

УДК 678.01+678.686

С.В. Жильцова^а, В.М. Михальчук^а, Р.І. Лига^а, Н.Г. Леонова^а, П.М. Павлій^а, К.А. Воляннюк^а,
В.О. Білошенко^б

ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ЕПОКСИДНО-ТИТАНОВИХ КОМПОЗИТІВ АМІННОГО ТВЕРДНЕННЯ, ОДЕРЖАНИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

^аДонецький національний університет
^бДонецький фізико-технічний інститут ім. О. О. Галкіна

Золь-гель методом одержано епоксидно-титанові композити на основі тетрабутоксиду титану, епоксидної смоли та амінного твердника Jeffamine®T403. Результати рентгенофазового аналізу вказують на утворення в ході синтезу аморфної форми TiO_2 . Методом сканувальної електронної мікроскопії встановлено, що в композитах на основі епоксидно-діанової смоли ЕД-20 частинки наповнювача сягають розміру до 10 мкм і виявляють схильність до агрегації. Використання смоли з насиченими циклами EPONEX 1510 дозволяє одержати прозорі полімерні матеріали з рівномірним розподілом частинок TiO_2 розміром до 0,5 мкм у полімерній матриці, що сприяє високій оптичній прозорості синтезованих матеріалів. Методом газово-люмометричного аналізу показано, що наявність діоксиду титану, сформованого *in situ*, у концентрації 0,5–1,0 мас.% викликає появу періоду індукції і зниження максимальної швидкості поглинання кисню композитами. При підвищенні вмісту TiO_2 до 3 мас.% збільшується кількість екстрагованих низькомолекулярних сполук (золь-фракції) у полімерній матриці і швидкість окиснення композитів, знижується тривалість періоду індукції. Результати дериватографічного аналізу вказують на те, що порівняно з епоксидним полімером основна стадія деструкції композитів відбувається за більш високих температур, при цьому спостерігається суттєва зміна швидкості термоокисної деструкції та температурних меж окремих стадій деструкції органічної складової.

Ключові слова: золь-гель метод, діоксид титану, епоксидна смола, амінне тверднення, композит, структура, термостабільність.

Вступ

В останні десятиліття для зміни властивостей епоксидних полімерів дедалі частіше застосовують субмікронні наповнювачі різної природи. Використання наночастинок дозволяє створювати матеріали з покращеними характеристиками при невисоких ступенях наповнення. Для одержання подібних композитів широко застосовується золь-гель метод, який дає змогу формувати частинки наповнювача *in situ*, що сприяє утворенню однорідних систем із рівномірним розподілом наповнювача в полімерній матриці. Частинок, одержаних за золь-гель технологією, зазвичай мають нанометрові та субмікронні роз-

міри, що забезпечує високу оптичну прозорість композитів. В останні роки увагу дослідників привертає використання нанорозмірного діоксиду титану як наповнювача епоксидних полімерів. Комбінація епоксидної полімерної матриці і TiO_2 , який дозволяє істотно змінювати показник заломлення композита, дає змогу створювати матеріали з унікальними оптичними характеристиками [1,2].

Одними з широко використовуваних вихідних сполук для проведення золь-гель синтезу наночастинок TiO_2 є алкоксиди титану. Їх недоліком є важко контрольований процес гідролітичної поліконденсації, що часто унеможлиблює

© С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, Р.І. Лига, Н.Г. Леонова, П.М. Павлій, К.А. Воляннюк, В.О. Білошенко, 2014

одержання нанорозмірних частинок, і, відповідно, прозорих систем. Тому для формування стабільних золь-гель TiO₂ на основі алкоксидів титану використовують комплексоутворення з алкокси- й аміноспиртами, β-дикетонами, фосфоновими й карбоновими кислотами тощо [3,4].

Варіювання умов золь-гель синтезу та співвідношення компонентів дозволяє одержувати композити з рівномірним розподілом частинок діоксиду титану і покращеними властивостями. У роботі [5] показано, що при певному вмісті наповнювача відбувається збільшення таких характеристик, як модуль пружності та міцність на розрив композитів. Спостерігається також істотне погіршення оптичних показників при зміні не тільки концентрації діоксиду титану, але й кристалічної модифікації і розміру частинок [1,2,6]. Крім зазначених вище характеристик суттєве значення в умовах експлуатації має термічна стабільність матеріалу. У роботі [7] отримані золь-гель методом оптично прозорі епоксидно-титанові композити ангідридного твердження з вмістом діоксиду титану 2–50 мас.% мали термостабільність вище, ніж немодифікований епоксидний полімер. Навпаки, автори [8] відзначають, що для подібних систем (епоксидно-титанових гібридів амінного твердження) спостерігалось навіть погіршення термостабільності (порівняно з вихідним полімером), яке пов'язували з каталітичним впливом TiO₂ на процес термоокисної деструкції полімерної сітки. Водночас відомо, що оксиди перехідних металів здатні виявляти як ініціюючу, так і інгібуючу дію в процесах окиснення органічних сполук молекулярним киснем [9], а отже, і здатні по-різному впливати на процес термоокиснювальної деструкції. Такі суперечливі дані можуть бути пов'язані зі структурними особливостями наповнювача, вмістом і характером його розподілу в полімерній матриці, а також природою хімічних зв'язків полімерної складової. Тому метою даного дослідження було одержання золь-гель методом епоксидно-титанових композитів із відносно рівномірним розподілом частинок діоксиду титану й визначення їх термостабільності та стійкості до термоокисної деструкції.

Експериментальна частина

Для отримання полімерів і полімерної матриці композитів використано епоксидну смолу ЕД-20 (ЕЧ=22,4%; ρ=1,09 г·см⁻³ (20°C); η=12–18 Па·с (25°C)) або EPONEX 1510 (гідрований аналог епоксидно-діанової смоли ЕД-20: ЕЧ=24,4%; ρ=1,14 г·см⁻³ (20°C); η=1,8–2,5 Па·с (25°C)) зі стехіометричною кількістю амінного твердника Jeffamine®T403 (еквівалентна маса амінних груп=81 г·екв⁻¹; ρ=0,98 г·см⁻³ (20°C); η=0,07 Па·с (25°C)).

Композити формували на основі золю час-

тинок TiO₂, епоксидної смоли та амінного твердника. Частинки TiO₂ одержували *in situ* золь-гель методом на основі тетрабутоксиду титану (ТБТ) в комплексі з крижаною оцтовою кислотою в мольному співвідношенні 1,0:1,5. Гідроліз ТБТ проводили в присутності епоксидної смоли при використанні стехіометричного моль/г·екв співвідношення H₂O/C₄H₉O. Воду вводили у систему при ретельному перемішуванні у вигляді водно-етанольної суміші (84 мас.% C₂H₅OH). Концентрацію TiO₂ у композитах варіювали від 0,5 до 3 мас.%. Вміст TiO₂ визначали розрахунковим методом, виходячи з кількості введеного у систему ТБТ. Після високотемпературного термоокисного розкладання органічної складової композитів маса сухого залишку дорівнювала теоретичній масі наповнювача в перерахунку на TiO₂.

Синтез композитів проводили в такій послідовності:

1) формування комплексу ТБТ з оцтовою кислотою (30 хв) і змішування його зі смолою;

2) змішування отриманої системи з водно-етанольною сумішшю для формування золю частинок TiO₂ (1 год) і вакуумування системи (вакуум 1 кПа, тривалість стадії ~4 год; контроль видалення летких компонентів здійснювався зважуванням суміші до постійної маси);

3) додавання твердника і твердження композиції. Твердження проводили за режимом: 20°C (3 доби)+120°C (3 год). Зразки готували у вигляді плівок завтовшки 0,2 мм і циліндричних блоків діаметром і висотою ~10 мм. В ході синтезу було отримано однорідні композити на основі епоксидної смоли EPONEX 1510. Для зразків композитів на основі епоксидного олігомеру ЕД-20 спостерігалися ознаки фазової сегрегації.

Рентгенофазовий аналіз пліткових зразків проводився на апараті ДРОН-3 з використанням CuK_α-випромінювання та Ni-фільтра в інтервалі кутів 16–54° (2θ). Для встановлення фазового складу рентгенограми знімалися при швидкості обертання лічильника 2°·хв⁻¹ (2θ). Ідентифікацію фазового складу одержаних зразків проводили, використовуючи програми Match і рентгенівські бази даних pdf-2 (International Centre for Diffraction Data).

Мікроскопічні дослідження здійснювали на відколах блокових зразків композитів, напиленних вуглецем, з використанням сканувального електронного мікроскопа серії JSM 6490LV (JEOL Ltd., Японія) із вбудованим енергодисперсійним (EDX) аналізатором.

Вихід золь-фракції зразків визначали за зміною маси плівок після екстракції метанолом низькомолекулярних продуктів при температурі 50°C протягом 3 діб із багаторазовою заміною

екстрагента свіжими порціями спирту. Вихід золь-фракції W_{sol} (%) визначали за формулою $W_{\text{sol}} = (m_0 - m) \cdot 100 / m_0$, де m_0 і m – маса зразка до та після екстрагування, відповідно.

Швидкість поглинання кисню плівковими зразками визначали газоволюмометричним методом при 180°C і тиску 0,1 МПа в середовищі чистого кисню.

Дериватографічні дослідження проводили на дериватографі Q-1500D системи Paulik–Paulik–Erdey в динамічному режимі в діапазоні температур 20–850°C при швидкості нагрівання 10°C/хв⁻¹ в середовищі кисню повітря (з цифровою реєстрацією дериватографічних даних).

Результати і їх обговорення

В залежності від умов синтезу полімерних композитів із використанням гідролітичної поліконденсації алкоксидів титану можуть бути утворені аморфна або кристалічна форма TiO_2 . Тому для визначення структури сформованого діоксиду титану було виконано рентгенофазовий аналіз одержаних зразків (рис. 1). Встановлено, що криві полімерів і композитів, як на основі епоксидної смоли ЕД-20, так і її гідрованого аналога EPONEX 1510, майже ідентичні. Для композитів із вмістом наповнювача 0,5–3,0 мас.% на рентгенограмах відсутні піки, характерні для кристалічних фаз TiO_2 , що свідчить про аморфну природу наповнювача в матеріалах, одержаних золь-гель методом за використаною методикою.

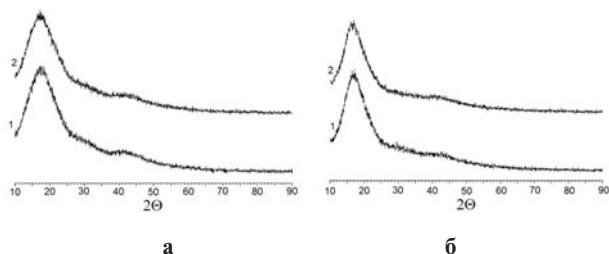


Рис. 1. Рентгенограми рентгенофазового аналізу епоксидних полімерів (криві 1) і композитів (криві 2) із вмістом TiO_2 3 мас.% на основі епоксидних смол ЕД-20 (а) і EPONEX 1510 (б)

Формування частинок TiO_2 у полімерній матриці в ході золь-гель синтезу підтверджено аналізом елементного складу окремих ділянок зламу блокового зразка композита з матрицею на основі епоксидної смоли ЕД-20 (рис. 2). Частинки можна ідентифікувати за підвищеним вмістом Ті на ділянках більш світлого кольору, які мають сферичну форму. З мікрофотографії видно, що синтезований композит характеризується відносно рівномірним розподілом частинок у полімерній матриці. Водночас деякі з них агрегують у більші за розміром утворення (рис. 2, 1–3, 7–8), величина яких сягає десятків

мікрометрів, що негативно позначається на оптичній прозорості одержаних матеріалів.

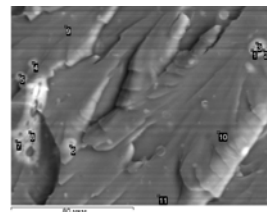


Рис. 2. Результати елементного аналізу при здійсненні мікроскопічних досліджень зразка композита з полімерною матрицею на основі епоксидної смоли ЕД-20 із вмістом TiO_2 1 мас.%. Вміст Ті (%): 9,15 (1); 10,14 (2); 10,45 (3); 6,85 (4); 9,50 (5); 11,47 (6); 11,67 (7); 19,02 (8); 0,45 (9); 0,34 (10); 0,36 (11)

Порівняльний аналіз розміру частинок наповнювача в полімерній матриці композитів із вмістом TiO_2 1 мас.% наведено на рис. 3. Результати аналізу вказують на те, що при використанні як основи полімерної матриці епоксидної смоли ЕД-20 в процесі синтезу відбувається формування сферичних утворень діаметром до 7 мкм (рис. 3,а). З іншого боку, для композитів на основі епоксидної смоли EPONEX 1510 спостерігається більш рівномірний розподіл частинок TiO_2 в об'ємі зразка, при цьому їх розмір становить менше 0,5 мкм (рис. 3,б). Суттєва різниця у розмірі частинок при заміні епоксидної смоли ЕД-20 на її гідрований аналог викликана істотною зміною сумісності компонентів золь з епоксидним олігомером за рахунок відсутності π - π - та π -H-взаємодій (наявних в ароматичних кільцях епоксидно-діанової смоли) в структурі олігомера EPONEX 1510.

Оскільки при використанні як основи полімерної матриці епоксидної смоли ЕД-20 не вдалося сформувати прозорі композити з рівномірним розподілом частинок TiO_2 , для подальших досліджень використовувалися зразки, отримані на основі гідрованого аналога епоксидно-діанової смоли – олігомери дигліцидилового етеру дициклогексилпропану (EPONEX 1510).

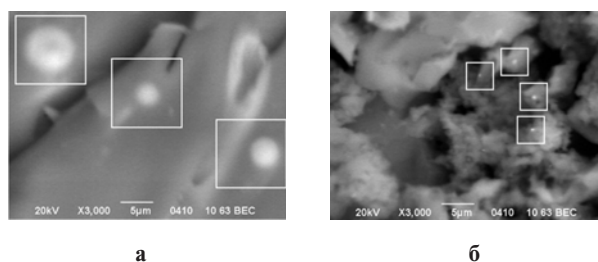


Рис. 3. Мікрофотографії поверхонь зламу блокових зразків композитів на основі епоксидних смол ЕД-20 (а) і EPONEX 1510 (б) із вмістом TiO_2 1 мас.%

Відомо, що наявність у полімері наповню-

вача суттєво змінює властивості отриманого матеріалу, в тому числі здатність до деструкційних процесів [7,8]. Дослідження впливу діоксиду титану, одержаного золь-гель методом, на стійкість композитів до високотемпературної термоокисної деструкції, виконаного методом газоволюмометрії. Типові криві поглинання кисню плівковими зразками наведено на рис. 4. Видно, що у порівнянні з епоксидним полімером окиснення композитів починається після закінчення періоду індукції (t) різної тривалості. Аналіз кривих окиснення вказує на те, що наявність вже 0,5 мас.% сформованого *in situ* діоксиду титану сприяє не тільки появі періоду індукції тривалістю 19 хв, а і зниженню максимальної швидкості поглинання кисню (V_{\max}) плівковим зразком композита більш ніж у 2 рази (рис. 4, крива 2, табл. 1).

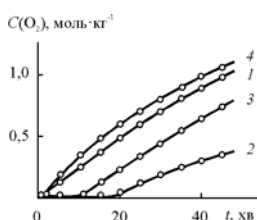


Рис. 4. Типові криві поглинання кисню плівковими зразками композитів із вмістом TiO_2 0 (1), 0,5 (2), 1 (3) і 3 мас.% (4)

Таблиця 1

Залежність періоду індукції (t), максимальної швидкості поглинання кисню (V_{\max}) і виходу золь-фракції (W_{sol}) від вмісту TiO_2 у композитах

$w(\text{TiO}_2)$, мас.%	τ , хв	$V_{\max} \cdot 10^4$, моль·кг ⁻¹ ·с ⁻¹	W_{sol} , %
0	0	4,3	0,7
0,5	19	1,8	2,3
1,0	11	2,9	3,2
1,5	7	5,2	3,1
3,0	2	6,6	2,9

Однією з причин уповільнення процесу окиснення органічних речовин (полімерів у тому числі) у присутності сполук металів змінної валентності є розпад первинних продуктів окиснення – гідропероксидів з утворенням більшою мірою молекулярних продуктів [9,10]. Крім того, оксиди металів змінної валентності можуть також обривати ланцюги окиснення при взаємодії з перокси-радикалами [9]. Зокрема, інгібуюча дія характерна для сполук металів з поверхневими гідроксильними групами [11]. Подібну дію можуть виявляти і частинки діоксиду титану, отримані у даній роботі, оскільки для синтезованих золь-гель методом оксидів характерна наявність великої кількості поверхневих ОН-груп [12].

При подальшому збільшенні вмісту TiO_2

спостерігається поступове зменшення тривалості періоду індукції й підвищення швидкості поглинання кисню, яка для композита з концентрацією діоксиду титану 3 мас.% стає у 1,5 рази вищою за V_{\max} епоксидного полімеру (рис. 4, крива 4, табл. 1). Подібний ефект може бути пов'язаний із тим, що з підвищенням вмісту одержаного золь-гель методом наповнювача зростає і кількість адсорбованих на високоенергетичній поверхні частинок діоксиду титану низькомолекулярних домішок, невід'ємних компонентів золь-гель синтезу [13], а також речовин, що формують полімерну матрицю [14]. На це вказує зростання виходу золь-фракції (W_{sol}) і, відповідно, топологічних дефектів у полімерній сітці зі збільшенням концентрації TiO_2 (табл. 1). Водночас, адсорбція низькомолекулярних домішок на поверхні частинок наповнювача унеможливорює здатність сполуки металу впливати на механізм реакції розпаду гідропероксидів або обривати кінетичні ланцюги окиснення. Крім того, збільшення дефектності полімерної сітки композитів також викликає підвищення швидкості поглинання кисню, оскільки процес окиснення епоксидних сітчастих полімерів носить дифузійний характер [15].

Стійкість синтезованих матеріалів до термодеструкції в неізотермічних умовах досліджено методом дериватографії. Типові криві термогравіметричного і диференційного термогравіметричного (ДТГ) аналізу епоксидного полімеру і композита наведено на рис. 5 (для полегшення сприйняття графічної інформації криві 1 зсунені відносно кривих 2). З рис. 5 а видно, що порівняно з полімером незначна втрата маси зразком композита спостерігається вже за температур 120–200°C. Таку втрату маси можна пояснити випаровуванням низькомолекулярних сполук (золь-фракції), вміст яких у композитах вище, ніж у випадку ненаповненого полімеру. Основна стадія деструкції досліджуваних зразків починається за температур $\sim 230^\circ\text{C}$ і сягає максимальної швидкості втрати маси при 280–290°C. Аналіз кривих ДТГ (рис. 5,б) вказує на накладення кількох стадій у процесі деструкції, оскільки криві характеризуються несиметричною формою і мають кілька виражених піків. При цьому форма й положення піків зазнають змін при наявності TiO_2 у полімерній матриці композита порівняно з ненаповненим епоксидним полімером. Причинами подібного явища можуть бути зміна надмолекулярної структури полімерної сітки в присутності сформованого *in situ* діоксиду титану, а також вплив TiO_2 на температуру і швидкість окремих стадій деструкції органічної складової композитів. Результати аналізу дериватографічних даних наведено в табл. 2.

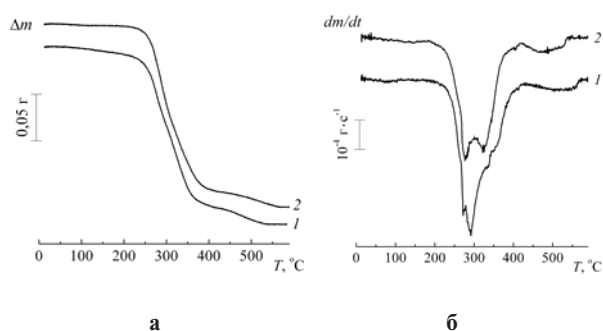


Рис. 5. Криві втрати маси (а) і максимальної швидкості втрати маси (б) плівкових зразків полімеру (1) і композита (2) із вмістом 3 мас.% TiO₂

Як показники термічної стабільності композитів обрано температури 5%- і 10%-вої втрати маси (T₅ і T₁₀ відповідно), а також температуру основної стадії деструкції, швидкість якої максимальна (T_{max}). Слід зазначити, що для цієї стадії характерна наявність двох виражених піків, тому в таблиці наведено два значення температур – для першого і другого піків відповідно. Аналіз даних табл. 2 вказує на те, що при підвищенні вмісту TiO₂ у композитах відбувається зниження температур 5%- і 10%-вої втрати маси. Як було зазначено вище, це пов'язано з випаровуванням низькомолекулярних сполук і узгоджується зі зміною W_{sol}, наведеною у табл. 1. Температура першого піка основної стадії термодеструкції дещо збільшується зі зростанням концентрації діоксиду титану, водночас температура другого піка проходить через максимум, підвищуючись на 47°C для композита з умістом TiO₂ 1 мас.%, потім знижуючись до 322°C при вмісті діоксиду титану 3 мас.%.

Таблиця 2
Температури втрати 5%- (T₅), 10 %-вої (T₁₀) втрати маси і максимальної швидкості термодеструкції (T_{max}) епоксидного полімеру й епоксидно-титанових композитів

w(TiO ₂), мас.%	T ₅ , °C	T ₁₀ , °C	T _{max} , °C
0	251	263	272/292
1	242	259	276/339
3	220	251	280/322

Отже, наявність 0,5–1,0 мас.% одержаного золь-гель методом TiO₂ у полімерній матриці підвищує стійкість композитів до термоокисної деструкції, при цьому основна стадія термічної деструкції відбувається за більш високих температур порівняно з епоксидним полімером.

Висновки

Таким чином, одержано однорідні епоксидно-титанові композити амінного тверднення при використанні золь-гель методу для формування частинок діоксиду титану. Показано, що ком-

позити характеризуються рівномірним розподілом частинок наповнювача у полімерній матриці на основі олігомера дигліцидилового етеру дициклогексилпропану. Розмір утворених *in situ* частинок діоксиду титану не перевищує 0,5 мкм.

Використання титаноксидного наповнювача зумовлює появу періоду індукції високотемпературного окиснення композитів, тривалість якого поступово знижується при збільшенні концентрації діоксиду титану. Встановлено, що найбільш стійкими до високотемпературного окиснення є зразки, в яких концентрація TiO₂ становить 0,5–1,0 мас.%. В цілому одержані епоксидно-титанові композити амінного тверднення мають більшу стійкість до термоокисної деструкції, ніж немодифікований полімер: основна стадія термічної деструкції відбувається за більш високих температур.

Подяки

Автори висловлюють подяку за допомогу у виконанні рентгенофазового аналізу зразків к.х.н., доценту кафедри неорганічної хімії Донецького національного університету Ігнатова О.В.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *TiO₂ nanocomposites with high refractive index and transparency* / Tao P., Li Y., Rungta A., Viswanath A., Gao J., Benicewicz B.C., Siegela R.W., Schadler L.S. // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol.21. – P.18623-18629.
2. *Preparation and optical properties of titania/epoxy nanocomposite coatings* / J.L.H. Chau, Ch-T. Tung, Y-M. Lin, A-K. Li // *Materials Letters.* – 2008. – Vol.62. – № 19. – P.3416-3418.
3. *Chemical modification of alkoxide precursors* / C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1988. – Vol.100. – № 1. – P.65-76.
4. *Schubert U. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing* // *J. Mater. Sci.* – 2005. – Vol.15. – № 11. – P.3701-3715.
5. *Preparation, characterization, and enhanced thermal and mechanical properties of epoxy-titania composites* / Z. Rubab, A. Afzal, H.M. Siddiqi, Sh. Saeed // *The Scientific World Journal.* – 2014. – Vol.2014. – Available at: <http://www.hindawi.com/journals/tswj/2014/515739>.
6. *Chau J.L.H., Liu H-W., Su W-F. Fabrication of hybrid surface-modified titania-epoxy nanocomposite films* // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2009. – Vol.70. – № 10. – P.1385-1389.
7. *Yu Y-Y., Rao Y-C., Chang Ch-Ch. Preparation and characterization of highly transparent epoxy/inorganic nanoparticle hybrid thin films* // *Thin Solid Films.* – 2013. – Vol.546. – P.236-241.
8. *Epoxy resin modified with in situ generated metal oxides by means of sol-gel process* / F. Bondioli, M.E. Darcchio, A.S. Luyt, M. Messori // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – Vol.122. – № 3. – P.1792-1799.

9. Mikhalovskii S.V., Evmenenko N.P., Gorokhovatskii Ya.B. Inhibiting action of transition-metal oxides in the liquid-phase oxidation of cumene and ethylbenzene // *Theor. Exp. Chem.* – 1981. – Vol.17. – № 3. – P.258-266.

10. Osawa Z. Role of metals and metal-deactivators in polymer degradation // *Polym. Degrad. Stab.* – 1988. – Vol.20. – № 3-4. – P.203-236.

11. Allara D.L., Roberts R.P. Catalysis-inhibition effects of oxidized copper surfaces in the autoxidation of hexadecane: the role of copper-oxygen surface species // *J. Catal.* – 1976. – Vol.45. – № 1. – P.54-67.

12. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing.* – Academic Press, Inc., Boston, 1990. – 912 p.

13. Sun Y., Zhang Zh., Wong C.P. Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites // *Polymer.* – 2005. – Vol.46. – № 7. – P.2297-2305.

14. Rosso P., Ye L. Epoxy/silica nanocomposites: nanoparticle-induced cure kinetics and microstructure // *Macromol. Rapid Commun.* – 2007. – Vol.28. – № 1. – P.121-126.

15. Антиокислительная стабилизация эпоксидных полимеров на основе диглицидилового эфира d,l-камфарной кислоты / Т.В. Крюк, В.М. Михальчук, Т.А. Филиппенко, А.Н. Николаевский // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2000. – Т.43. – № 6. – С.142-145.

Надійшла до редакції 01.12.2014

THERMAL STABILITY OF AMINE CURED EPOXY-TITANIA COMPOSITES RECEIVED VIA THE SOL-GEL METHOD

S.V. Zhił'tsova^a, V.M. Mikhal'chuk^a, R.I. Lyga^a, N.G. Leonova^a, P.M. Pavliř^a, K.A. Volynyuk^a, V.A. Beloshenko^b

^a Donetsk National University, Donetsk, Ukraine

^b Donetsk Institute for Physics and Engineering named after O.O. Galkin, National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, Ukraine

Sol-gel method was used to obtain epoxy-titania composites based on titanium tetrabutoxide, epoxy resin and amine hardener Jeffamine®T403. The results of X-ray diffraction analysis indicated the formation of the amorphous TiO₂ form during the synthesis procedure. Scanning electron microscopy data revealed that the filler particles size reached up to 10 nm for the composites based on epoxy-diane resin ED-20; the particles had a tendency to aggregate. The use of epoxy resin with saturated cycles EPONEX 1510 resulted in the transparent composites formation with a uniform distribution of TiO₂ particles in the polymeric matrix with the size of less than 0.5 μm which contributed to the high optical transparency of the synthesized materials. The results of gas-volumetric analysis showed that the presence of the in situ formed titanium dioxide at a concentration of 0.5 to 1 wt.% caused the appearance of the induction period and a decrease in the maximum rate of oxygen uptake. With an increase in the TiO₂ content in the composites up to 3 wt.%, the amount of low molecular weight compounds (i.e. sol-fraction) in the polymeric matrix increases, the oxidation rate grows and the induction period duration diminishes. The results of derivatographic analysis indicate that the main stage of the composites degradation occurs at higher temperatures compared to the epoxy polymer, while there is a substantial change in the velocity and temperature limits of the

individual stages of the organic constituent decomposition.

Keywords: sol-gel method; titanium dioxide; epoxy resin; amine curing; composite; structure; thermal stability.

REFERENCES

1. Tao P., Li Y., Rungta A., Viswanath A., Gao J., Benicewicz B.C., Siegela R.W., Schadler L.S. TiO₂ nanocomposites with high refractive index and transparency. *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, pp. 18623-18629.

2. Chau J.L.H., Tung Ch-T., Lin Y-M., Li A-K. Preparation and optical properties of titania/epoxy nanocomposite coatings. *Mater. Lett.*, 2008, vol. 62, no. 19, pp. 3416-3418.

3. Sanchez C., Livage J., Henry M., Babonneau F. Chemical modification of alkoxide precursors. *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, vol. 100, no. 1, pp. 65-76.

4. Schubert U. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing. *J. Mater. Sci.*, 2005, vol. 15, no. 11, pp. 3701-3715.

5. Rubab Z., Afzal A., Siddiqi H.M., Saeed Sh. Preparation, characterization, and enhanced thermal and mechanical properties of epoxy-titania composites. *The Scientific World Journal*, 2014, vol. 2014. Available at: <http://www.hindawi.com/journals/tswj/2014/515739>.

6. Chau J.L.H., Liu H-W., Su W-F. Fabrication of hybrid surface-modified titania-epoxy nanocomposite films. *J. Phys. Chem. Solids*, 2009, vol. 70, no. 10, pp. 1385-1389.

7. Yu Y-Y., Rao Y-C., Chang Ch-Ch. Preparation and characterization of highly transparent epoxy/inorganic nanoparticle hybrid thin films. *Thin Solid Films*, 2013, vol. 546, pp. 236-241.

8. Bondioli F., Darcchio M.E., Luyt A.S., Messori M. Epoxy resin modified with in situ generated metal oxides by means of sol-gel process. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, vol. 122, no. 3, pp. 1792-1799.

9. Mikhalovskii S.V., Evmenenko N.P., Gorokhovatskii Ya.B. Inhibiting action of transition-metal oxides in the liquid-phase oxidation of cumene and ethylbenzene. *Theor. Exp. Chem.*, 1981, vol. 17, no. 3, pp. 258-266.

10. Osawa Z. Role of metals and metal-deactivators in polymer degradation. *Polym. Degrad. Stab.*, 1988, vol. 20, no 3-4, pp. 203-236.

11. Allara D.L., Roberts R.P. Catalysis-inhibition effects of oxidized copper surfaces in the autoxidation of hexadecane: the role of copper-oxygen surface species. *J. Catal.*, 1976, vol. 45, no. 1, pp. 54-67.

12. Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing.* Academic Press, Inc., Boston, 1990. 912 p.

13. Sun Y., Zhang Zh., Wong C.P. Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites. *Polymer*, 2005, vol. 46, no 7, pp. 2297-2305.

14. Rosso P., Ye L. Epoxy/silica nanocomposites: nanoparticle-induced cure kinetics and microstructure. *Macromol. Rapid Commun.*, 2007, vol. 28, no. 1, pp. 121-126.

15. Krjuk T.V., Mihal'chuk V.M., Filippenko T.A., Nikolaevskij A.N. Antiokislitel'naja stabilizacija jepoksidnyh polimerov na osnove diglicidilovogo jefira d,l-kamfarnoj kisloty [Antioxidative stabilization of epoxy polymers based on diglycidyl ether of d,l-camphoric acid]. *Izvestiia vuzov. Khimija i khimicheskaja tehnologija*, 2000, vol. 43, no. 6, pp. 142-145. (in Russian).