

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

На правах рукописи



РЯБКОВА ОЛЬГА АНДРЕЕВНА

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения
(химические науки)

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Саломатина Евгения Владимировна

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Принципы самоочистки поверхностей.....	11
1.2. Явление смачиваемости.....	13
1.3. «Эффект лотоса». Гидрофобные материалы.....	17
1.4. Роль TiO_2 при создании фотоактивных материалов.....	23
1.4.1. Полиморфные модификации TiO_2 и их применение.....	25
1.5. Применение TiO_2 в качестве фотокатализатора.....	33
1.5.1. Методы повышения фотокаталитической активности TiO_2	36
1.6. Недостатки порошкообразного TiO_2 и пути их устранения.....	40
1.7. Методы получения Ti-содержащих органо-неорганических полимерных материалов.....	43
1.7.1. Гибридные структуры, сконструированные из наноблоков на основе алкоксидов титана и гибридные полимерные материалы, содержащие полититаноксид, на их основе.....	45
Заключение к литературному обзору.....	49
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	52
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	67
3.1. Синтез органо-неорганических терполимеров.....	67
3.2. Исследование структуры терполимеров методом рентгенофазового анализа.....	71
3.3. Исследование оптических свойств терполимеров.....	75
3.4. Исследование структуры и элементного состава поверхности терполимеров.....	81
3.5. Изучение смачиваемости поверхности полученных органо-неорганических терполимеров в процессе УФ-облучения и после его окончания.....	85
3.5. Изучение фотокаталитических свойств полученных органо-неорганических терполимеров при УФ-воздействии.....	88
3.7. Антимикробные свойства органо-неорганических терполимеров.....	93
3.7.1. Антимикробные свойства терполимеров со звеньями АН, в которых ПТО легирован НЧ серебра.....	96
3.8. Гидрофобизация поверхности органо-неорганических терполимеров.....	101

3.9. Эксплуатационные свойства органо-неорганических терполимеров	110
3.9.1. Физико-механические свойства полученных органо-неорганических терполимеров	110
3.9.2. Адгезионная прочность ПТО-содержащих материалов по отношению к поверхностям различной природы	112
3.9.3. Оптические свойства органо-неорганических терполимеров после проведения климатических испытаний	118
3.9.4. Способность к смачиваемости органо-неорганических терполимеров после проведения климатических испытаний	120
3.9.5. Исследование фотокаталитических свойств терполимеров	122
3.9.6. Исследование теплофизических свойств терполимеров.....	124
3.9.8. Динамический механический анализ	126
3.9.9. Определение продуктов пиролиза терполимеров до и после климатических испытаний	129
ВЫВОДЫ	131
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134

ВВЕДЕНИЕ

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 TiO_2 анатазной полиморфной модификации благодаря его уникальным свойствам, обусловленным разрывом связи 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 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 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 TiO_2 находится в наноструктурированной форме. Наиболее выгодным в этом отношении является формирование полититаноксида (ПТО) в спиртовых средах по алкокси золь-гель технологии из алкоксидов титана. К преимуществам гелей относятся высокая

оптическая прозрачность и квантовый выход реакции $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+} \sim 50\%$. 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 изопропоксида 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 $\sim 6-8$ 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 гидрофилзации 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящее время многие из традиционных стеклянных материалов, используемых в качестве ветровых и бронированных стёкол автомобилей, защитных линз, солнечных панелей, покрытий для теплиц, химических и биологических защитных масок для лица и т.д., заменены прозрачными полимерами. В связи с развитием промышленности и ускорением процесса урбанизации во всём мире, поверхность таких изделий может быть сильно загрязнена вредными для окружающей среды органическими и неорганическими веществами. Последние негативно влияют на здоровье человека, технологические процессы, а также приводят к увеличению экономических затрат на очистку различных поверхностей. В связи с этим во всём мире активно ведутся разработки по созданию самоочищающихся покрытий. Фундаментальную роль в обеспечении самоочищающихся свойств полимерных материалов для широкого спектра приложений играет свойство смачивания их поверхности.

1.1. Принципы самоочистки поверхностей

С точки зрения смачивания склонность поверхности к самоочищению можно объяснить двумя различными принципами (Рис. 1).

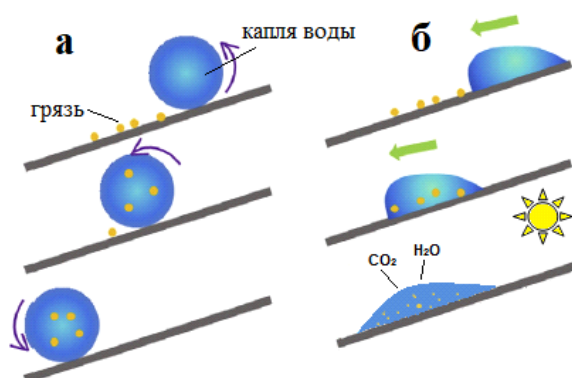


Рис. 1. Самоочищение гидрофобной (а) и фотоактивной (б) поверхностей.

Первый принцип реализуется в материалах с развитой шероховатостью поверхности и связан с её высокой гидрофобностью, в результате чего предотвращается адсорбция полярных молекул. Капля воды, оказавшись на такой поверхности, скатывается с неё, удаляя за собой грязь (Рис. 1 (а)). Это явление

получило название «эффект лотоса» [1, 2]. Второй принцип реализуется в фотоактивных материалах, которые, поглощая излучение с определённой длиной волны, способны к обратимой гидрофилизации поверхности вследствие генерации на ней активных форм кислорода (АФК), способных разлагать органические загрязнители (Рис. 1 (б)) [3, 4]. Этот эффект приводит к переключению режимов смачивания поверхности – от гидрофобного к супергидрофильному [5, 6], а также предотвращает её запотевание [7, 8].

Сравнительный анализ принципов самоочистки представлен в таблице 1, из которой следует, что у каждого из них есть некоторые ограничения в применении.

Таблица 1. Свойства поверхностей с фотоиндуцированной супергидрофильностью и «эффектом лотоса».

Фотоиндуцированная гидрофильность	«Эффект лотоса»
<ol style="list-style-type: none"> 1. Гидрофильность зависит от химического состава поверхности покрытия. 2. Использует фотокатализ¹. 3. Разлагает частицы грязи. 4. Не встречается в природе. 5. Обладает антимикробными свойствами. 6. Требуется свет определенной длины волны. 7. Протекают химические реакции. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Гидрофобность зависит от морфологии или физической структуры поверхности. 2. Не использует фотокатализ. 3. Не разлагает загрязнители на поверхности. 4. Встречается в природе. 5. Не проявляет антимикробных свойств. 6. Не требует света. 7. Не протекают химические реакции.

Альтернативным решением для увеличения эффективности самоочистки поверхностей может стать создание материалов, способных самонастраиваться

¹ Определение фотокатализа будет дано в разделе 1.4.2.

под условия окружающей среды и переключать свойства между двумя указанными принципами. Без светового воздействия самоочистка поверхности материала будет происходить за счёт «эффекта лотоса» в комплексе с дополнительной защитой от влаги. При солнечном свете будет проявляться режим супергидрофильности, очистка будет осуществляться благодаря фотокаталитическому разложению органических загрязнителей и их удалению без разводов с поверхности. Дополнительно будет происходить её дезинфекция (ингибирование или подавление роста бактерий). Такие самоочищающиеся покрытия будут эффективны на стенах зданий как внутри, так и снаружи.

В этой связи, с точки зрения создания материалов с переключением режимом смачивания, стоит остановиться поподробнее на этом явлении.

1.2. Явление смачиваемости

Смачивание – явление, возникающее при соприкосновении жидкости с поверхностью твёрдого тела или другой жидкостью в результате межмолекулярного взаимодействия в зоне этого контакта [9].

Если молекулы жидкости взаимодействуют с молекулами твёрдого тела сильнее, чем между собой, то жидкость растекается по такой поверхности – смачивает её. Растекание происходит до тех пор, пока жидкость не покроет всю поверхность твёрдого тела или пока слой жидкости не станет мономолекулярным. Такой случай называется полным смачиванием. Он наблюдается, например, при нанесении капли воды на поверхность чистого стекла.

Если молекулы жидкости взаимодействуют друг с другом значительно сильнее, чем с молекулами твёрдого тела, растекания не происходит. Наоборот, жидкость соберётся на поверхности в каплю, которая, если бы не действовала сила тяжести, имела бы сферическую форму (полное несмачивание). Такой эффект наблюдается при нанесении капли ртути на любую неметаллическую поверхность [10].

Между этими двумя крайними случаями в зависимости от соотношения интенсивности молекулярных сил, действующих, между молекулами жидкости, с одной стороны, и между молекулами жидкости и твёрдого тела, с другой, возможны переходные случаи неполного смачивания, когда капля образует с поверхностью твёрдого тела определённый равновесный угол, называемый краевым углом, или углом смачивания (θ).

Краевой угол смачивания определяется как угол, образованный касательной к поверхности жидкости, проведённой в точку соприкосновения трёх фаз. При значении $\theta < 90^\circ$ поверхность считается гидрофильной, а при значении $\theta > 90^\circ$ – гидрофобной. Кроме того, поверхность, имеющая краевой угол менее 5° , известна как супергидрофильная, а более 150° – как супергидрофобная (Рис. 2).

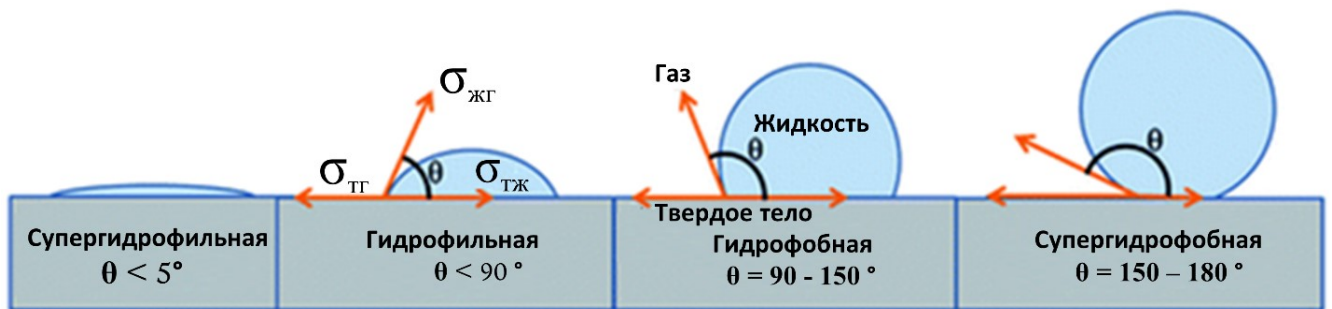


Рис. 2. Форма капли на поверхности и характерные значения краевого угла смачивания.

Краевой угол зависит от сил поверхностного натяжения каждой из фаз «жидкость – твёрдое тело – газ», которые действуют вдоль касательной к границе раздела фаз, проведённой из точки соприкосновения трёх фаз, компенсируя друг друга, что приводит к равновесному состоянию.

Для расчёта равновесного угла смачивания используют уравнение Юнга [11]:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТЖ}}}{\sigma_{\text{ЖГ}}} \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{ТГ}}$ - поверхностное натяжение на границе «твёрдое тело – газ», $\sigma_{\text{ТЖ}}$ - поверхностное натяжение на границе «твёрдое тело – жидкость», $\sigma_{\text{ЖГ}}$ - поверхностное натяжение на границе раздела «жидкость – газ».

Уравнение (1) применимо к идеальным поверхностям, которые являются гладкими, однородными и химически инертными. Определить истинное значение краевого угла часто затруднительно по следующим причинам:

1) На краевой угол могут влиять следы веществ, загрязняющих поверхность. Резкое изменение смачивания происходит уже при образовании на поверхности мономолекулярного слоя загрязняющего вещества. В связи с этим для измерения краевого угла смачивания на практике наиболее распространена деионизированная и троекратно дистиллированная вода, которая имеет очень высокую поверхностную энергию 120 мДж / м^2 при 20°C [12].

2) Многие вещества, например, металлы хорошо окисляются и на их поверхности образуется тончайшая, трудно обнаруживаемая оксидная плёнка, что диктует необходимость выбора незагрязнённых и не окислившихся поверхностей для определения краевого угла смачивания.

3) Поверхности обычно хорошо адсорбируют воздух. Его наличие замедляет процесс растекания жидкости по твёрдому телу, так как для вытеснения воздуха с поверхности и установления равновесного краевого угла требуется определённое время. Подобное замедление установления равновесного краевого угла смачивания называется гистерезисом смачивания.

4) На смачиваемость твёрдого тела влияет его шероховатость. Установлено, что чем больше шероховатость, тем более выражено проявляются свойства поверхности, обуславливающие гидрофобные или гидрофильные свойства. Подобное влияние можно объяснить тем, что при $\theta < 90^\circ$ жидкость проникает в углубления поверхности – поры, подобно тому, как она всасывается в смачиваемые ею капилляры, что улучшает смачивание шероховатой поверхности. Если $\theta > 90^\circ$, то жидкость не заполняет неровности, что приводит к ухудшению смачивания шероховатой поверхности. Иными словами, гидрофильной поверхности шероховатость придаёт ещё большую гидрофильность, а увеличение шероховатости гидрофобной поверхности делает её ещё более гидрофобной [13].

Остановимся подробнее на объяснении этого явления. Существует две модели, которые связывают шероховатость поверхности с краевым углом

смачивания – это модели Венцеля [14] и Кэсси-Бакстера [15]. Наглядные представления двух моделей смачивания шероховатой поверхности приведены на рисунке 3.

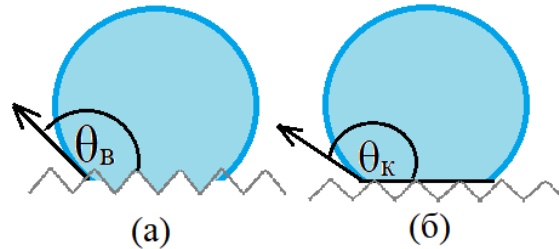


Рис. 3. Состояния Венцеля (а) и Кэсси-Бакстера (б) на гидрофобной шероховатой поверхности.

В модели Венцеля капля жидкости сохраняет контакт с твёрдой поверхностью во всех точках [16]. В целом, эта модель справедлива для однородных поверхностей, а косинус равновесного краевого угла смачивания может быть выражен уравнением:

$$\cos\theta_B = r_B \left[\frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}} \right] = r_B \cos\theta \quad (2)$$

где r_B — коэффициент шероховатости Венцеля, представляющий собой отношение фактической площади шероховатой поверхности к геометрической проектируемой площади.

Модель Кэсси-Бакстера оказалась применимой для неоднородных поверхностей. Эта модель описывает смачивание поверхности, когда воздух «зажат» между её микроструктурами, и молекулы воды не могут его вытеснить [17]. В этой модели капли жидкости остаются поверх микроструктур и захваченного воздуха, в результате чего площадь поверхности раздела между жидкостью и твёрдым телом минимизируется. Наличие воздуха не позволяет жидкости проникать в поры, и такое состояние является энергетически более выгодным. Равновесный угол смачивания описывается уравнением:

$$\cos\theta_K = (r_f f \cos\theta + f - 1) \quad (3)$$

где f — доля площади проекции твердой поверхности, смачиваемой жидкостью, r_f — коэффициент шероховатости смачиваемой поверхности.

При создании супергидрофобных покрытий для достижения максимального краевого угла смачивания необходимы поверхности с малым значением f . Такие материалы, как правило, обладают неупорядоченной шероховатостью [18].

Для некоторых же областей науки, напротив, необходимы поверхности с её конкретной геометрией [19, 20]. Придать поверхности подобную структуру можно искусственным образом с помощью её специального текстурирования [21, 22] или нанесения на неё различного рода покрытий [23-25].

5) На краевой угол смачивания могут влиять условия образования поверхности. Так, поверхность стеариновой кислоты, полученная охлаждением её из расплава на воздухе, гидрофобна. Поверхность же стеариновой кислоты, полученная охлаждением её расплава на границе со стеклом, оказывается гидрофильной. Это явление можно объяснить тем, что в соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера, в первом случае в контакте с воздухом оказываются гидрофобные углеводородные радикалы стеариновой кислоты. Во втором случае, доля гидрофильных карбоксильных групп в поверхностном слое кислоты, находящемся в контакте с воздухом, увеличивается благодаря действию на расплав кислоты полярной поверхности стекла.

1.3. «Эффект лотоса». Гидрофобные материалы

В природе самым известным растением, которое подарило миру термин «самоочищающийся эффект» является лист лотоса (*Nelumbo nucifera*) [26]. На его поверхности загрязняющие вещества не оседают даже в естественных условиях. Было обнаружено, что этот феномен обусловлен иерархической микро- и наномасштабной структурой листа в сочетании с химическим составом его поверхности [27, 28]. На нём имеются сосочки микронного размера, покрытые наноструктурированными эпикутикулярными восковыми трубочками, которые, в свою очередь, состоят из углеводов. Восковой слой является гидрофобным и имеет очень низкую поверхностную энергию. Если капля воды попадает на поверхность листа, то его микро-/нанотопография приводит к увеличению

границы раздела «жидкость-газ», в то время как граница раздела «твёрдое тело-жидкость» сводится к минимуму [29]. В результате этого, вода, попадая на лист, образует почти сферические капли вместо того, чтобы растекаться, что имеет место в случае гладкой поверхности (Рис. 4).

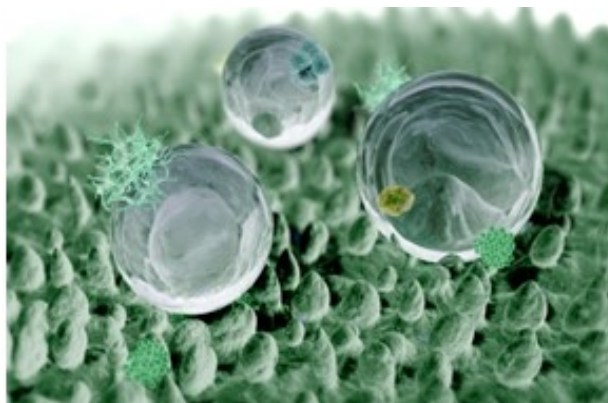


Рис. 4. Компьютерная иллюстрация капель, захватывающих пыль с поверхности, проявляющей «эффект лотоса».

Известны также части других растений и животных, для которых значение краевого угла смачивания превышает 150° . Они были широко изучены группами учёных под руководством С. Neinhuis [30, 31], W. Barthlott [32, 33] и др.

Преимущество гидрофобных и супергидрофобных материалов заключается в ряде уникальных функциональных свойств их поверхности – водонепроницаемости, стойкости к коррозии, устойчивости к неорганическим, а в ряде случаев и к органическим загрязнениям, а также биообрастанию [34]. Благодаря этим свойствам создание гидрофобных материалов и покрытий выделилось в отдельное направление современного материаловедения.

Многие естественные процессы и материалы способны адаптироваться к изменяющимся условиям окружающей среды. Учитывая эту особенность, учёными активно изучаются биологические принципы, лежащие в основе формирования природных гидрофобных структур. Эти принципы в дальнейшем используются в качестве руководства для разработки и производства синтетических материалов с заданными свойствами. Такой подход называется «биомиметикой» [35]. Исследования по разработке супергидрофобных материалов с использованием биомиметического подхода непрерывно

развиваются с 2000-х годов, и количество публикаций в области создания искусственных биомиметических поверхностей экспоненциально растёт [36] (Рис. 5).

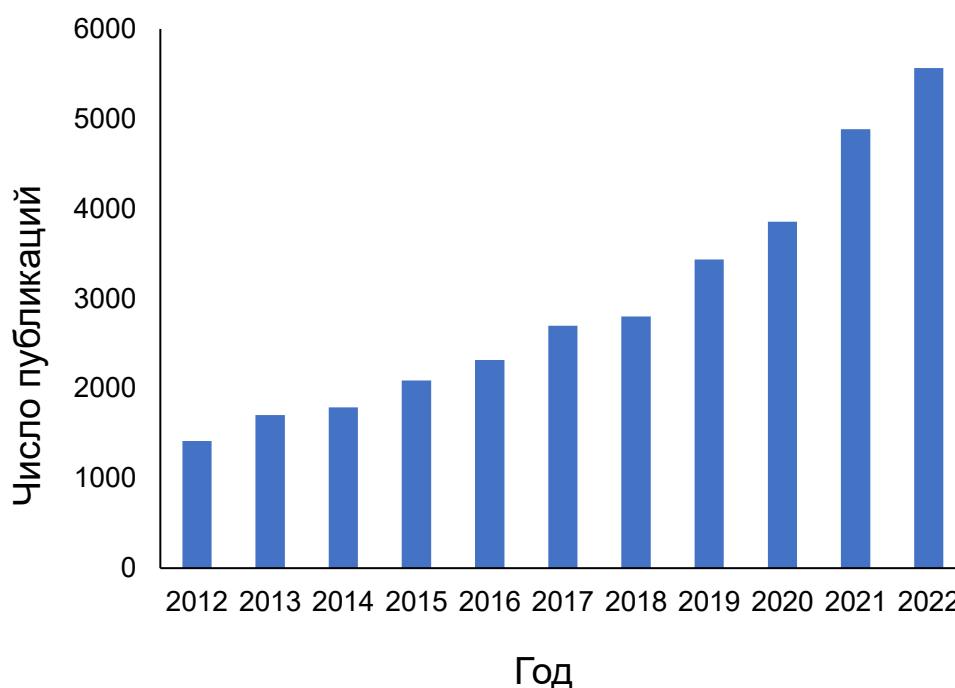


Рис. 5. Число публикаций по созданию биомиметических поверхностей за последние десять лет, согласно базе данных Scopus.

Для воспроизведения иерархических структур биомиметических поверхностей существует, как правило, два основных подхода – прямое формование из иерархических шаблонов [37, 38] или выращивание нанопроволок или наностержней на уже существующих микроструктурах на поверхности [39, 40]. В основном, метод прямого формования требует специального оборудования для объединения наноструктур и микроструктур в одних и тех же формах – обычно кремниевых или кварцевых подложках [41].

При реализации второго подхода для придания поверхности «эффекта лотоса» используются различные модификаторы – гидрофобизирующие покрытия на основе полимеров [42 – 44]. Наиболее часто применяются такие полимеры, как: полиэтиленимин [45], поли-2-винил-4,4-диметилазлактон [46], полиэтилен высокой плотности [47], 1H,1H,2H,2H - перфтордецилтриэтоксисилан [48]. Авторами [49] были сформированы супергидрофобные поверхности на

основе полистирола, поливинилфторида, полиметилметакрилата, эпоксидной смолы и еще нескольких виниловых и акриловых полимеров методами spin-coating, электрораспыления, электроосаждения и др. Полученные поверхности имеют $\theta > 150^\circ$.

В работе [50] на основе систем бутилметакрилат – этиленгликоль диметакрилат, а также стирол – дивинилбензол были получены гидрофобные полимеры с $\theta = 160^\circ$. Синтезированные материалы использовались для разделения водно-органических смесей.

К полимерам, применяемым для разработки супергидрофобных самоочищающихся покрытий, относятся также поликарбонат [51, 52], полиэфирсульфон [53, 54] и сульфенированный полиэфирсульфон [55].

Для получения супергидрофобных поверхностей на основе полимеров известно множество физических и химических методов. Некоторые из этих методов достаточно просты и применимы к широкому спектру полимерных подложек, в то время как другие могут быть более специфичными и избирательными по отношению к субстрату (например, травление, литография). Наиболее широко используемые методы – плазменное травление [56–59], плазменная полимеризация [60–62]; электроспиннинг [63–65]; послойное осаждение [66, 67] и самосборка [68–70]; а также микрофазовое разделение [71–73]; золь-гель метод [74–77]; spin-coating [78–81]; распыление [82–85]; dip-coating [86–88]; темплатирование [89–93]; травление и литография [94]; химическое или физическое осаждение из паровой фазы [95–99]; и различные другие методы [100–104]. В связи с тем, что физические методы всё же требуют специфического оборудования и больших энергозатрат предпочтение отдаётся различным химическим методам модификации поверхности, поскольку взаимодействие модифицирующего наноструктурированного компонента и матрицы в этом случае намного сильнее.

При применении химических методов модификации для создания супергидрофобных полимерных материалов, их поверхность часто модифицируют функциональными группами с низкой поверхностной энергией,

такими как фтористые [105–107] и фторалкилсилановые [108, 109]. Снижение поверхностной энергии при включении фторсодержащих алкильных или алкиленовых групп в органические полимеры можно объяснить довольно прочным удержанием электронов в $-\text{CF}_2$ или $-\text{CF}_3$ группах электроотрицательным атомом фтора, что предотвращает поляризацию полимеров и приводит к довольно слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействиям между их поверхностью и водой. Так, сообщается, что поверхностная энергия полиорганосилоксанов может быть снижена путём замены метильных групп на более длинные алкильные группы (например, этильную) [110]. Более резкое снижение поверхностной энергии силиконовых полимеров наблюдается, когда одна из метильных групп на атоме кремния заменяется на $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (трифторпропильную) группу. Поли(метил1,1,1-трифторпропил)силоксановые полимеры демонстрируют чрезвычайно низкую поверхностную энергию - 13,6 мДж / м² [111].

Создание наноструктурированных шероховатых поверхностей также возможно с помощью химических процессов. В работе [112] с целью увеличения гидрофобности материала разработан метод универсальной модификации поливинилиденфторида (ПВДФ), который заключается в увеличении размера пор и пористости мембраны из ПВДФ при её обработке плазменным потоком с последующей прививкой силанового связующего агента, содержащего длинные алифатические заместители (Рис. 6). Результатом такой последовательности действий является рост гидрофобности, который выражается в увеличении краевого угла смачивания с 77° до 121° до и после модификации, соответственно.

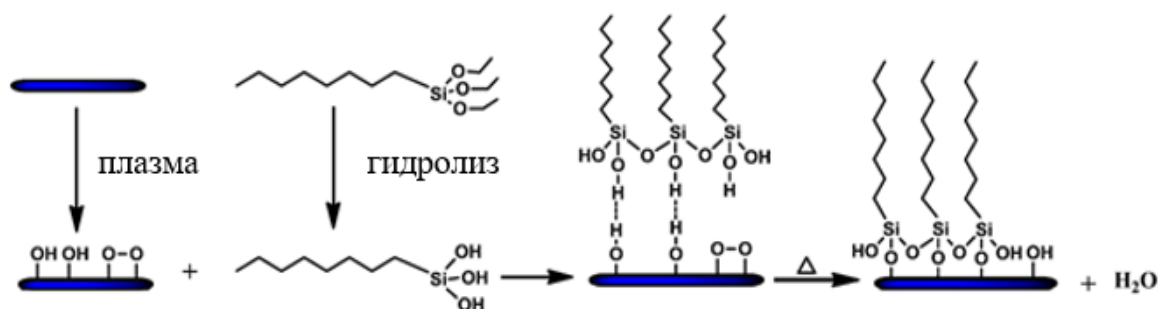


Рис. 6. Схема функционализации ПВДФ-мембран [112].

В работе [113] сообщается о модификации полидиметилсилоксана (ПДМС) путём введения в его состав пероксидных групп, способных присоединять к нему ГЭМА. Лазерным травлением поверхности такого ПДМС можно увеличить краевой угол смачивания до 160° .

Другим эффективным методом создания функциональных материалов с различными рисунками поверхности является гидротермальный, предполагающий высокое давление и температуру. Например, гидротермальный синтез *in situ* может быть использован для создания наноламеллярных структур на титане [114]. Супергидрофобная поверхность на медной подложке может быть получена путём её погружения в раствор *n*-тетрадекановой кислоты примерно на неделю [115]. Для создания супергидрофобных поверхностей на никелевых подложках был использован процесс, в котором моноалкилфосфоновая кислота вступает в реакцию с Ni для получения микроструктур определённой геометрии [116].

С точки зрения технологической простоты нанесения гидрофобных покрытий на поверхности большой площади перспективно их получение на основе композиционных материалов, содержащих органические и неорганические наполнители с многомодальным распределением частиц по размерам [117–119]. Таким образом можно не только придать гидрофобность поверхности, но и химически связать её с поверхностью подложки. Преимуществом при этом является повышение устойчивости гидрофобного покрытия в условиях эксплуатации.

Одним из оптимальных методов придания поверхности гидрофобных свойств является погружение материала в раствор гидрофобизирующего агента [120–122]. Для нанесения гидрофобизирующих монослоёв чаще всего используются методы *dip-coating* [86–88], *spin-coating* [78–81], а также адсорбция модификатора из растворов или паров и испаряющейся капли [123].

Чрезвычайно важное значение при оценке потенциальных областей применения гидрофобных и супергидрофобных покрытий имеет их способность сохранять гидрофобность в условиях эксплуатации. При этом старение и

деградация (потеря гидрофобных свойств), очевидно, будут определяться как свойствами самого покрытия и особенностями его эксплуатации, так и характером его взаимодействия с окружающей средой. Одна из причин потери гидрофобности при эксплуатации материалов на открытом воздухе связана с атмосферными загрязнениями. Как правило, в результате осаждения на поверхности пыли и химических веществ органической природы значительно усиливается её гидрофильность. Для снижения этого эффекта в гидрофобизирующие покрытия, наносимые на стёкла зданий, предложено добавлять полупроводниковые оксиды металлов (например, TiO_2 [124–126], ZnO [127, 128] и V_2O_5 [129]), которые проявляют фотокалитическую активность. Доказано, что при УФ-воздействии на частицы TiO_2 , органические вещества на поверхности полностью окисляются до CO_2 и H_2O [130–132]. Подробно причины таких свойств TiO_2 будут рассмотрены в следующих разделах.

1.4. Роль TiO_2 при создании фотоактивных материалов

Фотокатализ с использованием TiO_2 считается альтернативой традиционным методам детоксикации окружающей среды, в том числе в области производства и экономии энергии. Его эффективность основана на образовании АФК, которые способны разлагать искусственные и естественные загрязнители окружающей среды различной функциональности (в частности, бактерии, пестициды, фармацевтические препараты, хлорфенолы и азокрасители) и разной химической структуры (органические соединения с гетероатомами, такими как N, P и S) [133–135].

Стоит подчеркнуть, что образование и проникновение АФК в среде, в которой процветают патогенные бактерии, и повышение защитной функции безопасных микроорганизмов к этим АФК имеют особое значение для фотокаталитической дезинфекции. В отличие от антибиотиков, которые нацелены на конкретный биологический процесс в жизненном цикле бактерий, атака АФК, в свою очередь, не специфична. Это позволяет использовать фотокатализ против

широкого круга патогенов, так как развитие устойчивости бактерий к фотокатализу считается практически невозможным. Однако, в процессе фотокаталитических реакций должно генерироваться достаточно АФК, чтобы преодолеть защитные системы микроорганизмов для их полной инактивации и предотвращения повторного роста [136]. Вышесказанное определяет перспективы применения материалов, содержащих TiO_2 , при создании устойчивых к загрязнению изделий и экологически чистых поверхностей многофункционального назначения с антибактериальным действием, которые можно наносить на стены зданий и одежду, на детали автомобильной промышленности, использовать при обработке медицинских инструментов и оборудования, при производстве антибактериальных пластмасс, покрытий, функциональных волокон, посуды и мебели для медицинских учреждений [8].

За последние полвека наблюдается активный рост применения TiO_2 в фотокаталитических процессах, начиная с нескольких крупных открытий в этой области. Первое из них описано в работе Fujishima и Honda, которые в 1972 году показали возможность фотоэлектрохимического разложения воды (фотолиз) с использованием электрода с нанесённым на него TiO_2 ($2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$) [137]. В исследовании Фрэнка и Барда 1977 года TiO_2 впервые был рассмотрен в качестве материала для очистки воды от органических веществ – в условиях освещения функциональная группа $-\text{CN}$ в различных веществах полностью восстанавливалась до аминогруппы [138, 139]. За этим последовала волна публикаций, посвященных изучению TiO_2 в вопросе очистки окружающей среды от токсичных загрязнителей различной природы с использованием энергии солнечного света [140–142]. Было показано антибактериальное и противовирусное действие TiO_2 , которое нашло применение в медицине [143, 144]. В 1997 году были продемонстрированы незапотевающие и самоочищающиеся поверхности с покрытием на основе TiO_2 , который при облучении УФ-светом проявлял супергидрофильные свойства [145]. Наноструктурированный TiO_2 был использован в создании высокоэффективных солнечных элементов – т.н. ячеек Гретцеля [146]. В последнее время стали

использоваться газовые сенсоры на основе TiO_2 [147]. В конечном итоге, каждая область практического применения TiO_2 обусловлена его полупроводниковыми свойствами.

Среди областей применения TiO_2 наибольший интерес сегодня вызывает фотокаталитическое очищение окружающей среды при помощи устройств на его основе. Это связано, в первую очередь, с доступностью TiO_2 как действующего вещества, а также с повсеместно возрастающими экологическими проблемами, особенно в промышленно развитых странах. Кроме того, TiO_2 , по сравнению с другими полупроводниковыми фотокатализаторами (ZnO , ZrO_2 , CdS , WO_3 , MoS_2 , Fe_2O_3 и др.), оказался более эффективным и более стабильным с течением времени [148].

1.4.1. Полиморфные модификации TiO_2 и их применение

Прежде, чем рассматривать фотокаталитически активные и самоочищающиеся материалы на основе TiO_2 необходимо понять причины его широкого использования в этой области.

В природе он имеет четыре полиморфа, а именно анатаз, рутил, брукит и бронза [TiO_2 (B)] [149]. Более того, известны два дополнительных полиморфа рутила высокого давления, полученных в лаборатории - колумбит (TiO_2 II) и голландит [TiO_2 (H)] [150]. Бадделеит (TiO_2 III), рамделлит [TiO_2 (R)] или другие модификации TiO_2 также могут быть синтезированы в лаборатории [151]. Благодаря многообразию форм TiO_2 он является универсальным материалом, который имеет применение в таких продуктах, как лакокрасочные пигменты, солнцезащитные крема, электрохимические электроды, конденсаторы, солнечные элементы и даже в качестве пищевого красителя, например, в зубных пастах [152].

Состав полиморфов TiO_2 одинаков, однако каждая фаза оксида характеризуется различным расположением атомов, формирующих кристаллическую структуру. В данном разделе рассматриваются три наиболее распространённых полиморфа TiO_2 , а именно анатаз (тетрагональный), рутил (тетрагональный) и брукит (орторомбический).

В кристаллической решётке диоксида титана атомы титана (Ti^{4+}) координируются с шестью атомами кислорода (O^{2-}), образуя октаэдры TiO_6 . Рутил, анатаз и брукит различаются степенью искажения данных октаэдров и схемой расположения элементарных ячеек относительно друг друга (Рис. 7). Кристаллические анатаз и рутил представляют собой тетрагональные структуры, в которых октаэдры имеют общие грани в плоскостях. В бруките разделяются и рёбра, и углы, что определяет его орторомбическую структуру. При нагревании анатаз и брукит меняют строение кристаллической решётки и полностью переходят в рутил при $650^{\circ}C$ и $750^{\circ}C$, соответственно [153].

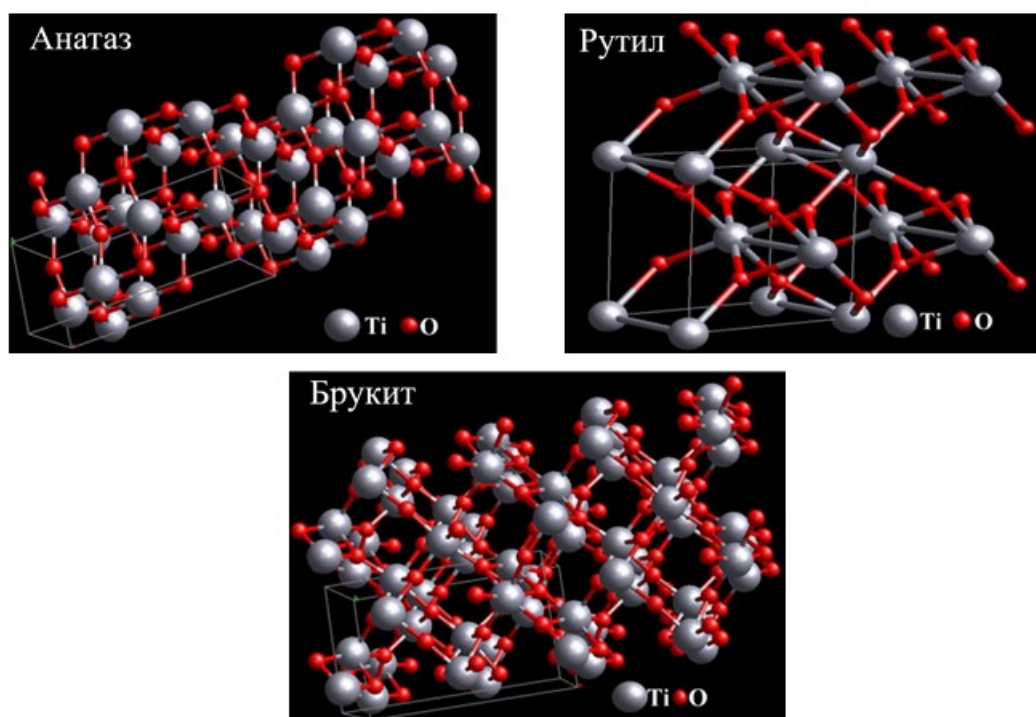


Рис. 7. Кристаллические структуры элементарных ячеек полиморфов TiO_2 [154].

Диоксид титана является полупроводниковым оксидом, и каждая его кристаллическая модификация характеризуется своим значением ширины запрещённой зоны (E_g): рутил – 3,0 эВ; анатаз – 3,2 эВ; брукит – 3,3 эВ. Приведённые значения актуальны только в случае относительно крупных кристаллитов TiO_2 , поскольку в случае наноструктур происходит изменение E_g вследствие квантово-размерного эффекта. Достаточно высокие значения ширины

запрещённой зоны являются причиной того, что TiO_2 поглощает излучение только в ультрафиолетовой области спектра – менее 380 нм [155].

Остановимся подробнее на взаимосвязи структурной организации TiO_2 с шириной запрещённой зоны и фотокаталитической активностью.

Решётка анатаза состоит из соединённых вершинами октаэдров TiO_6 , что проявляется в его открытой тетрагональной структуре. Анатазная фаза имеет открытую кристаллическую структуру, что делает её фотокаталитической. В рутиле октаэдры соединены рёбрами, что также приводит к тетрагональной структуре кристаллической решётки, которая определяется как совместное использование двух рёбер и двух вершин октаэдра, и является более симметричной. В основном рутильная форма применяется в качестве белого красящего пигмента. Брукит относится к орторомбической кристаллической структуре. Такая структура, в свою очередь, вызвана соединением октаэдров TiO_6 как рёбрами, так и вершинами и встречается крайне редко.

Среди трёх аллотропных модификаций TiO_2 анатаз имеет наибольшее значение в фотокатализе из-за его более высокой реакционной способности и химической стабильности. Анатазный TiO_2 имеет донорный тип решётки, что обеспечивается кислородными вакансиями, которые присутствуют в TiO_2 при нормальных условиях (поэтому иногда в литературе встречается обозначение TiO_{2-x}). Эти вакансии компенсируются атомами титана, соответствующее число которых принимает степень окисления +3. Получившиеся ионы Ti^{3+} ведут себя как доноры электронов, создавая локализованные состояния вблизи дна зоны проводимости. Отмечается, что анатаз имеет высокую плотность локализованного состояния и, следовательно, поверхностно-адсорбированных гидроксильных радикалов, и самую медленную рекомбинацию носителей заряда по сравнению с рутилом и брукитом. Это объясняется различиями в кристаллических структурах рутила и анатаза, которые определяют более низкие поверхностную энтальпию и значение поверхностной свободной энергии у анатаза по сравнению с рутилом [154].

Помимо полупроводниковых свойств, TiO_2 обладает высокой биологической совместимостью, химической стабильностью, высоким коэффициентом преломления и, прежде всего, высокой доступностью и низкой стоимостью [156].

1.4.2. Фотоиндуцированные свойства поверхности TiO_2

При УФ - облучении TiO_2 анатазной полиморфной модификации происходит обратимый одноэлектронный переход $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$, который визуальнo сопровождается затемнением материала при негомолитическом разрыве мостиковой связи Ti-O. Поглощение фотона приводит к переходу электрона с валентного уровня 2p-орбитали атомов O на проводящий уровень 3d-орбитали атомов Ti. Образование дефектов может происходить в результате следующей поверхностной реакции $\text{Ti}^{4+}: \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{O}_2$ [157]. Литературными данными подтверждено, что протекание данной реакции в материале приводит к активации на поверхности оксида фотокаталитических процессов и к изменению смачивания такой поверхности вплоть до супергидрофильного состояния, когда θ меняет своё значение с 72° до $\sim 1^\circ$ [145].

Разберём подробнее механизм фотокатализа. Фотокатализ – это изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием освещения в присутствии веществ (фотокатализаторов), поглощающих кванты света и участвующих в химических превращениях реагентов, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой состав после каждого цикла [158]. Различают гомогенный и гетерогенный фотокатализ. В гомогенном фотокатализе реагенты и фотокатализаторы находятся в одной фазе. Среди типичных гомогенных фотокатализаторов можно выделить озон и системы фото-Фентона ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) [159]. В гетерогенном фотокатализе, к которому относится фотокатализ с применением TiO_2 , фотокатализаторы и реагенты находятся в разных фазах. Далее под термином «фотокатализ» мы будем подразумевать фотоиндуцированную генерацию свободных носителей заряда – электронов и «дырок» – в диоксиде титана и последующую генерацию АФК.

Фотокаталитическая активность в разложении органических и неорганических загрязнений проявляется материалами в присутствии, как правило, ультрафиолетового света. Генерация электронов и «дырок» на поверхности TiO_2 происходит при поглощении УФ-света следующим образом – в результате фотолиза воды и разрыва связи Ti-O , фотон с энергией, равной или превышающей ширину запрещённой зоны, выталкивает электрон из валентной зоны в зону проводимости и оставляет после себя «дырку» (кислородную вакансию) в валентной зоне. Фотогенерированные электроны и «дырки» либо рекомбинируют, либо мигрируют к поверхности, вступая в реакцию с загрязнителями. «Дырки» (h^+) в валентной зоне также реагируют с адсорбированными молекулами воды, образуя гидроксильные радикалы, вызывая гидрофилизацию поверхности. Электроны, находясь в зоне проводимости, восстанавливают кислород воздуха с образованием супероксидных ион-радикалов (O_2^-). Гидроксильные радикалы очень активны в разложении органических соединений благодаря своей сильной окислительной способности. В связи с этим относительная влажность и содержание кислорода в окружающей среде являются двумя очень важными факторами для генерации на поверхности АФК, проявления фотокаталитической активности (ФКА) и гидрофилизации материалов [157]. Схематическое изображение индуцирования АФК на поверхности частиц TiO_2 при УФ-облучении показано на рисунке 8.

Хотя механизм образования электронно-«дырочных» пар, описанный выше, относится только к TiO_2 , он аналогичен для всех других полупроводниковых оксидов металлов, используемых для создания фотокаталитических покрытий.

Именно благодаря образованию на поверхности TiO_2 АФК, высокореактивных по отношению к молекулам загрязнителей, хемосорбированным на поверхности, обусловлено его широкое применение в материаловедении для стерилизации хирургических инструментов [161], покрытия солнечных батарей [162], создания самоочищающихся электродов [163] и очистки воздуха [130–132].

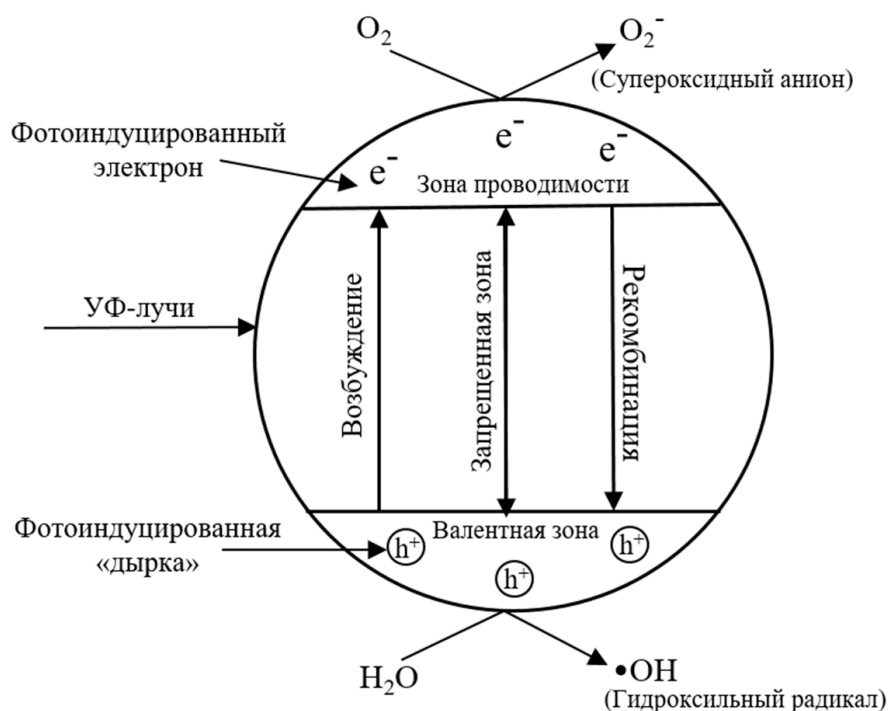


Рис. 8. Схема фотокаталитической активности TiO₂ при световом воздействии [160].

Как отмечалось выше, ещё одним привлекательным свойством полупроводниковых оксидов металлов является способность их поверхности к обратимой смачиваемости. Это означает, что они гидрофобны при хранении в темноте и становятся гидрофильными при повторном воздействии УФ-излучения.

Анализ современного состояния фундаментальных исследований в области фотоиндуцированной гидрофильности позволяет выделить три основные гипотезы в отношении причин, приводящих к такому эффекту. Согласно первой гипотезе, усиление гидрофильности поверхности оксидов металлов связано с их ФКА в процессе разложения биологических или нанесённых органических загрязнений поверхности. Так, Дж. Уайт и М. Хендерсон исследовали поверхность монокристаллического TiO₂ с адсорбированным монослойным покрытием 3-метилацетата, проявляющую гидрофобность [164]. Авторы продемонстрировали, что УФ-облучение этой системы в присутствии кислорода воздуха приводит к удалению с поверхности органического соединения и

проявлению гидрофильных свойств. Аналогичные результаты для монокристалла диоксида титана представлены в работе Дж. Йейтса [165]. Однако данные сравнительного исследования фотокаталитической активности ряда оксидов металлов в реакции разложения метиленового голубого и их способности к проявлению эффекта фотоиндуцированной супергидрофильности, представленной в работах [166, 167], не согласуется с рассматриваемой гипотезой. В этих работах было показано, что не все оксиды металлов, проявляющие ФКА при разложении адсорбированных органических молекул, одновременно демонстрируют увеличение гидрофильности поверхности под действием света. Обнаружено, что лишь TiO_2 и ZnO способны переходить в супергидрофильное состояние.

Второе предположение относительно механизма эффекта супергидрофильности сделано М. Анпо [168]. Он связывал это явление с термическим действием света, вызывающим десорбцию внешних слабосвязанных слоёв адсорбированной воды с поверхности. Затем возможна последующая реадсорбция молекул воды, что приводит к восстановлению исходной структуры гидратного покрова, и, как следствие, увеличению гидрофильности поверхности. В реальных условиях на открытом воздухе гидратный покров поверхности TiO_2 содержит исходно до 14 монослоёв, а УФ-облучение приводит к увеличению их количества до 21 монослоя. Это согласуется с результатами, полученными разными методами исследования поверхности TiO_2 . Так, в работе [169] методами ЯМР - и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием было показано увеличение количества слабосвязанной воды на поверхности TiO_2 после УФ-облучения. Изучая интерференцию пленок TiO_2 методом оптической спектроскопии, авторы работ [170, 171] обнаружили сдвиг интерференционных максимумов в коротковолновую область после облучения пленок УФ-светом, что указывает на уменьшение коэффициента их отражения.

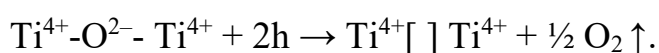
Несмотря на это, большинство исследований, проведённых в этой области, демонстрируют значительную роль именно электронного, а не термического фактора в процессе перехода поверхности в гидрофильное состояние. Так, в

работе [172] представлены результаты фотоэлектрохимических исследований поверхности электрода, покрытого плёнкой TiO_2 , демонстрирующие зависимости вольтамперных характеристик электрода от наличия облучения и его интенсивности, а также краевого угла смачивания от электрохимического потенциала образца. Вывод о необходимости электронного фотовозбуждения для перехода поверхности TiO_2 в супергидрофильное состояние подтверждается также зависимостями скорости снижения его краевого угла смачивания от спектрального состава и интенсивности действующего света, полученными в работах Б. Отани [173] и А.В. Емелина [174]. Оказалось, что только облучение светом с энергией фотонов больше ширины запрещённой зоны TiO_2 (3,2 эВ – анатаз) даёт положительный результат. К тому же, вид спектральной зависимости изменений поверхностной энергии и краевого угла смачивания подобен спектральным зависимостям квантовых выходов фотоадсорбции некоторых газов на диоксиде титана [173], а также фоторазложения фенолов [175].

Согласно третьей гипотезе [176], эффект фотоиндуцированной супергидрофильности объясняется электронным фотовозбуждением твёрдого тела, что приводит к генерации свободных электронов и «дырок». Однако существует мнение, что следствием этого является не фотокаталитическая «очистка» поверхности от слоя органических загрязнений, как предполагается в первой гипотезе [164], а разрыв поверхностной мостиковой связи $\text{Ti}^{4+}\text{-OH}^-\text{-Ti}^{4+}$ при взаимодействии с фотогенерированной «дыркой» (h^+). В результате возможно создание нового центра адсорбции молекулы воды, согласно реакции:



Альтернативный подход, в рамках этой гипотезы, связан с разрывом обеих связей поверхностного мостикового кислорода и образованием кислородной вакансии:



Таким образом, процесс гидрофилизации может схематично изобразить так, как показано на рисунке 9.

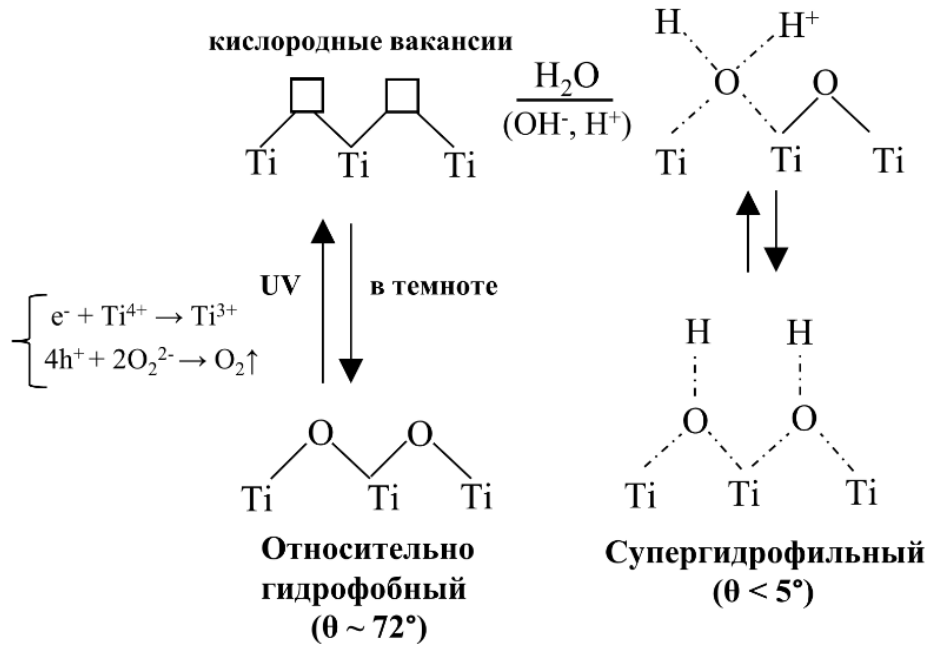


Рис. 9. Схематическое представление процесса фотоиндуцированной гидрофилизации поверхности диоксида титана [177].

В работе [175] приведена оценка изменения поверхностной энергии TiO_2 при её фотовозбуждении и показано, что только отдельные поверхностные центры (приблизительно 10^{-3} – 10^{-4} от монослоя) ответственны за эффект фотоиндуцированной супергидрофильности плёнок диоксида титана.

Таким образом, можно заключить, что переход поверхности из просто гидрофильного состояния в супергидрофильное как под действием света, так и при других воздействиях, связан с повышением величины поверхностной энергии. В свою очередь, изменение поверхностной энергии связано с изменением энергии взаимодействия адсорбированных молекул воды с поверхностью и между собой и, главным образом, с изменением ее полярной составляющей, и, возможно, составляющей, отвечающей за образованием водородных связей. Всё это приводит к увеличению сродства поверхности плёнок оксида к молекулам воды.

1.5. Применение TiO_2 в качестве фотокатализатора

Фотокаталитические процессы на поверхности TiO_2 обычно описывают групповой моделью, в которой происходят одновременно, по крайней мере, две реакции: (а) окисления с фотогенерированием «дырок» и (б) восстановление с

фотогенерированием электронов. Эти процессы должны происходить в равных соотношениях, для того чтобы катализатор оставался в неизменном виде. Процессы разложения органических загрязнителей происходят при комнатной температуре и не требуют дополнительного применения опасных и дорогостоящих веществ [178].

Фотокаталитические свойства TiO_2 в основном тестируются на азокрасителях. Авторами [179] рассмотрен механизм разложения дисперсного жёлтого 23 в водной среде в присутствии TiO_2 , нанесённого на цеолит. Авторы отмечают, что при образовании пары электрон-«дырка», потенциал валентной зоны ($h_{\text{вз}}$) имеет положительную величину, достаточную для генерирования гидроксильных радикалов на поверхности TiO_2 , а отрицательного потенциала зоны проводимости ($e_{\text{зп}}$) достаточно для восстановления молекулярного кислорода. Гидроксильный радикал является мощным окислителем и атакует молекулы органических примесей непосредственно на поверхности TiO_2 или вблизи от неё (Рис. 10).

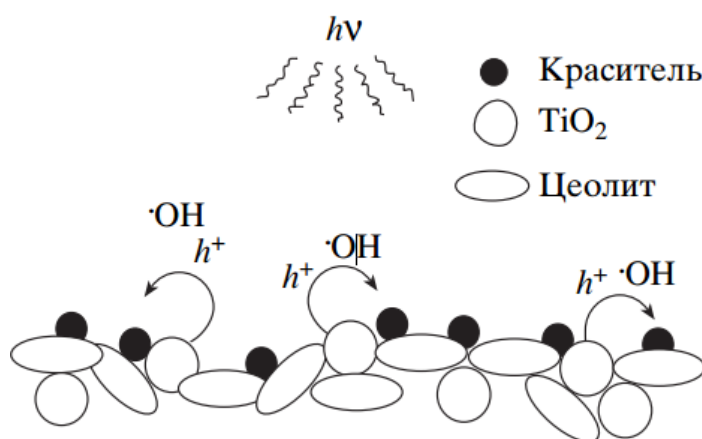
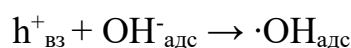
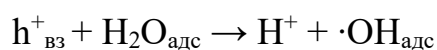
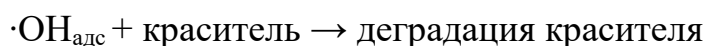
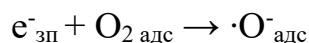


Рис. 10. Схема фотокаталитической активности TiO_2 , нанесенного на цеолит [179].

Это приводит к фотоокислению красителя, которое протекает по следующим реакциям:





Отмечается, что высокая адсорбционная способность TiO_2 сильно влияет на его фотокаталитическую активность. Показано, что при содержании в составе катализатора менее 10 масс. % TiO_2 , скорость образования $\cdot\text{OH}$ становится недостаточной. При таких условиях лишь немногие молекулы красителя, адсорбированные на поверхности материала, способны прореагировать с $\cdot\text{OH}$. Если содержание TiO_2 в составе цеолитного катализатора превышает 10 масс. %, недостаточной становится скорость абсорбции красителя. Тогда прореагировать с его молекулами может лишь небольшое количество радикалов $\cdot\text{OH}$ [179].

В работе [180] было установлено, что скорость фотокаталитического разложения органического красителя родамина 6Ж в присутствии образцов нанокристаллического TiO_2 , синтезированных золь-гель методом и содержащих группы нанокристаллов с различным средним диаметром, увеличивается в 3 раза по сравнению с коммерческим порошком Degussa 25, состоящим из нанокристаллов одного размера.

Изучена фотодеградация водных растворов кислотного оранжевого 7 в суспензии TiO_2 при световом воздействии [181]. В ходе фотореакции наблюдалось обесцвечивание раствора, разложение красителя и образование промежуточных (в основном ароматических и алифатических кислот), и конечных продуктов в зависимости от времени облучения как в растворе, так и на поверхности TiO_2 . Эти молекулы далее окисляются до соединений с более низкой молекулярной массой и, в конечном итоге, до CO_2 и неорганических ионов, таких как SO_4^{2-} , NO_3^- и ионов NH_4^+ .

Известна активность TiO_2 в фоторазложении фармацевтических препаратов, таких как сульфаметоксазол (SMX), метронидазол (MNZ) и ципрофлоксацин (CIP), которые являются биостойкими и токсичными для окружающей среды и здоровья человека [182]. В этом исследовании фотодеградация была изучена как для каждого препарата отдельно, так и для систем бинарного и тройного состава.

Максимальное удаление метронидазола и ципрофлоксацина, как отдельных компонентов, составило 100% и 89% за 600 минут УФ-воздействия, соответственно.

Таким образом, существующие на сегодняшний день работы в области фотокатализа на основе TiO_2 демонстрируют его высокий потенциал в разработке экологически чистых и высокоэффективных фотокатализаторов для обезвреживания различных органических загрязнителей, что может в значительной степени способствовать обеспечению безопасности окружающей среды.

1.5.1. Методы повышения фотокаталитической активности TiO_2

Как было отмечено выше, генерация электронно-«дырочных» пар на поверхности TiO_2 может происходить только при действии УФ-излучения. Поскольку лишь небольшая часть солнечного света (около 5%), доходящего до земной поверхности, содержит ультрафиолетовые лучи, и эта часть спектра практически отсутствует в излучении искусственного освещения, то широкомасштабное применение TiO_2 как фотокатализатора и самоочищающегося покрытия сдерживается. Для активации свойств TiO_2 при действии видимого света его поверхность должна быть модифицирована так, чтобы ширина запрещённой зоны была менее 3,2 эВ.

Наиболее развивающимся в настоящее время направлением повышения фотоактивности TiO_2 является его модификация добавками различной природы. Легирование его поверхности металлами или неметаллами позволяет материалу поглощать большую долю видимого света и одновременно повышать эффективность разделения зарядов [183]. Кроме этого, поверхность TiO_2 может быть модифицирована частицами оксида металла или многослойными оксидами металлов. Это позволяет создавать низкоэнергетические состояния в TiO_2 , которые удерживают электронно-«дырочные» носители заряда, предотвращая их рекомбинацию, что приводит к усилению ФКА.

Например, введение SiO_2 в покрытие TiO_2 улучшает гидрофильные свойства поверхности, которые сохраняются в течение длительного периода времени при действии видимого света [184]. Это поведение можно контролировать, изменяя концентрацию SiO_2 . Дополнительно наличие SiO_2 может уменьшать показатель преломления композитной плёнки $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, одновременно увеличивая степень поглощения ею света, что приводит к увеличению ФКА.

В последние годы несколько научных групп сообщили о разработке супергидрофильных шерстяных и хлопковых волокон путём включения в их состав композитов $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, которые проявляют фотокаталитические и самоочищающиеся свойства при удалении пятен от еды, кофе или вина [185, 186].

Другим модифицирующим оксидом является CuO . Сообщается, что при контакте двух оксидов происходит перенос фотогенерированных «дырок» с TiO_2 на CuO , а электронов – с CuO на TiO_2 [187]. Окислительные процессы, таким образом, осуществляются преимущественно на поверхности оксида меди. При этом повышение ФКА наблюдается даже при относительно малой массовой доле CuO – около 0.1%, в то время как увеличение доли CuO до 10% снижает положительный эффект. В работе [188] наблюдаются схожие результаты – максимальная ФКА достигается при массовой доле CuO 5%, что, по всей видимости, объясняется «эффектом затенения» – то есть поглощением существенной доли света наночастицами CuO [187].

Золь-гель методом синтезированы порошки нанокомпозитов, в которых TiO_2 совмещён с ZnO , и исследована их способность к разложению органического красителя метилового синего под действием видимого света. Установлено, что такие композиты лучше поглощают видимый свет и более эффективно генерируют электронно-«дырочные» пары вследствие снижения величины запрещённой зоны TiO_2 . Глубина фотодеградация метиленового синего достигала 90% [189].

В работе [190] золь-гель методом были получены прозрачные плёнки мезопористых TiO_2 , ZnO и Fe_2O_3 , покрытые наночастицами серебра. Краевые углы смачивания плёнок Ag/ZnO , Ag/TiO_2 или $\text{Ag}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ оказались меньше 10° ,

что указывает на их супергидрофильность. Эти плёнки были протестированы на способность к дезинфекции различных видов бактерий - *Vibrio parahaemolyticus*, *Aeromonas hydrophila* и *Bacillus subtilis* при световом воздействии. Оказалось, что время экспозиции – 3 часа – являлось достаточным для снижения количества клеток бактериальных штаммов.

Для модификации поверхности TiO_2 в качестве легирующих добавок широко исследуются наночастицы металлов - Fe, Cr, V, Ni, Nb, Mn, Cu, Al, Co, Ag, Au, Pd и т.д [191]. Включение металла вызывает образование новых энергетических состояний внутри запрещённой зоны полупроводникового оксида или за её пределами. Электронные переходы из валентной зоны TiO_2 на энергетические уровни внутри запрещённой зоны и/или от последних до зоны проводимости считаются ответственными за фотоотклик материала на видимый свет. Так, наночастицы TiO_2 , легированные Mn/Co, Cu или Cu/N, показали повышенные фотокаталитическую и антибактериальную активности по сравнению с чистым TiO_2 в реакциях фоторазложения метиленового синего и инактивации роста штаммов бактерий *Escherichia Coli*, *Klebsiella pneumonia* и *Enterococcus faecalis* при воздействии видимого искусственного или естественного света.

Известны нанокompозиты Ag-TiO_{2-x} , полученные при ионном обмене Ag^+ в нанопроволоках $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Наночастицы серебра, появляющиеся на поверхности катализатора, высокоэффективно поглощают видимый свет и генерируют «горячие» электроны благодаря локализованному поверхностному плазмонному резонансу. Более того, введение Ag приводит к образованию анатаз-рутилового двухфазного гетероперехода с дефектным энергетическим уровнем Ti^{3+} , сужая ширину запрещённой зоны с 3,2 до 2,85 эВ, препятствуя рекомбинации электронно-«дырочных» пар. В конечном итоге при применении композитов Ag-TiO_{2-x} облегчается фотокаталитическое восстановление Cr (VI) при действии видимого света [192].

Методом смешивания, прокаливания и фотоосаждения был успешно изготовлен композит Ag и TiO_2 , связанных биоуглём, для фоторазложения метилового оранжевого. Было обнаружено, что все катализаторы,

модифицированные наночастицами Ag, показали лучшую эффективность фотокаталитической деградации красителя вплоть до 98% по сравнению с чистым TiO₂ вследствие синергетического эффекта компонентов материала. Результаты показали, что Ag, а также TiO₂ выступали в качестве донора электронов, а биоуголь – в качестве акцептора электронов, что могло эффективно способствовать разделению фотогенерированных пар электрон-«дырка». Кроме того, катализатор демонстрировал высокую стабильность в 5 циклах использования, а потеря фотоактивности была незначительной [193].

Авторами [194] продемонстрирован легкий гидротермальный синтез плазмонного нанокатализатора Au-TiO₂ и его успешное применение для полной фотокаталитической деградации красителей (желтоватый эозин, индигокармин, метиловый оранжевый, метиленовый синий и родамин В) в периодическом и непрерывном процессе под воздействием естественного солнечного света, а также видимого и ультрафиолетового излучения.

Для улучшения фотокаталитических характеристик был получен композит из TiO₂/восстановленного оксида графена/поливинилового спирта, модифицированного наночастицами Au, мягким низкотемпературным влажным химическим методом. Этот композит имел однородную, иерархическую сетчатую структуру с большим количеством пор и демонстрировал высокую поглощающую способность в видимом диапазоне света и эффективно подавлял рекомбинацию фотогенерированных электронно-«дырочных» пар. Синтезированный композит показал высокую активность в фотокаталитической деградации родамина В при облучении натриевой лампой высокого давления. Активность фотокаталитической деградации была тесно связана с концентрацией катализатора, начальной концентрацией красителя, pH и концентрацией H₂O₂. После пяти циклов композит сохранил почти 94% от первоначальной фотокаталитической активности [195].

В работе [196] получены фотокатализаторы на основе TiO₂, импрегнированные наночастицами никеля, реагирующие на видимый свет. Авторами при помощи жидкофазной плазмы удалось разработать новый

усовершенствованный процесс окисления, который может удалять токсичные антибиотики, в данном случае – окситетрациклин.

В качестве модифицирующих добавок могут быть использованы азотсодержащие соединения. Так, в работе [197] был получен фотокатализатор на основе TiO_2 и нитрида углерода (наноккомпозит $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$), который показал высокую эффективность фотодеградациии тетрациклина и метиленового синего – 87 % (за 60 мин) и 91 % (за 120 мин), соответственно. По сравнению с чистым TiO_2 и нитридом углерода, эффективность наноккомпозита значительно повышается.

1.6. Недостатки порошкообразного TiO_2 и пути их устранения

Рассматривая перспективы применения порошкообразного TiO_2 , следует отметить и проблемы, связанные с его использованием при разработке материалов функционального назначения:

- необходимость создания оптически прозрачных материалов;
- контроль кристаллической структуры оксида, поскольку наибольшей фотокаталитической активностью характеризуется анатазная полиморфная модификация;
- использование наноразмерных частиц порошкообразного TiO_2 , для которых сохраняется высокая восприимчивость к ультрафиолетовому излучению, а, следовательно, и фотокаталитическая активность в реакциях разложения органических соединений;
- контроль равномерности распределения частиц в объеме материала.

Следствием вышеперечисленных недостатков использования порошкообразного диоксида титана является высокая степень рассеяния света на крупных частицах и низкий квантовый выход реакции $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ (~ 17 %) [198], инициирующей фотокаталитические процессы и гидрофилизацию поверхности. Системами с более высокой эффективностью разделения зарядов ~ 50% в силу их прозрачности являются гели ПТО, получаемые из различных алкоксидов титана в органических растворителях [199]. Кроме того, доказано, что

полититаноксид (ПТО, $(\equiv\text{TiO})_n$) в них формирует нанокластерные структуры, которые будут рассмотрены в разделе 1.7.1.

Одним из вариантов создания покрытий TiO_2 на полимерный подложках на основе гелей ПТО описано в работе [200]. Авторы отмечают трудоёмкость процесса, которые требуют низкотемпературных и мягких синтетических процедур, связанных с внутренней природой макромолекул. Langlet и соавт. [201] отмечают, что эти условия могут приводить к образованию низкокristаллического TiO_2 , что ограничивает эффективность фотоиндуцированной генерации электронно-«дырочных» пар. Этой научной группой в нескольких работах [202–203] было предложено растворение изопророксида титана в этаноле в качестве первой стадии получения кристаллитов в кислых или щелочных условиях; после получения покрытия методом центрифугирования образец автоклавировали для завершения роста. Noguchi и др. [204] предложили новый метод получения, в котором в качестве источника титана был выбран тетраэтилортотитанат, стабилизированный структурообразующими агентами, которые последовательно удалялись под действием УФ-излучения. Fateh и др. в работе [205] получили двойные слои ($\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) на подложке из поликарбоната, в котором первый слой действует как УФ-защита для предотвращения окисления полимера, а второй, фотоактивный, был получен из смеси коммерческого фотоактивного нанопорошка TiO_2 и тетраэтоксисилана в подкисленном этаноле.

Для гелей на основе ПТО, образующихся в результате гидролиза и конденсации тетраалкоксидов титана в спиртовых средах, также как и для TiO_2 , выявлены уникальные обратимые электронные переходы, индуцированные УФ - лазерным воздействием ($\lambda \sim 355 \text{ нм}$) $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ [198]. Этот процесс приводит к появлению широкой полосы поглощения в видимой области спектра (400-760 нм), обусловленной образованием Ti^{3+} -центров, наличие которых было подтверждено методом ЭПР-спектроскопии (Рис. 11) [206]. Визуально накопление в образце ионов Ti^{3+} сопровождается его обратимым потемнением.

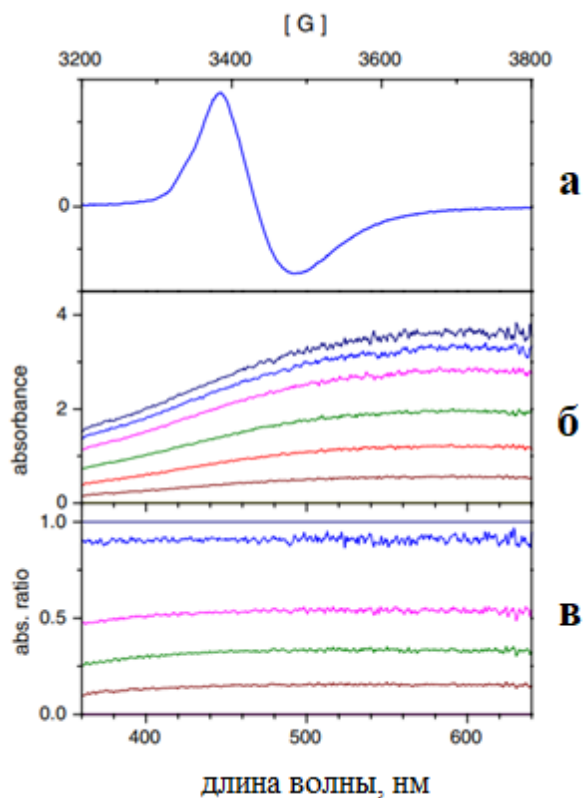
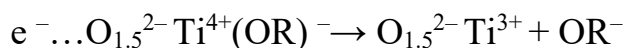


Рис. 11. ЭПР-спектр влажного геля TiO_2 после лазерного облучения на $\lambda=355$ нм (а), спектр поглощения (б) и соотношение форм спектральных линий (в) Ti^{3+} во влажных гелях ПТО для различной оптической плотности образца (оптическая кювета 1 мм, $[\text{Ti}^{4+}] = 0,7$ М, время гелеобразования = 12 мин).

Механизм реакции $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ в гелях немного отличается от того, что происходит в порошкообразном TiO_2 . Методами ИК- и КР- установлено, что гель в отличие от TiO_2 изначально не содержит дефектов после приготовления, а также после УФ-воздействия. Локализация электрона на Ti^{4+} с образованием Ti^{3+} центров могла бы происходить в результате протекания реакции с участием OR-групп алкоксида:

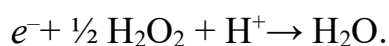


Однако данный процесс приводил бы к разрыву связи $\text{Ti}-\text{OR}$ в алкоксиде, сопровождавшемуся образованием порошкообразного TiO_2 . Поскольку образования осадка TiO_2 в результате облучения гелей не наблюдалось, то данный механизм не подходит для описания процессов, происходящих в гелях ПТО при световом воздействии [206].

Авторы [207] предположили, что разделение зарядов в гелях происходит следующим образом: электроны захватываются на гелевой цепочке (...-Ti - O - Ti - O -...), образуя Ti³⁺-центры, а «дырки» уходят в раствор, образуя H⁺. Захваченные электроны имеют долгий период жизни, в связи с чем процесс релаксации, связанный с протеканием реакции Ti³⁺ → Ti⁴⁺ + e⁻, может занимать длительный период времени. Эта реакция обусловлена наличием сольватированного кислорода, являющегося эффективным акцептором электронов, и протекает согласно основным реакциям [207]:



При большом количестве электронов, может протекать дополнительная реакция:



Несмотря на преимущество гелей по величине квантового выхода реакции Ti⁴⁺ + e⁻ ⇌ Ti³⁺ по сравнению с TiO₂, необходимо решать вопрос их формоустойчивости.

В связи с вышесказанным целесообразно создавать твёрдые полимерные материалы, в которых бы Ti - содержащий компонент находился в наноразмерной форме, обладающие высокой оптической прозрачностью и эффективностью разделения зарядов гелей. При этом особое внимание необходимо уделять проблеме управления скоростями прямого и обратного фотохромных переходов для получения материалов, работающих в условиях светового воздействия.

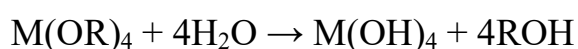
1.7. Методы получения Ti-содержащих органо-неорганических полимерных материалов

Как было отмечено выше, для получения TiO₂-содержащих композитов важно, чтобы они эффективно поглощали свет и не рассеивали его. Достичь этого можно при получении наноструктурированного TiO₂, стабилизированного оптически прозрачной матрицей. В настоящее время для этого используются следующие методы [208-210]:

1. Золь-гель метод;
2. Интеркаляция полимеров и наночастиц (НЧ) оксидов в слоистые структуры с использованием подходов, принятых в химии внутрикристаллических структур (системы «гость-хозяин»);
3. Сочетание процессов полимеризации и формирования НЧ по золь-гель технологии, обеспечивающее равномерное диспергирование неорганического компонента (часто являющегося специфическим наполнителем) в полимерной матрице.

С экологической точки зрения оптимальным методом получения органо-неорганических материалов является золь-гель метод, в котором исключаются многочисленные стадии промывки конечного продукта, так как в качестве исходных веществ используют соединения, не вносящие примеси. Обычно в качестве исходных соединений в этом процессе используют элементнеорганические соединения – алкоксиды металлов $M(OR)_n$ ($M = Si, Ti, Zr, VO, Zn, Al, Sn, Ce, Mo, W$, лантаниды и др., $R = Alk, Ar$), в присутствии небольших количеств кислоты, как катализатора поликонденсации. Органическими компонентами являются предельные или непредельные спирты. Реакции с их участием могут быть представлены следующей схемой:

1. Гидролиз - нуклеофильное замещение алкокси группы на гидроксильную группу



2. Поликонденсация, в процессе которой формируются оксо- и гидроксо-мостики



Показано, что скорости этих реакций сопоставимы [211]. В результате вышеописанных реакций в качестве промежуточных соединений в таких реакциях образуются, как правило, оксоалкоголяты металлов $MO_n(OR)_m$, в том числе и полиядерные. Выделенными и охарактеризованными структурами, полученными в результате этих реакций, являются соединения типа $Ti_xO_y(OR)_{4x-2y}$ [212].

Существенное значение имеют условия протекания процесса: использование катализаторов, в том числе полимерного типа (например, полисульфоновой кислоты [213]); природа металла и алкокси группы (так буюксид титана гидролизуется в 150 раз медленнее, чем этоксид титана [214]); использование алкоксидов смешанного типа, особенно с хелатными лигандами; степень ассоциации алкоксидов, формирование в процессе гидролиза оксо- и алкокси-кластерных структур.

Таким образом, с использованием алкокси-золь-гель технологии в настоящее время синтезированы оптически прозрачные гели ПТО в спиртовых средах, в которых фотоактивная часть (ПТО) равномерно распределена по всему объему и образует сетку неорганического полимера. Однако, такие гели нестабильны на воздухе. В связи с этим наибольшее распространение получил третий метод, когда используется непредельный спирт, способный к радикальной полимеризации [211].

1.7.1. Гибридные структуры, сконструированные из наноблоков на основе алкоксидов титана и гибридные полимерные материалы, содержащие полититаноксид, на их основе

Рассмотрим оксо- и алкокси- кластерные структуры, которые могут формироваться из алкоксидов титана в различных средах – спиртовых или кислотных. Было обнаружено, что при гидролизе алкоксидов металлов или соответствующих комплексных алкоксидов в растворе, а также при их переэтерификации *in situ* в присутствии небольших количеств воды или в результате не гидролитических золь-гель процессов, образуются алкокси-кластеры металлов. Обычно они представляют собой металлоксидное ядро с комплексными лигандами, расположенными на периферии (Рис. 12).

Были получены кластеры, содержащие полимеризуемые лиганды – метакрилаты (OMc), акрилаты (OAc), аллилацетоацетаты, такие как $Ti_6O_4(OEt)_8(OMc)_8$, $Ti_3O_2(OPr^i)_6(OAc)_6$ и пр [215].

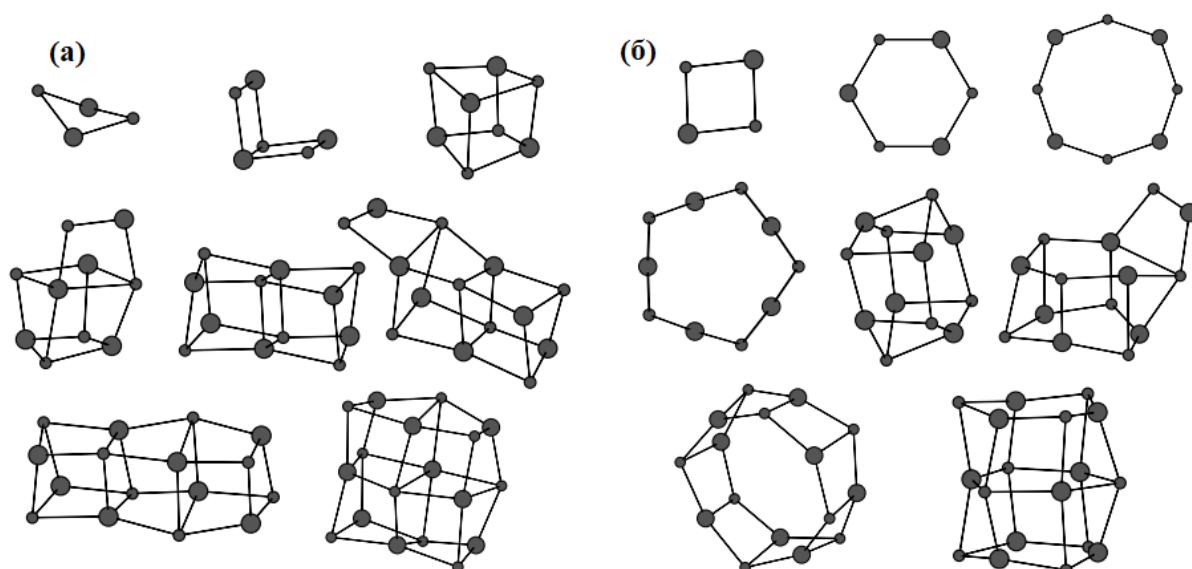


Рис. 12. Структуры кластеров $(\text{TiO})_n$ ($n = 1-9$): (а) кубическая структура; б) кольцеобразная структура. Большие сферы – атомы Ti, маленькие сферы – атомы O [216].

Так, при проведении золь-гель процессов алкоксидов титана в среде акриловых или метакриловых мономеров синтезированы метакрилат-замещённые тетраядерные кластеры титана типа $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OPr}^i)_6(\text{OMe})_6$. Механизм образования таких структур сложен и сводится к тому, что метакрилатные группы замещают один или более алкоксидных лигандов, а высвобождающийся спирт реагирует с избытком кислоты, образуя эфир и латентную воду. Последняя, гидролизуя непрореагировавшие алкоксидные радикалы, приводит к появлению оксидных и гидроксидных групп в кластере. Эти процессы протекают сравнительно медленно. Был получен кластер $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OPr}^i)_6(\text{OMe})_6$ с МАК, который состоит из четырёх октаэдрических звеньев, центральные из которых соединены через грань, а два других октаэдра связаны с этой гранью через μ_3 -кислород [217].

Была показана возможность взаимодействия кластеров с алифатическими и ароматическими спиртами в растворах. Показано, что число замещённых атомов титана зависит от типа спирта и используемого стехиометрического соотношения. На их основе создаются органо-неорганические полимерные композиты, состоящие из совокупности наноблоков [215].

В последние годы для получения золь-гель материалов полимеризационным методом начали использоваться не только непредельные карбоновые кислоты, но и непредельные спирты $Ti(OR)_3(OR')$. Сообщается о получении гибридных органо-неорганических полимеров путем радикальной полимеризации метакриловой кислоты или метилметакрилата, инициируемой дибензоилпероксидом в толуоле или бензоле с метакрилат-замещенными оксотитановыми кластерами [216]. Было показано, что даже небольшого количества кластеров достаточно для получения поперечно-связанных полимерных цепей. В [218] сообщается о получении кластеров вида $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32-x}(OR)_x$ (R – алкильная, фенильная, стирольная и т.д. группы) путем контролируемой модификации органической оболочки кластера $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$ [58] посредством реакций трансалкоголиза или трансэтерификации с сохранением титаноксидного ядра. Особый интерес для функционализации алкокси-производных различных металлов, либо наночастиц на их основе представляет ГЭМА. Так, показано, что благодаря наличию ОН-групп ГЭМА является хорошим соразстворимым для тетраэтоксисилана и воды, а вязкость композиции достаточно низка для достижения приемлемого уровня смешения. Можно ожидать, что и с алкоксидами титана ГЭМА будет хорошо смешиваться.

В работе [219] была проведена реакция трансалкоголиза при взаимодействии титанового оксо-кластера с большим избытком ГЭМА в толуоле. Такая модификация позволила ввести 8 метакрилатных групп и получить кластер $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{24}(OC_2H_4Mc)_8$. Это обеспечило последующее образование связи между органическим и неорганическим компонентами при получении органо-неорганических материалов на основе функционализированных кластеров в двух типах матриц - диметакрилатной матрице, образующей частично гетерогенную сетку с высокой плотностью сшивки, и поли(ГЭМА), образующей линейную сетку (Схема 1). При исследовании структуры и морфологии полученных наногибридов в зависимости от содержания титановых кластеров, а также структурных различий кластерных агрегатов, формирующихся в обоих типах матриц, было показано, что термомеханические свойства и термическая

стабильность гибридов на основе диметакрилатной матрицы зависят от содержания оксо-кластеров титана. Так, введение даже незначительного их количества (2.5 масс. %) приводит к значительному повышению прочности и термической стабильности на 70°C композитов.

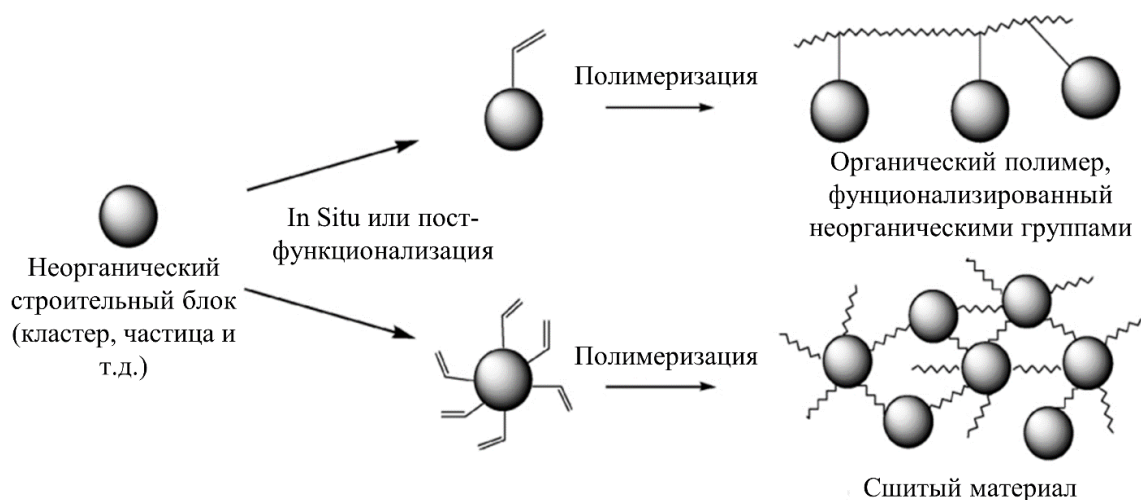


Схема 1. Образование линейного и сшитого полимеров (10.1016/s0079-6700(02)00019-9).

В работах [220, 221] сообщается о получении гибридных сополимеров на основе изопропоксида титана и непредельного спирта – ГЭМА. Материалы синтезированы при сочетании золь-гель технологии формирования ПТО в среде непредельного спирта с последующей радикальной полимеризацией системы.

Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что число работ, посвящённых синтезу подобных композитов, в которых ПТО стабилизирован твёрдым полимерным связующим, весьма ограничено. Основное количество исследований касается формирования растворов или гелей, причем с достаточно низким содержанием неорганического компонента. Также большинство синтетических методов предусматривает наличие нескольких, по крайней мере, двух стадий процесса получения композитов: формирование неорганических прекурсоров (кластеры, НЧ) и их последующие превращения. Таким образом, получение твёрдых органо-неорганических композитов с повышенным содержанием

неорганического компонента, равномерно распределённого в объёме наименее трудоёмким способом, является актуальной исследовательской задачей.

Один из вариантов решения этой задачи предложен авторами [222, 223], которые комплексно исследовали процесс получения органо-неорганических сополимеров, включающего как поликонденсацию элементарного органического соединения в среде органического мономера, так и полимеризацию органического мономера. Однако эти работы единичны. Также следует отметить, что механизм реакции гидролитической поликонденсации алкоксидов титана был исследован лишь в среде предельных спиртов [215-217].

Заключение к литературному обзору

В заключении обзора литературы необходимо отметить, что использование фотоактивных титан оксидных полимерных композитов открывает широкие возможности при создании самоочищающихся материалов с «переключаемым» режимом смачивания. Применение порошкообразного диоксида титана для этих целей не является целесообразным вследствие интенсивного рассеяния света на крупных частицах микронного размера, что неизбежно ведёт к снижению их фотоактивности. Это диктует необходимость контроля размеров и структуры частиц TiO_2 , обеспечивающих его максимально возможную дисперсность, равномерность распределения частиц в матрице носителя и увеличение квантового выхода реакции $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$, который для микроструктурированных материалов не превышает 20% [198]. В свете вышеизложенного большое значение приобретает создание материалов, в которых TiO_2 находится в наноструктурированной форме. Нанокластерные структуры можно получить формированием полититаноксида (ПТО, $(\equiv\text{TiO})_n$) из алкоксидов титана в спиртовых средах по алкокси золь-гель технологии [215-217]. Ещё раз повторим, что преимуществом гелей является высокая оптическая прозрачность и квантовый выход реакции $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ свыше 50%. Однако гели на основе ПТО неформоустойчивы. Известным подходом для устранения данной проблемы

является создание гибридных органо-неорганических материалов, в которых фотоактивный компонент формируется в полимерной матрице.

Ещё одним недостатком, сдерживающим применение порошкообразного TiO_2 , является узкий рабочий диапазон длин волн, активирующих его уникальные свойства, который ограничен лишь УФ областью электромагнитного излучения. В связи с этим необходимо модифицировать материал для расширения его спектра поглощения. Также при создании материалов, способных к переключению режимов смачивания на основе TiO_2 , немаловажной является задача увеличения исходной гидрофобности титансодержащих материалов.

В свете вышесказанного актуальной является разработка самоочищающихся покрытий на основе оптически прозрачных полимерных материалов, содержащих ПТО в наноструктурированной форме, равномерно распределённого по всему объёму полимерной матрицы. Ранее на кафедре высокомолекулярных соединений и коллоидной химии ННГУ им. Н.И.Лобачевского были получены органо-неорганические композиты бинарного состава, содержащие ПТО в матрице поли(ГЭМА) [224]. Была установлена их способность к УФ-индуцированному одноэлектронному переходу $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ [198]. Благодаря этому свойству можно ожидать, что бинарные сополимеры будут перспективны в качестве самоочищающихся покрытий, сочетающих оба принципа самоочистки. С одной стороны, за счёт полимерной матрицы в отсутствие светового воздействия покрытия будут проявлять гидрофобные свойства поверхности, и загрязнения, растворённые в H_2O , не будут оседать на ней. С другой стороны, при световом воздействии поверхность материалов будет способна к фотокаталитическому разложению загрязнителей и их смыванию при гидрофилизации поверхности. Однако, несмотря на преимущества таких материалов, обратная реакция в них $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + e^-$, отвечающая за восстановление гидрофобности поверхности при прекращении УФ-воздействия протекала с низкой скоростью. В связи с этим с точки зрения применения материалов в качестве самоочищающихся покрытий с «переключаемым» режимом смачивания необходимо модифицировать разработанные бинарные сополимеры, чтобы превращения титана в материале

происходили с максимальными скоростями. Одним из способов достижения этой цели представляется изменение состава полимерной матрицы сополимеров путём введения звеньев третьего сомономера.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы. Мономерами для получения органо-неорганических терполимеров служили изопророксид титана $Ti(OPr^i)_4$ («ACROS Organics»), содержание основного вещества 98 %, без дополнительной очистки), 2 - гидроксизтилметакрилат (ГЭМА) («Sigma Aldrich», содержание основного вещества 99,9 %) и виниловые и метакриловые мономеры промышленного производства – стирол (Ст), винилбутиловый эфир (ВБЭ), бутилметакрилат (БМА), изоборнилакрилат (ИБА), 2-этилгексилакрилат (ЭГА), акрилонитрил (АН), метилметакрилат (ММА), 2,2,3,3,4,4,5,5–октафторпентилакрилат (ОФПА) («P&M Invest», содержание основного вещества 99%), 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилакрилат (ГФИПА) («P&M Invest», содержание основного вещества 97%), 2,2,3,3 – тетрафторпропилметакрилат (ТФПМА) («P&M Invest», содержание основного вещества 99%), которые предварительно сушили над гидридом или хлоридом кальция и перегоняли по общепринятым методикам. Чистоту мономеров контролировали методом хроматографии (Shimadzu GCMS–QR 2010), во всех случаях она составляла более 99 %. В качестве добавки в некоторые мономерные смеси вводили 3 – метакрилоксипропилтриметоксисилан (0,05 масс. %) без предварительной очистки.

Общая методика получения гибридных органо-неорганических терполимеров. Органо-неорганические терполимеры получали из изопророксида титана $Ti(OPr^i)_4$, ГЭМА, как обязательных компонентов, и одного из виниловых или (мет)акриловых мономеров (М), меняя их мольное соотношение. Синтез проводили при одновременной реализации гидролитической поликонденсации алкоксида титана в среде бинарной смеси мономеров и радикальной полимеризации последних при 70 °С. В качестве катализатора поликонденсации использовали HCl ($0.12 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в присутствии небольших количеств H_2O ($\sim 0.52 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Инициатором радикальной полимеризации служил динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) ($3 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Перед использованием инициатор очищали тройной перекристаллизацией из насыщенного раствора в этаноле. Было

исключено прямое взаимодействие $Ti(OPr^i)_4$ и воды во избежание гидролиза алкоксида титана и выпадения осадка TiO_2 или $Ti(OH)_4$. Для этого отобранное количество ГЭМА было разделено на две части. В первую часть ГЭМА вводили рассчитанное количество $Ti(OPr^i)_4$, а вторую часть смешивали с третьим мономером, катализатором поликонденсации и радикальным инициатором. Затем две части реакционной смеси объединяли при непрерывном перемешивании в боксе, заполненном аргоном, и выдерживали 30 минут при 25 °С для завершения обменных реакций между *i*-OPr-группами изопропоксида титана и ГЭМА [224]. Далее реакционную смесь переносили в форму, состоящую из двух стёкол с тефлоновой прокладкой между ними. Толщину зазора изменяли в зависимости от требуемых размеров образцов. После заполнения форм реакционные смеси освобождали от растворённых газов путем их вакуумирования в течение 30 минут при комнатной температуре и далее помещали в термостат для проведения синтеза при 70 °С. По его окончании были получены прозрачные органо-неорганические терполимеры в виде блоков и тонких плёнок. Содержание остаточного мономера в образцах не превышало 0,5 масс. %, что было доказано методом газовой хроматографии на хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS QP-2010 Ultra (Япония).

Получение покрытий из терполимеров. Для получения покрытий из терполимеров на поверхностях различной природы полимеризация проводилась аналогичным способом, однако в качестве одной из стенок полимеризационной ячейки использовали соответствующий материал – силикатное стекло, поликарбонат, титановую пластину, керамику, акриловое лакокрасочное покрытие. Толщина зазора составляла 150-200 мкм.

Кинетику полимеризации изучали методом ИК-спектроскопии по соотношению интенсивностей полос поглощения $C=O$ (1730 см^{-1}) и $C=C$ групп (1640 см^{-1}). Реакционные смеси заливали в ампулы, освобождали от кислорода путём трёхкратного повторения циклов замораживания-размораживания, затем дегазировали и запаивали. Ампулы помещали в термостат, разогретый до 70°С,

для проведения полимеризации. Спустя 2, 4, 8, 12, 24 и 48 часов проводили анализ содержимого ампул с использованием ИК-спектрометра «Infracum FT-801». Конверсию рассчитывали по формуле:

$$q = \left(1 - \frac{h(C = C)}{h(C = O)} \right) 100\%, (4)$$

где h – интенсивность пика.

Гидрофобизацию поверхности терполимеров проводили при использовании фторакрилатных латексов – поли-2,2,3,3,4,4,5,5–октафторпентилакрилата (Л1) или сополи(2,2,3,3,4,4,5,5–октафторпентилакрилата – стирола) (Л2), содержащих 16 масс. % сухого полимера. Фторакрилатные латексы были синтезированы и предоставлены д.т.н., доцентом Рединой Л.В., профессором кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов (ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»). Перед применением в латексы вводили диоксан (ЧДА «Компонент-Реактив», содержание основного вещества 99,5%, очищенный от примесей по общепринятым методикам) и диметилформамид (ДМФА) (ЧДА «Компонент-Реактив», содержание основного вещества 99,9%, очищенный от примесей по общепринятым методикам) до достижения следующих концентраций полимера в дисперсии – 0,17, 0,08 и 0,05 масс. %. Обработку поверхностей терполимеров проводили их окунанием (метод «dip-coating») в латекс с последующим выдерживанием в них образцов в течение 10, 60, 150 и 300 секунд для определения оптимальных условий гидрофобизации. После выдержки плёнку терполимера сушили при постепенном испарении растворителя. Далее образцы помещали в сушильный шкаф при температуре 100°C для фиксации фторакрилатного покрытия.

Исследование оптических свойств терполимеров. Образцы терполимеров $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{M}]$ с различными мольными соотношениями компонентов, в том числе обработанные гидрофобизирующими агентами, облучали ртутной

лампой высокого и среднего давления ДРТ-230 (мощность 1600 мВт/м² на расстоянии 27 см). Изменение оптической плотности, обусловленное одноэлектронным переходом $Ti^{4+} + e^{-} \rightarrow Ti^{3+}$, регистрировали на $\lambda=600$ нм (данное значение длины волны соответствует поглощению излучения ионами Ti^{3+}) [165] с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1650PC (Япония). После окончания УФ-облучения образцы оставляли на открытом воздухе при комнатной температуре и контролировали релаксационный процесс $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^{-}$ по изменению оптической плотности на $\lambda=600$ нм в спектрах поглощения.

Ширину запрещённой зоны ПТО в композитах различного состава определяли на основании результатов их диффузного отражения. Спектры диффузного отражения образцов были получены с использованием оптической системы, включающей галогенную лампу (2 – 4,5 эВ), монохроматор, систему формирования профиля монохроматического пучка, интегральную сферу и фотоумножитель. Образцы помещали в интегрированную сферу перпендикулярно излучающему свету. Детектор располагался под углом 90° к линии между входным отверстием сферы и образцом. Спектры диффузного отражения обрабатывались с помощью функции Кубелки-Мунка:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (5)$$

где: $R_{\infty} = \frac{I_{sample}}{I_{s \tan dart}}$ – относительное диффузное отражение;

k – коэффициент поглощения; s – коэффициент рассеяния.

Функция Кубелки-Мунка, пропорциональна коэффициенту поглощения α :

$$(F(R_{\infty}))^2 = (\alpha h\nu)^2 = C'(h\nu - E_g) \quad (6)$$

где ν – частота,

h – постоянная Планка,

C' – коэффициент пропорциональности.

Ширина запрещённой зоны рассчитывалась по методу Тауца. Линейную часть зависимости $(F(R_\infty))^2 = f(h\nu)$ экстраполировали до пересечения с осью абсцисс, что позволяло определить значение энергии запрещённой зоны E_g материала.

Изучение парамагнитных дефектов выполнялось с использованием ЭПР-спектрометра Bruker ESR5000 (рабочая частота $\sim 9,5$ ГГц (X-диапазон), чувствительность $5 \cdot 10^9$ спин/Гс). Облучение образцов терполимеров осуществлялось непосредственно в резонаторе спектрометра УФ-светодиодом (395-400 нм) мощностью 3 мВт.

Структуру терполимеров и порошков, оставшихся после деструкции их органической составляющей, изучали методом рентгенофазового анализа (РФА). Термообработка образцов была выполнена в муфельной печи в температурном режиме 300 – 400 °С, когда достигается температура деструкции органической полимерной матрицы, но исключён полиморфный переход анатаза в рутил. Рентгенограммы записывали на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu ($\text{CuK}\alpha$ излучение, геометрия съёмки на отражение) с шагом сканирования $0,02^\circ$ в интервале 2θ 10-60°. Точность определения дифракционных углов (2θ) составляла $\pm 0,02^\circ$. Оценку интенсивности дифракционных максимумов проводили по их высоте (100 бальная шкала), идентификацию неорганической фазы в полимере – с помощью базы данных Find It.

Размер кристаллитов – D (в ангстремах) – в порошках определяли по формуле Шеррера, приведённой в уравнении (7):

$$D = \frac{K\lambda}{\left(\frac{a}{2} \cos\theta\right)} \quad (7)$$

где: K – коэффициент Шеррера, равный 0,94;

λ – длина волны, равная 0,15418 нм для $\text{Cu-K}\alpha$;

a – полуширина соответствующего пика;

θ – угол дифракции датчика.

Морфология поверхности терполимеров была исследована с помощью двух типов микроскопов – растрового электронного микроскопа JEOL JSM-IT300LV, оснащённого энерго- и волно-дисперсионным элементным анализаторами на аппаратуре центра коллективного пользования "Новые материалы и ресурсосберегающие технологии" (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, проект № 14.594.21.0005-RFMEFI59414X0005) и сканирующего электронного микроскопа Regulus SU8100 (Hitachi, Япония) с системой энергодисперсионного микроанализа (EDS) XFlash® 6 | 60 EDS (Bruker, Германия). В первом случае использовались объёмные образцы толщиной 1 мм, во втором случае использовали образцы размером 3×3 мм без нанесения проводящего покрытия. С целью предотвращения накопления заряда на образце анализ структуры терполимеров проводили при ускоряющем напряжении 2 кВ. Ввиду необходимости детектирования широкого круга элементов энергодисперсионный микроанализ был выполнен при ускоряющем напряжении 15 кВ. Для анализа объёмной структуры полимерных образцов их предварительно раскалывали и изучали как поверхность сколов, так и поверхность, прилегающую при полимеризации к стенкам формы. Исследования проводились в широком диапазоне пространственных масштабов (от десятков нанометров до десятков микрометров).

Топографию поверхности терполимеров изучали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Solver P47 («НТ-МДТ», Россия). Для сканирования был использован полуконтактный режим. При этом анализировались масштабы от десятков нанометров до десятков микрон.

Смачиваемость органо-неорганических терполимеров. Изменение смачиваемости образцов при УФ-воздействии и после его окончания исследовали по изменению краевого угла смачивания их поверхности водой с помощью цифрового USB-микроскопа Levenhuk DTX 30 (увеличение в 200 раз). Образцы помещали на ровную поверхность в специально сконструированную ячейку, в которой образцы находились в парах воды. На поверхность плёнки наносили

каплю воды объёмом 1 мкл. Микроскоп позволял сфотографировать каплю, а программное обеспечение к данному микроскопу – определить размеры капли: высоту (h) и диаметр основания (d). Значение косинуса краевого угла смачивания (θ) рассчитывали по формуле:

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2} \quad (8)$$

Физико-механические свойства органо-неорганических терполимеров. Прочность и эластичность образцов размером $40 \times 10 \times 2$ мм исследовали на разрывной машине ZWICK/Roell Z005 при скорости растяжения 3 мм/мин с автоматической регистрацией данных. В каждой серии экспериментов содержалось не менее 7 образцов, по которым происходило усреднение полученных значений.

Теплофизические свойства терполимеров изучали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) по зависимости теплового потока от температуры на приборе ДСК 500 (СамГТУ). Образцы терполимеров истирали в ступке до порошков и загружали в алюминиевые тигли. Масса образца составляла 50 мг. Исследование образцов проводили в атмосфере азота при скорости нагрева $2^\circ\text{C}/\text{мин}$. Перед анализом образцы вакуумировали для удаления следов воды. Температуры стеклования и начала деструкции определяли по эндотермическому перегибу и экзотермическому пику на ДСК кривых, соответственно.

Динамический механический анализ. Модуль упругости (E') терполимеров был исследован в режиме трёхточечного изгиба на приборе DMA 242E Artemis. Размеры образцов составляли $40 \times 10 \times 2$ мм. Исследования были выполнены в диапазоне температур -20° до 180° при частоте 1 Гц.

Исследование адгезии методом решетчатого надреза. Адгезионную прочность покрытий из ПТО-содержащих терполимеров, сформированных в процессе синтеза в виде тонких плёнок на стекле, титановой пластине, керамике,

поликарбонате и акриловом лакокрасочном покрытии определяли в баллах методом решетчатого надреза согласно ISO 15140 по отслоению покрытия в углах решётки (где 0 – хорошая адгезия, 5 – плохая). Согласно ISO 15140 на покрытия наносятся решетчатые надрезы с помощью режущего инструмента – многолезвийного ножа с углом заточки 20-30 и кромкой лезвия толщиной 0,05-0,10 мм. На испытуемом участке поверхности образца на расстоянии от края не менее 10 мм были выполнены параллельные надрезы длиной не менее 20 мм на расстоянии 1 мм друг от друга. Аналогичным образом были выполнены надрезы в перпендикулярном направлении. Адгезию оценивали в соответствии с таблицей 2, сравнивая нанесённую решётку со схематичным изображением внешнего вида поверхности надрезов, используя при необходимости лупу. Первые три балла вполне достаточны для оценки по схеме «выдерживает испытание/ не выдерживает испытание».

Исследование адгезии методом сдвиговых деформаций. Реакционную смесь заливали в зазор между двумя пластинами различных материалов (стеклянными, металлическими и поликарбонатными подложками), сдвинутыми друг относительно друга, как показано на рисунке 13, и проводили полимеризацию системы, как описано в *Общей методике получения гибридных органо-неорганических терполимеров*. После завершения процесса полимеризации концы пластин, оставшиеся без покрытия, помещали в захваты разрывной машины ZWICK/Roell Z005. Испытания проводили при одноостном растяжении образцов со скоростью 3 мм/мин.

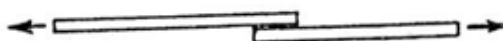
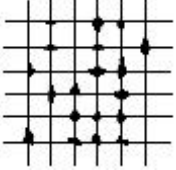
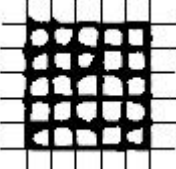
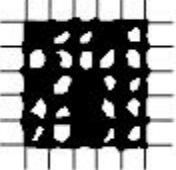


Рис. 13. Схема испытаний клеевых соединений на сдвиг растягивающей нагрузкой.

Таблица 2. Классификация результатов испытания покрытий методом решетчатого надреза.

Классификация в баллах	Описание	Внешний вид поверхности надрезов с отслаиванием (пример для шести параллельных надрезов)
0	Края надрезов полностью гладкие; ни один из квадратов в решетке не отслоился	
1	Отслоение мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов. Площадь отслоений немного превышает 5% площади решетки	
2	Покрытие отслоилось вдоль краев и/или на пересечении надрезов. Площадь отслоений немного превышает 5%, но не более 15% площади решетки	
3	Покрытие отслоилось вдоль краев надрезов частично или полностью широкими полосами и/или отслоилось частично или полностью на различных частях квадратов. Площадь отслоений превышает 15%, но не более 35% площади решетки	
4	Покрытие отслоилось вдоль краев надрезов широкими полосами и/или некоторые квадраты отделились частично или полностью. Площадь отслоений превышает 35%, но не более 65% площади решетки	
5	Любая степень отслаивания, которую нельзя классифицировать 4-ым баллом шкалы	-

Климатическую нагрузку на терполимеры создавали в камере искусственной светопогоды Q-SUN Xe-2 с ксеноновой дуговой лампой и вращающимся держателем при следующих параметрах: мощность излучения – 68 Вт/м², температура «чёрной панели» - 65°C, температура воздуха в камере - 45°C, влажность воздуха – 25%. Время испытания составляло 72 часа, что эквивалентно 1 году и 8 месяцам эксплуатации материала в естественных условиях на открытом воздухе в европейской части России. Испытания были выполнены для объёмных образцов толщиной 1 мм и плёночных покрытий толщиной 0,2 мм на поликарбонате, стекле, акриловом лакокрасочном покрытии и керамике. После завершения испытаний в климатической камере анализировали изменение смачиваемости поверхности покрытий, их цветности, адгезионной прочности, оптических, теплофизических, физико-механических и фотокаталитических свойств, а также определяли продукты их деструкции методом хромато-масс-спектрометрии.

Цветность образцов до и после испытаний определяли с использованием цветного спектрофотометра Konica Minolta CM-25cG. Выходной сигнал прибор выдаёт в трёх координатах (x, y, z). С помощью универсального инструмента генерации цветовых схем и конвертера цветов определяли цвет материала.

Пиролиз терполимеров до и после проведения климатических испытаний был выполнен методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии (ПХМС) на приборе Shimadzu GCMS QP-2010 Ultra (Япония), имеющим пиролитическую приставку Frontier Laboratories (Япония) марки Py-3030S. Образец помещали в микropечь, разогретую до 300°C, и прогревали в течении 1 минуты. Разделение продуктов пиролиза осуществлялось в кварцевой капиллярной колонке HP-1MS 30 м × 0.320 мм, d_f = 0.25 мкм. Начальная температура колонки составляла 40°C (15 мин). Далее температуру повышали до 230 °C со скоростью 10°C/мин и выдерживали изотермический режим до окончания анализа. Деление потока в испарителе составляло 1:10. Скорость газа-носителя через колонку - 3 мл/мин. В качестве газа-носителя был использован гелий марки 60

(ТУ 0271-011- 45905715-02). Ионизация примесей была осуществлена электронным ударом при энергии электронов 70 эВ. Напряжение на электронном умножителе, выставленное при автоматической настройке электронной оптики, составляло 1388 В. Температура источника ионов, интерфейса и испарителя составляла 250 °С. Регистрацию хроматограмм проводили по полному ионному току (Scan) и в режиме регистрации выбранных ионов (SIM). Диапазон регистрируемых масс в режиме Scan составлял 35–500 а.е.м. при скорости сканирования 5 скан/с. Настройку шкалы масс осуществляли по спектру перфтортрибутиламина. Идентификацию компонентов проводили сравнением их масс-спектров, полученных в режиме Scan, с масс-спектрами библиотеки NIST-08. При идентификации примесей путём сравнения экспериментальных и библиотечных масс-спектров коэффициенты их подобия составляли 0.85–0.99.

Изучение фотокаталитических свойств в водных растворах. Фотокаталитические свойства ПТО в составе органо-неорганического терполимера исследовали на примере разложения азокрасителей – метиленового синего (МС) (ЧДА, ТУ 6-09-29-79, «Реахим») и метилового оранжевого (МО) (ЧДА, ТУ 6-09-5171-84, «ЛенРеактив») в водных средах при УФ-воздействии. Готовили растворы красителей с концентрацией $1,1 \times 10^{-4}$ масс. % в воде, погружали в них образцы органо-неорганических терполимеров, как катализаторов. Далее растворы красителей подвергали УФ-облучению (источник – ртутная лампа ДРТ-230, мощность лампы – 1600 мВт/м²), толщина поглощающего слоя составляла 2 см. Объём раствора в каждом случае составлял 10 мл, а масса помещённого в него композита ~ 0,077 г. Содержание ПТО в полимерном образце составляло ~ 10 масс. %. Разложение красителей в присутствии терполимеров во время светового воздействия контролировали по изменению спектров поглощения их растворов, содержащих катализатор, на длине волны $\lambda = 480$ нм (для МО) и $\lambda = 660$ нм (для МС). Полученные спектры были использованы для построения кривых изменения относительной концентрации

красителей в растворе во времени – $C/C_0 = f(t)$ (C – текущая концентрация азокрасителя, C_0 – исходная концентрация азокрасителя, t – время).

Изучение фотокаталитической активности поверхности материалов. Для подтверждения фотокаталитических свойств материалов и эффекта самоочистки их поверхности при световом воздействии было исследовано разложение стеариновой ($C_{17}H_{35}COOH$, СК) («Merck», содержание основного вещества $\geq 98.5\%$) и пальмитиновой ($C_{15}H_{31}COOH$, ПК) («Merck», содержание основного вещества $\geq 98.5\%$) кислот, нанесённых на терполимер. Кислоты наносили на образцы путём погружения последних в 0,01 масс. % растворы кислоты в хлороформе (ЧДА «Компонент-Реактив», содержание основного вещества 99,85 %, очищенный от примесей по общепринятым методикам). Время выдержки составляло 30 минут. Обработанные плёнки терполимеров сушили при комнатной температуре в течение 1,5 часов. Разложение кислоты в процессе УФ-облучения (лампа ДРТ-230, мощность 1600 мВт/м²) на различных покрытиях контролировали по изменению краевого угла их смачивания водой. Считалось, что кислота разложилась полностью, когда краевой угол смачивания образцов, покрытых СК и ПК, становился равным углу смачивания необработанной плёнки терполимера, нанесённой на стекло. Разложение кислоты в процессе УФ-облучения (лампа ДРТ-230, мощность 1600 мВт/м²) на различных покрытиях контролировали по изменению краевого угла их смачивания водой. Считалось, что кислота разложилась полностью, когда краевой угол смачивания образцов, покрытых СК и ПК, становился равным углу смачивания необработанной плёнки терполимера, нанесённой на стекло.

Исследование антимикробных свойств терполимеров и нанокомпозитов на их основе. Тестирование полимерных образцов, содержащих наноструктурированный ПТО и звенья акрилонитрила $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[АН]=1:5:1$ (серия 1), в том числе наночастицы серебра (0,24 масс.% от массы сухого полимера) (серия 2) на наличие и степень выраженности бактерицидной активности проводилось на следующих микробиологических

объектах - *Escherichia coli* ATCC 2592 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 из коллекции ATCC (American Type Culture Collection, США). Суспензия клеток бактериальных культур готовилась методом серийных разведений. Исследования проводились в Нижегородском научно-исследовательском институте эпидемиологии и микробиологии им. академика И.Н. Блохиной (ФБУН ННИИЭМ им. академика И.Н. Блохиной Роспотребнадзора).

Полимерные материалы нарезали на 12 квадратов примерно одной площади $\sim 1,5 \text{ см}^2$ и подвергали ультрафиолетовому облучению с расстояния 20 см в течение 1 часа (источник излучения облучатель бактерицидный «Азов» ОБН-150) для фотосенсибилизации ПТО. Далее проводилось тестирование антимикробных свойств вышеуказанных образцов.

Из суточных культур *S. aureus* и *E. coli*, выращенных на агаре Мюллера-Хинтона, готовили суспензии с плотностью 0,5 единиц по МакФарланду (что соответствует $1,5 \times 10^8$ КОЕ/мл), разводили их физиологическим раствором в 100 раз для получения рабочих суспензий с предполагаемой плотностью 10^5 КОЕ/мл.

На 3 опытных образца каждой серии наносили по 0,05 мл рабочих бактериальных суспензий *S. aureus* и *E. coli* и инкубировали при 37 °С в течение часа. Бактериальные суспензии на гидрофобной поверхности образцов не растекались, а сохранялись в форме одинаковых не сливающихся капель.

Затем на 3 контрольных образца каждой серии наносили по 0,05 мл рабочих бактериальных суспензий *S. aureus* и *E. coli* и сразу же смывали их 1 мл физиологического раствора в стерильные чашки Петри (т.н. «нулевое время инкубации»). Полученные исходные смывы разводили в 10 раз физиологическим раствором и высевали на чашки Петри с агаром Эндо (для *E. coli*) и желточно-солевым агаром ЖСА (для *S. aureus*) по 0,05 мл из исходных смывов и разведений. Затем проводилась инкубация при 37 °С 24 часа для *E. coli* и 48 часов для *S. aureus*.

Бактериальные суспензии с опытных образцов после часовой инкубации смывали 1,0 мл физиологического раствора в стерильные чашки Петри. Разводили в 10 раз физиологическим раствором и высевали на чашки Петри с агаром Эндо

(для *E. coli*) и ЖСА (для *S. aureus*) по 0,05 мл из исходных смывов и разведений. Затем проводилась инкубация при 37°C 24 часа для *E. coli* и 48 часов для *S. aureus*.

Далее проводили подсчет выросших колоний на чашках и рассчитывали количество бактерий по формуле:

$$C = M \times P / 0,05,$$

где C – количество КОЕ/мл в суспензии,

M – среднее число колоний на чашках Петри,

P – разведение аликвот,

0,05 - посевная доза суспензии, мл.

Подсчет антибактериальной активности проводили по формуле:

$$X = ((C_k - C_0) / C_k) \times 100\%,$$

где X – показатель антибактериальной активности образца, %,

C_k – среднее количество КОЕ/мл в суспензии, смывой с образцов в нулевое время инкубации,

C_0 – среднее количество КОЕ/мл в суспензии, смывой с образца после инкубации.

Все работы и измерения проводились в нормальных лабораторных условиях: температура окружающего воздуха: 20±5°C; атмосферное давление: 84–106 кПа; относительная влажность: 80±5 %; частота переменного тока: 50±1 Гц; напряжение в электрической сети: 220±10 В. Все тесты проводились не менее чем в трёх биологических повторностях. Статистическую обработку результатов проводили методом непараметрического критерия Манна – Вилконсона – Уитни ($p \leq 0,05$; $U_t = 3$; $U_{\text{опытное}} = 0$).

Формирование наночастиц (НЧ) Ag в органо-неорганических терполимерах.

Для получения нанокпозиционных материалов на основе органо-неорганических терполимеров, в которых ПТО модифицирован НЧ Ag, в одну из частей ГЭМА на стадии приготовления реакционных смесей был введён $AgNO_3$ в качестве допанта НЧ. Его содержание в реакционной смеси составляло 1 масс. % по отношению к массе $Ti(OPr^i)_4$. В качестве инициатора гидролитической поликонденсации алкоксида титана была использована уксусная кислота

($C = 0,066$ моль/л) во избежание выпадения осадка AgCl . Существенно, что в процессе поликонденсационно-полимеризационного синтеза полимеров не происходило преждевременного восстановления AgNO_3 . Формирование НЧ в терполимерах было осуществлено *in situ* при УФ-воздействии на них ртутной лампой высокого и среднего давления ДРТ-230 (мощность 1600 мВт/м^2 на расстоянии 27 см).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку материалы на основе диоксида титана находят широкий спектр применения в настоящее время, важным аспектом, на который необходимо обращать внимание при создании фоточувствительных материалов на его основе, являются скорости одноэлектронных переходов $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$, протекающих при световом воздействии. Как уже ранее отмечалось, для порошкообразного TiO_2 квантовый выход данного перехода составляет $\sim 20\%$. Ранее на кафедре ВМС и КХ были получены сополимеры ПТО с ГЭМА, для которых эффективность этой реакции составила выше 50% [224]. Однако, если максимальная глубина перехода $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$, определённая по снижению светопропускания образцов при УФ-воздействии на них, достигалась за 2-3 часа, процесс восстановления их исходного светопропускания при $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$ мог происходить в течение нескольких недель. На наш взгляд, управлять скоростью этого процесса можно изменением природы полимерной матрицы материалов. Исходя из этого, целесообразным является синтез органо – неорганических сополимеров тройного состава, содержащих ПТО в матрицах сополимеров ГЭМА с различными органическими мономерами при сохранении высокой оптической прозрачности материалов на уровне бинарных систем.

3.1. Синтез органо-неорганических терполимеров

Синтез терполимеров включал в себя одновременное протекание при $70\text{ }^\circ\text{C}$ двух процессов – гидролитической поликонденсации алкоксида титана в ПТО в смеси ГЭМА с третьим мономером различной природы и радикальной полимеризации системы по двойным $C=C$ связям (Схема 2). Следует оговориться, что процесс проводили по «одностадийному» методу, не разделяя во времени поликонденсацию и полимеризацию, как это было выполнено в работах [222, 224].

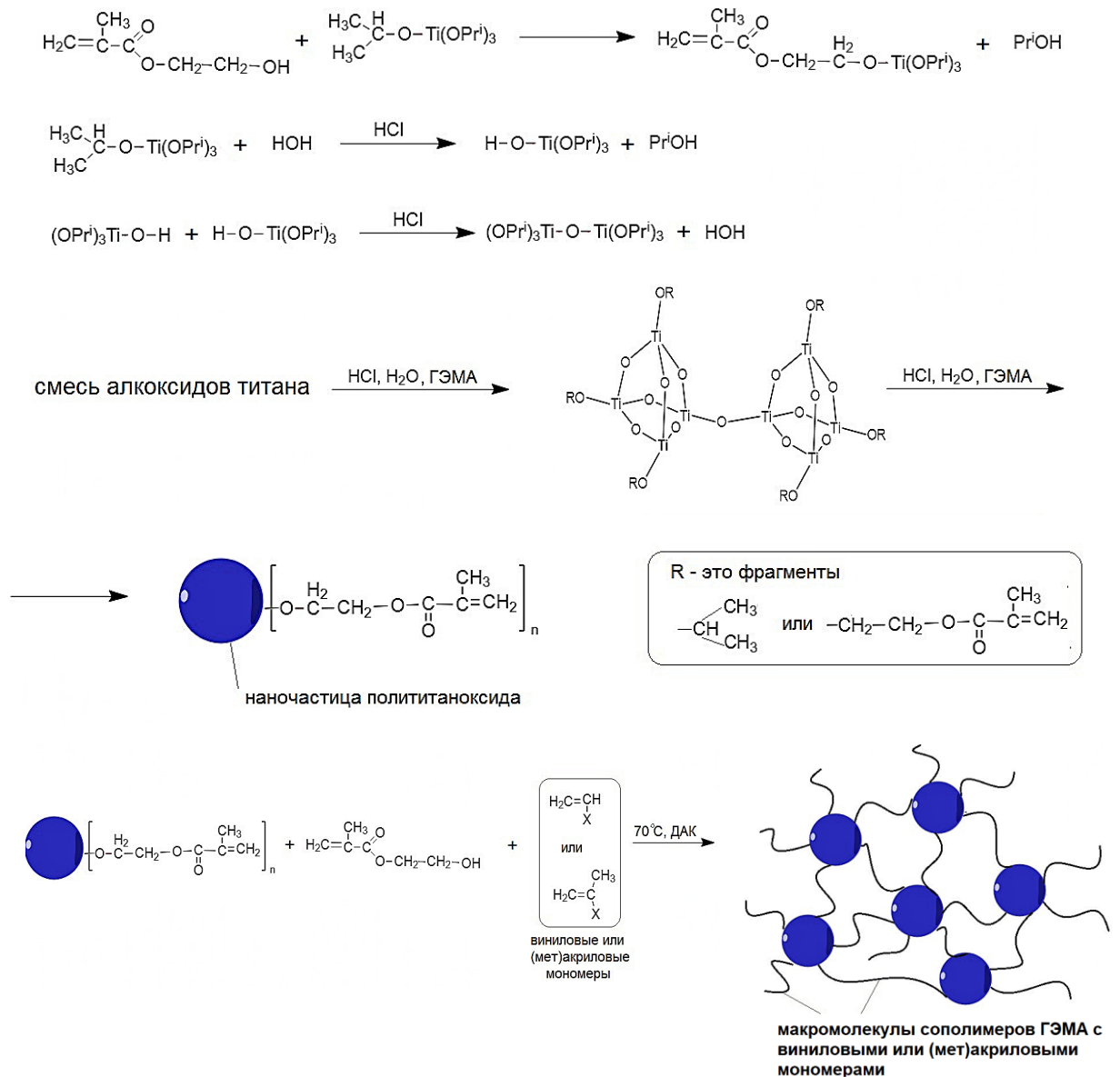


Схема 2. Схема синтеза органо-неорганических терполимеров.

На примере смесей с мольным соотношением компонентов $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{ЭГА}]=1:3,5:0,5$ и $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$ методом ИК-спектроскопии изучали влияние присутствия третьего мономера в системе на процесс полимеризации. В ИК-спектрах образцов в процессе синтеза происходит постепенное исчезновение полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ связи (1640 см^{-1}) при постоянстве интенсивности полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ группы (1730 см^{-1}) (Рис. 14 – 15). Данные по изменению соотношения интенсивности этих полос во времени позволили рассчитать конверсию мономерной смеси и построить её зависимость от времени полимеризации (Рис. 16).

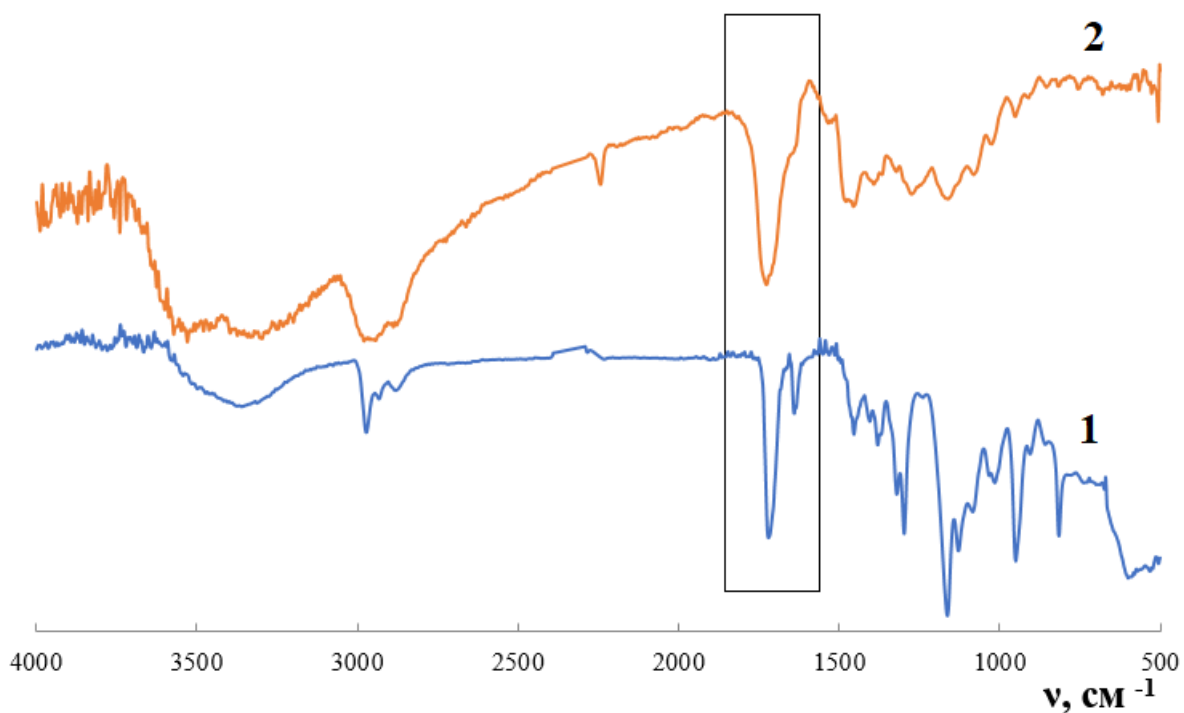


Рис.14. ИК-спектр терполимера $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$ в начале полимеризации (кривая 1) и спустя 48 часов (кривая 2).

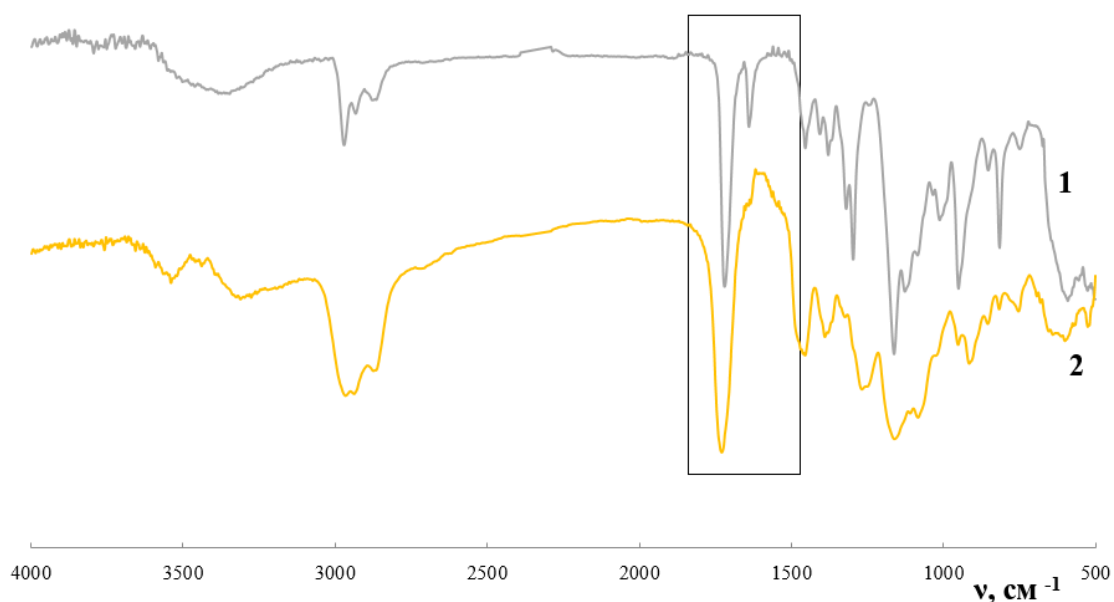


Рис. 15. ИК-спектр терполимера $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{ЭГА}]=1:3,5:0,5$ в начале полимеризации (кривая 1) и спустя 48 часов (кривая 2).

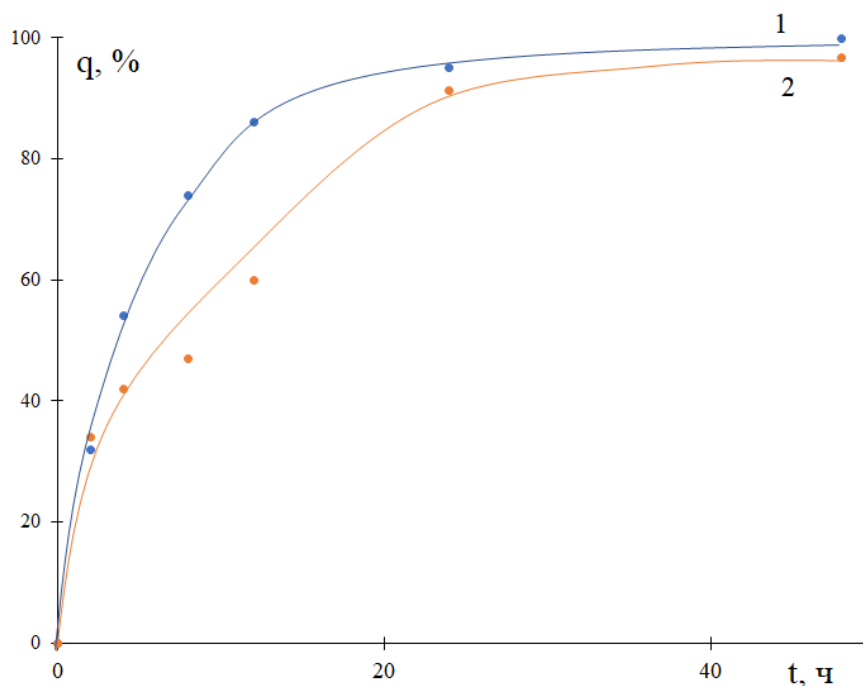


Рис. 16. Зависимость конверсии от времени полимеризации системы:
 кривая 1 - $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{ЭГА}]=1:3,5:0,5$, кривая 2 -
 $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$.

Из рисунка 16 видно, что полимеризация системы завершается на $\sim 95\%$ за 24 часа. При введении в состав сополимера звеньев АН наблюдается замедление этого процесса на начальном этапе. По-видимому, наблюдаемый эффект связан с большей активностью АН по сравнению с ЭГА.

Конечными продуктами синтеза являются твёрдые оптически прозрачные терполимеры с различным соотношением звеньев $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}]$ (Рис. 17). Светопропускание образцов, независимо от природы третьего мономера, составляет $\sim 90\%$. Терполимеры характеризуются фотохромными превращениями (способностью к обратимому изменению цвета) при УФ-воздействии, в результате которых происходит снижение светопропускания материалов в видимой области спектра с 90% до 20% благодаря протеканию в них перехода $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$. После окончания светового воздействия наблюдается обратный процесс – восстановление исходного светопропускания и цвета материала. Подробнее это явление будет рассмотрено в разделе 3.3.

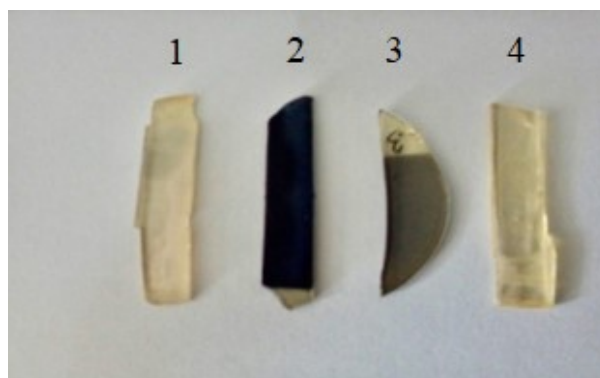


Рис. 17. Фотография органо-неорганических терполимеров: 1- до УФ-облучения, 2 – максимально затемнённый терполимер, 3 – в процессе релаксации, 4 – полностью просветлённый терполимер.

Установлено, что терполимеры не растворяются в органических растворителях, а лишь слабо набухают в них (Таблица 3). Таким образом, состав материалов соответствует составу загрузочной смеси.

Таблица 3. Набухание некоторых органо-неорганических терполимеров в растворителях различной природы.

t, ч	Масса образцов $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{M}]$, гр.								
	1:5:1 АН			1:6:0			1:5:1 ЭГА		
	бензол	ТГФ	вода	бензол	ТГФ	вода	бензол	ТГФ	вода
0.0	0.201	0.125	0.112	0.100	0.115	0.156	0.109	0.119	0.118
0.5	0.203	0.128	0.123	0.101	0.115	0.177	0.115	0.123	0.135
1.0	0.204	0.131	0.128	0.104	0.116	0.191	0.118	0.125	0.145
1.5	0.205	0.133	0.135	0.105	0.116	0.201	0.125	0.125	0.157
3.0	0.209	0.135	0.140	0.108	0.116	0.210	0.127	0.127	0.164

ТГФ - тетрагидрофуран

3.2. Исследование структуры терполимеров методом рентгенофазового анализа

Набухание, а не растворение терполимеров в органических растворителях (диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетоне, этаноле, хлороформе, тетрагидрофуране и бензоле) и воде свидетельствует об их трёхмерной структуре.

Её образование является результатом реакции переэтерификации между изопропокси-группами $Ti(OPr^i)_4$ и гидроксильными группами ГЭМА после их смешивания, чему способствует большая нуклеофильность ГЭМА (Схема 3). Замещение происходит на 90-100% [224].

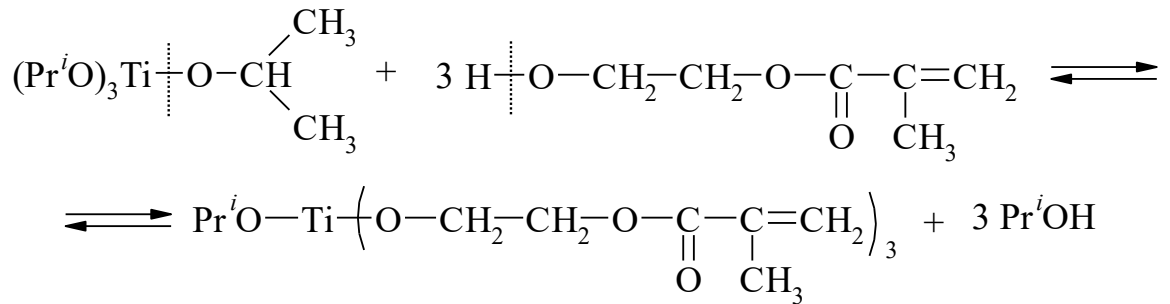


Схема 3. Схема реакции переэтерификации изопропоксида титана и 2 – гидроксипропан-1-ола.

В результате этой реакции образуется новый мономерный алкоксид титана. После его гидролитической поликонденсации с образованием ПТО фрагменты ГЭМА оказываются связанными с последним. За счёт этих фрагментов происходит «сшивание» цепей ПТО и органического полимера при полимеризации.

Методом РФА не было выявлено образования внутри материалов кристаллической фазы (Рис.18, кривая 1). Об этом свидетельствует наличие в дифрактограммах терполимеров аморфного гало в области углов $10-35^\circ$. Можно предположить, что формирование аморфной структуры терполимеров вызвано тем, что фрагменты ГЭМА, химически связанные с ПТО, после гидролитической поликонденсации и не вступившие в реакцию полимеризации, могут находиться внутри ПТО, как показано в работах [218-220]. Это препятствует строго упорядоченному расположению атомов Ti и O в ПТО, что определяет аморфную структуру композита.

Тем не менее, понимание структурной организации атомов Ti и O в ПТО важно с точки зрения применения материалов в качестве фотокаталитических и самоочищающихся покрытий. В литературном обзоре было отмечено, что наиболее ярко эти свойства проявляются у анатаза.

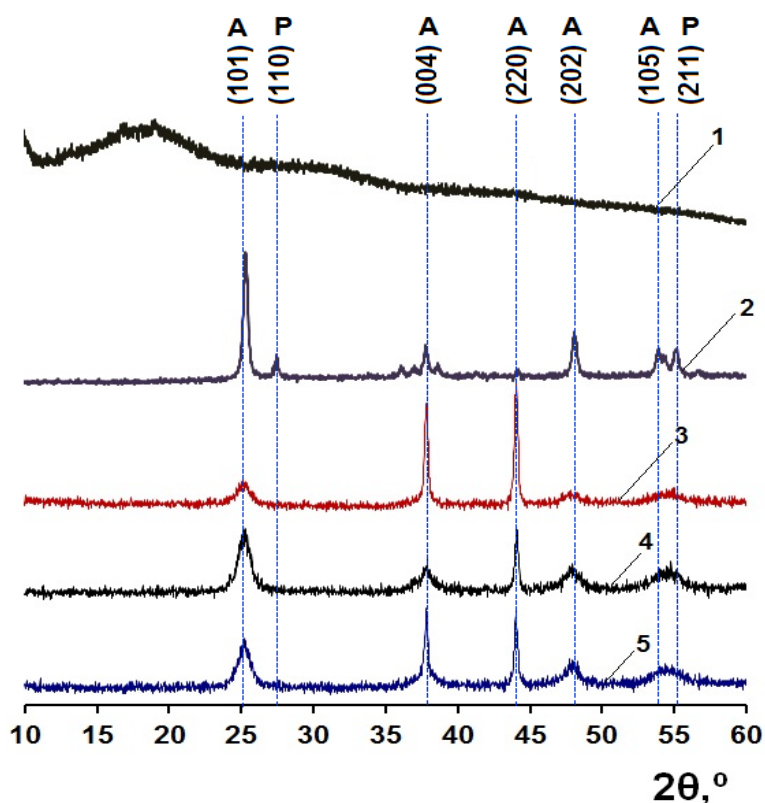


Рис.18. Рентгенограммы образцов: кривая 1 – $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]$, кривая 2 – порошок после сжигания бинарного сополимера $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]=1:6$, полученного по «одностадийному» методу [224]; порошки, оставшиеся после сжигания терполимеров состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{M}]=1:5:1$: кривая 3 – БМА, кривая 4 – АН, кривая 5 – ВБЭ.

С целью выявления структуры цепей ПТО внутри терполимеров проводили деструкцию их органической составляющей с получением золы неорганического компонента. Их типичные дифрактограммы представлены на рисунке 18 (кривые 3-5). По данным РФА на всех кривых виден пик при $2\theta \sim 25^\circ$, что указывает на присутствие в золе кристаллического TiO_2 анатазной аллотропной модификации во всех случаях (пространственная группа $I4_1/amd$, код 94566). Вместе с тем, наблюдаются различия в структуре порошков, оставшихся после сжигания бинарных систем $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]$, полученных по «одностадийному методу», и терполимеров. В первом случае на дифрактограмме наблюдаются максимумы, отвечающие не только анатазу, но и рутилу – при $2\theta \sim 27^\circ$ (Рис. 18, кривая 2). Анализ показал, что в этом порошке TiO_2 имеет смешанную структуру, сочетая

полиморфные модификации анатаза (80-85%) и рутила (15-20%). Таким образом, можно предположить, что и в бинарных сополимерах часть ПТО сформирована по принципу рутила. В случае же терполимеров на дифрактограммах видны лишь максимумы при углах $2\theta \sim 25^\circ$, что свидетельствует об отсутствии в порошке анатаза примесной структуры рутила и о формировании внутри материалов кластеров со строением, близким к анатазному. Следует отметить, что на дифрактограммах золи терполимеров максимумы, отвечающие анатазной структуре, имеют достаточно большую ширину – от 2 до 5° . Это указывает на то, что размер частиц TiO_2 в этих порошках менее 100 нм. Более точно размер частиц в порошке TiO_2 , оставшегося после деструкции органической части терполимеров, был рассчитан с использованием формулы Шеррера (Таблица 4).

Таблица 4. Размеры частиц в порошках после деструкции органической части терполимеров состава $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[M]=1:5:1$.

[M]	Диаметр частиц TiO_2 в порошке после деструкции органической части композитов, нм	Содержание анатаза, %
1:6 ГЭМА	7	85
ВБЭ	7	100
БМА	6	100
АН	8	100

На основании полученных результатов можно заключить, что на стадии гидролитической поликонденсации в смесях тройного состава происходит самоорганизация цепей ПТО в наночастицы размером $\sim 6-8$ нм по принципу анатаза.

3.3. Исследование оптических свойств терполимеров

Высокая оптическая прозрачность образцов и структурная полиморфная модификация ПТО в них являются предпосылками для проявления ими УФ-индуцированного фотохромного превращения $Ti^{4+} + e^{-} \rightarrow Ti^{3+}$, сопровождающегося обратимым разрывом связи $Ti - O$. Как отмечалось в литературном обзоре, на поверхности TiO_2 в результате этого процесса происходит образование ОН-групп и генерирование АФК, что в совокупности приводит к гидрофилизации его поверхности, фотокаталитическим и самоочищающимся эффектам на ней. В связи с этим были исследованы оптические свойства полученных терполимеров различного состава при УФ-воздействии и после его окончания.

Доказательство образования ионов Ti^{3+} при УФ-воздействии на терполимеры различного состава проводили двумя методами – оптической и ЭПР-спектроскопией. На рисунке 19 (а) представлено изменение спектров светопропускания терполимеров при их УФ-облучении. Видно, что происходит интенсивное снижение светопропускания образцов на $\lambda=600$ нм, которое сопровождается их потемнением (Рис.17).

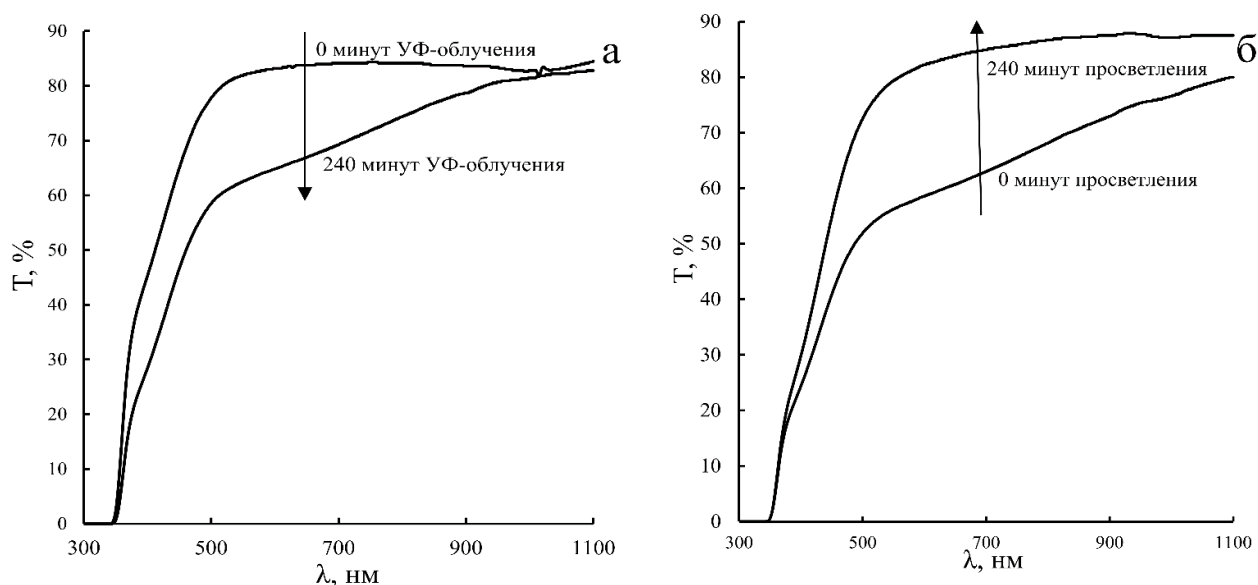


Рис. 19. Изменение светопропускания терполимера

$[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[АН]=1:5:1$ при световом воздействии (а) и после его прекращения (б).

Методом ЭПР-спектроскопии было установлено, что при облучении терполимера светом с длиной волны ниже 380 нм значительно возрастает амплитуда линий ЭПР (Рис.20 (а)) в отличие от образца, не подвергавшегося УФ-воздействию (Рис.20 (б)). По-видимому, как и в случае TiO_2 , это связано с появлением Ti^{3+} -центров, которые образуются в результате захвата электронов проводимости на Ti^{4+} после их фотовозбуждения ($E_g = 3,2$ эВ). После прекращения светового воздействия на терполимеры происходит тушение ионов Ti^{3+} , которому способствует, согласно литературным данным, кислород воздуха [206]. Процесс происходит постепенно из-за медленной диффузии кислорода в полимерной матрице.

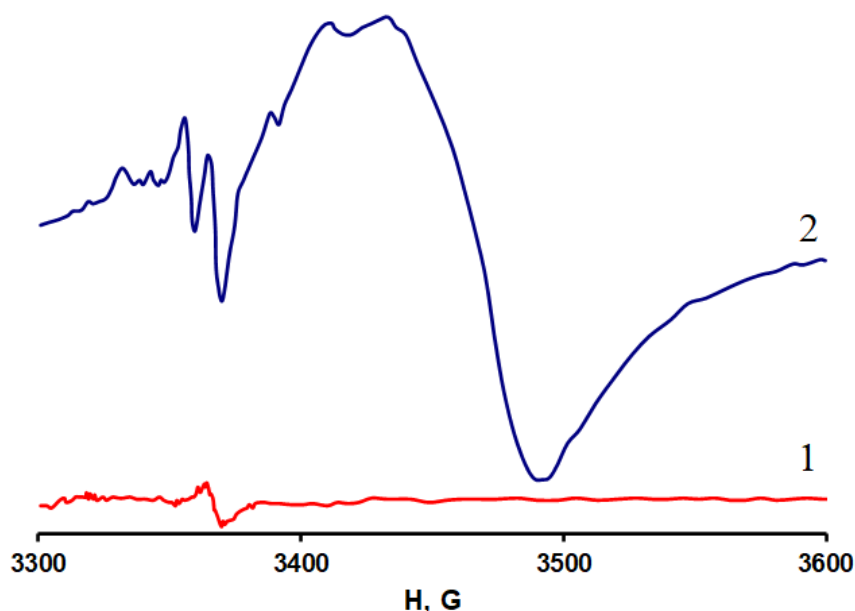


Рис.20. ЭПР-спектры, зарегистрированные для терполимера состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$: 1 – без светового воздействия; 2 – после светового воздействия.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что появление и накопление ионов Ti^{3+} в терполимерах можно отслеживать по изменению интенсивности полосы поглощения на $\lambda=600$ нм.

При получении материалов различного функционального назначения необходим поиск способов управления фотохромными свойствами ПТО в составе

сополимеров. Одним из путей решения данной задачи является изменение природы органической полимерной матрицы материала, синтезированного ранее в работе [224], при введении в его состав звеньев третьего мономера.

Влияние природы органической полимерной матрицы на скорость одноэлектронных переходов $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$, происходящих в наночастицах ПТО при УФ-воздействии и после его окончания, исследовали по изменению оптической плотности образцов в видимой области спектра. Были построены кривые изменения оптической плотности терполимеров на $\lambda=600$ нм, отвечающей ионам Ti^{3+} , от времени в процессе УФ-воздействия (Рис. 21) и после его окончания (Рис. 22). Измерения проводили в течение 3 часов и фиксировали максимальное изменение оптической плотности материалов за это время. Обратный процесс – просветление образцов – отслеживали в течение различного времени в зависимости от природы третьего мономера и состава терполимера до достижения образцами исходной оптической плотности.

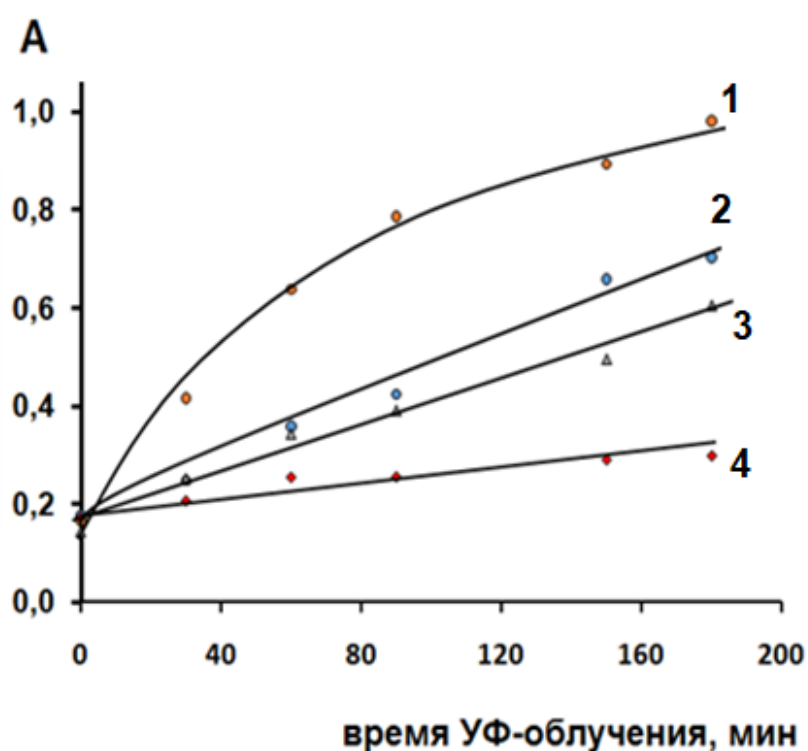


Рис. 21. Кривые изменения оптической плотности терполимеров на $\lambda=600$ нм при УФ-облучении для терполимеров состава $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[M]=1:5:1$:
1 – $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]=1:6$; 2 – БМА, 3 – АН; 4 – ВБЭ.

Скорость накопления и исчезновения ионов Ti^{3+} определяли как тангенс угла наклона касательных к начальному участку кривых на рисунках 21 – 22. Результаты расчётов представлены в таблице 5.

Оказалось, что скорости одноэлектронных переходов $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ существенно зависят как от природы звеньев вводимого третьего мономера, так и от их содержания в составе терполимера. Установлено, что во всех случаях при увеличении доли третьего мономера скорость прямого перехода $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ заметно снижается, в то время как скорость обратного процесса $Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} + e^-$ возрастает. Из данных таблицы 5 следует, что наилучшие показатели скоростей фотохромных превращений $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ и глубины данного перехода за одинаковое время (максимальное увеличение оптической плотности - затемнение), имеют терполимеры со звеньями БМА и АН при мольном соотношении компонентов $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[M]=1:5:1$ [225]. Необходимо также выделить терполимер со звеньями ВБЭ с таким же соотношением компонентов, который характеризуется одной из наибольших скоростей просветления.

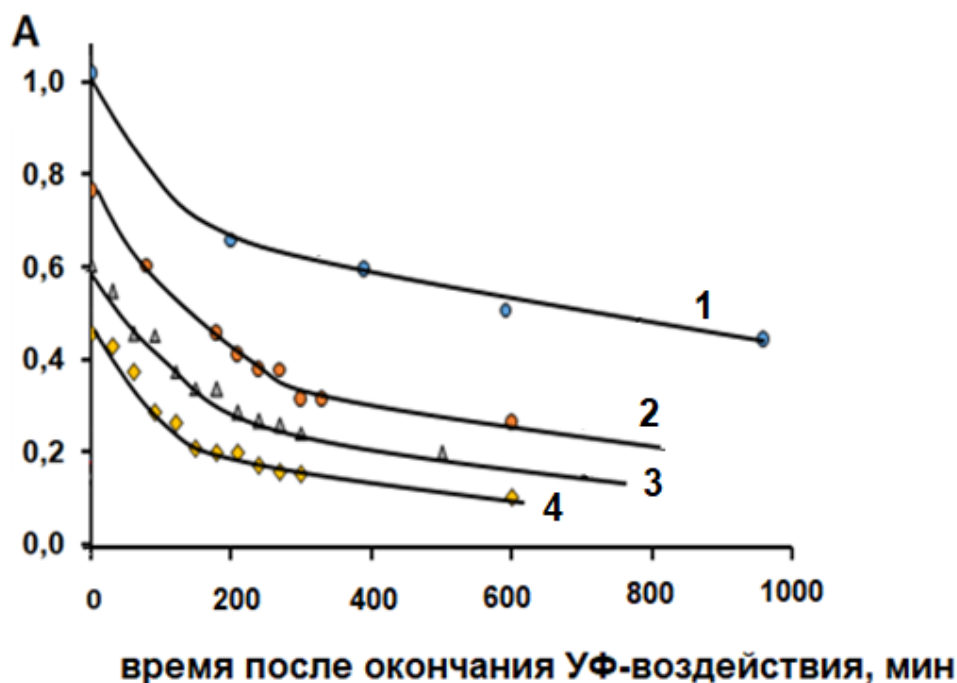


Рис. 22. Кривые изменения оптической плотности терполимеров на $\lambda=600$ нм после прекращения УФ-воздействия на терполимеры состава $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[M]=1:5:1$ - $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]=1:6$; 2 – БМА; 3 – АН; 4 – ВБЭ.

Таблица 5. Скорости затемнения и просветления терполимеров.

$[(\equiv\text{TiO})_n]:$ $[\text{ГЭМА}]:[\text{М}]$	Скорость затемнения $\times 10^{-4}$, отн. ед./мин	Скорость просветления $\times 10^{-4}$, отн. ед./мин	Максимальное затемнение за 180 минут
ММА 1:1:5	8,9	4,2	22%
ММА 1:3:3	19,0	5,7	38%
Ст 1:5:1	32,0	5,3	55%
Ст 1:3:3	31,0	3,9	48%
ЭГА 1:2:4	1,1	1,5	25%
ЭГА 1:4:1	7,4	0,1	20%
БМА 1:5:1	35,0	19,0	70%
БМА 1:1:5	19,0	9,9	50%
АН 1:5:1	22,0	28,0	60%
АН 1:3:3	11,0	5,3	35%
ВБЭ 1:5:1	7,6	21,0	30%
ВБЭ 1: 5,3: 0,7	4,8	0,2	28%
ИБА 1:5:1	14,0	4,6	48%
ИБА 1:2:4	18,0	5,9	43%

На наш взгляд, ещё одним доказательством того, что терполимеры со звеньями АН обладают повышенными фотохромными свойствами по сравнению с сополимерами бинарного состава, являются результаты определения в них ширины запрещённой зоны ПТО при помощи спектров отражения и функции Кубелки-Мунка. Ширина запрещенной зоны рассчитывалась по методу Тауца.

Линейную часть зависимости $(F(R_{\infty}))^2 = f(h\nu)$ экстраполировали до пересечения с осью абсцисс, что позволяло определить значение энергии запрещённой зоны (E_g) ПТО в материале (Рис 23., Таблица 6).

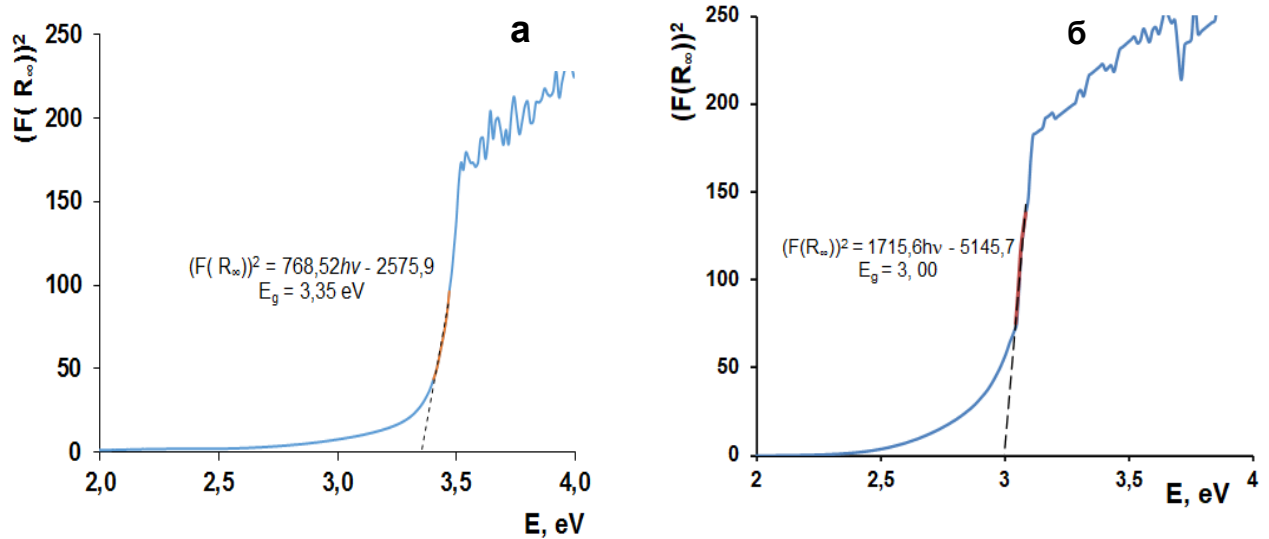


Рис.23. Определение ширины запрещённой зоны ПТО для сополимеров состава $[(=TiO)_n]:[ГЭМА]=1:6$ (а) и $[(=TiO)_n]:[ГЭМА]:[АН]=1:5:1$ (б).

Таблица 6. Значение ширины запрещённой зоны для терполимеров состава $[(=TiO)_n]:[ГЭМА]:[M]=1:5:1$.

[M]	E_g , эВ
1:6 ГЭМА	3,35
ВБЭ	3,23
БМА	3,20
АН	3,00

Установлено, что величина ширины запрещённой зоны ПТО, образующегося в терполимерах со звеньями АН, составляет 3,0 эВ, в то время как эта величина для ПТО в бинарном сополимере – 3,35 эВ. Полученные результаты согласуются с литературными данными об уменьшении ширины запрещённой зоны TiO_2 при его допировании атомами азота [197] и увеличении скорости накопления ионов Ti^{3+} в этом случае при действии УФ-света.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что свойство обратимого потемнения материалов, содержащих ПТО, вследствие реакции $Ti^{4+} + e^{-} \rightarrow Ti^{3+}$ является предпосылкой проявления ими способности к изменению характера смачиваемости поверхности при световом воздействии. Более высокие скорости появления ионов Ti^{3+} и глубина затемнения образца при УФ-воздействии должны отражать большую долю разорванных связей Ti-O в результате реакции $Ti^{4+} + e^{-} \rightarrow Ti^{3+}$ и, соответственно, более выраженную гидрофилизацию поверхности.

3.4. Исследование структуры и элементного состава поверхности терполимеров

Химический состав и структура поверхности материалов являются двумя ключевыми факторами, влияющими на их смачиваемость. Можно предположить, что изменение состава терполимеров при введении мономеров с заместителями различной полярности может сильно отразиться на содержании ПТО в их поверхностном слое. Очевидно, что большее содержание фотоактивного ПТО на поверхности материала, будет определять большую концентрацию на ней АФК, генерируемых в результате протекания реакции $Ti^{4+} + e^{-} \rightarrow Ti^{3+}$ при световом воздействии, а, следовательно, и более выраженную склонность к фотоиндуцированной гидрофилизации и фотокаталитической активности в разложении загрязнителей.

В связи с этим методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа с детектором X-MaxN 20 (Oxford Instruments) была определена доля атомов титана в поверхностном слое материалов, характеризующихся наибольшими скоростями одноэлектронных переходов $Ti^{4+} + e^{-} \rightleftharpoons Ti^{3+}$. Считали, что содержание титана в поверхностном слое материалов отражает концентрацию ПТО в нём (Рис. 24). Из рисунка 24 видно, что независимо от состава терполимера наблюдается равномерное распределение атомов Ti на их поверхности, однако уровень заселённости ими различен (Таблица 7).

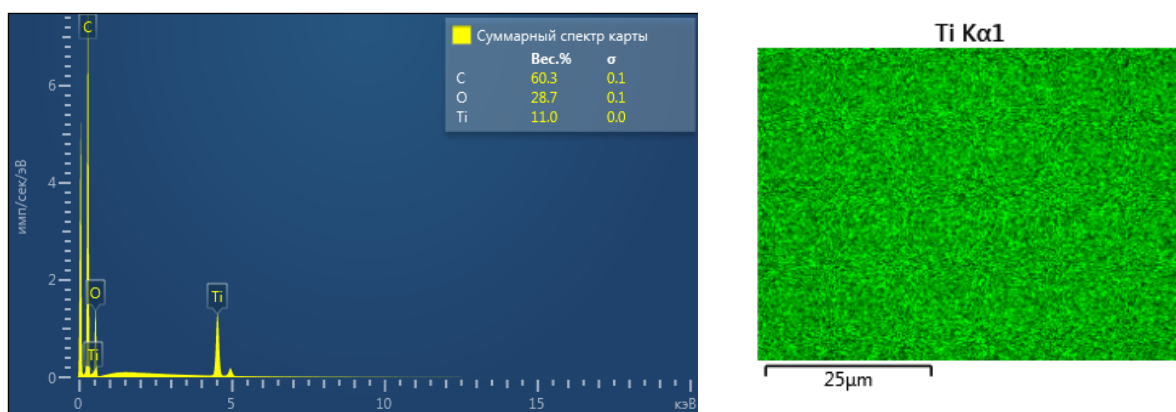
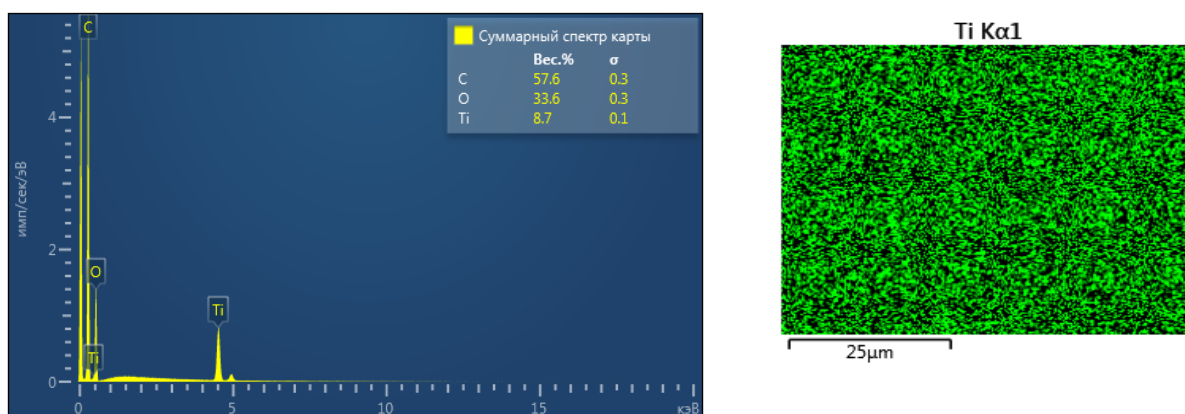
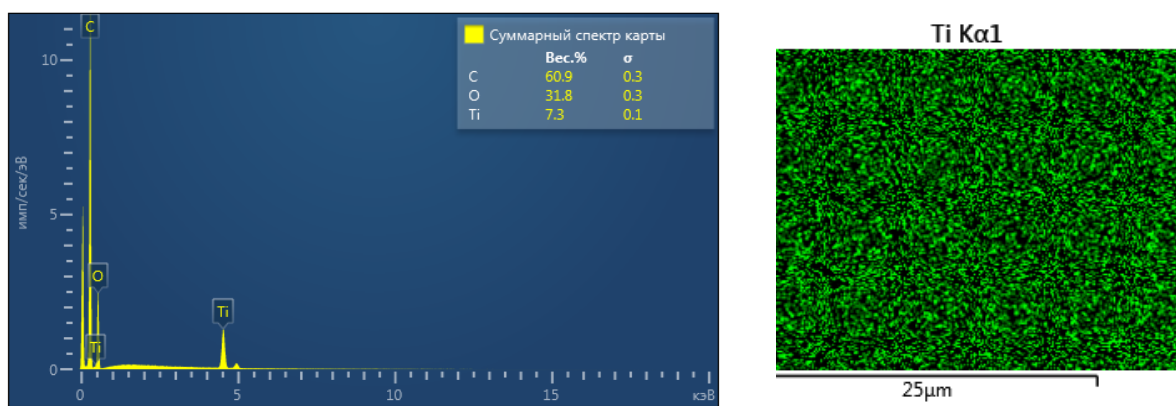
(a) $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}] = 1:5:1$ (б) $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{БМА}] = 1:5:1$ (в) $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{ВБЭ}] = 1:5:1$

Рис. 24. Результаты рентгенофлуоресцентного элементного анализа поверхности органо-неорганических терполимеров различного состава.

Таблица 7. Содержание атомов титана (в %) на поверхности образцов.

$[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}] =$ 1:5:1	Экспериментально определённое содержание Ti, %	Теоретически рассчитанное содержание Ti, %
АН	11	11,3
БМА	8,7	10,2
ВБЭ	7,3	10,7

Так, наибольшая доля атомов Ti на поверхности наблюдается для терполимеров со звеньями АН – 11 масс. %. Следует отметить, что в этом случае элементный состав поверхности практически полностью совпадает со средним составом, рассчитанным исходя из соотношения компонентов в загрузочной смеси.

При введении в терполимер звеньев 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, на границе раздела мономерной смеси и лавсановой подложки в полимеризационной ячейке в процессе синтеза при изменении природы третьего мономера ориентация цепей ПТО и макромолекул органической полимерной матрицы происходит различным образом. В случае АН в поверхностном слое оказывается больше цепей ПТО по сравнению с ВБЭ и БМА. Последние содержат объёмные гидрофобные заместители, и, по-видимому, они оказываются в поверхностном слое терполимеров, что, как следствие, приводит к уменьшению доли ПТО в нём [226].

Ещё одним фактором, влияющим на смачиваемость поверхности, является её шероховатость [47]. Оказалось, что топография поверхности синтезированных терполимеров, изученная методом атомно-силовой микроскопии, сильно зависит от природы полимерной матрицы (Рис. 25).

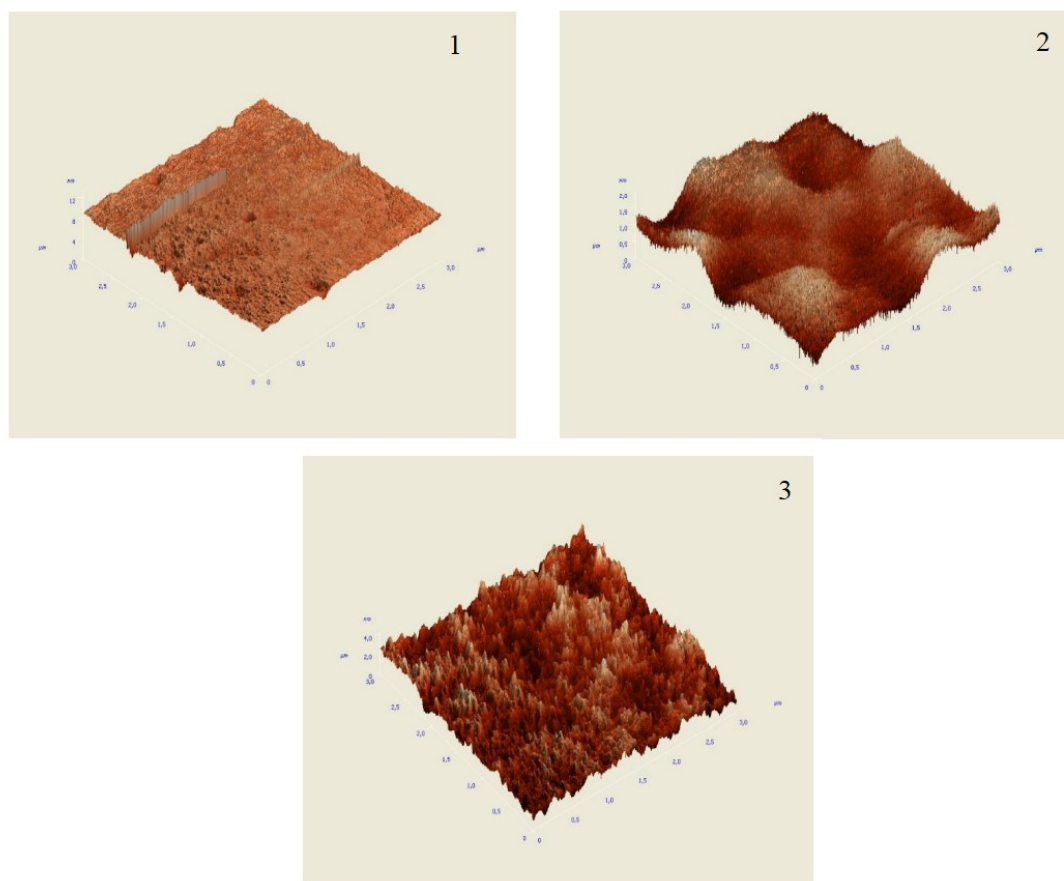


Рис. 25. АСМ-изображения поверхностей терполимеров состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{M}]=1:5:1$: 1 – АН, 2 – БМА, 3 – ВБЭ (масштаб 3D-изображений 5×5 мкм).

Так, у терполимеров со звеньями АН поверхность относительно однородна, высота неоднородностей составляет $\sim 0,5$ нм. По-видимому, полярные группы -СN этого мономера взаимодействуют с подложкой, что приводит к плоскостному расположению макромолекул сополимера. В случае терполимеров со звеньями ВБЭ и БМА наблюдается формирование ярко выраженной бугристой структуры поверхности, что обусловлено наличием в составе макромолекул органического полимера объёмных гидрофобных заместителей и отсутствием возможности образовывать более плотную упаковку их звеньев вследствие стерических препятствий. Размер неоднородностей составляет 2 нм. Можно предположить, что эти неоднородности сформированы за счёт ассоциированных гидрофобных сегментов, взаимодействие между которыми осуществляется за счёт сил Ван-дер-Ваальса, а гидрофобный характер образований определяет их наблюдаемую

ориентацию. Размерные характеристики неоднородностей соответствуют размерам сегментов карбоцепных полимеров, имеющих гидрофобные объёмные заместители. В соответствии с классическими представлениями о смачивании поверхностей (модель Венцеля) снижение шероховатости исходно гидрофильной поверхности повышает ее гидрофобность, как и увеличение высоты рельефа исходно гидрофобной поверхности. В результате должно происходить увеличение контактного угла смачивания.

3.5. Изучение смачиваемости поверхности полученных органо-неорганических терполимеров в процессе УФ-облучения и после его окончания

Совокупность результатов по оптическим свойствам и структуре терполимеров даёт основание предположить, что образцы с наилучшими показателями скоростей фотохромных превращений $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$ и обладающие наиболее высоким уровнем заселённости поверхности атомами титана, могут проявлять «переключаемый» режим смачивания при световом воздействии. Для подтверждения этой гипотезы была исследована способность к смачиванию терполимеров со звеньями АН, БМА и ВБЭ (Рис. 26).

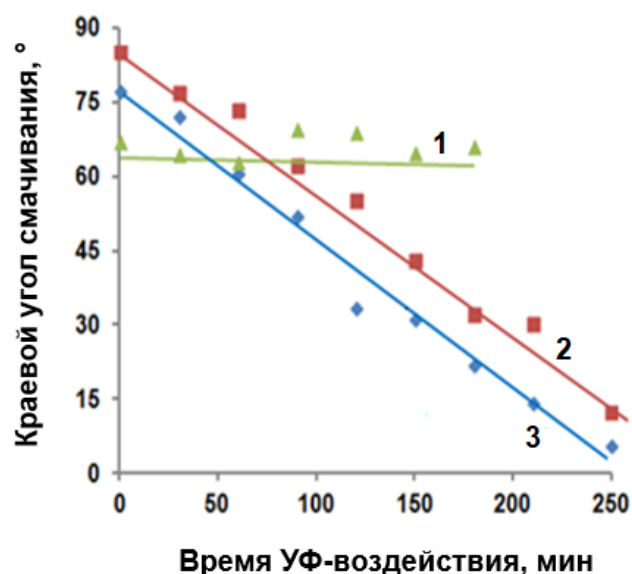


Рис. 26. Изменение краевого угла смачивания в процессе УФ-облучения для терполимеров состава $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[M]=1:5:1$: 1 – ВБЭ; 2 – БМА; 3 – АН.

Согласно данным рисунка 26 терполимеры можно расположить в следующий ряд по уменьшению исходного краевого угла смачивания – БМА > АН > ВБЭ. В случае терполимера со звеньями БМА наблюдается наибольшее значение исходного краевого угла смачивания - 85° , 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. С другой стороны, этот материал характеризуется наименьшим содержанием и атомов титана на поверхности, а значит, и ПТО. Следствием такого элементного состава терполимера со звеньями ВБЭ в совокупности с высокой скоростью просветления, является лишь незначительное изменение величины краевого угла смачивания как при УФ-воздействии на образец, так и после его окончания. Значение краевого угла смачивания сохраняется на уровне 70° , 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° до 13° (БМА) и с 77° до 5° (АН). После прекращения УФ-воздействия на терполимеры происходит постепенное восстановление их угла смачивания водой до исходного значения, т.е. протекает процесс гидрофобизации поверхности (Рис. 27) [226].

Как было отмечено в литературном обзоре, эти процессы связаны обратимым разрывом и восстановлением мостиковой связи Ti-O в ПТО в результате протекания одноэлектронных переходов $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$. При УФ-облучении электроны (Ti^{3+}) оказываются «захваченными» в валентной зоне полупроводникового ПТО, а «дырки» мигрируют к поверхности материала, дополнительно вызывая на ней генерирование АФК и образование кислородных вакансий («дырок»). Можно предположить, что последние являются центрами адсорбции воды, что приводит к образованию слоя из ОН-групп на поверхности

материала. После прекращения УФ-воздействия электроны, «захваченные» в валентной зоне ПТО постепенно «высвобождаются» и связь Ti-O восстанавливается, OH-группы отщепляются, что приводит к возвращению поверхности исходной гидрофобности.

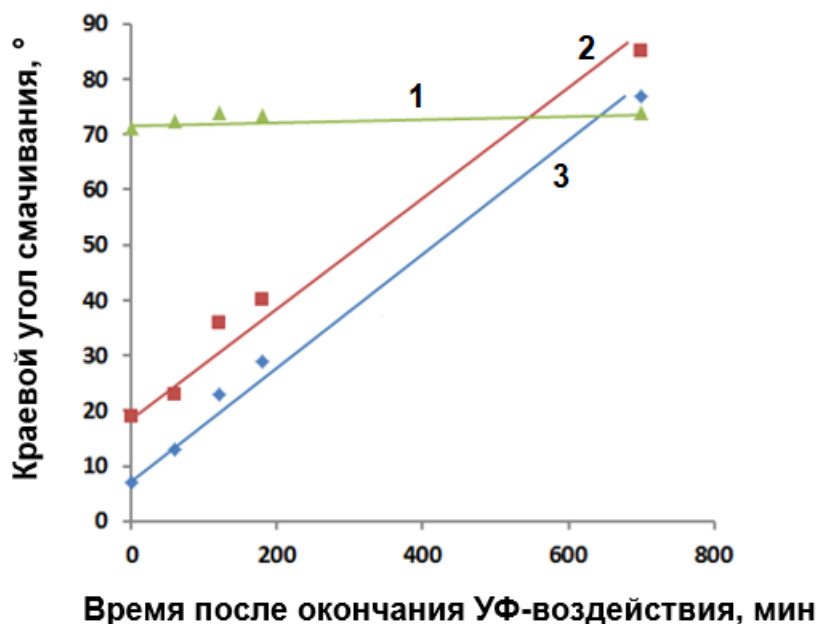


Рис. 27. Изменение смачиваемости поверхностей после окончания УФ-облучения для терполимеров состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{ВБЭ}]=1:5:1$: 1 – ВБЭ; 2 – БМА; 3 – АН.

Образование АФК на поверхности терполимеров после их УФ-облучения было обнаружено методом ЭПР-спектроскопии (Рис. 28). Из рисунка 28 видно, что в процессе светового воздействия наблюдается рост амплитуды сигналов ЭПР. Это можно объяснить увеличением концентрации парамагнитных центров, связанным с фотоиндуцированной генерацией кислородсодержащих радикалов. Параметры детектируемых сигналов ЭПР характерны для супероксид-анион радикала $\text{O}_2^{\cdot-}$ ($g_1 = 2.028$, $g_2 = 2.012$, $g_3 = 2.007$) [227], гидроксильных радикалов OH^{\cdot} ($g_1 = 2.0135$, $g_2 = 2.004$), а также для парамагнитных центров типа электронов, захваченных кислородными вакансиями ($g = 2.003$) [206].

Совокупность полученных результатов по структуре ПТО, самоорганизующегося в полимерной матрице в наночастицы по принципу

фотоактивного анатаза, оптическим свойствам материалов и возможности фотоиндуцированной генерации АФК на их поверхности даёт основание предположить проявления ими фотокаталитической активности.

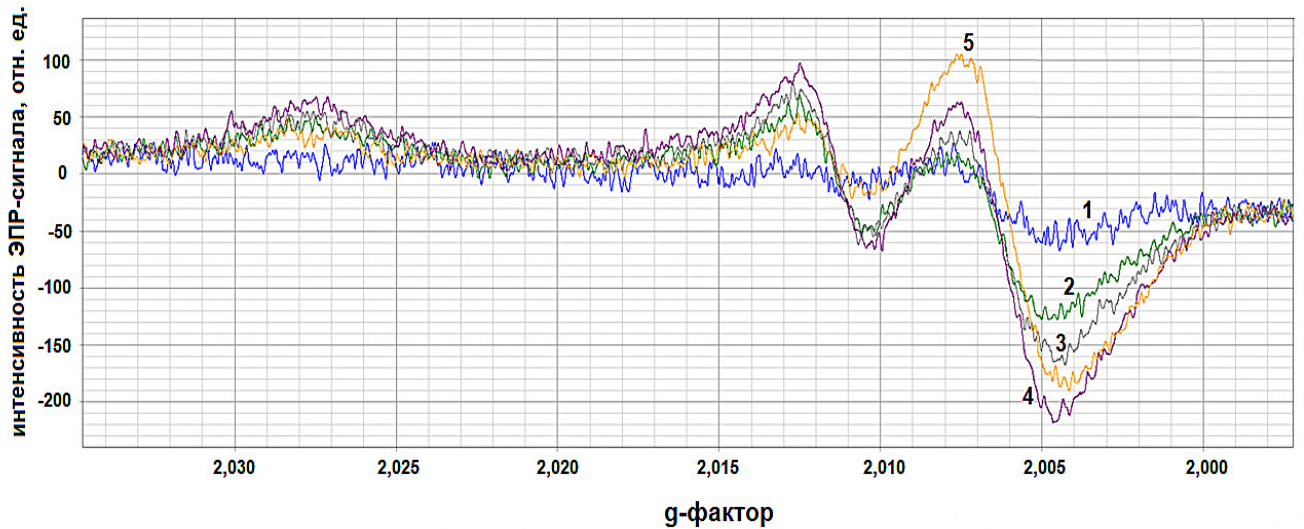


Рис. 28. ЭПР-спектры, зарегистрированные для терполимера $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$ в процессе светового воздействия : кривая 1 – без светового воздействия, кривая 2 – 5 минут, кривая 3 – 10 минут, кривая 4 – 20 минут, кривая 5 – 1 час.

3.5. Изучение фотокаталитических свойств полученных органо-неорганических терполимеров при УФ-воздействии

Не менее важным свойством, необходимым для покрытий, проявляющих способность к самоочистке, наряду с переключаемым режимом смачивания и предотвращением оседания на их поверхности загрязнителей является способность материалов к минерализации широкого круга органических и неорганических токсических веществ. В связи с этим были исследованы фотокаталитические свойства синтезированных материалов состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}] = 1:5:1$ со звеньями АН, ВБЭ и БМА в реакциях разложения азокрасителей в водных средах и пальмитиновой кислоты на их поверхности.

Результаты изучения фотокаталитической активности терполимеров в разложении метилового оранжевого (МО) и метиленового синего (МС)

представлены на рисунке 29. Спектрофотометрическим методом установлено, что введение образцов терполимеров в качестве фотокатализаторов приводит к снижению интенсивности максимума на $\lambda=480$ нм и $\lambda=660$ нм, характерных для этих азокрасителей (Рис. 29). Согласно литературным данным по изучению фотокаталитических свойств порошкообразного TiO_2 в реакциях разложения МО подобное изменение спектра свидетельствует об отщеплении хромофорных групп красителя. При этом предложено несколько схем его фоторазложения, многие из которых предполагают минерализацию красителя вплоть до CO_2 и H_2O [182, 183].

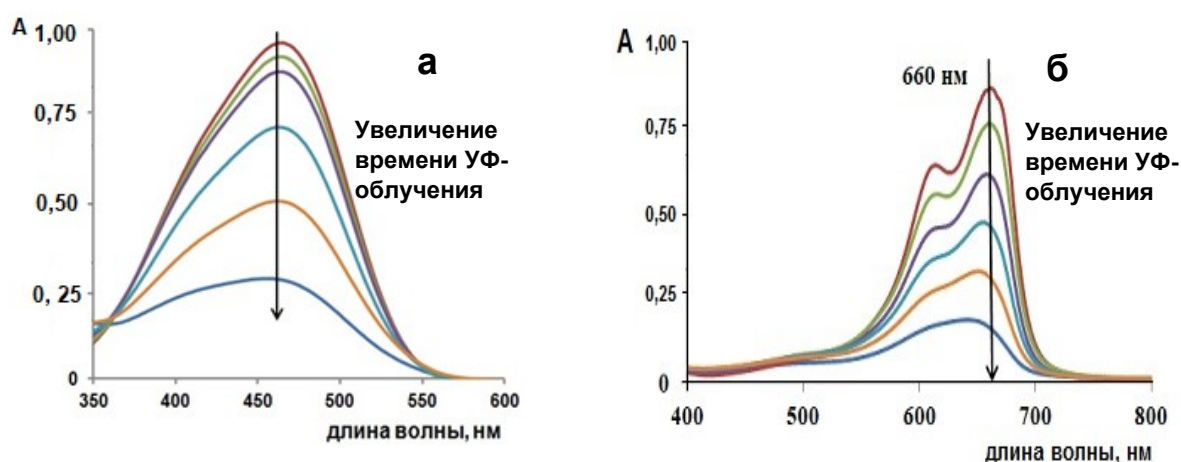


Рис. 29. Изменение спектров поглощения растворов МО (а) и МС (б) во время УФ-облучения в присутствии образцов терполимеров.

По спектральным данным рассчитывали концентрацию азокрасителя в растворе в каждый момент времени и строили зависимость $C/C_0 = f(t)$ (Рис. 30 – 31).

Установлено, что в случае МО при отсутствии образцов терполимеров не происходит значительного изменения интенсивности максимума на $\lambda=480$ нм. Из рисунка 30 видно, что глубина разложения МО сильно зависит от природы третьего мономера в терполимере, используемом в качестве фотокатализатора. Так, на начальных этапах глубина его разложения в присутствии образцов со звеньями АН и ВБЭ примерно одинакова, в то время как образец с БМА проявляет наилучшую активность. Однако после 90 минут облучения картина меняется – более эффективным становится терполимер со звеньями АН. И, как видно,

максимальная глубина разложения МО за 4 часа достигает 70 %, 40 % и 18 % в случае АН, БМА и ВБЭ, соответственно.

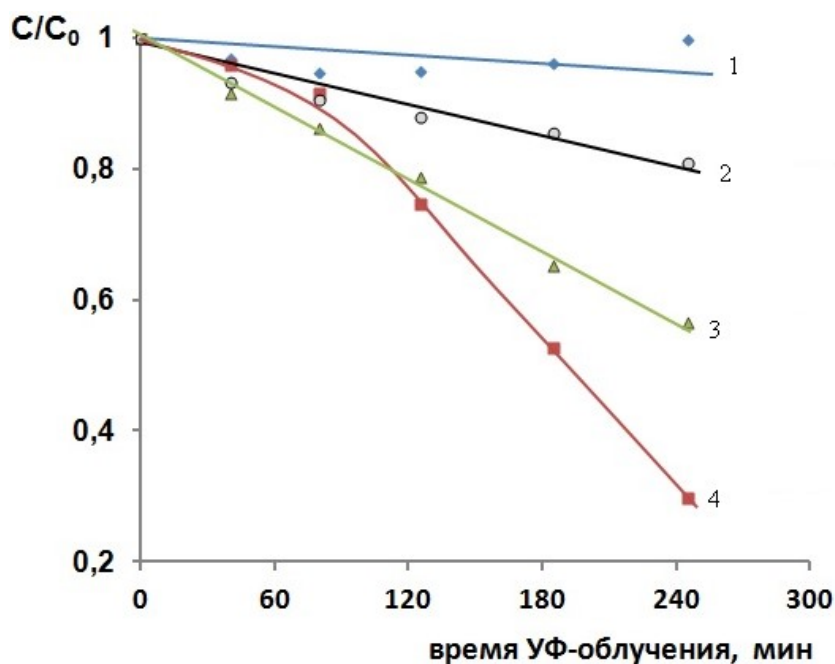


Рис. 30. Фотокаталитическая деградация МО в присутствии терполимера состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}]=1:5:1$: 1-«глухой опыт», 2- ВБЭ, 3 - БМА, 4 - АН.

В отличие от МО концентрация МС в растворе даже в отсутствии материалов при УФ-воздействии в течение 240 минут снижается на ~ 30%. Это было также подтверждено спектрофотометрическим методом по изменению интенсивности полосы поглощения МС на $\lambda=660$ нм. Применение полимерных образцов увеличивает глубину фоторазложения МС вплоть до 60% за тоже самое время светового воздействия (Рис. 31). Согласно данным рисунка 32 материалы можно расположить в ряд $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1 > [(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{ВБЭ}]=1:5:1 > [(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{БМА}]=1:5:1$ по увеличению их фотокаталитической активности. Следует отметить, что дальнейшее облучение этого азокрасителя в присутствии фотокатализаторов приводит к снижению его концентрации в воде на 90-95%.

В случае МО наблюдаемые закономерности согласуются с результатами по фотохромным свойствам терполимеров. По-видимому, при использовании

материалов со звеньями АН и БМА для разложения МО в них под действием УФ-света образуется больше центров окисления органических соединений вследствие большей глубины перехода $Ti^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+}$. Кроме того, улучшение смачиваемости поверхности в случае АН и БМА приводит к повышению адсорбции молекул красителя на поверхности материала из водного раствора, и, как следствие, большей глубине их разложения.

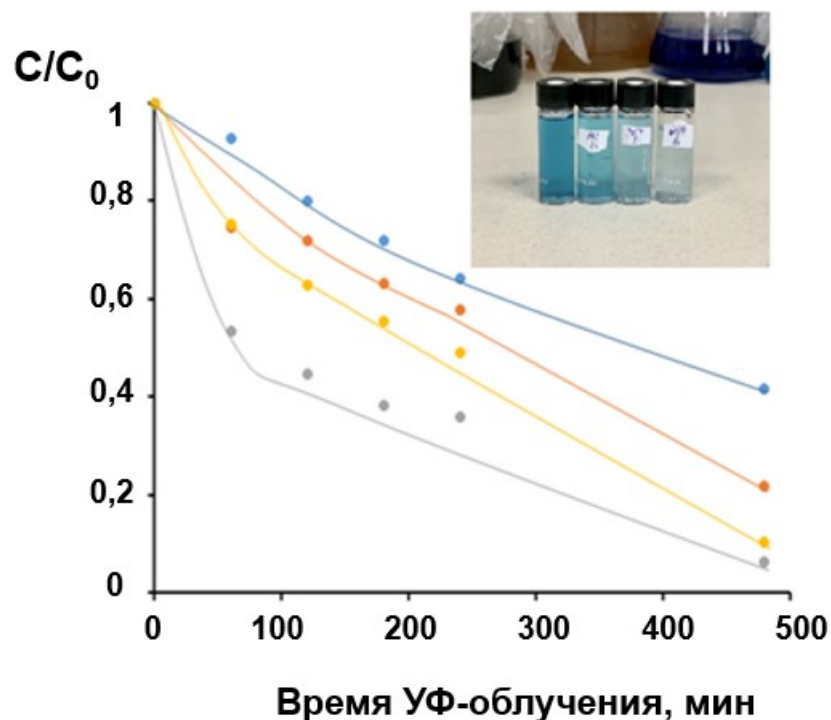


Рис. 31. Фотокаталитическая деградация МС в присутствии терполимера состава $[(\equiv TiO)_n]:[ГЭМА]:[M]=1:5:1$:
1-«глухой опыт», 2 - АН, 3 - ВБЭ, 4 – БМА.

Несовпадение одних и тех же материалов в реакциях разложения МО и МС возможно связано с тем, что в случае МС значительную роль играет природа промежуточных продуктов, которые, по-видимому, способны адсорбироваться на более гидрофобных материалах, содержащих звенья БМА и ВБЭ, в отличие от материалов со звеньями АН. Это приводит к замедлению разложения МС при использовании последних.

С точки зрения разработки самоочищающихся покрытий важно, чтобы фотокаталитические свойства проявлялись не только при разложении загрязнителей в водных средах, но и на поверхности самого материала. Такие

эксперименты были проведены для терполимера состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$ при использовании в качестве прототипа загрязнителя его поверхности пальмитиновой кислоты. Проводили две серии опытов при УФ-облучении: 1) терполимер с нанесённой пальмитиновой кислотой; и 2) образец без кислоты. В обоих случаях исследовали способность образцов к изменению краевого угла смачивания во время светового воздействия. Момент, когда углы смачивания образцов совпадали, считали за точку полного разложения кислоты на поверхности терполимера (Рис. 32).

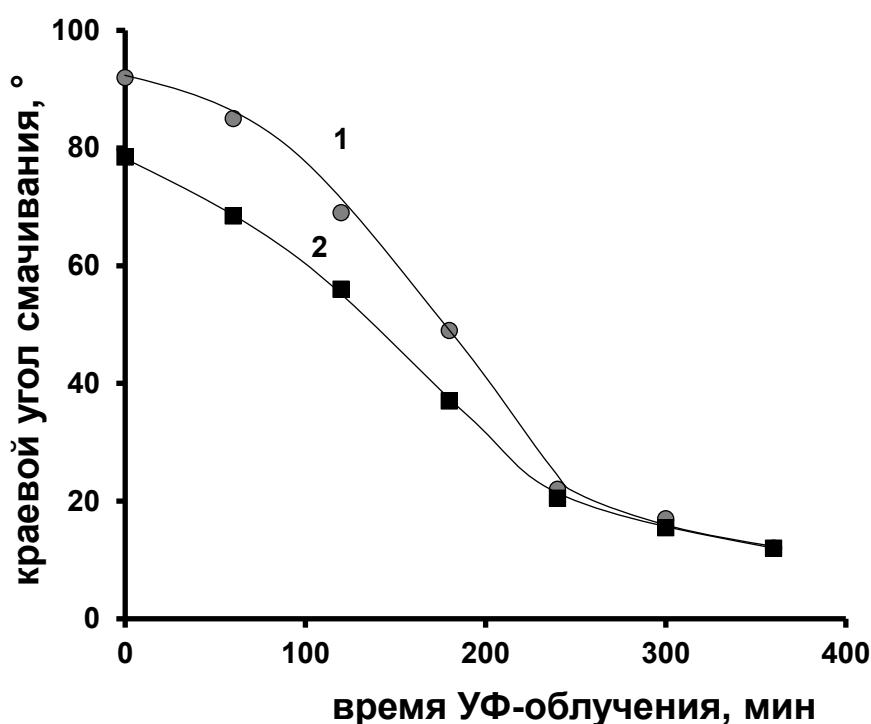


Рис. 32. Изменение краевого угла смачивания водой терполимера $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$: 1- с плёнкой кислоты, 2 –без плёнки кислоты.

Из рисунка 32 видно, что образец с нанесённой ПК имеет большее значение исходного краевого угла смачивания водой $\sim 95^\circ$ по сравнению с образцом без загрязняющего слоя кислоты. По мере увеличения времени УФ-облучения происходит постепенное снижение угла смачивания во всех сериях экспериментов. Спустя 250 минут УФ-облучения наблюдается совпадение углов смачивания исследуемых образцов. Это свидетельствует о том, что на поверхности терполимера за этот период исчезает гидрофобный слой ПК

толщиной 292 нм, и капля воды начинает смачивать поверхность терполимера. Из этого можно сделать вывод о полном разложении ПК.

Таким образом, совокупность представленных результатов доказывает высокую фотокаталитическую активность синтезированных терполимеров.

3.7. Антимикробные свойства органо-неорганических терполимеров

С точки зрения потенциального применения ПТО-содержащих органо-неорганических терполимеров в качестве самоочищающихся покрытий для общебытового применения - для экранов смартфонов, кондиционеров, а также предметов медицинского назначения, кроме их способности к разложению органических загрязнителей в водных растворах и на поверхности, важным свойством материалов является их способность обезвреживать опасные патогенные бактерии. В связи с этим на примере терполимера со звеньями АН была изучена способность материалов к подавлению ими развития бактерий при действии УФ-света. Исследования проводились в ФБУН ННИИЭМ им. академика И.Н. Блохиной Роспотребнадзора.

В качестве тест-культур бактерий были выбраны *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*, для которых предварительно была проверена активность в питательной среде и физиологическом растворе. Было подтверждено отсутствие их инактивации в течение 24 часов, что позволило использовать их в рабочих суспензиях для оценки антибактериальных свойств полимерных образцов, содержащих ПТО. Расчётные плотности рабочих суспензий представлены в таблице 8.

Таблица 8. Выживаемость тест-культур в рабочих суспензиях (10^5 КОЕ/мл) во время инкубации при 37°C.

Культуры	<i>E. coli</i>		<i>S. aureus</i>	
	0	24 ч	0	24 ч
Количество КОЕ на чашках Петри в дублях	43/43	176/214	73/85	3/8
Средняя величина КОЕ (М)	43	195	79	5,5
Концентрация клеток в рабочих суспензиях (С, КОЕ/мл)	$8,6 \times 10^4$	$3,9 \times 10^5$	$1,58 \times 10^5$	$1,1 \times 10^4$

Результаты исследования антибактериальных свойств приведены в таблицах 9-10.

Таблица 9. Антибактериальная активность образцов серии 1 для *E. Coli*
($C_0 = 4,3 \times 10^3$ КОЕ/мл).

Время инкубации	нулевое время (контроль)		1 час (опыт)	
	Без разведения	P=10	Без разведения	P=10
Количество КОЕ на чашках Петри	65/91/87	8/14/10	39/30/61	4/2/7
Средняя величина КОЕ (M)	81,0	10,7	43,3	4,3
C, КОЕ/мл	1620	2140	866	860
C _{среднее} , КОЕ/мл	1880		863	
X, %	54,1			

Таблица 10. Антибактериальная активность образцов серии 1 для *S. aureus*
($C_0 = 7,9 \times 10^3$ КОЕ/мл).

Время инкубации	нулевое время (контроль)		1 час (опыт)	
	Без разведения	P=10	Без разведения	P=10
Количество КОЕ на чашках Петри	40/52/33	1/5/1	0/0/0	0/0/0
Средняя величина КОЕ (M)	42	2	0	0
C, КОЕ/мл	834	460	0	0
C _{среднее} , КОЕ/мл	647		0	
X, %	100			

Таким образом, исходя из расчётной плотности рабочих бактериальных суспензий (таблица 8), можно заключить, что на образцы было нанесено $4,3 \times 10^3$ микробных клеток *E. coli* (по 0,05 мл из рабочей суспензии с концентрацией клеток $8,6 \times 10^4$ КОЕ/мл) и $7,9 \times 10^3$ микробных клеток *S. aureus* (по 0,05 мл из рабочей суспензии с концентрацией клеток $1,58 \times 10^5$ КОЕ/мл). Из таблиц 7-8 видно, что в нулевое время инкубации с контрольных образцов было смыто в 2,3 и 12,2 раза меньшее количество микробных клеток *E. coli* ($C_{\text{среднее}} = 1,9 \times 10^3$ КОЕ/мл) и *S. aureus* ($C_{\text{среднее}} = 6,5 \times 10^2$ КОЕ/мл), соответственно. Это может

свидетельствовать о начале инактивации тест-культур уже при первичном контакте с образцами полимеров даже в отсутствие воздействия на них УФ-светом.

Тестирование антимикробных свойств полимерных материалов, подвергавшихся УФ-облучению в течение 1 часа, по отношению к представителям грамотрицательной и грамположительной микрофлоры после УФ-воздействия на образцы показало, что на поверхности терполимера происходит инаktivация грамположительного микроорганизма *S. aureus* в концентрации 10^5 КОЕ/мл за 1 час на 100%, а грамотрицательного микроорганизма *E. coli* – наполовину (показатель антибактериальной активности образца составил 54,1%).

Таким образом, результаты проведенных испытаний указывают на наличие выраженного антибактериального эффекта у терполимеров со звеньями АН.

Следует отметить, что в литературе механизмы бактерицидного действия порошкообразного TiO_2 так же, как и его фотокаталитические свойства, связывают с образованием АФК, которые вызывают окислительное повреждение живых организмов [228]. Как предполагают многие исследователи, основным местом атаки АФК является клеточная мембрана, в которой в таком случае происходит перекисное окисление липидов. Нарушение целостности клеточной мембраны приводит к утечке минералов, белков и генетических материалов, что является основной причиной гибели клеток бактерий [229]. Помимо этого, повреждению или разрушению подвергаются почти все органические биомолекулы (аминокислоты, углеводы, белки, липиды), суперскрученная ДНК, геномная ДНК и внутренние органеллы. Вместе с тем, для материалов, содержащих полупроводниковые оксиды, следует учитывать и другой механизм разрушения бактерий. Он связан с «электромагнитным» притяжением между микробом и частицами оксида металла, поскольку бактерии несут отрицательный заряд, а оксиды металлов – положительный [228].

3.7.1. Антимикробные свойства терполимеров со звеньями АН, в которых ПТО легирован НЧ серебра

С целью усиления антибактериальной активности органо-неорганических терполимеров в отсутствие УФ-воздействия было выполнено легирование ПТО внутри материалов наночастицами серебра.

Остановимся немного подробнее на синтезе и характеристике нанокомпозитов с наночастицами серебра. Для модификации был выбран терполимер со звеньями АН в связи с тем, что этот образец демонстрировал наиболее выраженную фотокаталитическую активность и способность к изменению смачивания поверхности. Получение терполимеров проводили поликонденсационно-полимеризационным методом при 70 °С из смесей с мольным соотношением компонентов $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}] = 1:5:1$, содержащих AgNO_3 в концентрации 1 масс.% от массы сухого изопророксида титана (0,24 масс.% серебра от массы полученного полимера) в качестве прекурсора наночастиц серебра. После окончания синтеза образцы представляли собой твердые оптически прозрачные полимерные композиты со светопропусканием ~ 90% в видимой области спектра.

Принципиально важно, что выбранные условия синтеза обеспечивали превращение мономера в полимер без восстановления AgNO_3 до полного завершения полимеризации. Это подтверждается отсутствием в УФ-спектрах образцов полосы поглощения наночастиц серебра (390 – 430 нм). Последние в терполимерах формировали *in situ* при УФ-восстановлении AgNO_3 . Образование НЧ серебра контролировали по изменению спектра образца, в котором наблюдается появление и нарастание полосы плазмонного резонанса в области 390–430 нм (Рис. 33). При этом происходит изменение цвета прозрачного терполимера от бесцветного до тёмно-коричневого.

Процесс формирования НЧ практически полностью завершился за 2 часа УФ-воздействия, о чём свидетельствовало постоянство значения оптической плотности полосы их плазмонного резонанса.

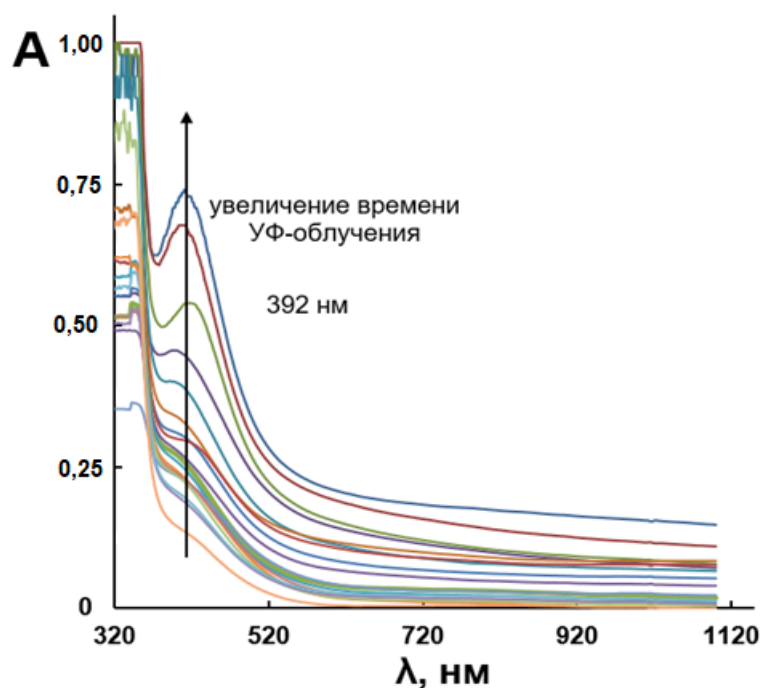


Рис. 33. Изменение спектра поглощения терполимера состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}] = 1:5:1$, содержащего 0,24 масс. % AgNO_3 (от массы изопророксида титана) во время УФ-индуцированного формирования НЧ Ag.

Структура полученных композитов была также охарактеризована методами РФА и СЭМ. Согласно данным РФА, образец, содержащий ПТО, звенья АН и НЧ серебра, имел аморфную структуру, на что указывало гало в области углов $2\theta \sim 5 - 30^\circ$ на его дифрактограмме (Рис. 34, кривая 1). При помощи метода СЭМ с рентгенофлуоресцентным анализом было установлено, что содержание титана на поверхности образца составляло 23 масс. %, серебра – около 14 масс. % (Рис. 35). Причем можно было заметить, что карты распределения атомов титана и серебра по поверхности практически полностью совпадают. По-видимому, это обусловлено сборкой атомов металла при синтезе нанокompозита вблизи кластеров ПТО с высокой удельной поверхностью. Вместе с тем, зола, оставшаяся после деструкции органической части образца при температуре 350°C , представляла собой смесь кристаллического TiO_2 с анатазной полиморфной модификацией (пространственная группа $I41/amd$, код 94566) и серебра (Рис. 34, кривая 2). Содержание анатаза в порошке составляло 85,3 масс.%. Размеры частиц

ПТО и серебра, рассчитанные по данным РФА при помощи формулы Шеррера, имели значения 0 нм и 23 нм, соответственно.

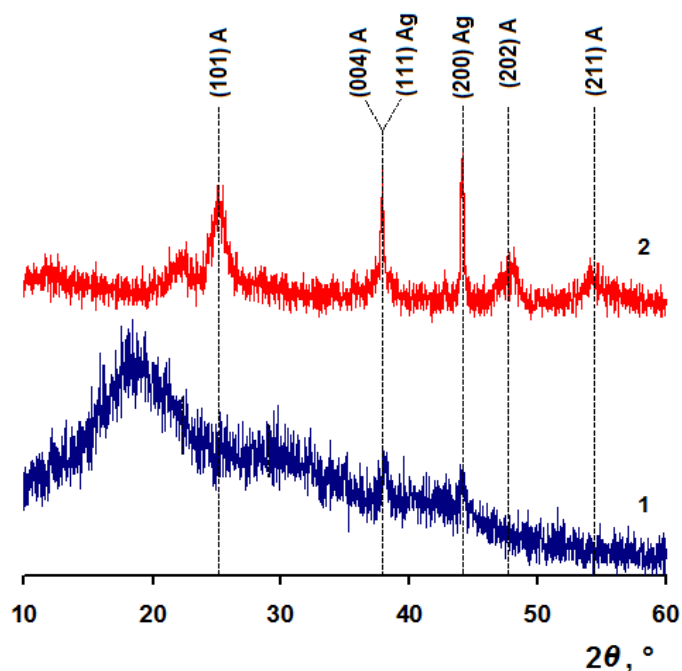


Рис. 34. Дифрактограммы терполимера состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$, содержащего наночастицы серебра (кривая 1) и порошка, оставшегося после деструкции его органической составляющей (кривая 2). А – анатаз, Ag – серебро.

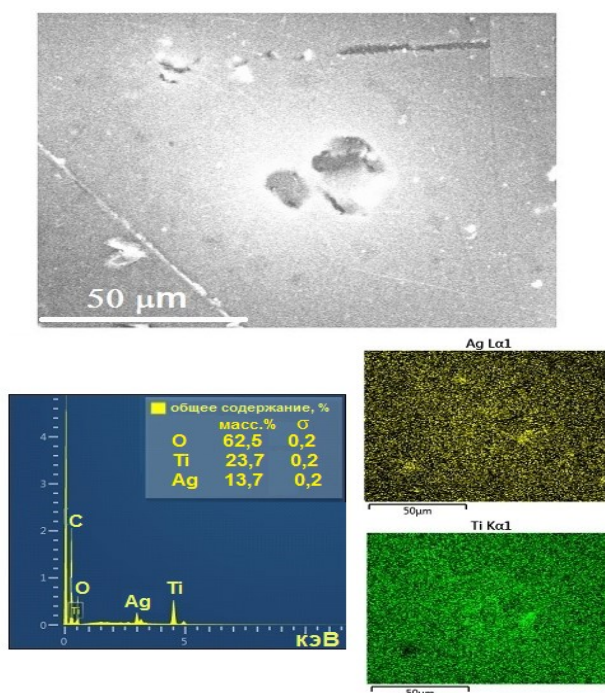


Рис. 35. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа терполимера состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$, содержащего наночастицы серебра.

Совокупность результатов о структуре ПТО в нанокompозитах является предпосылкой проявления ими уникальных УФ-индуцированных оптических свойств, характерных как для порошкообразного TiO_2 , так и для синтезированных ранее терполимеров. Было обнаружено, что при УФ-воздействии на образцы $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$, содержащие уже сформированные наночастицы серебра, также как и для терполимеров наблюдается нарастание оптической плотности в области 600 – 700 нм. Это свидетельствует о появлении ионов Ti^{3+} и протекании перехода $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + e^-$ с образованием АФК. Следует отметить, что в процессе формирования НЧ серебра в терполимерах этот процесс индуцируется слабо до тех пор, пока полностью не израсходуется прекурсор. По-видимому, во время УФ-воздействия в материалах, одновременно содержащих как ПТО, так и ионы Ag^+ протекает множество сложных процессов, требующих дальнейшего изучения. Можно лишь предположить, что восстановление Ag^+ в наночастицы в терполимерах может осуществляться при непосредственном попадании на молекулу допанта УФ-излучения, а с другой – при световом воздействии могут происходить самопроизвольные процессы переноса электрона из валентной зоны ПТО к ионам металла, также вызывая их восстановление.

Примечательным является тот факт, что модификация ПТО наночастицами серебра внутри органической полимерной матрицы, как и легирование порошкообразного диоксида титана наночастицами металлов [192, 193], приводит к снижению значения ширины его запрещенной зоны с 3,2 эВ до 2,65 эВ, что было рассчитано с помощью функции Кубелки-Мунка (Рис. 36).

С одной стороны, это указывает на то, что для активации перехода $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + e^-$, являющегося причиной проявления материалами фотокаталитических свойств, способности к переключению режимов смачивания поверхности и бактерицидности, можно использовать более длинноволновое излучение. С другой стороны, должно происходить усиление вышеперечисленных свойств и при воздействии УФ-света. Подтверждением последнего являются результаты исследования антибактериальных свойств

нанокompозитов, содержащих ПТО, наночастицы серебра и звенья АН (Таблицы 11 – 12).

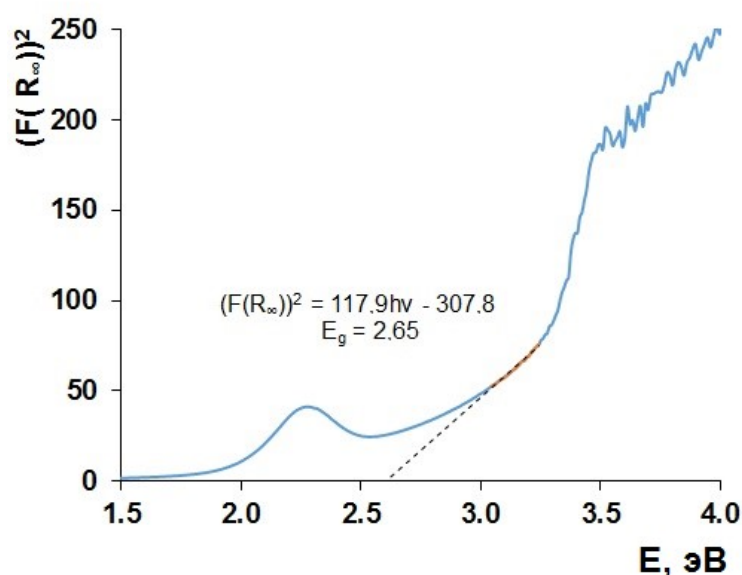


Рис. 36. График функции Кубелки-Мунка для образца состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$, содержащего наночастицы серебра.

Так, после нанесения на поверхность необлученного образца бактериальных суспензий *E. coli* и *S. Aureus* в нулевое время инкубации с него было смыто в 2,4 раза ($1,8 \times 10^3$ КОЕ/мл) и 4,6 раз ($1,7 \times 10^3$ КОЕ/мл) меньше микробных клеток, соответственно. Предварительное УФ-облучение образцов в течение 1 часа приводило к увеличению антибактериальной активности материала, так как наблюдалась гибель 100 % бактерий *S. aureus* и 93,7 % *E. coli*. Таким образом, образцы, содержащие наноструктурированный полититаноксид, наночастицы серебра и звенья акрилонитрила, оказались более эффективны в инактивации грамположительных и грамотрицательных бактерий.

Подводя итог этого этапа работы, можно подчеркнуть, что результаты исследований свидетельствуют о том, что ПТО-содержащие органико-неорганические терполимеры и нанокompозиты на их основе благодаря их антимикробной активности неспецифического действия как при облучении светом, так и в его отсутствие могут применяться в качестве прозрачных полимерных покрытий, способных ликвидировать микробные загрязнения поверхности в различных сферах жизни, исключения использование

антибактериальных добавок и препаратов, которые вызывают привыкание у живых организмов (особенно если речь идет о медицинском оборудовании).

Таблица 11. Антибактериальная активность образцов серии 2 для *E. Coli* ($C_0 = 4,3 \times 10^3$ КОЕ/мл).

Время инкубации	нулевое время (контроль)		1 час (опыт)	
	Без разведения	P=10	Без разведения	P=10
Количество КОЕ на чашках Петри	111/109/71	9/8/7	0/1/2	1/1/1
Средняя величина КОЕ (M)	97	8	1	1
C, КОЕ/мл	1940	1600	20	200
C _{среднее} , КОЕ/мл	1770		110	
X, %	93,7			

Таблица 12. Антибактериальная активность образцов серии 2 для *S. Aureus* ($C_0 = 7,9 \times 10^3$ КОЕ/мл).

Время инкубации	нулевое время (контроль)		1 час (опыт)	
	Без разведения	P=10	Без разведения	P=10
Количество КОЕ на чашках Петри	66/55/75	10/8/13	0/0/0	0/0/0
Средняя величина КОЕ (M)	65	10	0	0
C, КОЕ/мл	1306	2060	0	0
C _{среднее} , КОЕ/мл	1683		0	
X, %	100			

3.8. Гидрофобизация поверхности органо-неорганических терполимеров

Результаты по изучению смачиваемости поверхности показали, что материалы обладают способностью к УФ-индуцированной гидрофилизации поверхности. Однако, их исходная гидрофобность не является достаточной для реализации в материале «эффекта лотоса», проявляющегося в отсутствии светового воздействия. В связи с этим необходима модификация их поверхности. Как отмечалось в литературном обзоре, супергидрофобные поверхности могут

быть получены введением в состав сополимера функциональных групп с низкой поверхностной энергией, таких как фтористые и фторалкилсилановые, а также содержащие объёмные углеводородные гидрофобные заместители. С целью повышения гидрофобности материала нами были синтезированы терполимеры со звеньями ОФПА, ТФПМА, ГФИПА и ЭГА. Следует отметить, что были подобраны условия синтеза, обеспечивающие получение оптически прозрачных органо-неорганических терполимеров со светопропусканием $\sim 90\%$.

Было выявлено, что природа третьего мономера сильно влияет на топографию и элементный состав образцов (Рис. 37). 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 ~ 100 нм. При переходе к ТФПМА поверхностный слой становится более зернистым, а высота неоднородностей составляет ~ 140 нм. На АСМ-изображениях образцов со звеньями ГФИПА также можно наблюдать поры и выступы, но более крупных размеров, чем в случае ОФПА. Перепад высот для материалов с ГФИПА составляет ~ 160 нм. Причём, на увеличенных изображениях можно было заметить второй уровень шероховатости высотой около 5 нм.

Для всех полученных терполимеров была исследована их способность к смачиванию водой. Установлено, что изменение топографии поверхности при введении в состав сополимера более гидрофобных мономеров приводит к увеличению их исходного краевого угла смачивания до 102° , 95° , 90° и 86° для материалов с ГФИПА, ЭГА, ТФПМА и ОФПА, соответственно. Результаты АСМ-исследования объясняют различие гидрофобности поверхности терполимеров в отсутствии светового воздействия. Возможно, в этом случае реализуется модель Кэсси-Бакстера, когда адсорбция воздуха в пустотах микрорельефа усиливает гидрофобность материала, а вода лишь касается его вершин [15].

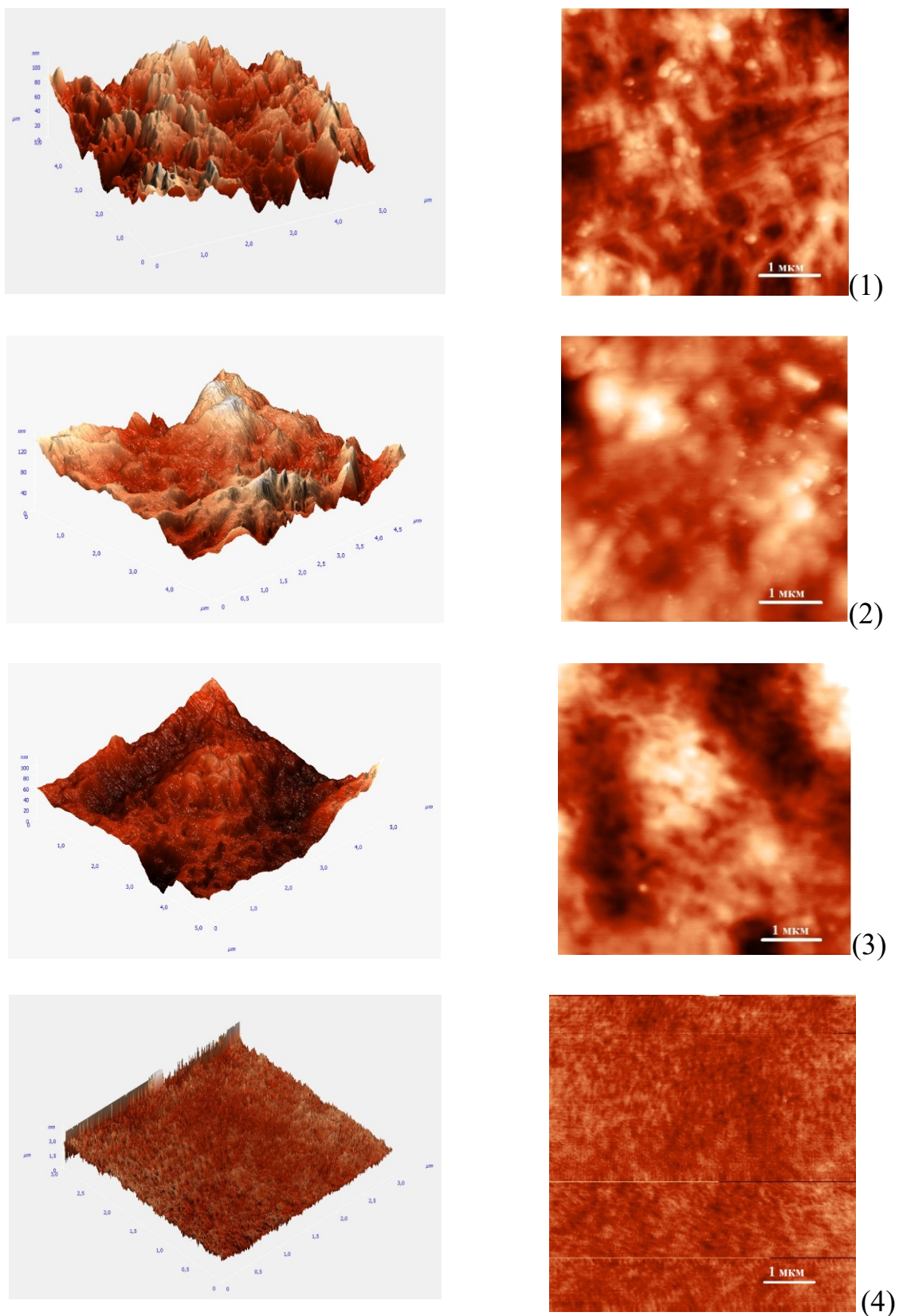


Рис. 37. АСМ-изображения поверхностей терполимеров состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{M}]=1:5:1$: 1 - ОФПА, 2 - ТФПМА, 3 - ГФИПА, 4 - ЭГА (масштаб 3D-изображений 5×5 мкм).

При световом воздействии на такие гидрофобизированные терполимеры наблюдается изменение характера их поверхности с гидрофобного на гидрофильный (Рис. 38).

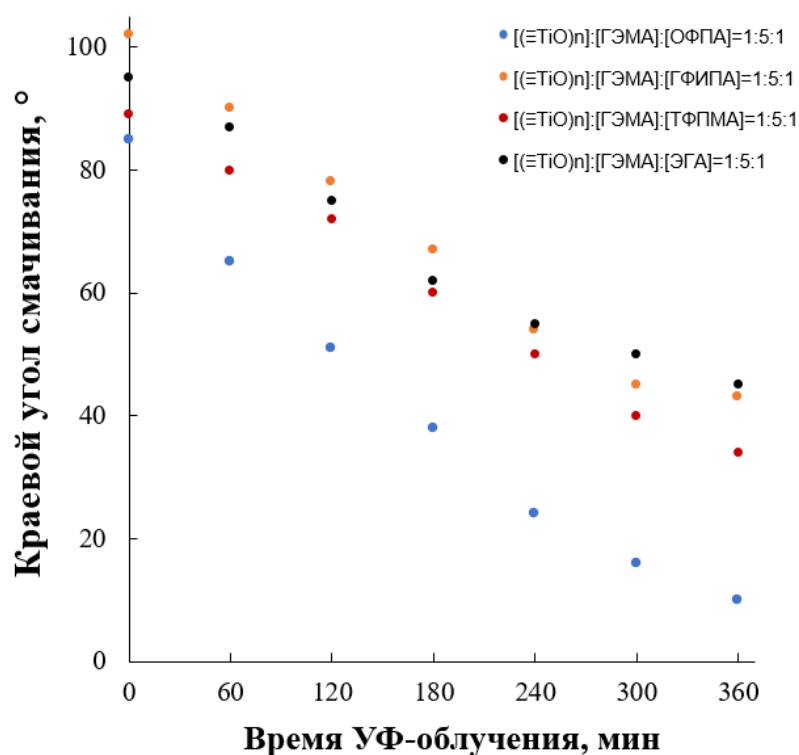


Рис. 38. Изменение краевого угла смачивания водой терполимеров со звеньями гидрофобизирующего мономера.

Так, при использовании ЭГА в качестве третьего мономера краевой угол смачивания максимально снижается до 45° , в случае ГФИПА – до 43° , а в случае ТФПМА – до 34° за 6 часов УФ-воздействия. Наиболее ярко этот эффект наблюдается для терполимера со звеньями ОФПА, когда краевой угол смачивания меняет своё значение с 86° до 10° . После прекращения УФ-воздействия на терполимеры происходит постепенное восстановление их исходного краевого угла смачивания водой до исходного значения за 7 часов.

Такие различия в поведении терполимеров можно интерпретировать при использовании совокупности результатов атомно-силовой и электронной микроскопии, которые дают чёткую информацию о структуре и элементном составе поверхности. Методом рентгенофлуоресцентного анализа подтверждено

изменение содержания атомов О, Ti и F в срезе и на поверхности образцов (Таблица 13).

Таблица 13. Содержание элементов на поверхности образцов



Третий мономер	Атомное содержание элемента, масс. %					
	О		Ti		F	
	на поверх- ности	в срезе	на поверх- ности	в срезе	на поверх- ности	в срезе
ГФИПА	33,8	31,5	1,5	0,1	2,8	5,5
ОФПА	30,8	29,3	1,8	0,3	3,9	10,5
ТФПМА	31,4	31,4	1,5	0,5	3,3	5,5
ЭГА	33,6	30,2	1,3	0,4	-	-

* исследования проводили без нанесения проводящего покрытия на образец

В случае ОФПА в поверхностном слое терполимера наблюдается наиболее высокое процентное содержание титана, по которому можно судить о присутствии фотоактивного ПТО на поверхности. Мы предполагаем, что это связано с самоорганизацией макромолекул в процессе синтеза терполимера, в результате которой кластеры ПТО выходят на поверхность, повышая свою концентрацию относительно фторированных углеводородных радикалов. Это подтверждается данными об элементном составе сколов образцов, в которых во всех случаях содержание атомов фтора значительно выше, чем в поверхностном слое, а содержание атомов титана в срезе меньше, чем на поверхности. По-видимому, повышенное содержание ПТО на поверхности терполимера с ОФПА обуславливает наибольшую способность таких материалов к снижению краевого угла смачивания. В случае терполимеров со звеньями ТФПМА, ГФИПА и ЭГА массовая доля атомов титана на поверхности ниже по сравнению с ОФПА, что значительно сдерживает эффект гидрофилизации их поверхности.

Таким образом, были получены полимерные материалы, содержащие наноструктурированный ПТО в органической полимерной матрице, гидрофобизированные введением в их состав звеньев ГФИПА, ОФПА, ТФПМА и ЭГА. Наиболее оптимальным сочетанием свойств с точки зрения создания самоочищающихся материалов с реверсией смачиваемости обладают терполимеры со звеньями ОФПА, для которых характерна высокоразвитая поверхность, повышенное содержание на ней атомов титана, и как следствие, способность к обратимому изменению краевого угла смачивания при световом воздействии [230].

Однако из полученных результатов видно, что даже несмотря на внутреннюю модификацию терполимеров звеньями ОФПА, значение их исходного краевого угла смачивания не превышало 90° . Как было отмечено в литературном обзоре, ещё одним способом для придания поверхности материала гидрофобных свойств является его внешняя обработка с помощью гидрофобизирующих агентов [23]. В связи с этим была проведена химическая модификация поверхности синтезированных терполимеров фторакрилатными латексами – поли(октафторпентилакрилатом) (далее Л1) и сополи(октафторпентилакрилат – стиролом) (далее Л2). Следует отметить, что внешняя модификация указанными латексами не приводит к изменению светопропускания образцов [231].

Оптимальные условия обработки материалов латексами (время окунания и концентрация латекса) были отработаны на органо-неорганических сополимерах состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}] = 1:6$ и определены по изменению контактного угла смачивания поверхности обработанных материалов водой (Таблицы 14 – 15).

Из таблицы 14 видно, что оптимальное время обработки материалов латексами составляет 150 секунд. При этом угол смачивания водой увеличивается с 77° до $\sim 86^\circ$ (Л1) и 83° (Л2) и далее практически не изменяется.

Данные таблицы 15 показывают, что после обработки поверхности латексом Л1 происходит увеличение контактного угла смачивания водой с 77° до 97° , латексом Л2 – с 77° до $\sim 95^\circ$. Наилучшие результаты демонстрирует средняя концентрация $\omega = 0,08\%$, которую приняли далее за оптимальную.

Таблица 14. Определение оптимального времени окунания образца в дисперсию латекса в диоксане. Концентрация латексов 0,05 масс. %.

Время окунания, сек	Краевой угол смачивания водой, °	
	Л1	Л2
0	77	77
30	81	79
60	83	81
150	86	83
300	84	79

Таблица 15. Определение оптимальной концентрации латексов (время обработки – 150 секунд).

Концентрация латекса, масс. %	Краевой угол смачивания водой, °	
	Л1	Л2
0,17	97	95
0,08	97	95
0,05	86	83
0,00	77	77

Таким образом, из полученных результатов следует, что оптимальным латексом для обработки поверхности образцов органо-неорганических сополимеров является Л1, содержащий 0,08 масс. % поли(октафторпентилакрилата), время окунания – 150 секунд.

В выбранных условиях латексами были обработаны терполимеры со звеньями АН, БМА и ЭГА. После обработки поверхности терполимеров была проведена оценка её шероховатости путём анализа АСМ-изображений (Рис. 39). Как было показано на рисунке 25 в случае немодифицированного терполимера со звеньями АН, поверхность является относительно однородной, без ярко выраженных выступов, высота неоднородностей не превышает 3 нм. Его же

обработка латексом Л1 позволяет сформировать на поверхности вертикально ориентированную игольчатую структуру с высотой неоднородностей ~ 15-20 нм и шириной не более 0,1-0,4 мкм, что может придавать образцу «эффект лотоса». Это приводит к увеличению контактного угла смачивания образцов водой до 97°. В случае нанесения на терполимер латекса Л2 наблюдается иная картина – на поверхности видны более широкие бугры шириной до 1 мкм и высотой не более 12 нм. Для терполимеров других изученных составов были получены аналогичные результаты, как при их обработке латексом Л1, так и Л2.

Результаты изменения «гидрофобно-гидрофильных» свойств образцов, модифицированных латексами до и после светового воздействия, представлены в таблице 16.

Таблица 16. Изменение смачиваемости терполимеров водой после их обработки фторакрилатными латексами.

$[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}]$ = 1:5:1	Исходное значение краевого угла смачивания, °	Значение краевого угла смачивания после 240 минут УФ-облучения, °
ЭГА + латекс Л1	106	45
ЭГА + латекс Л2	97	47
АН + латекс Л1	97	10
АН + латекс Л2	89	15
БМА + латекс Л1	98	30
БМА + латекс Л2	92	37

Из данных таблицы 16 видно, что наибольшее значение краевого угла смачивания, и, соответственно, наиболее ярко выраженное проявление «эффекта лотоса» наблюдается для необлучённого терполимера со звеньями ЭГА при его обработке латексом Л1 – 106°. Однако, спустя 240 минут УФ-воздействия для этого образца не наблюдается перехода в супергидрофильное состояние. Наиболее яркое изменение характера смачивания поверхности наблюдается для

терполимера со звеньями АН при использовании обоих латексов для его поверхностной модификации.

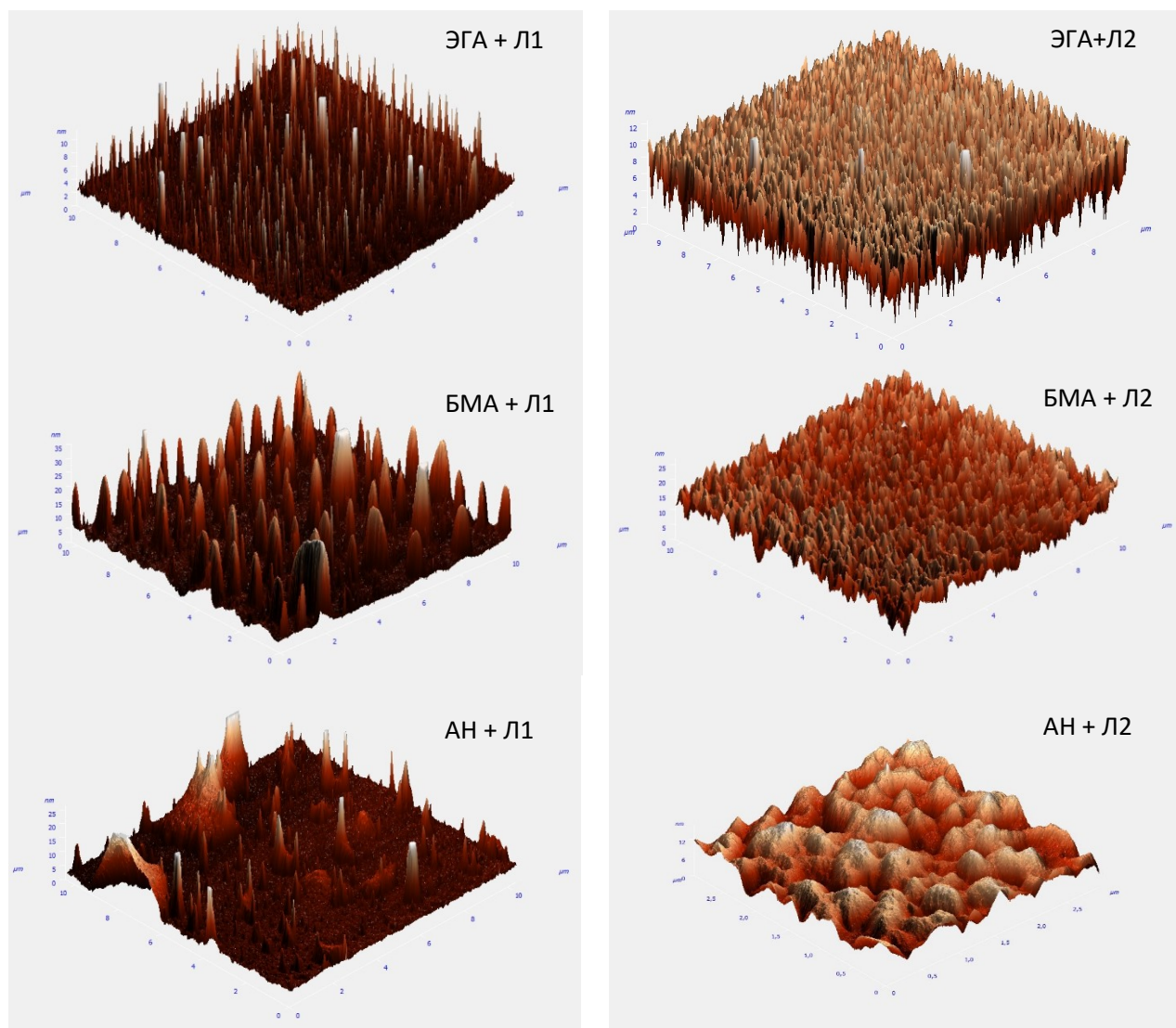


Рис. 39. Трёхмерные АСМ-изображения поверхностей терполимеров.

Таким образом, разработаны материалы, проявляющие фотохромные свойства за счёт присутствия в составе терполимера наночастиц ПТО, обеспечивающего переключаемый режим смачивания с гидрофобного ($\theta=97^\circ$) до супергидрофильного ($\theta=10^\circ$). Реализация переключения гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности является ключевым фактором при создании самоочищающихся материалов. Они могут работать в различных условиях окружающей среды, а именно: при световом воздействии самоочистка поверхности будет протекать за счёт фотоиндуцированной супергидрофильности

и фотокаталитической активности, а в его отсутствии – при реализации в материале «эффекта лотоса».

3.9. Эксплуатационные свойства органо-неорганических терполимеров

В процессе создания самоочищающихся покрытий необходимо решать задачу получения адгезионно прочной тонкой пленки на поверхностях различной природы, а также располагать данными об их эксплуатационных свойствах – теплофизических, физико-механических, так как требования к ним постоянно возрастают. На сегодняшний день проверить, как меняется комплекс свойств материалов, и как они ведут себя в процессе реальных условий окружающей среды можно при использовании климатических камер светопогоды. Последние позволяют смоделировать условия повреждений, вызываемых дождём и полным спектром солнечного излучения. Повреждения, которые в естественных условиях на открытом воздухе возникают спустя месяцы или годы эксплуатации в европейской части России, с помощью прибора Q-SUN Xe-2 могут быть получены за несколько дней или недель.

3.9.1. Физико-механические свойства полученных органо-неорганических терполимеров

На первом этапе были исследованы физико-механические свойства объёмных образцов. Результаты представлены в таблице 17. Из данных таблицы видно, что при введении звеньев третьего сомономера прочность при разрыве во всех случаях превышает значение прочности сополимера бинарного состава. С другой стороны, при введении звеньев ВБЭ в состав сополимера, происходит снижение способности материала к деформации, хотя прочность при разрыве остаётся на уровне бинарного сополимера. Наличие БМА, ЭГА и ОФПА не оказывает существенного влияния на значение деформации при разрыве образцов по сравнению с сополимерами бинарного состава. Наибольшее изменение этой характеристики наблюдается в присутствии в терполимере звеньев АН, когда деформация материала возрастает в 3,5 раза по сравнению с сополимером

бинарного состава и составляет ~ 14%, а прочность – 5,5 МПа. Стоит отметить, что при моделировании реальных условий эксплуатации физико-механические характеристики терполимеров не изменяются, значение прочности и деформации при разрыве лежат в пределах экспериментальной ошибки.

С точки зрения сочетания прочностных характеристик, фотохромных свойств, способности к гидрофилизации поверхности и ФКА следует выделить композиции со звеньями БМА, АН и ОФПА. Следует оговориться, что с точки зрения практического применения синтезированных материалов, особенно при создании покрытий большой площади, введение в их состав звеньев ОФПА, к сожалению, будет приводить к удорожанию продукта вследствие большой стоимости этого фторированного мономера. В связи с этим дальнейшее исследование свойства терполимеров со звеньями ОФПА не проводилось.

Таблица 17. Прочностные характеристики полученных терполимеров до и после проведения климатических испытаний.

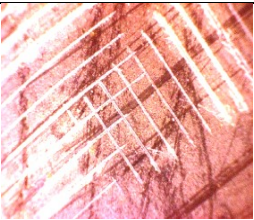
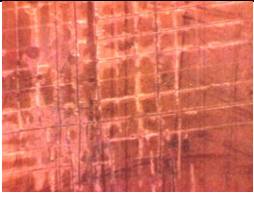
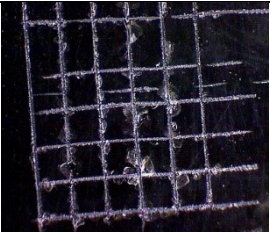
[(≡TiO) _n]:[ГЭМА]:[М] = 1:5:1	Напряжение при разрыве, МПа		Деформация, %	
	до	после	до	после
БМА	7,1 ± 0,7	6,9±0,6	4,1	3,8
АН	5,5 ± 0,6	5,6±0,7	14,2	13,7
ВБЭ	4,2 ± 0,4	4,1±0,5	0,9	0,8
ЭГА	5,0±0,4	5,1±0,5	4,1	4,0
ОФПА	5,1±0,3	5,3±0,4	4,0	4,1
Бинарный сополимер [(≡TiO) _n]:[ГЭМА] = 1:6 [224]	3,8 ± 0,4	4,0±0,4	4,2	4,1

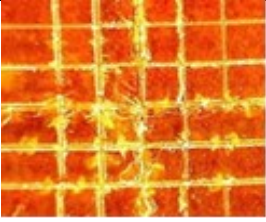





3.9.2. Адгезионная прочность ПТО-содержащих материалов по отношению к поверхностям различной природы

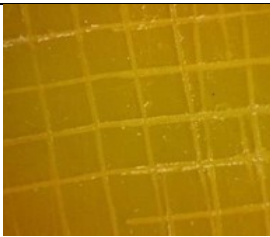
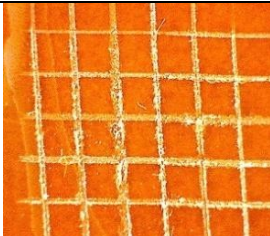
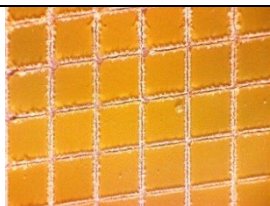
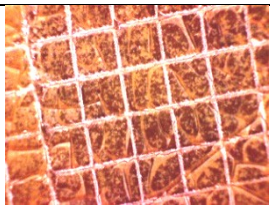

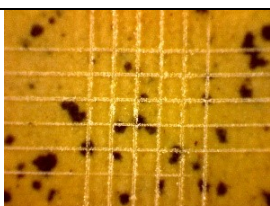

При создании на основе разработанных терполимеров покрытий на подложках различной природы важно контролировать их адгезионную прочность. В данном исследовании она была изучена в двух сериях экспериментов – методом решетчатого надреза и методом сдвиговых деформаций, как для сополимеров бинарного состава, так и для терполимеров.

Результаты исследования адгезии покрытий на основе терполимеров методом решетчатого надреза до климатических испытаний представлены в таблице 18.

Таблица 18. Характеристика адгезионной прочности (в баллах) методом решетчатого надреза к поверхностям различной природы до климатических испытаний.

подложка	покрытие	баллы	фотография
Ті-пластина	1:6 ГЭМА	2	-
	1:5:1 АН	5	
	1:5:1 БМА	3-4	
	1:5:1 ВБЭ	-	полное отшелушивание
	1:5:1 ЭГА	2-3	

Стекло	1:6 ГЭМА	3	
	1:5:1 АН	1	
	1:5:1 БМА	1	
	1:5:1 ВБЭ	5	
	Стекло	1:5:1 ЭГА	2
Поликарбонат	1:6 ГЭМА	1	
	1:5:1 АН	1	
	1:5:1 БМА	1	
	1:5:1 ВБЭ	1	

	1:5:1 ЭГА	1	
Акриловое лакокрасочное покрытие	1:6 ГЭМА	1	
	1:5:1 ЭГА		
	1:5:1 АН	1	
	1:5:1 БМА	1	
Керамическая плитка	1:6 ГЭМА	1	
	1:5:1 АН	1	
	1:5:1 БМА	1	
	1:5:1 ЭГА	1	

Установлено, что включение в материал звеньев третьего сомономера практически во всех случаях увеличивают адгезионную прочность покрытий на их основе по сравнению с бинарным сополимером. Наилучшие результаты демонстрируют терполимеры со звеньями АН, БМА и ЭГА по отношению к стеклу, акриловому лакокрасочному покрытию, поликарбонату и керамической плитке. На этих подложках наблюдается отслоение лишь мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов, а площадь отслоений не превышает 5% площади решётки (адгезия по ISO 15140 - 1 балл). Худшие показатели адгезионной прочности продемонстрировали материалы, содержащие звенья ВБЭ, для которых наблюдается полное отслоение покрытия. С целью усиления адгезии последней композиции к стеклу в состав сополимера добавляли небольшое количество кремнийорганического мономера (3-метакрилоксипропилтриметоксисилана). В этом случае адгезия к стеклу возрастает и оценивается в 0 баллов.


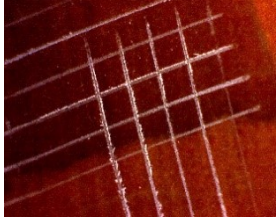
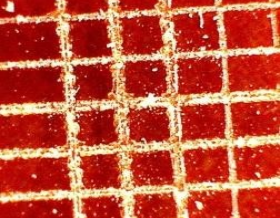
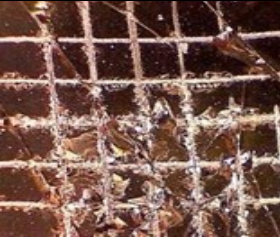

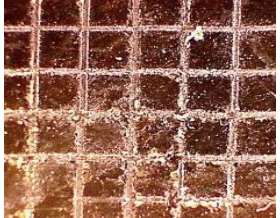
Доказательством высокой адгезионной прочности испытуемых материалов к поверхностям различной природы также являются результаты физико-механических исследований пластин различной природы, соединенных «клеевым» слоем терполимера, в условиях сдвиговых деформаций (Таблица 19). Установлено, что при одноосном растяжении пластин из поликарбоната, соединённых между собой слоем из терполимеров, содержащих звенья БМА И ВБЭ, разрушающее напряжение образцов превышает 30 МПа. В случае материала со звеньями АН происходит разрушение самого поликарбоната (прочность при разрыве поликарбоната – 60 МПа), т.е. адгезия терполимера к поликарбонату превышает прочность последнего. Также наблюдается достаточно высокая адгезионная прочность к стеклу [232].

Таблица 19. Результаты физико-механических испытаний соединенных внахлестку подложек.

«клеевой» слой между двумя соединенными внахлест подложками	пластина	Прочность при разрыве, МПа
1:5:1 АН	стекло	30,7±3,1
	Ті-пластина	5,9±0,6
	поликарбонат	> 60 МПа, разрушается сам поликарбонат, а не «клеевой» слой
1:5:1 БМА	стекло	20,1±2
	Ті-пластина	Невозможно измерить, так как «клеевой» слой разрушился сам
	поликарбонат	36,0±4
1:5:1 ВБЭ	стекло	41,6±4
	Ті-пластина	Невозможно измерить, так как «клеевой» слой разрушился сам
	поликарбонат	33,3±3

С целью прогнозирования свойств покрытий в процессе их эксплуатации адгезионная прочность органо-неорганических терполимеров была исследована и после их выдержки в климатической камере, имитирующей реальные условия окружающей среды в европейской части России (Таблица 20). Следует отметить, что поскольку покрытия со звеньями ВБЭ характеризуются неудовлетворительной адгезионной прочностью, для них не проводились климатические испытания.

Таблица 20. Характеристика адгезионной прочности (в баллах) методом решетчатого надреза к поверхностям различной природы после климатических испытаний.

Подложка	Покрытие	Баллы	Фотография
Стекло	1:5:1 АН	1	
	1:5:1 БМА	1	
	1:5:1 ЭГА	1	
	1:6	4	
Керамическая плитка	1:5:1 АН	1	
	1:5:1 БМА		
	1:5:1 ЭГА	2	

Оказалось, что климатическая нагрузка практически не влияет на адгезионную прочность терполимеров к подложкам различной природы. Исключение составляет сополимер бинарного состава, нанесённый на стекло. При его эксплуатации величина адгезионной прочности снижается, а значение балла согласно ISO 15140 увеличивается с 3 до 4. В остальных случаях величина адгезионной прочности оценивается в 1 балл.



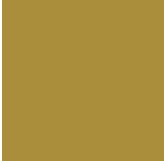
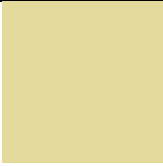

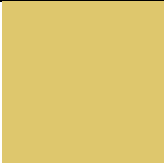
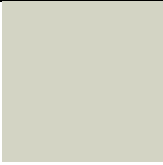


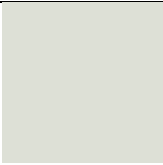

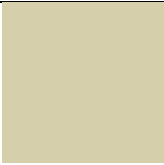
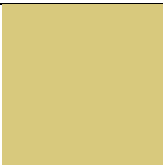

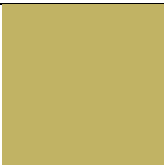



Исходя из полученных результатов следует отметить, что несмотря на то, что введение третьего мономера в состав сополимера не приносит выигрыша в прочностные показатели материалов, однако, явным и принципиально важным преимуществом является повышение адгезионной прочности покрытий со звеньями третьего мономера к подложкам различной природы. При этом высокие показатели адгезионной прочности будут сохраняться в условиях длительного использования таких покрытий в реальных условиях окружающей среды.

3.9.3. Оптические свойства органо-неорганических терполимеров после проведения климатических испытаний

Жёсткое световое воздействие, которому подвергаются материалы в климатической камере светопогоды, может влиять и на весь комплекс их свойств. Важнейшими характеристиками являются оптические свойства, а именно фотохромные, поскольку ими обусловлена фотокаталитическая активность материалов и способность их поверхности к переключаемому режиму смачивания.

После проведения климатических испытаний, как и следовало ожидать, наблюдается сильное затемнение образцов и изменение их цветности (Таблица 21). Этот эффект связан с появлением ионов Ti^{3+} при протекании фотохромного превращения $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$. После окончания климатических испытаний наблюдается постепенное возвращение цветности и светопропускания материалов к исходному значению (Рис. 40) [233].

Таблица 21. Цветность образцов до и после климатических испытаний.

$[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}]=$ 1:5:1	Цвет образца до климатических испытаний	Цвет образца после климатических испытаний	Цвет образца после просветления материала
АН (объёмный образец)			
БМА (объёмный образец)			
покрытие с АН на стекле			
покрытие с БМА на стекле			
покрытие с АН на поликарбонате			
покрытие с БМА на поликарбонате			

Чрезвычайно важным является, что образцы, в которых восстановилось исходное светопропускание, подобно образцам, не проходившим климатические испытания, способны к фотохромным превращениям $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$ (Рис. 17). Это, в свою очередь, предопределяет проявление покрытиями эффекта фотоиндуцированной гидрофиллизации в условиях длительной эксплуатации.

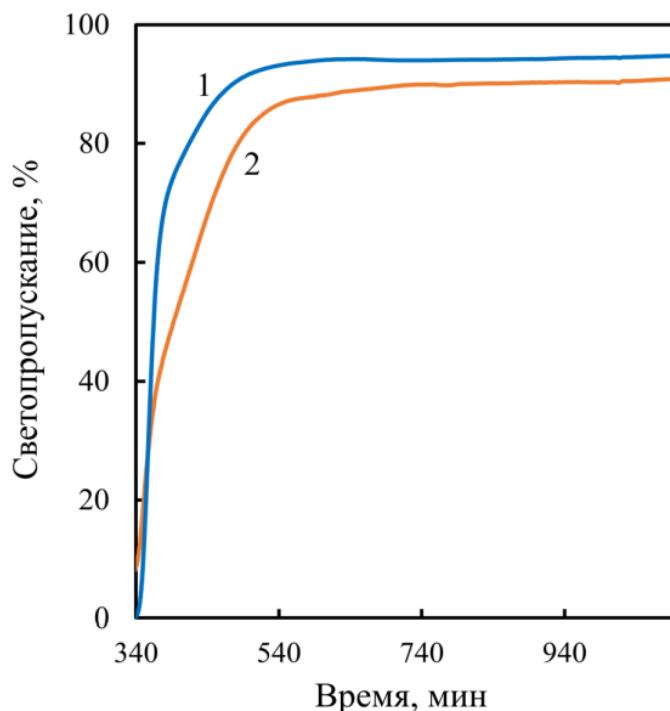


Рис. 40. Спектры светопропускания терполимера $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}] = 1:5:1$: кривая 1- образец до проведения климатических испытаний; кривая 2 – образец, подвергавшийся климатическим испытаниям после полного восстановления светопропускания.

3.9.4. Способность к смачиваемости органо-неорганических терполимеров после проведения климатических испытаний

Смачиваемость поверхности образцов после климатических испытаний определяли по значению краевого угла смачивания (θ) (Таблица 22). Из данных таблицы 22 видно, что значение исходного краевого угла смачивания плёнок после просветления достигает уровня образца, не проходившего климатические испытания. При УФ-воздействии на них происходит снижение значения угла смачивания вплоть до $16-20^\circ$, что свидетельствует о проявлении покрытиями способности к гидрофилизации поверхности.

Следует отметить, что способность к изменению характера смачивания при УФ-воздействии сохраняется и для терполимеров, гидрофобизированных латексом Л1 в нескольких циклах использования (Рис. 41).

Таблица 22. Значение краевого угла смачивания терполимеров на различных подложках до и после проведения климатических испытаний.

[(≡TiO) _n]:[ГЭМА]:[М] = 1:5:1	Подложка	θ, °	
		До	После
АН	Стекло	83	16
	Объемный образец	83	20
	Поликарбонат	74	23
	Керамика	79	44
БМА	Стекло	76	27
	Объемный образец	87	34
	Поликарбонат	95	20
	Керамика	69	40
ЭГА	Стекло	92	75
	Объемный образец	80	70
	Поликарбонат	93	19
	Керамика	74	71
1:6 ГЭМА	Стекло	85	62
	Объемный образец	90	86
	Поликарбонат	84	79
	Керамика	68	66

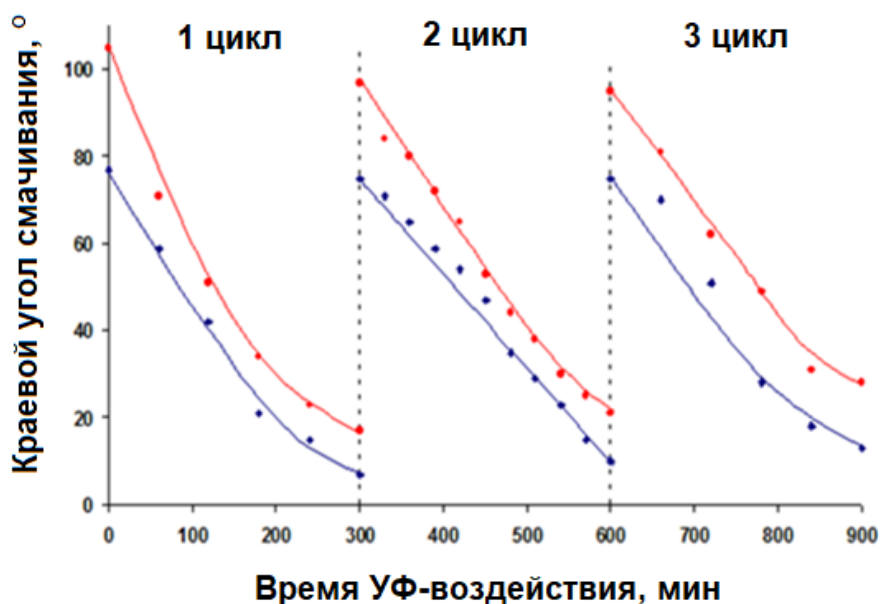


Рис. 41. Цикличность изменения контактного угла смачивания образца $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}] = 1:5:1$ в процессе УФ-облучения и после его окончания: кривая 1 – без обработки латексом Л1; кривая 2 – с обработкой латексом Л1.

Следует отметить, что покрытия, содержащие звенья АН, наряду с наилучшими адгезионными показателями и фотохромными свойствами демонстрируют и наилучшие результаты по смачиваемости как до, так и после климатических испытаний. Это означает, что на поверхности такого образца наиболее интенсивно происходит генерирование АФК, которые, в свою очередь, определяют более высокую эффективность при разложении органических загрязнителей.

3.9.5. Исследование фотокаталитических свойств терполимеров

Фотокаталитические свойства покрытий из терполимера состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$ по возможности разложения на них органических загрязнителей исследовали при использовании в качестве прототипа загрязнителя СК. Она является одной из наиболее распространенных жирных кислот в кожном сале человека и, как следствие, основным компонентом жирных пятен,

присутствующих на различных бытовых поверхностях. Было проведено четыре серии опытов, когда испытуемые образцы представляли собой (Рис. 42):

- 1) Стекло со слоем стеариновой кислоты («глухой» опыт),
- 2) Стекло, покрытое терполимером, без загрязняющего слоя кислоты (контрольный опыт),
- 3) Поликарбонат, покрытый терполимером и загрязняющим слоем кислоты. Образец не подвергался климатическим испытаниям,
- 4) Поликарбонат, покрытый терполимером и загрязняющим слоем кислоты. Образец подвергался климатическим испытаниям.

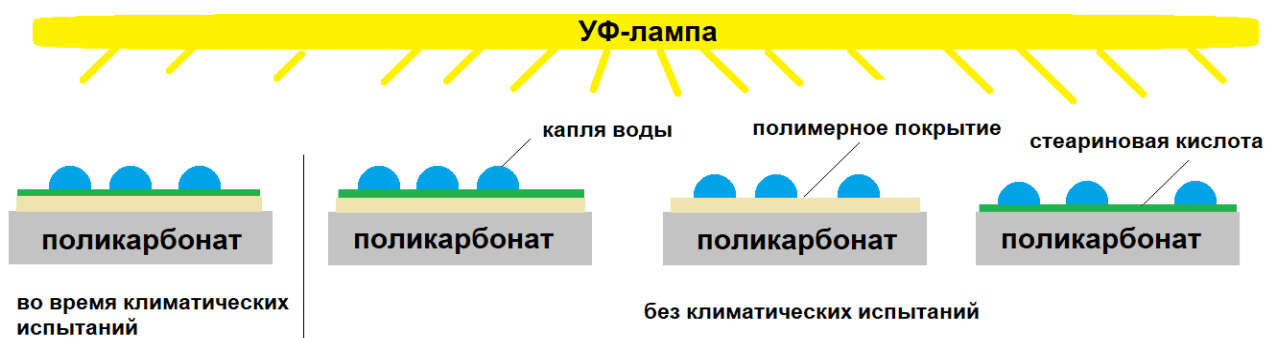


Рис. 42. Схема проведения опыта фотодегradации СК.

УФ-облучение образцов проводили в течение 7 часов (лампа ДРТ-230, мощность 1600 мВт/м^2) и изучали изменение краевого угла смачивания поверхности материалов водой (Рис. 43). Из рисунка 43 видно, что во всех случаях происходит уменьшение краевого угла смачивания поверхности водой, но в разной степени. Так, для плёнки стеариновой кислоты на стекле под действием УФ-облучения наблюдается лишь незначительное уменьшение краевого угла смачивания, что, по-видимому, связано с ее слабой фотодегradацией. В отличие от «глухого» опыта на поверхностях терполимеров $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$, как подвергавшихся, так и не подвергавшихся климатическим испытаниям наблюдается снижение краевого угла смачивания их поверхностей водой, что свидетельствует об исчезновении загрязняющего слоя кислоты. Считалось, что СК полностью разложилась, когда краевой угол смачивания терполимеров, покрытых СК, становился равным углу смачивания необработанной плёнки состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$, 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 воздействия. Это свидетельствует о том, что при эксплуатации материала в условиях окружающей среды, моделируемых в климатической камере светопогоды, терполимеры сохраняют свою фотокаталитическую активность, хотя скорость разложения СК несколько снижается.

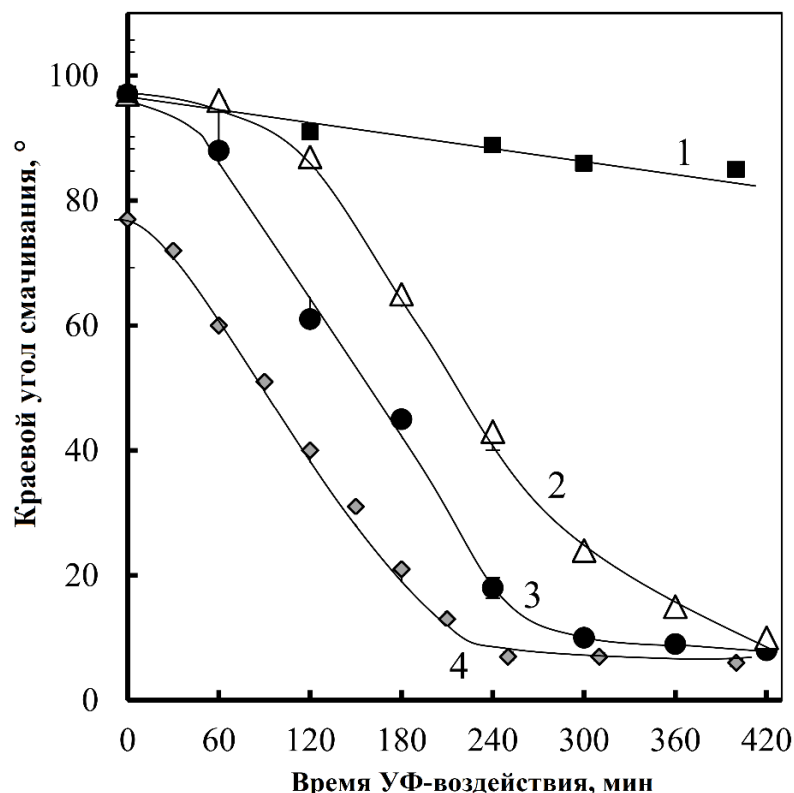


Рис. 43. Изменение краевого угла смачивания терполимера $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{АН}]=1:5:1$: 1 – плёнка стеариновой кислоты, нанесенная на стекло без покрытия из терполимера, 2 – после условий климатических испытаний, 3 – без проведения климатических испытаний, 4 – терполимерная плёнка на стекле без СК.

3.9.6. Исследование теплофизических свойств терполимеров

Диапазон рабочих температур для синтезированных материалов можно определить методом ДСК по зависимости теплового потока от температуры (Таблица 23, Рис. 44).

Таблица 23. Теплофизические свойства терполимеров до и после проведения климатических испытаний.

[(≡TiO) _n]:[ГЭМА]:[M] = 1:5:1	Температура стеклования, °С		Температура начала деструкции, °С	
	до	после	до	после
[(≡TiO) _n]:[ГЭМА] = 1:6	150±1,5	147±1,5	238±2,5	242±2,5
АН	121±1,5	125±1,5	256±2,5	253±2,5
БМА	135±1,5	131±1,5	248±2,5	248±2,5
ЭГА	129±1,5	132±1,5	256±2,5	248±2,5
ВБЭ	111±1,5	-	252±2,5	-

Установлено, что введение в материалы звеньев третьего мономера во всех случаях приводит к понижению их температуры стеклования. Наибольшим значением температуры стеклования среди синтезированных терполимеров характеризуются материалы со звеньями БМА ~ 135 °С. По-видимому, в этом случае имеет место взаимодействие между длинноцепочечными алкильными заместителями, обуславливающими увеличение плотности флуктуационной сетки зацеплений макромолекул в соответствии с особенностями поведения (мет)акриловых мономеров, имеющих боковые заместители. Введение в материал звеньев ВБЭ, ЭГА и АН, имеющих линейные заместители, определяет больший свободный объем между макромолекулами, что закономерно приводит к облегчению подвижности их сегментов и более низкому значению температуры стеклования, соответственно.

Введение звеньев третьего мономера также приводит к увеличению температуры деструкции материалов на ~ 5-20 °С по сравнению с сополимером

бинарного состава. Температуры начала деструкции материалов лежат в пределах 240-250 °С.

После проведения климатических испытаний терполимеров различного состава температуры стеклования и деструкции материалов изменяются лишь незначительно, оставаясь в пределах экспериментальной ошибки. В качестве примера на рисунке 44 приведены ДСК-кривые терполимера состава $[(\equiv\text{TiO})_n] : [\text{ГЭМА}] : [\text{АН}] = 1 : 5 : 1$ до и после климатических испытаний, которые практически идентичны.

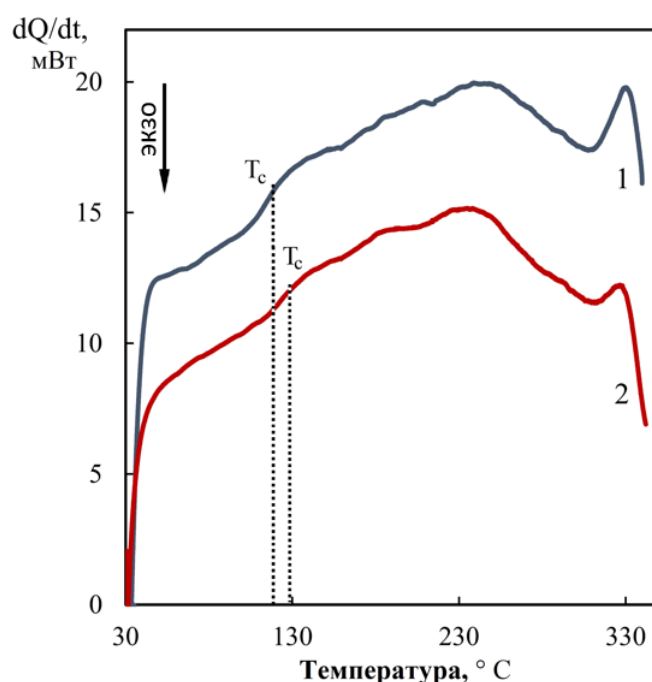


Рис. 44. ДСК-кривые терполимера $[(\equiv\text{TiO})_n] : [\text{ГЭМА}] : [\text{АН}] = 1 : 5 : 1$ до проведения климатических испытаний (1) и после проведения климатических испытаний (2).

3.9.8. Динамический механический анализ

При эксплуатации материалов последние могут подвергаться различным механическим воздействиям. В связи с этим важно понимать, как будет вести себя материал не только при статической нагрузке, но и в условиях динамической. Для этого материалы подвергались физико-механическим испытаниям в условиях повышения температуры и механического воздействия с частотой в 1 Гц.

Динамический модуль упругости материалов, указывающий на их тенденцию проявлять эластичность в твердой форме, в зависимости от температуры представлен на рисунке 45.

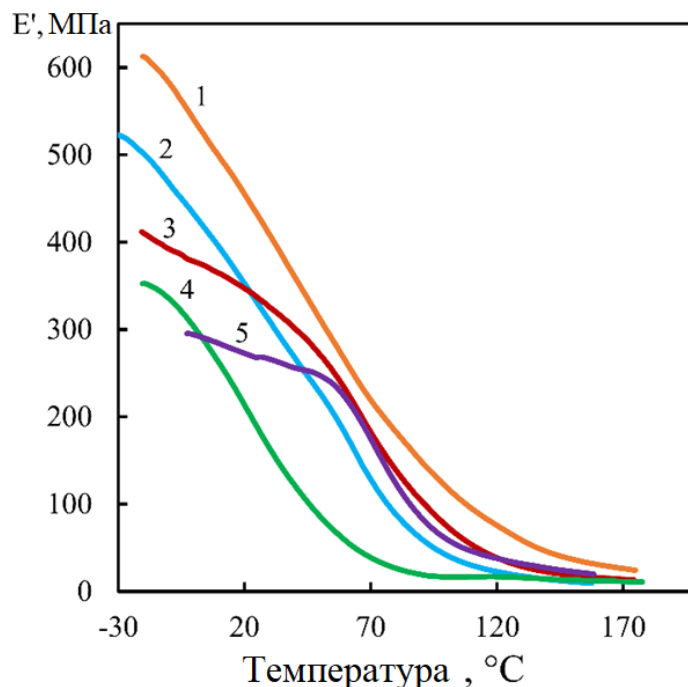


Рис. 45. ДМА кривые сополимеров состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{М}] = 1:5:1$:
1 – $[(\equiv\text{TiO})_n] : [\text{ГЭМА}] = 1:6$, 2 – ВБЭ, 3 – БМА, 4 – ЭГА, 5 – АН.

Оказалось, что для образцов независимо от их состава, в условиях динамической нагрузки наблюдается более низкое значение температуры стеклования, чем в условиях статической. Сополимер бинарного состава характеризуется самым высоким модулем упругости во всем интервале температур, а его температура стеклования составляет ~ 88 °C при модуле упругости 220 МПа. Введение звеньев третьего мономера во всех случаях способствует облегчению развития обратимой деформации материала в температурном диапазоне от -20° до 160 °C, о чём свидетельствует более низкое значение их модуля упругости по сравнению с сополимером бинарного состава. Материалы можно расположить в следующем порядке по мере увеличения модуля упругости при 20 °C – ЭГА, АН, БМА, ВБЭ, сополимер бинарного состава. Температуры стеклования материалов со звеньями БМА, АН, ВБЭ и ЭГА

составляют 65, 72, 84 и 23 °С, соответственно. Из полученных результатов видно, что для АН, БМА и ВБЭ даже при динамической нагрузке температура стеклования материалов остается выше, чем возможный температурный режим их эксплуатации в летнее время. Примечательным оказалось, что образцы не разрушаются при $T = -20$ °С.

Материалы, подвергавшиеся климатическим испытаниям, становятся менее эластичными. Об этом свидетельствует повышение модуля упругости и температурного интервала перехода материала из стеклообразного состояния в высокоэластическое при динамической нагрузке. Область расстеклования материала со звеньями БМА смещается с 65 до 80 °С, а модуль упругости при 20 °С с 350 до 590 МПа (Рис. 46). Такое изменение может быть связано с формированием более плотной сшитой структуры полимерной плёнки в процессе эксплуатации материала при комплексном действии на него факторов окружающей среды (атмосферного, светового, теплового воздействия и динамической механической нагрузки), чего не удалось вначале зафиксировать в статическом режиме – методом ДСК и при исследовании физико-механических свойств.

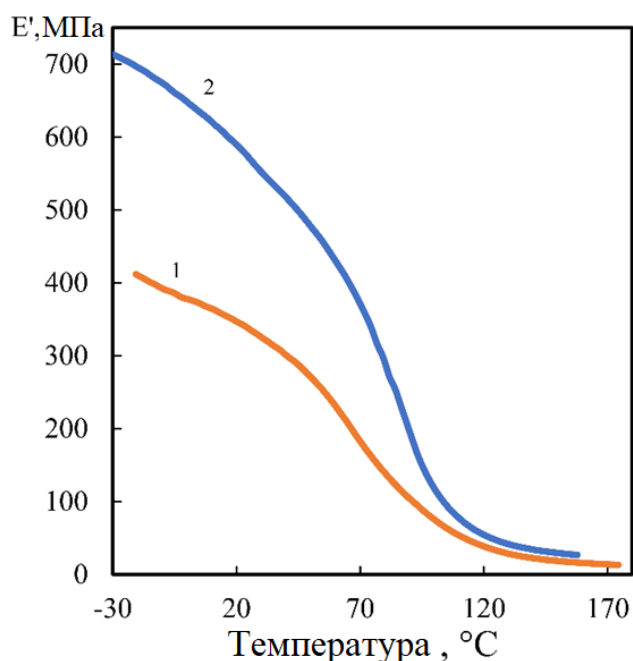


Рис. 46. ДМА кривые терполимера $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{БМА}] = 1:5:1$ до (1) и после (2) климатических испытаний.

3.9.9. Определение продуктов пиролиза терполимеров до и после климатических испытаний

Методом хромато-масс-спектрометрии были изучены продукты пиролиза образцов терполимеров, содержащих звенья АН и БМА при 300°C и установлено, что при этой температуре происходит преимущественно деполимеризация макромолекул органического полимера (Рис. 47 – 48). Так, основными продуктами, идентифицированными с помощью библиотечной базы хромато-масс спектрометра, являются молекулы мономеров – 2-гидроксиэтилметакрилат, н-бутилметакрилат, а также молекулы, полученные при отщеплении от макромолекул осколков инициатора и заместителей при основной цепи.

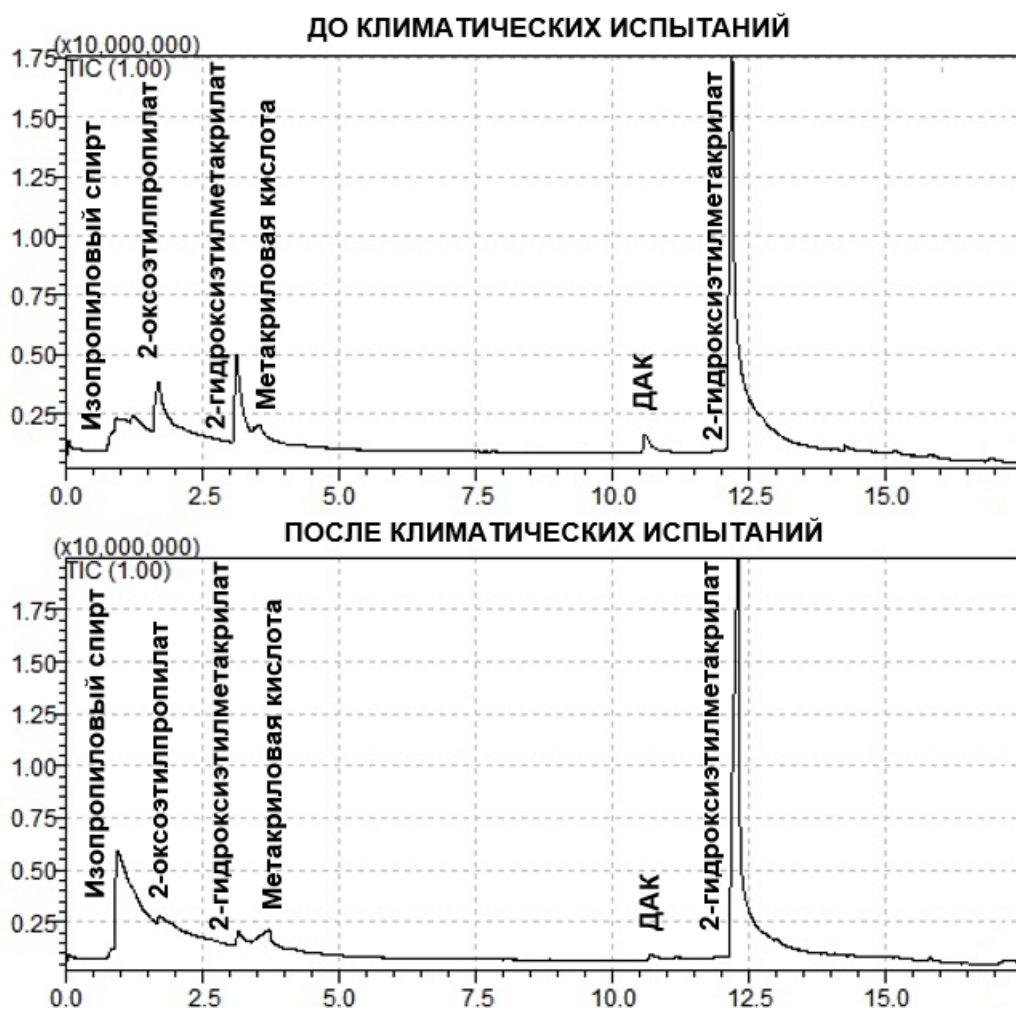


Рис. 47. Продукты пиролиза терполимера состава



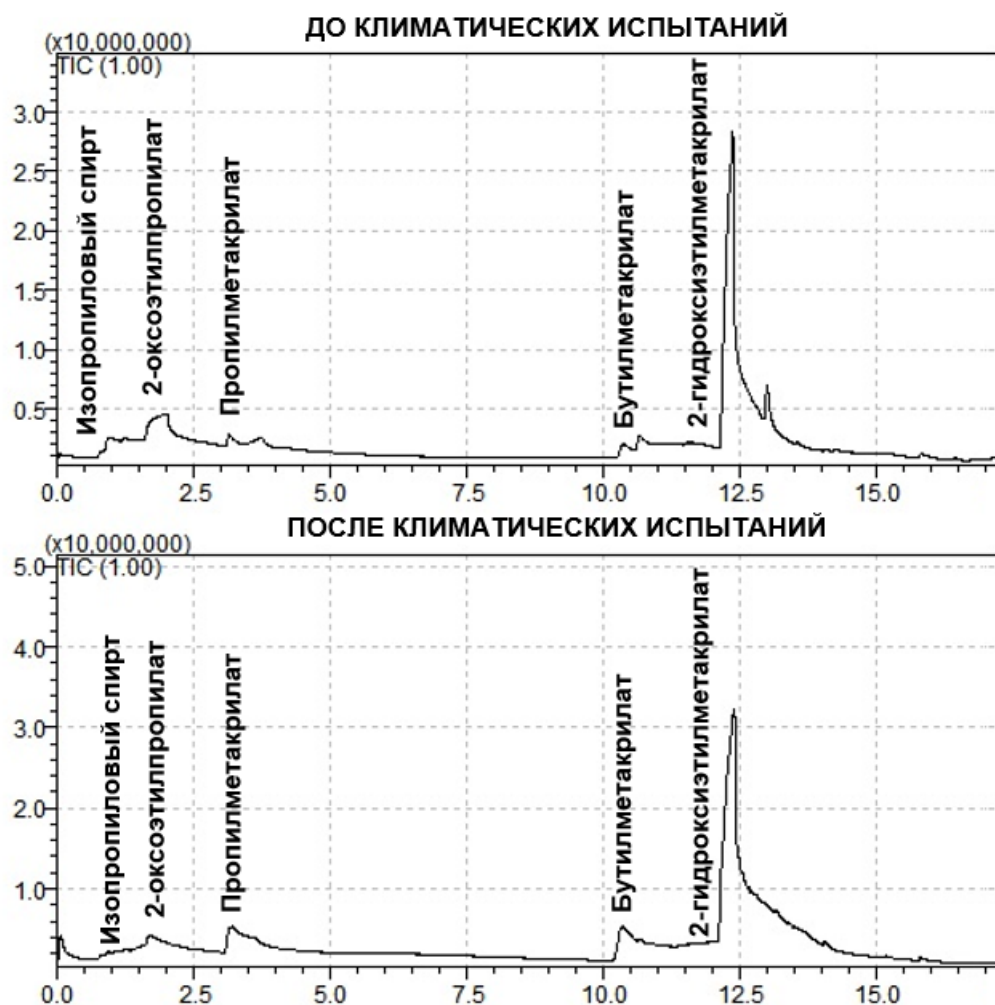


Рис. 48. Продукты пиролиза терполимера состава $[(\equiv\text{TiO})_n]:[\text{ГЭМА}]:[\text{БМА}] = 1:5:1$.

Доказательством устойчивости покрытий к разрушению в жёстких климатических условиях является практически полное совпадение продуктов их пиролиза до и после проведения климатических испытаний.

ВЫВОДЫ

1. Получены оптически прозрачные органо-неорганические терполимеры, содержащие полтитаноксид, 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 обратимой 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° 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 СОКРАЩЕНИЙ

ПТО, $(\equiv\text{TiO})_n$ – полтитаноксид

ГЭМА – 2 - гидроксиптилметакрилат

АН – акрилонитрил

БМА – бутилметакрилат

ВБЭ – винилбутиловый эфир

ЭГА - этилгексилакрилат

АФК – активные формы кислорода

ФКА – фотокаталитическая активность

МО – метиловый оранжевый

МС – метиленовый синий

ПК – пальмитиновая кислота

СК – стеариновая кислота

Л1 – латекс поли(октафторпентилакрилата)

Л2 – латекс поли(октафторпентилакрилат-стирол)

РФА – рентгенофазовый анализ

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДМА – динамический механический анализ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang H., Wang S., Wang X., Chao W., Wang N., Ding X., Liu F., Yu Q., Yang T., Yang Z., Li J., Wang C., Li G. Wood-based composite phase change materials with self-cleaning superhydrophobic surface for thermal energy storage//Applied Energy, 2020, Vol. 261, P. 114481.
2. A J., S Jayan J., Saritha A., A.S. S., Venu G. Superhydrophobic graphene-based materials with self-cleaning and anticorrosion performance: An appraisal of neoteric advancement and future perspectives//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, Vol. 606, Superhydrophobic graphene-based materials with self-cleaning and anticorrosion performance, P. 125395.
3. Rajan R.A., Ngo C.-V., Yang J., Liu Y., Rao K.S., Guo C. Femtosecond and picosecond laser fabrication for long-term superhydrophilic metal surfaces//Optics & Laser Technology, 2021, Vol. 143, P. 107241.
4. Adachi T., Latthe S.S., Gosavi S.W., Roy N., Suzuki N., Ikari H., Kato K., Katsumata K., Nakata K., Furudate M., Inoue T., Kondo T., Yuasa M., Fujishima A., Terashima C. Photocatalytic, superhydrophilic, self-cleaning TiO₂ coating on cheap, light-weight, flexible polycarbonate substrates//Applied Surface Science, 2018, Vol. 458, P. 917-923.
5. Li J., Sun Q., Han S., Wang J., Wang Z., Jin C. Reversibly light-switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity of hybrid ZnO/bamboo surfaces via alternation of UV irradiation and dark storage//Progress in Organic Coatings, 2015, Vol. 87, P. 155-160.
6. Fu C., Liang J., Yang G., Dagestani A. alwahed, Liu W., Luo X., Zeng B., Wu H., Huang M., Lin L., Deng X. Recycling of waste glass as raw materials for the preparation of self-cleaning, light-weight and high-strength porous ceramics//Journal of Cleaner Production, 2021, Vol. 317, P. 128395.
7. Liang Y., Sun S., Deng T., Ding H., Chen W., Chen Y. The Preparation of TiO₂ Film by the Sol-Gel Method and Evaluation of Its Self-Cleaning Property//Materials, 2018, Vol. 11, No. 3, P. 450.
8. Ragesh P., Anand Ganesh V., Nair S.V., Nair A.S. A review on 'self-cleaning and multifunctional materials'//J. Mater. Chem. A, 2014, Vol. 2, No. 36, P. 14773-14797.
9. Mittal K.L.,ed. Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion. – 1. – Wiley, 2019.
10. Kwon K.-K., Song D.-S., Quan Y.-J., Jeon J.H., Ahn S.-H. Crackless glass through-structure fabrication with laser-induced backside wet etching using detachably bonded cover//CIRP Annals, 2022, Vol. 71, No. 1, P. 161-164.
11. Wu T., Wu P. An entropic Young's equation approach for magneto-wetting modeling//Extreme Mechanics Letters, 2021, Vol. 43, P. 101210.
12. Brown G.L. Surface and colloid science. Vols. 1 and 2. EGON MATIJEVIC, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1969. Vol. 1, 298 + vii pp.; vol. 2, 260 + vii pp.//Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1969, Vol. 7, No. 12, P. 2142-2143.

13. Bromberg L. Hydrophobically modified polyelectrolytes and polyelectrolyte block copolymers//Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. – Elsevier, 2001. – P. 369-404.
14. Parry V., Berthomé G., Joud J.-C. Wetting properties of gas diffusion layers: Application of the Cassie–Baxter and Wenzel equations//Applied Surface Science, 2012, Vol. 258, Wetting properties of gas diffusion layers, No. 15, P. 5619-5627.
15. Whyman G., Bormashenko E., Stein T. The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon//Chemical Physics Letters, 2008, Vol. 450, No. 4-6, P. 355-359.
16. Zhang K., Li H., Xin L., Li P., Sun W. Engulfed small Wenzel droplets on hierarchically structured superhydrophobic surface by large Cassie droplets: Experiments and molecular dynamics simulations//Applied Surface Science, 2023, Vol. 608, P. 155000.
17. Cansoy C.E., Erbil H.Y., Akar O., Akin T. Effect of pattern size and geometry on the use of Cassie–Baxter equation for superhydrophobic surfaces//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, Vol. 386, No. 1-3, P. 116-124.
18. Tsai H.-J., Lee Y.-L. Facile Method to Fabricate Raspberry-like Particulate Films for Superhydrophobic Surfaces//Langmuir, 2007, Vol. 23, No. 25, P. 12687-12692.
19. Rocha Segundo, Freitas, Landi Jr., Costa, Carneiro Smart, Photocatalytic and Self-Cleaning Asphalt Mixtures: A Literature Review//Coatings, 2019, Vol. 9, Smart, Photocatalytic and Self-Cleaning Asphalt Mixtures, No. 11, P. 696.
20. Dinh T.-H., Ngo C.-V., Chun D.-M. Controlling the Wetting Properties of Superhydrophobic Titanium Surface Fabricated by UV Nanosecond-Pulsed Laser and Heat Treatment//Nanomaterials, 2018, Vol. 8, No. 10, P. 766.
21. Aguilar-Morales A.I., Alamri S., Voisiat B., Kunze T., Lasagni A.F. The Role of the Surface Nano-Roughness on the Wettability Performance of Microstructured Metallic Surface Using Direct Laser Interference Patterning//Materials, 2019, Vol. 12, No. 17, P. 2737.
22. Hu Q., Yang H., Jiang X., Shu L., Yang X. Investigation on one-step preparation and anti-icing experiments of robust super-hydrophobic surface on wind turbine blades//Cold Regions Science and Technology, 2022, Vol. 195, P. 103484.
23. Fan J., Li F., Fang D., Chen Q., Chen Q., Wang H., Pan B. Effects of hydrophobic coating on properties of hydrochar produced at different temperatures: Specific surface area and oxygen-containing functional groups//Bioresour. Technol., 2022, Vol. 363, P. 127971.
24. Chen P., Wang G., Li J., Zhang M., Qiao X. Preparation of textured epoxy resin coatings for excellent hydrophobicity and corrosion resistance//Progress in Organic Coatings, 2023, Vol. 175, P. 107312.
25. Nambafu G.S., Kim N., Kim J. Hydrophobic coatings prepared using various dipodal silane-functionalized polymer precursors//Applied Surface Science Advances, 2022, Vol. 7, P. 100207.
26. Vu N.K., Ha M.T., Ha Y.J., Kim C.S., Gal M., Ngo Q.-M.T., Kim J.A., Woo M.H., Lee J.-H., Min B.S. Structures and antiosteoclastogenic activity of compounds isolated from

edible lotus (*Nelumbo nucifera* Gaertn.) leaves and stems//*Fitoterapia*, 2022, Vol. 162, P. 105294.

27. Xu P., Coyle T.W., Pershin L., Mostaghimi J. From lotus effect to petal effect: Tuning the water adhesion of non-wetting rare earth oxide coatings//*Journal of the European Ceramic Society*, 2020, Vol. 40, From lotus effect to petal effect, No. 4, P. 1692-1702.

28. Bourih K., Kaddouri W., Kanit T., Djebara Y., Imad A. Modelling of void shape effect on effective thermal conductivity of lotus-type porous materials//*Mechanics of Materials*, 2020, Vol. 151, P. 103626.

29. Chen R., Wan Y., Wu W., Yang C., He J.-H., Cheng J., Jetter R., Ko F.K., Chen Y. A lotus effect-inspired flexible and breathable membrane with hierarchical electrospinning micro/nanofibers and ZnO nanowires//*Materials & Design*, 2019, Vol. 162, P. 246-248.

30. Neinhuis C. Functional self-organizing surface structures in biology and engineering//*Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology*, 2007, Vol. 146, No. 4, P. S130.

31. Bargel H., Löthman P., Neinhuis C. The skin of plants: multifunctional interface and inspiration for biomimetic engineering//*Journal of Biomechanics*, 2006, Vol. 39, The skin of plants, P. S348.

32. Yan Y.Y., Gao N., Barthlott W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces//*Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, Vol. 169, No. 2, P. 80-105.

33. Ensikat H.J., Boese M., Mader W., Barthlott W., Koch K. Crystallinity of plant epicuticular waxes: electron and X-ray diffraction studies//*Chemistry and Physics of Lipids*, 2006, Vol. 144, No. 1, P. 45-59.

34. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications//*Russian Chemical Reviews*, 2008, Vol. 77, No. 7, P. 583-600.

35. Gong X.-F., Li Y.-J., Wang D., Cao H., Yang Z., Wang H., Wang L. Process-biomimetic macromolecular materials for in vivo applications//*Progress in Materials Science*, 2023, Vol. 131, P. 101015.

36. Stratakis E., Bonse J., Heitz J., Siegel J., Tsihidis G.D., Skoulas E., Papadopoulos A., Mimidis A., Joel A.-C., Comanns P., Krüger J., Florian C., Fuentes-Edfuf Y., Solis J., Baumgartner W. Laser engineering of biomimetic surfaces//*Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2020, Vol. 141, P. 100562.

37. Vinogradova O.I., Dubov A.L. Superhydrophobic Textures for Microfluidics//*Mendeleev Communications*, 2012, Vol. 22, No. 5, P. 229-236.

38. Yin K., Du H., Dong X., Wang C., Duan J.-A., He J. A simple way to achieve bioinspired hybrid wettability surface with micro/nanopatterns for efficient fog collection//*Nanoscale*, 2017, Vol. 9, No. 38, P. 14620-14626.

39. Lu Y., Sathasivam S., Song J., Crick C.R., Carmalt C.J., Parkin I.P. Robust self-cleaning surfaces that function when exposed to either air or oil//*Science*, 2015, Vol. 347, No. 6226, P. 1132-1135.

40. Wang P., Zhao T., Bian R., Wang G., Liu H. Robust Superhydrophobic Carbon Nanotube Film with Lotus Leaf Mimetic Multiscale Hierarchical Structures//*ACS Nano*, 2017, Vol. 11, No. 12, P. 12385-12391.
41. Wang C., Shao R., Wang G., Sun S. Hierarchical hydrophobic surfaces with controlled dual transition between rose petal effect and lotus effect via structure tailoring or chemical modification//*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, Vol. 622, P. 126661.
42. Chen L., Duan Y., Cui M., Huang R., Su R., Qi W., He Z. Biomimetic surface coatings for marine antifouling: Natural antifoulants, synthetic polymers and surface microtopography//*Science of The Total Environment*, 2021, Vol. 766, P. 144469.
43. Nguyen T.D.T., Aryal S., Pitchaimani A., Park S., Key J., Aryal S. Biomimetic surface modification of discoidal polymeric particles//*Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2019, Vol. 16, P. 79-87.
44. Nagaraja P., Yao D. Rapid pattern transfer of biomimetic surface structures onto thermoplastic polymers//*Materials Science and Engineering: C*, 2007, Vol. 27, No. 4, P. 794-797.
45. Gordegir M., Oz S., Yezer I., Buhur M., Unal B., Demirkol D.O. Cells-on-nanofibers: Effect of polyethyleneimine on hydrophobicity of poly- ϵ -caprolacton electrospun nanofibers and immobilization of bacteria//*Enzyme and Microbial Technology*, 2019, Vol. 126, Cells-on-nanofibers, P. 24-31.
46. Zhong Y., Zeberl B.J., Wang X., Luo J. Combinatorial approaches in post-polymerization modification for rational development of therapeutic delivery systems//*Acta Biomaterialia*, 2018, Vol. 73, P. 21-37.
47. Xu Y., Li X., Wang X., Luo Z., Liao J., Tao Y., Xu M. Synergistic effect of micro-nano surface structure and surface grafting on the efficient fabrication of durable superhydrophobic high-density polyethylene with self-cleaning and anti-icing properties//*Applied Surface Science*, 2023, Vol. 611, P. 155654.
48. My Hanh Le T., Nuisin R., Mongkolnavin R., Painmanakul P., Sairiam S. Enhancing dye wastewater treatment efficiency in ozonation membrane contactors by chloro- and fluoro-organosilanes' functionality on hydrophobic PVDF membrane modification//*Separation and Purification Technology*, 2022, Vol. 288, P. 120711.
49. Zhu D.Y., Rong M.Z., Zhang M.Q. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation//*Progress in Polymer Science*, 2015, Vols. 49-50, P. 175-220.
50. Peroni D., Vanhoutte D., Vilaplana F., Schoenmakers P., de Koning S., Janssen H.-G. Hydrophobic polymer monoliths as novel phase separators: Application in continuous liquid-liquid extraction systems//*Analytica Chimica Acta*, 2012, Vol. 720, P. 63-70.
51. Wang T., Xing L., Qu M., Pan Y., Liu C., Shen C., Liu X. Superhydrophobic polycarbonate blend monolith with micro/nano porous structure for selective oil/water separation//*Polymer*, 2022, Vol. 253, P. 124994.

52. Xing R., Latthe S.S., Bhosale A.K., Li R., Madhan Kumar A., Liu S. A novel and facile approach to prepare self-cleaning yellow superhydrophobic polycarbonates//*Journal of Molecular Liquids*, 2017, Vol. 247, P. 366-373.
53. Parani S., Oluwafemi O.S. Fabrication of superhydrophobic polyethersulfone-ZnO rods composite membrane//*Materials Letters*, 2020, Vol. 281, P. 128663.
54. Wang P., Li C., Zhang D. Recent advances in chemical durability and mechanical stability of superhydrophobic materials: Multi-strategy design and strengthening//*Journal of Materials Science & Technology*, 2022, Vol. 129, P. 40-69.
55. Arkhangelsky E., Kuzmenko D., Gitis V. Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes//*Journal of Membrane Science*, 2007, Vol. 305, No. 1-2, P. 176-184.
56. Sharma D.K., Pachchigar V., Ranjan M., Sikarwar B.S. Plasma nano-patterning for altering hydrophobicity of copper substrate for moist air condensation//*Applied Surface Science Advances*, 2022, Vol. 11, P. 100281.
57. Jiang X., Wu L., Yang K., Liu T., Liao W., Zhang C., Zhang L., Liu Y., Jiang X. Kinetic etch front instability responsible for roughness formation in plasma etching//*Applied Surface Science*, 2021, Vol. 543, P. 148862.
58. Yao M.Z., Liu Y., Qin C.N., Meng X.J., Cheng B.X., Zhao H., Wang S.F., Huang Z.Q. Facile fabrication of hydrophobic cellulose-based organic/inorganic nanomaterial modified with POSS by plasma treatment//*Carbohydrate Polymers*, 2021, Vol. 253, P. 117193.
59. Téraube O., Gratier L., Agopian J.-C., Pucci M.F., Liotier P.-J., Hajjar-Garreau S., Petit E., Batisse N., Bousquet A., Charlet K., Tomasella É., Dubois M. Elaboration of hydrophobic flax fibers through fluorine plasma treatment//*Applied Surface Science*, 2023, Vol. 611, P. 155615.
60. Ma C., Wang L., Nikiforov A., Onyshchenko Y., Cools P., Ostrikov K. (Ken), De Geyter N., Morent R. Atmospheric-pressure plasma assisted engineering of polymer surfaces: From high hydrophobicity to superhydrophilicity//*Applied Surface Science*, 2021, Vol. 535, P. 147032.
61. Akhavan B., Jarvis K., Majewski P. Tuning the hydrophobicity of plasma polymer coated silica particles//*Powder Technology*, 2013, Vol. 249, P. 403-411.
62. Song Z., Tang J., Li J., Xiao H. Plasma-induced polymerization for enhancing paper hydrophobicity//*Carbohydrate Polymers*, 2013, Vol. 92, No. 1, P. 928-933.
63. Chen J., Li N., Jin N., Dong Y., Jiao T. Metal ions-doped electrospinning nanofiber films with changeable hydrophobic surface and adjustable tensile properties//*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, Vol. 652, P. 129876.
64. Ghosal K., Kováčová M., Humpolíček P., Vajdák J., Bodík M., Špitalský Z. Antibacterial photodynamic activity of hydrophobic carbon quantum dots and polycaprolactone based nanocomposite processed via both electrospinning and solvent casting method//*Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 2021, Vol. 35, P. 102455.
65. Li K., Hou D., Fu C., Wang K., Wang J. Fabrication of PVDF nanofibrous hydrophobic composite membranes reinforced with fabric substrates via electrospinning for

membrane distillation desalination//Journal of Environmental Sciences, 2019, Vol. 75, P. 277-288.

66. Wang L.-C., Han Y.-Y., Yang K.-C., Chen M.-J., Lin H.-C., Lin C.-K., Hsu Y.-T. Hydrophilic/hydrophobic surface of Al₂O₃ thin films grown by thermal and plasma-enhanced atomic layer deposition on plasticized polyvinyl chloride (PVC)//Surface and Coatings Technology, 2016, Vol. 305, P. 158-164.

67. Nakasa K., Wang R., Yamamoto A. Superhydrophobicity produced by vapor deposition of a hydrophobic layer onto fine protrusions formed by sputter-etching of steels//Surface and Coatings Technology, 2012, Vol. 210, P. 113-121.

68. Wenfeng J., Chenggang X., Bao J., Junwen W. A high temperature retarded acid based on self-assembly of hydrophobically associating polymer and surfactant//Journal of Molecular Liquids, 2023, Vol. 370, P. 121017.

69. Ma L.-L., Ye H., Liu L., Wu M.-B., Yao J. Polypropylene membranes with high adsorption capacity and anti-adhesion properties achieved by hydrophobic interactions and hydrogen bonded self-assembly for uranium extraction from seawater//Chemical Engineering Journal, 2023, Vol. 451, P. 138696.

70. Meng R., Wang C., Jin J., Wang R., Deng L. Self-assembly of hydrophobically associating amphiphilic polymer with surfactant and its effect on nanoemulsion//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, Vol. 642, P. 128599.

71. Zeng L., Zhao T.S. An effective strategy to increase hydroxide-ion conductivity through microphase separation induced by hydrophobic-side chains//Journal of Power Sources, 2016, Vol. 303, P. 354-362.

72. Xie T., Pang Y., Fan H., Zhu S., Zhao C., Guan S., Yao H. Controlling the microphase morphology and performance of cross-linked highly sulfonated polyimide membranes by varying the molecular structure and volume of the hydrophobic cross-linkable diamine monomers//Journal of Membrane Science, 2023, Vol. 666, P. 121177.

73. Santiago A., Martin L., Iruin J.J., Fernández-Berridi M.J., González A., Irusta L. Microphase separation and hydrophobicity of urethane/siloxane copolymers with low siloxane content//Progress in Organic Coatings, 2014, Vol. 77, No. 4, P. 798-802.

74. Qu L., Rahimi S., Qian J., He L., He Z., Yi S. Preparation and characterization of hydrophobic coatings on wood surfaces by a sol-gel method and post-aging heat treatment//Polymer Degradation and Stability, 2021, Vol. 183, P. 109429.

75. Kesmez Ö. Preparation of hybrid nanocomposite coatings via sol-gel method for hydrophobic and self-cleaning properties//Journal of Molecular Structure, 2020, Vol.1205, P. 127572.

76. Zhao Y., Li Y., Zhang R. Silica aerogels having high flexibility and hydrophobicity prepared by sol-gel method//Ceramics International, 2018, Vol. 44, No. 17, P. 21262-21268.

77. Zhou Z., Li C., Wang R., Tao H., Yang D., Qin S., Meng X., Zhou C. Crosslinking control of hydrophobic benzoxazine-based hybrid sol-gel coating for corrosion protection on aluminum alloys//Progress in Organic Coatings, 2022, Vol. 171, P. 107059.

78. Ko Y.G., Shin D.H., Lee G.S., Choi U.S. Fabrication of colloidal crystals on hydrophilic/hydrophobic surface by spin-coating//*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, Vol. 385, No. 1-3, P. 188-194.

79. Franzka S., Dahlhaus D., Hartmann N. Preparation of stacked organosiloxane bilayers on hydrophilic and hydrophobic silicon substrates by spin coating//*Thin Solid Films*, 2005, Vol. 488, No. 1-2, P. 124-131.

80. Chen P., Wang G., Li J., Zhang M., Qiao X. Preparation of textured epoxy resin coatings for excellent hydrophobicity and corrosion resistance//*Progress in Organic Coatings*, 2023, Vol. 175, P. 107312.

81. Lipika, Singh A.K. Polydimethylsiloxane based sustainable hydrophobic/oleophilic coatings for oil/water separation: A review//*Cleaner Materials*, 2022, Vol. 6, P. 100136.

82. Jiang X., Zhang L., Yin L., Yang G., Xie J., Zhang L., Lu H., Liang D., Deng L. Corrosion behavior of fluorinated carbonyl iron-hydrophobic composites in neutral salt spray environment//*Corrosion Science*, 2023, Vol. 210, P. 110823.

83. Vishwakarma A., Singh M., Weclawski B., Reddy V.J., Kandola B.K., Manik G., Dasari A., Chattopadhyay S. Construction of hydrophobic fire-retardant coating on cotton fabric using a layer-by-layer spray coating method//*International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, Vol. 223, P. 1653-1666.

84. Pavar S.K., Velpula D., Sakarya M., Chidurala S.C., Chinthakuntla A. Synthesis and characterization of novel binders free high hydrophobic silica nano particles spray//*Materials Today: Proceedings*, 2021, Vol. 47, P. 1787-1791.

85. Mazumder A., Alangi N., Sethi S., Prabhu K.N., Mukherjee J. Study on wettability of plasma spray coated oxide ceramic for hydrophobicity//*Surfaces and Interfaces*, 2020, Vol. 20, P. 100591.

86. Yu X., Ma W., Zhang S. Hydrophobic polymer-incorporated hybrid 1D photonic crystals with brilliant structural colors via aqueous-based layer-by-layer dip-coating//*Dyes and Pigments*, 2021, Vol. 186, P. 108961.

87. Sun X., Pan G., Qi H., Sun Z. Dip-coating prepared nickel-foam composite cathodes with hydrophobic layer for atenolol elimination in electro-Fenton system//*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, Vol. 856, P. 113725.

88. Camalan M., İhsan Arol A. Preliminary assessment of spray coating, solution-immersion and dip coating to render minerals superhydrophobic//*Minerals Engineering*, 2022, Vol. 176, P. 107357.

89. He Q., Xu Z., Li A., Wang J., Zhang J., Zhang Y. Study on hydrophobic properties of fluororubber prepared by template method under high temperature conditions//*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, Vol. 612, P. 125837.

90. Gu Z., Duan M., Tu Y. Hydrophobic fluorinated graphene templated molecular sieving for high efficiency seawater desalination//*Desalination*, 2022, Vol. 523, P. 115452.

91. Ishizaki T., Sakurai H., Saito N., Takai O. Control of site-selective adsorption reaction on a biomimetic super-hydrophilic/super-hydrophobic micropatterned template//*Surface and Coatings Technology*, 2008, Vol. 202, No. 22-23, P. 5535-5538.

92. Wang T., Chang L., Hatton B., Kong J., Chen G., Jia Y., Xiong D., Wong C. Preparation and hydrophobicity of biomorphic ZnO/carbon based on a lotus-leaf template//Materials Science and Engineering: C, 2014, Vol. 43, P. 310-316.
93. Li J., Fu J., Cong Y., Wu Y., Xue L., Han Y. Macroporous fluoropolymeric films templated by silica colloidal assembly: A possible route to super-hydrophobic surfaces//Applied Surface Science, 2006, Vol. 252, No. 6, P. 2229-2234.
94. Van Minh N., Van Hieu D., Van Tuan P., Dung N.D., Manh Hoang C. Characteristics of silicon nano-pillars fabricated by nano-sphere lithography and metal assisted chemical etching//Materials Science in Semiconductor Processing, 2022, Vol. 142, P. 106483.
95. Zhang Q., Chen M., Emilia Coldea T., Yang H., Zhao H. Structure, chemical stability and antioxidant activity of melanoidins extracted from dark beer by acetone precipitation and macroporous resin adsorption//Food Research International, 2023, Vol. 164, P. 112045.
96. Tran T.T.V., Nguyen C.H., Lin W.-C., Juang R.-S. Improved stability of a supported liquid membrane process via hydrophobic modification of PVDF support by plasma activation and chemical vapor deposition//Separation and Purification Technology, 2021, Vol. 277, P. 119615.
97. Jaud A., Ponton S., Sekkat A., Aal A.A., Sauvage T., Samelot D., Vergnes H., Diallo B., Etkorn J., Caussat B., Vahlas C. Corrosion barrier alumina/zirconia bilayer stack on low Cr steel by direct liquid injection metalorganic chemical vapor deposition//Surface and Coatings Technology, 2023, P. 129476.
98. Yuan Y., Wang Y., Liu S., Zhang X., Liu X., Sun C., Yuan D., Zhang Y., Cao X. Direct chemical vapor deposition synthesis of graphene super-hydrophobic transparent glass//Vacuum, 2022, Vol. 202, P. 111136.
99. Coclite A.M., Shi Y., Gleason K.K. Super-Hydrophobic and Oleophobic Crystalline Coatings by Initiated Chemical Vapor Deposition//Physics Procedia, 2013, Vol. 46, P. 56-61.
100. Buruiana A.T., Sava F., Matei E., Zgura I., Burdusel M., Mihai C., Velea A. Simple and clean method for obtaining Sn nanoparticles for hydrophobic coatings//Materials Letters, 2020, Vol. 278, P. 128419.
101. Zheng G., Cui Y., Jiang Z., Zhou M., Wang P., Yu Y., Wang Q. Multifunctional composite coatings with hydrophobic, UV-resistant, anti-oxidative, and photothermal performance for healthcare//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, P. 131367.
102. Yang K., Peng Q., Venkataraman M., Novotna J., Karpiskova J., Mullerova J., Wiener J., Vikova M., Zhu G., Yao J., Militky J. Hydrophobicity, water moisture transfer and breathability of PTFE-coated viscose fabrics prepared by electrospraying technology and sintering process//Progress in Organic Coatings, 2022, Vol. 165, P. 106775.
103. He S., Feng L., Zhao W., Li J., Zhao Q., Wei L. Composition and molecular structure analysis of hydrophilic/hydrophobic extracellular polymeric substances (EPS) with impacts on sludge dewaterability//Chemical Engineering Journal, 2023, Vol. 462, P. 142234.
104. Ma M., Wang L., Lu X., Wang S., Guo Y., Liang X. One-step fabrication of hydrophobic metal-organic framework@covalent organic framework hybrid as sorbent for

high-performance solid-phase extraction of flavonoids//*Journal of Chromatography A*, 2023, Vol. 1691, P. 463814.

105. He B., Hou X., Liu Y., Hu J., Song L., Tong Z., Zhan X., Ren Y., Liu Q., Zhang Q. Design of fluorine-free waterborne fabric coating with robust hydrophobicity, water-resistant and breathability//*Separation and Purification Technology*, 2023, Vol. 311, P. 123308.

106. Tsai Y.-T., Maggay I.V., Venault A., Lin Y.-F. Fluorine-free and hydrophobic/oleophilic PMMA/PDMS electrospun nanofibrous membranes for gravity-driven removal of water from oil-rich emulsions//*Separation and Purification Technology*, 2021, Vol. 279, P. 119720.

107. Pouzet M., Dubois M., Charlet K., Béakou A., Leban J.M., Baba M. Fluorination renders the wood surface hydrophobic without any loss of physical and mechanical properties//*Industrial Crops and Products*, 2019, Vol. 133, P. 133-141.

108. Marczak J., Kargol M., Psarski M., Celichowski G. Modification of epoxy resin, silicon and glass surfaces with alkyl- or fluoroalkylsilanes for hydrophobic properties//*Applied Surface Science*, 2016, Vol. 380, P. 91-100.

109. Wang Q., Hao X., Wu Y., Xiong C., Jiang H. Fluoroalkylsilane grafted porous glass surface for superhydrophobicity and high visible transmittance//*Materials Letters*, 2019, Vol. 257, P. 126734.

110. Psarski M., Pawlak D., Grobelny J., Celichowski G. Relationships between surface chemistry, nanotopography, wettability and ice adhesion in epoxy and SU-8 modified with fluoroalkylsilanes from the vapor phase//*Applied Surface Science*, 2019, Vol. 479, P. 489-498.

111. Fei H.-F., Xie W., Wang Q., Gao X., Hu T., Zhang Z., Xie Z. Controlled synthesis and characterization of poly[methyl(3,3,3-trifluoropropyl) siloxane] with selective end groups//*RSC Adv.*, 2014, Vol. 4, No. 99, P. 56279-56287.

112. Xu W.-T., Zhao Z.-P., Liu M., Chen K.-C. Morphological and hydrophobic modifications of PVDF flat membrane with silane coupling agent grafting via plasma flow for VMD of ethanol–water mixture//*Journal of Membrane Science*, 2015, Vol. 491, P. 110-120.

113. Lin Y., He D., Hu H., Sun S., Li Y., Liu X., Li G. Polydimethylsiloxane (PDMS)-containing hydrogels prepared by micellar copolymerization in aqueous media//*Materials Letters*, 2020, Vol. 263, P. 127251.

114. Guyon J., Hazotte A., Wagner F., Bouzy E. Recrystallization of coherent nanolamellar structures in $Ti_{48}Al_2Cr_2Nb$ intermetallic alloy//*Acta Materialia*, 2016, Vol. 103, P. 672-680.

115. Zhu H., Chen S., Chen Y., Zhu Z., Yin Y. Investigation of the corrosion resistance of n-tetradecanoic acid and its hybrid film with bis-silane on copper surface in seawater//*Journal of Molecular Structure*, 2009, Vol. 928, No. 1-3, P. 40-45.

116. Dhaene E., Coppenolle S., Deblock L., De Buysser K., De Roo J. Binding Affinity of Monoalkyl Phosphinic Acid Ligands toward Nanocrystal Surfaces//*Chemistry of Materials*, 2023, P. 202989.

117. Wang J.-W., Abadikhah H., Wang F.-H., Yin L.-J., Xu X. β -silicon nitride membrane with robust inorganic-organic hybrid hydrophobic surface for water-in-oil emulsion separation//Ceramics International, 2022, Vol. 48, No. 12, P. 17589-17595.

118. Zhou L., Wu L., Wu T., Chen D., Yang X., Sui G. A 'ceramer' aerogel with unique bicontinuous inorganic-organic structure enabling super-resilience, hydrophobicity, and thermal insulation//Materials Today Nano, 2023, Vol. 22, P. 100306.

119. Lee J., Jung D., Park K. Hydrophobic deep eutectic solvents for the extraction of organic and inorganic analytes from aqueous environments//TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2019, Vol. 118, P. 853-868.

120. Feng C., Janssen H. Impact of water repellent agent concentration on the effect of hydrophobization on building materials//Journal of Building Engineering, 2021, Vol. 39, P. 102284.

121. Zhao S., Stojanovic A., Angelica E., Emery O., Rentsch D., Pauer R., Koebel M.M., Malfait W.J. Phase transfer agents facilitate the production of superinsulating silica aerogel powders by simultaneous hydrophobization and solvent- and ion-exchange//Chemical Engineering Journal, 2020, Vol. 381, P. 122421.

122. Stojanovic A., Paz Comesaña S., Rentsch D., Koebel M.M., Malfait W.J. Ambient pressure drying of silica aerogels after hydrophobization with mono-, di- and tri-functional silanes and mixtures thereof//Microporous and Mesoporous Materials, 2019, Vol. 284, P. 289-295.

123. Shen T., Mao S., Ding F., Han T., Gao M. Selective adsorption of cationic/anionic tritoluene dyes on functionalized amorphous silica: A mechanistic correlation between the precursor, modifier and adsorbate//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, Vol. 618, P. 126435.

124. Sadeghian Z., Hadidi M.R., Salehzadeh D., Nemati A. Hydrophobic octadecylamine-functionalized graphene/TiO₂ hybrid coating for corrosion protection of copper bipolar plates in simulated proton exchange membrane fuel cell environment//International Journal of Hydrogen Energy, 2020, Vol. 45, No. 30, P. 15380-15389.

125. Singh A., Singh M., Pandey A., Ullas A.V., Mishra S. Hydrophobicity of cotton fabric treated with plant extract, TiO₂ nanoparticles and beeswax//Materials Today: Proceedings, 2023, P. S2214785323004480.

126. Ge H., Dong S., Bian Z. Enhancing the photocatalytic removal of toluene by modified porous TiO₂ with internal hydrophobic interface//Environmental Functional Materials, 2023, P. S2773058123000145.

127. Harandi D., Moradienayat M. Multifunctional PVB nanocomposite wood coating by cellulose nanocrystal/ZnO nanofiller: Hydrophobic, water uptake, and UV-resistance properties//Progress in Organic Coatings, 2023, Vol. 179, P. 107546.

128. Caballero-Güereca C.E., Cruz M.R.A., Luévano-Hipólito E., Torres-Martínez L.M. Transparent ZnO thin films deposited by dip-coating technique: Analyses of their hydrophobic properties//Surfaces and Interfaces, 2023, Vol. 37, P. 102705.

129. Zhang C., Peng Z., Cui X., Neil E., Li Y., Kasap S., Yang Q. Reversible superhydrophilicity and hydrophobicity switching of V_2O_5 thin films deposited by magnetron sputtering//Applied Surface Science, 2018, Vol. 433, P. 1094-1099.

130. Shul Y.-G., Kim H.-S., Kim H.-J., Han M.-K. Photocatalytic Application of TiO_2 for Air Cleaning//Environmentally Benign Photocatalysts: Nanostructure Science and Technology/ eds. M. Anpo, P.V. Kamat. – New York, NY: Springer New York, 2010. – P. 415-436.

131. Anpo M., Kamat P.V., eds. Environmentally benign photocatalysts: applications of titanium oxide-based materials. Environmentally benign photocatalysts. – New York: Springer, 2010. – 757 p.

132. Cacciato G., Zimbone M., Ruffino F., Grimaldi M.G. TiO_2 Nanostructures and Nanocomposites for Sustainable Photocatalytic Water Purification//Green Nanotechnology - Overview and Further Prospects/ eds. M.L. Larramendy, S. Soloneski. – InTech, 2016.

133. Bilińska L., Gmurek M. Novel trends in AOPs for textile wastewater treatment. Enhanced dye by-products removal by catalytic and synergistic actions//Water Resources and Industry, 2021, Vol. 26, P. 100160.

134. Luna-Sanguino G., Tolosana-Moranchel A., Carbajo J., Pascual L., Rey A., Faraldos M., Bahamonde A. Role of surrounding crystallization media in TiO_2 polymorphs coexistence and the effect on AOPs performance//Molecular Catalysis, 2020, Vol. 493, P. 111059.

135. Williams O.C., Sievers C. Active oxygen species in heterogeneously catalyzed oxidation reactions//Applied Catalysis A: General, 2021, Vol. 614, P. 118057.

136. Dionysiou D.D., ed. Photocatalysis: applications : RSC energy and environment series. Photocatalysis. – Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2016. – No. 15. – 380 p.

137. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode//Nature, 1972, Vol. 238, No. 5358, P. 37-38.

138. Frank S.N., Bard A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder//Journal of the American Chemical Society, 1977, Vol. 99, No. 1, P. 303-304.

139. Frank S.N., Bard A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders//The Journal of Physical Chemistry, 1977, Vol. 81, No. 15, P. 1484-1488.

140. Fox M. Anne., Dulay M.T. Heterogeneous photocatalysis//Chemical Reviews, 1993, Vol. 93, No. 1, P. 341-357.

141. Liu H., Cheng S., Wu M., Wu H., Zhang J., Li W., Cao C. Photoelectrocatalytic Degradation of Sulfosalicylic Acid and Its Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation//The Journal of Physical Chemistry A, 2000, Vol. 104, No. 30, P. 7016-7020.

142. Yu J., Yu H., Ao C.H., Lee S.C., Yu J.C., Ho W. Preparation, characterization and photocatalytic activity of in situ Fe-doped TiO_2 thin films//Thin Solid Films, 2006, Vol. 496, No. 2, P. 273-280.

143. Pan J., Leygraf C., Thierry D., Ektessabi A.M. Corrosion resistance for biomaterial applications of TiO₂ films deposited on titanium and stainless steel by ion-beam-assisted sputtering//Journal of Biomedical Materials Research, 1997, Vol. 35, No. 3, P. 309-318.

144. Heidenau F., Mittelmeier W., Detsch R., Haenle M., Stenzel F., Ziegler G., Gollwitzer H. A novel antibacterial titania coating: Metal ion toxicity and in vitro surface colonization//Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2005, Vol. 16, No. 10, P. 883-888.

145. Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T. Light-induced amphiphilic surfaces//Nature, 1997, Vol. 388, No. 6641, P. 431-432.

146. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films//Nature, 1991, Vol. 353, No. 6346, P. 737-740.

147. Zhang B., An X., Zhang S., Wang C., Zhao Z., Bala H., Zhang Z. Two-step growth of core-shell TiO₂/SnO₂ nanorod arrays on FTO and its application in gas sensor//Journal of Alloys and Compounds, 2023, Vol. 946, P. 169382.

148. Liu J., Wu M., Ye H., Xie Y., Ma Y., Liu L. Strong interaction between sulfur sites and oxygen vacancies in Z-scheme ZnIn₂S₄/TiO_{2-x} heterojunction for improved photocatalytic hydrogen yield and stability//Chemical Engineering Journal, 2023, Vol. 455, P. 140722.

149. Plavsa D., Reddy S.M., Agangi A., Clark C., Kylander-Clark A., Tiddy C.J. Microstructural, trace element and geochronological characterization of TiO₂ polymorphs and implications for mineral exploration//Chemical Geology, 2018, Vol. 476, P. 130-149.

150. Riadi Y., Geesi M.H., Ouerghi O., Dehbi O., Elsanousi A., Azzallou R. Synergistic Catalytic Effect of the Combination of Deep Eutectic Solvents and Hierarchical H-TiO₂ Nanoparticles toward the Synthesis of Benzimidazole-Linked Pyrrolidin-2-One Heterocycles: Boosting Reaction Yield//Polycyclic Aromatic Compounds, 2022, Vol. 42, No. 10, P. 6868-6882.

151. Kumari M.L.A., Devi L.G., Maia G., Chen T.-W., Al-Zaqri N., Ali M.A. Mechanochemical synthesis of ternary heterojunctions TiO₂(A)/TiO₂(R)/ZnO and TiO₂(A)/TiO₂(R)/SnO₂ for effective charge separation in semiconductor photocatalysis: A comparative study//Environmental Research, 2022, Vol. 203, P. 111841.

152. Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂//Journal of Physics: Condensed Matter, 2012, Vol. 24, No. 19, P. 195503.

153. Kim S.A., Hussain Sk.K., Abbas M.A., Bang J.H. High-temperature solid-state rutile-to-anatase phase transformation in TiO₂//Journal of Solid State Chemistry, 2022, Vol. 315, P. 123510.

154. Atamnia K., Satha H., Bououdina M. Synthesis and characterisation of TiO₂ nanostructures for photocatalytic applications//International Journal of Nanoparticles, 2018, Vol. 10, No. 3, P. 225.

155. Macdonald T.J., Nann T. Quantum Dot Sensitized Photoelectrodes//Nanomaterials, 2011, Vol. 1, No. 1, P. 79-88.

156. Rodríguez-González V., Obregón S., Patrón-Soberano O.A., Terashima C., Fujishima A. An approach to the photocatalytic mechanism in the TiO₂-nanomaterials microorganism interface for the control of infectious processes//Applied Catalysis B: Environmental, 2020, Vol. 270, P. 118853.

157. Banerjee S., Dionysiou D.D., Pillai S.C. Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis//Applied Catalysis B: Environmental, 2015, Vols. 176-177, P. 396-428.

158. Пармон В. Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии: гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы. Сборник научных трудов / Под ред. К. И. Замараева, В. Н. Пармона. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7–17. ISBN: 5-02-029207-9.

159. Zhu X., Liu L., Dong Z., Du X., Hu N., An Y. Confining Fe₂O₃ in Silicalite-1 for effective catalytic activity in bias-assisted photo-Fenton system for nitrobenzene degradation//Journal of Cleaner Production, 2023, Vol. 383, P. 135525.

160. Ghanashyam Krishna M., Vinjanampati M., Dhar Purkayastha D. Metal oxide thin films and nanostructures for self-cleaning applications: current status and future prospects//The European Physical Journal Applied Physics, 2013, Vol. 62, No. 3, P. 30001.

161. Yao Y., Ohko Y., Sekiguchi Y., Fujishima A., Kubota Y. Self-sterilization using silicone catheters coated with Ag and TiO₂ nanocomposite thin film//Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2008, Vol. 85B, No. 2, P. 453-460.

162. Shen D., Lan T., Zhang H., Li W., Xiong P., Li Y., Wei M. Cube-like anatase TiO₂ mesocrystals as effective electron-transporting materials toward high-performance perovskite solar cells//Journal of Colloid and Interface Science, 2023, Vol. 635, P. 535-542.

163. Wieszczycka K., Staszak K., Woźniak-Budych M.J., Litowczenko J., Maciejewska B.M., Jurga S. Surface functionalization – The way for advanced applications of smart materials//Coordination Chemistry Reviews, 2021, Vol. 436, P. 213846.

164. White J.M., Szanyi J., Henderson M.A. The Photon-Driven Hydrophilicity of Titania: A Model Study Using TiO₂ (110) and Adsorbed Trimethyl Acetate//The Journal of Physical Chemistry B, 2003, Vol. 107, No. 34, P. 9029-9033.

165. Mezheny S., Maksymovych P., Thompson T.L., Diwald O., Stahl D., Walck S.D., Yates J.T. STM studies of defect production on the TiO₂ (110)-(1×1) and TiO₂ (110)-(1×2) surfaces induced by UV irradiation//Chemical Physics Letters, 2003, Vol. 369, No. 1-2, P. 152-158.

166. Miyauchi M., Nakajima A., Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T. Photoinduced Surface Reactions on TiO₂ and SrTiO₃ Films: Photocatalytic Oxidation and Photoinduced Hydrophilicity//Chemistry of Materials, 2000, Vol. 12, No. 1, P. 3-5.

167. Miyauchi M., Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K. Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films//Chemistry of Materials, 2002, Vol. 14, No. 6, P. 2812-2816.

168. Takeuchi M., Sakamoto K., Martra G., Coluccia S., Anpo M. Mechanism of Photoinduced Superhydrophilicity on the TiO₂ Photocatalyst Surface//The Journal of Physical Chemistry B, 2005, Vol. 109, No. 32, P. 15422-15428.

169. Sun R.-D., Nakajima A., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K. Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO₂ Thin Films//The Journal of Physical Chemistry B, 2001, Vol. 105, No. 10, P. 1984-1990.

170. Emeline A.V., Rudakova A.V., Oparicheva U.G. Effects of various factors on superhydrophilicity and optical parameters of titania nanofilms, 4th Int. Conf. Semiconductor Photochemistry: Book of Abstracts on the 4th Int. Conf. SP4. – SP4. (Prague, Czech Republic, June 23–27 2013). Prague, 2013, pp. KL6. 44.

171. Liu B., Wen L., Zhao X. The surface change of TiO₂ film induced by UV illumination and the effects on UV–vis transmission spectra//Applied Surface Science, 2008, Vol. 255, No. 5, P. 2752-2758.

172. Barkov N.K., Ostrovskaia R.U. [Effect of carbidine on conditioned defense reflexes]//Biulleten' Eksperimental'noi Biologii i Meditsiny, 1975, Vol. 79, No. 4, P. 61-64.

173. Yan X., Abe R., Ohno T., Toyofuku M., Ohtani B. Action spectrum analyses of photoinduced superhydrophilicity of titania thin films on glass plates//Thin Solid Films, 2008, Vol. 516, No. 17, P. 5872-5876.

174. Heazell M.A. Proceedings: Is ATP an inhibitory neurotransmitter in the rat stomach//British Journal of Pharmacology, 1975, Vol. 55, Proceedings, No. 2, P. 285P-286P.

175. Emeline A.V., Ryabchuk V., Serpone N. Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions//Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, Vol. 133, No. 1-2, P. 89-97.

176. Fujishima A., Zhang X., Tryk D. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena//Surface Science Reports, 2008, Vol. 63, No. 12, P. 515-582.

177. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis//Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, Vol. 1, No. 1, P. 1-21.

178. Ohtani B. Preparing Articles on Photocatalysis—Beyond the Illusions, Misconceptions, and Speculation//Chemistry Letters, 2008, Vol. 37, No. 3, P. 216-229.

179. Nikazara M., Gholivand K., Mahanpoor K. Using TiO₂ supported on Clinoptilolite as a catalyst for photocatalytic degradation of azo dye Disperse yellow 23 in water//Kinetics and Catalysis, 2007, Vol. 48, No. 2, P. 214-220.

180. Konstantinova E.A., Gayvoronskiy V.Ya., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. Study of spin centers in nanocrystalline titanium dioxide with a high degree of photocatalytic activity//Semiconductors, 2010, Vol. 44, No. 8, P. 1059-1063.

181. Styliadi M. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions//Applied Catalysis B: Environmental, 2003, Vol. 40, No. 4, P. 271-286.

182. Akter S., Islam Md.S., Kabir Md.H., Shaikh Md.A.A., Gafur Md.A. UV/TiO₂ photodegradation of metronidazole, ciprofloxacin and sulfamethoxazole in aqueous solution:

An optimization and kinetic study//Arabian Journal of Chemistry, 2022, Vol. 15, No. 7, P. 103900.

183. Islam A., Sugihara H., Hara K., Singh L.P., Katoh R., Yanagida M., Takahashi Y., Murata S., Arakawa H., Fujihashi G. Dye Sensitization of Nanocrystalline Titanium Dioxide with Square Planar Platinum(II) Diimine Dithiolate Complexes//Inorganic Chemistry, 2001, Vol. 40, No. 21, P. 5371-5380.

184. Xiao X., Han Y., Liu C., Li Y., Sun G., Wang X. Visible-light-activated TiO₂ photocatalysis regionally modified by SiO₂ for lignin depolymerization//Materials Today Energy, 2022, Vol. 30, P. 101190.

185. Luna M., Delgado J.J., Romero I., Montini T., Almoraima Gil M.L., Martínez-López J., Fornasiero P., Mosquera M.J. Photocatalytic TiO₂ nanosheets-SiO₂ coatings on concrete and limestone: An enhancement of de-polluting and self-cleaning properties by nanoparticle design//Construction and Building Materials, 2022, Vol. 338, P. 127349.

186. Khannyra S., Luna M., Gil M.L.A., Addou M., Mosquera M.J. Self-cleaning durability assessment of TiO₂/SiO₂ photocatalysts coated concrete: Effect of indoor and outdoor conditions on the photocatalytic activity//Building and Environment, 2022, Vol. 211, P. 108743.

187. Li P., Zhang X., Wang J., Xu B., Zhang X., Fan G., Zhou L., Liu X., Zhang K., Jiang W. Binary CuO/TiO₂ nanocomposites as high-performance catalysts for tandem hydrogenation of nitroaromatics//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, Vol. 629, P. 127383.

188. Liang C., Li C., Zhu Y., Du X., Zeng Y., Zhou Y., Zhao J., Li S., Liu X., Yu Q., Zhai Y. Light-driven photothermal catalysis for degradation of toluene on CuO/TiO₂ Composite: Dominating photocatalysis and auxiliary thermalcatalysis//Applied Surface Science, 2022, Vol. 601, P. 154144.

189. Upadhyay G.K., Rajput J.K., Pathak T.K., Kumar V., Purohit L.P. Synthesis of ZnO:TiO₂ nanocomposites for photocatalyst application in visible light//Vacuum, 2019, Vol. 160, P. 154-163.

190. Ismail A.A., Al-Hajji L., Azad I.S., Al-Yaqoot A., Habibi N., Alseidi M., Ahmed Sh. Self-cleaning application of mesoporous ZnO, TiO₂ and Fe₂O₃ films with the accommodation of silver nanoparticles for antibacterial activity//Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023, Vol. 142, P. 104627.

191. Rupa A.V., Divakar D., Sivakumar T. Titania and Noble Metals Deposited Titania Catalysts in the Photodegradation of Tartazine//Catalysis Letters, 2009, Vol. 132, No. 1-2, P. 259-267.

192. Li J., Jin Z., Zhang Y., Liu D., Ma A., Sun Y., Li X., Cai Q., Gui J. Ag-induced anatase-rutile TiO_{2-x} heterojunction facilitating the photogenerated carrier separation in visible-light irradiation//Journal of Alloys and Compounds, 2022, Vol. 909, P. 164815.

193. Shan R., Lu L., Gu J., Zhang Y., Yuan H., Chen Y., Luo B. Photocatalytic degradation of methyl orange by Ag/TiO₂/biochar composite catalysts in aqueous solutions//Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, Vol. 114, P. 105088.

194. Balarabe B.Y., Maity P. Visible light-driven complete photocatalytic oxidation of organic dye by plasmonic Au-TiO₂ nanocatalyst under batch and continuous flow condition//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, Vol. 655, P. 130247.
195. Zhang L., Qi H., Zhao Y., Zhong L., Zhang Y., Wang Y., Xue J., Li Y. Au nanoparticle modified three-dimensional network PVA/RGO/TiO₂ composite for enhancing visible light photocatalytic performance//Applied Surface Science, 2019, Vol. 498, P. 143855.
196. Park J., Lam S.S., Park Y.-K., Kim B.-J., An K.-H., Jung S.-C. Fabrication of Ni/TiO₂ visible light responsive photocatalyst for decomposition of oxytetracycline//Environmental Research, 2023, Vol. 216, P. 114657.
197. Liu S., Zou Q., Ma Y., Chi D., Chen R., Fang H., Hu W., Zhang K., Chen L.-F. Metal-organic frameworks derived TiO₂/carbon nitride heterojunction photocatalyst with efficient catalytic performance under visible light//Inorganica Chimica Acta, 2022, Vol. 536, P. 120918.
198. Yu, D.-G., & An, J. H. Preparation and characterization of titanium dioxide core and polymer shell hybrid composite particles prepared by two-step dispersion polymerization // Polymer, 2004, Vol. 45(14). P. 4761–4768.
199. Soler-Illia G.J. de A.A., Louis A., Sanchez C. Synthesis and Characterization of Mesostructured Titania-Based Materials through Evaporation-Induced Self-Assembly//Chemistry of Materials, 2002, Vol. 14, No. 2, P. 750-759.
200. Akamatsu N., Nakajima H., Ono M., Miura Y. Increase in acetyl CoA synthetase activity after phenobarbital treatment//Biochemical Pharmacology, 1975, Vol. 24, No. 18, P. 1725-1727.
201. Valour A., Higueta M.A.U., Guillonneau G., Crespo-Monteiro N., Jamon D., Hochedel M., Michalon J.-Y., Reynaud S., Vocanson F., Jiménez C., Langlet M., Donnet C., Jourlin Y. Optical, electrical and mechanical properties of TiN thin film obtained from a TiO₂ sol-gel coating and rapid thermal nitridation//Surface and Coatings Technology, 2021, Vol. 413, P. 127089.
202. Manso M., Ogueta S., García P., Pérez-Rigueiro J., Jiménez C., Martínez-Duart J.M., Langlet M. Mechanical and in vitro testing of aerosol-gel deposited titania coatings for biocompatible applications//Biomaterials, 2002, Vol. 23, No. 2, P. 349-356.
203. Langlet M., Sow I., Briche S., Messaoud M., Chaix-Pluchery O., Dherbey-Roussel F., Chaudouët P., Stambouli V. Elaboration of an Ag/TiO₂ platform for DNA detection by surface enhanced Raman spectroscopy//Surface Science, 2011, Vol. 605, No. 23-24, P. 2067-2072.
204. Horiuchi T., Miura H., Uchida S. Highly-Efficient Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. //ChemInform, 2004, Vol. 35, No. 15.
205. Fateh R., Ismail A.A., Dillert R., Bahnemann D.W. Highly Active Crystalline Mesoporous TiO₂ Films Coated onto Polycarbonate Substrates for Self-Cleaning Applications//The Journal of Physical Chemistry C, 2011, Vol. 115, No. 21, P. 10405-10411.

206. Kuznetsov A.I., Kameneva O., Rozes L., Sanchez C., Bityurin N., Kanaev A. Extinction of photo-induced Ti^{3+} centres in titanium oxide gels and gel-based oxo-PHEMA hybrids//Chemical Physics Letters, 2006, Vol. 429, No. 4-6, P. 523-527.

207. Matsuura Y., Miura S., Naito H., Inoue H., Matsukawa K. Nanostructured polysilane–titania hybrids and their application to porous titania thin films//Journal of Organometallic Chemistry, 2003, Vol. 685, No. 1-2, P. 230-234.

208. Wiley B.J., Chen Y., McLellan J.M., Xiong Y., Li Z.-Y., Ginger D., Xia Y. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanobars and Nanorice//Nano Letters, 2007, Vol. 7, No. 4, P. 1032-1036.

209. Помогайло, А.Д. Наночастицы металлов в полимерах // Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. – М.: Химия, – 2000. – 672 с.

210. Помогайло, А.Д. Металлосодержащие нанокompозиты с контролируемой молекулярной архитектурой / Помогайло А.Д. // Рос. хим. ж. – 2002. – Т. XLXI – № 5. – С. 64.

211. Ribot F., Banse F., Sanchez C., Lahcini M., Jousseume B. Hybrid organic-inorganic copolymers based on oxo-hydroxo organotin nanobuilding blocks//Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997, Vol. 8, No. 1-3, P. 529-533.

212. Amghouz Z., García-Granda S., García J.R., Clearfield A., Valiente R. Organic–Inorganic Hybrids Assembled from Lanthanide and 1,4-Phenylenebis(phosphonate)//Crystal Growth & Design, 2011, Vol. 11, No. 12, P. 5289-5297.

213. Li X., Lau K.H.A., Kim D.H., Knoll W. High-Density Arrays of Titania Nanoparticles Using Monolayer Micellar Films of Diblock Copolymers as Templates//Langmuir, 2005, Vol. 21, No. 11, P. 5212-5217.

214. Begam T., Tomar R.S., Nagpal A.K., Singhal R. Synthesis of poly(acrylamide-co-methyl methacrylate-co-vinyl amine-co-acrylic acid) hydrogels by Hoffman degradation and their interactions with acetaminophen//Journal of Applied Polymer Science, 2004, Vol. 94, No. 1, P. 40-52.

215. Soler-Illia G.J. de A.A., Louis A., Sanchez C. Synthesis and Characterization of Mesostructured Titania-Based Materials through Evaporation-Induced Self-Assembly//Chemistry of Materials, 2002, Vol. 14, No. 2, P. 750-759.

216. Xiang J., Yan X.H., Xiao Y., Mao Y.L., Wei S.H. Structures and growth modes of $(TiO)_n$ ($n \leq 9$) clusters//Chemical Physics Letters, 2004, Vol. 387, No. 1-3, P. 66-69.

217. Soler-Illia G.J. de A.A., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J. Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures//Chemical Reviews, 2002, Vol. 102, Chemical Strategies To Design Textured Materials, No. 11, P. 4093-4138.

218. Bartl M.H., Boettcher S.W., Frindell K.L., Stucky G.D. 3-D Molecular Assembly of Function in Titania-Based Composite Material Systems//Accounts of Chemical Research, 2005, Vol. 38, No. 4, P. 263-271.

219. Schnitzler D.C., Meruvia M.S., Hümmelgen I.A., Zarbin A.J.G. Preparation and Characterization of Novel Hybrid Materials Formed from (Ti,Sn)O₂ Nanoparticles and Polyaniline//Chemistry of Materials, 2003, Vol. 15, No. 24, P. 4658-4665.

220. Babonneau F., Doeuff S., Leautic A., Sanchez C., Cartier C., Verdaguer M. XANES and EXAFS study of titanium alkoxides//Inorganic Chemistry, 1988, Vol. 27, No. 18, P. 3166-3172.

221. Barringer E.A., Bowen H.K. High-purity, monodisperse TiO₂ powders by hydrolysis of titanium tetraethoxide. Synthesis and physical properties//Langmuir, 1985, Vol. 1, No. 4, P. 414-420.

222. Livage J., Henry M., Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides//Progress in Solid State Chemistry, 1988, Vol. 18, No. 4, P. 259-341.

223. Pope E.J.A., Mackenzie J.D. Sol-gel processing of silica//Journal of Non-Crystalline Solids, 1986, Vol. 87, No. 1-2, P. 185-198.

224. Salomatina E.V., Loginova A.S., Ignatov S.K., Knyazev A.V., Spirina I.V., Smirnova L.A. Structure and Catalytic Activity of Poly(Titanium Oxide) Doped by Gold Nanoparticles in Organic Polymeric Matrix//Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2016, Vol. 26, No. 6, P. 1280-1291.

225. Ryabkova O.A., Salomatina E.V., Knyazev A.V., Smirnova L.A. Synthesis of the Materials with a Switchable Wettability Based on Photosensitive Terpolymers Containing Poly(Titanium Oxide)//Inorganic Materials: Applied Research, 2019, Vol. 10, No. 2, P. 431-437.

226. Ryabkova O.A., Salomatina E.V., Smirnova L.A. Reversible Wettability Effect of the Organic-(≡TiO)_n-Inorganic Terpolymers Surface//Key Engineering Materials, 2019, Vol. 816, P. 266-270.

227. Le N.T., Konstantinova E.A., Kokorin A.I., Kodom T., Alonso-Vante N. Recharge processes of paramagnetic centers during illumination in nitrogen-doped nanocrystalline titanium dioxide//Chemical Physics Letters, 2015, Vol. 635, P. 241-244.

228. Ramesh T., Nayak B., Amirbahman A., Tripp C.P., Mukhopadhyay S. Application of ultraviolet light assisted titanium dioxide photocatalysis for food safety: A review//Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2016, Vol. 38, P. 105-115.

229. Jesline A., John N.P., Narayanan P.M., Vani C., Murugan S. Antimicrobial activity of zinc and titanium dioxide nanoparticles against biofilm-producing methicillin-resistant Staphylococcus aureus//Applied Nanoscience, 2015, Vol. 5, No. 2, P. 157-162.

230. Ryabkova O.A., Salomatina E.V., Kovylin R.S., Baten`Kin M.A., Smirnova L.A. Influence of the nature of the fluorinated monomer in the composition of organic-inorganic terpolymers containing nanostructured poly(titanium oxide) on the properties of their surface//Plasticheskie massy, 2022, No. 7-8, P. 23-26.

231. Ryabkova O., Redina L., Salomatina E., Smirnova L. Hydrophobized poly(titanium oxide) containing polymeric surfaces with UV-induced reversible wettability and self-cleaning properties//Surfaces and Interfaces, 2020, Vol. 18, P. 100452.

232. Ryabkova O.A., Shirokova M., 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, Vol. 899, P. 110-118.

233. 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, Vol. 15, P. 100525.