



УДК:541.64:539.2

Т. Т. Алексеева, Ю. П. Гомза, И. С. Мартынюк, В. В. Клепко,
С. Д. Несин

Структурные особенности органо-неорганических ВПС на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчой)

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния изучены структурные особенности органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) на основе сетчатого полиуретана и Ti-содержащего сополимера, синтезированного на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и изопропоксида титана. Показано, что минимальное содержание фрагментов ($-TiO_2-$) равномерно распределяется в пределах областей, содержащих полигидроксиэтилметакрилат, а повышение Ti-компонента приводит к частичной его агрегации. Это сопровождается систематическим уменьшением периодичности пространственно-упорядоченной структуры и повышением общего уровня гетерогенности изученных органо-неорганических ВПС.

Органо-неорганические гибридные композиционные материалы являются предметом интенсивных исследований в последние несколько десятилетий. Значительный интерес к изучению таких полимерных композиционных материалов обусловлен потребностями развивающихся нанотехнологий в самых различных областях: от медицины до телекоммуникационных систем. Многие исследователи успешно демонстрируют синтез различных полимеров и сополимеров с включением неорганических структур на молекулярном уровне [1–3]. Подобные материалы отличаются повышенной механической прочностью, термической стабильностью и оптимальными параметрами теплопереноса.

Вызывает интерес синтез и исследования тройных гибридных взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) на основе сетчатого полиуретана (ПУ), ПММА и неорганического компонента (SiO_2), полученного из тетраэтоксисилана через золь-гель синтез *in situ* [4, 5]. Авторами получены высокопрозрачные гибридные материалы благодаря последовательности образования ПУ- и SiO_2 -составляющих ВПС, при этом микрофазовое разделение по данным SAXS происходит на наноуровне. Неорганическая фаза в тройных ВПС способствует улучшению механических и термических свойств.

© Т. Т. Алексеева, Ю. П. Гомза, И. С. Мартынюк, В. В. Клепко, С. Д. Несин, 2013

Интересные результаты получены в работе [6]. Авторы сообщают о пост-функционализации кластера $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$ полимеризующимися лигандами для обеспечения химической связи между неорганическим компонентом и органической матрицей посредством сополимеризации. Модификация посредством 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) позволила ввести восемь метакрилатных групп и получить кластер $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{24}(OC_2H_4Mc)_8$. Функционализированные кластеры были введены в два типа матриц: диметакрилатную (1), образующую частично гетерогенную сетку с высокой плотностью сшивки и полиГЭМА (2), образующую несшитую матрицу. По данным рентгеноструктурного анализа и трансмиссионной электронной микроскопии, равномерное распределение неорганической фазы достигается при низком содержании Ti кластеров (2,5% по массе), кластеры агрегируют с образованием структур с размерами порядка 30 нм. С увеличением содержания титана в диметакрилатной матрице размеры формирующихся кластерных агрегатов значительно возрастают, вплоть до 180 нм, распределение по размерам становится более полидисперсным. Вместе с тем повышение содержания Ti кластеров (19,2% по массе) в несшитой матрице полиГЭМА приводит к формированию компактных, практически однородно распределенных агрегатов с размерами — 50 нм. Показано, что введение незначительного количества Ti (2,5% по массе) приводит к значительному повышению прочности и термической стабильности (повышение температуры разложения на 70 °C) композитов.

Особое внимание привлекают ВПС на основе различных модификаций полититаноксида в связи с их уникальными электрическими, оптическими и химическими свойствами [7]. В основном работы ведутся по изучению свойств коллоидных растворов и наноструктурированных гибридных сред, созданных на основе наноразмерных частиц полититаноксида. Проблема несовместимости органической и неорганической составляющих при смешении различных по природе полимеров может быть решена путем синтеза таких гибридов, в которых возникали бы химические связи между компонентами. В этой связи перспективным представляется использование в качестве органического компонента мономера винилового ряда — ГЭМА, способного вступать в обменные реакции с неорганическим компонентом — изопропоксидом титана ($Ti(OPr^i)_4$), с образованием взаимопроникающих структур.

В работе [8] нами были изучены особенности формирования ВПС на основе сетчатого ПУ и органо-неорганического сополимера (ОНС) на основе 2-гидроксиэтилметакрилата и $Ti(OPr^i)_4$ методом ИК спектроскопии. Показано, что при синтезе органо-неорганических ВПС (ОН ВПС) образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов ($-TiO_2-$) в полимерную цепь полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА).

Целью настоящего исследования было изучение структурных особенностей органо-неорганических ВПС такого типа методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Экспериментальная часть. Исследуемые образцы исходной ВПС состава ПУ/ПГЭМА получали формированием сетчатого ПУ на основе макродиизоцианата (2,4-2,6-толуилендиизоцианат и полиоксипропиленгликоль М 1000) и триметилпропана в качестве сшивающего агента. После 15–20 мин перемешивания компонентов уретановой составляющей добавляли ГЭМА с предварительно растворенным инициатором — 2,2'-азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН). Концентрация АИБН составляла 0,025 моль/л. ОН ВПС получали на основе того же ПУ и ОНС на основе ГЭМА и $Ti(OPr^i)_4$ при температуре 60 °C (10 ч) и 100 °C (2 ч). Соотношение ПУ/ПГЭМА в исходных и ОН ВПС составляло 50/50% по массе, а мольное соотношение ГЭМА/ $Ti(OPr^i)_4$ = 12/1, 8/1, 4/1. ВПС получали с использованием двух различных процедур образования полиуретанового компонента — без катализатора и в присутствии катализатора — дибutilдилаурат олова (ДБДЛО) для реакции уретанообразова-

ния. Концентрация ДБДЛО составляла $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Для сопоставления были синтезированы ОН ВПС с катализатором при мольном соотношении ГЭМА/Ti(OPrⁱ)₄ = 4/1. Полученные пленки ВПС вакуумировали до постоянной массы.

Структурно-морфологические особенности ОН ВПС исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Профили малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРРЛ) были получены в вакуумной камере типа Кратки с использованием Си-излучения анода, монохроматизированного полным внутренним отражением Ni-фильтром [9]. Съемка проводилась в режиме пошагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния от 0,03 до 4,0°, что соответствует величинам волнового вектора (q) от 0,022 до 2,86 нм⁻¹ ($q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, θ — половина углов рассеяния, λ — длина волны рентгеновского излучения). При этом обеспечивается возможность изучения микрогетерогенных образований с размерами (которые определяются как $2\pi/q$) от 2 до 380 нм. Предварительная обработка кривых МУРРЛ проводилась с использованием программы FFSAXS [9, 10]. При этом использовались процедуры удаления фонового рассеяния камерой, нормирования рассеянной интенсивности до абсолютных единиц, введения коллимационной поправки, расчет среднего квадрата флуктуаций электронной плотности и трехмерных функций корреляции. Для проведения рентгенографических экспериментов использовались образцы в виде пленок. Макроскопические характеристики и значения среднего квадрата электронной плотности ($\Delta\rho^2$) исходных ПУ, ПГЭМА, ВПС и ОН ВПС приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение. Кривые малоуглового рассеяния образцов исходных материалов — ПУ, ПГЭМА и ВПС состава ПУ/ПГЭМА 50/50% по массе иллюстрирует рис. 1, а. Кривая малоуглового рассеяния ПГЭМА (см. кривую 1) характеризуется низким уровнем рассеянной интенсивности при отсутствии интерференционных эффектов (имеет диффузный характер). Кривая малоуглового рассеяния ПУ (см. кривую 2) характеризуется отсутствием явно выраженных интерференционных эффектов (имеет близкий к диффузному характер), но проявляет признаки вырожденного интерференционного эффекта (указано стрелкой). Вершина этого максимума расположена вблизи значения волнового вектора 1,1 нм⁻¹, что соответствует значению пространственной периодичности областей микрофазового разделения около 5,7 нм⁻¹ (см. табл. 1). Для исходной ВПС характерен высокий уровень диффузного рассеяния, намного превышающий уровни рассеяния исходных компонентов ВПС в области значений волнового вектора рассеяния от минимального до 2,0 нм⁻¹.

Таблица 1. Параметры малоугловых пиков и значения среднего квадрата электронной плотности ($\Delta\rho^2$), рассчитанные по данным малоуглового рассеяния исходных ПГЭМА, ВПС на основе ПУ и ПГЭМА и ОН ВПС

Образец	Массовое соотношение компонентов ПУ/ПГЭМА / TiO ₂ , %	Мольное соотношение ГЭМА/Ti(OPr ⁱ) ₄	Положение пика q_m , нм ⁻¹	Периодичность пика $2\pi/q_m$, нм	$\Delta\rho^2 \cdot 10^3$, моль ² /см ⁶	$\Delta\rho^2$, эл ² /нм ⁶
ПГЭМА	0/100/0	—			0,327	129
ПУ	100/0/0	—	1,1	5,7		
ВПС	50/50/0	—			0,445	175
ОНВ-1	48,875/48,875/2,250	12/1	0,65	9,7	0,892	351
ОНВ-2	48,3/48,3/3,4	8/1	0,70	9,0	1,070	421
ОНВ-3	47,2/47,2/5,6	4/1	0,80	7,9	2,590	1018
ОНВ-4 с kt	47,2/47,2/5,6	4/1	0,96	6,5	2,080	818

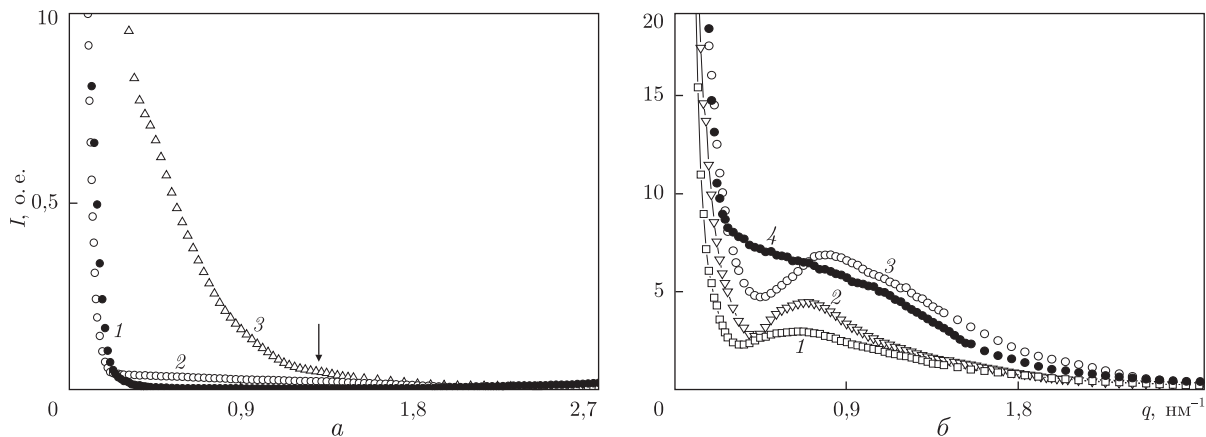


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеяния $I(q)$ от вектора рассеяния q : *a* — для исходных полимеров ПГЭМА (1), ПУ (2), ВПС (3); *б* — для органо-неорганических ВПС при варьировании содержания TiO_2 — ОНВ-1 (1), ОНВ-2 (2), ОНВ-3 (3), ОНВ-4 (4)

На экспериментальной кривой рассеяния исходной ВПС (см. *a* на рис. 1), также как и для исходных ПУ и ПГЭМА не наблюдается выраженных интерференционных эффектов. Как было показано в работе [10], при синтезе одновременных ОН ВПС на основе ПУ и Ti -содержащего сополимера образуются трехмерные сетчатые структуры с включением фрагментов $(-\text{TiO}_2-)$ в полимерную цепь ПГЭМА, в связи с этим анализировать особенности микрофазовой структуры ОН ВПС будем относительно второго компонента — Ti -содержащего сополимера. При минимальном содержании $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (в пересчете на TiO_2 — 2,25% по массе) для образца ОНВ-1 на кривой SAXS (кривая 1 на рис. 1, *б*) наблюдается появление интерференционного максимума с вершиной, соответствующей периодичности 9,7 нм (см. табл. 1). Это соответствует модели структуры, в которой титансодержащие фрагменты практически равномерно распределяются в областях, содержащих ПГЭМА, с образованием пространственно-упорядоченной структуры.

С увеличением содержания фрагментов $(-\text{TiO}_2-)$ их равномерное распределение нарушается, что приводит к изменению периодичности (см. кривую 2 на рис. 1, *б*; табл. 1). При мольном соотношении ГЭМА/ $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 = 8/1$ повышается содержание TiO_2 до 3,4% по массе в образце ОНВ-2, при этом периодичность формирующейся системы уменьшается до 9,0 нм. Наблюдаемые значения периодичности можно в первом приближении считать соответствующими расстоянию между фрагментами полимерной цепи ПГЭМА, содержащими титан. При дальнейшем увеличении содержания фрагментов $(-\text{TiO}_2-)$ в образце ОНВ-3 (TiO_2 — 5,6% по массе) наблюдается уменьшение периодичности макрорешетки до 7,9 нм, сопровождающееся повышением общего уровня рассеянной интенсивности, что свидетельствует об агрегации фрагментов $(-\text{TiO}_2-)$ в рамках областей полимерной матрицы, состоящей из ПГЭМА (см. кривую 3 на рис. 1, *б*; табл. 1).

При изменении кинетических условий синтеза (т.е. использование катализатора для реакции уретанобразования) Ti -содержащий сополимер образовывался в почти сшитой ПУ-матрице при максимальном содержании TiO_2 (образец ОНВ-4), наблюдается несколько отличный вид кривой малоуглового рассеяния относительно образца ОНВ-3, синтезированного без катализатора. Результатом изменения условий синтеза является заметное вырождение наблюдаемого на предыдущем образце ОНВ-3 дифракционного максимума,

что свидетельствует о значительном разрушении пространственно-периодической структуры. Кривая рассеяния образца ОНВ-4 приближается к диффузному виду, а сохранившийся слабовыраженный дифракционный максимум соответствует периодичности 6,5 нм.

Как известно [11], одной из наиболее важных количественных характеристик микрогетерогенной системы является значение среднего квадрата флуктуаций электронной плотности, что является мерой гетерогенности (мутности) системы в спектре рентгеновского излучения и характеризует общий уровень малоуглового рассеяния. Анализ значений параметра $\Delta\rho^2$ для исследуемых ОН ВПС указывает на повышение общего уровня гетерогенности с увеличением содержания Ti-содержащего компонента (см. табл. 1), что указывает на увеличение мутности в спектре рентгеновского излучения. Для образца ОНВ-4, синтезированного с катализатором, этот параметр ниже, чем для образца ОНВ-3, полученного без катализатора, но с одинаковым содержанием Ti-компонента. Это, вероятно, можно объяснить фиксацией системы на более раннем этапе микрофазового разделения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение металлсодержащих фрагментов в ВПС существенно модифицирует гетерогенную структуру материала. Минимальное содержание фрагментов ($-\text{TiO}_2-$) равномерно распределяется в пределах областей, содержащих ПГЭМА, а повышение Ti-компонента приводит к частичной его агрегации. Это сопровождается систематическим уменьшением периодичности пространственно-упорядоченной структуры и повышением общего уровня гетерогенности изученных ОН ВПС.

1. *Wu C. S.* In situ polymerization of titanium isopropoxide in polycaprolactone: properties and characterization of the hybrid nanocomposites // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – **92**. – P. 1749–1757.
2. *Серов В. Г., Гомза Ю. П., Литвяков В. И. и др.* Изучение структурных особенностей новых органо-неорганических гибридных наноматериалов с использованием рентгенографических методов // *Укр. хим. журн.* – 2009. – **75**, № 3. – С. 66–71.
3. *Zhang J., Wang B., Ju X. et al.* New observations on the optical properties of PPV/TiO₂ nanocomposites // *Polymer* – 2001. – **42**. – P. 3697–3702.
4. *Bonilla G., Martinez M., Mendoza A. M., Widmaier J.-M.* Ternary interpenetrating networks of polyurethane-poly(methyl methacrylate)-silica: Preparation by the sol-gel process and characterization of films // *European Polymer Journal*. – 2006. – **42**. – P. 2977–2986.
5. *Widmaier J. M., Bonilla G.* In situ synthesis of optically transparent interpenetrating organic/inorganic networks // *Polym. Adv. Technol.* – 2006. – **17**. – P. 634–640.
6. *Trabelsi S., Janke A., Hassler R. et al.* Novel Organo-Functional Titanium-oxo-cluster-Based Hybrid Materials with Enhanced Thermomechanical and Thermal Properties // *Macromolecules*. – 2005. – **38**. – P. 6068–6078.
7. *Sanchez C., Soler-Illia A. A., Ribot F. et al.* Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks // *Chem. Mater.* – 2001. – **13**, No 10. – P. 3061–3083.
8. *Алексеева Т. Т., Менжесерс Г. Я., Мартинюк І. С. та ін.* Спектральні дослідження формування взаємопроникних полімерних сіток на основі сітчастого поліуретану та органо-неорганічного кополімеру // *Вопр. хімії і хім. технології*. – 2012. – № 3. – С. 54–59.
9. *Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е.* Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
10. *Vonk C. G.* FFSAXS's Program for the Processing of Small-Angle X-ray Scattering Data. – Geleen: DSM, 1975. – 83 p.
11. *Bonatr R., Muller E. H.* Phase separation in urethane elastomers as judged by low-angle X-ray scattering. *J. Fundamentals* // *J. Macromol. Sci. B.* – 1974. – **10**. – P. 177–189.

Т. Т. Алексєєва, Ю. П. Гомза, І. С. Мартинюк, В. В. Клепко, С. Д. Несін

Структурні особливості органо-неорганічних ВПС на основі сітчастого поліуретану та Тi-вмісного кополімеру

Методом малокутового рентгенівського розсіяння вивчено структурні особливості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) на основі сітчастого поліуретану і Тi-вмісного кополімеру, синтезованого на основі 2-гідроксіетилметакрилату й ізопропоксиду титану. Показано, що мінімальний вміст фрагментів ($-\text{TiO}_2-$) рівномірно розподіляється в межах областей, що містять полігідроксіетилметакрилат, а підвищення Тi-компонента призводить до часткової його агрегації. Це супроводжується систематичним зменшенням періодичності просторово-впорядкованої структури та підвищенням загального рівня гетерогенності вивчених органо-неорганічних ВПС.

T. T. Alekseeva, Yu. P. Gomza, I. S. Martynyuk, V. V. Klepko, S. D. Nesin

Structural peculiarities of the organic-inorganic IPN based on crosslinked polyurethane and Ti-containing copolymer

Structural features of the organic-inorganic interpenetrating polymer networks (IPN) based on crosslinked polyurethane and Ti-containing copolymer based on 2-hydroxyethylmethacrylate and titanium isopropoxide have been studied by the method of small-angle x-ray diffraction. It is shown that the minimum content of fragments ($-\text{TiO}_2-$) is uniformly distributed within the areas containing polyhydroxyethylmethacrylate, and an increase of the Ti-component leads to its partial aggregation. It is accompanied by the systematic reduction of periodicity of the spatial ordered structure and an increase of the general level of heterogeneity of the studied organic-inorganic IPN.