ДОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

ХІМІЯ

doi: https://doi.org/10.15407/dopovidi2017.06.066
УДК 575.0438:678:.02:661.882

Т.Д. Ігнатова, Т.В. Цебрієнко, Л.О. Воронцова, Т.Т. Алексєєва

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ
E-mail: mara8@ukr.net

Фазовий поділ Ті-вмісних взаємопроникних полімерних сіток залежно від кінетики їх утворення

Представлено академіком НАН України Є.В. Лебедєвим

Досліджено процес фазового поділу і морфологію органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток (ОН ВПС) на основі сітчастого поліуретану, полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) та політитаноксиду ($(-TiO_2-)_n$), отриманого золь-гель методом у середовищі поліоксипропіленгліколю при різному мольному співвідношенні ізопропоксиду титану ($Ti(OPr^i)_4$) до води. Встановлено, що фазовий поділ в ОН ВПС залежить від кінетики утворення ПГЕМА-складової і відбувається за механізмом спінодального розпаду. Показано, що, змінюючи співвідношення компонентів ВПС, вміст неорганічної складової та мольне співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O$, можна контролювати процес фазового поділу і отримувати ОН ВПС з різною фазовою структурою.

Ключові слова: *взаємопроникні полімерні сітки, фазовий поділ, світлорозсіяння, політитаноксид, радикальна полімеризація.*

Одним із шляхів вирішення проблеми створення нових матеріалів з необхідним комплексом фізико-механічних властивостей є використання сумішей полімерів, що дає можливість поєднувати корисні властивості кожного з компонентів. Перспективним методом отримання таких сумішей є реакційне змішування, зокрема синтез взаємопроникних полімерних сіток (ВПС) [1, 2].

Характерною особливістю ВПС є те, що на певній стадії реакцій зшивання відбувається фазовий поділ через термодинамічну несумісність високомолекулярних компонентів і, як наслідок, структура такої системи стає гетерогенною [3, 4]. Оскільки процес фазового поділу накладається на перебіг хімічних реакцій, у системі з часом змінюється склад фаз і їх співвідношення, тобто процес відбувається в термодинамічно нерівноважних умовах. Крім того, цей процес, як правило, є незавершеним через високу в'язкість, яка визначає повільну кінетику поділу, і через переплетення ланцюгів, що зумовлює "вимушену" кінетичну стійкість сіток без утворення макрофаз компонентів. Кінцева структура таких полімерних систем умовно характеризується наявністю трьох областей різного складу: двох фаз і міжфазної області (МФО), яка є мірою нерозділеної частини системи [2]. Чим більша частка МФО, тим менший ступінь поділу і тим більша нерівноважність системи в цілому.

© Т.Д. Ігнатова, Т.В. Цебрієнко, Л.О. Воронцова, Т.Т. Алексєєва, 2017

Весь комплекс властивостей ВПС зумовлений їхньою кінцевою структурою, яка залежить від швидкості фазового поділу, що, в свою чергу, визначається кінетикою хімічних реакцій утворення компонентів ВПС. Таким чином, контролювати процес фазового поділу можна, змінюючи чинники, що впливають на швидкість реакцій. Такими є температура, співвідношення компонентів, концентрація ініціатора, каталізатора, наявність зшивного агента, послідовність тверднення, а також введення наповнювачів і компатибілізаторів [3, 4]. Залежно від умов формування ВПС фазовий поділ може відбуватися як за механізмом нуклеації і росту, так і за механізмом спінодального розпаду [3, 4].

Якщо для ВПС процес фазового поділу вивчений достатньо повно [2—4], то дані стосовно фазового поділу в органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сітках (ОН ВПС) майже відсутні.

Однією з найбільш перспективних неорганічних складових ОН ВПС є двоокис титану TiO_2 в аморфному або кристалічному стані у зв'язку з його широкою сферою застосування для реалізації фотохімічних процесів при створенні мембран, каталітичних сенсорів, фоточутливих матеріалів, для стимулювання різних біохімічних і біофізичних процесів [5]. Для отримання ОН ВПС часто застосовують перспективний золь-гель метод завдяки простоті його здійснення, екологічній безпеці, можливості рівномірного розподілу неорганічного компонента в полімерній матриці навіть на молекулярному рівні [6].

Ми ставили за мету дослідження процесу фазового поділу та морфології ОН ВПС на основі сітчастого поліуретану (ПУ), полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) та політитаноксиду ($(-TiO_2-)_n$), отриманого золь-гель методом у середовищі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ) залежно від кінетики утворення ПГЕМА-складової.

Експериментальна частина. Політитаноксид, який використовувався як неорганічна складова в ОН ВПС, був синтезований реакцією гідроліз—конденсація ізопропоксиду титану ($Ti(OPr^i)_4$) у середовищі ПОПГ (ММ 1000). Співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ становило 1/1 і 1/2 моль/моль, вміст $Ti(OPr^i)_4$ в ПОПГ — 0,5; 5,0; 10,0 % (мас.), що в перерахунку на TiO_2 дорівнювало 0,14; 1,40; 2,80 % (мас.) відповідно. Отримані гелі політитаноксиду вакуумували при температурі 85 °С і залишковому тиску 2 мм рт.ст. для видалення води і ізопропілового спирту, які утворилися внаслідок реакцій гідролізу—поліконденсації. Детально методика приготування гелів описана в роботі [7].

На основі гелю $(-TiO_2-)_n$ і толуїлендіізоціанату (ТДІ) (суміш ізомерів 2,4- і 2,6-ТДІ у співвідношенні 80/20 % (мас.) синтезували макродіізоціанат, до якого додавали зшивний агент і отримували титановмісну уретанову композицію. Для формування ОН ВПС до цієї композиції додавали 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімеризації 2,2-азо-біс-ізобутиронітрилом (АІБН), концентрація якого становила 0,025 моль/л. Після перемішування реакційну суміш заливали в оброблену антиадгезивом герметичну форму з подальшою полімеризацією при 60 °С (20 год) і 100 °С (2,5 год). Вихідні ВПС отримували на основі ПУ і ПГЕМА при відсутності $(-TiO_2-)_n$. Співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА у вихідних і ОН ВПС становило 70/30, 50/50, 30/70 % (мас.).

Кінетику полімеризації ГЕМА у ВПС і ОН ВПС досліджували при 60 °С і варіюванні співвідношення ПУ/ПГЕМА, вмісту $(-TiO_2-)_n$ в ПОПГ та мольного співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ на диференційному калориметрі ДАК-1-1А.

Оскільки хімічні реакції утворення компонентів ОН ВПС на основі ПУ і ПГЕМА супроводжуються фазовим поділом, паралельно досліджували цей процес методом світлорозсіяння за методикою, описаною в [8].

З цією метою гомогенні реакційні суміші (титановмісна уретанова композиція та ГЕМА з попередньо розчиненим у ньому АІБН) розміщували між двома скельцями у вигляді сендвіча в камері приладу світлорозсіяння, нагрітій до 60 °С, і спостерігали за зміною інтенсивності світлорозсіяння (I) з часом (τ), оскільки відомо, що незалежно від механізму фазового поділу під час індукованого реакцією фазового поділу перехід системи від однофазового до двофазового стану супроводжується зламом на залежності $I = f(\tau)$. За точкою зламу на цій залежності визначали час початку фазового поділу. Оскільки часові залежності логарифма інтенсивності світлорозсіяння на початкових стадіях фазового поділу в усіх випадках були лінійними, що, як показано в роботі [9], є одним із критеріїв спінодального механізму фазового поділу, дані світлорозсіяння обробляли і інтерпретували в рамках теорії Кана—Хілларда [10] для розрахунку так званого фактора підсилення $2R(q)$, який характеризує швидкість наростання флуктуацій концентрації при ізотермічному фазовому поділі, згідно з рівнянням $\ln(I/I_0) = 2R(q)\tau$, де q — хвильове число.

Морфологію отриманих вихідних ВПС і ОН ВПС досліджували методом оптичної мікроскопії.

Кінетичні характеристики полімеризації ГЕМА у ВПС і ОН ВПС з мольним співвідношенням $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ 1/1 і 1/2 та параметри їх фазового поділу (ФП)

Зразок	Вміст $(-TiO_2-)_n$ в ПОПГ, % (мас.)	Співвідн. комп. ПУ/ПГЕМА/ $(-TiO_2-)_n$, % (мас.)	$W_{max} \cdot 10^2$, хв$^{-1}$	τ_{max}, хв	$\tau_{ФП}$, хв	$\alpha_{ФП}$	$2R(q) \cdot 10^3$, с
$Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/1$							
ВПС-1	—	50/50/0	20,00	38	15,0	0,003	4,07
ВПС-2	—	30/70/0	26,00	30	13,5	0,005	5,50
ОНВ-1	0,14	69,96/29,98/0,06	9,20	51	20,0	0,009	3,17
ОНВ-2	0,14	49,98/49,98/0,04	—	—	18,0	—	3,40
ОНВ-3	0,14	29,99/69,98/0,03	—	—	17,5	—	3,67
ОНВ-4	1,40	69,55/29,78/0,67	3,33	66	ФП не спостерігається *		
ОНВ-5	1,40	49,80/49,80/0,40	15,00	46	ФП не спостерігається *		
ОНВ-6	1,40	29,92/69,80/0,28	20,65	32	25,0	0,015	2,42
ОНВ-7	2,80	69,08/29,58/1,34	1,05	70	ФП не спостерігається *		
$Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/2$							
ОНВ-8	0,14	69,96/29,98/0,06	10,30	53	17,0	0,004	3,33
ОНВ-9	0,14	29,99/69,98/0,03	—	—	16,1	—	4,17
ОНВ-10	1,40	69,55/29,78/0,67	6,10	64	ФП не спостерігається *		
ОНВ-11	1,40	49,80/49,80/0,40	15,30	44	26,0	0,006	1,22
ОНВ-12	1,40	29,92/69,80/0,28	22,20	30	20,1	0,009	3,17
ОНВ-13	2,80	69,08/29,58/1,34	1,10	74	ФП не спостерігається *		

* За час експерименту протягом 2 год.

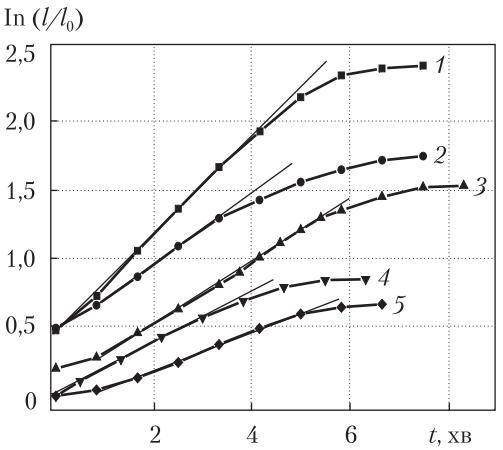

Рис. 1. Залежність ln (I/I_0) від часу для вихідної ВПС (*1*) і ОН ВПС (*2–5*) ПУ/ПГЕМА складу 30/70 % (мас.) з вмістом $(-TiO_2-)_n$ в ПОПГ 0,14 % (мас.) (*2, 3*) і 1,40 % (мас.) (*4, 5*) та співвідношенням $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ 1/2 моль/моль (*2, 4*) і 1/1 моль/моль (*3, 5*)

Результати досліджень та їх обговорення. Кінетика утворення ПГЕМА в ВПС і ОН ВПС при варіюванні співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА, вмісту $(-TiO_2-)_n$ і особливостей структури утвореного політитаноксиду в середовищі ПОПГ, яка залежить від мольного співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O$, детально розглянута у роботі [7]. У даній роботі в таблиці наведені лише такі основні кінетичні характеристики утворення ПГЕМА у ВПС і ОН ВПС, як максимальне значення приведеної швидкості (W_{max}) утворення ПГЕМА і час досягнення цього максимуму (τ_{max}).

На рис. 1 для прикладу подано залежність ln (I/I_0) = f (τ) для ВПС зі співвідношенням ПУ/ПГЕМА 30/70 % (мас.) (крива *1*) і ОН ВПС з таким самим складом ПУ/ПГЕМА та різним вмістом $(-TiO_2-)_n$ в ПОПГ і мольним співвідношенням $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ (криві *2–5*). Відзначимо, що подібні лінійні залежності отримані нами для всіх досліджуваних ВПС, для яких спостерігався фазовий поділ. Така лінійність, як уже згадувалося раніше, є одним із критеріїв спінодального механізму фазового поділу. Із нахилу графіків прямолінійної залежності ln (I/I_0) = f (τ) розраховували величини $2R$ (q). Ці величини, а також час початку фазового поділу ($\tau_{ФП}$) і ступінь конверсії ГЕМА на момент початку фазового поділу ($\alpha_{ФП}$) наведені в таблиці.

Згідно з даними таблиці, підвищення кількості ПУ як у вихідних ВПС (ВПС-1 і ВПС-2), так і в ОН ВПС з однаковим вмістом $(-TiO_2-)_n$ в ПОПГ і мольним співвідношенням $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ (ОНВ-1, ОНВ-2 і ОНВ-3; ОНВ-8 і ОНВ-9; ОНВ-11 і ОНВ-12) призводить до збільшення часу початку фазового поділу і зменшення його швидкості. Це пов'язано з тим, що швидкість фазового поділу визначається швидкістю хімічних реакцій, а, як випливає з таблиці, зі збільшенням вмісту ПУ уповільнюється реакція радикальної полімеризації ГЕМА (зменшується значення W_{max} і збільшується час досягнення цього максимуму τ_{max}). Це, ймовірно, пояснюється тим, що з підвищенням вмісту ПУ збільшується в'язкість і щільність зшивання системи в цілому, внаслідок чого ускладнюється вихід радикалів АІБН з "клітки". Так звані "клітинні" ефекти [11] підвищують імовірність рекомбінації первинних радикалів і знижують ефективність ініціювання, що й зумовлює зниження швидкості реакції радикальної полімеризації ГЕМА, і ті значення конверсії мономера ГЕМА ($\alpha_{ФП}$), які достатні для втрати сумісності в реакційній системі, досягаються значно пізніше.

На перебіг фазового поділу в ОН ВПС істотно впливають такі чинники, як вміст та структура неорганічної складової $(-TiO_2-)_n$. Як свідчать одержані дані (див. таблицю), для ОН ВПС з однаковим складом ПУ/ПГЕМА і мольним співвідношенням $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ (ОНВ-3 і ОНВ-6; ОНВ-9 і ОНВ-12) фазовий поділ сповільнюється зі збільшенням вмісту $(-TiO_2-)_n$. У роботі [7] відзначено, що політитаноксид каталізує реакцію уретаноутворен-

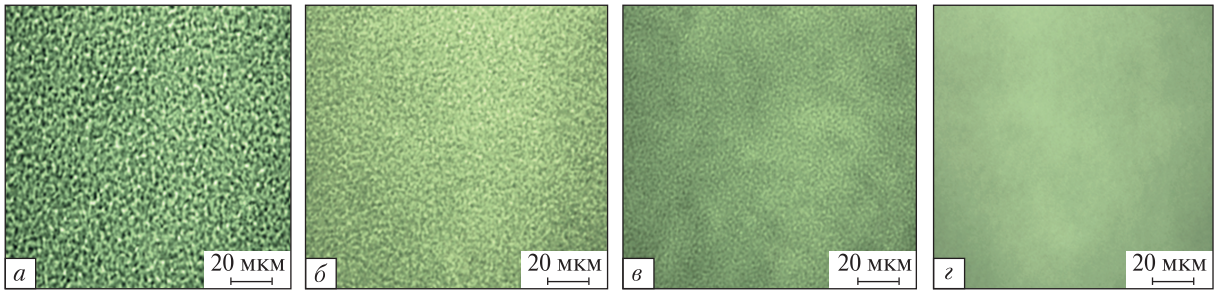

Рис. 2. Мікрофотографії вихідної ВПС (*а*) і ОН ВПС (*б–г*) ПУ/ПГЕМА складу 50/50 % (мас.) із вмістом $(-TiO_2-)_n$ в ПОПГ 0,14 % (мас.) (*б*) і 1,40 % (мас.) (*в, г*) та мольним співвідношенням $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ 1/2 (*б, в*) і 1/1 (*г*)

ня, внаслідок чого полімеризація ГЕМА в ОН ВПС відбувається в практично сформованому сітчастому ПУ, при цьому між С=О-групою ГЕМА і атомами титану можливе утворення донорно-акцепторних зв'язків через електронну ненасиченість останніх [12]. Усі ці фактори зумовлюють підвищення в'язкості системи і посилення впливу "клітинного" ефекту, що відбивається на зменшенні ефективності ініціювання і, як наслідок, зниженні швидкості утворення ПГЕМА-складової ОН ВПС, що, в свою чергу, спричинює збільшення часу початку фазового поділу і зменшення його швидкості (див. таблицю). Варто відзначити, що для ОН ВПС із співвідношенням ПУ/ПГЕМА 70/30 % (мас.), вмістом $(-TiO_2-)_n$ 0,67 і 1,34 % (мас.) та мольним співвідношенням $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ як 1/1, так і 1/2 (ОНВ-4, ОНВ-7, ОНВ-10, ОНВ-13), а також для ОН ВПС із співвідношенням ПУ/ПГЕМА 50/50 % (мас.), вмістом $(-TiO_2-)_n$ 0,40 % (мас.) і мольним співвідношенням $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ 1/1 (ОНВ-5) (див. таблицю) зміна інтенсивності світлорозсіяння не спостерігалася за час експерименту (близько 2 год), що свідчить про відсутність фазового поділу в таких системах або про те, що фазовий поділ в ОН ВПС починається при більш високому ступені конверсії її складових. Значне збільшення сумісності в ОН ВПС з таким вмістом $(-TiO_2-)_n$, можливо, викликане також підвищеним прищепленням $(-TiO_2-)_n$ до обох компонентів ВПС (ПУ і ПГЕМА). Проведені дослідження методом ІЧ спектроскопії показали, що, з одного боку, політитаноксид прищеплюється до ПОПГ у процесі золь-гель синтезу [13], а з іншого, ймовірно, – до ПГЕМА в результаті реакції обміну між залишками непрогідролізованих ізопропоксидних груп (OPr^i) в $Ti(OPr^i)_4$ з гідроксильними групами ГЕМА під час формування ОН ВПС [14].

Відомо [15], що в процесі золь-гель синтезу залежно від співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ можуть утворюватися різні структури політитаноксиду. Так, у випадку $H_2O/Ti(OPr^i)_4 \leqslant 1$, як правило, формується лінійний політитаноксид, а при співвідношенні $H_2O/Ti(OPr^i)_4 \geqslant 1$ – розгалужений. Можна припустити, що структура отримуваного політитаноксиду також буде позначатися на параметрах фазового поділу. Дійсно, якщо порівняти час початку фазового поділу і його швидкість в ОН ВПС з однаковим співвідношенням ПУ/ПГЕМА і з одним і тим самим вмістом $(-TiO_2-)_n$, але отриманого при різному мольному співвідношенні $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ (ОНВ-1 і ОНВ-8; ОНВ-3 і ОНВ-9; ОНВ-6 і ОНВ-12), видно (див. таблицю), що для ОН ВПС, в яких політитаноксид сформований при мольному співвідношенні $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/1$, час початку фазового поділу збільшується, а його швидкість зменшу-

ється в порівнянні з ОН ВПС, в яких $(-TiO_2-)_n$, сформований при $Ti(OPr^i)_4/H_2O = 1/2$. Вірогідною причиною такого ефекту, згідно з даними ІЧ-спектроскопії [13], може бути те, що $(-TiO_2-)_n$ з лінійною структурою більшою мірою зв'язаний з ПОПГ і, ймовірно, має більшу кількість залишків непрогідролізованих ізопропоксидних груп (OPr^i) для можливого прищеплення до ПГЕМА в процесі формування ОН ВПС, ніж $(-TiO_2-)_n$ з розгалуженою структурою, яка, в свою чергу, може обмежувати кількість таких взаємодій через виникнення стеричних ускладнень.

Результати дослідження процесу фазового поділу у ВПС і ОН ВПС підтверджуються даними оптичної мікроскопії. На рис. 2, як приклад, наведені мікрофотографії плівок ВПС і ОН ВПС зі співвідношенням ПУ/ПГЕМА 50/50 % (мас.), різним вмістом $(-TiO_2-)_n$ і мольним співвідношенням $Ti(OPr^i)_4/H_2O$. З рис. 2 випливає, що фазовий поділ у досліджуваних сумішах дійсно відбувається за спінодальним механізмом. Для вихідної ВПС характерні чіткі взаємопов'язані структури (див. рис. 2, *а*), які стають дрібнішими і менш вираженими для ОН ВПС (*б*, *в*) у результаті уповільнення процесу фазового поділу в них порівняно з вихідною ВПС. Розміри структурних утворень на рис. 2, *в* (1,4 % (мас.) $(-TiO_2-)_n$ в ПОПГ) дещо менші, ніж на рис. 2, *б* (0,14 % (мас.) $(-TiO_2-)_n$ в ПОПГ) внаслідок того, що зі збільшенням вмісту $(-TiO_2-)_n$ в ПОПГ швидкість фазового поділу зменшується, а зі зміною співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ з 1/2 (див. рис. 2, *в*) на 1/1 (*г*) фазовий поділ взагалі не відбувається. Слід зазначити, що для всіх фазовоподілених ОН ВПС з різним вмістом $(-TiO_2-)_n$ в ПОПГ і різним мольним співвідношенням $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ морфологічні структури дуже подібні одна до одної.

Проведені дослідження показали, що в процесі утворення як ВПС, так і ОН ВПС фазовий поділ відбувається за механізмом спінодального розпаду, при цьому швидкість фазового поділу в ОН ВПС залежить від співвідношення ПУ/ПГЕМА, вмісту $(-TiO_2-)_n$ і його структури. Встановлено, що при утворенні ОН ВПС швидкість фазового поділу менша, ніж у вихідних ВПС з тим самим співвідношенням компонентів. Цей процес сповільнюється зі збільшенням кількості $(-TiO_2-)_n$ у системі та мольного співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O$. При певному вмісті $(-TiO_2-)_n$ у деяких ОН ВПС фазовий поділ взагалі не відбувається за час експерименту, що свідчить про високий рівень сумісності в таких системах. Таким чином, показано, що, змінюючи співвідношення компонентів ВПС, вміст неорганічної складової та мольне співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O$, можна контролювати процес фазового поділу і отримувати ОН ВПС з різною фазовою структурою.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. Москва: Мир, 1984. 328 с.
2. Lipatov Yu.S., Alekseeva T.T. Phase-separated interpenetrating polymer networks. *Adv. Polym. Sci.* 2007. **208**, № 1. P. 1—227.
3. Lipatov Yu.S., Nesterov A.E. Thermodynamics of polymer blends. Lancaster; Basel: Techn. Publ. Co., 1997. 450 p.
4. Ignatova T.D., Kosyanchuk L.F., Todosiychuk T.T., Nesterov A.E. Reaction-induced phase separation and structure formation in polymer blends. *Compos. Interfac.* 2011. **18**, № 3. P. 185—236.
5. Balcerski W., Ryu S.Y., Hoffmann M.R. Visible-light photoactivity of nitrogen-doped TiO_2: photooxidation of HCO_2H to CO_2 and H_2O. *J. Phys. Chem. C.* 2007. **111**. P. 15357—15362.

6. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. New York: Academic Press, 1990. 908 p.
7. Цебриенко Т.В., Алексеева Т.Т. Особенности кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом. *Полимер. журн.* 2016. **38**, № 1. С. 47—55.
8. Lipatov Yu.S., Kosyanchuk L.F., Nesterov A.E. Phase separation in blends of linear polymers formed in situ according to different mechanisms. *Polymer. Int.* 2002. **51**, № 9. P. 772—780.
9. van Aartsen J.J., Smolders C.A. Light scattering of polymer solutions during liquid-liquid phase separation. *Eur. Polym. J.* 1970. **6**, № 8. P. 1105—1112.
10. Cahn J.W. Phase separation by spinodal decomposition in isotropic system. *J. Chem. Phys.* 1965. **42**, № 1. P. 93—99.
11. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. Москва: Наука, 1974. 242 с.
12. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. Москва: Химия, 2000. 672 с.
13. Цебриенко Т.В., Алексеева Т.Т., Менжерес Г.Я., Остапюк С.Н. Спектральные исследования гелей полититаноксида и гибридного полиуретана. *Укр. хим. журн.* 2016. **82**, № 10, С. 96—108.
14. Розенберг Б.А., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А. Реакции межцепного обмена при анионной полимеризации (мет)акрилатов, содержащих группы с подвижным атомом водорода. *Высокомолек. соед. Сер. А*. 2003. **45**, № 9. С. 1459—1461.
15. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. Москва: Мир, 1969. 261 с.

Надійшло до редакції 06.12.2016

REFERENCES

1. Sperling, L. N. (1981). Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials. New York, London: Plenum Press.
2. Lipatov, Yu. S. & Alekseeva, T. T. (2007). Phase-separated interpenetrating polymer networks. Adv. Polym. Sci., 208, No. 1, pp. 1-227.
3. Lipatov, Yu. S. & Nesterov, A. E. (1997). Thermodynamics of polymer blends. Lancaster, Basel: Techn. Publ. Co.
4. Ignatova, T. D., Kosyanchuk, L. F., Todosiychuk, T. T. & Nesterov, A. E. (2011). Reaction-induced phase separation and structure formation in polymer blends. Compos. Interfac., 18, No. 3, pp. 185-236.
5. Balcerski, W., Ryu, S. Y. & Hoffmann, M. R. (2007). Visible-light photoactivity of nitrogen-doped TiO_2: photooxidation of HCO_2H to CO_2 and H_2O. J. Phys. Chem. C, 111, pp. 15357-15362.
6. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. (1990). Sol-Gel Science, New York: Academic Press.
7. Tsebrienko, T. V. & Alekseeva, T. T. (2016). The features of the kinetics of formation of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on crosslinked polyurethane (PU), polyhydroxyethylmethacrylate (PGEMA) and polytitaniumoxide $(-TiO_2-)_n$, obtained by sol-gel method. Polym. J., 38, No. 1, pp. 47-55 (in Russian).
8. Lipatov, Yu. S., Kosyanchuk, L. F. & Nesterov, A. E. (2002). Phase separation in blends of linear polymers formed in situ according to different mechanisms. Polymer. Int., 51, No. 9, pp. 772-780.
9. van Aartsen, J. J. & Smolders, C. A. (1970). Light scattering of polymer solutions during liquid-liquid phase separation. Eur. Polym. J., 6, No. 8, pp. 1105-1112.
10. Cahn, J. W. (1965). Phase separation by spinodal decomposition in isotropic system. J. Chem. Phys., 42, No. 1, pp. 93-99.
11. Gladyshev, G. P. & Popov, V. A. (1974). The radical polymerization at the high degrees of the conversion, Moscow: Nauka (in Russian).
12. Pomogailo, A. D., Rozenberg, A. S. & Uflyand, I. E. (2000). The nanoparticles of metals in polymers. Moskow: Khimiya (in Russian).
13. Tsebrienko, T. V., Alekseeva, T. T., Menzheres, G. Ya. & Ostapyuk, S. N. (2016). Spectral researches of gels of poly(titanium oxide) and hybrid polyurethane. Ukr. Chem. J., 82, No. 10, pp.96-108 (in Russian).

14. Rozenberg, B. A., Gur'eva, L. L., Dzhavadyan, E. A. & Estrina, G. A. (2003). Interchain exchange reactions in the anionic polymerization of (meth)acrylates containing groups with mobile hydrogen atoms. Macromol. compounds. Ser. A., 45, No. 9, pp. 1454-1461 (in Russian).
15. Feld, R. & Cowe, P.L. (1965). The Organic Chemistry of Titanium. London: Butterworths.

Received 06.12.2016

Т.Д. Игнатова, Т.В. Цебриенко, Л.А. Воронцова, Т.Т. Алексеева

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев
E-mail: mara8@ukr.net

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ Ti-СОДЕРЖАЩИХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КИНЕТИКИ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Исследован процесс фазового разделения и морфология органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток (ОН ВПС) на основе сетчатого полиуретана, полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) и полититаноксида ($(-TiO_2-)_n$), полученного золь-гель методом в среде полиоксипропиленгликоля при разном мольном соотношении изопропоксида титана ($Ti(OPr^i)_4$) к воде. Установлено, что фазовое разделение в ОН ВПС зависит от кинетики образования ПГЭМА-составляющей и происходит по механизму спинодального распада. Показано, что, изменяя соотношение компонентов ВПС, содержание неорганической составляющей и мольное соотношение $Ti(OPr^i)_4/H_2O$, можно контролировать процесс фазового разделения и получать ОН ВПС с разной фазовой структурой.

***Ключевые слова**: взаимопроникающие полимерные сетки, фазовое разделение, светорассеяние, полититаноксид, радикальная полимеризация.*

T.D. Ignatova, T.V. Tsebrienko, L.O. Vorontsova, T.T. Alekseeva

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: mara8@ukr.net

PHASE SEPARATION OF Ti-CONTAINING INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS DEPENDING ON THE KINETICS OF THEIR FORMATION

The process of phase separation and the morphology of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on the crosslinked polyurethane, poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) and poly(titanium oxide) $(-TiO_2-)_n$ obtained by the sol-gel method in the presence of poly(oxypropylene glycol) at various molar ratios of titanium isopropoxide ($Ti(OPr^i)_4$) and water have been investigated. It is established that the phase separation in OI IPNs depends on the kinetics of formation of PHEMA-component, and it occurs through the mechanism of spinodal decomposition. It is shown that the process of phase separation can be controlled by varying the ratios of components of IPNs, content of the inorganic component, and the molar ratio of $Ti(OPr^i)_4/H_2O$, and OI IPNs can be obtained with the different phase structures.

***Keywords:** interpenetrating polymer networks, phase separation, light scattering, poly(titanium oxide), radical polymerization.*