

Епоксидно-титанові композити катіонної полімеризації: умови синтезу та властивості

С.В. Жильцова, Н.Г. Леонова, В.М. Михальчук, Р.І. Лига, К.А. Волянчук

Донецький національний університет
24, вул. Університетська, Донецьк, 83001, Україна

Золь-гель методом отримано прозорі епоксидно-титанові композити катіонної полімеризації з вмістом 1–3 % мас. діоксиду титану (TiO₂). Золі TiO₂ сформовано на основі тетрабутоксиду титану з використанням як розчинників етанолу, тетрагідрофурану або метилетилкетону. Встановлено, що з підвищенням вмісту TiO₂ знижується густина зшивання композитів. Найбільшу температуру склування і нижчий вихід золь-фракції мають композити, отримані з використанням як розчинника метилетилкетону. Показано, що процес високотемпературного окиснення композитів розпочинається після завершення періоду індукції і відбувається з меншою швидкістю порівняно з полімером.

Ключові слова: золь-гель метод, діоксид титану, епоксидна смола, катіонна полімеризація, композит.

Вступ.

Протягом останніх десятиліть увага дослідників у галузі полімерних наноматеріалів прикута до золь-гель методу. Він дає змогу формувати композити з рівномірно розподіленими у полімерній матриці частинками наповнювача, які утворюються *in situ* «знизу вгору» [1]. Такі матеріали зазвичай характеризуються високою оптичною прозорістю, механічною міцністю, термостабільністю тощо. Використання навіть невеликої кількості наповнювача може надати подібним системам нові властивості, причому показники можуть бути на порядки вищими за показники немодифікованого полімеру. Тому отримані золь-гель методом полімерні композити часто використовують як функціональні матеріали спеціального призначення, у мікроелектроніці, оптиці, фотоніці та ін.

Наразі ведеться активна розробка епоксидних композиційних матеріалів, наповнених діоксидом титану (TiO₂). Крім широко відомого застосування TiO₂ як пігмента цей наповнювач може виявляти фотокаталітичні властивості [2], покращувати механічні характеристики полімерних матеріалів [3, 4], змінювати їхні оптичні показники [5–8] і підвищувати термостабільність [9]. Обмеженням для широкого використання подібних систем є важко контрольований процес гідролізу алкоксидів титану і, відповідно, складність отримання частинок невеликого розміру з рівномірним розподілом у полімерній матриці. Для контролю гідролітичної поліконденсації алкоксидів титану найчастіше використовують комплексоутворення зі сполуками різної природи [10]. Як розчинники в золь-гель процесі зазвичай застосовують спирти, кетони або етери [11]. Отверджувачами епоксидної складової подібних

композитів здебільшого є аміни [12] або ангідриди дикарбонових кислот [5, 6]. У той же час відомості про особливості формування, структуроутворення та властивості епоксидно-титанових композитів катіонної полімеризації практично відсутні. Тому метою цієї роботи було отримання золь-гель методом прозорих епоксидно-титанових композитів катіонної полімеризації та дослідження їхніх властивостей.

Експериментальна частина.

Як вихідні сполуки для отримання полімеру і полімерної матриці композитів було вибрано гідрований аналог епоксидно-діанової смоли ЕД-20 – дигліцидиловий етер дициклогексилпропану (EPONEX™ RESIN 1510; ЕЧ = 24,4 %; $\rho = 1,14 \text{ г·см}^{-3}$; $\eta = 1,8\text{--}2,5 \text{ Па·с}$ (25 °C)) і каталізатор катіонної полімеризації – комплекс трифториду бору (BF₃) з бензиламіном (УП 605/3р; ТУ 2225-025-00152000-2003, $\rho = 1,25 \text{ г·см}^{-3}$) у кількості 5 % відносно маси епоксидного олігомеру.

Композити формували на основі золю частинок TiO₂, епоксидної смоли і каталізатора полімеризації. Частинки TiO₂ отримували за кімнатної температури *in situ* золь-гель методом гідролітичною поліконденсацією тетрабутоксиду титану (ТБТ) у комплексі з крижанною оцтовою кислотою за мольного співвідношення CH₃COOH/Ti, рівного 1,5 [13] (час витримання 30 хв). Отриманий комплекс додавали до епоксидної смоли.

Гідроліз ТБТ (у вигляді комплексу з CH₃COOH, змішаного з епоксидним олігомером) проводили при використанні мольного співвідношення води і бутоксигруп H₂O/C₄H₉O напівстехіометричного ($r = 0,5$) і стехіометричного ($r = 1$). Воду вводили ретельно перемішуючи з розчинником (92 % мас. відносно води) –

етанолом (EtOH), тетрагідрофураном (THF) або метилкетонем (MEK). Стадія гідролізу тривала 1,5 год. Після цього композиції вакуумували протягом ~4 год (вакуум 1 кПа; контроль видалення летких компонентів здійснювали зважуванням суміші до сталої маси). Каталізатор полімеризації вводили в композиції після вакуумування. Концентрацію наповнювача у зразках визначали розрахунковим методом, виходячи з кількості введеного у систему ТБТ. Після високотемпературного окисного розкладання органічної складової композитів маса сухого залишку дорівнювала теоретичній масі наповнювача в перерахунку на TiO_2 . Всі отримані за розробленою методикою композити оптично прозорі: за довжини хвилі 540 нм коефіцієнт світлопропускання дорівнює 84–90 % (коефіцієнт світлопропускання епоксидного полімеру становить 90 %).

Зразки полімеру та композитів завтовшки 200 ± 10 мкм формували між скляними пластинами, вкритими антиадгезивом. Твердження полімеру та композитів проводили за ступінчастим режимом: 100 °C (1 год), 120 °C (2 год), 140 °C (2 год), 160 °C (2 год). Вміст TiO_2 у композитах варіювали від 1 до 3 % мас.

Вихід золь-фракції зразків визначали за зміною маси плівок після екстракції метанолом низькомолекулярних продуктів за температури 50 °C протягом 3 дб із багаторазовою заміною екстрагента. Вихід золь-фракції (W_{sol} , %) розраховували за формулою: $W_{sol} = (m_0 - m) \cdot 100 / m_0$, де m_0 і m – маса зразка до і після екстрагування відповідно.

Термомеханічні дослідження зразків при розтягванні виконано на лабораторній установці, що складається з термокріокамери, програмованого регулятора температури, електронної вимірювальної системи та самописного потенціометра, за швидкості нагрівання 4 °C·хв⁻¹.

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

Швидкість поглинання кисню плівковими зразками визначали газоволюмометричним методом за $T = 180$ °C і тиску 0,1 МПа.

Результати дослідження та їх обговорення.

Відомо, що на перебіг золь-гель процесу впливає ряд різних параметрів: рН середовища, співвідношення компонентів, кількість води, природа розчинника тощо [1, 11]. У цій роботі формування частинок TiO_2 проводили за наявності розчинників різної природи. Результати термомеханічного аналізу отриманих композитів вказують на те, що концентрація TiO_2 і тип використаного розчинника істотно впливають на густину зшивання полімерної матриці. З даних, наведених у табл. 1, видно, що при використанні як розчинника

Таблиця 1. Залежність температури склування, температури високоеластичності і виходу золь-фракції композитів від вмісту TiO_2 і розчинника, використаного в ході золь-гель синтезу

| $w(TiO_2)$, % мас. | Розчинник | T_c , °C | $T_{ве}$, °C | W_{sol} , % |
|---------------------|-----------|------------|---------------|---------------|
| 0 | – | 83 | 93 | 1,4 |
| 1,0* | EtOH | 57 | 78 | 5,3 |
| 1,5* | | – | – | 29,0 |
| 2,0* | | – | – | 37,0 |
| 1,0** | THF | 55 | 66 | 5,6 |
| 2,0** | | – | – | 21,0 |
| 1,0** | MEK | 68 | 82 | 3,3 |
| 2,0** | | 54 | 68 | 6,3 |

* $r = 1$; ** $r = 0,5$.

EtOH ($r = 1$) відбувається істотне зниження температури склування (T_c) композитів порівняно з епоксидним полімером: T_c знижується від 83 до 57 °C за вмісту 1 % мас. TiO_2 . Одночасно спостерігається підвищення вмісту екстрагованих низькомолекулярних сполук – золь-фракції (W_{sol}) і розширення інтервалу α -релаксацийного переходу (який визначали як різницю між температурами склування і високоеластичності ($T_{ве}$)): він становить 20 °C у порівнянні з удвічі меншим значенням для ненаповненого епоксидного полімеру. Подальше підвищення концентрації наповнювача, а отже, і вмісту взятого для перебігу золь-гель процесу розчинника у вихідній суміші, посилює цей ефект: вихід золь-фракції композиту з вмістом 2 % мас. TiO_2 становить уже 37 %, а T_c не може бути встановлена, оскільки зразок перебуває у високоеластичному стані за умов проведення експерименту.

Найімовірніше подібний ефект пов'язаний з тим, що при вакуумуванні EtOH не повністю видаляється із системи, а гідроксильні групи здатні брати участь у реакціях обриву ланцюгів катіонної полімеризації епоксидних груп смоли за наявності комплексу BF_3 з бензиламіном [14, 15]. Крім того, в системі можуть бути наявні OH-групи бутанолу як продукту гідролізу ТБТ, а також води як продукту конденсації Ti -OH-груп. Усі ці гідроксилвмісні низькомолекулярні сполуки можуть бути адсорбовані на поверхні утворених золь-гель методом частинок TiO_2 , які містять значну кількість поверхневих OH-груп [11], і можуть брати участь у бічних процесах обриву ланцюгів катіонної полімеризації за наявності BF_3 .

Автори роботи [16] при отриманні епоксидно-силоксанових нанокомпозитів катіонної полімеризації за наявності комплексу BF_3 припустили, що ланцюги полімеризації можуть брати свій початок безпосередньо поблизу поверхні полісилоксанових за рахунок наявності певної кількості силанольних груп. Водночас, надмірна кількість OH-фрагментів у системі спричинятиме обрив ланцюгів і, відповідно, зниження густини зшивання. При цьому наявність залишків розчинника, а

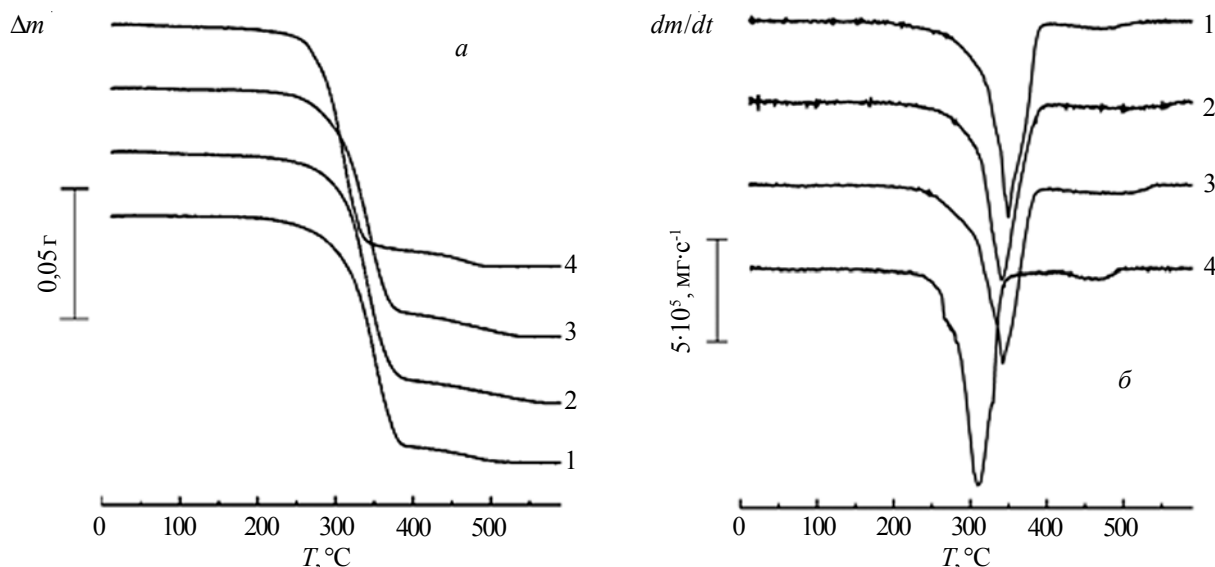


Рис. 1. Типові криві втрати маси (Δm) і швидкості втрати маси (dm/dt) полімеру (1) і композитів із вмістом 1 (2, 3) і 3 % мас. TiO_2 (4), отриманих з використанням МЕК ($r=0,5$) (2) та EtOH ($r=1$) (3, 4) залежно від температури

також низькомолекулярних сполук, що не «підшилися» до полімерної сітки, є за своєю суттю пластифікаторами, які збільшують рухливість полімерних ланцюгів і приводять до зниження T_c і $T_{ве}$. Тому використання EtOH як розчинника небажане при проведенні катіонної полімеризації в подібних системах.

З огляду на негативні наслідки наявності в системі надмірної кількості гідроксильних груп і досить високу швидкість гідролізу ТБТ для решти систем використовували напівстехіометричну кількість води ($r=0,5$). Встановлено, що при заміні EtOH на THF також відбувається зниження T_c вже за вмісту наповнювача 1 % мас. (табл. 1), але інтервал переходу зі склоподібного стану у високоеластичний значно вузький, порівняно з системою, отриманою з використанням EtOH. Разом із тим, за умов проведення експерименту неможливим було визначення T_c зразка із вмістом 2 % мас. TiO_2 , оскільки композит перебував у високоеластичному стані (вихід золь-фракції становив 21 %). Істотне зниження T_c і збільшення виходу золь-фракції при відносно вузькому інтервалі α -релаксаційного переходу може бути пов'язано з ефектом пластифікації, викликаним наявністю залишків розчинника, а також із можливим вбудовуванням розкритих циклів THF у полімерні ланцюги в процесі катіонної кополімеризації з епоксидними групами смоли [17].

Зменшити вплив вищезгаданих бічних хімічних реакцій уможливорює використання як розчинника МЕК. З табл. 1 видно, що для зразка з вмістом TiO_2 1 % мас. T_c і $T_{ве}$ вищі порівняно з композитами, отриманими при застосуванні EtOH й THF. Разом із тим, ці показники менші, ніж у немодифікованого епоксидного полімеру. Ймовірно причиною цього може бути неповне видалення бутанолу, адсорбованого на поверхні частинок TiO_2 , й викликане цим зниження густини зшивання. Видно, що кількість екстрагованих

низькомолекулярних сполук при цьому навіть для зразка за концентрації наповнювача 2 % мас. є на рівні показника W_{sol} решти композитів з 1 % мас. TiO_2 , отриманих при використанні EtOH й THF, і становить 6,3 %.

Відомо, що сполуки перехідних металів здатні по-різному впливати на деструкційні процеси в полімерах. Автори роботи [9] показали, що епоксидно-титанові наноккомпозити, отримані з використанням комерційного нанонаповнювача, мали вищі температури термічного розпаду порівняно з епоксидним полімером. Водночас, для композитів, наповнених отриманими *in situ* золь-гель методом частинками TiO_2 , спостерігали зниження термостабільності, пов'язане з каталізованою металом окисною деструкцією полімерної складової композиту [12]. Для вивчення термічної стабільності синтезованих у цій роботі композитів проведено їх дериватографічний аналіз. На рис. 1 наведено типові криві втрати маси і швидкості втрати маси полімеру і композитів. Видно, що для композиту з 1 % мас. TiO_2 ,

Таблиця 2. Температури 5 і 10 %-вої втрати маси і максимальної швидкості термодеструкції епоксидного полімеру та епоксидно-титанових композитів

| $w(\text{TiO}_2)$, % мас. | Розчинник | T_5 , °C | T_{10} , °C | T_{max} , °C |
|----------------------------|-----------|------------|---------------|----------------|
| 0 | — | 265 | 291 | 350 |
| 1,0* | EtOH | 265 | 285 | 342 |
| 1,5* | | 256 | 275 | 339 |
| 2,0* | | 251 | 271 | 322 |
| 3,0* | | 251 | 269 | 310 |
| 1,0** | | THF | 245 | 282 |
| 2,0** | 234 | | 271 | 321 |
| 1,0** | MEK | 263 | 290 | 341 |
| 2,0** | | 262 | 284 | 338 |

* $r=1$; ** $r=0,5$.

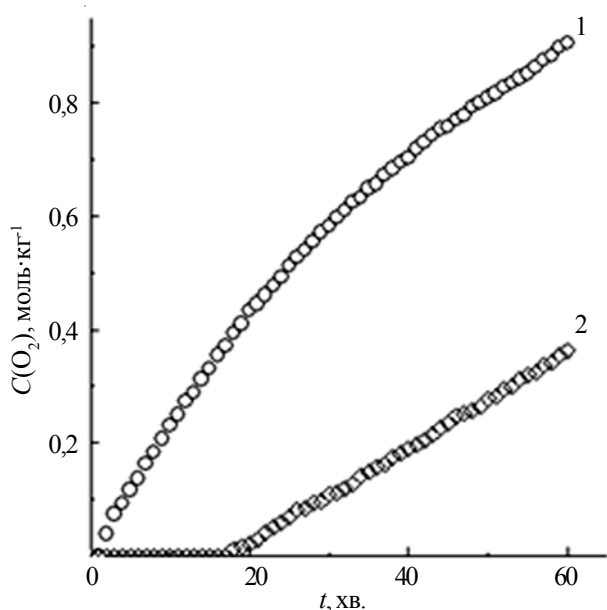


Рис. 2. Типові криві поглинання кисню плівковими зразками полімеру (1) і композиту із вмістом 1 % мас. TiO_2 (2), отриманого з використанням як розчинника МЕК ($r=0,5$)

отриманого з використанням МЕК (для якого спостерігається більша густина зшивання полімерної матриці порівняно з рештою композитів за даними термомеханічного і золь-гель аналізу), форма кривих майже співпадає з кривими немодифікованого епоксидного полімеру (рис. 1, криві 1, 2). У випадку використання EtOH при проведенні золь-гель процесу втрата маси композитів починається за нижчих температур, при цьому на кривих швидкості втрати маси з'являється чітко виражене плече в інтервалі температур 250–290 °C (рис. 1б, криві 3, 4). Наявність такого плеча можна пояснити випаровуванням олігомерних і низькомолекулярних сполук, що не “підшились” до полімерної матриці композитів, а також продуктами їх деструкції. З підвищенням вмісту TiO_2 ця область на кривих стає більш вираженою, що корелює з даними золь-гель аналізу композитів (табл. 1). З підвищенням вмісту TiO_2 максимальна швидкість втрати маси композитами, сформованими з використанням EtOH, зростає (рис. 1б, крива 4). Водночас за невисокого вмісту наповнювача інтенсивність піка залишається на рівні або стає навіть нижчою за інтенсивність максимуму немодифікованого епоксидного полімеру (рис. 1б, криві 1–3).

Аналіз дериватографічних даних, наведених у табл. 2, вказує на те, що, за винятком композитів, отриманих з використанням THF, температура 5 %-вої втрати маси (T_5) композитами з вмістом 1 % мас. TiO_2 залишається на рівні немодифікованого епоксидного полімеру. Погіршення параметрів термостабільності для композитів на основі THF, ймовірно, пов'язане зі зміною будови полімерної сітки внаслідок кополімеризації епоксидного олігомеру і розчинника на стадії

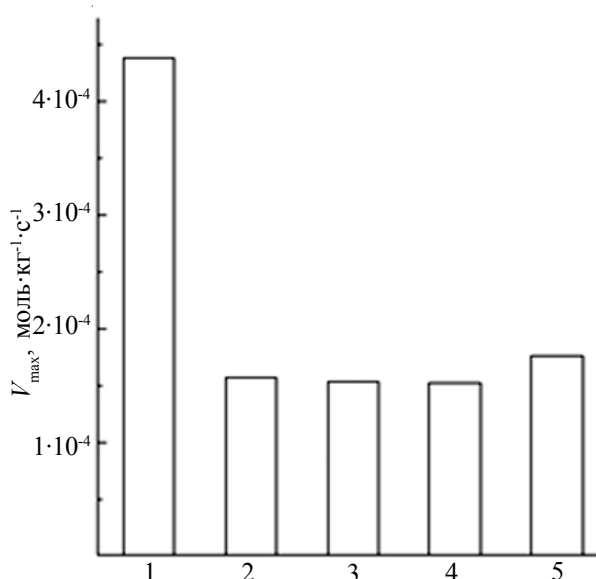


Рис. 3. Залежність максимальної швидкості поглинання кисню у процесі високотемпературного окиснення полімеру (1) і композитів із вмістом 1 % мас. TiO_2 (2–5), отриманих з використанням EtOH (2), МЕК (3, 4) та THF (5) за $r=1$ (2, 3) і $r=0,5$ (4, 5)

отримання композитів.

Температура 10 %-вої втрати маси композитами (T_{10}), вище якої істотно погіршуються властивості матеріалу внаслідок початку деструкції полімерної сітки, менша за T_{10} епоксидного полімеру. Виключення становить тільки система, отримана з використанням МЕК для проведення золь-гель процесу.

Температура, що відповідає положенню максимуму термодеструкції на кривих швидкості втрати маси (T_{max}), для композитів із вмістом 1 % мас. TiO_2 дещо нижча порівняно з епоксидним полімером. Більшою мірою це спостерігається для системи, при отриманні якої як розчинник використано THF. Підвищення концентрації TiO_2 посилює цей ефект (рис. 1б, крива 4; табл. 2). Найбільшою термічною стабільністю характеризуються композити, вміст наповнювача в яких становить 1 % мас., отримані з використанням як розчинників EtOH і МЕК.

Важливу роль при деградації полімерних матеріалів відіграють окисні процеси. Методом газоволюмометрії досліджено стійкість плівкових зразків композитів із вмістом 1 % мас. TiO_2 до термоокисної деструкції молекулярним киснем за $T=180$ °C. Типові криві поглинання кисню наведені на рис. 2. Видно, що в порівнянні з епоксидним полімером криві поглинання кисню композитами істотно відрізняються. На газоволюмометричних кривих з'являється період індукції, після завершення якого швидкість окиснення нижча. Тривалість періоду індукції для композитів, отриманих з використанням різних розчинників, знижується в ряду: МЕК, $r=0,5$ (17 хв)–EtOH, $r=1$ (14 хв)–THF, $r=0,5$ (4 хв). Для

порівняння з композитом, отриманим при використанні МЕК ($r=0,5$), який характеризується найнижчою швидкістю поглинання кисню, синтезовано зразок із застосуванням стехіометричної кількості води, взятої для гідролізу ТБТ ($r=1$). Результати газоволонометричного аналізу вказують на відсутність істотної різниці, але при цьому спостерігається зниження тривалості періоду індукції, який становить 5 хв.

На основі кривих поглинання кисню розраховано максимальну швидкість окиснення плівкових зразків композитів (V_{\max}) (рис. 3). З рисунка видно, що композити, отримані з використанням ЕтОН і МЕК при проведенні золь-гель процесу, незалежно від кількості води, взятої для гідролізу ТБТ, мають близькі значення V_{\max} , майже втричі нижчі за цей параметр для епоксидного полімеру.

Поява періоду індукції та зменшення швидкості поглинання кисню при використанні титаноксидного наповнювача свідчить про здатність останнього інгібувати процес окиснення. Відомо, що сполуки металів змінної валентності, зокрема оксиди, можуть не тільки розкладати гідропероксиди з утворенням молекулярних продуктів, а й обривати ланцюги окиснення, взаємодіючи з радикалами [18, 19]. У результаті зменшується концентрація радикалів, здатних продовжувати процес термоокисної деструкції полімерної сітки. При

цьому інгібувальна дія сполук металів визначається певним оточенням атома металу, зокрема наявністю ОН-груп [18], наявності яких не можна уникнути у випадку частинок TiO_2 , отриманих за золь-гель технологією [11].

Висновки.

Золь-гель методом отримано прозорі епоксидно-титанові композити катіонної полімеризації з вмістом 1–3 % мас. діоксиду титану. Встановлено, що тип розчинника, підбраного для проведення синтезу, істотно впливає на густину зшивання полімерної матриці композитів внаслідок можливості перебігу бічних процесів за наявності каталізатора полімеризації – комплексу трифториду бору з бензиламіном. Показано, що температура склування композитів збільшується, а вихід золь-фракції зменшується при використанні як розчинника для проведення золь-гель синтезу метилетилкетону порівняно із застосуванням тетрагідрофурану або етанолу. Підвищення концентрації діоксиду титану спричиняє зниження температури склування композитів. Незважаючи на зниження густини зшивання, термостабільність композитів із вмістом 1 % мас. оксиду титану, отриманих при використанні як розчинників етанолу та метилетилкетону, перебуває на рівні немодифікованого епоксидного полімеру, причому ці композити характеризуються більшою стійкістю до високотемпературного окиснення.

Література

1. Мошников В.А., Тауров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. Золь-гель технология микро- и нанокompозитов: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Лань, 2013. – 304 с.
2. Бариляк А.Я., Бесага Х.С., Бобицький Я.В., Вахула Я.І. Нанопотокаталізатори на основі титану (IV) оксиду: синтез та властивості (Огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – **10**, №3. – С. 515-523.
3. Merad L., Benyoucef B., Abadie M.J.M., Charles J.P. Characterization and mechanical properties of epoxy resin reinforced with TiO_2 nanoparticles // Experimental Techniques. – 2014. – **38**, N1. – P. 59-66.
4. Wazzan A.A., Al-Turaif H.A., Abdelkader A.F. Influence of submicron TiO_2 particles on the mechanical properties and fracture characteristics of cured epoxy resin // Polym. Plast. Technol. Eng. – 2006. – **45**, N10. – P. 1155-1161.
5. Liu B-T., Tang Sh-J., Yu Y-Y., Lin S-H. High-refractive-index polymer/inorganic hybrid films containing high TiO_2 contents // Colloids Surf. Part A. – 2011. – **377**, N1-3. – P. 138-143.
6. Chau J.L.H., Lin Y-M., Li A-K., Su W-F., Chang K-Sh., Hsu S.L-Ch., Li T-L. Transparent high refractive index nanocomposite thin films // Mater. Lett. – 2007. – **61**, N14-15. – P. 2908-2910.
7. Tao P., Li Y., Rungta A., Viswanath A., Gao J., Benicewicz B.C., Siegel R.W., Schadler L.S. TiO_2 nanocomposites with high refractive index and transparency // J. Mater. Chem. – 2011. – **21**. – P. 18623-18629.
8. 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. – **62**, N19. – P. 3416-3418.
9. Ghosh P., Pathak A., Goyat M., Halder S. J. Influence of nanoparticle weight fraction on morphology and thermal properties of epoxy/ TiO_2 nanocomposite // Reinf. Plast. Compos. – 2012. – **31**, N17. – P. 1180-1188.
10. Schubert U. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing / U. Schubert // J. Mater. Sci. – 2005. – **15**, N11. – P. 3701-3715.
11. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. – Academic Press, Inc., 1990. – 912 p.
12. Bondioli F., D'Arcchio 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. – **122**, N3. – P. 1792-1799.
13. Doeuff S., Henry M., Sanchez C., Livage J. Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid // J. Non-Cryst. Solids. – 1987. – **89**, N1-2. – P. 206-216.
14. Гриневиц Т.В., Мешков С.В., Соловьянов А.А. Полимеризация эпихлоргидрина под действием $\text{BF}_3 \cdot \text{TГФ}$ в присутствии диолов // Высокомолекулярное соединение. Сер. Б. – 1995. – **37**, №3. – С. 554-557.
15. Francis A.U., Venkatachalam S., Kanakavel M., Ravindran P.V., Ninan K.N. Structural characterization of

hydroxyl terminated polyepichlorohydrin obtained using boron trifluoride etherate and stannic chloride as initiators // Eur. Polym. J. – 2003. – **39**, №4. – P. 831-841.

16. Леонова Н.Г., Михальчук В.М., Бровко О.О. Динамічні механічні властивості й структура епоксидно-полісілоксанових композитів катіонної полімеризації // Полімер. журн. – 2014. – **36**, №1. – С. 15-22.

17. Wu Q., Li L., Yu Y., Tang X. The linear relations and living feature in cationic ring-opening copolymerization

of epoxy/THF system // Colloid. Polym. Sci. – 2008. – **286**, N6-7. – P. 761-767.

18. Mikhailovskii 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. – **17**, N3. – P. 258-266.

19. Osawa Z. Role of metals and metal-deactivators in polymer degradation // Polym. Degrad. Stab. – 1988. – **20**, N3-4. – P. 203-236.

Надійшла до редакції 27 липня 2015 р.

Эпоксидно-титановые композиты катионной полимеризации: условия синтеза и свойства

С.В. Жильцова, В.М. Михальчук, Н.Г. Леонова, Р.И. Лыга, К.А. Волянюк

Донецкий национальный университет
24, ул. Университетская, Донецк, 83001, Украина

Золь-гель методом получены прозрачные эпоксидно-титановые композиты катионной полимеризации с содержанием 1–3 % мас. диоксида титана (TiO₂). Золи TiO₂ сформированы на основе тетрабутоксид титана с использованием в качестве растворителей этанола, тетрагидрофурана или метилэтилкетона. Установлено, что с повышением содержания TiO₂ снижается плотность сшивания композитов. Наибольшую температуру стеклования и низкий выход золь-фракции имеют композиты, полученные с использованием метилэтилкетона. Показано, что процесс высокотемпературного окисления композитов начинается после завершения периода индукции и проходит с меньшей скоростью по сравнению с полимером.

Ключевые слова: золь-гель метод, диоксид титана, эпоксидная смола, катионная полимеризация, композит.

Epoxy-titania composites of cationic polymerization: synthesis conditions and properties

S.V. Zhil'tsova, V.M. Mikhal'chuk, N.G. Leonova, R.I. Lyga, K.A. Volyanyuk

Donetsk National University
24, Universitetskaya str., Donetsk, 83001, Ukraine

Sol-gel method was used to prepare transparent epoxy-titania composites by cationic polymerization with TiO₂ content 1–3 % wt. Titania sols were based on titanium tetrabutoxide using ethanol, tetrahydrofuran or methylethylketone as a solvent. It was found that with titania content increase the composites' crosslink density decreases. The highest glass transition temperature and the lowest sol-fraction yield possessed the composites obtained with the use of methylethylketone. It was shown that the process of high-temperature oxidation of the composites began after the induction period and proceeded with lower rate.

Key words: sol-gel method, titania, epoxy resin, cationic polymerization, composite.