі Ti-ВПС₁ зберігаються при утворенні гібридних ПГЕМА/(-TiO₂)_n у складі Ti-ВПС₂, але відрізняються швидкістю утворення. Так, швидкість утворення ПГЕМА-складової за наявності політитаноксиду в 1,5–2 рази нижча в порівнянні з системою, коли $Ti(OPr^i)_4$ виступає як зшивач ПГЕМА. Відміна також полягає в структурній топології Ti-вмісної ПГЕМА-складової. Так, при формуванні Ti-ВПС₁ утворюється сітчастий ПГЕМА, в якому вузлами зшивки є фрагменти (-TiO₂-); при цьому полімеризація Ti-комономера відбувається швидше, але пізніше на відміну від Ti-вмісної ПГЕМА-складової в системах Ti-ВПС₂ (табл. 1), що уможливорює Ti-КМ повністю проникнути у структуру ПУ, яка формується, та швидко заполімеризуватися при утворенні Ti-вмісної ПГЕМА-фази. Вірогідно, при цьому утворення ПУ-фази блокується. При утворенні ПГЕМА за наявності політитаноксиду, який частково прищеплений до ГЕМА спостерігається інша картина. ГЕМА за наявності політитаноксиду розгалуженої об'ємної структури має більш в'язку консистенцію, ніж Ti-КМ, що, вірогідно, унеможливорює повністю проникати у структуру ПУ, яка формується; при цьому полімеризація ГЕМА починається раніше та відбувається у 1,5–2 рази повільніше, ніж для системи Ti-ВПС₁ (табл. 1), що уможливорює утворити як ПГЕМА-фазу, так і ПУ-фазу,



Титановмісний кополімер

Політитаноксид-оксоетилметакрилату

формування якої не блокується. Ці кінетичні чинники мають позначитися на в'язкопружних і теплофізичних властивостях досліджених полімерних систем.

Динамічна механічна аналіза є однією з найпоширеніших метод одержання кореляції між структурою та властивостями полімерних матеріалів [16, 17]. Як показано на рис. 3, для вихідної ВПС спостерігається релаксаційний перехід, який відповідає ПГЕМА-складовій, а підвищення $\tan\delta$ у вигляді плеча поблизу температури -5°C свідчить про наявність ПУ-фази в полімерній системі (крива 1). Для Тi-ВПС₂ інтенсивність механічних втрат в області релаксаційного переходу для ПУ-складової майже не змінюється в порівнянні з вихідною ВПС, в той час як для Тi-ВПС₁ перехід для ПУ-фази практично не ідентифікується на температурних залежностях $\tan\delta$. Це свідчить про те, що сегментальна рухливість ПУ-складової є більш обмеженою, коли Тi-вмісним компонентом у Тi-ВПС є Тi-КП, аніж у випадку формування гібридних сіток ПГЕМА/(-TiO₂)_n. Це також підтверджує припущення, яких було зроблено за результатами кінетичних досліджень, про ймовірне блокування утворення ПУ-фази при формуванні Тi-ВПС₁ в результаті більш швидкої полімеризації Тi-КП та його повного проникнення в структуру ПУ в процесі формування ПУ-фази.

Виявлено, що введення Тi-компонента зменшує T_g , що відповідає фазі ПГЕМА як для Тi-ВПС₁-1, так і для Тi-ВПС₂-1 (табл. 2), що може свідчити про збільшення міжфазової взаємодії між компонентами при формуванні органо-неорганічної системи. Однак із підвищенням вмісту (-TiO₂)_n (при зменшенні співвідношення ГЕМА/Ti(OPr^t)₄) для Тi-ВПС₁ значення T_g для ПГЕМА-складової поступово зростає, чого не спостерігається для Тi-ВПС₂.

В той же час при збільшенні вмісту політитаноксиду спостерігається значне зменшення висоти максимуму $\tan\delta$ для ПГЕМА-фази як для Тi-ВПС₁, так і для Тi-ВПС₂ (рис. 3). Пониження $\tan\delta_{\max}$ є наслідком блокування рухливості значної частки полімерних сегментів (релаксаторів), які беруть участь у релаксаційному переході. Для гібридних наноструктурованих систем зниження інтенсивності релаксаційного максимуму при підвищенні вмісту неорганічного компонента зазвичай пов'язують із утворенням густої неорганічної сітки, що перешкоджає сегментальній рухливості полімерних ланцюгів [12, 18, 19]. З рисунку 3 видно, що для Тi-ВПС₁ спостерігається більш значне пониження $\tan\delta_{\max}$ (криві 1-4), ніж для Тi-ВПС₂ (криві 1'-4'), а при однаковому вмісті (-TiO₂)_n значення $\tan\delta_{\max}$ для Тi-ВПС₁ є набагато нижчими, ніж для Тi-ВПС₂ (табл. 2). Це може вказувати на те, що у випадку формування органо-неорганічної ВПС на основі ПУ та Тi-кополімеру утворюється більш густо зшита система, ніж у випадку формування Тi-ВПС₂.

ТАБЛИЦЯ 2. В'язкопружні характеристики ВПС і Тi-ВПС.⁴

Зразок	ПГЕМА-фаза		E_{∞} , МПа	M_c
	T_g , °С	$\tan\delta_{\max}$		
ВПС	132	0,791	3,38	3700
Ti-ВПС ₁ -1	125	0,511	12,6	990
Ti-ВПС ₁ -2	130	0,394	21,2	600
Ti-ВПС ₁ -3	132	0,351	32,5	380
Ti-ВПС ₂ -1	126	0,72	5,4	2600
Ti-ВПС ₂ -2	126	0,67	6,5	2130
Ti-ВПС ₂ -3	126	0,54	13,2	1070

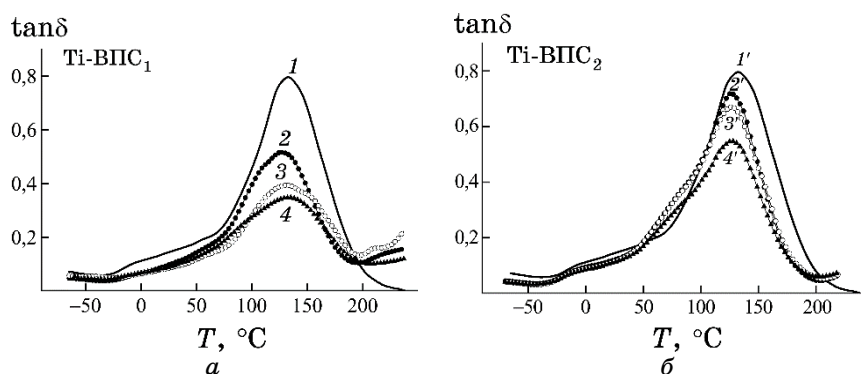


Рис. 3. Температурні залежності механічних втрат $\tan\delta$ для вихідної ВПС (1), Ti-ВПС₁ (2–4) та Ti-ВПС₂ (2'–4') з вмістом ($-\text{TiO}_2-$) у 2,4 (2, 2'), 3,3 (3, 3') і 4,6 мас. % (4, 4').⁵

На утворення більш щільної структури сітки в Ti-ВПС₁ у порівнянні з Ti-ВПС₂ вказують також показники модуля пружності в області плато високоеластичності E_{∞} та розраховані значення M_c (рис. 4, табл. 2). Присутність Ti-компонента приводить до зростання ефективної густини сітки для обох типів Ti-ВПС у порівнянні з вихідною ВПС, про що свідчить істотне зменшення значень M_c , яке також значно понижується при зростанні вмісту політitanоксиду. Однак для Ti-ВПС₁ значення M_c майже в 2,5–3 рази нижчі за значення M_c для Ti-ВПС₂.

Результати, одержані методом ДСК, показують, що вихідна ВПС має двофазну структуру, про що свідчить наявність двох стрибків теплоємності (ΔC_p) на температурній залежності $C_p = f(T)$, за якими визначали температуру склування складових — ПУ (T_{c1}) і ПГЕМА (T_{c2}) (табл. 3).

Теплофізичні дослідження показали, що кінетика утворення

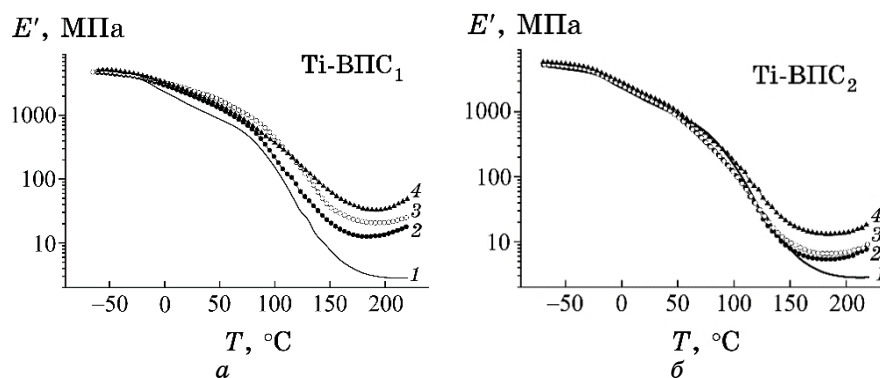


Рис. 4. Температурні залежності модуля пружності E' для вихідної ВПС (1), Ti-VPC₁ (2–4) та Ti-VPC₂ (2'–4') із вмістом ($-\text{TiO}_2-$) у 2,4 (2, 2'), 3,3 (3, 3') і 4,6 мас.% (4, 4').⁶

ТАБЛИЦЯ 3. Теплофізичні характеристики ВПС і Ti-VPC.⁷

Зразок	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	ΔC_{p1}	ΔC_{p2}
ВПС	-23,0	73,7	0,27	0,34
Ti-VPC ₁ -1	—	79,6	—	0,29
Ti-VPC ₁ -2	—	82,4	—	0,28
Ti-VPC ₁ -3	—	85,8	—	0,25
Ti-VPC ₁ -4	—	100,2	—	0,12
Ti-VPC ₂ -1	-13,8	75,1	0,21	0,19
Ti-VPC ₂ -2	-14,3	75,5	0,20	0,22
Ti-VPC ₂ -3	-14,6	75,1	0,23	0,19

Ti-компонента у складі ВПС по різному впливає на структуру Ti-VPC. Фазовий перехід ПУ-складової для зразка Ti-VPC₁-1 не ідентифікується, та система характеризується однією T_g , яка відповідає складовій ПГЕМА (на відміну від зразка Ti-VPC₂, що визначається двома температурами склування відповідно для кожної з фаз; табл. 3).

Для ряду Ti-VPC₁ при збільшенні вмісту фрагментів ($-\text{TiO}_2-$) із 2,4 до 8,0 мас.% підвищується T_{g2} з 79,6 до 100,2°C; при цьому логічно зменшується величина скачка теплоємності з 0,29 до 0,12 Дж/г°C (табл. 3), що вказує на формування більш цупкої структури.

Полімерні системи другого ряду Ti-VPC₂, як і вихідна ВПС, мають двофазну структуру, на що вказує наявність двох релаксаційних переходів на температурній залежності $C_p = f(T)$. Введення політитаноксиду у вихідну ВПС підвищує T_{g1} ПУ-фази, а T_{g2}

ПГЕМА-фази практично не змінюється (табл. 3). З підвищенням вмісту політитаноксиду значення інкремента теплоємності для ПУ- та ПГЕМА-фаз дещо зменшуються відносно вихідної ВПС. Слід відмітити нелінійний характер зміни значень стрибка теплоємності фаз у Ti-VPS_2 при збільшенні Ti -компонента. Ймовірно, що політитаноксид сприяє не тільки збільшенню цупкості ПГЕМА-фази за рахунок часткового утворення політитаноксид-оксоетилметакрилату, а й, можливо, виступає як компатибілізатор, що приводить до відсутності підвищення значення T_{g2} ПГЕМА-складової та незначного збільшення цього параметру для ПУ-складової.

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, дослідження в'язкопружних і теплофізичних властивостей явно вказує на зв'язок кінетики утворення Ti -вмісного компонента з топологічною структурою Ti -ВПС. Отже, у випадку формування Ti-VPS_1 швидка полімеризація Ti -комонера приводить до утворення густо зшитого Ti -вмісного ПГЕМА та блокування утворення ПУ-фази, в той час як при формуванні Ti-VPS_2 набагато повільніша полімеризація ГЕМА за наявності політитаноксиду сприяє утворенню більш об'ємних структур із меншою густиною полімерної сітки. Метода ДСК уможливило ідентифікувати утворення ПУ-фази в полімерних системах Ti-VPS_2 .

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. U. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **15**: 3701 (2005); 10.1039/B504269K.
2. F. Wang, Z. Luo, S., Q. Qing, and R. Li, *J. Alloys and Compounds*, **486**: 521 (2009); 10.1016/j.jallcom.2009.06.195.
3. M. Xiong, Sh. Zhou, B. You, and G. Gu, *J. Polymer Science. B: Polymer Physics*, **42**: 3682 (2004); <https://doi.org/10.1002/polb.20218>.
4. Y. S. Lipatov and T. T. Alekseeva, *Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks, Adv. Polym. Sci.*, **208**: 1 (2007).
5. Y. S. Lipatov and T. T. Alekseeva, *IPNs Around the World Science and Engineering* (1997), p. 72.
6. Y. S. Lipatov, T. T. Alekseeva, V. F. Rosovitsky, and N. V. Babkina, *Polymer Networks Blends*, **4**, No. 1: 9 (1994).
7. S. R. Jin, J. M. Widmaier, and G. C. Meyer, *Polym. for Adv. Technol.* (Ed. M. Lewin) (New York: VCH: 1988).
8. G. Bonilla, M. Martinez, A. M. Mendoza, and J.-M. Widmaier, *Eur. Polym. J.*, **42**: 2977 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.07.011>.
9. J. M. Widmaier and G. Bonilla, *Polym. Adv. Technol.*, **17**: 634 (2006); <https://doi.org/10.1002/pat>.
10. H. Kaddami, J. F. Gerard, P. Hajji, and J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**: 2701 (1999); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-)

- 4628(19990923)73:13<2701::AID-APP18>3.0.CO;2-F.
11. H. Kaddami, J. P. Pascault, and J. F. Gerard, *Polym. Eng. Sci.*, **44**: 1231 (2004); <https://doi.org/10.1002/pen.20118>.
 12. S. Trabelsi, A. Janke, R. Hassler, N. E. Zafeiropoulos, G. Fornasieri, S. Bocchini, L. Rozes, M. Stamm, J.F. Gerard, and C. Sanchez, *Macromolecules*, **38**: 6068 (2005); <https://doi.org/10.1021/ma0507239>.
 13. T. T. Alekseeva, Yu. P. Gomza, I. S. Martynyuk, V. V. Klepko, and S. D. Nesin, *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, No. 9: 136 (2013) (in Russian); <https://doi.org/10.1021/ma0507239>.
 14. T. V. Tsebrienko, *Synteza, Struktura ta Vlastyivosti Vzakopronykh Polimernykh Sitok, Shcho Mistyat Politytanoksyd, Otrymany Zol-Gel Metodom* [Synthesis, Structure and Properties of Interpenetrating Polymer Networks Containing Poly(Titanium Oxide) Obtained by Sol-Gel Method] (Thesis of Diss. for Ph. D. Chem. Sci.) (Kyiv: Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S.U.: 2017) (in Ukrainian).
 15. G. P. Gladyshev and V. A. Popov, *Radikalnaya Polimerizatsiya pri Glubokikh Stepenyakh Prevrashcheniya* [Radical Polymerization at Deep Degrees of Transformation] (Moscow: Science: 1974) (in Russian).
 16. L. E. Nilsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites* (New York: Marcel Dekker: 1974), vol. 1.
 17. K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis. A Practical Introduction* (CRC Press-Taylor & Francis Group: 2008).
 18. S. Li, A. Shah, A. J. Hsieh, R. Haghghat, S. Praveen, I. Mukherjee, E. Wei, Z. Zhang, and Y. Wei, *Polymer*, **48**: 3982 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.025>.
 19. C.-S. Wu, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **92**: 1749 (2004); <https://doi.org/10.1002/app.20135>.

*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,
48, Kharkivske Shose,
UA-02160 Kyiv, Ukraine*

¹ TABLE 1. Kinetic parameters of formation PHEMA in IPN composition, Ti-CP in Ti-IPN₁, and hybrid PHEMA/(-TiO₂)_n in Ti-IPN₂ compositions.

² Fig. 1. Kinetic curves of formation (*a*) and dependence of the reduced rate of formation (*b*) of PHEMA for initial IPNs and Ti-CP in Ti-IPN₁ compositions at various ratios HEMA/Ti(OⁱPr)₄, mole: 1—IPN; 2—Ti-IPN₁-1; 3—Ti-IPN₁-3; 4—Ti-IPN₁-4. Compositions of Ti-IPN₁ are given in Table 1.

³ Fig. 2. Kinetic curves of formation (*a*) and dependence of the reduced rate of formation (*b*) of PHEMA for initial IPNs and hybrid PHEMA/(-TiO₂)_n in Ti-IPN₂ compositions at various ratios HEMA/Ti(OⁱPr)₄, mole: 1—IPN; 2—Ti-IPN₂-1; 3—Ti-IPN₂-2; 4—Ti-IPN₂-3. Compositions of Ti-IPN₂ are given in Table 1.

⁴ TABLE 2. Viscoelastic characteristics of IPN and Ti-IPNs.

⁵ Fig. 3. Temperature dependence of the mechanical loss tanδ for initial IPN (1), Ti-IPN₁ (2–4) and Ti-IPN₂ (2'–4') with concentration of (-TiO₂): 2.4 (2, 2'), 3.3 (3, 3') and 4.6 mas.% (4, 4').

⁶ Fig. 4. Temperature dependence of the storage modulus *E'* for initial IPN (1), Ti-IPN₁ (2–4) and Ti-IPN₂ (2'–4') with concentration of (-TiO₂): 2.4 (2, 2'), 3.3 (3, 3') and 4.6 mas.% (4, 4').

⁷ TABLE 3. Thermal characteristics of IPN and Ti-IPNs.