

УДК 544.77: 541.64

DOI: 10.34759/vst-2021-2-224-237

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ И НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА (IV): ПОЛУЧЕНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Букичев Ю.С.^{1*}, Богданова Л.М.^{1**}, Спирин М.Г.^{1***},
Шершнев В.А.^{1,2****}, Шилов Г.В.^{1*****}, Джардималиева Г.И.^{1*****}

¹ *Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН),
проспект академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия*

² *Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (МГТУ им. Н.Э. Баумана),
2-я Бауманская ул., 5, Москва, 105005, Россия*

* e-mail: uresbuki4eff@yandex.ru

** e-mail: bogda@icp.ac.ru

*** e-mail: max2004@icp.ac.ru

**** e-mail: femtos@mail.ru, shershnev@bmstu.ru

***** e-mail: genshil@icp.ac.ru

***** e-mail: dzhardim@icp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 17.05.2021

Эпоксидные нанокомпозиты в виде плёнок толщиной 80–100 мкм синтезированы отверждением смеси эпоксидного олигомера ЭД-20, 4,4'-диаминодифенилметана в качестве отвердителя и наночастиц (НЧ) диоксида титана (IV) (н-TiO₂). Фазовый состав, строение и микроструктура полученных нанокомпозитов изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии ультрафиолетовой и видимой области (УФ-вид). Методом СЭМ показано увеличение размеров наночастиц TiO₂ в процессе отверждения и их влияние на кинетику отверждения и структуру образующегося нанокомпозита TiO₂/ЭП. Исследована кинетика фотоактивности нанокомпозита TiO₂/ЭП (0.5 масс. % н-TiO₂) при УФ облучении полимерного нанокомпозита в стеклообразном состоянии.

Ключевые слова: эпоксидная смола, нанокомпозит, наночастицы TiO₂, отверждение, фотооблучение, фотокатализ.

Введение

В современном мире требования к материалам, используемым в разных областях жизни, неизменно растут, что приводит к усиленным поискам новых, в том числе и композиционных, материалов, обладающих функциональными свойствами (радиационнозащитными [1], магнитными [2] и т.д.). Одним из путей получения подобных материалов является введение неорганических наночастиц в органические полимеры, что представляет большой интерес благодаря возможности создания гибридных наноконпозиционных материалов с улучшенными свойствами, такими, как термическая и химическая стойкость, огнестойкость, пониженная газопроницаемость и др.

Композиционные материалы на основе эпоксидных матриц нашли широкое применение в авиационной и ракетно-космической промышленности [3]. Использование композиционных материалов позволяет снизить массу конструкции и, соответственно увеличить массу полезной нагрузки и уменьшить выбросы CO₂. Кроме того, эпоксидные полимеры позволяют продлить срок службы металлических конструкций в виде антикоррозионных покрытий и клеев, дополняя или заменяя конструкции из металла. К примеру, современная тенденция поиска возможности использовать электрическую тягу на самолетах требует минимальной массы летательного аппарата при неизменной прочности конструкции, для чего успешно применяют композиционные материалы с эпоксидной матрицей.

Среди неорганических наполнителей полимерных материалов внимание привлекает диоксид титана (IV) (TiO₂). Это соединение нашло широкое применение в повседневной жизни — в качестве наполнителя в фармацевтической промышленности, производстве солнцезащитных кремов в косметической промышленности; относительно дешевого и нетоксичного пищевого пигмента E171 [4]. Уникальное свойство диоксида титана — фотокаталитическая активность — широко применяется для разложения органических загрязнителей в водной или газовой среде, оказывающих нега-

тивное влияние на здоровье человека и окружающую среду. В основе фотокаталитического действия TiO₂ лежит процесс обратимого одноэлектронного перехода из валентной зоны в зону проводимости в результате поглощения кванта ультрафиолетового излучения. Образованная электрон-дырочная пара обладает сильными окислительно-восстановительными свойствами и может вступать в реакцию с молекулами, находящимися вблизи или на поверхности частицы диоксида титана, образуя свободные радикалы, активные формы кислорода, перекиси водорода и т.д. Исследования показывают, что путем фотокаталитического окисления возможно разложить органические соединения до неорганических веществ [5–8]. Эффективность фотоактивности зависит от дисперсности: наночастицы TiO₂ обладают более высоким фотокаталитическим эффектом, чем микрочастицы [9].

Благодаря набору уникальных свойств, наряду с низкой стоимостью, область применения наночастиц TiO₂ широка: фотокатализаторы для разложения органических соединений [10–12], анодные материалы [13], самоочищающиеся материалы и покрытия [14], антибактериальные упаковки [15] и др. Важно при этом отметить, что индукция бактерицидной активности за счет фотокатализа достигается воздействием даже мягкого ультрафиолета (~ 360 нм) и является более эффективным способом очистки, чем применяемый в медицине жесткий ультрафиолет для поверхностной стерилизации при помощи кварцевых ламп [16].

Цель проведенной работы – синтез эпоксидных наноконпозитов поликонденсационного типа с наночастицами диоксида титана (IV) и исследование взаимного влияния н-TiO₂ и стеклообразного состояния эпоксидной матрицы на структуру и фотоактивность наноконпозита TiO₂/ЭП.

Исходные вещества и реагенты

Эпоксидиановая смола ЭД-20 (рис. 1) — Россия, ГОСТ 10587-84, содержание эпоксидных групп 22.6 масс. %, что соответствует молекуляр-

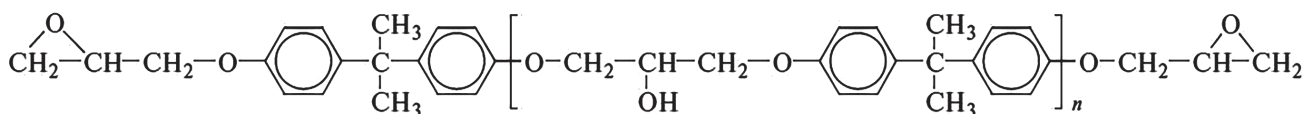


Рис. 1. Структурная формула эпоксидиановой смолы ЭД-20

ной массе 385, по данным гель-проникающей хроматографии содержит 77% диглицидилового эфира бисфенола А и 23% — олигомерных продуктов.

4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ) Sigma-Aldrich (рис. 2) — использовался без дополнительной очистки ($M_M = 198$ г/моль).

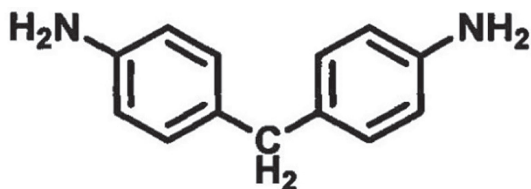


Рис. 2. Структурная формула 4,4'-диаминодифенилметана

Наночастицы TiO_2 получены в Институте проблем химической физики РАН на установке собственной разработки плазмохимическим методом [17]. Состав полученного порошка: анатаз — 75%, рутил — 25%. Удельная поверхность — 33,0 м²/г. Средний диаметр частиц составил 46 нм.

Синтез эпоксидного нанокompозита $TiO_2/ЭП$

Подготовленную при эквивалентном соотношении эпоксидных и аминных групп смесь ЭД-20 и ДДМ нагревали при интенсивном перемешивании до растворения ДДМ и откачивали при слабом вакууме для удаления пузырьков воздуха. После добавления наночастиц TiO_2 (0,5—4,0 масс. %) реакцию подвергали ультразвуковой обработке в течение 40 мин в ультразвуковой ванне Sonorex Digital 10p на максимальной мощности при частоте 35 кГц с использованием функции дегазирования. Приготовленную смесь заливали между стёклами, предварительно обработанными антиадгезивом, и помещали в специальные металлические формы для отверждения. Толщину плёнок задавали равной толщине прокладки между стёклами. Отверждение проводили в термошкафу Binder E28 по ступенчатому температурному режиму 90 °С — 3 ч и 160 °С — 3 ч. Полученные пленочные образцы имеют серо-голубой оттенок.

Методы исследования

Кинетику отверждения ЭД-20 в присутствии н- TiO_2 исследовали с помощью прибора Mettler Toledo Star System — измерительного комплекса с функцией дифференциальной сканирующей калориметрии.

Инфракрасная спектроскопия плёнок нанокompозитов $TiO_2/ЭП$ и отвержденной ЭД-20 производилась на приборе ИК-фурье-спектрометре Bruker ALPNA с модулем для нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры порошка н- TiO_2 регистрировали в виде таблеток с KBr. Для управления прибором и обработки спектров использовали программное обеспечение OPUS.

Для микроструктурных исследований использовали снимки автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа Zeiss SUPRA 25 с напылением плёнок углеродом.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре «ДРОН-УМ-2». Размер частиц рассчитывали на основе уширения линий в спектре по уравнению Шеррера:

$$d = k\lambda / (\beta \cos \theta),$$

где d — средний размер доменов (кристаллитов); k — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), составляющий ~0,9; β — ширина рефлекса на половине максимальной интенсивности; λ — длина волны рентгеновского излучения; θ — угол дифракции.

Для исследования кинетики проявления (возникновения) фотокаталитической активности образцы эпоксидных плёнок, содержащие 0,6 масс. % н- TiO_2 , облучали с помощью лампы ДРТ-400 в диапазоне длин волн $\lambda = 240 \div 320$ нм в течение 2, 4 и 6 ч, после чего снимали спектры поглощения в интервале длин волн 200—800 нм. Для спектроскопии использовался UV-vis спектрофотометр SHIMADZU (Япония), а для анализа полученных данных использовалось программное обеспечение OriginLab.

Результаты и их обсуждение

Нанокompозиты $TiO_2/ЭП$ были получены методом *ex situ* путем отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 в присутствии отвердителя 4,4'-ДДМ с добавлением наночастиц TiO_2 (с предварительным ультразвуковым диспергированием и вакуумированием) по ступенчатому режиму: 90 °С в течение 3 ч, затем 160 °С в течение 3 ч. Схема реакции представлена на рис. 3.

Кинетические особенности реакций поликонденсации с образованием сетчатых полимеров и механизм реакций отверждения подробно исследованы в работах Б.А. Розенберга, В.И. Иржака и др. [18—20].

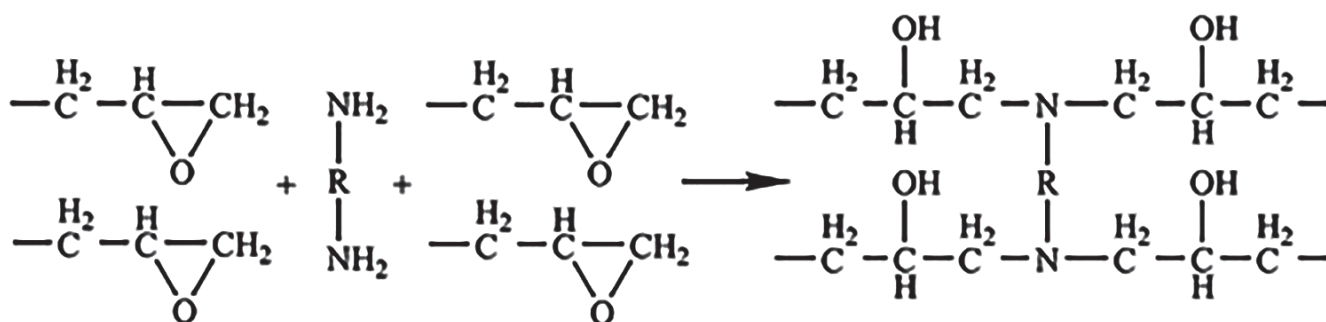


Рис. 3. Схема реакции поликонденсации в ходе отверждения ЭД-20

После отверждения эпоксидной смолы первичными аминами фрагменты пространственной сетки содержат функциональные группы, включающие атомы азота и гидроксильные группы.

В присутствии $n\text{-TiO}_2$ наблюдается некоторое смещение температуры максимума пика тепловыделения на ДСК кривой в сторону более низких

температур (рис. 4). Теплота реакции возрастает и для $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ составляет 119,3 кДж/моль, в отсутствие $n\text{-TiO}_2$ – 98,8 кДж/моль. Присутствующие в отверждаемой смеси $n\text{-TiO}_2$ могут оказывать двойное влияние на кинетику отверждения: наличие гидроксильных групп на их поверхности должны ускорять реакцию отверждения; с дру-

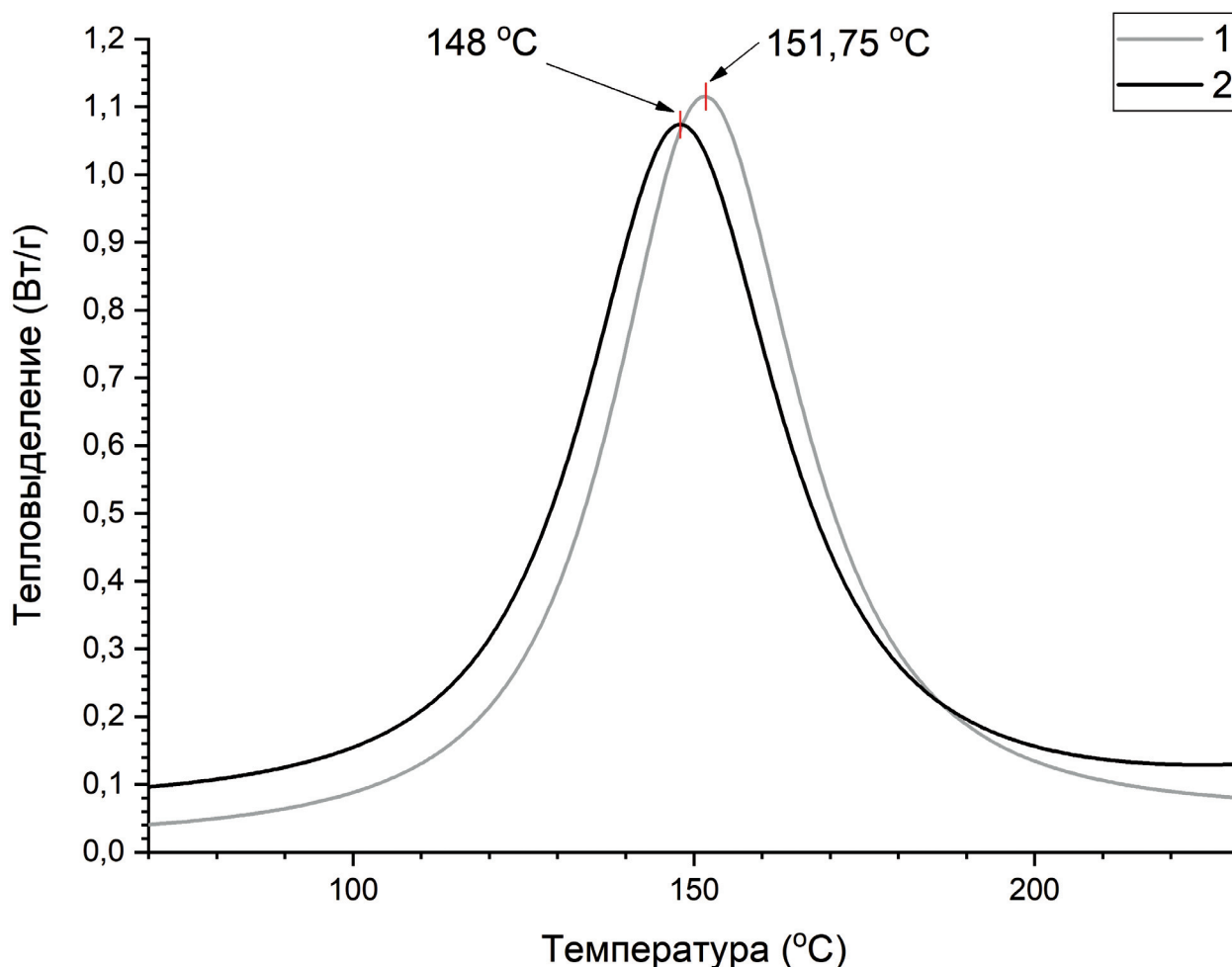


Рис. 4. Кинетика отверждения нанокомпозитов $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$: 1 – 0% $n\text{-TiO}_2$ ($T_{\text{макс}} = 148\text{ }^\circ\text{C}$, 1,07 Вт/г); 2 – 3 масс. % $n\text{-TiO}_2$ ($T_{\text{макс}} = 151,75\text{ }^\circ\text{C}$, 1,11 Вт/г)

гой стороны, гидроксильные группы $n\text{-TiO}_2$ способны образовать межмолекулярные связи с эпоксидной смолой, снижая реакционную способность эпоксидных групп в реакции с ДДМ и встраиваясь в формирующуюся сетку с возможным образованием сложных структур (рис. 5). Следствием этого является увеличение жёсткости сетки, что было показано нами ранее [21]. Эффект, по-видимому, должен зависеть от концентрации $n\text{-TiO}_2$ и требует дополнительного исследования.

ИК-спектры нанокompозита $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ достаточно сложны для интерпретации, поскольку для структуры эпоксидной матрицы наблюдается суперпозиция многих пиков поглощения функциональных и скелетных групп. В спектре отсутствует полоса 650 нм, характерная для исходных $n\text{-TiO}_2$. Наличие $n\text{-TiO}_2$ на ИК-спектре эпоксидного нанокompозита проявляется в виде усиленного поглощения в области $900\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (рис. 7). Согласно литературным данным [23, 24] связь

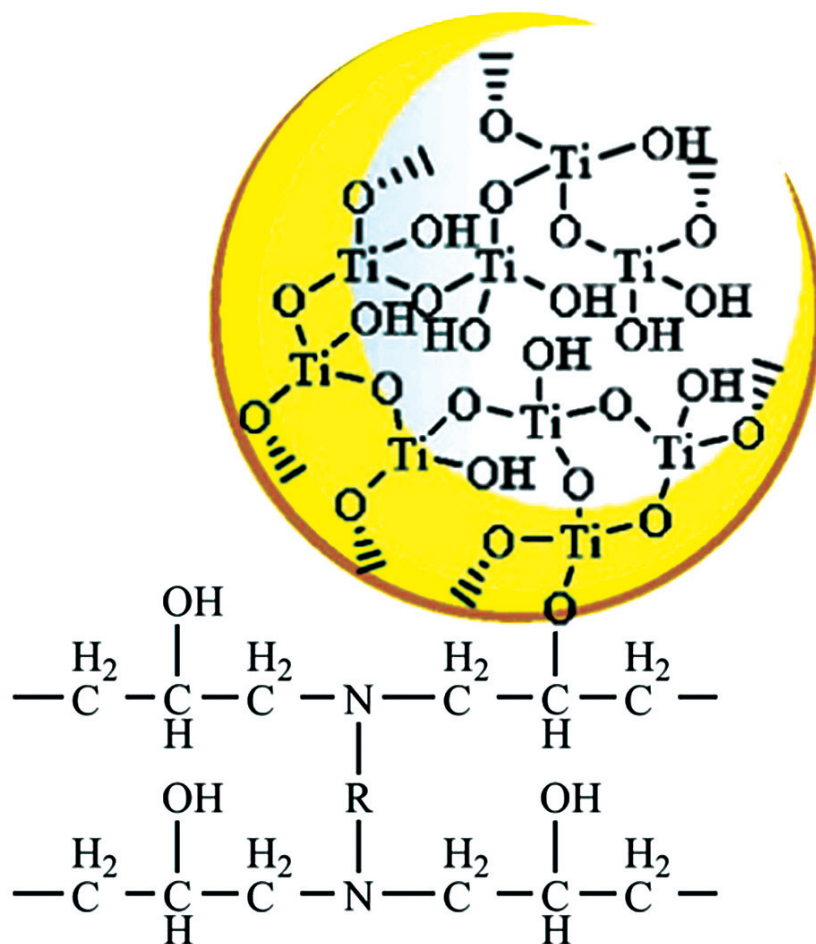


Рис. 5. Предполагаемая схема строения нанокompозита $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$

Взаимодействие наночастиц $n\text{-TiO}_2$ с эпоксидной матрицей подтверждается и данными ИК-спектроскопии. Спектр исходных $n\text{-TiO}_2$ хорошо согласуется с данными литературы [22]: характеристические полосы поглощения $n\text{-TiO}_2$ наблюдаются в области $900\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (рис. 6). Широкий пик в области $3700\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ указывает на наличие групп OH на поверхности наночастиц TiO_2 .

$\text{Ti}\text{--}\text{O}$ проявляется на частоте $\sim 892\text{ см}^{-1}$, а связь $\text{Ti}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$ — в виде пика при 1233 см^{-1} .

При анализе данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что наряду с единичными наночастицами присутствуют и агрегированные частицы (рис. 8). Гистограммы распределения размеров наночастиц свидетельствуют, что в процессе формирования $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ происходит увеличение среднего диаметра частиц от 46 нм

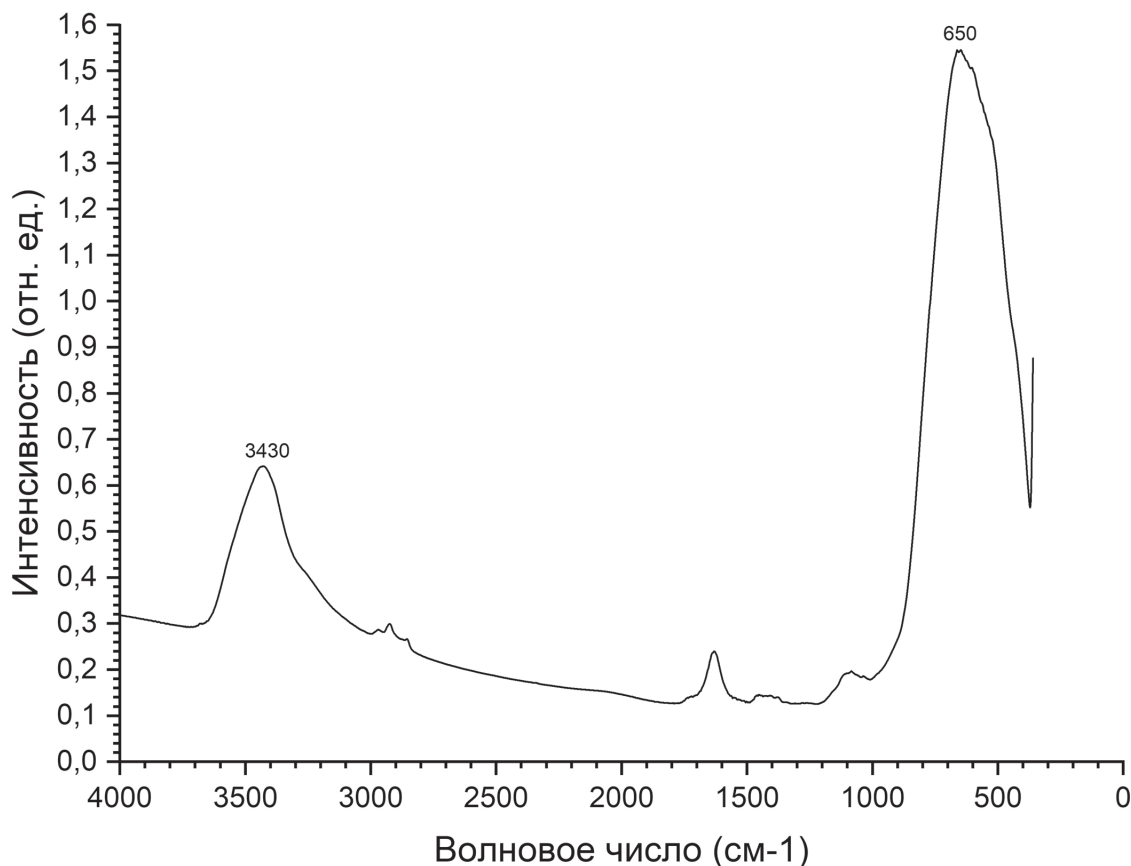


Рис. 6. ИК-спектр порошка n-TiO₂ в таблетке с KBr

в исходном порошке n-TiO₂ до 80 нм даже при относительно малой концентрации нанонаполнителя – 0.5 масс.%. Размеры n-TiO₂ могут увеличиваться в результате процессов агрегации наночастиц.

Фазовый состав исходных n-TiO₂ и нанокompозитов TiO₂/ЭП изучали методом рентгенофазового анализа. Результаты, полученные для n-TiO₂ (рис. 9,а), согласуются с литературными данными [25] и свидетельствуют о присутствии в составе n-TiO₂ двух его полиморфных модификаций с дифракционными рефлексами: для анатаза при 2θ = 25.21, 36.83, 37.69, 38.43, 48.0, 53.73, 54.85, 61.88, 62.46, 68.54, 70.0, 74.77, 75.71, принадлежащих кристаллографическим плоскостям (011), (013), (004), (112), (020), (015), (121), (123), (024), (116), (220), (125), (031), и рутила при 2θ = 27.37, 35.97, 39.09, 41.12, 43.93, 54.17, 56.48, 62.55, 63.88, 65.32, 68.81, 69.57, принадлежащих кристаллографическим плоскостям (110), (101), (200), (111), (120), (211), (220), (002), (130), (221), (301), (112) (анатаз RRUFF ID R060277.9 или ICDD PDF 21-1272, рутил: RRUFF ID R110109.9 или ICDD PDF 21-1276). Исследование нативной пленки от-

вержденной эпоксидной смолы ЭД-20 показало наличие на дифракционной кривой рассеяния двух диффузных максимумов углов 2θ = 16,74 и 21,89 (рис. 9,б). В нанокompозите с содержанием 4.2 масс. % n-TiO₂ наблюдается проявление характеристических рефлексов как TiO₂, так и отвержденной эпоксидной смолы (рис. 9,в). Исходя из полученных данных, по формуле Дебая—Шеррера рассчитан средний размер наночастиц, составивший 45.2 и 139.9 нм при концентрации n-TiO₂, равной 4.2 масс.%. По-видимому, при этой концентрации n-TiO₂ степень агрегации НЧ достаточно высока, и нанокompозит вырождается в микрокомпозит.

Наличие относительно узкого пика при 2θ = 21.89 в области аморфного гало может быть связано с реализацией диффузионного механизма релаксации свободного объема не только в густо сшитых эпоксидных полимерах, но и в нанокompозитах на их основе [26].

Известно, что при УФ-облучении TiO₂ происходит обратимый переход Ti₄₊ ↔ Ti³⁺ с образованием фотокаталитически активного Ti³⁺. Практически важным является возможность использо-

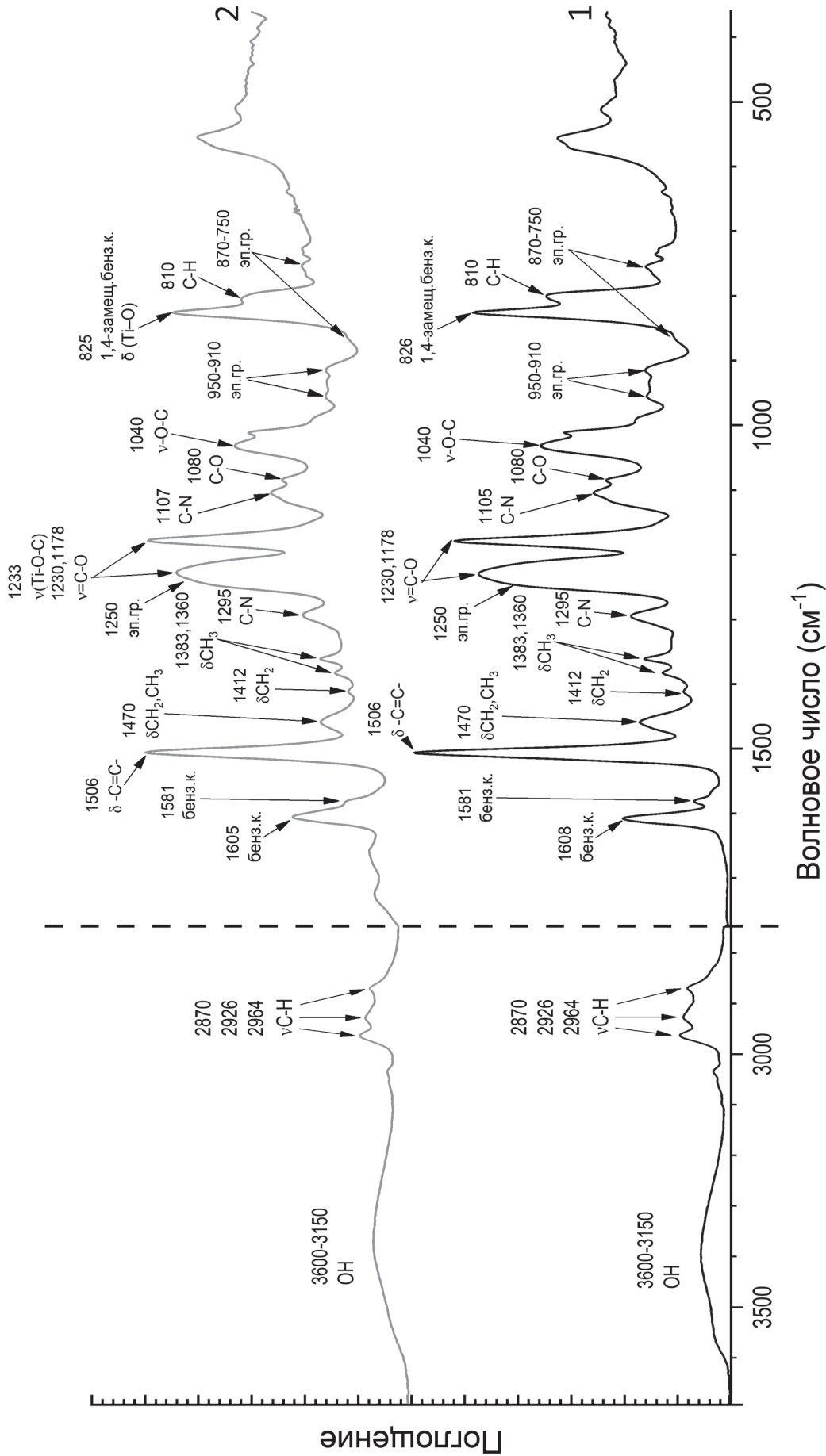


Рис. 7. ИК-спектры отвержденного эпоксидного полимера (1) и нанокompозита TiO₂/ЭП с 3 масс. % TiO₂ (2)

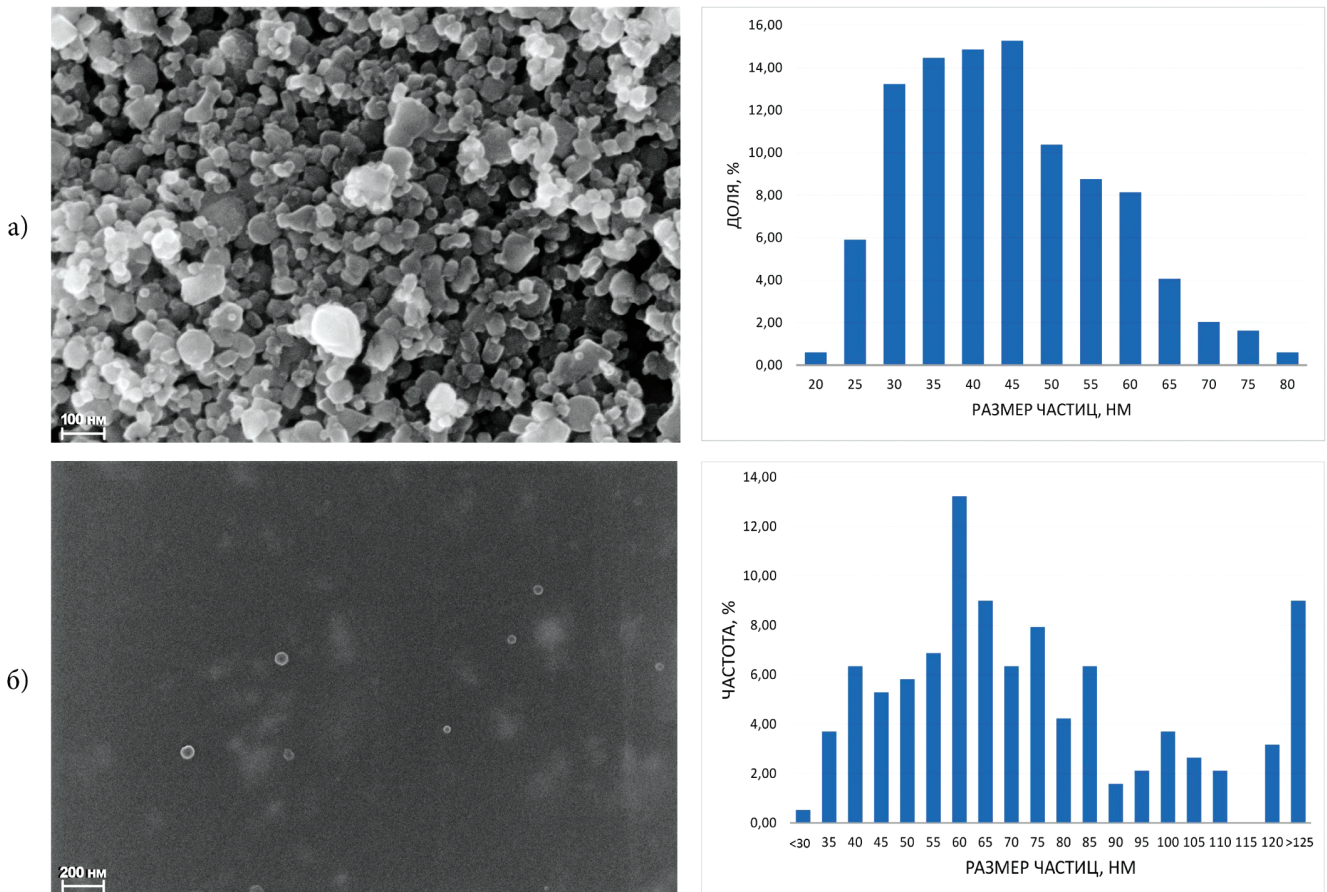


Рис. 8. Изображения сканирующего электронного микроскопа для n-TiO₂ (a) и нанокompозита TiO₂/ЭП с 1 масс. % TiO₂ (б)

вания этой реакции для утилизации эпоксидных полимеров. Поэтому представляет интерес исследование влияния стеклообразного состояния эпоксидной матрицы на кинетику фотокаталитической активности в TiO₂/ЭП. Исследование проводили методом абсорбционной спектрофотометрии. После УФ-облучения в UV-vis спектрах наблюдается появление полосы поглощения в видимой области при λ = 625 нм, характерной для фотокаталитически активного Ti³⁺ в отличие от полосы вблизи 400 нм в области неактивного Ti⁴⁺. Спектры плёнок снимали до и после УФ-облучения в течение 2, 4 и 6 ч. О фотоактивности судили по изменению площадей в области пиков 600—625 нм. Из графика (рис. 10) следует, что предельная активность для эпоксидного нанокompозита, содержащего 0.6 масс. % n-TiO₂, достигается при облучении лампой ДРТ-400 с длиной волны 240—320 нм в течение 6 ч. Стеклообразное состояние эпоксидной матрицы, как и ожидалось, замедляет фотоактивный переход Ti⁴⁺ ↔ Ti³⁺.

Известно, что фотокаталитическую активность n-TiO₂ можно определять количественно методами спектрофотометрии и фотоколориметрии по степени разложения органических веществ, в частности метилоранжа (МО) [27]. Для оценки влияния стеклообразного состояния полимерной матрицы на фотоактивный переход Ti⁴⁺ ↔ Ti³⁺ был поставлен прямой опыт (рис. 11). В одну кювету в раствор метилоранжа (МО), разлагающегося под действием Ti³⁺, помещали взвешенную плёнку с концентрацией n-TiO₂ 0.5 масс. %, в другую кювету в раствор МО помещали такое количество исходного порошка, чтобы концентрация наночастиц в кюветах была одинаковой. Растворы облучали в течение 8 ч. После облучения пробу с порошком центрифугировали и измеряли сравнительную оптическую плотность растворов МО. На основании расчётов площадей в области пика 465—470 нм, соответствующего поглощению МО, сделан вывод о том, что стеклообразное состояние эпоксидной матрицы замедляет фотоактивный переход примерно в пять раз.

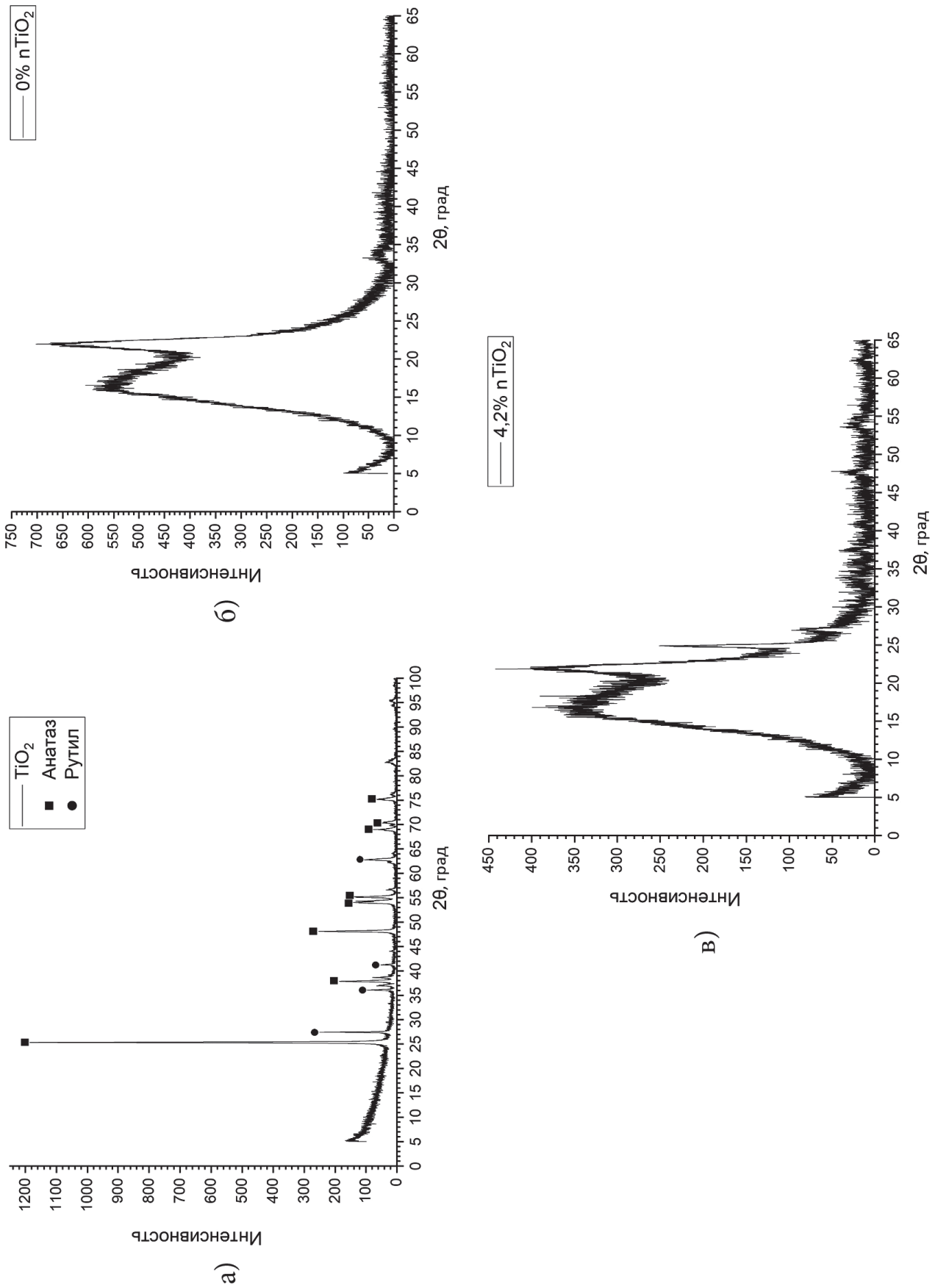


Рис. 9. Результаты РФА: а — наночастиц TiO₂; б — отвержденной эпоксидной смолы; B — TiO₂/ЭП, содержащего 4.2 масс. % НЧ TiO₂

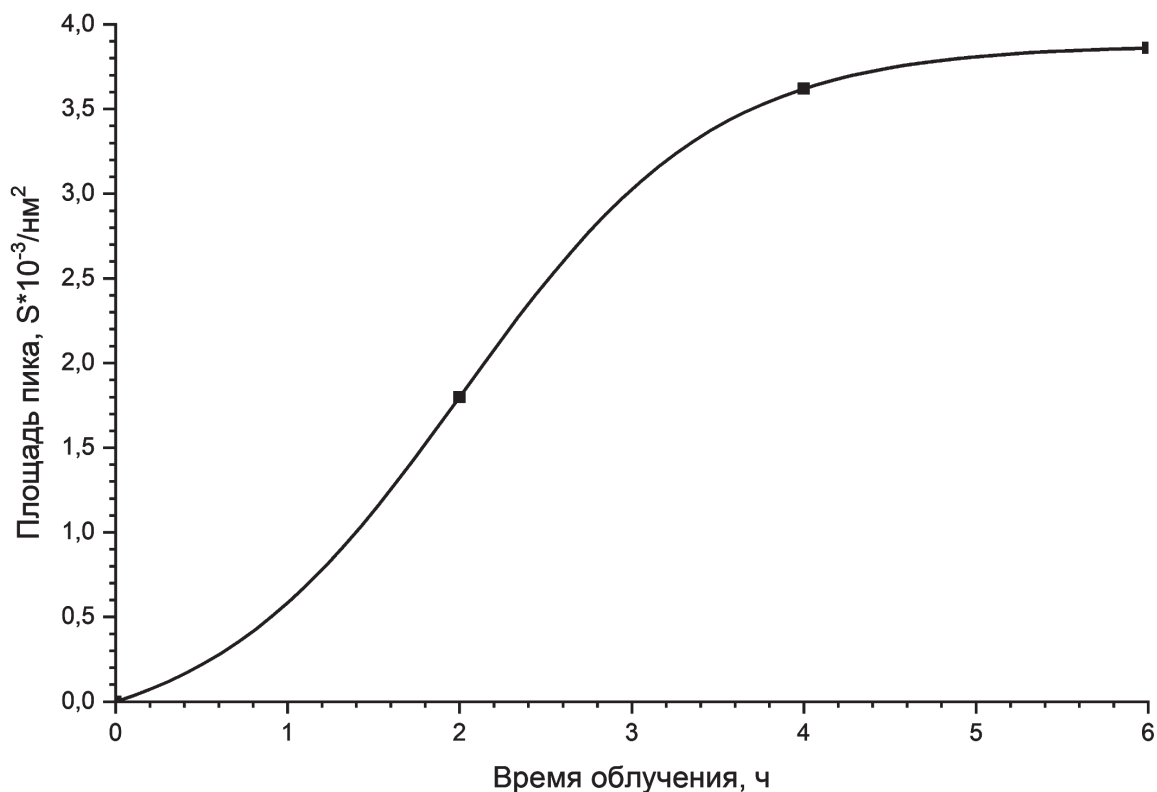


Рис. 10. Зависимость концентрации Ti^{3+} от времени облучения ультрафиолетовым излучением для нанокompозита $\text{TiO}_2/\text{ЭП}$ (площади в области пика 620–625 нм нормированы к 1 г НЧ) с 0,6 масс. % TiO_2

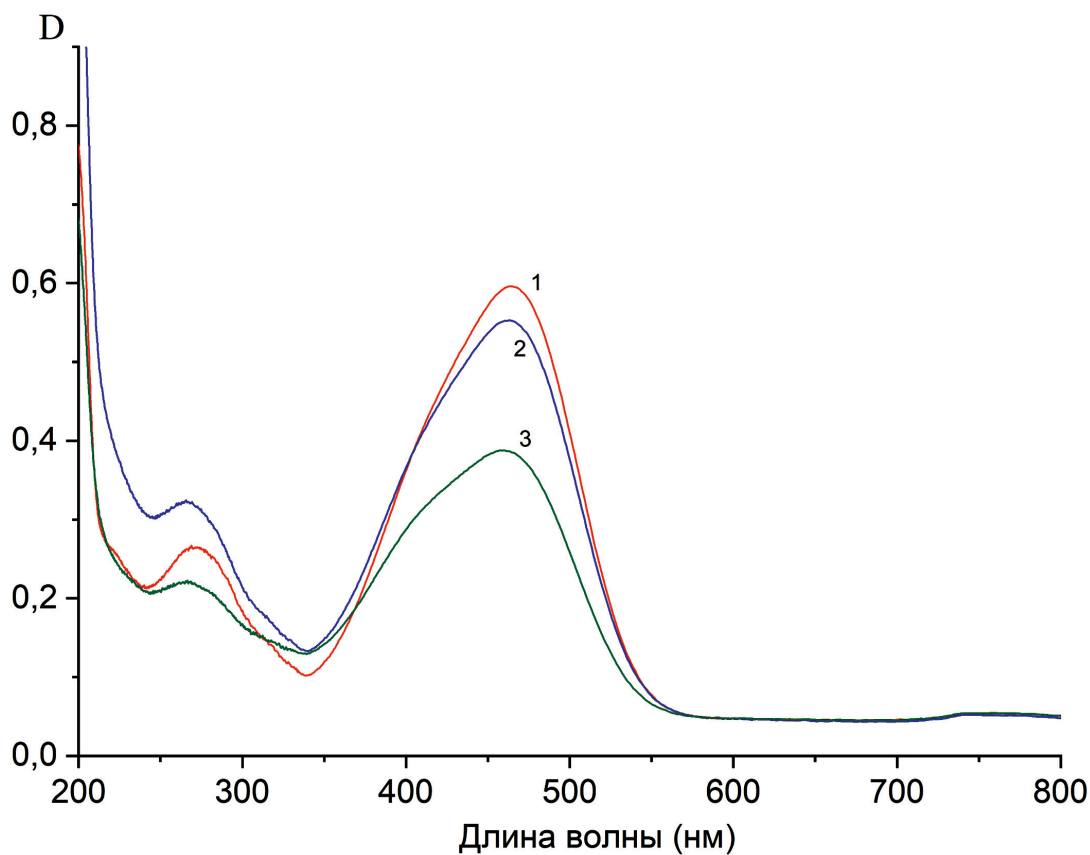


Рис. 11. Оптическая плотность водных растворов МО после облучения в течение 8 часов: 1 – исходный раствор МО; 2 – раствор МО + плёнка; 3 – раствор МО + порошок n- TiO_2

Выводы

Методом *ex situ* синтезированы в виде плёнок толщиной 80–100 мкм эпоксидные нанокомпозиты на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, 4,4'-диаминодифенилметана и наночастиц TiO_2 . Состав, строение и микроструктура полученных нанокомпозитов TiO_2 /ЭП исследованы методами РФА, СЭМ, ИК УФ-вид спектроскопии. В процессе формирования нанокомпозита TiO_2 /ЭП наблюдаются процессы агломерации наночастиц TiO_2 , приводящие к уширению распределения наночастиц по их размеру. Показано, что стеклообразное состояние эпоксидной матрицы замедляет фотоактивный переход $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$ в пять раз.

Данная работа выполнена в соответствии с Государственным заданием, государственный регистрационный номер АААА-А19-119032690060-9 и АААА-А19-119092390076-7 с применением оборудования аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Библиографический список

1. Бычков А.Н., Фетисов Г.П., Кыдралиева К.А., Соколов Е.А., Джардималиева Г.И. Нанокомпозиционные материалы на основе металлосодержащих наночастиц и термопластичных полимерных матриц: получение и свойства // Вестник Московского авиационного института. 2017. Т. 24. № 2. С. 209–222.
2. Айдемир Т., Голубева Н.Д., Шершинева И.Н., Кыдралиева К.А., Джардималиева Г.И. Получение, строение и магнитные свойства нанокомпозитов, получаемых термическим разложением Fe(III)Co(II)-сокристаллизатных комплексов // Вестник Московского авиационного института. 2019. Т. 26. № 2. С. 219–228.
3. Покровский А.М., Чермошенцева А.С. Экспериментальное исследование влияния нанодобавок на свойства композиционных материалов с межслойными дефектами // Вестник Московского авиационного института. 2017. Т. 24. № 3. С. 212–221.
4. Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide // Progress in Solid State Chemistry. 2004. Vol. 32. No. 1–2, pp. 33–177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001
5. Salomatina E.V., Bityurin N.M., Gulenova M.V. et al. Synthesis, structure, and properties of organic–inorganic nanocomposites containing poly(titanium oxide) // Journal of Materials Chemistry C. 2013. Vol. 1. No. 39, pp. 6375–6385. DOI: 10.1039/C3TC30432A
6. Салыхова М.А., Абдуллин И.Ш., Уваев В.В., Кайдриков Р.А. Фотокаталитическое окисление вредных веществ, сорбированных материалом с внедренным диоксидом титана // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18. № 12. С. 101–102.
7. Martins A.C., Cazetta A.L., Pezoti O., et al. Sol-gel synthesis of new TiO_2 /activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline // Ceramics International. 2017. Vol. 43. No. 5, pp. 4411–4418. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.12.088
8. Xiao H., Li J., He B. Anatase-titania templated by nanofibrillated cellulose and photocatalytic degradation for methyl orange // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2017. Vol. 27, pp. 1022–1027. DOI: 10.1007/s10904-017-0550-8
9. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium Dioxide Photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2000. Vol. 1. No. 1, pp. 1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2
10. Khalid N.R., Majid A., Tahir M.B., Niaz N.A., Khali S. Carbonaceous- TiO_2 nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review // Ceramics International. 2017. Vol. 43. No. 17, pp. 14552–14571. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.143
11. Sanwaria A.R., Gopal R., Jain J., et al. Highly Pure Brookite Phase of TiO_2 from Salicylaldehyde Modified Titanium(IV) Isopropoxide: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Applications // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2020. Vol. 30, pp. 1393–1403. DOI: 10.1007/s10904-019-01314-w
12. Humayun M., Raziq F., Khan A., Luo W. Modification strategies of TiO_2 for potential applications in photocatalysis: a critical review // Green Chemistry Letters and Reviews. 2018. Vol. 11. No. 2, pp. 86–102. DOI: 10.1080/17518253.2018.1440324
13. Bella F., Muñoz-García A.B., Colò F., et al. Combined Structural, Chemometric, and Electrochemical Investigation of Vertically Aligned TiO_2 Nanotubes for Na-ion Batteries // ACS Omega. 2018. Vol. 3. No. 7, pp. 8440–8450. DOI: 10.1021/acsomega.8b01117
14. Murugan K., Subasri R., Rao T.N. et al. Synthesis, Characterization and Demonstration of Self-Cleaning TiO_2 Coatings on Glass and Glazed Ceramic Tiles // Progress in Organic Coatings. 2013. Vol. 76. No. 12, pp. 1756–1760. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.05.012
15. Bodaghi H., Mostofi Y., Oromiehie A., Ghanbarzadeh B., Hagh Z.G. Synthesis of clay– TiO_2 nanocomposite thin films with barrier and photocatalytic properties for food packaging application // Applied Polymer Science. 2015. Vol. 132. No. 14. DOI: 10.1002/app.41764
16. Проданчук Н.Г., Балан Г.М. Наночастицы диоксида титана и их потенциальный риск для здоровья и окружающей среды // Сучасні проблеми токсикології (Современные проблемы токсикологии). 2011. № 4(54). С. 11–27.
17. Берестенко В.И., Торбов В.И., Чукалин В.И. и др. Микроволновой хлоридный процесс получения диоксида титана // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 5. С. 468–472.
18. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. — М.: Наука, 1979. — 248 с.

19. Розенберг Б.А., Олейник Э.Ф. Образование, структура и свойства эпоксидных матриц для высокопрочных композитов // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273-289.
20. Rozenberg B.A. Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines // Dušek K. (eds) Epoxy Resins and Composites II. Advances in Polymer Science. 1986. Vol. 75. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/BFb0017916
21. Bogdanova L.M., Lesnichaya V.A., Volkova N.N., et al. Epoxy/TiO₂ composite materials and their mechanical properties // Bulletin of the Karaganda University. 2020, pp. 80-87. DOI: 10.31489/2020Ch3/80-87
22. Gao L., Yin C., Luo Y., Duan G. Facile Synthesis of the Composites of Polyaniline and TiO₂ Nanoparticles Using Self-Assembly Method and Their Application in Gas Sensing // Nanomaterials. 2019. Vol. 9. No. 4, pp. 493. DOI: 10.3390/nano9040493
23. Kunnamareddy M., Diravidamani B., Rajendran R., et al. Synthesis of silver and sulphur codoped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2018. Vol. 29, pp. 18111–18119. DOI: 10.1007/s10854-018-9922-2
24. Dan S., Gu H., Tan J., Zhang B., Zhang Q. Transparent epoxy/TiO₂ optical hybrid films with tunable refractive index prepared via a simple and efficient way // Progress in Organic Coatings. 2018. Vol. 120, pp. 252–259. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.02.017
25. Monai M., Montini T., Fornasiero P. Brookite: Nothing New under the Sun? // Catalysts. 2017. Vol. 7. No. 10, pp. 304-323. DOI: 10.3390/catal7100304
26. Богданова Л.М., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Роль диффузионного механизма в релаксации объёма аморфных полимеров: Препринт. — Черноголовка, 1985. — 19 с.
27. Segawa H., Tateishi K., Arai Y., Yoshida K., Kaji H. Patterning of hybrid titania film using photopolymerization. *Thin Solid Films*, 2004, vol. 466, no. 1-2, pp. 48-53. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.01.111

COMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY MATRIX AND TITANIUM DIOXIDE (IV) NANOPARTICLES: SYNTHESIS, MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES

Bukichev Yu.S.^{1*}, Bogdanova L.M.^{1**}, Spirin M.G.^{1***}, Shershnev V.A.^{1,2****},
Shilov G.V.^{1*****}, Dzhardimalieva G.I.^{1*****}

¹ Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences (ICPC RAS),
1, academician Semenov av., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russia

² Bauman Moscow State Technical University (BMSTU),
5, 2nd Baumanskaya str., Moscow, 105005, Russia

* e-mail: uresbuki4eff@yandex.ru

** e-mail: bogda@icp.ac.ru

*** e-mail: max2004@icp.ac.ru

**** e-mail: femtos@mail.ru, shershnev@bmstu.ru

***** e-mail: genshil@icp.ac.ru

***** e-mail: dzhardim@icp.ac.ru

Abstract

Titanium (IV) oxide nanopowder / epoxy polymer (n-TiO₂/epoxy) nanocomposite films of 80-100 microns thickness were produced by adding n-TiO₂ to the mixture of epoxy resin ED-20 and 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM) used as a hardener with subsequent curing. Phase composition, structure, and microstructure of the obtained nanocomposites were being studied by X-ray phase analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared (IR) spectroscopy, and ultraviolet and visible spectroscopy (UV-vis). The phase composition of n-TiO₂ particles and n-TiO₂/epoxy resin composites, determined by the XRD, revealed the presence of two titanium (IV) oxide polymorphic modifications: anatase and rutile. The XRD patterns of the composites exhibit typical diffraction peaks for the cured ED-20. Based on the data obtained and using the Debye-Scherrer formula, the average nanocrystallite size was calculated to be 45 and 140 nm for the initial nanoparticles and those incorporated into polymer (4.2 wt.%), respectively. Apparently, aggregation of n-TiO₂ at this concentration leads to formation of microcomposite. XRD results agree with the data of scanning electron microscopy.

The particle size distribution histograms generated from the SEM data exhibit that while the n-TiO₂/epoxy resin formation, the diameter of the particles increases from 46 nm to 80 nm for the initial n-TiO₂ powder and the composite respectively, even at a relatively low nano-filler concentration of 0.5 wt. %. An increase in the n-TiO₂ size occurs possibly as the result of the nanoparticles aggregation processes.

The structure of the obtained n-TiO₂/epoxy resin nanocomposites was confirmed by the IR spectroscopy data as well.

Adding n-TiO₂ slightly changes the DSC profile of the pure epoxy resin, moving the peak maximum corresponding to the curing reaction towards lower temperatures. The reaction enthalpy increases from 98.8 kJ/mol to 119.3 kJ/mol.

The n-TiO₂ particles may have a twofold effect on the cure kinetics of the ED-20 resin. The presence of hydroxyl groups on their surface should accelerate the curing reaction. On the other hand, hydroxyl groups of the n-TiO₂ are capable of forming intermolecular bonds with epoxy resin, reducing the reactivity of epoxy groups in reaction with DDM and integrating into the forming network, possibly generating more complex structures. The detailed mechanism of such processes requires further studies.

Photo-activity of the n-TiO₂/epoxy resin nanocomposite under the UV irradiation was studied.

Keywords: epoxy resin, nanocomposite, TiO₂ nanoparticles, curing, photo-irradiation, photocatalysis.

References

1. Bychkov A.N., Fetisov G.P., Kydralieva K.A., Sokolov E.A., Dzhardimalieva G.I. Nanocomposite materials based on metallic nanoparticles and thermoplastic polymer matrices: production and properties. *Aerospace MAI Journal*, 2017, vol. 24, no. 2, pp. 209-222.
2. Aydemir T., Golubeva N.D., Shershneva I.N., Kydralieva K.A., Dzhardimalieva G.I. Formation,

- structure and magnetic properties of nanocomposites obtained by Fe(III)Co(II) cocrystallized complexes thermal decomposition. *Aerospace MAI Journal*, 2019, vol. 26, no. 2, pp. 219–228.
- Pokrovskii A.M., Chermoshentseva A.S. Experimental study of nano-additives effect on properties of composite materials with interlayer defects. *Aerospace MAI Journal*, 2017, vol. 24, no. 3, pp. 212–221.
 - Carp O., Huisman C.L., Reller A. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001
 - Salomatina E.V., Biturin N.M., Gulenova M.V. et al. Synthesis, structure, and properties of organic–inorganic nanocomposites containing poly (titanium oxide). *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, vol. 1, no. 39, pp. 6375–6385. DOI: 10.1039/C3TC30432A
 - Salyakhova M.A., Abdullin I.Sh., Uvaev V.V., Kaidrikov R.A. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2015, vol. 18, no. 12, pp. 101–102.
 - Martins A.C., Cazetta A.L., Pezoti O., et al. Sol-gel synthesis of new TiO₂/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, no. 5, pp. 4411–4418. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.12.088
 - Xiao H., Li J., He B. Anatase-titania templated by nanofibrillated cellulose and photocatalytic degradation for methyl orange. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2017, vol. 27, pp. 1022–1027. DOI: 10.1007/s10904-017-0550-8
 - Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2000, vol. 1, no. 1, pp. 1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2
 - Khalid N.R., Majid A., Tahir M.B., Niaz N.A., Khali S. Carbonaceous-TiO₂ nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, no. 17, pp. 14552–14571. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.08.143
 - Sanwaria A.R., Gopal R., Jain J., et al. Highly Pure Brookite Phase of TiO₂ from Salicylaldehyde Modified Titanium (IV) Isopropoxide: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, vol. 30, pp. 1393–1403. DOI: 10.1007/s10904-019-01314-w
 - Humayun M., Raziq F., Khan A., Luo W. Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2018, vol. 11, no. 2, pp. 86–102. DOI: 10.1080/17518253.2018.1440324
 - Bella F., Muñoz-García A.B., Colò F., et al. Combined Structural, Chemometric, and Electrochemical Investigation of Vertically Aligned TiO₂ Nanotubes for Na-ion Batteries, *ACS Omega*, 2018, vol. 3, no. 7, pp. 8440–8450. DOI: 10.1021/acsomega.8b01117
 - Murugan K., Subasri R., Rao T.N. et al. Synthesis, Characterization and Demonstration of Self-Cleaning TiO₂ Coatings on Glass and Glazed Ceramic Tiles. *Progress in Organic Coatings*, 2013, vol. 76, no. 12, pp. 1756–1760. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.05.012
 - Bodaghi H., Mostofi Y., Oromiehie A., Ghanbarzadeh B., Hagh Z.G. Synthesis of clay–TiO₂ nanocomposite thin films with barrier and photocatalytic properties for food packaging application. *Applied Polymer Science*, 2015, vol. 132, no. 14. DOI: 10.1002/app.41764
 - Prodanchuk N.G., Balan G.M. *Sovremennye problemy toksikologii*, 2011, no. 4(54), pp. 11–27.
 - Berestenko V.I., Torbov V.I., Chukalin V.I., et al. *Khimiya vysokikh energii*, 2011, vol. 45, no. 5, pp. 468–472.
 - Irzhak V.I., Rozenberg B.A., Enikolopyan N.S. *Sechatye polimery: sintez, struktura, svoistva* (Meshed polymers: synthesis, structure, properties), Moscow, Nauka, 1979, 248 p.
 - Rozenberg B.A., Oleinik E.F. The Formation, Structure, and Properties of Epoxide Matrices for High-strength Composites. *Russian Chemical Reviews*, 1984, vol. 53, no. 2, pp. 164–173. DOI: 10.1070/RC1984v053n02ABEH003037
 - Rozenberg B.A. Kinetics, thermodynamics and mechanism of reactions of epoxy oligomers with amines. In: Dušek K. (eds) *Epoxy Resins and Composites II. Advances in Polymer Science*, 1986, vol. 75. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/BFb0017916
 - Bogdanova L.M., Lesnichaya V.A., Volkova N.N., et al. Epoxy/TiO₂ composite materials and their mechanical properties. *Bulletin of the Karaganda University*, 2020, pp. 80–87. DOI: 10.31489/2020Ch3/80-87
 - Gao L., Yin C., Luo Y., Duan G. Facile Synthesis of the Composites of Polyaniline and TiO₂ Nanoparticles Using Self-Assembly Method and Their Application in Gas Sensing. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, no. 4, pp. 493. DOI: 10.3390/nano9040493
 - Kunnamareddy M., Diravidamani B., Rajendran R., et al. Synthesis of silver and sulphur codoped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, vol. 29, pp. 18111–18119. DOI: 10.1007/s10854-018-9922-2
 - Dan S., Gu H., Tan J., Zhang B., Zhang Q. Transparent epoxy/TiO₂ optical hybrid films with tunable refractive index prepared via a simple and efficient way. *Progress in Organic Coatings*, 2018, vol. 120, pp. 252–259. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.02.017
 - Monai M., Montini T., Fornasiero P. Brookite: Nothing New under the Sun? *Catalysts*, 2017, vol. 7, no. 10, pp. 304–323. DOI: 10.3390/catal7100304
 - Bogdanova L.M., Irzhak V.I., Rozenberg B.A. *Rol' diffuzionnogo mekhanizma v relaksatsii ob "ema amorfnykh polimerov* (Diffusion mechanism role in relaxation of amorphous polymers volume), Preprint, Chernogolovka, 1985, 19 p.
 - Segawa H., Tateishi K., Arai Y., Yoshida K., Kaji H. Patterning of hybrid titania film using photopolymerization. *Thin Solid Films*, 2004, vol. 466, no. 1–2, pp. 48–53. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.01.111

Редакторы *М.С. Винниченко, Е.Л. Мочина*
Художественное оформление *В.И. Володиной, И.В. Романовой*
Компьютерная верстка *О.Г. Лавровой*

Сдано в набор 9.04.2021. Подписано в печать .06.2021.
Бумага офсетная. Формат 60×84 1/8. Печать цифровая.
Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж 110 экз. Заказ .

Издательство МАИ
(МАИ), Волоколамское ш., д. 4, Москва, А-80, ГСП-3 125993
Типография Издательства МАИ
(МАИ), Волоколамское ш., д. 4, Москва, А-80, ГСП-3 125993