

УДК 541.64:536.4

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МОНОМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ТИТАНОКСИДА<sup>1</sup>

© 2008 г. А. В. Маркин, Н. О. Якимович, Л. А. Смирнова, Н. Н. Смирнова

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 25.07.2007 г.

Принята в печать 17.12.2007 г.

Методами ДСК и ТГА исследованы гибридные сополимеры на основе монометакрилата этиленгликоля и титаноксида с различным соотношением органического и неорганического компонентов. Показано, что введение неорганического компонента позволяет повысить термическую стабильность композитов по сравнению с полимонометакрилатом этиленгликоля. Установлено, что температура начала термической деструкции сополимеров возрастает с увеличением содержания в них титаноксида.

### ВВЕДЕНИЕ

Одно из актуальных направлений полимерной химии – создание полимерных органо-неорганических материалов, сочетающих свойства обоих компонентов. Подобные материалы отличаются повышенной механической прочностью, термической стабильностью и оптимальными параметрами теплопереноса. В качестве неорганических прекурсоров при получении гибридных материалов используются оксиды кремния и алюминия, ванадия и молибдена, слоистые силикаты и цеолиты, фосфаты и халькогениды металлов и т.д. [1, 2]. Особый интерес представляют различные модификации полититаноксида в связи с их уникальными электрическими, оптическими и химическими свойствами. В частности, предполагается их использование для создания твердотельных солнечных батарей [3], нелинейных оптических элементов [4], а также для микроструктурирования поверхности путем фотоиндуцированной полимеризации [5]. В основном работы ведутся по изучению свойств коллоидных растворов и наноструктурированных гибридных сред, созданных на основе наноразмерных частиц полититанокси-

да. Для гелей на основе  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , полученных по золь-гель-технологии в результате гидролиза изопропоксида титана, выявлены уникальные свойства, связанные с обратимым электронным переходом  $\text{Ti}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ , индуцированным световым воздействием [6, 7]. Практическое применение гелей  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , в частности, в фотонике, сдерживается нестабильностью их свойств и отсутствием формоустойчивости, что обуславливает необходимость получения материалов, в которых полититаноксид был бы заключен внутрь твердой органической полимерной матрицы. В качестве полимерного связующего могут использоваться дендримеры, амфи菲尔ные блок-сополимеры и т.д. [2]. Проблема стабилизации гелей может быть решена также путем синтеза гибридных материалов по золь-гель-технологии, а также созданием слоистых структур типа “гость–хозяин” [1].

В работе [8] сообщается о синтезе гибридных сополимеров на основе изопропоксида титана и непредельного спирта – монометакрилата этиленгликоля (МЭГ). Материалы получены сочетанием золь-гель-технологии, приводящей к полититаноксиду, с последующей полимеризацией. Методом КР-спектроскопии было доказано, что сополимер имеет сшитую трехмерную структуру. Формирование подобной структуры происходит в результате протекания обменной реакции между изопропильными группами изопропоксида тита-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта “Образование” инновационной образовательной программы Нижегородского государственного университета и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 06-02-17381-а).

E-mail: smirnova\_la@mail.ru (Смирнова Лариса Александровна).

на и гидроксиэтиленгликольными группами МЭГ с выделением изопропанола, приводящей к образованию химических связей между органической и неорганической сетками. Обменные реакции подобного типа описаны в работах [9, 10].

Очевидно, что для практического использования гибридных материалов наряду с их хорошо изученными оптическими свойствами необходимы данные о теплофизических и термических характеристиках, которые в литературе практически отсутствуют.

Цель настоящей работы – изучение методами ДСК и ТГА синтезированных в одну стадию органо-неорганических сopolимеров на основе МЭГ и титаноксида с различным соотношением компонентов и установление влияния титаноксида на их термическую стабильность.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез органо-неорганических сopolимеров на основе МЭГ и титаноксида осуществляли, в противоположность работе [8], в одну стадию, сочетающую как конденсационные, так и полимеризационные процессы. Смешивали изопропоксид титана –  $Ti(OPr-i)_4$  с МЭГ, в котором предварительно растворяли ДАК с концентрацией 0.5 мас. %. Мольное соотношение компонентов  $[M\dot{E}G] : [Ti(OPr-i)_4]$  варьировали от 3 до 11. Композиты получали при  $60^{\circ}C$  в течение 5 ч. Для более полного исчерпания мономера, а также удаления остатков изопропанола, выделяющегося при поликонденсации, образцы выдерживали в течение 1 ч при  $110^{\circ}C$ .

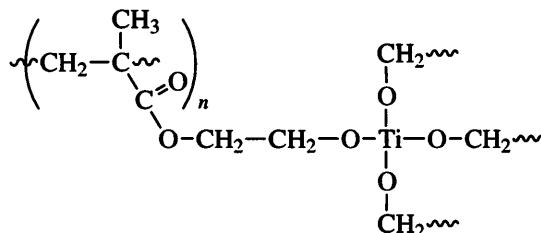
Исходные вещества: изопропоксид титана (“Aldrich”, содержание основного вещества 98%) и МЭГ (НИИ полимеров, Дзержинск, содержание основного вещества 99.8%) использовали без дополнительной очистки. В результате получили твердые оптически прозрачные органо-неорганические полимеры с различным соотношением звеньев МЭГ и  $TiO_2$ . Мольное соотношение звеньев в сopolимере соответствовало соотношению компонентов  $[M\dot{E}G] : [Ti(OPr-i)_4]$  в реакционной смеси, что было доказано методом термической деструкции образцов при  $480$ – $500^{\circ}C$ . Здесь и далее образцы с соотношением компонентов  $[M\dot{E}G] : [Ti(OPr-i)_4]$ , составляющим 3, 6 и 11, обозначены как I, II и III соответственно.

Исследование термических и теплофизических свойств гибридных образцов I–III и гомополимера МЭГ (ПМЭГ) в области  $25$ – $500^{\circ}C$  осуществляли на дифференциальному сканирующем калориметре DSC204F1 производства фирмы “Netzsch Geratebau” (Германия). Конструкция калориметра DSC204F1 и методика работы аналогичны описанным в работе [11]. Надежность работы калориметра проверяли посредством стандартных калибровочных экспериментов по измерению термодинамических характеристик плавления  $n$ -гептана, ртути, индия, олова, свинца, висмута и цинка. В результате установили, что погрешность измерения составляла для температур физических превращений  $\pm 0.2$  К, а для энталпий переходов –  $\pm 1\%$ .

Для образца III была получена также кривая ТГА в области  $25$ – $500^{\circ}C$  с помощью прибора TG209F9 фирмы “Netzsch Geratebau” (Германия). Термомикровесы TG209F1 позволяли фиксировать изменение массы до  $\pm 0.1$  мкг. Средняя скорость нагревания ампулы с веществом 5 град/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Схематическое изображение структуры полученных гибридных полимерных композитов на основе МЭГ и изопропоксида титана представлено ниже.



Предполагать формирование сшитой структуры в композитах позволяют литературные данные по обменным реакциям [9, 10], в которые может вступать и изопропоксид титана, и МЭГ, а также отсутствие растворимости сopolимеров в органических растворителях, растворяющих ПМЭГ, и экспериментальные данные по их набуханию.

Показано, что степень набухания гибридных сopolимеров понижается с увеличением содержания неорганического компонента. Так, при изменении мольного соотношения  $[M\dot{E}G] : [Ti(OPr-i)_4]$  от 11 до 4 степень набухания  $\alpha$  уменьшается

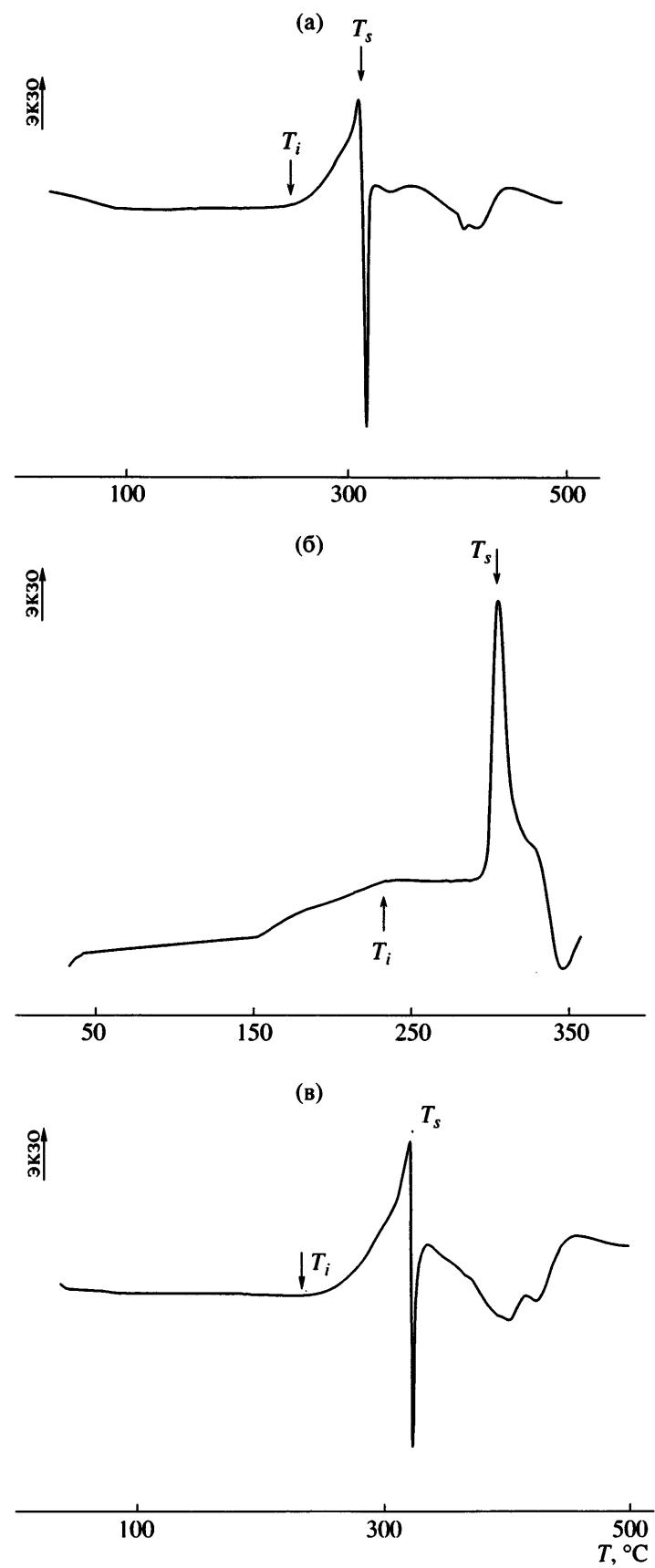


Рис. 1. Кривые ДСК для образцов I (а), II (б) и III (в).

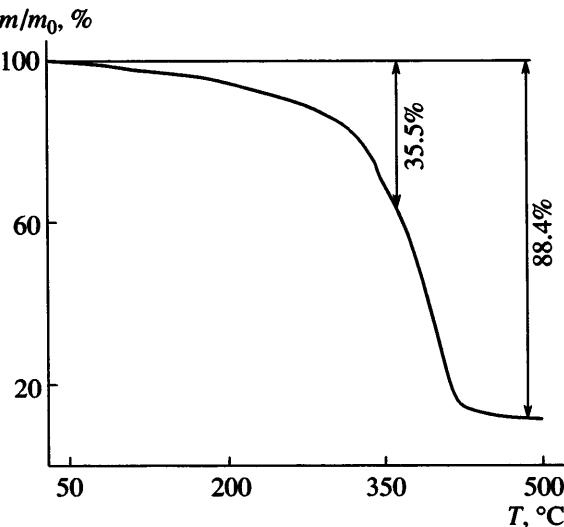


Рис. 2. Кривая ТГА для образца III.

с 3.10 до 1.75, что свидетельствует о повышении плотности сшивки сополимеров с ростом содержания полититаноксида. Степень набухания определяли как количество поглощенного полимером растворителя (хлороформ), отнесенное к исходной массе полимера.

Эксперименты по изучению термического поведения образцов сополимеров и ПМЭГ в области 25–500°C проводили при средней скорости нагревания ампулы с веществом 5 град/мин в атмосфере аргона. В калориметрическую ампулу помещали 12–22 мг исследуемого вещества.

На рис. 1 приведены кривые ДСК для образцов I–III. Видно, что эти кривые практически идентичны, а зависимость сигнала ДСК от температуры имеет один и тот же характер. От температуры начала измерений (~25°C) и до ~220°C сигнал ДСК постоянен, что свидетельствует о термической устойчивости образцов в указанном диапазоне температур. Начиная с некоторой температуры  $T_i$  (таблица), наблюдается экзо-эффект,

Характерные температуры термической деструкции гибридных органо-неорганических сополимеров МЭГ и титаноксида

[ $\text{Ti}(\text{OPr}-i)_4$ ] : [МЭГ]	$T_i$ , °C	$T_s$ , °C
0	225	—
0.09	235	320
0.17	238	305
0.33	244	310

т.е. резкое увеличение сигнала ДСК. Достигнув максимального значения (при температуре  $T_s$ ), сигнал ДСК резко уменьшается (эндо-эффект). Начиная с 320°C, на кривых ДСК (рис. 1) проявляются размытые эндо-эффекты.

После проведения первой серии измерений образцы были выгружены из калориметра, при этом заметно теряется масса и визуально изменяется цвет образцов. В другой серии опытов регистрацию кривой ДСК завершали по достижении температуры ~500°C, затем образец охлаждали до 75°C, после чего повторно нагревали до 400°C. При этом первичные кривые ДСК не воспроизвелись: описанные выше эффекты отсутствовали, что указывает на их необратимость, обусловленную деструкцией образцов.

Для образца III параллельно проводили термогравиметрическое исследование (рис. 2). Данные ДСК и ТГА хорошо согласуются между собой. Действительно, начало деструкции образца как по изменению теплоемкости (рис. 1в), так и по потере массы (рис. 2) наблюдается при 235°C. Сополимер теряет 50% своей массы при 380°C, тогда как ПМЭГ – при 300°C [12]. Практически полное удаление органической составляющей сополимера происходит при температуре, близкой к 500°C, в то время как ПМЭГ разрушается почти полностью уже при 380°C. Таким образом, введение даже незначительного количества неорганического компонента (содержание титаноксида в образце III не превышает 5.5 мас. %) позволяет существенно повысить термостабильность сополимера.

Ключевые значения температур деструкции исследуемых полимерных систем приведены в таблице. Видно, что увеличение содержания неорганической составляющей в гибридных сополимерах повышает их термическую стабильность. Температура  $T_i$  соответствует температуре начала деструкции сополимеров, при которой, по-видимому, происходит разрыв связей между ( $-\text{TiO}_2-$ )<sub>n</sub> и органическим полимерным связующим. Кинетическая неустойчивость последнего в этом интервале температур приводит к дальнейшему протеканию процесса деструкции, что выражается в виде нескольких последующих эндо-эффектов на кривых ДСК. За температуру начала разрушения основной цепи органического по-

лимерного связующего после разрыва связей с  $(-\text{TiO}_2-)_n$  принимали  $T_s$ .

Следует заключить, что наличие даже небольшого количества связанного  $(-\text{TiO}_2-)_n$  обуславливает повышенную термическую стабильность гибридных органо-неорганических сополимеров по сравнению с ПМЭГ, что важно с точки зрения практического использования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
2. Sanchez C., Soler-Illia G.J., Ribot F., Lalot T., Mayer C.R., Cabuil V. // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 3061.
3. Ravirajan P., Bradley D.C., Nelson J., Haque S.A., Durrant J.R., Smit J.P., Kroon J.M. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 143101.
4. Elim H.I., Ji W., Yuwono A.H., Xue J.M., Wang J. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 2691.
5. Luo X., Zha C., Luther-Davies B. // Opt. Mater. 2005. V. 27. P. 1461.
6. Bityurin N., Kuznestov A.I., Kanaev A. // Appl. Sur. Sci. 2005. V. 248. P. 86.
7. Kuznetsov A.I., Kameneva O., Alexandrov A., Bityurin N., Marteau Ph., Chhor C., Sanchez C., Kanaev A. // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. P. 021403.
8. Каменева О.В., Кузнецова А.И., Смирнова Л.А., Розес Л., Санчес К., Канаев А., Александров А.П., Битюрин Н.М. // Докл. РАН. 2006. Т. 407. № 1. С. 29.
9. Bradley D.C., Millyer M.J. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 60. № 2. P. 2374.
10. Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Куц П.П. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1429.
11. Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. Differential Scanning Calorimetry. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.
12. Kameneva O., Kuznestov A.I., Smirnova L.A., Rozes L., Sanchez C., Alexandrov A., Bityurin N., Chhor K., Kanaev A. // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 3380.

#### Calorimetric Study of Organic-Inorganic Copolymers of Ethylene Glycol Methacrylate and Titanium Dioxide

A. V. Markin, N. O. Yakimovich, L. A. Smirnova, and N. N. Smirnova

Nizhni Novgorod State University,  
pr. Gagarina 23, Nizhni Novgorod, 603950 Russia  
e-mail: smirnova\_la@mail.ru

**Abstract**—Hybrid copolymers of ethylene glycol monomethacrylate and titanium dioxide with different ratios between the organic and inorganic components were studied using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. It was shown that the introduction of the inorganic component enhances the thermal stability of composites compared to that of poly(ethylene glycol monomethacrylate). It was found that the onset temperature of the thermal degradation of copolymers increases with an increase in the titanium dioxide content.