

ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ДИОКСИД КРЕМНИЯ И ДИОКСИД ТИТАНА

Р. И. Лыга, В. М. Михальчук

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»

Поступила в редакцию 16.04.2021 г.

Аннотация. Золь-гель методом синтезированы полимерные композиты аминного отверждения на основе диглицидилового эфира дициклогексилпропана и триэпоксида 1,1-диметил-3-циклогексена, а также тетрабутоксид титана и тетраэтоксисилана. В качестве отвердителя использовали циклоалифатический полиамин Ancamine 2579. Наполнители TiO_2 и SiO_2 в количестве 1-10 масс. % формировали непосредственно в органической составляющей композитов: тетрабутоксид титана и тетраэтоксисилан вводили в смесь аминного отвердителя и эпоксидного олигомера. Гидролитическая поликонденсация прекурсоров протекала за счет влаги, содержащейся в амине. Установлено, что процесс перехода образующегося золя титаноксидных частиц в гель осложнен их агрегацией. Соотношение диоксида титана и диоксида кремния в композитах составляло 1:1 по массе. Получены пленочные образцы композитов, находящиеся в стеклообразном состоянии при комнатной температуре. Введение прекурсоров в реакцию приводит к более быстрому образованию трехмерной пространственной структуры. В системе одновременно формируются и частицы неорганических наполнителей, и эпоксидная полимерная матрица. Введение двух наполнителей оказывает преимущественно армирующее действие на полимерную матрицу, что проявляется в увеличении температуры стеклования образцов. Полученные титан-кремнийоксидные композиты являются более устойчивыми к термоокислительной деструкции в изотермических условиях и температурном динамическом режиме. При введении наполнителей в состав композитов скорость потери массы образцов при постоянной температуре снижается в 3-3.5 раза. Изучены стадии термоокислительной деструкции эпоксидных композитов, содержащих TiO_2 и SiO_2 , в неизотермических условиях. Установлено, что при введении 10 масс. % наполнителей в композиты аминного отверждения температура, соответствующая 50 %-ой потере массы образцов, сдвигается в сторону более высоких значений на 56 °С. Полученные данные согласуются с результатами газовольнометрических исследований: установлено антиоксидантное действие оксидных наполнителей в составе эпоксидных композитов. На кинетических кривых окисления появляется период индукции. При этом скорость высокотемпературного поглощения кислорода при атмосферном давлении композитами ниже, чем у немодифицированного полимера аминного отверждения.

Ключевые слова: эпоксидные композиты; диоксид кремния; диоксид титана; золь-гель метод; получение и свойства

Исследования последних десятилетий в области полимерных композиционных материалов направлены на разработку высокоэффективных композитов на основе органических полимеров и неорганических частиц. Частицы неорганического наполнителя используются для улучшения механических, электрических, оптических и термических свойств эпоксидных полимеров. Одним из распространенных нанонаполнителей является SiO_2 , который имеет стабильный химический состав, низкую стоимость, и его можно легко и контролируемо получить методом Stöber [1]. Диокси-

ду титана, как наполнителю полимерных матриц, исследователи уделяют недостаточно внимания. В то же время механические и термические свойства TiO_2 и наполненных им материалов выше, чем у кремнезема [2, 3]. Диоксид титана, как наполнитель полимерных композитов, также характеризуется низкой токсичностью, высокими оптическими свойствами, доступностью и низкой стоимостью, химической стабильностью и высокой фотоактивностью [4, 5].

Свойства органо-неорганических композитов в основном определяются размером частиц неорганического наполнителя, их распределением в

объеме полимера и взаимодействием с органическим связующим [6, 7]. Разработка универсально простого метода получения частиц неорганического наполнителя, обеспечивающего их равномерное распределение в органической полимерной матрице остается актуальной задачей. Особый интерес вызывают способы получения частиц MeO_2 в среде связующего без использования поверхностно-активных веществ или модификаторов поверхности. Один из наиболее эффективных методов создания полимерных композитов – золь-гель синтез, который остается самостоятельным научным направлением после выхода регулярно переиздаваемой известной монографии С. Jeffery Brinker [8]. В этой работе были систематизированы данные по методам осуществления синтеза и последующего изучения свойств и структур образующихся материалов. Интерес к данным процессам обусловлен тем, что практически все продукты золь-гель синтеза представляют собой наноматериалы, обладающие комплексом уникальных свойств.

Золь-гель технология является сравнительно простым методом получения наноматериалов. Классический подход к проведению золь-гель синтеза предусматривает предварительное проведение гидролитической поликонденсации алкоксида металла и введение полученного золя оксидных частиц в органическую составляющую композитов. Авторы данного исследования имеют определенный опыт в получении композитов на основе эпоксидных олигомеров и прекурсора для формирования частиц оксидного наполнителя – алкоксида титана и алкоксида кремния [9, 10]. Полученные композиты находятся в стеклообразном состоянии до температур 60-110 °С и проявляют устойчивость к воздействию высоких температур, окислительных условий и других агрессивных сред по сравнению с немодифицированными полимерами. На основе разработанных композитов были получены эффективные антикоррозионные покрытия для алюминиевых сплавов. Установлено одновременное проявление пластифицирующего и армирующего влияния неорганического наполнителя (диоксида титана, диоксида кремния) на полимерную матрицу композитов. При этом преобладание эффекта армирования или пластификации в значительной мере зависит от концентрации MeO_2 , условий и способа формирования эпоксидно-неорганического композита.

Однако с практической точки зрения классического подхода к осуществлению золь-гель син-

теза для получения функциональных материалов недостаточно [11], в частности, когда речь идет о полимерных композитах. В работах [12, 13] с использованием упрощенного золь-гель синтеза получены эпоксидно-кремнеземные и эпоксидно-титаноксидные композиты аминного отверждения с равномерным распределением частиц наполнителя по объему полимерной матрицы. Золь-гель синтез нанонаполнителя осуществляли непосредственно в компонентах эпоксидной составляющей композитов. При этом амин одновременно выполняет роль и отвердителя смолы, и катализатора гидролитической поликонденсации алкоксида, протекающей за счет абсорбированной из воздуха влаги в эпоксидном олигомере и аминном отвердителе [12]. Проведение такого синтеза не требует сложного аппаратного обеспечения, а также исключает использование органического растворителя и проведение дополнительных стадий, таких как совмещение золя с полимерным связующим и удаление летучих продуктов гидролиза и поликонденсации. Кроме того, композиты, полученные при одновременном формировании частиц наполнителя и полимерной матрицы, обладают более высокими антикоррозионными свойствами на поверхности алюминиевых сплавов.

Целью данной работы является использование выше описанного упрощенного метода золь-гель синтеза для получения нанокомпозитов, которые одновременно содержат и оксиднокремневый и оксидтитановый наполнители.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эпоксидные титаноксидные и кремнийоксидные композиты получали на основе циклоалифатического триэпоксида 1,1-диметил-3-циклогексена (УП-650Т; $M = 360 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$; ЭЧ = 37.4 %; $\eta = 0.4 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (25 °С)), очищенного молекулярной дистилляцией при давлении $1\cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., а также диглицидилового эфира дициклогексилпропана (Eponex 1510; ЭЧ = 24.4 %; $\rho = 1.14 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; $\eta = 2.1 \text{ Па}\cdot\text{с}$ (25 °С)) без дополнительной очистки. Для формирования эпоксидной составляющей композитов использовали циклоалифатический полиамин (Ancamine 2579; $\rho = 200 \text{ мПа}\cdot\text{с}^{-1}$ (25 °С); АЧ, мг КОН/г = 315 мг). Аминный отвердитель вводили в композицию в количестве, соответствующем стехиометрическому соотношению атомов водорода аминогрупп и эпоксигрупп смолы. Диоксид титана и диоксид кремния получали гидролитической поликонденсацией из тетрабутоксид титана

(ТБТ; $M = 320.5 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$; $\rho = 0.900 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)) и тетраэтоксисилана (ТЭОС; $M = 208.3 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$; $\rho = 0.933 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$)) соответственно. Концентрация наполнителей в композитах в расчете на MeO_2 составляла 1–10 масс. % при соотношении $\text{TiO}_2:\text{SiO}_2 = 1:1$ по массе. В процессе получения композитов алкоксид титана вводили первым в композицию, 15 минут реакцию смесь тщательно перемешивали, а затем вводили тетраэтоксисилан.

Отверждение полимерных композитов проводили между стеклянными пластинами (размером $60\times 90 \text{ мм}$), покрытыми антиадгезивом на основе диметилдихлорсилана. Толщина пленочных образцов композитов составляла $200\pm 10 \text{ мкм}$.

Термомеханический анализ полученных систем осуществляли на автоматической лабораторной установке с цифровой регистрацией данных, состоящей из термокриокамеры ТК-500, программированного регулятора температуры БТП-78, электронной измерительной системы М-217 и аналогового модуля введения ОВЕН МВА8. Измерения проводили на пленочных образцах ($25\times 6\times 0.2 \text{ мм}$) при постоянно действующей растягивающей нагрузке. Скорость нагревания составляла $4 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Выход золь-фракции (W_{sol}) нанокомпозитов определяли экстракцией низкомолекулярных веществ органическим растворителем при температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 72 часов.

Термоокислительную деградацию полученных композитов изучали путем изотермического старения композитных образцов при $180 \text{ }^\circ\text{C}$ и доступе кислорода воздуха, определяя скорость потери массы композитов (V_{mass}). Скорость поглощения кислорода (V_{ox}) пленочными образцами эпоксидных композитов массой 150–200 мг определяли при $180 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении кислорода 1 бар. Исследование термоокислительной деструкции композитов также проводили в динамическом режиме на дериватографе Q 1500 D системы Paulik-Paulik-Erdey в среде кислорода воздуха при $20\text{--}850 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости нагревания $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получены серии образцов эпоксидных композитов аминного отверждения на основе циклоалифатической смолы Eponex 1510 и триэпоксида УП-650Т, содержащих одновременно и диоксид титана, и диоксид кремния. Формирование частиц неорганических наполнителей проводили золь-гель методом. Тетрабутоксид титана и тетраэток-

сисилан подвергали гидролизу и последующей поликонденсации непосредственно в реакционной смеси, из которой формировали полимерную матрицу. В этом случае золь-гель процесс протекает за счет влаги, содержащейся в аминном отвердителе и эпоксидном олигомере [12]. Гидролитическая поликонденсация прекурсоров происходит очень быстро: сразу после смешения смолы или полиамина с ТЭОС (ТБТ) наблюдается опалесценция, являющаяся признаком формирования коллоидной системы (табл. 1). В системе полиамин/ТЭОС через 54 минуты происходит переход золя в связнодисперсную систему – гель, чего в более вязкой системе (эпоксидная смола/ТЭОС) не наблюдается. Формирование пространственной трехмерной структуры в случае тетраэтоксисилана соответствует представлениям о многоуровневой структурной организации нанонаполнителя SiO_2 в составе полимерных композитов и образовании фрактального полисилоксанового остова внутри полимерной матрицы [14]. Тем не менее, в системе амин/ТБТ не происходит гелеобразование. Это обусловлено заметной агрегацией частиц TiO_2 и проявлением признаков их седиментации: помутнение нижних слоев системы.

В реакционной смеси эпоксидная смола/амин/ТЭОС и смола/амин/ТБТ также практически сразу после смешения компонентов появляется признак образования коллоидного раствора. При моделировании системы эпоксидная смола/амин/ТБТ/ТЭОС, используемой для синтеза композитов, наблюдается помутнение (табл. 1).

Формирование эпоксидной полимерной матрицы на основе смолы УП-650Т и полиамина проходит значительно медленнее, чем образование неорганических частиц: время гелеобразования составляет 18 часов. В присутствии тетраэтоксисилана или тетрабутоксититана гель образуется значительно быстрее, особенно в случае ТЭОС. При последовательном введении прекурсоров в реакционную смесь время гелеобразования составило 9 часов. Все это говорит об одновременном формировании эпоксидной матрицы композитов и их неорганической составляющей при выбранном способе получения образцов, и в присутствии прекурсоров быстрее формируется трехмерная пространственная структура в объеме системы.

Пленочные образцы полученных композитов, содержащие до 10 масс. % наполнителей, являются прозрачными и имеют желто-коричневый оттенок. Их температура стеклования (T_g) равна $87\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$. У образца при концентрации наполни-

Таблица 1.

Результаты изучения композиций (количество прекурсора отвечало формированию 2 масс. % наполнителя в композите)

Состав	Визуальные наблюдения	Время гелеобразования
Ancamine/ТЭОС	опалесценция	54 мин
Ancamine/ТБТ	опалесценция	–
УП-650Т/ТЭОС	опалесценция	–
УП-650Т/ТБТ	опалесценция	–
УП-650Т/Ancamine	–	18 часов
УП-650Т/Ancamine/ТЭОС	опалесценция	49 мин
УП-650Т/Ancamine/ТБТ	опалесценция	11 часов
УП-650Т/Ancamine/ТБТ/ТЭОС	помутнение	9 часов

Таблица 2.

Зависимость температуры стеклования и температуры завершения перехода в высокоэластическое состояние композитов (УП-650Т/Ancamine 2579) от содержания TiO_2/SiO_2

$w(TiO_2/SiO_2)$, масс. %	$T_g, ^\circ C$	$T_c, ^\circ C$	$W_{sol}, \%$	τ , мин	$V_{ox} \cdot 10^{-4}$, моль·кг ⁻¹ ·с ⁻¹
0	94	101	5.0	0	2.4
1	87	102	1.5	7	2.2
2	98	114	2.3	12	1.7
3	102	122	3.4	12	1.6
4	110	125	3.8	17	1.5
5	111	128	6.0	18	1.2
10	120	180	5.7	22	0.9

телей 1 масс. % T_g несколько ниже, чем у немодифицированного эпоксидного полимера. Далее при увеличении содержания оксидных наполнителей температура стеклования повышается на 33 °С (табл. 2). Наложение одновременно пластифицирующего и армирующего действия наполнителей на полимерную матрицу ранее наблюдалось при введении TiO_2 и SiO_2 в состав композитов по отдельности [12, 13]. Снижение температуры стеклования композитов, содержащих диоксид кремния или диоксид титана, может происходить в результате избирательной адсорбции одного из компонентов реакционной системы на поверхности частиц наполнителя. Подобный эффект описан в работе [15], где снижение температуры стеклования композитов объясняется образованием обогащенного амином межфазного слоя на поверхности наночастиц при формировании эпоксидных композитов аминного отверждения. Другой причиной пластифицирующего влияния может быть концентрирование продуктов гидролитической поликонденсации (воды и спиртов) вблизи частиц наполнителя. Такие компоненты системы сложно удаляются с высокоэнергетической поверхности наноаппаратуры [16]. При этом температура завершения перехода в высокоэластическое состояние композитов (T_c) во всем изученном диапазоне концентраций оксидных наполнителей в целом повышается. Об увеличении густоты сшивки композитов свидетельствуют также более низкие значения выхода золь-фракции композитов при

концентрации TiO_2 и SiO_2 до 4 масс. % (табл. 2). При высоких концентрациях наполнителей выход золь-фракции превышает показатель чистого полимера ввиду образования больших количеств низкомолекулярных продуктов золь-гель процесса.

В случае введения только SiO_2 или TiO_2 в композиты аминного отверждения наблюдается проявление армирующего влияния наполнителя на эпоксидную полимерную сетку (табл. 3).

Таблица 3.

Зависимость значений температуры стеклования и температуры завершения перехода в высокоэластическое состояние композитов (Eponex 1510/Ancamine 2579) от содержания наполнителя

$w(MeO_2)$, масс. %	SiO_2		TiO_2	
	$T_g, ^\circ C$	$T_c, ^\circ C$	$T_g, ^\circ C$	$T_c, ^\circ C$
0	103	119	103	119
1	105	121	103	121
2	105	122	109	125
3	104	122	111	128
4	104	121	119	134
5	110	124	121	149
10	116	133	135	166

Следующим этапом исследований было изучение устойчивости композитов, содержащих диоксид титана и диоксид кремния, к термоокислительной деградации. Термогравиметрические исследования в неизотермических условиях при доступе кислорода воздуха показали, что термоокислительная деструкция ненаполненного

полимера и композитов проходит в три стадии (рис. 1а, б). На первой стадии происходит удаление легколетучих компонентов (влаги, а в случае композитов влаги и спиртов). Вторая стадия – это основная стадия потери массы, где с большой скоростью и практически одновременно идут процессы термической и термоокислительной деструкции полимера (композита). На последней стадии (460-730 °С) дегградации образцов происходит высокотемпературное выгорание остатка (кокса). Присутствие комбинированного неорганического наполнителя в композитах практически не влияет на протекание неизотермической термоокислительной деструкции. Скорость основной стадии потери массы чистого полимера и композитов мало отличается. Только при большом содержании диоксида титана и кремнезема наблюдается сужение температурного интервала основной стадии термоокислительного процесса. При введении наполнителей в композиты в количестве 5 масс. % температура, соответствующая 50 %-ой потере массы образцов, сдвигается в сторону более высоких значений на 10 °С, а 10 масс. % – на 56 °С.

Следует отметить, что потеря массы образцов композитов в неизотермических условиях начинается при низких температурах (около 50 °С) и происходит непрерывно практически во всем температурном диапазоне (рис. 1а), что свидетельствует об отсутствии четкого разграничения между указанными стадиями деструкции и одновременном протекании стадий в определенных температурных интервалах. Первичная потеря массы композитов на стадии, когда в основном удаляются летучие компоненты, составляет

7-8 масс. %, тогда как немодифицированный полимер аминного отверждения теряет 6.5 % своей массы. При этом с увеличением содержания наполнителей повышается потеря массы композитов на первой стадии, которая при достижении определенной температуры (более 220 °С) переходит в основную стадию термоокислительной деструкции, протекающую с высокой скоростью (рис. 1б). И вновь, при достижении определенной температуры (более 430 °С) уже быстрая стадия термической и термоокислительной деструкции сразу же переходит в более медленную завершающую стадию потери массы.

Для детального изучения стадий термоокислительной дегградации композитов проведены термогравиметрические исследования также в высокотемпературных изотермических (180 °С) условиях при доступе кислорода воздуха. В первые часы испытаний (1-10 часов) пленочные образцы немодифицированного полимера и композитов быстро теряют 3–9 % своей массы, что обусловлено удалением абсорбированной из воздуха влаги и низкомолекулярных продуктов гидролитической поликонденсации прекурсоров. Типичные кривые потери массы образцов представлены на рисунке 2а. После 50 часов испытаний пленочные образцы композитов теряют свою массу с меньшей скоростью. Далее скорость изменения массы композитов продолжает снижаться и длительное время остается постоянной. На этой стадии испытаний потеря массы обусловлена протеканием термоокислительных деструкционных процессов в полимере и композитах. Установлено, что введение в состав композитов наполнителя $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ во всем изученном диапазоне концентраций

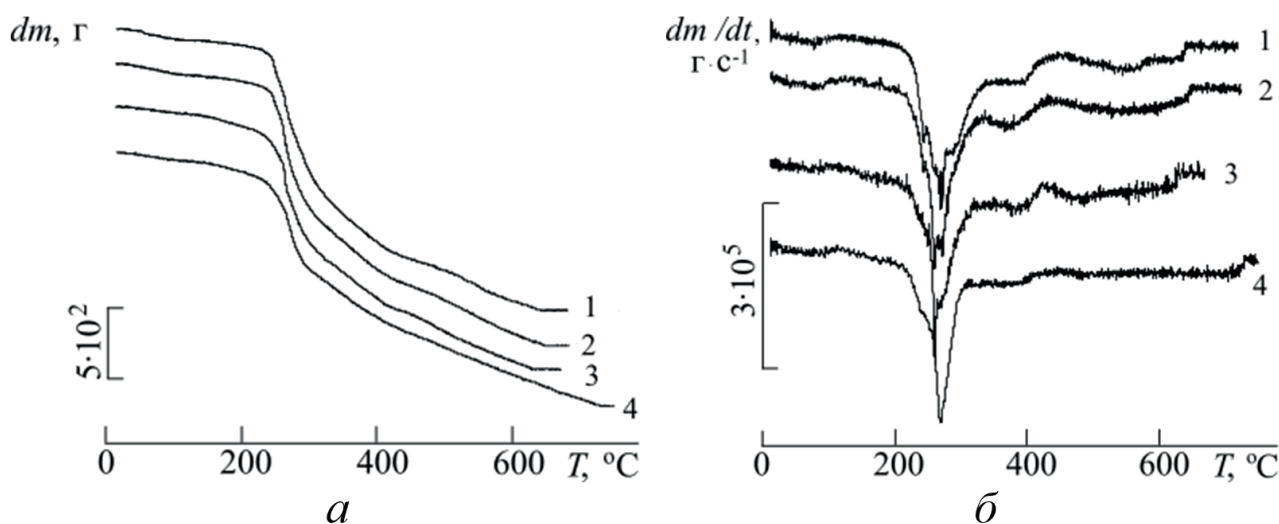


Рис. 1. Дериватографические кривые потери массы (а) и скорости потери массы (б) полимера (1) и композитов, содержащих наполнители $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ в количестве 1 (2), 5 (3) и 10 (4) масс. %

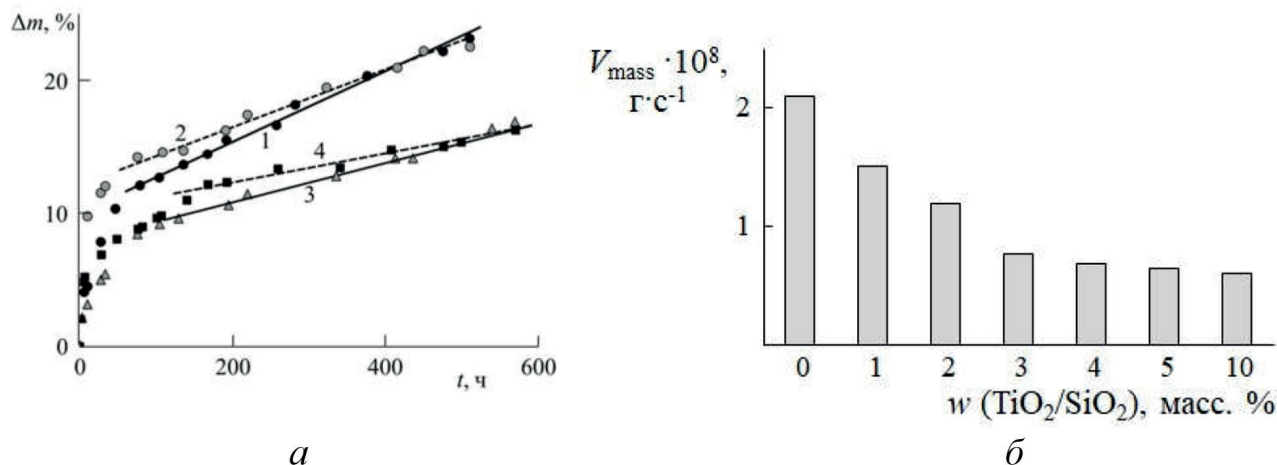


Рис. 2. Кинетические кривые потери массы (а) полимера (1) и композитов с 1 (2), 3 (3) и 5 (4) масс. % $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ и зависимость скорости потери массы (б) композитов аминного отверждения (УП-650Т/Аncamine 2579) при изотермическом их старении (180°C) от содержания наполнителей

снижает скорость потери их массы. Например, при концентрации наполнителей 5 масс. % V_{mass} в 3 раза меньше, чем у чистого полимера аминного отверждения (рис. 2б). В переходной области между быстрой и медленной стадиями потери массы образцов продолжается удаление низкомолекулярных компонентов системы, не подшитых к полимерной сетке, и одновременно начинают происходить окислительные процессы.

Протекание окислительных процессов в переходной области изотермического старения подтверждается данными газовольюметрических исследований. Установлено, что при 180°C ненаполненный полимер и композиты, содержащие кремнезем и диоксид титана, окисляются кислородом при его давлении 1 бар с максимальной скоростью $2.4 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ и $2.2 \cdot 10^{-4}$ – $9.4 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot кг $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ соответственно. При этом введение неорганических наполнителей в состав композитов приводит к появлению периода индукции (τ) на кинетических кривых окисления. Кроме того, с увеличением концентрации наполнителей скорость развившегося процесса окисления композитов снижается (рис. 3, табл. 2), что свидетельствует об антиоксидантном действии наполнителей TiO_2 и SiO_2 .

Ингибирующее влияние диоксида титана и диоксида кремния на процесс высокотемпературного окисления эпоксидных композитов было обнаружено ранее в случае их индивидуального введения в состав композитов разных способов отверждения [17, 18]. И оно может быть объяснено антирадикальной активностью ОН-групп на поверхности частиц оксидов металлов, полученных золь-гель методом [19, 20]. Кроме того,

известно, что соединения металлов переменной валентности могут разрушать гидропероксиды – первичные продукты окисления полимеров, с образованием молекулярных продуктов, неспособных продолжать цепной окислительный процесс, о чем свидетельствует снижение скорости развившегося процесса окисления.

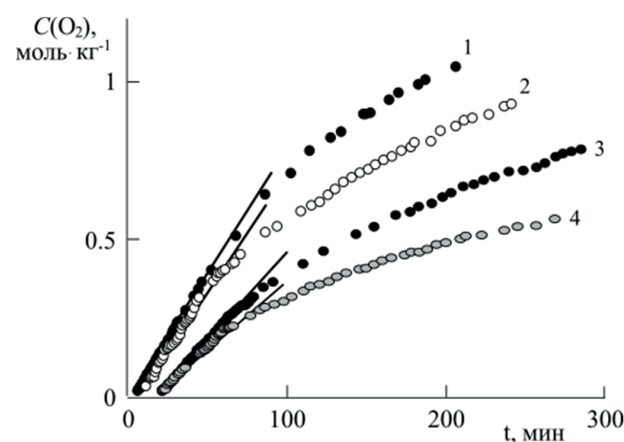


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения кислорода плёночными образцами полимера и композитов аминного отверждения (УП-650Т/Аncamine 2579), содержащих 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10 масс. % $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиты аминного отверждения на основе эпоксидных смол, тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана. При содержании 1-10 масс. % неорганические наполнители армируют эпоксидную полимерную матрицу, повышая температуру стеклования и температуру завершения перехода в высокоэластическое состояние композитов. Полученные композиты являются более устойчивы-

ми к термоокислительной деструкции: замедляется потеря массы образцов при изотермическом высокотемпературном старении. Синтезированные *in situ* наполнители $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ оказывают ингибирующее действие на высокотемпературное окисление композитов: появляется период индукции окисления и снижается скорость поглощения кислорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okuno T., Kawamura G., Muto H., Matsuda A. // *J. Solid State Chemistry*. 2016. Vol. 235. No. 12, pp. 132-138.
2. Wang G., Chen G., Wei Zh., Yu T., Liu L., Wang P., Chang Y., Qi M. // *J. Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 125. No. 5, pp. 3871-3879.
3. Džunuzović E., Marinović-Cincović M., Vuković J., Jeremić K., Nedeljković J.M. // *Polymer Composites*. 2009. Vol. 30. No.6, pp. 737-742.
4. Fu N., Ren X.-C., Wan J.-X. // *J. Nanomaterials*. 2020. ID 5312376, pp. 1-11.
5. Laranjo M.T., Ricardi N.C., Arenas L.T., Benvenuti E.V., Oliveira M.C., Santos M.J., Costa T.M. // *J. Sol-Gel Sci. Technol*. 2014. Vol. 72. No. 2, pp. 273-281.
6. Al-Turaif H.A. // *Progress in Org. Coatings*. 2010. Vol. 69. No. 3, pp. 241-246.
7. Rubab Z., Afzal A., Siddiqi H.M., Saeed S. // *The Sci. World J*. 2014. Vol. 7, pp. 1-7.
8. Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego, 2013, p. 924.
9. Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Лыга Р.И., Жильцова С.В. // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2017. № 12. С. 2-7.
10. Сайфутдинова М.В., Михальчук В.М., Лыга Р.И. // *Вестник Тверского государственного университета. Серия «Химия»*. 2016. № 4. С. 188-193.
11. Palraj S., Selvaraj M., Vidhya M., Rajagopal G. // *Progress in Org. Coatings*. 2012. Vol. 75. No. 4, pp. 356-363.
12. Лыга Р.И., Михальчук В.М., Тюрина Т.Г. // *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки*. 2020. № 3-4. С. 48-57.
13. Лыга Р.И., Михальчук В.М. // *Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки*. 2021. № 1. С. 100-112.
14. Мошников В.А., Максимов А.И., Александрова О.А., Пронин И.А., Карманов А.А., Теруков Е.И., Якушова Н.Д., Аверин И.А., Бобков А.А., Пермяков Н.В. // *Письма в Журнал технической физики*. 2016. Т. 42. В. 18. С. 81-87.
15. Rosso P., Ye L. // *Macromol. Rapid Commun*. 2007. Vol. 28. No. 1, pp. 121-126.
16. Sun Y., Zhang Zh., Moon K.-S., Wong C.P. // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*. 2004. Vol. 42. No. 1, pp. 3849-3858.
17. Жильцова С.В., Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Лыга Р.И., Волянчук К.А. // *Полимерный журнал*. 2015. Т. 37. № 4. С. 402-407.
18. Сайфутдинова М.В., Лыга Р.И., Михальчук В.М., Дихтенко О.И. // *Вестник Новгородского государственного университета: Сер.: Технические науки*. 2017. № 5. С. 109-113.
19. Bondioli F., Darcchio M.E., Luyt A.S., Messori M. // *Appl. Polym. Sci*. 2011. Vol. 122. No. 3, pp. 1792-1799.
20. Osawa Z., Morota T., Hatanaka K. // *Polym. Degrad. Stab*. 1988. V. 20, pp. 203-236.

Донецкий национальный университет

*Лыга Р. И., кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии
E-mail: lygarita@mail.ru

Михальчук В. М., доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии

E-mail: vmikhal@gmail.com

Donetsk National University

* Lyga R. I., PhD., Assistant Professor, Department of Physical Chemistry
e-mail: lygarita@mail.ru

Mikhal'chuk V. M., PhD., DSci., Full Professor, Head of the Department of Physical Chemistry

E-mail: vmikhal@gmail.com

EPOXY COMPOSITES CONTAINING SILICON DIOXIDE AND TITANIUM DIOXIDE

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

Donetsk National University

Abstract. Via sol-gel method were synthesized amine-cured polymer composites based on dicyclohexylolpropane diglycidyl ether and triepoxide 1,1-dimethylol-3-cyclohexene, as well as titanium tetrabutoxide and tetraethoxysilane. Cycloaliphatic polyamine Ancamine 2579 was used as hardener. Fillers TiO_2 and SiO_2 in the amount of 1–10 wt. % was formed directly in the organic component of the composites: titanium tetrabutoxide and tetraethoxysilane were introduced into a mixture of the amine hardener and epoxy oligomer. The hydrolytic polycondensation of the precursors proceeded due to the moisture contained in the amine. It was found that the transition process of the formed sol of titanium oxide particles into a gel is complicated by their aggregation. The ratio of titanium dioxide and silicon dioxide in the composites was 1:1 by weight. Were obtained film samples of composites, which are in glassy state at room temperature. The introduction of precursors into the reaction mixture leads to a more rapid formation of a three-dimensional spatial structure. Particles of inorganic fillers and the epoxy polymer matrix are simultaneously formed in the system. The introduction of two fillers predominantly has a reinforcing effect on the polymer matrix, which manifests itself in the increase of the glass transition temperature of the samples. The obtained titanium-silicon oxide composites are more resistant to thermal oxidative degradation under isothermal conditions and dynamic temperature conditions. With the introduction of fillers into the composition of composites, the rate of weight loss of samples at constant temperature decreases in 3-3.5. The stages of thermal oxidative destruction of epoxy composites containing TiO_2 and SiO_2 under non-isothermal conditions were studied. It was found that with the introduction of 10 mass. % of fillers in amine-cured composites, the temperature corresponding to 50 % weight loss of the samples is shifted towards higher values on 56 °C. The data obtained are consistent with the results of gas-lumometric studies: the antioxidant effect of oxide fillers in the composition of epoxy composites was established. The induction period appears on the kinetic curves of oxidation. In this case, the rate of high-temperature oxygen absorption at atmospheric pressure by composites is lower than that of the unmodified amine-cured polymer.

Keywords: epoxy composites; silicon dioxide; titanium dioxide; sol-gel method; obtaining and properties

REFERENCES

1. Okuno T., Kawamura G., Muto H., Matsuda A., J. Solid State Chemistry, 2016, Vol. 235, No. 12, pp. 132-138. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.12.025.
2. Wang G., Chen G., Wei Zh., Yu T., Liu L., Wang P., Chang Y., Qi M., J. Applied Polymer Science, 2012, Vol. 125, No. 5, pp. 3871-3879. DOI: 10.1002/app.36720.
3. Džunuzović E., Marinović-Cincović M., Vuković J., Jeremić K., Nedeljković J.M., Polymer Composites, 2009, Vol. 30, No. 6, pp. 737-742. DOI: 10.1002/pc.20606.
4. Fu N., Ren X.-C., Wan J.-X., J. Nanomaterials, 2020, ID 5312376, pp. 1-11. DOI: 10.1155/2020/5312376.
5. Laranjo M.T., Ricardi N.C., Arenas L.T., Benvenuti E.V., Oliveira M.C., Santos M.J., Costa T.M., J. Sol-Gel Sci. Technol., 2014, Vol. 72, No. 2, pp. 273-281. DOI: 10.1007/s10971-014-3341-5.
6. Al-Turaif H.A., Progress in Org. Coatings, 2010, Vol. 69, No. 3, pp. 241-246. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.05.011.
7. Rubab Z., Afzal A., Siddiqi H.M., Saeed S., The Sci. World J., 2014, Vol. 7, pp. 1-7. DOI: 10.1155/2014/515739.
8. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science: The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego, 2013, p. 924.
9. Leonova N.G., Mikhal'chuk V.M., Lyga R.I., Zhil'tsova S.V., Klei. Germetiki. Tekhnologii, 2017, No. 12, pp. 2-7.
10. Saifutdinova M.V., Mikhal'chuk V.M., Lyga R.I., Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya «Khimiya», 2016, No. 4, pp. 188-193.
11. Palraj S., Selvaraj M., Vidhya M., Rajagopal G., Progress in Org. Coatings, 2012, Vol. 75, No. 4, pp. 356-363. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2012.07.014.

12. Lyga R.I., Mikhal'chuk V.M., Tyurina T.G., Vestnik Donetskogo natsional'nogo universiteta. Seriya A. Estestvennye nauki, 2020, No. 3-4, pp. 48-57.
13. Lyga R.I., Mikhal'chuk V.M., Vestnik Donetskogo natsional'nogo universiteta. Seriya A. Estestvennye nauki, 2021, No. 1, pp. 100-112.
14. Moshnikov V.A., Maksimov A.I., Aleksandrova O.A., Pronin I.A., Karmanov A.A., Terukov E.I., Yakushova N.D., Averin I.A., Bobkov A.A., Permyakov N.V., Pis'ma v Zhurnal tekhnicheskoi fiziki, 2016, Vol. 42, No. 18, pp. 81-87.
15. Rosso P., Ye L., Macromol. Rapid Commun., 2007, Vol. 28, No. 1, pp. 121-126. DOI: 10.1002/marc.200600588.
16. Sun Y., Zhang Zh., Moon K.-S., Wong C.P., J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 2004, Vol. 42, No. 1, pp. 3849-3858. DOI: 10.1002/polb.20251.
17. Жильцова С.В., Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Лига Р.И., Волянюк К.А., Полімерний журнал, 2015, Т. 37, № 4, С. 132-136.
18. Saifutdinova M.V., Lyga R.I., Mikhal'chuk V.M., Dikhtenko O.I., Vestnik Novgorodskogo gosudarstvennogo universiteta: Ser.: Tekhnicheskie nauki, 2017, No. 5, pp. 109-113.
19. Bondioli F., Darcchio M.E., Luyt A.S., Messori M., Appl. Polym. Sci., 2011, Vol. 122, No. 3, pp. 1792-1799. DOI: 10.1002/App.34264.
20. Osawa Z., Morota T., Hatanaka K., Polym. Degrad. Stab., 1988, Vol. 20, pp. 203-236.