

УДК 541.64:542.952

Особенности кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом

Т.В. Цебриенко, Т.Т. Алексеева

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

Изучены особенности кинетики формирования органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана (ПУ), полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) и полититаноксида ($-TiO_2-$)_n, полученного золь-гель методом при варьировании соотношения компонентов ПУ/ПГЭМА, содержания ($-TiO_2-$)_n и мольного соотношения изопропоксид титана ($Ti(OPr^i)_4$) и воды. Установлено, что полититаноксид катализирует реакцию уретанообразования в составе ВПС, что отражается на скорости образования ПГЭМА-составляющей. Показано, что с увеличением содержания ($-TiO_2-$)_n в составе ОН ВПС понижается скорость образования ПГЭМА-составляющей независимо от мольного соотношения $Ti(OPr^i)_4/H_2O$, что связано с проявлением “клеточного” эффекта. Выявлено, что на скорость образования ПГЭМА-составляющей влияет содержание ПУ-составляющей, увеличение которой в составе ОН ВПС замедляет реакцию радикальной полимеризации вследствие стерических затруднений и усиления “клеточного” эффекта.

Ключевые слова: золь-гель метод, изопропоксид титана, органо-неорганические взаимопроникающие полимерные сетки, полититаноксид, кинетика.

Введение.

В последние десятилетия возросло количество исследований [1, 2] материалов на основе диоксида титана и гелей полититаноксида, поскольку такие материалы находят широкое применение в биомедицине [3], решении проблем загрязнения окружающей среды в качестве активного катализатора для реакций окислительной деструкции многих органических и неорганических загрязнителей [4–7], при производстве солнечных батарей [8] и газовых сенсоров [9].

Взаимопроникающие полимерные сетки (ВПС) представляют собой систему, состоящую из двух или более трехмерных сетчатых полимеров, в которой индивидуальные сетки химически не связаны друг с другом, но неразделимы из-за механического переплетения цепей [10].

При использовании ВПС для различных технологий необходимо детальное понимание кинетики отверждения и процессов микрофазового разделения в полимерных системах, а также влияния этих параметров на микрофазовую структуру, вязкоупругие и механические свойства таких систем.

В соответствии с теоретическими подходами, которые развиты Ю. С. Липатовым и сотрудниками [10, 11],

для ВПС характерно то, что процессы разделения фаз протекают в результате формирования разнородных сеток из первоначально однофазной системы, в связи с чем, степень микрофазового разделения определяется как кинетикой образования компонентов, так и кинетикой разделения фаз.

Вызывают интерес исследования кинетики формирования органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера [12, 13]. Установлено, что с увеличением содержания изопропоксид титана уменьшается приведенная скорость образования Ti-содержащего сополимера из-за образования более густосшитой системы за счет сшивания полимерных цепочек полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) изопропоксидом титана. Закономерности образования органо-неорганического сополимера сохраняются и при формировании ОН ВПС независимо от способа их получения. Показано, что введение Ti-содержащего сополимера в состав ВПС повышает термическую стабильность, механическую прочность на разрыв и светопропускание ОН ВПС, величина которого достигает 90–92 % при длине волны 700 нм.

Интенсивно изучается золь-гель метод получения ОН ВПС. Это наиболее перспективный метод для получения гибридных материалов с хорошей дисперсией неорганической фазы даже на молекулярном уровне [14]. Золь-гель процесс включает гидролиз и поликонденсацию прекурсора (алкоксида металла) с последующим формированием геля, который образует кристаллическую сетчатую структуру после температурной обработки. Скорость реакций гидролиза и поликонденсации сильно зависят от pH реакционной среды, температуры, природы растворителя и природы алкоксида металла [15, 16]. Золь-гель процесс имеет большее преимущество над традиционными методами. Возможность контроля числа определяющих параметров в конечном продукте, таких как гомогенность, чистота, микроструктура (особенно пористость и площадь поверхности) и температура спекания является основным преимуществом золь-гель процесса. Также технология золь-гель процесса является удовлетворительной с экологической точки зрения, так как позволяет исключить многочисленные стадии промывки, поскольку исходные вещества используют соединения, не вносящие примесей в состав конечного продукта. Более того, в зависимости от условий гелеобразования и вязкости геля, конечный продукт может быть сформирован в различные формы, такие как волокна, монолиты, тонкие и толстые пленочные покрытия и порошки. Однако, существуют и явные недостатки золь-гель технологии – высокая усадка конечных продуктов (пленок или монолитов) в процессе сушки или температурной обработки, неполная завершенность реакции конденсации функциональных групп в результате гидролиза алкоксидов металлов, что может ухудшать свойства материала, и дороговизна применяемых алкоксидов металлов (прекурсоров) [17, 18].

Widmaier J.-M., Bonilla G. с сотрудниками [17, 19] синтезировали *in situ* тройные ОН ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ), полиметилметакрилата (ПММА) и неорганического компонента (SiO_2), полученного из тетраэтоксисилана (ТЭОС) золь-гель методом. Были получены высокопрозрачные гибридные материалы благодаря последовательности образования ПУ- и SiO_2 -составляющих ВПС, при этом микрофазовое разделение происходит на наноуровне. Неорганическая фаза в тройных ВПС способствует улучшению механических и термических свойств.

Kaddami H., Gerard J. F. с сотрудниками [20] исследовали кинетику радикальной термической полимеризации гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), наполненного наночастицами SiO_2 с привитыми метакрилатными группами (ГЭМА). Показано, что введение неорганического компонента способствует снижению приведенной скорости радикальной полимеризации и снижению конечной степени конверсии, при этом гелеобразование происходит при более низких степенях

конверсии относительно чистого ГЭМА, а максимальная скорость превращения достигается значительно позже, чем при полимеризации чистого ГЭМА. Авторы связывают это со снижением эффективности инициатора и подвижности метакрилатных групп, привитых к поверхности SiO_2 наночастиц. При исследовании кинетики радикальной фотополимеризации данной системы наблюдали противоположный эффект из-за разной скорости иницирования [21]. С одной стороны, высокая функциональность наночастиц SiO_2 приводит к увеличению степени полимеризации реакционной системы, с другой стороны, метакрилатные группы на поверхности SiO_2 имеют низкую подвижность и способны экранировать радикалы. Таким образом, высокая скорость полимеризации ГЭМА, наполненного наночастицами SiO_2 с привитыми метакрилатными группами, при УФ-облучении объясняется высокой функциональностью наночастиц SiO_2 , что приводит к повышенной концентрации радикалов, в то время как при термической полимеризации преобладает эффект экранирования радикалов и снижения скорости полимеризации.

Целью данной работы является изучение кинетических особенностей формирования органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом.

Экспериментальная часть.

Материалы.

Изопропоксид титана ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$) (97 % фирмы ALDRICH) с $\text{MM}=284$.

Полиоксипропиленгликоль (ПОПГ) (фирмы ALDRICH) с $\text{MM}=1050$. ПОПГ сушили при остаточном давлении 1–3 мм рт.ст. при температуре 80 ± 5 °С на протяжении 4 ч непосредственно перед синтезом. Содержание влаги по Фишеру не превышает 0,01–0,02 %.

Толуилендиизоцианат (ТДИ) (84,9 % фирмы Merck). Смесь изомеров 2,4- и 2,6- в соотношении 80/20 % мас. Очищали перегонкой в вакууме (при остаточном давлении 1–3 мм рт.ст. при $T_{\text{кип}}=78\text{--}80$ °С). Использовали перегнанным.

Триметилпропан (ТМП) (99 % фирмы Merck). Сушили при остаточном давлении 1–3 мм рт.ст. при температуре 40 °С на протяжении 3 ч. Использовали осушенным.

2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) (99,3 % фирмы Merck).

2,2-азо-бис-изобутиронитрил (АИБН). Очищали методом перекристаллизации в этиловом спирте. Температура плавления 102–104 °С.

Раствор 0,1 N соляной кислоты готовили из стандарт-титра. В качестве растворителя применяли дистиллированную воду.

Синтез.

На основе изопропоксида титана получен гель

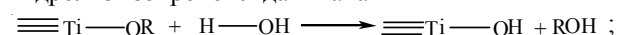
Таблица 1. Кинетические параметры образования исходного ПГЭМА, ПГЭМА в ВПС и ПГЭМА в ОН ВПС при мольном соотношении $Ti(OR^i)_4/H_2O = 1:1$

Шифр образца	Содержание, % мас.		Соотн. комп. ПУ/ПГЭМА/ $(-TiO_2-)_n$, % мас.	α_a	τ_a , мин	$W_{max} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	τ_{max} , мин
	$Ti(OR^i)_4$ в ПОПГ	$(-TiO_2-)_n$ в ПОПГ					
ПГЭМА	-	-	100	0,110	20	2,50	28
ВПС-1	-	-	70/30/0	0,010	36	11,60	49
ВПС-2	-	-	50/50/0	0,013	24	20,00	38
ВПС-3	-	-	30/70/0	0,019	21	26,00	30
ОНВ-1	0,5	0,14	69,96/29,98/0,06	0,030	39	9,20	51
ОНВ-2	2,0	0,56	69,83/29,90/0,27	0,021	40	4,80	56
ОНВ-3	5,0	1,40	69,55/29,78/0,67	0,021	41	3,33	66
ОНВ-4	10,0	2,80	69,08/29,58/1,34	0,016	46	1,05	70

полититаноксида $(-TiO_2-)_n$ реакцией гидролиз-конденсация в среде ПОПГ. В качестве катализатора реакции гидролиза использовали 0,1 N соляную кислоту (рН ~ 1,5–2,0). Начальная концентрация $Ti(OR^i)_4$ в ПОПГ была 0,5; 2,0; 5,0 и 10,0 % мас., что в пересчете на TiO_2 составляет 0,14; 0,56; 1,40 и 2,80 % мас. соответственно. Соотношение $Ti(OR^i)_4:H_2O$ составляло 1:1 и 1:2 моль. Золь тщательно перемешивали на протяжении 3-х ч до полной гомогенизации и на сутки оставляли полученный золь, чтобы завершилась поликонденсация гидролизированных $Ti-OH$ -групп с образованием геля с $Ti-O-Ti$ -связями. После чего гель вакуумировали при температуре 85 °С и остаточном давлении 2 мм рт.ст. для удаления побочных продуктов реакций гидролиза-поликонденсации (воды и изопропилового спирта). В результате были получены стабильные прозрачные гели.

Ниже приведены реакции, по которым протекает золь-гель синтез:

гидролиз изопропоксида титана



поликонденсация



где: R – алкильная группа.

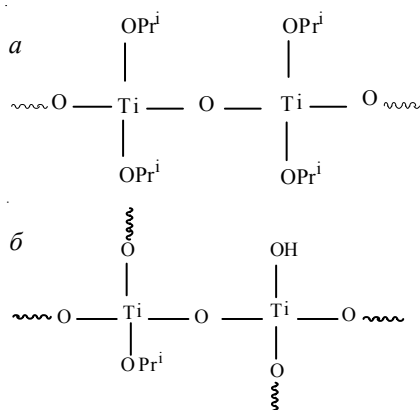


Схема 1. Структура полититаноксида: линейная (а) и разветвленная (б)

Филд Р. и Коув П. в работе [22] показали, что при мольном соотношении $H_2O/Ti(OR^i)_4 \leq 1$ образуется линейный полититаноксид (схема 1а), а при мольном соотношении $H_2O/Ti(OR^i)_4 \geq 1$ формируются разветвленные структуры (схема 1б).

Показано [23], что при содержании $[H_2O] \leq 0,52$ моль фрагменты $(-TiO_2-)_n$ содержат 6–7 атомов титана, связанных с атомами кислорода.

На основе геля полититаноксида в ПОПГ получали $(-TiO_2-)_n$ -содержащий уретановый преполимер как компонент для синтеза ОН ВПС. Синтез проводили в две стадии. На первой стадии синтезировали макродиизоцианат (МДИ) реакцией взаимодействия ТДИ и титансодержащего ПОПГ при соотношении $NCO/OH = 2:1$. Синтез проводили до образования МДИ с содержанием NCO -групп, равным ~ 6,2 %. На второй стадии в МДИ (3 моля) вводили ТМП (2 моля) в качестве сшивающего агента. Реакцию проводили при температуре 70 °С и интенсивном перемешивании в течение 15–20 мин. Соотношение функциональных NCO/OH -групп было эквимольным. Полученный $(-TiO_2-)_n$ -содержащий уретановый преполимер имел вязкую, средней текучести консистенцию.

Для формирования ОН ВПС к полученному $(-TiO_2-)_n$ -содержащему уретановому преполимеру добавляли ГЭМА с предварительно растворенным в нем инициатором радикальной полимеризации АИБН, концентрация которого составляла 0,025 моль/л. После 5 мин перемешивания реакцию смесь заливали между стекол в герметические формы с последующей полимеризацией при температуре 60 °С (20 ч) и 100 °С (2,5 ч). Исходные ВПС получали на основе ПУ и ПГЭМА в отсутствие полититаноксида. Соотношения компонентов ПУ/ПГЭМА в исходных ВПС и ОН ВПС составляли 70/30, 50/50 и 30/70 % мас.

Кинетику полимеризации ПГЭМА, титансодержащего ПУ, исходных ВПС и ОН ВПС изучали при температуре 60 °С на дифференциальном калориметре ДАК-1-1А. Из данных по кинетике образования ПГЭМА в ВПС и ОН ВПС определяли следующие кинетические параметры: конверсию мономера в момент

Таблица 2. Кинетические параметры образования ПГЭМА в ОН ВПС при мольном соотношении $Ti(OR^i)_4/H_2O = 1:2$

Шифр образца	Содержание, % мас.		Соотн. комп. ПУ/ПГЭМА/ (-TiO ₂) _n , % мас.	α_a	τ_a , мин	$W_{max} \cdot 10^2$, мин ⁻¹	τ_{max} , мин
	Ti(OR ⁱ) ₄ в ПОПГ	(-TiO ₂) _n в ПОПГ					
ОНВ-5	0,5	0,14	69,96/29,98/0,06	0,020	37	10,30	53
ОНВ-6	2,0	0,56	69,83/29,90/0,27	0,025	40	8,30	59
ОНВ-7	5,0	1,40	69,55/29,78/0,67	0,023	46	6,10	64
ОНВ-8	10,0	2,80	69,08/29,58/1,34	0,020	47	1,10	74
ОНВ-9	5,0	1,40	49,80/49,80/0,40	0,013	31	15,30	44
ОНВ-10	5,0	1,40	29,92/69,80/0,28	0,013	16	22,20	30

начала автоускорения (α_a), время начала автоускорения (τ_a), время максимума приведенной скорости образования (τ_{max}) и максимальное значение приведенной скорости (W_{max}) ($V/[M]$, где V – скорость полимеризации в определенный промежуток времени; $[M]$ – количество непрореагировавшего вещества в данный промежуток времени) образования ПГЭМА, которое определяли из зависимости приведенной скорости образования ($W_{пр}$) от времени (τ). Кинетические параметры представлены в табл. 1 и 2. Исследования образования полититаноксида в ПОПГ были проведены методом ИК-спектроскопии на Фурье спектрометре Tensor-37 фирмы Bruker в частотном диапазоне 4000–500 см⁻¹.

Результаты исследования и их обсуждение.

С целью определения особенностей формирования ОН ВПС с (-TiO₂)_n фрагментами предварительно было изучено образование полититаноксида в ПОПГ. Для этого были проанализированы ИК-спектры исходного ПОПГ и спектры титансодержащего ПОПГ (рис. 1). Как видно из рисунка (спектр 1), в высокочастотном диапазоне спектра исходного ПОПГ наблюдается полоса валентных колебаний ОН-групп при 3469 см⁻¹, которые связаны водородными связями, а также полосы асимметричных валентных колебаний СН₃- и СН₂-групп с максимумами при 2971 и 2931 см⁻¹ соответственно. Полосы при 2870 и 2845 см⁻¹ соответствуют

симметричным валентным колебаниям СН₃- и СН₂-групп. Полоса в области 1454 см⁻¹ характеризует деформационные асимметричные, а полоса при 1374 см⁻¹ деформационные симметричные колебания СН₃-групп. Полоса при 1297 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям СН₂-групп [24, 25]. В спектре ПОПГ присутствует интенсивная полоса асимметричных валентных колебаний С–О–С-групп с максимумом при 1109 см⁻¹, а при 1013 см⁻¹ принадлежит симметричным валентным колебаниям. Полоса при 929 см⁻¹ характеризует ножничные колебания СН₃-группы. Дублет 865 и 833 см⁻¹ характеризует деформационные С–О–С и веерные колебания СН₂-групп [24, 25].

Методом ИК-спектроскопии были изучены полученные гели полититаноксида с содержанием 5 и 10 % мас. Ti(ORⁱ)₄ в ПОПГ при соотношении Ti(ORⁱ)₄/H₂O = 1:1 моль (рис. 1, спектры 2, 3). В ИК-спектрах титансодержащих ПОПГ наблюдаются следующие изменения по отношению к спектру исходного ПОПГ: полоса с максимумом при 3469 см⁻¹ (валентные колебания ОН-групп) уменьшается по интенсивности. Например, относительная интенсивность этой полосы (или нормированная оптическая плотность D^n) в ИК-спектре ПОПГ составляет 0,45. В ИК-спектрах титансодержащего ПОПГ D^n уменьшается до 0,27 (содержание Ti(ORⁱ)₄ составляет 5 % мас.) и до 0,25 (содержание Ti(ORⁱ)₄ равно 10 % мас.), т.е. интенсивность этой полосы уменьшается в 1,6 и в 1,8 раза соответственно. Это можно объяснить тем, что алкоксидные группы в молекуле Ti(ORⁱ)₄ в процессе образования геля частично взаимодействуют с гидроксильными группами ПОПГ. Интенсивность полосы при 2971 см⁻¹ (валентные колебания СН₃-групп) использована как структурно-независимый внутренний стандарт для определения величины D^n . В частотном диапазоне в области 500–900 см⁻¹ в спектрах титансодержащего ПОПГ находятся полосы валентных колебаний О–Ti–О-группы с максимумами при 880 и 740 см⁻¹ (рис. 1, спектр 3). Согласно литературным данным [26–28], их появление может соответствовать образованию О–Ti–О–СН₂-групп. Так, полоса с максимумом при 680 см⁻¹ связана с валентными колебаниями О–Ti–О-связей [26–28]. Полоса незначительной интенсивности в области 740 см⁻¹ соответствует

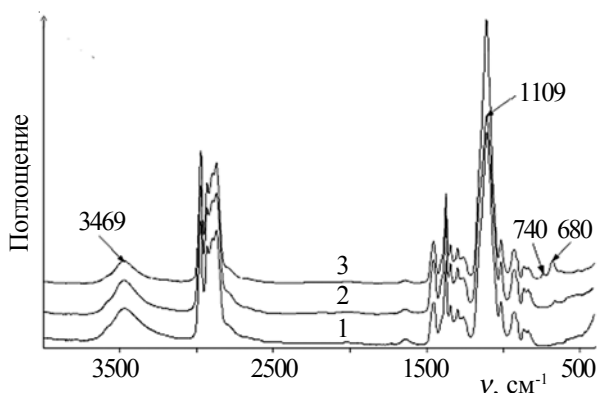


Рис. 1. ИК-спектры исходного ПОПГ (1) и гелей полититаноксида при соотношении $Ti(OR^i)_4/H_2O = 1:1$ (моль/моль) и соотношении $Ti(OR^i)_4/ПОПГ$, равном: 5 (2) и 10 (3)

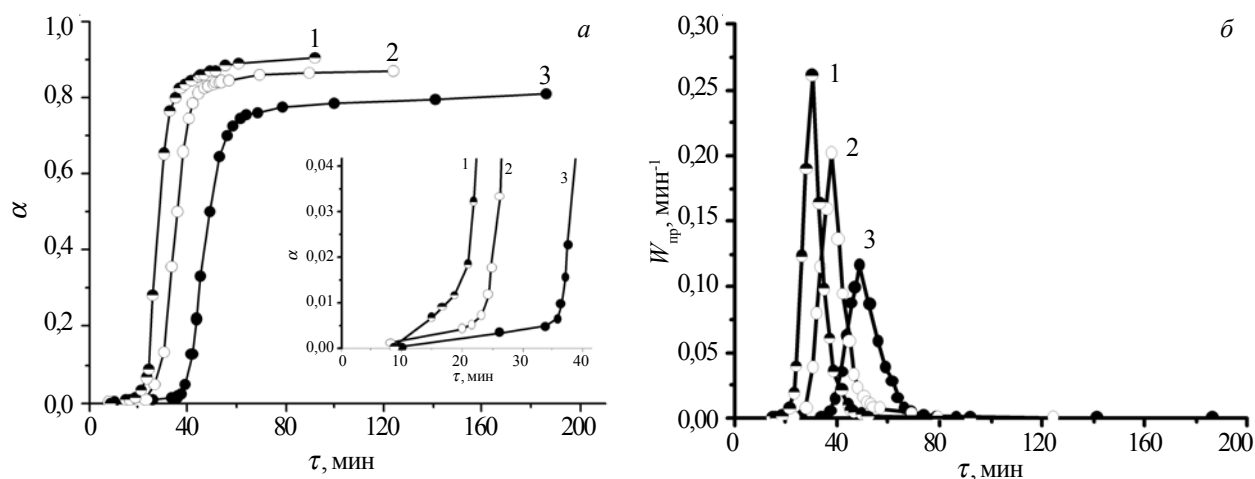


Рис. 2. Кинетические кривые образования ПГЭМА (а) и зависимость приведенной скорости полимеризации ПГЭМА от времени (б) в исходных ВПС: 1 – ВПС-3; 2 – ВПС-2; 3 – ВПС-1. Соотношения ПУ/ПГЭМА приведены в табл. 1

верному колебанию CH_2 -группы, которая возможно возникает за счет реакции взаимодействия с ПОПГ. Наблюдается также увеличение относительной интенсивности полосы при 1109 см^{-1} (валентное асимметричное колебание $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -группы) в титансодержащем ПОПГ (рис. 1 спектры 2, 3) относительно ИК-спектра исходного ПОПГ (спектр 1). Такие изменения, по-видимому, связаны с влиянием на эту полосу валентных колебаний $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ -групп. В работе [28] полосу валентных колебаний $\text{Ti}-\text{O}-\text{CH}_2$ было идентифицировано при 1101 см^{-1} . Определить эту полосу достаточно сложно, так как она перекрывается более интенсивной полосой в области 1109 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -групп) в ПОПГ.

Изучение кинетики образования чистого ПУ и титансодержащего ПУ показали, что $(-\text{TiO}_2-)_n$ выступает в качестве катализатора реакции уретанообразования. Для чистого ПУ константа скорости реакции (K_p) составила $6,4 \cdot 10^{-5} \text{ кг}/(\text{моль} \cdot \text{с})$, а для титансодержащего ПУ $K_p = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ ($0,5\% \text{ Ti}(\text{OPr}^i)_4$ в ПОПГ), что на порядок выше. Поэтому процесс полимеризации ГЭМА будет проходить *in situ* в почти сформированном сетчатом ПУ. Исходя из этого, для исследования ВПС и ОН ВПС представлялось возможным изучить только кинетику полимеризации ГЭМА.

Рассмотрим особенности кинетики формирования исходных ВПС на основе ПУ/ПГЭМА состава 70/30, 50/50 и 30/70 % мас. (рис. 2). Как показано в табл. 1, значения W_{\max} образования ПГЭМА в ВПС в 5–10 раз выше, чем при образовании чистого ПГЭМА. Такое повышение приведенной скорости образования ПГЭМА в композиции объясняется, по-видимому, увеличением вязкости среды за счет повышения содержания ПУ-составляющей. При увеличении вязкости среды затрудняется диффузия макроцепей и активных центров в полимерных клубках. При этом константа скорости обрыва цепи (k_o) является функцией вязкости системы: $k_o = f(\eta)$. В результате значительного

нарастания вязкости среды, k_o существенно уменьшается относительно константы роста цепи (k_p) и скорость роста полимерных цепей (v_p) будет выражаться уравнением [29]:

$$v_p = k_p [\text{M}] v_{\text{ин}}^{1/2} / k_o^{1/2},$$

где: $[\text{M}]$ – концентрация мономеров; $v_{\text{ин}}$ – скорость иницирования.

Для ряда ВПС с увеличением содержания ПУ уменьшается максимальное значение W_{\max} образования ПГЭМА и увеличивается время достижения этого максимума (τ_{\max}) (рис. 2б). Так, для ВПС-1 (содержание ПУ равно 70 % мас.) $W_{\max} = 11,6 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, а $\tau_{\max} = 49 \text{ мин}$; для ВПС-3 (содержание ПУ равно 30 % мас.) $W_{\max} = 26,0 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, а $\tau_{\max} = 30 \text{ мин}$ (табл. 1). С увеличением содержания ПУ в ВПС максимальная степень превращения (α) за время эксперимента (190 мин) снижается: для ВПС-1 $\alpha = 0,80$, а для ВПС-3 $\alpha = 0,90$ (рис. 2а). Также прослеживается закономерность в изменении времени начала автоускорения (τ_a) и степени превращения в момент начала автоускорения (α_a). Так, при увеличении содержания ПУ в системе ВПС α_a уменьшается почти в 2 раза, а τ_a увеличивается от 21 до 36 мин (табл. 1).

В данном случае повышение значений эффективной плотности сшивки систем в ряду ВПС-3 < ВПС-2 < ВПС-1 происходит за счет увеличения содержания сформированного сетчатого ПУ, что и приводит к затруднению выхода радикалов АИБН из “клетки”, и диффузия может лимитировать не только реакции обрыва цепи, но и реакции иницирования. “Клеточные” эффекты [29] повышают вероятность рекомбинации первичных радикалов и понижают эффективность иницирования, особенно при низких концентрациях мономера.

В дальнейшем рассмотрим кинетические особенности формирования ОН ВПС при различном соотношении компонентов ПУ/ПГЭМА, содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ и мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$.

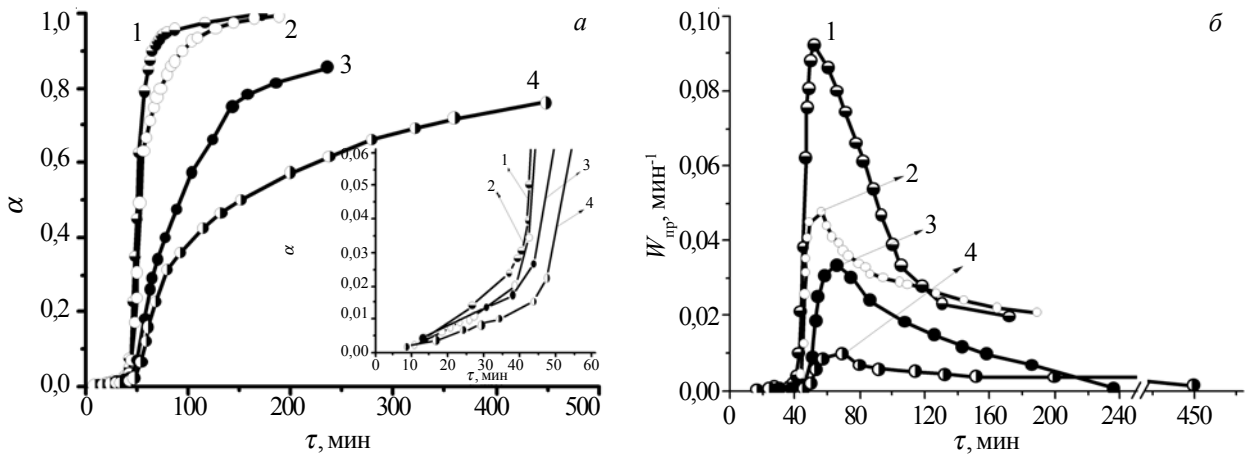


Рис. 3. Кинетические кривые образования ПГЭМА (а) и зависимость приведенной скорости полимеризации ПГЭМА от времени (б) в ОНВ состава ПУ/ПГЭМА = 70/30 % мас. при соотношении $Ti(OR^i)_4/H_2O = 1:1$ (моль/моль) и варьировании содержания $(-TiO_2)_n$ в ПОПГ: 1 – ОНВ-1; 2 – ОНВ-2; 3 – ОНВ-3 и 4 – ОНВ-4. Составы ОНВ приведены в табл. 1

На рис. 3 представлены кинетические кривые образования и зависимость приведенной скорости полимеризации ПГЭМА в ОН ВПС при соотношении ПУ/ПГЭМА 70/30 % мас.; мольном соотношении

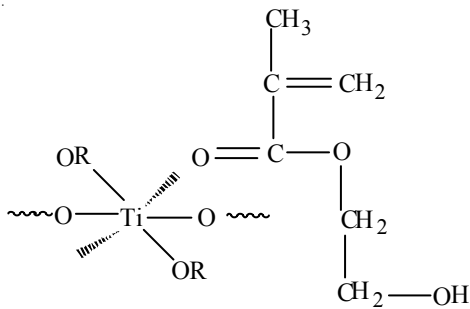


Схема 2. Комплексное соединение между полититаноксидом и ГЭМА

$Ti(OR^i)_4/H_2O = 1:1$ и при варьировании содержания полититаноксида в ПОПГ = 0,14; 0,56; 1,40 и 2,80 % мас. Полученные экспериментальные данные показывают (табл. 1), что введение полититаноксида в ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА = 70/30 % мас. отражается на скорости образования ПГЭМА. Приведенная скорость образования ПГЭМА в образце ОНВ-1 с минимальным содержанием $(-TiO_2)_n$ ниже относительно исходной ВПС (ВПС-1) при близких значениях временных кинетических параметров (τ_{max} , τ_a) и α_a (табл. 1, рис. 3). С увеличением содержания полититаноксида в составе ОН ВПС скорость образования ПГЭМА понижается в ряду ОНВ-1>ОНВ-2>ОНВ-3>ОНВ-4 с уменьшением значений α_a почти в 2 раза. При этом максимумы зависимости $W_{пр}$ от времени расширяются и сдвигаются в более позднюю область относительно как исходной ВПС (ВПС-1), так и чистого ПГЭМА. Полимеризация

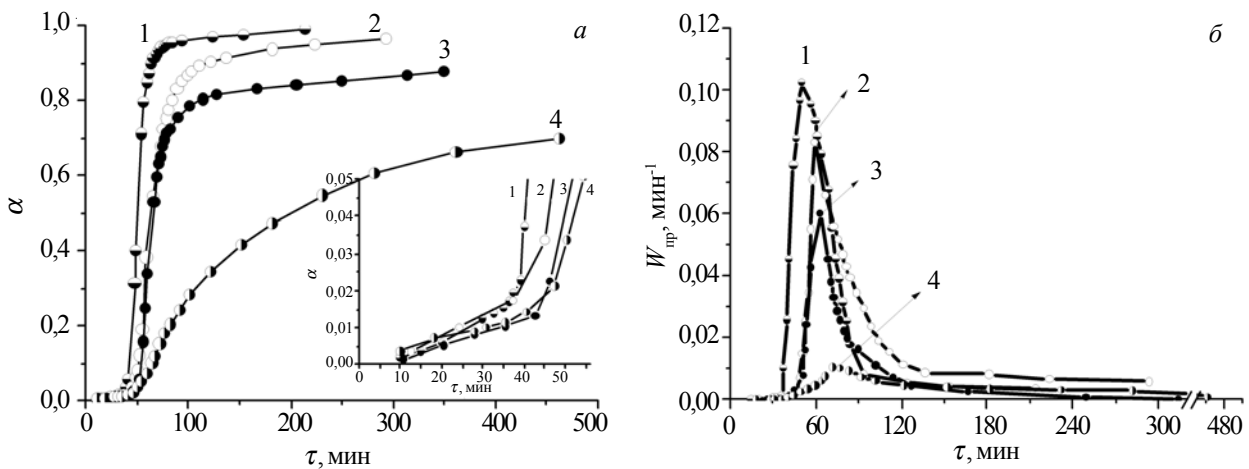


Рис. 4. Кинетические кривые образования ПГЭМА (а) и зависимость приведенной скорости полимеризации ПГЭМА от времени (б) в ОНВ состава ПУ/ПГЭМА = 70/30 % мас. при соотношении $Ti(OR^i)_4/H_2O = 1:2$ (моль/моль) и варьировании содержания $(-TiO_2)_n$ в ПОПГ: 1 – ОНВ-5; 2 – ОНВ-6; 3 – ОНВ-7 и 4 – ОНВ-8. Составы ОНВ приведены в табл. 2

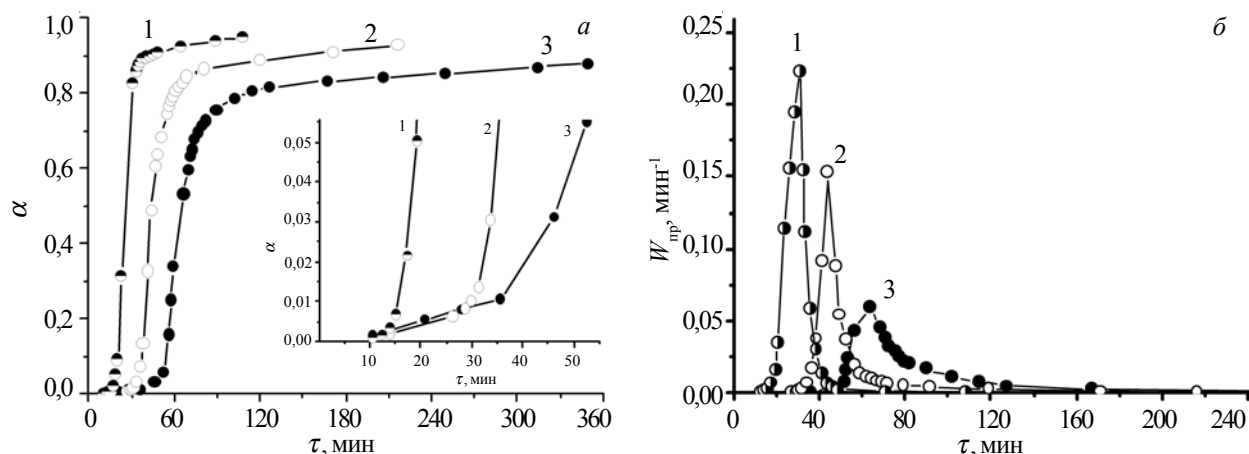


Рис. 5. Кинетические кривые образования ПГЭМА (а) и зависимость приведенной скорости полимеризации ПГЭМА от времени (б) в ОНВ при варьировании соотношения ПУ/ПГЭМА: 1 – ОНВ-10; 2 – ОНВ-9 и 3 – ОНВ-7. Составы ОНВ приведены в табл. 2

ГЭМА при увеличении содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ за счет каталитической реакции уретанообразования происходит в практически сформированном сетчатом ПУ. При этом возможно формирование комплексных соединений с октаэдрическим расположением лигандов за счет образования донорно-акцепторных связей между атомом Ti и C=O-группой ГЭМА. Известно [30], что атом титана имеет координационное число 6 и может образовывать кроме четырех ковалентных связей две донорно-акцепторные связи с карбонильной группой ГЭМА, как представлено на схеме 2. Эти факторы усиливают влияние “клеточного” эффекта, что и отражается на снижении константы распада и эффективности иницирования инициатора [29].

Представляло интерес изучить кинетические закономерности образования ПГЭМА в ОН ВПС, отличающихся только мольным соотношением $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1:2$ при том же варьировании содержания $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ (табл. 2). Как видно из приведенных результатов (рис. 4, табл. 2), закономерности образования ПГЭМА в ОН ВПС состава ПУ/ПГЭМА = 70/30 % мас. сохраняются аналогично предыдущему ряду. При использовании полититаноксида, полученного при мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1:2$, который имеет, вероятно, разветвленную структуру и в меньшей степени привит к ПОПГ, наблюдается повышенная скорость образования ПГЭМА. Так, значения W_{max} образования ПГЭМА увеличиваются (в 1,7–1,8 раза) при содержании $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ, равном 0,56–1,40 % мас. Это, по-видимому, связано со структурными особенностями образованного полититаноксида [22] в ОН ВПС, при введении которого в системе возникают меньше стерических затруднений и большая доступность двойных связей для эффективного иницирования.

Кинетика образования ПГЭМА-составляющей в ОН ВПС была изучена при варьировании соотношения ПУ/ПГЭМА (70/30; 50/50 и 30/70 % мас.), постоянном

содержании $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ (1,40 % мас.) и мольном соотношении $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O} = 1:2$ (рис.5, табл. 2). Как видно из экспериментальных данных, уменьшение содержания ПУ-составляющей антибатно отражается на $W_{\text{пр}}$ образования ПГЭМА-составляющей в ОН ВПС и имеет следующую закономерность: ОНВ-7 < ОНВ-9 < ОНВ-10, а W_{max} образования расширяется и сдвигается в более позднюю временную область. Вероятно, с уменьшением содержания сетчатого ПУ в системе проявление “клеточного” эффекта ослабляется, в связи с чем, константа распада и эффективность иницирования инициатора повышаются.

Выводы.

Полученные результаты кинетики формирования органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток на основе сетчатого полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом, позволили установить следующие закономерности:

- полититаноксид катализирует реакцию уретанообразования в составе ОН ВПС, что приводит к получению *in situ* последовательных ВПС;
- с увеличением содержания полититаноксида в составе ОН ВПС скорость образования ПГЭМА-составляющей понижается независимо от мольного соотношения $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$ (1:1 или 1:2).
- при изучении кинетики образования ПГЭМА-составляющей в составе ОН ВПС при различном соотношении компонентов ПУ/ПГЭМА (70/30, 50/50 и 30/70 % мас.) и постоянном содержании $(-\text{TiO}_2-)_n$ в ПОПГ (1,40 % мас.) выявлено, что на скорость образования ПГЭМА-составляющей влияет содержание ПУ-составляющей, увеличение которой в составе ОН ВПС замедляет радикальную полимеризацию вследствие стерических затруднений и усиления влияния “клеточного” эффекта.

Литература

1. *Chen X., Mao S. S.* Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modification, and Application // *Chem. Rev.* – 2007. – **107**. – P. 2891-2959.
2. *da Silva V.D., dos Santos L.M., Suba S.M.* Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization // *Polym. Bull.* – 2013. – **70**. – P. 1819-1833.
3. *Chen Y., Yuan T., Zhang Q., Fan H.* Asymmetric Polyurethane Membrane with *In situ*-Generated Nano-TiO₂ as Wound Dressing // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2010. – **119**. – P. 1532-1541.
4. *Ao C. H., Lee S. C., Yu J. C.* Photocatalyst TiO₂ supported on glass fiber for indoor air purification: effect of NO on the photodegradation of CO and NO₂ // *J. Photochem. Photobiol.* – 2003. – **156**. – P. 171-177.
5. *Nakata K., Fujishima A., Photochem J.* TiO₂ photocatalysis: Design and applications // *Photobiol.* – 2012 – **13**. – P.169-189.
6. *Luo X., Zha C., Luther-Davies B.* Photosensitivity of titania-doped hybrid polymer prepared by an anhydrous sol-gel process // *Opt. Mater.* – 2004. – **27**. – P.1461-1466.
7. *Kuznetsov A., Kameneva O., Alexandrov A., Bityurin N., Marteau Ph.* Light-induced charge separation and storage in titanium oxide gels // *J. Phys. Chem. Part B.* – 2005. – **42**. – P.19767.
8. *Meen TH, Water W., Chen WR., Chao SM.* Application of TiO nano-particles on the electrode of dye-sensitized solar cells // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2009. – **70**. – P. 472-476.
9. *Garzella C., Comini E., Tempesti E., Frigeri C., Sberveglieri G.* TiO₂ thin films a novel sol-gel processing for gas sensor applications // *Sensor and Actuators Part B.* – 2000. – **68**. – P. 189-196.
10. *Lipatov Y.S., Alexseeva T.T.* Phase-separated interpenetrating polymer networks. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer, *Advances in Polymer Science*, 2007. – **208**. – 234 p.
11. *Липатов Ю.С., Алексеева Т.Т., Росовицкий В.Ф., Бабкина Н.В.* Влияние кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток на их микрофазовое разделение // *Высокомолекуляр. соед.* – 1993. – **35**, № 6. – С. 652-657.
12. *Мартынюк И.С., Алексеева Т.Т.* Кинетические закономерности образования органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера // *Полімер. журн.* – 2013. – **35**, № ? . – С. 171-178.
13. *Мартынюк И.С.* Особливості формування структури та властивості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток на основі поліуретану та Ti-вмісного кополімеру: автореф. дис. ... канд. хім. наук. – К.: Принт - Центр, 2014. – 22 с.
14. *Помогайло А.Д.* Гибридные полимер-неорганические наноконпозиты // *Успехи химии.* – 2000. – **69**. – С. 60.
15. *Livage J., Henry M., Sanchez C.* Sol-gel chemistry of transition metal oxides // *Prog. Solid state Chem.* – 1988. – **18**. – P. 259-341.
16. *Brinker C.J., Scherer G.W.* Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. – New York: Academic Press Inc, 1990. – P. 908.
17. *Bonilla G., Martinez M., Mendoza A. M., Widmaier J.-M.* Ternary interpenetrating networks of polyurethane-poly(methyl methacrylate) – silica. Preparation by sol-gel process and characterization of films // *Europ. Polymer J.* – 2006. – **42**. – P.2977- 2986.
18. *Keshmiri M., Mohseni M., Troczynski T.* Development of novel TiO₂ sol-gel – derived composite and its photocatalytic activities for trichloroethylene oxidation / *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2004. – **53**. – P. 209-219.
19. *Widmaier J.-M., Bonilla G.* *In situ* synthesis of optically transparent interpenetrating organic/inorganic networks // *Polymers for Advanced Technology.* – 2006. – **17**, No. 9-10. – P. 634-640.
20. *Kaddami H., Gerard J.F., Hajjl P.* Silica-filled poly(HEMA) from Hema-grafted SiO₂ nanoparticles: polymerization kinetics and rheological changes // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1999. – **73**. – P. 2701-2713.
21. *Kaddami H., Pascault J.P., Gerard J.F.* Influence of the initiation rate on the polymerization kinetics of hydroxyl ethyl methacrylate (HEMA) filled with HEMA-grafted silica preformed nanoparticles // *Polym. Eng. Sci.* – 2004. – **44**. – P. 1231-1239.
22. *Филд Р., Коув П.* Органическая химия титана. – Москва: Мир, 1969. – С. 261.
23. *Salomatina E.V., Biturin N.M., Gulenova M.V., Gracheva T.A.* Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide) // *J. Mater. Chem. C.* – 2013. – **1**, № 39. – P. 6375-6385.
24. *Дехант И., Данц Р., Киммер В.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Химия, 1976. – С. 470.
25. *Тарасевич Б.Н.* ИК-спектры основных классов органических соединений (справочные материалы). – М.: изд-во МГУ, 2012. – С. 54.
26. *Zhou H., Chen Y. Fan H.* Water vapor permeability of the polyurethane/TiO₂ nanohybrid membrane with temperature sensitivity // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2008. – **109**. – P. 3002-3007.
27. *Zhang J., Wang B.* New observations on the optical properties of PPV/ TiO₂ nanocomposites // *Polymer.* – 2001. – **42**. – P. 3697-3702.
28. *Алексеева Т.Т., Менжерес Г.Я., Мартынюк И.С.* Спектральні дослідження формування взаємопроникних полімерних сіток на основі сітчастого поліуретану та органо-неорганічного кополімеру // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – **3**. – С. 54-60.

29. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. – М.: Наука, 1974. – 242 с.

30. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 200. – 672 с.

Поступила в редакцию 2 февраля 2016 г.

Особливості кінетики формування взаємопроникних полімерних сіток на основі поліуретану, полігідроксіетилметакрилату і політitanоксиду, отриманого золь-гель методом

Т.В. Цебрінко, Т.Т. Алексєєва

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

Вивчено особливості кінетики формування органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток (ОН ВПС) на основі сітчастого поліуретану (ПУ), полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) і політitanоксиду $(-\text{TiO}_2)_n$, отриманого золь-гель методом при варіюванні співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА, вмісту $(-\text{TiO}_2)_n$ і мольного співвідношення ізопропоксиду титану $(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4)$ і води. Встановлено, що політitanоксид 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 $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$, що пов'язано з проявом "клітинного" ефекту. Виявлено, що на швидкість утворення ПГЕМА-складової впливає вміст ПУ-складової, збільшення якої у складі ОН ВПС уповільнює реакцію радикальної полімеризації внаслідок стеричних ускладнень і посилення "клітинного" ефекту.

Ключові слова: золь-гель метод, ізопропоксид титану, органо-неорганічні взаємопроникні полімерні сітки, політitanоксид, кінетика.

The features of the kinetics of formation of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on crosslinked polyurethane (PU), polyhydroxyethylmethacrylate (PGEMA) and polititaniumoxide $(-\text{TiO}_2)_n$, obtained by sol-gel method

T.V. Tsebrienko, T.T. Alekseeva

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

The features of the kinetics of formation of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on crosslinked polyurethane (PU), polyhydroxyethylmethacrylate (PGEMA) and polititaniumoxide $(-\text{TiO}_2)_n$, obtained by sol-gel method, have been investigated. OI IPNs were obtained by variation the ratio of components PU/PGEMA, content $(-\text{TiO}_2)_n$ and the molar ratio of titanium isopropoxide $(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4)$ to the water. It was established that the reaction of formation of urethane in IPNs catalyzed by polititaniumoxide, which effects on the rate of formation of PGEMA-component. It was shown that the rate of formation of PGEMA-component increased when content of $(-\text{TiO}_2)_n$ in OI IPNs reduced, regardless of the molar ratio of $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4/\text{H}_2\text{O}$. It is associated with appearance of the "cell" effect. It was found that the content of PU component effects on the rate of formation PGEMA-component. The increase of PU component in the OI IPNs composition, leads to slow reaction of radical polymerization due to steric hindrance and gain the "cell" effect.

Key words: sol-gel method, titanium isopropoxide, organic-inorganic interpenetrating polymer networks, polititaniumoxide, kinetics.