

УДК 541.64:542.952

Вязкоупругие свойства органо-неорганических ВПС на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом

Н.В. Бабкина, Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева

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

Изучены вязкоупругие свойства органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана (ПУ), полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) и полититаноксида $(-TiO_2-)_n$, полученного золь-гель методом в среде полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) при использовании различных мольных соотношений изопропоксида титана $(Ti(OPr^i)_4)$ и воды. Показано, что фазовая структура ОН ВПС зависит как от содержания $(-TiO_2-)_n$, так и от его топологической структуры, которая определяется условиями золь-гель синтеза. Увеличение содержания $(-TiO_2-)_n$ повышает совместимость компонентов в ОН ВПС. Обнаружено, что при содержании 1,34 % мас. $(-TiO_2-)_n$ органо-неорганическая гибридная полимерная система характеризуется единственным релаксационным переходом, положение и ширина которого существенным образом зависят от структуры $(-TiO_2-)_n$. Показано, что плотность сшивки в ОН ВПС также определяется содержанием и топологией структуры $(-TiO_2-)_n$.

Ключевые слова: органо-неорганические взаимопроникающие полимерные сетки, полититаноксид, золь-гель процесс, вязкоупругие свойства, совместимость.

Введение.

В последнее десятилетие актуальным является синтез и исследование полимерных материалов, обладающих набором необходимых физико-химических свойств, достигаемых путем модификации органических полимеров неорганическими макродисперсными наполнителями или наноразмерными объектами. Такие гибридные материалы проявляют синергизм свойств исходных компонентов, отличаются повышенной механической прочностью и термостабильностью, обладают хорошими термохимическими, реологическими и оптическими свойствами [1]. 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. Особое внимание привлекают органо-неорганические материалы на основе различных модификаций титана в связи с их уникальными термическими, оптическими и фотокаталитическими свойствами [2–6].

Создание новых материалов предполагает также исследование характеристик, которые определяют фазовую структуру, термические режимы применения, стабильность и прочность. Динамические механические исследования являются одним из эффективных

методов изучения вязкоупругого поведения полимеров для получения корреляции между структурой и свойствами [7, 8]. По результатам исследования вязкоупругих характеристик можно определить области температурных переходов, температуру стеклования (T_g), оценить плотность сшивки для сетчатых полимеров, уровень микрофазового разделения в полимерных смесях и ряд других важных параметров, которые определяют условия эксплуатации полимерного материала.

Фазовая структура и свойства органо-неорганических нанокмозитов в значительной мере зависят от содержания нанонаполнителя и его распределения в органической матрице. В работе [9] показано, что для нанокмозитов на основе полиуретана и диоксида титана, синтезированных *in situ* полимеризацией на основе поликапролактондиола и 1,6-диизоцианата в присутствии TiO_2 , увеличение содержания TiO_2 приводит к росту динамического модуля упругости (E') и повышению T_g , что авторы связывают с уменьшением подвижности полимерных сегментов из-за присутствия нанонаполнителя [10]. Однако при содержании TiO_2 выше 5 % мас. повышается хрупкость образцов из-за значительной степени агломерации неорганического компонента. Trabelsi с сотрудниками также показали [3], что увеличение E' и повышение плотности сшивки

в полимерной системе на основе органической матрицы, содержащей Ti-оксо-кластеры, происходит при увеличении их концентрации до определенного критического значения, выше которого агрегация неорганического компонента препятствует включению нанокластеров в полимерную сеть.

Компоненты гибридных органо-неорганических систем могут быть связаны между собой с помощью как химических, так и физических взаимодействий [11]. Природа взаимодействия между компонентами влияет и на вязкоупругие свойства полимерных композиций. В работе [12] была рассмотрена органо-неорганическая полимерная композиция, в которой коллоидные частицы кремния, содержащие гидроксильные группы, были привиты к винильным мономерам, содержащим изоцианатные группы, с последующим диспергированием их в 2-гидроксиэтилметакрилате и дальнейшей радикальной сополимеризацией мономеров, а также система, в которой коллоидные частицы кремния были диспергированы в предварительно полученном уретандиметакрилате без химического взаимодействия с последним. Было отмечено, что при одинаковом содержании неорганического компонента в полимерной матрице значение E' для образцов в случае химического взаимодействия между органической и неорганической фазой в 1,5 раза выше, чем в случае физического.

Исследование вязкоупругих свойств органо-неорганических сополимеров (ОНС) на основе гидроксизетилметакрилата (ГЭМА) и $Ti(OR^i)_4$, а также органо-неорганических взаимопроникающих сеток (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана и ОНС при варьировании числа фрагментов $(-TiO_2-)$ в полимерной цепи показало [13], что в присутствии неорганического компонента образуется сетчатая структура полигидроксизетилметакрилата (ПГЭМА), где $-TiO_2-$ фрагменты являются узлами шивки. Это приводит к значительному увеличению плотности шивки и межцепным топологическим зацеплениям как в титансодержащих сополимерах, так и в ОН ВПС, вследствие чего происходит возрастание значения E' . Увеличение содержания неорганического компонента в гибридных полимерных системах может приводить к образованию густой неорганической сетки, которая препятствует сегментальной подвижности полимерных цепей [14, 15].

Наиболее распространенным способом формирования органо-неорганических композитов является применение золь-гель технологии [16–18]. Широкое применение золь-гель синтеза при получении органо-неорганических гибридных систем является следствием ряда его преимуществ по сравнению с традиционным путём получения материалов. Это прежде всего легкость очистки исходных компонентов, возможность низкотемпературного ведения процесса, высокая степень гомогенности в мультикомпонентной системе, а также возможность получения таких некристалличес-

ких систем, синтез которых традиционным методом приводит либо к разделению фаз, либо к кристаллизации [15–20]. Золь-гель процесс включает гидролиз и поликонденсацию прекурсора (алкоксида металла) с последующим формированием геля, который образует кристаллическую сетчатую структуру после температурной обработки. Обычно процесс гидролиза алкоксида металла состоит в прибавлении требуемого количества воды в виде разбавленного раствора в спирте к раствору алкоксида в том же спирте. В работе [21] показано, что структура полититаноксида существенным образом зависит от соотношения изопророксида титана $(Ti(OR^i)_4)$ и воды в процессе золь-гель синтеза, и предполагается, что при мольном соотношении $H_2O:Ti(OR^i)_4 \leq 1$ образуется линейный полититаноксид, а при мольном соотношении $H_2O:Ti(OR^i)_4 \geq 1$ формируются разветвленные структуры. Таким образом, различная топология образующихся структур $(-TiO_2-)_n$ [22] может оказывать влияние и на фазовую структуру титансодержащих ОН ВПС.

Целью данной работы является исследование влияния содержания неорганического компонента на вязкоупругое поведение органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана, полигидроксизетилметакрилата и полититаноксида, образующегося золь-гель методом при различном соотношении изопророксида титана и воды.

Экспериментальная часть.

На основе изопророксида титана был получен гель полититаноксида $(-TiO_2-)_n$ реакцией гидролиз-конденсация в среде полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) с ММ 1000. В качестве катализатора реакции гидролиза использовали 0,1 N соляную кислоту. Золь тщательно перемешивали на протяжении 3-х часов до полной гомогенизации и на сутки оставляли до завершения поликонденсации гидролизированных Ti-OH-групп с образованием Ti-O-Ti-связей. После чего гель вакуумировали при температуре 85 °С и остаточном давлении 2 мм рт. ст. для удаления побочных продуктов реакций гидролиз-поликонденсации (воды и изопроропилового спирта). В результате были получены стабильные прозрачные гели. Реакции, по которым протекает золь-гель синтез, приведены в работе [22]. Начальная концентрация $Ti(OR^i)_4$ в ПОПГ была 0,5; 2,0; 5,0 и 10,0 % мас., что в пересчете на TiO_2 составляет 0,14; 0,56; 1,40 и 2,80 % мас. соответственно. Мольное соотношение $Ti(OR^i)_4:H_2O$ составляло 1:1 и 1:2.

На основе геля полититаноксида, образованного в среде ПОПГ, и 2,4-2,6-толуилдиизоцианата (ТДИ) получали титансодержащую уретановую составляющую ВПС. Для формирования ОН ВПС к полученной титансодержащей уретановой составляющей добавляли триметилпропан (ТМП) в качестве сшивающего агента и 2-гидроксизетилметакрилат с предварительно растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации 2,2-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН),

концентрация которого составляла 0,025 моль/л. Реакционную смесь заливали между стекол в герметические формы с последующей полимеризацией при температуре 60 °С (20 ч) и 100 °С (2,5 ч). Исходные взаимопроницающие полимерные сетки (ВПС) получали на основе полиуретана (ПУ) и полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) в отсутствие полититаноксида. Соотношение компонентов ПУ/ПГЭМА в ВПС и ОН ВПС составляло 70/30 % мас. Более подробно характеристика исходных материалов и синтез ОН ВПС приведены в работе [22].

Вязкоупругие характеристики образцов исследовали методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе TA Instruments DMA Q800. Измерения тангенса механических потерь ($\text{tg}\delta$) и динамического модуля упругости (E') проводили в режиме деформации растяжения при частоте вынужденных синусоидальных колебаний 10 Гц в диапазоне температур от -70 до +250 °С со скоростью нагрева 2 град/мин.

Значения T_c определяли из температурных зависимостей механических потерь по положению максимума $\text{tg}\delta$. Для расчета молекулярной массы отрезков цепей между узлами сшивок (M_c) использовали уравнение:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_\infty},$$

где: ρ – плотность полимера; R – универсальная газовая постоянная; T – значение абсолютной температуры, а E_∞ – значение равновесного модуля упругости в области плато высокоэластичности. Значение E_∞ определяли из температурных зависимостей динамического модуля упругости.

Результаты исследований и их обсуждение.

Для изучения влияния неорганической составляющей на структуру гибридных полимерных смесей

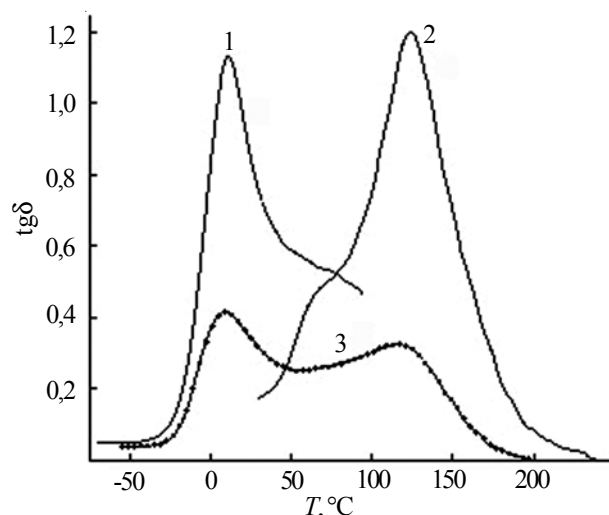


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для ПУ (1); ПГЭМА (2) и ВПС ПУ/ПГЭМА при соотношении компонентов, равном 70/30 % мас. (3)

проведен сравнительный анализ вязкоупругих характеристик для исходных компонентов (ПУ и ПГЭМА), ВПС на их основе и ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА/(-TiO₂-)_n.

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости тангенса механических потерь ($\text{tg}\delta$) и динамического модуля упругости (E') для ПУ, ПГЭМА и ВПС с соотношением компонентов ПУ/ПГЭМА 70/30 % мас. Параметры релаксационных переходов (T_c и $\text{tg}\delta_{\text{max}}$) и значения M_c приведены в табл. 1. Для ПГЭМА кроме основного α -перехода на зависимости $\text{tg}\delta(T)$ также отмечается плечо в области 60–70 °С, соответствующее β -переходу, наличие которого характерно для многих акрилатных полимеров [23]. Как показано на рис. 1, для ВПС наблюдаются два релаксационных перехода (кривая 3) с T_c , практически не отличающимися от таковых для исходных компонентов (табл. 1), что свидетельствует о том, что данная ВПС является двухфазной системой. Однако существенное снижение интенсивности релаксационного перехода для каждой из фаз в ВПС (кривая 3) относительно высоты максимума $\text{tg}\delta$ для соответствующих исходных компонентов (кривые 1 и 2) может быть обусловлено блокированием подвижности значительной доли релаксаторов в обеих фазах в результате молекулярного смешения компонентов.

О высокой степени смешения компонентов в ВПС свидетельствует и пологий вид температурной зависимости E' (рис. 2) вместо резкого падения модуля упругости в области перехода, характерного для несовместимой двухфазной системы [8]. Существенное повышение равновесного значения E_∞ (значение модуля упругости в области высокоэластичности) для ВПС относительно соответствующих значений для исходных компонентов свидетельствует, что плотность сетки в ВПС ПУ/ПГЭМА определяется не только химическими узлами сшивки, но и в значительной степени топологическими зацеплениями.

Анализ вязкоупругих характеристик показывает, что фазовая структура ОН ВПС отличается от фазовой структуры ВПС (рис. 3–6) и существенным образом

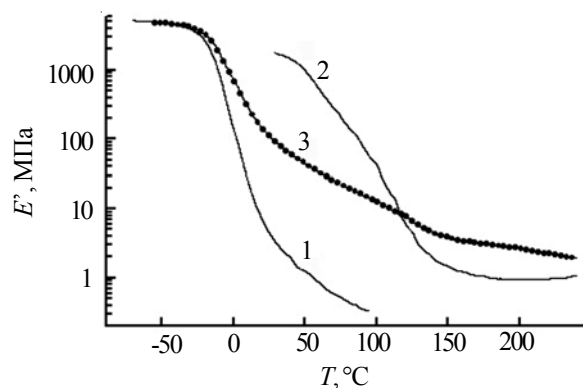


Рис. 2. Температурные зависимости E' для ПУ (1), ПГЭМА (2) и ВПС ПУ/ПГЭМА при соотношении компонентов, равном 70/30 % мас. (3)

Таблица 1. Вязкоупругие свойства ПУ, ПГЭМА, ВПС и ОН ВПС при мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 : \text{H}_2\text{O}$, равном 1 : 1

Образец	ПУ/ПГЭМА $/(-\text{TiO}_2)_n$, % мас.	Содержание $(-\text{TiO}_2)_n$ в ПОПГ, % мас.	T_{c1} , °C	$\text{tg}\delta_{\text{max1}}$	T_{c2} , °C	$\text{tg}\delta_{\text{max2}}$	M_c
ПУ	100/0/0	-	10	1,12	-	-	-
ПГЭМА	0/100/0	-	-	-	124	1,19	-
ВПС	70/30/0	-	8	0,41	120	0,32	4300
ОНВ-1	69,96/29,98/0,06	0,14	14	0,40	95	0,34	4350
ОНВ-2	69,83/29,90/0,27	0,56	16	0,36	117	0,42	6500
ОНВ-3	69,55/29,78/0,67	1,4	5 (плечо)	0,36	70	0,51	7700
ОНВ-4	69,08/29,58/1,34	2,8	9 (плечо)	0,34	74	0,52	7200

зависит от условий образования и содержания поли-титаноксида. На рис. 3 представлены температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для ОН ВПС с различным содержанием $(-\text{TiO}_2)_n$, полученного при мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 : \text{H}_2\text{O}$, равном 1:1. Согласно работе [21], при таком соотношении изопропоксида титана и воды формируется линейная структура $(-\text{TiO}_2)_n$. Обнаружено, что уже при содержании 0,06 % мас. $(-\text{TiO}_2)_n$ в образце ОНВ-1 происходит заметное смещение температур стеклования для каждой из составляющих фаз (кривая 2) относительно соответствующих T_c для ВПС (кривая 1). Повышение T_{c1} титансодержащей ПУ-фазы и существенное снижение T_{c2} для ПГЭМА-составляющей (табл. 1) свидетельствует об увеличении совместности компонентов в ОНВ-1 [24, 25]. Последующее увеличение содержания $(-\text{TiO}_2)_n$ до 0,27 % мас. (ОНВ-2) также сопровождается повышением T_{c1} и уменьшением $\text{tg}\delta_{\text{max1}}$ (кривая 3), что указывает на дальнейшее ограничение подвижности в титансодержащей ПУ-фазе. В то же время T_{c2} в ОНВ-2 практически совпадает с T_{c2} в ВПС, однако интенсивность релаксационного перехода фазы ПГЭМА в ОНВ-2 значительно выше, чем в ВПС (табл. 1). Для ОНВ-1 и ОНВ-2 также наблюдается существенное повышение уровня механических

потерь в области между релаксационными переходами для обеих фаз (рис. 3, кривые 2 и 3) относительно соответствующих значений для ВПС (кривая 1), что указывает на увеличение доли межфазной области в ОНВПС.

Увеличение содержания $(-\text{TiO}_2)_n$ до 0,67 % мас. (ОНВ-3) приводит к формированию органо-неорганического композиционного материала с одним широким релаксационным переходом с T_c вблизи 70 °C (рис. 3, кривая 4), и при повышении концентрации $(-\text{TiO}_2)_n$ до 1,34 % мас. (ОНВ-4) вид температурной зависимости $\text{tg}\delta$ (кривая 5) не изменяется. Несимметричность релаксационного перехода и проявление на зависимостях $\text{tg}\delta(T)$ небольшого плеча в области температур от 0 до 10 °C, связанного, по-видимому, с сегментальной подвижностью в титансодержащей ПУ-фазе, не позволяет утверждать, что ОНВ-3 и ОНВ-4 являются полностью совместимыми полимерными системами. Однако, наличие единственного перехода для многокомпонентной системы свидетельствует о высоком уровне совместности формирующихся компонентов и образующихся структур [24, 25].

Таким образом, при синтезе ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА $(-\text{TiO}_2)_n$ повышение концентрации

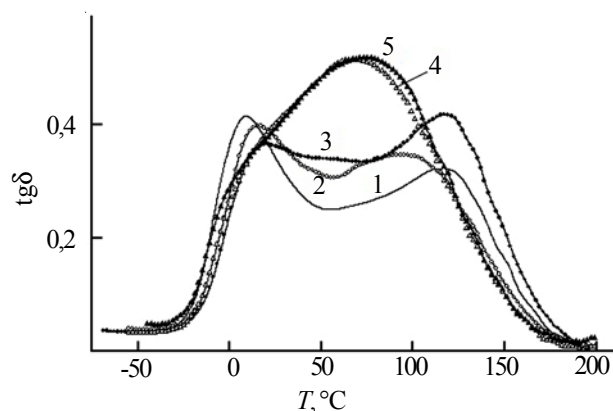


Рис. 3. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для ОН ВПС с содержанием $(-\text{TiO}_2)_n$: 1: 0 (1); 0,06 (2); 0,27 (3); 0,67 (4) и 1,34 % мас. (5). Мольное соотношение $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:1$

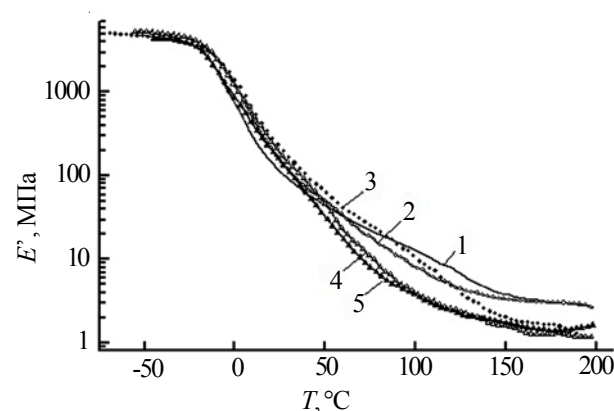


Рис. 4. Температурные зависимости E' для ОН ВПС с содержанием $(-\text{TiO}_2)_n$: 0 (1); 0,06 (2); 0,27 (3); 0,67 (4) и 1,34 % мас. (5). Мольное соотношение $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:1$

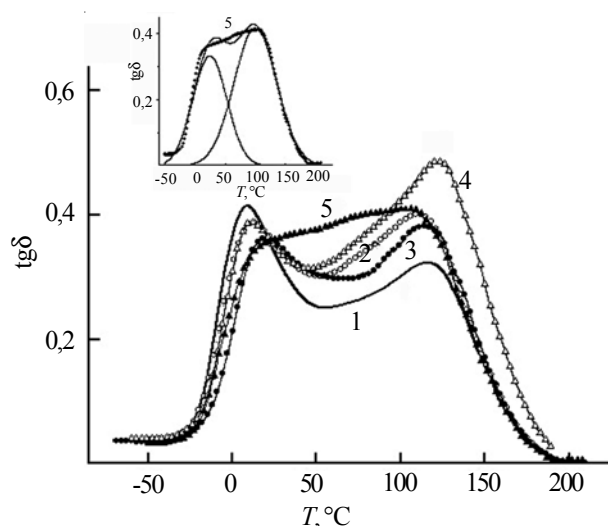


Рис. 5. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для ОН ВПС с содержанием $(-\text{TiO}_2)_n$: 0 (1); 0,06 (2); 0,27 (3); 0,67 (4) и 1,34 % мас. (5). Мольное соотношение $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:2$. Для кривой 5 отдельно приведено разложение экспериментальной кривой $\text{tg}\delta$ с помощью функции Гаусса

$(-\text{TiO}_2)_n$ в пределах от 0,06 до 0,67 % мас. приводит к изменению фазовой морфологии полимерной системы от явно двухфазной, характеризующейся двумя четко выраженными переходами механических потерь (ОНВ-1 и ОНВ-2), до системы с одним широким релаксационным переходом (ОНВ-3), который сохраняется и при дальнейшем повышении содержания полититаноксида (ОНВ-4). Причиной таких изменений могут быть как химические, так и физические взаимодействия, возникающие в процессе формирования ОН ВПС. Так, в процессе образования геля $(-\text{TiO}_2)_n$ происходит частичное взаимодействие алкоксидных групп в молекуле $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ с гидроксильными группами ПОПГ [22], в результате чего могут формироваться привитые структуры. Присутствие геля $(-\text{TiO}_2)_n$ и привитых структур ограничивает сегментальную подвижность в титансодержащей ПУ-фазе, что приводит к повышению T_{c1} и уменьшению $\text{tg}\delta_{\text{max1}}$ (табл. 1). Причиной компатибилизации между фазами титансодержащего ПУ и ПГЭМА может быть как образование прививок в результате обменных реакций непрогидролизованых групп полититаноксида и гидроксильных групп ГЭМА [26], а также комплексообразование за счет донорно-accep-

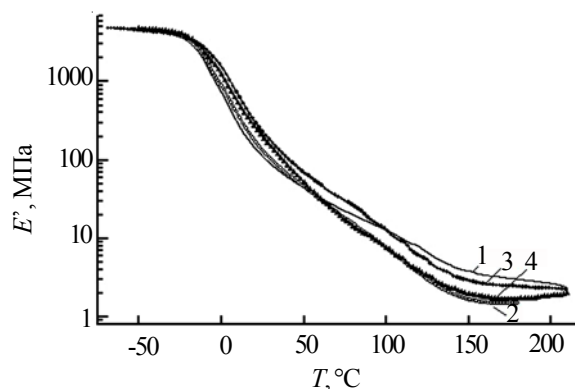


Рис. 6. Температурные зависимости E' для ОН ВПС с содержанием $(-\text{TiO}_2)_n$: 0 (1); 0,06 (2); 0,27 (3); 0,67 (4) и 1,34 % мас. (5). Мольное соотношение $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 : \text{H}_2\text{O} = 1:2$

торных связей между атомом Ti и $\text{C}=\text{O}$ -группой ГЭМА [22].

Изменение фазовой структуры в титансодержащих ОН ВПС по сравнению с ВПС подобного состава приводит к повышению модуля упругости (рис. 4) вблизи комнатной температуры (от 20 до 30 °C) и уменьшению значений E' для ОНВ-3, ОНВ-4 выше 50 °C (кривые 4, 5), а для ОНВ-1, ОНВ-2 выше 100 °C (кривые 2, 3). Для ОН ВПС с содержанием $(-\text{TiO}_2)_n$ от 0,27 до 1,34 % мас. наблюдается существенное уменьшение E' в области равновесного состояния выше 150 °C (кривые 3–5), а рассчитанные значения M_c существенно выше, чем для ВПС и ОН ВПС с наименьшей концентрацией полититаноксида 0,06 % мас. (табл. 1). Это свидетельствует о значительном уменьшении плотности сшивки в титансодержащих ОН ВПС с концентрацией $(-\text{TiO}_2)_n$ выше 0,06 % мас. Таким образом, образующиеся в процессе формирования ОН ВПС титансодержащие структуры приводят к формированию более дефектной сетки.

На рис. 5 приведены температурные зависимости $\text{tg}\delta$ для ОН ВПС, полученных на основе уретанового преполимера, содержащего полититаноксид, сформированный в результате процесса при мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 : \text{H}_2\text{O}$, равном 1:2, т.е. когда $(-\text{TiO}_2)_n$ может образовывать разветвленные структуры [21]. Составы ОН ВПС, значения T_c и M_c приведены в табл. 2. Показано, что ОН ВПС с содержанием $(-\text{TiO}_2)_n$ 0,06 % мас. (ОНВ-5), 0,27 % мас. (ОНВ-6) и

Таблица 2. Вязкоупругие свойства ОН ВПС при мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 : \text{H}_2\text{O}$, равном 1 : 2

Образец	ПУ/ПГЭМА / $(-\text{TiO}_2)_n$, % мас.	Содержание $(-\text{TiO}_2)_n$ в ПОПГ, % мас.	T_{c1} , °C	$\text{tg}\delta_{\text{max1}}$	T_{c2} , °C	$\text{tg}\delta_{\text{max2}}$	M_c
ОНВ-5	69,96/29,98/0,06	0,14	12	0,39	112	0,40	8300
ОНВ-6	69,83/29,90/0,27	0,56	17	0,36	115	0,38	4850
ОНВ-7	69,55/29,78/0,67	1,4	12	0,39	122	0,48	8600
ОНВ-8	69,08/29,58/1,34	2,8	24	0,35	100	0,41	7000

0,67 % мас. (ОНВ-7) имеют два четких релаксационных максимума (кривые 2–4), что подтверждает двухфазность данной полимерной системы. Для сравнения на рис. 5 приведена также зависимость $\text{tg} \delta(T)$ для ВПС состава ПУ/ПГЭМА 70/30 % мас. (кривая 1). Однако при концентрации полтитаноксида 1,34 % мас. (ОНВ-8), на зависимости $\text{tg} \delta(T)$ наблюдается широкий переход, охватывающий область температур от 0 до 130 °С (кривая 5), без явного разделения между релаксационными максимумами, соответствующими отдельным фазам – титансодержащей ПУ и ПГЭМА. В данном случае наличие такого широкого релаксационного перехода свидетельствует об очень высоком уровне совместимости компонентов в ОН ВПС, которая, однако, является двухфазной полимерной системой. Разложение зависимости $\text{tg} \delta(T)$ для ОНВ-8 с использованием функции Гаусса позволяет выделить два максимума (рис. 5, кривая 5) и определить T_c для каждой из фаз (табл. 2).

Таким образом, увеличение содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ приводит к повышению совместимости компонентов в ОН ВПС независимо от топологии структуры полтитаноксида. Однако анализ вязкоупругих характеристик для двух типов ОН ВПС ПУ/ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, при получении которых для формирования полтитаноксида использовали различное мольное соотношение $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, показывает, что релаксационное поведение органо-неорганической системы определяется не только содержанием $(-\text{TiO}_2-)_n$, но и его структурой. На это указывает различный вид кривых $\text{tg} \delta(T)$ на рис. 3 и 5 для ОН ВПС с одинаковым содержанием $(-\text{TiO}_2-)_n$. Наличие более выраженного отдельного максимума $\text{tg} \delta$ для ОНВ-4 (рис. 3, кривая 5), температура которого расположена между T_c соответствующих составляющих ОН ВПС (табл. 1), свидетельствует о более высоком уровне совместимости для органо-неорганической системы, в которой $(-\text{TiO}_2-)_n$ имеет линейную структуру, в отличие от ОНВ-8, которая при таком же содержании $(-\text{TiO}_2-)_n$ (1,34 % мас.), но образующего разветвленную структуру, характеризуется широким релаксационным переходом без явно выраженного максимума (рис. 5, кривая 5). Возможно, линейная топология структуры $(-\text{TiO}_2-)_n$ способствует образованию большего количества химических взаимодействий, которые приводят к компатибилизации между фазами титансодержащего ПУ и ПГЭМА, в то время как при разветвленной структуре число таких взаимодействий может ограничиваться как из-за возникновения стерических препятствий, так и в результате того, что в условиях золь-гель синтеза при мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, равном 1:2, в образовавшемся $(-\text{TiO}_2-)_n$ остается меньше непрогидролизированных алкоксильных групп.

Изменения температурных зависимостей E' для ОН ВПС при увеличении содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$, образующего разветвленные структуры, т. е. при формировании

его в условиях соотношения $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1:2$ (рис. 6), подобны соответствующим изменениям для органо-неорганических систем, в которых образуются линейные структуры $(-\text{TiO}_2-)_n$, т. е. когда для его формирования используется соотношение $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1:1$ (рис. 4). Показано, что и в том, и в другом случае повышение содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ вызывает увеличение значений E' в области температур от 0 до 50 °С, что, возможно, связано с возрастанием физических взаимодействий и увеличением плотности упаковки в системе [7]. Однако независимо от топологии структуры, присутствие $(-\text{TiO}_2-)_n$ приводит к уменьшению значений E' в области равновесного высокоэластического состояния относительно соответствующих значений E' для органической ВПС ПУ/ПГЭМА (кривая 1), что, как указано выше, можно объяснить образованием более дефектной химической сетки в титансодержащих ОН ВПС.

Расчеты значений M_c показывают неодинаковый характер изменения плотности сшивки, зависящий от содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ для ОН ВПС с различной структурой $(-\text{TiO}_2-)_n$ (табл. 1 и 2). Обнаружено, что при минимальном содержании $(-\text{TiO}_2-)_n$ (0,06 % мас.) значение M_c для ОНВ-1 практически не отличается от значений M_c для ВПС и почти в 2 раза ниже соответствующего значения для ОНВ-5, а при максимальном содержании (1,34 % мас.), плотность сшивки для ОНВ-4 и ОНВ-8 практически не зависит от топологии структуры $(-\text{TiO}_2-)_n$. Наибольшее значение M_c имеют системы с содержанием 0,67 % мас. $(-\text{TiO}_2-)_n$, что указывает на более высокую дефектность сетки для данного состава ОН ВПС. Следует отметить, что показатель M_c является эффективным значением, т. е. определяющим среднее значение молекулярной массы между узлами как химических, так и физических сшивок, а также топологических зацеплений. Плотность сшивки в ВПС зависит от соотношения этих вкладов в топологию сетки [27]. Плотность сшивки ОН ВПС ПУ/ПГЭМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ зависит также и от структуры $(-\text{TiO}_2-)_n$, сформированного золь-гель методом. Возможно, когда содержание $(-\text{TiO}_2-)_n$ слишком мало, формирование его разветвленных структур способствует образованию более дефектной сетки ОН ВПС, чем в случае линейной структуры $(-\text{TiO}_2-)_n$, и поэтому плотность сшивки для ОНВ-5 (табл. 2) ниже, чем для ОНВ-1 (табл. 1). Однако при более высоком содержании $(-\text{TiO}_2-)_n$, его разветвленная топология не только препятствует образованию химических и/или физических узлов сшивок, но и способствует возникновению топологических зацеплений. Влияние этих двух факторов, по всей видимости, и определяет эффективную плотность сшивки ОН ВПС.

Таким образом, на основании исследования вязкоупругих свойств показано, что фазовая структура органо-неорганических ВПС на основе ПУ, ПГЭМА и полтитаноксида, полученного золь-гель методом в среде ПОПГ, зависит как от содержания полтитанок-

сида, так и от его топологической структуры, которая определяется условиями золь-гель процесса. Установлено, что повышение содержания полититаноксида приводит к совместимости компонентов, и при содержании 1,34 % мас. $(-\text{TiO}_2-)_n$ для ОН ВПС характерно проявление одного релаксационного перехода, положение и ширина которого существенным образом зависят от структуры полититаноксида. Обнаружено, что присутствие полититаноксида уменьшает плотность

сшивки ОН ВПС, которая в значительной степени также определяется содержанием и топологией структуры полититаноксида.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования научными приборами (ЦКПП) НАН Украины «Теплофизические исследования и анализ» в ИХВС НАН Украины за проведение исследований методом динамического механического анализа.

Литература

1. Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites. A review. Prog. in Polym Sci., 2013: 634-640.
2. Chen X., Mao S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. Chem. Rev., 2007, **107**, No. 7: 2891-2959.
3. Trabelsi S., Janke A., Hassler R. Novel Organo-Functional Titanium-oxo-cluster-Based Hybrid Materials with Enhanced Thermomechanical and Thermal Properties. Macromolecules, 2005, **38**, No. 14: 6068-6078.
4. Sun X., Chen X., Liu X., Qu S. Optical properties of poly(methyl methacrylate)-titania nanostructure thin films containing ellipsoid-shaped titania nanoparticles from ex-situ sol-gel method at low growth temperature. Appl. Phys. B., 2011, **103**: 391-398.
5. Zeng J., Liu S., Cai J., Zhang L. TiO_2 Immobilized in Cellulose Matrix for Photocatalytic Degradation of Phenol under Weak UV Light Irradiation. J. Phys. Chem., 2010, **114**, No. 17: 7806-7811.
6. Xiong L.-B., Li J.-L., Yang B. Ti^{3+} in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application. J. of Nanomaterials., 2012, **2012**: 1-13.
7. Nielsen L. E. Mechanical properties of polymers and composites, Moscow: Himiya, 1978.
8. Sperling L.N. Interpenetrating polymer networks and related materials, Moscow: Mir, 1984.
9. da Silva V. D., dos Santos L. M., Sunda S. M., Ligabue R. et al. Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization. Polym. Bull, 2013, **70**, No. 6: 1819-1833.
10. Zhang SW., Liu R., Jiang JQ., C. Yang, M. Chen, Liu XY. Facile synthesis of waterborne UV-curable polyurethane/silica nanocomposites and morphology, physical properties of its nanostructured films. Progress in Organic Coating, 2011, **70**, No. 1:1-8.
11. Pomogailo A.D. Hybrid polymer-inorganic nanocomposites. Russian Chem. Rev., 2000, **69**, No 1: 53-80.
12. Daimatsu K., Sugimoto H., Nakanishi E. et al. Preparation and Physical of Transparent Organic-inorganic Nanohybrid Materials Based on Urethane Dimethacrylate. J. Appl. Polym. Sci., 2007, **109**: 1611-1616.
13. Babkina N.V., Martynyuk I.S., Alekseeva T.T. Peculiarities of viscoelastic behavior of organic-inorganic Ti-containing copolymers and based on interpenetrating polymer networks. Polym. J., 2013, **35**, No. 3: 237-242.
14. 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.
15. Yeh J.-M., Weng C.-J., Huang H.-Y. et al. Thermal and optical properties of PMMA-titania hybrid materials prepared by sol-gel approach with HEMA as coupling agent. J. Appl. Polym. Sci., 2004, **94**: 400-405.
16. Shilova O.A., Shilov V.V. Nanocomposite oxide and organo-inorganic hybrid materials obtained by sol-gel method. Synthesis. Properties. Application. Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies, 2003, **1**, No 9: 9-84.
17. Brincker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, San Diego: Academic Press, 1990.
18. Ogoshi T., Chujo Y. Organic-inorganic polymer hybrids prepared by the sol-gel method. Composite Interfaces, 2005, **11**, No. 8-9: 539-566.
19. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. Mater. Horiz., 2015, **3**: 91-112.
20. Sonawane R.S., Hegde S.G., Dongare M.K. Preparation of titanium (IV) oxide thin film photocatalyst by sol-gel dip coating. Mater. Chem. and Physics, 2002, **77**: 744-750.
21. Feld R., Cowe P.L. The Organic Chemistry of Titanium, Moscow: Mir, 1969.
22. Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T. The features of the kinetics of formation of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on crosslinked polyurethane (PU), polyhydroxyethylmethacrylate (PGEMA) and polititaniumoxide $(-\text{TiO}_2-)_n$, obtained by sol-gel method. Polym. J., 2016, **38**, No 1: 47-55.
23. Perez J. Study of polymer materials by mechanical spectroscopy method. Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Ser. B, 1998, **40**, No 1: 102-135.

24. *Manson J., Sperling L.* Polymer Blends and Composites, New York: Acad. Press, 1976.
25. Polymer Blends / Ed. by Paul D., Newman S. New York: Acad. Press, 1979.
26. *Alekseeva T.T., Martynyuk I.S., Babkina N.V., Menzheres G. Ya.* Interpenetrating polymer networks based on polyurethane and organic-inorganic copolymer. *Glass Physics and Chem.*, 2014, **40**, No 1: 17-25.
27. *Lipatov Y.S., Alekseeva T.T.* Phase-separated interpenetrating polymer networks. – Springer: Berlin Heidelberg New York, *Advances in Polymer Sci.*, 2007, **208**: 234.

Поступила в редакцию 21 июля 2016г.

В'язкопружні властивості органо-неорганічних ВПС на основі поліуретану, полігидроксиетилметакрилату та політитаноксиду, отриманого золь-гель методом

Н.В. Бабкіна, Т.В. Цебрієнко, Т.Т. Алексєєва

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

Вивчено в'язкопружні властивості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток (ОН ВПС) на основі сітчастого поліуретану (ПУ), полігидроксиетилметакрилату (ПГЕМА) і політитаноксиду $(-\text{TiO}_2-)_n$, отриманого золь-гель методом у середовищі поліоксипропіленгліколю (ПОПП) при використанні різних мольних співвідношень ізопропоксиду титану $(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2)_n$ та води. Показано, що фазова структура ОН ВПС залежить як від вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$, так і від його топологічної структури, яка визначається умовами золь-гель синтезу. Збільшення вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ підвищує сумісність компонентів в ОН ВПС. Виявлено, що за вмісту 1,34 % мас. $(-\text{TiO}_2-)_n$ органо-неорганічна гібридна полімерна система характеризується одним релаксаційним переходом, положення і ширина якого істотно залежать від структури $(-\text{TiO}_2-)_n$. Показано, що щільність зшивання в ОН ВПС також визначається вмістом і топологією структури $(-\text{TiO}_2-)_n$.

Ключові слова: органо-неорганічні взаємопроникні полімерні сітки, політитаноксид, золь-гель процес, в'язкопружні властивості, сумісність.

The viscoelastic properties of the organic-inorganic IPN based on polyurethane, poly(hydroxyethyl methacrylate) and poly(titanium oxide), obtained by sol-gel method

N. V. Babkina., T.V.Tsebrienko, T.T. Alekseeva

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

The viscoelastic properties of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on the crosslinked polyurethane (PU), poly(hydroxyethyl methacrylate) (PGEMA) and poly(titanium oxide) $(-\text{TiO}_2-)_n$ obtained by sol-gel method in the presence poly(oxypropylene glycol) (POPG) at various mol ratio of titanium isopropoxide $(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2)_n$ and water have been studied. It was shown, that the phase structure of the OI IPNs depends on the content $(-\text{TiO}_2-)_n$, and its topological structure, which is determined by the conditions of the sol-gel synthesis. The increase of poly(titanium oxide) content improves compatibility of the components in the OI IPNs. It was found that the organic-inorganic hybrid polymer system characterized by a single relaxation transition, when the content of $(-\text{TiO}_2-)_n$ is 1.34 wt.%. The position and width of the relaxation transition essentially depends on the structure poly(titanium oxide). It was shown, that the crosslinking density of the OI IPNs also determined by the content and the topology of the structure poly(titanium oxide).

Keywords: organic-inorganic interpenetrating polymer networks, poly(titanium oxide), sol-gel method, viscoelastic properties, compatibility.