

УДК 541.64

*Т.Т. Алексеева, И.С. Мартынюк, Н.В. Козак, Г.В. Дударенко*

## ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВПС НА ОСНОВЕ СЕТЧАТОГО ПОЛИУРЕТАНА И ТИ-СОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИМЕРА

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, г. Киев

Изучены термические свойства методом термогравиметрического анализа синтезированных одновременных и последовательных органо-неорганических ВПС (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана и органо-неорганического сополимера на основе гидроксипропанметакрилата и изопропоксид титана ( $Ti(OPr^i)_4$ ). Показано, что введение неорганического компонента в полимерную цепь существенно повышает термическую стабильность гибридных ОН ВПС относительно исходных систем. Установлена нелинейная зависимость изменения физико-механических свойств органо-неорганических ВПС от содержания фрагментов ( $-TiO_2-$ ).

### *Введение*

В последние десятилетия стремительно развиваются исследования по разработке новых наноструктурированных гибридных органо-неорганических композитов. Интенсивное развитие получили 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 позволяет генерировать оксиды металлов в основном при комнатной температуре путем гидролиза многофункциональных алкоксидов металлов,  $M(OR)_4$ . 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.

Так, например, в работе [6] были синтезированы органо-неорганические материалы, содержащие полиметилметакрилат (ПММА), как органический компонент, а в качестве неорганического компонента  $TiO_2$ , который химически связан с ПММА благодаря использованию в качестве привитого агента – 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Полученные материалы обладали значительной термической стабильностью и высоким показателем преломления относительно исходного сополимера. Также с повышенной термической стабильностью были получены гибридные материалы на основе сополимера ММА и акриламида, модифицированного титан-триизопропоксидом [7]. Авторы [8] изучили термические, вяз-

коупругие и оптические свойства поли(ГЭМА- $SiO_2$ ) гибридов с низкой объемной усадкой при различном содержании кремния.

Особо интересные результаты получены в работе [9]. Авторы сообщают о пост-функционализации кластера  $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$  полимеризующимися лигандами для обеспечения химической связи между неорганическим компонентом и органической матрицей посредством сополимеризации. Реакция трансалкоголиза была проведена воздействием на оксо-кластер в растворе толуола большим избытком неперделного спирта – 2-гидроксиэтилметакрилата. Модификация посредством ГЭМА позволила ввести 8 метакрилатных групп и получить кластер  $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{24}(OC_2H_4Mc)_8$ . Функционализированные кластеры были введены в два типа матриц: диметакрилатную (1), образующую частично гетерогенную сетку с высокой плотностью сшивки и полиГЭМА (2), образующую несшитую матрицу. Исследована структура и морфология полученных наногрибидов в зависимости от содержания титановых кластеров, а также структурные различия кластерных агрегатов, формирующихся в обоих типах матриц. По данным рентгеноструктурного анализа и трансмиссионной электронной микроскопии равномерное распределение неорганической фазы достигается при низком содержании  $Ti$  кластеров (2,5 мас.%), кластеры агрегируют с образованием структур с размерами порядка 30 нм. С увеличением содержания титана в диметакрилатной матрице размеры формирующихся кластерных агрегатов значительно возрастают, вплоть до 180 нм, распределение по размерам становится более полидисперсным. Вместе с тем повышение содер-

жания Ti кластеров (19,2 мас.%) в несшитой матрице полиГЭМА приводит к формированию компактных, практически однородно распределенных агрегатов с размерами – 50 нм. Показано, что термомеханические свойства и термическая стабильность гибридов I типа также зависят от содержания титана. Так, введение даже незначительного количества Ti (2,5 мас.%) приводит к значительному повышению прочности и термической стабильности (повышение температуры разложения на 70°C) композитов.

В предыдущей работе [10] нами были изучены особенности формирования взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и органо-неорганического сополимера (ОНС) на основе гидроксиэтилметакрилата и изопропоксид титана (Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>) методом ИК-спектроскопии. Показано, что при синтезе органо-неорганических ВПС образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов (–TiO<sub>2</sub>–) в полимерную цепь полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА). Исследования вязкоупругих свойств органо-неорганических ВПС методом динамического механического анализа (ДМА) показало, что при увеличении в органо-неорганической ВПС содержания фрагментов (–TiO<sub>2</sub>–) уменьшается значение M<sub>c</sub>, что указывает на значительный рост плотности сшивки в пространственной полимерной сетке относительно исходных систем [11].

В данной работе представляло целесообразным изучить термические свойства синтезированных одновременных и последовательных ВПС на основе сетчатого полиуретана и органо-неорганического сополимера на основе ГЭМА и Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>.

#### **Экспериментальная часть**

Исследуемые образцы ВПС были синтезированы двумя способами – одновременным и последовательным. Одновременные исходные ВПС состава ПУ/ПГЭМА получали при одновременном формировании сетчатого полиуретана (ПУ) на основе макродиизоцианата (2,4-2,6 толуилендиизоцианат и полиоксипропиленгликоль М 1000) и триметилпропана (ТМП) в качестве сшивающего агента в присутствии ГЭМА с предварительно растворенным инициатором – 2,2-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН). Концентрация АИБН составляла 0,025 моль/л. Одновременные органо-неорганические ВПС (ОН ВПС) получали на основе того же ПУ и органо-неорганического сополимера (ОНС) на основе ГЭМА и Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> при температуре 60°C (10 ч) и 100°C (2 ч). Соотношение ПУ/ПГЭМА в исходных и органо-неорганических ВПС составляло 30/70 мас.%, а мольное соотношение ГЭМА/Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>=12/1, 8/1, 4/1. Для сопоставления также были получены органо-неорганические сополимеры с аналогичным мольным соотношением. Полученные пленки ОН ВПС и ОНС вакуумировали до постоянной массы.

Последовательные как исходные, так и ОН ВПС были получены в две стадии. На первой стадии были получены образцы сетчатых ПУ на основе макродиизоцианата (2,4-2,6 толуилендиизоцианат и полиоксипропиленгликоль М 1000) и ТМП (контроль ИК-спектроскопией). Полученные ПУ-сетки вакуумировали до постоянной массы. На второй стадии в ПУ-сетки вводили второй компонент. Введение осуществляли путем равновесного набухания ПУ сетки в ГЭМА (исходные ВПС) и в органо-неорганическом мономере на основе ГЭМА и Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> с растворенным в нем инициатором АИБН и последующей полимеризацией при 60°C (10 ч) и 100°C (2 ч) до полного завершения реакции (контроль ИК-спектроскопией). Полученные пленки последовательных исходных и ОН ВПС вакуумировали до постоянной массы. Значения соотношения компонентов ПУ/ПГЭМА/TiO<sub>2</sub> соответствуют усредненным значениям не менее 5 опытов. Погрешность не превышает ±5%.

Термогравиметрический анализ проводили с использованием дериватографа Derivatograph Q-1500D system F.Paulik, J.Paulik, L.Erdey в интервале температур от 20 до 800°C в атмосфере воздуха при одновременном удалении газоподобных продуктов деструкции. Скорость повышения температуры составляла 10 град/мин. Масса образцов составляла 50 мг, образцы предварительно измельчали в условиях, которые ограничивают механодеструкцию. Температурные интервалы стадий разложения оценивали из дифференциальных кривых потери массы (ДТГ), учитывая тот факт, что площадь пика кривой ДТГ пропорциональна потере массы на соответствующей стадии (ТГ), а степень разделения стадий на кривых ДТГ существенно превышает возможности интегральных кривых потери массы (ТГ).

Измерение физико-механических показателей – прочность при разрыве (σ) и относительное удлинение (ε), синтезированных ОН ВПС проводили на модернизированной разрывной машине 2166 P5 при скорости движения верхней траверсы 10 мм/мин по стандартной методике. Ошибка измерений не превышала 10%.

#### **Результаты и их обсуждение**

Результаты термогравиметрического анализа термоокислительной деструкции исходных компонентов (ОНС, ВПС) и ОН ВПС показывают, что исследованные полимерные системы характеризуются 3 температурными областями потери массы (рис. 1–3). При образовании органо-неорганических сополимеров значительно повышается стойкость к термоокислительной деструкции в диапазоне температур (200–410°C), которая возрастает с увеличением содержания фрагментов (–TiO<sub>2</sub>–) в сополимере. Данные для ОНС, представленные в табл. 1, показывают, что введение небольшого количества Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> (в пересчете на

TiO<sub>2</sub> – 4,3 мас.%) в полимерную цепь ПГЭМА повышает температуру разложения при 50% потери массы на 110<sup>0</sup>С, а при 80% потери массы на 160<sup>0</sup>С. Это можно объяснить антиоксидантным действием титанового компонента. Известно, что титаноксидные частицы способны эффективно улавливать электроны с образованием Ti<sup>3+</sup> центров (Ti<sup>4+</sup>+e→Ti<sup>3+</sup>), что было подтверждено методом ЭПР-спектроскопии [12]. Поэтому присутствие титана в полимерной матрице приводит к дезактивации свободных радикалов, способствующих окислительной деструкции.

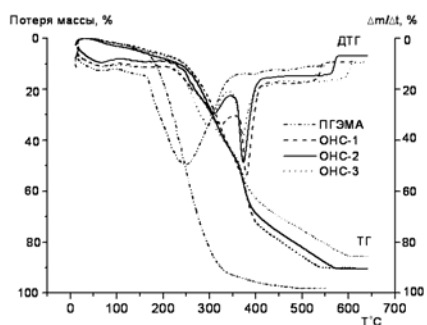


Рис. 1. Кривые ТГ и ДТГ термоокислительной деструкции образцов ПГЭМА, ОНС-1, ОНС-2, ОНС-3, шифры образцов приведены в табл. 1

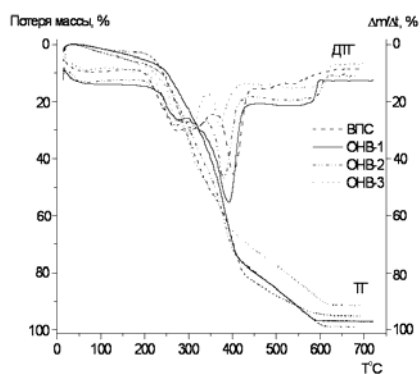


Рис. 2. Кривые ТГ и ДТГ термоокислительной деструкции образцов ВПС, ОНВ-1, ОНВ-2, ОНВ-3

Кривые ДТГ деструкции ОНС характеризуются двумя максимумами в области температур 295–310<sup>0</sup>С и 370–380<sup>0</sup>С в отличие от ДТГ исходного ПГЭМА, который имеет один максимум при T=250<sup>0</sup>С (рис. 1, табл. 1). Это, по видимому, связано с тем, что при T=295–310<sup>0</sup>С в присутствии Ti-содержащих центров происходит менее интенсивная деструкция органических составляющих, а стадия в области температур 370–380<sup>0</sup>С, которая появляется для ОНС обусловлена разрывом связей между фрагментами (–TiO<sub>2</sub>–) и органическим полимерным связующим. Данное предположение подтверждается исследованиями термической устойчивости гибридных материалов на основе ГЭМА и титановых оксо-алкокс класте-

ров, в которых установлено, что Ti-кластеры ингибируют деполимеризацию полимерной матрицы [9]. Подобный эффект наблюдается для всех рассмотренных составов ОНС, т.е. при любом содержании фрагментов (–TiO<sub>2</sub>–) в сополимере повышается стойкость к термоокислительной деструкции относительно исходного ПГЭМА (рис. 1, табл. 1). Однако, прямой корреляции термостойкости ОНС с содержанием неорганического компонента не наблюдается.

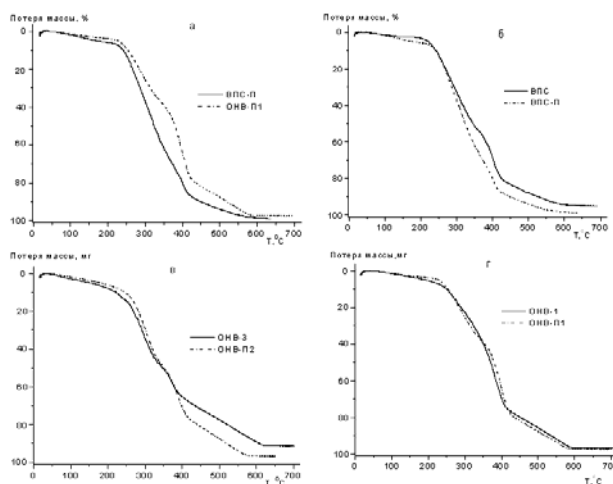


Рис. 3. Кривые ТГ термоокислительной деструкции образцов в зависимости от способа формирования: одновременные – ВПС, ОНВ-1, ОНВ-3, последовательные – ВПС-П, ОНВ-П1, ОНВ-П2

Рассмотрим влияние ОНС на стойкость к термоокислительной деструкции при образовании одновременных ВПС. Сопоставление исходной температуры разложения, которая определяется при 5% потери массы образцов исходной ВПС и ОН ВПС показывает, что для ВПС в области температур 150–200<sup>0</sup>С стадия разложения отсутствует, а потерю массы в Ti-содержащих ВПС в этой области температур можно связать с удалением низкомолекулярных соединений, образовавшихся при сополимеризации (рис. 2, табл. 1). Это согласуется с результатами, представленными в [13].

Для исходных одновременной и последовательной ВПС можно выделить 3 стадии разложения в области температур 200–410<sup>0</sup>С с максимальной скоростью разложения при температурах 280 и 285, 315 и 320, а также 400<sup>0</sup>С, соответственно (рис. 2, 3). Эти стадии разложения проявляются и для всех образцов одновременных в отличие от последовательных ОН ВПС (рис. 3). Степень разделения стадий разложения в области температур 280 и 315<sup>0</sup>С меняется с изменением содержания TiO<sub>2</sub>, при этом стадия разложения в диапазоне температур 370–400<sup>0</sup>С остается практически неизменной (рис. 2, табл. 1). Минимальная потеря массы при температуре 280<sup>0</sup>С наблюдается для образца

Данные термогравиметрического анализа ОНС и ОН ВПС

Шифр образцов	ПУ/ПГЭМА/TiO <sub>2</sub> мас. %	ГЭМА/Ti(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub>	Температура, °С при потере массы			T <sub>max</sub> , °С	Потеря массы, %	Коксовый остаток, %
			5%	50%	80%			
ПГЭМА	–	–	152	248	294	250	52,0	0,86
ОНС-1	0/95,7/4,3	12/1	169	360	455	325	35,0	9,2
						380	61,0	
ОНС-2	0/94,0/6,0	8/1	155	364	486	310	31,0	10,5
						370	54,0	
ОНС-3	0/90,0/10,0	4/1	172	367	543	295	27,0	13,1
						370	52,0	
ВПС	30/70/0	–	223	348	425	280	24,0	1,4
						315	39,0	
						400	69,0	
ОНВ-1	29,0/67,8/3,2	12/1	190	370	451	280	17,0	3,3
						390	63,0	
ОНВ-2	28,7/66,8/4,5	8/1	160	361	455	270	19,0	5,2
						320	36,0	
						380	61,0	
ОНВ-3	27,7/64,3/8,0	4/1	168	348	523	300	34,0	9,0
						370	57,0	
ВПС-П	28/72/0	–	181	324	400	285	29,0	2,7
						320	47,0	
						400	80,0	
ОНВ-П1	29,0/67,9/3,1	12/1	231	379	438	285	20,0	3,5
						400	64,0	
ОНВ-П2	33,0/60,3/6,7	4/1	195	352	442	305	31,0	4,6
						390	65,0	

ОНВ-1 с наименьшим содержанием TiO<sub>2</sub>, а при температуре 370°C для образца ОНВ-3 с 8 мас.% TiO<sub>2</sub>. Это, вероятно, связано с тем, что при увеличении содержания фрагментов (–TiO<sub>2</sub>–) в полимерной цепи не происходит полное замещение изопротильных групп гидроксиэтиленгликольными группами ГЭМА, что и отражается на стойкости к термоокислительной деструкции в температурном диапазоне 200–350°C. Согласно данным ТГА, исходная ВПС является более устойчивой к термоокислительной деструкции, чем составляющие компоненты (ПУ, ПГЭМА). Для органо-неорганических ВПС в общем случае можно заключить, что наилучшую термостойкость проявляет одновременная ОН ВПС с содержанием 3,2% TiO<sub>2</sub>, а с увеличением содержания фрагментов (–TiO<sub>2</sub>–) в ОН ВПС, в отличие от Ti-содержащего сополимера ОНС, наблюдается нелинейное изменение температуры разложения при 50% и 80% потери массы (рис. 2, табл. 1). Полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными, касающиеся деструкции гибридных органо-неорганических сополимеров на основе таких же исходных компонентов (ПГЭМА и Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>) [14].

Значения коксового остатка в ОН ВПС соответствуют рассчитанному содержанию TiO<sub>2</sub> в данных образцах, в отличие от ОНС, коксовый остаток которых превышает рассчитанное содер-

жание TiO<sub>2</sub> в образцах в 1,3–2,0 раза в зависимости от содержания TiO<sub>2</sub>. В области температур выше 600°C коксовый остаток связан главным образом с оксидами металлов или остатками карбонизированных органических фрагментов. Поэтому наблюдаемый эффект по аналогии с [15], вероятно, связан с удерживанием атома кислорода вблизи титана благодаря образованию прочных координационных связей и/или частичным подавлением окисления углеродного скелета органического компонента в присутствии Ti-компонента.

Последовательные ОН ВПС (ОНВ-П1 и ОНВ-П2) характеризуются двумя стадиями разложения с максимальной скоростью разложения при температурах 285 и 305, 390 и 400°C, соответственно (табл. 1). Введение неорганической компоненты повышает термостойкость последовательные ОН ВПС во всем температурном диапазоне (рис. 3,а). При этом минимальная потеря массы при температуре 285 и 400°C наблюдается для образца ОНВ-П1 с наименьшим содержанием TiO<sub>2</sub>. Для этого образца повышается температура разложения как при 5% , так и 50% потери массы на 50°C относительно исходной последовательной ВПС (табл. 1). Значения коксового остатка в последовательных ОН ВПС, аналогично как и для одновременных ОН ВПС, соответствуют рассчитанному содержанию TiO<sub>2</sub> в данных

образцах.

Рассмотрим влияние способа формирования ОН ВПС на их термостойкость. Анализ данных ТГА для исходных ВПС показывает, что одновременная ВПС более стойкая к термоокислительной деструкции практически во всем интервале температур относительно последовательной ВПС (рис. 3,б, табл. 1). Это, может быть, связано с тем, что при последовательном способе формирования составляющих ВПС образуется более рыхлая полимерная система с меньшей плотностью сшивки пространственной сетки в отличие от одновременной ВПС. Снижение плотности сшивки ускоряет процесс термоокислительной деструкции за счет улучшения диффузии кислорода в полимерную матрицу и удаления продуктов разложения.

Сопоставление данных ТГА для последовательных и одновременных ОН ВПС при минимальном и максимальном содержании  $TiO_2$  (рис. 3,в и 3,г) показывает, что в температурном интервале до  $350^{\circ}C$  более стойкими к термоокислительной деструкции с максимальным содержанием  $TiO_2$  являются последовательные ВПС (ОНВ-П2), а выше  $400^{\circ}C$  устойчивее одновременные ВПС (ОНВ-3). Для полимерных систем с минимальным содержанием  $TiO_2$  (образцы ОНВ-1 и ОНВ-П1) стойкость к термоокислительной деструкции близка независимо от способа формирования ОН ВПС.

Проведенные ТГА-исследования показали, что как исходные ВПС, так и ОН ВПС устойчивы к термоокислительной деструкции до  $200^{\circ}C$ . Потеря массы в интервале температур  $280-320^{\circ}C$ , может быть связана как с термодеструкцией полимерной цепи, так и с началом окислительных процессов [9], на участие последних указывает начало экзотермической стадии на кривых ДТА в этой области температур (рис. 4). Стадия с максимальной скоростью разложения в интервале температур  $370-400^{\circ}C$  (деполимеризация) соответствует дальнейшему окислительному разложению

и сопровождается интенсивным выделением тепла. В этом интервале температур также может происходить разрыв связей между  $(-TiO_2-)$  и органической полимерной матрицей. В интервале температур  $400-600^{\circ}C$  происходит выгорание углеродного скелета с выделением большого количества тепла, что проявляется интенсивными экзотермами на кривых ДТА (рис. 4).

Экспериментальные данные, представленные в табл. 2, показывают, что введение фрагментов  $(-TiO_2-)$  в полимерную цепь ПГЭМА понижает прочность на разрыв и увеличивает жесткость синтезированных ОНС. С увеличением содержания  $TiO_2$  в сополимере понижается прочность при разрыве при уменьшении относительного удлинения. Так, образцы ОНС с мольным соотношением  $ГЭМА/Ti(OPr^i)_4 = 4/1$  образуются очень жесткие, при этом монолитность в тонких пленках ( $h=1$  мм и меньше) не сохраняется (растрескиваются).

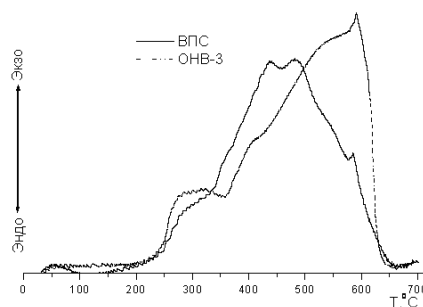


Рис. 4. Кривые ДТА термоокислительной деструкции образцов ВПС и ОНВ-3

При получении одновременных ОН ВПС с содержанием 3,2 мас.%  $TiO_2$  наблюдается рост прочности при разрыве с 24,0 до 36,5 МПа с понижением относительного удлинения ( $\epsilon=22,0\%$ ) относительно исходной ВПС. Для исходных образцов последовательной и одновременной ВПС значения прочности при разрыве близки. Введение минимального количества  $TiO_2$  (ОНВ-П1) при

Таблица 2

Физико-механические параметры для ОНС и ОН ВПС

Шифр образцов	ПУ/ПГЭМА/ $TiO_2$ , мас.%	ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4$	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
ПГЭМА	-	-	18,5	45,6
ОНС	0/96,6/3,4	16/1	13,6	21,8
ОНС-1	0/95,7/4,3	12/1	8,0	13,5
ОНС-2	0/94,0/6,0	8/1	6,5	10,2
ВПС	30/70/0	-	24,0	68,0
ОНВ-1	29,0/67,8/3,2	12/1	36,5	22,0
ОНВ-2	28,7/66,8/4,5	8/1	18,0	12,0
ОНВ-3	27,7/64,3/8,0	4/1	12,0	8,0
ВПС-П	28/72/0	-	27,3	92,0
ОНВ-П1	29,0/67,9/3,1	12/1	42,0	58,4
ОНВ-П2	30,0/65,8/4,2	8/1	17,0	32,8
ОНВ-П2	33,0/60,3/6,7	4/1	13,4	18,2

формировании последовательной ОН ВПС значительно упрочняет полимерную систему. При этом прочность повышается на 50% относительно исходной ВПС (ВПС-П). Влияние содержания  $TiO_2$  в ОН ВПС имеет антибатную зависимость как для показателей прочности на разрыв, так и для относительного удлинения независимо от способа формирования составляющих ВПС.

#### Заклучение

При синтезе органо-неорганических ВПС на основе ПУ и Ti-содержащего сополимера образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов ( $-TiO_2-$ ) в полимерную цепь ПГЭМА. При исследовании образцов методом ТГА показано, что введение неорганического компонента в полимерную цепь существенно повышает термическую стабильность гибридных органо-неорганических ВПС относительно исходных систем. При образовании органо-неорганического сополимера значительно повышается стойкость к окислительной деструкции в диапазоне 200–410°C, которая увеличивается с повышением содержания фрагментов ( $-TiO_2-$ ) в сополимере. Установлена нелинейная зависимость изменения физико-механических свойств ОН ВПС от содержания фрагментов ( $-TiO_2-$ ), что предполагает существование некоторой критической концентрации неорганического компонента, выше которой может существенно меняться тенденция изменения свойств органо-неорганической полимерной системы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brincker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. – San Diego: Academic Press, 1990. – 909 p.
2. Young S.K. Silica-based Sol-Gel Organic nanocomposite materials: a review of different material technologies // U.S. Army Research Laboratory: Report. – 2002. – P.1-19.
3. Wu C.S. In situ polymerization of titanium isopropoxide in polycaprolactone: properties and characterization of the hybrid nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – Vol.92. – P.1749-1757.
4. Изучение структурных особенностей новых органо-неорганических гибридных наноматериалов с использованием рентгенографических методов / Серов В.Г., Гомза

Ю.П., Литвяков В.И. и др. // Укр. хим. журн. – 2009. – Т.75. – № 3. – С.66-71.

5. New observations on the optical properties of PPV/ $TiO_2$  nanocomposites / Zhang J., Wang B., Ju X. et al // Polymer. – 2001. – Vol.42. – P.3697-3702.

6. Thermal and Optical Properties of PMMA-Titania Hybrid Materials Prepared by Sol-Gel Approach with HEMA as Coupling Agent / Yeh J.-M., Weng C.-J., Huang K.-Y. et al. // J. of Appl. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 94. – P.400-405.

7. Synthesis of poly[methyl methacrylate]-co-acrylamide] modified by titanium-triisopropoxide and their thermal stability / Endo Y., Kawagushi M., Kato T. et al. // Polymer – 2002. – Vol.43. – P.3863-3872.

8. Characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-silica) hybrid materials with different silica contents / Li S., Shan A., Hsieh A. J. et al. // Polymer. – 2007. – Vol.48. – P.3982-3989.

9. Novel Organo-Functional Titanium-oxo-cluster-Based Hybrid Materials with Enhanced Thermomechanical and Thermal Properties / Trabelsi S., Janke A., Hassler R. et al. // Macromolecules. – 2005. – Vol.38. – P.6068-6078.

10. Спектральні дослідження формування взаємопрониклих полімерних сіток на основі сітчастого поліуретану та органо-неорганічного кополімеру / Алексеева Т.Т., Менжерес Г.Я., Мартинюк І.С. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С.54-59.

11. Гибридные взаимопроникающие полимерные сетки на основе полиуретана и органо-неорганического сополимера / Алексеева Т.Т., Мартинюк И.С., Бабкина Н.В. и др // Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных. – Севастополь. – "Золь-гель-2012" систем: Тез. докл. 2-ой конф. стран СНГ. – 2012. – С.125.

12. Chemical Activity of Photoinduced  $Ti^{3+}$  Centers in Titanium Oxide Gels / Kuznetsov A.I., Kameneva O., Alexandrov A. et al. // J. Phys. Chem. Part B. – 2006. – Vol.110. – P.435-441.

13. New photoactive hybrid organic-inorganic materials based on titanium-oxo-PHEMA nanocomposites exhibiting mixed valence properties / Kameneva O., Kuznetsov A.I., Smirnova L.A. et al. // J. Mater. Chem. – 2005. – Vol.15. – P.3380-3383.

14. Калориметрические исследование органо-неорганических сополимеров на основе монометакрилата этиленгликоля и титаноксида / Маркин А.В., Якимович Н.О., Смирнова Л.А. и др. // Высокомолекул. соед. Сер. Б. – 2008. – Т.50. – № 5. – С.933-937.

15. Термические свойства модифицированных эпоксиуретанов / Ященко Л.Н., Тодосийчук Т.Т., Запунная К.В. и др. // Полимерный журн. – 2007. – Т.29. – № 4. – С.253-258.

Поступила в редакцию 4.12.2012