

УДК 678.02

УСТОЙЧИВОСТЬ ЭПОКСИДНО-ТИТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ

М.В. Сайфутдинова, В.М. Михальчук, Р.И. Лыга

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», Донецк

Золь-гель методом получены однородные стеклообразные эпоксидно-титановые композиты катионной полимеризации. Изучено влияние концентрации диоксида титана на устойчивость композиционных материалов к термоокислительной деградации. Установлено, что наиболее устойчивыми к внешним факторам воздействия являются композиты, содержащие не более 1,5 масс. % титаноксидного наполнителя. Синтезированный *in situ* неорганический наполнитель способен ингибировать окислительные процессы, происходящие в эпоксидной полимерной матрице.

Ключевые слова: эпоксидные композиты, золь-гель метод, диоксид титана, катионная полимеризация, термоокислительная деградация.

Изучение систем, полученных комбинированием органической полимерной матрицы и неорганического наполнителя, открывает возможности для создания материалов, обладающих высокой адгезионной прочностью, стойкостью к истиранию и действию агрессивных сред [1]. В качестве неорганической составляющей композиционных материалов широкое применение получили коллоидные золи TiO_2 благодаря химической инертности диоксида титана, нетоксичности, низкой стоимости и др. Использование золь-гель метода для получения титаноксидных композитов обеспечивает малые размеры частиц наполнителя и их равномерное распределение в объеме полимерной матрицы [2]. Целью исследования было получение золь-гель методом эпоксидно-титаноксидных композитов катионной полимеризации и изучение их устойчивости к термоокислительной деградации.

Прозрачные стеклообразные эпоксидно-титаноксидные композиты были получены на основе диглицидилового эфира дициклогексилпропана – эпоксидной смолы EPONEX 1510 и комплекса трифторида бора с бензиламином (температура стеклования составляла 52 – 83 °С). Титаноксидный наполнитель формировали *in situ* золь-гель методом (кислотным гидролизом тетрабутоксид титана при стехиометрическом количестве воды и последующей поликонденсацией). Для синтеза использовали этанол и метилэтилкетон в качестве растворителей. Содержание неорганической составляющей

композитов в пересчете на TiO_2 составляло 0.5 – 3 масс. %. Катализатор катионной полимеризации эпоксидного связующего вводили в систему в количестве 5 % от массы смолы.

Образцы композитов толщиной 200 ± 10 мкм формировали между стеклянными пластинами, покрытыми антиадгезивом на основе диметилдихлорсилана. Толщину образцов задавали с помощью полиамидной лески. При этом воспроизводимость толщины пленки составляла ± 2 %.

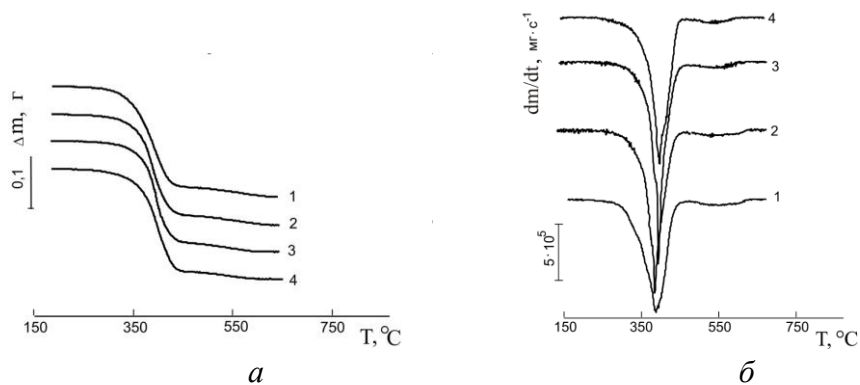
Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q 1500 D системы Paulik – Paulik – Erdey (Венгрия) в динамическом режиме в диапазоне температур 20 – 850 °C при скорости нагревания $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Исследования проводили в среде воздуха.

Скорость поглощения кислорода плёночными образцами эпоксидного полимера и композитов толщиной 0.2 мм и массой 250 – 350 мг определяли газоволюмометрическим методом при 180 °C и давлении 0.1 МПа. Был использован реактор, рабочий объём которого составлял 12 см^3 . Ошибка определения количества поглощённого кислорода субстратом составила 5 – 7 %.

Известно, что соединения металлов, в том числе оксиды, способны по-разному влиять на деструкционные процессы в полимерах. Имеются данные, касающиеся композитов, наполненных частицами TiO_2 с использованием золь-гель метода, где наблюдали снижение термостабильности, связанное с катализированной таким наполнителем окислительной деструкцией полимерной составляющей композитов [3; 4].

Дериватографический анализ эпоксидно-титаноксидных композитов катионной полимеризации, полученных при использовании этанола для гидролиза тетрабутоксид титана, показал, что на устойчивость композиционных материалов к термоокислительной деградации оказывает влияние содержание диоксида титана. При этом форма кривых на дериватограммах композитов практически совпадает с кривыми, соответствующими немодифицированному эпоксидному полимеру, только отличаются интенсивностью пика основной стадии деструкции образца (рис. 1).

Установлено, что системы, содержащие от 0.5 до 1.5 масс. % TiO_2 , являются более устойчивыми к термоокислительной деградации по сравнению с исходным полимером. Этот эффект схож с эффектом малых добавок, поскольку при дальнейшем повышении концентрации наполнителя термостабильность образцов композитов снижается, о чем свидетельствует уменьшение температур 5 %-ной и 10 %-ной потери массы, а также температуры, соответствующей окончанию основной стадии деструкции образцов (см. таблицу).



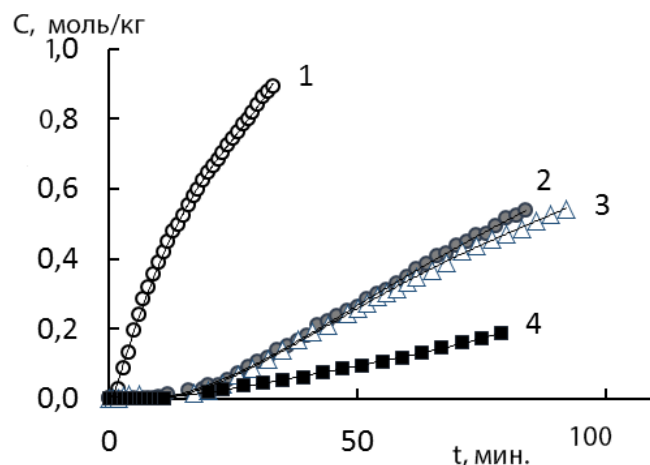
a $w(\text{TiO}_2)$: 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1; 4 – 2 масс. %

Р и с . 1. – Дериватографические кривые потери массы (*a*) и скорости потери массы (*б*) полимера и композитов катионной полимеризации; растворитель – этанол

Параметры дериватографического анализа (температуры 5 %-ной (T_5) и 10 %-ной (T_{10}) потери массы и окончания основной стадии деструкции ($T_{\text{кон}}$) эпоксидного полимера и композитов; растворитель – этанол

$w(\text{TiO}_2)$, масс. %	T_5 , °C	T_{10} , °C	$T_{\text{кон}}$, °C
0	257	229	393
0,5	274	299	407
1	282	298	406
1,5	263	283	408
2	256	278	397
2,5	256	278	380
3	254	276	320

Газоволюмометрическим методом изучена стойкость полученных пленочных образцов композитов к высокотемпературному окислению кислородом. Из рис. 2 следует, что вид кинетических кривых поглощения кислорода существенно изменяется при использовании титаноксидного наполнителя: появляется период индукции, после завершения которого скорость окисления снижается. Продолжительность периода индукции окисления композитов составляет 5 – 30 минут в зависимости от типа используемого растворителя при проведении гидролитической поликонденсации тетрабутоксид титана.



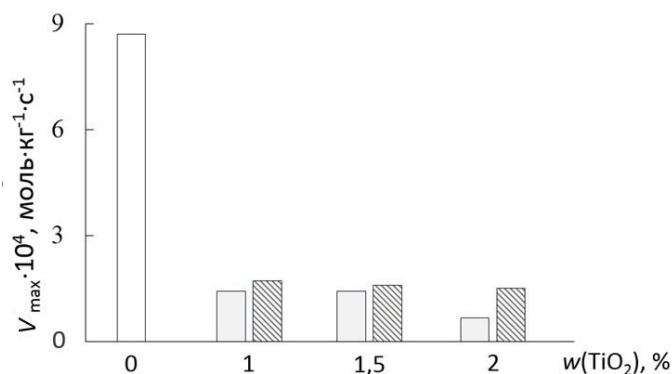
$w(\text{TiO}_2)$: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 1,5; 4 – 2 масс. %

Р и с . 2. Кинетические кривые поглощения кислорода плёночными образцами полимера и композитов; растворитель – этанол

Появление периода индукции окисления и снижение скорости поглощения кислорода при использовании диоксида титана свидетельствуют о способности такого наполнителя ингибировать процесс окисления. Известно, что соединения металлов переменной валентности, в частности оксиды, могут не только разрушать гидропероксиды (первичные продукты окисления карбоцепных полимеров) с образованием молекулярных продуктов, но и обрывать кинетические цепи окисления, взаимодействуя с радикалами [4]. Как результат, в системе снижается количество радикалов, способных продолжать цепной окислительный процесс. При этом ингибирующее действие соединений металлов определяется непосредственным окружением атома металла, в частности, наличием ОН-групп, которые образуются при получении TiO_2 частиц золь-гель технологией [3].

Все полученные композиты оказались более устойчивыми к окислительному процессу по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером катионной полимеризации: максимальная скорость поглощения кислорода композитами (V_{max}) в 4 – 13 раз ниже V_{max} полимера (рис. 3).

Как наиболее устойчивая к термическому окислению проявила себя система, содержащая 2 масс. % диоксида титана и полученная с использованием растворителя – этанола.



Р и с . 3. Зависимость максимальной скорости поглощения кислорода (V_{\max}) плёночными образцами эпоксидного полимера и композитов; растворитель – этанол (без штриховки), метилэтилкетон (со штриховкой)

Таким образом, полученные эпоксидно-титаноксидные композиты проявляют хорошую устойчивость к внешним факторам воздействия, что дает предпосылки к дальнейшему изучению защитных свойств таких систем.

В результате проведенного исследования получены однородные прозрачные стеклообразные эпоксидно-титановые композиты и изучено влияние титаноксидного наполнителя на кинетику термоокислительной деградации полимерной матрицы катионной полимеризации. Показано, что устойчивость композиционных материалов к повышенным температурам и процессу окисления зависит от концентрации титаноксидного наполнителя: системы, содержащие от 0,5 до 1,5 масс. % TiO_2 , являются более устойчивыми к указанным факторам воздействия по сравнению с исходным эпоксидным полимером. При этом максимальная скорость поглощения кислорода полученными композитами в 4 – 13 раз ниже скорости окисления немодифицированного полимера.

Список литературы

1. Sekulic-Kuzmanovic J. Mesoporous and Microporous Titania Membranes . Ph.D. thesis. Twente University. 2004. 137 p.
2. Леонова Н.Г. и др. // Полімерний журнал. 2014. Т. 36. № 1. С. 15–22.
3. Ghosh P. // Reinf. Plast. Compos. 2012. V. 31. № 17. P. 1180–1188.
4. Bondioli F., Messori M., Morselli D. // Appl. Polym. Sci. 2011. V. 122. № 3. P. 1792–1799.

STABILITY OF EPOXY-TITANIA COMPOSITES PREPARED SOL-GEL METHOD TO THE THERMAL-OXIDATIVE DEGRADATION

M.V. Sayfutdinova, V.M. Mikhal'chuk, R.I. Lyga

Donetsk National University, Donetsk

Via sol-gel method homogeneous glass epoxy-titania composites of cationic polymerization were obtained at filler content of 0.5 – 3 wt. %. The effect of titanium dioxide on the stability of composite materials to the thermo-oxidative degradation was studied. It was found that the most resistant to the action of external factors are composites with content of titania oxide filler are not more than 1.5 wt. %. Synthesized in situ inorganic filler is able to inhibit the oxidative processes in the epoxy resin matrix.

Keywords: *epoxy composites, sol-gel method, titania dioxide, cationic polymerization, thermooxidative degradation.*

Об авторах:

САЙФУТДИНОВА Мария Викторовна – инженер, ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», e-mail: sayfutdinovam@list.ru

МИХАЛЬЧУК Владимир Михайлович – доктор химических наук, профессор, ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», e-mail: vmikhal@gmail.com

ЛЫГА Рита Ивановна – кандидат химических наук, доцент, ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», e-mail: lygarita@mail.ru