

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ и АЛКОКСИДА ТИТАНА НА СВОЙСТВА И МЕЗОСТРУКТУРУ ЭПОКСИДНО-ТИТАНАТНЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИЦИЙ

Глебова И.Б.¹, Шилова О.А.² Email: Glebova1153@scientifictext.ru

¹Глебова Ирина Борисовна – младший научный сотрудник,
лаборатория строения и свойств стекла;

²Шилова Ольга Алексеевна – доктор химических наук, профессор, заведующая лабораторией,
лаборатория неорганического синтеза,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкого Российской Академии наук,
кафедра химии, физики и биологии наноразмерного состояния,
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),
кафедра наноматериалов и нанотехнологии для электроники,
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,
г. Санкт-Петербург

Аннотация: методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) исследованы состав и мезоструктура эпоксидно-титанатных нанокмпозитов, полученных золь-гель методом при разном массовом соотношении тетрабутоксититана (ТБТ) и эпоксидной смолы (ЭП): 10, 33, 50, 60, 70 100 (в масс. %), при неизменной концентрации других компонентов золь. Установлено, что при соотношениях ТБТ : ЭП, равных 10:90 и 33:67 масс. % наблюдается образование плотных поверхностных фрактальных кластеров, что приводит к упрочнению структуры нанокмпозитов. При этом сильно замедляется процесс формирования структурной сетки гибридного нанокмпозита по сравнению с формированием структурной сетки в зольях на основе как ТБТ, так и ЭП. Золь-гель композиции с равным соотношением ТБТ и ЭП (50 : 50 масс. %) оказались наиболее оптимальными по времени отверждения в сравнении как с медленно отверждающимися эпоксидными композициями, так и с зольями на основе ТБТ. Во всех эпоксидно-титанатных кмпозитах обнаружены области неоднородности ~13-15 Å. Можно предположить, что это – зародыши кристаллизации частиц TiO₂.

Ключевые слова: золь-гель метод, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей, эпоксидно-титанатные нанокмпозиты, фрактальная структура.

THE EFFECT OF THE EPOXY RESIN AND TITANIUM ALCOXIDE RATIO ON THE PROPERTY AND MESOSTRUCTURE OF EPOXY-TITANATE SOL-GEL DERIVED COMPOSITIONS

Glebova I.B.¹, Shilova O.A.²

¹Glebova Irina Borisovna - Junior Researcher,
LABORATORY OF THE STRAW AND GLASS STACK;

²Shilova Olga Alekseevna - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Laboratory,
LABORATORY OF THE NONORGANIC SYNTHESIS,

FEDERAL STATE BUDGETARY INSTITUTION OF SCIENCE OF THE ORDER OF THE RED BANNER OF LABOR
INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY, RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, PHYSICS AND BIOLOGY OF NANOMETER STATE,
ST. PETERSBURG STATE INSTITUTE OF TECHNOLOGY (TECHNICAL UNIVERSITY),
DEPARTMENT OF NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY FOR ELECTRONICS,
ST. PETERSBURG ELECTROTECHNICAL UNIVERSITY "LETI",
ST. PETERSBURG

Abstract: composition and mesostructure of epoxy-titanate nanocomposites prepared by the sol-gel technology with a different weight ratio of tetrabutoxytitanium (TBT) and epoxy resin (EP): 10, 33, 50, 60, 70 100, in wt. % (while as the concentration of other components of sols was constant) were investigated by small-angle X-ray scattering (SAXS) and thermal analysis methods. The dense surface fractal clusters is observed at ratios of TBT: EP equal to 10:90 and 33:67 wt. %. It leads to the strengthening of the structure of nanocomposites. However, in this case, the process of formation of the hybrid nanocomposites structural network was greatly slowed down compared to the formation of a structural network in sols based only on TBT. Sol-gel compositions with an equal ratio of TBT and EP (50 : 50 wt. %) were the most optimal in relation to the curing time in comparison with both slowly cured epoxy compositions and TBT derived sols. The heterogeneity areas of in size of ~ 13–15 Å were found in all epoxy-titanate composites. It can be assumed that these are crystallization nuclei of TiO₂ particles.

Keywords: *sol-gel technology, small angle X-ray scattering (SAXS), epoxy-titanate nanocomposites, fractal structure.*

УДК 54.022

Эпоксидно-титанатные нанокompозитные успешно получают золь-гель методом [1]. Благодаря сочетанию полезных свойств эпоксидной и титанатной составляющих, они используются в оптике, микроэлектронике, для защиты материалов от коррозии и биодеструкции [1-5].

Золь-гель процесс является чрезвычайно чувствительным к выбору и концентрации компонентов золя, последовательности их смешения, условиям проведения золь-гель синтеза (температуре, методам гомогенизации и др.). Для направленного синтеза гибридных органо-неорганических материалов с заданными свойствами необходимо изучать структуру нанокompозитов в зависимости от условий золь-гель синтеза. В этой связи большой интерес представляет исследование особенностей структурообразования эпоксидно-титанатных нанокompозитов при различном соотношении основных пленкообразователей – эпоксидной смолы и алкоксида титана.

Одним из методов исследования мезоструктуры эпоксидно-неорганических композитов является (SAXS). Этот метод успешно использовался авторами [6-9] для изучения структуры эпоксидно-силоксановых нанокompозитов. Подобных исследований в отношении эпоксидно-титанатных композиций известно существенно меньше [10, 11].

Для синтеза эпоксидно-титанатных композиций были использованы эпоксидная смола (ЭП) марки EPONEX 1510 – гидрированный аналог широко распространенной смолы ЭД 20. В качестве алкоксида титана использовался тетрабутоксититан (ТБТ). В качестве сшивающего агента использовался катионный отвердитель BF_3 , а в качестве катализаторов гидролиза ТБТ – азотная или уксусная кислоты.

Методами малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) были исследованы нанокompозиты с разным содержанием ТБТ по отношению к ЭП: 10, 33, 50, 60, 70 100 (в масс. %) при постоянстве состава других компонентов золя. Структуры полученных нанокompозитов исследовались на малоугловой рентгеновской установке с использованием CuK_α излучения. Интенсивность SAXS измерялось при углах рассеяния от $7'$ до $400'$ - $500'$.

Кривые интенсивности малоуглового рассеяния эпоксидно-титанатных композитов в двойном логарифмическом масштабе можно условно разделить на три сильно различающихся области.

Для золь-гель композитов с высокой концентрацией ТБТ (50 и 60 масс. % ТБТ) характерна достаточно протяженная средняя область с границей в пределах q от $\sim(0.015-0.04) \text{ \AA}^{-1}$ и до $\sim 0.26 \text{ \AA}^{-1}$. Она отличается незначительным изменением интенсивности рассеяния от q . Подобная область практически отсутствует на кривых рассеяния нанокompозитов других составов. Это свидетельствует об отсутствии флуктуаций и относительной гомогенности структуры эпоксидно-титанатных нанокompозитов с соотношением ЭП : ТБТ = (50 : 50 и 40 : 60) масс. % на этом масштабном уровне.

Характер кривых рассеяния в диапазоне $q < 0.015-0.04 \text{ \AA}^{-1}$ очень сильно зависит от состава эпоксидно-титанатных нанокompозитов. Для композитов с меньшей концентрацией ТБТ (10 и 33 масс. %) наблюдается ярко выраженная фрактальная структура. Для нанокompозитов, содержащих 50 масс. % ТБТ, характерно слабое рассеяние, фрактальная структура на этом масштабном уровне для них не обнаруживается. Для эпоксидно-титанатных нанокompозитов, полученных из зольей с концентрацией ТБТ 60 масс. % наблюдается появление широкого максимума интенсивности. Подобный максимум четко выражен для нанокompозита без ЭП и свидетельствует о появлении периодической структуры ближнего порядка. В этом случае можно предположить, что уже при концентрации 60 масс. % алкоксида титана (ТБТ) в гибридных золях также как и в золях только на основе алкоксидов титана начинают формироваться зародыши кристаллизации диоксида титана.

Третья область для эпоксидно-титанатных нанокompозитов всех составов характеризуется резким спадом интенсивности рассеяния рентгеновских лучей по степенному закону q^{-n} , что позволяет предположить рассеяние на системах со структурой, содержащей в себе поверхностно-фрактальные кластеры. Оценка нижней границы самоподобия поверхностно-фрактальных кластеров не представляются возможными, так как присутствует вклад широко углового рассеяния.

Анализ фрактальной размерности образовавшихся фрактальных агрегатов позволяет заключить, что при меньшем содержании ТБТ (10 и 33 масс.%) наблюдается образование плотных поверхностных фрактальных кластеров, что будет способствовать упрочнению структуры нанокompозитов. При увеличении концентрации ТБТ до 50-60 масс. % уменьшается плотность и размер фрактальных кластеров. По-видимому, это позволяет значительно быстрее формироваться сетке гибридных нанокompозитов. Феноменологические наблюдения подтверждают, что скорость формирования эпоксидно-титанатных нанокompозитов возрастает по мере увеличения концентрации ТБТ.

Анализ кривых SAXS показал, что в эпоксидно-титанатных нанокompозитах присутствуют области неоднородности $\sim 13-15 \text{ \AA}$, которые в первом приближении можно охарактеризовать, как образованные сферическими частицами с постоянной плотностью (эффективный размер). Небольшие размеры этих

рассеивающих областей определяют низкий уровень рассеяния и, как следствие, прозрачность полученных нанокompозитов, что важно для их применения в оптике.

Список литературы / References

1. Functional Polymer Coatings: Principles, Methods, and Applications, Limin Wu, Jamil Baghdachi, Eds., Publ. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2015. 368 p.
2. *Rubab Zakya, Afzal Adeel, M. Siddiqi Humaira, Saeed Shaukat.* Preparation, Characterization, and Enhanced Thermal and Mechanical Properties of Epoxy-Titania Composites, Hindawi Publ. Co, Sci. World J. 2014, Article ID 515739. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/515739/> (дата обращения: 26.12.2018).
3. *Li Shing Chou, Chun-Ting Tung, Yu-Ming Lin, Ai-Kang Li,* Preparation and optical properties of titania/epoxy nanocomposite coatings, Mater. Lett. 2008 62 (19). Pp. 3416-3418. DOI: 10.1016/j.matlet.2008.02.058/ (дата обращения: 26.12.2018).
4. *Chun-Chang Wu and Steve Lien-Chung Hsu.,* Preparation of Epoxy/Silica and Epoxy/Titania Hybrid Resists via a Sol-Gel Process for Nanoimprint Lithography, J. Phys. Chem. C, 2010 114 (5). Pp. 2179–2183. DOI: 10.1021/jp908141.
5. *Anujit Ghosalab, Sharif Ahmad,* High performance anti-corrosive epoxy-titania hybrid nanocomposite coatings, New J. Chem., 2017 41. Pp. 4599-4610. Doi: 10.1039/C6NJ03906E.
6. *Matejka L. at al.* Formation of silica/epoxy hybrid network polymers // J. Non-Cryst Solids, 2003. 315 (1-2). Pp. 97-205.
7. *Steven R. Davis I, Adrian R., Alan Atkinson.* Formation of silica/epoxy hybrid network polymers, J. Non-Crystal. Solids 2003 315. Pp. 197–205.
8. *Matejka L. at al.* Epoxy-silica hybrid materials synthesized via sol-gel process, Composite Interfaces 2005 118 (-9), pp. 631-641.
9. *Хамова Т.В., Шилова О.А., Копица Г.П., Angelov В., Жигунов А.* Влияние биоцидных добавок на мезоструктуру эпоксидносилоксановых биоактивных покрытий, Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2015. 12. С. 5–15.
10. *Matejka L. at al.* Properties and microstructures of epoxy resin/TiO₂ and SiO₂ hybrids, Polym. Int. 2005 54 (2). Pp. 354-361.
11. *Glebova Irina B. and Ugolkov Valery L.* SAXS and WAXS investigations and thermal analysis of structural transformation of Pplyorganosiloxane and of the systems of polyorganosiloxane – silicate and polyorganosiloxane – oxide within the temperature range from 20°C to 600°C, Smart Nanocomposites, 2017. 8 (1). Pp. 33-41.