

# Особенности вязкоупругого поведения органо-неорганических Тi-содержащих сополимеров и взаимопроникающих полимерных сеток на их основе

*Н.В. Бабкина, И.С. Мартынюк, Т.Т. Алексеева*

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

*Методом динамического механического анализа изучены особенности вязкоупругого поведения органо-неорганических сополимеров (ОНС) на основе гидроксизтилметакрилата и изопропоксид титана, а также органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана и ОНС при варьировании фрагментов  $-TiO_2-$  в полимерной цепи полигидроксизтилметакрилата. Показано, что повышение содержания фрагментов  $-TiO_2-$  приводит к увеличению плотности шивки в титансодержащих ОНС и ОН ВПС. Установлено, что густота полимерной сетки в ОН ВПС определяется также межцепными топологическими зацеплениями.*

**Ключевые слова:** органо-неорганический сополимер, органо-неорганические взаимопроникающие полимерные сетки, изопропоксид титана, вязкоупругие свойства.

## Введение.

Требования, предъявляемые к свойствам полимерных материалов, диктуют необходимость разработки новых полифункциональных соединений. В последнее десятилетие интенсивное развитие приобретает создание органо-неорганических гибридных материалов. При оптимальных условиях органо-неорганические полимеры проявляют синергетику свойств обеих фаз, таких как твердость, прочность неорганической фазы и эластичность, хорошую технологичность полимера и т. д. [1–5]. Кроме того, органо-неорганические полимерные системы обладают оптической прозрачностью в связи с небольшим размером неорганических нанодоменов. Такие материалы перспективны в качестве защитных покрытий, полимерных электролитов [2], мембран [3] для использования их в медицине, оптике [4], в микроэлектронике [5] и т. д.

При формировании органо-неорганических материалов с различной морфологией в качестве органической матрицы часто используют сетчатые полимеры, а неорганическими компонентами, как правило, являются наполнители на основе соединений Si, Ti, Sn или Al, которые диспергированы в полимере. Наиболее распространенный способ формирования органо-неорганических композитов – применение золь-гель технологии [1, 6, 7]. Этот метод обеспечивает включение неорганического компонента в органическую матрицу в мягких условиях реакции, что позволяет получать органо-неорганические материалы с

нанодисперсной неорганической фазой на молекулярном уровне. Однако, при использовании золь-гель технологии возникают проблемы, связанные с трудностями диспергирования неорганического «наполнителя» в полимерной матрице, а также с неполной завершенностью реакции конденсации функциональных групп в результате гидролиза алкоксидов металлов. Таким образом, домены неорганической фазы, образующиеся в результате золь-гель процесса, в органо-неорганической сетке могут быть полидисперсными по размерам и гетерогенными по химическому составу. Эти недостатки ухудшают свойства материала [8, 9]. Формирование органо-неорганических композитов, в которых неорганический компонент встраивается в полимерную сетку, позволяет получать материалы с более регулярной структурой.

Одним из перспективных методов модификации сетчатых полимеров является создание взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) [10, 11]. Особое внимание привлекают ВПС на основе различных модификаций полититаноксида в связи с их уникальными электрическими, оптическими и химическими свойствами [12–14]. Практическое применение гелей  $(-TiO_2-)_n$ , в частности в фотонике, сдерживается нестабильностью их свойств и отсутствием формостойкости, обуславливающей необходимость получения материалов, в которых полититаноксид находится внутри твердой органической матрицы [15]. В качестве таких матриц при синтезе нанокомпозитов распространено

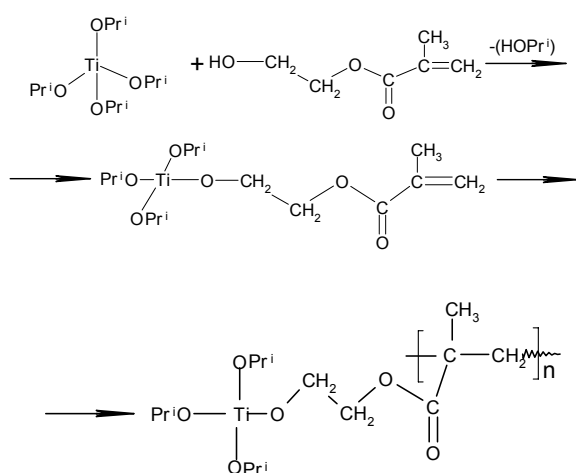
использование гидроксиэтилметакрилата или соединений на его основе [12, 14, 16, 17].

Известно, что для определения корреляций между структурой и свойствами полимерных систем весьма эффективны динамические механические исследования. Они позволяют оценить области температурных переходов, плотность сшивки для сетчатых полимеров, уровень микрофазового разделения в полимерных смесях и ряд других важных параметров [18, 19]. Изучение особенностей вязкоупругого поведения полимерных материалов позволяет охарактеризовать их структурную организацию.

Целью данной работы является изучение вязкоупругого поведения органо-неорганических сополимеров (ОНС) на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и изопропоксида титана ( $Ti(OPr^i)_4$ ), а также органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и ОНС при варьировании фрагментов  $-TiO_2-$  в полимерной цепи полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА).

**Экспериментальная часть.**

Органо-неорганические сополимеры синтезировали на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и изопропоксида титана ( $Ti(OPr^i)_4$ ) при мольном соотношении ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4 = 16/1; 12/1$  и  $8/1$  при температуре  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (14 ч) и  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (2 ч). ИК-исследования показали [20], что в результате реакции конденсации ГЭМА и  $Ti(OPr^i)_4$  образуется органо-неорганический мономер (ОНМ), радикальная полимеризация которого приводит к формированию ОНС. Предположительно схему реакции образования ОНМ и ОНС можно изобразить следующим образом (в зависимости от мольного соотношения ГЭМА и изопропоксида титана возможны замещения 1–4 изопропильных групп  $Ti(OPr^i)_4$  гидроксильными группами ГЭМА):



Органо-неорганические ВПС (ОН ВПС) получали формированием сетчатого ПУ на основе макродиизоцианата (2,4-2,6-толуилендиизоцианат и полиоксипропиленгликоль ММ 1000) и триметилпропана в качестве сшивающего агента. После 15–20 мин

перемешивания компонентов уретановой составляющей добавляли ГЭМА и  $Ti(OPr^i)_4$ . Концентрация инициатора – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) составляла 0,025 моль/л. Температура отверждения –  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (17 ч) и  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (2 ч). Соотношение ПУ/ПГЭМА в органо-неорганических ВПС составляло 30/70 % мас., а мольное соотношение ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4 = 16/1; 12/1; 8/1$  и  $4/1$ . При синтезе одновременных ВПС на основе ПУ и сополимера образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов  $-TiO_2-$  в полимерную цепь ПГЭМА [20].

Полученные пленки ОНС и ОН ВПС были изучены методом динамического механического анализа (ДМА) на релаксметре [21] при частоте вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц в интервале температур от  $-70$  до  $+250\text{ }^\circ\text{C}$ . Значения температуры стеклования ( $T_g$ ) определяли по положению максимума механических потерь ( $tg\delta_{max}$ ). Для расчета молекулярной массы отрезков цепей между узлами сшивок

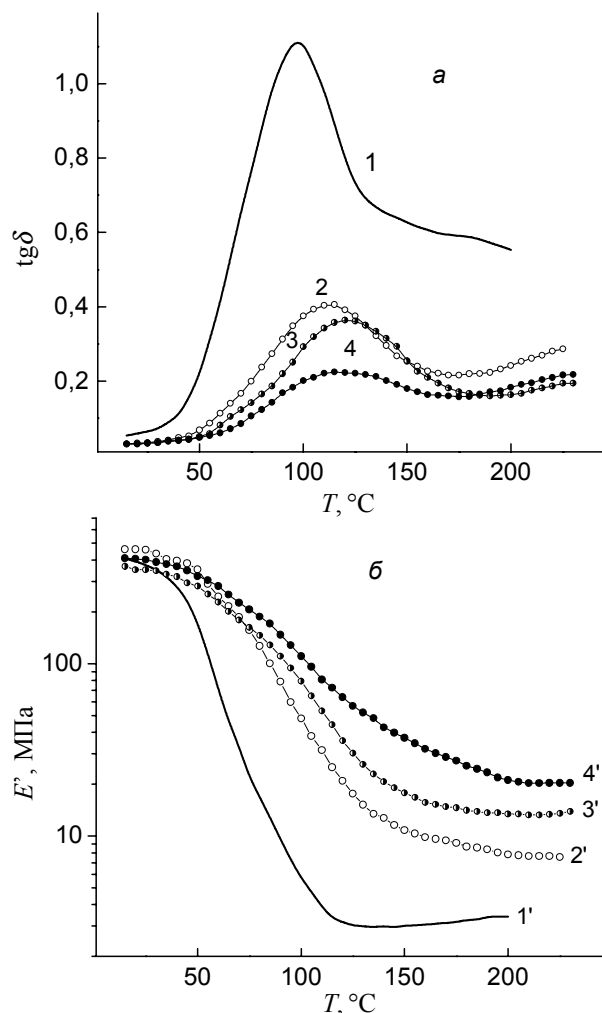


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса механических потерь (а) и динамического модуля упругости (б) для ПГЭМА (1, 1') и ОНС с соотношением ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4 = 16/1$  (2, 2'),  $12/1$  (3, 3') и  $8/1$  (4, 4')

Таблица. Вязкоупругие характеристики и значение  $M_c$  для ПУ, ПГЭМА, ОНС и ОН ВПС

Образец	Мольное соотношение ГЭМА / $Ti(OR^i)_4$	ПУ/ПГЭМА/ $TiO_2$ , % мас.	ПГЭМА/ОНС		$M_c$
			$T_c, ^\circ C$	$tg\delta_{max}$	
ПУ	-	100/0/0	-	-	6000
ПГЭМА	-	0/100/0	97	1,12	-
ОНС-1	16/1	0/96,6/3,4	110	0,41	1600
ОНС-2	12/1	0/95,7/4,3	120	0,37	960
ОНС-3	8/1	0/94,0/6,0	120	0,22	600
ОНВ-1	16/1	28,6/69,1/2,3	110	0,43	1050
ОНВ-2	12/1	29,0/67,8/3,2	140	0,43	850
ОНВ-3	8/1	28,7/66,8/4,5	140	0,31	530
ОНВ-4	4/1	27,7/64,3/8,0	140	0,20	180

( $M_c$ ) использовали уравнение высокоэластичности [22]:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_{e.з.}}$$

где:  $\rho$  – плотность полимера;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – значение абсолютной температуры;  $E_{e.з.}$  – значение равновесного модуля упругости в области плато высокоэластичности, которое определяли из температурных зависимостей динамического модуля упругости ( $E'$ ).

#### Результаты исследования и их обсуждение.

Существенное отличие вязкоупругих характеристик для ПГЭМА и титансодержащих ОНС на его основе продемонстрировано на температурных зависимостях  $tg\delta$  (рис. 1а) и  $E'$  (рис. 1б). В таблице приведены основные параметры вязкоупругих характеристик ( $T_c$ ,  $tg\delta_{max}$ ) и значения  $M_c$  для всех исследованных полимеров. Как видно из рис. 1а, для ОНС наблюдается значительное уменьшение (почти в 3 раза) интенсивности релаксационного перехода и повышение значений  $T_c$  по сравнению с соответствующими параметрами для исходного ПГЭМА (таблица), что указывает на существенное ограничение сегментальной подвижности в ОНС. При уменьшении мольного соотношения ГЭМА/ $Ti(OR^i)_4$  происходит увеличение содержания фрагментов  $-TiO_2-$  и отмечается явная тенденция уменьшения  $tg\delta_{max}$  и повышения  $T_c$  (рис. 1а, кривые 2–4), что может быть вызвано ограничением сегментальной подвижности полимерных цепей и увеличением плотности сшивки в результате увеличения количества узлов  $-TiO_2-$  в образующейся пространственной сетке ОНС [20]. О значительном увеличении плотности сшивки в ОНС при увеличении количества фрагментов  $-TiO_2-$  свидетельствует также уменьшение значений  $M_c$  с уменьшением мольного соотношения ГЭМА/ $Ti(OR^i)_4$  (таблица). Установлено, что повышение содержания  $Ti(OR^i)_4$  в пересчете на  $TiO_2$ , с 3,4 % мас. (ОНС-1) до 6,0 % мас. (ОНС-3) приводит к уменьшению значений  $M_c$  более чем в 2,5 раза.

Распространенным способом расширения эксплуатационных возможностей полимерных систем является формирование смесей на основе полимеров,

отличающихся гибкостью полимерных цепей и имеющих различные  $T_c$ . 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

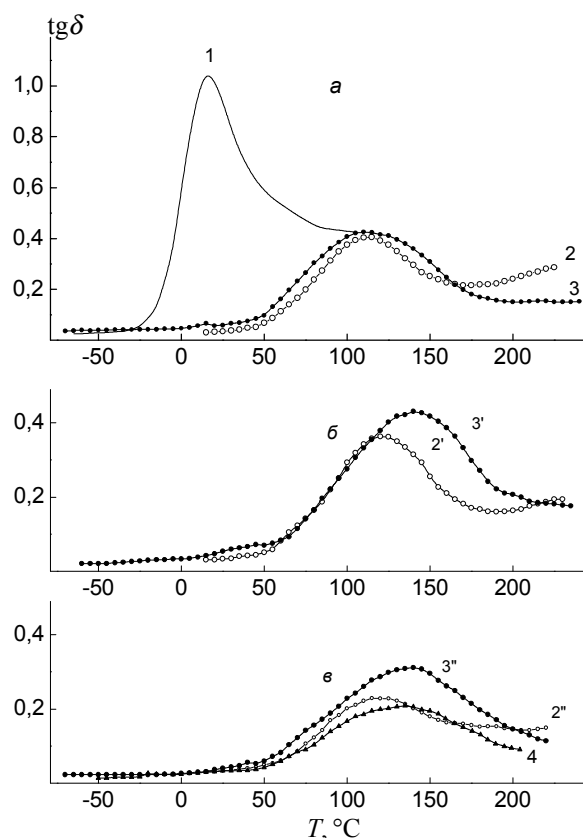


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса механических потерь для ПУ (1), ОНС (2, 2', 2''), ОН ВПС (3, 3', 3'') при соотношении ГЭМА/ $Ti(OR^i)_4 = 16/1$  (а); 12/1 (б); 8/1 (в) и ОН ВПС при соотношении ГЭМА/ $Ti(OR^i)_4 = 4/1$  (д)

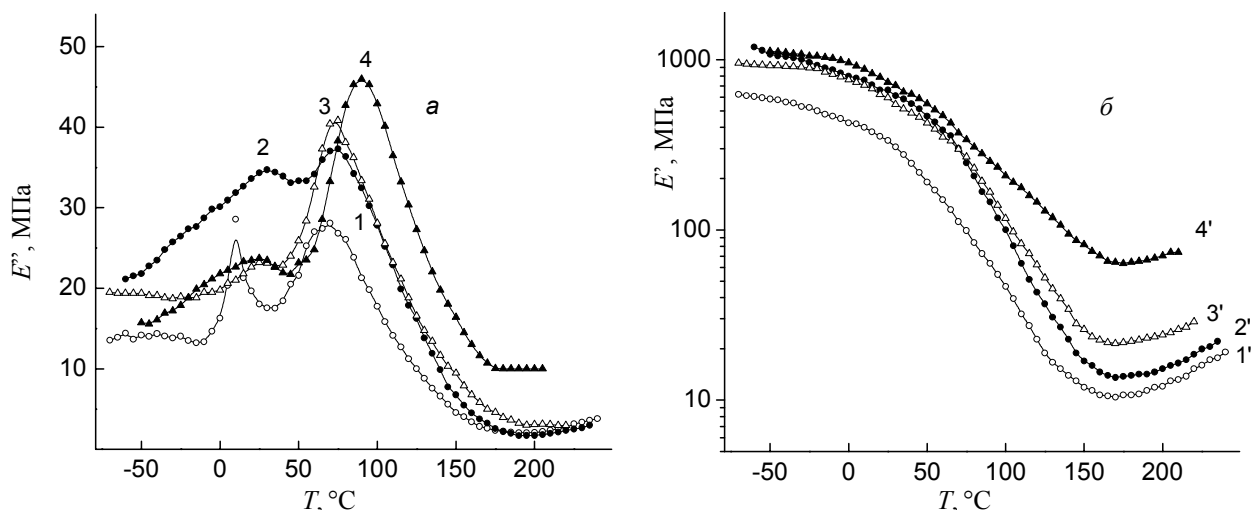


Рис. 3. Температурные зависимости модуля потерь (а) и динамического модуля упругости (б) для ОН ВПС при соотношении ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4$  = 16/1 (1, 1'), 12/1 (2, 2'), 8/1 (3, 3') и 4/1 (4, 4')

компонентов [23]. В данной работе исследованы вязкоупругие свойства ОН ВПС на основе сетчатого полиуретана и ОНС при варьировании фрагментов  $-TiO_2-$  в полимерной цепи ПГЭМА.

На рис. 2 представлены температурные зависимости  $tg\delta$  для сетчатого ПУ (кривая 1), ОНС (кривые 2, 2', 2'') с мольным соотношением  $ГЭМА/Ti(OPr^i)_4 = 16/1$  (а); 12/1 (б); 8/1 (в) и ОН ВПС (в таблице обозначено ОНВ) на их основе (кривые 3, 3', 3''). На рис. 2б также показана зависимость  $tg\delta(T)$  для ОНВ на основе ОНС с соотношением  $ГЭМА/Ti(OPr^i)_4 = 4/1$  (кривая 4). В таблице приведены составы ОН ВПС и их вязкоупругие характеристики. Из рис. 2 видно, что сетчатый ПУ имеет интенсивный релаксационный переход и при  $T_c = 15^\circ C$  (кривая 1), который отсутствует для ОН ВПС, доля ПУ в которых составляет около 30 % мас. Присутствие даже минимального количества фрагментов  $-TiO_2-$  в сополимерной составляющей ОНВ-1 (2,3 % мас.) в значительной мере подавляет сегментальную подвижность ПУ фазы (рис. 2а, кривая 3). Однако для всех ОН ВПС наблюдается один широкий релаксационный переход, соответствующий сополимерной составляющей.

Установлено, что при соотношении  $ГЭМА/Ti(OPr^i)_4 = 16/1$   $T_c$  для сополимерной составляющей в образце ОНВ-1 и  $T_c$  для ОНС-1 совпадают (рис. 2а, таблица). Однако, при меньших соотношениях ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4$  для сополимерной составляющей в ОНВ-2 и ОНВ-3 наблюдаются расширение релаксационного перехода и существенное повышение  $T_c$  по сравнению с соответствующими характеристиками для ОНС-2 и ОНС-3 (рис. 2б, в), что может быть связано с повышением гетерогенности фазы сополимера и ограничением сегментальной подвижности вследствие увеличения содержания фрагментов  $-TiO_2-$ .

Следует также отметить нелинейный характер изменения значений  $T_c$  для сополимерной составляющей

ОН ВПС при увеличении содержания  $Ti$ -компонента (рис. 2, таблица). Повышение содержания фрагментов  $-TiO_2-$  в ОН ВПС при увеличении содержания  $TiO_2$  с 2,3 до 3,2 % мас. приводит к увеличению  $T_c$  для ОНС составляющей на  $30^\circ C$ . Однако, при дальнейшем увеличении содержания  $Ti$ -содержащего сополимера значение  $T_c$  не изменяется, но наблюдается значительное снижение высоты  $tg\delta_{max}$ . Расширение и снижение интенсивности релаксационного максимума при повышении содержания неорганического компонента, наблюдаемое для гибридных наноструктурированных систем, обычно связывают с образованием густой неорганической сетки, препятствующей сегментальной подвижности полимерных цепей [12, 13, 16].

Для всех ОН ВПС на температурных зависимостях модуля потерь ( $E''$ ) проявляется релаксационный переход, который соответствует ПУ фазе (рис. 3а),

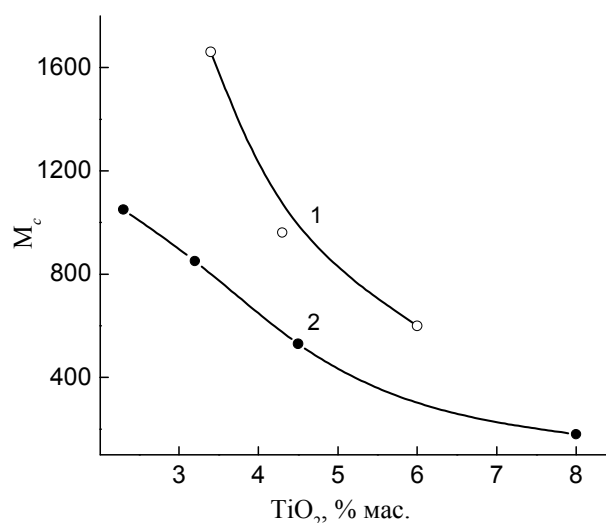


Рис. 4. Зависимость  $T_c$  от содержания изопропоксида титана (в пересчете на  $TiO_2$ ) для ОНС (1) и ОН ВПС (2)

отсутствующий на температурных зависимостях  $\text{tg } \delta$  (рис. 2). Наличие двух релаксационных переходов позволяет утверждать, что ОН ВПС при содержании ПУ ~30 % мас. являются двухфазными системами. На рис. 3 показано, что при увеличении концентрации Ti-содержащего компонента релаксационные переходы, соответствующие как фазе ПУ, так и фазе сополимера, сдвигаются в сторону более высоких температур, что свидетельствует об ограничении подвижности в каждой из фаз ОН ВПС при увеличении содержания фрагментов  $-\text{TiO}_2-$ .

На температурных зависимостях  $E'$  показано, что уменьшение соотношения ГЕМА/ $\text{Ti}(\text{OPr})_4$  приводит к увеличению  $E'_{\text{в.э.}}$  для ОН ВПС (рис. 3б). Соответствующее уменьшение рассчитанных по уравнению высокоэластичности значений  $M_c$  свидетельствует о существенном увеличении эффективной плотности сшивки в ОН ВПС при повышении содержания фрагментов  $-\text{TiO}_2-$ . Из рис. 4 видно, что с увеличением содержания  $\text{TiO}_2$  уменьшается значение  $M_c$  как для ОНС (кривая 1), так и для ОН ВПС (кривая 2), однако,

при одном и том же содержании  $\text{TiO}_2$  значения  $M_c$  для ОНВ в 2 раза ниже, чем для ОНС. Это означает, что эффективная плотность сшивки в ОН ВПС, содержащей всего 30 % мас. ПУ, значительно выше, чем в ОНС, несмотря на то, что полиуретановая сетка имеет низкую плотность сшивки ( $M_c=6000$ ). Вероятно, плотность полимерной сетки в ОН ВПС на основе ПУ и титансодержащего сополимера определяется как количеством химических сшивок, так и в значительной мере топологическими зацеплениями между макроцепями.

Таким образом, на основании динамических механических исследований установлено, что повышение содержания фрагментов  $-\text{TiO}_2-$  приводит к существенному увеличению плотности сшивки в титансодержащих сополимерах, а также в органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сетках на их основе. Густота пространственной полимерной сетки в ОН ВПС в значительной мере определяется также межцепными топологическими зацеплениями.

## Литература

1. Шилова О.А., Шилов В.В. // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. – 2003. – **1**, № 1. – С.9 - 84.
2. Mammeri F., Rozes L., Bourhis E. Le et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – **26**, N 3. – P.223-360.
3. Yang Y., Wang P. // *Polymer* – 2006. – **47**, N 8. – P. 2683-2688.
4. Jiang H., Kakkar A.K. // *Adv. Mater.* – 1998. – **10**, N 2 – P.1093 - 1097.
5. Cho J.W., Sul K.I. // *Polymer* – 2001. – **42**, N 2. – P. 727-736.
6. Brincker C.J., Scherer G.W. *Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. – San Diego: Academic Press, 1990. – 909 p.
7. Ogoshi T., Chujo Y. // *Composite Interfaces* – 2005. – **11**, N 8-9. – P.539-566.
8. Bonilla G., Martinez M., Mendoza A. M., Widmaier J.-M. // *Europ. Polymer J.* – 2006. – **42**. – P. 2977-2986.
9. Widmaier J.M., Bonilla G. // *Polym. Adv. Technol.* – 2006. – **17**. – P. 634-640.
10. Сперлинг Л. *Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы*. – М.: Мир, 1984. – 328 с.
11. Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М. *Взаимопроникающие полимерные сетки*. – Киев: Наук. думка, 1979. – 159 с.
12. Trabelsi S., Janke A., Hassler R. et al. // *Macromolecules*. – 2005. – **38**. – P. 6068-6078.
13. Wu C.S. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – **92**. – P. 1749–1757.
14. Yeh J.-M., Weng C.-J., Huang H.-Y. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – **94**. – P. 400–405.
15. Sanchez C., Soler-Illia A. A., Ribot F. et al. // *Chem. Mater.* – 2001. – **13**, N10. – P.3061–3083.
16. Li S., Shah A., Hsieh A. J. et al. // *Polymer*. – 2007. – **48**. – P. 3982-3989.
17. Huang S.L., Chin W.K., Yang W.P. // *Polymer*. – 2005. – **46**. – P. 1865 – 1877.
18. Нильсен Л. *Механические свойства полимеров и их композиций*. – М.: Химия, 1978. – 310 с.
19. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. *Полимерные смеси и композиты*. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
20. Алексева Т.Т., Менжерес Г.Я., Мартынюк И.С., Остаюк С.М. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2012. – № 3. – С. 54-59.
21. Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В. *Частотный релаксометр с автоматическим измерением фазового угла*. / В кн. *Физические методы исследования полимеров*. – К.: Наук. думка, 1981. – С.85–93.
22. Перепечко И.И. *Введение в физику полимеров*. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
23. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T. *Phase-separated interpenetrating polymer networks*. – Springer: Berlin Heidelberg New York, *Advances in Polymer Sci.*, 2007. – **208**. – 234 p.

Поступила в редакцию 12 марта 2013 г.

## Особливості в'язкопружної поведінки органо-неорганічних Ті-вмісних кополімерів і взаємопроникних полімерних сіток на їх основі

Н.В. Бабкіна, І.С. Мартинюк, Т.Т. Алексеєва

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

*Методом динамічного механічного аналізу вивчено особливості в'язкопружної поведінки органо-неорганічних кополімерів (ОНК) на основі гідроксіетилметакрилату і ізопропоксиду титану (Ti(OPri)<sub>4</sub>), а також органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток (ОН ВПС) на основі сітчастого поліуретану та ОНК при варіюванні фрагментів –TiO<sub>2</sub>– в полімерному ланцюзі полігідроксіетилметакрилату. Показано, що підвищення вмісту фрагментів –TiO<sub>2</sub>– приводить до збільшення густини зшивання в титаньмісних ОНК та ОН ВПС. Встановлено, що густина полімерної сітки в ОН ВПС визначається також міжланцюговими топологічними зачепленнями.*

**Ключові слова:** органо-неорганічний кополімер, органо-неорганічні взаємопроникні полімерні сітки, ізопропоксид титану, в'язкопружні властивості.

## Peculiarities of viscoelastic behavior of organic-inorganic Ti-containing copolymers and based on interpenetrating polymer networks

N.V. Babkina, I.S. Martynyuk, T.T. Alekseeva

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

*Peculiarities of viscoelastic behavior of the organo-inorganic copolymers (OIC) based on hydroxyethylmethacrylate and titanium isopropoxide (Ti(OPri)<sub>4</sub>), and also organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPN) based on crosslinked polyurethane and OIC at a variation of fragments – TiO<sub>2</sub>– in a polymeric chain of polyhydroxyethylmethacrylate were studied by the method of the dynamic mechanical analysis. It was shown that increase of the content of fragments –TiO<sub>2</sub>– leads to increase in density of a crosslinking in titanium-containing OIC and OI IPN. It was established that density of polymer network in organic-inorganic IPN is defined by also internet topological entanglements.*

**Keywords:** organic-inorganic copolymer, organic-inorganic interpenetrating polymer networks, titanium isopropoxide, viscoelastic properties.