

ВПЛИВ ПОЛІТИТАНОКСИДУ, ОДЕРЖАНОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, НА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ВЗАЄМОПРОНИКНИХ ПОЛІМЕРНИХ СІТОК

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, м. Київ

Вивчено теплофізичні властивості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток (ОН ВПС) на основі сітчатого поліуретану (ПУ), полігідроксіетилметакрилату (ПГЕМА) і політитаноксиду, отриманого золь-гель методом в середовищі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ) при варіюванні мольного співвідношення ізопропоксида титану ($Ti(OPr)_4$) до води. Синтезовано зразки ОН ВПС з різним вмістом політитаноксиду та показано, що варіювання вмісту неорганічної складової впливає на їх формування. Встановлено, що отримані ОН ВПС – це двофазові системи, в яких окрім утворення фаз з практично чистих компонентів присутня міжфазна область (МФО). Користуючись рівнянням Фокса розраховані масові частки полімерів у виділених фазах, а за рівнянням Фріда пораховано частку міжфазної області у досліджених зразках, яка є відносною величиною. Показано, що при збільшенні неорганічної складової в ОН ВПС та мольному співвідношенні $Ti(OPr)_4/H_2O=1/1$ при утворенні політитаноксиду зростає величина МФО, в якій зберігається сумісність системи.

Ключові слова: взаємопроникні полімерні сітки, поліуретан, полігідроксіетилметакрилат, політитаноксид, міжфазна область.

Вступ

Гібридні композити становлять собою відносно новий клас матеріалів, одержання та дослідження яких є преорієтним напрямом в області хімії високомолекулярних сполук. Включення неорганічної складової в полімерну матрицю, як правило, приводить до покращеніх термічних, механічних та оптичних властивостей гібридного матеріалу [1]. Крім того, властивості полімерних композитів залежать не тільки від хімічної природи неорганічної складової, а й від розміру, структури включень, а також від природи і ступеня взаємодії між органічною та неорганічною складовою гібриді.

Для одержання органо-неорганічних композитів з нанодисперсною неорганічною фазою на молекулярному рівні широко використовується золь-гель метод [2]. Важливою особливістю цього процесу є можливість регулювання структури неорганічної складової та її рівномірного розподілу в органічній матриці за допомогою контролю умов проведення реакцій гідролізу-конденсації.

Органо-неорганічні матеріали, що містять титан, становлять підвищений інтерес у зв'язку з їх потенційним застосуванням в якості сенсорів, фотокatalізаторів, антимікробних і само-

очищуючих поверхонь. Також недавні дослідження показали перспективним застосування титанвмісних гібридних матеріалів в області фотоніки, а саме для лазерних 3-Д мікроструктурувань та багатовимірного оптичного запису інформації.

Найбільш обширні дослідження структури і властивості титановмісних композитів були проведені на полімерах акрилатної природи у зв'язку з їх цінними практичними властивостями. В роботі [3] було синтезовано гібридні композити, які містять поліметилметакрилат (ПММА) і TiO_2 , отриманий золь-гель методом. 2-гідроксіетилметакрилат (ГЕМА) використовували як зшивний агент між ПММА і TiO_2 . Одержані органо-неорганічні композити демонструють більш високу термічну стійкість і значення показника заломлення щодо органічного сополімеру.

Авторами [4] були вивчені аналогічні системи, з тією лише різницею, що органічний сополімер мав сітчасту структуру, так як формувався в присутності агенту, що зшиває – триетиленглікольдиметакрилату (ТЕГДМА). Показано, що зі збільшенням вмісту неорганічного компонента TiO_2 в полімерних системах збільшується температура склування (T_c) і термічна

стабільність синтезованих нанокомпозитів. Встановлено, що органо-неорганічні композиції демонструють один релаксаційний перехід, що свідчить про високу сумісність в системах і, як наслідок, значну оптичну прозорість (до 90%) кінцевого продукту.

В роботі [5] досліджено нанокомпозити, які одержані на основі TiO_2 -ПММА шляхом змішування часток TiO_2 (розміром 5 нм) і ПММА з подальшим пропусканням суміші через екструдер. Одержані нанокомпозити демонструють високу термічну і механічну стійкість, а також підвищене значення T_c щодо вихідного ПММА. Методом ІЧ-спектроскопії було встановлено взаємодію між неорганічною та органічною складовою гібридного матеріалу. Зокрема, формуються водневі зв'язки між карбонільними групами ПММА і поверхневими гідроксильними функціональними групами TiO_2 , а також зв'язки хелатної природи між двома атомами кисню групи $-COOR$ і катіоном Ti^{4+} в результаті координаційної ненасиченості останнього.

Раніше нами [6] вивчено термофізичні властивості органо-неорганічного сополімеру (ОНС) на основі ПГЕМА з вбудованими в органічні макромолекули фрагменти $(-TiO_2-)$. На основі досліджень, здійснених методом диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) встановлено, що підвищення вмісту фрагментів $(-TiO_2-)$ в ОНС призводить до істотного збільшення значення T_c Ti -вмісного сополімеру щодо вихідного ПГЕМА. Також в даній роботі було одержано та вивчено ОН ВПС на основі сітчатого ПУ і ОНС. Встановлено, що введення неорганічного компонента сприяє компатибілізації ПУ та ПГЕМА складових ВПС.

Викликає інтерес синтез і дослідження в'язкопружних властивостей ОН ВПС на основі сітчатого ПУ, ПГЕМА і політитаноксиду $((-TiO_2)_n)$, одержаного золь-гель методом в середовищі поліоксипропіленгліколю (ПОПГ) при різному мольному співвідношенні $Ti(OPr)_4$ до води [7]. Показано, що збільшення вмісту політитаноксиду призводить до підвищення сумісності компонентів ВПС. При вмісті 1,34 мас.% $(-TiO_2)_n$ в ОН ВПС гібридна система характеризується одним релаксаційним піком, положення і ширина якого істотно залежить від структури політитаноксиду.

Метою даної роботи було вивчення теплофізичних властивостей ОН ВПС на основі ПУ, ПГЕМА і політитаноксиду, одержаного золь-гель методом в середовищі ПОПГ, при різному вмісті $(-TiO_2)_n$ та при варіюванні мольного співвідношення $Ti(OPr)_4/H_2O$.

Експериментальна частина

На основі $Ti(OPr)_4$ були одержані гелі $(-TiO_2)_n$ реакцією гідроліз-конденсації в сере-

довищі ПОПГ (ММ 1000). Співвідношення $Ti(OPr)_4/H_2O$ становило 1/1 і 1/2 моль. Вміст $Ti(OPr)_4$ в ПОПГ варіювали від 0,5 до 10,0 мас.%. Гелі вакуумували при 85°C і залишковому тиску 2 мм рт.ст. для видалення побічних продуктів реакції гідролізу-поліконденсації (води і ізопропілового спирту).

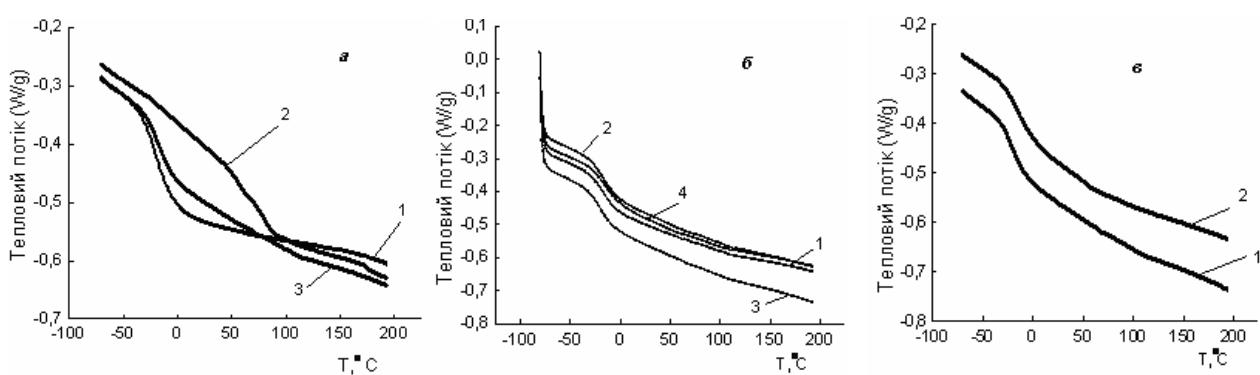
На основі гелю $(-TiO_2)_n$ в ПОПГ і толуїлендізоціанату одержували титанвмісну уретанову складову ВПС. Для формування ОН ВПС до одержаної титанвмісної уретанової складової додавали триметилолпропан як зшивний агент, а потім 2-гідроксітилметакрилат з попередньо розчиненим у ньому ініціатором радикальної полімеризації 2,2-азо-біс-ізобутиронітрил, концентрація якого становила 0,025 моль/л. Процес утворення ОН ВПС здійснювали в герметичних формах при температурі 60°C (20 годин) і 100°C (2,5 години). Співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА у вихідних ВПС і ОН ВПС становило 70/30 мас. %.

Одержані плівки вихідних компонентів ВПС і ОН ВПС було досліджено методом ДСК на приладі DSK Q2000 фірми TA-Instruments в атмосфері азоту при швидкості нагрівання 20 град/хв.

Результати та обговорення

Характерною особливістю двофазових систем, які одержують реакційним формуванням, є утворення міжфазної області (МФО) в результаті загальмованого фазового поділу за спінодальним механізмом [8] (так звана "вимушена" сумісність за відсутності справжньої термодинамічної сумісності). Склади кінцевих розділених фаз і ступінь виділення компонентів в ту чи іншу фазу залежать від співвідношення швидкостей реакцій і фазового поділу та від сумісності компонентів. Величинами, що характеризують незавершений фазовий поділ, який в свою чергу визначає властивості одержаних систем, є температура склування, інкремент теплоємності і склади фаз, що виділилися. Такі параметри дозволяють одержати метод ДСК.

Особливості теплофізичної поведінки вихідних складових (ПУ, ПГЕМА), ВПС і ОН ВПС на їх основі при різному вмісті політитаноксиду, який одержаний золь-гель методом при варіюванні мольного співвідношення $Ti(OPr)_4/H_2O$, наведено на температурних залежностях теплового потоку (рисунок (а-в)) та в таблиці. На рисунку (а) подані температурні залежності $W/q=f(T)$ для ПУ, ПГЕМА і вихідної ВПС ПУ/ПГЕМА складу 70/30 мас. %. На рисунку (б) – для ОН ВПС при різному вмісті $(-TiO_2)_n$, та співвідношенні $Ti(OPr)_4/H_2O=1/2$, рисунок (в) – при однаковому вмісті $(-TiO_2)_n$, але різному мольному співвідношенні $Ti(OPr)_4/H_2O$ (1/1, 1/2). Видно, що на залежності $W/q=f(T)$ (рисунок (а-



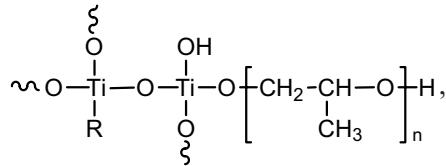
Залежність теплового потоку від температури

(а): 1 – ПУ, 2 – ПГЕМА, 3 – ВПС; (б): 1 – ВПС, 2 – ОНВ-1, 3 – ОНВ-2, 4 – ОНВ-3; (в): 1 – ОНВ-2, 2 – ОНВ-4

в)) для ВПС і ОН ВПС спостерігаються два скачки теплоємності (ΔC_p), що вказують на двофазову структуру і відповідають переходам склування (T_c) утворених фаз: низькотемпературним, які пов’язані з процесом склування олігоефірного компонента ПУ-сітки в області (-18,8)–(-16,2) $^{\circ}$ C, та високотемпературним при 51,9–60,5 $^{\circ}$ C, тобто в температурному діапазоні склування ПГЕМА.

Розглянемо вплив політитаноксиду на теплофізичні параметри ОН ВПС при мольному співвідношенні $Ti(OPr)^4/H_2O=1/2$ (таблиця).

Результати, надані в таблиці, показують, що введення політитаноксиду в ВПС незначною мірою підвищує температуру склування ПУ фази в усіх зразках ОНВ за рахунок часткового пріщеплення політитаноксиду до молекул ПОПГ у процесі золь-гель синтезу, на основі якого формується ПУ. На часткове утворення Ti-вмісного ПОПГ за рахунок реакції нуклеофільного заміщення OPr^i -групи ізопропоксиду титану на гідроксильну групу молекули ПОПГ вказують данні, отримані методом ГЧ-спектроскопії [9]:



де Ti-вмісний ПОПГ; R – алкоксидна група.

Зниження T_c ПГЕМА в ОН ВПС відносно вихідного ПГЕМА відбувається завдяки неповному фазовому поділу в системі ВПС і, як наслідок, присутності поліуретанових ланцюгів у фазі ПГЕМА. Інкремент теплоємності обох фаз падає, що вказує на збільшення жорсткості в цих системах.

Величинами, які характеризують стан незавершеного фазового поділу двофазових систем є температури склування і склади фаз, що виділилися. Користуючись рівняннями Фокса [10], розраховували масові частки полімеру в виділених фазах (таблиця).

Так, масова частка компонента 1 у фазі 1:

$$W_{11} = T_{c1}(T_{c1(cM)} - T_{c2}) / T_{c1(cM)}(T_{c1} - T_{c2}); \quad (1)$$

ДСК-дані для вихідних речовин і ОН ВПС

Зразок	Співвідношення компонентів ПУ/ПГЕМА/(- TiO_2-) _n , мас. %	$Ti(OPr)^4/H_2O$, моль	T_{c1} , $^{\circ}$ C	T_{c2} , $^{\circ}$ C	ΔC_{p1} , Дж/г·К	ΔC_{p2} , Дж/г·К	Співвідношення компонентів, ПУ/ПГЕМА		1- ПУ-збагаченої фази	0- ПГЕМА-збагаченої фази
							ПУ/ПГЕМА/(- TiO_2-) _n	ПУ/ПГЕМА/(- TiO_2-) _n		
ПУ	100/0/0	–	-18,9	–	0,49	–	–	–	–	.
ПГЕМА	0/100/0	–	–	64,5	–	0,26	–	–	–	.
ВПС	70/30/0	–	-18,8	55,5	0,38	0,25	0,990/0,010	0,080/0,920	0,	
ОНВ-1	69,96/29,98/0,06	1/2	-17,9	58,2	0,36	0,22	0,985/0,015	0,060/0,940	0,	
ОНВ-2	69,55/29,78/0,67	1/2	-17,1	51,9	0,35	0,16	0,970/0,030	0,120/0,880	0,	
ОНВ-3	69,08/29,58/1,34	1/2	-16,2	55,7	0,30	0,12	0,990/0,010	0,040/0,960	0,	
ОНВ-4	69,55/29,78/0,67	1/1	-18,6	60,5	0,36	0,20	0,958/0,042	0,080/0,920	0,	

Вплив політитаноксиду, одержаного золь-гель методом, на теплофізичні властивості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток

і масова частка компонента 1 у фазі 2:

$$W_{12} = T_{c1}(T_{c2(cm)} - T_{c2}) / T_{c2(cm)}(T_{c1} - T_{c2}), \quad (2)$$

де T_{c1} і T_{c2} – температура склування чистих компонентів 1 і 2 відповідно;

$T_{c1(cm)}$ і $T_{c2(cm)}$ – температура склування фази, в якій більше полімеру 1 або 2 відповідно.

З таблиці випливає, що виділені фази складаються практично з чистих компонентів. Видно, що склади фаз корелюють з температурами склування цих фаз: чим вища частка полімеру у фазі, що виділилася, тим температура склування останньої більше до температури склування чистого полімеру.

Фази, які утворилися, розділені перехідною або МФО. Розрахувати масові частки складових ВПС в МФО неможливо, так як немає чітких меж їх розподілу, а отже відсутні значення для них T_c . Для оцінювання МФО різними авторами [11] запропонована низка рівнянь, заснованих на припущення про аддитивність стрибків теплоємності в частково сумісних системах. Проте, спроба їх використати виявилася безуспішною. Тому для розрахунку міжфазних областей ми скористалися спрощеним наближенням Фріда [12] і простежили, як МФО змінюється залежно від вмісту $(-TiO_2)_n$ та мольного співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O$:

$$(1-F) = 1 - \frac{W_1 \Delta C_{p1} + W_2 \Delta C_{p2}}{W_1 \Delta C_{p1}^0 + W_2 \Delta C_{p2}^0}, \quad (3)$$

де $(1-F)$ – частка міжфазної області; W_1 і W_2 – загальні масові частки компонентів у суміші; ΔC_{p1} і ΔC_{p2} – інкременти теплоємності виділених фаз; ΔC_{p1}^0 і ΔC_{p2}^0 – інкременти теплоємності індивідуальних полімерів.

Якщо $(1-F)=0$, МФО відсутня, якщо $(1-F)=1$, всі полімери знаходяться в МФО. Значення частки МФО, які були одержані, є величинами відносними.

Розраховані частки міжфазних областей в усіх досліджуваних зразках наведено в таблиці. Показано, що із зростанням вмісту політитаноксиду в ОН ВПС при мольному співвідношенні $Ti(OPr^i)_4/H_2O=1/2$ збільшується частка міжфазної області. Це може бути зумовлено як збільшенням сумісності компонентів за рахунок утворення додаткових хімічних зв'язків між органічними і неорганічними компонентами ОН ВПС, так і зниженням швидкості фазового поділу на початкових стадіях за рахунок каталітичної дії $(-TiO_2)_n$ на реакцію уретаноутворення, що призводить до підвищення в'язкості реак-

ційного середовища і прояву «клітинного» ефекту. При «клітинному» ефекті збільшується ймовірність рекомбінації первинних радикалів і знижується ефективність ініціювання, що призводить до уповільнення реакції радикальної полімеризації ГЕМА і зниження швидкості фазового поділу в системі ОН ВПС в цілому [13].

Методом ДСК також досліджені плівки зразків ОНВ-2 та ОНВ-4 з однаковим вмістом $(-TiO_2)_n$, але різним мольним співвідношенням $Ti(OPr^i)_4/H_2O$ (1/2 та 1/1) (таблиця). Розраховане значення МФО для зразка ОНВ-4, сформованого в присутності гелю $(-TiO_2)_n$ ($Ti(OPr^i)_4/H_2O=1/1$ моль) в 1,1 раза вище, ніж для зразка ОНВ-2, ($Ti(OPr^i)_4/H_2O=1/2$ моль). В роботі [14] було показано, що продукт гідролітичної поліконденсації тетрабутоксититану (ТБТ) має близько 50% непрогідролізованих алкоксидних груп навіть при додаванні 1,2 г-моль води до 1 г-моль ТБТ. Ймовірно, при подальшому збільшенні кількості води ступінь прогідролізованих алкоксидних груп буде підвищуватись. Можна припустити, що завдяки наявності більшої кількості непрогідролізованих алкоксидних груп у випадку формування гелю при співвідношенні $Ti(OPr^i)_4/H_2O=1/1$, ніж при $Ti(OPr^i)_4/H_2O=1/2$ моль, можливе не тільки прищеплення політитаноксиду до ПОПГ, але й, у подальшому, при формуванні ОН ВПС, прищеплення і до макроланцюгів ПГЕМА завдяки нуклеофільному характеру останнього [15], що сприяє підвищенню сумісності між компонентами ВПС.

Висновки

Таким чином, аналізуючи результати, отримані методом ДСК, приходимо до висновку, що як фазова структура синтезованих ОН ВПС, так і їх теплофізичні характеристики залежать як від вмісту політитаноксиду, так і мольного співвідношення $Ti(OPr^i)_4/H_2O$, при якому відбувається золь-гель синтез. Показано, що зі збільшенням неорганічної складової в ОН ВПС та зменшенням кількості води при утворенні політитаноксиду гальмується фазовий поділ і зростає величина МФО, в якій зберігається вимушена сумісність системи. Встановлено, що із підвищеннем вмісту $(-TiO_2)_n$ в ОН ВПС інкремент теплоємності як фази ПУ, так і ПГЕМА знижується, що вказує на збільшення жорсткості в цих системах.

Автори висловлюють подяку Центру колективного користування науковими приладами (ЦККП) НАН України «Теплофізичні дослідження та аналіз» в ІХВС НАН України за здійснені теплофізичні дослідження методом ДСК.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Experimental trends in polymer nanocomposites – A review* / Jordan J., Jacob K.I., Tannenbaum R., Sharaf V.A., Jasiuk I. // Mater. Sci. Eng. A. – 2005. – Vol.393. – № 1-2. – P.1-11.
2. Brincker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. – San Diego: Academ. Press, 1990. – 909 p.
3. *Thermal and optical properties of PMMA-Titania hybrid materials prepared by sol-gel approach with HEMA as coupling agent* / Yeh J. M., Weng C. J., Huang K. Y., Huang H. Y., Yu Y. H., Yin C. H. J. // Appl. Polym. Sci. – 2004. – Vol.94. – P.400-405.
4. Chiu W.M., Yang C.F., Chao Y.H. Synthesis and characterization of Titanium Dioxide optical film by sol-gel process // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. – Vol.103. – P.2271-2280.
5. Chatterjee A.J. Properties improvement of PMMA using nano TiO₂ // Appl. Polym. Sci. – 2010. – Vol.118. – P.2890-2897.
6. Алексеєва Т.Т., Яровая Н.В., Горбатенко А.Н. Влияние титанодержащего сополимера на термические и оптические свойства органо-неорганических взаимопроникающих полимерных сеток // Укр. хим. журн. – 2015. – Т.81. – № 9-10. – С.60-66.
7. Бабкина Н.В., Цебриенко Т.В., Алексеєва Т.Т. Вязкоупругие свойства органо-неорганических ВПС на основе полиуретана, полигидроксистилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом // Полимерний журн. – 2016. – Т.38. – № 4. – С.288-296.
8. Lipatov Y., Nesterov A. Thermodynamics of Polymer Blends. – Lancaster-Basel: Technomic Publishing Co., 1997. – 450 p.
9. ИК-спектральное исследование гелей полититаноксида и гибридного полиуретана / Цебриенко Т.В., Алексеєва Т.Т., Менжерес Г.Я., Остапюк С.Н. // Укр. хим. журн. – 2016. – Т.82. – № 10. – С.96-108.
10. Fox T.G. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system // Bull. Am. Phys. Soc. – 1956. – Vol.1. – №. 2. – P.123.
11. Hourston D.J., Schäfer F.-U. Polyurethane/polystyrene one-shot interpenetrating polymer networks with good damping ability: transition broadening through crosslinking, internetwork grafting and compatibilization // IPNs around the world. Sci. and engi. – New York: Wiley. – 1997. – P.155-171.
12. Estimation of the interfacial fraction in partially miscible polymer blends from differential scanning calorimetry measurements / Beckman E.J., Karasz F.E., Porter P.S., McKnight W.J. // Macromol. – 1988. – Vol.21. – №. 4. – P.1193-1199.
13. Цебриенко Т.В., Алексеєва Т.Т. Особенности кинетики формирования взаимопроникающих полимерных сеток на основе полиуретана, полигидроксистилметакрилата и полититаноксида, полученного золь-гель методом // Полимерний журн. – 2016. – Т.38. – № 1. – С.47-55.
14. Кузьменко С.Н., Бурмистр М.В., Кузьменко Н.Я. Синтез и свойства продуктов гидролитической конденсации тетрабутоксититана // Вопр. химии и хим. технологии. –

2007. – № 1. – С.67-72.

15. *Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide) / Salomatina E.V., Bityrin N.M., Gulenova M.V., Gracheva T.A., Drozdov M.N., Knyazev A.V., Kir'yanov K.V., Markin A.V., Smirnova L.A. // J. Mater. Chem. C. – 2013. – № 1. – P.6375-6385.*

Надійшла до редакції 08.01.2017

THE EFFECT OF POLY (TITANIUM OXIDE) OBTAINED BY SOL-GEL METHOD ON THE THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF ORGANIC-INORGANIC INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS

T.V. Tsebrienko, N.V. Yarova, T.T. Alekseeva

Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

We studied the thermophysical properties of the organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on the cross-linked polyurethane (PU), poly (hydroxy ethyl methacrylate) (PHEMA) and poly (titanium oxide) ($-TiO_2-$)_n obtained by sol-gel method in the presence of poly (oxypropylene glycol) (POPG) at various molar ratio of titanium isopropoxide ($Ti(OPr^t)_4$) to water. The samples of OI IPNs with different content of poly (titanium oxide) were synthesized. It was shown that the variation of the content of inorganic component affects their formation. The obtained OI IPNs were stated to be two-phase systems which consist of phases with almost pure components and the interfacial region (IFR). The mass fractions of polymers in the separated phases have been calculated using Fox equation. The part of the interfacial region in the studied samples (a relative value) has been calculated by Frid equation. When the molar ratio $Ti(OPr^t)_4/H_2O$ at the formation of poly (titanium oxide) is equal to 1/1, the value of IFR increases with the growth of the quantity of inorganic component in OI IPNs, the forced compatibility of the system being retained.

Keywords: interpenetrating polymer networks; polyurethane; poly (hydroxy ethyl methacrylate); poly (titanium oxide); interfacial region.

REFERENCES

1. Jordan J., Jacob K.I., Tannenbaum R., Sharaf V.A., Jasiuk I. Experimental trends in polymer nanocomposites – A review. *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, 2005, vol. 393, pp. 1-11.
2. Brincker C.J., Scherer G.W., *Sol-gel science: the Physics and Chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, San Diego, 1990. 909 p.
3. Yeh J.M., Weng C.J., Huang K.Y., Huang H.Y., Yu Y.H., Yin C.H. Thermal and optical properties of PMMA-titania hybrid materials prepared by sol-gel approach with HEMA as coupling agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, vol. 94, pp. 400-405.
4. Chiu W.M., Yang C.F., Chao Y.H. Synthesis and characterization of titanium dioxide optical film by sol-gel process. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 103, pp. 2271-2280.
5. Chatterjee A. Properties improvement of PMMA using

Вплив політитаноксиду, одержаного золь-гель методом, на теплофізичні властивості органо-неорганічних взаємопроникних полімерних сіток

- nano TiO_2 . *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, vol. 118, pp. 2890-2897.
6. Alekseeva T.T., Yarovaya N.V., Gorbatenko A.N. Vliyanie titansoderzhashchego sopolimera na termicheskie i opticheskie svoistva organo-neorganicheskikh vzaimopronikayushchikh polimernykh setok [The influence of titanium-containing copolymer on the thermal and optical properties of the organic-inorganic interpenetrating polymer networks]. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 2015, vol. 81, no. 9-10, pp. 60-66. (in Russian).
7. Babkina N.V., Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T. Vyaskouprugie svoistva organo-neorganicheskikh VPS na osnove poliuretana, poligidroksietilmakrilata i polititanoksida, poluchenogo zol-gel metodom [The viscoelastic properties of the organic-inorganic IPN based on polyurethane, poly(hydroxyethyl methacrylate) and poly(titanium oxide), obtained by sol-gel method]. *Polymer Journal*, 2016, vol. 38, no. 4, pp. 288-296. (in Russian).
8. Lipatov Y., Nesterov A. *Thermodynamics of polymer blends*. Technomic Publishing Co., Lancaster-Basel, 1997. 450 p.
9. Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T., Menzheres G.Ya., Ostap'yuk S.N. IK-spektral'noe issledovanie gelei polititanoksida i gibridnogo poliuretana [IR-spectral study of the poly(titanium oxide) gels and hybrid polyurethane]. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 2016, vol. 82, no. 10, pp. 96-108. (in Russian).
10. Fox T.G. Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bulletin of the American Physical Society*, 1956, vol. 1, no. 2, p. 123.
11. Hourston D.J., Schäfer F.-U., *Polyurethane/polystyrene one-shot interpenetrating polymer networks with good damping ability: transition broadening through crosslinking, internetwork grafting and compatibilization*. In: IPNs Around the World. Eds.: Kim S.C., Sperling L.H. Wiley & Sons Ltd., 1997, pp. 155-171.
12. Beckman E.J., Karasz F.E., Porter P.S., McKnight W.J. Estimation of the interfacial fraction in partially miscible polymer blends from differential scanning calorimetry measurements. *Macromolecules*, 1988, vol. 21, no. 4, pp. 1193-1199.
13. Tsebrienko T.V., Alekseeva T.T. Osobennosti kinetiki formirovaniya vzaimopronikayushchikh polimernykh setok na osnove poliuretana, poligidroksietilmakrilata i polititanoksida, poluchennogo zol-gel metodom [The features of the kinetics of the formation of organic-inorganic interpenetrating polymer networks (OI IPNs) based on cross-linked polyurethane (PU), polyhydroxyethyl methacrylate (PGEEMA) and polytitaniumoxide ($-\text{TiO}_2-$), obtained by sol-gel method]. *Polymer Journal*, 2016, vol. 38, no. 1, pp. 47-55. (in Russian).
14. Kuzmenko S.M., Burmistr M.V., Kuzmenko M.Ya. Sintez i svoistva produktov hidroliticheskoi kondensatsii tetrabutoksitsitana [Synthesis and properties of the products of tetrabutoxy titanium hydrolytic condensation]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2007, vol. 1, pp. 67-72. (in Russian).
15. Salomatina E.V., Bityurin N.M., Gulenova M.V., Gracheva T.A., Drozdov M.N., Knyazev A.V., Kir'yanov K.V., Markin A.V., Smirnova L.A. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide). *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, vol. 1, pp. 6375-6385.