

УДК 541.64:542.954:546.82.

**ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ – ПРОДУКТЫ
МАТРИЧНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ГИДРОКСИДА ТИТАНА(IV)
В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

© 1993 г. И. М. Паписов*, Е. Осада**, Х. Окудзаки**, Т. Ивабуши**

* Московский автомобильно-дорожный институт, 125829 Москва, Ленинградский пр., 64

** Университет Ибараки, Мито, Япония

Поступила в редакцию 08.05.92 г.

Используя подходы матричной полимеризации, проведен синтез полимер-неорганического композита полиэтиленгликоль-гидроксид титана гидролизом тетраоксиизопробилбутана и тетраокси-*n*-бутилтитана. Для реакции использованы бензольные растворы макромолекулярной матрицы (полиэтиленгликоля). Происходит формирование прозрачного геля, что указывает на образование композита, содержащего только ультрамалые частицы гидроксида титана. Полученные композиты характеризуются пониженной степенью кристалличности и температурой плавления по сравнению с полиэтиленгликолем. Температура плавления композита зависит от условий его получения, но не изменяется после циклической обработки нагревание – охлаждение в интервале 25 - 120°C. Образование композитов трактуется в рамках модели матричной полимеризации. Взаимное узнавание макромолекулярных матриц и зародышей новой фазы при образовании комплексов полимер – частица играет важную роль в рассматриваемом процессе.

Использование подходов, развитых в области матричных полиреакций [1, 2], дает принципиальную возможность получать дисперсно-наполненные композиционные материалы в растворах и расплавах полимеров. Поскольку, как это показано ранее [1], устойчивость комплексов макромолекул с малыми частицами прогрессивно возрастает с увеличением размера таких частиц, это позволяет регулировать размеры частиц дисперсной фазы наполнителя в композиционных материалах за счет влияния комплексобразующего полимера на процесс формирования коллоидных дисперсий. Примеры существенного влияния комплексобразующего полимера, даже в крайне низких концентрациях, на образование и рост зародышей в коллоидных дисперсиях имеются в литературе [3].

В настоящей работе предпринята попытка матричной конденсации неорганической фазы на макромолекулах и получения полимер-неорганического композита, включающего поликомплекс макромолекул с ультрамалыми частицами неорганического вещества. С этой целью проводили гидролиз тетраоксиалкилтитана (ТОВА) в растворе макромолекулярной матрицы – ПЭГ, полагая, что между гидроксильными группами на поверхности появляющихся зародышей нерастворимого гидроксида титана (ТГО) и оксигруппами цепей ПЭГ возможно образование кооперативных систем водородных связей непосредственно в процессе возникновения или роста зародышей ТГО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Матричную конденсацию ТГО проводили путем гидролиза ТОВА (тетраокси-*n*-бутилтитана или тетраоксиизопробилтитана) в бензольном растворе ПЭГ; вода поступала в бензол из насыщенной водным паром газовой фазы. Концентрации ТОВА и ПЭГ варьировали в пределах 0.1 - 4 и 0.1 - 10 г/дл соответственно. Полноту гидролиза проверяли по отсутствию осадка после испарения бензола, отделенного от продуктов реакции.

В контрольных опытах раствор полимера добавляли к дисперсии ТГО, предварительно приготовленной гидролизом ТОВА в бензоле.

Полученные продукты промывали бензолом, сушили в вакууме и исследовали методами ДСК (Шимадзу ДТ-40) и дифракции рентгеновских лучей (Шимадзу ХД-610).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При выдерживании бензольных растворов ТОВА и ПЭГ в контакте с насыщенными парами воды в течение 1 - 5 ч в зависимости от условий наблюдается образование или осадка, или гелеобразных продуктов. Сплошные, вначале прозрачные гели образуются при отсутствии перемешивания и относительно высоких ММ (например, при $M = 2.0 \times 10^4$ и выше) и концентрациях ПЭГ. По мере протекания гидролиза гели уплотняются вследствие синергизма и мутнеют. При перемешивании появляются

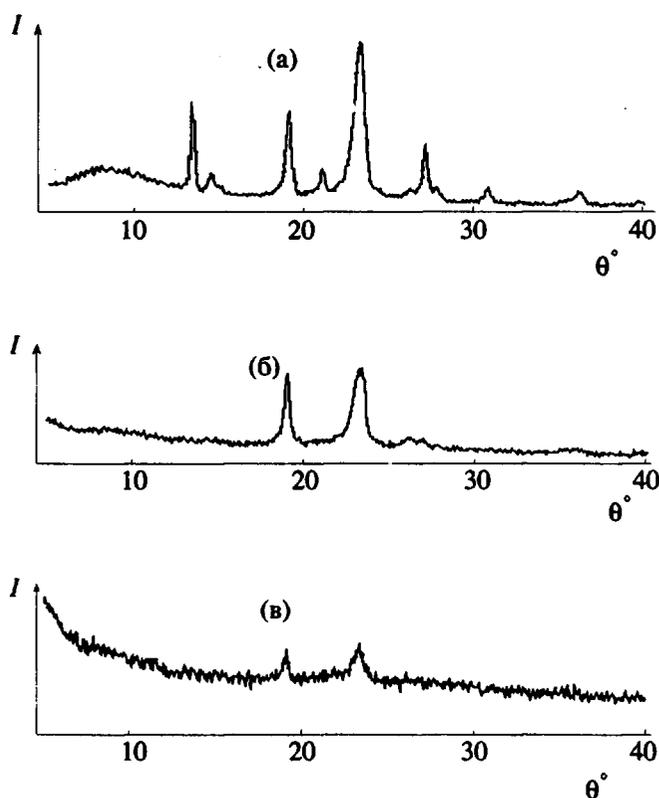


Рис. 1. Рентгенограммы исходного ПЭГ (а), ПЭГ, адсорбированного на предварительно полученном ТГО (б), и композита, полученного матричной конденсацией ТГО в бензоле (в) с перемешиванием. Исходные концентрации ПЭГ 10 г/дл, $Ti(OBu)_4$ 0.7 г/дл. Молекулярная масса ПЭГ 2.0×10^4

частицы геля, уплотняющиеся со временем. Прозрачность гелей, особенно на ранних стадиях процесса, свидетельствует о чрезвычайно высокой дисперсности фазы ТГО, формирующейся в присутствии макромолекулярной матрицы. В присутствии низкомолекулярного ПЭГ ($M = 600 - 1000$) образуются тонкие белые дисперсии.

Данные по дифракции рентгеновских лучей (рис. 1) указывают на значительную аморфизацию ПЭГ, как адсорбированного на предварительно полученной ТГО, так и включенного в композиты, образующиеся при "матричной" конденсации ТГО в растворе ПЭГ, в сравнении с исходным полимером.

Образцы, полученные обоими методами, не содержат фракции свободного полимера с $T_{пл} = 63^\circ C$ (рис. 2). Наиболее низкая температура плавления (вернее, область плавления, причем достаточно широкая) характерна для образца, полученного адсорбцией полимера на ТГО; эти же образцы в наибольшей степени аморфизованы. Температуры плавления композиций, образующихся при "матричной" конденсации ТГО, также ниже $T_{пл}$ ПЭГ (рис. 2), но зависят от состава композиции: чем (при прочих равных условиях) больше ТГО в продукте, тем ниже $T_{пл}$ (табл. 1). Важно, что области температур плавления и кристаллизации ПЭГ в этих композициях не очень широки и устойчивы, т.е. не изменяются после нескольких циклов нагревания и охлаждения в пределах $20 - 120^\circ$. Это позволяет полагать, что композиции достаточно однородны и в их расплавах не происходит значительных структурных изменений, связанных с существенной перегруппировкой связей полимер - частица. Однако после нагревания этих композиций до 160° и выше $T_{пл}$ ПЭГ в композиции повышается до уровня $T_{пл}$ чистого ПЭГ (табл. 1).

В области $160 - 180^\circ$ на диаграммах ДСК как композиций, так и ТГО, полученного в отсутствие ПЭГ, регистрируется сильный эндотермический процесс, который логично связать с необратимой дегидратацией ТГО. В связи с этим возвращение $T_{пл}$ композиции к "нормальной" для ПЭГ величине после прогревания до 160° и выше следует связать с высвобождением макромолекул ПЭГ из комплекса полимер-частица из-за исчез-

Таблица 1. Данные ДСК для ПЭГ и его композиций с гидроксидом титана (скорость нагревания и охлаждения 1 град/мин)

Образец, №	Условия получения	Исходная концентрация, г/дл		Молярное отношение $(-CH_2CH_2O)- : Ti$	Температура плавления, $^\circ C$	Температура кристаллизации, $^\circ C$
		ПЭГ	$Ti(OBu)_4$			
1	Исходный ПЭГ	-	-	-	63.1	47.1
2	Адсорбция ПЭГ на ТГО в бензоле	1.25	2.0		45.7	< 25
3	Матричная конденсация ТГО на ПЭГ в бензоле (без перемешивания)	1.0	0.36	20 : 1	55.8	37.6
4	Те же	1.0	1.13	7 : 1	53.6	34.5
5	Те же	1.0	2.26	3 : 1	48.6	28.1
6	Образец 5 после нагревания до $180^\circ C$	1.0	2.26	3 : 1	63.0	47.0

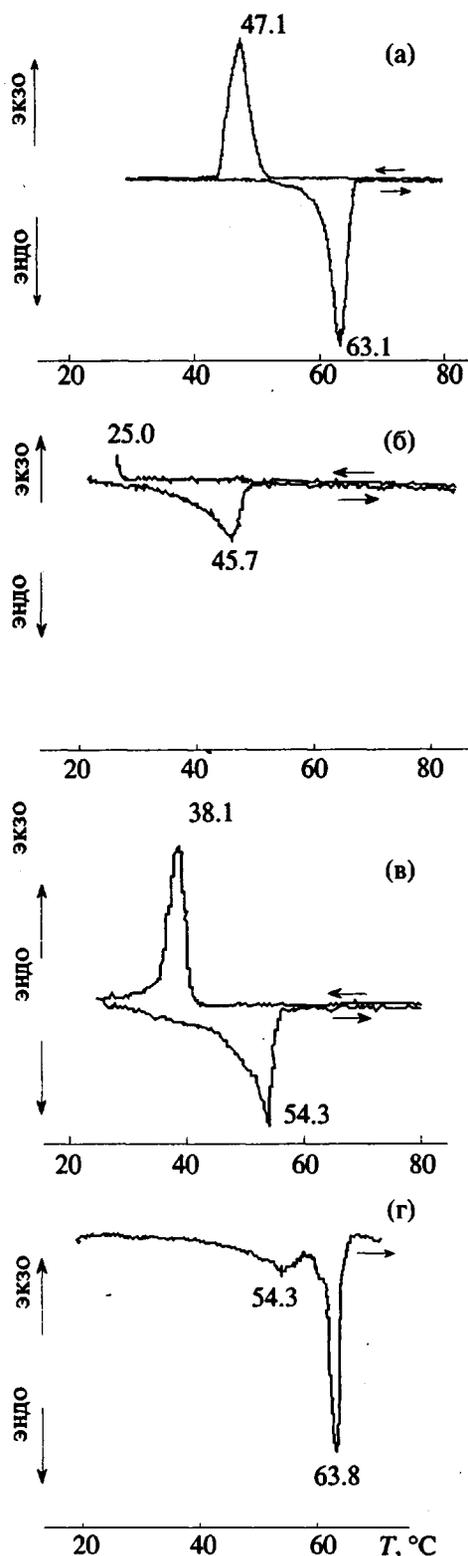


Рис. 2. Данные ДСК при скорости прогрева и охлаждения 1 град/мин. а – исходный ПЭГ; б – ПЭГ, адсорбированный на предварительно полученном ТГО; в, г – композит, полученный матричной конденсацией ТГО в бензоле с перемешиванием до (в) и после нагревания (г) до 180°C со скоростью 5 град/мин. Исходные концентрации ПЭГ 10 г/дл, $Ti(OBu)_4$ 0.7 г/дл. Молекулярная масса ПЭГ 2.0×10^4 . Стрелками указано направление изменения температуры.

новения гидроксильных групп с поверхности частиц ТГО и разрушения связей между макромолекулами и частицами. Данный процесс, по-видимому, имеет характер фазового перехода, поскольку образец, прогретый в течение непродолжительного времени, состоит из двух фракций – свободного ПЭГ и исходного композита с соответствующими температурами плавления (рис. 2 в, г). Таким образом, использование приемов матричных полиреакций в процессах формирования и роста зародышей неорганической (как, впрочем, и любой другой) фазы в присутствии макромолекул, способных к ассоциации с этими зародышами, дает принципиальную возможность синтеза нового типа композитов, включающих поликомплекс макромолекул с ультрамалыми частицами неорганического материала.

Главная особенность формирования такого рода материалов – взаимное узнавание макромолекул матрицы и зародышей неорганической фазы после достижения некоторого критического размера зародыша. Узнавание, как и при матричной полимеризации [1, 2], состоит в образовании достаточно устойчивого комплекса за счет кооперативной системы связей между макромолекулой и частицей. После узнавания рост зародыша может либо продолжаться, но уже под контролем полимерной матрицы, либо прекратиться из-за экранирования поверхности частицы полимером (аналог обрыва цепи при полимеризации). Если после узнавания зародыш не теряет способности расти, возможен матричный эффект, выражающийся во влиянии макромолекулярной матрицы на скорость роста частицы и ее форму.

Так или иначе ассоциация частиц новой фазы с макромолекулами может приводить к образованию пространственной сетки (т.е. геля) вследствие резкого ухудшения растворимости участка макромолекулы, связанного в комплекс с частицей. Такое гелеобразование наблюдалось ранее при комплексообразовании поли-N-винилпирролидона и других полимеров с частицами высокодисперсных золь поликремниевой кислоты, причем отмечалось резкое увеличение рН-области устойчивости и механической прочности гелей с уменьшением размеров частиц золя [4]. Формирование гелей происходит также при матричной поликонденсации мочевины и формальдегида в водных растворах на матрице – полиакриловой кислоте [5] по аналогичной причине; подобные продукты являются своеобразными композитами, включающими интерполимерный комплекс и избыток одного из компонентов (“поликомплексные композиты” [1]). Свободные участки полиакриловой кислоты в этих композитах напряжены, т.е. их внутримолекулярная подвиж-

ность ограничена. Это выражается в полном торможении реакции дегидратации с образованием циклических ангидридных групп при термолитизе композитов [5]. В случае композитов, полученных в настоящей работе, "напряженность" свободных участков цепей ПЭГ проявляется в дефектности кристаллитов ПЭГ и понижении их температур плавления, тем больше, чем выше доля $Ti(OR)_4$ в исходной смеси.

Очевидно, что выбор полимеров и неорганических веществ, пригодных для создания композитов методом матричной конденсации новой фазы, практически неограничен, а спектр практического использования таких композитов может быть очень широким.

Авторы благодарят компанию "Ампер" (Япония) за финансовую поддержку исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // *Adv. Polym. Sci.* 1989. V. 80. P. 139.
2. Кабанов В.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. А.* 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
3. Полякова Е.В., Литманович А.А., Паписов И.М. // *Высокомолек. соед. Б.* 1991. Т. 33. № 10. С. 725.
4. Аверочкина И.А., Матвиенко В.Н., Паписов И.М. // Тез. докл. IV Всесоюз. конф. "Водорастворимые полимеры и их применение". Иркутск, 1991. С. 165.
5. Papisov I.M., Kuzovleva O.E., Markov S.V., Litmanovich A.A. // *Eur. Polym. J.* 1984. V. 20. P. 195.

Polymer-Inorganic Composites Produced by Matrix Condensation of Titanium(IV) Hydroxide in the Presence of Polyethylene Glycol

I. M. Papisov*, E. Osada**, Kh. Okudzaki**, and T. Ivabushi**

*Moscow Automobile and Road Institute, Leningradskii Prospekt 64, Moscow, 125829 Russia

**Ibaraki University, Mito, Japan

Abstract – Based on the methods of matrix polymerization, the synthesis of a polymer-inorganic composite (polyethylene glycol–titanium hydroxide) was conducted via the hydrolysis of tetraoxyisopropylbutane and titanium tetraoxy-*n*-butyl. Solutions of the macromolecular matrix of polyethylene glycol in benzene were used for the reaction, which resulted in the formation of a transparent gel. This suggests that a composite was formed that contained only minute particles of titanium hydroxide. The composites obtained were characterized by a relatively low degree of crystallinity and a low melting temperature as compared with the ethylene glycol. The melting temperature of the composite depended on the synthesis conditions, but did not change after cyclic heating and cooling with the temperature varying between 25 and 120°C. The formation of the composite was described in terms of the matrix polymerization model. Mutual "recognition" of the macromolecular matrix and the centers of the newly formed phase was shown to be of great importance for the formation of polymer-particle complexes.