

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК

**ЦЕБРІЄНКО Тамара Вікторівна**



УДК 675.043.8:678.02:661.882

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

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України.

**Науковий керівник** доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Алексєєва Тетяна Трохимівна**,  
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
провідний науковий співробітник відділу фізикохімії  
полімерів

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук  
**Заїченко Олександр Сергійович**,  
Національний університет «Львівська політехніка»,  
провідний науковий співробітник кафедри органічної хімії  
м. Львів

доктор хімічних наук, професор  
**Пуд Олександр Аркадійович**,  
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
завідувач відділу хімії функціональних матеріалів  
м. Київ

Захист відбудеться “11” жовтня 2017 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України за адресою: 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (м. Київ, Харківське шосе, 48).

Автореферат розісланий “    ” \_\_\_\_\_ 2017 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



І. М. Бей

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** 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 ( $(-\text{TiO}_2-)_n$ ), які отримані золь-гель методом, у порівнянні з  $\text{TiO}_2$ . Однак нестабільність гелів зумовлює необхідність отримання матеріалів, в яких  $(-\text{TiO}_2-)_n$  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.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** 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 нанокомпозитів 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.

**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:
- ∅ 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;
- ∅ розробка методів синтезу ВПС за наявності політитаноксиду, синтезованого золь-гель методом у середовищі ПОПГ або ГЕМА.
- ∅ 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;
- ∅ встановлення особливостей формування мікрофазової структури, в'язкопружних, теплофізичних та оптичних властивостей титанвмісних ВПС залежно від вмісту політитаноксиду і способу його отримання;
- ∅ визначення ефекту середовища формування політитаноксиду на кінетику утворення ОН ВПС, їхню мікрофазову структуру, в'язкопружні та теплофізичні властивості.

*Об'єкт дослідження* – створення функціональних матеріалів на основі титанвмісних ВПС.

*Предмет дослідження* – синтез ОН ВПС на основі сітчастого ПУ та ПГЕМА за наявності політитаноксиду, вивчення впливу вмісту політитаноксиду, способу його отримання та середовища формування на кінетичні параметри утворення ВПС, їхню структуру і властивості.

**Методи дослідження.** Кінетику утворення ОН ВПС вивчали методом диференційної калориметрії, а процес фазового поділу – методом світлорозсіяння. Методами інфрачервоної (ІЧ),  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії, піролітичної мас-спектрометрії (ПМС) і рідинної хроматографії досліджували гелі  $(-\text{TiO}_2-)_n$ . Для вивчення в'язкопружних властивостей ОН ВПС 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 розсіяння рентгенівських променів (МКРРП, ШКРРП), оптичні властивості вивчали методом спектрофотометрії. Також були проведені дослідження фізико-механічних властивостей отриманих ОН ВПС.

**Наукова новизна отриманих результатів** роботи 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  $\text{Ti}^{3+}$ -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  $\text{Ti}^{3+}$ -центрів при УФ-опроміненні ОН ВПС, дозволяє 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. У проведенні експериментальних досліджень та аналізі результатів брали участь к.х.н. Бабкіна Н.В. (ДМА), к.х.н. Ярова Н.В. (ДСК), к.х.н. Менжерес Г.Я. (ІЧС), к.х.н. Ігнатова Т.Д. (світлорозсіяння), к.х.н. Ященко Л.М. (ТГА), к.х.н. Бойко В.В. (ПМС), д.х.н. Штомпель В.І. (МКРРП, ШКРРП), к.х.н. Трачевський В.В. (ЯМР), м.н.с. Воронцова Л.О. (оптична мікроскопія, СЕМ), к.х.н. Кобріна Л.В. (спектрофотометрія), пров. інж. Бортницький В.І. (ПМС), пров. інж. Остапюк С.М. (ІЧС).

**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 3<sup>th</sup> SEEPN 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).

**Публікації.** Основний зміст дисертаційної роботи викладено в 17 опублікованих наукових працях, в тому числі у 7 статтях, 5 з яких у наукових фахових журналах, 10 тезах доповідей на міжнародних та українських конференціях.

**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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

### ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ПОЛІТИТАНОКСИДУ У РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Розглянуто особливості синтезу гелів політитаноксиду  $(-\text{TiO}_2-)_n$  реакцією гідроліз-конденсація в різних середовищах вихідних компонентів ВПС – ПОПГ (ММ 1000) і ГЕМА при варіюванні вихідної концентрації ізопропоксиду титану і мольного співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^1)_4/\text{H}_2\text{O}$ .

Синтезовані гелі отримані за різного вмісту  $(-\text{TiO}_2-)_n$  у ПОПГ (0,14; 0,56; 1,40; 2,80 % мас.), а також при варіюванні співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^1)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  і  $1/2$  моль. Отримані гелі політитаноксиду вакуумували за  $T = 85$  °С і  $P = 2$  мм рт.ст.

Утворення різних можливих структур політитаноксиду підтверджується методом ІЧ-спектроскопії (рис. 1, 2). Поява смуги за  $665$  і  $680$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$   $\text{Ti-O-Ti}$ -груп) вказує на утворення  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , а зменшення інтенсивності смуги за  $3470$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$   $\text{OH}$ -груп) і поява смуги за  $740$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$   $\text{CH}_2$ -груп) – на утворення  $\text{Ti}$ -вмісного ПОПГ (рис. 2). Збільшення інтенсивності смуги за  $1109$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$   $\text{C-O-C}$ -груп) може бути

пов'язано як з утворенням Тi-вмісного ПОПГ, так і з донорно-акцепторними взаємодіями між ПОПГ і атомом титану. Відомо [1, 2], що при співвідношенні  $Ti(OPr^i)_4/H_2O \geq 1$  переважно формується політитаноксид лінійної структури, а за мольного співвідношення  $Ti(OPr^i)_4/H_2O < 1$  – розгалужені структури.

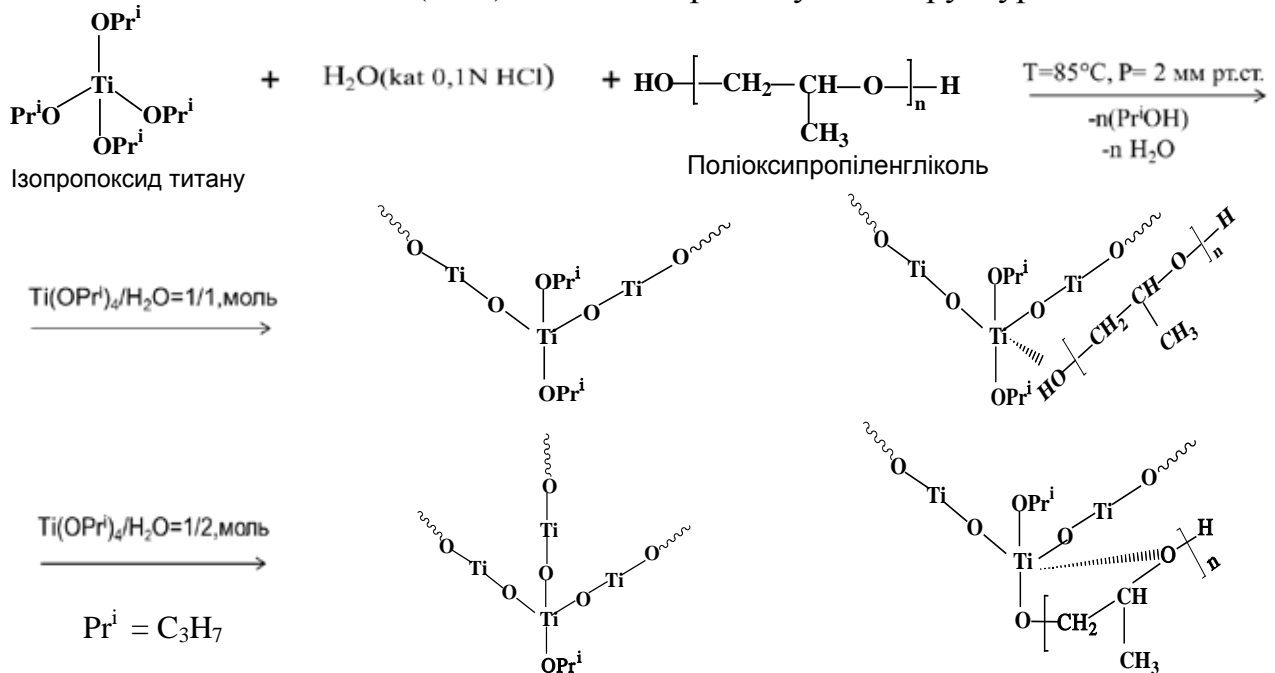


Рис. 1. Схема синтезу  $(-TiO_2-)_n$  у середовищі ПОПГ і його можливі структури

Методом піролітичної мас-спектрометрії встановлено, що  $Ti(OPr^i)_4$  повністю вступає в реакцію гідролізу-конденсації з утворенням  $(-TiO_2-)_n$ , на що вказує відсутність його іонних фрагментів з  $m/z = 224, 264, 269, 270$  у мас-спектрах гелів. Показано, що наявність у мас-спектрі гелю, отриманого за співвідношення  $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/1$  моль, іонних фрагментів непрогідролізованих алкоксидних груп, зв'язаних з атомом титану відносно спектра гелю, отриманого за співвідношення  $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/2$  моль, свідчить про більш повний перебіг гідролізу у разі більшої кількості води. Ступінь термодеструкції вищий для ПОПГ за наявності  $(-TiO_2-)_n$ , отриманого за співвідношення  $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/1$  моль, що пов'язано, вірогідно, з більшим ступенем його прищеплення до молекул поліетеру, ніж у випадку політитаноксиду, отриманого за співвідношення  $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/2$  моль (рис. 3).

Методом вискоєфективної рідинної хроматографії показано, що значення ММ для ПОПГ за наявності  $(-TiO_2-)_n$  збільшуються з підвищенням вмісту гелю політитаноксиду незалежно від мольного співвідношення  $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ . Криві молекулярно-масового розподілу (ММР) показують (рис. 4), що, на відміну від вихідного ПОПГ, основна молекулярна фракція для ПОПГ, що містить гелі політитаноксиду, проявляється у вигляді одного розширеного піка, який зсунутий в область більш високих значень ММ, що свідчить про часткове утворення титанвмісного ПОПГ.

1. Филд Р. Органическая химия титана. пер. с англ. / Р. Филд, П. Коув. – М.: Мир, 1969. – 261 с.
2. Effect of preparation of titania sol on the structure and properties of acrylic resin/titania hybrid materials / M. Xiong, S. Zhou, B. You [et al.] // J. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 42. – P. 3682–3694.





Методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії (рис. 7) показано зниження інтенсивності протонних сигналів алкоксидних груп ( $\text{OPr}^i$ ) в області 1,25 і 4,51 м.ч. у спектрі гелю  $(-\text{TiO}_2)_n$  у середовищі ГЕМА ( $\delta$ ) щодо спектра вихідного  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  ( $a$ ), що свідчить як про формування  $(-\text{TiO}_2)_n$ , так і про утворення  $\text{Ti}$ -вмісного ГЕМА. На останнє вказує поява в спектрі гелю протонного сигналу  $-\text{Ti}-\text{O}-\text{CH}_2-$  групи ( $h$ ) за 4,05 м.ч ( $\delta$ ). Збільшення інтенсивності сигналу за 4,88 м.ч. в спектрі гелю, який відповідає  $\text{OH}$ -групі ( $f$ ) відносно спектра вихідного ГЕМА ( $\delta$ ) вказує на наявність у політитаноксиді несконденсованих гідроксильних груп.

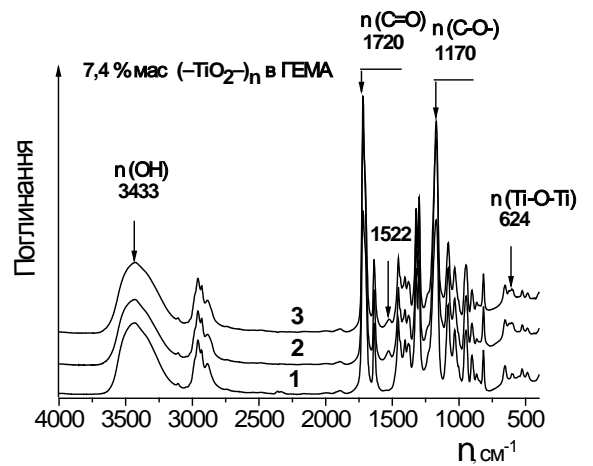


Рис.6. ІЧ-спектри: 1 – ГЕМА; гелів при  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ , моль: 2 – 1/1; 3 – 1/2

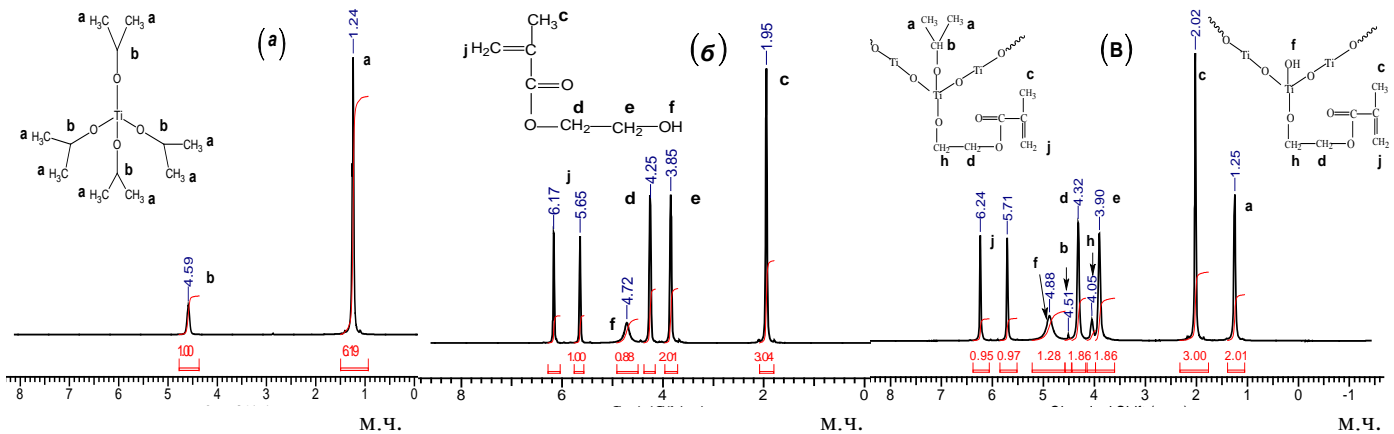


Рис. 7.  $^1\text{H}$  ЯМР спектри:  $a$  –  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ;  $\delta$  – ГЕМА;  $\epsilon$  – гель із вмістом  $(-\text{TiO}_2)_n$  у ГЕМА = 7,4 % мас. за співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  моль

## ВПЛИВ ПОЛІТИТАНОКСИДУ НА КІНЕТИКУ УТВОРЕННЯ І ФАЗОВИЙ ПОДІЛ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК

Синтезовано два ряди ОН ВПС на основі гелів політитаноксиду, сформованих у середовищі ПОПГ і ГЕМА при варіюванні вихідної концентрації  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  в ПОПГ або ГЕМА і мольного співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ . Одночасні ОН ВПС **першого ряду** (далі позначаються як ОНВ<sub>1</sub>) отримували поліконденсацією уретанової складової і радикальною полімеризацією ГЕМА. Синтез ПУ-складової здійснювали на основі макродіізоціанату (МДІ), отриманого при взаємодії ПОПГ, що містить гель  $(-\text{TiO}_2)_n$ , і 2,4-2,6-толуїлендіізоціанату (ТДІ) за мольного співвідношення 1/2. Триметилпропан (ТМП) використаний як зшивний агент. Фрагмент вузла зшивання ПУ наведений на рис. 8. До отриманої уретанової складової, що містить  $(-\text{TiO}_2)_n$ , додавали ГЕМА з попередньо розчиненим ініціатором радикальної полімеризації – 2,2-азо-біс-ізобутиронітрил (АІБН) ( $I = 0,025$  моль/л). Вихідні ВПС отримували на основі ПУ і ПГЕМА за відсутності політитаноксиду. Співвідношення ПУ/ПГЕМА у вихідних і ОН ВПС становило 70/30, 50/50, 30/70 % мас. Вихідні ВПС та ОН ВПС полімеризували за температури 60 °С (20 годин) і 100 °С (2,5 години).

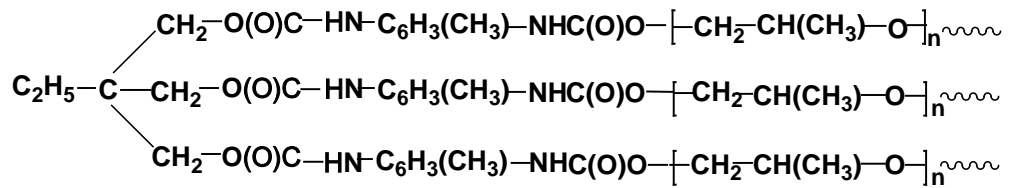


Рис. 8. Фрагмент вузла зшивання ПУ

Вивчення кінетики утворення ПУ за наявності  $(-\text{TiO}_2-)_n$  показало, що останній виступає як каталізатор реакції уретаноутворення, тому було можливо дослідити цим методом тільки кінетику полімеризації ГЕМА у складі ОН ВПС.

Приведена швидкість ( $W_{\text{пр}}$ ) утворення ПГЕМА в композиції з мінімальним вмістом  $(-\text{TiO}_2-)_n$  (0,06 % мас.) нижча відносно вихідної ВПС-1 за близьких значень часових кінетичних параметрів ( $t_{\text{max}}$ ,  $t_a$ ) (табл. 1). Збільшення вмісту політитаноксиду у складі ОН ВПС антибатно позначається на значенні  $W_{\text{пр}}$  утворення ПГЕМА при зменшенні значень  $a_a$  майже у 2 рази і збільшенні часу початку автоприскорення. При цьому максимуми залежності  $W_{\text{пр}}$  утворення ПГЕМА від часу розширюються і зсуваються в більш пізню часову область відносно вихідних ВПС-1 і ПГЕМА (табл. 1).

Таблиця 1

**Кінетичні параметри утворення ПГЕМА в ВПС і 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.	Склад ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ , % мас.	$a_a$	$t_a$ , хв	$W_{\text{max}} \cdot 10^2$ , хв <sup>-1</sup>	$t_{\text{max}}$ , хв
ПГЕМА	–	0/100,00/0	0,110	20	2,50	28
ВПС-1	–	70,00/30,00/0	0,010	36	11,60	49
ОНВ <sub>1</sub> -1	0,14	69,96/29,98/0,06	0,030	39	9,20	51
ОНВ <sub>1</sub> -2	0,56	69,83/29,90/0,27	0,021	40	4,80	56
ОНВ <sub>1</sub> -3	1,40	69,55/29,78/0,67	0,021	41	3,33	66
ОНВ <sub>1</sub> -4	2,80	69,08/29,58/1,34	0,016	46	1,05	70

$a_a$  – конверсія мономеру в момент початку автоприскорення;  $t_a$  – час початку автоприскорення;  $W_{\text{max}}$  – максимальне значення  $W_{\text{пр}}$ ;  $t_{\text{max}}$  – час досягнення максимуму  $W_{\text{пр}}$

Значне зниження швидкості полімеризації ГЕМА при збільшенні вмісту  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , ймовірно, пов'язано з посиленням впливу ефекту "клітки" за рахунок значного підвищення в'язкості реакційного середовища. Останнє викликано тим, що утворення ПГЕМА відбувається в середовищі високов'язкої уретанової складової ( $\alpha$  NCO-груп = 0,65–0,75), а також можливим формуванням комплексних сполук у результаті взаємодії атома Ti з C=O-групою ГЕМА.

Закономірності утворення ПГЕМА в ОН ВПС складу ПУ/ПГЕМА 70/30 % мас. за наявності  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , синтезованого за мольного співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ , зберігаються аналогічно ряду ОН ВПС, отриманого за наявності політитаноксиду, синтезованого за співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  моль (рис. 9). Однак значення  $W_{\text{max}}$  утворення ПГЕМА зростають (у 1,7–1,8 рази) за вмісту  $(-\text{TiO}_2-)_n$  в ПОПГ = 0,56–1,40 % мас. відносно попереднього ряду.

Як видно з експериментальних даних (рис. 10), збільшення вмісту ПУ-складової антибатно позначається на приведеній швидкості утворення ПГЕМА-складової в ОН ВПС, а максимуми залежності  $W_{\text{пр}}$  утворення ПГЕМА від часу розширюються і зсуваються в більш пізню часову область. Виявлено, що на швидкість утворення ПГЕМА-складової впливає вміст ПУ-складової, збільшення якого у складі ОН ВПС уповільнює радикальну полімеризацію внаслідок зростання в'язкості реакційного середовища і, вірогідно, посилення впливу ефекту "клітки".

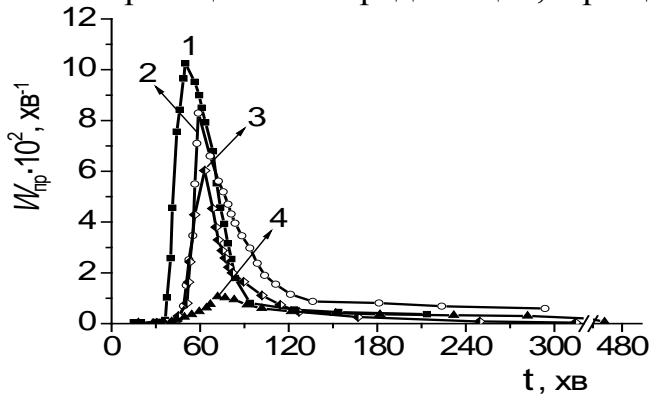


Рис. 9. Залежність  $W_{\text{пр}}$  утворення ПГЕМА від  $t$  в ОН ВПС складу ПУ/ПГЕМА 70/30 % мас. при  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$  моль та варіюванні вмісту  $(-\text{TiO}_2-)_n$  у ПОПГ, % мас.: 1 – 0,14; 2 – 0,56; 3 – 1,40; 4 – 2,80

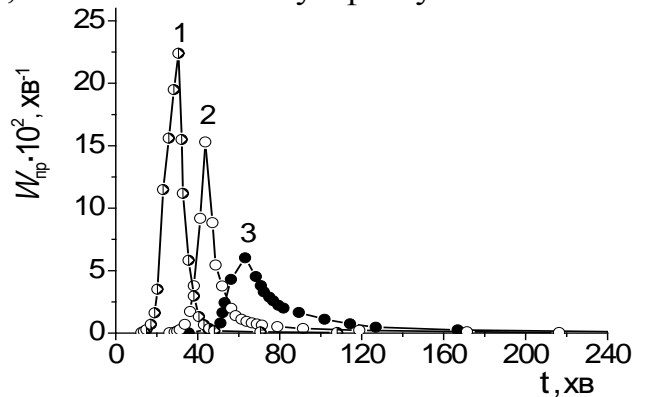


Рис. 10. Залежність  $W_{\text{пр}}$  утворення ПГЕМА від  $t$  в ОН ВПС, отриманих при вмісті 1,40 % мас.  $(-\text{TiO}_2-)_n$  в ПОПГ і  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$  моль та при варіюванні співвідношення ПУ/ПГЕМА, % мас.: 1 – 30/70; 2 – 50/50; 3 – 70/30

У зв'язку з тим, що реакції утворення складових ОН ВПС супроводжуються фазовим поділом (ФП), методом світлорозсіювання досліджено цей процес. Встановлено, що ФП в ОН ВПС залежить від кінетики утворення ПГЕМА-складової і відбувається за механізмом спінодального розпаду. При цьому швидкість ФП в ОН ВПС залежить від співвідношення ПУ/ПГЕМА, вмісту  $(-\text{TiO}_2-)_n$  та топології його структури. При збільшенні вмісту в реакційній суміші як  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , так і ПУ-складової, швидкість ФП знижується і збільшується час початку цього процесу ( $t_{\text{фп}}$ ) (табл. 2). Для деяких ОН ВПС зміна інтенсивності світлорозсіювання не спостерігалася за час експерименту, що свідчить про підвищену сумісність компонентів у цих системах.

Таблиця 2

Параметри фазового поділу у ВПС і ОН ВПС

Зразок	Вміст $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ, % мас.	Співвідн. $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ , моль	Склад ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ , % мас.	$a_{\text{фп}}$	$t_{\text{фп}}$ , хв	$2R(q) \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$
ВПС-2	–	–	50,00/50,00/0	0,003	15,0	4,07
ОНВ <sub>1</sub> -5	0,14	1/1	49,98/49,98/0,04	–	18,0	3,40
ОНВ <sub>1</sub> -6	1,40	1/1	49,80/49,80/0,40		*	
ОНВ <sub>1</sub> -7	1,40	1/2	49,80/49,80/0,40	0,006	26,0	1,22
ОНВ <sub>1</sub> -3	1,40	1/1	69,55/29,78/0,67		*	
ОНВ <sub>1</sub> -8	1,40	1/1	29,92/69,80/0,28	0,015	25,0	2,42

\* – ФП не відбувається за час експерименту;  $a_{\text{фп}}$  – ступінь конверсії ГЕМА на момент початку ФП;  $2R(q)$  – фактор підсилення, який характеризує швидкість наростання флуктацій концентрацій при ФП

При порівнянні впливу структури  $(-\text{TiO}_2-)_n$  на перебіг ФП при утворенні ОН ВПС сталого складу видно, що для систем, отриманих за співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}=1/1$  моль, час початку фазового поділу збільшується, а його швидкість зменшується. Можливо, причиною такого ефекту є те, що за співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  моль утворюється  $(-\text{TiO}_2-)_n$  з наявністю непрогідролізованих алкоксидних груп, які можуть вступати в обмінні реакції з ОН-групами ГЕМА в процесі формування ОН ВПС, що приводить до зростання сумісності в системі. Результати дослідження процесу ФП в ВПС і ОН ВПС підтверджуються даними оптичної мікроскопії (рис. 11).

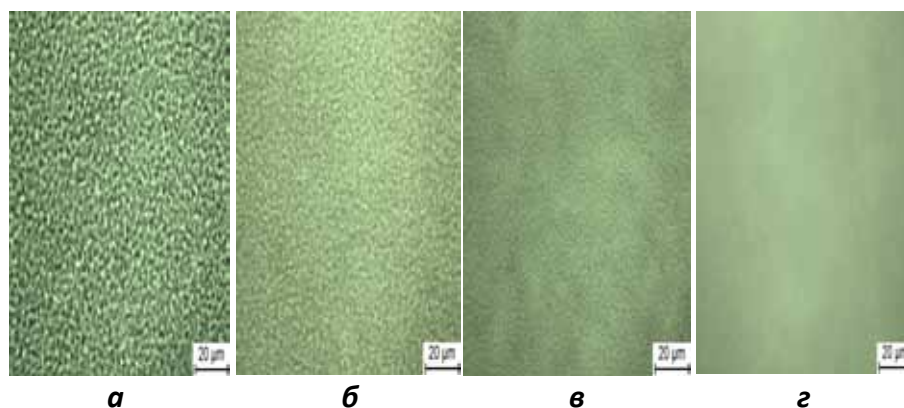


Рис. 11. Мікрофотографії ВПС складу ПУ/ПГЕМА 50/50 % мас. (а) та ОН ВПС (б-г), які містять  $(-\text{TiO}_2-)_n$  0,04 (б) та 0,40 % мас. (в, г) за співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$  1/2 (б, в) та 1/1 моль (г)

Для вивчення кінетики утворення ПГЕМА в ОН ВПС за наявності політитаноксиду, синтезованого в середовищі ГЕМА, були отримані та досліджені гібридні полігідроксietилметакрилат/політитаноксид (ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ ). Гібридні ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$  композиції отримані *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, та ініціатора радикальної полімеризації АІБН ( $I = 0,025$  моль/л).

Для формування ОН ВПС **другого ряду** (далі позначаються як ОНВ<sub>2</sub>) до уретанового преполімеру (отриманого за тією ж методикою, яка була наведена для синтезу ОН ВПС **першого ряду**, але за відсутності політитаноксиду) був доданий ГЕМА, який містить гель  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , синтезований за мольного співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  чи  $1/2$ , та ініціатор радикальної полімеризації АІБН ( $I = 0,025$  моль/л). Співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА в ОН ВПС становило 30/70 % мас. Зразки полімеризували за температури 60 °С (20 годин) і 100 °С (2,5 години).

Отримані кінетичні дані показали, що як у гібридних ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$  композиціях, так і в ОН ВПС швидкість утворення ПГЕМА зменшується зі збільшенням вмісту політитаноксиду, а також збільшується час досягнення максимуму  $W_{\text{пр}}$  утворення ПГЕМА (табл. 3, рис. 12). Крім того, значення  $W_{\text{max}}$  утворення гібридного ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$  з мінімальним вмістом  $(-\text{TiO}_2-)_n$  у 5 разів нижче, ніж для вихідного ПГЕМА.

Значне зниження швидкості утворення ПГЕМА в складі ОН ВПС відносно ПГЕМА у вихідній ВПС-3, вірогідно, пов'язано з посиленням впливу ефекту "клітки" внаслідок прищеплення політитаноксиду до ГЕМА, що позначається на зниженні константи розкладу та ефективності ініціювання.

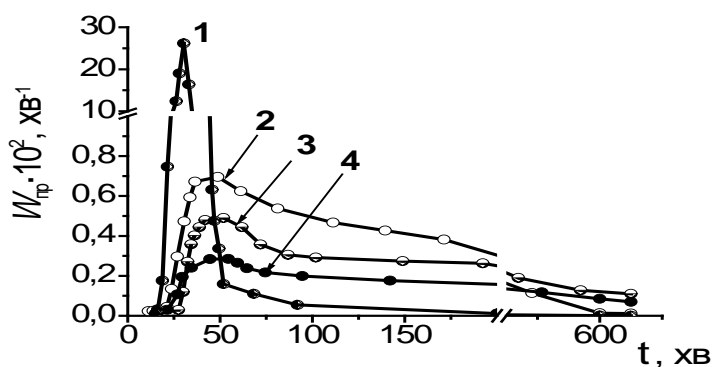


Рис. 12. Залежність  $W_{\text{пр}}$  утворення ПГЕМА від  $t$  в ВПС-3 (1) та в ОН ВПС: ОНВ<sub>2</sub>-1 (2), ОНВ<sub>2</sub>-2 (3) ОНВ<sub>2</sub>-3 (4). Склад зразків наведено у табл. 3

Таблиця 3

**Кінетичні параметри утворення ПГЕМА в гібридних композиціях, ВПС та 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 ГЕМА, % мас.	Склад ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2)_n$ , % мас.	$a_a$	$t_a$ , хв	$W_{\text{max}} \times 10^2$ , $\text{ХВ}^{-1}$	$t_{\text{max}}$ , хв
ПГЕМА	–	0/100,00/0	0,110	20	2,50	28
ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2)_n$ -1	3,8	0/96,20/3,80	0,042	23	0,50	32
ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2)_n$ -2	5,1	0/94,90/5,10	0,040	24	0,40	41
ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2)_n$ -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 <sub>2</sub> -1	3,8	29,30/68,26/2,44	0,012	23	0,70	49
ОНВ <sub>2</sub> -2	5,1	29,05/67,73/3,22	0,010	30	0,50	52
ОНВ <sub>2</sub> -3	7,4	28,60/66,75/4,65	0,009	32	0,30	55

**МІКРОФАЗОВА СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ  
ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК,  
ЩО МІСТЯТЬ ПОЛІТИТАНОКСИД**

Розглянуто в'язкопружні властивості ОН ВПС **першого ряду** за наявності гелів  $(-\text{TiO}_2)_n$ , сформованих у середовищі ПОПГ, при варіюванні його вмісту і мольного співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ . Аналіз в'язкопружних характеристик показує, що фазова структура ОН ВПС відрізняється від фазової структури вихідної ВПС та істотно залежить від кінетики утворення ПГЕМА-складової і вмісту  $(-\text{TiO}_2)_n$ . Виявлено, що підвищення вмісту політитаноксиду в ОН ВПС, отриманого за співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  та  $1/2$  моль, приводить до появи у двофазовій системі одного широкого релаксаційного переходу. Наявність більш вираженого максимуму тангенса механічних втрат ( $\text{tg}\delta$ ) для зразків з вмістом 0,67 і 1,34 % мас.  $(-\text{TiO}_2)_n$ , отриманого за співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  моль, свідчить про більш високий рівень сумісності в системі, на відміну від ОН ВПС, того ж складу, але за наявності  $(-\text{TiO}_2)_n$  з розгалуженою структурою (рис. 13). При збільшенні вмісту  $(-\text{TiO}_2)_n$  в ОН ВПС спостерігається підвищення ефективного значення  $M_c$ , що вказує на формування більш дефектної полімерної сітки за його наявності (табл. 4).

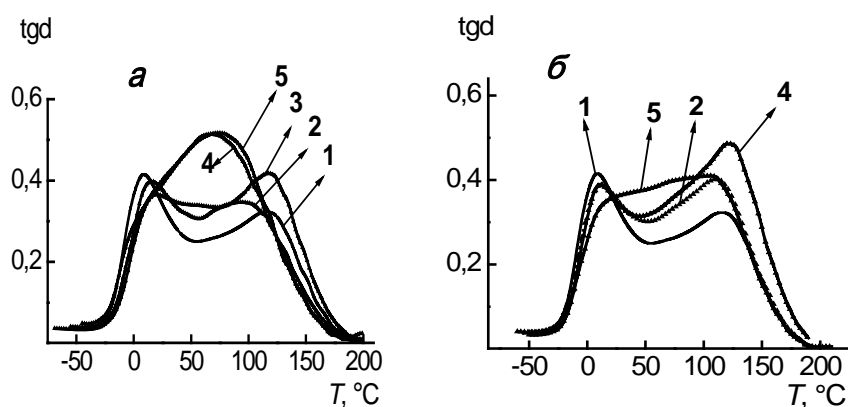


Рис. 13. Температурні залежності  $\text{tg}\delta$  для ВПС-1 (1) та ОН ВПС з вмістом  $(-\text{TiO}_2)_n$ , отриманого за мольного співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  (а) і  $1/2$  (б): 0,06 (2); 0,27 (3); 0,67 (4) і 1,34 (5) % мас.

Таблиця 4

**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 $(-\text{TiO}_2)_n$ в ПОПГ, % мас.	Склад 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 <sub>1</sub> -1	0,14	69,96/29,98/0,06	14	0,40	95	0,34	4350
ОНВ <sub>1</sub> -2	0,56	69,83/29,90/0,27	16	0,36	117	0,42	6500
ОНВ <sub>1</sub> -3	1,40	69,55/29,78/0,67	5(плече)	0,36	70	0,51	7700
ОНВ <sub>1</sub> -4	2,80	69,08/29,58/1,34	9(плече)	0,34	74	0,52	7200

Тут і надалі:  $T_{g1,2}$  – температура склування ПУ- та ПГЕМА- складових;  $M_c$  – молекулярна маса відрізків ланцюгів між вузлами зшивання

Дослідження методом ДСК підтвердили, що ОН ВПС є двофазовими системами, в яких крім утворення фаз з практично чистих компонентів наявна міжфазна область (МФО). Інкремент теплоємності ( $\Delta C_p$ ) як фази ПУ, так і ПГЕМА зменшується при збільшенні вмісту  $(-\text{TiO}_2)_n$  в ОН ВПС щодо вихідних компонентів, що вказує на збільшення жорсткості в цих системах. Розрахунок величини МФО за спрощеним наближенням Фріда показав, що при збільшенні вмісту неорганічної складової підвищується частка міжфазної області в ОН ВПС. Крім того, частка МФО дещо вища в ОН ВПС з  $(-\text{TiO}_2)_n$ , отриманим за співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  моль, що вказує на більш високий рівень фазової сумісності компонентів системи відносно ОН ВПС з  $(-\text{TiO}_2)_n$ , отриманого за співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$  моль.

Результати ТГА показали, що при однаковому складі ОН ВПС наявність політитаноксиду, отриманого за співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  моль, підвищує його температуру деструкції за 50 %-вої втрати маси на  $15^\circ\text{C}$ , а за 80 %-вої – на  $18^\circ\text{C}$  щодо вихідної ВПС. Наявність  $(-\text{TiO}_2)_n$ , сформованого за співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$  моль, меншою мірою позначається на стійкості до термоокиснювальної деструкції. Політитаноксид лінійної структури сприяє більш ефективному антиоксидантному захисту полімерної матриці, на що вказує також підвищений вміст коксового залишку у зразку.

Вивчено вплив політитаноксиду, сформованого в середовищі ГЕМА, на в'язкопружні властивості синтезованих ОН ВПС (другий ряд). Виявлено, що для цього ряду ОН ВПС наявність неорганічного компонента практично не змінює

температуру склування ПГЕМА-складової, і не впливає на положення релаксаційного переходу, який відповідає ПУ фазі (табл. 5), що свідчить про відсутність компатибілізації в цій полімерній системі. Однак, зі збільшенням вмісту  $(-\text{TiO}_2-)_n$  спостерігається зменшення висоти максимуму  $\text{tg}\delta$  ПГЕМА-складової (рис. 14а) і підвищення модуля пружності в області високоеластичного стану, а також зменшення розрахункового значення  $M_c$ . Ці зміни можна пояснити підвищенням густини зшивання ОН ВПС внаслідок прищеплення  $(-\text{TiO}_2-)_n$  до макроланцюгів ПГЕМА.

Таблиця 5

## В'язкопружні властивості ВПС та ОН ВПС

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

Порівняння залежностей  $\text{tg}\delta$  ( $T$ ) для зразків ОНВ<sub>2</sub>-3 і ОНВ<sub>2</sub>-4 (рис. 14б) з однаковим вмістом політитаноксиду, але отриманих за різного мольного співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ , показало, що топологія політитаноксиду впливає на фазову структуру ОН ВПС. Про це свідчить зміна параметрів релаксаційних переходів, які відповідають ПГЕМА фазі, і двократне зменшення значення  $M_c$  для ОНВ<sub>2</sub>-4 відносно ОНВ<sub>2</sub>-3 (табл. 5).

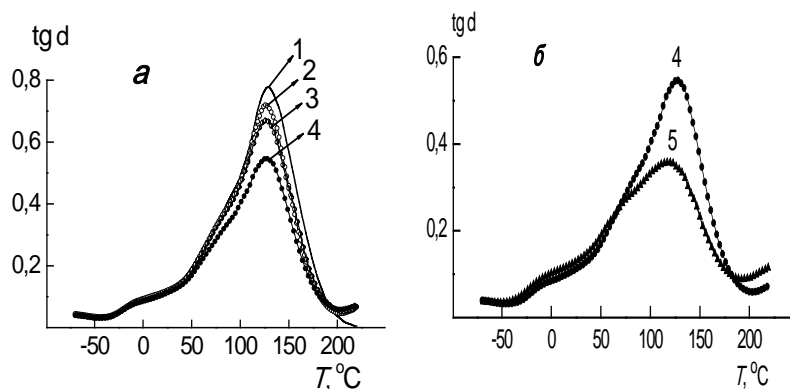


Рис. 14. Температурна залежність  $\text{tg}\delta$  для ВПС-3 (1); ОНВ<sub>2</sub>-1 (2); ОНВ<sub>2</sub>-2 (3); ОНВ<sub>2</sub>-3 (4); ОНВ<sub>2</sub>-4 (5). Склад зразків наведено у табл. 5

Вірогідно, лінійна структура  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , яка утворюється за співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  моль, сприяє зростанню кількості прищеплень і донорно-акцепторних зв'язків між атомом  $\text{Ti}$  і  $\text{C}=\text{O}$ -групою ГЕМА, що збільшує число полімерних сегментів із заблокованою рухливістю та приводить до зниження висоти  $\text{tg}\delta$  для ПГЕМА фази (рис. 14б, крива 5). У той же час, при розгалуженій структурі  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , яка отримана за співвідношення  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$  моль, число таких взаємодій, вірогідно, може бути обмежене через виникнення стеричних ускладнень та дефіциту алкоксидних груп.



За даними ширококутового розсіяння рентгенівських променів, отримані зразки ОН ВПС мають аморфну структуру, про що свідчить прояв інтенсивного аморфного гало, кутове положення ( $2\theta_m$ ) якого становить  $18,2^\circ$  (рис. 15). Крім інтенсивного аморфного гало за  $2\theta_m = 18,2^\circ$  на дифрактограмах зразків ВПС-3 та ОНВ<sub>2</sub>-1 наявний також менш інтенсивний дифузний дифракційний максимум за  $2\theta_m = 12,6^\circ$ , що характеризує ближній порядок при розміщенні у просторі іншого типу, ніж інтенсивне аморфне гало, міжвузлових молекулярних ланок ВПС-3 або бокових молекулярних відгалужень ОНВ<sub>2</sub>-1, сформованого за наявності політитаноксиду розгалуженої структури.

Прояв дифракційного максимуму дифузного типу з вершиною за  $2\theta_m \approx 30,6^\circ$  належить метакрилатовмісним полімерам і характеризує ближній порядок при трансляції в просторі міжвузлових метакрилатних фрагментів у ВПС та ОН ВПС. Цей максимум практично непомітний на дифрактограмі зразка ОНВ<sub>2</sub>-5, що містить політитаноксид, отриманий за співвідношення  $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/1$  моль.

Методом малокутового рентгенівського розсіяння вивчено особливості структури сформованих ОН ВПС при варіюванні вмісту і топології політитаноксиду. Дослідження мікрогетерогенності структури показало, що навіть мінімальний вміст  $(-TiO_2-)_n$  (2,44 % мас.) у складі зразків ОН ВПС незалежно від його топології приводить до збільшення інтенсивності розсіяння відносно вихідної ВПС-3 (табл. 6). Крім того, при збільшенні вмісту політитаноксиду в ОН ВПС (зразки ОНВ<sub>2</sub>-5, ОНВ<sub>2</sub>-6) відбувається підвищення контрасту електронної густини, а, відповідно, і рівня гетерогенності структури ( $Q'$ ) на нанорозмірному рівні (табл. 6, рис. 16а). Топологія політитаноксиду в ОН ВПС також впливає на рівень гетерогенності структури (табл. 6, рис. 16б). У профілі зразка ОНВ<sub>2</sub>-1, який містить  $(-TiO_2-)_n$ , отриманий за співвідношення  $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/2$  моль (на відміну від зразка ОНВ<sub>2</sub>-5), спостерігається зміна інтенсивності в інтервалі  $2\theta$  від  $0,58^\circ$  до  $1,50^\circ$  (рис. 16б, крива 3) у вигляді "плеча", яке характеризується наявністю інтерференційного максимуму за  $2\theta_m \approx 0,92^\circ$ . Цей максимум вказує на періодичність чергування в структурі одного з двох типів областей гетерогенності нанорозмірного типу, які відрізняються величиною локальної електронної густини. Крім того, розмір областей гетерогенності ( $l_p$ ) в об'ємі досліджуваних полімерів практично однаковий ( $l_p \approx 11,0 \pm 1,5$  нм (табл. 6)) за винятком ОНВ<sub>2</sub>-1, в об'ємі якого розміщення областей гетерогенності з різною величиною локальної електронної густини є упорядкованим, а в об'ємі зразків ВПС-3, ОНВ<sub>2</sub>-5, ОНВ<sub>2</sub>-6 і ОНВ<sub>2</sub>-2 розміщення областей гетерогенності нанорозмірного типу має стохастичний характер.

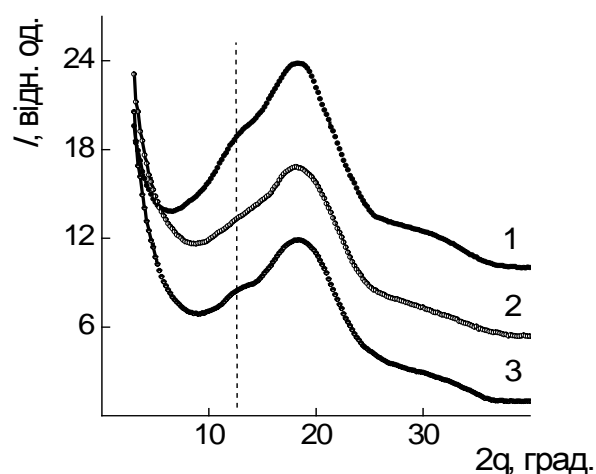


Рис. 15. Профілі інтенсивності ШКРРП: 1 – ВПС-3; 2 – ОНВ<sub>2</sub>-5; 3 – ОНВ<sub>2</sub>-1. Склад зразків наведено у табл. 6



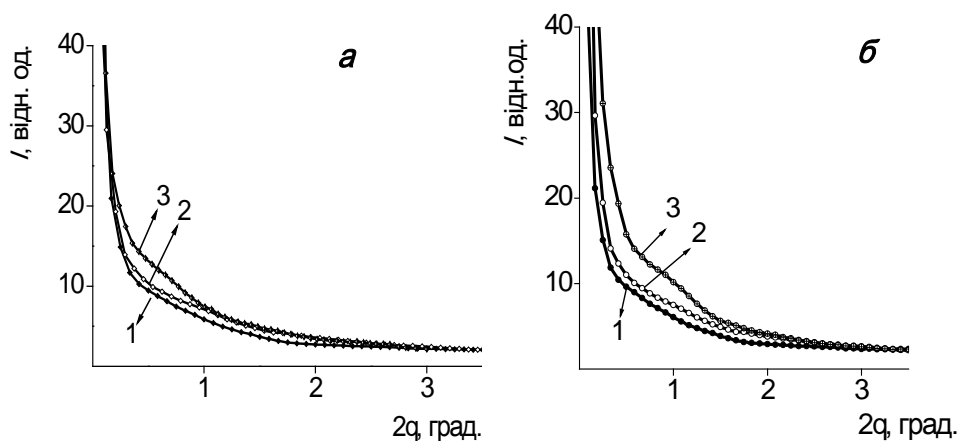


Рис. 16. Профілі інтенсивності МКРРП (а): 1 – ВПС-3; 2 – ОНВ<sub>2</sub>-5; 3 – ОНВ<sub>2</sub>-6; (б): 1 – ВПС-3; 2 – ОНВ<sub>2</sub>-5; 3 – ОНВ<sub>2</sub>-1. Склад зразків наведено у табл. 6

Таблиця 6

### Параметри мікрогетерогенної структури ВПС та ОН ВПС

Зразок	Вміст (-TiO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> в ГЕМА, % мас.	Співвідн. Ti(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O, моль	Склад ПУ/ПГЕМА/(-TiO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , % мас.	Q', відн. од.	l <sub>p</sub> , нм
ВПС-3	–	–	30,00/70,00/0	1,05	11,5
ОНВ <sub>2</sub> -5	3,8	1/1	29,30/68,26/2,44	1,25	12,0
ОНВ <sub>2</sub> -1	3,8	1/2	29,30/68,26/2,44	1,44	10,0
ОНВ <sub>2</sub> -6	5,1	1/1	29,05/67,73/3,22	1,58	11,5
ОНВ <sub>2</sub> -2	5,1	1/2	29,05/67,73/3,22	1,80	12,5

Простежено вплив політитаноксиду, утвореного в середовищі ГЕМА, на стійкість ОН ВПС до термоокиснювальної деструкції. Результати ТГА зразків цього ряду показують, що збільшення вмісту (-TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> підвищує термостійкість ОН ВПС (табл. 7). Вищу термостабільність демонструє ОН ВПС, що містить (-TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, отриманий за мольного співвідношення Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/2, на що вказує підвищення температури деструкції за 50%-вої втрати маси на 23 °С, а за 80 %-вої – на 39 °С відносно вихідної ВПС-3. Значення коксового залишку в ОН ВПС цього ряду перевищує розраховану кількість TiO<sub>2</sub> у зразках в 1,3–1,6 раза залежно від вмісту Ti-компонента.

Таблиця 7

### Дані термогравіметричного аналізу ВПС та ОН ВПС

Зразок	Вміст (-TiO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> в ГЕМА, % мас.	Співвідн. Ti(OPr <sup>i</sup> ) <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O, моль	Склад ПУ/ПГЕМА/(-TiO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , % мас.	Температура при втраті маси, °С			Кокс. залиш., %
				5 %	50%	80%	
ВПС-3	–	–	30,00/70,00/0	254	372	429	1,2
ОНВ <sub>2</sub> -6	5,1	1/1	29,05/67,73/3,22	170	390	439	3,2
ОНВ <sub>2</sub> -4	7,4	1/1	28,60/66,75/4,65	199	389	455	6,5
ОНВ <sub>2</sub> -3	7,4	1/2	28,60/66,75/4,65	215	395	468	7,2

Виявлено, що значення механічної міцності на розрив (s) для ОН ВПС, які містять (-TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, синтезований в середовищі ГЕМА, вище відносно вихідної ВПС-3. При цьому спостерігається екстремальна залежність змін значень s від вмісту політитаноксиду в ОН ВПС (рис. 17). Висока механічна міцність зразків ОН ВПС, що містять (-TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, зумовлена підвищеною густиною зшивання щодо вихідної

ВПС-3 внаслідок прищеплення  $(-\text{TiO}_2)_n$  до макроланцюгів ПГЕМА.

Виходячи з цільового призначення синтезованих орґано-неорґанічних композиційних матеріалів, які можуть стати базовими для оптичних приладів, а також у галузі фотоніки для тривимірного прототипування виробів і запису інформації під дією лазерного опромінення, досліджували їхню оптичну прозорість до та після УФ-опромінення. Показано, що до опромінення для всіх ОН ВПС коефіцієнти світлопропускання ( $T$ , %) за  $\lambda = 650$  нм близькі за значенням і перебувають у діапазоні 90,0–91,0 %, що вказує на їхню високу оптичну прозорість (рис. 18). Відомо [3], що під дією УФ-опромінення відбувається зворотний перехід  $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$  з утворенням  $\text{Ti}^{3+}$ -центрів, поява яких візуально супроводжується потемнінням поверхні, що опромінювалась (рис. 19). При цьому величина коефіцієнта світлопропускання за  $\lambda = 650$  нм для ОН ВПС знижується до 60,0 %  $(-\text{TiO}_2)_n$  з лінійною структурою) і до 48,0 %  $(-\text{TiO}_2)_n$  з розгалуженою структурою), тобто знижується оптична прозорість ОН ВПС (рис. 18). Отже, морфологія політитаноксиду в ОН ВПС впливає на ступінь УФ-індукованого потемніння композитів.

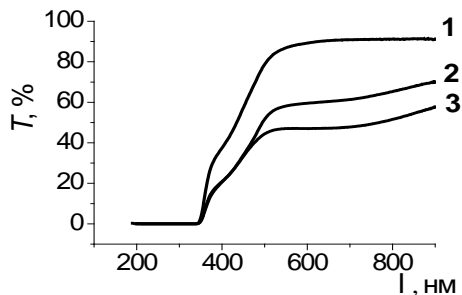


Рис. 18. Спектри пропускання ОН ВПС (ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2)_n = 28,60/66,75/4,65$ , % мас.) до (1) та після (2, 3) УФ-опромінення за  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ , моль: 1/1 (1, 2) та 1/2 (3)

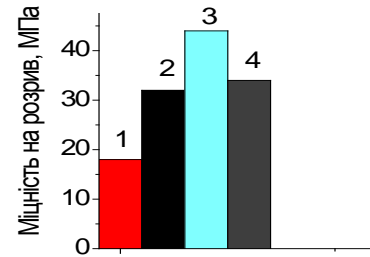


Рис. 17. Міцність на розрив: 1 – ВПС (ПУ/ПГЕМА 30/70 % мас.) і ОН ВПС, із вмістом  $(-\text{TiO}_2)_n$ , % мас.: 2 – 2,44; 3 – 3,22; 4 – 4,65 та  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  моль

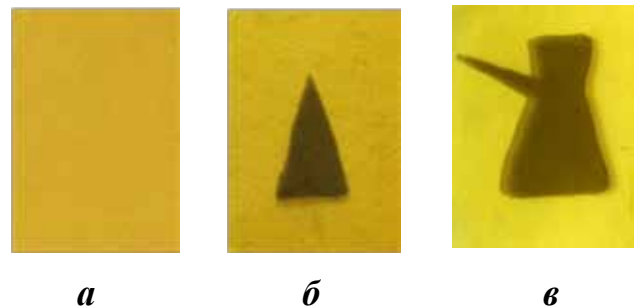


Рис. 19. Зразки ОН ВПС до (а) та після (б, в) УФ-опромінення: поверхня, яка була опромінена, стала темною

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

Вивчено кінетичні закономірності утворення та властивості ОН ВПС, які отримані за сталого співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2)_n$ , але синтез політитаноксиду відбувався в різних середовищах – ПОПГ і ГЕМА.

3. 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. – 2006. – Vol. 51. – P. 103–105.

Значення кінетичних параметрів утворення ПГЕМА-складової в ОН ВПС за наявності політитаноксиду, який отриманий в середовищі ПОПГ (зразок ОНВ<sub>1-9</sub>), близькі до таких параметрів, отриманих при утворенні ПГЕМА-складової у вихідній ВПС-2 (табл. 8). Проте, значення  $W_{\max}$  утворення ПГЕМА-складової за наявності політитаноксиду, сформованого в середовищі ГЕМА (зразок ОНВ<sub>2-7</sub>) знижується в 12 і 9 разів щодо ВПС-2 і ОНВ<sub>1-9</sub> відповідно (табл. 8, рис. 20). Це, ймовірно, пов'язано з тим, що  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , отриманий в середовищі ПОПГ, при формуванні уретанової композиції вбудовується в її матрицю та незначною мірою впливає на кінетику утворення ПГЕМА в ОН ВПС. У той же час  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , сформований у середовищі ГЕМА, в результаті утворення політитаноксид-оксоетилметакрилату ускладнює доступ радикалів, що ініціюють радикальну полімеризацію, до подвійних зв'язків у молекулах ГЕМА.

Таблиця 8

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. $\text{Ti}(\text{OR}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ , моль	Склад ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ , % мас.	$a_a$	$t_a$ , хв	$W_{\max} \cdot 10^2$ , $\text{XB}^{-1}$	$t_{\max}$ , хв
ВПС-2	–	–	–	50,0/50,0/0	0,013	24	20,00	38
ОНВ <sub>1-9</sub>	1,40	–	1/2	49,8/49,8/0,4	0,013	31	15,30	44
ОНВ <sub>2-7</sub>	–	0,95	1/2	49,8/49,8/0,4	0,020	27	1,70	48

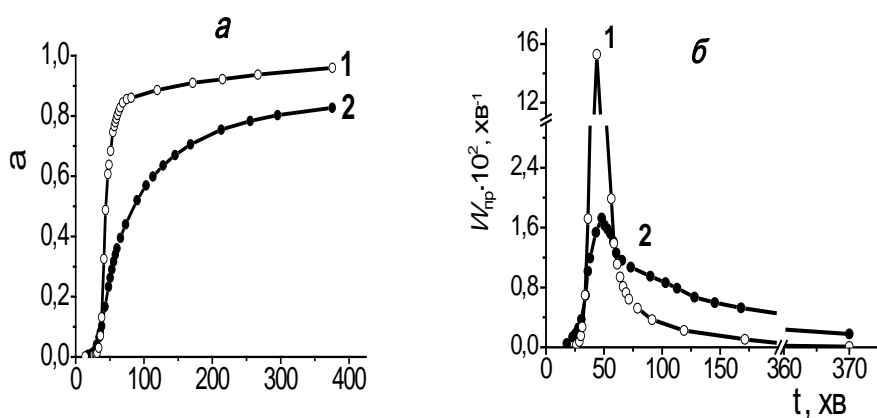


Рис. 20. Кінетичні криві утворення (а) та залежність  $W_{\text{пр}}$  утворення ПГЕМА від  $t$  (б) в ОН ВПС: 1 – ОНВ<sub>1-9</sub>; 2 – ОНВ<sub>2-7</sub>. Склад зразків наведено у табл. 8

Для вивчення впливу неорганічної складової на структуру ОН ВПС проведено порівняльний аналіз їхніх в'язкопружних характеристик. Методом ДМА показано, що вплив середовища формування  $(-\text{TiO}_2-)_n$  позначається на ефективних значеннях  $M_c$  для зразків ОН ВПС щодо вихідної ВПС-2 (табл. 9). Крім того, для ОН ВПС за наявності політитаноксиду, отриманого в середовищі ПОПГ, спостерігається підвищення значення  $T_g$  для ПГЕМА складової (особливо при розгалуженій структурі політитаноксиду), що свідчить про більш виражений фазовий поділ відносно як вихідної ВПС-2, так і ОН ВПС, що містять  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , синтезований в середовищі ГЕМА (рис. 21). У той же час, при формуванні політитаноксиду в середовищі ГЕМА утворюються ВПС з вищою ефективною густиною зшивання, що, ймовірно, зумовлено прищепленням  $(-\text{TiO}_2-)_n$  до ГЕМА.

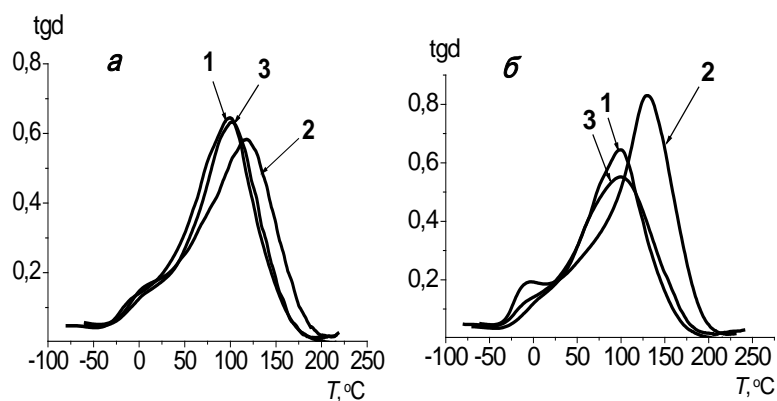


Рис. 21. Температурна залежність  $\text{tg}\delta$  для ВПС-2 (1) та ОН ВПС з вмістом політитаноксиду, при співвідношенні  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1$  моль (а): ОНВ<sub>1</sub>-10 (2); ОНВ<sub>2</sub>-8 (3) та  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$  моль (б): ОНВ<sub>1</sub>-9 (2); ОНВ<sub>2</sub>-7 (3). Склад зразків наведено у табл. 9

Таблиця 9

### 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	Склад ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ , % мас.	$T_{g1}$ , °C	$\text{tg}\delta_{\text{max1}}$	$T_{g2}$ , °C	$\text{tg}\delta_{\text{max2}}$	$M_c$
ВПС-2	–	–	–	50,0/50,0/0	-8 (плече)	0,12	100	0,64	3900
ОНВ <sub>1</sub> -10	1,40	–	1/1	49,8/49,8/0,4	5 (плече)	0,16	117	0,58	4600
ОНВ <sub>1</sub> -9	1,40	–	1/2	49,8/49,8/0,4	-5	0,19	130	0,83	5700
ОНВ <sub>2</sub> -8	–	0,95	1/1	49,8/49,8/0,4	7 (плече)	0,14	100	0,63	2400
ОНВ <sub>2</sub> -7	–	0,95	1/2	49,8/49,8/0,4	0 (плече)	0,11	100	0,55	2900

Аналіз термогравіметричних досліджень показує, що наявність у складі ОН ВПС політитаноксиду, синтезованого в середовищі ГЕМА, підвищує його температуру деструкції за 50 %-вої втрати маси на 25 °C, а за 80 %-вої – на 17 °C відносно вихідної ВПС-2. Значення коксового залишку в обох ОН ВПС перевищують розрахований вміст  $\text{TiO}_2$  у цих зразках, проте для зразка ОНВ<sub>2</sub>-8 це значення вище в 1,8 раза відносно ОНВ<sub>1</sub>-10 (табл. 10). Ймовірно, при утворенні політитаноксиду в середовищі ГЕМА ступінь прищеплення  $(-\text{TiO}_2-)_n$  до полімерного ланцюга ПГЕМА вищий, ніж у випадку з ПОПГ, що збільшує густину отриманих зразків ОН ВПС і, відповідно, стійкість до термоокиснювальної деструкції.

Таблиця 10

### Дані термогравіметричного аналізу 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	Склад ПУ/ПГЕМА/ $(-\text{TiO}_2-)_n$ , % мас.	Температура при втраті маси, °C			Кокс. залиш., %
					5 %	50 %	80 %	
ВПС-2	–	–	–	50,0/50,0/0	259	355	427	1,1
ОНВ <sub>1</sub> -10	1,40	–	1/1	49,8/49,8/0,4	260	368	439	1,8
ОНВ <sub>2</sub> -8	–	0,95	1/1	49,8/49,8/0,4	253	380	444	3,2

Методом СЕМ були отримані мікрофотографії поверхонь поперечних сколів синтезованих зразків. Показано, що наявність політитаноксиду в ОН ВПС зменшує фазовий поділ у системі на відміну від ВПС (рис. 22). У зразку ОН ВПС, отриманому за наявності  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , який сформований в середовищі ПОПГ (1-й ряд),

спостерігаються агрегати неорганічної фази випадковим чином розподілені в органічній матриці (рис. 22). У зразку ОН ВПС, отриманому за наявності  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , що синтезований в середовищі ГЕМА, спостерігається відносно рівномірний, без істотної агрегації розподіл неорганічної фази в органічній матриці (2-й ряд). Це вказує, ймовірно, на різний ступінь прищеплення політитаноксиду до ланцюгів органічної матриці, тобто  $(-\text{TiO}_2-)_n$  меншою мірою прищеплюється до ПОПГ у процесі золь-гель синтезу, ніж до ГЕМА, що сприяє в подальшому його можливій агрегації.

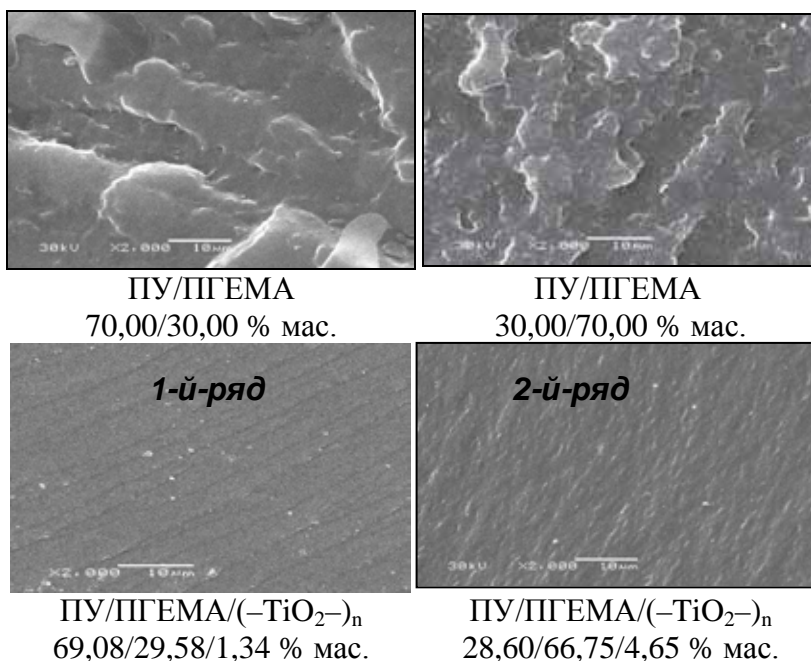


Рис. 22. Мікрофотографії СЕМ поверхонь поперечних сколів зразків ВПС та ОН ВПС, які містять  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , що отриманий у середовищі ПОПГ (1-й ряд) та ГЕМА (2-й ряд)

## 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  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Ti}^{3+}$ -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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Цебриєнко Т.В. Вплив політитаноксиду, одержаного золь-гель методом, на теплофізичні властивості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток / Т.В. Цебриєнко, Н.В. Ярова, Т.Т. Алексеева // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2017. – Т. 111, № 2. – С. 86–91. *Основний внесок: проведення синтезу, участь в обговоренні отриманих результатів, участь у написанні статті.*

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, Т.Т. Alekseeva, N.V. Babkina, N.V. Yarovaya // *Intern. J. Advanced Engineering, Management and Science.* – 2017. – Vol. 3, No. 3. – P. 226–232. *Основний внесок: проведення синтезу, участь в обговоренні отриманих результатів, участь у написанні статті.*

3. Бабкина Н.В. Вязкоупругие свойства органо-неорганических ВПС на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом / Н.В. Бабкина, Т.В. Цебриєнко, Т.Т. Алексеева // *Полімерний журнал.* – 2016. – Т. 38, № 4. – С. 288–296. *Основний внесок: проведення синтезу, участь в обговоренні отриманих результатів, участь у написанні статті.*

4. Цебриєнко Т.В. ИК-спектральное исследование гелей полититаноксида и гибридного полиуретана / Т.В. Цебриєнко, Т.Т. Алексеева, Г.Я. Менжерес, С.Н. Остапюк // *Украинский химический журнал.* – 2016. – Т. 82, № 10. – С. 96–108. *Основний внесок: проведення синтезу, планування та проведення експериментів,*

*участь в обговоренні отриманих результатів, участь у написанні статті.*

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. *Основний внесок: проведення синтезу, участь в обговоренні отриманих результатів, участь в оформленні статті.*

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. *Основний внесок: проведення синтезу, планування та проведення експериментів, участь в обговоренні отриманих результатів, участь у написанні статті.*

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. *Основний внесок: проведення синтезу, планування та проведення експериментів, участь в обговоренні отриманих результатів, участь у написанні статті.*

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

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

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

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

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

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

14. Babkina N.V., Alekseeva T.T., Tsebrienko T.V., Yarovaya N.V. Hybrid materials based on interpenetrating organic-inorganic polymer networks // the 3<sup>th</sup> CEEP workshop on Polymer Science. – Romania, Iasi, 2015. – P. 71.

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

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

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

## АНОТАЦІЯ

**Цебриенко Т.В. Синтез, структура та властивості взаємопроникних полімерних сіток, що містять політитаноксид, отриманий золь-гель методом.** – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук 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 сітчастого поліуретану, полігидроксиетилметакрилату та політитаноксиду ((–TiO<sub>2</sub>–)<sub>n</sub>), отриманого золь-гель методом у різних середовищах вихідних компонентів ВПС – поліоксипропіленгліколі (ПОПГ) і 2-гідроксиетилметакрилаті (ГЕМА).

В роботі досліджено вплив (–TiO<sub>2</sub>–)<sub>n</sub>, залежно від вмісту та способу його отримання, на кінетичні параметри реакції утворення ПГЕМА-складової ОН ВПС і, як наслідок, можливість формування їхньої певної морфології, що позначається на в'язкопружних і теплофізичних властивостях отриманих композицій.

Досліджено процеси, які відбуваються при золь-гель синтезі (–TiO<sub>2</sub>–)<sub>n</sub> у середовищі ПОПГ або ГЕМА, а також показано ефект середовища формування політитаноксиду на кінетику утворення ВПС, їхню структуру та властивості.

Встановлено, що наявність (–TiO<sub>2</sub>–)<sub>n</sub>, незалежно від середовища його формування, приводить до підвищення стійкості до термоокиснювальної деструкції ОН ВПС відносно вихідної ВПС. Також виявлено, що значення механічної міцності на розрив для ОН ВПС, що містять політитаноксид, який синтезований в середовищі ГЕМА, зростає у 1,8–2,5 рази залежно від вмісту (–TiO<sub>2</sub>–)<sub>n</sub> відносно вихідної ВПС.

Показано, що під дією УФ-опромінення ОН ВПС, які утворені за наявності політитаноксиду, синтезованого в середовищі ГЕМА, спостерігалось зниження оптичної прозорості зразків, що зумовлене утворенням Ti<sup>3+</sup>-центрів внаслідок електронного переходу Ti<sup>4+</sup> + e → Ti<sup>3+</sup>.

**Ключові слова:** органо-неорганічні взаємопроникні полімерні сітки, поліуретан, полігидроксиетилметакрилат, політитаноксид, золь-гель синтез, кінетика формування.



## АННОТАЦИЯ

**Цебриенко Т.В. Синтез, структура и свойства взаимопроникающих полимерных сеток, содержащих полититаноксид, полученный золь-гель методом.** – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06. – химия высокомолекулярных соединений. – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена разработке метода синтеза органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ОН ВПС) на основе полиуретана и полигидроксиэтилметакрилата в присутствии полититаноксида  $((-\text{TiO}_2-)_n)$ , полученного золь-гель методом в среде исходных компонентов ВНС полиоксипропиленгликоля (ПОПГ) или 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), исследованию особенностей формирования структуры и свойств ОН ВПС.

Исследования особенностей образования гелей  $(-\text{TiO}_2-)_n$  в среде ПОПГ или ГЭМА показали наличие как донорно-акцепторного взаимодействия, так и образования химических прививок полититаноксида к молекулам среды. Показано, что такие взаимодействия в большей степени характерны для  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , полученного при мольном соотношении изопророксида титана  $(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4)$  к  $\text{H}_2\text{O} = 1/1$ , что обуславливает наличие большего количества непрогидролизированных алкоксидных групп и меньше стерических затруднений относительно гелей полититаноксида, синтезированных при мольном соотношении  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1/2$ .

При исследовании кинетики образования ОН ВПС установлено, что  $(-\text{TiO}_2-)_n$  катализирует реакцию уретанообразования, поэтому представлялось возможным изучить кинетику образования ПГЭМА. Показано, что увеличение содержания  $(-\text{TiO}_2-)_n$  в системе значительно понижает приведенную скорость образования ПГЭМА-составляющей ВПС. Это связано как с проявлением эффекта "клетки" в результате повышения вязкости реакционной среды в присутствии полититаноксида, так и в случае формирования последнего в среде ГЭМА, с частичным образованием полититаноксид-оксоэтилметакрилата, что способствует затруднению доступа свободных радикалов, инициирующих полимеризацию, к двойным связям ГЭМА.

Установлено, что процесс фазового разделения в ОН ВПС зависит от кинетики образования ПГЭМА-составляющей и происходит по механизму спинодального распада. Показано, что варьируя содержание  $(-\text{TiO}_2-)_n$  и его топологию можно контролировать процесс фазового разделения и получать ОН ВПС с заданной фазовой структурой.

Методами ДМА и ДСК показано, что ОН ВПС, независимо от содержания  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , способа и среды его формирования, являются двухфазными системами. Выявлено, что при повышении содержания полититаноксида, синтезированного в среде ПОПГ, происходит увеличение совместимости составляющих ВПС, на что также указывает увеличение доли межфазной области в ОН ВПС, рассчитанной по данным ДСК с использованием уравнения Фрида.

Установлено, что введение полититаноксида в ВПС повышает ее стойкость к термоокислительной деструкции независимо от среды его формирования, а

величина коэффициента светопропускания достигает 90–91 % при 650 нм.

Исследования физико-механических параметров показали, что наиболее высокую механическую прочность относительно исходной ВПС демонстрируют ОН ВПС с содержанием 2,44–3,22 % мас. ( $-\text{TiO}_2-$ ), сформированного в среде ГЭМА.

Показано, что для образцов ОН ВПС, полученных в присутствии ( $-\text{TiO}_2-$ ), синтезированного в среде ГЭМА, наблюдается УФ-индуцированное потемнение, которое обусловлено образованием  $\text{Ti}^{3+}$ -центров в результате электронного перехода  $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ . Установлено, что степень понижения коэффициента светопропускания облученных образцов ОН ВПС зависит от мольного соотношения  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$  при образовании полититаноксида.

**Ключевые слова:** органо-неорганические взаимопроникающие полимерные сетки, полиуретан, полигидроксиэтилметакрилат, полититаноксид, золь-гель синтез, кинетика формирования.

## 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 specialty 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, poly(hydroxyethyl methacrylate) 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 both on the kinetic parameters of PHEMA formation in OI IPNs and, consequently, the possibility of the formation of its specific morphology, which effects the viscoelastic and thermal properties of compositions, was investigated.

The features of  $(-\text{TiO}_2-)_n$  gel formation in the presence of PPG or HEMA were studied. The effect of the medium of  $(-\text{TiO}_2-)_n$  formation on the kinetics of IPNs formation, as well as on their structure and properties were shown. It is established that the presence of  $(-\text{TiO}_2-)_n$  regardless of its formation medium leads to the increase of resistance to thermooxidative destruction of OI IPNs relatively to the initial IPNs. Also it is found, that the value of the mechanical tensile strength of OI IPNs containing poly(titanium oxide), which is synthesized in the medium of HEMA, increases in 1,8–2,5 times relatively to the initial IPNs depending on the  $(-\text{TiO}_2-)_n$  content. It is shown, that under UV-irradiation the optical transparency of OI IPNs containing poly(titanium oxide), synthesized in the medium of HEMA, decreases due to the formation of  $\text{Ti}^{3+}$ -centers as a consequence of the electron transition  $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ .

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