

Особенности вязкоупругого поведения органо-неорганических Тi-содержащих сополимеров и взаимопроникающих полимерных сеток на их основе

Н.В. Бабкина, И.С. Мартынюк, Т.Т. Алексеева

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

Методом динамического механического анализа изучены особенности вязкоупругого поведения органо-неорганических сополимеров (ОНС) на основе гидроксизтилметакрилата и изопропоксида титана, а также органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана и ОНС при варьировании фрагментов $-TiO_2-$ в полимерной цепи полигидроксизтилметакрилата. Показано, что повышение содержания фрагментов $-TiO_2-$ приводит к увеличению плотности шивки в титансодержащих ОНС и ОН ВПС. Установлено, что густота полимерной сетки в ОН ВПС определяется также межцепными топологическими зацеплениями.

Ключевые слова: органо-неорганический сополимер, органо-неорганические взаимопроникающие полимерные сетки, изопропоксид титана, вязкоупругие свойства.

Введение.

Требования, предъявляемые к свойствам полимерных материалов, диктуют необходимость разработки новых полифункциональных соединений. В последнее десятилетие интенсивное развитие приобретает создание органо-неорганических гибридных материалов. При оптимальных условиях органо-неорганические полимеры проявляют синергетику свойств обеих фаз, таких как твердость, прочность неорганической фазы и эластичность, хорошую технологичность полимера и т. д. [1–5]. Кроме того, органо-неорганические полимерные системы обладают оптической прозрачностью в связи с небольшим размером неорганических нанодоменов. Такие материалы перспективны в качестве защитных покрытий, полимерных электролитов [2], мембран [3] для использования их в медицине, оптике [4], в микроэлектронике [5] и т. д.

При формировании органо-неорганических материалов с различной морфологией в качестве органической матрицы часто используют сетчатые полимеры, а неорганическими компонентами, как правило, являются наполнители на основе соединений Si, Ti, Sn или Al, которые диспергированы в полимере. Наиболее распространенный способ формирования органо-неорганических композитов – применение золь-гель технологии [1, 6, 7]. Этот метод обеспечивает включение неорганического компонента в органическую матрицу в мягких условиях реакции, что позволяет получать органо-неорганические материалы с

нанодисперсной неорганической фазой на молекулярном уровне. Однако, при использовании золь-гель технологии возникают проблемы, связанные с трудностями диспергирования неорганического «наполнителя» в полимерной матрице, а также с неполной завершенностью реакции конденсации функциональных групп в результате гидролиза алкоксидов металлов. Таким образом, домены неорганической фазы, образующиеся в результате золь-гель процесса, в органо-неорганической сетке могут быть полидисперсными по размерам и гетерогенными по химическому составу. Эти недостатки ухудшают свойства материала [8, 9]. Формирование органо-неорганических композитов, в которых неорганический компонент встраивается в полимерную сетку, позволяет получать материалы с более регулярной структурой.

Одним из перспективных методов модификации сетчатых полимеров является создание взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) [10, 11]. Особое внимание привлекают ВПС на основе различных модификаций полититаноксида в связи с их уникальными электрическими, оптическими и химическими свойствами [12–14]. Практическое применение гелей $(-TiO_2-)_n$, в частности в фотонике, сдерживается нестабильностью их свойств и отсутствием формостойкости, обуславливающей необходимость получения материалов, в которых полититаноксид находится внутри твердой органической матрицы [15]. В качестве таких матриц при синтезе нанокомпозитов распространено

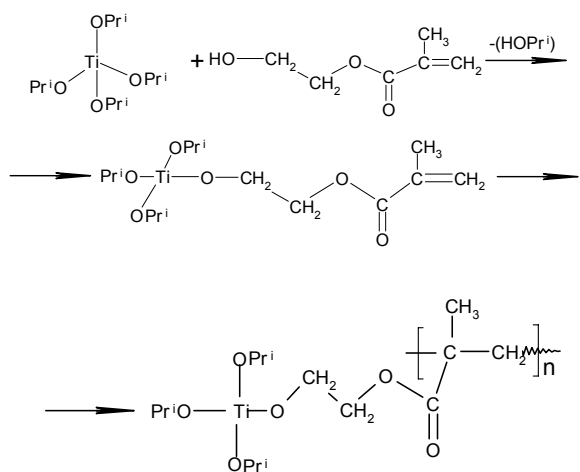
использование гидроксиэтилметакрилата или соединений на его основе [12, 14, 16, 17].

Известно, что для определения корреляций между структурой и свойствами полимерных систем весьма эффективны динамические механические исследования. Они позволяют оценить области температурных переходов, плотность сшивки для сетчатых полимеров, уровень микрофазового разделения в полимерных смесях и ряд других важных параметров [18, 19]. Изучение особенностей вязкоупругого поведения полимерных материалов позволяет охарактеризовать их структурную организацию.

Целью данной работы является изучение вязкоупругого поведения органо-неорганических сополимеров (ОНС) на основе 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и изопропоксида титана ($Ti(OPr^i)_4$), а также органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана (ПУ) и ОНС при варьировании фрагментов $-TiO_2-$ в полимерной цепи полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА).

Экспериментальная часть.

Органо-неорганические сополимеры синтезировали на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и изопропоксида титана ($Ti(OPr^i)_4$) при мольном соотношении ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4 = 16/1; 12/1$ и $8/1$ при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ (14 ч) и $100\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч). ИК-исследования показали [20], что в результате реакции конденсации ГЭМА и $Ti(OPr^i)_4$ образуется органо-неорганический мономер (ОНМ), радикальная полимеризация которого приводит к формированию ОНС. Предположительно схему реакции образования ОНМ и ОНС можно изобразить следующим образом (в зависимости от мольного соотношения ГЭМА и изопропоксида титана возможны замещения 1–4 изопропильных групп $Ti(OPr^i)_4$ гидроксильными группами ГЭМА):



Органо-неорганические ВПС (ОН ВПС) получали формированием сетчатого ПУ на основе макродиизоцианата (2,4-2,6-толуилендиизоцианат и полиоксипропиленгликоль ММ 1000) и триметилпропана в качестве сшивающего агента. После 15–20 мин

перемешивания компонентов уретановой составляющей добавляли ГЭМА и $Ti(OPr^i)_4$. Концентрация инициатора – 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) составляла 0,025 моль/л. Температура отверждения – $60\text{ }^\circ\text{C}$ (17 ч) и $100\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч). Соотношение ПУ/ПГЭМА в органо-неорганических ВПС составляло 30/70 % мас., а мольное соотношение ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4 = 16/1; 12/1; 8/1$ и $4/1$. При синтезе одновременных ВПС на основе ПУ и сополимера образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов $-TiO_2-$ в полимерную цепь ПГЭМА [20].

Полученные пленки ОНС и ОН ВПС были изучены методом динамического механического анализа (ДМА) на релаксметре [21] при частоте вынужденных синусоидальных колебаний 100 Гц в интервале температур от -70 до $+250\text{ }^\circ\text{C}$. Значения температуры стеклования (T_g) определяли по положению максимума механических потерь ($tg\delta_{max}$). Для расчета молекулярной массы отрезков цепей между узлами сшивок

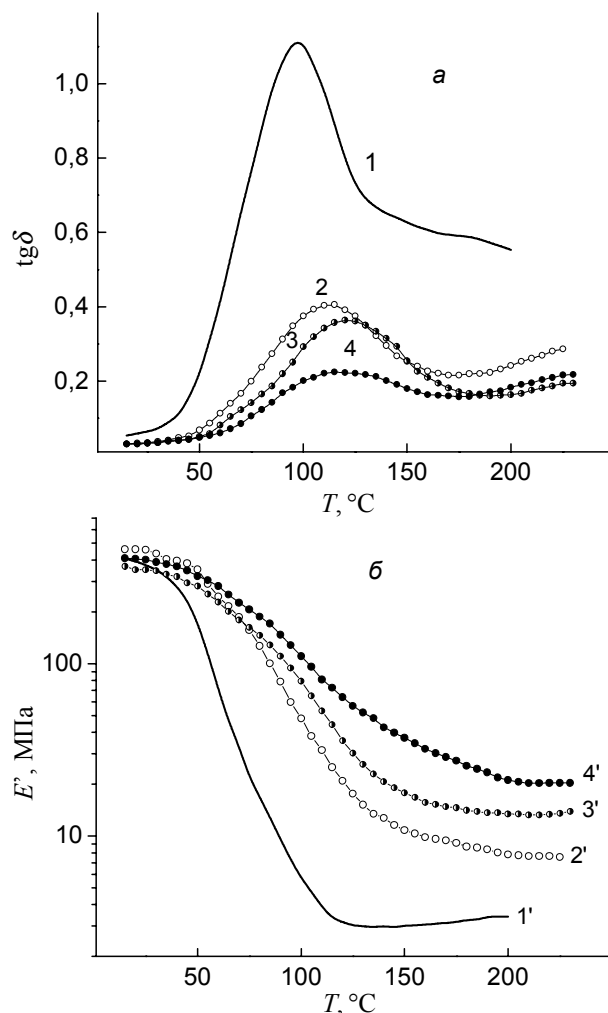


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса механических потерь (а) и динамического модуля упругости (б) для ПГЭМА (1, 1') и ОНС с соотношением ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4 = 16/1$ (2, 2'), $12/1$ (3, 3') и $8/1$ (4, 4')

Таблица. Вязкоупругие характеристики и значение M_c для ПУ, ПГЭМА, ОНС и ОН ВПС

Образец	Мольное соотношение ГЭМА / $Ti(OR^i)_4$	ПУ/ПГЭМА/ TiO_2 , % мас.	ПГЭМА/ОНС		M_c
			T_c , °C	$tg\delta_{max}$	
ПУ	-	100/0/0	-	-	6000
ПГЭМА	-	0/100/0	97	1,12	-
ОНС-1	16/1	0/96,6/3,4	110	0,41	1600
ОНС-2	12/1	0/95,7/4,3	120	0,37	960
ОНС-3	8/1	0/94,0/6,0	120	0,22	600
ОНВ-1	16/1	28,6/69,1/2,3	110	0,43	1050
ОНВ-2	12/1	29,0/67,8/3,2	140	0,43	850
ОНВ-3	8/1	28,7/66,8/4,5	140	0,31	530
ОНВ-4	4/1	27,7/64,3/8,0	140	0,20	180

(M_c) использовали уравнение высокоэластичности [22]:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_{в.э.}}$$

где: ρ – плотность полимера; R – универсальная газовая постоянная; T – значение абсолютной температуры; $E_{в.э.}$ – значение равновесного модуля упругости в области плато высокоэластичности, которое определяли из температурных зависимостей динамического модуля упругости (E').

Результаты исследования и их обсуждение.

Существенное отличие вязкоупругих характеристик для ПГЭМА и титансодержащих ОНС на его основе продемонстрировано на температурных зависимостях $tg\delta$ (рис. 1а) и E' (рис. 1б). В таблице приведены основные параметры вязкоупругих характеристик (T_c , $tg\delta_{max}$) и значения M_c для всех исследованных полимеров. Как видно из рис. 1а, для ОНС наблюдается значительное уменьшение (почти в 3 раза) интенсивности релаксационного перехода и повышение значений T_c по сравнению с соответствующими параметрами для исходного ПГЭМА (таблица), что указывает на существенное ограничение сегментальной подвижности в ОНС. При уменьшении мольного соотношения ГЭМА/ $Ti(OR^i)_4$ происходит увеличение содержания фрагментов $-TiO_2-$ и отмечается явная тенденция уменьшения $tg\delta_{max}$ и повышения T_c (рис. 1а, кривые 2–4), что может быть вызвано ограничением сегментальной подвижности полимерных цепей и увеличением плотности сшивки в результате увеличения количества узлов $-TiO_2-$ в образующейся пространственной сетке ОНС [20]. О значительном увеличении плотности сшивки в ОНС при увеличении количества фрагментов $-TiO_2-$ свидетельствует также уменьшение значений M_c с уменьшением мольного соотношения ГЭМА/ $Ti(OR^i)_4$ (таблица). Установлено, что повышение содержания $Ti(OR^i)_4$ в пересчете на TiO_2 , с 3,4 % мас. (ОНС-1) до 6,0 % мас. (ОНС-3) приводит к уменьшению значений M_c более чем в 2,5 раза.

Распространенным способом расширения эксплуатационных возможностей полимерных систем является формирование смесей на основе полимеров,

отличающихся гибкостью полимерных цепей и имеющих различные T_c . Известно, что ВПС представляют собой уникальный тип гетерогенных полимерных смесей, состоящих из нескольких сетчатых полимеров (сетчатого и линейного в случае полу-ВПС), в которых индивидуальные сетки химически не связаны друг с другом, но неразделимы из-за механического переплетения цепей. В процессе формирования ВПС происходит микрофазовое разделение в полимерной системе вследствие термодинамической несовместимости

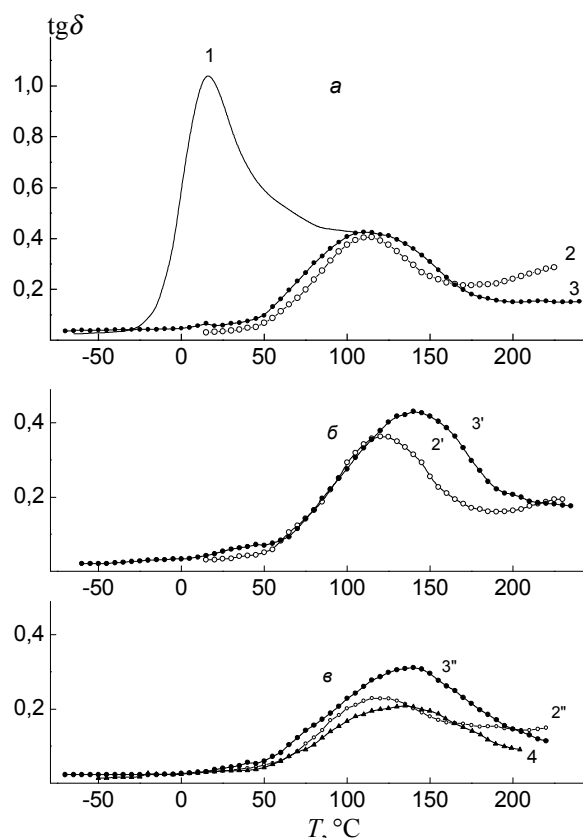


Рис. 2. Температурные зависимости тангенса механических потерь для ПУ (1), ОНС (2, 2', 2''), ОН ВПС (3, 3', 3'') при соотношении ГЭМА/ $Ti(OR^i)_4 = 16/1$ (а); 12/1 (б); 8/1 (в) и ОН ВПС при соотношении ГЭМА/ $Ti(OR^i)_4 = 4/1$ (д)

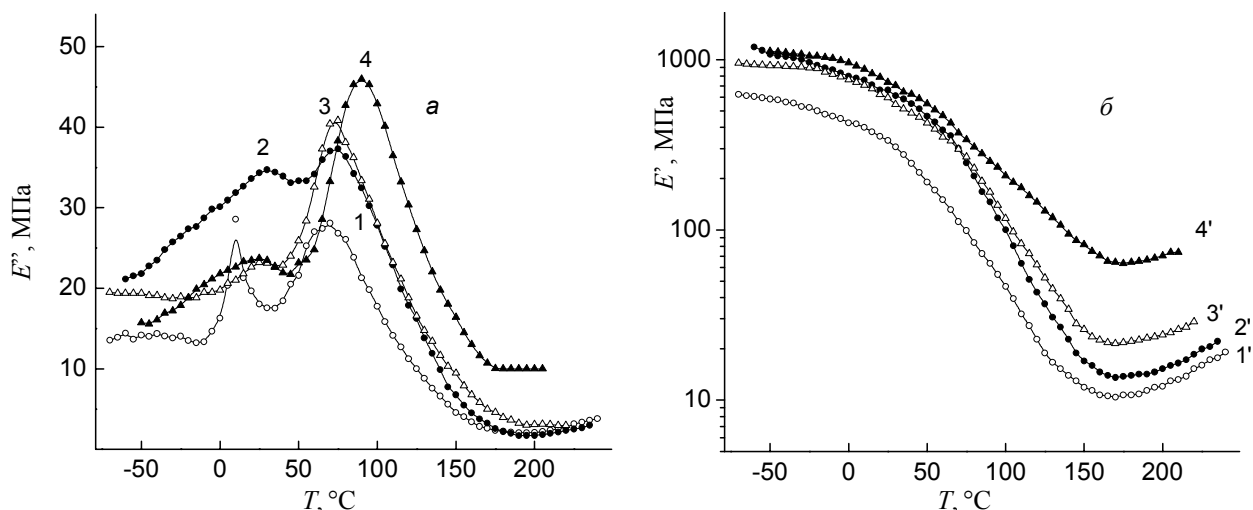


Рис. 3. Температурные зависимости модуля потерь (а) и динамического модуля упругости (б) для ОН ВПС при соотношении ГЭМА/ $Ti(OPr)_4 = 16/1$ (1, 1'), 12/1 (2, 2'), 8/1 (3, 3') и 4/1 (4, 4')

компонентов [23]. В данной работе исследованы вязкоупругие свойства ОН ВПС на основе сетчатого полиуретана и ОНС при варьировании фрагментов $-TiO_2-$ в полимерной цепи ПГЭМА.

На рис. 2 представлены температурные зависимости $tg\delta$ для сетчатого ПУ (кривая 1), ОНС (кривые 2, 2', 2'') с мольным соотношением $ГЭМА/Ti(OPr)_4 = 16/1$ (а); 12/1 (б); 8/1 (в) и ОН ВПС (в таблице обозначено ОНВ) на их основе (кривые 3, 3', 3''). На рис. 2б также показана зависимость $tg\delta(T)$ для ОНВ на основе ОНС с соотношением $ГЭМА/Ti(OPr)_4 = 4/1$ (кривая 4). В таблице приведены составы ОН ВПС и их вязкоупругие характеристики. Из рис. 2 видно, что сетчатый ПУ имеет интенсивный релаксационный переход и при $T_c = 15^\circ C$ (кривая 1), который отсутствует для ОН ВПС, доля ПУ в которых составляет около 30 % мас. Присутствие даже минимального количества фрагментов $-TiO_2-$ в сополимерной составляющей ОНВ-1 (2,3 % мас.) в значительной мере подавляет сегментальную подвижность ПУ фазы (рис. 2а, кривая 3). Однако для всех ОН ВПС наблюдается один широкий релаксационный переход, соответствующий сополимерной составляющей.

Установлено, что при соотношении $ГЭМА/Ti(OPr)_4 = 16/1$ T_c для сополимерной составляющей в образце ОНВ-1 и T_c для ОНС-1 совпадают (рис. 2а, таблица). Однако, при меньших соотношениях ГЭМА/ $Ti(OPr)_4$ для сополимерной составляющей в ОНВ-2 и ОНВ-3 наблюдаются расширение релаксационного перехода и существенное повышение T_c по сравнению с соответствующими характеристиками для ОНС-2 и ОНС-3 (рис. 2б, в), что может быть связано с повышением гетерогенности фазы сополимера и ограничением сегментальной подвижности вследствие увеличения содержания фрагментов $-TiO_2-$.

Следует также отметить нелинейный характер изменения значений T_c для сополимерной составляющей

ОН ВПС при увеличении содержания Ti -компонента (рис. 2, таблица). Повышение содержания фрагментов $-TiO_2-$ в ОН ВПС при увеличении содержания TiO_2 с 2,3 до 3,2 % мас. приводит к увеличению T_c для ОНС составляющей на $30^\circ C$. Однако, при дальнейшем увеличении содержания Ti -содержащего сополимера значение T_c не изменяется, но наблюдается значительное снижение высоты $tg\delta_{max}$. Расширение и снижение интенсивности релаксационного максимума при повышении содержания неорганического компонента, наблюдаемое для гибридных наноструктурированных систем, обычно связывают с образованием густой неорганической сетки, препятствующей сегментальной подвижности полимерных цепей [12, 13, 16].

Для всех ОН ВПС на температурных зависимостях модуля потерь (E'') проявляется релаксационный переход, который соответствует ПУ фазе (рис. 3а),

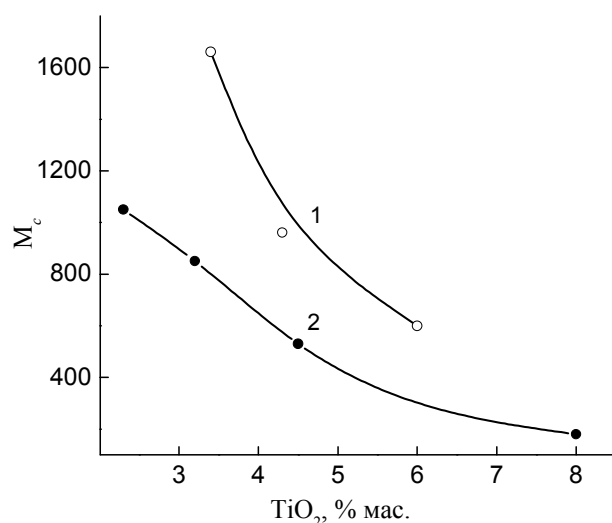


Рис. 4. Зависимость T_c от содержания изопропоксида титана (в пересчете на TiO_2) для ОНС (1) и ОН ВПС (2)

отсутствующий на температурных зависимостях $\text{tg } \delta$ (рис. 2). Наличие двух релаксационных переходов позволяет утверждать, что ОН ВПС при содержании ПУ ~30 % мас. являются двухфазными системами. На рис. 3 показано, что при увеличении концентрации Ti-содержащего компонента релаксационные переходы, соответствующие как фазе ПУ, так и фазе сополимера, сдвигаются в сторону более высоких температур, что свидетельствует об ограничении подвижности в каждой из фаз ОН ВПС при увеличении содержания фрагментов $-\text{TiO}_2-$.

На температурных зависимостях E' показано, что уменьшение соотношения ГЕМА/ $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ приводит к увеличению $E'_{\text{в.э.}}$ для ОН ВПС (рис. 3б). Соответствующее уменьшение рассчитанных по уравнению высокоэластичности значений M_c свидетельствует о существенном увеличении эффективной плотности сшивки в ОН ВПС при повышении содержания фрагментов $-\text{TiO}_2-$. Из рис. 4 видно, что с увеличением содержания TiO_2 уменьшается значение M_c как для ОНС (кривая 1), так и для ОН ВПС (кривая 2), однако,

при одном и том же содержании TiO_2 значения M_c для ОНВ в 2 раза ниже, чем для ОНС. Это означает, что эффективная плотность сшивки в ОН ВПС, содержащей всего 30 % мас. ПУ, значительно выше, чем в ОНС, несмотря на то, что полиуретановая сетка имеет низкую плотность сшивки ($M_c=6000$). Вероятно, плотность полимерной сетки в ОН ВПС на основе ПУ и титансодержащего сополимера определяется как количеством химических сшивок, так и в значительной мере топологическими зацеплениями между макроцепями.

Таким образом, на основании динамических механических исследований установлено, что повышение содержания фрагментов $-\text{TiO}_2-$ приводит к существенному увеличению плотности сшивки в титансодержащих сополимерах, а также в органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сетках на их основе. Густота пространственной полимерной сетки в ОН ВПС в значительной мере определяется также межцепными топологическими зацеплениями.

Литература

1. Шилова О.А., Шилов В.В. // *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. – 2003. – **1**, № 1. – С.9 - 84.
2. Mammari F., Rozes L., Bourhis E. Le et.al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2006. – **26**, N 3. – P.223-360.
3. Yang Y., Wang P. // *Polymer* – 2006. – **47**, N 8. – P. 2683-2688.
4. Jiang H., Kakkar A.K. // *Adv. Mater.* – 1998. – **10**, N 2 – P.1093 - 1097.
5. Cho J.W., Sul K.I. // *Polymer* – 2001. – **42**, N 2. – P. 727-736.
6. Brincker C.J., Scherer G.W. *Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. – San Diego: Academic Press, 1990. – 909 p.
7. Ogoshi T., Chujo Y. // *Composite Interfaces* – 2005. – **11**, N 8-9. – P.539-566.
8. Bonilla G., Martinez M., Mendoza A. M., Widmaier J.-M. // *Europ. Polymer J.* – 2006. – **42**. – P. 2977-2986.
9. Widmaier J.M., Bonilla G. // *Polym. Adv. Technol.* – 2006. – **17**. – P. 634-640.
10. Сперлинг Л. *Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы*. – М.: Мир, 1984. – 328 с.
11. Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М. *Взаимопроникающие полимерные сетки*. – Киев: Наук. думка, 1979. – 159 с.
12. Trabelsi S., Janke A., Hassler R. et al. // *Macromolecules*. – 2005. – **38**. – P. 6068-6078.
13. Wu C.S. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – **92**. – P. 1749–1757.
14. Yeh J.-M., Weng C.-J., Huang H.-Y. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – **94**. – P. 400–405.
15. Sanchez C., Soler-Illia A. A., Ribot F. et.al. // *Chem. Mater.* – 2001. – **13**, N10. – P.3061–3083.
16. Li S., Shah A., Hsieh A. J. et al. // *Polymer*. – 2007. – **48**. – P. 3982-3989.
17. Huang S.L., Chin W.K., Yang W.P. // *Polymer*. – 2005. – **46**. – P. 1865 – 1877.
18. Нильсен Л. *Механические свойства полимеров и их композиций*. – М.: Химия, 1978. – 310 с.
19. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. *Полимерные смеси и композиты*. – М.: Химия, 1979. – 440 с.
20. Алексеева Т.Т., Менжерес Г.Я., Мартынюк И.С., Остаюк С.М. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2012. – № 3. – С. 54-59.
21. Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В. *Частотный релаксометр с автоматическим измерением фазового угла*. / В кн. *Физические методы исследования полимеров*. – К.: Наук. думка, 1981. – С.85–93.
22. Перепечко И.И. *Введение в физику полимеров*. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
23. Lipatov Y.S., Alekseeva T.T. *Phase-separated interpenetrating polymer networks*. – Springer: Berlin Heidelberg New York, *Advances in Polymer Sci.*, 2007. – **208**. – 234 p.

Поступила в редакцию 12 марта 2013 г.

Особливості в'язкопружної поведінки органо-неорганічних Ті-вмісних кополімерів і взаємопроникних полімерних сіток на їх основі

Н.В. Бабкіна, І.С. Мартинюк, Т.Т. Алексеєва

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

Методом динамічного механічного аналізу вивчено особливості в'язкопружної поведінки органо-неорганічних кополімерів (ОНК) на основі гідроксіетилметакрилату і ізопропоксиду титану (Ti(OPri)₄), а також органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток (ОН ВПС) на основі сітчастого поліуретану та ОНК при варіюванні фрагментів –TiO₂– в полімерному ланцюзі полігідроксіетилметакрилату. Показано, що підвищення вмісту фрагментів –TiO₂– приводить до збільшення густини зшивання в титаньмісних ОНК та ОН ВПС. Встановлено, що густина полімерної сітки в ОН ВПС визначається також міжланцюговими топологічними зачепленнями.

Ключові слова: органо-неорганічний кополімер, органо-неорганічні взаємопроникні полімерні сітки, ізопропоксид титану, в'язкопружні властивості.

Peculiarities of viscoelastic behavior of organic-inorganic Ti-containing copolymers and based on interpenetrating polymer networks

N.V. Babkina, I.S. Martynyuk, T.T. Alekseeva

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

Peculiarities of viscoelastic behavior of the organo-inorganic copolymers (OIC) based on hydroxyethylmethacrylate and titanium isopropoxide (Ti(OPri)₄), and also organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPN) based on crosslinked polyurethane and OIC at a variation of fragments – TiO₂– in a polymeric chain of polyhydroxyethylmethacrylate were studied by the method of the dynamic mechanical analysis. It was shown that increase of the content of fragments –TiO₂– leads to increase in density of a crosslinking in titanium-containing OIC and OI IPN. It was established that density of polymer network in organic-inorganic IPN is defined by also internet topological entanglements.

Keywords: organic-inorganic copolymer, organic-inorganic interpenetrating polymer networks, titanium isopropoxide, viscoelastic properties.