

PACS numbers: 42.70.Km, 61.05.cp, 78.30.Jw, 78.67.Sc, 81.07.Pr, 81.20.Fw, 81.70.Pg

## Вплив пришвидшеного старіння на властивості оптично прозорого наноструктурованого Ti-вмісного епоксиретану

Т. Ф. Самойленко, Л. М. Яценко, Н. В. Ярова, Л. О. Воронцова,  
В. І. Штомпель, О. О. Бровко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
Харківське шосе, 48,  
02160 Київ, Україна

На основі епоксиретанової полімерної матриці ангідридного тверднення з ультрамалим вмістом наночастинок політитаноксиду (0,005 і 0,020 мас.% у перерахунку на  $\text{TiO}_2$ ), одержаних *in situ* золь-гель-методом у середовищі поліоксипропіленгліколю, синтезовано органо-неорганічні гібридні матеріали. Структуру сформованих оптично прозорих зразків підтверджено методами світлової мікроскопії та ширококутового розсіювання Рентгенових променів. Показано, що  $\text{TiO}_2$  перебуває в аморфному стані та не утворює агрегати великого розміру ( $> 200$  нм). Досліджено поведінку титанвмісних і вихідного епоксиретанів в умовах пришвидшеного старіння у клімакамері. Зміну їхніх властивостей під дією УФ-випромінювання, підвищених вологості та температури вивчено методами ІЧ-спектроскопії, гідростатичного зважування, диференційної сканувальної калориметрії, термогравіметричної аналізи та спектрофотометрії. Виявлено, що під впливом таких кліматичних чинників хімічна структура зразків змінюється неістотно, що засвідчує їхню атмосферну стійкість. Зростання густини, інкремента тепломісткості ( $\Delta C_p$ ) та температур початку термодеструкції епоксиретанів вказують на перебіг реакцій зшивання в умовах клімакамери, які зумовлюють формування більш щільної структури. Після старіння коефіцієнт оптичного пропускання усіх зразків дещо знижується, однак втрата прозорості зменшується зі збільшенням вмісту політитаноксиду (18,2% для вихідного полімеру та 11,6% для зразка з 0,020 мас.%  $\text{TiO}_2$ ). Модифіковані епоксиретани загалом мають вищу стійкість до деградації порівняно з немодифікованими, що є ознакою прояву УФ-екранувальних властивостей  $\text{TiO}_2$  й одночасної відсутності фотокаталітичної активності, яка б, навпаки, пришвидшила деструкцію полімерної матриці.

Organic–inorganic hybrid materials are synthesized on the base of anhydride-cured epoxyurethane polymer matrix with an ultra-low content of poly(titanium oxide) nanoparticles (0.005 and 0.020 wt.% for  $\text{TiO}_2$ ) ob-

tained *in situ* by the sol-gel method in polyoxypropylene glycol medium. The structure of the formed optically transparent samples was confirmed by the methods of optical microscopy and wide-angle x-ray scattering. As shown,  $\text{TiO}_2$  reveals itself as an amorphous phase and does not form aggregates of large size ( $> 200$  nm). The behaviour of the neat epoxyurethane and of titanium-containing ones is studied under artificially accelerated weathering conditions in a climate chamber. The changes in the properties of films after exposure to UV radiation, elevated temperature and relative humidity are investigated by the methods of IR spectroscopy, hydrostatic weighting, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and spectrophotometry. As found, under the influence of such climatic factors, the chemical structure of the samples changes insignificantly that proves their atmospheric stability. The increase in density and initial temperatures of thermal decomposition as well as the decrease in the increment of heat capacity ( $\Delta C_p$ ) of epoxyurethanes indicate the proceeding of cross-linking reactions *via* condensation of hydroxyl groups in the conditions of the climate chamber, which lead to the formation of a denser structure. After accelerated weathering test, the optical transmission coefficient of all the samples diminishes slightly, but the loss of transparency decreases with increasing content of poly(titanium oxide) (18.2% for the neat epoxyurethane polymer and 11.6% for the sample with 0.020 wt.%  $\text{TiO}_2$ ). In general, modified epoxyurethanes have a higher resistance to degradation compared to the unmodified ones that is an evidence of the exhibiting of the UV-shielding properties of  $\text{TiO}_2$  and the simultaneous absence of its photocatalytic activity, which, on the contrary, would provoke the destruction of the polymer matrix under UV-irradiation.

**Ключові слова:** епоксиретани, політитаноксид, золь-гель-синтез, старіння в клімакамері, УФ-екранування, фотокаталітична активність.

**Key words:** epoxyurethanes, poly(titanium oxide), sol-gel synthesis, accelerated weathering, UV shielding, photocatalytic activity.

(Отримано 25 жовтня 2022 р.; після доопрацювання — 27 жовтня 2022 р.)

## 1. ВСТУП

Найважливішим призначенням органічних полімерних покриттів є захист різних поверхонь (метал, дерево, пластмаси тощо) від деструкції в суворих атмосферних умовах [1]. У низці досліджень зі старіння полімерних матеріалів [1–4] показано, що вони втрачають стабільність властивостей під впливом природніх кліматичних чинників. Зокрема, ультрафіолетове (УФ) випромінення, кисень, підвищена вологість, екстремальні температури та різка зміна їх, а також атмосферні забруднювачі здатні пришвидшувати фотодеградацію [5, 6], змінюючи хемічну структуру полімерів, погіршуючи їхні фізико-механічні характеристики та понижую-

чи довговічність [2]. Тому пружньо-міцнісні показники полімерних композиційних матеріалів, яких використовують як покриття, мають бути не просто високими, а й нечутливими до погодних умов і сонячної радіації.

Щоб захистити полімерну матрицю, до її складу зазвичай вводять органічні УФ-вбирачі; однак вони мають тенденцію мігрувати або розкладатися під час експлуатації. Зважаючи на це, в останні роки все більше уваги звертають на неорганічні наповнювачі [7]. Додавання невеликої кількості такого наповнювача може не лише екранувати ультрафіолетове випромінення, захищаючи полімер від деградації та подовжуючи термін його експлуатації [8], а й поліпшувати термомеханічні, оптико-електронні та інші властивості [9–11].

Серед відомих наповнювачів особливий інтерес викликає діоксид Титану ( $\text{TiO}_2$ ) [2, 12–17], який є екологічно безпечним, ефективно блокує УФ-випромінення та навіть за низького вмісту здатен підвищувати механічні характеристики та термостабільність полімерного матеріалу [18, 19]. Відомо, що аморфний  $\text{TiO}_2$  має більшу ширину забороненої зони ( $\cong 310$  нм) порівняно з кристалічною  $\text{TiO}_2$ -фазою ( $\cong 400$  нм); тому є особливо перспективним для екранування жорсткого УФ-випромінення [14]. Однак низька дисперсність  $\text{TiO}_2$ , а також ризик деградації матриці під впливом оксигеновмісних вільних радикалів, утворених внаслідок виявлення його фотокаталітичної активності, обмежують використання цього наповнювача для формування покриттів [13]. На фотокаталітичну активність  $\text{TiO}_2$ , яка є бажаною для інших потреб, таких як очищення води та скла від органічних забрудників [8, 12, 16], впливають морфологія, розмір частинок матеріалу, фазовий склад, ступінь кристалічності, стан поверхні й електронні властивості [20].

Зважаючи на можливість регулювати дану властивість  $\text{TiO}_2$ , дослідники намагаються створити такі гібридні матеріали, у яких він переважно виявляв би властивості УФ-блокатора, але не фотокаталізатора. Зокрема, автори [21] показали, що наявність силікатного шару на поверхні наночастинок  $\text{TiO}_2$ , одержаних золь-гель-методом і введених у структуру акрилового полімеру, пригнічує їхню фотокаталітичну активність і надає оптично прозорому покриттю на його основі УФ-захисних властивостей. В іншій роботі [22] для таких же самих цілей на поверхню наночастинок  $\text{TiO}_2$ , попередньо покритих діоксидом Силіцію, додатково прищеплювали полі-*D*-лактид з одержанням гібридів з подвійною оболонкою.

Низький фотокаталітичний вплив на поліуретанову матрицю, але високу здатність до УФ-екранування спостерігали також для наночастинок  $\text{TiO}_2$ , до поверхні яких було прищеплено шар полі-

вінілпіролідону з цетилтриметиламоній бромідом і шар  $\text{SiO}_2$  [23]. Подібні результати описано й у дослідженні [13], де з тетрабутилтитанату золь-гель-методом синтезували  $\text{TiO}_2$ /полімерні гібридні наночастинки на основі поліетиленоксиду, полі(2-диметиламіно)-етилметакрилату та полістирену.

Також деякі автори [24] зазначають, що необґрунтовано мало уваги надають використанню нанорозмірного аморфного  $\text{TiO}_2$ , який є фотокаталітично неактивним, але характеризується високою здатністю до УФ-екранування та низькою токсичністю, внаслідок чого є привабливим, зокрема для косметичних потреб.

Найзручнішим методом одержання органо-неорганічних гібридних матеріалів вважають золь-гель-метод, який у м'яких умовах забезпечує гомогенне перемішування та просте регулювання умов реакції однорідно диспергованого неорганічного компонента в органічній полімерній матриці [9, 15, 21, 25–27]. Завдяки цьому можна досягнути синергетичного поєднання властивостей органічних і неорганічних фрагментів [1, 2].

Проблему несумісності органічних і неорганічних компонентів додатково можна вирішити, синтезувавши гібридні сполуки, в яких вони поєднані ковалентними зв'язками [28]. Такий підхід використано й у попередній роботі [29], де було вивчено електрофізичні характеристики титанвмісних епоксиретанів і розглянуто можливість використання їх як захисних оптично прозорих легких покриттів для кремнієвих сонячних елементів. Уретанова складова даних покриттів забезпечує хороші механічні властивості, зокрема ударостійкість, однак є більш чутливою до дії кліматичних чинників, аніж епоксидна. Саме тому введення неорганічного фрагменту з УФ-екранувальними властивостями особливо важливе для уретанових систем.

Однак вплив природніх кліматичних чинників, таких як УФ-випромінення, кисень, підвищені вологість і температура, на властивості та деградацію  $\text{Ti}$ -вмісних епоксиретанів не оцінювали.

Відповідно, метою даної роботи було дослідити структуру епоксиретанів ангідридного тверднення з ультрамалим вмістом політитаноксиду  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , синтезованого золь-гель-методом у середовищі поліоксипропіленгліколю, та зміну їхніх характеристик після пришвидшеного старіння в клімакамері.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Матеріали

Для синтезу вихідного та титанвмісних епоксиретанових олігомерів (ЕУО) використали: толуїлендіізоціанат (суміш 2,4- та 2,6-

ізомерів толуїлендіізоціанату у масовому співвідношенні 80/20, вміст ізоціанатних груп — 42,0%, густина — 1,214 г/см<sup>3</sup>, фірма Bauer, Німеччина); поліоксипропіленгліколь (ПОПГ, ММ = 1000 г/моль, гідроксильне число — 106–118 мг КОН/г, фірма Sigma-Aldrich, США); епоксидну смолу DER-331 (вміст епоксидних груп — 22,4%,  $\eta = 11,0$  Па·с за 25°C,  $\rho = 1,16$  г/см<sup>3</sup> за 25°C, фірма Dow Chemicals, Німеччина); титан ізопропоксид (Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>) (97%, ММ = 284 г/моль, фірма Sigma-Aldrich, США).

Синтез вихідного та титанвмісних ЕУО здійснювали за методикою, описаною в роботі [30]. Титаноксидну складову формували *in situ* золь-гель-методом за реакцією гідроліза-конденсація ізопропоксиду титану Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> в середовищі ПОПГ за співвідношення Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O = 1:2. Вміст політитаноксиду в Ti-ЕУО в перерахунку на TiO<sub>2</sub> становив 0,005 (Ti-ЕУО/1) та 0,020 мас.% (Ti-ЕУО/2).

Епоксиретанові композити (ЕУ, Ti-ЕУ/1, Ti-ЕУ/2) одержували на основі ЕУО і Ti-ЕУО та твердника — ізометилтетрагідрофталевого ангідриду (*i*-МТГФА) у співвідношенні 10:9 із додаванням пришвидшувача тверднення — 2,4,6-трис-(N,N-диметиламінометил)фенолу (УП-606/2) у кількості 1% від маси відповідного ЕУО або Ti-ЕУО. Тверднення композитів проводили в ступеневому режимі: 1 год. — 80°C, 2 год. — 100°C, 2 год. — 125°C. Зразки композитів товщиною у 200 ± 10 мкм формували між скляними пластинами, покритими антиадгезивом на основі диметилдихлорсилану.

## 2.2. Методи дослідження

Для аналізу характеру розподілу політитаноксиду в полімерній матриці застосовано метод світлової мікроскопії. Зразки плівок Ti-ЕУ досліджували за допомогою оптичного мікроскопа МБІ-6 в прохідному світлі за збільшення ×2250 (об'єктив з числовою апертурою  $A = 1,25$ , роздільна здатність  $R \cong 300$  нм).

Порівняльну аналізу структури одержаних плівок ЕУ та Ti-ЕУ проводили методом ширококутного розсіювання Рентгенових променів на дифрактометрі ДРОН-4-07, рентгенооптичну схему якого виконано за методом Дебая-Шеррера (на проходження первинного пучка Рентгенових променів крізь товщу досліджуваного зразка) з використанням CuK<sub>α</sub>-випромінювання (довжина хвилі  $\lambda = 0,154$  нм), монохроматизованого Ni-фільтром.

З метою дослідження впливу УФ-опромінення, температури та вологості на структуру, теплофізичні й оптичні властивості одержаних композитів їх на 30 діб поміщали в кліматичну камеру з апаратурою для запобіження утворенню конденсату на поверхні плівок під час випробувань за таких умов: температура —

$60 \pm 10^\circ\text{C}$ , відносна вологість повітря — 95%, УФ-випромінення — 240 нм.

Хемічні зміни в структурі ЕУ та Ti-ЕУ під впливом УФ-опромінення, температури та вологості вивчали методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії багаторазово порушеного цілковитого внутрішнього відбивання (БПЦВВ).

Густина зразків до та після старіння визначали методом гідростатичного зважування, використовуючи ваги Radwag WPS 60/18C:C/2 із вбудованою функцією автоматичного визначення густини й ізооктан як рідину з відомою густиною. Густина ізооктану за температури у  $23^\circ\text{C}$  становила  $0,6773 \text{ г/см}^3$ . Точність мірювання на повітрі становить 0,0001 г, в середовищі ізооктану — 0,001 г.

Теплофізичні властивості одержаних епоксиретанових композитів характеризували за допомогою методів диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) та термогравіметричної аналізи (ТГА). ДСК-аналізу проводили на калориметрі Q100 (TA Instruments, США) в атмосфері азоту в температурному інтервалі від  $-50$  до  $200^\circ\text{C}$  зі швидкістю нагрівання у  $20^\circ\text{C/хв}$ . Зразки масою  $0,01 \pm 0,015 \text{ г}$  поміщали в алюмінієві капсули, які потім герметично закривали. Для досліджуваних зразків використали режим сканування «нагрівання–охолодження». За положенням середини ендотермічного переходу на кривій температурної залежності теплоємності ( $C_p$ ) визначали значення температури склування ( $T_g$ ) полімеру. Для ТГА використовували прилад Q50 (TA Instruments, США). Зразки досліджували в температурному інтервалі від 20 до  $700^\circ\text{C}$  зі швидкістю нагрівання у  $20^\circ\text{C/хв}$ . в атмосфері повітря.

Методом спектрофотометрії досліджували оптичні властивості ЕУ- та Ti-ЕУ-плівок. Спектри пропускання знімали на спектрофотометрі Shimadzu UV — 2401PC з приставкою ISR-240A в діапазоні від 800 до 240 нм з товщиною щілини у 5 нм. Як білий стандарт використовували  $\text{BaSO}_4$ , запресований вручну.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Світлова мікроскопія

Дослідження одержаних зразків плівок Ti-ЕУ методом світлової мікроскопії показало їхню прозорість, а отже, відсутність агрегатів політитаноксиду, розміри яких близькі або перевищують межу розрізнення оптичної системи мікроскопа ( $R \approx 300 \text{ нм}$ ). До того ж відомо [31], що оптична прозорість полімерної композитної плівки є можливою за умови, якщо неорганічні включення мають розміри, значно менші, ніж 200 нм.

### 3.2. Метод ширококутного розсіювання Рентгенових променів

Детальніше структуру одержаних композитів вивчено методом ширококутного розсіювання Рентгенових променів. Одержані дифрактограми вихідного та Тi-вмісного ЕУ подано на рис. 1. На рентгеновській дифрактограмі вихідного ЕУ (рис. 1, крива 1) є один інтенсивний дифракційний максимум дифузного типу (судячи з його значної кутової півширини), що вказує на аморфну структуру полімерної системи. Кутове положення максимуму ( $2\theta_m$ ) на дифрактограмі становить  $16,6^\circ$ . Період  $d$  близького порядку за трансляції у просторі фрагментів макромолекулярних ланцюгів і міжвузлових молекулярних ланок, згідно з Бреґговим рівнянням  $d = \lambda(2\sin\theta_m)^{-1}$  становить  $0,53$  нм. Однак у діапазоні кутів розсіювання ( $2\theta$ ) Рентгенових променів від  $3,8^\circ$  до  $9,6^\circ$  має місце лінійна зміна інтенсивності (на відміну від звичайної інтенсивності, вказаної пунктиром), що свідчить про наявність віртуального дифракційного максимуму біля  $2\theta_m \cong 6,2^\circ$ , зумовленого близьким упорядкуванням міжвузлових ланок епоксиретанової сітки. Введення в об'єм епоксиретану Тi-складової ( $0,020\%$ ) викликає появу вторинного за інтенсивністю дифузного дифракційного максимуму з вершиною біля  $2\theta_m \cong 5,6^\circ$  (рис. 1, крива 2). Цей максимум зумовлено близьким упорядкуванням міжвузлових ланок епоксиретанової сітки; поряд з цим період  $d$  близького порядку за трансляції у просторі цих ланок становить  $1,6$  нм. Таким чином, методом ширококутного розсіювання Рентгенових променів виявлено, що одержані плівки як вихідного, так і титановмісного ЕУ є аморфними, оскільки на дифрактограмах відсутні піки, характерні для кристалічних фаз  $\text{TiO}_2$ .

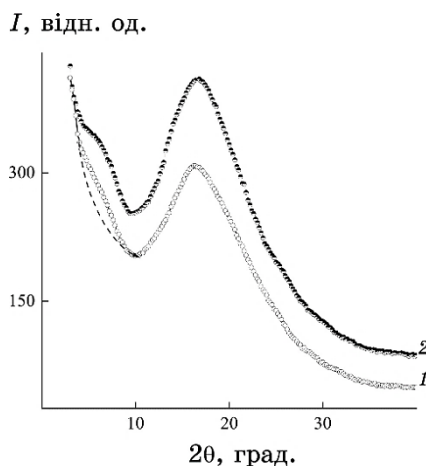


Рис. 1. Ширококутні дифрактограми зразків ЕУ (1) та Тi-ЕУ/2 (2).<sup>1</sup>

Одержані результати є прогнозованими, оскільки відомо, що за золь-гель-синтези переважно формується аморфний  $\text{TiO}_2$  [32, 33], а перехід у кристалічну фазу відбувається під час термічного оброблення за підвищених температур [34]. Автори [35, 36] припускають, що аморфна природа  $\text{TiO}_2$  може бути зумовлена високою функціональністю прекурсора — алкоксиду Титану, яка забезпечує швидкий процес конденсації з утворенням жорсткої  $\text{Ti-OH}$ -сітки. Як наслідок, неповна гідроліза перешкоджає ущільненню  $\text{TiO}_2$ -фази, яке у випадку наногібридів додатково ускладнюється одночасним перебігом полімеризації органічних мономерів.

### 3.3. Зміна зовнішнього вигляду та маси зразків після старіння

Зважаючи на можливість використання ЕУ як захисних покриттів, оцінювали їхню стійкість до дії атмосферних чинників.

Процес старіння відбувався в кліматичній камері, яка завдяки жорстким умовам уможливорює за короткий час наближено змодельовати довготривалу поведінку матеріалів у природньому середовищі [37]. Щоб проаналізувати вплив шкідливих наслідків УФ-випромінення, вологи та тепла на властивості композитів, визначали зміну зовнішнього вигляду, маси, густини, хемічної структури та теплофізичних характеристик зразків.

У роботах [38, 39] на основі експериментальних досліджень показано, що дія ультрафіолетового випромінення, насамперед, впливає на декоративні характеристики полімерних композитів. Однак візуальна перевірка поверхні ЕУ- та  $\text{Ti-EU}$ -плівок після дії агресивних чинників у кліматичній камері показала відсутність липкості, пухирців і розтріскування.

Після перебування в клімакамері маса усіх зразків неістотно збільшилася. Це свідчить про те, що в умовах підвищеної вологості вони схильні до вбирання молекул води. Якби ж переважав процес деструкції, зумовлений підвищеною температурою, УФ-випроміненням або ж поєднанням їх, то зразки, навпаки, втрачали б масу. Під дією останніх двох кліматичних чинників можливе також дозшивання макроланцюгів, внаслідок якого маса зразків практично не змінюється [37]. Приріст маси зразків у клімакамері становить 0,60% для ЕУ та 0,11–0,12% для  $\text{Ti-EU}$  незалежно від вмісту політитаноксиду. Титанвмісні ЕУ сорбують менше вологи, ніж вихідний, оскільки, як було показано в дослідженні [29], характеризуються вищою гідрофобністю.

### 3.4. Аналіза ІЧ-спектрів зразків до та після старіння

Хемічні зміни отвердлених плівок до та після старіння (с) предста-



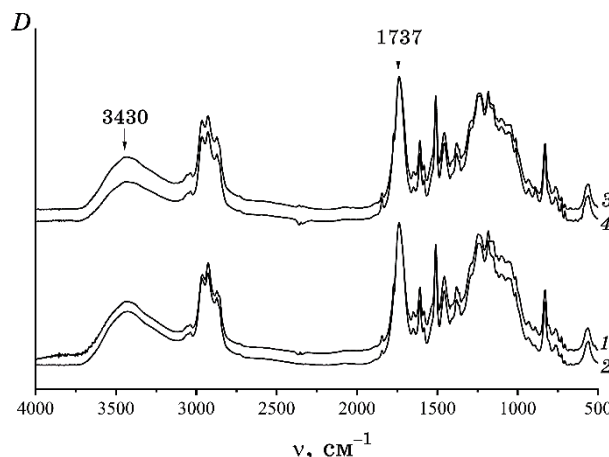


Рис. 2. ІЧ-спектри: 1 — ЕУ; 2 — ЕУ(с); 3 — Ti-EУ/2; 4 — Ti-EУ/2(с).<sup>2</sup>

влено на ІЧ-спектрах (рис. 2). З рисунку 2 видно, що істотних змін в ІЧ-спектрах після перебування в кліматичній камері не відбувається. Однак для обох зразків можна помітити незначне зростання інтенсивності широкої смуги вбирання з максимумом при  $1737\text{ см}^{-1}$ , притаманним коливанням  $\text{C}=\text{O}$ -груп. Це вказує на часткове окиснення епоксиретанів через дію агресивних чинників. Зазначимо, що саме карбонільний індекс широко використовують для контролю фотоокиснення полімерних матеріалів [40].

Окрім того, спектри Ti-EУ характеризуються пониженням інтенсивності смуги вбирання із максимумом при  $3430\text{ см}^{-1}$ , властивим гідроксильним групам. Це вказує на перебіг реакцій за їхньою участю. Такі ж самі зміни в ІЧ-спектрах спостерігали й інші автори [41] за УФ-опромінення композиційних матеріалів на основі епоксиду амінного тверднення.

Високе значення вологості повітря у клімакамері може сприяти завершенню процесу гідролізи ізопропоксиду Титану, який, як було зазначено вище [35, 36], часто є неповним, в той час як УФ-опромінення та нагрівання — додатковому зшиванню полімерів внаслідок взаємодії між  $\text{OH}$ -групами. Таку конденсацію за дії підвищеної температури та УФ-світла, здатного викликати появу гідроксильних радикалів, дослідники [42] спостерігали для плівок, одержаних золь-гель-методом на основі тетраетилортосилікату та тетраетилортотитанату.

### 3.5. ДСК зразків до та після старіння

Криві залежності теплоємності від температури  $C_p = f(T)$ , оде-

ржані методом ДСК, для вихідних та Ti-ЕУ до та після старіння представлено на рис. 3.

Як видно з рис. 3, усім кривим притаманний один злам, що вказує на однофазну структуру досліджуваних зразків, за якими були визначені температура склування ( $T_c$ ), стрибок теплоємності ( $\Delta C_p$ ) й інтервал склування ( $\Delta T_c$ ) (табл. 1).

Наведені в таблиці 1 дані показують, що із введенням політitanоксиду в ЕУ-полімерну матрицю зростають інкремент теплоємності та густина, але практично не змінюється температура склування Ti-ЕУ. Збільшення теплоємності пов'язане з внеском металовмісного неорганічного фрагменту із властивим йому високим значенням теплоємності. Треба відмітити, що введення фрагментів  $(-\text{TiO}_2-)_n$  в Ti-ЕУ (табл. 1) зумовлює істотне збільшення температурного інтервалу склування  $\Delta T_c$  (від 9,10 до 15,07), що можна пояснити зміною довжини ланок кінетичних сегментів.

За результатами ДСК виявлено, що під час старіння обох полімерів помітно знижується  $\Delta C_p$  (табл. 1). Водночас зростає густина зразків, що вказує на утворення більш густо зшитої сітки, яка перешкоджає сегментній рухливості полімерних ланцюгів. Оскільки для Ti-вмісного ЕУ пониження  $\Delta C_p$  є різкішим, то мож-

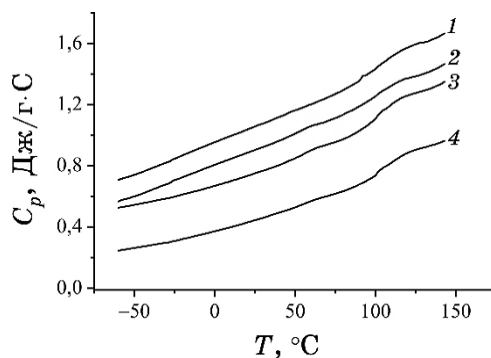


Рис. 3. ДСК-термограми: 1 — ЕУ; 2 — ЕУ(с); 3 — Ti-ЕУ/2; 4 — Ti-ЕУ/2(с).<sup>3</sup>

ТАБЛИЦЯ 1. Теплофізичні характеристики зразків.<sup>4</sup>

Зразок	$T_c$ , °С	$\Delta C_p$ , Дж/г·град	$\Delta T_c$ , °С	Густина, г/см <sup>3</sup>
ЕУ	100,34	0,1752	9,10	1,1725
ЕУ(с)	99,82	0,1596	9,28	1,1738
Ti-ЕУ/2	100,17	0,1889	15,07	1,1951
Ti-ЕУ/2(с)	100,28	0,1491	16,85	1,1993

на припустити, що наявність активних центрів  $\text{TiO}_2$  сприяє реакціям зшивання, що узгоджується з даними, одержаними за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Отже, методом ДСК показано, що наявність політитаноксиду впливає на релаксаційну поведінку зразків, а дія атмосферних чинників змінює густину зшивання сіток, а отже — і теплофізичні характеристики даних полімерних систем.

### 3.6. Термостійкість композитів до та після старіння

Як відомо, частинки  $\text{TiO}_2$  характеризуються високою термостійкістю та можуть сприяти підвищенню її для усього композиційного матеріалу [10, 11, 43]. Водночас, для композитів, наповнених частинками  $\text{TiO}_2$ , інколи спостерігають пониження термостабільності, пов'язане з каталізованою металом окисною деструкцією полімеру [8]. Тому важливо дослідити вплив введення політитаноксиду на термостійкість епоксиретанових плівок і зміну її після дії таких чинників, як тепло, волога та УФ-випромінення. Криві термогравіметричної (ТГ) та диференційної термогравіметричної (ДТГ) аналіз епоксиретанів наведено на рис. 4.

Як видно з рисунку 4, термічна деградація ЕУ та Тi-ЕУ відбувається двостадійно. На першій стадії за  $350\text{--}470^\circ\text{C}$  розпадаються уретанові зв'язки, руйнуються оксипропіленові ланки й епоксидна сітка [44, 45]. В цьому діапазоні температур для Тi-ЕУ також можуть розриватися зв'язки між фрагментами  $(-\text{TiO}_2-)_n$  й органічною полімерною матрицею [46]. Друга стадія в діапазоні  $470\text{--}600^\circ\text{C}$  відповідає подальшому окисному розкладанню вуглецевого

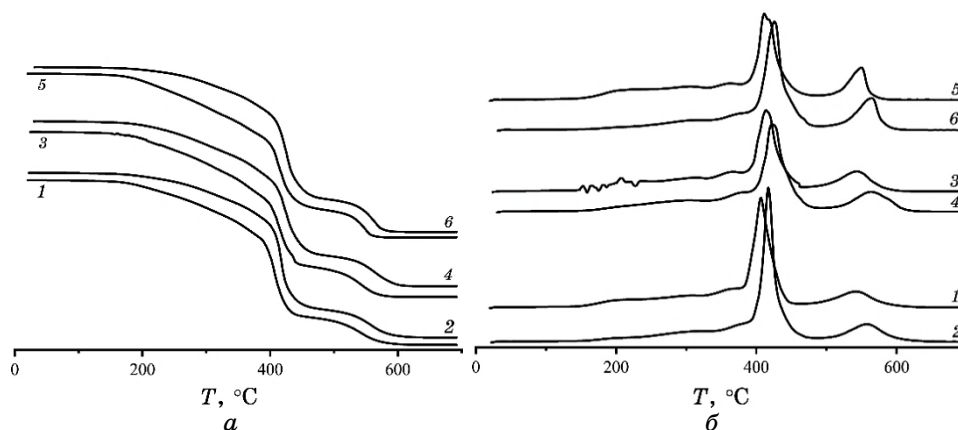


Рис. 4. ТГ-криві (а) та ДТГ-криві (б): 1 — ЕУ; 2 — ЕУ(с); 3 — Тi-ЕУ/1; 4 — Тi-ЕУ/1(с); 5 — Тi-ЕУ/2; 6 — Тi-ЕУ/2(с).<sup>5</sup>

кістяка молекули ЕУ.

В таблиці 2 наведено основні характеристики, одержані з кривих ТГ і ДТГ ЕУ-композитів: температури 5%- та 10%-втрат маси ( $T_{5\%}$  і  $T_{10\%}$  відповідно), температури, які відповідають максимальній швидкості втрати маси на основних стадіях деструкції, відсоток втрати маси на основних стадіях, а також коксовий залишок.

Аналіза початкового етапу деструкції за даними, поданими в табл. 2, вказує на те, що зі збільшенням вмісту  $(-\text{TiO}_2-)_n$  температури  $T_{5\%}$  та  $T_{10\%}$  понижуються з 212°C для ЕУ до 207 і 206°C для Ti-EУ/1 і Ti-EУ/2 відповідно, що пов'язане з випаровуванням низькомолекулярних летких сполук, утворених під час золь-гель-процесу.

З таблиці 2 також видно, що для титанвмісних зразків  $T_{\max}$  першої стадії та (меншою мірою)  $T_{\max}$  другої стадії термодеструкції є дещо вищими. Це пов'язане з тим, що за наявності Ti-вмісних центрів відбувається менш інтенсивна деструкція органічних складових. Подібні результати незначного зростання температур розкладання в літературі [43, 47, 48] пояснюють термостабільністю титану, його антиоксидантними властивостями й ефектом «екранування» проти передачі тепла.

Після 30-денного старіння в клімакамері істотно зросли температури термічної деградації  $T_{5\%}$  і  $T_{10\%}$  усіх епоксиретанів (рис. 4, а, б, табл. 2). Така поведінка може бути спричинена дозшиванням полімерів, яке зменшило швидкість деградації їх після УФ-опромінення, що узгоджується з результатами, одержаними методом ДСК (табл. 1). Початок деструкції найбільше зміщується для титанвмісних зразків з вищим вмістом  $(-\text{TiO}_2-)_n$ , — на  $\cong 55^\circ\text{C}$ , — у бік вищих температур порівняно з такими до старіння. Наявність титанових активних центрів, як уже зазначалося, може сприяти зшиванню макроланцюгів. Окрім того, в Ti-EУ-зразках може проявлятися антиоксидантний захист полімерної

ТАБЛИЦЯ 2. Дані ТГА.<sup>6</sup>

Зразок	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$		Втрата маси при $T_{\max}, \%$		Коксовий залишок, %
			I стадія	II стадія	I стадія	II стадія	
ЕУ	212	255	407	542	43,7	7,5	0,25
ЕУ(с)	245	292	416	555	49,9	8,4	0,11
Ti-EУ/1	207	244	413	543	43,5	7,1	0,06
Ti-EУ/1(с)	232	274	422	563	47,9	8,8	0,06
Ti-EУ/2	206	240	411	550	47,2	5,3	0,05
Ti-EУ/2(с)	260	304	425	565	45,2	5,6	0,05

матриці титаноксидними частинками.

Таким чином, одержані результати показують, що найвищу стійкість до термічної деградації має Ti-EУ/2 з найбільшою концентрацією  $\text{TiO}_2$ , тобто політитаноксид за даних умов не виявляє фотокаталітичної активності, а навпаки, захищає полімерну матрицю від фотодеградації.

### 3.7. Оптичні характеристики зразків до та після старіння

Для вихідних і модифікованих епоксиретанових композитів було досліджено їхню оптичну прозорість у діпазоні видимих довжин хвиль і здатність до вбирання ультрафіолетового випромінювання. Графіки залежності коефіцієнта пропускання ( $T$ , %) зразків від довжини хвилі світла до та після перебування в клімакамері подано на рис. 5.

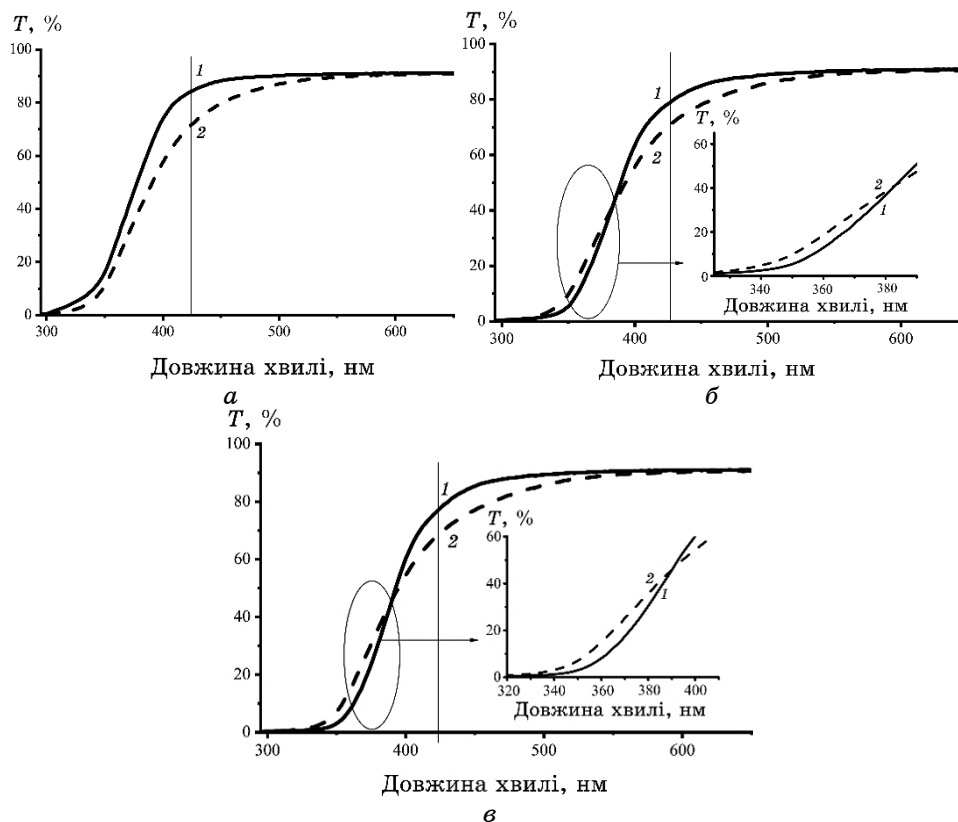


Рис. 5. Спектри пропускання ЕУ (а), Ti-EУ/1 (б) та Ti-EУ/2 (в); 1 — до клімакамери; 2 — після клімакамери.<sup>7</sup>

Аналіза зразків методом спектрофотометрії засвідчила достатньо високу прозорість ЕУ-зразків у ділянці видимого світла ( $T \cong 90\%$  при 600 нм). Після опромінення зразків плівок ЕУ та Ti-EУ в клімакамері (рис. 5, криві 2) дещо знижується оптичне пропускання в діапазоні довжин хвиль 400–500 нм, проте, починаючи від 500 нм, значення коефіцієнта пропускання є стабільним. Найбільша втрата прозорості (при  $\cong 425$  нм) ЕУ-плівки становить 18,2% (рис. 5, а), Ti-EУ/1 — 15,5% (рис. 5, б), а Ti-EУ/2 — 11,6% (рис. 5, в). До того ж, як видно з рис. 5, б, в, після пришвидшеного старіння в клімакамері діапазон прозорості Ti-вмісних епоксиретанів навіть неістотно розширився в бік УФ-світла. Все це може свідчити не лише про відсутність прояву фотокаталітичної активності  $\text{TiO}_2$ , яка посилює фотодеградацію матриці в композитній плівці та призводить до втрат прозорості, а й про УФ-захисні властивості титанвмісних включень.

Фотокаталітична активність  $\text{TiO}_2$  є низькою, якщо розмір його частинок перевищує 10 нм [49] або якщо, як у нашому випадку,  $\text{TiO}_2$  перебуває в аморфній фазі (рис. 1) [50]. Зважаючи на значну кількість дефектів аморфного  $\text{TiO}_2$  (обірвані зв'язки, спотворені ґратчасті структури) [51], практично повну відсутність його фотокаталітичної активності пояснюють [52] полегшеною рекомбінацією фотозбудженого електрона та позитивної дірки на дефектах, розташованих на поверхні та в об'ємі частинок, які діють як місця захоплення та/або рекомбінації [12]. Повністю аморфний  $\text{TiO}_2$  переважно є фотокаталітично неактивним, незалежно від його площі поверхні [52].

#### 4. ВИСНОВКИ

Синтезовані титановмісні епоксиретани ангідридного тверднення з ультрамалими добавками політитаноксиду, сформованого *in situ* золь-гель-методом у середовищі поліоксипропіленгліколю, характеризуються аморфною однорідною структурою та високою оптичною прозорістю.

Умови клімакамери, в яких проводили пришвидшені дослідження старіння зразків, а саме, УФ-випромінення, підвищені температура та вологість, сприяють перебігу реакцій дозшивання з утворенням більш густо зшитої структури, на що вказують результати ІЧ-спектроскопії, ДСК-аналізи та вимірювання густини.

Частинки  $\text{TiO}_2$  не виявляють фотокаталітичну дію; натомість навіть за ультрамалого вмісту ефективно екранують ультрафіолетове випромінення та виявляють антиоксидантні властивості, свідченням чого є вища термостабільність Ti-EУ-композитів порівняно з вихідним і менша втрата прозорості під дією кліматичних чинників. Тобто політитаноксид забезпечує захист полімер-

ної матриці від деградації, тим самим подовжуючи термін придатності покриття.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Li, M. Meng Lin, M. S. Toprak, D. K. Kim, and M. Muhammed, *Nano Rev.*, **1**, No. 1: 5214 (2010); <https://doi.org/10.3402/nano.v1i0.5214>
2. X. Guo, W. Hou, W. Ding, Y. Fan, Q. Yan, and Y. Chen, *Inorg. Chem. Commun.*, **7**, No. 8: 946 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2004.05.018>
3. C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, and M. Popall, *J. Mat. Chem.*, **15**, Nos. 35–36: 3559 (2005); <https://doi.org/10.1039/B509097K>
4. D. Blanc, A. Last, J. Franc, S. Pavan, and J.-L. Loubet, *Thin Solid Films*, **15**, No. 3: 942 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.177>
5. L. K. Massey, *The Effects of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers* (Ed. W. Andrew) (New York: Norwich: 2007), vol. II.
6. A. Copinet, C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma, and Y. Couturier, *Chemosphere*, **55**, No. 5: 763 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.038>
7. E. Tang, G. Cheng, and X. Ma, *Powder Technol.*, **161**, No. 3: 209 (2006); <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2005.10.007>
8. F. Bondioli, M. E. Darecchio, A. S. Luyt, and M. Vessori, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, No. 3: 1792 (2011); <https://doi.org/10.1002/app.34264>
9. X. Xiao and C. Hao, *Colloid. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, **359**, Nos. 1–3: 82 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.067>
10. V. da Silva, L. dos Santos, S. M. Subda, R. Ligabue, M. Seferin, C. L. Carone, and S. Einloft, *Polym. Bull.*, **70**, No. 6: 1819 (2013); <https://doi.org/10.1007/s00289-013-0927-y>
11. Z. Altıntaş, E. Çakmakçı, M. V. Kahraman, N. K. Apohan, and A. J. Güngör, *Sol–Gel Sci. Technol.*, **58**, No. 3: 612 (2011); <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2435-6>
12. M. Zahornyi, O. Lavrynenko, N. Tyschenko, M. Skoryk, A. Kasumov, O. Kornienko, and A. Ievtushenko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **19**, No. 4: 967 (2021) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/nnn.19.04.967>
13. J. Xiao, W. Chen, F. Wang, and J. Du, *Macromolecules*, **46**, No. 2: 375 (2013); <https://doi.org/10.1021/ma3022019>
14. S. Watson, D. Beydoun, J. Scott, and R. Amal, *J. Nanoparticle Res.*, **6**, No. 2: 193 (2004); <https://doi.org/10.1023/B:NANO.0000034623.33083.71>
15. A. N. Banerjee, *Nanotechnol. Sci. Appl.*, **4**: 35 (2011); <https://doi.org/10.2147/NSA.S9040>
16. V. F. Matyushov, A. L. Tolstov, O. V. Gres, and P. S. Yaremov, *Theor. Exp. Chem.*, **54**: 46 (2018); <https://doi.org/10.1007/s11237-018-9544-z>
17. N. J. Kim, Y. H. La, S. H. Im, and B. K. Ryu, *Thin Solid Films*, **518**, No. 24: e156 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.093>
18. D. Pinto, L. Bernardo, A. Amaro, and S. Lopes, *Constr. Build. Mater.*, **95**, No. 1: 506 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.124>
19. P. K. Ghosh, A. Pathak, M. S. Goyat, and S. Halder, *J. Reinf. Plast. Comp.*,

- 31, No. 17: 1180 (2012); <https://doi.org/10.1177/0731684412455955>
20. M. G. Mizilevska, V. O. Kotsyubynsky, A. B. Hrubiak, and O. H. Tadeush, *Naukovy Visnyk Chernivetskogo Universitetu: Fizyka. Elektronika*, **4**, No. 1: 35 (2015) (in Ukrainian).
21. X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.*, **107**, No. 7: 2891 (2007); <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
22. Y. Cao, P. Xu, P. Lv, P. J. Lemstra, X. Cai, W. Yang, W. Dong, M. Chen, T. Liu, M. Du, and P. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, No. 43: 49090 (2020); <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14423>
23. M. M. Aslzadeh, M. Abdouss, A. M. Shoushtari, and F. Ghanbari, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, No. 46: 44148 (2016); <https://doi.org/10.1002/app.44148>
24. M. Wiśniewski and K. Roszek, *Int. J. Mol. Sci.*, **23**, No. 5: 2460 (2022); <https://doi.org/10.3390/ijms23052460>
25. Z. Altuntas, E. C. Akmac, M. N. K. Apohan, and A. Gungor, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **58**, No. 3: 612 (2011); <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2435-6>
26. S. Karatas, C. Kizilkaya, N. Kayaman-Apohan, and A. Gungor, *Prog. Org. Coat.*, **60**, No. 2: 140 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.07.010>
27. D. Wang and G. P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat.*, **64**, No. 4: 327 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.08.010>
28. T. Alekseeva, N. Kozak, and V. Shtompel, *Opt. Mater.*, **98**: 109493 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109493>
29. L. M. Yashchenko, L. O. Vorontsova, T. T. Alekseeva, T. V. Tsebrienko, L. P. Steblenko, A. M. Kuryliuk, and O. O. Brovko, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **17**, No. 4: 747 (2019) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.15407/nnn.17.04.747>
30. L. M. Yashchenko, L. O. Vorontsova, and O. O. Brovko, *Sposib Oderzhannya Kompozytsiyi dlya Zakhysnoho Optychno Prozoroho Pokryttya* [Method of Obtaining a Formulation for a Protective Optically Transparent Coating]: Patent 122605 UA. MKI, C2 (Publ. December 10, 2020) (in Ukrainian).
31. L. C. Sawyer, D. T. Grubb, and G. F. Meyers, *Polymer Microscopy* (New York: Springer Science & Business Media: 2008), vol. III.
32. N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, and M. I. Yanovskaya, *The Chemistry of Metal Alkoxides* (Boston: Kluwer Academic Publishers: 2002).
33. Y. F. You, C. H. Xu, S. S. Xu, S. Cao, J. P. Wang, Y. B. Huang, and S. Q. Shi, *Ceram. Int.*, **40**, No. 6: 8659 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.083>
34. F. Z. Haque, R. Nandanwar, and P. Singh, *Optik*, **128**: 191 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.10.025>
35. C. J. Brinker and A. J. Hurd, *J. Phys. III*, **4**, No. 7: 1231 (1994); <https://doi.org/10.1051/jp3:1994198>
36. M. Langlet, M. Burgos, C. Coutier, C. Jimenez, C. Morant, and M. Manso, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **22**, Nos. 1–2: 139 (2001); <https://doi.org/10.1023/A:1011232807842>
37. Z. N. Azwa, B. F. Yousif, A. C. Manalo, and W. Karunasena, *Mater. Des.*, **47**: 424 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.025>
38. T. A. Nizina, *Zashchitno-Dekorativnyye Pokrytiya na Osnove Ehpoksidnykh i Akrilovyykh Svyazuyushchikh* [Protective and Decorative Coatings Based on



- Epoxy and Acrylic Binders] (Saint-Petersburg, Russian Federation: Mordovia University Publishing: 2007) (in Russian).
39. V. P. Selyaev, T. A. Nizina, and Yu. A. Lankina, *Mordovia University Bulletin*, **4**: 128 (2008) (in Russian).
  40. M. Brebu, *Polymers*, **12**, No. 166: 1 (2020); <https://doi.org/10.3390/polym12010166>
  41. S. Dixit and P. Verma, *Am. J. Polym. Sci. Eng.*, **1**, No. 1: 201400227 (2014).
  42. R. E. Van de Leest, *Appl. Surf. Sci.*, **86**, Nos. 1–4: 278 (1995); [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(94\)00398-X](https://doi.org/10.1016/0169-4332(94)00398-X)
  43. T. T. Alekseeva, N. V. Yarovaya, and A. N. Gorbatenko, *Ukr. Khim. Zh.*, **81**, No. 9: 60 (2015) (in Russian).
  44. A. Nageswara, P. Sudher, and V. Brahman, *J. Polymer Mater.*, **27**, No. 1: 87 (2010).
  45. L. N. Yashchenko, T. T. Todosiychuk, K. V. Zapunnaya, and G. N. Krivchenko, *Polimernyi Zhurnal*, **29**, No. 4: 253 (2007) (in Russian).
  46. O. Kameneva, A. I. Kuznetsov, L. A. Smirnova, L. Rozes, C. Sanchez, A. Alexandrov, N. Bityurin, K. Chhor, and A. Kanaev, *J. Mater. Chem.*, **33**, No. 15: 3380 (2005); <https://doi.org/10.1039/B507305G>
  47. I. Stefanović, J. Dostanić, D. Lončarević, D. Vasiljević-Radović, S. Ostojić, S. B. Marković, and M. Pergal, *Hem. Ind.*, **73**, No. 1: 13 (2019); <https://doi.org/10.2298/HEMIND180530002S>
  48. A. Tarek, T. Hajime, and T. Tsutomu, *Polymer*, **45**, No. 23: 7903 (2004); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.09.022>
  49. Z. Zhang, C. C. Wang, R. Zakaria, and J. Y. Ying, *J. of Phys. Chem. B*, **102**, No. 52: 10871 (1998); <https://doi.org/10.1021/jp982948+>
  50. V. A. Lebedev, D. A. Kozlov, I. V. Kolesnik, A. S. Poluboyarinov, A. E. Becerikli, W. Grünert, and A. V. Garshev, *Appl. Catal. B-Environ.*, **195**, No. 15: 39 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.010>
  51. A. Michael, *Surf. Sci. Rep.*, **66**, No. 67: 185 (2011).
  52. B. Ohtani, Y. Ogawa, and S. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B*, **101**, No. 19: 3746 (1997); <https://doi.org/10.1021/jp962702+>

---

*Institute of Macromolecular Chemistry, N.A.S. of Ukraine,  
48, Kharkivske Shose,  
UA-02160 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. Wide-angle x-ray diffractograms of the samples of EU (1) and Ti-EU/2 (2).

<sup>2</sup> Fig. 2. IR-spectra: 1—EU; 2—EU(weathering ageing); 3—Ti-EU/2; 4—Ti-EU/2(weathering ageing).

<sup>3</sup> Fig. 3. DSC thermograms: 1—EU; 2—EU(weathering ageing); 3—Ti-EU/2; 4—Ti-EU/2(weathering ageing).

<sup>4</sup> TABLE 1. Thermophysical characteristics of the samples.

<sup>5</sup> Fig. 4. TG (a) and DTG (b) curves: 1—EU; 2—EU(weathering ageing); 3—Ti-EU/1; 4—Ti-EU/1(weathering ageing); 5—Ti-EU/2; 6—Ti-EU/2(weathering ageing).

<sup>6</sup> TABLE 2. TGA data.

<sup>7</sup> Fig. 5. Transmission spectra of EU (a), Ti-EU/1 (b) and Ti-EU/2 (c); 1—before weathering ageing; 2—after weathering ageing.