

*На правах рукописи*



**РЯБКОВА ОЛЬГА АНДРЕЕВНА**

**ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ  
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОЛИТИТАНОКСИДА В  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ**

1.4.7. – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Нижний Новгород – 2023

Работа выполнена на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

**Научный руководитель:** **САЛОМАТИНА Евгения Владимировна**, кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидной химии химического факультета ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

**Официальные оппоненты:** **КАЗАНЦЕВ Олег Анатольевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института (филиал) ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

**ЧЕРНИКОВА Елена Вячеславовна**, доктор химических наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», профессор РАН

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Защита диссертации состоится «23» июня 2023 года в 14:00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 99.0.041.02 на базе ННГУ им. Н.И. Лобачевского и Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/> и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы на автореферат просим направлять в двух экземплярах по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, ученому секретарю диссертационного совета 99.0.041.02 А.В. Гушину, e-mail: [gushchin4@yandex.ru](mailto:gushchin4@yandex.ru)

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,

д.х.н., профессор

А.В. Гушин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Фундаментальные исследования, направленные на разработку гибридных полимерных материалов многофункционального назначения, в настоящее время являются интенсивно развивающимся направлением химии и физики высокомолекулярных соединений. Среди актуальных задач можно выделить разработку «умных» полимерных покрытий, способных к самоочищению за счёт преобразования вредных веществ в безопасные компоненты и уничтожению патологических бактерий и вирусов при действии естественных факторов окружающей среды. В рамках снижения экологической нагрузки, связанной с развитием промышленности и ускорением процесса урбанизации во всём мире, такие покрытия могут найти широкий спектр применения благодаря снижению трудовых и экономических затрат на очистку окружающей среды. При создании самоочищающихся материалов в центре внимания исследователей находится порошкообразный  $\text{TiO}_2$  анатазной полиморфной модификации благодаря его уникальным свойствам, обусловленным разрывом связи  $\text{Ti-O}$  в результате обратимой УФ-индуцированной реакции  $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ , а именно – фотокаталитической активности и способности к обратимой гидрофилизации поверхности. При использовании материалов на основе порошкообразного  $\text{TiO}_2$  существенным его недостатком является интенсивное рассеяние света на частицах микронного размера, вследствие чего квантовый выход вышеуказанной реакции не превышает 20% и снижается его фотоактивность. Это диктует необходимость контроля размеров и структуры частиц  $\text{TiO}_2$  для обеспечения его максимально возможной дисперсности, равномерности распределения частиц в матрице носителя и прозрачности материалов на его основе. В связи с этим большое значение приобретает создание материалов, в которых  $\text{TiO}_2$  находится в наноструктурированной форме. Наиболее выгодным в этом отношении является формирование полтитаноксида (ПТО) в спиртовых средах по алкокси золь-гель технологии из алкоксидов титана. К преимуществам гелей относятся высокая оптическая прозрачность и квантовый выход реакции  $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} \sim 50\%$ . Однако, гели на основе ПТО неформоустойчивы. Известный подход для устранения данной проблемы – создание гибридных органо-неорганических материалов, в которых фотоактивный компонент сформирован непосредственно в полимерной матрице и химически связан с ней. В свете вышеизложенного многообещающей представляется разработка самоочищающихся покрытий на основе оптически прозрачных полимерных материалов, содержащих ПТО в наноструктурированной форме, равномерно распределённый по всему объёму полимерной матрицы. Кроме того, использование полимерной матрицы для стабилизации ПТО может обеспечить повышенную гидрофобность материала в отсутствие светового воздействия, что

приведёт к усилению их способности к самоочистке в различных условиях окружающей среды за счёт «эффекта лотоса».

**Цель работы** заключалась в получении новых оптически прозрачных органо-неорганических терполимеров, содержащих наноструктурированный полититаноксид, способных к фотоиндуцированному переключению режимов смачивания поверхности и обладающих фотокаталитическими свойствами; создании устойчивых покрытий на их основе для материалов различной природы.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) оптимизировать условия синтеза органо-неорганических терполимеров на основе изопророксида титана, 2-гидроксиэтилметакрилата и мономеров винилового и (мет)акрилового рядов для выявления материалов с наибольшими скоростями переходов  $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ ;

2) изучить структуру терполимеров, элементный состав и топографию их поверхности;

3) провести гидрофобизацию поверхности органо-неорганических терполимеров;

4) исследовать комплекс эксплуатационных свойств терполимеров до и после проведения климатических испытаний – физико-механических, оптических, теплофизических, адгезионных, фотокаталитических, антибактериальных, способности к гидрофилизации поверхности.

**Научная новизна работы** заключается в следующем:

– Впервые получены оптически прозрачные органо-неорганические терполимеры, содержащие ПТО в матрицах сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата с виниловыми или (мет)акриловыми мономерами в виде блоков и тонких плёнок. Установлено, что в процессе синтеза ПТО, независимо от природы полимерной матрицы, самоорганизуется в наночастицы размером ~ 6-8 нм по типу анатаза.

– Выявлено, что все терполимеры характеризуются способностью к одноэлектронным переходам  $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ , что приводит к обратимому изменению оптической плотности материалов в видимой области спектра и переключению режимов «гидрофобность-гидрофильность» их поверхности при световом воздействии. Скорости процессов изменения оптических свойств и характера смачивания материалов взаимосвязаны со структурой их поверхности и её элементным составом.

– Впервые проведена гидрофобизация органо-неорганических терполимеров фторакрилатными латексами, сохраняющими высокую оптическую прозрачность материалов, и доказана их способность к переключению режимов смачивания.

– Показано, что органо-неорганические терполимеры проявляют высокую фотокаталитическую активность при разложении загрязнителей воды (метилового

оранжевого и метиленового синего) и на их поверхности (высших карбоновых кислот) при УФ-воздействии, что свидетельствует об их самоочистке. Выявлена высокая антибактериальная активность терполимеров по отношению к бактериям *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*.

– Получены адгезионно прочные тонкие покрытия из органо-неорганических терполимеров на подложках различной природы – силикатном стекле, титановой пластине, поликарбонате, керамической плитке, акриловой краске. Выявлена стабильность свойств покрытий – адгезионных, физико-механических, теплофизических, оптических, способности к обратимой гидрофилизации при УФ-воздействии, а также к разложению высших карбоновых кислот после климатических испытаний, моделирующих их эксплуатацию в жёстких условиях окружающей среды в европейской части России в течение 20 месяцев.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В диссертационном исследовании осуществлён комплексный подход к подбору условий «одностадийного» синтеза оптически прозрачных органо-неорганических терполимеров при одновременном протекании гидролитической поликонденсации алкоксида титана в среде 2-гидроксиэтилметакрилата и виниловых или (мет)акриловых мономеров и радикальной полимеризации последних. Установлено, что, изменяя природу третьего мономера в составе образцов можно управлять скоростями фотохромных превращений  $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$  в ПТО, его содержанием в поверхностном слое образцов, а, следовательно, и глубиной их гидрофилизации при УФ-воздействии. Модификация терполимеров гидрофобизирующими добавками обеспечивает увеличение исходного краевого угла их смачивания при сохранении высокой оптической прозрачности образцов и их способности к УФ-индуцированному переключению режимов «гидрофобность-гидрофильность» поверхности.

Комплекс свойств терполимеров – фотокаталитических, антибактериальных, прочностных, их стабильность к жёстким условиям эксплуатации определяет практическую значимость разработанных материалов с точки зрения создания на их основе самоочищающихся покрытий для поверхностей различной природы.

**Объектами исследования** являются органо-неорганические терполимеры, содержащие ПТО в матрицах сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) с виниловыми и (мет)акриловыми мономерами.

**Методы исследования.** Синтез терполимеров осуществлялся на основе коммерчески доступных реактивов по известным или разработанным в рамках данной диссертации методикам. Кинетику полимеризации исследовали методом ИК-спектроскопии. Структуру и свойства терполимеров изучали методами УФ- и ЭПР-спектроскопии, рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентным анализом, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопией, дифференциально

сканирующей калориметрией, хромато-масс-спектрометрией, динамическим механическим анализом; прочность терполимеров исследовали с помощью разрывной машины. Смачивание материалов водой во время и после окончания светового воздействия исследовали методом «сидячей» капли. Гидрофобизацию поверхности терполимеров проводили методом «dip-coating». Адгезию покрытий исследовали методами решетчатого надреза и сдвиговых деформаций. Тестирование образцов на наличие и степень выраженности бактерицидной активности проводили классическими культуральными бактериологическими методами. Моделирование климатической нагрузки выполняли с использованием климатической камеры светопогоды Q-SUN Xe-2.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. результаты исследования оптических и фотохромных свойств органо-неорганических терполимеров, содержащих ПТО в органических полимерных матрицах различной природы;
2. взаимосвязь внутренней структуры материалов, топографии их поверхности и её элементного состава со способностью поверхности терполимеров к фотоиндуцированному переключению режимов смачивания;
3. зависимость физико-механических, теплофизических, адгезионных, фотокаталитических, антибактериальных свойств терполимеров от их состава;
4. стабильность свойств покрытий из органо-неорганических терполимеров после моделирования климатической нагрузки.

**Личный вклад автора и благодарности.** Автор принимал участие во всех этапах диссертационной работы, включая постановку целей и задач исследования, планирование и выполнение экспериментов, обработку и интерпретацию полученных результатов, формулирование выводов по результатам работы и их обобщение в виде научных статей и тезисов докладов. Постановка задач, а также обобщение и анализ результатов проводились совместно с научным руководителем к.х.н. Саломатиной Е.В. Рентгенофазовый анализ проведён д.х.н. Князевым А.В. (ННГУ, каф. аналитический и медицинской химии), хромато-масс-спектрометрия – под руководством к.х.н. Апрятиной К.В. (ННГУ, каф. ВМС и КХ), атомно-силовая микроскопия – к.х.н. Батенькиным М.А. (ИМХ РАН), регистрация ЭПР-спектров – д.х.н. Пискуновым А.В. (ИМХ РАН), климатические испытания – под руководством к.х.н. Захарычева Е.А. и Шварёва Р.Р. (НИИ химии ННГУ, лаборатория полимерных материалов), рентгенофлуоресцентный анализ – сотрудниками ЦКП научным оборудованием «НМиРТ» (НИИ химии ННГУ) и к.х.н. Ковылиным Р.С. (ИМХ РАН), тестирование антимикробных свойств – д.б.н. Кряжевым Д.В. (ФБУН ННИИЭМ им. академика И.Н. Блохиной Роспотребнадзора); фторакрилатные латексы предоставлены д.т.н. Рединой Л.В. (РГУ им. А.Н. Косыгина). Автор

выражает искреннюю благодарность д.х.н., проф. Смирновой Л.А. (ННГУ, каф. ВМС и КХ), активно принимавшей участие в работе и обсуждении результатов.

**Степень достоверности и апробации результатов.** Результаты исследования были представлены более чем на 20 международных и всероссийских конференциях в виде приглашённых, устных и стендовых докладов, в том числе на International Symposium «Molecular Mobility and Order in Polymer Systems» (Санкт-Петербург, 2017), International Saint Petersburg Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science» (Санкт-Петербург, 2018-2020), Frontiers in Polymer Chemistry and Biopolymers (Рим, 2019), Всероссийской Каргинской конференции (Москва, 2018-2020), Нижегородских сессиях молодых учёных (Нижний Новгород, 2019 (диплом отделения Академии информатизации образования по Нижегородской области), 2020-2022), ИНЭОС OPEN CUP (Москва, 2019), Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (Нижний Новгород, 2018-2020, 2021 (диплом за высокий научный уровень доклада), 2022 (диплом за лучшую приглашённую лекцию)), Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (Приэльбрусье, 2019-2020, 2021 (сертификат лауреата конкурса устных докладов), 2022).

**Публикации по теме диссертации.** По материалам исследования диссертантом в соавторстве было опубликовано 6 статей в журналах, входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus и рекомендованных ВАК для публикаций результатов диссертационных исследований.

**Структура диссертации.** Диссертация включает введение, литературный обзор по выбранной тематике, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, выводы, список сокращений и цитируемой литературы (232 наименования). Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, включает 23 таблицы, 3 схемы и 48 рисунков.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Изложенный в диссертации материал и представленные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.7. – «Высокомолекулярные соединения» в п. 3 «Основные признаки и физические свойства линейных, разветвленных, в том числе сверхразветвленных, и сетчатых полимеров, их конфигурация (на уровнях: звена, цепи, присоединения звеньев, присоединения блоков) и конформация. Учет влияния факторов, определяющих конформационные переходы. Роль межфазных границ. Надмолекулярная структура и структурная модификация полимеров.», п. 4 «Химические превращения полимеров – внутримолекулярные и полимераналоговые, их следствия. Химическая и физическая деструкция полимеров и композитов на их основе, старение и стабилизация полимеров и композиционных материалов» и п. 9 «Целенаправленная разработка полимерных материалов с новыми функциями и интеллектуальных структур с их применением, обладающих

характеристиками, определяющими области их использования в заинтересованных отраслях науки и техники».

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90166), Фонда Содействия Инновациям (проект №16120ГУ/2020), Гранта Президента РФ (проект МК-2195.2021.1.3) и отмечена специальной премией компании «Хальдор Топсе» в номинации «За практическую значимость» в области гетерогенного катализа.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы, выбор объектов исследования, сформулированы цели работы. Глава 1 посвящена принципам создания самоочищающихся как супергидрофобных, так и фотоактивных материалов, подробно описаны механизмы их действия, рассмотрены основные методы синтеза TiO-содержащих органо-неорганических сополимеров. В Главе 2 приводится описание синтеза органо-неорганических терполимеров и основных методов их исследования. В Главе 3 представлены результаты и их обсуждение.

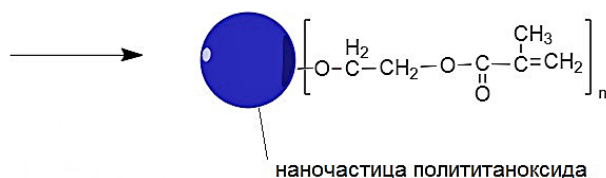
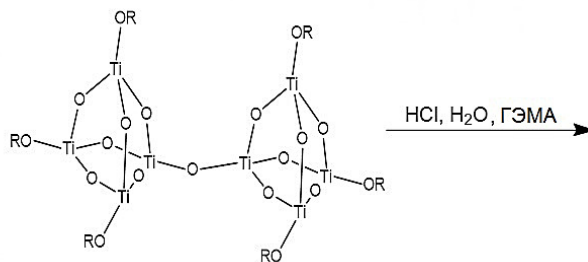
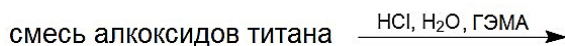
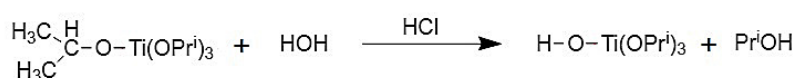
### 1. Синтез органо-неорганических терполимеров, содержащих наноструктурированный полтитаноксид

В настоящее время самоочищающиеся покрытия могут быть разработаны на основе материалов, проявляющих два различных механизма смачивания. Первый реализуется в гидрофобных полимерных покрытиях с развитой шероховатостью поверхности, на которой предотвращается адсорбция полярных молекул – «эффект лотоса». Такие поверхности имеют высокие краевые углы смачивания водой (более 90°), в результате чего капли воды скатываются с поверхности материала, удаляя за собой грязь. Второй механизм связан с генерированием на поверхности фотоактивных покрытий, например, на основе диоксида титана, окислительных радикалов, способных разлагать органические молекулы и изменять характер смачиваемости поверхности, поглощая излучение с определённой длиной волны. Новый уровень в решении проблемы создания покрытий с высокой степенью самоочистки может быть достигнут при одновременной реализации в материалах двух этих принципов. В этом случае покрытие будет сохранять способность удалять с поверхности загрязнители в разных условиях окружающей среды – за счёт переключения режимов между гидрофобностью и гидрофильностью поверхности и ее фотокаталитических свойств.

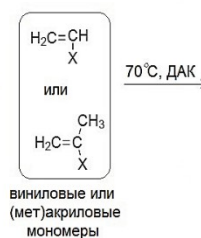
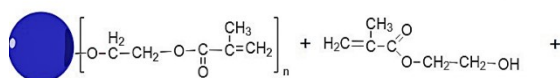
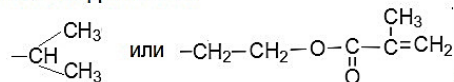
Синтез органо-неорганических терполимеров включал в себя одновременное протекание при 70 °С двух процессов – гидролитической поликонденсации



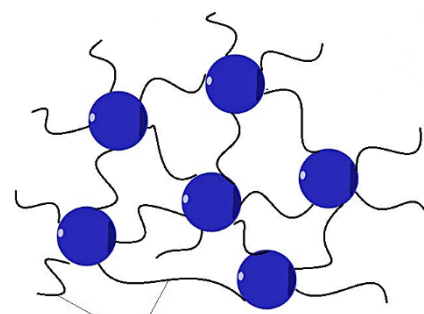
алкоксида титана в ПТО в смеси ГЭМА с третьим мономером различной природы и радикальной полимеризации системы по связям С=C (Схема 1). Конечными продуктами синтеза являются твёрдые оптически прозрачные терполимеры с различным соотношением звеньев  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}]$ , где М – акрилонитрил (АН), бутилметакрилат (БМА), винилбутиловый эфир (ВБЭ), стирол (Ст), метилметакрилат (ММА), 2-этилгексилакрилат (ЭГА) или изоборнилакрилат (ИБА) (Схема 1). Установлено, что терполимеры не растворяются в органических растворителях и воде, а лишь слабо набухают в них (Таблица 1).



R - это фрагменты



70°C, ДАК



макромолекулы сополимеров ГЭМА с виниловыми или (мет)акриловыми мономерами

Схема 1. Схема синтеза органо-неорганических терполимеров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Salomatina E.V., Biturin N.M., Gulenova M.V., Gracheva T.A., Drozdov M.N., Knyazev A.V., Kiryyanov K.V., Markin A.V., Smirnova L.A. Synthesis, structure, and properties of organo-inorganic (co)polymers containing poly(titanium oxide) // Journal of Materials Chemistry C. № 1. 2013. P. 6375-6385)

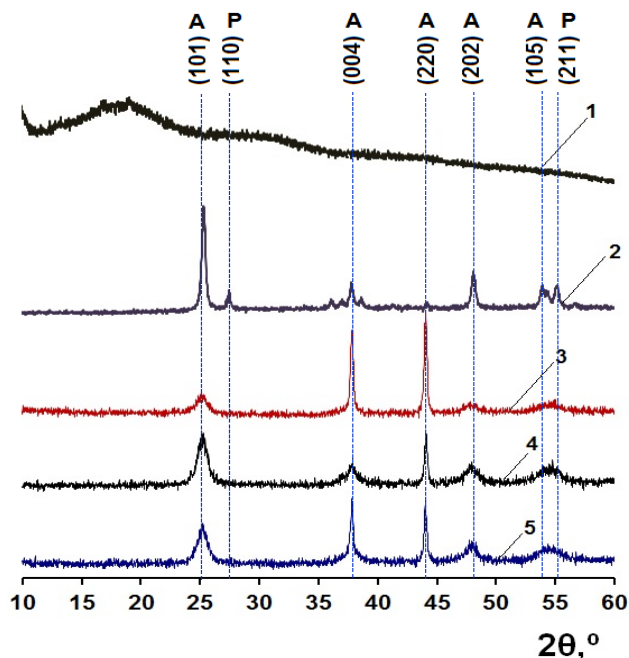
**Таблица 1.** Набухание терполимера  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}] = 1:5:1$  в растворителях различной природы

| t, ч | Масса образца, г |       |       |
|------|------------------|-------|-------|
|      | бензол           | ТГФ   | вода  |
| 0.0  | 0.201            | 0.125 | 0.112 |
| 0.5  | 0.203            | 0.128 | 0.123 |
| 1.0  | 0.204            | 0.131 | 0.128 |
| 1.5  | 0.205            | 0.133 | 0.135 |
| 3.0  | 0.209            | 0.135 | 0.140 |

В таблице 1 в качестве примера приведено изменение массы терполимера состава  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}] = 1:5:1$  при его погружении в некоторые растворители. Набухание, а не растворение терполимеров в растворителях различной природы свидетельствует об их трёхмерной сшитой структуре. Её образование является результатом двух реакций. Во-первых, происходит переэтерификация между изопропокси-группами  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  и гидроксильными группами ГЭМА, чему способствует бóльшая нуклеофильность последнего (Схема 1). В результате этой реакции образуется новый алкоксид титана. После его гидролитической поликонденсации с образованием ПТО фрагменты ГЭМА оказываются связанными с неорганическим компонентом системы. За счёт этих фрагментов происходит «сшивание» цепей ПТО и органического полимера в процессе радикальной полимеризации.

## 2. Исследование структуры полититаноксида в терполимерах

Для получения достоверной информации о структуре терполимеров и ПТО в них был использован метод рентгенофазового анализа. Установлено, что все терполимеры, независимо от состава, имеют аморфную структуру (Рис. 1, кривая 1). По-видимому, это вызвано тем, что фрагменты ГЭМА, химически связанные с ПТО, после гидролитической поликонденсации и не вступившие в реакцию полимеризации, могут находиться внутри ПТО. Это препятствует строго упорядоченному расположению атомов Ti и O в ПТО, что определяет отсутствие кристаллической фазы в терполимерах.



**Рис. 1.** Рентгенограммы образцов состава  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{M}] = 1:5:1$ . До деструкции полимерной матрицы: 1 – АН; после деструкции полимерной матрицы: 2 – ГЭМА, 3 – БМА, 4 – АН, 5 – ВБЭ

Выявить структуру ПТО в материалах удалось после деструкции их органической составляющей с получением золы неорганического компонента (Рис. 1, кривые 2-5). По данным РФА на всех кривых виден пик при  $2\theta \sim 25^\circ$ , что указывает на присутствие в золе кристаллического  $\text{TiO}_2$  анатазной полиморфной модификации (пространственная группа  $I4_1/amd$ , код 94566). При этом видно, что ширина пиков, относящихся к структурному типу анатаза, на полувысоте лежит в пределах от 2 до  $5^\circ$ . Такой отклик может быть получен, если размер частиц  $\text{TiO}_2$  в этих порошках менее 100 нм. Более точно их диаметр был рассчитан с использованием формулы Шеррера (Таблица 2). На основании полученных результатов можно заключить, что в процессе поликонденсационно-полимеризационного синтеза образцов в смесях тройного состава происходит самоорганизация цепей ПТО по типу анатаза в наночастицы размером не более  $\sim 6$ -8 нм.

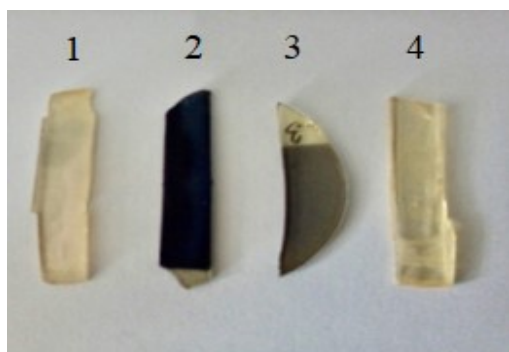
**Таблица 2.** Характеристики частиц в порошках после деструкции органической части терполимеров состава  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}]=1:5:1$

| [М]      | Диаметр частиц $\text{TiO}_2$ в порошке после деструкции органической части композитов, нм | Содержание анатаза, % | $E_g$ , эВ |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------|
| 1:6 ГЭМА | 7                                                                                          | 85                    | 3,35       |
| ВБЭ      | 7                                                                                          | 100                   | 3,23       |
| БМА      | 6                                                                                          | 100                   | 3,20       |
| АН       | 8                                                                                          | 100                   | 3,00       |

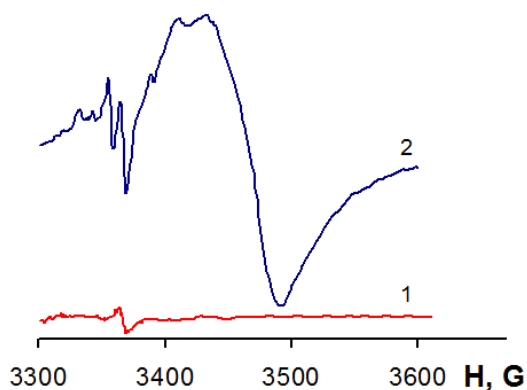
### 3. Исследование оптических свойств органо-неорганических терполимеров

Терполимеры характеризуются высокой оптической прозрачностью в видимой области спектра ( $T \sim 90\%$ ). В совокупности со структурной полиморфной модификацией ПТО в образцах это является предпосылками для проявления ими УФ-индуцированного фотохромного превращения  $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ , характерного как для порошкообразного  $\text{TiO}_2$ , так и для гелей ПТО в спиртовых средах. Следует отметить, что согласно литературным данным этот переход сопровождается обратимым разрывом связи  $\text{Ti}-\text{O}$  с образованием электронно-«дырочных» пар и генерированием активных форм кислорода, являющихся причиной фотокаталитической активности  $\text{TiO}_2$  и его способности к гидрофилизации при действии света. Необходимо было ответить на вопрос – могут ли разработанные терполимеры расширить спектр существующих материалов, проявляющих эти свойства?

Было обнаружено, что при УФ-воздействии на терполимеры происходит их затемнение и снижение их светопропускания на длине волны 600 нм с 90% до 20% (Рис. 2).



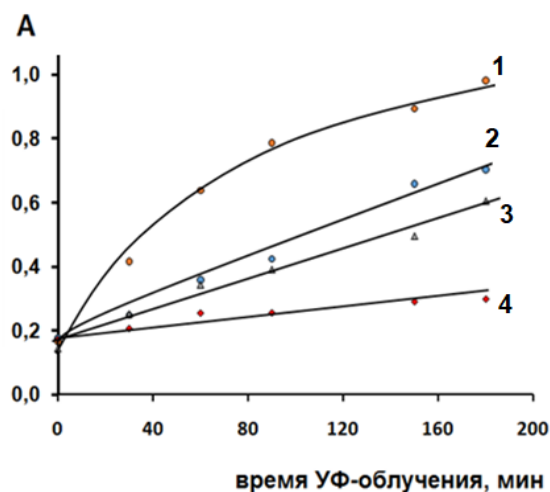
**Рис. 2.** Фотография органо-неорганических терполимеров: 1 – до УФ-облучения, 2 – максимально затемнённый терполимер, 3 – в процессе релаксации затемнения, 4 – терполимер с полностью восстановленным светопропусканием



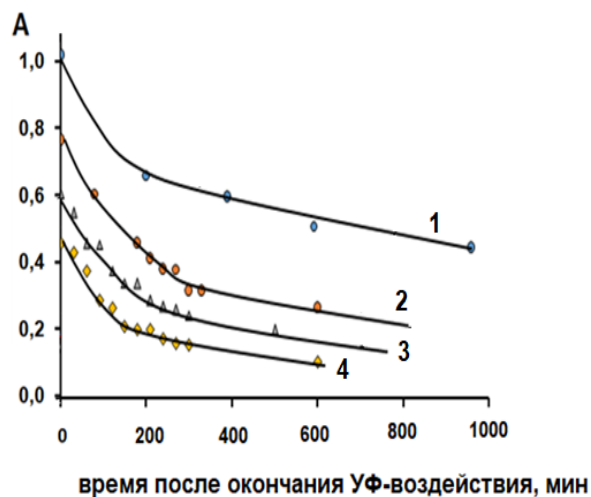
**Рис. 3.** ЭПР-спектры, зарегистрированные для терполимера  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$ : 1 – без светового воздействия; 2 – после светового воздействия

Методом ЭПР-спектроскопии было доказано образование ионов  $\text{Ti}^{3+}$  в этом случае. Так, из рис. 3 видно, что при облучении терполимера светом с длиной волны ниже 380 нм значительно возрастает амплитуда линий ЭПР в отличие от образца, не подвергавшегося УФ-воздействию. После прекращения облучения материала УФ-светом наблюдается обратный процесс – восстановление его исходного светопропускания и цвета (просветление).

Влияние природы органической полимерной матрицы на скорость и глубину одноэлектронных переходов  $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ , происходящих в наночастицах ПТО при УФ-воздействии и после его окончания, исследовали по изменению интенсивности полосы поглощения в видимой области спектра образцов. Были построены кривые изменения оптической плотности терполимеров на  $\lambda=600$  нм от времени в процессе УФ-воздействия (Рис. 4) и после его окончания (Рис. 5). Данное значение длины волны соответствует поглощению излучения ионами  $\text{Ti}^{3+}$ . Скорость накопления и исчезновения ионов  $\text{Ti}^{3+}$  определяли как тангенс угла наклона касательных к начальному участку кривых на рис. 4–5. В таблице 3 представлены рассчитанные значения этих характеристик для терполимеров некоторых составов. Установлено, что изменением природы и содержания третьего мономера в составе материала можно варьировать глубину снижения их светопропускания при УФ-воздействии и скорости переходов  $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ . Оптимальным сочетанием этих параметров обладают терполимеры со звеньями БМА и АН при мольном соотношении компонентов  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}]=1:5:1$ , для которых наблюдаются максимальные скорости затемнения и просветления. Необходимо также выделить терполимер со звеньями ВБЭ с таким же соотношением компонентов, который характеризуется одной из наибольших скоростей просветления.



**Рис. 4.** Кривые изменения оптической плотности терполимеров состава  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{M}]=1:5:1$  во время УФ-воздействия на них: 1 –  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]=1:6$ , 2 – БМА, 3 – АН, 4 – ВБЭ



**Рис. 5.** Кривые изменения оптической плотности терполимеров состава  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{M}]=1:5:1$  после прекращения УФ-воздействия на них: 1 –  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]=1:6$ ; 2 - БМА; 3 – АН; 4 – ВБЭ

**Таблица 3.** Скорости затемнения и просветления терполимеров

| $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{M}]$ | Скорость $\times 10^{-4}$ , отн. ед./мин |              | Максимальное изменение светопропускания за 180 мин УФ-облучения, % |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------------------------------|
|                                                   | затемнения                               | просветления |                                                                    |
| Ст 1:5:1                                          | 32,0                                     | 5,3          | 55                                                                 |
| БМА 1:5:1                                         | 35,0                                     | 19,0         | 70                                                                 |
| АН 1:5:1                                          | 22,0                                     | 28,0         | 60                                                                 |
| ВБЭ 1:5:1                                         | 7,6                                      | 21,0         | 30                                                                 |
| ИБА 1:5:1                                         | 14,0                                     | 4,6          | 48                                                                 |

Более того, выявлено снижение значения ширины запрещенной зоны ПТО в терполимерах со звеньями АН, БМА и ВБЭ по сравнению с сополимером бинарного состава (Таблица 2).

Таким образом, свойство обратимого потемнения терполимеров, содержащих ПТО, при их УФ-облучении связано с протеканием реакций  $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$  и является предпосылкой проявления материалами фотокаталитической активности и способности к изменению характера смачиваемости поверхности при световом воздействии.

#### 4. Исследование структуры и состава поверхности терполимеров

Химический состав и структура поверхности материалов являются двумя ключевыми факторами, влияющими на их смачиваемость водой. Долю ПТО, ответственного за протекание одноэлектронных переходов  $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ , в поверхностном слое терполимеров оптимальных составов определяли по

содержанию в нём атомов титана с помощью рентгенофлуоресцентного анализа, исходя из количества атомов титана (Таблица 4).

**Таблица 4.** Содержание атомов титана на поверхности образцов



| Мономер | Экспериментально определённое содержание элементов, масс. % |      | Теоретически рассчитанное содержание Ti, масс.% |
|---------|-------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------|
|         | Ti                                                          | O    |                                                 |
| АН      | 11,0                                                        | 28,7 | 11,3                                            |
| БМА     | 8,7                                                         | 31,8 | 10,2                                            |
| ВБЭ     | 7,3                                                         | 33,6 | 10,7                                            |

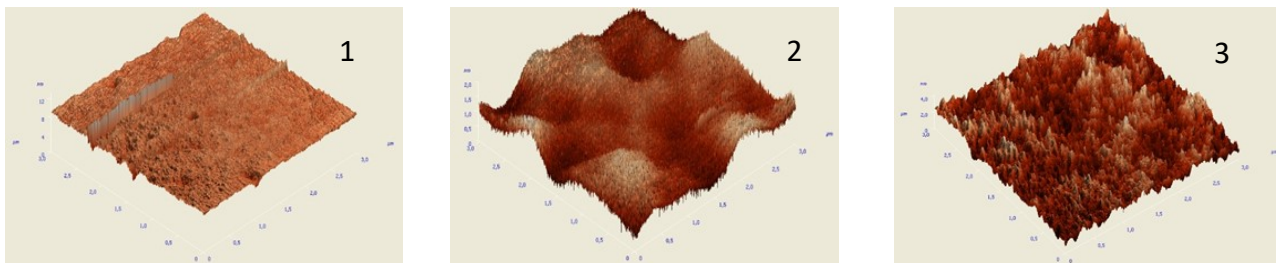
Установлено, что наибольшая доля атомов Ti на поверхности наблюдается для терполимеров со звеньями АН – 11 масс.%. В этом случае элементный состав поверхности практически полностью совпадает с её средним составом, рассчитанным, исходя из соотношения компонентов в загрузочной смеси. При замене АН на звенья БМА и ВБЭ наблюдается снижение содержания атомов титана на их поверхности по сравнению с теоретически рассчитанным с ~10 до 8,7 и 7,3%, соответственно. По-видимому, при изменении природы третьего мономера различным образом происходит ориентация цепей ПТО и макромолекул органической полимерной матрицы на границе раздела мономерной смеси и лавсановой подложки в полимеризационной ячейке в процессе синтеза. В случае полярного АН на поверхность терполимеров выходит больше цепей ПТО по сравнению с ВБЭ и БМА. Последние имеют объёмные гидрофобные заместители, которые оказываются в поверхностном слое материалов, что, как следствие, приводит к уменьшению доли ПТО в нём.

Уровень заселённости поверхности материала полититаноксидом является важнейшим фактором, влияющим на его способность к фотоиндуцированному переключению режимов смачивания. Он обуславливает появление и нарастание на поверхности концентрации активных форм кислорода и определяет интенсивность её гидрофилизации при протекании реакции  $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$  при облучении светом.

Ещё одним фактором, влияющим на смачиваемость поверхности, является её топография. Выявлено существенное различие рельефа синтезированных терполимеров в зависимости от природы третьего сомономера (Рис. 6).

Относительно гладкая поверхность терполимера со звеньями АН, для которого высота неоднородностей составляет ~0,5 нм, по-видимому, обусловлена взаимодействием его полярных групп с подложкой, что приводит к плоскостному расположению макромолекул терполимера. В случае ВБЭ наблюдается формирование ярко выраженной бугристой структуры вследствие наличия в составе образца объёмных гидрофобных заместителей, стерические эффекты которых не позволяют

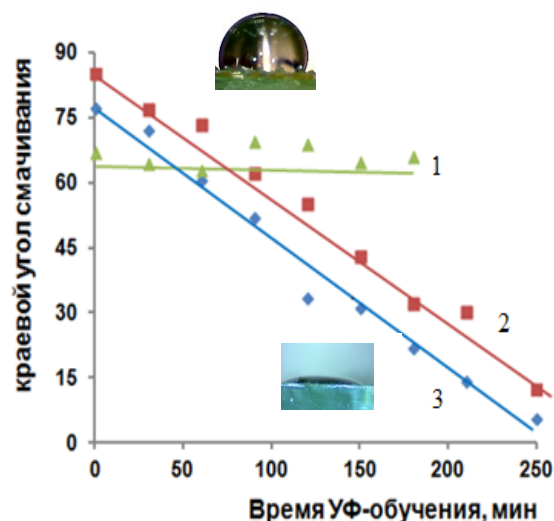
образовывать плотную упаковку звеньев макромолекул; размер неоднородностей составляет 2 нм. Можно предположить, что они сформированы из ассоциированных гидрофобных сегментов, взаимодействие между которыми осуществляется за счёт сил Ван-дер-Ваальса, а гидрофобный характер образований определяет их наблюдаемую ориентацию.



**Рис. 6.** АСМ-изображения поверхностей терполимеров состава  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}]=1:5:1$ : 1- АН, 2 - БМА, 3 - ВБЭ (масштаб 3D-изображений  $5 \times 5$  мкм)

## 5. Изучение смачиваемости поверхности терполимеров в процессе УФ-облучения и после его окончания

Совокупность результатов по оптическим свойствам, структуре терполимеров и элементном составе их поверхности даёт основание предположить, что образцы оптимальных составов, обладающие наиболее высокой заселённостью поверхности атомами титана, могут проявлять «переключаемый» режим «гидрофобность-гидрофильность». Для подтверждения этой гипотезы была исследована способность терполимеров со звеньями БМА, АН, ВБЭ к смачиванию (Рис. 7). Согласно данным рис. 7 их можно расположить в следующий ряд по уменьшению исходного краевого угла смачивания – БМА > АН > ВБЭ. В случае терполимера со звеньями БМА наблюдается наибольшее значение этого параметра –  $85^\circ$ , что согласуется с данными атомно-силовой микроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа. Низкое значение исходного краевого угла смачивания терполимеров со звеньями ВБЭ, несмотря на результаты АСМ, по сравнению с терполимерами других составов, по-видимому, связано с большим содержанием на его поверхности атомов О и наименьшим – Ti, а значит, и ПТО. Следствием такого элементного состава образца со звеньями ВБЭ в совокупности с



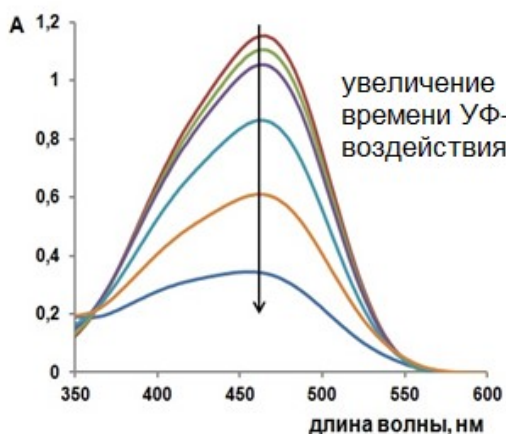
**Рис.7.** Изменение краевого угла смачивания в процессе УФ-облучения для терполимеров состава  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}]=1:5:1$ : 1- ВБЭ; 2- БМА; 3 – АН



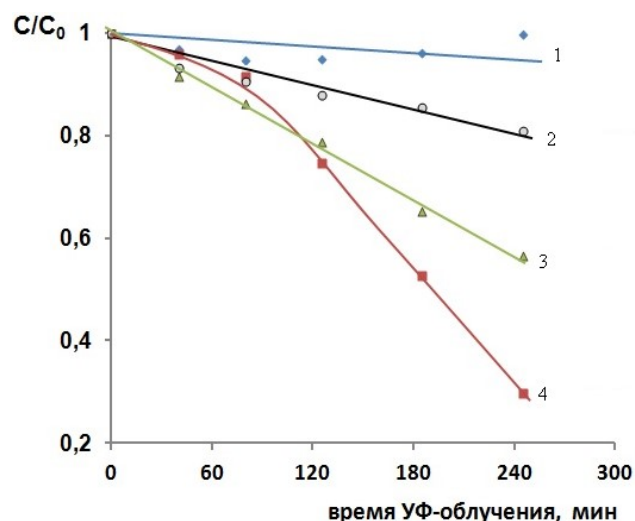
высокой скоростью просветления, является лишь незначительное изменение величины краевого угла смачивания как при УФ-воздействии на образец, так и после его окончания, который сохраняется на уровне  $70^\circ$ , а поверхность остаётся относительно «гидрофобной». При исследовании терполимеров со звеньями БМА и АН наблюдается иная картина: угол смачивания уменьшается по мере увеличения времени УФ-воздействия, поверхность становится гидрофильной – капля воды растекается по ней, угол смачивания меняет значение с  $85^\circ$  до  $13^\circ$  (БМА) и с  $77^\circ$  до  $5^\circ$  (АН). После прекращения УФ-воздействия на терполимеры происходит постепенное восстановление их угла смачивания водой до исходного значения, т.е. протекает процесс гидрофобизации поверхности.

## 6. Изучение фотокаталитических свойств терполимеров при УФ-воздействии

Фотокаталитические свойства терполимеров были изучены на примере фотодегradации метилового оранжевого (МО) и метиленового синего (МС) в водных растворах при действии УФ-излучения, поскольку эти красители являются одними из основных загрязнителей сточных вод в текстильной промышленности. Исследования проводили спектрофотометрическим методом по изменению интенсивности полос поглощения на длинах  $\lambda=480$  нм (МО) (Рис. 8) и  $\lambda=660$  нм (МС) (Рис. 10).

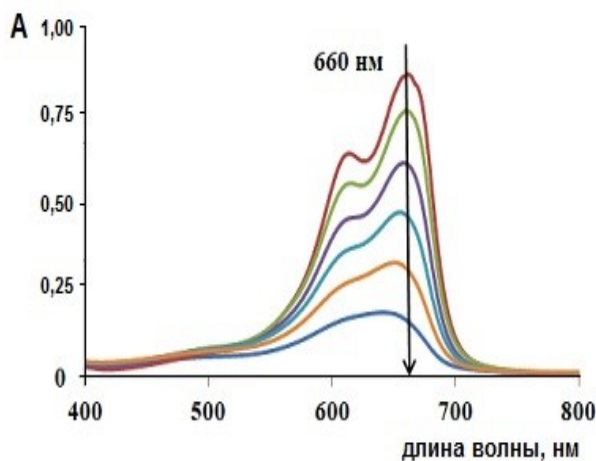


**Рис. 8.** Изменение спектра поглощения раствора МО во время его УФ-облучения в присутствии образцов терполимеров

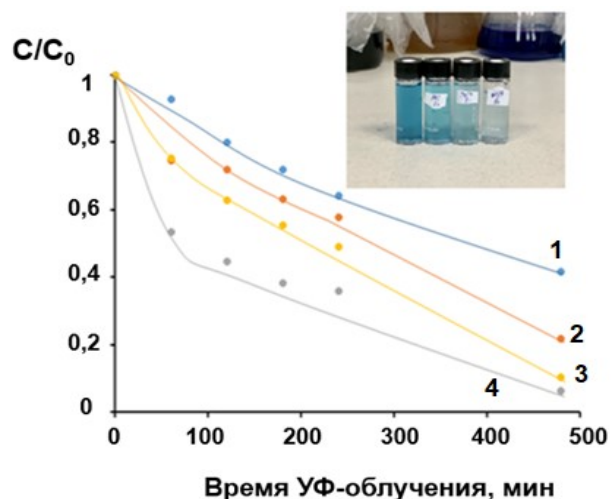


**Рис. 9.** Изменение относительной концентрации МО в растворе во время УФ-воздействия в присутствии терполимеров  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}]=1:5:1$ :  
1 – «глухой опыт», 2 – ВБЭ, 3 – БМА, 4 – АН





**Рис. 10.** Изменение спектров поглощения раствора МС во время его УФ-облучения в присутствии образцов терполимеров



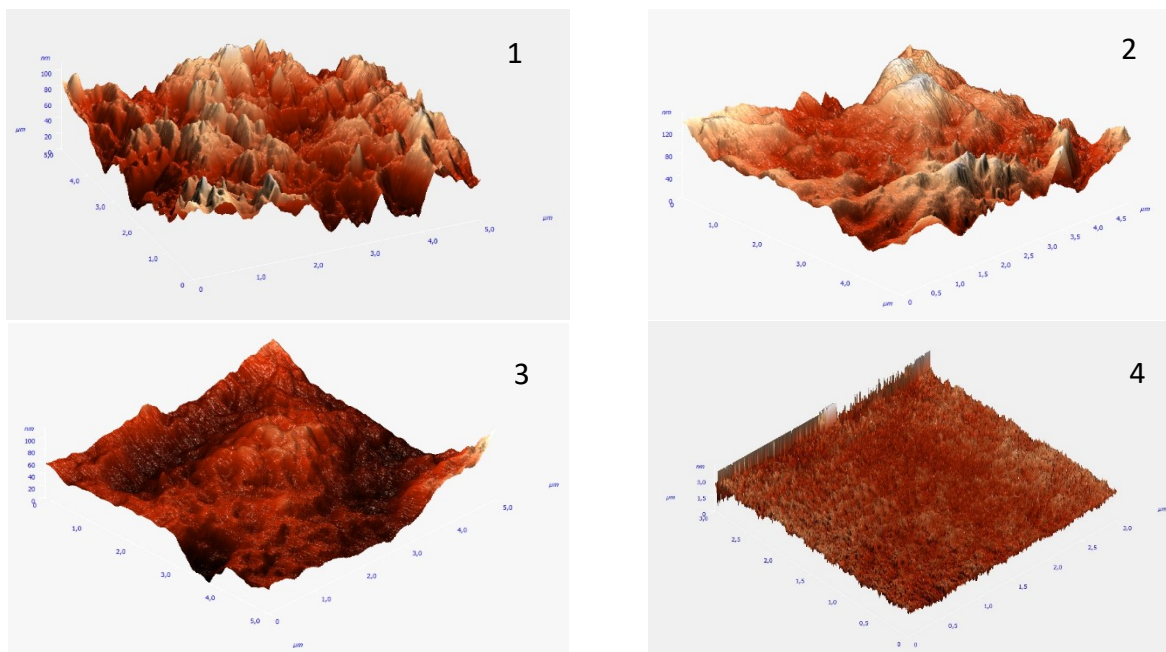
**Рис.11.** Изменение относительной концентрации МС в растворе во время УФ-воздействия в присутствии терполимеров  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{M}]=1:5:1$ : 1 – «глухой опыт», 2 – АН, 3 – ВБЭ, 4 – БМА

Выявлено, что в присутствии в системах терполимеров в качестве фотокатализаторов происходит снижение относительной концентрации красителей в растворах. Как видно из рис. 9, максимальная глубина разложения МО за 4 часа достигает 70, 40 и 18 % в случае АН, БМА и ВБЭ, соответственно. В контрольном опыте разложения МО при УФ-облучении его раствора не наблюдалось, в отличие от МС, когда его концентрация в растворе снижалась на ~ 30% даже в отсутствие терполимеров (Рис. 11). Применение терполимеров в качестве фотокатализаторов приводит и к более выраженному изменению концентрации МС в воде. Терполимеры можно расположить в следующий ряд увеличения их фотокаталитической активности  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1 > [(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{ВБЭ}]=1:5:1 > [(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{БМА}]=1:5:1$  (Рис. 11).

## 7. Гидрофобизация поверхности органо-неорганических терполимеров

Для создания материалов с фотоиндуцированным переключением режимов от «эффекта лотоса» поверхности до её супергидрофильности требовалась их модификация с целью увеличения значения начального угла смачивания терполимеров водой при сохранении их оптических свойств и восприимчивости к световому воздействию. В связи с этим следующей задачей работы было проведение гидрофобизации поверхности. На первом этапе в этом блоке работ было проведено изменение природы полимерной матрицы материалов путём введения в её состав в качестве третьего сомономера 2,2,3,3,4,4,5,5 – октафторпентилакрилата (ОФПА), 1,1,1,3,3,3 – гексафторизопропилакрилата (ГФИПА), 2,2,3,3 – тетрафторпропилметакрилата (ТФПМА) и 2-этилгексилакрилата (ЭГА), содержащих длинные углеводородные или фторированные заместители. Следует

отметить, что модифицированные таким образом терполимеры являются оптически прозрачными в видимой области спектра ( $T = 90\%$ ), а при УФ-воздействии на них также наблюдается их обратимое потемнение вследствие протекания одноэлектронных переходов  $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ . Главной задачей, которую должны были выполнять гидрофобные мономеры – изменение топографии поверхности образцов. Так, методом АСМ установлено, что в случае ЭГА на поверхности наблюдаются тонкая структура с выступами небольшого размера высотой не более 3 нм. При использовании ОФПА в качестве третьего мономера на поверхности терполимера наблюдается как наличие пор, так и выступов с высотой шероховатости  $\sim 100$  нм (Рис.12). При переходе к ТФПМА поверхностный слой становится более зернистым, а высота неоднородностей составляет  $\sim 140$  нм. На АСМ-изображениях образцов со звеньями ГФИПА также можно наблюдать поры и выступы, но более крупных размеров, чем в случае ОФПА.



**Рис. 12.** АСМ-изображения поверхностей терполимеров состава  $[(TiO)_n]:[ГЭМА]:[M]=1:5:1$ : 1 - ОФПА, 2 - ТФПМА, 3 - ГФИПА, 4 - ЭГА

Перепад высот для материалов с ГФИПА составляет  $\sim 160$  нм. Причём, на увеличенных изображениях можно было заметить второй уровень шероховатости высотой около 5 нм.

Изменение топографии поверхности при введении в состав сополимера более гидрофобных мономеров приводит к увеличению их исходного краевого угла смачивания до  $102^\circ$ ,  $95^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $86^\circ$  для материалов с ГФИПА, ЭГА, ТФПМА и ОФПА, соответственно. Их УФ-облучение приводит к обратимой гидрофилизации поверхности. Так, при использовании ЭГА в качестве третьего мономера краевой угол смачивания снижается до  $45^\circ$ , в случае ГФИПА – до  $43^\circ$ , а в случае ТФПМА – до  $34^\circ$ . Наиболее ярко этот эффект наблюдается для терполимера со звеньями ОФПА, когда этот параметр изменяется от  $86^\circ$  до  $10^\circ$ .

Таким образом, несмотря на то что внутренняя модификация терполимеров приводит к увеличению их гидрофобности в отсутствие светового воздействия, вместе с тем происходит и существенное снижение способности образцов к УФ-индуцированной гидрофилизации. Исключения составляют материалы со звеньями ОФПА. В связи с этим на втором этапе работы над задачей гидрофобизации терполимеров была проведена их внешняя обработка фторакрилатными латексами – поли(октафторпентилакрилатом) (далее Л1) и сополи(октафторпентилакрилат – стиролом) (далее Л2). Предварительно были подобраны оптимальные условия обработки поверхности образцов, предполагающие их окунание в латекс ( $\omega = 0,08$  масс.%) на 150 секунд с последующим закреплением покрытия при  $100^{\circ}\text{C}$  в течение 1 часа. Результаты изменения «гидрофобно-гидрофильных» свойств образцов, модифицированных латексами, до и после светового воздействия представлены в таблице 5. Следует подчеркнуть, что внешняя модификация указанными латексами не приводит к изменению у терполимеров оптической прозрачности и восприимчивости к световому воздействию.

**Таблица 5.** Результаты исследования значений краевого угла смачивания терполимеров водой после их обработки фторакрилатными латексами

| латекс | $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}] = 1:5:1$ | Краевой угол смачивания, $^{\circ}$ |                          |
|--------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
|        |                                                           | до УФ-воздействия                   | 240 минут УФ-воздействия |
| Л1     | ЭГА                                                       | 106                                 | 45                       |
|        | АН                                                        | 97                                  | 10                       |
|        | БМА                                                       | 98                                  | 30                       |
| Л2     | ЭГА                                                       | 97                                  | 47                       |
|        | АН                                                        | 89                                  | 15                       |
|        | БМА                                                       | 92                                  | 37                       |

Из таблицы 5 видно, что латекс Л1 во всех случаях обеспечивает как повышение исходной гидрофобности терполимеров, так и их более выраженную гидрофилизацию при световом воздействии.

Таким образом, разработаны материалы, проявляющие фотохромные свойства за счёт присутствия в их составе наночастиц ПТО, обеспечивающего переключаемый режим смачивания от гидрофобного ( $\theta=97^{\circ}$ ) до супергидрофильного ( $\theta=10^{\circ}$ ).


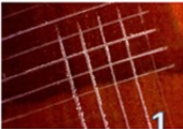
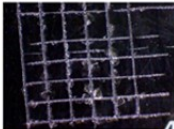

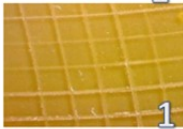

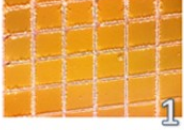

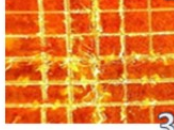
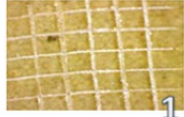

## **8. Стабильность эксплуатационных свойств органо-неорганических терполимеров**

Переключение между гидрофобным и гидрофильным характером поверхности терполимеров является ключевым фактором при создании на их основе самоочищающихся покрытий. Они могут работать в различных условиях окружающей среды. Предполагается, что при световом воздействии самоочистка

поверхности материалов будет происходить за счёт ее фотоиндуцированной гидрофилизации и фотокаталитической активности, а в его отсутствии – при реализации «эффекта лотоса».

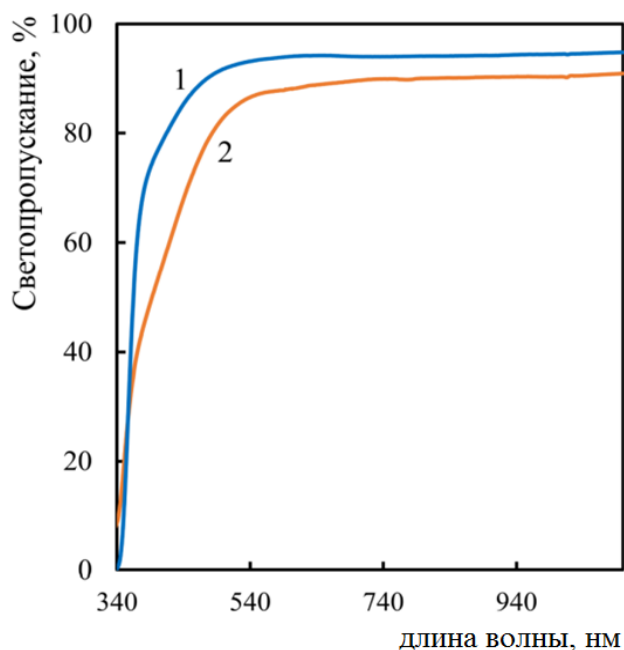
В процессе создания самоочищающихся покрытий на основе разработанных терполимеров необходимо решать задачу получения адгезионно прочной тонкой плёнки на материалах различной природы, а также располагать данными об изменении их теплофизических, физико-механических, оптических, фотокаталитических свойств, способности к пререклечению режимов смачивания в реальных условиях окружающей среды. Были получены плёночные покрытия из терполимеров толщиной не более 200 мкм на силикатном стекле, акриловой краске, керамической плитке, поликарбонате и титановой пластине и исследован комплекс свойств таких покрытий при моделировании их эксплуатации в естественных условиях на открытом воздухе в европейской части России. Повреждения образцов, возникающие за 1 год и 8 месяцев их эксплуатации, были получены за 72 часа их испытаний в камере светопогоды Q-SUN Xe-2.

Методом решетчатого надреза была изучена адгезионная прочность покрытий (ISO 15140). Установлено, что введение в состав терполимера звеньев АН и БМА оказывает положительное влияние на значение их адгезионной прочности (Рис. 13). Так, на всех выбранных подложках наблюдается отслоение лишь мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов, а площадь отслоений не превышает 5% площади решётки (адгезия по ISO 15140 – 1 балл). Климатическая нагрузка, не влияет на адгезионную прочность материалов к подложкам различной природы и также составляет 1 балл по методу решетчатого надреза.

| Подложка                         | 1:5:1 АН                                                                              | 1:5:1 БМА                                                                             | 1:5:1 ВБЭ                                                                              |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| стекло                           |  1 |  1 |  4 |
| поликарбонат                     |  1 |  1 |  1 |
| акриловое лакокрасочное покрытие |  1 |  1 |  3 |
| керамика                         |  1 |  1 | полное отслоение                                                                       |

**Рис. 13.** Характеристика адгезионной прочности (в баллах) методом решетчатого надреза к поверхностям различной природы до климатических испытаний

Существенно, что после климатической нагрузки не происходит снижения светопропускания терполимеров в видимой области спектра, которое остаётся на уровне 85–90% (Рис. 14). Вместе с тем, терполимеры сохраняют способность к обратимым одноэлектронным переходам  $Ti^{4+} + e^{-} \rightleftharpoons Ti^{3+}$  при их УФ-облучении. Изменение природы третьего мономера в составе терполимеров приводит к увеличению их прочности при разрыве ( $\sigma$ ) в 1,1–1,9 раз, а деформации ( $\varepsilon$ ) – максимально в 3,4 раза по сравнению с сополимерами бинарного состава. При этом наилучшие результаты демонстрирует образец со звеньями АН, когда происходит одновременное увеличение этих двух характеристик (Таблица 6).



**Рис. 14.** Спектры светопропускания терполимера  $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[АН] = 1:5:1$ : кривая 1 - до проведения климатических испытаний; кривая 2 – после полного восстановления светопропускания по окончании климатических испытаний

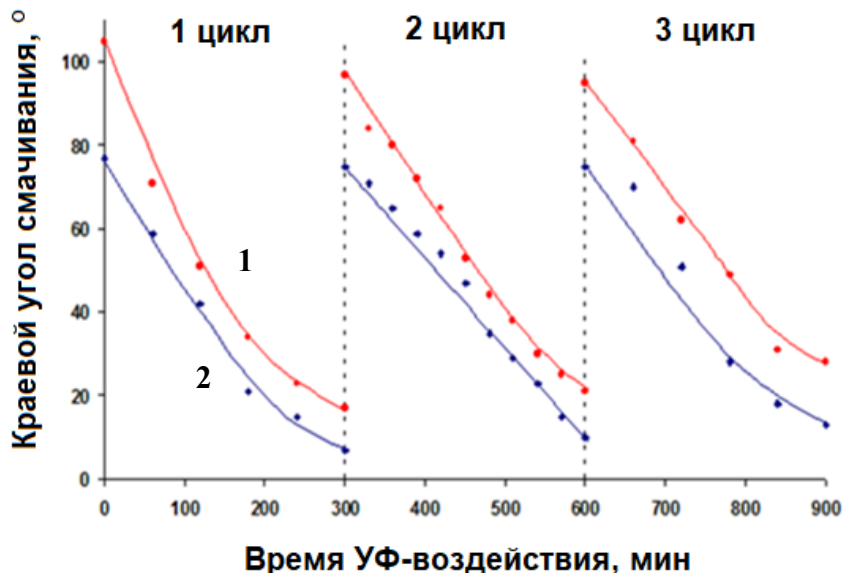
**Таблица 6.** Эксплуатационные характеристики терполимеров состава  $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[M] = 1:5:1$  до и после проведения климатических испытаний

| М           | $T_g, ^\circ C$ |         | $T_d, ^\circ C$ |         | $\sigma, МПа$ |         | $\varepsilon, \%$ |       |
|-------------|-----------------|---------|-----------------|---------|---------------|---------|-------------------|-------|
|             | до              | после   | до              | после   | до            | после   | до                | после |
| АН          | 121±1,5         | 125±1,5 | 256±2,5         | 253±2,5 | 5,5±0,6       | 5,6±0,7 | 14,2              | 13,7  |
| БМА         | 135±1,5         | 131±1,5 | 248±2,5         | 248±2,5 | 7,1±0,7       | 6,9±0,6 | 4,1               | 3,8   |
| ВБЭ         | 111±1,5         | -       | 252±2,5         | -       | 4,2±0,7       | -       | 0,9               | -     |
| 1:6<br>ГЭМА | 150±1,5         | 147±1,5 | 238±2,5         | 242±2,5 | 3,8±0,4       | 4,0±0,4 | 4,2               | 4,1   |

Температуры стеклования ( $T_g$ ) терполимеров лежат в пределах 110–135 $^\circ C$ , а температура начала их деструкции ( $T_d$ ) составляет ~250 $^\circ C$ . После моделирования реальных условий окружающей среды, вызывающих повреждение материалов в

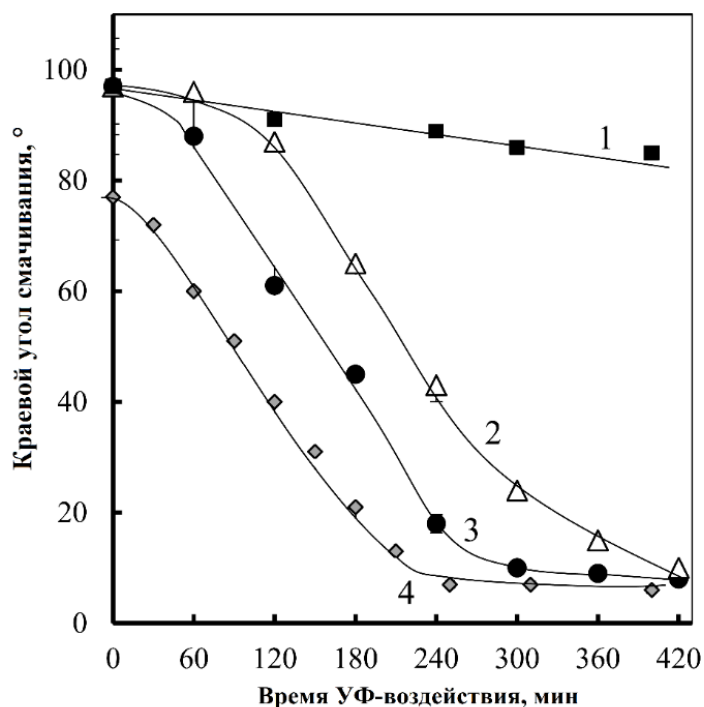
процессе их эксплуатации, не было обнаружено ухудшения теплофизических и физико-механических свойств терполимеров (Таблица 6).

Жёсткое световое воздействие не оказало влияния и на способность терполимеров к гидрофилизации поверхности. Переключение режимов смачивания материалов доказано в нескольких циклах их использования (Рис. 15).



**Рис. 15.** Изменения контактного угла смачивания образца  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}] = 1:5:1$  в нескольких циклах УФ-воздействия на них: кривая 1 – без обработки латексом Л1; кривая 2 – с обработкой латексом Л1

Покрyтия на основе терполимеров со звеньями АН проявляют фотокаталитическую активность в разложении органических загрязнителей не только в водных растворах, но и на их поверхности. Это было доказано на примере стеариновой кислоты (СК), нанесённой на образцы как подвергавшиеся, так и не проходившие климатические испытания. Изучение фоторазложения СК проводили по изменению краевого угла смачивания поверхности водой (Рис. 16).



**Рис. 16.** Изменение краевого угла смачивания терполимера  $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$ : 1 – плёнка стеариновой кислоты, нанесенная на стекло без покрытия из терполимера, 2 – после условий климатических испытаний, 3 – без проведения климатических испытаний, 4 – терполимерная плёнка на стекле без слоя кислоты



Считалось, что СК полностью разложилась, когда краевой угол смачивания терполимера, покрытого ею, становился равным углу смачивания необработанной плёнки образца, нанесённой на стекло. Эта точка для материала, не прошедшего климатические испытания, была обнаружена через 5 часов, а для материала, прошедшего климатические испытания, – после 7 часов светового облучения. Это свидетельствует о сохранении фотокаталитической активности покрытий при их эксплуатации в условиях окружающей среды, моделируемых в климатической камере светопогоды, хотя скорость разложения СК несколько снижается.

На поверхности терполимеров способны разлагаться не только органические загрязнители, но и патогенные бактерии. Антибактериальная активность терполимера со звеньями АН была исследована на тест-культурах бактерий – *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*. Установлено, что инактивация роста бактерий происходит даже в отсутствие светового воздействия на терполимер, а его предварительное УФ-облучение в течение 1 часа приводит к уничтожению 80% *Escherichia coli* и 100% *Staphylococcus aureus*, нанесённых на образец.

Совокупность проведенных исследований открывает возможность для создания на основе разработанных органо-неорганических терполимеров, содержащих наночастицы ПТО в матрице сополимера ГЭМА с АН, высокоэффективных самоочищающихся покрытий.

## ВЫВОДЫ

1. Получены оптически прозрачные органо-неорганические терполимеры, содержащие полититаноксид, самоорганизованный в наночастицы со средним размером 6-8 нм по типу анатаза, в матрице сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата с виниловыми или (мет)акриловыми мономерами. Установлено, что терполимеры обладают способностью к УФ-индуцированному переходу  $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ . Показано, что для увеличения скорости этого процесса при сохранении глубины протекания необходимо использовать в качестве третьего компонента терполимера акрилонитрил, бутилметакрилат и винилбутиловый эфир.
2. Для созданных материалов впервые продемонстрирован «переключаемый» режим «гидрофобность-гидрофильность» поверхности при световом воздействии, когда их краевой угол смачивания водой обратимо меняется с 85° до 5°. Установлена взаимосвязь структуры поверхности терполимеров и её элементного состава со способностью к обратной гидрофилизации.

3. Показано усиление гидрофобных свойств поверхности терполимеров при использовании фторакрилатных латексов с сохранением оптических свойств материалов. Определены условия модификации, обеспечивающие исходное значение их краевого угла смачивания водой  $\sim 97^\circ$ - $106^\circ$  и его снижение до  $\sim 10^\circ$  при УФ-облучении терполимеров.
4. Выявлено, что терполимеры обладают фотокаталитической активностью при разложении органических загрязнителей воды и проявляют эффект самоочистки поверхности в условиях светового воздействия. Наиболее ярко эти свойства выражены у терполимера со звеньями акрилонитрила. Доказана высокая антибактериальная активность образцов по отношению к *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*.
5. Синтезированные терполимеры впервые были использованы для создания покрытий на силикатном стекле, титановой пластине, поликарбонате, керамической плитке и акриловой краске. Доказана стабильность свойств покрытий на их основе – теплофизических, физико-механических, оптических, фотохромных, способности к обратимой гидрофилизации, фотокаталитической активности, адгезионной прочности после моделирования их эксплуатации в жёстких условиях окружающей среды. Это определяет потенциал практического применения терполимеров в качестве самоочищающихся покрытий.

#### СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Рябкова О.А.**, Саломатина Е.В., Князев А.В., Смирнова Л.А. Стратегия получения материалов с переключаемым режимом смачивания на основе фоточувствительных полититаноксид-содержащих терполимеров // Перспективные материалы. – 2018. – Т.8. – С. 52-60.
2. **Ryabkova O.A.**, Salomatina E.V., Smirnova L.A. Reversible wettability effect of the Organic-( $\equiv\text{TiO}$ )<sub>n</sub>-inorganic terpolymers surface // Key Engineering Materials. – 2019. – V. 816. – P. 266-270.
3. **Ryabkova O.A.**, Redina L.V., Salomatina E.V., Smirnova L.A. Hydrophobized poly(titanium oxide) containing polymeric surfaces with UV-induced reversible wettability and self-cleaning properties // Surfaces and Interfaces. – 2020. – V.18. – P. 100452.
4. **Рябкова О.А.**, Саломатина Е.В., Ковылин Р.С., Батенькин М.А., Смирнова Л.А. Влияние природы фторированного мономера в составе органо-неорганических терполимеров, содержащих наноструктурированный полититаноксид, на свойства их поверхности // Пластические массы. – 2022. – № 7-8. – С. 23 – 26.
5. **Ryabkova O.A.**, Shirokova M.V., Salomatina E.V., Smirnova L.A. Adhesion strength



- of organic-inorganic terpolymers containing nanostructured poly(Titanium oxide) with self-cleaning properties to different materials // Key Engineering Materials. – 2021. – V. 899. – P. 110-118.
6. **Ryabkova O.A.**, Salomatina E.V., Zakharychev E.A., Shvarev R.R., Smirnova L.A. Properties of poly(titanium oxide)-containing polymeric materials exhibiting UV-induced superhydrophilicity under simulated climate test conditions // Results in Engineering. – 2022. – V.15. – P. 100525.
  7. **Ryabkova O.A.**, Salomatina E.V., Smirnova L.A. New photochromic materials based on poly(titanium oxide) in organic polymer matrices of different nature // 9<sup>th</sup> International Symposium Molecular Mobility and Order in Polymer Systems. St. Petersburg. – 2017. – P. 270.
  8. **Ryabkova O.A.**, Salomatina E.V., Smirnova L.A. Organic-inorganic copolymers of poly(titanium oxide) with different vinyl monomers containing Ag nanoparticles // 13<sup>th</sup> International Saint Petersburg Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science». St. Petersburg. – 2017. – P. 139.
  9. **Рябкова О.А.**, Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. Влияние состава гибридных органо-неорганических сополимеров, содержащих полититаноксид, на их фотохромные свойства // XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород. – 2017. – С. 182.
  10. **Рябкова О.А.**, Шарова А.Ю., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. Фотохромные свойства органо-неорганических сополимеров на основе полититаноксида // Полимеры-2017. VII Всероссийская Каргинская конференция. Москва. – 2017. – С. 709.
  11. **Рябкова О.А.**, Шарова А.Ю., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. Фоточувствительные наноструктурированные полимерные материалы с переключаемым режимом смачивания // Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров (ИНЭОС OPEN CUP 2018). Москва. – 2018. – С. 85-88.
  12. **Рябкова О.А.**, Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. Поверхностных свойства терполимеров полититаноксида - топография и обратимая смачиваемость при световом воздействии // Открытый конкурс конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров (ИНЭОС OPEN CUP 2019). Москва. – 2019. – С. 277-280.
  13. **Рябкова О.А.**, Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. Влияние структуры поверхности на реверсивную смачиваемость полититаноксидсодержащих терполимеров // XXII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород. – 2019. – С. 530.
  14. **Ryabkova O.A.**, Salomatina E.V., Smirnova L.A. Photoinduced hydrophilicity of terpolymers containing poly(titanium oxide) // 14<sup>th</sup> International Saint Petersburg

- Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science». St. Petersburg. – 2018. – P. 158.
15. **Ryabkova O.A.**, Salomatina E.V., Zaitsev S.D., Smirnova L.A. Hybrid copolymers of nanostructured poly(titanium oxide) with UV-induced reversible hydrophilicity for self-cleaning materials creation // *Frontiers in Polymer Chemistry and Biopolymers*. Rome. – 2019. – P. 30.
  16. **Ryabkova O.A.**, Salomatina E.V., Smirnova L.A. Hydrophobization of the surface poly(titanium oxide)-containing terpolymers // 15<sup>th</sup> International Saint Petersburg conference of young scientists «Modern problems of polymer science». St. Petersburg. – 2019. – P. 175.
  17. **Рябкова О.А.**, Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. Фоточувствительные полититаноксид-содержащие материалы – их каталитические и самоочищающиеся свойства // XVI Международная научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Приэльбрусье. – 2020. – P. 400-401.
  18. **Рябкова О.А.**, Широкова М.В., Саломатина Е.В. Гидрофобизация поверхности органо-неорганических сополимеров на основе полититаноксида и гидроксиэтилметакрилата // XXIV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород. – 2020. – С. 143.
  19. **Ryabkova O.A.**, Gorbunova M.S., Salomatina E.V., Smirnova L.A. Influence of the composition and surface structure of poly(titanium oxide)-containing organic-inorganic copolymers modified with fluoracrylate latexes on material properties // *Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2022)*. Nizhny Novgorod. – 2022. – P. 116.
  20. **Рябкова О.А.**, Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. Полититаноксид-содержащие материалы как основа полимерных покрытий с реверсией смачиваемости // Восьмая Всероссийская Каргинская конференция ПОЛИМЕРЫ В СТРАТЕГИИ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ РФ "ПОЛИМЕРЫ-2020". Москва. – 2020. – С. 527.
  21. **Рябкова О.А.**, Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. Адгезионная прочность полититаноксид-содержащих терполимеров к поверхностям различной природы // XXIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород. – 2020. – С. 526.
  22. **Рябкова О.А.**, Батенькин М.А., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. Влияние топографии поверхности на реверсивную смачиваемость органо-неорганических терполимеров, содержащих наноструктурированный полититаноксид // XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород. 2022. – С. 17.