

ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЦЕБРІЄНКО ТАМАРА ВІКТОРІВНА

УДК 675.043.8:678.02:661.882

ДИСЕРТАЦІЯ

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ
ПОЛІМЕРНИХ СІТОК, ЩО МІСТЯТЬ ПОЛІТИТАНОКСИД,
ОТРИМАНИЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



Т.В. Цебрієнко

Науковий керівник Алексєєва Тетяна Трохимівна, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Київ – 2017

АНОТАЦІЯ

Цебрієнко Т.В. Синтез, структура та властивості взаємопроникних полімерних сіток, що містять політитаноксид, отриманий золь-гель методом. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 02.00.06 "Хімія високомолекулярних сполук". – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2017.

Дисертаційна робота присвячена розробці методу синтезу органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток (ОН ВПС) на основі сітчатого поліуретану (ПУ), полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) та політитаноксиду ($(-\text{TiO}_2-)_n$), отриманого золь-гель методом у різних середовищах вихідних компонентів ВПС – поліоксипропіленгліколі (ПОПГ) і 2-гідроксіетилметакрилаті (ГЕМА).

У роботі досліджено вплив $(-\text{TiO}_2-)_n$ залежно від вмісту та способу його отримання на кінетичні параметри реакцій утворення складових ВПС і, як наслідок, можливість формування їхньої певної морфології, що позначається на властивостях отриманих ОН ВПС.

За допомогою ІЧ- та ^1H ЯМР спектроскопії, методом піролітичної мас-спектрометрії та ексклюзійної рідинної хроматографії були проведені дослідження особливостей утворення гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ в середовищі ПОПГ або ГЕМА при варіюванні вихідної концентрації ізопропоксиду титану $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ у ПОПГ або ГЕМА та мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$. Показано, що в процесі золь-гель синтезу одночасно з утворенням політитаноксиду відбувається реакція нуклеофільного заміщення з утворенням титанвмісного ПОПГ або титанвмісного ГЕМА залежно від середовища формування $(-\text{TiO}_2-)_n$, а також донорно-акцепторна взаємодія між молекулами середовища і $(-\text{TiO}_2-)_n$ внаслідок координаційної ненасиченості атома титану. Також встановлено, що такі взаємодії більш характерні для $(-\text{TiO}_2-)_n$, який отриманий при співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль, що зумовлює, в цьому випадку, наявність більшої кількості непрогідролізованих алкоксидних груп та зменшення стеричних

ускладнень відносно гелів, сформованих за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль.

Вивчення кінетики утворення ОН ВПС показало, що політитаноксид каталізує реакцію уретаноутворення у складі ВПС, що позначається на швидкості утворення ПГЕМА-складової. Показано, що зі збільшенням вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ у складі ОН ВПС знижується швидкість утворення ПГЕМА-складової незалежно від мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ та середовища формування політитаноксиду, що пов'язано з проявом ефекту "клітки" і приводить до зниження константи розкладу та ефективності ініціювання ініціатора радикальної полімеризації. Виявлено, що на швидкість утворення ПГЕМА-складової впливає вміст ПУ-складової, збільшення якої у складі ОН ВПС підвищує в'язкість реакційного середовища, що спричинює уповільнення реакції радикальної полімеризації внаслідок посилення дії ефекту "клітки". Встановлено, що швидкість утворення ГЕМА-складової ВПС за наявності політитаноксиду, сформованого в середовищі поліоксипропіленгліколю, значно вища, ніж за наявності $(-\text{TiO}_2-)_n$, який синтезований у середовищі ГЕМА, що пов'язано з особливостями вбудови політитаноксиду в органічну матрицю.

У зв'язку з тим, що реакції утворення складових ВПС супроводжуються фазовим поділом, методом світлорозсіяння досліджено цей процес. Встановлено, що процес фазового поділу в ОН ВПС залежить від кінетики утворення ПГЕМА-складової та відбувається за механізмом спінодального розпаду. Показано, що змінюючи співвідношення компонентів ВПС, вміст неорганічної складової та мольне співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, можна контролювати процес фазового поділу і отримувати ОН ВПС з різною фазовою структурою.

Методами динамічного механічного аналізу (ДМА) та диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) показано, що синтезовані ОН ВПС незалежно від вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$, способу та середовища його формування є двофазовими системами, в яких, крім утворення фаз з практично чистих компонентів, наявна міжфазова область. Встановлено, що збільшення вмісту політитаноксиду, синтезованого у середовищі ПОПГ, підвищує сумісність компонентів в ОН ВПС.

Виявлено, що за вмісту 1,34 % мас. $(-\text{TiO}_2-)_n$ орґано-неорґанічна гібридна полімерна система характеризується єдиним релаксаційним переходом, положення і ширина якого істотно залежать від структури політитаноксиду, тобто від мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ при формуванні останнього.

Результати дослідження, отримані методом ДМА, підтверджені методом ДСК. Користуючись рівнянням Фріда, обчислено частку міжфазової області у досліджених зразках, яка є відносною величиною. Показано, що зі збільшенням вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ОН ВПС зростає частка міжфазової області, в якій зберігається вимушена сумісність системи. Крім того, частка міжфазової області дещо вища для ОН ВПС з $(-\text{TiO}_2-)_n$, який отриманий за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль, що вказує на більш високий рівень сумісності компонентів системи відносно ОН ВПС з $(-\text{TiO}_2-)_n$, отриманим за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль. Вірогідно, завдяки наявності більшої кількості непрогідролізованих алкоксидних груп у випадку формування гелю за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль можливе прищеплення $(-\text{TiO}_2-)_n$ не тільки до ПОПГ, а й до макроланцюгів ПГЕМА при формуванні ОН ВПС, що сприяє підвищенню сумісності між компонентами ВПС.

Також показано, що ефективна густина зшивання в ОН ВПС визначається вмістом, топологією структури та середовищем формування політитаноксиду.

За даними ширококутового розсіяння рентгенівських променів, ВПС та ОН ВПС мають аморфну структуру, про що свідчать прояви дифракційних максимумів дифузного типу (аморфне гало) різної інтенсивності на отриманих дифрактограмах. Методом малокутового розсіяння рентгенівських променів встановлено, що зі збільшенням вмісту політитаноксиду в ОН ВПС відбувається підвищення рівня гетерогенності структури на нанорозмірному рівні. Топологія політитаноксиду в ОН ВПС також впливає на рівень гетерогенності структури. На профілі інтенсивності ОН ВПС, що містить політитаноксид, синтезований за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль, спостерігається зміна інтенсивності у вигляді "плеча", яке характеризує існування інтерференційного максимуму. Цей максимум вказує на періодичність чергування в структурі одного з двох сортів

областей гетерогенності нанорозмірного типу, які відрізняються величиною електронної густини. Крім того, розмір областей гетерогенності в об'ємі досліджуваних полімерів незалежно від кількості $(-\text{TiO}_2-)_n$ та його топології практично однаковий $(11,0 \pm 1,5 \text{ нм})$.

Методом термогравіметричного аналізу вивчено вплив політитаноксиду та середовища його формування на термічні властивості ОН ВПС. Показано, що наявність $(-\text{TiO}_2-)_n$ у складі ОН ВПС істотно підвищує їхню термічну стабільність. Це пов'язано з антиоксидантною дією Ті-компонента, який здатний ефективно вловлювати електрони з утворенням Ti^{3+} -центрів ($\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$). Тому наявність титану в полімерній матриці приводить до дезактивації вільних радикалів, що сприяють окиснювальній деструкції. При порівнянні даних термогравіметричного аналізу ОН ВПС, які містять $(-\text{TiO}_2-)_n$, отриманий в різних середовищах (ПОПГ або ГЕМА), встановлено, що стійкішими до термоокиснювальної деструкції у всьому температурному інтервалі є ОН ВПС з максимальним вмістом політитаноксиду, який синтезований в середовищі ГЕМА. У цьому випадку температура деструкції за 50 %-ої втрати маси підвищується на 23°C , а за 80 %-ої втрати маси – на 39°C порівняно з вихідною ВПС.

Виявлено, що величина механічної міцності на розрив для ОН ВПС, які містять політитаноксид, синтезований в середовищі ГЕМА, вища відносно вихідної ВПС. При цьому спостерігається екстремальна залежність величин механічної міцності на розрив від вмісту політитаноксиду у ОН ВПС. Висока механічна міцність зразків ОН ВПС, що містять $(-\text{TiO}_2-)_n$, зумовлена підвищеною густиною зшивання порівняно з вихідною ВПС внаслідок прищеплення $(-\text{TiO}_2-)_n$ до макроланцюгів ПГЕМА. Проте, значна кількість таких прищеплень між органічною та неорганічною складовими ОН ВПС може ускладнювати орієнтацію полімерних ланцюгів при розтягуванні, що призводить до виникнення локальних перенапружень і зниження когезійної міцності матеріалу.

Виходячи з цільового призначення синтезованих органо-неорганічних композиційних матеріалів, що містять політитаноксид і можуть стати базовими для оптичних приладів, а також в галузі фотоніки для запису інформації під дією

лазерного опромінення, досліджували їхню оптичну прозорість до та після УФ-опромінення. Встановлено, що вихідні коефіцієнти світлопропускання за $\lambda=650$ нм для всіх ОН ВПС близькі за значеннями і перебувають в діапазоні 90,0–91,0 %, що вказує на високу оптичну прозорість отриманих зразків. Після УФ-опромінення відбувається зворотній перехід $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$ з утворенням Ti^{3+} -центрів, поява яких візуально супроводжується потемнінням поверхні, що опромінювалась. При цьому величина коефіцієнта світлопропускання за $\lambda = 650$ нм для ОН ВПС знижується до 60,0 % ($(-TiO_2-)_n$ з лінійною структурою) і до 48,0 % ($(-TiO_2-)_n$ з розгалуженою структурою), тобто знижується оптична прозорість зразків.

Ключові слова: органо-неорганічні взаємопроникні полімерні сітки, поліуретан, полігідроксіетилметакрилат, політитаноксид, золь-гель синтез, кінетика формування, фазовий поділ.

Список публікацій здобувача

1. Цебрієнко Т.В. Вплив політитаноксиду, одержаного золь-гель методом, на теплофізичні властивості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток / Т.В. Цебрієнко, Н.В. Ярова, Т.Т. Алексєєва // Вопр. химии и хим. технологии. – 2017. – Т. 111, № 2. – С. 86–91.

2. Tsebrienko T.V. Influence of poly(titanium oxide) on the kinetic of the formation, viscoelastic and optical properties of the interpenetrating polymer networks / T.V. Tsebrienko, T.T. Alekseeva, N.V. Babkina, N.V. Yarovaya // Intern. J. Advanced Engineering, Management and Science. – 2017. – Vol. 3, No. 3. – P. 226–232.

3. Бабкина Н.В. Вязкоупругие свойства органо-неорганических ВПС на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом / Н.В. Бабкина, Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексєєва // Полімерний журнал. – 2016. – Т. 38, № 4. – С. 288–296.

4. Цебриенко Т.В. ИК-спектральное исследование гелей полититаноксида и

гибридного полиуретана / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева, Г.Я Менжерес, С.Н. Остапюк // Украинский химический журнал. – 2016. – Т. 82, № 10. – С. 96–108.

5. Ященко Л.Н. Термические свойства органо-неорганических ВПС на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом / Л.Н. Ященко, Т.Т. Алексеева, Т.В. Цебриенко // Украинский химический журнал. – 2016. – Т. 82, № 5. – С. 71–78.

6. Цебриенко Т.В. Кинетика образования органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток в присутствии полититаноксида, полученного золь-гель методом / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева // Полімерний журнал. – 2016. – Т. 38, № 2. – С. 158–167.

7. Цебриенко Т.В. Особенности кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева // Полімерний журнал. – 2016. – Т. 38, № 1. – С. 47–55.

8. Цебриенко Т.В. Гибридные полимерные системы на основе Ti-содержащих ВПС / Т.В. Цебриенко // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014". – Харків, 2014. – С. 290.

9. Tsebrienko T.V. Thermal properties of organic-inorganic IPNs based on crosslinked polyurethane, polyhydroxyethylmethacrylate and poly(titanium oxide) / T.V. Tsebrienko // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials – 2014". – Yaremche–Lviv, 2014. – P. 438.

10. Взаимопроникающие органо-неорганические сетки на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида / Т.Т. Алексеева, Т.В. Цебриенко, Н.В. Бабкина, Н.В. Яровая, И.С. Мартынюк // Третья международная конференция стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем". – Россия, Суздаль, 2014. – С. 184–185.

11. Babkina N.B. Hybrid materials based on interpenetrating organic-inorganic

polymer networks / N.B. Babkina, T.T. Alekseeva, T.V. Tsebrienko, N.V. Yarovaya // the 3th CEEP workshop on Polymer Science. – Romania, Iasi, 2015. – P. 71.

12. Цебриенко Т.В. Влияние полититаноксида на кинетику образования взаимопроникающих полимерных сеток / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева // VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2016". – Харків, 2016. – С. 199–200.

13. Цебриенко Т.В. Особенности фазового разделения в Тi-содержащих ВПС / Т.В. Цебриенко, Т.Д. Игнатова, Т.Т. Алексеева // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – Харків, 2016. – С. 62.

14. The organic-inorganic interpenetrating polymer networks: the kinetics of formation, thermal and relaxation properties / T.T. Alekseeva, T.V. Tsebrienko, N.V. Babkina, L.N. Yashchenko, N.V. Yarovaya // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials – 2016". – Lviv, 2017. – P. 631.

15. Алексеева Т.Т. Титансодержащие ВПС на основе полиуретана и полигидроксиэтилметакрилата / Т.Т. Алексеева, Т.В. Цебриенко, Н.В. Бабкина, Л.Н. Ященко // Четвертая международная конференция стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем". – Армения, Ереван, 2016. – С. 46.

16. Цебриенко Т.В. Гибридные полимеры на основе полититаноксида, полученного золь-гель методом в различных средах / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева, Л.Н. Ященко // VIII Відкрита Українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук. – Київ, 2016. – С. 97–98.

17. Tsebrienko T.V. Effect of the medium of poly(titanium oxide) formation on the properties of organic-inorganic interpenetrating polymer networks / T.V. Tsebrienko, T.T. Alekseeva, N.V. Babkina // International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN–XVI). – Yaremche, 2017. – P. 99.

SUMMARY

Tsebrienko T.V. Synthesis, structure and properties of interpenetrating polymer networks containing poly(titanium oxide) obtained by sol-gel method. – Manuscript.

Thesis for Candidate of Chemical Sciences Degree (Philosophy Doctor) in speciality 02.00.06 "Chemistry of Macromolecular Compounds". – Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev, 2017.

The thesis is devoted to the development of synthesis of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on cross-linked polyurethane (PU), poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) and poly(titanium oxide) $((-\text{TiO}_2-)_n)$ synthesized by sol-gel method in the different media of the initial components of IPNs – poly(propylene glycol) (PPG) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA).

The influence of $((-\text{TiO}_2-)_n)$ depending on its content and method of its preparation on the kinetic parameters of IPNs formation and, consequently, the possibility of the formation of its specific morphology, which effects the properties of OI IPNs, was investigated.

The features of the formation of poly(titanium oxide) gel obtained by reaction of the hydrolysis-condensation of titanium isopropoxide $(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4)$ in the medium of poly(propylene glycol) or 2-hydroxyethyl methacrylate with different molar ratio of $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ was investigated by methods of IR-, ^1H NMR spectroscopy, pyrolysis mass spectrometry and liquid chromatography. It was shown that during the formation of poly(titanium oxide) the reaction of nucleophilic substitution with the formation of Ti-containing PPG or Ti-containing HEMA depending from the medium of $((-\text{TiO}_2-)_n)$ formation, occurs as well as donor-acceptor interaction between the molecules of medium and $((-\text{TiO}_2-)_n)$ due to the coordination unsaturation of titanium atom. It was found that such interactions are more common for $((-\text{TiO}_2-)_n)$, which was obtained at the ratio of $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ mol, due to the less steric complications and the presence of higher content of alkoxid groups compared $((-\text{TiO}_2-)_n)$ obtained at the ratio of $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ mol.

The study of the kinetics of OI IPNs formation showed that the formation of urethane in IPNs was catalyzed by poly(titanium oxide), which effects the rate of

formation of PHEMA-component. It was shown, that the rate of PHEMA formation is reduced with the increase of $(-\text{TiO}_2-)_n$ content in OI IPNs, regardless of the molar ratio of $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, and the medium of poly(titanium oxide) formation, which is associated with the "cage" effect and leads to the decrease of constant of decomposition and efficiency of the initiation of radical polymerization. It was found that the content of PU-component effects the rate of formation of PHEMA-component. The increase of PU-component in OI IPNs composition leads to the lower rate of the reaction of radical polymerization due to the gain of the "cage" effect. It was found that the rate of HEMA polymerization in the presence of poly(titanium oxide) obtained in the medium of PPG significantly higher than the rate of the PHEMA formation when poly(titanium oxide) was obtained in HEMA. The rate of the PHEMA formation depends on the features of incorporation $(-\text{TiO}_2-)_n$ in the organic matrix.

Due to the fact that formation of the IPNs components is accompanied with the phase separation this process was investigated by the method of light scattering. It was established, that the phase separation in OI IPNs depends on the kinetics of formation of PHEMA-component and it occurs via the mechanism of spinodal decomposition. It was shown that varying ratio of IPNs components, content of inorganic component and the molar ratio of $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ the process of phase separation can be controlled and OI IPNs can be obtained with the different phase structure.

The dynamic mechanical analysis (DMA) and differential scanning calorimetry (DSC) showed that the synthesized OI IPNs regardless of the molar ratio of $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ and the medium of the formation are phase-separated systems, which consist of phases of almost pure components and the interfacial region. The increase of poly(titanium oxide) content improves compatibility of the components in OI IPNs. It was found that the organic-inorganic hybrid polymer system with the content of $(-\text{TiO}_2-)_n$ 1.34 % wt. is characterized by a single relaxation transition. The position and width of the relaxation transition essentially depends on the structure of $(-\text{TiO}_2-)_n$.

The results of the investigation, obtained by DMA method, were fully confirmed by DSC method. The interfacial region in the studied samples, which is a relative value, was calculated by Frid equation. It is shown that the value of interfacial region, in which

the forced compatibility of the system was persisted, increases with the growth of the quantity of inorganic component in OI IPNs. In addition, the value of interfacial region is somewhat higher in OI IPNs with $(-\text{TiO}_2-)_n$, obtained at the ratio of $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ mol, which indicates a higher level of phase compatibility of the system components relatively to OI IPNs with $(-\text{TiO}_2-)_n$, obtained at the ratio of $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ mol. Probably, due to the presence of higher content of non-hydrolyzed alkoxide groups in the case of the gel of $(-\text{TiO}_2-)_n$, which was obtained at the ratio of $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ mol, it is possible not only grafting of $(-\text{TiO}_2-)_n$ to PPG, but also, grafting it to the macrochain of PHEMA. It contributes to the enhancement of compatibility between the components of OI IPNs.

It was also shown that the effective cross-linking density of OI IPNs is determined by the content, topology and the medium of poly(titanium oxide) formation.

According to the data obtained by wide-angle X-ray scattering, IPNs and OI IPNs have an amorphous structure. It is indicated by the presence of diffraction maxima of diffuse type (amorphous halo) with different intensity on the obtained diffractograms. By the method of small-angle X-rays scattering it was established that the increase of poly(titanium oxide) content in OI IPNs leads to the higher level of heterogeneity of the structure at the nanoscale level. The topology of poly(titanium oxide) also effects the level of heterogeneity of OI IPNs structure. At the intensity profile of OI IPNs, containing poly(titanium oxide), synthesized at the ratio of $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ mol, there is a change in the intensity in the form of "shoulder", which is characterized by the presence of an interference maximum. This maximum indicates the periodicity of the alternation in the structure of one of two types of areas of heterogeneity of the nanosized type, which differs in value of the electron density. In addition, the size of the areas of heterogeneity in the volume of investigated polymers, regardless of the amount of $(-\text{TiO}_2-)_n$ and its topology, is practically the same (11.0 ± 1.5 nm).

The influence of $(-\text{TiO}_2-)_n$ and its formation medium on the thermal properties of OI IPNs were investigated by the method of thermogravimetric analysis. It was shown that the presence of $(-\text{TiO}_2-)_n$ in OI IPNs significantly increases their thermal stability. It is connected with the antioxidant property of the Ti-component, because TiO_2

particles can effectively capture electrons to form Ti^{3+} -centers ($\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$). Therefore, the presence of titanium in the polymer matrix leads to deactivation of free radicals contributing to oxidative degradation. Comparing the data of the thermogravimetric analysis of OI IPNs with $(-\text{TiO}_2-)_n$ obtained in different media (PPG or HEMA), it was established that OI IPNs with the maximum content of poly(titanium oxide), which is synthesized in the medium of HEMA, is more resistant to thermo-oxidation degradation in the whole temperature range. In this case, the degradation temperature rises at 23 °C at 50 % of mass loss, and at 39 °C at 80 % of mass loss relatively to the initial IPNs.

It was found that the values of the mechanical tensile strength for OI IPNs containing poly(titanium oxide) synthesized in the medium of HEMA are higher relatively to the initial IPNs. At the same time, there is an extreme dependence of changes in the values of mechanical tensile strength from the content of $(-\text{TiO}_2-)_n$ in OI IPNs. The high mechanical tensile strength of OI IPNs samples containing $(-\text{TiO}_2-)_n$ is accounted for the increased cross-linking density relatively to the initial IPNs, due to the grafting of $(-\text{TiO}_2-)_n$ to PHEMA macrochains. However, a large number of such graftings between the organic and inorganic components of OI IPNs can complicate the orientation of polymer chains during stretching and occurrence of local over tensions, that leads to a decrease in the cohesive strength of the material.

Taking into account the practical application of synthesized organo-inorganic composite materials containing poly(titanium oxide) and can be used for optical devices, as well as in the sphere of photonics for recording of information under the laser irradiation, their optical transparency was investigated before and after UV-irradiation. It was established that the initial light transmission coefficients at $\lambda = 650 \text{ nm}$ for all OI IPNs are close in their values (90.0–91.0 %), which indicates the high optical transparency of the obtained samples. After UV-irradiation, there is a $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ reverse transition with the formation of Ti^{3+} -centers, the appearance of which is visually accompanied by darkening of the irradiated surface. The obtained values of the light transmission coefficient at $\lambda = 650 \text{ nm}$ for OI IPNs after UV-irradiation showed a decrease their values to 60.0 % (in the presence of $(-\text{TiO}_2-)_n$ with a linear structure) and

to 48.0 % (in the presence $(-\text{TiO}_2-)_n$ with branched structure).

Key words: organic-inorganic interpenetrating polymer networks, polyurethane, poly(hydroxyethyl methacrylate), poly(titanium oxide), sol-gel synthesis, kinetics of formation, interfacial region.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1.	
ЕФЕКТИВНІ ШЛЯХИ СТВОРЕННЯ НОВИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ (огляд літератури).....	26
1.1. Особливості формування та структури ВПС.....	26
1.2. Органо-неорганічні нанокompозити як сучасний клас матеріалів.....	32
1.3. Особливості формування та властивості титанвмісних гібридних нанокompозитів.....	34
1.4. Золь-гель технологія отримання наноматеріалів.....	43
РОЗДІЛ 2.	
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	53
2.1. Вихідні речовини, матеріали та їх характеристики.....	53
2.2. Методика здійснення синтезів.....	55
2.2.1. Синтез сітчастого поліуретану.....	55
2.2.2. Синтез полігідроксіетилметакрилату.....	56
2.2.3. Синтез ВПС на основі поліуретану та полігідроксіетилметакрилату...	57
2.2.4. Золь-гель синтез гелів політитаноксиду в середовищі ПОПГ.....	57
2.2.5. Золь-гель синтез гелів політитаноксиду в середовищі ГЕМА.....	58
2.2.6. Синтез ОН ВПС що містять політитаноксид, отриманий золь-гель методом у середовищі ПОПГ.....	59
2.2.7. Синтез ОН ВПС, що містять політитаноксид, отриманий золь-гель методом у середовищі ГЕМА.....	60
2.3. Методи дослідження.....	60
2.3.1. Методика визначення вмісту ізоціанатних груп.....	60
2.3.2. Методика визначення гідроксильного числа.....	61
2.3.3. Метод ІЧ-спектроскопії.....	61

2.3.4. Метод піролітичної мас-спектрометрії	62
2.3.5. Метод ексклюзійної рідинної хроматографії	62
2.3.6. Метод ^1H ЯМР-спектроскопії.....	63
2.3.7. Калориметричний метод.....	63
2.3.8. Методика визначення початку мікрофазового поділу.....	66
2.3.9. Метод динамічного механічного аналізу	67
2.3.10. Метод диференційної сканувальної калориметрії	68
2.3.10.1. Метод розрахунку частки міжфазової області на основі ДСК-даних.....	68
2.3.11. Метод термогравіметричного аналізу	69
2.3.12. Метод оптичної мікроскопії.....	69
2.3.13. Метод рентгенографічного аналізу.....	69
2.3.14. Сканувальна електронна мікроскопія	71
2.2.15. Метод спектрофотометрії.....	71
2.3.16. Фізико-механічні дослідження.....	71
2.3.17. Методика визначення густини зразків.....	71

РОЗДІЛ 3.

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ПОЛІТИТАНОКСИДУ В РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....	73
3.1. Особливості формування політитаноксиду в середовищі поліоксипропіленгліколя.....	73
3.1.1. Дослідження особливостей формування гелів політитаноксиду в середовищі ПОПГ методом ІЧ-спектроскопії.....	74
3.1.2. Дослідження особливостей формування гелів політитаноксиду в середовищі ПОПГ методом піролітичної мас-спектрометрії.....	79
3.1.3. Визначення молекулярно-масових характеристик ПОПГ за наявності політитаноксиду.....	85

3.2. Особливості формування політitanоксиду в середовищі ГЕМА.....	87
3.2.1. Дослідження особливостей формування гелів політitanоксиду в середовищі ГЕМА методом ІЧ-спектроскопії.....	87
3.2.2. Встановлення особливостей формування гелів політitanоксиду в середовищі ГЕМА методом ^1H ЯМР-спектроскопії.....	92
РОЗДІЛ 4.	
ВПЛИВ ПОЛІТИТАНОКСИДУ НА КІНЕТИКУ УТВОРЕННЯ ТА ФАЗОВИЙ ПОДІЛ ВПС.....	95
4.1. Вплив політitanоксиду, отриманого в середовищі ПОПГ, на кінетику формування і фазовий поділ ВПС.....	95
4.1.1. Кінетичні особливості утворення ВПС за наявності гелю $(-\text{TiO}_2)_n$, синтезованого в середовищі ПОПГ.....	96
4.1.2. Особливості фазового поділу при формуванні ВПС за наявності політitanоксиду, що синтезований у середовищі ПОПГ.....	102
4.2. Вплив політitanоксиду, отриманого в середовищі ГЕМА на кінетику утворення ПГЕМА у гібридних композиціях полігiдроксі-етилметакрилат/політitanоксид та у ВПС.....	107
РОЗДІЛ 5	
МІКРОФАЗОВА СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ВПС, ЩО МІСТЯТЬ ПОЛІТИТАНОКСИД.....	112
5.1. Вивчення структурних особливостей і властивості ОН ВПС, що містять політitanоксид, синтезований в середовищі ПОПГ.....	112
5.1.1. В'язкопружні властивості ВПС, що містять політitanоксид.....	112
5.1.2. Теплофізичні властивості ОН ВПС за наявності політitanоксиду, сформованого у ПОПГ.....	120
5.1.3. Термічні властивості ОН ВПС, отриманих за наявності політitanоксиду, синтезованого в середовищі ПОПГ.....	123
5.1.4. Вплив політitanоксиду на фізико-механічні властивості ОН ВПС....	125
5.2. Дослідження впливу політitanоксиду, синтезованого у середовищі	

ГЕМА на структуру та властивості ОН ВПС.....	127
5.2.1. Вивчення в'язкопружних характеристик ОН ВПС, що містять політитаноксид, синтезований в середовищі ГЕМА.....	127
5.2.2. Дослідження структури ОН ВПС, що містять політитаноксид, синтезований у середовищі ГЕМА методом рентгенографічного аналізу....	130
5.2.3. Термічні властивості ОН ВПС, отримані за наявності політитаноксиду, синтезованого у середовищі ГЕМА.....	133
5.2.4. Оптичні властивості ОН ВПС.....	135
5.2.5. Фізико-механічні властивості ОН ВПС, що містять політитаноксид, синтезований у середовищі ГЕМА.....	136
РОЗДІЛ 6	
ЕФЕКТ СЕРЕДОВИЩА ФОРМУВАННЯ ПОЛІТИТАНОКСИДУ ПРИ УТВОРЕННІ ТІ-ВМІСНИХ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК.....	138
6.1. Вплив середовища формування політитаноксиду на кінетику утворення ОН ВПС.....	138
6.2. Вплив середовища формування політитаноксиду на в'язкопружні властивості ОН ВПС.....	139
6.3. Вплив середовища формування політитаноксиду на термічні властивості ОН ВПС.....	141
6.4. Електронно-мікроскопічні дослідження ВПС та ОН ВПС.....	143
ВИСНОВКИ.....	145
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	147
ДОДАТОК. Список опублікованих праць за темою дисертації.....	167

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

АІБН – 2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил
ВПС – взаємопроникні полімерні сітки
ГЕМА – 2-гідроксіетилметакрилат
ДМА – динамічний механічний аналіз
ДСК – диференційна сканувальна калориметрія
ДТГ – диференційна термогравіметрія
ЕРХ – ексклюзійна рідинна хроматографія
ІФ – іонний фрагмент
МДІ – макродіізоціанат
МКРРП – малокутове рентгенівське розсіяння променів
ММ – молекулярна маса
ММР – молекулярно-масовий розподіл
МФО – міжфазна область
ОН ВПС – органо-неорганічні взаємопроникні полімерні сітки
ПГЕМА – полігідроксіетилметакрилат
ПММА – поліметилметакрилат
ПМС – піролітична мас-спектрометрія
ПОПГ – поліоксипропіленгліколь
ПУ – поліуретан
СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія
ТГА – термогравіметричний аналіз
ТДІ – 2,4-/2,6-толуїлендіізоціанат
ТМП – триметилпропан
ФП – фазовий поділ
ШКРРП – ширококутове рентгенівське розсіяння променів
ЯМР – ядерний магнітний резонанс
 T_g – температура склування
 $Ti(OR^i)_4$ – ізопропоксид титану

$(-\text{TiO}_2-)_n$ – політитаноксид

$\text{Ti}(\text{OBu})_4$ – тетрабутоксид титану

$\text{tg}\delta$ – тангенс механічних втрат

M_c – молекулярна маса відрізків ланцюгів між вузлами зшивання сітки

ΔC_p – інкремент теплоємності за температури склування

M_w – середньовагова молекулярна маса

M_n – середньочислова молекулярна маса

M_w/M_n – показник полідисперсності

I_p – діапазон гетерогенності

Q' – відносний рівень гетерогенності

S – міцність на розрив

e – відносне подовження

D_n – нормована оптична густина

J – загальний іонний струм

ν – валентне коливання груп атомів

ν_{as} – асиметричне валентне коливання груп атомів

ν_s – симетричне валентне коливання груп атомів

δ – деформаційне коливання груп атомів

α_a – конверсія мономера в момент початку автоприскорення

τ_a – час початку автоприскорення

τ_{max} – час максимуму приведеної швидкості утворення

W_{max} – максимальне значення приведеної швидкості утворення

ВСТУП

В останнє десятиліття у зв'язку з високими темпами розвитку різних галузей промисловості виникає потреба в отриманні матеріалів з бажаним комплексом нових експлуатаційних властивостей. Тому актуальним напрямом хімії полімерів є розробка нових гібридних органо-неорганічних нанокомпозитів. Такі матеріали демонструють не тільки покращені властивості органічної матриці, а й появу нових, специфічних властивостей, непритаманних органічній складовій, за рахунок наявності неорганічного компонента. На сьогодні різні модифікації оксиду титану є перспективними компонентами у гібридних композитах внаслідок їхньої фотокаталітичної активності, низької собівартості та нетоксичності, що відкриває широкі можливості застосування таких матеріалів у медицині та в різних галузях промисловості.

З літературних даних відомо, що високу фотокаталітичну активність демонструють гелі політитаноксиду $((\text{-TiO}_2\text{-})_n)$, які отримані золь-гель методом, у порівнянні з TiO_2 . Однак нестабільність гелів зумовлює необхідність отримання матеріалів, в яких $(\text{-TiO}_2\text{-})_n$ перебував би у полімерній матриці. Тому актуальною є розробка полімерної матриці для стабілізації гелю при збереженні його структури і, відповідно, фоточутливості, тобто створення нового багатофункціонального гібридного органо-неорганічного матеріалу. Найбільш перспективною полімерною основою для формування органо-неорганічних композитів є взаємопроникні полімерні сітки (ВПС), що отримані реакційним змішуванням вже відомих високомолекулярних сполук. Внаслідок термодинамічної несумісності компонентів при формуванні ВПС виникає незавершений фазовий поділ, що зумовлює комплекс властивостей полімерного матеріалу, недоступний для рівноважних станів. Можливість регулювання швидкості та послідовності утворення компонентів ВПС дає змогу створювати унікальну морфологію цього композиту, що позначається на його кінцевих властивостях. Проте, синтез органо-неорганічних ВПС (ОН ВПС) за наявності політитаноксиду і, відповідно, дослідження їхніх властивостей не проводились.

Отже, встановлення особливостей формування ВПС за наявності $(-\text{TiO}_2-)_n$, зв'язку між кінетикою формування ОН ВПС, фазовою структурою, релаксаційними, термічними та оптичними властивостями залежно від вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$, способу його утворення і співвідношення органічних складових ВПС є актуальним завданням у створенні нових органо-неорганічних композитів.

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка методу синтезу ОН ВПС на основі сітчастого поліуретану (ПУ), полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) і політитаноксиду, отриманого золь-гель методом у різних середовищах, та встановлення закономірностей впливу $(-\text{TiO}_2-)_n$, залежно від вмісту та способу його отримання, на формування структури ВПС, в'язкопружні, теплофізичні та оптичні властивості.

Поставлена мета зумовила необхідність вирішення завдань, основними з яких є:

Ø встановлення особливостей синтезу політитаноксиду, отриманого золь-гель методом у різних середовищах вихідних компонентів ВПС (поліоксипропіленгліколі (ПОПГ) і 2-гідроксіетилметакрилаті (ГЕМА)) при варіюванні його вмісту і мольного співвідношення ізопропоксиду титану $(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4)$ до води;

Ø розробка методів синтезу ВПС за наявності політитаноксиду, синтезованого золь-гель методом у середовищі ПОПГ або ГЕМА.

Ø дослідження кінетичних закономірностей утворення складових ВПС за наявності політитаноксиду при варіюванні вмісту, мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ та співвідношення складових ВПС;

Ø встановлення особливостей формування мікрофазової структури, в'язкопружних, теплофізичних та оптичних властивостей титанвмісних ВПС залежно від вмісту політитаноксиду і способу його отримання;

Ø визначення ефекту середовища формування політитаноксиду на кінетику утворення ОН ВПС, їхню мікрофазову структуру, в'язкопружні та теплофізичні властивості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Робота виконана у відділі фізикохімії полімерів ІХВС НАН України згідно з планами науково-дослідної роботи ІХВС НАН України в рамках тем: "Наукові принципи створення функціональних нанокompозитів на основі органо-неорганічних матриць і ВПС" (2013–2016 рр.), № держ. реєстрації 0112U007743, "Фізико-хімічні засади створення полімерних матриць на основі синтетичних і природних компонентів для композиційних матеріалів" (2017–2020 рр.), № держ. реєстрації 0117U004027.

Методи дослідження. Кінетику утворення ОН ВПС вивчали методом диференційної калориметрії, а процес фазового поділу – методом світлорозсіювання. Методами інфрачервоної (ІЧ), ^1H ЯМР-спектроскопії, піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) і рідинної хроматографії досліджували гелі $(-\text{TiO}_2)_n$. Для вивчення в'язкопружних властивостей використовували динамічний механічний аналіз (ДМА), а теплофізичні властивості визначали методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) оцінювали стійкість отриманих композитів до термоокиснювальної деструкції. Для вивчення морфології синтезованих матеріалів використовували сканувальну електронну мікроскопію (СЕМ) і оптичну мікроскопію. Дослідження мікрофазової структури ОН ВПС проводили за допомогою методів малокутового та ширококутового розсіювання рентгенівських променів (МКРРП, ШКРРП), оптичні властивості вивчали методом спектрофотометрії. Також були проведені дослідження фізико-механічних властивостей отриманих ОН ВПС.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше розроблено метод синтезу ОН ВПС за наявності політитаноксиду, синтезованого золь-гель методом у різних середовищах вихідних компонентів ВПС (ПОПГ, ГЕМА).

Досліджено вплив $(-\text{TiO}_2)_n$ залежно від вмісту та способу його отримання на кінетичні параметри реакції утворення складових ВПС, мікрофазову структуру, в'язкопружні, термічні та оптичні властивості.

Виявлено ефект середовища формування політитаноксиду на кінетику

утворення ВПС, а також на їхню структуру та властивості.

Встановлено вплив $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезованого в середовищі ПОПГ, на фазову сумісність компонентів ВПС.

Показано, що для зразків ОН ВПС, які містять $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезований в середовищі ГЕМА, відбувається УФ-індуковане потемніння, що викликано утворенням Ti^{3+} -центрів у результаті електронного переходу $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що розроблені нові ОН ВПС, які демонструють демпфуючі властивості в широкому температурному діапазоні (130 °C), що дає змогу використовувати їх як полімерні демпфери.

Встановлений ефект зворотного одноелектронного переходу $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ з утворенням Ti^{3+} -центрів при УФ-опроміненні ОН ВПС, дає змогу реалізувати на поверхні плівок фотокаталітичні процеси, а також застосовувати їх у галузі фотоніки для тривимірного лазерного мікроструктурування і в оптичних системах запису та передачі інформації.

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні синтезу, підготовці зразків і дослідженні отриманих матеріалів, обробці та інтерпретації експериментальних даних, узагальненні отриманих результатів, підготовці статей та доповідей. Ідея роботи запропонована науковим керівником доктором хімічних наук Т.Т. Алексєєвою.

Апробація матеріалів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на VI Всеукраїнській науковій конференції студентів та молодих аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014" (Україна, Харків, 2014), International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2014)" (Ukraine, Yaremche–Lviv, 2014), Третьей международной конференции стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем" (Россия, Суздаль, 2014), the 3th CEEP workshop on polymer science (Romania, Iasi, 2015), VIII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2016" (Україна, Харків, 2016), XII Всеукраїнській

конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Україна, Харків, 2016), International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials (NANO–2016)" (Ukraine, Lviv, 2016), Четвертой международной конференции стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем" (Армения, Ереван, 2016), VIII Відкритій українській конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук (Україна, Київ, 2016), International conference on the physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN–XVI) (Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2017).

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел, що налічує 190 посилань, додатка. Загальний обсяг дисертації становить 169 сторінок, містить 24 таблиці, 50 рисунків та 9 схем.

У вступі викладено стан проблеми, обґрунтовано актуальність обраної теми дисертації, сформульовані цілі та завдання досліджень, подано загальну характеристику роботи, наукову і практичну цінність її результатів.

У першому розділі наведено літературний огляд з проблеми отримання нових полімерних матеріалів з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей. Особлива увага приділялася синтезу і властивостям гібридних титанвмісних композитів, застосування яких перспективне у різних сферах промисловості і медицини. Також були розглянуті особливості золь-гель синтезу як одного із методів найуспішнішого шляху введення неорганічного компонента у полімерну матрицю.

У другому розділі описано об'єкти досліджень, умови їх синтезу, методики та методи експериментальних досліджень.

У третьому розділі розглянуто особливості утворення політитаноксиду золь-гель методом у різних середовищах.

У четвертому розділі відображено результати дослідження впливу політитаноксиду на кінетику утворення і фазовий поділ ВПС.

У п'ятому розділі наведено результати дослідження особливостей

мікрофазової структури, а також термічні, в'язкопружні, оптичні та механічні властивості ВПС, які містять політитаноксид.

Шостий розділ присвячений вивченню впливу природи середовища формування політитаноксиду на особливості утворення і властивості ОН ВПС.

РОЗДІЛ I

ЕФЕКТИВНІ ШЛЯХИ СТВОРЕННЯ НОВИХ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ (огляд літератури)

1.1. Особливості формування та структури ВПС

Проблема отримання нових полімерних матеріалів з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей в останні десятиліття вирішується створенням композитів шляхом змішування вже відомих високомолекулярних сполук. Такий спосіб отримання нових полімерних матеріалів, як правило, є дешевшим, ніж розробка нових мономерів або способу проведення полімеризації. Серед різноманіття композитів взаємопроникні полімерні сітки в останні десятиліття викликають особливий інтерес у зв'язку з формуванням унікальної морфології, яка дозволяє на відміну від звичайних полімерних сумішей демонструвати синергізм властивостей вихідних компонентів ВПС [1]. Взаємопроникні полімерні сітки складаються з двох або більше сіток різної хімічної природи, які механічно переплетені на молекулярному рівні і теоретично не пов'язані одна з одною, хоча на практиці можливі часткові прищеплення між сітками [1–3]. Таким чином, формування ВПС забезпечує отримання матеріалів з покращеними властивостями за рахунок специфічного поєднання властивостей кожного з компонентів суміші. Завдяки прояву унікальних властивостей, полімерні композиційні матеріали, синтезовані за принципом ВПС, знайшли широке застосування в автомобілебудуванні, виробництві контактних лінз, компонентів вібраційних демпферних пристроїв, призначених для зниження амплітуди коливання вузлів або деталей, що піддаються вібраційним навантаженням, а також у галузі біомедицини [4].

Залежно від способу отримання розрізняють наступні типи ВПС [1].

Одночасні ВПС формуються шляхом полімеризації двох різних за хімічною природою мономерів одночасно. Отримання ВПС таким способом можливо в тому випадку, якщо гарантується незалежне формування полімерних сіток. Це досягається шляхом підбору компонентів ВПС і застосування різних механізмів їх

твердіння [5, 6]. Як правило, в системі має місце поділ фаз, і взаємопроникнення відбувається лише в зонах, прилеглих до границі їх розділу. Така морфологія ВПС приводить до прояву нових, часто поліпшених властивостей кінцевого продукту відносно вихідних компонентів системи.

Послідовні ВПС отримують за допомогою двостадійного процесу. На першій стадії отримують сітчастий полімер, який є матрицею для формування в ньому другої сітки. Готову першу сітку набухають в мономері або олігомері з подальшим утворенням другої сітки іншої хімічної природи [7]. Крім того, можливе *in situ* формування послідовних ВПС. Головною особливістю *in situ* формування є те, що всі реакційні компоненти змішуються одночасно, а всі процеси формування відбуваються в масі послідовно у різні проміжки часу [8].

У більш широкому розумінні послідовні і одночасні ВПС можна розділити на:

Латексні ВПС. Полімери отримують шляхом емульсійної полімеризації мономера на зшитих латексних частинках полімеру, які використовують як зародки, за наявності зшивного агента і активатора, але без введення нової порції емульгатора. Таким чином, кожна частинка містить у своєму складі обидва зшитих полімерних компонента і являє собою мікро-ВПС [9].

Градiєнтні ВПС. Відмінність градієнтних ВПС від звичайних полягає в тому, що в них концентрація складових компонентів змінюється по перетину зразка. Така особливість градієнтних ВПС обумовлена специфічними умовами їхнього синтезу. Один із способів отримання цих матеріалів полягає в набуханні першої полімерної сітки в мономерній суміші з подальшою швидкою полімеризацією мономера до настання дифузійної рівноваги. Отже, зміна співвідношення компонентів по перетину зразка приводить до формування прошарків з різною структурою і властивостями, що позначається на характеристиці градієнтної системи в цілому [10]. Використання принципу формування градієнтних ВПС знайшло широке застосування в галузі створення градієнтних лінз або градантів – світлофокусуєчих елементів на основі прозорих матеріалів, які мають параболітичний розподіл показника заломлення [11].

Залежно від структури компонентів ВПС розрізняють повні ВПС, в разі,

коли обидва полімера сітчасті, і напів-ВПС, утворені на основі лінійного і сітчастого полімерів. Напів-ВПС бувають першого і другого роду залежно від того, зшитий або лінійний полімер отримують першим [12].

Структура і властивості ВПС визначаються кінетикою формування полімерних ланцюгів і термодинамікою змішування складових полімерів. У роботах [13, 14] показано, що структура ВПС є гетерогенною, що пов'язано з термодинамічною несумісністю її компонентів, і це приводить на певній стадії реакції утворення до фазового поділу вихідної однофазової системи. Оскільки при формуванні ВПС відбувається накладання хімічних реакцій утворення складових компонентів на фізичні процеси фазового поділу, то в системі з часом змінюються склади фаз та їх співвідношення, тобто процес відбувається у термодинамічно нерівноважних умовах. Однак процес фазового поділу є незавершеним через високу в'язкість реакційного середовища, яка визначає повільну кінетику фазорозділення, та механічні переплетення макроланцюгів. Всі ці фактори приводять до вимушеної кінетичної стійкості сіток і відсутності утворення макрофази компонентів. Отже, формування структури ВПС – це результат конкуренції процесів фазового розділення і гальмування флуктуацій через топологічні обмеження, що накладаються формуванням сіток [15]. Кінцеву структуру таких полімерних систем умовно можна характеризувати наявністю трьох областей різного складу: двох фаз і міжфазної області (МФО), яка є мірою нерозділеної частини системи [13].

Процес фазового поділу у ВПС може бути зупинений на різних стадіях [16]. При цьому критичним параметром є швидкість утворення полімерів. За допомогою варіювання кінетики полімеризації і кінетики фазового поділу однієї і тієї ж суміші мономерів, можна отримати ВПС з різною структурою [15, 17]. Можливі наступні структури ВПС залежно від швидкості утворення компонентів [18]:

1. У разі, якщо одна сітка формується набагато швидше, ніж інша, то утворення першої відбувається в рідкому середовищі компонентів останньої. У цьому випадку фазовий поділ в системі може відбуватися досить повно і фазова

структура ВПС має високий ступінь сегрегації.

2. Утворення обох сіток відбувається за високих швидкостей реакцій. У цьому випадку фазовий поділ не встигає відбутися, і структура кінцевого продукту характерна для однофазового стану. В цілому, ця система термодинамічно нерівноважна і характеризується уявною "замороженою" структурою вихідної реакційної суміші.

3. Найпоширеніший випадок – зіставні за часом швидкості утворення обох сіток. Фазовий поділ починається в ході реакції, а його продовження гальмується в міру формування сітчастої структури. Таким чином, утворюється двофазова система з незавершеним фазовим поділом, причому склад фаз залежить від співвідношення швидкостей реакцій утворення компонентів і фазового поділу.

Залежно від умов формування ВПС фазовий поділ може здійснюватися як за механізмом нуклеації і росту, так і за механізмом спінодального розпаду [14, 19, 20]. Результатом фазового поділу за механізмом нуклеації і росту є формування системи типу краплі в матриці. При цьому склад крапель не змінюється, а змінюються лише їх розміри. Фазовий поділ за спінодальним механізмом починається з утворення бінеперервної взаємопов'язаної періодичної структури, яка поступово зсувається до крапельної в результаті розпаду спінодальних структур на останніх стадіях фазового поділу через збільшення міжфазного натягу. Залежно від механізму фазового поділу формується та чи інша надмолекулярна структура, яка і визначає фізико-механічні властивості кінцевого продукту.

Варіювати процес фазового розділення, а відповідно і властивості кінцевого продукту можна, змінюючи параметри і умови перебігу реакції формування компонентів ВПС. Такими є температура реакційного середовища, співвідношення компонентів, концентрація ініціатора, каталізатора, наявність зшивного агента, послідовність твердіння складових ВПС, а також введення наповнювача і компатибілізатора. Далі наведені роботи, в яких реалізовані принципи регулювання морфології композитів при певних умовах їх формування.

Widmaier J.M. і співавтори в роботі [21] встановили залежність фазової

структури ВПС від часового інтервалу між початком формування першої і другої сітки ВПС. Так, для ВПС поліуретан/поліметилметакрилат (ПУ/ПММА) показано, що коли полімеризація метилметакрилату відбувається в недоотвердненій (~ 30 % конверсії) структурі ПУ, спостерігається макрофазовий поділ. У той же час, коли формування ПММА відбувається в області гелеутворення ПУ (~ 70 % конверсії), то в кінцевому композиті спостерігається мікрофазовий поділ. В останньому випадку уповільнення фазового поділу в процесі формування ВПС пояснюється утворенням ПММА в майже сформованому ПУ, що приводить до виникнення значних топологічних зачеплень, які запобігають макрофазовому поділу.

Було вивчено вплив просторових обмежень ПУ матриці на кінетичні особливості формування послідовних напів-ВПС [22]. Показано, що варіювання значення молекулярної маси сегментів між вузлами зшивання ПУ впливає на формування лінійного компонента напів-ВПС. Все це забезпечує можливість цілеспрямованого регулювання фазової структури композиту і його в'язкопружних і теплофізичних властивостей.

Покращити сумісність сіток ВПС можна за рахунок прищеплення однієї сітки до іншої, тобто шляхом формування прищеплених ВПС [23, 24]. Так, в роботі [23] були отримані послідовні прищеплені ВПС на основі поліуретан/епоксид. Показано, що наявність взаємодій між сітками розширює демпферні властивості ВПС і збільшує термостійкість зразків зі збільшенням вмісту прищепленого ПУ.

Також збільшити сумісність в полімерних композитах можна за допомогою введення в реакційне середовище компатибілізаторів, що підсилюють специфічну міжмолекулярну взаємодію між ланцюгами [25–27]. Можливі два механізми компатибілізації [28]. У першому випадку це "посилення" МФО за рахунок збільшення адгезії між фазами в несумісних полімерних сумішах, тобто збільшення взаємодії між двома фазами шляхом введення добавок типу диблок-кополімеру. Такий вид компатибілізації називається нерівноважним, при якому компатибілізатори не змінюють термодинамічну стабільність системи, але змінюють її морфологію. Інший механізм базується на термодинамічних

принципах підвищення сумісності полімерної системи. В цьому випадку компатибілізатор повинен бути розподілений у всьому об'ємі системи і бути термодинамічно сумісним з компонентами ВПС. Така компатибілізація називається рівноважною.

Була показана можливість компатибілізації ВПС поліуретан/полістирол (ПУ/ПС) шляхом введення 2-гідроксіетилметакрилату і олігоуретандиметакрилату [26]. В результаті наявності у компатибілізаторів функціональних груп і подвійних зв'язків здійснюється хімічна взаємодія між компонентами ВПС. Це приводить до гальмування фазового поділу в системі і появи одного максимуму релаксаційного переходу замість двох, характерних для ВПС у випадку відсутності компатибілізатора.

Ряд робіт присвячені впливу наповнювачів на параметри фазового поділу і властивості ВПС [29–31]. Згідно з теоретичними уявленнями, розробленими Ю.С. Ліпатовим [32], наповнювач може як прискорювати процес фазового розділення, так і гальмувати його залежно від термодинамічної сумісності компонентів і їх адсорбційної активності по відношенню до наповнювача. В роботі [30] експериментально підтверджено, що диспергований поверхнево-активний $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, введений у напів-ВПС, які синтезовані на основі термодинамічно сумісних лінійного і сітчастого поліуретанів, приводить до мікрофазового поділу в системі, а для напів-ВПС з несумісними компонентами наявність такого наповнювача підсилює мікрофазовий поділ. Автори припускають, що причиною такого впливу є селективна адсорбція одного з компонентів ВПС на поверхні наповнювача. З іншого боку, в роботі [31] показано, що введення поверхнево-активного вуглецевого волокна (активованого прищепленими на його поверхні фосфорнокислими групами) у напів-ВПС на основі поліуретан-полієпоксидіанурату приводить до зниження ступеня фазового поділу внаслідок прищеплення епоксидіануратної сітки, що формується на поверхні активованого наповнювача.

Найперспективнішим способом отримання ВПС є фотополімеризація у зв'язку з екологічно сприятливим характером цього процесу через відсутність

утворення летких органічних сполук і його енергозбереження, так як процес твердіння, як правило, відбувається при кімнатній температурі. Також при фотополімеризації досягається висока швидкість формування ВПС і є можливість регулювання структури композиту шляхом варіювання інтенсивності випромінювання [3]. Для процесу фотополімеризації використовують як УФ-, ІЧ-опромінення, так і видиме світло, навіть при низькій густині реакційного середовища [33].

1.2. Органо-неорганічні нанокompозити як сучасний клас матеріалів

В останнє десятиліття зростає інтерес до синтезу органо-неорганічних композитів, які можуть розглядатися як різновид наносистем, якщо відстані між сітками та прошарками, що утворені полімерними і неорганічними складовими, перебувають у нанорозмірному діапазоні, або, якщо частинки, що входять в систему, мають нанометрові розміри. При цьому властивості композитів є не лише сумою властивостей складових його компонентів, а й істотно змінюються і поліпшуються за рахунок так званого розмірного ефекту [34]. Органо-неорганічні композити класифікуються за типом зв'язків між компонентами системи [35]:

- органічні і неорганічні складові зв'язані стабільними хімічними зв'язками: ковалентними, координаційними, іонними;
- органічні макромолекули включені в неорганічні сітки, або навпаки, неорганічні молекули або їх агрегати – в органічні макроструктури. При цьому між органічними і неорганічними фрагментами можуть бути лише слабкі фізичні зв'язки. Характер взаємодії між органічними і неорганічними фрагментами багато в чому визначається умовами синтезу органо-неорганічних композитів.

Перспективними сучасними композитами є ті, в яких органічна і неорганічна складові хімічно зв'язані між собою. Такі органо-неорганічні композити отримали назву "полімерні гібриди" [36, 37]. У цьому випадку поняття "гібрид" підкреслює хімічну природу взаємодії компонентів системи.

Основні методи отримання гібридних матеріалів, які схематично наведені на рис. 1.1. – інтеркаляційний, темплатний синтез, золь-гель процес,

гідротермальний синтез.

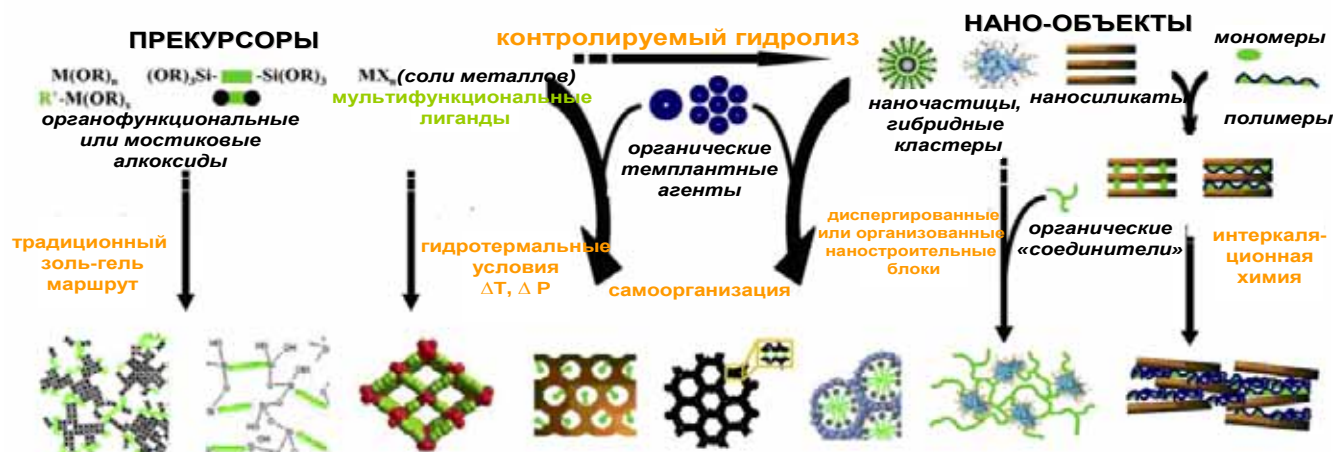


Рис. 1.1. Схема основних маршрутів синтезу гібридних композитів [38]

Важливою умовою отримання гібридних органо-неорганічних композитів є рівномірний розподіл фаз. У зв'язку з цим автор [37] вважає, що кращими методами проведення синтезу є: золь-гель метод; інтеркаляційний метод з використанням принципу "гість-хазяїн" (включаючи полімеризацію *in situ*); поєднання процесів полімеризації і формування неорганічної фази. При цьому забезпечується гомогенне диспергування неорганічного компонента в полімерній матриці.

Залежно від галузі застосування гібридних нанокompозитів, в роботі [39] запропоновано їх класифікувати на конструкційні та функціональні. Для композитів першої групи введення наповнювача дозволяє підвищити механічну, термічну міцність композиту, його здатності до повторної переробки тощо. У композитах функціонального призначення роль наповнювача полягає у наданні матеріалам особливих електричних, магнітних, оптичних та інших властивостей. Наприклад, для зміцнення полімерних матеріалів довгий час використовували глинисті мінерали як нанонаповнювачі. У 2006 році Okada і Usuki опублікували детальний огляд досягнень по створенню полімер-глинистих нанокompозитів [40]. Останнім часом для підвищення механічних характеристик полімерних матеріалів набуло популярності застосування як наповнювачів вуглецевих нанотрубок і нановолокон [41]. Для каталітичного і електрохімічного використання, зокрема як

функціональні елементи в конструкціях датчиків і сенсорів, застосовують нанокompозити, наповнені Cu, Pt [42], а також SiO₂ і TiO₂ [43]. У галузі біомедицини широку популярність завдяки специфічним властивостям і біосумісності отримали полімерні наноматеріали, наповнені TiO₂, наночастинками Au і Ag [44]. Такі нанонаповнювачі як TiO₂, ZnO, PbS зазвичай застосовують для посилення оптичних властивостей полімерних матриць [45]. Вибір полімерної матриці для композитів здійснюється в залежності від їхньої сфери застосування. Вони поділяються на промислові пластики (нейлон 6, поліімід, поліпропілен), полімери, які є електричними провідниками (поліанілін, поліпіррол), високопрозорі полімери (поліметилметакрилат, полістирол) та ін. [46].

1.3. Особливості формування та властивості титанвмісних гібридних нанокompозитів

Серед безлічі функціональних наповнювачів композитів особливе місце займає нанодисперсний TiO₂ у зв'язку з його високою фотокаталітичною активністю, хімічною стабільністю, безпечністю і відносно низькою вартістю. Фотокаталітичні властивості TiO₂ зумовлені особливостями його електронної структури, а саме існуванням в ньому валентної зони і зони провідності. Для переходу електрона зі зв'язаного стану у вільний необхідно витратити енергію, яка дорівнює величині ширини забороненої зони, що для TiO₂ складає 3,2 eV [47]. При цьому відбувається наступний перехід: $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$, а утворена пара електрон-дірка переміщується по поверхні TiO₂ і може брати участь в хімічних реакціях. Причому така участь приводить до появи вільних радикалів, які можуть окиснювати C–H зв'язки, внаслідок чого руйнуються органічні молекули з утворенням низькомолекулярних продуктів реакції типу CO₂ і H₂O. Схематично цей процес поданий на рис. 1.2.

Як відомо, характеристикою фотокаталізаторів є їхня фотокаталітична активність, яка визначається сукупністю факторів:

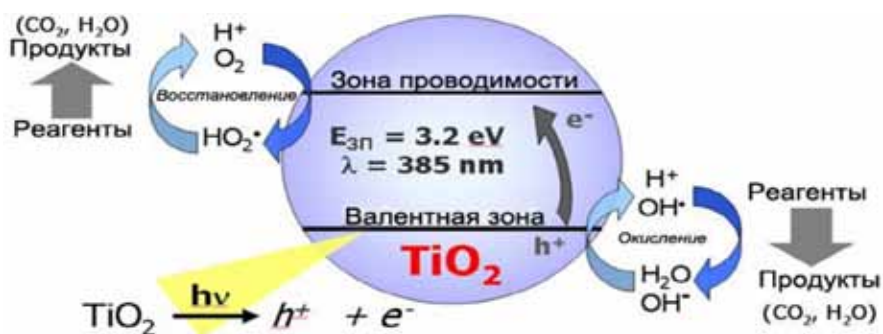


Рис. 1.2. Схема перебігу фотокаталітичних реакцій на TiO_2 [48]

– значенням часу життя фотогенерованих носіїв заряду і швидкістю їх перенесення по поверхні провідника [49]. У разі швидкої рекомбінації електрон-діркової пари, що утворилася, носії заряду не братимуть участі в фотокаталітичному процесі. Як наслідок, навіть значний вихід фотогенерованих носіїв заряду не означає високу ефективність фотокаталітичного процесу в тому випадку, якщо швидкість рекомбінації носіїв заряду значна, або їх міграція по поверхні матеріалу ускладнена;

– типом кристалічної ґратки. Кращу фотокаталітичну здатність демонструє модифікація анатазу [50] або суміш в певних пропорціях модифікацій анатазу і рутилу [51, 52];

– розміром частинок. Оптимальний розмір частинок для рідкофазних каталітичних процесів лежить в діапазоні від 15 до 110 нм;

– пористістю структури;

– концентрацією поверхневих гідроксильних груп та ін.

Основним недоліком TiO_2 є прояв його фотоактивності під дією тільки ближнього ультрафіолетового опромінення, яке становить лише 8 % в сонячному спектрі, що досягає поверхні Землі. Для розширення спектра поглинання TiO_2 , а також для підвищення його фотокаталітичної активності здійснюють допіювання його структури катіонами або аніонами. Принцип катіонного допіювання полягає у введенні катіонів металів у структуру TiO_2 на позиції іонів Ti^{4+} . Як катіони можуть виступати іони міді [53], заліза [54], нікелю [55] та інші рідкоземельні і перехідні метали [56]. При допіюванні катіонами значно розширюється спектр поглинання TiO_2 та збільшується окисно-відновлювальний потенціал радикалів,

що утворюються (рис. 1.3).

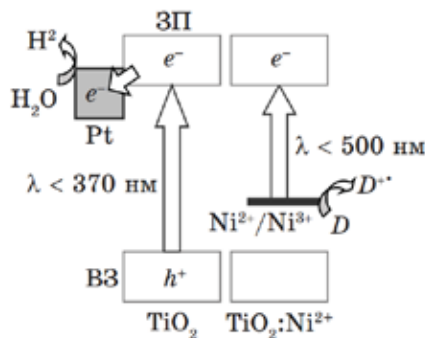


Рис. 1.3. Схема фотокаталітичної системи для виділення водню з водного розчину донора електрона D за участю TiO_2 , який допійований Ni^{2+} [57]

Однак недоліками катіонного допійовання є підвищений ступінь рекомбінації зарядів, що знижує фотокаталітичну активність. Останнім часом допійовання TiO_2 в основному здійснюють неметалічними елементами (N, C, S, B) [58], що приводить до часткового заміщення ними кисню в кристалічній ґратці TiO_2 або до вбудови їх між її вузлами. При цьому p -орбіталі допанта розташовуються у валентній зоні оксиду вище p -орбіталей кисню, що супроводжується звуженням забороненої зони напівпровідника і проявом у нього фотоактивності при дії видимого світла.

Було встановлено [59], що ефективність утворення Ti^{3+} -центрів в гелях вище (понад 7 % іонів Ti^{4+} можуть бути переведені у стан Ti^{3+}), у порівнянні з ефективністю подібних процесів в кристалах, порошках та колоїдних розчинах TiO_2 , що пов'язано з особливістю будови гелів на нанорівні. Автори припустили, що електрони захоплюються на гелевому ланцюжку $(\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\dots)$ з формуванням Ti^{3+} -центрів і дірок, які утворюють радикали. При цьому утворення Ti^{3+} -центрів є зворотною реакцією, тобто $\text{Ti}^{4+} + e \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$, і час життя Ti^{3+} за відсутності кисню може досягати кількох місяців.

Однак нестабільність гелю зумовлює необхідність отримання матеріалів, в яких він перебував би у полімерній матриці. Крім того, як було показано в роботі [59], при УФ-опроміненні гібридного політитаноксид-оксополігідроксіетилметакрилату спостерігається вища ефективність утворення іонів

Ti^{3+} (13 %) навіть по відношенню до гелів політitanоксиду.

У роботах О. Каменєвої і співавторів [60–62] синтез гібридних органо-неорганічних матеріалів на основі титан-оксо-ПГЕМА нанокompозитів проводили у три стадії: утворення органо-неорганічного прекурсора – $\text{Ti}(\text{OEMA})_{4-x}(\text{O}^i\text{Pr})_x$ (де $x = 1$ або 0), гідролітична поліконденсація алкоксидних груп (O^iPr) і безпосередньо радикальна полімеризація органічної складової прекурсора. Отриманий гібридний матеріал демонструє високу оптичну прозорість, фоточутливість. Також синтезований композит виявляє високий рівень термостабільності та механічної міцності.

У роботі [63] розроблено двостадійний поліконденсаційно-полімеризаційний метод синтезу оптично прозорих кополімерів, що містять гель політitanоксиду в полімерній матриці полігідроксіетилметакрилату, і кополімеру полігідроксіетилметакрилату і лактиду або гліколіду у вигляді твердих стекол і гнучких плівок. Методом рентгеноструктурного аналізу, а також вторинною іонною мас-спектрометрією встановлено наявність кластерів політitanоксид-оксоетилметакрилату із середнім розміром 4–6 нм. При цьому показано, що фрагменти політitanоксиду містять в середньому 6–7 атомів титану, зв'язаних між собою через атоми кисню (гідроліз ізопропоксиду титану здійснювався при наявності $\sim 0,52 \cdot 10^{-3}$ моль/л H_2O). Також для отриманого кополімеру при УФ-опроміненні був виявлений зворотній одноелектронний перехід $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, який супроводжувався зниженням світлопропускання зразків у видимій області спектра. Показано, що ступінь потемніння залежить від складу кополімеру.

У подальшій своїй роботі [64] автори показали, що ефективність одноелектронного переходу $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ залежить не тільки від співвідношення органічної та неорганічної складових у композиті, а й від способу його отримання і морфології. Було встановлено, що в тому випадку, коли процес поліконденсації продукту гідролізу ізопропоксиду титану і полімеризація органічної складової відбувалися одночасно за $70\text{ }^\circ\text{C}$, самоорганізація атомів титану і кисню у політitanоксиді відбувалась як за типом алотропної модифікації анатазу (75 %), так і за типом рутилу (25 %). У разі двостадійного

поліконденсаційно-полімеризаційного синтезу структура політitanоксиду переважно мала алотропну модифікацію анатазу, що зумовило більш ефективну фотокаталітичну поведінку композита, який отриманий останнім способом.

В роботі [65] R. Holmes і співробітники запропонували спосіб отримання полі(2-гідроксіетилметакрилат)-титанового гібриду, використовуючи *in situ* золь-гель синтез неорганічної складової та γ -опромінення для твердіння мономерів 2-гідроксіетилметакрилату. Автори стверджують, що застосування γ -опромінення значно підвищує ступінь конверсії ГЕМА мономерів у порівнянні з термічною радикальною полімеризацією і мінімізує необхідність доотвердіння отриманих матеріалів. Крім того, термогравіметричний аналіз показав, що при максимальному вмісті неорганічної складової (15 % мас.) температура деструкції при 50 %-вої втрати маси зростає більш ніж на 40 °C відносно вихідного ПГЕМА, що автори пов'язують з наявністю хімічної взаємодії між титаном і полімером. Також методом трансмісійної електронної мікроскопії встановлено високий ступінь дисперсності титану з розміром частинок в діапазоні 10–20 нм.

Відомо, що наночастинки TiO_2 мають високу термостабільність [66]. У роботах [67, 68] показано, що синтез органо-неорганічних композитів на основі нанокристалічного TiO_2 значно підвищує температуру деструкції полімерної матриці. У свою чергу, Trabelsi S. та ін. [69] синтезували ГЕМА-модифіковані Ti -кластери, які потім були інкорпоровані в дві різні полімерні матриці: диметакрилата і поліГЕМА. Термогравіметричним методом встановлено, що навіть незначний вміст титану в полімерній матриці (2,5 % мас.) приводить до істотного підвищення її термічної стабільності (збільшення температури деструкції на 70 °C). Таке підвищення термостійкості композитів автори пояснюють дезактивацією титаном вільних радикалів, які здійснюють термоокиснювальний процес, а також стабілізацією полімерної матриці за рахунок наявності взаємодії між титаноксидом і акрилатною складовою, що запобігає зрушенню полімерних ланцюгів в результаті теплових коливань.

Високу термостабільність демонстрували гібридні матеріали [70], синтезовані на основі поліметилметакрилату і титанової сітки, отриманої через

стадію золь-гель синтезу. Як зшивний агент між акрилатною складовою і титановою сіткою використовували ГЕМА. Збільшення температури розкладання для гібридних матеріалів відносно вихідного ПММА пов'язано з включенням неорганічної складової в полімерну матрицю, що сприяє підвищенню її термостабільності. На цей факт також вказує кількість отриманого коксового залишку, величина якого значно перевищувала розраховану кількість TiO_2 у гібриді. Крім того, інкорпорування титану в матрицю кополімеру приводить до збільшення коефіцієнта заломлення гібрида.

Оптично прозорі матеріали з високим коефіцієнтом заломлення традиційно застосовуються для створення різних оптичних пристроїв і матеріалів, таких як лінзи, функціональні плівки для рідкокристалічних моніторів тощо. Відомо, що введення неорганічної складової, такої як TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , CdS тощо в полімерну матрицю значно підвищує коефіцієнт заломлення композита [71].

Існує два фундаментальних підходи до створення гібридних полімерних матеріалів з високим коефіцієнтом заломлення та поліпшеними оптичними властивостями. До першого відноситься отримання високодисперсного порошку оксиду металу з високим коефіцієнтом заломлення з подальшим його диспергуванням у полімерній матриці [72]. Однак цей метод часто викликає агломерацію наповнювача у зв'язку з високою поверхневою енергією нанодисперсних частинок, що призводить до погіршення оптичних властивостей нанокompозита в цілому. Інший підхід полягає в інкорпоруванні неорганічних доменів у полімерну матрицю при використанні золь-гель методу. При цьому, як правило, елементоксидні одиниці зв'язані з органічною матрицею на молекулярному рівні, що забезпечує таким гібридним матеріалам високу гомогенну структуру і, отже, високі оптичні властивості.

Ї С. і співавтори [73] розробили гібридні прозорі плівки з високим коефіцієнтом заломлення на основі полііоуретану з TiO_2 -триетоксисилановим покриттям, що були синтезовані *in situ* золь-гель методом. Показано, що при збільшенні вмісту титану в полімерній системі до 80 % мас. коефіцієнт заломлення досягає величини 1,87 відносно 1,63 для плівок за відсутності

титанових доменів. Також методом ТГА було встановлено, що наявність титану значно підвищує термічну міцність гібридних плівок. Вивчення морфології поверхні плівок за допомогою атомно-силової мікроскопії показало, що титанвмісні домени рівномірно дисперговані в полімерній матриці на нанорівні, завдяки як фізичній, так і хімічній взаємодії між полімерними і титановими сегментами.

У роботі [74] були успішно синтезовані високопрозорі поліімід-титанові гібридні плівки із розчинного полііміду з кінцевими карбоксильними групами і буюксиду титану. Завдяки тому, що вдалося досягти гранично високого вмісту титану у гібридних плівках, значення коефіцієнта заломлення збільшилося з 1,54 для поліімідної матриці до 1,931 для гібридної плівки з максимальним вмістом титану. Загалом отримані плівки мали хорошу термостабільність та високе світлопропускання у видимій області.

Динамічний розвиток мембранної галузі, зокрема, в області газорозділення, потребує постійного вдосконалення властивостей мембран – продуктивності та селективності. Це досягається як шляхом створення мембран з використанням нових типів полімерів, так і шляхом вдосконалення існуючих мембран за рахунок введення в них неорганічних добавок, які розпушують упаковку полімерних ланок. Це приводить до збільшення в них дірок вільного об'єму та сприяє зростанню газової проникності цих матеріалів [75]. Одним з популярних матеріалів для мембранних систем газового розділення є термочутливий ПУ [76, 77], який складається з двох фаз: термічно зворотньої фази (м'який сегмент), фіксованої фази (жорсткий сегмент). Температура склування термічно зворотньої фази служить для контролю газопроникності мембрани. В роботі [77] були синтезовані гібридні мембрани на основі термочутливого ПУ і TiO_2 , отриманого золь-гель методом. Проведені дослідження показали, що гібридні мембрани, які містять 5 % мас. TiO_2 , демонструють вищу механічну міцність відносно вихідного ПУ за рахунок наявності хімічних взаємодій між наночастинками титану і полімерною матрицею, на що вказують результати, отримані методом ІЧ-спектроскопії. В той же час, наногібридизація значно покращує газопроникність

мембрани вище температури склування ПУ у зв'язку з розпушуванням упаковки полімерних ланцюгів наночастинками TiO_2 , що полегшує транспортування газу через гібридний матеріал.

Актуальною є робота зі створення водорозчинного поліуретану (ВПУ) [78] у зв'язку з його нетоксичністю, високою технологічністю і гідрофільністю, що дозволяє застосовувати його як покриття волокон, пластика, металевих виробів, адгезиву, ущільнювача тощо. Wu D.M. і колеги [79] розробили серію водорозчинних поліуретан/неорганічних (ВПУ/ TiO_2) гібридних композитів з використанням золь-гель синтезу. З метою підвищення сумісності між органічною та неорганічною фазами за рахунок хімічної взаємодії був використаний зшивний агент – 3-гліциділоксипропілтриметоксисилан. Встановлено, що ВПУ/ TiO_2 гібридні композити демонструють більш високу механічну міцність і термостабільність відносно вихідного ВПУ за рахунок наявності неорганічних сітчастих доменів, хімічно зв'язаних з сегментами ПУ (рис. 1.4).

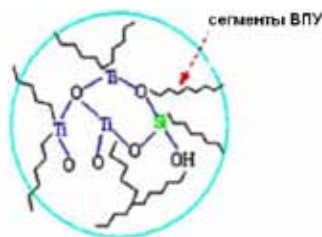


Рис. 1.4. Структура водорозчинного поліуретан/неорганічного гібридного композита

Крім того, вивчення морфології отриманих композитів показало рівномірний розподіл неорганічної фази в органічній матриці, а також хорошу здатність до плівкоутворення.

Кополімеризація норборнену з етиленом приводить до утворення кополімерів циклоолефінів (КЦО) з унікальними фізичними властивостями [80]. Такі матеріали демонструють високу оптичну прозорість, температуру склування (T_g) та термічну стійкість. Також до цінних якостей КЦО відносять високі механічні властивості, що дозволяє розглядати такі матеріали як альтернативу полікарбонату для створення конструкційних пластмас. Такі полімерні основи

широко використовуються для покриття плоских дисплеїв завдяки їхній гнучкості, компактності, малій вазі. У роботі [81] з метою підвищення гідроізоляції і зниження доступу кисню до поверхні дисплея були отримані органо-неорганічні гібридні матеріали на основі КЦО та TiO_2 , синтезованого золь-гель методом. Результати дослідження показали, що гібридні плівки ефективніше захищають поверхню дисплея від доступу кисню відносно вихідних КЦО. Крім того, методом диференційної сканувальної калориметрії показано підвищення значення T_g гібридних КЦО при збільшенні вмісту титану.

Відомо [82], що полікапролактон (ПКЛ) є одним із затребуваних термопластів у зв'язку з його хорошими реологічними і в'язкоеластичними властивостями, нетоксичністю, здатністю до деструкції під дією біологічних факторів. Такі властивості зумовлюють можливість його застосування в галузі медицини, зокрема для адресної доставки ліків в організмі людини, а також для виготовлення медичних імплантатів. Однак, для ПКЛ властиві ряд недоліків, такі як низька термостійкість і механічна міцність, що обмежує можливість застосування цього матеріалу. З метою усунення недоліків використовують методи прищеплення, додаткові зшивання полімерних ланцюгів, а також наповнювачі [83, 84]. В роботі [84] досліджено термічні і механічні властивості ПКЛ та полікапролактону, прищепленого акриловою кислотою (ПКЛ-АК) за наявності титану, що був синтезований золь-гель методом. Встановлено, що карбоксильні групи акрилової кислоти виступають як координаційні центри титану, тобто здійснюється хімічна взаємодія між органічною та неорганічною складовими, що сприяє поліпшенню властивостей композита з прищепленою акриловою кислотою у порівнянні з ПКЛ за відсутності прищеплення. Крім того показано, що максимальне значення T_g і хорошу механічну міцність демонструє ПКЛ-АК/ TiO_2 композит, що містить 10 % мас. TiO_2 . При подальшому збільшенні вмісту титану спостерігається погіршення властивостей матеріалу, ймовірно, в результаті сегрегації між титановою сіткою і ПКЛ-АК.

Локальна протимікробна терапія має значну перевагу у зв'язку з можливістю цільової доставки ліків у потрібну ділянку організму, органа або

клітини, що знижує ризик побічних ефектів препарату. Відомо, що систематичне застосування антибіотиків, зокрема ампіциліну, може призвести до таких негативних наслідків як алергія, стійкість бактерій до дії препарату і ін. Таким чином, актуальним є розробка способів адресної доставки медичних препаратів в організм людини. Зокрема в роботі [85] синтезований і вивчений біоактивний TiO_2 /ПКЛ гібридний матеріал для доставки ампіциліну в організм, де гель TiO_2 було отримано золь-гель методом. Доцільність використання TiO_2 пов'язана з його біоактивністю, тобто можливістю утворювати зв'язок з кістковою тканиною організму. Методом ІЧ-спектроскопії показано наявність водневих зв'язків між карбоксильними групами полімеру і гідроксильними неорганічної складової, що сприяє формуванню гомогенної структури орґано-неорґанічного гібридного матеріалу із середнім розміром доменів менш ніж 400 нм.

Високі антибактеріальні властивості під дією УФ-опромінення демонструють нано- TiO_2 /полістирол гібридні мікросфери [86]. У роботі повідомляється про одностадійний маршрут полімеризації мономерів стиролу за наявності N,N-диметиламіноетилметакрилату і метакрилоксипропіл триметоксисилану для формування латексних частинок для покриття колоїдних TiO_2 з утворенням полімерних мікросфер. Показано, що TiO_2 -покриті гібридні мікросфери здатні ефективно пригнічувати ріст і розмноження *E.coli* під дією УФ-опромінення, що дозволяє їх застосовувати для стерилізації медичних інструментів і зниження ризику зараження при використанні медичних імплантатів.

1.4. Золь-гель технології отримання наноматеріалів

Інтерес до золь-гель технології отримання твердофазних матеріалів виник в середині 1800-х років і пов'язаний з роботами Ebelmen M. (1846 рік) і Graham T. (1864 рік) з синтезу силікагелю шляхом повільного гідролізу складного ефіру кремнієвої кислоти. З того часу цей метод знаходить все ширше застосування для синтезу як простих, так і складних оксидів [87].

У порівнянні з іншими методами синтезу неорґанічних оксидних матеріалів

(наночастинок) [88] золь-гель процес має ряд переваг [89, 90]:

- можливість створення унікальної структури з ультрадисперсною фазою; можливість проведення контролю поверхні матеріалу на ранній стадії його отримання;
- забезпечення високої чистоти як вихідного матеріалу, так і синтезованого продукту (особливо у разі використання алкоксидів);
- гомогенність розподілу компонентів у полімерній системі, в тому числі і малих добавок, що її модифікують;
- можливість утворення однорідних сполук, навіть на молекулярному чи іонному рівні;
- можливість отримання нових кристалічних і аморфних фаз, матеріалів з катіонами у невластивих їм ступенях окиснення, синтез яких традиційними методами ускладнений або неможливий;
- регулювання реологічних характеристик золів, що дозволяє отримувати широкий спектр виробів від покриттів до монолітів.

Як правило, для реалізації золь-гель процесів використовують такі традиційні підходи [90]:

- колоїдний метод – гелеутворення гідрозолей, що відбувається завдяки асоціації частинок водної суспензії (наприклад, через водневі зв'язки між групами, що належать різним частинкам) [91]. Різновидом даного методу є пряме осадження і полімеризація гідратованих оксидів хімічних елементів з розчинів їхніх солей, наприклад, з розчинних силікатів;
- алкоксидний метод – реакції гідролітичної поліконденсації прекурсорів (алкоксидних, нітратних тощо) у водно-органічних середовищах з подальшим висушуванням отриманого продукту в атмосферних або надкритичних умовах;
- негідролітичний метод (рис. 1.5). Це альтернативний шлях, який полягає у взаємодії галоїду металу з донорами кисню (алкоксиди металів) у безводному середовищі [92, 93];

(Ti(OBu)₄) гідролізується майже в 150 разів повільніше у порівнянні з Ti(OEt)₄ [37]. Тобто реакційна здатність алкоксиду зменшується через фактор стеричного ускладнення в процесі формування гіпервалентних проміжних сполук [102]. За даними авторів [103] при використанні як Ti(OBu)₄, так і ізопропоксиду титану (Ti(OPrⁱ)₄) як прекурсору, у більшості випадків при гідролізі усі свіжоприготовлені золі являють собою аморфний TiO₂, який перетворюється в нанокристалічну фазу анатазу при нагріванні до 450 °C.

Висока швидкість реакції гідролізу алкоксидів перехідних металів призводить до неконтрольованого фазового поділу і утворення осаду з високим ступенем полідисперсності [101]. Реакційну здатність таких сполук можна варіювати шляхом утворення змішанолігандних комплексів, наприклад з α -кетонами, β -кетонестерами і карбоновими кислотами [104]. Крім того β -дікетонатні ліганди можуть виступати як поверхнево-активні складові, які утворюють границю поділу між поверхнею золю і розчинником, в середовищі котрого відбувається його формування. Такі системи можуть з успіхом використовуватися для створення мікропористих мембран на основі оксидів перехідних металів [105]. F. Wang зі співавторами [106] синтезували гібридні композити, неорганічна складова яких була отримана золь-гель синтезом тетрабутоксиду титану і алкоксикремнію у вигляді дифенілдиметоксикремнію і γ -гліцидоксипропіл триметоксикремнію. Було встановлено, що наявність ацетилацетону при золь-гель синтезі підвищує коефіцієнт заломлення гібридного матеріалу до 2,19 за $\lambda = 633$ нм.

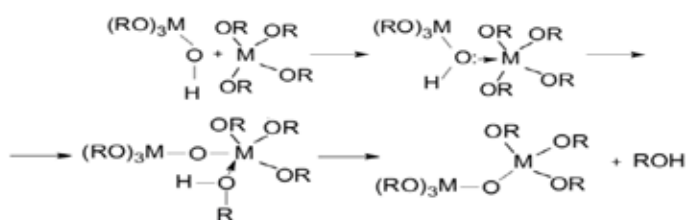
Вибір розчинника при здійсненні золь-гель процесу також дуже важливий. Координаційне розширення металу через утворення сольватного формування відбувається, коли алкоксиди розчинені в своїх родинних спиртах з утворенням міжмолекулярного водневого зв'язку між молекулами спирту і алкоксидними лігандами. Такі сольватні утворення приводять до зменшення ступеня гідролізу і формування прозорих гелів без утворення осаду [107].

Одночасно з гідролізом відбувається процес поліконденсації, що перебігає за трьома можливими механізмами: алкоксолояції, оксолояції та оляції [98]. При

алкоксоліяції гідролізований алкоксид металу взаємодіє з вихідним, внаслідок чого атоми металу зв'язуються через кисневий місток $M-O-M$. Спирт утворюється як побічний продукт реакції (рис. 1.7а). У той же час, при оксоляції відбувається конденсація між мономерами гідролізованих алкоксидів металу з утворенням $M-O-M$ та виділенням H_2O (рис. 1.7б).

Оляція характерна для тих алкоксидів, у яких координаційна сфера металу не є насиченою. У цьому випадку в результаті відщеплення молекули спирту або води між двома атомами металу утворюється мостикова гідроксильна група ($M-OH-M$).

a



б

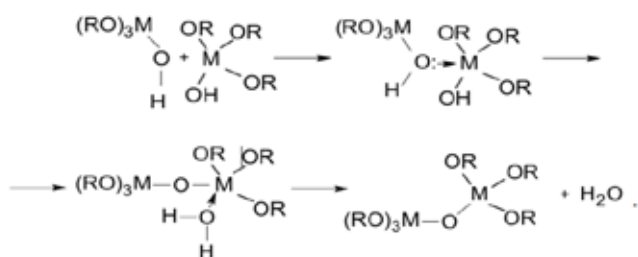


Рис. 1.7. Схема поліконденсації за маршрутом *a* – алкоксоліяції і *б* – оксоляції [94]

Кислотність середовища або значення її рН – це інший важливий фактор, від якого залежить швидкість реакцій гідролізу та конденсації, а отже і морфологія кінцевого продукту. Так як лімітуючим фактором перебігу гідролізу є внутрішньомолекулярне перенесення протона, то при кислотному гідролізі (рис. 1.8) негативно заряджені алкоксидні групи протонуються за рахунок наявності в середовищі іона гідроксонія (H_3O^+), тобто нуклеофільне заміщення здійснюється в одну стадію без утворення проміжних комплексів. Таким чином, наявність кислоти в реакційній системі сприяє збільшенню швидкості гідролізу.

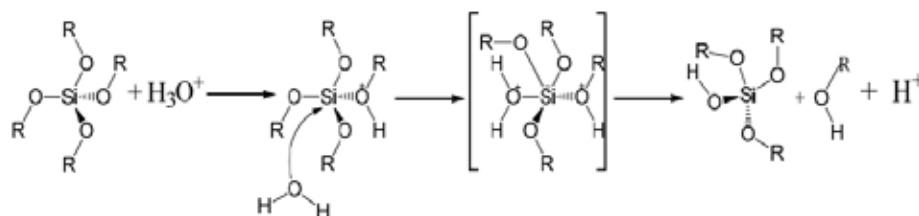


Рис. 1.8. Механізм кислотного гідролізу [94]

У той же час, наявність OH^- -груп у реакційному середовищі сприяє прискоренню реакції конденсації. Відомо [97, 98,], що кислотний гідроліз приводить до формування лінійних структур кінцевого продукту, а основний – розгалужених.

Найчастіше при кислотному каталізі використовують мінеральні кислоти (HCl , HNO_3 тощо) [63, 108], а при основному – гідроксиди лужних металів або сполуки амонію [97, 109, 110].

В роботі [111] показана відмінність фазового складу і розмірів отриманих частинок TiO_2 при використанні різних кислот (нітратної, хлоридної та сірчаної кислоти) в процесі золь-гель синтезу. Золі $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ отримували гідролізом тетраетоксититану у водно-спиртовому середовищі при каталітичній дії різних кислот. Присутність аніонів Cl^- , SO_4^{2-} та NO_3^- стабілізувало отримані золі в результаті комплексоутворення, що запобігало їх агрегації протягом 4 діб – час, який був достатній для повного просочування опалової матриці (ОМ) з наступною її термічною обробкою і формуванням ОМ/ TiO_2 композитів. Також було встановлено, що порошки TiO_2 , отримані із золів за наявності хлоридної та нітратної кислот, формуються у вигляді суміші двох кристалічних модифікацій (анатазу і рутилу) в формі кристалітів різної морфології. За відсутності стабілізуючого іона і при стабілізації золю сірчаною кислотою утворюється тільки анатаз у вигляді мезопористого матеріалу або ізометричних кристалів. Показана можливість розширення діапазону існування термодинамічно метастабільної модифікації TiO_2 (анатазу) до температури 1100°C за рахунок зміни умов золь-гель-синтезу $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Xiong M. і співавтори [112] встановили вплив кількості кислоти, яка

присутня при золь-гель синтезі, на морфологію титанової складової а, отже, властивості акрилат/титанових органо-неорганічних гібридних матеріалів. Показано, що наявність підвищеної кількості HCl в процесі золь-гелю синтезу сприяє утворенню доменів титану більших розмірів з розгалуженою структурою. У той же час, для титанової складової, отриманої за наявності малої кількості HCl, властива лінійна структура. Залежність морфології неорганічної складової від кількості HCl зумовлюється впливом останнього на швидкість перебігу гідролізу, а відповідно, на його ступінь. Крім того, методами малокутового рентгенівського розсіювання і атомно-силової мікроскопії вивчена морфологія отриманих гібридних композитів. Показано, що більш гомогенну структуру демонструють композити, що містять неорганічну складову, отриману за наявності малої кількості HCl, тобто при неповному гідролізі алкоксидних груп, що призводить в подальшому до формування додаткових взаємодій між неорганічною та органічною складовими гібрида.

Дослідження, проведені в роботі [108], встановили особливості впливу типу кислоти, яка бере участь в золь-гель синтезі гелю політитаноксиду, на УФ-індуковані процеси, які з ним відбуваються. Показано, що індукована УФ лазером кінетика поглинання титаноксидних гелів, які отримані за наявності кислоти HNO₃, значно відрізняється від гелів, утворених за наявності HCl. Виявлено, що УФ-індуковані процеси в цих гелях включають відновлення кислотного залишку в результаті гетерогенних фотокаталітичних реакцій.

Ще одним важливим параметром, який визначає швидкість гідролізу алкоксидів металів, а відповідно, і структуру кінцевого продукту є молярне співвідношення води до титанвмісного прекурсора – ($r = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{Ti}]$). На початку 50-х років Бойд [113] показав, що коли значення r не перевищує одиниці, то формується переважно полімер лінійної структури. При більшому вмісті води відбувається тривимірна полімеризація з утворенням зшитої полімерної сітки [114].

В роботі [115] виявлено ступінчастий характер процесу гідролізу алкоксидів титану. Швидкість заміщення третьої та четвертої алкоксигрупи істотно

сповільнюється внаслідок зниження акцепторних властивостей атома титану. Тобто в разі, коли значення r не перевищує 4, має місце неповний гідроліз алкоксидних груп [116]. Більш того, Кузьменко С.М. зі співробітниками [117] отримали продукти гідролітичної конденсації тетрабутоксититану і вивчили особливості їхньої структури. Показано, що навіть при співвідношенні $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OBu})_4 = 2/1$ моль в продукті гідролітичної конденсації кількість непрогідролізованих алкоксидних груп становить більш як 40 % мас. від початкової.

Виходячи з даних, отриманих в роботі [116], кількість води, яка бере участь в процесі гідролізу алкоксиду титану впливає не тільки на топологію полімерного гелю, а і на розмірні характеристики порошку титаноксиду, отриманого при термічній обробці цього гелю. Показано, що при малому значенні r середній розмір гранул кристалічного порошку і температура фазового переходу анатаз $\rightarrow$ рутил нижча, ніж при більш високому значенні мольного співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OBu})_4$.

Незалежно від природи полімерної матриці [112, 118], присутність титанових доменів, отриманих при малій кількості води в процесі золь-гель синтезу, сприяє формуванню більш гомогенної структури гібридного матеріалу за рахунок значної взаємодії між неорганічною та органічною складовими гібрида, результатом чого є підвищення його механічної міцності і збільшення значення T_g .

Таким чином, аналіз літературних даних показав, що титанвмісні гібридні композити демонструють хороші оптичні, термічні, фотокаталітичні, а також ряд інших цінних властивостей, що робить перспективним їх використання в різних галузях промисловості, для створення оптичних приладів, в сфері медицини тощо. При широкому розмаїтті полімерних матриць, які використовують для створення титанвмісних гібридних матеріалів, критично мало інформації щодо синтезу і властивостей титанвмісних ВПС, хоча матеріали з взаємнопроникною структурою мають комплекс цінних якостей у зв'язку з формуванням унікальної морфології, внаслідок термодинамічної несумісності компонентів при формуванні ВПС, що призводить до незавершеного фазового поділу в системі. Можливість

регулювання швидкості та послідовності утворення компонентів ВПС, а також введення певних добавок дозволяє створювати задану морфологію цього композита, що позначається на його кінцевих властивостях.

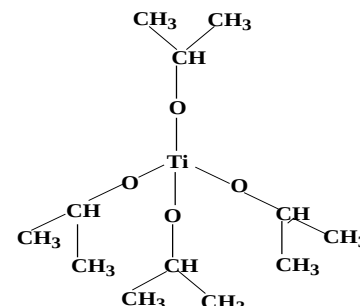
Особливо актуальним залишається питання пошуку шляхів введення неорганічних складових у полімерну матрицю. Аналізуючи літературні дані, можна зробити висновок, що велика кількість робіт присвячена отриманню кристалічного TiO_2 або полімерного титаноксиду саме золь-гель методом, як найбільш екологічно безпечного і енергоощадного способу отримання нанорозмірного матеріалу, що рівномірно розподіляється в полімерній матриці. Однак, при уявній простоті такого методу синтезу необхідне досконале розуміння механізму перебігу цього процесу і врахування багатьох чинників, які зумовлюють структуру і властивості як продукту гідролізу-конденсації, так і ОН ВПС, синтезованого на його основі.

РОЗДІЛ 2

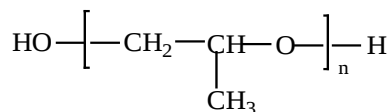
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вихідні речовини, матеріали та їх характеристики

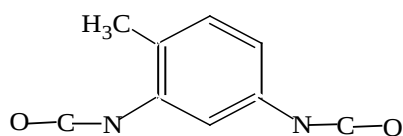
Ізопропоксид титану ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$) (97,0 %, Aldrich) $\text{MM} = 284,22$ г/моль; $\rho = 0,970$ г/см³ (за 20 °С); $T_{\text{кип}} = 232$ °С. Використовували без додаткової обробки.



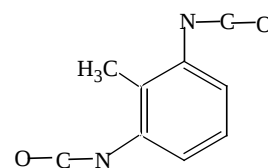
Поліоксипропіленгліколь (ПОПГ) (Aldrich) з $\text{MM} = 1000$. ПОПГ сушили за залишкового тиску $P = 1\text{--}3$ мм рт.ст. та $T = (80 \pm 5)$ °С протягом 4 годин у потоці сухого аргону безпосередньо перед синтезом. Вміст води за Фішером не перевищував 0,01–0,02 %. Значення гідроксильного числа 106–118 мг КОН/г. Структурна формула:



Толуїлендіізоціанат (ТДІ) (84,9 %, Merck). Суміш ізомерів 2,4- та 2,6- у співвідношенні 80/20 % мас. Очищували перегонкою у вакуумі (за залишкового тиску $P = 1\text{--}3$ мм рт.ст., $T_{\text{кип}} = 78\text{--}80$ °С). Використовували свіжоперегнаним.

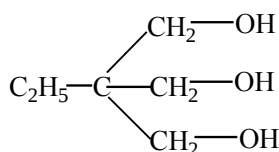


2,4 ТДІ



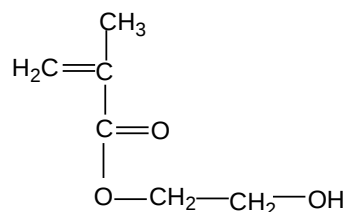
2,6 ТДІ

Триметилпропан (ТМП) (99,0 %, Merck). Сушили за залишкового тиску $P = 1\text{--}3$ мм рт.ст. та $T = 40$ °С протягом 5 годин. Використовували висушеним.

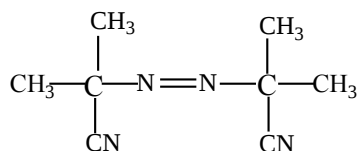


2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) (99,3 %, Merck) $\text{MM} = 130,14$ г/моль;

$\rho = 1,082 \text{ г/см}^3$ (за 20°C). Використовували без додаткової обробки.



2,2-азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН) $\text{MM} = 164,21 \text{ г/моль}$. Очищували методом перекристалізації з насиченого розчину в етанолі і доводили до постійної маси. Кристали, що утворювались, відфільтровували і сушили у вакуумній сушильній шафі за $T = 20\text{--}25^\circ\text{C}$. $T_{\text{пл}}$ після очистки становила $106\text{--}107^\circ\text{C}$, що відповідає довідковим даним [119].



Діетиламін ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$) марки "ч.д.а", виробництво Merck, $\text{MM} = 73,14 \text{ г/моль}$; $\rho = 0,707 \text{ г/см}^3$ (за 20°C); $T_{\text{кип}} = 55^\circ\text{C}$. Вміст основної речовини 99,7 %, використовували без додаткової очистки.

Фталевий ангідрид ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$) (99,7 %, виробництво Aldrich), $\text{MM} = 148,12 \text{ г/моль}$; $\rho = 1,527 \text{ г/см}^3$ (за 20°C). Використовували без додаткової очистки.

Ізопропанол ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) марки "х.ч.", виробництво "Макрохім", $\text{MM} = 60,09 \text{ г/моль}$; $\rho = 0,785 \text{ г/см}^3$ (за 20°C); $T_{\text{кип}} = 82,4^\circ\text{C}$. Вміст основної речовини 99,7 %. Використовували без додаткової очистки.

Піридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) марки "ч.д.а", (99,8 %, виробництво Aldrich), $\text{MM} = 79,10 \text{ г/моль}$; $\rho = 0,982 \text{ г/см}^3$ (за 20°C), $T_{\text{кип}} = 115,6^\circ\text{C}$. Використовували без додаткової очистки.

Толуол (C_7H_8) марки "ч.д.а", виробництво "Макрохім", $\text{MM} = 92,14 \text{ г/моль}$; $\rho = 0,866 \text{ г/см}^3$ (за 20°C); $T_{\text{кип}} = 110,6^\circ\text{C}$. Вміст основної речовини 99,7 %. Використовували без додаткової очистки.

Гідроксид калію (KOH) марки "ч.д.а", виробництво Merck, $\text{MM} = 56,11 \text{ г/моль}$; $\rho = 2,040 \text{ г/см}^3$ (за 20°C); $T_{\text{пл}} = 360^\circ\text{C}$, розчинність у воді (за 20°C) – 1130 г/л. Використовували без додаткової очистки.

Етанол (C_2H_5OH) марки "ч.д.а", виробництво Merck з наступними характеристиками: $MM = 46,07$ г/моль; $\rho = 0,791$ г/см³ (за 20 °С); $T_{кип} = 78,4$ °С.

Розчин 0,1N HCl готували із стандарт-титру. Як розчинник використовували дистильовану H_2O .

Для методики визначення вмісту ізоціанатних груп в процесі синтезу макродіізоціанату використаний індикатор **бромфеноловий синій** ($C_{19}H_{13}Br_4NO_5S$) марки "ч.д.а." ТУ 6-09-5432-90, $MM = 687$ г/см³, а для методики визначення гідроксильного числа – індикатор **фенолфталеїн** ($C_{20}H_{14}O_4$) марки "ч.д.а." ГОСТ 5850-72, $MM = 318,31$ г/см³.

2.2. Методика здійснення синтезів

2.2.1. Синтез сітчастого поліуретану

Синтез сітчастого ПУ проводили у дві стадії. На першій стадії здійснювали синтез макродіізоціанату (МДІ) взаємодією ТДІ та ПОПГ. Для цього до ПОПГ (1 моль) за кімнатної температури додавали ТДІ (2 моль) і швидко перемішували. Після цього колбу з сумішшю поміщали на масляну баню за $T = 65-70$ °С та перемішували до утворення МДІ з вмістом NCO-груп $> 6,5$ % (номінальне значення для синтезу ПУ – 6,23 %). Для контролю вмісту NCO-груп у реакційному середовищі використовували метод зворотнього титрування (п. 2.3.1). Отриманий продукт витримували добу в атмосфері сухого аргону, оскільки в першу добу вміст NCO-груп в МДІ ще помітно зменшується, а потім залишається практично сталим. Реакція синтезу МДІ наведена на схемі 1.

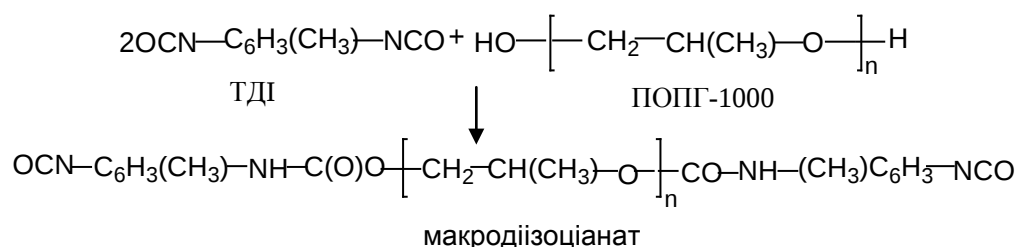


Схема 1. Реакція утворення макродіізоціанату

На другій стадії синтезували ПУ шляхом взаємодії МДІ (3 моль) з ТМП (2 моль) як зшивним агентом (схема 2). Реакцію проводили в круглодонній колбі

Радикальна полімеризація ГЕМА відбувалась в герметичних формах за $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 годин) та $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2,5 години) за наявності ініціатора радикальної полімеризації АІБН, концентрація якого становила 0,025 моль/л. Нижче наведена схема утворення радикалів, які ініціюють полімеризацію ГЕМА:

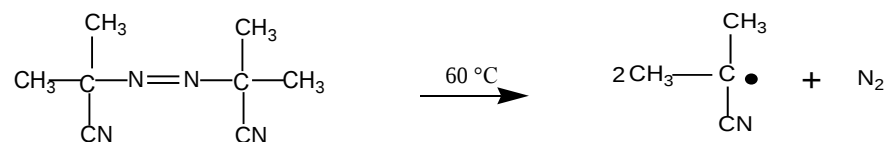


Схема 4. Утворення радикалів, що ініціюють полімеризацію ГЕМА

2.2.3. Синтез ВПС на основі поліуретану та полігідроксіетилметакрилату

Синтез вихідних ВПС проводили у дві стадії. На першій стадії синтезували уретанову композицію за методикою, описаною в п. 2.2.1. На другій стадії в реакційну суміш додавали ГЕМА з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімеризації АІБН, концентрація якого становила 0,025 моль/л, перемішували протягом 5 хвилин і заливали в герметичні форми з подальшою полімеризацією за $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (10 годин) та $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2,5 години). Співвідношення ПУ/ПГЕМА становило 70/30; 50/50 та 30/70 % мас. Завершення утворення сітчастого ПУ та ПГЕМА контролювали методом ІЧ-спектроскопії. Отримані зразки вакуумували до постійної маси.

2.2.4. Золь-гель синтез гелів політитаноксиду в середовищі ПОПГ

На основі $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ були отримані гелі політитаноксиду реакцією гідролізу-конденсація в середовищі ПОПГ. Для каталізації реакції гідролізу використовували 0,1N соляну кислоту ($\text{pH} \sim 1,5-2,0$). Вихідна концентрація $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ у ПОПГ становила 0,5; 2,0; 5,0 та 10,0 % мас., що в перерахунку на TiO_2 складає 0,14; 0,56; 1,40 та 2,80 % мас. відповідно. Співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ становило 1/1 і 1/2 моль. Вихідні компоненти ретельно перемішували протягом 3-х годин до повної гомогенізації та формування золю і залишали на 48 годин для

завершення конденсації гідролізованих Ti-OH -груп з утворенням Ti-O-Ti -зв'язків. Далі гель вакуумували за $T = 85^\circ\text{C}$ і залишкового $P = 2$ мм рт.ст. для видалення побічних продуктів реакцій гідроліз-конденсація (води і ізопропілового спирту). В результаті були отримані стабільні прозорі гелі.

На схемі 5 наведено синтез, а також можливі структури $(-\text{TiO}_2-)_n$, отримані за різного мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$.

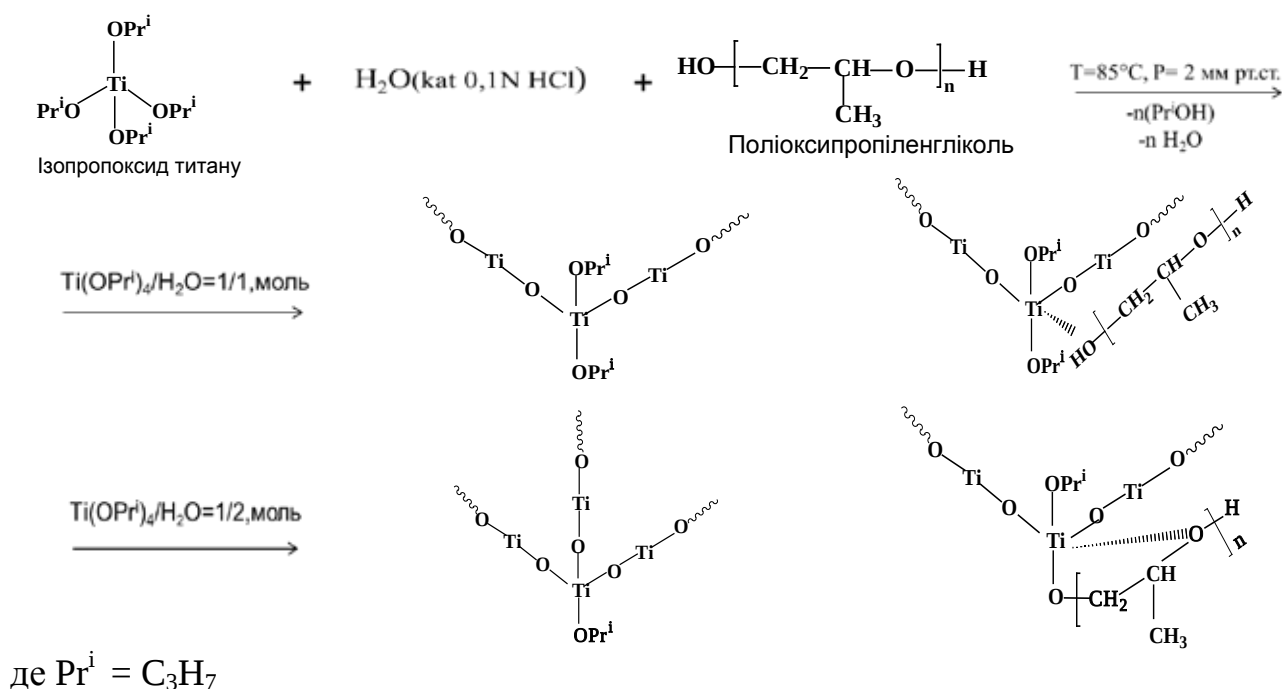


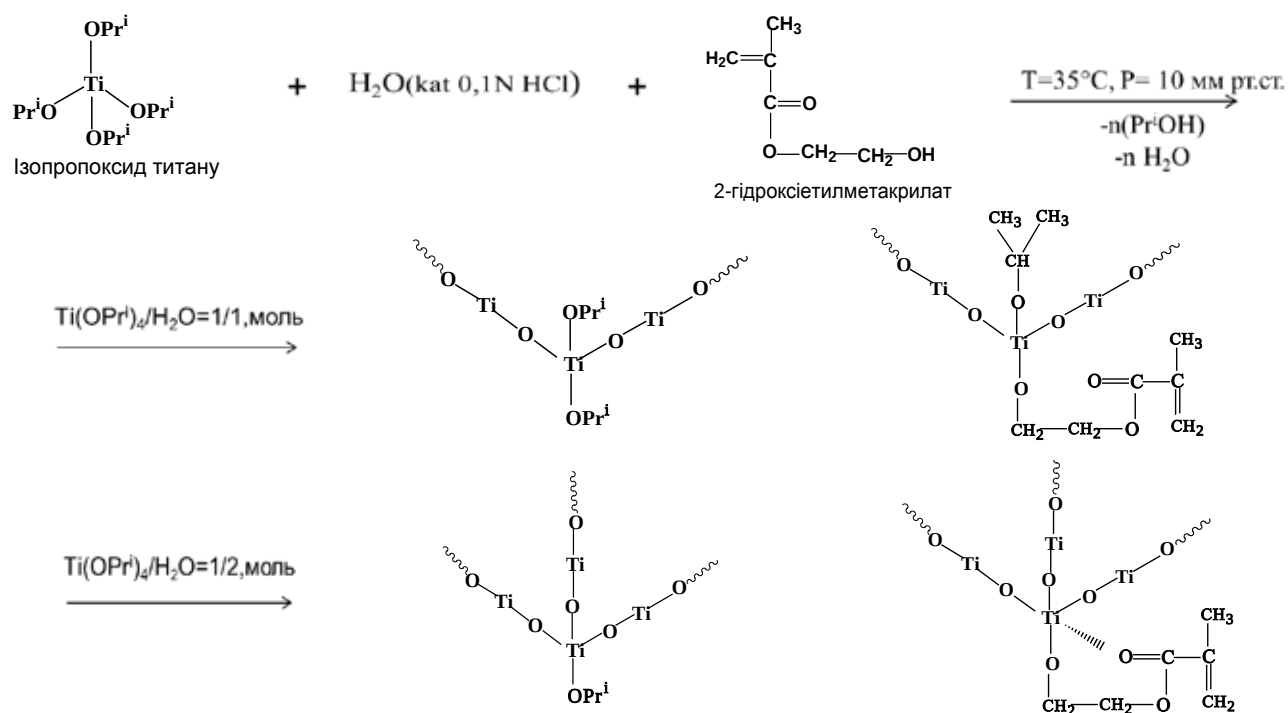
Схема 5. Синтез $(-\text{TiO}_2-)_n$ у середовищі ПОПГ, а також його можливі структури

2.2.5. Золь-гель синтез гелів політитаноксиду в середовищі ГЕМА

Гелі $(-\text{TiO}_2-)_n$ в середовищі ГЕМА були отримані реакцією гідроліз-конденсація. Для каталізації реакції гідролізу використовували 0,1N соляну кислоту ($\text{pH} \sim 1,5-2,0$). Вихідна концентрація $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ГЕМА була 13,6; 18,2 і 26,5 % мас., що в перерахунку на TiO_2 становило 3,8; 5,1 і 7,4 % мас. Мольне співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ становило 1/1 і 1/2. Необхідну кількість води попередньо додавали в ГЕМА і перемішували до отримання однорідної системи. Далі по краплях при інтенсивному перемішуванні додавали $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. Реакційну суміш ретельно перемішували протягом 3-х годин при кімнатній температурі і залишали на 48 годин для завершення конденсації гідролізованих Ti-OH -груп з

утворенням Ti-O-Ti -зв'язків. Отриманий гель $(-\text{TiO}_2-)_n$ вакуумували за $T = 35^\circ\text{C}$ і залишкового $P = 10$ мм рт.ст. для видалення побічних продуктів реакцій гідроліз-конденсація (води і ізопропілового спирту). В результаті були отримані стабільні прозорі гелі жовто-помаранчевого кольору.

На схемі 6 наведено синтез, а також можливі структури $(-\text{TiO}_2-)_n$, отримані при варіюванні мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$.



де $\text{Pr}^i = \text{C}_3\text{H}_7$

Схема 6. Синтез $(-\text{TiO}_2-)_n$ в середовищі ГЕМА, а також його можливі структури

2.2.6. Синтез ОН ВПС, що містять політитаноксид, отриманий золь-гель методом у середовищі ПОПГ

За методикою, описаною в п. 2.2.1 на основі гелю $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ (синтезованого за методикою в п. 2.2.4) через стадію синтезу МДІ отримували уретанову складову, яка містила $(-\text{TiO}_2-)_n$ як компонент для синтезу ОН ВПС. Для формування ОН ВПС до синтезованої політитаноксидвмісної уретанової складової додавали ГЕМА з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімеризації АІБН, концентрація якого складала 0,025 моль/л. Полімеризацію ОН ВПС проводили у герметичних формах за аналогічного температурно-часового режиму, що і в п. 2.2.3. Співвідношення ПУ/ПГЕМА було

таке ж, як для вихідних ВПС і становило 70/30; 50/50; 30/70 % мас. Отримані зразки ОН ВПС вакуумували до постійної маси.

2.2.7. Синтез ОН ВПС, що містять політитаноксид, отриманий золь-гель методом у середовищі ГЕМА

За методикою, описаною в п 2.2.1, була отримана уретанова складова як компонент для синтезу ВПС. Для формування ОН ВПС до уретанової складової був доданий ГЕМА, що містить гель $(-\text{TiO}_2-)_n$ (отриманий за методикою, описаною в п. 2.2.5) з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімеризації АІБН з концентрацією 0,025 моль/л. Після 5 хвилин перемішування реакційну суміш заливали в герметичні форми з подальшою полімеризацією за температури 60 °С (20 годин) та 100 °С (2,5 години). Співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА в ОН ВПС становило 50/50 і 30/70 % мас. Отримані плівки ОН ВПС вакуумували до постійної маси.

2.3. Методи дослідження

2.3.1. Методика визначення вмісту ізоціанатних груп

Контроль вмісту вільних ізоціанатних груп в процесі синтезу МДІ та ПУ проводили за методикою, яка основана на взаємодії NCO-груп з діетиламіном, надлишок якого відтитровували 0,1N водним розчином HCl [120].

Вміст ізоціанатних груп NCO (%) обчислювали за формулою:

$$NCO = \frac{(V_0 - V_1) \times K \times d}{a} \times 100, \quad (2.1)$$

де:

V_0 – об'єм 0,1N розчину HCl, який був витрачений на титрування контрольної проби, мл;

V_1 – об'єм 0,1N розчину HCl, який був витрачений на титрування наважки досліджуваного зразка, мл;

K – поправочний коефіцієнт 0,1N розчину HCl;

a – наважка досліджуваної речовини, г;

d – кількість ізоціанатних груп, що відповідає 1 мл 0,1N розчину HCl ($d = 0.0042$).

2.3.2. Методика визначення гідроксильного числа

Контроль вмісту гідроксильних груп в процесі синтезу гелів політитаноксиду в середовищі ПОПГ проводили за методикою, яка основана на взаємодії OH-груп з ангідридом фталевої кислоти, гідролізі ангідридів, що не прореагували, і подальшому титруванні утвореної фталевої кислоти розчином гідроксиду калію за наявності індикатора фенолфталеїну [121]. Гідроксильне число (X) в міліграмах КОН на грам поліетеру обчислювали за формулою:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 56,1}{m} + X_1, \quad (2.2)$$

де:

V_1 – об'єм розчину гідроксиду калію, який був витрачений на титрування контрольної проби, мл;

V_2 – об'єм розчину гідроксиду калію, який був витрачений на титрування аналізуючої проби, мл;

c – фактична нормальна концентрація, еквівалентна розчину гідроксиду калію, моль/л;

56,1 – еквівалентна маса гідроксиду калію, г/моль;

m – маса наважки досліджуваної речовини, г;

X_1 – кислотне число аналізованого поліетеру, мг КОН/г, яке визначають за ГОСТ 25210-82.

2.3.3. Метод ІЧ-спектроскопії

Завершення формування ПУ, ПГЕМА, (як індивідуальних, так і у складі ВПС та ОН ВПС), дослідження особливостей формування гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ в середовищі ПОПГ і ГЕМА проводили методом ІЧ-спектроскопії. ІЧ спектри були отримані на ІЧ-спектрометрі Tensor-27 з Фур'є перетворенням фірми Bruker у частотному діапазоні $400-4000 \text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю 4 см^{-1} . Гелі

політитаноксиду, як у середовищі ПОПГ, так і в ГЕМА знімали між скельцями KBr, полімерні плівки – за допомогою приставки НПВО. Завершення формування ПУ контролювали зникненням смуги валентних коливань NCO-груп в області 2270–2290 cm^{-1} [122]. Завершення формування ПГЕМА контролювали зникненням смуги деформаційних коливань подвійних зв'язків за 1637 cm^{-1} [123]. Отримані спектри були нормовані до однакової товщини зразка. Як "внутрішній стандарт" використовували смугу валентних коливань CH_3 -груп за 2970 cm^{-1} . Відповідно до паспорту приладу "Bruker Tensor 27 DTGS" відносна похибка результатів вимірювань $\epsilon \leq 2 \%$.

2.3.4. Метод піролітичної мас-спектрометрії

Для дослідження гелів політитаноксиду в середовищі ПОПГ методом піролітичної мас-спектрометрії використовували установку, що складається з мас-спектрометра MX-1321, який забезпечує визначення компонентів газових сумішей в діапазоні масових чисел 1–4000, і комірки для лінійного програмування піролізу в області температур 25–400 °C. Перед проведенням досліджень зразки вакуумували протягом 30 хв за 25 °C. Вакуумування піролітичної комірки, підключеної до аналізатора спектрометра, проводили за тиску $1,33 \cdot 10^{-4}$ Па. Всі з'єднувальні комунікації, включаючи вакуумний вентиль, прогрівали до температури, яка запобігає конденсації на них продуктів піролізу. Піроліз проводили в умовах лінійного програмованого нагріву в області температур 25–400 °C зі швидкістю нагрівання $(6 \pm 1) \text{ } ^\circ\text{C/хв}$. Точність визначення температури зразка $\pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$. Обробку мас-спектрів летких продуктів термодеструкції досліджуваних зразків виконували за спеціально розробленою комп'ютерною програмою, що дозволяє реєструвати інтенсивність кожного газоподібного компонента за інтегральною площею під відповідним піком мас-спектрів. У роботі вивчали температурну залежність інтенсивності виділення летких продуктів (загальний іонний струм J , ум. од.) при термодеструкції досліджуваних зразків, склад іонних фрагментів, що утворюються при термодеструкції, а також їхню індивідуальну питому інтенсивність (I , ум. од.).

2.3.5. Метод ексклюзивної рідинної хроматографії

Дослідження молекулярно-масових характеристик ПОПГ, що містять гелі $(-\text{TiO}_2-)_n$, здійснювали на приладі рідинної хроматографії фірми Du Pont, США, який оснащений комплектом бімодальних колонок, кожна з яких може давати лінійне калібрування в діапазоні молекулярних мас 10^2 – 10^6 . Як наповнювач використовували силікагель фірми "ZORBAX" з діаметром частинок 5–6 мікрон. Вихід з колонки ПОПГ, що містить гель $(-\text{TiO}_2-)_n$, фіксували ультрафіолетовим датчиком. Як елюент обрано хлороформ з 5 %-м вмістом метанолу, введеного для блокування адсорбційних центрів на поверхні силікагелю. Швидкість потоку становила $0,7 \text{ см}^3/\text{хв}$ за тиску 30 атм. Калібрування колонок здійснювалось за допомогою калібровочного стандарту полістирол у з коефіцієнтом полідисперсності 1,01 і середньомолекулярною масою (M_w) 30000. Для обробки експериментальних даних при визначенні молекулярних характеристик ПОПГ, що містять гелі $(-\text{TiO}_2-)_n$, використовували програму "Chrom-1" фірми Insoftus Group для Gel-Exclusive Liquid Chromatography.

2.3.6. Метод ^1H ЯМР-спектроскопії

Спектри ^1H ЯМР реєстрували на спектрометрі "Varian VXR-300" у розчині дейтерированого хлороформу, внутрішній стандарт – тетраметилсилан. Визначення смуг поглинання проведено згідно з методикою, описаною в [124]. Метод ^1H ЯМР-спектроскопії використовували для встановлення хімічної структури гелів політitanоксиду, отриманого в середовищі ГЕМА.

2.3.7. Калориметричний метод

Для дослідження кінетики утворення сітчастого ПУ, ПГЕМА, гібридних полігідроксіетилметакрилат/політitanоксид $(\text{ПГЕМА}/\text{TiO}_2)_n$ композицій, ВПС та ОН ВПС використаний калориметричний метод з застосуванням теплопровідного калориметра ДАК-1-1А. Такий варіант калориметрії має ряд переваг перед іншими загальноприйнятими методами. По-перше, метод дозволяє безперервно стежити за процесом формування систем, навіть при значному

зростанні в'язкості досліджуваних об'єктів, аж до повного їх тверднення. По-друге, процес перебігає в ізотермічних умовах, з використанням невеликих наважок (в межах 1–1,5 г). По-третє, тепловий потік реєструється безпосередньо, без компенсації, з точністю до 2 % [125]. Прилади цього типу відносяться до інерційних і тому найдоцільніше їх використовувати для вивчення тривалих процесів. У нашому випадку ця умова задовольняється. У режимі безпосередньої реєстрації вираз для теплової потужності W з урахуванням теплової інерції має наступний вигляд:

$$W = Q(t) = K(D + t \, dD/dt) \quad (2.3)$$

де:

$Q(t)$ – тепловий потік, який одержує калориметр;

D – перепад температури оболонки;

K – константа калориметра;

t – константа часу комірки разом з досліджуваним об'єктом, яка визначається при калібруванні.

Розрахунок нахилу кривої в кожній точці може бути здійснений побудовою дотичної до невеликих ділянок кривої. Рівняння є модифікацією основного рівняння Тіана [125]. Термокінетична крива виводиться при додаванні до кожної ординати D добутку t на нахил кривої в точці, що розглядається. Тобто знаючи t , записані криві $D = f(t)$ легко перетворити на термокінетичні криві $W = f(t)$. Для тривалих реакцій ці поправки малі, і безпосередньо записана крива збігається з тією, яка описує термокінетику процесу. Ступінь завершеності реакції a_t оцінювали за формулою:

$$a_t = \int_0^t Q(t_0) dt / \int_0^{t_\infty} Q(t_\infty) dt = S(t) / S(t_\infty) \quad (2.4)$$

де:

t_0 і t_∞ – час початку і завершення процесу, відповідно;

$S(t)$ і $S(t_\infty)$ – площі, обмежені кривою і віссю часу, які відповідають певному

проміжку реакції.

Константа швидкості K може бути визначена або звичайним чином графічно, в координатах рівняння другого порядку $a/(1-a)$ від t , або розрахована за формулою:

$$K = Q(t)/Q(t_{\infty}) C_0 (1-a)^2, \quad (2.5)$$

де:

$Q(t)$ і $Q(t_{\infty})$ – кількість теплоти, яка виділилась за час t і за весь час процесу;

C_0 – вихідна концентрація NCO- або OH-груп.

Для вивчення наповнених систем особливо важливо, що відповідно до теорії методу, поправка на теплоємність для тривалого експерименту несуттєва [125].

Безпосередньо експеримент проводили наступним чином. Досліджуваний зразок відомої маси поміщали у скляну ампулу, пропускаючи при цьому сухий аргон, потім ампулу запаювали і поміщали в калориметричну комірку. Далі комірку закривали кришкою і переносили в термостатований за 60 °C блок калориметра. При вивченні процесу тверднення ПУ, ПГЕМА, гібридної ПГЕМА/(-TiO₂-)_n композиції, ВПС та ОН ВПС методика експерименту завжди була однаковою.

Для обробки термограм, отриманих при утворенні сітчастих ПУ і ПУ-складової в ВПС і ОН ВПС, проводили титрування реакційної суміші за методом Стагга [120] в момент початку запису кривої тепловиділення і в кінці запису. В кінці експерименту вміст NCO-груп в сітчастих ПУ визначали, використовуючи здатність зшитого полімеру набухати в розчинниках. Набухання проводили в толуолі, що містив певну відому кількість діетиламіну, який, проникаючи разом з розчинником в об'єм полімеру, взаємодіяв з непрореагованими NCO-групами. Через дві доби, тобто при досягненні рівноваги в системі розчинник-поліуретан, проводили титрування за методикою, описаною в п. 2.3.1. Реперні точки кривих тепловиділення визначали у контрольних дослідах з поглинання діетиламіну полімером в разі, коли його концентрація в розчині не змінювалась, тобто за

відсутності NCO-груп.

Обробку термограм, отриманих при формуванні обох компонентів ВПС або ОН ВПС проводили наступним чином. Виходячи з припущення про адитивний внесок теплоти утворення кожного компонента ВПС або ОН ВПС у сумарне тепловиділення при реакції, визначали площу під кривою тепловиділення, яка відповідає утворенню ПГЕМА в ВПС або ОН ВПС за різницею сумарної площі тепловиділення для ВПС або ОН ВПС і площі тепловиділення, яка відповідає уретаноутворенню. За площею тепловиділення в певні проміжки часу, а також знаючи теплоту полімеризації ГЕМА [126], визначали ступінь перетворення ГЕМА. Площу під кривою тепловиділення, що відповідає ПУ, розраховували знаючи ступінь перетворення ізоціанатних груп, який був отриманий незалежним методом (титрування NCO-груп за методом Стагга [120]).

Кожен дослід перевіряли на відтворюваність не менше трьох разів. Значення ефективної константи швидкості реакції уретаноутворення і приведені швидкості утворення ПГЕМА визначали з точністю до 10 %.

2.3.8. Методика визначення початку фазового поділу

Оскільки хімічні реакції утворення компонентів ОН ВПС на основі ПУ і ПГЕМА супроводжуються фазовим поділом (ФП), паралельно досліджували цей процес методом світлорозсіювання. З цією метою гомогенну реакційну суміш розміщували між двома скельцями у вигляді сендвіча в камеру приладу світлорозсіювання [127], нагрітій до 60°C, і спостерігали за зміною інтенсивності світлорозсіювання (I) з часом (t), оскільки відомо, що незалежно від механізму фазового поділу при індукованому реакцією фазовому поділі перехід системи від однофазового до двофазового стану супроводжується зломом на залежності $I = f(t)$. За точкою зламу на цій залежності визначали час початку фазового поділу ($t_{\text{фп}}$). Дані світлорозсіювання обробляли і інтерпретували в рамках теорії Кана-Хіллара [128] для розрахунку так званого фактора підсилення $2R(q)$, який характеризує швидкість наростання флуктуацій концентрації при ізотермічному фазовому поділі, згідно з рівнянням:

$$I = I_0 \exp[2R(q)t], \quad (2.6)$$

або

$$\ln(I/I_0) = 2R(q)t, \quad (2.7)$$

де:

q – хвильове число.

Похибка вимірювань не перевищувала 10 %.

2.3.9. Метод динамічного механічного аналізу

Динамічний механічний аналіз є одним із найпоширеніших методів вивчення релаксаційних властивостей полімерів і полімерних композиційних матеріалів, що дозволяє визначати ряд величин (динамічний модуль пружності – E' , тангенс механічних втрат – $\text{tg} \delta$, температуру склування – T_g тощо), які мають як фундаментальне, так і практичне значення [129].

Вивчення в'язкопружних властивостей досліджуваних полімерних матеріалів у даній роботі здійснювали на приладі TA Instruments DMA Q800. Вимірювання тангенса механічних втрат і динамічного модуля пружності проводили в режимі деформації розтягування при частоті вимушених синусоїдальних коливань 10 Гц в діапазоні температур від -70 до 250 °C зі швидкістю нагрівання 2 град/хв. Значення T_g визначали з температурних залежностей механічних втрат за положенням максимуму $\text{tg} \delta$.

Прилад дозволяє проводити вимірювання в'язкопружних властивостей полімерних плівок розміром 50мм×5мм (0,2–0,5) мм. Похибки величин визначаються за методиками [130]. Відносна похибка визначення комплексного модуля пружності дорівнює 4,2 %, а відхилення температури $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ – 1–2 град.

Для розрахунку молекулярної маси відрізків ланцюгів між вузлами зшивання (M_c) використовували рівняння високоеластичності:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_{\text{э}}}, \quad (2.8)$$

де:

ρ – густина полімеру;

R – універсальна газова стала;

T – значення абсолютної температури;

E_∞ – значення рівноважного модуля пружності в області плато високоеластичності. Значення E_∞ визначали з температурних залежностей динамічного модуля пружності.

2.3.10. Метод диференційної сканувальної калориметрії

Теплофізичні властивості зразків вивчали методом ДСК з використанням калориметра TA Instruments Q100 в атмосфері азоту в температурному інтервалі від 273 до 693 К зі швидкістю нагріву 20 К/хв. Зразки масою $0,01 \pm 0,015$ г поміщали в алюмінієві капсули, які потім герметично закривали. Для досліджених зразків використаний режим сканування "нагрів-охолодження". Середина ендотермічного переходу на кривій температурної залежності теплоємності (C_p) відповідала значенню T_g полімера.

2.3.10.1. Метод розрахунку частки міжфазової області на основі ДСК-даних

Згідно з [131] можна приблизно оцінити частку міжфазової області $(1-F)$ за спрощеним наближенням Фріда, або за рівнянням Фокса [132] розрахувати частки полімерів (W_{11} , W_{12}), що знаходяться у виділених фазах, для частково сумісних багатокомпонентних полімерних систем за ДСК-даними:

$$(1 - F) = 1 - \frac{W_1 DC_{p1} + W_2 DC_{p2}}{W_1 DC_{p1}^0 + W_2 DC_{p2}^0} \quad (2.9)$$

де:

W_1 і W_2 – масові частки компонентів у суміші;

DC_{p1} і DC_{p2} – інкременти теплоємності фаз, які виділились;

DC_{p1}^0 і DC_{p2}^0 – інкременти теплоємності індивідуальних полімерів.

Масова частка компонента 1 у фазі 1:

$$W_{11} = T_{g1}(T_{g1(см)} - T_{g2})/T_{g1(см)}(T_{g1} - T_{g2}) \quad (2.10)$$

і масова частка компонента 1 у фазі 2:

$$W_{12} = T_{g1}(T_{g2(см)} - T_{g2})/T_{g2(см)}(T_{g1} - T_{g2}) \quad (2.11)$$

де:

T_{g1} і T_{g2} – температури склування чистих компонентів 1 і 2 відповідно;

$T_{g1(см)}$ і $T_{g2(см)}$ – температури склування фаз, в яких більше полімеру 1 або 2 відповідно.

2.3.11. Метод термогравіметричного аналізу

Термогравіметричний аналіз зразків проводили з використанням дериватографа Derivatograph Q-1500D system F.Paulik-J.Paulik-L.Erdey в інтервалі температур від 20 до 700 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підвищення температури становила 10 град/хв, маса зразків – 50 мг, зразки попередньо подрібнювали в умовах, які обмежують механодеструкцію. Для кожного зразка одночасно записували криві термогравіметрії (ТГ) і диференційної термогравіметрії (ДТГ). Точність вимірювання температурних параметрів деструкції складала ± 3 °С, помилка визначення втрати маси становила $\leq 1,0$ %.

2.3.12. Метод оптичної мікроскопії

Мікрофотографії плівок ВПС та ОН ВПС отримані з використанням оптичного мікроскопа МБИ-6, оснащеного цифровою камерою-окуляром МДС-320 і програмним забезпеченням Scope Photo.

2.3.13. Метод рентгенографічного аналізу

Структуру отриманих ВПС та ОН ВПС вивчали методом ширококутового рентгенівського розсіювання променів за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана за методом Дебая-Шеррера. Величина

періоду d ближнього упорядкування при трансляції у просторі фрагментів ВПС та ОН ВПС обчислювалась за рівнянням Брегга:

$$d = \lambda (2 \sin \theta_m)^{-1}, \quad (2.12)$$

де:

λ – довжина хвилі характеристичного рентгенівського випромінювання (для CuK_α – випромінювання $\lambda = 0,154$ нм);

$2\theta_m$ – кутове положення дифракційного максимуму.

Структурно-морфологічні особливості зразків ВПС та ОН ВПС досліджували методом малокутового рентгенівського розсіювання променів за допомогою малокутової камери КРМ-1 з колімацією первинного пучка за схемою Краткі. Всі рентгенографічні дослідження виконані у CuK_α випромінюванні з використанням нікелевого фільтру.

Для оцінки ефективного розміру областей гетерогенності, які існують в об'ємі досліджених полімерних систем, визначали діапазон гетерогенності l_p за методом Руланда [133]. Цей параметр безпосередньо пов'язаний із середнім діаметром областей гетерогенності у двофазовій системі ($\langle l_1 \rangle$ та $\langle l_2 \rangle$):

$$l_p = \varphi_2 \langle l_1 \rangle = \varphi_1 \langle l_2 \rangle, \quad (2.13)$$

де φ_1, φ_2 – об'ємні частки 1-ої і 2-ої області ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$).

Відносний рівень гетерогенності структури досліджуваних полімерних систем оцінювали, розраховуючи інваріант Порода [134]

$$Q^2 = \int_0^\infty q^3 \tilde{I}(q) dq, \quad (2.14)$$

Цей параметр характеризує інтегральну інтенсивність розсіювання рентгенівських променів двофазовою системою ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$) і має прямий зв'язок із середньоквадратичною флуктуацією електронної густини ($\langle \Delta \rho^2 \rangle$) в її об'ємі:

$$Q^2 = \langle \Delta \rho^2 \rangle \quad (2.15)$$

де: $\langle \Delta \rho^2 \rangle = \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2$

φ_1 , φ_2 та ρ_1 , ρ_2 – об'ємна частка та електронна густина фаз.

Для проведення рентгенографічних експериментів використані зразки у вигляді плівок товщиною $\sim 0,8$ мм.

2.3.14. Сканувальна електронна мікроскопія

Морфологічні особливості досліджуваних зразків вивчали методом сканувальної електронної мікроскопії за допомогою мікроскопа JSM-35-C Jeol (Японія) за прискорювальної напруги 30 кВ і збільшенні 10 мкм. Для отримання мікрофотографій у зразку робили скол, використовуючи рідкий азот, потім на поверхню сколу в установці NeoCater (Японія) наносили шар Au товщиною 4 нм.

2.3.15. Метод спектрофотометрії

Спектри пропускання дифузного віддзеркалення знімали на спектрофотометрі Shimadzu UV-2401PC, оснащеному приставкою ISR-240A. Спектри знімали в діапазоні 800–240 нм з товщиною щілини 5 нм. Як білий стандарт використовували BaSO_4 , запресований вручну.

2.3.16. Фізико-механічні дослідження

Вимірювання фізико-механічних показників – міцності на розрив (S) та відносного подовження (e) – синтезованих ОН ВПС здійснювали на модернізованій розривній машині 2166 P5 при швидкості руху верхньої траверси 10 мм/хв відповідно до ГОСТ 18299 [135]. Для кожного зразка проводили 5 вимірювань. Похибка вимірювання не перевищувала 10 %.

2.3.17. Методика визначення густини зразків

Густину зразків визначали методом гідростатичного зважування в ізооктані при 293 К за стандартною методикою [136]. Експериментальну густину зразків ρ (г/см^3) визначали за формулою:

$$\rho = \frac{m}{m - m_1} \times \rho_0, \quad (2.16)$$

де:

m – маса зразка на повітрі, г;

m_1 – маса зразка в ізооктані, г;

ρ_0 – густина ізооктану, г/см³.

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ПОЛІТИТАНОКСИДУ В РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Для виявлення особливостей утворення ОН ВПС спершу доцільно було дослідити особливості формування політитаноксиду, синтезованого золь-гель методом, як складову ОН ВПС. У даному розділі розглянуто особливості формування гелів політитаноксиду реакцією гідроліз-конденсація в різних середовищах, які є вихідними компонентами для синтезу ВПС – ПОПГ та ГЕМА, при варіюванні вихідної концентрації $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ПОПГ або ГЕМА і мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$. Варто відзначити, що згідно з літературними даними особливості реакції гідролітичної поліконденсації алкоксиду титану було детально розглянуто лише в спиртових середовищах [115, 137, 138]. Водночас існує обмаль робіт [61, 64, 139], які присвячені вивченню особливостей формування політитаноксиду в середовищі інших органічних мономерів або олігомерів, а також особливостей формування органічної матриці та її властивостей за наявності неорганічної складової.

Крім того, на властивості отриманого органо-неорганічного гібридного матеріалу безпосередньо впливають як особливість розподілу неорганічної складової в органічній матриці, так і ступінь їх взаємодії [140].

3.1. Особливості формування політитаноксиду в середовищі поліоксипропіленгліколя

Особливості утворення $(-\text{TiO}_2-)_n$ в середовищі ПОПГ досліджували методами ІЧ-спектроскопії, ПМС та ЕРХ. Отримували гелі за різного вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ (0,14; 0,56; 1,40; 2,80 та 5,60 % мас.) і варіюванні співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ і $1/2$ моль. Методика синтезу гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ в середовищі ПОПГ приведена в розділі 2, п. 2.2.4.

3.1.1. Дослідження особливостей формування гелів політитаноксиду в середовищі ПОПГ методом ІЧ-спектроскопії

Результати досліджень отриманих гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$, які сформовані у середовищі ПОПГ, викладені у роботі [141]. З метою вивчення особливостей формування $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ попередньо проаналізовані спектри вихідних компонентів синтезу – ПОПГ та $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. Як видно з рис. 3.1, спектр 1, в високочастотному діапазоні спектра вихідного ПОПГ спостерігається смуга валентних коливань (ν) ОН-груп з максимумом за 3470 см^{-1} , зв'язаних водневими зв'язками, а також смуги асиметричних валентних коливань (ν_{as}) CH_3 -групи та CH_2 -групи з максимумами за 2970 і 2930 см^{-1} . Смуги за 2870 і 2845 см^{-1} відповідають симетричним валентним коливанням (ν_s) CH_3 - і CH_2 -груп. Смуга за 1454 см^{-1} характеризує деформаційні асиметричні (δ_{as}), а смуга за 1374 см^{-1} – деформаційні симетричні (δ) коливання CH_3 -груп. Смуга з максимумом за 1297 см^{-1} відповідає деформаційним коливанням (δ) CH_2 -груп. В спектрі ПОПГ присутня інтенсивна смуга ν_{as} C–O–C-груп з максимумом за 1109 см^{-1} , а за 1013 см^{-1} спостерігаються їхні симетричні валентні коливання. Смуга за 929 см^{-1} характеризує ножничні коливання CH_3 -групи, дублет 865 та 833 см^{-1} – δ C–O–C і скелетне коливання CH_2 -груп [142, 143].

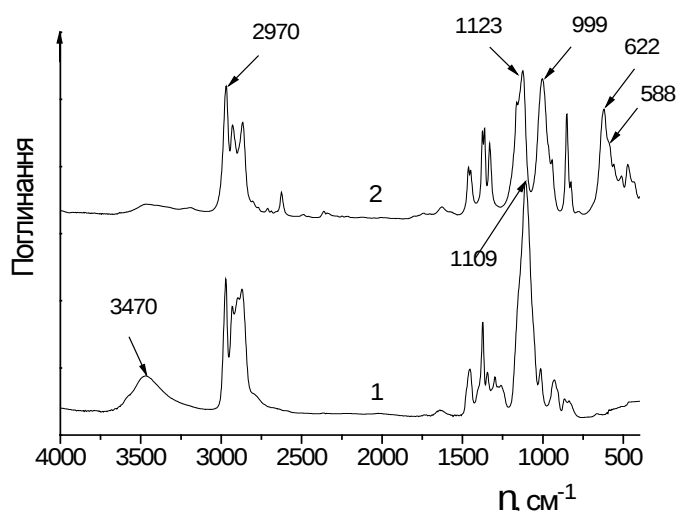


Рис. 3.1. ІЧ-спектри: 1 – ПОПГ; 2 – $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$

ІЧ-спектр $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ розглянуто в роботі [144]. До ν_{as} та ν_s CH_3 - і CH -груп відносяться смуги з максимумами за $2970, 2929, 2865 \text{ см}^{-1}$. У спектральній області

400–1000 cm^{-1} знаходяться смуги ν Ti-O -груп з максимумами за 588, 622 та 999 cm^{-1} . Валентним коливанням Ti-O-C -груп відповідає смуга за 1123 cm^{-1} , а смуга з максимумом за 1162 cm^{-1} відноситься до ν (-C-O-) -груп (рис. 3.1, спектр 2).

Були отримані ІЧ-спектри гелів $(\text{-TiO}_2\text{-})_n$, сформованих у середовищі ПОПГ (рис. 3.2, спектр 2, 3) при мольному співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ (зразки $(\text{-TiO}_2\text{-})_n \cdot (\text{ПОПГ})\text{-1}$ і $(\text{-TiO}_2\text{-})_n \cdot (\text{ПОПГ})\text{-2}$, табл. 3.1). При зіставленні спектра 1 вихідного ПОПГ зі спектрами гелів $(\text{-TiO}_2\text{-})_n$ у ПОПГ в останніх спостерігаються наступні зміни. Так, відносна інтенсивність смуги (або нормована оптична густина D_n) з максимумом за 3470 cm^{-1} (ν OH -груп) для зразків $(\text{-TiO}_2\text{-})_n \cdot (\text{ПОПГ})\text{-1}$ і $(\text{-TiO}_2\text{-})_n \cdot (\text{ПОПГ})\text{-2}$ зменшується в 1,8 і в 1,7 рази відносно вихідного ПОПГ (табл. 3.1). Інтенсивна смуга за 2970 cm^{-1} (ν CH_3 -груп) вибрана як структурно-незалежний внутрішній стандарт для визначення величини D_n . Зменшення відносної інтенсивності смуги поглинання ν OH -груп і її півширини для гелів $(\text{-TiO}_2\text{-})_n$ у ПОПГ свідчить, ймовірно, про можливий перебіг реакції переестерифікації з утворенням Ti -вмісного поліетеру (рис. 3.2, спектр 2, 3).

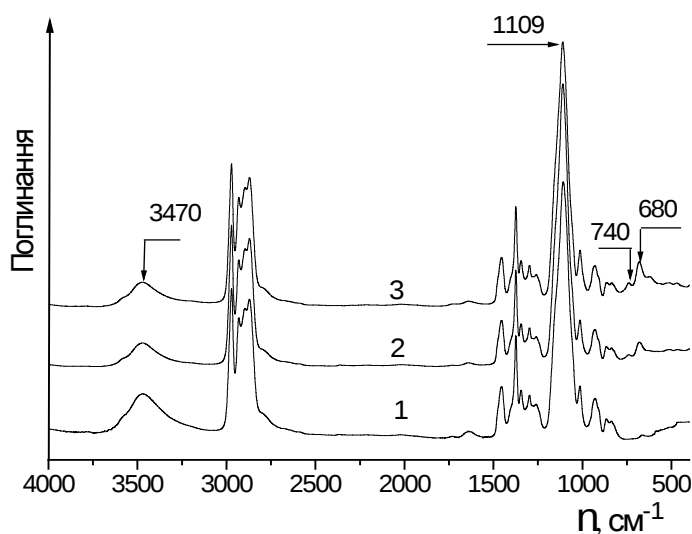


Рис. 3.2. ІЧ-спектри: 1 – ПОПГ і гелів 2 – $(\text{-TiO}_2\text{-})_n \cdot (\text{ПОПГ})\text{-1}$; 3 – $(\text{-TiO}_2\text{-})_n \cdot (\text{ПОПГ})\text{-2}$. Склад гелів наведено у табл. 3.1

Так, в роботі [145] авторами показана можливість утворення хімічних зв'язків між ПОПГ і тетраетоксисиланом у результаті їхньої взаємодії. Структура титанвмісного ПОПГ наведена на схемі 7.

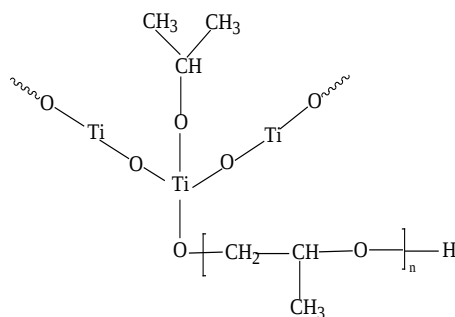


Схема 7. Фрагмент Ti-вмісного ПОПГ

Таблиця 3.1

**Значення D_n деяких смуг поглинання, які розраховані
для ПОПГ та гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ**

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ, % мас.	Співвідн. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, моль	D_n	
			ν OH- груп, 3470, cm^{-1}	ν_{as} C—O—C-груп, 1109, cm^{-1}
ПОПГ	—	—	0,45	2,30
$(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-1$	2,80	1/1	0,25	2,64
$(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-2$	5,60	1/1	0,26	2,44
$(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-3$	2,80	1/2	0,32	2,44

Слід також відзначити збільшення D_n за 1109 cm^{-1} (ν_{as} C—O—C-групи) для гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ (рис. 3.2, спектр 2, 3) відносно ІЧ-спектра вихідного ПОПГ (спектр 1) у 1,15 $((-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-1)$ і в 1,06 $((-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-2)$ рази відповідно (табл. 3.1). Таке збільшення інтенсивності смуги поглинання у гелях $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ вірогідно пов'язано як з утворенням комплексних взаємодій між киснем етерної групи ПОПГ і атомом Ti внаслідок координаційної ненасиченості останнього, так і з валентними коливаннями Ti—O—C-груп, утворених внаслідок взаємодії алкоксидної групи $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ з гідроксильною групою ПОПГ з формуванням Ti-вмісного поліетеру. У роботах [84, 146] смуга ν Ti—O—C-групи була ідентифікована за 1101 і 1106 cm^{-1} відповідно. Визначити цю смугу досить складно, так як вона перекривається більш інтенсивною смугою за 1109 cm^{-1} (ν_{as} C—O—C-груп). Для більшої деталізації в перерозподілі інтенсивності смуг в цій області спектра застосовували математичний поділ ІЧ-смуги на складові. Найбільш простий і поширений метод такого поділу – використання декількох кривих, що описуються розподілом Гаусса, сума яких збігається з

експериментально отриманою ІЧ-смугою. Як видно з рис. 3.3, на появу ν Ti–O–C-груп вказує смуга за 1075 см^{-1} , яка присутня в спектрі (б) гелю $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ і відсутня в спектрі вихідного ПОПГ (а).

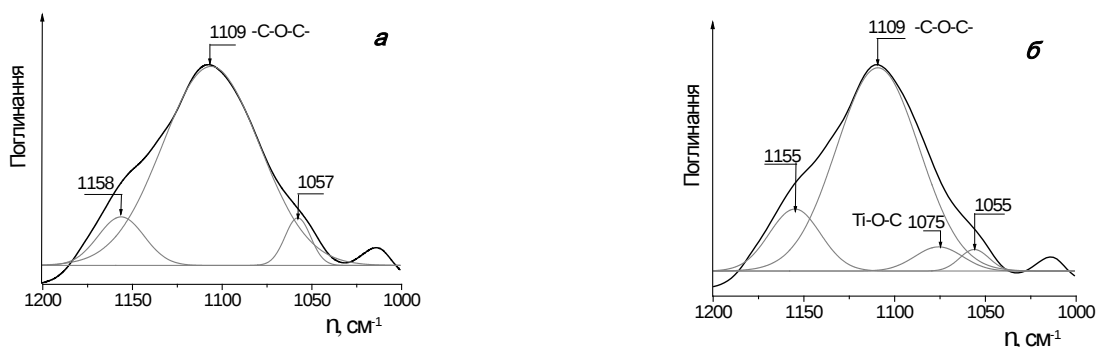


Рис. 3.3. Фрагменти ІЧ-спектрів ПОПГ (а) і зразка $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-1$ (б)

Також спостерігаються зміни в частотному діапазоні $900\text{--}400\text{ см}^{-1}$ в спектрах гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ відносно ІЧ-спектра вихідного ПОПГ (рис. 3.2, спектр 1). Слід відзначити появу смуги незначної інтенсивності за 740 см^{-1} , що відповідає маятниковому коливанню CH_2 -групи [143] в Ti-O-CH_2 Ti -вмісного поліетеру, і смуги за 680 см^{-1} (спектр 2, 3), пов'язаної з ν Ti–O–Ti-груп в $(-\text{TiO}_2-)_n$ [147, 148].

Видавалось доцільним провести порівняльну характеристику ІЧ-спектрів гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ, однакових за складом, але отриманих за різного мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.4, спектр 2, 3), (зразки $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-1$ та $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-3$, таблиця 3.1) відносно спектра вихідного ПОПГ (спектр 1). Встановлено, що інтенсивність смуги поглинання ν ОН-груп для зразка $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-1$ зменшується у 1,8 рази, а для зразка $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-3$ – в 1,4 рази відносно вихідного ПОПГ (таблиця 3.1). Можливо, для гелів, отриманих за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ реакція переестерифікації перебігає в меншій мірі, ніж за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль. Це пов'язано, ймовірно, зі структурними особливостями отриманого $(-\text{TiO}_2-)_n$ і наявністю вільних алкоксидних груп. Відомо [114], що за мольного співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 \leq 1$ формується як правило лінійний $(-\text{TiO}_2-)_n$, а за співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 > 1$ – розгалужені структури. Така ж закономірність зберігається при збільшенні відносної інтенсивності смуги за 1109 см^{-1} (ν_{as} C–O–C-групи) у гелях (рис. 3.4,

спектри 2, 3) порівняно зі спектром вихідного ПОПГ (спектр 1). Так, D_n в ІЧ-спектрах зразків $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-1$ і $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-3$ збільшується в 1,15 і в 1,06 разів відносно вихідного ПОПГ (таблиця 3.1). На вищий ступінь переестерифікації у зразку $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-1$, в порівнянні зі зразком $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-3$, вказує наявність смуги незначної інтенсивності з максимумом за 740 см^{-1} у спектрі 2, яка, як було зазначено раніше, належить маятниковому коливанню CH_2 -групи в $\text{Ti}-\text{O}-\text{CH}_2$ Ti -вмісного поліетеру і не проявляється в спектрі 3. Така особливість пов'язана, вірогідно, зі стеричними ускладненнями в перебігу реакції переестерифікації для гелю, який отриманий за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ з формуванням переважно розгалуженої структури $(-\text{TiO}_2-)_n$, а також дефіцитом ізопропоксидних груп.

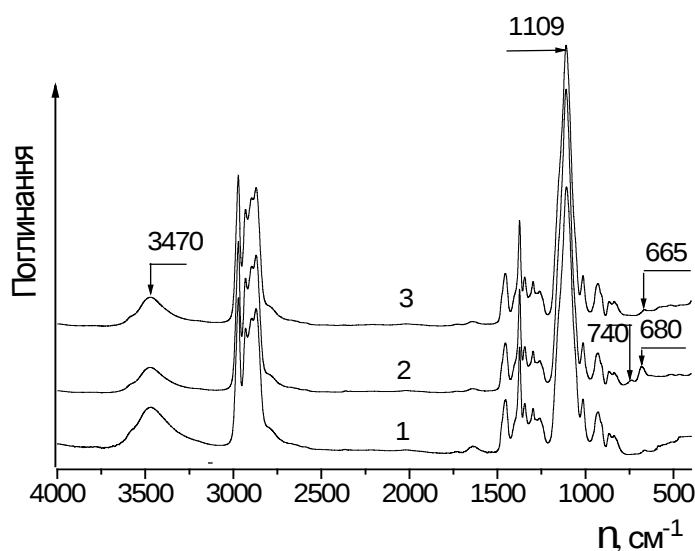


Рис. 3.4. ІЧ-спектри: 1 – ПОПГ і гелів 2 – $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-1$; 3 – $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ПОПГ})-3$. Склад гелів наведено у табл. 3.1

Смуга $\nu \text{ Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ -груп, ідентифікована для гелю з мольним співвідношенням $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ за 680 см^{-1} (спектр 2), у спектрі 3 зміщена у низькочастотну область спектра і з'являється у вигляді смуги незначної інтенсивності за 665 см^{-1} . Слід також відзначити появу низки смуг поглинання незначної інтенсивності в області $600-400 \text{ см}^{-1}$ для гелю з мольним співвідношенням $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$, що пов'язано, ймовірно, з появою нових структурних змін $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ -груп.

Таким чином, в процесі золь-гель синтезу утворюються політитаноксидні структури, морфологія яких залежить від мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$. Крім того, в гелях $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ також можливі як процес переестерифікації з

утворенням Тi-вмісного поліетеру внаслідок реакції нуклеофільного заміщення непрогідролізованих ізопропоксидних груп ОН-групами ПОПГ, так і формування комплексних взаємодій.

3.1.2. Дослідження особливостей формування гелів політитаноксиду в середовищі ПОПГ методом піролітичної мас-спектрометрії

З метою оцінки структурних особливостей утворення гелів політитаноксиду в середовищі ПОПГ проведено дослідження методом піролітичної мас-спектрометрії, який, як відомо, є інформативним для характеристики складних органічних об'єктів і дозволяє оцінити особливості їх молекулярної будови за складом продуктів термодеструкції.

Аналіз температурної залежності загального іонного струму виділення летких продуктів деструкції вихідного ПОПГ показав, що молекули поліетеру є досить термостійкими сполуками (табл. 3.2, 3.3; рис. 3.5, крива 1).

Так за 100 °С утворюються в основному низькомолекулярні леткі компоненти з m/z : 18 (H_2O); 28 (CO); 44 (CO_2); 17 (OH), і термічне розкладання молекул ПОПГ досягає максимального значення близько 300 °С з утворенням 16 іонних фрагментів (табл. 3.2), з яких найбільш інтенсивними є продукти з m/z : 18 (H_2O); 43 (C_3H_7); 44 (CO_2 , CH_2CHOH); 57 ($\text{CH}_2\text{CHOCH}_2$); 59 ($\text{CH}_3\text{CHOCH}_3$); 17 (OH); 55 (CHCHOCH); 27 (C_2H_3); 41 (C_3H_5); 28 (CO , C_2H_4) (табл. 3.3), що свідчить про поступову деструкцію структуроутворювальних ланок поліетеру. Показник J плавно підвищується від 37 ум. од. за 100 °С до 77 ум. од. за 300 °С (рис. 3.5, крива 1).

Ізопропоксид титану є легколеткою сполукою, яка починає руйнуватися вже при нагріванні до 50 °С, а перший пік загального іонного струму (165 ум. од.) виділених іонних фрагментів в кількості 45 одиниць спостерігається за температури 70 °С (рис. 3.5, крива 2) (табл. 3.2).

Всього на термограмі $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ спостерігається чотири екстремальних піка виділення летких продуктів за 70, 138, 173, 234 °С, а після 252 °С загальний

іонний струм залишається незмінним в межах 60 ум. од. з не більше 6-ти іонними фрагментами (за 350 °С) (табл. 3.2, 3.3; рис.3.5, крива 2). При максимумах виділення летких компонентів набір молекулярних фрагментів і значення J залишаються близькими (табл. 3.2, 3.3), що ймовірно, вказує на поступову деструкцію алкоксидних груп (OPr^i) у молекулі $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. Слід зазначити наявність за 70, 138, 173 °С молекулярних уламків зі значеннями m/z : 138 ($\text{TiO}_3\text{C}_3\text{H}_6$); 224 ($\text{TiO}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}_3\text{H}_6$); 264 $\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_6)_3\text{C}_2\text{H}_2$; 269 ($\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_2\text{H}_4$), 270 ($\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_2\text{H}_5$), що належать титанвмісним фрагментам молекули $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (табл. 3.3). Крім того, за 70 °С фрагмент ($\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_2\text{H}_4$) є третім за інтенсивністю, а за 138 і 173 °С п'ятим і сьомим відповідно.

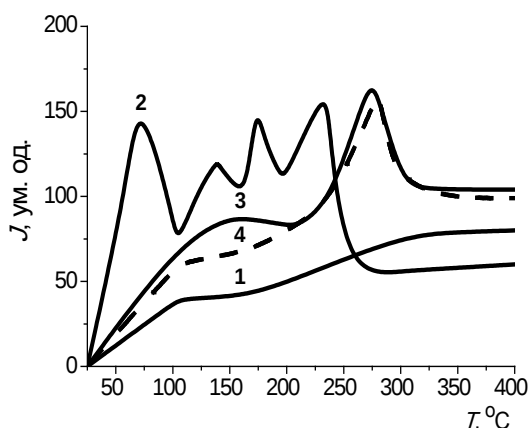


Рис. 3.5. Температурна залежність загального іонного струму летких продуктів, утворених при піролізі ПОПГ (1); $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (2); гелів з 2,80 % мас. $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ, утворених за мольного співвідношення: $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ (3) і $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ (4)

У мас-спектрах гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ з однаковим вихідним вмістом $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, але отриманих за різного мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ не спостерігаються іонні фрагменти (ІФ) з m/z 224, 264, 269 і 270, характерні для $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, що свідчить про їх відсутність у кінцевому продукті $(-\text{TiO}_2-)_n$ (табл. 3.3, 3.4).

Аналіз температурної залежності виділення летких продуктів термодеструкції гелю $(-\text{TiO}_2-)_n$ в середовищі ПОПГ, отриманого за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ показує, що в цілому термічна стійкість гелю в усьому температурному інтервалі проведення експерименту значно нижча відносно вихідного ПОПГ (рис. 3.5, крива 3). На це вказує підвищення показника J для гелю $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ і кількість виділених ІФ відносно вихідного ПОПГ в

у цьому температурному діапазоні вимірювань (табл. 3.2). Слід зазначити наявність двох максимумів загального іонного струму на кривій термограми гелю за 160 і 270 °С (рис. 3.5). Це пов'язано, ймовірно, як з деструкцією

Таблиця 3.2

Температура розкладання (T), загальний іонний струм (J) та кількість іонних фрагментів (n), утворених при піролізі ПОПГ, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ та гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ

Зразок	Співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, моль	T , °С	J , ум. од.	n , од.
ПОПГ	—	100	37	6
		300	77	16
		350	79	14
$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$	—	70	165	45
		138	120	29
		173	155	29
		234	166	24
		350	58	6
гель $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ	1/1	100	68	12
		240	98	24
		270	165	89
		400	104	27
гель $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ	1/2	100	57	20
		240	96	30
		280	159	61
		400	99	33

непрогідролізованих алкоксидних груп $(-\text{TiO}_2-)_n$, на що вказує поява в мас-спектрі молекулярних уламків з m/z : 121 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_5$); 123 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_7$); 136 ($\text{TiO}_3\text{C}_3\text{H}_4$); 157 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_2$); 159 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2$); 175 ($\text{TiO}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2$), так і безпосередньо з деструкцією ПОПГ за наявності $(-\text{TiO}_2-)_n$ внаслідок чого з'являються ІФ з m/z від 60 до 117, які не спостерігаються при термодеструкції вихідного поліетеру (рис. 3.5, крива 1, 3; табл. 3.3, 3.4). Зниження термостійкості ПОПГ за наявності політитаноксиду пов'язано, вірогідно, як було показано методом ІЧ-спектроскопії [141], з можливим частковим утворенням титанвмісного поліетеру в результаті хімічної взаємодії між непрогідролізованими алкоксидними групами $(-\text{TiO}_2-)_n$ і гідроксильними групами ПОПГ.

Значення J для гелю $(-\text{TiO}_2-)_n$ в середовищі ПОПГ, отриманого за мольного

співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$, і кількість виділених молекулярних уламків в усьому діапазоні температур вище порівняно з вихідним ПОПГ, що свідчить (як і у випадку гелю $(-\text{TiO}_2)_n$, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль) про зниження його термічної стійкості (табл. 3.2, рис. 3.5, криві 1, 4). Хоча загальний характер термограм гелів $(-\text{TiO}_2)_n$, отриманих як за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль, так і за співвідношення $1/2$ багато в чому повторюється, різниця полягає в тому, що для гелю, отриманого за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль (крива 4) відсутній пік загального іонного струму за 160°C , а максимум виділення летких продуктів зсувається на 10°C у високотемпературну область (пік за 280°C , крива 4) відносно гелю $(-\text{TiO}_2)_n$, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль (пік за 270°C , крива 3). Вищенаведені особливості термограм гелів $(-\text{TiO}_2)_n$, отриманих за різного мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, а також наявність вужчого контуру екстремального піка виділення летких продуктів у діапазоні температур $200\text{--}320^\circ\text{C}$ на кривій 4 відносно кривої 3 свідчать про вищу термостійкість гелів $(-\text{TiO}_2)_n$ в середовищі ПОПГ, отриманих за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль. Ймовірно, $(-\text{TiO}_2)_n$ розгалуженої структури в меншій мірі прищеплений до молекул ПОПГ у зв'язку зі стеричними ускладненнями і дефіцитом алкоксидних груп і, як наслідок, в меншій мірі впливає на зниження термостійкості гелів.

Виходячи з даних мас-спектрів, в області температур 270 і 280°C якісний склад летких продуктів як для гелю $(-\text{TiO}_2)_n$, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль, так і за співвідношення $1/2$ практично збігається аж до ІФ з $m/z = 100$, але відрізняється інтенсивністю їх виділення (табл. 3.4). Наприклад, питома інтенсивність виділених (І) ІФ з m/z від 60 до 100 (належать, очевидно, молекулярним уламкам ПОПГ) в мас-спектрі гелю $(-\text{TiO}_2)_n$, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль в $2\text{--}3$ рази вище відносно гелю, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль (табл. 3.4). Отже, ПОПГ за наявності $(-\text{TiO}_2)_n$, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль, термічно більш стійкий, ніж за наявності політитаноксиду, сформованого за співвідношенні $1/1$.

Показано, що наявність у мас-спектрі гелю, отриманого за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль, ІФ з m/z 121 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_5$); 123 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_7$); 136 ($\text{TiO}_3\text{C}_3\text{H}_4$); 157 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{C}_3\text{H}_2$); 159 ($\text{TiO}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2$); 175 ($\text{TiO}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_3\text{H}_2$), які відповідають залишкам непрогідролізованих алкоксидних груп, зв'язаних з атомом титану та які відсутні в мас-спектрі гелю, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль, свідчить про більш повний перебіг гідролізу у разі більшої кількості води (табл. 3.4).

Таблиця 3.3

Склад іонних фрагментів та їх інтенсивність у мас-спектрах ПОПГ та $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ при максимальних температурах газовиділення

m/z	Іонний фрагмент	$I \cdot 10^4$, ум. од.							
		ПОПГ			$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$				
		100 °C	300 °C	350 °C	70 °C	138 °C	173 °C	234 °C	350 °C
15	CH_3	—	—	—	0,20	0,13	0,23	0,07	—
17	OH	0,06	0,07	0,07	0,09	0,09	0,08	0,27	0,13
18	H_2O	0,33	0,42	0,38	0,45	0,47	0,46	1,51	0,53
19	H_3O	—	—	—	0,28	0,23	0,33	0,09	—
26	C_2H_2	—	—	—	—	0,06	0,13	0,21	—
27	C_2H_3	—	0,04	0,03	0,67	0,42	0,90	1,21	—
28	CO , C_2H_4	0,13	0,03	0,03	0,08	0,11	—	0,15	—
29	CON , C_2H_5	—	0,03	0,03	0,26	0,21	0,37	—	—
31	CH_2OH	—	0,02	—	0,24	0,25	0,33	—	—
37	C_3H	—	—	—	—	—	0,15	0,33	—
38	C_3H_2	—	—	—	—	0,07	0,22	0,66	—
39	C_3H_3	—	—	0,01	0,26	0,25	1,15	2,84	—
40	C_3H_4	—	—	—	—	0,07	0,35	1,17	—
41	C_3H_5	—	0,04	0,08	0,48	0,52	1,90	5,39	0,08
42	C_3H_6	—	0,01	—	0,25	0,31	1,21	3,65	—
43	C_3H_7	—	0,16	0,14	1,05	0,86	1,07	0,28	0,04
44	CO_2 ; CH_2CHOH	0,07	0,16	0,12	0,42	0,33	0,44	0,17	0,19
45	CH_3CHOH	—	0,01	0,02	7,18	5,20	5,29	0,29	—
46	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	—	—	—	0,17	0,10	0,16	—	—
55	CHCHOCH	—	0,06	0,02	—	—	0,08	—	0,06
57	$\text{CH}_2\text{CHOCH}_2$	—	0,08	0,02	—	—	0,06	—	—
59	$\text{CH}_3\text{CHOCH}_3$	0,04	0,07	0,08	0,45	0,25	0,32	—	—
138	$\text{TiO}_3\text{C}_3\text{H}_6$	—	—	—	0,11	—	—	—	—
224	$\text{TiO}_3(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}_3\text{H}_6$	—	—	—	0,31	0,13	0,17	—	—
264	$\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_6)_3\text{C}_2\text{H}_2$	—	—	—	0,12	—	—	—	—
269	$\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_2\text{H}_4$	—	—	—	0,97	0,45	0,59	—	—
270	$\text{TiO}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{C}_2\text{H}_5$	—	—	—	0,21	0,08	—	—	—

Таблиця 3.4

**Склад іонних фрагментів та їх інтенсивність у мас-спектрах гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ у
ПОПГ при максимальних температурах газовиділення**

<i>m/z</i>	Іонний фрагмент	<i>I</i> ·10 ⁴ , ум. од.							
		гель $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, моль				гель $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$, моль			
		100°C	240°C	270°C	400°C	100°C	240 °C	280°C	400°C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
15	CH ₃	—	0,05	0,37	—	—	0,04	0,21	0,02
17	OH	0,10	0,07	0,20	0,08	0,13	0,16	0,27	0,07
18	H ₂ O	0,44	0,39	1,12	0,40	0,50	0,85	1,28	0,59
26	C ₂ H ₂	—	—	0,36	0,01	—	0,02	0,15	0,18
27	C ₂ H ₃	0,06	0,13	1,65	0,11	—	0,09	0,66	0,13
28	CO, C ₂ H ₄	—	0,13	2,29	0,14	0,02	0,19	0,87	0,12
29	COH, C ₂ H ₅	—	0,21	3,77	0,19	0,01	0,27	1,24	0,11
30	CHOH,	—	—	0,30	—	—	—	0,02	—
31	CH ₂ OH	0,04	0,69	2,28	0,06	—	0,30	0,04	0,05
38	C ₃ H ₂	—	—	0,11	—	—	—	0,07	—
39	C ₃ H ₃	—	0,03	0,86	0,08	—	0,04	0,41	0,05
40	C ₃ H ₄	—	—	0,24	—	—	—	0,14	—
41	C ₃ H ₅	0,04	0,20	2,11	0,19	0,09	0,20	1,14	0,22
42	C ₃ H ₆	—	0,18	1,32	0,07	—	0,14	0,49	0,09
43	C ₃ H ₇	0,09	0,39	3,23	0,35	0,16	0,42	1,14	0,35
44	CO ₂ ; CH ₂ CHOH	0,08	0,10	0,52	0,17	0,19	0,26	0,39	0,16
45	CH ₃ CHOH	0,87	0,33	1,33	0,06	0,36	0,44	0,40	0,07
53	CHCOC	—	—	0,25	—	—	—	0,05	—
55	CHCHOCH	—	0,06	0,59	0,04	0,07	0,12	0,27	0,15
56	CH ₂ CHOCH	—	—	0,21	—	0,02	0,07	0,06	0,05
57	CH ₂ CHOCH ₂	—	0,15	2,24	0,18	0,11	0,21	0,66	0,18
58	CH ₃ CHOCH ₂	—	0,21	3,51	0,17	—	0,11	1,15	0,13
59	CH ₃ CHOCH ₃	0,09	0,35	3,74	0,36	0,12	0,52	1,22	0,21
60	CH ₃ CH ₂ OCH ₃	—	0,12	0,36	—	—	0,06	0,09	0,02
67	C ₄ H ₃ O	—	—	0,27	—	0,03	0,02	0,12	—
68	C ₄ H ₄ O	—	—	0,13	0,02	—	—	0,04	0,03
69	C ₄ H ₅ O	—	0,02	0,53	0,06	0,10	0,11	0,21	0,05
70	C ₄ H ₆ O	—	—	0,11	—	0,02	—	0,08	0,01
71	C ₄ H ₇ O	—	—	0,46	0,02	0,03	0,04	0,13	0,05
72	CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₂	—	—	0,50	—	—	—	0,05	—
73	CH ₃ CH(CH ₃)OCH ₂	—	—	0,28	—	—	0,06	0,15	—
77	C ₅ HO	—	—	0,13	—	—	—	0,04	—
79	C ₅ H ₃ O	—	—	0,17	—	—	—	0,07	—
81	C ₅ H ₅ O	—	—	0,28	—	0,02	—	0,12	0,04
82	C ₅ H ₆ O	—	—	0,10	—	—	—	0,05	—
83	C ₅ H ₇ O	—	—	0,34	—	0,06	0,07	0,10	0,04
85	CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₂ CH	—	—	0,37	0,03	—	—	0,12	0,03
87	CH ₃ CH(CH ₃)OCH ₂ CH ₂	—	0,14	1,51	—	—	0,06	0,31	—
91	C ₆ H ₃ O	—	—	0,11	—	—	—	0,07	—
93	C ₆ H ₅ O	—	—	0,11	—	—	—	0,02	—
95	C ₆ H ₇ O	—	—	0,22	—	—	—	0,06	—
96	C ₆ H ₈ O	—	—	0,24	—	—	—	0,08	—
97	C ₆ H ₉ O	—	—	0,18	—	0,05	0,01	0,09	0,04

Таблиця 3.4(продовження)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
98	C ₆ H ₁₀ O	—	—	0,35	—	—	—	0,13	0,01
99	C ₆ H ₁₁ O	—	—	0,49	0,05	—	—	0,21	—
100	CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₂ CH(CH ₃)	—	—	0,15	—	—	—	0,13	—
101	CH ₃ CH(CH ₃)OCH ₂ CH(CH ₃)	—	—	0,46	—	—	—	—	—
102	CH ₃ CH(CH ₃)OCH ₂ CH ₂ (CH ₃)	—	—	0,20	—	—	—	0,02	—
105	C ₆ H ₃ OO	—	—	0,05	—	—	—	0,1	—
109	C ₆ H ₇ OO	—	—	0,14	—	—	—	—	—
110	C ₆ H ₈ OO	—	—	0,13	—	—	—	—	—
112	C ₆ H ₁₀ OO	—	—	0,16	—	—	—	—	—
114	C ₆ H ₁₁ OO	—	—	0,22	—	—	—	—	—
115	C ₆ H ₁₂ OO	—	—	0,55	0,06	—	—	0,10	—
116	CH ₂ CH(CH ₃)OCH ₂ CH(CH ₃)O	—	—	0,23	—	—	—	0,03	—
117	CH ₃ CH(CH ₃)OCH ₂ CH(CH ₃)O	—	0,03	0,69	0,08	—	0,05	0,26	0,02
121	TiO ₂ C ₃ H ₅	—	—	0,05	—	—	—	—	—
123	TiO ₂ C ₃ H ₇	—	—	0,09	—	—	—	—	—
136	TiO ₃ C ₃ H ₄	—	—	0,12	—	—	—	—	—
157	TiO ₂ C ₃ H ₂ C ₃ H ₂	—	—	0,05	—	—	—	—	—
159	TiO ₂ C ₃ H ₅ C ₃ H ₂	—	—	0,09	—	—	—	—	—
175	TiO ₃ C ₃ H ₅ C ₃ H ₂	—	—	0,16	—	—	—	—	—

Таким чином, отримані результати показали, що $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ повністю вступає в реакцію гідроліз-конденсація з утворенням $(-\text{TiO}_2-)_n$, на що вказує відсутність його ІФ з $m/z = 224, 264, 269, 270$ в мас-спектрах гелів. Встановлено, що термічна стійкість молекул ПОПГ за наявності $(-\text{TiO}_2-)_n$ знижується, очевидно, за рахунок часткового прищеплення політитаноксиду до молекул поліетеру. Ступінь термодеструкції вище для ПОПГ за наявності $(-\text{TiO}_2-)_n$, сформованого за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль, що пов'язано, вірогідно, з більшим ступенем його прищеплення до молекул поліетеру, ніж у випадку $(-\text{TiO}_2-)_n$, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль. Треба зауважити, що отримані результати дослідження гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ методом піролітичної мас-спектрометрії добре узгоджуються з результатами ІЧ-спектроскопії, які наведені у роботі [141].

3.1.3. Визначення молекулярно-масових характеристик ПОПГ за наявності політитаноксиду

Методом ексклюзійної рідинної хроматографії вивчено вплив політитаноксиду на молекулярно-масові характеристики ПОПГ.

На рис. 3.6 наведені криві молекулярно-масового розподілу (ММР) для

вихідного ПОПГ, а також ПОПГ, що містять $(-\text{TiO}_2-)_n$, який отриманий при варіюванні мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$. Показано, що основна молекулярна фракція ПОПГ за наявності $(-\text{TiO}_2-)_n$ незалежно від вмісту останнього і мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ проявляється на кривій ММР у вигляді розширеного піка, який на відміну від вихідного ПОПГ зсунутий в область вищих ММ, що свідчить, ймовірно, про часткове утворення титанвмісного ПОПГ, що також підтверджується методами ІЧ-спектроскопії та ПМС. Крім того, на кривих ММР для ПОПГ, що містять $(-\text{TiO}_2-)_n$, проявляється чітко виражене плече, що пов'язано з наявністю у досліджуваних системах двох структур: органічної – власне ПОПГ і органо-неорганічної або титанвмісного ПОПГ. При цьому зі збільшенням вмісту політитаноксиду внесок органічної складової зменшується (рис. 3.6).

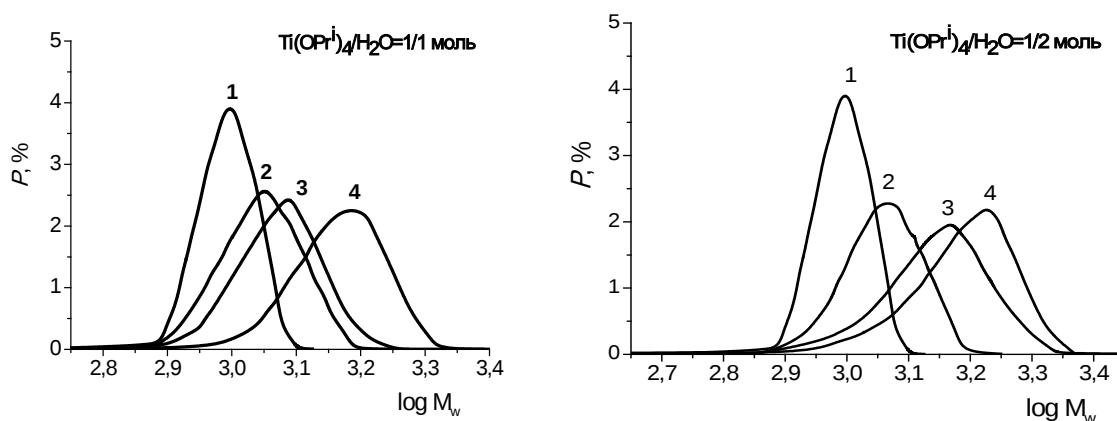


Рис. 3.6. Криві ММР: 1–ПОПГ; ПОПГ за наявності $(-\text{TiO}_2-)_n$, % мас.: 2 – 0,14; 3 – 0,56; 4 – 1,40

За даними хроматографічного аналізу розраховані молекулярні маси для ПОПГ з $(-\text{TiO}_2-)_n$ за різного його вмісту і варіюванні мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ (табл. 3.5).

Показано, що середньовагові (M_w) і середньочислові (M_n) молекулярні маси ПОПГ за наявності $(-\text{TiO}_2-)_n$ збільшуються у порівнянні з молекулярно-масовими характеристиками вихідного ПОПГ, що пов'язано, ймовірно, з перебігом реакції переестерифікації і утворенням титанвмісного ПОПГ. Варто відзначити, що значення M_w та M_n для ПОПГ з $(-\text{TiO}_2-)_n$, який отриманий за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$, вищі відносно ПОПГ з тієї ж кількістю

**Молекулярно-масові характеристики вихідного ПОПГ
та ПОПГ у наявності $(-\text{TiO}_2-)_n$**

Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ, % мас.	Співвідн. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, моль	M_w	M_n	M_w / M_n
ПОПГ	—	990	980	1,01
0,14	1/1	1100	1000	1,08
0,56		1200	1100	1,16
1,40		1500	1200	1,28
0,14	1/2	1200	1100	1,07
0,56		1500	1200	1,22
1,40		1700	1300	1,34

$(-\text{TiO}_2-)_n$, але синтезованого за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль (табл. 3.5). Підвищене значення ММ для ПОПГ з політитаноксидом, отриманим при більшій кількості води, вірогідно, пов'язано з формуванням структури останнього з більшою молекулярною масою.

3.2. Особливості формування політитаноксиду в середовищі ГЕМА

Особливості утворення політитаноксиду в середовищі ГЕМА досліджували методами ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії. Були отримані гелі за різного вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЕМА (3,8 і 7,4 % мас.), а також при варіюванні співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ і $1/2$ моль. Методика синтезу гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ в середовищі ГЕМА наведена в розділі 2, п. 2.2.5.

3.2.1. Дослідження особливостей формування гелів політитаноксиду в середовищі ГЕМА методом ІЧ-спектроскопії

Для розуміння змін інтенсивності смуг коливання в спектрах гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$, отриманих в середовищі ГЕМА, спочатку були розглянуті ІЧ-спектри вихідних компонентів. На рис. 3.7 наведено спектр ГЕМА (крива 1), на якому присутні такі смуги: у високочастотній області спостерігається смуга ν ОН-груп з максимумом за 3433 см^{-1} , які пов'язані водневими зв'язками, а також смуги ν_s та ν_{as}

CH_2 -, CH_3 - груп з максимумами за 2957, 2930, 2887 cm^{-1} . Інтенсивна смуга з максимумом за 1720 cm^{-1} віднесена до валентних коливань карбонільної групи ($\nu \text{C=O}$). Смуга за 1637 cm^{-1} відповідає $\nu \text{C=C}$ -зв'язку. У межах інтервалу частот спектра 750–1170 cm^{-1} присутні смуги, обумовлені ν ($-\text{C}-\text{O}-$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}-$) груп, а в області 1400–1460 cm^{-1} знаходяться смуги δ CH_2 - і CH_3 -груп [149]. Аналіз ІЧ-спектра $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (рис. 3.7, спектр 2) наведений в п. 3.1.1.

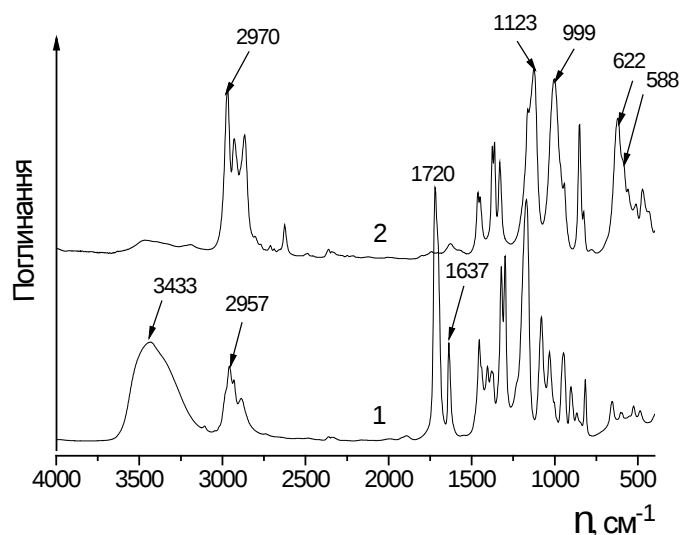


Рис. 3.7. ІЧ-спектри: 1 – ГЕМА;
2 – $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$

Далі розглянуті ІЧ-спектри гелів, які отримані при формуванні $(-\text{TiO}_2-)_n$ в середовищі ГЕМА за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ (рис. 3.8 спектр 2, 3, табл. 3.6) відносно спектра вихідного ГЕМА (спектр 1). Відбуваються наступні зміни: смуга за 1720 cm^{-1} ($\nu \text{C=O}$) збільшується за інтенсивністю в гелях політитаноксиду у ГЕМА (рис. 3.8, спектр 2, 3) відносно спектра вихідного ГЕМА (спектр 1). Так, D_n цієї смуги для зразків $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-1$ та $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-2$ збільшується у 1,4 і 1,5 рази відповідно порівняно з вихідним ГЕМА (табл. 3.6). Це пов'язано, вірогідно, з утворенням комплексних зв'язків між карбонільною групою (C=O) ГЕМА і титаном (схема 8) [84]. Поява смуги за 1522 cm^{-1} в ІЧ-спектрах гелів також, ймовірно, пов'язана з наявністю в них донорно-акцепторних взаємодій [145].

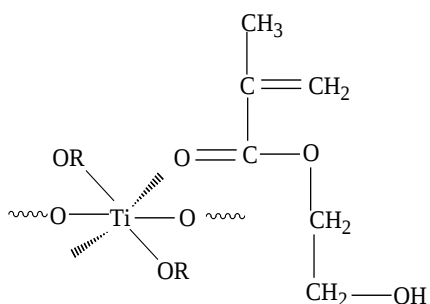


Схема 8. Утворення комплексних зв'язків між ГЕМА та політитаноксидом

Таблиця 3.6

Значення D_n деяких смуг поглинання, які розраховані для ГЕМА та гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ у середовищі ГЕМА

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЕМА, % мас.	Співвідн. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, моль	D_n	
			$\nu \text{ C=O-груп, } 1720, \text{ см}^{-1}$	$\nu (\text{C-O-})\text{-груп, } 1170, \text{ см}^{-1}$
ГЕМА	—	—	1,44	1,20
$(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-1$	3,8	1/1	2,08	1,80
$(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-2$	7,4	1/1	2,18	1,80
$(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-3$	7,4	1/2	1,63	1,36

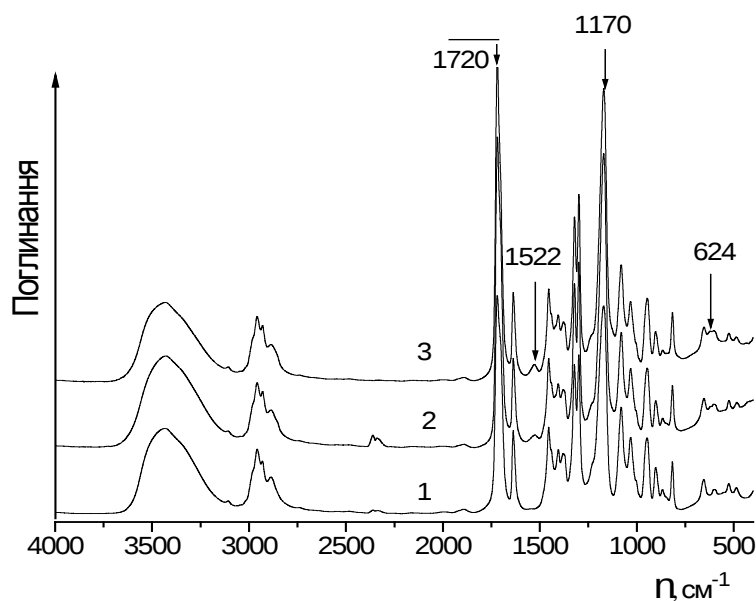


Рис. 3.8. ІЧ-спектри: 1 – ГЕМА і зразків 2 – $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-1$; 3 – $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-2$. Склад зразків наведено у табл. 3.6

Спостерігається збільшення відносної інтенсивності смуги за 1170 см^{-1} для гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ у середовищі ГЕМА (рис. 3.8, спектри 2, 3) відносно спектра вихідного ГЕМА (спектр 1). Так, D_n цієї смуги в ІЧ-спектрі як для зразка

$(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-1$, так і для $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-2$ збільшується у 1,5 рази відносно вихідного ГЕМА (табл. 3.6). Такі зміни, очевидно, пов'язані з накладанням смуги ν (C–O–) груп, що належать як ГЕМА (1170 см^{-1}), так і непрогідролізованим алкоксидним групам у гелях ν (–C–O–) за 1162 см^{-1} . Також слід зазначити збільшення інтенсивності поглинання для гелів в області $1130\text{--}1120 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.9а, спектри 2, 3) відносно спектра вихідного ГЕМА. Вірогідно, ці зміни зумовлені появою ν Ti–O–C-груп, які виникають внаслідок прищеплення політитаноксиду до ГЕМА (утворення політитаноксид-оксоетилметакрилату (схема 9)) і були ідентифіковані в роботі [141] як смуга з максимумом за 1129 см^{-1} , що фактично проявляється у вигляді "плеча" інтенсивної смуги за 1170 см^{-1} . На рис. 3.9б наведений фрагмент спектрів вихідного ГЕМА і гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЕМА у низькочастотній області. Видно, що в спектрах гелів виникає слабо інтенсивна смуга за 624 см^{-1} , пов'язана з коливаннями Ti–O–Ti-груп.

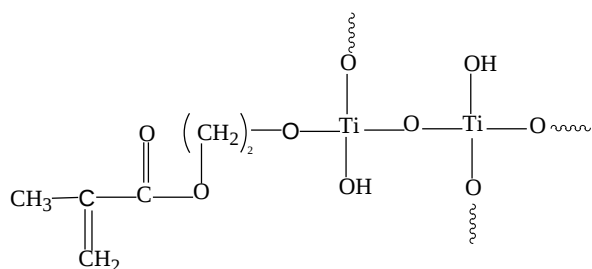


Схема 9. Фрагмент політитаноксид-оксоетилметакрилату

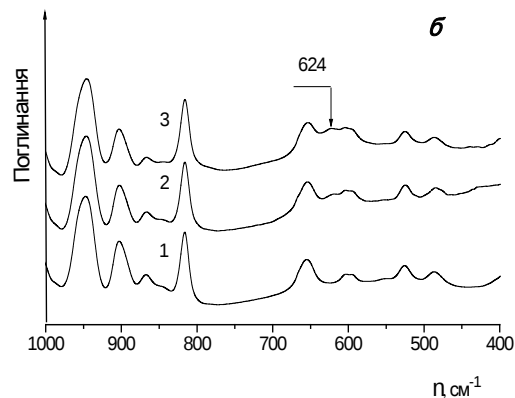
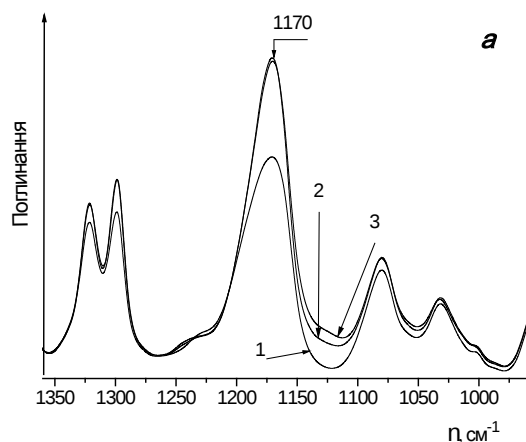


Рис. 3.9. Фрагменти ІЧ-спектрів: 1 – ГЕМА і гелів 2 – $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-1$, 3 – $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-2$

Розглянемо ІЧ-спектри гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЕМА з однаковою кількістю $(-\text{TiO}_2-)_n$, але отриманих за різного мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.10, спектр 2, 3, табл. 3.6) відносно спектра вихідного ГЕМА (спектр 1). Спостерігається збільшення відносної інтенсивності ν C=O-груп за 1720 см^{-1} у 1,5 рази для зразка $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-2$ і в 1,1 рази для $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-3$ відносно спектра вихідного ГЕМА і поява нової смуги за 1522 см^{-1} , що, як і раніше, пояснюється формуванням комплексних взаємодій. Також збільшується значення відносної інтенсивності смуги за 1170 см^{-1} (ν C—O—) у гелях в 1,5 і 1,1 рази, отриманих за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ і $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ відповідно. Отже, зростання відносної інтенсивності смуги за 1170 см^{-1} , ймовірно, пов'язане з наявністю алкоксидних груп у гелях і характеризує ступінь перебігу реакції гідролізу в цілому. На утворення політитаноксид-оксоетилметакрилату вказує, як і раніше на рис. 3.9а, збільшення інтенсивності смуги в області $1130\text{--}1120\text{ см}^{-1}$, яка пов'язана з ν Ti—O—C-груп.

Також слід зазначити, що в області $800\text{--}400\text{ см}^{-1}$ не спостерігаються очевидні відмінності у спектрах гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ в середовищі ГЕМА, які сформовані за різного мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$.

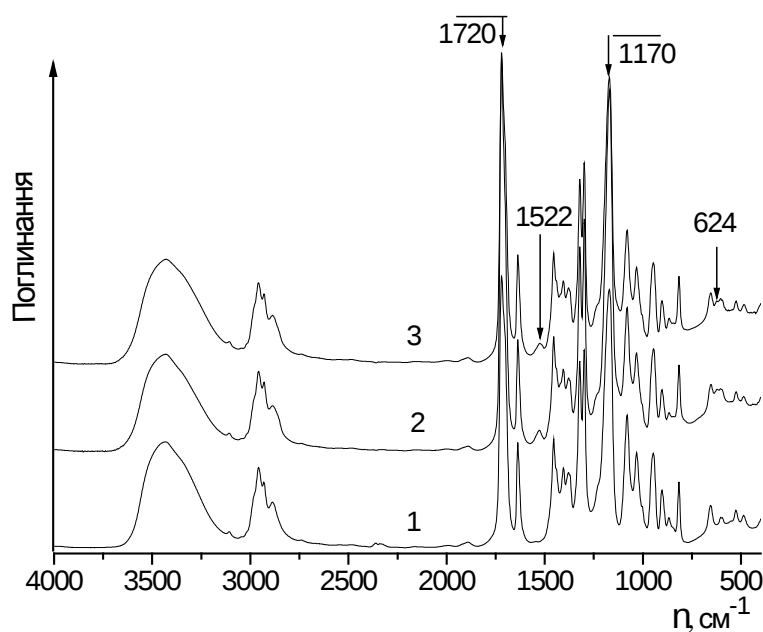


Рис. 3.10. ІЧ-спектри: 1 – ГЕМА і гелів:
2 – $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-2$;
3 – $(-\text{TiO}_2-)_n \cdot (\text{ГЕМА})-3$.
Склад гелів наведено у табл. 3.6

Таким чином, з урахуванням змін в ІЧ-спектрах гелів відносно спектра

вихідного ГЕМА можна зробити висновок, що в процесі золь-гель синтезу відбувається не лише формування $(-\text{TiO}_2-)_n$ в середовищі ГЕМА, а й утворення комплексних сполук за донорно-акцепторним механізмом, оскільки атом титану має координаційне число 6 ($\text{КЧ} = 6$) і може утворювати, крім чотирьох ковалентних зв'язків, донорно-акцепторні з карбонільною групою ГЕМА [89]. До того ж, одночасно з реакцією гідроліз-конденсація з утворенням $(-\text{TiO}_2-)_n$ може відбуватися реакція нуклеофільного заміщення між алкоксидними групами $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ і гідроксильними ГЕМА з утворенням ізопропілового спирту і формуванням політитаноксид-оксоетилметакрилату [151, 152].

3.2.2. Встановлення особливостей формування гелів політитаноксиду в середовищі ГЕМА методом ^1H ЯМР-спектроскопії

Для встановлення особливостей формування гелів політитаноксиду в середовищі ГЕМА методом ^1H ЯМР-спектроскопії досліджували гелі, що містять однакову кількість $(-\text{TiO}_2-)_n$ (7,4 % мас.), але отримані при варіюванні мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ і $1/2$.

Перш за все були вивчені спектри вихідних компонентів золь-гель синтезу. В спектрі ізопропоксиду титану спостерігається дублет за 1,24 м.ч., який відноситься до метильних протонів (а), а септет за 4,59 м.ч. – це сигнал метинового протона ізопропільних груп (b) [153] (рис. 3.11a). В спектрі 2-гідроксіетилметакрилату сигнали протонів групи $\text{CH}_2=\text{C}$ (j) проявляються в спектрі мультиплета за 6,17 м.ч. і 5,65 м.ч. Сигнали протонів груп $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$ (d) та $-\text{CH}_2-\text{OH}$ (e) проявляються в спектрі мультиплета за 4,25 м.ч. і 3,85 м.ч. Протону ОН-групи (f) відповідає уширений сигнал в області 4,72, а метильна група (c) проявляється в спектрі мультиплета з хімічним зсувом 1,95 м.ч. (рис. 3.11б).

На рис. 3.12 наведені ^1H ЯМР спектри гелів політитаноксиду в середовищі ГЕМА, отримані за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ 1/1 (a) і 1/2 (б).

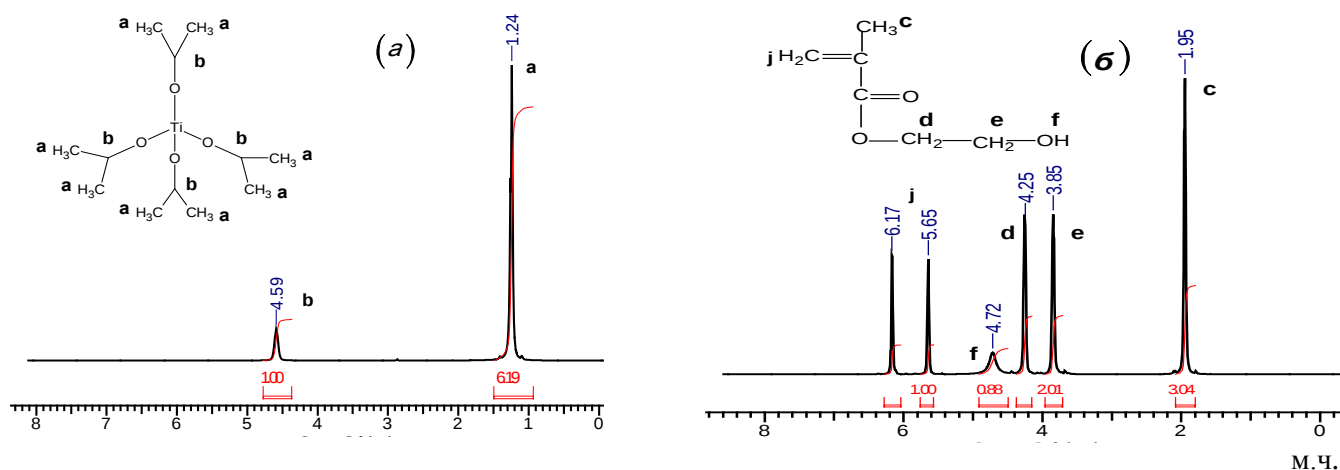


Рис. 3.11. ^1H ЯМР спектри: *a* – $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$; *б* – ГЕМА

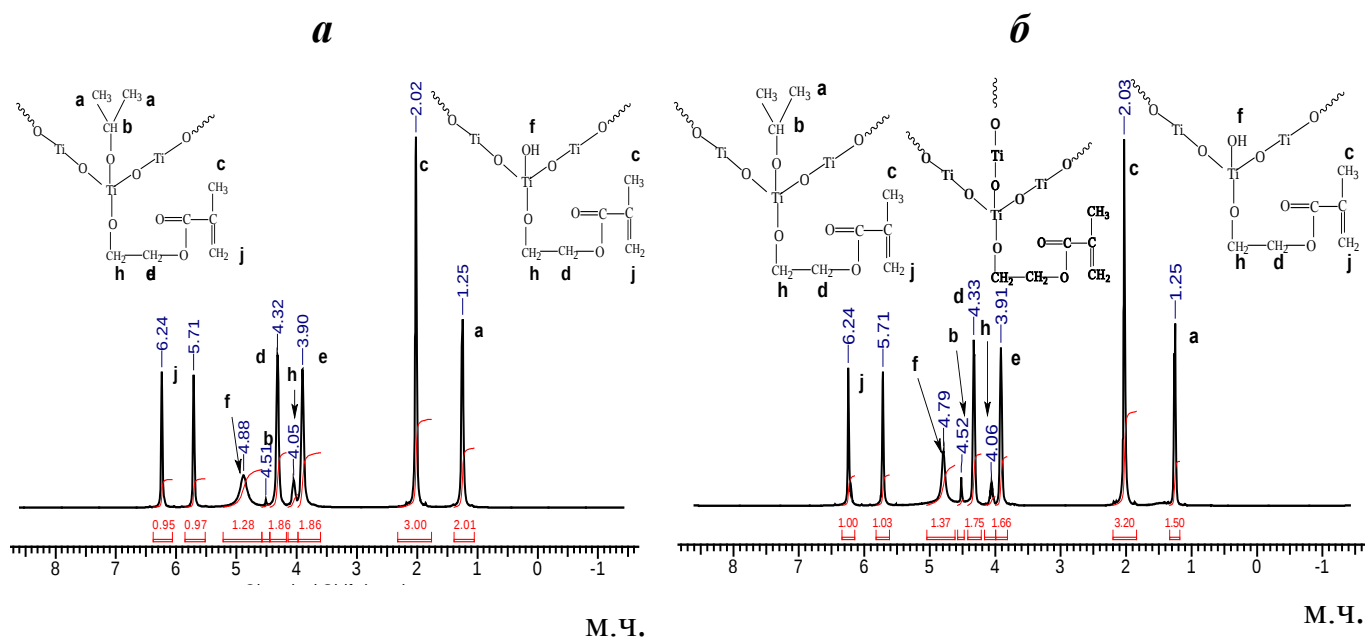


Рис. 3.12. ^1H ЯМР спектри гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЕМА, які отримані за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$: *a* – 1/1; *б* – 1/2

Показано зниження інтенсивності протонних сигналів ізопропоксидних груп в області 1,25 і 4,51 м.ч. в спектрі гелю, отриманого за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ (рис. 3.12*a*) відносно спектра вихідного $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (рис. 3.11*a*). Аналогічні зміни протонних сигналів ізопропоксидних груп спостерігаються і в спектрі гелю, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль (рис. 3.12*б*). Зменшення інтенсивності даних протонних сигналів в спектрах гелів незалежно від співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ можна пов'язати як з формуванням $(-\text{TiO}_2-)_n$ внаслідок реакції гідролізу-конденсації, так і з утворенням

Ті-вмісного ГЕМА (що було підтверджено даними ІЧ –спектроскопії, п. 3.2.1.). На останнє вказує поява в спектрі гелю, отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль (рис. 3.12а) протонного сигналу $-\text{Ti}-\text{O}-\text{CH}_2-$ групи (h) з хімічним зсувом 4,05 м.ч., а для гелю, отриманого за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль (рис. 3.12б) – за 4,06 м.ч. Збільшення інтенсивності сигналу в області 4,88 м.ч., що відповідає ОН-групі (h) в спектрі гелю, отриманого за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль (рис. 3.12а), і в області 4,79 м.ч. в спектрі гелю за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль (рис. 3.12б) відносно спектра вихідного ГЕМА (3.11б) вказує на наявність в політитаноксиді несконденсованих гідроксильних груп. Причому площа під протонним сигналом ОН-групи дещо вища для гелю, отриманого за наявності більшої кількості води.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ПОЛІТИТАНОКСИДУ НА КІНЕТИКУ УТВОРЕННЯ ТА ФАЗОВИЙ ПОДІЛ ВПС

Численні дослідження синтезу ВПС дають змогу зробити висновок, що їх формування – це суперпозиція двох процесів: хімічних реакцій утворення компонентів ВПС і реакційно-індукованого фазового поділу, який відбувається у нерівноважних умовах [17, 154, 155]. Збільшення ступеня конверсії вихідних мономерів при формуванні ВПС приводить до збільшення в'язкості реакційного середовища, а також до утворення просторової сітки, що сприяє фіксації процесів фазового поділу на певному рівні, що і зумовлює морфологію кінцевого продукту реакції. Змінюючи швидкість полімеризації вихідних компонентів ВПС, можна або запобігти, або лімітувати фазовий поділ системи, тобто отримати матеріали з різним ступенем сегрегації полімерів і з різними макровластивостями [156].

Якщо для ВПС процес фазового поділу вивчений досить детально [1, 13, 17], то дані щодо кінетичних особливостей утворення та фазового поділу в орґано-неорґанічних взаємопроникних полімерних сітках майже відсутні.

В даному розділі вивчені кінетичні закономірності утворення одночасних ВПС за наявності політитаноксиду, синтезованого золь-гель методом у різних середовищах вихідних компонентів ВПС, а також особливості перебігу процесу фазового поділу в отриманих системах. Одержані результати наведені у роботах [157–160].

4.1. Вплив політитаноксиду, отриманого в середовищі ПОПГ, на кінетику формування і фазовий поділ ВПС

ОН ВПС (далі позначаються як ОНВ₁) були синтезовані за наявності гелів політитаноксиду, що сформовані в середовищі ПОПГ – складової ПУ, який є компонентом ВПС. Використовували гелі з наступним вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ: 0,14; 0,56; 1,40 та 2,80 % мас. і отримані за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ і $1/2$ моль. Співвідношення ПУ/ПГЕМА у вихідних ВПС і

ОН ВПС становило 70/30, 50/50, 30/70 % мас. Методика синтезу вихідних ВПС наведена у розділі 2, п. 2.2.3., а ОН ВПС – у розділі 2, п. 2.2.6.

4.1.1. Кінетичні особливості утворення ВПС за наявності гелю $(-TiO_2-)_n$, синтезованого у середовищі ПОПГ

Кінетику полімеризації ПГЕМА, вихідних ВПС та ОН ВПС вивчали за температури 60 °С на диференційному калориметрі ДАК-1-1А за методикою, описаною у розділі 2, п. 2.3.7. З отриманих кінетичних даних формування ПГЕМА у ВПС і ОН ВПС визначали наступні кінетичні параметри: конверсію мономера в момент початку автоприскорення (α_a), час початку автоприскорення (τ_a), час максимуму приведеної швидкості утворення (τ_{max}) та максимальне значення приведеної швидкості утворення (W_{max}) ПГЕМА, яке визначали із залежності приведеної швидкості утворення ($W_{пр}$) від часу (τ). Приведена швидкість утворення є відношенням швидкості полімеризації в певний проміжок часу до кількості речовини, що не прореагувала у заданий час.

Вивчення кінетики утворення як вихідного, так і титанвмісного ПУ показало, що $(-TiO_2-)_n$ виступає як каталізатор реакції уретаноутворення. Тому процес полімеризації ГЕМА відбувався *in situ* в середовищі уретанової складової з високим ступенем конверсії NCO-груп ($\alpha = 0,65-0,75$). Таким чином, було можливо дослідити цим методом тільки кінетику полімеризації ГЕМА у складі ОН ВПС.

Розглянемо особливості кінетики формування вихідних ВПС на основі ПУ/ПГЕМА складу 70/30, 50/50, 30/70 % мас. (табл. 4.1, рис. 4.1). Як показано у табл. 4.1, значення W_{max} утворення ПГЕМА у ВПС в 5–10 разів вище, ніж при формуванні вихідного ПГЕМА. Таке підвищення приведеної швидкості утворення ПГЕМА в композиції пояснюється проявом "гель-ефекту", що пов'язано зі збільшенням в'язкості реакційного середовища за рахунок підвищення вмісту ПУ-складової. При збільшенні в'язкості середовища ускладнюється дифузія макроланцюгів і активних центрів у полімерних клубках. При цьому константа

швидкості обриву ланцюга (k_0) є функцією в'язкості системи: $k_0 = f(\eta)$. У результаті значного збільшення в'язкості середовища значення k_0 істотно зменшується відносно константи росту ланцюга (k_p), і швидкість утворення полімерних ланцюгів (v_p) буде виражатися рівнянням [161]:

$$v_p = k_p [M] v_{\text{ін}}^{1/2} / k_0^{1/2}, \quad (4.1)$$

де $[M]$ – концентрація мономерів; $v_{\text{ін}}$ – швидкість ініціювання.

Таблиця 4.1

Кінетичні параметри утворення вихідного ПГЕМА та ПГЕМА у ВПС

Зразок	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА, % мас.	α_a	t_a , хв	$W_{\text{max}} \cdot 10^2$, хв ⁻¹	t_{max} , хв
ПГЕМА	0/100,0	0,110	20	2,5	28
ВПС-1	70,0/30,0	0,010	36	11,6	49
ВПС-2	50,0/50,0	0,013	24	20,0	38
ВПС-3	30,0/70,0	0,019	21	26,0	30

Для ряду ВПС зі збільшенням вмісту ПУ зменшується максимальне значення приведеної швидкості утворення ПГЕМА і збільшується час досягнення цього максимуму (рис. 4.1б). Так, для ВПС-1 (вміст ПУ дорівнює 70 % мас.) $W_{\text{max}} = 11,6 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$, а $t_{\text{max}} = 49 \text{ хв}$; для ВПС-3 (вміст ПУ складає 30 % мас.) $W_{\text{max}} = 26,0 \cdot 10^{-2} \text{ хв}^{-1}$, а $t_{\text{max}} = 30 \text{ хв}$ (табл. 4.1). Зі збільшенням вмісту ПУ у ВПС максимальний ступінь перетворення (α_{max}) за час експерименту (190 хв) знижується: для ВПС-1 $\alpha_{\text{max}} = 0,80$, а для ВПС-3 $\alpha_{\text{max}} = 0,92$ (рис. 4.1а). Також простежується закономірність у зміні часу початку автоприскорення та ступеня перетворення мономеру в момент початку автоприскорення. Так, при збільшенні вмісту ПУ в системі ВПС α_a зменшується майже у 2 рази, а t_a збільшується від 21 до 36 хв (табл. 4.1).

В даному разі підвищення густини реакційного середовища в ряду ВПС-3 < ВПС-2 < ВПС-1 відбувається за рахунок збільшення вмісту сітчастого ПУ, що і приводить до ускладнення виходу радикалів АІБН з "клітки", і дифузія може лімітувати не тільки реакції обриву ланцюга, а й реакції ініціювання. Ефект

"клітки" [161] підвищує ймовірність рекомбінації первинних радикалів і знижує ефективність ініціювання, особливо за низьких концентрацій мономеру.

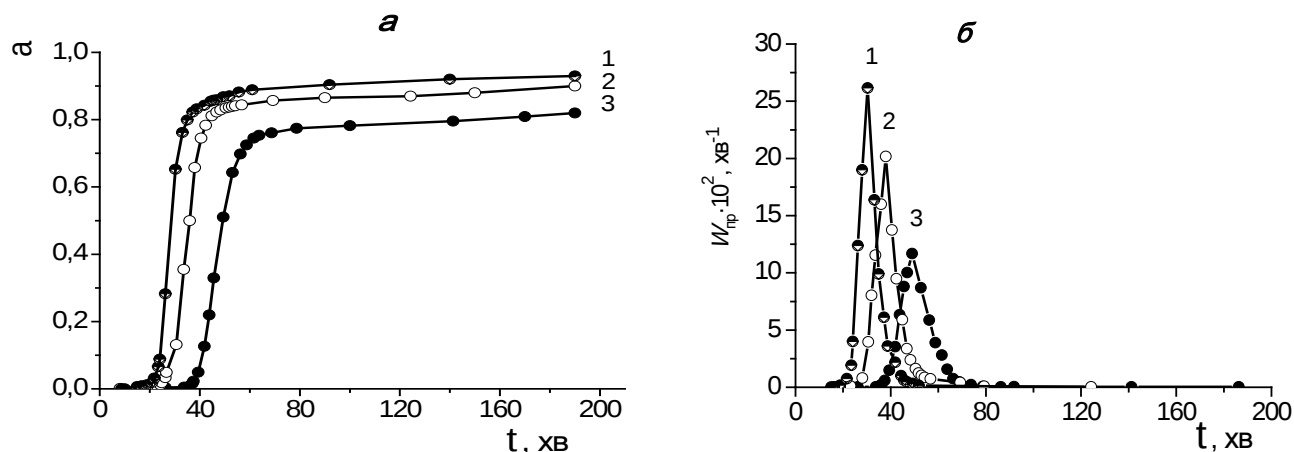


Рис. 4.1. Кінетичні криві утворення ПГЕМА (а) та залежність приведеної швидкості полімеризації ПГЕМА від часу (б) у вихідних ВПС: 1 – ВПС-3; 2 – ВПС-2; 3 – ВПС-1. Склад ВПС композицій наведено у табл. 4.1

Надалі розглянемо кінетичні особливості формування орґано-неорґанічних взаємопроникних сіток за різного співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА, вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ і мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$.

На рис. 4.2 наведені кінетичні криві утворення і залежність приведеної швидкості полімеризації ПГЕМА в ОН ВПС від часу за співвідношення ПУ/ПГЕМА 70/30 % мас. і мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ при варіюванні вмісту політитаноксиду у ПОПГ = 0,14; 0,56; 1,40; 2,80 % мас.

Отримані експериментальні дані показують (табл. 4.2), що наявність політитаноксиду у ВПС позначається на швидкості утворення її ПГЕМА-складової. Максимум приведеної швидкості утворення ПГЕМА в ОНВ₁-1 з мінімальним вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$ нижчий відносно вихідної ВПС-1 при близьких значеннях часових кінетичних параметрів (t_{max} , t_a) та a_a (табл. 4.1, 4.2). Зі збільшенням вмісту політитаноксиду у складі ОН ВПС швидкість утворення ПГЕМА знижується в ряду ОНВ₁-1 > ОНВ₁-2 > ОНВ₁-3 > ОНВ₁-4 при зменшенні

значення α_a майже у 2 рази. При цьому максимуми залежності $W_{пр}$ утворення ПГЕМА від часу розширюються і зсуваються в більш пізню часову область.

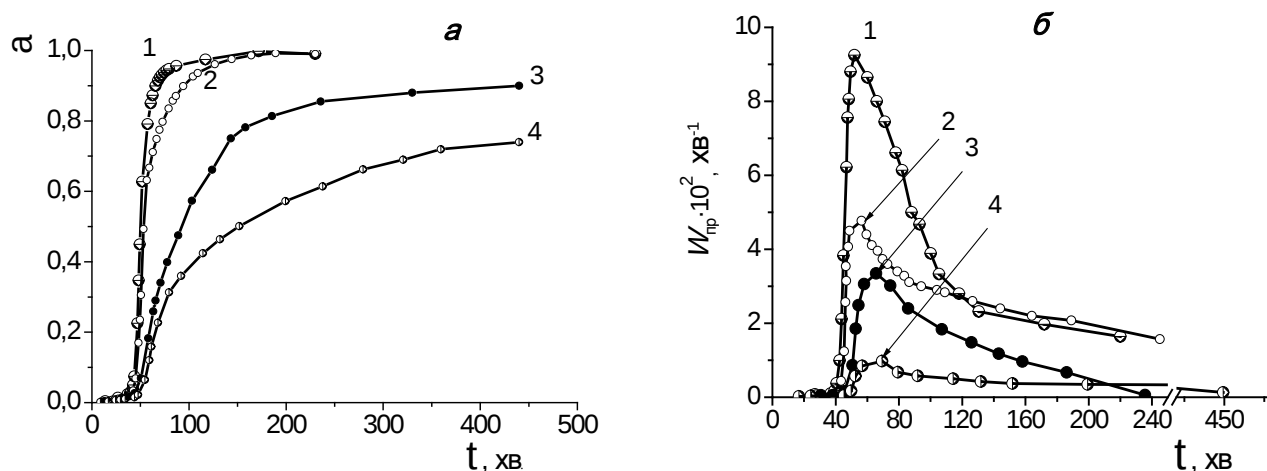


Рис. 4.2. Кінетичні криві утворення ПГЕМА (а) та залежність приведеної швидкості полімеризації ПГЕМА від часу (б) у ОНВ композиціях складу ПУ/ПГЕМА 70/30 % мас. за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль і варіюванні вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ: 1 – 0,14; 2 – 0,56; 3 – 1,40; 4 – 2,80

Полімеризація ГЕМА при збільшенні вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ за рахунок каталітичної реакції уретаноутворення відбувається у високов'язкому середовищі. При цьому можливе формування комплексних сполук з октаедричним розташуванням лігандів за рахунок утворення донорно-акцепторних зв'язків між атомом Ti і $\text{C}=\text{O}$ -групою ГЕМА. Відомо [89], що атом титану має координаційне число 6 і може утворювати крім чотирьох ковалентних два донорно-акцепторні зв'язки з карбонільною групою ГЕМА (схема 8). Ці фактори посилюють вплив ефекту "клітки", що і відбивається на зниженні константи розпаду та ефективності ініціювання ініціатора [161].

Видавалось доцільним вивчити кінетичні закономірності утворення ПГЕМА в ОН ВПС, які відрізняються від попереднього ряду тільки мольним співвідношенням $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ при формуванні $(-\text{TiO}_2-)_n$. Наведені результати показують (рис. 4.3, табл. 4.3), що закономірності утворення ПГЕМА в ОН ВПС зберігаються аналогічно попередньому ряду. Проте, при використанні

**Кінетичні параметри утворення ПГЕМА в ОН ВПС за мольного
співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$**

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ, % мас.	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, % мас.	a_a	t_a , хв	$W_{\max} \times 10^2$, хв ⁻¹	$t_{\max}$, хв
ОНВ ₁ -1	0,14	69,96/29,98/0,06	0,030	39	9,20	51
ОНВ ₁ -2	0,56	69,83/29,90/0,27	0,021	40	4,80	56
ОНВ ₁ -3	1,40	69,55/29,78/0,67	0,021	41	3,33	66
ОНВ ₁ -4	2,80	69,08/29,58/1,34	0,016	46	1,05	70

політитаноксиду, отриманому за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$, який має, ймовірно, розгалужену структуру, спостерігається підвищення швидкості утворення ПГЕМА відносно попереднього ряду. Так, значення $W_{\max}$ утворення ПГЕМА збільшується у 1,7–1,8 рази за вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ, рівному 0,56–1,40 % мас. Це, вірогідно, пов'язано зі структурними особливостями утвореного політитаноксиду в ОН ВПС, при введенні якого в систему виникає менше стеричних ускладнень, що зумовлює більшу доступність подвійних зв'язків для ефективного ініціювання.

Кінетика утворення ПГЕМА-складової в ОН ВПС була вивчена при варіюванні співвідношення ПУ/ПГЕМА (70/30; 50/50; 30/70 % мас.), сталому вмісті $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ (1,40 % мас.) і мольному співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ (рис. 4.4, табл. 4.3). Як видно з експериментальних даних, зменшення вмісту ПУ-складової антибатно позначається на приведеній швидкості утворення ПГЕМА-складової в ОН ВПС і має наступну закономірність: $\text{ОНВ}_{1-7} < \text{ОНВ}_{1-9} < \text{ОНВ}_{1-10}$, а $W_{\max}$ утворення ПГЕМА розширюється і зсувається в більш пізню часову область. Ймовірно, дія ефекту "клітки" послаблюється зі зменшенням вмісту сітчастого ПУ в реакційній системі, що приводить до підвищення значення константи розпаду і ефективності ініціювання ініціатора.

**Кінетичні параметри утворення ПГЕМА в ОН ВПС за мольного
співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$**

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ, % мас.	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, % мас.	a_a	t_a , хв	$W_{\max} \cdot 10^2$, хв^{-1}	$t_{\max}$, хв
ОНВ ₁ -5	0,14	69,96/29,98/0,06	0,020	37	10,30	53
ОНВ ₁ -6	0,56	69,83/29,90/0,27	0,025	40	8,30	59
ОНВ ₁ -7	1,40	69,55/29,78/0,67	0,023	46	6,10	64
ОНВ ₁ -8	2,80	69,08/29,58/1,34	0,020	47	1,10	74
ОНВ ₁ -9	1,40	49,80/49,80/0,40	0,013	31	15,30	44
ОНВ ₁ -10	1,40	29,92/69,80/0,28	0,013	16	22,20	30

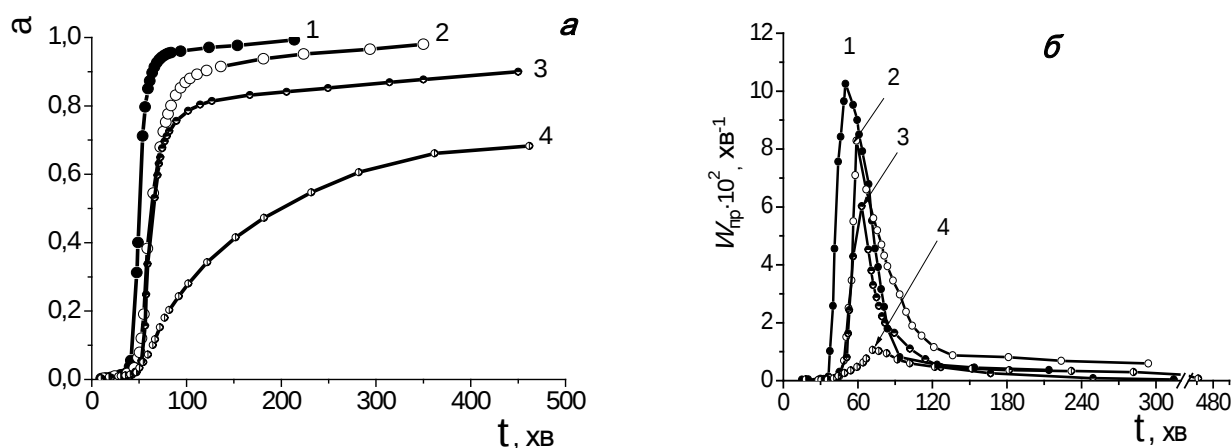


Рис. 4.3. Кінетичні криві утворення ПГЕМА (а) та залежність приведеної швидкості полімеризації ПГЕМА від часу (б) у ОНВ композиціях складу ПУ/ПГЕМА 70/30 % мас. за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль та варіюванні вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ: 1 – 0,14; 2 – 0,56; 3 – 1,40; 4 – 2,80

Отже, можна зробити висновок, що у зв'язку з тим, що політитаноксид каталізує реакцію уретаноутворення, його кількість у реакційному середовищі впливає на швидкості утворення ПГЕМА-складової ВПС. Показано, що зі збільшенням вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ знижується швидкість утворення ПГЕМА-

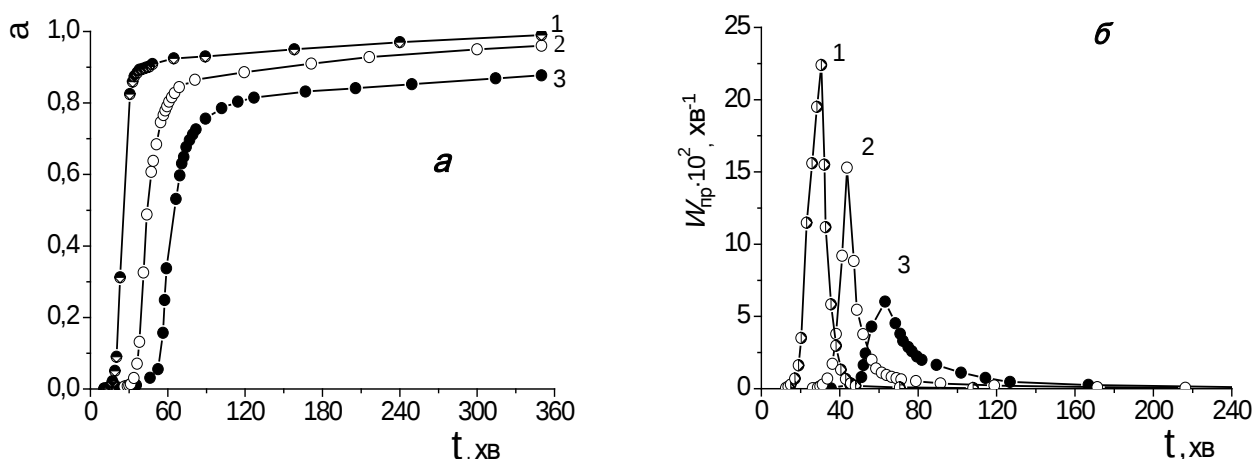


Рис. 4.4. Кінетичні криві утворення ПГЕМА (а) та залежність приведеної швидкості полімеризації ПГЕМА від часу (б) у ОНВ композиціях за вмісту 1,40 % мас. $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ і $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль та за варіювання співвідношення ПУ/ПГЕМА, % мас.: 1 – 30/70; 2 – 50/50; 3 – 70/30

складової незалежно від мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, що пов'язано з проявом ефекту "клітки". Виявлено, що на швидкість утворення ПГЕМА-складової ВПС та ОН ВПС впливає також вміст ПУ-складової, збільшення якої уповільнює реакцію радикальної полімеризації внаслідок посилення дії ефекту "клітки".

4.1.2. Особливості фазового поділу при формуванні ВПС за наявності політитаноксиду, що синтезований у середовищі ПОПГ

За методикою, наведеною у розділі 2, п. 2.3.8, досліджували процес фазового поділу при формуванні ВПС та ОН ВПС.

На рис. 4.5 для прикладу подані залежності $\ln(I/I_0) = f(t)$ для ВПС зі співвідношенням ПУ/ПГЕМА 30/70 % мас. (крива 1) і ОН ВПС при цьому ж співвідношенні ПУ/ПГЕМА та різному вмісті $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ і різному мольному співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ (криві 2–5). Відзначимо, що подібні лінійні залежності отримані нами для всіх досліджуваних ВПС та ОН ВПС, для

яких спостерігався фазовий поділ. Така лінійність є одним із критеріїв спінодального механізму фазового поділу, тому дані світлорозсіяння обробляли та інтерпретували в рамках теорії спінодального розпаду Кана-Хіллара за формулою, яка наведена у розділі 2, п. 2.3.8.

З нахилу графіків прямолінійної залежності $\ln(I/I_0) = f(t)$ розраховували величини $2R(q)$ – так званий фактор підсилення, який характеризує швидкість наростання флуктуацій концентрації при ізотермічному фазовому поділі. Ці величини, а також час початку фазового поділу ($t_{\text{фп}}$) і ступінь конверсії мономера ГЕМА у момент початку ФП ($\alpha_{\text{фп}}$) і основні кінетичні параметри утворення ПГЕМА складової ВПС наведені в табл. 4.4.

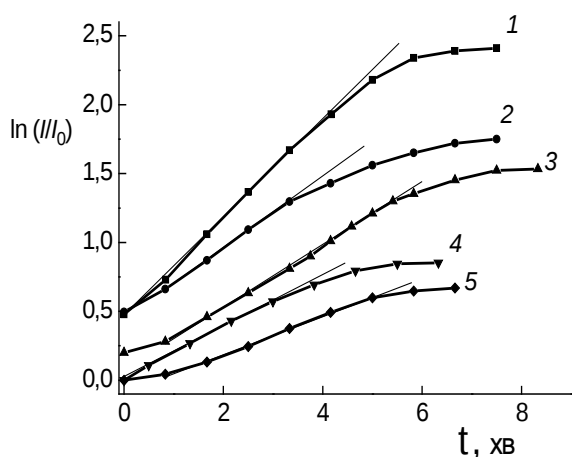


Рис. 4.5. Залежність $\ln(I/I_0)$ від часу для ВПС (1) і ОН ВПС (2–5) ПУ/ПГЕМА складу 30/70 % мас. із вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ 0,14 (2, 3) і 1,40 % мас. (4, 5) за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ (2, 4) і 1/1 моль (3, 5)

Згідно з даними табл. 4.4, збільшення вмісту ПУ як у вихідних ВПС (ВПС-2 і ВПС-3), так і в ОН ВПС, отриманих за однакового вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ і мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ (ОНВ₁-1, ОНВ₁-11 і ОНВ₁-12; ОНВ₁-5 і ОНВ₁-15; ОНВ₁-9 і ОНВ₁-10) приводить до збільшення часу початку фазового поділу і зменшення його швидкості. Це пов'язано з тим, що швидкість ФП визначається швидкістю хімічних реакцій, а як впливає з табл. 4.4, зі збільшенням вмісту ПУ сповільнюється реакція радикальної полімеризації ГЕМА (зменшується значення W_{max} і збільшується час досягнення цього максимуму t_{max}) внаслідок підвищення в'язкості реакційного середовища, що приводить до прояву ефекту "клітки". Отже, зі зниженням швидкості утворення ПГЕМА ті значення конверсії мономера ГЕМА ($\alpha_{\text{фп}}$), які є достатніми для втрати сумісності в

реакційній системі, досягаються значно пізніше.

Таблиця 4.4

Кінетичні характеристики полімеризації ГЕМА у ВПС та ОН ВПС і параметри їх фазового поділу

Зразок	Вміст (-TiO ₂ -) _n в ПОПГ, % мас.	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/ (-TiO ₂ -) _n , % мас.	$W_{\max} \times 10^2$, ХВ ⁻¹	t _{max} , ХВ	t _{ФП} , ХВ	a _{ФП}	$2R(q) \times 10^3$, с ⁻¹
Ti(OPr ⁱ) ₄ /H ₂ O = 1/1							
ВПС-2	–	50,00/50,00/0	20,00	38	15,0	0,003	4,07
ВПС-3	–	30,00/70,00/0	26,00	30	13,5	0,005	5,50
ОНВ ₁ -1	0,14	69,96/29,98/0,06	9,20	51	20,0	0,009	3,17
ОНВ ₁ -11	0,14	49,98/49,98/0,04	–	–	18,0	–	3,40
ОНВ ₁ -12	0,14	29,99/69,98/0,03	–	–	17,5	–	3,67
ОНВ ₁ -3	1,40	69,55/29,78/0,67	3,33	66	ФП не спостерігається*		
ОНВ ₁ -13	1,40	49,80/49,80/0,40	15,00	46	ФП не спостерігається*		
ОНВ ₁ -14	1,40	29,92/69,80/0,28	20,65	32	25,0	0,015	2,42
ОНВ ₁ -4	2,80	69,08/29,58/1,34	1,05	70	ФП не спостерігається*		
Ti(OPr ⁱ) ₄ /H ₂ O = 1/2							
ОНВ ₁ -5	0,14	69,96/29,98/0,06	10,30	53	17,0	0,004	3,33
ОНВ ₁ -15	0,14	29,99/69,98/0,03	–	–	16,1	–	4,17
ОНВ ₁ -7	1,40	69,55/29,78/0,67	6,10	64	ФП не спостерігається*		
ОНВ ₁ -9	1,40	49,80/49,80/0,40	15,30	44	26,0	0,006	1,22
ОНВ ₁ -10	1,40	29,92/69,80/0,28	22,20	30	20,1	0,009	3,17
ОНВ ₁ -8	2,80	69,08/29,58/1,34	1,10	74	ФП не спостерігається*		

* – за час експерименту протягом 2-х годин

Суттєвими чинниками, що впливають на перебіг фазового поділу в ОН ВПС, є вміст та структура політитаноксиду. З результатів, наведених в табл. 4.4, випливає, що для ОН ВПС одного і того ж складу ПУ/ПГЕМА і мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ (ОНВ₁-12 і ОНВ₁-14; ОНВ₁-15 і ОНВ₁-10) фазовий поділ сповільнюється при збільшенні вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$. У роботі [157] встановлено, що політитаноксид каталізує реакцію уретаноутворення, внаслідок чого значно підвищується в'язкість реакційного середовища, а також можливі взаємодії за донорно-акцепторним механізмом між С=О-групами ГЕМА та атомами титану [141]. Усі ці фактори приводять до посилення впливу ефекту "клітки" і зниження швидкості полімеризації ГЕМА, що, як було зазначено

раніше, приводить до гальмування процесу ФП. Для ОН ВПС із співвідношенням ПУ/ПГЕМА 70/30 % мас., вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$ 0,67 і 1,34 % мас. і мольним співвідношенням $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ як 1/1, так і 1/2 (ОНВ₁₋₃, ОНВ₁₋₄, ОНВ₁₋₇ та ОНВ₁₋₈, табл. 4.4), а також для ОН ВПС із співвідношенням ПУ/ПГЕМА 50/50 % мас., вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$ 0,40 % мас. і мольним співвідношенням $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ 1/1 (ОНВ₁₋₁₃, табл. 4.4) зміна інтенсивності світлорозсіяння не спостерігалась за час експерименту (близько 2-х годин), що свідчить про відсутність фазового поділу в таких системах, або про те, що ФП в ОН ВПС починається при вищих ступенях конверсії її складових. Значне збільшення сумісності в ОН ВПС з таким вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$ можливо викликане також підвищенням прищепленням $(-\text{TiO}_2-)_n$ до обох компонентів ВПС (ПУ і ПГЕМА). На можливість таких взаємодій (як реакції переестерифікації з утворенням титанвмісного ПОПГ, так і формування політитаноксид-оксоетилметакрилату) вказують дослідження методом ІЧ-спектроскопії, наведені у роботі [141].

Можна припустити, що структура отриманого політитаноксиду також буде позначатися на параметрах фазового поділу. Дійсно, якщо порівняти час початку ФП і його швидкість в ОН ВПС з однаковим співвідношенням ПУ/ПГЕМА і вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$, але отриманого за різного мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ (ОНВ₁₋₁ і ОНВ₁₋₅; ОНВ₁₋₁₂ і ОНВ₁₋₁₅; ОНВ₁₋₁₄ і ОНВ₁₋₁₀), видно (табл. 4.4), що для ОН ВПС, де політитаноксид, сформований за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, час початку ФП збільшується, а його швидкість зменшується в порівнянні з ОН ВПС, де $(-\text{TiO}_2-)_n$, сформований за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль. Вірогідною причиною такого ефекту, згідно з даними ІЧ-спектроскопії [141], може бути те, що $(-\text{TiO}_2-)_n$ з лінійною структурою в більшій мірі зв'язаний з ПОПГ і, ймовірно, має більшу кількість залишків непрогідролізованих ізопропоксидних груп (OPr^i) для можливого прищеплення до ПГЕМА в процесі формування ОН ВПС, ніж $(-\text{TiO}_2-)_n$ з розгалуженою структурою, яка, в свою чергу, може обмежувати кількість таких взаємодій через виникнення стеричних ускладнень.

Результати дослідження процесу фазового поділу у ВПС і ОН ВПС

підтверджуються даними оптичної мікроскопії. На рис. 4.6, як приклад, наведені мікрофотографії плівок ВПС і ОН ВПС із співвідношенням ПУ/ПГЕМА 50/50 % мас., різним вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$ і мольним співвідношенням $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$. З рис. 4.6 випливає, що ФП у досліджуваних сумішах дійсно відбувається за спінодальним механізмом. Для вихідної ВПС характерні чіткі взаємопов'язані структури (рис. 4.6а), які стають дрібнішими і менш вираженими для ОН ВПС (рис. 4.6б, в) внаслідок уповільнення процесу фазового поділу в них порівняно з вихідною ВПС. Розміри структурних утворень на рис. 4.6в (1,40 % мас. $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ) дещо менші, ніж на рис. 4.6б (0,14 % мас. $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ) внаслідок того, що при збільшенні вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ швидкість фазового поділу зменшується, а при зміні співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ з 1/2 (рис. 4.6в) на 1/1 (рис. 4.6г) фазовий поділ взагалі не спостерігається. Слід зазначити, що для всіх фазовоподілених ОН ВПС з різним вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ і різним мольним співвідношенням $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ спостерігаються морфологічні структури дуже подібні одна до одної.

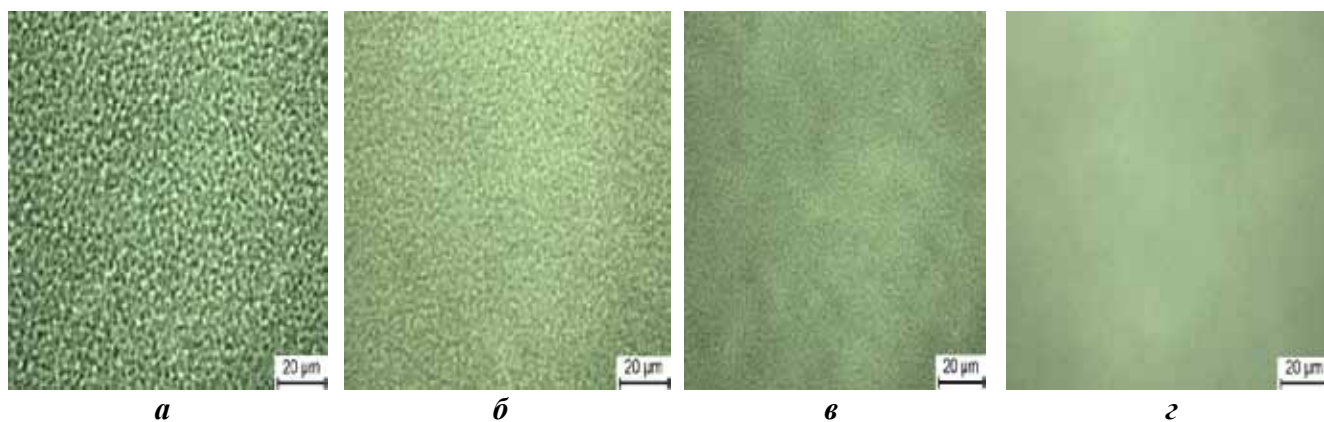


Рис. 4.6. Мікрофотографії вихідної ВПС (а) і ОН ВПС (б–г) складу ПУ/ПГЕМА = 50/50 % мас.; вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ 0,14 (б) і 1,40 % мас. (в, г) та співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ (б, в) і 1/1 моль (г)

Таким чином, проведені дослідження показали, що в процесі утворення як ВПС, так і ОН ВПС фазовий поділ відбувається за механізмом спінодального розпаду, при цьому швидкість процесу ФП в ОН ВПС залежить від співвідношення ПУ/ПГЕМА, вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$, і його структури. Змінюючи перераховані вище параметри, можна контролювати процес фазового поділу та

отримувати ОН ВПС з різною фазовою структурою.

4.2. Вплив політitanоксиду, отриманого в середовищі ГЕМА на кінетику утворення ПГЕМА у гібридних композиціях полігідроксіетилметакрилат/політitanоксид та у ВПС

Для виявлення особливостей кінетики утворення ПГЕМА-складової ОН ВПС за наявності політitanоксиду, синтезованого в середовищі ГЕМА, спочатку була вивчена кінетика полімеризації гібридних композицій полігідроксіетилметакрилат/політitanоксид (ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$), отриманих *in situ* полімеризацією ГЕМА за наявності $(-\text{TiO}_2-)_n$, сформованого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль і ініціатора радикальної полімеризації АІБН ($I = 0,025$ моль/л).

Далі розглянута кінетика утворення ОН ВПС (далі позначаються як ОНВ₂) за наявності гелів політitanоксиду, сформованих у середовищі ГЕМА – складової ВПС. Використовували гелі із вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ГЕМА: 3,8; 5,1 та 7,4 %, мас., які отримані за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$. Методика синтезу ОН ВПС за наявності гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ у середовищі ГЕМА наведена у розділі 2, п. 2.2.7.

Кінетику утворення ПГЕМА в ОН ВПС і в гібридних ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ композиціях вивчали за тією ж методикою, наведеною в розділі 2, п. 2.3.7, що і для ОН ВПС, розглянутих у п.4.1.1.

Як показують експериментальні дані (табл. 4.5, рис. 4.7) значення W_{max} утворення ПГЕМА в гібридних ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ композиціях зменшуються зі збільшенням вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ і досягнення максимуму приведеної швидкості його утворення зміщується в більш пізню часову область. Крім того, значення W_{max} утворення гібридного ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ з мінімальним вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$ (3,8 % мас.) у 5 разів нижче, ніж значення W_{max} утворення вихідного ПГЕМА (табл. 4.5). Ступінь конверсії мономеру в момент початку автоприскорення при формуванні вихідного ПГЕМА майже в три рази вищий, ніж у ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$. Зі збільшенням вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ спостерігається антибатна залежність зміни α_a та

$\alpha_{\max}$ за час експерименту (950 хв) при симбатній залежності часових параметрів t_a та $t_{\max}$ (табл. 4.5, рис. 4.7).

Таблиця 4.5

Кінетичні параметри утворення ПГЕМА в гібридних ПГЕМА/(-TiO₂)_n композиціях і в ОН ВПС за співвідношення Ti(OPrⁱ)₄/H₂O = 1/2 моль

Зразок	Вміст (-TiO ₂) _n в ГЕМА, % мас.	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/(-TiO ₂) _n , % мас.	α_a	t_a , хв	$W_{\max} \cdot 10^2$, хв ⁻¹	$t_{\max}$, хв
ПГЕМА	—	0/100,00/0	0,110	20	2,50	28
ПГЕМА/(-TiO ₂) _n -1	3,8	0/96,20/3,80	0,042	23	0,50	32
ПГЕМА/(-TiO ₂) _n -2	5,1	0/94,90/5,10	0,040	24	0,40	41
ПГЕМА/(-TiO ₂) _n -3	7,4	0/92,60/7,40	0,030	28	0,35	47
ВПС-3	—	30,00/70,00/0	0,020	21	26,00	30
ОНВ ₂ -1	3,8	29,30/68,26/2,44	0,012	23	0,70	49
ОНВ ₂ -2	5,1	29,05/67,73/3,22	0,010	30	0,50	52
ОНВ ₂ -3	7,4	28,60/66,75/4,65	0,009	32	0,30	55

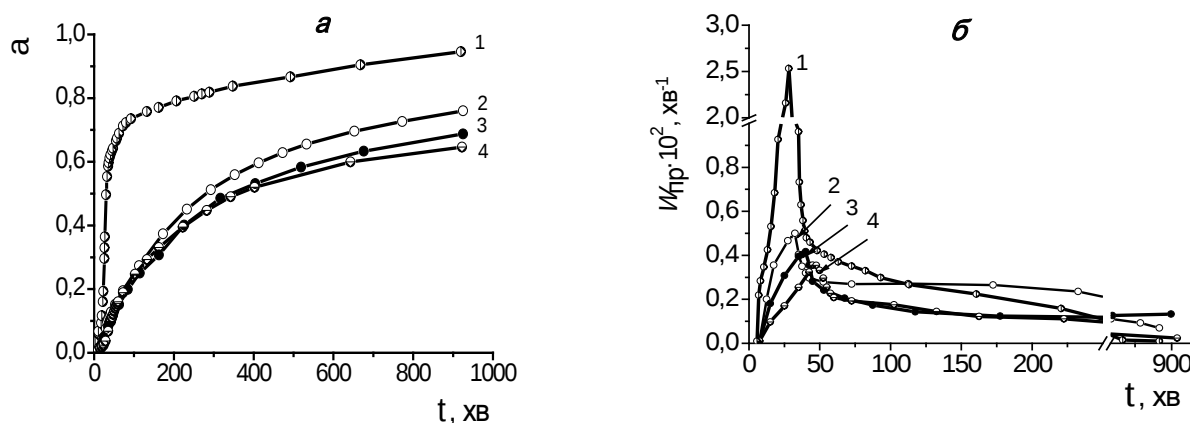


Рис. 4.7. Кінетичні криві утворення ПГЕМА (а) та залежність приведеної швидкості полімеризації ПГЕМА від часу (б) у вихідному ПГЕМА (1) і гібридних ПГЕМА/(-TiO₂)_n: 2 – ПГЕМА/(-TiO₂)_n-1; 3 – ПГЕМА/(-TiO₂)_n-2; 4 – ПГЕМА/(-TiO₂)_n-3. Склад композицій наведено у табл. 4.5

На зниження швидкості полімеризації ГЕМА при збільшенні вмісту (-TiO₂)_n у гібридних ПГЕМА/(-TiO₂)_n композиціях впливає кілька чинників. По-перше, це пов'язано, ймовірно, з частковим прищепленням політитаноксиду до молекул ГЕМА в процесі золь-гель синтезу, на що вказують результати

досліджень, отримані ІЧ- та ^1H ЯМР-спектроскопії (розділ 3, п. 3.2.1, 3.2.2.). В результаті утворення політитаноксид-оксоетилметакрилату знижується рухливість метакрилатних груп і збільшується екранування подвійних зв'язків атомами Ті, що ускладнює перебіг реакції радикальної полімеризації [162, 163]. По-друге, титаноксидні частинки здатні ефективно вловлювати електрони з утворенням Ti^{3+} -центрів ($\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$), що було підтверджено методом спектроскопії електронного парамагнітного резонансу [59], тому наявність титану в полімерній матриці може приводити до дезактивації вільних радикалів, що сприяє зменшенню ефективності ініціювання. По-третє, це може бути і прояв ефекту "клітки" внаслідок утворення комплексних сполук між політитаноксидом та мономерами ГЕМА, на що вказують зміни в ІЧ-спектрах гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ у середовищі ГЕМА відносно спектра вихідного ГЕМА (розділ 3, п. 3.2.1). Це спричинює підвищення в'язкості реакційного середовища і ускладнення дифузійного розділення радикалів, внаслідок чого підвищується ймовірність їх рекомбінації [161].

При вивченні кінетики формування ОН ВПС можливим було розглядати тільки кінетику утворення ПГЕМА, оскільки $(-\text{TiO}_2-)_n$, як зазначалося в пункті 4.1.1, виступає як каталізатор реакції уретаноутворення і процес полімеризації ГЕМА буде відбуватися *in situ* в майже сформованій ПУ матриці (ступінь конверсії NCO-груп дорівнює 0,75–0,85). На рис. 4.8 наведені кінетичні криві утворення і залежність приведеної швидкості полімеризації ГЕМА від часу для вихідної ВПС і ОН ВПС за співвідношення ПУ/ПГЕМА 30/70 % мас. і різного вмісту політитаноксиду в ГЕМА (3,8; 5,1 та 7,4 % мас). Отримані експериментальні дані показують (табл. 4.5), що введення політитаноксиду в ОН ВПС позначається на швидкості утворення ПГЕМА. Максимальне значення приведеної швидкості утворення ПГЕМА у зразку ОНВ₂-1 з мінімальним вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$ значно нижче відносно вихідної ВПС-3, і його досягнення зміщується в більш пізню часову область (рис. 4.8б). Також величина конверсії мономеру в момент початку автоприскорення для ВПС-3 майже в два рази вища, ніж для ОНВ₂-1 при близьких значеннях t_a . Зі збільшенням вмісту політитаноксиду у

складі ОН ВПС швидкість утворення ПГЕМА знижується в ряду $\text{ОНВ}_2\text{-1} > \text{ОНВ}_2\text{-2} > \text{ОНВ}_2\text{-3}$ і дещо зміщується в більш пізню часову область. Збільшення вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ОН ВПС майже не впливає на значення α_a , а час досягнення автоприскорення збільшується в ряду $\text{ОНВ}_2\text{-1} < \text{ОНВ}_2\text{-2} < \text{ОНВ}_2\text{-3}$. Також зберігається антибатна залежність зміни $\alpha_{\max}$ утворення ПГЕМА за час експерименту (650 хв) від вмісту політитаноксиду у складі ОН ВПС (рис. 4.8а).

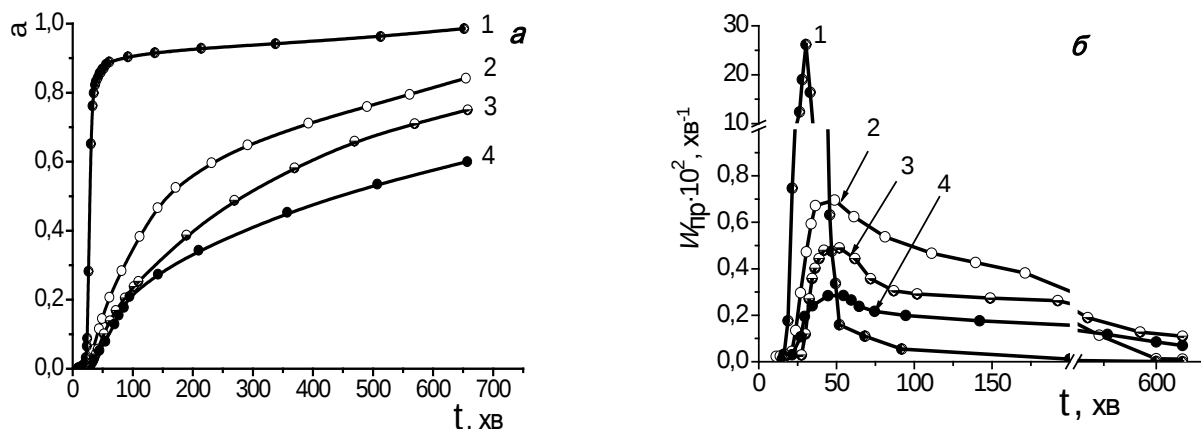


Рис. 4.8. Кінетичні криві утворення ПГЕМА (а) та залежність приведеної швидкості полімеризації ПГЕМА від часу (б) у ВПС (1) та ОН ВПС за співвідношення ПУ/ПГЕМА 30/70 % мас. і різного вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ГЕМА, % мас.: 2 – 3,8; 3 – 5,1; 4 – 7,4

Таким чином, проведені дослідження дають змогу зробити висновок, що кінетичні закономірності утворення гібридних ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ композицій і ОН ВПС, що містять $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезований в середовищі ГЕМА, зберігаються. Абсолютні значення кінетичних параметрів ($W_{\max}$ та $\tau_{\max}$) утворення ПГЕМА у складі ВПС збільшуються, а значення α_a знижуються при підвищенні вмісту політитаноксиду відносно гібридних ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, що, ймовірно, пов'язано з впливом ПУ-складової. Значне зниження швидкості утворення ПГЕМА в складі ОН ВПС порівняно з ПГЕМА у вихідній ВПС можна пояснити посиленням впливу ефекту "клітки" внаслідок прищеплення політитаноксиду до ГЕМА. Ці фактори позначаються на константі розпаду і ефективності ініціювання ініціатора, які знижуються. При вивченні впливу $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ на утворення ПГЕМА-складової в ОН ВПС показано [164], що швидкість утворення Ti-вмісного кополімеру

знижується зі збільшенням вмісту $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, що пов'язано з формуванням більш густозшитих систем за рахунок зшивання ланцюгів ПГЕМА шляхом вбудови титану в полімерну матрицю. У нашій роботі для такого ж складу ОН ВПС, що і в [164], швидкість утворення ПГЕМА складової за наявності політитаноксиду в 1,5–2 рази нижча в порівнянні з системою, коли $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ виступав як зшивач ПГЕМА. Ймовірно, за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ формуються більш об'ємні структури політитаноксиду, що і спричинює додаткові стеричні ускладнення при полімеризації ГЕМА.

РОЗДІЛ 5

МІКРОФАЗОВА СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ВПС, ЩО МІСТЯТЬ ПОЛІТИТАНОКСИД

5.1. Вивчення структурних особливостей і властивості ОН ВПС, що містять політитаноксид, синтезований в середовищі ПОПГ

В даному підрозділі розглянуто особливості мікрофазової структури, релаксаційні, теплофізичні, термічні та фізико-механічні властивості ОН ВПС залежно від вмісту політитаноксиду, синтезованого золь-гель методом в середовищі ПОПГ, і мольного співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O$. Результати досліджень опубліковані у роботах [165–171].

5.1.1. В'язкопружні властивості ВПС, що містять політитаноксид

Створення нових матеріалів передбачає вивчення їхніх характеристик, які визначають фазову структуру, термічні режими використання, стабільність і міцність. Динамічні механічні дослідження є одним з ефективних методів вивчення в'язкопружної поведінки полімерів, що дає змогу отримувати кореляцію між структурою та їхніми властивостями [128]. За результатами вивчення в'язкопружних характеристик можна визначити області температурних переходів, температуру склування, оцінити густину зшивання сітчастих полімерів, рівень мікрофазового поділу в полімерних сумішах і ряд інших важливих параметрів, які визначають умови експлуатації полімерного матеріалу.

Для вивчення впливу неорганічної складової на структуру гібридних полімерних сумішей проведено порівняльний аналіз в'язкопружних характеристик для вихідних компонентів (ПУ і ПГЕМА), ВПС на їхній основі та ОН ВПС. Параметри релаксаційних переходів – температура склування (T_g), максимуми тангенса механічних втрат ($tg\delta_{max}$) і молекулярні маси відрізків ланцюгів між вузлами зшивання (M_c) наведені в табл. 5.1.

На рис. 5.1 наведені температурні залежності тангенса механічних втрат

($\text{tg}\delta$) для ПУ, ПГЕМА та ВПС із співвідношенням компонентів ПУ/ПГЕМА 70/30 % мас.

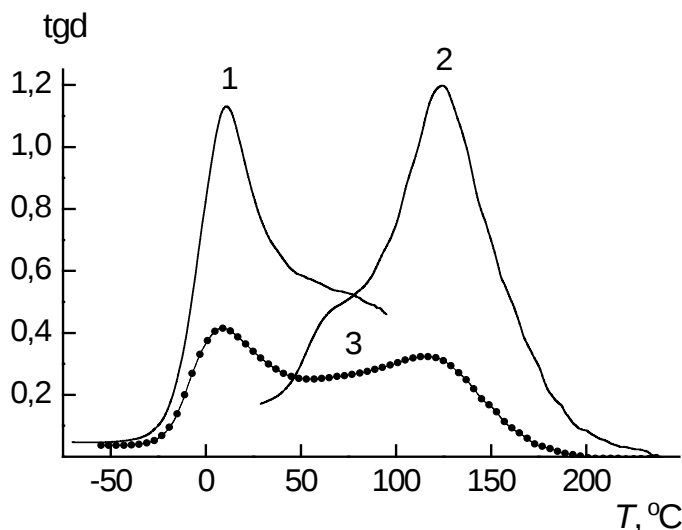


Рис. 5.1. Температурна залежність тангенса механічних втрат для ПУ (1), ПГЕМА (2) і ВПС-1 (3)

Для ПГЕМА крім основною α -переходу на залежності $\text{tg}\delta(T)$ також проявляється плече в області 60–70 °С, що відповідає β -переходу, наявність якого характерне для багатьох акрилатних полімерів (рис. 5.1, крива 2). Як показано на рис. 5.1, для ВПС спостерігається два релаксаційних переходи (крива 3), температури склування яких практично не відрізняються від T_g для вихідних компонентів. Це свідчить про те, що ВПС є двофазовою системою і в ній відсутня компатибілізація за рахунок взаємодії ОН-груп ГЕМА з NCO-групами МДІ в процесі формування одночасних ВПС. У той же час, істотне зниження інтенсивності релаксаційного переходу для кожної з фаз ВПС (крива 3) відносно висоти максимуму $\text{tg}\delta$ для відповідних вихідних компонентів (криві 1 і 2) може бути пов'язано з блокуванням рухливості значної частки релаксаторів в обох фазах у результаті молекулярного змішування компонентів системи.

Аналіз в'язкопружних характеристик показує, що фазова структура ОН ВПС відрізняється від фазової структури ВПС (рис. 5.2–5.5), і істотно залежить від вмісту політитаноксиду та умов його синтезу. На рис. 5.2 наведені

температурні залежності $\text{tg}\delta$ для ОН ВПС з різним вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$, отриманого за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$. Виявлено, що вже за 0,06 % мас. політитаноксиду в зразку ОНВ₁-1 відбувається помітний зсув температур склування кожної фази (крива 2) відносно відповідних T_g для ВПС (крива 1). Підвищення T_{g1} титанвмісної ПУ-фази і істотне зниження T_{g2} для ПГЕМА складової (табл. 5.1) свідчить про збільшення сумісності компонентів в ОНВ₁-1 [172]. Подальше збільшення вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ до 0,27 % мас. (ОНВ₁-2) також супроводжується підвищенням T_{g1} і зменшенням $\text{tg}\delta_{\text{max}1}$ (крива 3), що вказує на зростання обмеження рухливості у титанвмісної ПУ-фазі. Для ОНВ₁-1 і ОНВ₁-2 також спостерігається значне підвищення рівня механічних втрат в області між релаксаційними переходами для обох фаз (криві 2 і 3) відносно відповідних значень для ВПС (крива 1), що вказує на збільшення частки міжфазової області в ОН ВПС.

Таблиця 5.1

В'язкопружні властивості ВПС та ОН ВПС
за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ПОПГ, % мас.	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, % мас.	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta_{\text{max}1}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta_{\text{max}2}$	M_c
ВПС-1	—	70,00/30,00/0	8	0,41	120	0,32	4300
ОНВ ₁ -1	0,14	69,96/29,98/0,06	14	0,40	95	0,34	4350
ОНВ ₁ -2	0,56	69,83/29,90/0,27	16	0,36	117	0,42	6500
ОНВ ₁ -3	1,40	69,55/29,78/0,67	5 (плече)	0,36	70	0,51	7700
ОНВ ₁ -4	2,80	69,08/29,58/1,34	9 (плече)	0,34	74	0,52	7200

Збільшення вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ до 0,67 % мас. (ОНВ₁-3) приводить до формування органо-неорганічного композиційного матеріалу з одним широким релаксаційним переходом з T_g близько 70 °С (рис. 5.2, крива 4); при підвищенні вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ до 1,34 % мас. (ОНВ₁-4) форма кривої температурної залежності $\text{tg}\delta$ (крива 5) не змінюється.

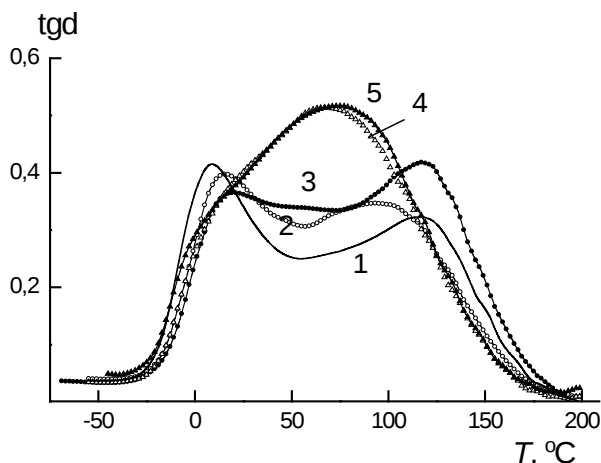


Рис. 5.2. Температурна залежність тангенса механічних втрат: ВПС-1 (1); ОНВ₁-1 (2), ОНВ₁-2 (3), ОНВ₁-3 (4) та ОНВ₁-4 (5). Склад зразків ОНВ наведено у табл. 5.1

Таким чином, при синтезі ОН ВПС підвищення вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ в межах від 0,06 до 0,67 % мас. приводить до зміни фазової морфології полімерної системи, яка характеризується двома чітко вираженими переходами механічних втрат (ОНВ₁-1 і ОНВ₁-2), до двофазової системи з одним широким релаксаційним переходом (ОНВ₁-3), що зберігається і при подальшому підвищенні вмісту політитаноксиду (ОНВ₁-4). Причиною таких змін можуть бути як хімічні, так і фізичні взаємодії, що виникають в процесі формування ОН ВПС. Як було відзначено в розділі 3, в процесі утворення гелю $(-\text{TiO}_2-)_n$ відбувається часткове прищеплення політитаноксиду до молекул ПОПГ. Наявність $(-\text{TiO}_2-)_n$ та прищеплених органо-неорганічних структур обмежує сегментальну рухливість у титанвмісній ПУ-фазі, що приводить до підвищення T_{g1} і зменшення $\text{tg}\delta_{\text{max}1}$ (табл. 5.1). Причиною компатибілізації між фазами ПУ і ПГЕМА може бути також утворення додаткових прищеплень в результаті обмінних реакцій непрогідролізованих алкоксидних груп політитаноксиду з гідроксильними групами ГЕМА у процесі формування ОН ВПС, а також виникнення комплексних взаємодій за рахунок формування донорно-акцепторних зв'язків між атомом Ti і C=O-групою ГЕМА.

Зміна фазової структури в ОН ВПС у порівнянні з ВПС приводить до підвищення модуля пружності (рис. 5.3) за температури, близької до кімнатної

(від 20 до 30 °C), і зменшення значень E' для ОНВ₁-3, ОНВ₁-4 вище 50 °C (криві 4, 5), а для ОНВ₁-1, ОНВ₁-2 – вище 100 °C (криві 2, 3). Для ОН ВПС з вмістом $(-\text{TiO}_2)_n$ від 0,27 до 1,34 % мас. спостерігається істотне зменшення E' в області рівноважного стану вище 150 °C (криві 3–5), а розраховані значення M_c майже у 2 рази вищі, ніж для ВПС і ОН ВПС з найменшим вмістом політитаноксиду 0,06 % мас. (табл. 5.1). Це свідчить про значне зменшення ефективної густини зшивання в ОН ВПС з вмістом $(-\text{TiO}_2)_n$ вище 0,06 % мас. Таким чином, наявність у складі ОН ВПС політитаноксиду приводить до формування більш дефектної полімерної сітки.

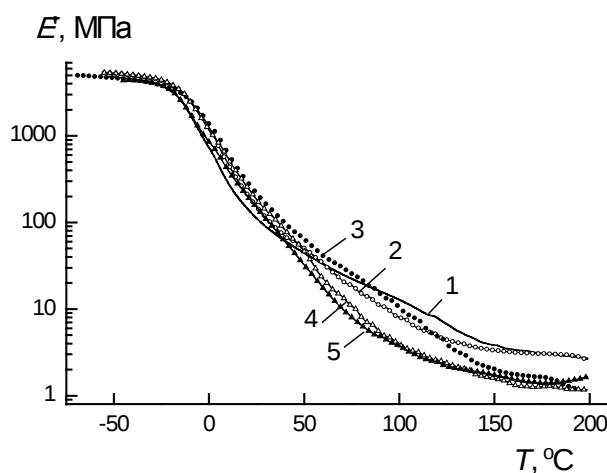


Рис. 5.3. Температурна залежність динамічного модуля пружності: ВПС-1 (1); ОНВ₁-1 (2), ОНВ₁-2 (3), ОНВ₁-3 (4) та ОНВ₁-4 (5). Склад зразків ОНВ наведено у табл. 5.1

На рис. 5.4 наведені температурні залежності $\text{tg}\delta$ для ОН ВПС, що містять політитаноксид, сформований за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$. Для зразка ОНВ₁-8 окремо наведено розкладання експериментальної кривої $\text{tg}\delta$ за допомогою функції Гаусса. Склади ОН ВПС і основні в'язкопружні характеристики наведено у табл. 5.2.

Таблиця 5.2

В'язкопружні властивості ОН ВПС за мольного співвідношення

$$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$$

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2)_n$ у ПОПГ, % мас.	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2)_n$, % мас.	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta_{\text{max1}}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta_{\text{max2}}$	M_c
ОНВ ₁ -5	0,14	69,96/29,98/0,06	12	0,39	112	0,40	8300
ОНВ ₁ -7	1,40	69,55/29,78/0,67	12	0,39	122	0,48	8600
ОНВ ₁ -8	2,80	69,08/29,58/1,34	24	0,35	100	0,41	7000

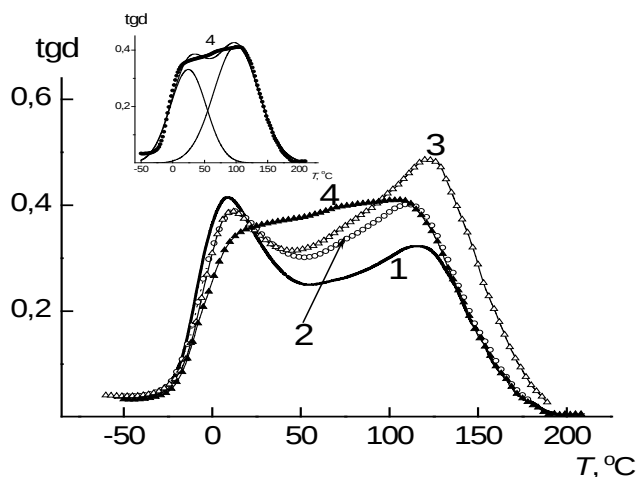


Рис. 5.4. Температурна залежність тангенса механічних втрат: ВПС-1 (1), ОНВ₁-5 (2), ОНВ₁-7 (3) і ОНВ₁-8 (4). Склад зразків ОНВ наведено у табл. 5.2

Показано, що ОН ВПС з вмістом $(-\text{TiO}_2)_n$ 0,06 % мас. (ОНВ₁-5) і 0,67 % мас. (ОНВ₁-7) мають два чіткі релаксаційні максимуми (криві 2–4), що підтверджує двофазовість цієї полімерної системи. Однак, при концентрації політитаноксиду 1,34 % мас. (ОНВ₁-8), на залежності $\text{tg}\delta(T)$ спостерігається широкий перехід, що охоплює область температур від 0 до 130 °С (крива 5), без явного поділу між релаксаційними максимумами відповідних окремих фаз – ПУ і ПГЕМА. У даному випадку наявність такого широкого релаксаційного переходу свідчить про дуже високий рівень сумісності компонентів в ОН ВПС, яка, однак, залишається двофазовою полімерною системою. Розкладання залежності $\text{tg}\delta(T)$ для ОНВ₁-8 з використанням функції Гаусса дозволяє виділити два максимуми (рис. 5.4, крива 4) і визначити T_g для кожної з фаз (табл. 5.2).

Таким чином, збільшення вмісту $(-\text{TiO}_2)_n$ приводить до підвищення сумісності компонентів в ОН ВПС незалежно від структури політитаноксиду, тобто незалежно від мольної співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ при його формуванні. Однак, аналіз температурних залежностей $\text{tg}\delta$ (рис. 5.2 і 5.4) для двох типів ОН ВПС, отриманих за наявності політитаноксиду, синтезованого за різного мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, показує, що більш високий рівень сумісності компонентів ВПС спостерігається для $(-\text{TiO}_2)_n$ лінійної структури, тобто отриманого за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль. У той же час, зразок ОНВ₁-8, що містить таку ж кількість політитаноксиду (1,34 % мас.), але синтезований з більшою кількістю води і, ймовірно, має розгалужену структуру,

характеризується широким релаксаційним переходом без явно вираженого максимуму (рис. 5.4, крива 4). Можливо, лінійна топологія політитаноксиду сприяє утворенню більшої кількості хімічних взаємодій, які приводять до компатибілізації між фазами титанвмісного ПУ і ПГЕМА, в той час як при розгалуженій структурі число таких взаємодій може обмежуватися як через виникнення стеричних перешкод, так і внаслідок того, що при утворенні політитаноксиду за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль залишається менше непрогідролізованих алкоксидних груп. Варто відзначити, що ці дані добре узгоджуються з результатами, отриманими методами оптичної мікроскопії та світлорозсіювання (розділ 4, п. 4.1.2).

Зміни температурних залежностей E' для ОН ВПС при збільшенні вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$, що має розгалужену структуру, тобто при формуванні його за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль (рис. 5.5), подібні до відповідних змін для органо-неорганічних систем, що містять $(-\text{TiO}_2-)_n$, сформований за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль (рис. 5.3). Показано, що і в тому, і в іншому разі підвищення вмісту політитаноксиду викликає збільшення значень E' в області температур від 0 до 50 °С, що, можливо, пов'язано зі зростанням фізичних взаємодій і збільшенням щільності упаковки в системі [129]. Однак, незалежно від топології структури наявність $(-\text{TiO}_2-)_n$ приводить до зменшення значень E' в області рівноважного високоеластичного стану відносно відповідних значень E' для вихідної ВПС (крива 1), що, як зазначено раніше, можна пояснити утворенням більш дефектної полімерної сітки в ОН ВПС.

Розрахунки значень M_c показують неоднаковий характер зміни густини зшивання для отриманих ОН ВПС (табл. 5.1 і 5.2). Виявлено, що при мінімальному вмісті політитаноксиду (0,06 % мас.) значення M_c для ОНВ₁-1 практично не відрізняється від значень M_c для ВПС і майже в 2 рази нижче відповідного значення для ОНВ₁-5, а при максимальному вмісті (1,34 % мас.) – густина зшивання для ОНВ₁-4 і ОНВ₁-8 практично не залежить від топології структури $(-\text{TiO}_2-)_n$. Найбільше значення M_c мають системи з вмістом 0,67 % мас. $(-\text{TiO}_2-)_n$, що вказує на більш високу дефектність сітки для даного складу

ОН ВПС. Слід зазначити, що значення M_c є ефективним, тобто таким, що відповідає середньому значенню молекулярної маси між вузлами як хімічних, так і фізичних зшивок, а також топологічних зачеплень. Густина зшивання ВПС залежить від співвідношення цих вкладів в топологію сітки [13]. Густина зшивання ОН ВПС залежить також і від структури сформованого $(-\text{TiO}_2-)_n$. Можливо, коли вміст політитаноксиду незначний, формування його розгалужених структур сприяє утворенню більш дефектної сітки ОН ВПС, ніж в разі лінійної структури $(-\text{TiO}_2-)_n$, і тому густина зшивання для ОНВ₁-5 (табл. 5.2) нижча, ніж для ОНВ₁-1 (табл. 5.1). Однак, при більш високому вмісті політитаноксиду його розгалужена топологія не тільки перешкоджає утворенню хімічних і/або фізичних вузлів зшивання, а й сприяє виникненню топологічних зачеплень. Тому ефективна густина зшивання для такої ОН ВПС вища, ніж для органо-органічної системи з лінійною структурою $(-\text{TiO}_2-)_n$, що пояснює більш високі значення M_c для ОНВ₁-8 (табл. 5.2), ніж для ОНВ₁-4 (табл. 5.1).

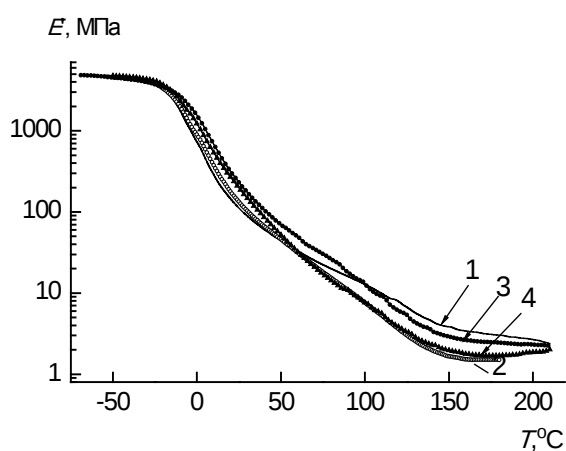


Рис. 5.5. Температурна залежність динамічного модуля пружності: ВПС-1 (1), ОНВ₁-5 (2), ОНВ₁-7 (3) і ОНВ₁-8 (4). Склад зразків ОНВ наведено у табл. 5.2

Таким чином, методом ДМА показано, що фазова структура ОН ВПС залежить як від вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$, так і від його структури, яка визначається умовами золь-гель синтезу. Збільшення вмісту політитаноксиду підвищує сумісність компонентів ОН ВПС. Виявлено, що при наявності 1,34 % мас. $(-\text{TiO}_2-)_n$ органо-неорганічна гібридна полімерна система характеризується єдиним релаксаційним переходом, положення і ширина якого істотно залежать від структури політитаноксиду. Показано, що ефективна густина зшивання в ОН ВПС також визначається вмістом і топологією політитаноксиду.

5.1.2. Теплофізичні властивості ОН ВПС за наявності політитаноксиду, сформованого у ПОПГ

Диференційна сканувальна калориметрія є одним з найінформативніших методів для визначення температурних переходів у полімерних системах, а також інших теплофізичних властивостей [172]. Використання методу ДСК дає змогу встановити кореляцію між структурою і властивостями отриманих систем залежно від складу і кінетичних умов їх утворення, що є необхідним для регулювання властивостей отриманих полімерних матеріалів [173].

На рис. 5.6 наведені температурні залежності $W/q = f(T)$ для ПУ, ПГЕМА і вихідної ВПС (ПУ/ПГЕМА складу 70/30 % мас.). На рис. 5.7 – для ОН ВПС за різного вмісту $(-TiO_2)_n$ і співвідношення $Ti(OR^i)_4/H_2O = 1/2$, на рис. 5.8 – за однакового вмісту $(-TiO_2)_n$, але різного мольного співвідношення $Ti(OR^i)_4/H_2O$ (1/1, 1/2). Як видно із залежності $W/q = f(T)$ (рис. 5.6–5.8), для ВПС і ОН ВПС спостерігаються два стрибки теплоємності, що вказують на двофазову структуру і відповідають переходам склування утворених фаз: низькотемпературним, які пов'язані з процесом склування олігоетерного компонента ПУ-сітки в області $(-18,8)–(-16,2)$ °С, та високотемпературним за $51,9–60,5$ °С, тобто в температурному діапазоні склування ПГЕМА.

Склади вихідної ВПС і ОН ВПС, а також їхні теплофізичні характеристики: T_g як вихідних ПУ і ПГЕМА, так і складових ВПС та ОН ВПС, їхні інкременти теплоємності (ΔC_p) наведені в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

ДСК-дані для вихідних та ОН ВПС

Зразок	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/ $(-TiO_2)_n$, % мас.	Співвідн. $Ti(OR^i)_4$ / H_2O , моль	T_{g1} , °С	T_{g2} , °С	ΔC_{p1} , Дж/г·град	ΔC_{p2} , Дж/г·град
ПУ	100,00/0/0	–	-18,9	–	0,49	–
ПГЕМА	0/100,00/0	–	–	64,5	–	0,26
ВПС-1	70,00/30,00/0	–	-18,8	55,5	0,38	0,25
ОНВ ₁ -5	69,96/29,98/0,06	1/2	-17,9	58,2	0,36	0,22
ОНВ ₁ -7	69,55/29,78/0,67	1/2	-17,1	51,9	0,35	0,16
ОНВ ₁ -8	69,08/29,58/1,34	1/2	-16,2	55,7	0,30	0,12
ОНВ ₁ -3	69,55/29,78/0,67	1/1	-18,6	60,5	0,36	0,20

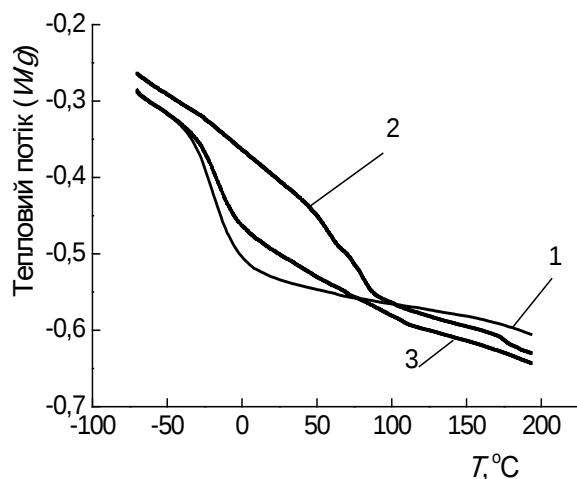


Рис. 5.6. Залежність теплового потоку від температури: 1 – ПУ, 2 – ПГЕМА, 3 – ВПС-1

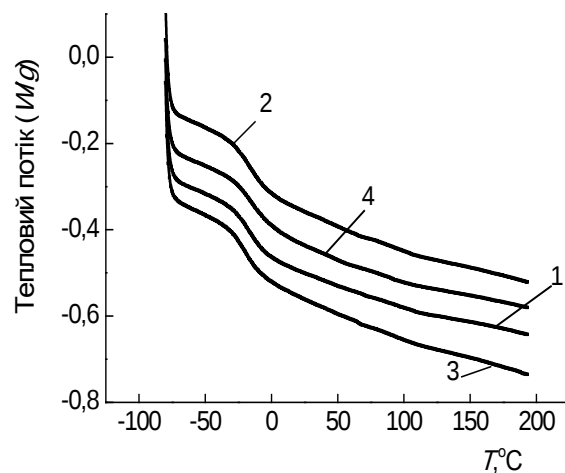


Рис. 5.7. Залежність теплового потоку від температури: 1 – ВПС-1, 2 – ОНВ₁₋₅, 3 – ОНВ₁₋₇, 4 – ОНВ₁₋₈

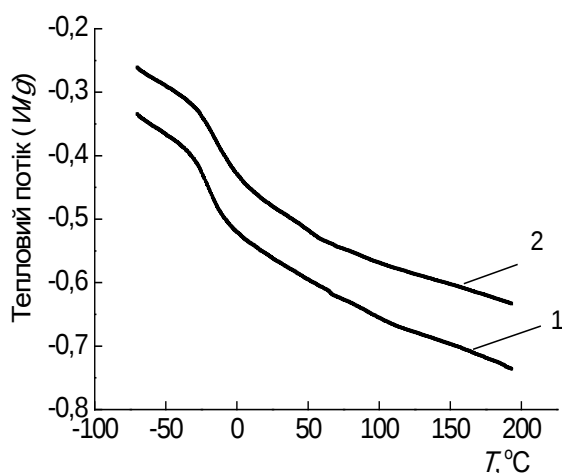


Рис. 5.8. Залежність теплового потоку від температури: 1 – ОНВ₁₋₇; 2 – ОНВ₁₋₃

Результати, подані в табл. 5.3, показують, що введення політitanоксиду в ВПС незначною мірою підвищує температуру склування ПУ фази в усіх зразках ОНВ за рахунок часткового прищеплення політitanоксиду до молекул ПОПГ у процесі золь-гель синтезу, на основі якого формується ПУ. Зниження T_g ПГЕМА в ОН ВПС відносно вихідного ПГЕМА відбувається завдяки неповному фазовому поділу в системі ВПС і, як наслідок, наявності поліуретанових ланцюгів у фазі ПГЕМА. Інкремент теплоємності обох фаз падає, що вказує на збільшення жорсткості в цих системах.

Величинами, які характеризують стан незавершеного фазового поділу двофазових систем, є температури склування і склади фаз, що виділилися.

Користуючись рівняннями Фокса (розділ 2, п. 2.3.10.1.), розраховували масові частки полімеру у виділених фазах (табл. 5.4.). З розрахованих даних випливає, що виділені фази складаються практично з чистих компонентів. Видно, що склади фаз корелюють з температурами склування цих фаз: чим вище частка полімеру у фазі, що виділилася, тим температура склування останньої ближче до температури склування чистого полімеру.

Таблиця 5.4

Склади виділених фаз та частка міжфазової області залежно від співвідношення компонентів ОН ВПС

Зразок	Масова частка компонентів ПУ-збагаченої фази		Масова частка компонентів ПГЕМА-збагаченої фази		1-F
	ПУ	ПГЕМА	ПГЕМА	ПУ	
ВПС-1	0,990	0,010	0,920	0,080	0,17
ОНВ ₁ -5	0,985	0,015	0,940	0,060	0,23
ОНВ ₁ -7	0,970	0,030	0,880	0,120	0,27
ОНВ ₁ -8	0,990	0,010	0,960	0,040	0,42
ОНВ ₁ -3	0,958	0,042	0,920	0,080	0,30

Фази, які утворилися, розділені перехідною або МФО. Розрахувати масові частки складових ВПС в МФО неможливо, так як немає чітких границь їх поділу, а отже відсутні значення для них T_g . Для оцінки МФО скористалися спрощеним наближенням Фріда (розділ 2, п. 2.3.10.1.) і простежили, як частка МФО (1-F) змінюється залежно від вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ та мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OR}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ (табл. 5.4). Відомо [174], якщо $(1-F) = 0$, МФО відсутня, якщо $(1-F) = 1$, всі полімери знаходяться в МФО. Значення частки МФО, які були отримані, є величинами відносними.

Показано, що із зростанням вмісту політитаноксиду в ОН ВПС за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OR}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ збільшується частка міжфазової області. Це може бути зумовлено як збільшенням сумісності компонентів за рахунок утворення додаткових хімічних зв'язків між органічними і неорганічними компонентами ОН ВПС, так і зниженням швидкості фазового поділу на початкових стадіях за рахунок каталітичної дії $(-\text{TiO}_2-)_n$ на реакцію

уретаноутворення, що приводить до підвищення в'язкості реакційного середовища і прояву ефекту "клітки". В результаті цього швидкість радикальної полімеризації ГЕМА знижується і як наслідок – гальмується процес фазового поділу в системі ОН ВПС в цілому.

Методом ДСК також досліджено зразки ОНВ₁₋₇ та ОНВ₁₋₃ з однаковим вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$, але отримані за різного мольного співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ (1/2 та 1/1) (табл. 5.4.). Частка МФО для зразка ОНВ₁₋₃, сформованого за наявності гелю $(-\text{TiO}_2-)_n$ ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль) в 1,1 раза вище, ніж для зразка ОНВ₁₋₇, ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль). Можна припустити, що завдяки наявності більшої кількості непрогідролізованих алкоксидних груп у випадку формування гелю за співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, ніж за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль, можливе прищеплення політитаноксиду не тільки до ПОПГ, а й в подальшому до макроланцюгів ПГЕМА при формуванні ОН ВПС завдяки нуклеофільному характеру останнього, що сприяє підвищенню сумісності між компонентами ВПС. Варто відзначити, що результати дослідження структури отриманих ОН ВПС добре узгоджуються з даними, які були отримані методами ДМА та світлорозсіювання.

5.1.3. Термічні властивості ОН ВПС, отриманих за наявності політитаноксиду, синтезованого в середовищі ПОПГ

Аналіз літературних даних показує, що у більшості випадків введення титанового компонента в полімерну матрицю значно підвищує термічну стабільність гібридних матеріалів [69, 70, 175]. У зв'язку з цим видавалося доцільним дослідити вплив політитаноксиду і його топології на термічні властивості отриманих органо-неорганічних ВПС.

Результати термогравіметричного аналізу термоокиснювальної деструкції вихідних ВПС і ОН ВПС показують, що досліджені полімерні системи характеризуються трьома температурними областями втрати маси (рис. 5.9). Зіставлення початкової температури розкладання, яка визначається за 5 %-вої

втрати маси зразків ВПС і ОН ВПС, показує, що для ВПС-1 в області температур 200–265 °С стадія розкладання відсутня, а втрата маси в ОН ВПС (зразки ОНВ₁-4 і ОНВ₁-8) в цій області температур пов'язана з видаленням летких низькомолекулярних сполук (табл. 5.5). Це узгоджується з результатами, наведеними в роботі [60].

Таблиця 5.5

Дані термогравіметричного аналізу ВПС та ОН ВПС

Зразок	Вміст (-TiO ₂ -) _n в ПОПГ, % мас.	Співвідн. Ti(OPr ⁱ) ₄ / H ₂ O, моль	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/ (-TiO ₂ -) _n , % мас.	Температура, за втрати маси, °С			T _{max} , °С	Втрата маси, %	Кокс. залиш., %
				5 %	50 %	80 %			
ВПС-1	—	—	70,00/30,00/0	270	360	437	325 350 410	28,0 44,0 78,0	2,5
ОНВ ₁ -4	2,80	1/1	69,08/29,58/1,34	254	375	455	310 375 425	18,0 53,0 71,0	6,3
ОНВ ₁ -8	2,80	1/2	69,08/29,58/1,34	260	368	440	315 370 425	21,0 54,0 76,0	2,8

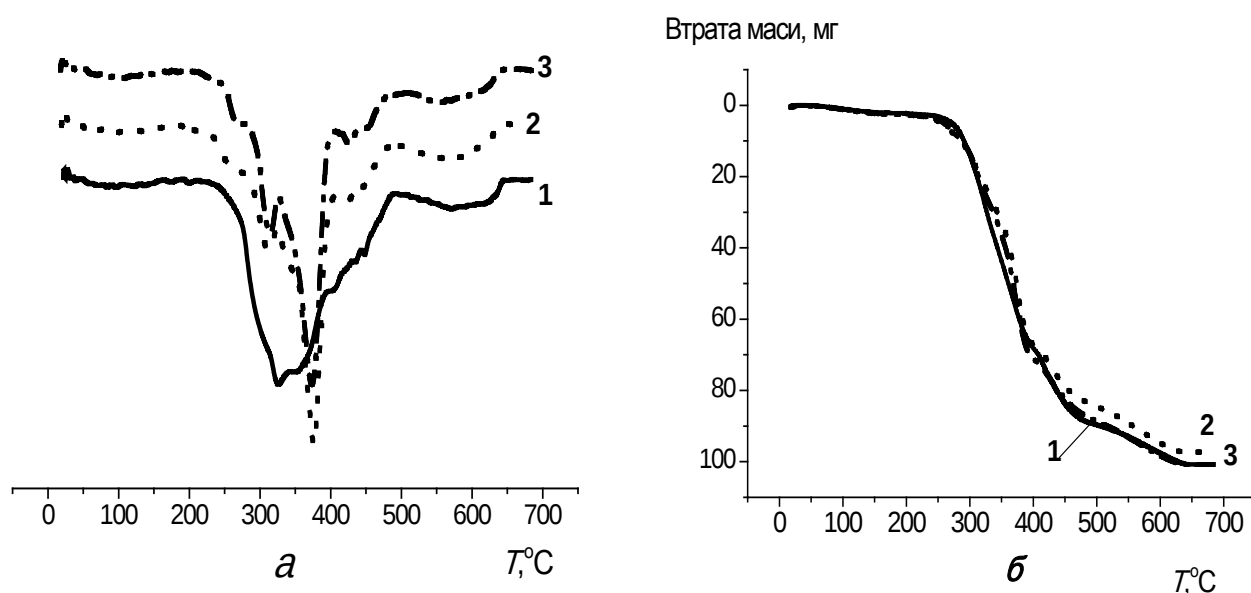


Рис. 5.9. Криві ДТГ (а) и ТГ (б) термоокиснювальної деструкції зразків: 1– ВПС-1; 2 – ОНВ₁-4; 3 – ОНВ₁-8. Склад зразків наведено у табл. 5.5

Експериментальні дані показують, що введення політитаноксиду до складу ВПС, отриманого за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ (рис. 5.9а, крива 2), підвищує температуру розкладання за 50 %-вої втрати маси на 15 °С, а за 80 %-вої втрати маси – на 18 °С відносно вихідної ВПС-1. Політитаноксид, синтезований за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ (рис. 5.9а, крива 3), в меншій мірі впливає на стійкість до термоокиснювальної деструкції отриманих систем (табл. 5.5). Це, вірогідно, пов'язано зі структурними особливостями утвореного політитаноксиду.

Для зразків вихідної ВПС-1, ОНВ₁₋₄ і ОНВ₁₋₈ спостерігається три стадії розкладання в області температур 300–430 °С з максимальною швидкістю розкладання за температур 325, 310 і 315, 350, 375 і 370, 410 і 425 °С, відповідно (рис. 5.9а, табл. 5.5). Підвищення температури при максимальній швидкості розкладання для ОН ВПС відносно вихідної ВПС пов'язано, ймовірно, з прищепленням $(-\text{TiO}_2-)_n$ до ПОПГ в ході золь-гель процесу і в подальшому вбудовою його в поліуретанову матрицю. Утворення прищеплень між політитаноксидом і органічною матрицею сприяє антиоксидантному захисту останньої. Мінімальна втрата маси при всіх T_{max} спостерігається для зразка ОНВ₁₋₄, який містить $(-\text{TiO}_2-)_n$, отриманий за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ (рис. 5.9б, табл. 5.5). Можливо, при таких умовах формування політитаноксид більшою мірою прищеплений до ПОПГ і рівномірно розподіляється в ПУ-матриці. В результаті цього політитаноксид стабілізує полімерну матрицю і надає їй ефективніший антиоксидантний захист, на що вказує підвищений вміст коксового залишку більш ніж в 2 рази для зразка ОНВ₁₋₄ відносно ОНВ₁₋₈.

5.1.4. Вплив політитаноксиду на фізико-механічні властивості ОН ВПС

Відомо [176, 177], що введення неорганічної складової в полімерну матрицю впливає на експлуатаційні характеристики композита, в тому числі і на його механічні властивості. Це пов'язано з особливостями міжфазової взаємодії в багатокомпонентних полімерних системах. З метою вивчення механічних

властивостей ОН ВПС були проведені вимірювання міцності на розрив (σ) та відносного подовження зразків (ϵ) при варіюванні співвідношення ПУ/ПГЕМА в ВПС і ОН ВПС та вмісту політитаноксиду і його топології (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

Фізико-механічні властивості ВПС та ОН ВПС

Зразок	Вміст ($-\text{TiO}_2-$) _n в ПОПГ, % мас.	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/ ($-\text{TiO}_2-$) _n , % мас.	s, МПа	e, %
ВПС-1	–	70,00/30,00/0	9,6	225
ВПС-2	–	50,00/50,00/0	13,9	145
ВПС-3	–	30,00/70,00/0	18,0	110
Ti(OPr ⁱ) ₄ /H ₂ O = 1/1				
ОНВ ₁ -1	0,14	69,96/29,98/0,06	10,7	360
ОНВ ₁ -15	0,28	69,92/29,95/0,13	6,7	280
ОНВ ₁ -3	1,40	69,55/29,78/0,67	5,6	210
ОНВ ₁ -4	2,80	69,08/29,58/1,34	5,5	170
Ti(OPr ⁱ) ₄ /H ₂ O = 1/2				
ОНВ ₁ -5	0,14	69,96/29,98/0,06	10,0	400
ОНВ ₁ -16	0,28	69,92/29,95/0,13	6,0	255
ОНВ ₁ -7	1,40	69,55/29,78/0,67	5,7	245
ОНВ ₁ -8	2,80	69,08/29,58/1,34	5,2	195

Аналіз міцності на розрив зразків в ряду ВПС при варіюванні співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА показав, що зі збільшенням вмісту ПГЕМА-складової міцність підвищується, а відносне подовження зразка при досягненні межі текучості і до самого його руйнування знижується (табл. 5.6, рис. 5.10). Це пов'язано з підвищенням кількості жорсткої акрилатної складової у зразках, що приводить до покращення їхніх фізико-механічних параметрів.

Також дослідження показали, що наявність ($-\text{TiO}_2-$)_n, синтезованого за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ у ВПС складу ПУ/ПГЕМА 70/30 % мас., позначається на значеннях міцності на розрив (рис. 5.11). Найвищу механічну міцність демонструє зразок з мінімальним вмістом політитаноксиду. При подальшому збільшенні кількості неорганічного компонента у складі композита спостерігається значне зниження когезійної міцності зразків.

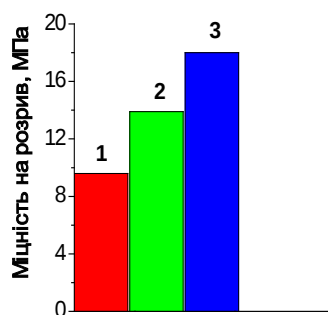


Рис. 5.10. Міцність на розрив: 1 – ВПС-1; 2 – ВПС-2; 3 – ВПС-3.

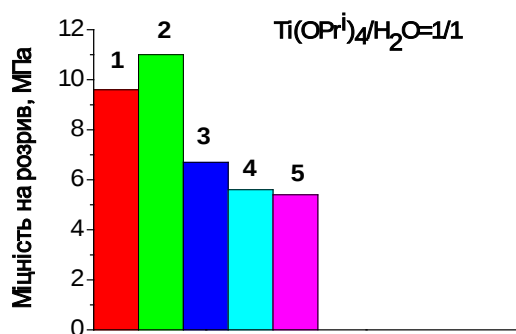


Рис. 5.11. Міцність на розрив: 1 – ВПС-1; 2 – ОНВ₁-1; 3 – ОНВ₁-15; 4 – ОНВ₁-3; 5 – ОНВ₁-4.

Ймовірно, така поведінка пов'язана з особливістю вбудови $(-\text{TiO}_2-)_n$ у матрицю поліуретану, що приводить до можливої її дефектності, на що вказує підвищення ефективного значення M_c і зменшення міцності на розрив ОН ВПС в цілому. Варто відзначити, що такі ж особливості механічних властивостей ОН ВПС простежується і за наявності політитаноксиду, синтезованого за більшої кількості води.

5.2. Дослідження впливу політитаноксиду, синтезованого у середовищі ГЕМА, на структуру та властивості ОН ВПС

В даному підрозділі розглянуті особливості мікрофазової структури, релаксаційні, термічні та оптичні властивості ОН ВПС залежно від вмісту політитаноксиду, синтезованого золь-гель методом в середовищі ГЕМА, та мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ при його утворенні. За результатами досліджень було опубліковано низку робіт [177–180].

5.2.1. Вивчення в'язкопружних характеристик ОН ВПС, що містять політитаноксид, синтезований у середовищі ГЕМА

Розглянемо вплив вмісту політитаноксиду, а також його топологію на в'язкопружні властивості ОН ВПС. Температурні залежності тангенса механічних втрат для ВПС із співвідношенням компонентів ПУ/ПГЕМА 30/70 %. мас. та

ОН ВПС при варіюванні вмісту політитаноксиду і мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ наведені на рис. 5.12. Параметри релаксаційних переходів і значення M_c для досліджуваних систем подані в табл. 5.7.

Таблиця 5.7

В'язкопружні властивості ОН ВПС

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЕМА, % мас.	Співвідн. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, моль	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, % мас.	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta_{\max1}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta_{\max2}$	M_c
ВПС-3	—	—	30,00/70,00/0	-5 (плече)	0,09	128	0,78	3760
ОНВ ₂ -1	3,8	1/2	29,30/68,26/2,44	-5 (плече)	0,08	126	0,72	2600
ОНВ ₂ -2	5,1	1/2	29,05/67,73/3,22	-5 (плече)	0,08	126	0,67	2130
ОНВ ₂ -3	7,4	1/2	28,60/66,75/4,65	-5 (плече)	0,08	126	0,54	1070
ОНВ ₂ -4	7,4	1/1	28,60/66,75/4,65	-5 (плече)	0,09	118	0,36	550

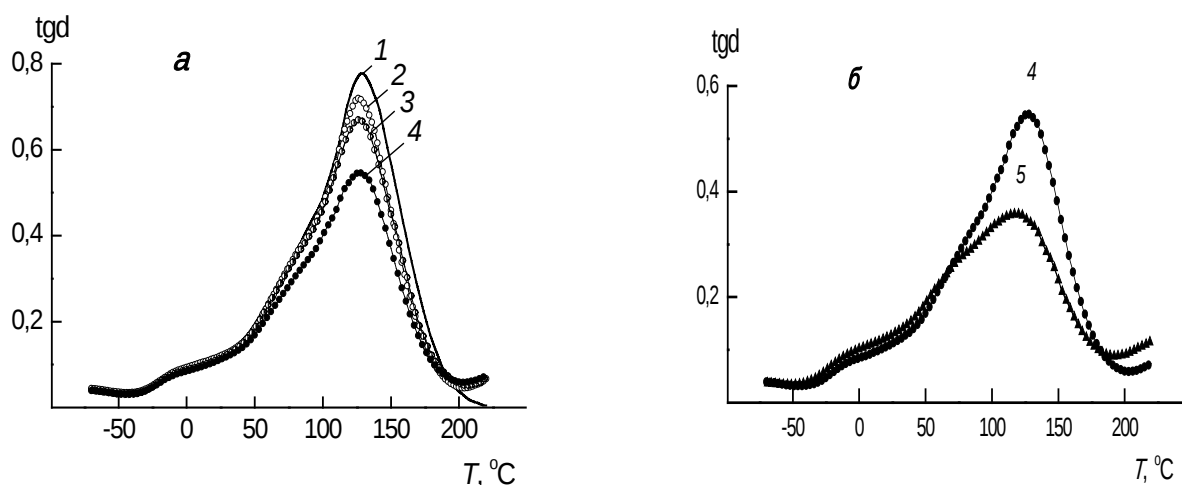


Рис. 5.12. Температурна залежність $\text{tg}\delta$ для ВПС-3 (1) і ОН ВПС із вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$ 2,44 (2), 3,22 (3) та 4,65 % мас. (4, 5), що отримані за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ (2–4) і $1/1$ (5)

Як показано на рис. 5.12а, для ВПС-3 (крива 1) спостерігається релаксаційний перехід з $T_{g2} = 128 ^\circ\text{C}$, який відповідає ПГЕМА складовій [63], а поблизу температури $-5 ^\circ\text{C}$ проявляється підвищення $\text{tg}\delta$ у вигляді плеча, що

свідчить про наявність ПУ-фази навіть при її невисокому вмісті в полімерній системі. Такий вигляд температурної залежності $\text{tg}\delta$ вказує на те, що ВПС-3 є двофазовою системою. Подібні залежності $\text{tg}\delta$ (T) спостерігаються також для зразків ОНВ (криві 2–5), що підтверджує їх двофазовість.

Наявність неорганічного компонента практично не змінює значення T_{g2} і не впливає на положення релаксаційного переходу, який відповідає ПУ фазі (табл. 5.7), що свідчить про відсутність компатибілізації в цій полімерній системі. Однак, при збільшенні вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ спостерігається зменшення висоти релаксаційного переходу для ПГЕМА фази (рис. 5.12а, криві 1–4, табл. 5.7). Зниження інтенсивності релаксаційного максимуму при підвищенні вмісту неорганічного компонента, що спостерігається для гібридних наноструктурованих систем, зазвичай пов'язують з утворенням густої неорганічної сітки, що перешкоджає сегментальній рухливості полімерних ланцюгів [69, 79, 181]. При формуванні органо-неорганічної системи може відбуватися як утворення прищеплень в результаті обмінних реакцій між непрогідролізованими групами політитаноксиду і гідроксильними групами ГЕМА, так і комплексоутворення за рахунок донорно-акцепторних зв'язків між атомом Ti і C=O-групою ГЕМА, що приводить до зниження $\text{tg}\delta_{\text{max2}}$ внаслідок блокування рухливості значної частки полімерних сегментів (релаксаторів), які беруть участь в релаксаційному переході для ПГЕМА фази. Виникнення таких взаємодій підтверджується тим, що наявність і збільшення вмісту політитаноксиду приводить до зменшення значення M_c (табл. 5.7), що свідчить про підвищення ефективної густини зшивання в зразках ОНВ. Слід зазначити, що навіть при незначному збільшенні вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ з 2,44 до 4,65 % мас. значення M_c зменшується більш, ніж у 2 рази, що вказує на значне зростання як хімічних зшивок, так і топологічних зачеплень в органо-неорганічній полімерній системі.

Зіставлення залежностей $\text{tg}\delta$ (T) для ОНВ₂₋₃ та ОНВ₂₋₄ (рис. 5.12б, криві 4 і 5) з однаковим змістом $(-\text{TiO}_2-)_n$, але отриманих при різних мольних співвідношеннях $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, показало, що топологія структури політитаноксиду впливає на фазову структуру зразків ОНВ. Про це свідчить зміна

параметрів релаксаційного переходу, що відповідає фазі ПГЕМА, та двократне зменшення ефективного значення M_c для ОНВ₂-4 у порівнянні з ОНВ₂-3 (табл. 5.7). Можливо, лінійна структура політитаноксиду, що утворюється за мольного співвідношення $Ti(OR^i)_4/H_2O = 1/1$, сприяє зростанню кількості прищеплень і донорно-акцепторних зв'язків між атомом Ti і C=O-групою ГЕМА, що збільшує число полімерних сегментів із заблокованою рухливістю і приводить до зниження висоти $tg\delta$ для ПГЕМА фази (рис. 5.12б, крива 5), в той час, як при розгалуженій структурі $(-TiO_2-)_n$, коли золь-гель синтез проходить за мольного співвідношення $Ti(OR^i)_4/H_2O = 1/2$, кількість таких взаємодій може бути обмежена через виникнення стеричних ускладнень. Порівняння значень M_c для ОНВ₂-3 і ОНВ₂-4 показує, що тільки зміна топології структури $(-TiO_2-)_n$ приводить до значного підвищення густини зшивання у зразках ОНВ.

Таким чином, релаксаційна поведінка органо-неорганічної полімерної системи ПУ/ПГЕМА/ $(-TiO_2-)_n$ визначається не тільки вмістом політитаноксиду, а і його топологічною структурою.

5.2.2. Дослідження структури ОН ВПС, що містять політитаноксид, синтезований у середовищі ГЕМА методом рентгенографічного аналізу

Методами ширококутового та малокутового рентгенівського розсіяння променів вивчено структурні особливості вихідної ВПС і ОН ВПС та їх гетерогенність при варіюванні вмісту політитаноксиду і мольного співвідношення $Ti(OR^i)_4/H_2O$. Склади вихідної ВПС та ОН ВПС, а також параметри їх гетерогенної структури: відносний рівень гетерогенності (Q') і діапазон гетерогенності (l_p) наведено в табл. 5.8.

За даними ширококутового розсіяння рентгенівських променів, отримані ВПС та ОН ВПС мають аморфну структуру, про що свідчить прояв інтенсивного дифракційного максимуму дифузного типу (аморфного гало), кутове положення ($2\theta_m$) якого є однаковим для усіх розглянутих зразків ($2\theta_m \approx 18,2^\circ$). (рис. 5.13). Величина періоду d ближнього упорядкування при трансляції у просторі

фрагментів лінійних макроланцюгів чи одного з типів міжвузлових молекулярних ланок у зразках ВПС-3, ОНВ₂-5 та ОНВ₂-1 згідно із рівнянням Брегга (розділ 2, п. 2.3.13.) становить близько 0,49 нм. Крім інтенсивного аморфного гало при $2\theta_m = 18,2^\circ$ на дифрактограмах ВПС-3 та ОНВ₂-1 наявний також менш інтенсивний дифузний дифракційний максимум при $2\theta_m = 12,6^\circ$, що характеризує ближній порядок при розміщенні у просторі іншого типу, ніж інтенсивне аморфне гало, міжвузлових молекулярних ланок і/або бокових молекулярних відгалужень, які можуть бути характерними для зразка ОНВ₂-1, сформованого за наявності політитаноксиду розгалуженої структури.

Таблиця 5.8

Параметри гетерогенної структури ВПС та ОН ВПС

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ у ГЕМА, % мас.	Співвідн. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, моль	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, % мас.	Q' , відн.од.	l_p , нм
ВПС-3	—	—	30,00/70,00/0	1,05	11,5
ОНВ ₂ -5	3,8	1/1	29,30/68,26/2,44	1,25	12,0
ОНВ ₂ -1	3,8	1/2	29,30/68,26/2,44	1,44	10,0
ОНВ ₂ -6	5,1	1/1	29,05/67,73/3,22	1,58	11,5
ОНВ ₂ -2	5,1	1/2	29,05/67,73/3,22	1,80	12,5

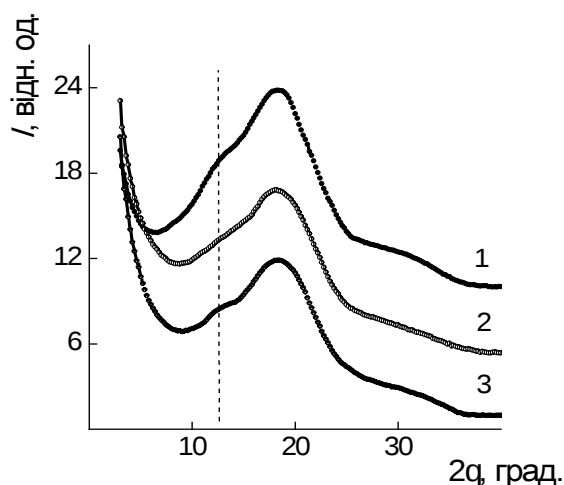


Рис. 5.13. Профілі інтенсивності ШКРРП: 1 – ВПС-3; 2 – ОНВ₂-5; 3 – ОНВ₂-1. Склад ВПС та ОНВ зразків наведено у табл. 5.8

Величина періоду ближнього упорядкування при трансляції у просторі цього типу міжвузлових молекулярних ланок і/або бокових молекулярних відгалужень є однаковою ($d \approx 0,65$ нм) як для ВПС-3, так і для ОНВ₂-1. На рентгенівських дифрактограмах ВПС-3 і ОНВ₂-1 має місце також прояв розмитого

дифракційного максимуму при $2\theta_m \sim 30,6^\circ$, який наявний на дифрактограмах усіх метакрилатних оліго- або полімерів [182]. Цей максимум практично непомітний на дифрактограмі ОНВ₂-5 з $(-\text{TiO}_2-)_n$ лінійної будови.

Крім особливостей аморфної структури, цікавими є дослідження гетерогенності структури на нанорозмірному рівні для зразків ВПС та ОН ВПС. Так, при проведенні аналізу профілів інтенсивності малокутової рентгенографії зразків ВПС та ОН ВПС, поданих в одному випадку у вигляді залежності $\tilde{I}$ від 2θ (рис. 5.14), а у другому – у вигляді залежності $s^3\tilde{I} = f(s^3)$ (графіка Руланда – розділ 2, п. 2.3.13.) впливає, що всі ці полімери мають гетерогенну структуру на нанорозмірному рівні. Тобто, у їхньому об'ємі існують області гетерогенності нанорозмірного типу, контраст електронної густини ($\Delta\rho$) між якими відмінний від нуля.

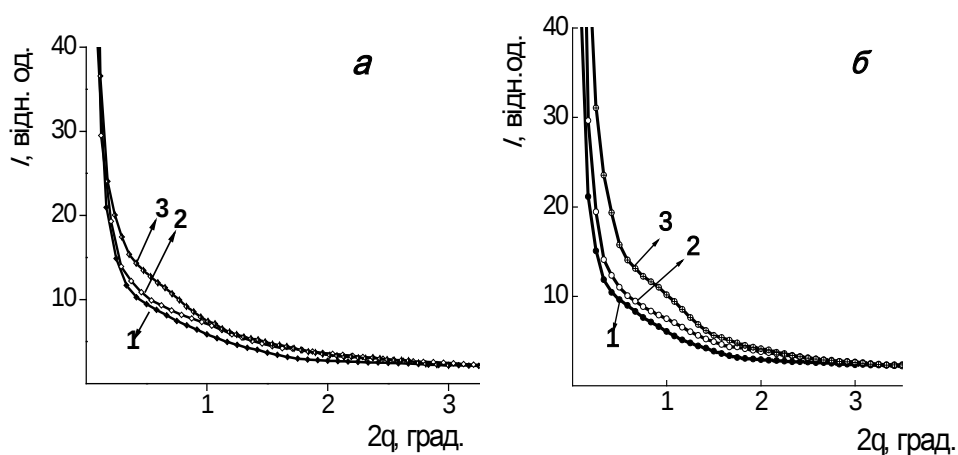


Рис. 5.14. Профілі інтенсивності МКРРП (а): 1 – ВПС-3; 2 – ОНВ₂-5, 3 – ОНВ₂-6, (б): 1 – ВПС-3; 2 – ОНВ₂-5; 3 – ОНВ₂-1. Склад ВПС та ОНВ зразків наведено у табл. 5.8

Дослідження мікрогетерогенності структури показало, що навіть мінімальний вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ (2,44 % мас.) у складі ОН ВПС незалежно від його топології приводить до збільшення інтенсивності розсіяння відносно вихідної ВПС-3 (табл. 5.8). Крім того, при збільшенні вмісту політитаноксиду в ОН ВПС (зразки ОНВ₂-5, ОНВ₂-6) відбувається підвищення контрасту електронної густини, а відповідно, і рівня гетерогенності структури (Q') (інваріант Порода, розділ 2, п. 2.3.13.) на нанорозмірному рівні (табл. 5.8, рис. 5.14а). Топологія політитаноксиду в ОН ВПС також впливає на рівень гетерогенності структури (табл. 5.8, рис. 5.14б). У профілі зразка ОНВ₂-1, який містить $(-\text{TiO}_2-)_n$, отриманий за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль (на відміну від зразка ОНВ₂-5)

спостерігається зміна інтенсивності в інтервалі 2θ від $0,58^\circ$ до $1,50^\circ$ (рис. 5.14б, крива 3) у вигляді "плеча", яке характеризує наявність інтерференційного максимуму при $2\theta_m \approx 0,92^\circ$. Цей максимум вказує на періодичність чергування в структурі одного з двох сортів областей гетерогенності нанорозмірного типу, які відрізняються величиною локальної електронної густини (r). Крім того, розмір областей гетерогенності l_p в об'ємі досліджуваних полімерів практично однаковий ($l_p \approx 11,0 \pm 1,5$ нм (табл. 5.8)) за винятком ОНВ₂-1, в об'ємі якого розміщення областей гетерогенності з різною величиною r є упорядкованим, а в об'ємі зразків ВПС-3, ОНВ₂-5, ОНВ₂-6 і ОНВ₂-2 розташування областей гетерогенності нанорозмірного типу має стохастичний характер [183].

Таким чином проведеними дослідженнями встановлено, що як ВПС-3, так і ОН ВПС мають аморфну і гетерогенну структуру, при цьому рівень гетерогенності структури зростає при збільшенні вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ та при переході від його лінійної топології до розгалуженої.

5.2.3. Термічні властивості ОН ВПС, отримані за наявності політитаноксиду, синтезованого у середовищі ГЕМА

Вивчено вплив політитаноксиду, сформованого у середовищі ГЕМА, на стійкість до термоокиснювальної деструкції ОН ВПС із співвідношенням компонентів ПУ/ПГЕМА 30/70 % мас. при варіюванні вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЕМА і мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$. Дані термогравіметричного аналізу для ВПС і ОН ВПС наведено в табл. 5.9.

Результати досліджень термостійкості зразків ОН ВПС показали наявність кількох стадій розкладання на кривих ДТГ, які характеризуються трьома максимумами в області температур 310–320, 355–380 і 405–410 °С (рис. 5.15а). Мінімальна втрата маси при всіх $T_{\max}$ спостерігається для зразка ОНВ₂-3 з вмістом 4,65 % мас. $(-\text{TiO}_2-)_n$, отриманого за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ (рис. 5.15б). Даний зразок ОН ВПС проявляє вищу стійкість до термоокиснювальної деструкції, на що вказує підвищення температури

розкладання за 50 %-вої втрати маси на 23 °С, а за 80 %-вої втрати маси – на 39 °С відносно вихідної ВПС-3 (табл. 5.9). За методикою, описаною в розділі 2, п. 2.3.17, були виміряні густини досліджуваних зразків. Показано, що густина зразка ОНВ₂-3, що містить політитаноксид, отриманий за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль, дещо вища ($1,2570 \text{ г/см}^3$) відносно зразка ОНВ₂-4, що містить $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезований

Таблиця 5.9

Дані термогравіметричного аналізу ВПС та ОН ВПС

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЕМА, % мас.	Співвідн. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, моль	Співвідн. компон. ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, % мас.	Температура за втрати маси, °С			T_{max} , °С	Втрата маси, %	Кокс. залиш., %
				5 %	50 %	80 %			
ВПС-3	–	–	30,00/70,00/0	254	372	429	300 350 420	20,0 43,0 74,0	1,2
ОНВ ₂ -6	5,1	1/1	29,05/67,73/3,22	170	390	439	310 380 410	20,0 44,0 65,0	3,2
ОНВ ₂ -4	7,4	1/1	28,60/66,75/4,65	199	389	455	320 360 410	23,0 34,0 65,0	6,5
ОНВ ₂ -3	7,4	1/2	28,60/66,75/4,65	215	395	468	320 375 405	19,0 39,0 59,0	7,2

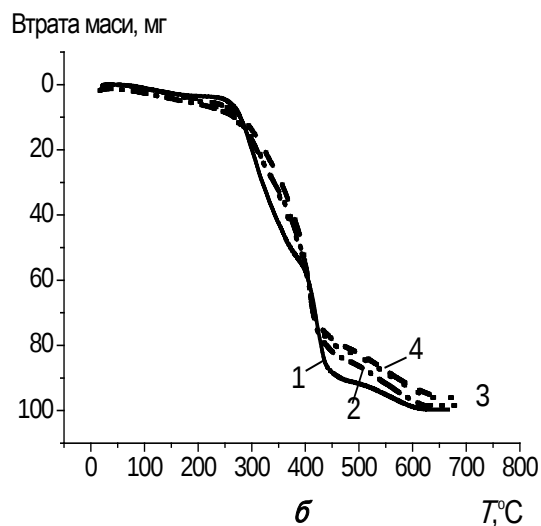
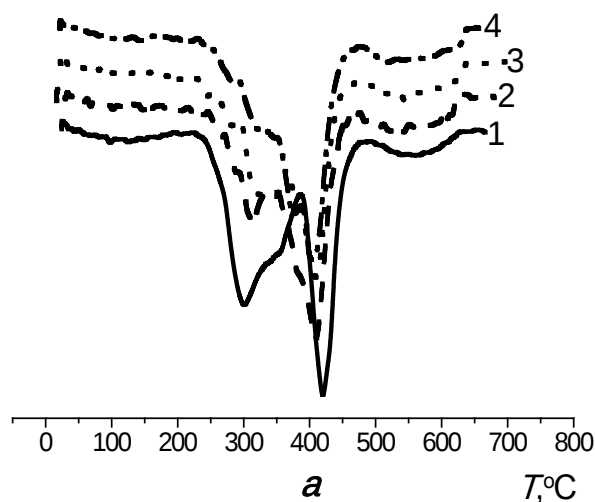


Рис. 5.15. Криві ДТГ (а) и ТГ (б) термоокиснювальної деструкції зразків: 1– ВПС-3; 2 – ОНВ₂-6; 3 – ОНВ₂-4; 4 – ОНВ₂-3. Склад ВПС та ОНВ зразків наведено у табл. 5.9

за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль ($1,2492 \text{ г/см}^3$). Ймовірно, розгалужена структура політитаноксиду підвищує густину отриманої полімерної системи, що приводить до уповільнення процесу термоокиснювальної деструкції за рахунок ускладнення дифузії кисню в полімерну матрицю і видалення продуктів розкладання.

Значення коксового залишку в ОН ВПС цього ряду перевищує розрахований вміст TiO_2 у зразках в 1,3–1,6 рази залежно від вмісту Ti -компонента. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що за наявності $(-\text{TiO}_2-)_n$ відбувається менш інтенсивна деструкція органічних складових, а стадія в області температур $370\text{--}380^\circ\text{C}$ зумовлена розривом зв'язків, утворених в процесі золь-гель синтезу між фрагментами $(-\text{TiO}_2-)_n$ і акрилатною складовою.

5.2.4. Оптичні властивості ОН ВПС

Виходячи з цільового призначення синтезованих органо-неорганічних композиційних матеріалів, які можуть стати базовими для оптичних приладів, а також в області фотоніки для тривимірного прототипування виробів і запису інформації під дією лазерного випромінювання [62, 184], досліджували їхню оптичну прозорість до і після УФ-опромінення. Відомо [61], що під дією УФ-опромінення відбувається зворотній перехід $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ з утворенням Ti^{3+} -центрів, поява яких візуально супроводжується потемнінням поверхні, що була опромінена. Можна припустити, що утворення Ti^{3+} -центрів ("електронів") і "дірок" в ОН ВПС при УФ-опроміненні відбувається так само, як для гелів політитаноксиду в спиртових середовищах [185], і має багатоступеневий характер. Автори припускають, що на першому етапі при поглинанні фотона утворюються Ti^{3+} -центри ("електрони") в результаті переходу електрона з валентної зони з $2p$ -орбіталі атома кисню O^2 ("дірки") в зону провідності на $3d$ -орбіталь Ti^{4+} . Потім фотогенеровані "дірки" швидко переходять на органічний компонент гелю, а електрони залишаються в "пастці" в зоні провідності на гелевому ланцюжку.

Встановлено, що до опромінення коефіцієнти світлопропускання (T , %) за $\lambda = 650 \text{ нм}$ для всіх ОН ВПС, незалежно від вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЕМА і мольного

співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ близькі за величиною і перебувають в діапазоні 90,0–91,0 %, що вказує на їхню високу оптичну прозорість. Після УФ-опромінення оптична прозорість за $\lambda = 650$ нм для ОН ВПС знижується до 61,0 % (для лінійного $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезованого за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль) і до 48,0 % (для розгалуженого $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезованого за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль) (рис. 5.16).

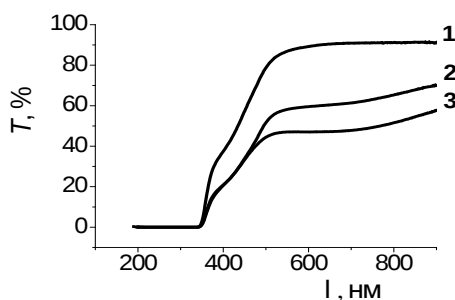


Рис. 5.16. Спектри пропускання ОН ВПС (ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n = 28,60/66,75/4,65$ % мас.) до (1) та після УФ-опромінення (2, 3) за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, моль: 1/1 (1, 2) та 1/2 (3)

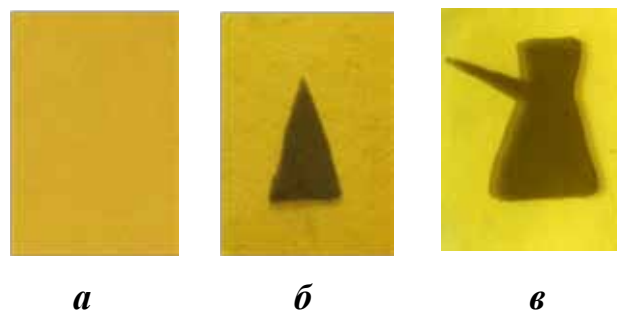


Рис. 5.17. Зразки ОН ВПС до (а) та після УФ-опромінення (б, в): поверхня, яка була опромінена стала темною

У результаті проведених спектрофотометричних досліджень можна зробити висновок, що виявлено ефект появи наведеної широкої смуги поглинання у видимій області спектра, що супроводжується візуальним потемніння опроміненої поверхні зразка ОН ВПС (рис. 5. 17). Встановлено, що структура політитаноксиду в ОН ВПС впливає на ступінь його УФ-індукованого потемніння.

5.2.5. Фізико-механічні властивості ОН ВПС, що містять політитаноксид, синтезований у середовищі ГЕМА

Дослідження фізико-механічних властивостей ОН ВПС, що містять політитаноксид, отриманий у середовищі ГЕМА, показали, що наявність неорганічної складової в матриці ВПС сприяє значному підвищенню її міцності на розрив (табл. 5.10). Причому спостерігається екстремальна залежність значень σ від вмісту політитаноксиду в ОН ВПС (рис. 5.18). Найвищу механічну міцність на розрив демонструє зразок ОН ВПС з вмістом $(-\text{TiO}_2-)_n$ 3,22 % мас.

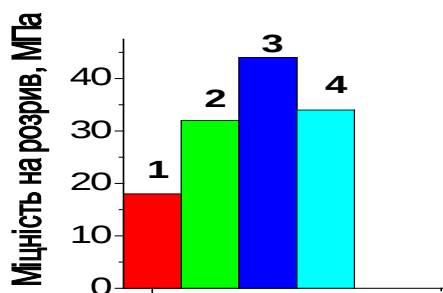


Рис. 5.18. Міцність на розрив: 1 – ВПС-3 і ОН ВПС: 2 – ОНВ₂-5; 3 – ОНВ₂-6; 4 – ОНВ₂-4. Склад ВПС та ОНВ зразків наведено у табл. 5.10

Таблиця 5.10

Фізико-механічні властивості ВПС та ОН ВПС за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЕМА, % мас.	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, % мас.	s , МПа	e , %
ВПС-3	–	30,00/70,00/0	18,0	110
ОНВ ₂ -5	3,8	29,30/68,26/2,44	32,2	22
ОНВ ₂ -6	5,1	29,05/67,73/3,22	44,0	28
ОНВ ₂ -4	7,4	28,60/66,75/4,65	34,0	23

Висока механічна міцність зразків ОН ВПС, що містять $(-\text{TiO}_2-)_n$, зумовлена підвищеною густиною зшивання відносно вихідної ВПС-3 внаслідок прищеплення $(-\text{TiO}_2-)_n$ до макроланцюга ПГЕМА, проте з досягненням критичної кількості таких прищеплень відбувається ускладнення орієнтації ланцюгів при розтягуванні, що призводить до появи локальних перенапружень і зниження когезійної міцності матеріалу в цілому.

РОЗДІЛ 6

ЕФЕКТ СЕРЕДОВИЩА ФОРМУВАННЯ ПОЛІТИТАНОКСИДУ ПРИ УТВОРЕННІ ТІ-ВМІСНИХ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК

З метою встановлення впливу середовища формування політитаноксиду, отриманого золь-гель методом, на кінетичні особливості утворення, структуру і властивості ОН ВПС, були отримані два ряди гелів $(-\text{TiO}_2-)_n$ реакцією гідроліз-конденсація ізопропоксиду титану в середовищі поліоксипропіленгліколю та 2-гідроксіетилметакрилату з вихідної концентрацією $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ПОПГ = 5 % мас. і $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ГЕМА = 3,4 % мас. (що в перерахунку на $(-\text{TiO}_2-)_n$ становить 1,40 і 0,95 % мас. відповідно) та варіюванні мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1, 1/2$. Отримані ОН ВПС за однакового співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ (49,80/49,80/0,40 % мас.) на основі гелю $(-\text{TiO}_2-)_n$, сформованого в середовищі ПОПГ і ГЕМА. Отримані результати досліджень наведено у роботах [158, 170, 186, 187].

6.1. Вплив середовища формування політитаноксиду на кінетику утворення ОН ВПС

Вивчено кінетичні закономірності утворення ОН ВПС, які отримані за одного і того ж співвідношення компонентів, але за наявності політитаноксиду, сформованого у різних середовищах (ПОПГ та ГЕМА).

Кінетичні параметри утворення ПГЕМА-складової в ОН ВПС за наявності політитаноксиду, що сформований в середовищі ПОПГ (зразок ОНВ₁-17), несуттєво відрізняються від таких ПГЕМА-складової в ВПС-2 (таблиця 6.1, рис. 6.1), в той час як максимум приведеної швидкості утворення ПГЕМА-складової за наявності політитаноксиду, сформованого в середовищі ГЕМА (зразок ОНВ₂-7), знижується в 12 і 9 разів відносно ВПС-2 та ОНВ₁-17.

Таблиця 6.1

Кінетичні параметри утворення ПГЕМА у ВПС та ОН ВПС

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ, % мас.	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЕМА, % мас.	Співвідн. $\text{Ti}(\text{OPr}^1)_4/\text{H}_2\text{O}$, моль	Співвідн. ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, % мас.	a_a	$t_{a, \text{хв}}$	$W_{\text{max}} \times 10^2, \text{хв}^{-1}$	$t_{\text{max}}, \text{хв}$
ВПС-2	—	—	—	50,0/50,0/0	0,013	24	20,00	38
ОНВ ₁ -17	1,40	—	1/2	49,8/49,8/0,4	0,013	31	15,30	44
ОНВ ₂ -7	—	0,95	1/2	49,8/49,8/0,4	0,020	27	1,70	48

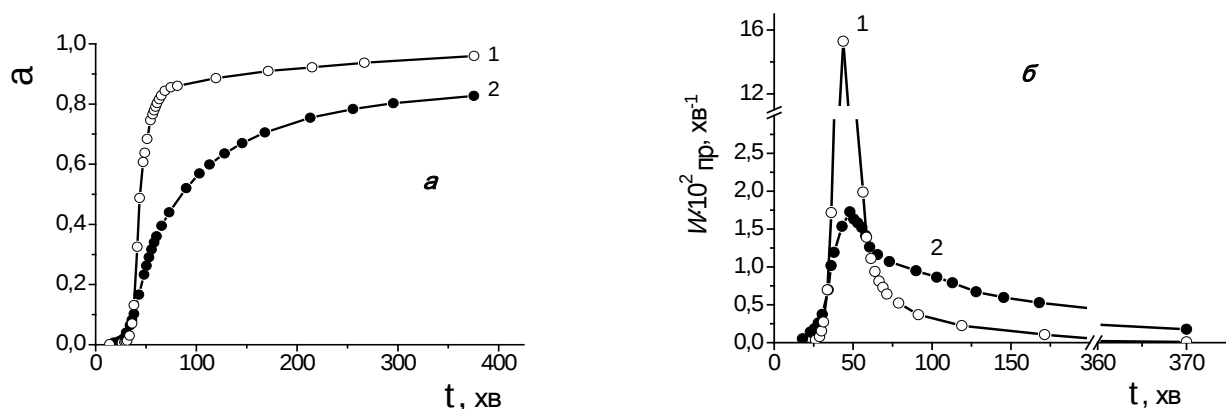


Рис. 6.1. Кінетичні криві утворення ПГЕМА (а) та залежність приведеної швидкості полімеризації ПГЕМА від часу (б) у ОН ВПС: 1 – ОНВ₁-17, 2 – ОНВ₂-7

Отримані дані свідчать про суттєвий вплив умов формування політитаноксиду на кінетику утворення ОН ВПС. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що $(-\text{TiO}_2-)_n$, отриманий в середовищі ПОПГ, при формуванні уретанової композиції вбудовується в її матрицю і несуттєво впливає на кінетику утворення ПГЕМА в ОН ВПС. У той час $(-\text{TiO}_2-)_n$, сформований у середовищі ГЕМА, в результаті часткового формування політитаноксид-оксоетилметакрилату знижує рухливість метакрилатних груп і ускладнює доступ вільних радикалів, що ініціюють радикальну полімеризацію, до подвійних зв'язків в молекулах ГЕМА.

6.2. Вплив середовища формування політитаноксиду на в'язкопружні властивості ОН ВПС

Для вивчення впливу середовища формування політитаноксиду на

мікрофазову структуру і в'язкопружні характеристики ОН ВПС був проведений порівняльний аналіз зразків, що містять $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезований у середовищах ПОПГ і ГЕМА. На температурних залежностях $\text{tg}\delta$ для ВПС із співвідношенням компонентів ПУ/ПГЕМА 50/50 % мас. і однакових за складом ОН ВПС, які містять 0,4 % мас. політитаноксиду, синтезованого в різних середовищах при варіюванні мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, спостерігається високотемпературний релаксаційний перехід, який відповідає ПГЕМА складовій, і підвищення $\text{tg}\delta$ у вигляді або плеча, або окремого максимуму поблизу температури -5°C , що свідчить про наявність ПУ-фази (табл. 6.2, рис. 6.2). Методом ДМА показано, що вплив середовища формування $(-\text{TiO}_2-)_n$ проявляється в зміні значень M_c для зразків ОН ВПС відносно вихідної ВПС-2 (табл. 6.2).

Таблиця 6.2

В'язкопружні властивості ВПС та ОН ВПС

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ, % мас.	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЕМА, % мас.	Співвідн. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, моль	Співвідн. ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, % мас.	$T_{g1}, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta_{\text{max1}}$	$T_{g2}, ^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta_{\text{max2}}$	M_c
ВПС-2	—	—	—	50,0/50,0/0	-8 (плече)	0,12	100	0,64	3900
ОНВ ₁ -18	1,40	—	1/1	49,8/49,8/0,4	5 (плече)	0,16	117	0,58	4600
ОНВ ₁ -17	1,40	—	1/2	49,8/49,8/0,4	-5	0,19	130	0,83	5700
ОНВ ₂ -8	—	0,95	1/1	49,8/49,8/0,4	7 (плече)	0,14	100	0,63	2400
ОНВ ₂ -7	—	0,95	1/2	49,8/49,8/0,4	0 (плече)	0,11	100	0,55	2900

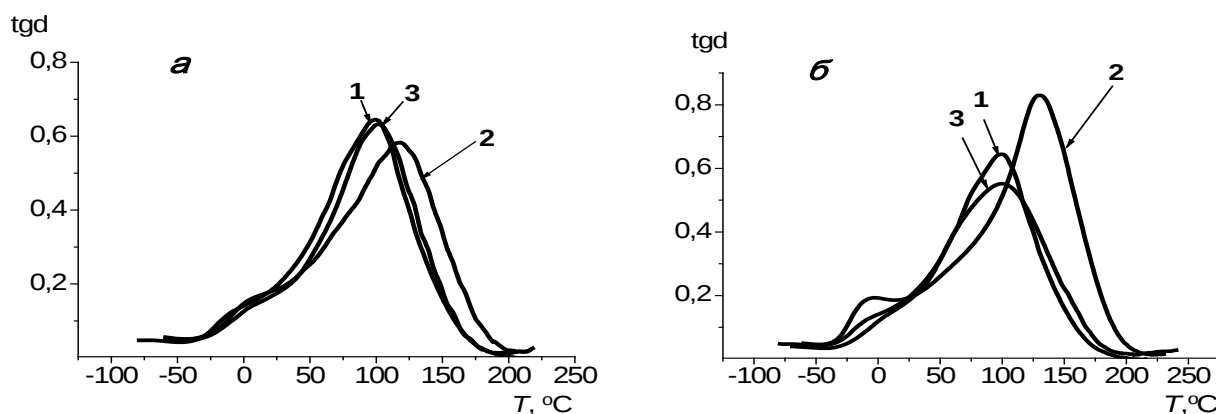


Рис. 6.2. Температурна залежність $\text{tg}\delta$ для 1 – ВПС-2 і ОН ВПС за співвідн. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль (а): 2 – ОНВ₁-18; 3 – ОНВ₂-8 і $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ моль (б): 2 – ОНВ₁-17; 3 – ОНВ₂-7

Крім того, для ОН ВПС у наявності $(-\text{TiO}_2-)_n$, отриманого у середовищі ПОПГ, спостерігається значне підвищення T_{g2} для ПГЕМА складової (особливо за мольного співвідношенні $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$), що свідчить про більш виражений фазовий поділ відносно як ВПС-2, так і ОН ВПС, які містять $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезований в середовищі ГЕМА (табл. 6.2, рис. 6.2). У той же час при формуванні політitanоксиду в середовищі ГЕМА утворюється гібридна ВПС з більш високою ефективною густиною зшивання, що ймовірно, зумовлено прищепленням $(-\text{TiO}_2-)_n$ до ГЕМА в результаті обмінних реакцій непрогідролізованих алкоксидних груп у політitanоксиді і гідроксильних груп ГЕМА, а також можливим комплексоутворенням за рахунок донорно-акцепторних зв'язків між атомом Ti і C=O-групою ГЕМА.

6.3. Вплив середовища формування політitanоксиду на термічні властивості ОН ВПС

Видавалось доцільним вивчити термостійкість ОН ВПС однакового складу, але отриманих за наявності політitanоксиду, який був сформований у різних середовищах (зразки ОНВ₁-18 і ОНВ₂-8, табл. 6.3, рис. 6.3).

Аналіз отриманих результатів показує, що при введенні політitanоксиду, синтезованого в середовищі ГЕМА, до складу ВПС спостерігається підвищення температури розкладання за 50 %-ої втрати маси на 25 °С, а за 80 %-ої втрати маси – на 17 °С відносно вихідної ВПС-2 (рис. 6.3б). Значення коксового залишку в обох типах ОН ВПС перевищують розраховану кількість TiO_2 у даних зразках, проте для зразка ОНВ₂-8 це значення вище в 1,8 рази відносно зразка ОНВ₁-18, який містить $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезований у середовищі ПОПГ.

Криві ДТГ деструкції зразків ОНВ₁-18 і ОНВ₂-8 характеризуються трьома максимумами за температур 315 і 320, 375 і 350 і 430 і 420 °С, відповідно (рис. 6.3а). При цьому для зразка ОНВ₂-8 спостерігається помітне зниження інтенсивності максимуму розкладання в області 340-380 °С. Така поведінка, ймовірно, пов'язана з тим, що за наявності політitanоксиду відбувається зниження інтенсивності деструкції органічних складових за $T = 310\text{--}320$ °С

відносно вихідної ВПС-2, а стадія в області температур 340–380 °С зумовлена розривом зв'язків між фрагментами $(-\text{TiO}_2-)_n$ і органічним полімером. Ця стадія розкладання у зразку ОНВ₂-8 настає раніше, але за інтенсивністю значно нижча, що вказує на значну термоокиснювальну стійкість. Вірогідно, при утворенні політитаноксиду в середовищі ГЕМА ступінь його прищеплення до полімерного ланцюга ПГЕМА вищий, ніж у випадку з ПОПГ, що підвищує щільність отриманих ОН ВПС і відповідно стійкість до термоокиснювальної деструкції.

Таблиця 6.3

Дані термогравіметричного аналізу ВПС та ОН ВПС
за $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ моль

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ, % мас.	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ГЕМА, % мас.	Співвідн. ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$, % мас.	Температура за втрати маси, °С			T_{max} , °С	Втрата маси, %	Кокс. залиш, %
				5 %	50 %	80 %			
ВПС-2	–	–	50,0/50,0/0	259	355	427	325 410 425	32,0 41,0 79,0	1,1
ОНВ ₁ -18	1,40	–	49,8/49,8/0,4	260	368	439	315 375 430	20,0 54,0 77,0	1,8
ОНВ ₂ -8	–	0,95	49,8/49,8/0,4	253	380	444	320 350 420	25,0 38,0 68,0	3,2

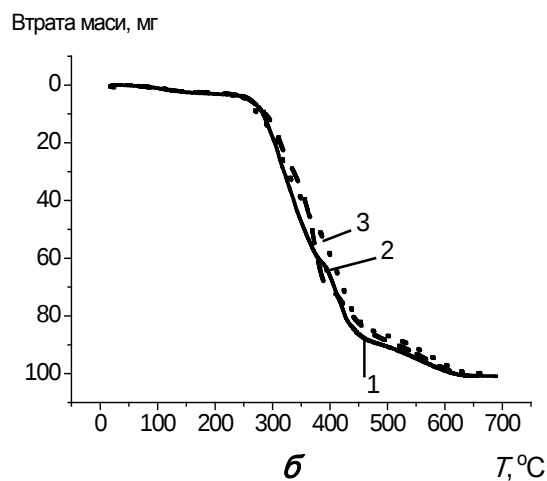
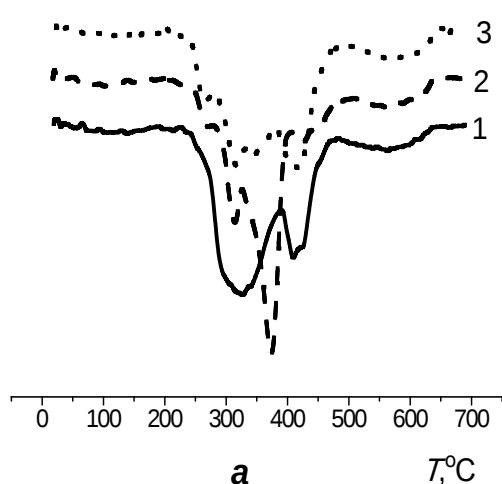


Рис. 6.3. Криві ДТГ (а) та ТГ (б) термоокиснювальної деструкції зразків ВПС і ОН ВПС: 1 – ВПС-2; 2 – ОНВ₁-18; 3 – ОНВ₂-8

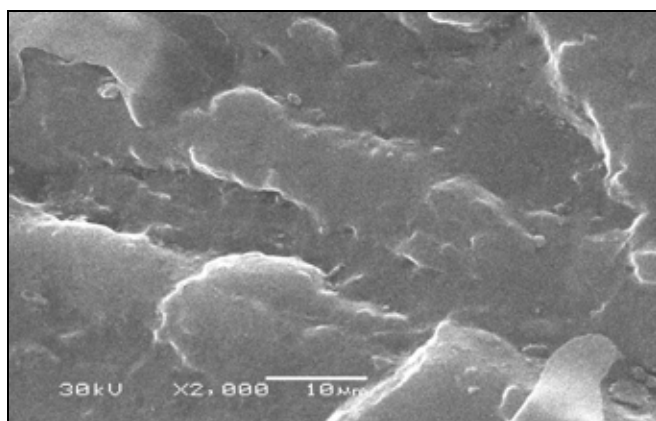
Оскільки TiO_2 мають високу термостабільність [188, 189], вони виступають як тепловий бар'єр для летких продуктів і кисню повітря, що приводить до підвищення термостійкості ОН ВПС. Подібний ефект спостерігається для розглянутих ОН ВПС незалежно від середовища формування політитаноксиду (табл. 6.3).

Значення коксового залишку в усіх ОН ВПС перевищує розраховану кількість TiO_2 в зразках в 1,3–2,5 рази залежно від вмісту політитаноксиду. В області температур вище 600 °С коксовий залишок складається, головним чином, з оксидів металів або залишків карбонізованих органічних фрагментів. Тому ефект, що спостерігається, за аналогією з [190], ймовірно, пов'язаний з утримуванням атома кисню поблизу титану завдяки утворенню координаційних зв'язків і/або з частковим зниженням окиснення вуглецевого скелету органічного компонента за наявності політитаноксиду.

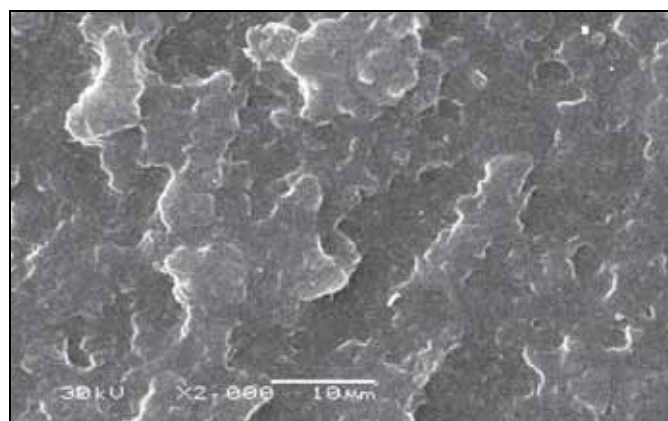
6.4. Електронно-мікроскопічні дослідження ВПС та ОН ВПС

Для більш повного розуміння структури та морфології отриманих ВПС та ОН ВПС, що містять політитаноксид, синтезований у різних середовищах (ПОПГ або ГЕМА), використано метод сканувальної електронної мікроскопії.

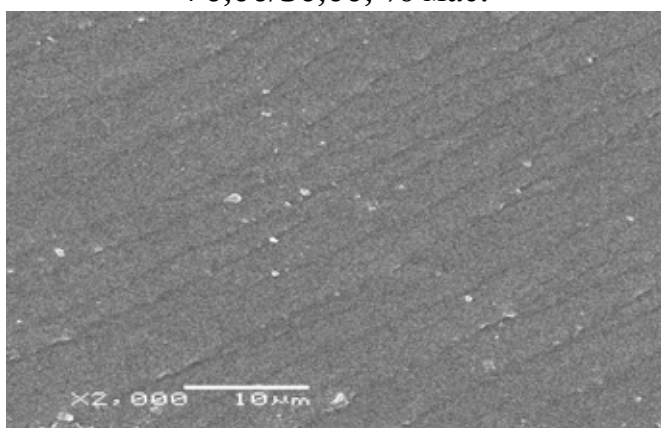
У більшості випадків про ступінь взаємопроникнення або сегрегованості компонентів ВПС і ОН ВПС можна судити за розподілом кольорів на мікрофотографії (світлі відповідають жорстколанцюговій акрилатній фазі, а темні – ПУ-фазі). Згідно з мікрофотографіями вихідних ВПС складу 70/30 та 30/70 % мас. у композиційній системі має місце фазовий поділ (рис. 6.4). Також показано, що наявність політитаноксиду в ОН ВПС зменшує ступінь фазового поділу у порівнянні з вихідними ВПС (рис. 6.4), що добре узгоджується з результатами досліджень морфології отриманих зразків іншими методами.



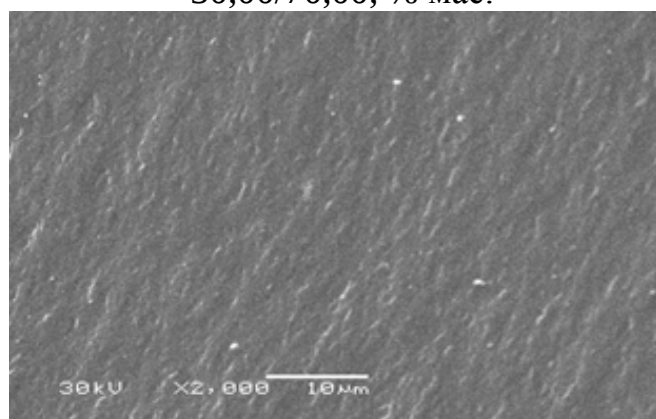
ПУ/ПГЕМА
70,00/30,00, % мас.



ПУ/ПГЕМА
30,00/70,00, % мас.



1-й-ряд
ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2)_n$
69,08/29,58/1,34, % мас.



2-й-ряд
ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2)_n$
28,60/66,75/4,65, % мас.

Рис. 6.4. Мікрофотографії СЕМ поверхонь поперечних сколів зразків ВПС та ОН ВПС, які містять $(-\text{TiO}_2)_n$, отриманий у середовищі ПОПГ (1-й ряд) та ГЕМА (2-й ряд).

У зразку ОН ВПС, отриманому за наявності $(-\text{TiO}_2)_n$, сформованого в середовищі ПОПГ (1-й ряд), спостерігаються агрегати неорганічної фази, випадковим чином розподілені в органічній матриці. У зразку ОН ВПС, отриманому за наявності $(-\text{TiO}_2)_n$, синтезованого в середовищі ГЕМА, спостерігається відносно рівномірний, без суттєвої агрегації розподіл неорганічної фази в органічній матриці (2-й ряд). Це вказує, ймовірно, на різний ступінь прищеплення політитаноксиду до ланцюгів органічної матриці, тобто $(-\text{TiO}_2)_n$ в меншій мірі прищеплюється до ПОПГ в процесі золь-гель синтезу, ніж до ГЕМА, що сприяє в подальшому його можливій агрегації.

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних показав, що наявність титану у полімерній матриці приводить до покращення її оптичних, термічних та механічних властивостей, а також до прояву унікальних фотокаталітичних властивостей, які не притаманні органічним полімерам, що робить перспективним використання титанвмісних гібридних композитів в різних галузях промисловості та медицини. Особливий інтерес викликає використання ВПС завдяки можливості створювати унікальну морфологію цього композита, що зумовлює його властивості. У роботі був застосований один з ефективних методів введення неорганічної складової в полімерну матрицю – золь-гель синтез.

1. Розроблено спосіб синтезу ОН ВПС на основі поліуретану, полігідроксіетилметакрилату та політитаноксиду, отриманого золь-гель методом у різних середовищах вихідних компонентів ВПС поліоксипропіленгліколі і 2-гідроксіетилметакрилаті.

2. Виявлено, що швидкість утворення акрилатної складової ВПС зменшується на порядок за наявності політитаноксиду, синтезованого в середовищі ГЕМА, відносно відповідної швидкості утворення в середовищі ПОПГ, що пов'язано з частковим прищепленням $(-\text{TiO}_2-)_n$ до ГЕМА в процесі золь-гель синтезу і, як наслідок, ускладненням доступу вільних радикалів, які ініціюють радикальну полімеризацію, до подвійних зв'язків. Показано, що природа середовища формування $(-\text{TiO}_2-)_n$ при однаковому складі зразків ОН ВПС істотно позначається на в'язкопружних, теплофізичних і термічних властивостях ОН ВПС.

3. Методом світлорозсіяння встановлено, що фазовий поділ в ОН ВПС визначається кінетикою утворення ПГЕМА-складової і відбувається за механізмом спінодального розпаду. Процес фазового поділу в системі гальмується при збільшенні вмісту політитаноксиду. Варіюванням співвідношення компонентів ВПС, вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ і мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OR}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ можна контролювати процес фазового поділу і отримувати ОН ВПС

з різною фазовою структурою.

4. На основі даних динамічних механічних досліджень показано, що збільшення вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$, синтезованого в середовищі ПОПГ, приводить до підвищення сумісності компонентів в ОН ВПС, при цьому рівень сумісності вищий за мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$.

5. Встановлено, що введення політитаноксиду у ВПС підвищує стійкість до термоокиснювальної деструкції незалежно від середовища його формування, а величина коефіцієнта світлопропускання досягає 90–91 % за 650 нм.

6. Виявлено, що механічна міцність на розрив для ОН ВПС, що містять політитаноксид, синтезований в середовищі ГЕМА, зростає в 1,8–2,5 рази залежно від вмісту $(-\text{TiO}_2-)_n$ відносно вихідної ВПС.

7. Показано, що для зразків ОН ВПС, утворених за наявності політитаноксиду, синтезованого в середовищі ГЕМА, спостерігалось УФ-індуковане потемніння, яке зумовлене утворенням Ti^{3+} -центрів внаслідок електронного переходу $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$. Виявлено, що на ступінь зниження оптичної прозорості зразків під дією УФ-опромінення впливає значення мольного співвідношення $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ в процесі золь-гель синтезу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sperling L.H. Interpenetrating polymer networks and related materials / L.H. Sperling. – N. York: Plenum Press, 1981. – 265 p.
2. Sperling L.H. Interpenetrating Polymer Networks / L.H. Sperlin, R. Hu // Springer-Verlag, Dordrecht, 2003. – 417 p.
3. Fouassier J.P. Photochemical production of interpenetrating polymer networks; simultaneous initiation of radical and cationic polymerization reactions / J.P. Fouassier, J. Lalevee // Polym. – 2014. – Vol. 6, No. 10. – P. 2588–2610.
4. Sperling L.H. Recent advances in interpenetrating polymer networks / L.H. Sperling // Polym. Eng. Sci. – 1985. – Vol. 25, No. 9. – P. 17–52.
5. Nowers J.R. The effect of interpenetrating polymer network formation on polymerization kinetics in an epoxy-acrylate system / J.R. Nowers, B. Narasimhan // Polym. – 2006. – Vol. 47. – P.1108–1118.
6. Jajam K.C. Development and characterization of a PU-PMMA transparent interpenetrating polymer networks (t-IPNs) / K.C. Jajam, S.A. Bird, M.L. Auad, H.V. Tippur // Dynamic Behavior of Materials. – 2011. – Vol. 1. – P. 117–121.
7. Alekseeva T. Effects of confinement on the kinetics of formation of sequential semi-IPNs / T. Alekseeva, Y. Lipatov, L. Sorochinskaya, G. Dudarenko // Macromol. Symposia – 2007. – Vol. 254. – P. 146–152.
8. Goswami S. Sequential interpenetrating polymer networks of novolac resin and poly(2-ethyl hexyl acrylate)-thermal, mechanical, and morphological study / S. Goswami, S.K. Maji // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. – Vol. 123, No. 5. – P. 3007–3016.
9. Cheng X. Synthesis and characterization of core-shell LIPN-fluorine-containing polyacrylate latex / X. Cheng, Z. Chen, T. Shi, H. Wang // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – Vol. 292. – P. 119–124.
10. Сергеева Л.М. Градиентные взаимопроникающие полимерные сетки: получение и свойства / Л.М. Сергеева, Л.А. Горбач // Успехи химии. – 1996. – Т. 64, № 4. – С. 367–376.

11. Tang D. Simultaneous and gradient IPN of polyurethane/vinyl ester resin: morphology and mechanical properties [Электронный ресурс] / D. Tang, X. Zhang, L. Liu, L. Qiang // J. Nanomat. – 2009. – Режим доступа: – <https://docviewer.yandex.ua>
12. Липатов Ю.С. Взаимопроникающие полимерные сетки / Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева. – К.: Наук. думка, 1979. – 168 с.
13. Lipatov Yu.S. Phase-separated interpenetrating polymer networks / Yu.S. Lipatov, T.T. Alekseeva // Adv. Polym. Sci. – 2007. – Vol. 208. – 234 p.
14. Ignatova T.D. Reaction-induced phase separation and structure formation in polymer blends / T.D. Ignatova, L.F. Kosyanchuk, T.T. Todosiychuk, A.E. Nesterov // Composite Interfaces. – 2011. – Vol. 18, No. 3. – P. 185–236.
15. Sperling L.N. The current status of interpenetrating polymer networks / L.N. Sperling, V. Misra // IPNs around the world science and engineering (ed. S.C. Kim, L.N. Sperling). – Chichester, New York Toronto: Wiley, 1997. – P. 16–58.
16. Suthar B. A review of kinetic studies on the formation of interpenetrating polymer networks / B. Suthar, H.X. Xiao, D. Klempner, K.C. Frisch // Polym. Adv. Technol. – 1996. – Vol. 7. – P. 221–233.
17. Lipatov Yu.S. Interpenetrating Polymer Networks based on polyurethane and poly(butyl methacrylate): Interrelation between reaction kinetics and microphase structure / Yu.S. Lipatov, T.T. Alekseeva // Polym. Adv. Technol. – 1996. – Vol. 7. – P. 234–246.
18. Липатов Ю.С. Влияние кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток на их микрофазовое разделение / Ю.С. Липатов, Т.Т. Алексеева, В.Ф. Росовицкий, Н.В. Бабкина // Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35, № 6. – С. 652–657.
19. Lipatov Yu.S. Thermodynamics of polymer blends / Yu.S. Lipatov, A.E. Nesterov. – Lancaster–Basel: Techn. Publ. Co., 1997. – 450 p.
20. Липатов Ю.С. Спинодальный распад в полимерных системах / Ю.С. Липатов, В.В. Шилов // Успехи химии. – 1984. – Т. 53. – С. 1197–1221.

21. Widmaier J.-M. Dependence of the phase separation in simultaneous interpenetrating polymer networks / J.-M. Widmaier, A. Nilly, J.-M. Chenal, A. Mathis // *Polymer*. – 2005. – Vol. 45. – P. 3318–3322.
22. Ярова Н.В. Вплив просторових обмежень на теплофізичні властивості послідовних напіввзаємопроникних полімерних сіток / Н.В. Ярова, Т.Т. Алексєєва, Л.А. Сорочинська // *Полімерний журнал*. – 2010. – Т. 32, № 1. – С. 56–61.
23. Wang C. Damping and mechanical properties of polyol cross-linked polyurethane/epoxy interpenetrating polymer networks / C. Wang, J. Jia // *High Performance Polymers*. – 2014. – Vol. 26, No. 2. – P. 240–244.
24. Kostrzewa M. Property evaluation and structure analysis of polyurethane/epoxy graft interpenetrating polymer networks / M. Kostrzewa, B. Hausnerova, M. Bakar, M. Dalka // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – Vol. 122. – P. 1722–1730.
25. Reaction compatibilization in interpenetrating polymer networks II. Polyurethane-polystyrene-oligourethane dimethacrylate system / T.T. Alekseeva, Yu.S. Lipatov, N.V. Babkina [et al.] // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46, No. 2. – P. 419–428.
26. Alekseeva T.T. Reactive compatibilization in phase separated interpenetrating polymer networks / T.T. Alekseeva, Yu.S. Lipatov, S.I. Grishchuk, N.V. Babkina // *Macromol. Symp.* – 2004. – Vol. 210. – P. 291–299.
27. Meier C. Interpenetrating polymer networks formed by cyanate esters and phenylethynyl-terminated imides [Електронний ресурс] / C. Meier, P. Parlevlie, M. Döring // *High Performance Polymers*. – 2016. – Режим доступу: – <http://journals.sagepub.com>
28. Lipatov Yu.S. Compatibilization in phase-separated interpenetrating polymer networks / Yu.S. Lipatov, T.T. Alekseeva, N.V. Babkina // *J. Polym. Mater.* – 2001. – Vol. 19. – P. 201–210.
29. Lipatov Yu.S. Filled interpenetrating networks: their formation and viscoelastic properties / Yu.S. Lipatov, T.T. Alekseeva, V.F. Rosovitsky, N.V. Babkina // *Polym. Intern.* – 1995. – Vol. 37. – P. 97–104.

30. Brovko O. Dynamic mechanical study of filled semi-interpenetrating polymer networks: influence of γ -Fe₂O₃ on microphase structure / O. Brovko, L. Sergeeva, O. Slinchenko, A. Fainleib // *Polym. Int.* – 1996. – Vol. 40. – P. 299–305.
31. Fainleib A. Compatibilization of Components in Interpenetrating Polymer Networks. Influence of Carbon Fiber Filler on Formation Kinetics and Phase Structure / A. Fainleib, O. Brovko, E. Slinchenko, L. Sergeeva // *Nonlinear Optics, Quantum Optics.* – 2004. – Vol. 32. – P. 149–160.
32. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров / Ю.С. Липатов. – К.: Наук. думка, 1984. – 344 с.
33. Lalevee J. Recent advances in sunlight induced polymerization: role of new photoinitiating systems based on the silyl radical chemistry / J. Lalevee, J.P. Fouassier // *Polymer Chemistry.* – 2011. – No 2. – P. 1107–1113.
34. Рокко М.К. Нанотехнология в ближайшем десятилетии / М.К. Рокко, Р.С. Уильямс, П. Аливисатос. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
35. Schubert U. Silica-based and transition metal-based inorganic-organic hybrids materials –a comparison/ U. Schubert // *Sol-Gel Sci. Tech.* – 2003. – Vol. 26, No. 1–3. – P. 47–55.
36. Kickelbick G. Introduction to hybrid materials / G. Kickelbick // *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications* (ed. G. Kickelbick). – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2007. – P. 1–48.
37. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокompозиты / А.Д. Помогайло // *Успехи химии.* – 2000. – Т. 69. – С. 1–60.
38. “Chimie douce”: a land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials / C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot [et al.] // *C. R. Chimie.* – 2010. – Vol. 13. – P. 3–39.
39. Герасин В.А. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокompозитов: от конструкционных к высокотехническим / В.А. Герасин // *Успехи химии.* – 2013. – Т. 82, № 4. – С. 303–332.
40. Okada A. Twenty years of polymer clay nanocomposites / A. Okada, A. Usuki // *Macromol. Mater. Eng.* – 2006. – Vol. 291. – P. 1449–1476.

41. Feng L. Carbon nanofibers and their composites: a review of synthesizing, properties and applications / L. Feng, N. Xie, J. Zhong // *Materials*. – 2014. – Vol. 7. – P. 3919–3945.
42. Preparation and characterisation of metalpolymer nanocomposite membranes for electrochemical applications / J. Macanas, J. Parrondo, M. Munoz [et al.] // *Phys. Stat. Sol.* – 2007. – Vol. 204. – P. 1699–1705.
43. Ahmad S. Nanocomposite polymer electrolytes by in situ polymerization of methyl methacrylate: for electrochemical applications / S. Ahmad, S.A. Agnihotry, S. Ahmad // *J. Appl. Polymer. Sci.* – 2008. – Vol. 107. – 3042–3048.
44. Huang H. Synthesis of chitosan-stabilized gold nanoparticles in the absence/presence of tripolyphosphate / H. Huang, X. Yang // *Biomacromolecules*. – 2004. – Vol. 5. – P. 2340–2346.
45. Caseri W. Inorganic nanoparticles as optically effective additives for polymers / W. Caseri // *Chem. Eng. Comm.* – 2009. – Vol. 196. – P. 549–572.
46. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications [Электронный ресурс] / S. Li, M. M. Lin, M. S. Toprak [et al.] // *Nano Reviews*. – 2010. – Режим доступа: – <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>
47. Fujishima A. Titanium dioxide photocatalysis / A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews*. – 2000. – No. 1. – P. 1–21.
48. Chin P. Kinetics of photocatalytic degradation using titanium dioxide films: dissert... doctor of philosophy. – Raleigh, North Carolina, 2008. – 221 p.
49. Hu X. Design, fabrication and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications / X. Hu, G. Li, J. Yu // *Langmur*. – 2010. – Vol. 26, No. 5. – P. 3031–3039.
50. Ahmed A.Y. Photocatalytic activities of different well-defined crystal TiO₂ surfaces: anatase versus rutile / A.Y. Ahmed, T.A. Kandiel, T. Oekermann // *J. Physical Chemistry Letters*. – 2011. – Vol. 2. – P. 2461–2465.
51. Heintz O. Comparison of the degradation of benzamide and acetic acid on

- different TiO₂ photocatalysts / O. Heintz, D. Robert, J.V. Weber // J. Photochem. Photobiol. A Chem. – 2000. – Vol. 135. – P. 77–80.
52. Moradi S. Effect of additives on characterization and photocatalytic activity of TiO₂/ZnO nanocomposite prepared via sol-gel process / S. Moradi, P.A. Azar, S.R. Farshid, S.A. Khorrami // Intern. J. Chem. Eng. – 2012. – Vol. 2012. – P. 1–5.
 53. Colon G. Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity / G. Colon, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Naveo // Appl. Catalysis B: Environmental. – 2006. – Vol. 67, No. 1–2. – P. 41–51.
 54. Yalcin Y. Fe³⁺-doped TiO₂: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity / Y. Yalcin, M. Kilic, Z. Cina // Appl. Catalysis B. – 2010. – Vol. 99. – P. 469–477.
 55. Yu H. Photocatalytic activity of TiO₂ thin film non-uniformly doped by Ni / H. Yu, X.-J. Li, S.-J. Zheng, W. Xu // Mater. Chem. Phys. – 2006. – Vol. 97. – P. 59–63.
 56. Liu Y. Characterization of metal doped-titanium dioxide and behaviours on photocatalytic oxidation of nitrogen oxides / Y. Liu, H. Wang, Z. Wu // J. Environmental Sci. – 2007. – Vol. 19. – P. 1505–1509.
 57. Строюк А.Л. Получение и применение в нанофотокатализе твердотельных полупроводниковых материалов с размерными эффектами / А.Л. Строюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2010. – Т. 8, №1. – С. 1–78.
 58. Xiong L.-B. Ti³⁺ in the surface of titanium dioxide: generation, properties and photocatalytic application / L.-B. Xiong, J.-L. Li, B. Yang, Y.Yu // J. Nanomaterials. – Vol. 2012, No. 9. – P. 1–13. DOI:10.1155/2012/831524
 59. Extinction of photo-induced Ti³⁺ centres in titanium oxide gels and gel-based oxo-PHEMA hybrids / A.I. Kuznetsov, O. Kameneva, L. Rozes [et al.] // Chem. Physics Letters. – 2006. – Vol. 429. – P. 523–527.
 60. New photoactive hybrid organic-inorganic materials based on titanium-oxo-PHEMA nanocomposites exhibiting mixed valence properties / O. Kameneva, A.I. Kuznestov, L.A. Smirnova [et al.] // J. Mater. Chem. – Vol. 15. – P. 3380–3383.
 61. New hybrid organic-inorganic materials based on a poly(titanium oxide) gel with

- efficient UV-induced separation of charges / O.V. Kameneva, A.I. Kuznetsov, L.A. Smirnova [et al.] // *Doklady Physics. Chem.* – 2006. – Vol. 51, No. 3. – P. 103–105.
62. Laser-induced photopatterning of organic-inorganic TiO₂-based hybrid materials with tunable interfacial electron transfer / A.I. Kuznetsov, O. Kameneva, N. Bityurin [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2009. – Vol. 11, No. 8. – P. 1248–1257.
 63. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide) / E.V. Salomatina, N.M. Bityurin, M.V. Gulenova [et al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – No. 1. – P. 6375–6385.
 64. Salomatina E.V. Effect of kinetic features in synthesis of hybrid copolymers based on Ti(OⁱPr)₄ and hydroxyethyl methacrylate on their structure and properties / E.V. Salomatina, A.N. Moskvichev, A.V. Knyazev, L.A. Smirnova // *Russian J. Appl. Chem.* – 2015. – Vol. 88, No. 2. – P. 197–207.
 65. In-situ preparation of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-titania hybrids using γ -radiation / R.L. Holmes, J.A. Campbell, R. Linser [et al.] // *Polymer.* – 2011. – Vol. 52. – P. 4471–4479.
 66. Chen X. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications / X. Chen, S.S. Mao // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 2891–2959.
 67. In Situ polymerized nanocomposites of poly(butylene succinate)/TiO₂ nanofibers: molecular weight, morphology, and thermal properties / W. Zhou, T. Xu, X. Wang [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2012. – P. 1–7. DOI: 10.1002/app.37724
 68. Liu S. Cellulose-nanowhisker-templated synthesis of titanium dioxide/cellulose nanomaterials with promising photocatalytic abilities / S. Liu, D. Tao, H. Bai, X. Liu // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2012. – Vol. 126. – P. 281–289.
 69. Novel organo-functional titanium-oxo-cluster-based hybrid materials with enhanced thermomechanical and thermal properties / S. Trabelsi, A. Janke, R. Hassler [et al.] // *Macromol.* – 2005. – Vol. 38. – P. 6068–6078.

70. Thermal and optical properties of PMMA-Titania hybrid materials prepared by sol-gel approach with HEMA as coupling agent / J.M. Yeh, C.J. Weng, K.Y. Huang [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 94. – P. 400–405.
71. Lu C. High refractive index organic-inorganic nanocomposites: design, synthesis and application / C. Lu, B. Yang // J. Mater. Chem. – 2009. – Vol. 19. – P. 2884–2901.
72. Chau J.H. Preparation and optical properties of titania/epoxy nanocomposite coatings / J.H. Chau, C.-T. Tung, Y.-M. Lin, A.-K. Li. // Materials Letters. – 2008. – Vol. 62, No. 19. – P. 3416–3418.
73. Research on preparation, structure and properties of TiO₂/Polythiourethane hybrid optical films with high refractive index / C. Lü, Z. Cui, Z. Li [et al.] // J. Mater. Chem. – 2003. – Vol. 288, No. 13. – 717–723.
74. Yu Y.-Y. High transparent polyimide/titania multi-layer anti-reflective hybrid films / Y.-Y. Yu, W.-C. Chien, J.M. Lin, H.-H. Yu // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – P. 4731–4736.
75. Effect of nanoparticles on gas sorption and transport in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) / T.C. Merkel, Z. He, I. Pinnau [et al.] // Macromol. – 2003. – Vol. 36, No. 18. – P. 6844–6855.
76. The polyurethane membranes with temperature sensitivity for water vapor permeation / Y. Chen, Y. Liu, H. Fan [et al.] // J. Membrane Sci. – 2007. – Vol. 287. – P. 192–197.
77. Water vapor permeability of the Polyurethane/TiO₂ nanohybrid membrane with temperature sensitivity / H. Zhou, Y. Chen, H. Fan [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – Vol. 109. – P. 3002–3007.
78. Recent advances in synthesis of waterborne polyurethane and their application in water-based ink: A review / X. Zhou, Y. Li, Ch. Fang [et al.] // J. Materials Sci. & Technology. – 2015. – Vol. 31, No. 7. – P. 708–722.
79. Wu D.M. Waterborne polyurethane/inorganic hybrid composites: preparation, morphology and properties / D.M. Wu, F.X. Qiu, H.P. Xu, D.Y. Yang // Plastics, Rubber and Composites. – 2011. – Vol. 40. – P. 449–456.
80. Katajisto J. Properties of modified cyclo-olefin copolymers predicted by ab initio

- and molecular simulation techniques / J. Katajisto, M. Linnolahti, T.A. Pakkanen // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2005. – Vol. 113, No. 5. – P. 281–286. DOI:10.1007/s00214-005-0670-z
81. Ou Ch.-F. Preparation and properties of cyclo-olefin copolymer/titania hybrid / Ch.-F. Ou, M.-Ch. Hsu // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – Vol. 110. – P. 732–737.
 82. Woodruff M.A. The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone in the 21st century / M.A. Woodruff, D.W. Hutmacher // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – Vol. 35, No. 10. – P. 1217–1256.
 83. Wahit M.U. Influence of natural fibers on the mechanical properties and biodegradation of Poly(lactic acid) and Poly(ϵ -caprolactone) composites: A Review / M.U. Wahit, N.I. Akos, W.A. Laftah // *Polymer Composites* – 2012. – Vol. 33. – P. 1045–1053. DOI 10.1002/pc.22249
 84. Wu C.-S. In Situ Polymerization of Titanium Isopropoxide in Polycaprolactone: Properties and Characterization of the Hybrid Nanocomposites / C.-S. Wu // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – Vol. 92. – 1749–1757.
 85. Catauro M. Release kinetics of ampicillin, characterization and bioactivity of TiO₂/PCL hybrid materials synthesized by sol-gel processing / M. Catauro, M.G. Raucci, D.de Marco, L. Ambrosio // *J. Biomed. Mater. Res.* – 2006. – Vol. 77A. – P. 340–350. DOI: 10.1002/jbm.a.30617
 86. Jiang G. Preparation of nano-TiO₂/Polystyrene hydride microspheres and their antibacterial properties / G. Jiang, J. Zeng // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2010. – Vol. 116. – P. 779–784.
 87. Livage J. Sol-gel chemistry of transition metal oxides / J. Livage, M. Henry, C. Sanchez // *Prog. Solid State*. – 1988. – Vol.18, No. 4. – P. 259–341. DOI:10.1016/0079-6786(88)90005-2
 88. Сергеев Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: Изд-во МГУ, 2003. – 287 с.
 89. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. – М.: Химия, 2000. – 672 с.
 90. Danks A.E. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis [Электронный ресурс] / A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf //

- Mater.Horiz. – 2015. – Режим доступа: – www.rsc.li/materials-horizons DOI: 10.1039/c5mh00260e
91. Hwang, S.-W. Effective preparation of crack-free silica aerogels via ambient drying / S.-W. Hwang; H.-H. Jung; S.-H. Hyun, Y.-S. Ahn // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2007. – Vol. 41. – P. 139–146.
 92. Niederberger M. Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles / M. Niederberger // Acc. Chem. Res. – 2007. – Vol. 40, No. 9. – P. 793–800. DOI: 10.1021/ar600035e
 93. Crouzet L. Organosilsesquioxane-titanium oxide hybrids by nonhydrolytic sol-gel processes. Study of the rearrangement of Si–O–Ti Bonds / L. Crouzet, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux // Chem. Mater. – 2003.– Vol. 15. – P. 1530–1534.
 94. Cushing B.L. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles / B.L. Cushing, V.L. Kolesnichenko, C.J. O'Connor // Chem. Rev.–2004. – Vol. 104. – P. 3893–3946.
 95. Татарчук Т.Р. Золь-гель-технологія у формуванні нанорозмірної структури шпінельних феритів (огряд) / Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, І.П. Яремій, Є.В. Бойко // Вісник Прикарпатського нац. універ. Серія Хімія. – 2014. – Т. 18. – с. 8–15.
 96. Turova N.Y. The Chemistry of Metal Alkoxides / N.Y. Turova, E.P. Turevskaya, V.G. Kessler, M.L. Yanovskaya. – N. York: Kluwer Academic Publishers, 2002. – p. 568.
 97. Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: Академкнига, 2004. – 208 с.
 98. Brinker C.J. Sol-Gel Science / C.J. Brinker, G.W. Scherer. – N. York: Acad. Press, 1990. – p. 908.
 99. Livage J. Sol-gel chemistry of transition metal oxides / J. Livage, M. Henry, C. Sanchez // Prog. Solid State. – 1988. – Vol. 18, No.4. – P. 259–341. DOI: 10.1016/0079-6786(88)90005-2
 100. Hench L.L. The Sol-Gel Process / L.L. Hench, J.K. West // Chem. Rev. –1990. – Vol. 90. – P. 33–72.

101. Sol-gel synthesis of $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses / C. Fernandez-Lorenzo, L. Esquivias, P. Barboux [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. – 1994. – Vol. 176. – P. 189–199.
102. Livage J. Sol-gel Chemistry / J. Livage, C. Sanchez // J. Non-Crystalline Solids. – 1992. – Vol. 145. – P. 11–19.
103. Sugimoto T. Synthesis of uniform anatase TiO_2 nanoparticles by gel-sol method
1. Solution chemistry of $\text{Ti}(\text{OH})_n^{(4-n)+}$ complexes / T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu // J. Colloid and Interface Sci. – 2002. – Vol. 252. – P. 339–346.
104. Schubert U. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing / U. Schubert // J. Mater. Chem. – 2005. – Vol. 15. – P. 3701–3715.
105. New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: A possibility to approach new classes of materials / V.G. Kessler, G.I. Spijksma, G.A. Seisenbaeva [et al.] // J Sol-Gel Sci Techn. – 2006. – Vol. 40. – P. 163–179. DOI: 10.1007/s10971-006-9209-6
106. Sol-gel derived titania hybrid thin films with high refractive index / F. Wang, Z. Luo, S. Qing [et al.] // J. Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 486. P. 521–526.
107. Nabavi M. Chemical modification of metal alkoxides by solvents: a way to control sol-gel chemistry / M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sangchez, J. Livage // Non-Cryst. Solids. – 1990. – Vol. 121. – P. 31–34.
108. Chemical Activity of Photoinduced Ti^{3+} Centers in Titanium Oxide Gels / A.I. Kuznetsov, O. Kameneva, A. Alexandrov [et al.] // J. Physic. Chem. B. – 2006. – Vol. 110, No. 1. – P. 435–441.
109. Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane / Y. Chen, S. Zhou, H. Yang [et al.] // J. Colloid Inter. Sci. – 2004. – Vol. 279, No. 2. – P. 370–378.
110. Sugimoto T. Synthesis of Uniform Anatase TiO_2 Nanoparticles by the Gel-Sol Method: 2. Adsorption of OH^- Ions to $\text{Ti}(\text{OH})_4$ Gel and TiO_2 Particles / T. Sugimoto, X.J. Zhou // Colloid Interface Sci. – 2002. – Vol. 252, No. 2. – P. 347–353.
111. Влияние анионов, стабилизирующие золи, при синтезе порошков высокодисперсного диоксида титана и 3D-наноккомпозитов на основе

- SiO₂/TiO₂ / С.Н. Ивичева, Ю.Ф. Каргин, С.В. Куцев [и др.] // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 5. – с. 1027–1034.
112. Effect of preparation of titania sol on the structure and properties of acrylic resin/titania hybrid materials / M. Xiong, Sh. Zhou, B. You [et al.] // J. Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 2004. – Vol. 42. – P. 3682–3694.
 113. Boyd T. Preparation and properties of esters of polyorthotitanic acid / T. Boyd // J. Polym. Sci. – 1951. – Vol. 7. – P. 591–598. DOI: 10.1002/pol.1951.120070603
 114. Филд Р. Органическая химия титана / Р. Филд, П. Коув – М.: Мир, 1969. – С. 261.
 115. Reactivity of Titanium Oxo Ethoxo Cluster [Ti₁₆O₁₆(OEt)₃₂]. Versatile Precursor of Nanobuilding Block–Based Hybrid Materials / G. Fornasieri, L. Rozes, S. Calve [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 4869–4878.
 116. Ding X.-Z. Effect of hydrolysis water on the preparation of nano-crystalline titania powders via a sol-gel process / X.-Z. Ding, Z.-Z. Qi, Y.-Z. He // J. Mat. Sci. Letters. – 1995. – Vol. 14. – P. 21–22.
 117. Кузьменко С.Н. Синтез и свойства продуктов гидролитической конденсации тетрабутоксититана / С.Н. Кузьменко, М.В. Бурмистр, Н.Я. Кузьменко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 1. – С. 67–72.
 118. Chen Y. Microstructure and properties of polyester-based polyurethane/titania hybrid films prepared by sol–gel process / Y. Chen, S. Zhou, G. Gu, L. Wu // Polymer. – 2006. – Vol. 47. – P. 1640–1648.
 119. Свойства органических соединений / Под ред. А.А. Потехина. – Л.: Химия, 1984. – 520 с.
 120. Stagg H.E. Method for the determination of isocyanates / H.E. Stagg // Analyst. – 1946. – Vol. 71, No. 849. – P. 557–559.
 121. ГОСТ 25261-82. Полиэфиры простые и сложные для полиуретанов. Метод определения гидроксильного числа. – М.: Изд-во стандартов, 1982. – 5 с.
 122. Chemistry and technology of cyanate ester resins / [ed. I. Hamerton]. –Glasgow: Chapman & Hall, 1994. – 359 p.
 123. Тарутина Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л.И. Тарутина, Ф.О. Позднякова. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.

124. Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. – М.: Мир, 2006. – 199 с.
125. Кальве Э. Микрокалориметрия / Э. Кальве, А. Прат. — М.: ИЛ, 1963. – 477 с.
126. Демушкин Л.Б. Методы анализа акрилатов и метакрилатов / Л.Б. Демушкин. – М.: Химия, 1972. – 232 с.
127. Horichko E.Y. Kinetics of the step-growth polymerization of epoxide in the presence of the linear polyurethane. effect of the phase separation of the components / E.Y. Horichko, A.M. Kuksin, V. Horichko // Reactive and Functional Polym. – 1997. – Vol. 33, No. 3. – P. 351–357.
128. Шилов В.В. Кинетические особенности фазового разделения в наполненных смесях реакционноспособных олигомеров / В.В. Шилов, Г.П. Коверник, Ю.С. Липатов // Докл. АН УССР.Б. – 1986. – № 7. – С. 52–54.
129. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
130. Тейлор Д. Введение в теорию ошибок / Д. Тейлор. – М.: Мир, 1985. – 272 с.
131. Beckman E.J. Estimation of the interfacial fraction in partially miscible polymer blends from differential scanning calorimetry measurements / E.J. Beckman, F.E. Karasz, P.S. Porter, W.J. McKnight // Macromol. – 1988. – Vol. 21, No. 4. – P. 1193–1199.
132. Fox T.G. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system / T.G. Fox // Bull. Am. Phys. Soc. – 1956. – Vol. 1, No. 2. – P. 123.
133. Ruland W. Small-angle scattering of two-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law / W. Ruland // J. Appl. Cryst. – 1971. – Vol. 4, No. 1. – P. 1–7.
134. Porod G. General theory // Small-angle x-ray scattering (ed. O. Glatter, O. Kratky). – London: Acad. Press, 1982. – P. 17–51.
135. ГОСТ 14236-81. Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 12 с.

136. Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Торопцева, К.В. Белгородская, В.М. Бондаренко. – М.: Химия, 1972. – 416 с.
137. Soler-Illia G.J. Synthesis and Characterization of Mesostructured Titania-Based Materials through Evaporation-Induced Self-Assembly / G.J. Soler-Illia, A. Louis, C. Sanchez // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol. 14. – P. 750–759.
138. Structure and surface reactivity of transition-metal-oxo-organo clusters: contribution of liquid-and solid-state NMR to the characterization of the cluster $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$ / S. Calve, B. Alonso, L. Rozes [et al.] // *C. R. Chimie.* – 2004. – Vol. 7. – P. 241–248.
139. Chang Y.-M. Photoactive Polythiophene: Titania Hybrids with Excellent Miscibility for Use in Polymer Photovoltaic Cells / Y.-M. Chang, W.-F. Su, L. Wang. // *Macromol. Rapid Commun.* – 2008. – Vol. 29. – P. 1303–1308.
140. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review [Электронный ресурс] / S. Kango, S. Kalia, A. Celli [et al.] // *Progress in Polym. Sci.* – 2013. – Режим доступа: – www.elsevier.com/locate/ppolysci
141. Цебриенко Т.В. ИК-спектральное исследование гелей полититаноксида и гибридного полиуретана / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева, Г.Я Менжерес, С.Н. Остапюк // *Украинский химический журнал.* – 2016. – Т. 82, № 8. – С. 96–108.
142. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке. – М.: Наука, 1976. – 472 с.
143. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений (справочные материалы) / Б.Н. Тарасевич – М.: Изд-во МГУ, 2012. – 55 с.
144. Moran P.D. Vibrational Spectra and Molecular Association of Titanium Tetraisopropoxide / P.D. Moran, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney // *Inorg. Chem.* – 1998. – Vol. 37, No 11. – P. 2741–2748.
145. Ященко Л.Н. Особенности формирования наноструктурированных полимерных систем с Si–O–Si≡-группировками / Л.Н. Ященко,

- Т.Т. Тодосийчук, В.Н. Терещенко, Г.Я. Менжерес // Укр. хим. журн. – 2012. – Т. 78, № 7–8. – С.59–66.
146. Алексеева Т.Т. Спектральні дослідження формування взаємопроникних полімерних сіток на основі сітчастого поліуретану та органо-неорганічного кополімеру / Т.Т. Алексеева, Г.Я. Менжерес, І.С. Мартинюк // Вопросы химии и хим. техн. – 2012. – № 3. – С. 54–60.
 147. Lee L.-H. High-Refractive-Index Thin Films Prepared from Trialkoxysilane-Capped Poly(methyl methacrylate)-Titania Materials / L.-H. Lee, W.-C. Chen // Chem. Materials. – 2001. – Vol. 13, No 3. – P. 1137–1142.
 148. Bach L.G. A novel route for the synthesis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) grafted TiO₂ nanoparticles via surface thiol-lactam initiated radical polymerization / L.G. Bach, Md. Islam, S.Y.Seo, K.T. Lim // J. Apply. Polym. Sci. – 2013. – Vol. 127, No 1. – P. 261–269.
 149. Ji X.-L. Structure and Properties of Hybrid Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/SiO₂ Monoliths / X.-L. Ji, S.-C. Jiang, X.-P. Qiu [et al.] // J. Apply. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 88. – P. 3168–3175.
 150. Zhou W. In Situ Polymerized Nanocomposites of Poly(butylene succinate)/TiO₂ Nanofibers: Molecular Weight, Morphology, and Thermal Properties / W. Zhou, T. Xu, X. Wang [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2013. DOI: 10.1002/APP.37724
 151. Розенберг Б.А. Реакции межцепного обмена / Б.А. Розенберг, Г.Н. Бойко, Л.М. Богданова [и др.] // Высокомолекуляр. соединения Сер. А. – 2003. – Т. 45, №9. – С. 1454–1461.
 152. Розенберг Б.А. Механизм анионной полимеризации 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов под воздействием щелочных металлов и их алкоксидов / Б.А. Розенберг, Г.Н. Бойко, Л.М. Богданова [и др.] // Высокомолекуляр. соединения Сер. А. – 2003. – Т.45, № 9. – С. 1429–1437.
 153. Dunbar P.B. ¹H and ¹³C NMR observation of the reaction of acetic acid with titanium isopropoxide / P.B. Dunbar, J.B. Norbert // Materials chemistry and physics. – 1999. – Vol. 59. – P. 26–35.
 154. Lipatov Yu.S. Peculiarities of self-organization in the production of

- interpenetrating polymer networks / Yu.S. Lipatov // J. Macromol. Sci. – 1990. – Vol. 30, No. 2. – P. 209–232.
155. Липатов Ю.С. Влияние кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток на их микрофазовое разделение / Ю.С. Липатов, Т.Т. Алексеева, В.Ф. Росовицкий, Н.В. Бабкина // Высокомолек. соединения. Сер. А. – 1993. – Т. 35, № 6. – С. 652–657.
 156. Xu X. Effect of crosslinking on mechanical and viscoelastic properties of semiinterpenetrating polymer networks composed of poly(vinyl chloride) and isocyanate crosslinked networks / X. Xu, L. Wang, H. Toghiani, C.U. Pittman // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – Vol. 78, No. 7. – P. 1402–1411.
 157. Цебриенко Т.В. Особенности кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева // Полімерний журнал. – 2016. – Т. 38, № 1. – С. 47–55.
 158. Цебриенко Т.В. Кинетика образования органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток в присутствии полититаноксида, полученного золь-гель методом / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева // Полімерний журнал. – 2016. – Т. 38, № 2. – С. 158–167.
 159. Цебриенко Т.В. Влияние полититаноксида на кинетику образования взаимопроникающих полимерных сеток / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева // VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2016". – Харків, 2016. – С. 199–200.
 160. Цебриенко Т.В. Особенности фазового разделения в Ti-содержащих ВПС / Т.В. Цебриенко, Т.Д. Игнатова, Т.Т. Алексеева // XII Всеукраїнської конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – Харків, 2016. – С. 62.
 161. Гладышев Г.П. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения / Г.П. Гладышев, В.А. Попов. – М.: Наука, 1974. – 242 с.
 162. Kaddami H. Silica-filled poly(HEMA) from HEMA/grafted SiO₂ nanoparticles: polymerization kinetics and rheological changes / H. Kaddami, J.F. Gerard,

- P. Hajjl // J. Appl. Polym. Sci. – 1999. – Vol. 73. – P. 2701–2713.
163. Kaddami H. Influence of the initiation rate on the polymerization kinetics of hydroxyl ethyl methacrylate (HEMA) filled with HEMA-grafted silica preformed nanoparticles / H. Kaddami, J.P. Pascault, J.F. Gerard // Polym. Eng. Sci. – 2004. – Vol. 44. – P. 1231–1239.
 164. Мартынюк И.С. Кинетические закономерности образования органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера / И.С. Мартынюк, Т.Т. Алексеева // Полімерний журнал. – 2013. – Т. 35. – С. 171–178.
 165. Цебриенко Т.В. Гибридные полимерные системы на основе Ti-содержащих ВПС / Т.В. Цебриенко // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014". – Харків, 2014. – С. 290.
 166. Tsebrienko T.V. Thermal properties of organic-inorganic IPNs based on crosslinked polyurethane, polyhydroxyethylmethacrylate and poly(titanium oxide) / T.V. Tsebrienko // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials – 2014". – Yaremche–Lviv, 2014. – P. 438.
 167. Взаимопроникающие органо-неорганические сетки на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида / Т.Т. Алексеева, Т.В. Цебриенко, Н.В. Бабкина [и др.]// Третья международная конференция стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем". – Россия, Суздаль, 2014. – С. 184–185.
 168. Babkina N.B. Hybrid materials based on interpenetrating organic-inorganic polymer networks / N.B. Babkina, T.T. Alekseeva, T.V. Tsebrienko, N.V. Yarovaya // the 3th CEEP workshop on Polymer Science. – Romania, Iasi, 2015. – P. 71.
 169. Цебриенко Т.В. Вплив політитаноксиду, одержаного золь-гель методом, на теплофізичні властивості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток / Т.В. Цебриенко, Н.В. Ярова, Т.Т. Алексеева // Вопр. химии и хим. технологии. – 2017. – Т. 111, № 2. – С. 86–91.

170. Ященко Л.Н. Термические свойства органо-неорганических ВПС на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полтитаноксида, полученного золь-гель методом / Л.Н. Ященко, Т.Т. Алексеева, Т.В. Цебриенко // Украинский химический журнал. – 2016. – Т. 82, № 5. – С. 71–78.
171. Бабкина Н.В. Вязкоупругие свойства органо-неорганических ВПС на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полтитаноксида, полученного золь-гель методом / Н.В. Бабкина, Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева // Полімерний журнал. – 2016. – Т. 38, № 4. – С. 288–296.
172. Polymer Blends / Ed. by Paul D., Newman S. – N. York: Acad. Press, 1979. – 52 p.
173. Wunderlich B. Thermal Analysis of Polymeric Materials / B. Wunderlich. – Berlin: Springer.– 2005. – 907 p.
174. Beckman E.J. Estimation of the interfacial fraction in partially miscible polymer blends from differential scanning calorimetry measurements / E.J. Beckman, F.E. Karasz, P.S. Porter, W.J. McKnight // Macromol. – 1988. – Vol. 21, No. 4. – P. 1193–1199.
175. Endo Y. Synthesis of poly[methyl methacrylate)-co-acrylamide] modified by titanium-triisopropoxide and their thermal stability / Y. Endo, M. Kawagushi, T. Kato // Polymer. – 2002. – Vol. 49. – P. 3863–3872.
176. Synthesis and properties of nanosilica-reinforced polyurethane for grouting / X. J. Xiang, J. W. Qian, W. Y. Yang [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. 2006. – Vol. 100. – P. 4333–4337.
177. Chatterjee A. Properties improvement of PMMA using nano TiO₂ / A. Chatterjee // J. Appl. Polym. Sci. – 2010. – Vol. 118. – P. 2890–2897.
178. Tsebrienko T.V. Influence of poly(titanium oxide) on the kinetic of the formation, viscoelastic and optical properties of the interpenetrating polymer networks / T.V. Tsebrienko, T.T. Alekseeva, N.V. Babkina, N.V. Yarovaya // Intern. J. Advanced Engineering, Management and Science. – 2017. – Vol. 3, No. 3. – P. 226–232.
179. Алексеева Т.Т. Титансодержащие ВПС на основе полиуретана и

- полигидроксиэтилметакрилата / Т.Т. Алексеева, Т.В. Цебриенко, Н.В. Бабкина, Л.Н. Ященко // Четвертая международная конференция стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем". – Армения, Ереван, 2016. – С. 46.
180. The organic-inorganic interpenetrating polymer networks: the kinetics of formation, thermal and relaxation properties/ Т.Т. Alekseeva, Т.В. Tsebrienko, N.V. Babkina [et al.] // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials – 2016". – Lviv, 2017. – P. 631.
 181. Characterization of poly(2-hydroxyethylmethacrylate-silica) hybrid materials with different silica contents / S. Li, A. Shah, A. J. Hsieh [et al.] // Polymer. – 2007. – Vol. 48, No. 14. – P. 3982–3989.
 182. Липатов Ю.С. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк. – К.: Наук. думка, 1982. – 296 с.
 183. Штомпель В.И. Структура линейных полиуретанов / В.И. Штомпель, Ю.Ю. Керча. – К.: Наук. думка, 2008. – 246 с.
 184. Laser imprinting of 3D structures in gel-based titanium oxide organic-inorganic hybrids / E. Fadeeva, J. Koch, B. Chichkov [et al.] // Appl. Phys. A.– 2006. – Vol. 84. – P. 27–33.
 185. Photo-induced refraction of nanoparticulate organic-inorganic TiO₂-pHEMA hybrids / A. Uklein, P.Gorbovyi, M. Traore [et al.] // Optical Materials Express. – 2013. – Vol. 5. – P. 533–545.
 186. Цебриенко Т.В. Гибридные полимеры на основе полтитаноксида, полученного золь-гель методом в различных средах / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева, Л.Н. Ященко // VIII Відкрита Українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук. – Киев, 2016. – С. 97–98.
 187. Tsebrienko T.V. Effect of the medium of poly(titanium oxide) formation on the properties of organic-inorganic interpenetrating polymer networks / T.V. Tsebrienko, T.T. Alekseeva, N.V. Babkina // International Conference on

Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI). – Yaremche, 2017. – P. 99.

188. Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization / V. da Silva, L. dos Santos, S. M. Subda [et al.] // Polym. Bull. – 2013. – Vol. 70. – 1819–1833.
189. Preparation of photocurable silica-titania hybrid coatings by an anhydrous sol-gel process / Z. Altıntas, E. C. Akmac, M. V. Kahraman [et al.] // J Sol-Gel Sci. Technol. – 2011. – Vol. 58. – 612–618.
190. Ященко Л.Н. Термические свойства модифицированных эпоксиуретанов / Л.Н. Ященко, Т.Т. Тодосийчук, К.В. Запунная [и др.] // Полімерний журнал– 2007. – Т. 29, № 4. – С. 253–258.

ДОДАТОК

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Цебрієнко Т.В. Вплив політитаноксиду, одержаного золь-гель методом, на теплофізичні властивості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток / Т.В. Цебрієнко, Н.В. Ярова, Т.Т. Алексеева // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2017. – Т. 111, № 2. – С. 86–91.
2. Tsebrienko T.V. Influence of poly(titanium oxide) on the kinetic of the formation, viscoelastic and optical properties of the interpenetrating polymer networks / T.V. Tsebrienko, T.T. Alekseeva, N.V. Babkina, N.V. Yarovaya // *Intern. J. Advanced Engineering, Management and Science.* – 2017. – Vol. 3, No. 3. – P. 226–232.
3. Бабкина Н.В. Вязкоупругие свойства органо-неорганических ВПС на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом / Н.В. Бабкина, Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева // *Полімерний журнал.* – 2016. – Т. 38, № 4. – С. 288–296.
4. Цебриенко Т.В. ИК-спектральное исследование гелей полититаноксида и гибридного полиуретана / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева, Г.Я Менжерес, С.Н. Остапук // *Украинский химический журнал.* – 2016. – Т. 82, № 10. – С. 96–108.
5. Яценко Л.Н. Термические свойства органо-неорганических ВПС на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом / Л.Н. Яценко, Т.Т. Алексеева, Т.В. Цебриенко // *Украинский химический журнал.* – 2016. – Т. 82, № 5. – С. 71–78.
6. Цебриенко Т.В. Кинетика образования органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток в присутствии полититаноксида, полученного золь-гель методом / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева // *Полімерний журнал.* – 2016. – Т. 38, № 2. – С. 158–167.
7. Цебриенко Т.В. Особенности кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева // *Полімерний журнал.* – 2016. – Т. 38, № 1. – С. 47–55.

8. Цебриенко Т.В. Гибридные полимерные системы на основе Ti-содержащих ВПС / Т.В. Цебриенко // VI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2014". – Харків, 2014. – С. 290 . (очна участь у конференції).

9. Tsebrienko T.V. Thermal properties of organic-inorganic IPNs based on crosslinked polyurethane, polyhydroxyethylmethacrylate and poly(titanium oxide) / T.V.Tsebrienko // International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials – 2014". – Yaremche–Lviv, 2014. – P. 438. (очна участь у конференції).

10. Взаимопроникающие органо-неорганические сетки на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида / Т.Т. Алексеева, Т.В. Цебриенко, Н.В. Бабкина, Н.В. Яровая, И.С. Мартынюк // Третья международная конференция стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем". – Россия, Суздаль, 2014. – С. 184–185. (дистанційна участь у конференції).

11. Babkina N.B. Hybrid materials based on interpenetrating organic-inorganic polymer networks / N.B. Babkina, T.T. Alekseeva, T.V. Tsebrienko, N.V. Yarovaya // the 3th CEEPW workshop on Polymer Science. – Romania, Iasi, 2015. – P. 71. (дистанційна участь у конференції).

12. Цебриенко Т.В. Влияние полититаноксида на кинетику образования взаимопроникающих полимерных сеток / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева // VIII Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання - 2016". – Харків, 2016. – С. 199–200. (очна участь у конференції).

13. Цебриенко Т.В. Особенности фазового разделения в Ti-содержащих ВПС / Т.В. Цебриенко, Т.Д. Игнатова, Т.Т. Алексеева // XII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – Харків, 2016. – С. 62. (очна участь у конференції).

14. The organic-inorganic interpenetrating polymer networks: the kinetics of formation, thermal and relaxation properties / Т.Т. Alekseeva, T.V. Tsebrienko, N.V. Babkina, L.N. Yaschenko, N.V. Yarovaya // International research and practice

conference "Nanotechnology and nanomaterials – 2016". – Lviv, 2017. – P. 631. (очна участь у конференції).

15. Алексеева Т.Т. Титансодержащие ВПС на основе полиуретана и полигидроксиэтилметакрилата / Т.Т. Алексеева, Т.В. Цебриенко, Н.В. Бабкина, Л.Н. Ященко // Четвертая международная конференция стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем". – Армения, Ереван, 2016. – С. 46. (дистанційна участь у конференції).

16. Цебриенко Т.В. Гибридные полимеры на основе полтитаноксида, полученного золь-гель методом в различных средах / Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева, Л.Н. Ященко // VIII Відкрита Українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук. – Київ, 2016. – С. 97–98. (очна участь у конференції).

17. Tsebrienko T.V. Effect of the medium of poly(titanium oxide) formation on the properties of organic-inorganic interpenetrating polymer networks / T.V. Tsebrienko, T.T. Alekseeva, N.V. Babkina // International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XVI). – Yaremche, 2017. – P. 99. (очна участь у конференції).