

УДК 541.64

*Т.Т. Алексеева, Г.Я. Менжерес, І.С. Мартинюк, С.М. Остапюк*

**СПЕКТРАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОРМУВАННЯ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ  
ПОЛІМЕРНИХ СІТОК НА ОСНОВІ СІТЧАСТОГО ПОЛІУРЕТАНУ ТА  
ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНОГО КОПОЛІМЕРУ**

**Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ**

Дослідження особливостей формування взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) на основі сітчастого поліуретану та органо-неорганічного кополімеру проведено методом ІЧ-спектроскопії. Показано, що при синтезі одночасних органо-неорганічних ВПС утворюється тривимірна просторова сітчаста структура з включенням фрагментів ( $-\text{TiO}_2-$ ) у полімерний ланцюг полігидроксиетилметакрилату.

Один із актуальних напрямів полімерної хімії – створення органо-неорганічних матеріалів, які поєднують властивості обох компонентів. Подібні матеріали відрізняються підвищеною механічною міцністю, термічною стабільністю та оптимальними параметрами теплоперенесення. Недоліки, що властиві органічним полімерам, такі як низькі механічні параметри та низька термічна стабільність, не можуть бути усунуті і при створенні традиційних взаємопроникних полімерних сіток (ВПС). Подолати такі недоліки можливо за рахунок введення неорганічних наповнювачів при утворенні органо-неорганічних композитних матеріалів. Аеросили (кремнезем) є наповнювачі, які найбільш використовують для цих цілей. Механічне змішування – один із традиційних методів при одержанні композитних матеріалів, але його неможливо застосувати для сітчастих полімерів, подібних ВПС.

В останні десятиріччя інтенсивно вивчаються золь-гель технології [1,2], як найбільш перспективні методи для приготування органо-неорганічних матеріалів із нанодисперсною неорганічною фазою навіть на молекулярному рівні. Золь-гель процес є м'якою процедурою, яка дозволяє генерувати оксиди металів переважно при кімнатній температурі шляхом гідролізу багатфункціональних алкоксидів металів,  $\text{M}(\text{OR})_4$ .

Науковий інтерес до створення органо-неорганічних гібридних матеріалів залишається високим [3–6]. І, як наслідок, органо-неорганічні гібридні матеріали, які одержані золь-гель методом, привертають увагу завдяки використанню їх в різноманітних галузях. Такі матеріали перспек-

тивні як захисні покриття [7], матеріали медичного призначення, полімерні електроліти [7], для оптичних механізмів [8], в мікроелектроніці [9], як мембрани [10] та ін.

Особливу увагу привертають ВПС на основі різноманітних модифікацій політитаноксиду в зв'язку з винятковими електричними, оптичними та хімічними властивостями. В основному роботи ведуться з вивчення властивостей колоїдних розчинів і наноструктурованих гібридних середовищ, створених на основі нанорозмірних часток політитаноксиду. Практичне застосування гелів ( $-\text{TiO}_2-$ )<sub>n</sub>, зокрема у фотоніці, стримується нестабільністю їх властивостей та відсутністю формостійкості, що зумовлює необхідність отримання матеріалів, в яких політитаноксид знаходиться в середині твердої органічної матриці [11]. Як матриці успішно можуть бути використані взаємопроникні полімерні сітки.

У даній роботі зроблена спроба синтезувати гібридні органо-неорганічні матеріали на основі взаємопроникних полімерних сіток.

З метою вивчення особливостей формування матричних наноструктур були синтезовані одночасні ВПС на основі сітчастого поліуретану (ПУ) та органо-неорганічного кополімеру на основі гідроксиетилметакрилату (ГЕМА) та ізопропоксид титану ( $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ).

**Експериментальна частина**

Вихідні ВПС складу ПУ/полігидроксиетилметакрилат (ПГЕМА) одержували методом одночасного формування сітчастого ПУ на основі макродіізоціанату (2,4–2,6 толуїлдіізоціанату у співвідношенні 80/20 мас.%) і поліоксипропіленгліколю ММ 1000 і 2000) та триметилпропану

(ТМП) у присутності ГЕМА з попередньо розчиненим ініціатором — 2,2-азо-біс-ізобутиронітрилом (АІБН). Концентрація АІБН становила 0,025 моль/л. ВПС одержували як без каталізатора, так і в присутності каталізатора дибутилділаурат олова (ДБДЛО) для реакції уретаноутворення. Концентрація ДБДЛО складала  $1,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Одночасні ВПС одержували на основі того ж сітчастого ПУ та органо-неорганічного кополімеру на основі ГЕМА та  $Ti(OR^i)_4$  при температурі 60°C (10 год) та 100°C (2 год). Співвідношення ПУ/ПГЕМА у вихідних та органо-неорганічних ВПС становило 30/70 та 50/50 мас.%, а мольне співвідношення ГЕМА/ $Ti(OR^i)_4$  дорівнювало 4. Одержані півки ВПС вакуумували до постійної маси.

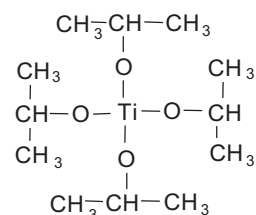
Дослідження взаємодії гідроксіетилметакрилату та ізопропоксид титану при утворенні органо-неорганічного кополімеру, а також формування вихідних та органо-неорганічних ВПС були проведені методом ІЧ-спектроскопії на Фур'є спектрометрі фірми Bruker (Німеччина) в частотному діапазоні 4000–500  $cm^{-1}$ .

#### Результати та їх обговорення

З метою дослідження особливостей формування органо-неорганічних ВПС з  $Ti-O$ -групою в полімерному ланцюгу, попередньо було вивчено утворення органо-неорганічного кополімеру на основі ГЕМА та  $Ti(OR^i)_4$ . Для цього були проаналізовані ІЧ-спектри вихідних компонент та визначено їх взаємний вплив (рис. 1). Як видно з рис. 1,а, у височастотному діапазоні спектра ГЕМА спостерігається широка смуга валентних коливань  $OH$ -груп з максимумом при 3433  $cm^{-1}$ , зв'язаних водневими зв'язками, а також смуги асиметричних та симетричних валентних коливань  $CH_2$ -,  $CH_3$ -груп з максимумами при 2957  $cm^{-1}$ , 2930  $cm^{-1}$  та 2887  $cm^{-1}$ . Інтенсивна смуга з максимумом 1719  $cm^{-1}$  характеризує валентні коливання карбонільної групи ( $\nu C=O$ ), а смуга при 1637  $cm^{-1}$  відноситься до валентних коливань  $C=C$ -зв'язку. В частотному інтервалі спектра 750–1170  $cm^{-1}$  присутні смуги зумовлені валентними коливаннями  $C-O$ - та  $C-O-C$ -груп, а в діапа-

зоні 1400–1460  $cm^{-1}$  знаходяться смуги деформаційних коливань  $-CH_2-$  та  $CH_3$ -груп [12].

ІЧ-спектр  $Ti(OR^i)_4$  характеризується асиметричними та симетричними валентними коливаннями  $CH_3$ - та  $CH$ -груп з максимумами 2968  $cm^{-1}$ , 2929  $cm^{-1}$ , 2865  $cm^{-1}$  (рис. 1,б). Також спостерігаються смуги, пов'язані з коливаннями фрагментів молекули  $Ti(OR^i)_4$ , що містять атом титану. В частотному діапазоні 400–1000  $cm^{-1}$  знаходяться смуги валентних коливань  $O-Ti-O$ -групи з максимумами при 588, 622 та 999  $cm^{-1}$ . Валентним коливанням  $Ti-O-C$ -групи відповідає смуга при 1123  $cm^{-1}$ , а смуга з максимумом при 1162  $cm^{-1}$  відноситься до валентних коливань групи  $-C-O-$  [4]. Нижче приведено схематичне зображення молекули  $Ti(OR^i)_4$ .



Для вивчення взаємодії ГЕМА з  $Ti(OR^i)_4$  були проаналізовані ІЧ-спектри реакційної суміші ГЕМА та  $Ti(OR^i)_4$  при мольному співвідношенні ГЕМА/ $Ti(OR^i)_4$ , що дорівнює 4, витримані протягом 5 год при кімнатній температурі. Спектри вихідної суміші композиції та в процесі взаємодії ГЕМА з  $Ti(OR^i)_4$  наведені на рис. 2. ІЧ-спектр вихідної реакційної суміші зареєстрований відразу після перемішування є суперпозицією двох спектрів ГЕМА та  $Ti(OR^i)_4$  (рис. 2,а). При цьому смуги ІЧ-спектра ГЕМА практично повністю перекривають смуги спектра  $Ti(OR^i)_4$ . Тому був виконаний аналіз змін в ІЧ-спектрах суміші з впливу спектра  $Ti(OR^i)_4$  на спектр ГЕМА. Присутність в суміші  $Ti(OR^i)_4$  приводить до перерозподілу інтенсивності смуг валентних коливань  $CH$ -груп (2600–3000  $cm^{-1}$ ) у вихідному спектрі (рис. 2,а). Так, завдяки впливу  $Ti(OR^i)_4$  простежується смуга 2970  $cm^{-1}$  замість смуги 2957  $cm^{-1}$  (спектр ГЕМА). У вихідному спектрі реакційної суміші смуга  $Ti-O-C$ -групи чітко проявляється при 1123  $cm^{-1}$  та відстежується на низькочастотному “крилі” смуги 1170  $cm^{-1}$  (рис. 2,а).

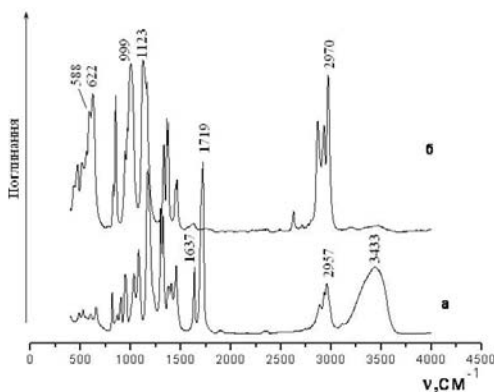


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідних компонентів:  
а — ГЕМА; б —  $Ti(OR^i)_4$

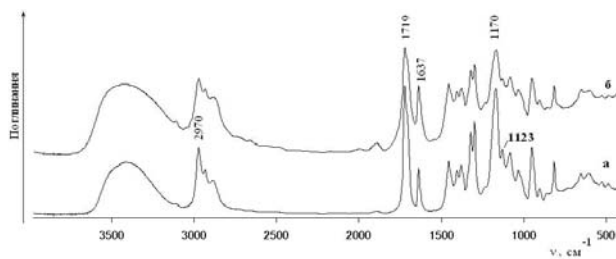


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідної суміші ГЕМА та  $Ti(OR^i)_4$   
(а) та через 5 год (б)

Після витримування реакційної суміші протягом 5 год відбуваються наступні зміни в ІЧ-спектрі (рис. 2,б). При порівнянні спектрів (а та б) можна відмітити зміни в інтенсивностях та контурах смуг в частотних діапазонах: 450–650  $\text{cm}^{-1}$ ; 1000–1200  $\text{cm}^{-1}$ ; 1630–1640  $\text{cm}^{-1}$  та 2000–3000  $\text{cm}^{-1}$ . Спостерігається зменшення інтенсивності смуги при 2970  $\text{cm}^{-1}$  відносно спектра вихідної суміші (n  $\text{CH}_3$ -групи в спектрі  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ) та смуги  $\nu$  ( $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ )-групи при 1129  $\text{cm}^{-1}$  відносно вихідної суміші та  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  (рис. 2,а; 1,б). При цьому максимум смуги при 1123  $\text{cm}^{-1}$  зміщений до 1129  $\text{cm}^{-1}$ . Фактично ця смуга проявляється у вигляді “плеча” інтенсивної смуги при 1170  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2,б).

Враховуючи зміни в ІЧ-спектрі реакційної суміші ГЕМА+  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ , можна зробити висновки про протікання обмінної реакції між ізопропильними групами ізопропоксид титану та гідроксіетиленглікольними групами ГЕМА з виділенням ізопропилового спирту, що приводить до утворення органо-неорганічного мономеру. Як показано в роботах [13–16], алкоксиди металів, як і акрилати, здатні до реакцій обміну. Авторами [16] досліджено процес взаємодії ГЕМА з  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  в розчині толуолу з утворенням поліядерної органо-неорганічної сполуки. Разом з тим, треба відмітити, що протікання обмінних реакцій між ізопропильними групами  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  та гідроксіетиленглікольними групами ГЕМА не виключають можливості утворення  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ -груп. Зміни в ІЧ-спектрах реакційної суміші, які спостерігаються в діапазоні 450–650  $\text{cm}^{-1}$  можуть бути пов'язані з утворенням  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ -груп в незначній кількості [4].

В подальшому, радикальною полімеризацією було одержано кополімер на основі ГЕМА і  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  та співставлено з вихідним ПГЕМА. Схематичне зображення структури ПГЕМА (а) та кополімеру на основі ГЕМА та  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  (б) надано нижче.

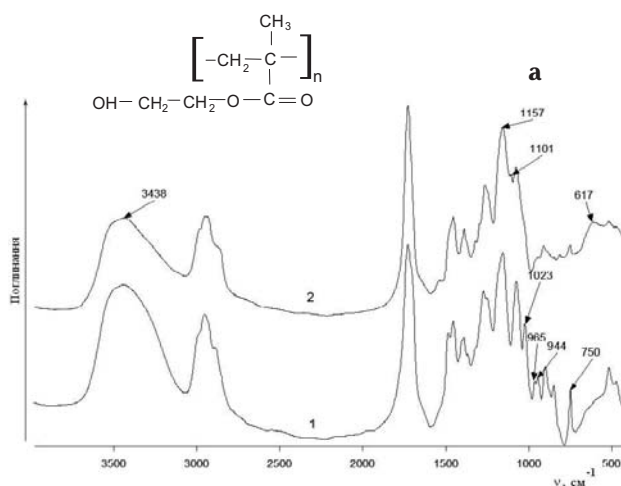
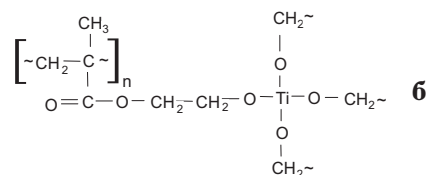


Рис. 3. ІЧ -спектри полімерів: 1 – ПГЕМА; 2 – кополімер на основі ГЕМА та  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$



На рис. 3 наведені ІЧ-спектри полімеру, одержаного полімеризацією ГЕМА (спектр 1), та кополімеру, синтезованого на основі ГЕМА і  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  (спектр 2). Видно, що в обох спектрах спостерігається інтенсивна смуга валентних коливань гідроксильних груп з максимумом при 3438  $\text{cm}^{-1}$ . Відносна інтенсивність цієї смуги (або нормована оптична густина  $D^{\text{H}}$ ) в ІЧ-спектрі полімеру становить 0,640. В ІЧ-спектрі кополімеру значення  $D^{\text{H}}$  зменшується до 0,498, що можна пояснити тим, що гідроксильні групи ГЕМА в процесі утворення кополімеру частково взаємодіють з  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ . Інтенсивність смуги 1719  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$   $\text{C}=\text{O}$ ) використано як структурно-незалежний внутрішній стандарт для визначення величин  $D^{\text{H}}$ . При цьому в ІЧ-спектрах як полімеру, так і кополімеру зникає смуга при 1637  $\text{cm}^{-1}$ , яка характеризує валентні коливання подвійного зв'язку ( $\nu$   $\text{C}=\text{C}$ ). Таким чином, реакції полімеризації супроводжуються повним розкриттям подвійного зв'язку.

В спектрах як полімеру, так і кополімеру спостерігається інтенсивна смуга карбонільного поглинання  $\text{C}=\text{O}$ -групи з положенням максимумів при 1719  $\text{cm}^{-1}$  (полімер), та при 1727  $\text{cm}^{-1}$  (кополімер). В ІЧ-спектрі кополімеру падає інтенсивність смуги 1023  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$   $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) та спостерігається перерозподіл інтенсивностей дублета смуг 1486/1454  $\text{cm}^{-1}$ , які можна віднести до деформаційних коливань  $\text{CH}_2\text{-}$  та  $\text{CH}_3\text{-}$ груп [17]. Характерною особливістю спектра кополімеру є поява нової смуги з максимумом при 1101  $\text{cm}^{-1}$ , яка перекривається смугою 1157  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3, спектр 2). Згідно з літературними даними [18,19], ця смуга пов'язана з утворенням в кополімері груп  $\text{Ti}-\text{O}-\text{CH}_2$ . В підтвердження цього в ІЧ-спектрі кополімеру виникає також достатньо інтенсивна широка смуга з максимумом при 617  $\text{cm}^{-1}$ . В даному діапазоні спектра знаходяться смуги, що пов'язані з коливаннями  $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ -зв'язків [18].

Таким чином, здійснені ІЧ-дослідження показали, що в результаті реакції конденсації ГЕМА та  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  утворюється органо-неорганічний мономер, полімеризація якого приводить до формування сітчастої структури органо-неорганічного кополімеру. Спектральний аналіз ПГЕМА та кополімеру дозволив підтвердити утворення кополімеру [16]. Підтвердженням утворення тривимірної просторової структури – відсутність розчинності в органічних розчинниках, які розчиняють ПГЕМА.

Для вирішення поставленої задачі було досліджено процес синтезу органо-неорганічних ВПС

при зміні швидкості утворення ПУ-складової за рахунок використання каталізатора.

Спочатку проаналізуємо утворення вихідних ВПС складу ПУ/ПГЕМА 50/50 мас.%. На рис. 4,а наведені ІЧ-спектри ВПС, одержані в результаті синтезу в присутності каталізатора для реакції уретаноутворення. ІЧ-спектри реєстрували через певні проміжки часу (60, 120 і 270 хв). Треба відмітити порівняно високу швидкість реакції уретаноутворення за  $\text{NCO}$ -групами. Так, смуга валентних коливань  $\text{NCO}$ -груп з максимумом при  $2272\text{ см}^{-1}$  зникає практично повністю через 60 хв від початку реакції утворення ПУ при  $60^\circ\text{C}$ . При цьому, смуга валентних коливань  $\text{C}=\text{C}$ -зв'язку з максимумом при  $1637\text{ см}^{-1}$  достатньо інтенсивна та починає значно знижувати свою інтенсивність в спектрі 3 після 120 хв реакції уретаноутворення. Ця смуга повністю зникає в спектрі через 210 хв від початку реакції полімеризації. Спостерігається також зменшення інтенсивності смуги карбонілу складноефірної групи ( $1719\text{ см}^{-1}$ ) та зростання інтенсивності смуги карбонілу уретанової групи при  $1721\text{ см}^{-1}$  (рис. 4,б), що пов'язано з утворенням уретанових груп  $\text{NH}-\text{C}(\text{O})-\text{O}$ .

Видно помітне падіння інтенсивності смуги валентних коливань гідроксильних груп ( $\nu\text{ OH}$ ) з максимумом при  $3430\text{ см}^{-1}$ , що перекривається смугою валентних коливань  $\text{NH}$ -груп ( $\nu\text{ 3350 см}^{-1}$ ). Інтенсивність смуги валентних коливань простої ефірної групи з максимумом при  $1165\text{ см}^{-1}$  в результаті проходження реакції знижується та зміщується до  $1155\text{ см}^{-1}$  (рис. 4,а). Такі зміщення смуг можуть спостерігатись в результаті перерозподілу сітки водневих зв'язків.

Формування вихідної ВПС у відсутності каталізатора для реакції уретаноутворення надано на рис. 4,б. Як показують одержані спектри швидкість проходження реакції по  $\text{NCO}$ -групах, а також за подвійними зв'язками значно менша, як і слід було очікувати, ніж з каталізатором. Так, в спектрі 2 через 60 хв від початку реакції уретано-

утворення відносна інтенсивність смуги  $\text{NCO}$ -груп при  $2272\text{ см}^{-1}$  падає приблизно в 1,8 раз. Тоді як в ІЧ-спектрі зразка з каталізатором за цей же час смуга зникає практично повністю. У ІЧ-спектрах зразків без каталізатора смуга валентних коливань  $\text{NCO}$ -груп зберігає свою незначну інтенсивність, навіть через 210 і 270 хв від початку реакції. Смуга валентних коливань ( $\text{C}=\text{C}$ )-зв'язку знижується в спектрах 3 і 4 через 120 і 210 хв від початку реакції, в останньому спостерігається при незначній інтенсивності.

Таким чином, показано, що швидкості реакції уретаноутворення та радикальної полімеризації ГЕМА в зразках вихідної ВПС, які містять каталізатор та без каталізатора, суттєво відрізняються. Так, в ІЧ-спектрах зразків з каталізатором смуга валентних коливань  $\text{NCO}$ -групи при  $2272\text{ см}^{-1}$  зникає майже повністю вже через 60 хв, тоді як в зразках без каталізатора інтенсивність цієї смуги повністю не зникає і через 270 хв. Швидше також перебігає реакція по зв'язках ( $\text{C}=\text{C}$ ) в зразках, що містять каталізатор. Це видно за зменшенням інтенсивності смуги  $\nu(\text{C}=\text{C})$  при  $1637\text{ см}^{-1}$ . В ІЧ-спектрах, повністю отверднених зразків ВПС не виявлені смуги валентних коливань  $\text{NCO}$ -груп при  $2272\text{ см}^{-1}$  та подвійного зв'язку ( $\text{C}=\text{C}$ ) при  $1637\text{ см}^{-1}$ .

Для визначення вмісту вільних  $\text{NCO}$ -груп (%) при формуванні ВПС з каталізатором та при відсутності каталізатора, проби зразків також відтитрувались. Отримані результати показали, що через 60 хв в пробі з каталізатором залишається 4,5%  $\text{NCO}$ -груп, в той час, як без каталізатора – 49,8%  $\text{NCO}$ -груп, що підтверджує дані, отримані ІЧ-спектроскопією. Отже, зміна швидкості утворення ПУ-складової впливає на швидкість утворення ПГЕМА-складової у ВПС при постійній концентрації ініціатора. Отримані дані узгоджуються з результатами роботи, в якій були досліджені напів-ВПС на основі ПУ/ПБМА при постійній концентрації ініціатора [20].

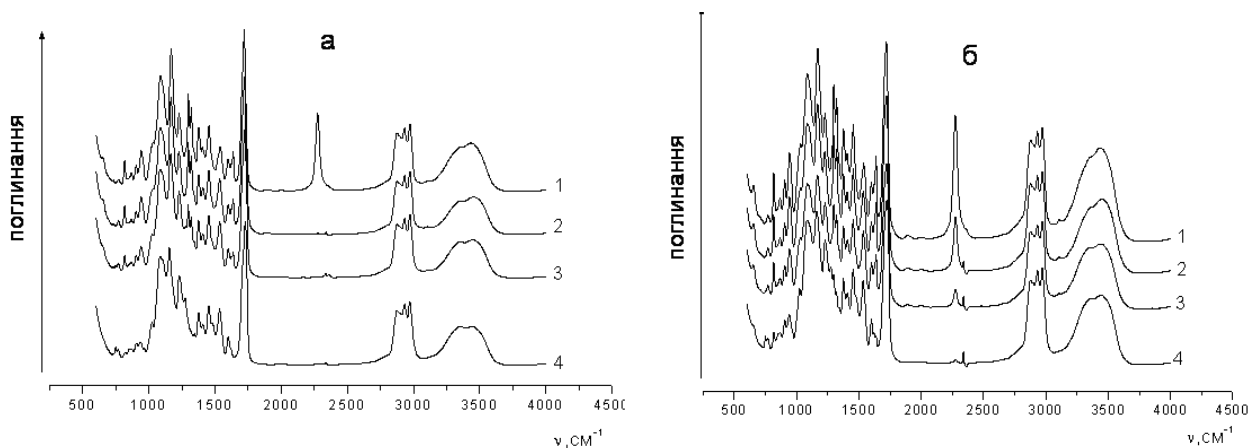


Рис. 4. Зміни в ІЧ-спектрах зразків ВПС складу ПУ/ПГЕМА 50/50 мас. % у процесі їх формування при  $T=60^\circ\text{C}$  із каталізатором для реакції уретаноутворення в різні проміжки часу: 1 – вихідна реакційна суміш; 2 – через 60 хв; 3 – 120 хв; 4 – 270 хв (а); та без каталізатора (б)

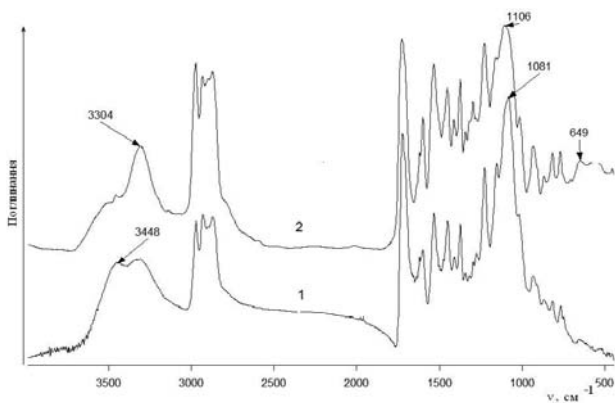


Рис. 5. ІЧ-спектри зразків вихідної (1) та органо-неорганічної ВПС (2)

Це пов'язано з тим, що в процесі утворення ВПС в'язкість реакційної системи настільки зростає, що приводить до суттєвого зменшення константи обриву ( $K_0$ ) та, відповідно, до зростання співвідношення  $K_p/K_0$  і швидкості росту полімерних ланцюгів  $V_p$  згідно з рівнянням [21]:

$$V_p = K_p [M] v_{ин}^{1/2} / K_0^S.$$

За відсутності каталізатора швидкість утворення ПУ-складової зменшується, при цьому в'язкість системи протягом часу зростає меншою мірою, а відповідно, і швидкість утворення ПГЕМА збільшується меншою мірою, відносно зразків ВПС, що одержані при використанні каталізатора.

На рис. 5 наведені ІЧ-спектри вихідної ВПС складу ПУ/ПГЕМА 50/50 мас. % (спектр 1) та органо-неорганічної ВПС (спектр 2) при мольному співвідношенні ГЕМА/ $Ti(OR)_4=4$  у присутності каталізатора. У височастотному діапазоні ІЧ-спектра вихідної ВПС знаходяться смуги валентних коливань ОН-груп при  $3448\text{ см}^{-1}$  та NH-груп при  $3308\text{ см}^{-1}$ , зв'язаних водневими зв'язками. У ІЧ-спектрі органо-неорганічної ВПС смуга валентних коливань ОН-груп зменшується, а смуга валентних коливань NH-груп зміщена до  $3304\text{ см}^{-1}$ , що вказує на те, що частина гідроксильних груп ГЕМА в процесі реакції конденсації взаємодіє з ізопропільними групами  $Ti(OR)_4$ . В низькочастотній ділянці спектра органо-неорганічної ВПС спостерігається також смуга з максимумом при  $649\text{ см}^{-1}$ , яка пов'язана з коливаннями Ti-O-груп (спектр 2). При переході від спектра вихідного ВПС до спектра органо-неорганічної ВПС спостерігається зміщення смуги  $1081\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{ C-O-C}$ ) до  $1106\text{ см}^{-1}$  та розширення її контуру. Це може бути пов'язано з впливом на її інтенсивність смуги  $1101\text{ см}^{-1}$ , характерної для  $\nu(Ti-O-C)$ , яка чітко проявляється в спектрі кополімеру (рис. 3).

Здійснені також спектральні дослідження зразків органо-неорганічних ВПС на основі

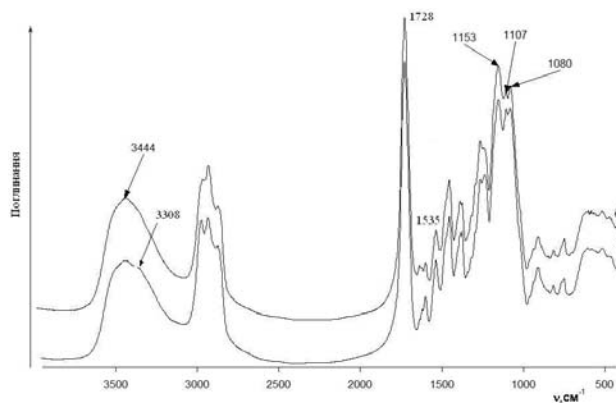


Рис. 6. ІЧ-спектри зразків органо-неорганічної ВПС складу ПУ/ПГЕМА 30/70 мас. %, одержаних з каталізатором (а) та без каталізатора (б)

ПУ/ПГЕМА при їх співвідношенні 30/70 мас. %, мольне співвідношення ГЕМА/ $Ti(OR)_4=4$ , синтезованих з каталізатором (рис. 6,а) та без каталізатора (рис. 6,б). В наведених спектрах проявляються смуги спектра ПУ та смуги спектра ПГЕМА. ІЧ-спектр ПУ має характеристичні смуги, пов'язані з коливанням уретанових груп (NHCOO): Амід I ( $\nu\text{ C=O}$ ,  $1728\text{ см}^{-1}$ ), амід II ( $\delta\text{ NH}$ ,  $\nu\text{ CN}$ ,  $1535\text{ см}^{-1}$ ). Найбільш інтенсивні смуги ІЧ-спектра ПГЕМА:  $1153\text{ см}^{-1}$  та  $1080\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{ C-O}$  та  $\nu\text{ C-O-C}$  груп). Частотний відрізок спектрів  $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$  складний, в цьому діапазоні проявляються смуги з максимумами при  $3444\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{ OH}$ -груп, спектр ПГЕМА) та смуга  $3308\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{ NH}$ -груп, спектр ПУ). Смуга  $\nu\text{ C=O}$ -груп (амід I,  $1728\text{ см}^{-1}$ ) теж складна, на її інтенсивність впливають, як коливання карбонільних груп ПГЕМА так і ПУ. Зразки містять також органо-неорганічну частину, тому в ІЧ-спектрах чітко проявляються смуги, пов'язані з коливаннями Ti-O-груп. Це смуга з максимумом при  $1107\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{ Ti-O-C}$ -груп) та широка смуга з максимумом при  $649\text{ см}^{-1}$  ( $\nu\text{ O-Ti-O}$ -груп) [4,19]. Відмінність між спектрами зразків, отриманих з каталізатором, проявляється в збільшенні інтенсивності смуг поглинання уретанових груп та в зменшенні смуги поглинання ОН-груп в порівнянні зі спектрами зразків, синтезованих без каталізатора (смуги  $1535$ ,  $3308$ ,  $3444\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 6,б). Це може бути пов'язано з тим, що в присутності каталізатора перебігає активніше формування поліуретанової сітки, при цьому, можливо, також збільшується кількість ізопропільних груп  $Ti(OR)_4$ , що заміщуються на фрагменти ГЕМА.

Таким чином, здійснені спектральні дослідження показали, що при одержанні одночасних органо-неорганічних ВПС на основі ПУ та кополімеру утворюються тривимірні просторові сітчасті структури з включенням фрагментів ( $-TiO_2-$ ) у полімерний ланцюг ПГЕМА.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Brincker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. – San Diego: Academic Press, 1990. – 909 p.
2. Young S.K. Silica-based Sol-Gel Organic nanocomposite materials: a review of different material technologies // U.S. Army Research Laboratory: Report. – 2002. – P.1-19.
3. Ogoshi T., Chujo Y. Organic-inorganic polymer hybrids prepared by sol-gel method // Composite Interfaces. – 2005. – Vol.11. – № 8-9. – P.539-566.
4. Wu C.S. In situ polymerization of titanium isopropoxide in polycaprolactone: properties and characterization of the hybrid nanocomposites // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – Vol.92. – P.1749-1757.
5. Органо-неорганічні гібридні гідрогелі на основі лінійного полі-N-винілпіролідона і продуктів гідролітичної поліконденсації і тетраметоксилана / Кирилина Ю.О., Бакеєва І.В., Бульчев Н.А. і др. // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 2009. – Т.51. – № 4. – С.705-713.
6. Изучение структурных особенностей новых органо-неорганических гибридных наноматериалов с использованием рентгенографических методов / Серов В.Г., Гомза Ю.П., Литвяков В.И. и др. // Укр. хим. журн. – 2009. – Т.75. – № 3. – С.66-71.
7. Elaboration and mechanical characterization of nanocomposites thin films: Part II. Correlation between structure and mechanical properties of SiO<sub>2</sub>-PMMA hybrid materials / Mammeri F., Rozes L., Bourhis E. Le. et. al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2006. – Vol.26. – № 3. – P.223-360.
8. Jiang H., Kakkar A.K. From Simple Acid-Base Hydrolytic Chemistry to Soluble High Tg Inorganic-Organic Hybrid Materials with Large and Stable Second-Order Nonlinear Optical Susceptibilities // Adv. Mater. – 1998. – Vol.10. – № 2. – P.1093-1097.
9. Cho J.W., Sul K.I. Characterization and properties of hybrid composites prepared from poly (vi-nylidene fluoride-tetrafluoroethylene) and SiO<sub>2</sub> // Polymer. – 2001. – Vol.42. – № 2. – P.727-736.
10. Yang Y., Wang P. Preparation and characterizations of a new PS/TiO<sub>2</sub> hybrid membranes by sol-gel process // Polymer – 2006. – Vol.47. – № 8. – P.2683-2688.
11. Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks/ Sanchez C., Soler-Illia A. A., Ribot F. et. al // Chem. Mater. – 2001. – Vol.13. – № 10. – P.3061–3083.
12. Huang S.L., Chin W.K., Yang W.P. Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyethylmethacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethyloxysilane (TEOS) with PHEMA // Polymer. – 2005. – Vol.46. – P.1865-1877.
13. Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Богданова Л.М. Реакции межцепного обмена // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 2003. – Т.45. – № 9. – С.1454-1161.
14. Механизм анионной полимеризации 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов под воздействием щелочных металлов и их алкоксидов / Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Богданова Л.М. и др. // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 2003. – Т.45. – № 9. – С.1429-1437.
15. Bradley D.C. Millger H.J. Thermochemistry of Metal Alkoxides. Part 2. Heats of formation of some titanium alkoxides // Trans. Faraday Soc. – 1966. – Vol.62. – P.2374-2381.
16. Metal-assisted Activation of the C–O Bond of 2-Hydroxyethylmethacrylate. Synthesis and Molecular Structure of Ti<sub>5</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>9</sub>(i-OPr<sup>i</sup>) (i, p<sup>2</sup>-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)(i, s, l<sup>2</sup>-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)z- (i, t<sup>2</sup>-OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) / Rajot N., Rapiernik R., Hubert-Pfalzgraf L.G. et. al. // J. Chem. Soc, Chem. Commun. – 1995. – P.1817-1819.
17. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке. – М.: Химия, 1976. – 442 с.
18. Water Vapor Permeability of the Polyurethane/TiO<sub>2</sub> Nanohybrid Membrane with Temperature Sensivity / Zhou H., Chen Y., Fan H. et. al // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – Vol.109. – P.3002-3007.
19. New observations on the optical properties of PPV/TiO<sub>2</sub> nanocomposites / Zhang J., Wang B., Ju X. et. al // Polymer. – 2001. – Vol.42. – P.3697-3702.
20. Алексеева Т.Т. Эффект изменения концентрации катализатора при формировании полувзаимопроникающих полимерных сеток // Украинский хим. журн. – 1997. – Т.63. – № 11. – С.69-72.
21. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. – М.: Наука, 1974. – 242 с.

Надійшла до редакції 5.03.2012