

УДК 544.723+536.5

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ НА ТЕРМИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ

Б.М. Горелов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина, bgorel@ukr.net*

Методами термодесорбционной масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии исследована термическая деструкция ненасыщенной полиэфирной смолы и ее композиций с наночастицами диоксидов титана и кремния в интервале температур 25–800°C. Определены состав продуктов деструкции, стадии разложения и влияние наполнения наночастицами на деструкцию смолы. Проанализировано влияние наполнения на состав и выход продуктов разложения, а также на механизмы термодеструкции.

ВВЕДЕНИЕ

Полиэфирная смола является одним из наиболее часто используемых полимеров в качестве матрицы композитных материалов. Это связано с достаточной устойчивостью полимера к действию агрессивных сред, хорошими электрическими и механическими характеристиками [1–3]. Термическое разложение смолы происходит в температурном интервале, где разлагается большинство полимеров с хорошими эксплуатационными характеристиками [4]. При деструкции выделяется ряд токсических продуктов, ограничивающих области применения композитных материалов на основе полиэфирной смолы. Одним из таких продуктов является стирол, который используют для создания поперечных связей полиэфирных цепей, и выделение которого при невысоких температурах является неприемлемым.

Состав продуктов терморазложения с доступом кислорода ненасыщенной полиэфирной смолы достаточно изучен. Термоокислительные реакции выше 300°C приводят к образованию таких продуктов деструкции как вода, углекислый газ, ацетон, фталевый ангидрид, уксусный альдегид, формальдегид, перекись водорода, метиленовые группы. На состав продуктов деструкции влияет α - и β -Н перенос, в результате которого возможно образование олигомеров с олефином и карбоксильной группой [5, 6]. При этом окислительные реакции могут протекать в твердом полимере при невысоких температурах до начала раз-

ложения [7]. Выделение стирола, его смесей с продуктами деструкции поперечных связей и других ароматических соединений проявляется при $T \geq 330^\circ\text{C}$ и характерно для разложения полимера с доступом и без доступа кислорода [6–9]. С другой стороны, термодеструкция смолы в вакууме и без доступа кислорода изучена слабо. Полный состав продуктов деструкции и температуры их выделения практически не выяснены.

Изучение термодеструкции смолы и ее композитов методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии показали, что в зависимости от атмосферы разложение протекает в 2–4 стадии [8–12]. При наличии термоокислительной реакции деструкция, как правило, протекает в три стадии. На первой стадии при $\sim 200^\circ\text{C}$ выделяется фталевый ангидрид (стадия может не проявляться), на второй – при $\sim 350^\circ\text{C}$ выделяются стирол и его смеси с фрагментами цепей, а выше 500°C разлагается полимерный остаток. Механизм деструкции связывают с деполимеризацией и окислительными реакциями, а в случае отсутствия кислорода – с деполимеризацией и разложением полиэфирных цепей [5, 6], либо с разложением, инициированным случайными разрывами этих цепей [13]. Наполнение смолы наночастицами не влияет на механизм деструкции, но изменяет скорость разложения и термическую стабильность [14].

Термостабильность полиэфирной смолы повышают введением неорганических [1, 6] или органических добавок [15–19], которые

ужесточают поперечное связывание полиэфирных цепей, а также наполнителей, связывающих полимерные цепи с поверхностными центрами [1,18–20]. Стабилизация полимерной структуры ведет к повышению температуры максимального выделения продуктов деструкции (T_m) и усилению термостойкости полимера. Термостабильность можно усилить, используя наноразмерные частицы наполнителей с высокой реакционной способностью поверхности [20–22]. Так, наполнение полиэфирной смолы наночастицами SiO_2 и TiO_2 с удельной поверхностью ~ 400 и $40 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно приводит к значительному повышению T_m (для композита с кремнеземом – на 40°C) [23, 24].

Следует отметить, что хотя способы повышения термостойкости полимеров известны [25], влияние изменения структуры ненасыщенной полиэфирной смолы при наполнении наночастицами с разной реакционной способностью поверхности, энергии связи наполнителей с полимерными цепями на атомный состав, количество и T_m десорбции продуктов термодеструкции исследованы недостаточно. В данной работе изучено влияние нанонаполнителей с разной реакционной способностью поверхности на атомный состав и температуры T_m продуктов термической деструкции полиэфирной смолы в вакууме. Для варьирования энергии связи атомов полимерных цепей и поверхностных центров наполнителя использованы термостойкие частицы диоксида титана и кремния. При этом частицы SiO_2 с химически более активной поверхностью могут менять полимерную структуру, образуя прочную химическую связь с макромолекулами. Исследования выполнены методами термопрограммируемой десорбционной масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованы полимерные композитные материалы на основе ненасыщенной полиэфирной смолы Crystic 2-446 PA (Англия). В качестве наполнителей были использованы нанокремнезем А-300 с дисперсностью частиц 5–20 нм, средним размером ~ 10 нм и удельной поверхностью $S \sim 280 \text{ м}^2/\text{г}$ и частицы диоксида титана (рутил) со средним размером частиц 20 нм и величиной $S \sim 45 \text{ м}^2/\text{г}$. Концентрация наполнителя в композитах составляла 1,5 масс.%. Композиты получены из раствора полиэфирной смолы, смешанного

с наполнителем до однородной консистенции. Полученные композиции конденсировались при комнатной температуре на протяжении 48 ч.

Состав летучих продуктов деструкции определяли методом программируемой термодесорбции с масс-спектрометрической регистрацией продуктов. Для масс-спектрометрического анализа образцы смолы и композитов массой примерно 1 мг помещали в кварцево-молибденовую трубку, вакуумированную до давления 10^{-1} Па и вмонтированную в нагреватель с программируемым изменением температуры в интервале $25\text{--}900^\circ\text{C}$. Скорость изменения температуры не превышала $8^\circ\text{C}/\text{мин}$. Из трубки фрагменты разложения образцов через высоковакуумный кран и кварцевую трубку длиной 20 см, температура которой была не менее 150°C , поступали во входную систему однополюсного масс-анализатора MX 7304A с областью измеряемых масс 1–400 Да и чувствительностью 10^{-8} г. Точность измерения температуры составляла $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Измерения выполнены в условиях, когда положение и форма пиков десорбции не зависят от температуры интерфейса и массы образца. Такие условия эксперимента исключали неоднородное распределение температуры в образце и образование вторичных продуктов за счет взаимодействия фрагментов разложения полимерных цепей.

Спектры диффузного отражения (FTIR) зарегистрированы с помощью спектрофотометра Thermo Nicolet NEXUS FT-IR в интервале $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Масс-спектры продуктов терморазложения полиэфирной смолы и ее композиций с наночастицами диоксида кремния и титана при температуре, соответствующей максимальной интенсивности линий, приведены на рис. 1. Масс-спектр продуктов деструкции полиэфирной смолы содержит восемь интервалов m/z интенсивного выделения фрагментов (рис. 1а). В интервале $15 \leq m/z \leq 18$ десорбируют продукты CH_3 (15) и H_2O (18). Интенсивные линии в диапазоне $26 \leq m/z \leq 33$ связаны с продуктами CHCH_2 (27), CO (28), COH (29), H_2CO (30), HOCH_2 (31) и OOH (33). Фрагменты полимерных цепей CCHCH_2 (39), CH_2COH (43), COO (44), COOH (45) и CCHCCH (50), HCCHCCH (51), COOCH (57), COOCH_2 (58) проявляются в интервалах m/z 39–46 и 50–58.

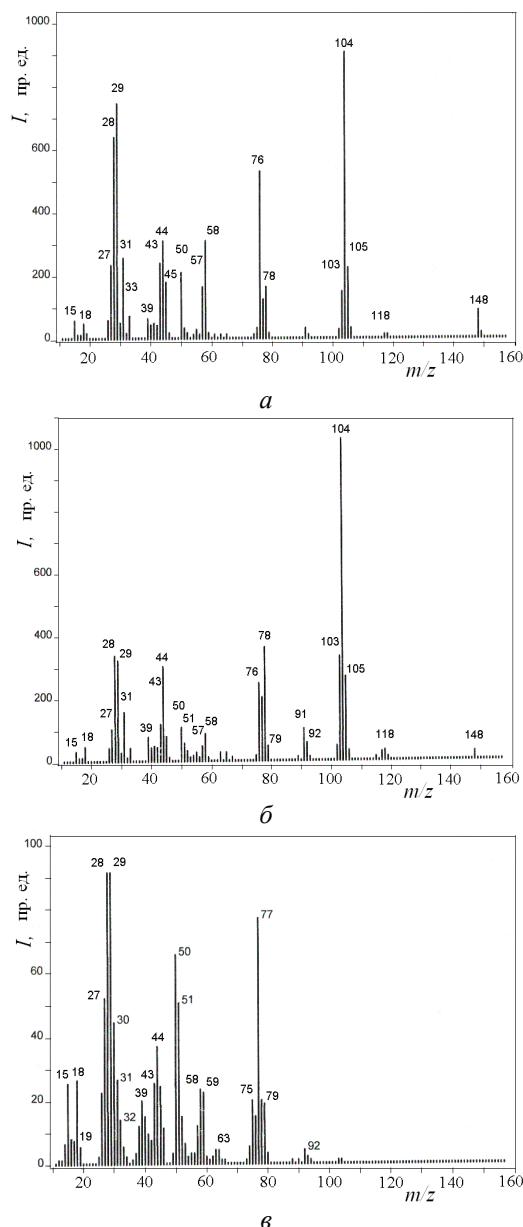


Рис. 1. Масс-спектры продуктов термодеструкции полиэфирной смолы (а) и ее композиций с диоксидами титана (б) и кремния (в) при $\sim 288^\circ\text{C}$

В области $m/z > 75$ выделяются продукты разрушения поперечных связей – стирола и его смеси с фрагментами полиэфирных цепей (рис. 2). Стирол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ разлагается на продукты C_6H_4 (76), C_6H_5 (77), C_6H_6 (78) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ (91), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (92), $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$ (103), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ (104) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$ (105). Смеси стирола состоят из фрагментов $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2+\text{CH}_2$ (117) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2+\text{CH}_2$ (118), а наиболее тяжелые продукты термодеструкции макромолекул включают стирол и элементы полимерной цепи $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2+\text{COO}$ (148), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2+\text{COOH}$ (149) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2+\text{COOCH}_3$ (163).

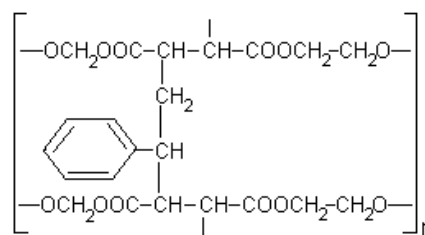


Рис. 2. Структурная формула элементарного звена полиэфирной смолы

Следует отметить, что при термодеструкции в вакууме выделяется ряд продуктов, которые проявляются при разложении с доступом кислорода: вода, углекислый газ и формальдегид. Кроме того, массы фрагментов с m/z 44, 58 и 148 совпадают с массами уксусного альдегида CH_3CHO , ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ и фталевого ангидрида $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$, образующихся в термоокислительных реакциях [5, 6]. Однако отсутствие кислорода в течение деструкции делает реакции с образованием таких продуктов маловероятными.

Продукты деструкции, кроме молекул воды, являются структурными элементами макромолекул полиэфирной смолы (рис. 2). В масс-спектре проявляются фрагменты разложения полимерной цепи, сложного эфира, поперечных связей и смеси стирола с фрагментами полимерной цепи. Наибольшим фрагментом полиэфирной цепи является COOCH_2 . Поэтому деструкция смолы обусловлена деполимеризацией и разложением полиэфирной цепи. Наличие фрагментов с $m/z > 104$, состоящих из стирола и элементов полимерной цепи, свидетельствует о прочности поперечных связей. Можно предположить, что разрыв, инициирующий деструкцию макромолекулы, возникает в полимерной цепи. Кроме того, появление фрагментов, содержащих нестехиометрический атом водорода, таких как CH_3 , продукты с концевыми группами OH и некоторых фрагментов с $m/z > 104$, указывает на интенсивный перенос водорода в изогнутых звеньях $\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}$ (рис. 2) и ассоциацию водорода с фрагментами. Причем перенос водорода проявляется при невысоких температурах.

Наполнение полиэфирной смолы наночастицами диоксида титана слабо влияет на массовый состав и выделение продуктов термодеструкции полимера. Появляются слабые линии с $m/z \sim 63$ (OCH_2OON), 65 (HOCH_2OON), 89 (OCH_2OOCCH) и 115 ($\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$),

что указывает на ослабление деструкции в полиэфирных цепях. Незначительно растет интенсивность линий с m/z 78, 103 и 104, тогда как I остальных линий масс-спектра падает. При этом уменьшение интенсивности различно, так как выход фрагментов полиэфирных цепей снизился в большей степени, чем выделение фрагментов, содержащих стирол (рис. 1б).

Наполнение полиэфирной смолы наночастицами кремнезема приводит к резкому снижению интенсивности выделения фрагментов полиэфирных цепей с $m/z \leq 79$ и практически подавляет деструкцию с выделением фрагментов с $m/z > 104$, которые включают в свой состав стирол. Отметим резкое уменьшение интенсивности линии с m/z 77. Наполнение смолы наночастицами SiO_2 изменяет структуру полимера, что ведет к ослаблению термодеструкции макромолекул и подавлению эмиссии стирола и его смесей (рис. 1в). Подавление выхода стирола, связывающего полимерные цепи, свидетельствует об изменении механизма деструкции.

Отметим, что продукты деструкции с m/z 148 и 149 можно связать с фрагментами полиэфирных цепей $\text{OCH}_2\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_2$ и $\text{HOCH}_2\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_2$, в состав которых не входит бензольное кольцо. Однако подавление выхода продуктов с m/z 148 и 149 в композитах с частицами SiO_2 подтверждает наличие бензольного кольца в их составе.

При терморазрушении макромолекул полиэфирной смолы продукты деструкции выделяются во всем исследованном интервале температур, но наиболее интенсивное выделение происходит в диапазоне 200–360°C (рис. 3).

Деструкция ненаполненной смолы характеризуется максимальным выделением стирола с температурой $T_m \sim 310^\circ\text{C}$. Кроме того, слабая полоса десорбции стирола проявляется в интервале температур 50–100°C (рис. 3а).

Отношения масс основных продуктов деструкции к массе стирола составляют 1 (104) : 0,49 (76) : 0,49 (29) : 0,36 (18) : 0,32 (44) : 0,21 (31) : 0,19 (77) : 0,18 (103) : 0,18 (58) : 0,12 (50) : 0,11 (148) : 0,11 (92) : 0,08 (15) : 0,07 (30). Выделение фрагментов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$, C_6H_4 , COH , H_2O и CO_2 с температурами $T_m \sim 310, 286, 280, 85$ и 303°C имеют наибольшие интенсивности, и их процентное содержание составляет $\sim 28, 13, 13, 9$ и 8% соответственно.

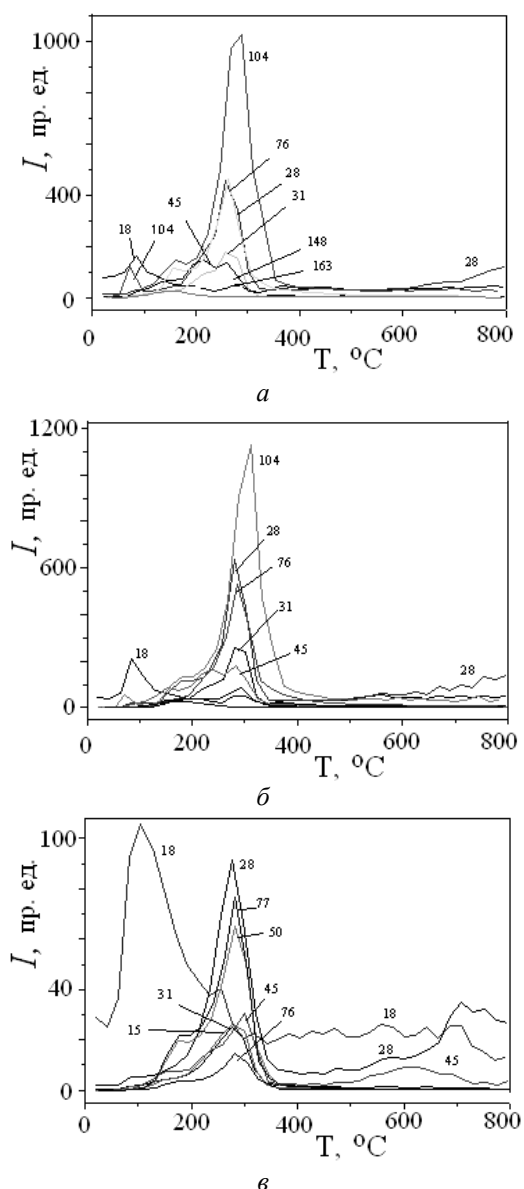


Рис. 3. Температурные зависимости десорбции основных продуктов деструкции полиэфирной смолы (а), ее композиций с диоксидами титана (б) и кремния (в)

Деструкцию композита смолы с наночастицами TiO_2 характеризует понижение температуры максимума десорбции фрагментов макромолекул на $\sim 22^\circ\text{C}$. При этом T_m десорбции воды, которая не является элементом полимерной цепи, не меняется. Выделение стирола из композита имеет максимальную интенсивность, причем выход стирола и фрагмента C_6H_6 из композита примерно на 1% превышает их выделение из ненаполненной смолы (рис. 3б). Отношения масс основных продуктов деструкции к массе стирола следующие 1 (104) : 0,38 (76) : 0,35 (29) : 0,34 (18) :

0,23 (44):0,21 (103):0,18 (77):0,17 (31):0,14 (58):0,10 (92):0,10 (148):0,10 (50):0,06 (15):0,05 (30). Наиболее интенсивно выделяются фрагменты $C_6H_5CHCH_2$, C_6H_4 , COH , H_2O и CO_2 с температурами $T_m \sim 289, 264, 258, 85$ и $281^\circ C$, содержание которых соответственно составляет $\sim 29, 11, 10, 10$ и 7% .

Таким образом, наполнение смолы наночастицами диоксида титана понижает температуру максимума десорбции продуктов деструкции на $\sim 22^\circ C$, кроме T_m воды. Падение T_m сопровождается понижением выхода продуктов деструкции, исключая выделения стирола и бензола, которые вырастают на $\sim 1\%$.

Наполнение полиэфирной смолы наночастицами SiO_2 существенно изменяет состав продуктов деструкции макромолекул. Резко падают масса и число выделенных летучих фрагментов. Выделения продуктов деструкции с $m/z > 104$ практически не наблюдается (рис. 3в). Наиболее интенсивно выделяется вода, причем T_m десорбции воды вырастает на $20^\circ C$. Для фрагмента C_6H_5 T_m падает на $23^\circ C$, тогда как T_m остальных продуктов деструкции понижается на $2^\circ C$. Масса выделенного стирола упала в ~ 680 раз по сравнению с его массой, выделенной смолой и композитом с TiO_2 . Отношения масс выделенных продуктов к массе воды составляют $1 (18):0,37 (29):0,26 (77):0,24 (50):0,23 (44):0,17 (31):0,13 (30):0,12 (15):0,07 (92):0,053 (76):0,006 (104)$. Основными продуктами деструкции композита являются H_2O , CO , COH , CC_2H_2C , CO_2 и CH_2OH с температурами $T_m \sim 105, 278, 283, 301, 281$ и $278^\circ C$, содержание которых не превышает соответственно $37; 13; 9; 8,4; 8,4$ и 6% .

Таким образом, наполнение полиэфирной смолы наночастицами кремнезема ведет к резкому уменьшению числа и массы продуктов деструкции, слабому смещению (на $\sim 2^\circ C$) температуры T_m летучих фрагментов, исключая T_m выхода фрагмента C_6H_5 , которая упала на $23^\circ C$, и T_m десорбции воды, которая возросла на $20^\circ C$.

Следует отметить, что в композите с частицами SiO_2 спектры десорбции продуктов CO , COH и CO_2 , $COOH$ характеризуются проявлением высокотемпературной полосы деструкции при температурах $650\text{--}800^\circ C$ с $T_m \sim 710^\circ C$ для фрагментов с $m/z 28, 29$ (рис. 4а) и $450\text{--}750^\circ C$ с $T_m \sim 620^\circ C$ для фрагментов с $m/z 44, 45$ (рис. 4б), которая не наблюдается в спектрах продуктов деструкции исходной смолы и ее композита с частицами TiO_2 .

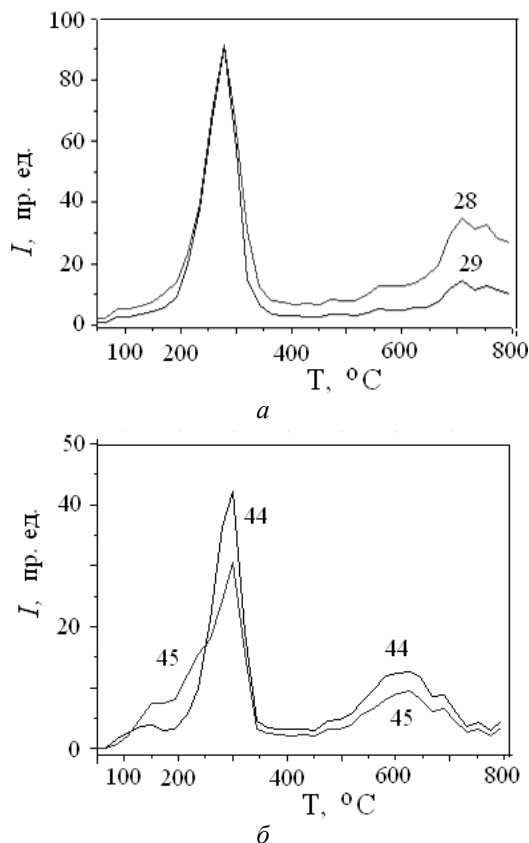


Рис. 4. Температурные зависимости десорбции фрагментов с $m/z 28, 29$ (а) и $m/z 44, 45$ (б) из смолы, наполненной частицами SiO_2

Такая деструкция происходит при температурах дегидроксилирования поверхности наночастиц SiO_2 , когда $T > 500^\circ C$ и гидроксильные группы мигрируют по поверхности частиц [26]. Проявление высокотемпературной деструкции можно связать с разрывом химических связей атомов макромолекул с подвижными поверхностными центрами и разложением открепленных фрагментов цепей [27].

Особенностью термической деструкции смолы, наполненной частицами TiO_2 , является рост интенсивности деструкции фрагментов при невысоких температурах (до $T \leq 240^\circ C$) (рис. 5).

Такое поведение деструкции указывает на рост числа оборванных цепей, которые разрушаются при невысоких температурах [4]. Так, рост выхода стирола и фрагментов бензольного кольца C_6H_4 и C_6H_5 при $T \leq 240^\circ C$ (рис. 5 б–г) обусловлен повышением числа разрывов поперечных связей $C_6H_5CHCH_2$ с полиэфирными цепями при наполнении смолы наночастицами TiO_2 и облегчением деструкции стирола и его составляющих.

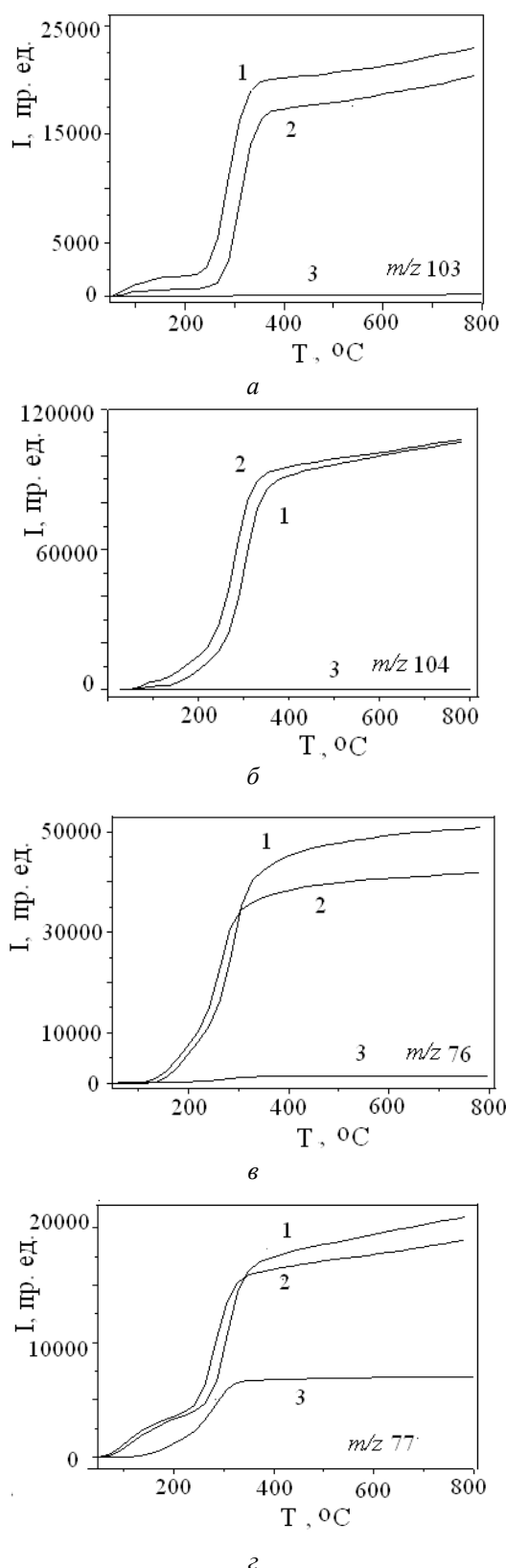


Рис. 5. Температурные зависимости выхода продуктов деструкции с m/z 103 (а), 104 (б), 76 (в) и 77 (г) исходной смолы (1) и наполненной частицами TiO_2 (2) и SiO_2 (3)

С другой стороны, наполнение смолы кремнеземом резко снижает интенсивность деструкции при $T \leq 250^\circ C$. Поэтому в композитах с частицами SiO_2 число оборванных связей в макромолекулах ниже, чем в ненаполненной смоле.

Количество стадий деструкции можно определить по поведению кажущейся энергии активации продуктов деструкции. Температурная кинетика выхода продуктов деструкции хорошо описывается суммой вида

$$I(T)/I_0 = \sum_i \exp(-\Delta/kT), \quad (1)$$

где I_0 – общее количество выделенного продукта деструкции, k – постоянная Больцмана, T – температура в К и i – число стадий деструкции с постоянными значениями Δ . Кинетика десорбции продуктов с $m/z \leq 76$ и 104 характеризуется двумя температурными интервалами с постоянной величиной Δ . На первой стадии в области температур $T < 300^\circ C$, где разлагается большая часть массы полимера, $0,29 \leq \Delta \leq 0,65$ эВ. На второй стадии, когда $T > 320^\circ C$, в интервале $320-380^\circ C$ завершается деструкция макромолекул, а диапазоне $T > 380^\circ C$ разлагается полимерный остаток и проявляется высокотемпературная полоса десорбции фрагментов с m/z 28, 29 и 44, 45, величина Δ составляет 0,012–0,09 эВ.

Наполнение смолы частицами TiO_2 ведет к понижению энергии Δ обеих стадий деструкции фрагментов. Наполнение частицами SiO_2 , наряду с понижением энергии активации деструкции ряда фрагментов, повышает энергию деструкции других продуктов. Так, растет Δ деструкции фрагментов с m/z 31, 44 и 104 в области $T \leq 300^\circ C$ и фрагментов с m/z 28, 29, 31, 44 и 45 при $T > 320^\circ C$.

Кинетику десорбции продуктов с $m/z \geq 77$ характеризуют, как правило, четыре стадии деструкции с постоянными значениями Δ . Две низкотемпературные стадии деструкции, которые отчетливо видны на кривых десорбции фрагментов с m/z 103, 104 и 77 (рис. 5 а, б, г), проявляются при $T < 250-280^\circ C$. Отметим, что кинетика выхода фрагмента с m/z 104 из смолы характеризуется тремя стадиями. Кинетику выделения фрагментов с m/z 77 и 103 при деструкции смолы в диапазоне $T < 95^\circ C$ характеризуют значения Δ , соответственно 1,32 и 2,25 эВ, а в интервале $95 < T < 240^\circ C$ значения Δ составляют 0,13 и 0,063 эВ. Наполнение

смолы частицами TiO_2 и SiO_2 понижает энергию активации десорбции фрагментов с $m/z \geq 76$ на всех стадиях деструкции.

Понижение Δ с ростом температуры связывается с уменьшением размера колеблющегося фрагмента макромолекулы. Скачкообразные уменьшения Δ связаны с понижением размера колеблющихся фрагментов при переходе на следующую стадию деструкции в процессе термического разложения макромолекул. Понижение энергии Δ при наполнении смолы обусловлено ограничением колебаний фрагментов и их размера из-за наполнения смолы наночастицами. Однако в смоле, наполненной нанокремнеземом, где Δ как растет, так и понижается, увеличение и уменьшение размера колеблющихся фрагментов, может указывать на неоднородную деформацию полимерной структуры, которая может возникнуть из-за связывания полимерных цепей с поверхностными центрами частиц.

Таким образом, по поведению кажущейся энергии активации в смоле и ее композитах с наночастицами TiO_2 и SiO_2 можно выделить четыре стадии деструкции, связанные с резкими изменениями конформации и энергии Δ фрагментов деструкции. Изменения Δ происходят в интервалах температур 75–95, 230–245 и 280–340°C. Низкотемпературные стадии деструкции, когда $T < 245^\circ\text{C}$, проявляются у тяжелых фрагментов, которые состоят из стирола и его смесей с элементами полиэфирных цепей. Разложение с образованием более легких фрагментов при $T < 245^\circ\text{C}$ характеризуется одной стадией. Две стадии деструкции в области $T \geq 230^\circ\text{C}$ охватывают разрушение основной массы полимера в отрезке 230–340°C и в области $T \geq 340^\circ\text{C}$ деструкцию оставшихся полимерных цепей в интервале 340–370°C и полимерного остатка при $T > 370^\circ\text{C}$.

Наполнение смолы частицами SiO_2 наиболее уменьшает выход продуктов деструкции стирола. Так, выход фрагментов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$, которые отличаются массой водорода, падает, соответственно, в ~680 и 480 раз. При этом имеют место немонотонные зависимости выхода продуктов деструкции от содержания водорода. Изменение числа атомов водорода в продукте обусловлено переносом атомов, поэтому влияние переходов на деструкцию стирола можно оценить по поведению интенсивности выхода фрагментов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ (рис. 6).

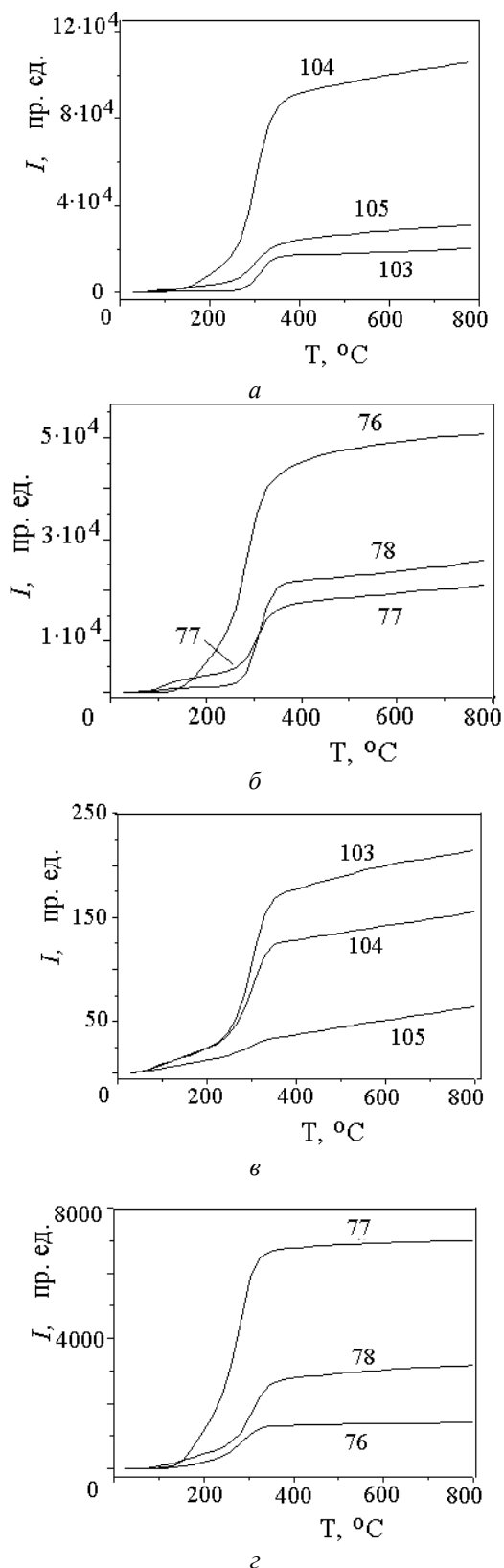


Рис. 6. Температурная кинетика выхода продуктов разложения стирола с m/z 103–105 и 76–78 в исходной смоле и смоле, наполненной частицами TiO_2 (а, б) и SiO_2 (в, г)

Существенно, что в смоле и ее композите с частицами TiO_2 поведение деструкции макромолекул с выделением $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_n$ ($n = 1, 2, 3$) и фрагментов C_6H_n ($n = 4, 5, 6$) одинаково: превалирует разрушение с образованием $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ и C_6H_4 (рис. 6а, б). Переход водорода, как с увеличением, так и с уменьшением массы $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$, ослабляет деструкцию макромолекулы с образованием $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$. При этом увеличение массы фрагмента C_6H_4 при ассоциации с одним и двумя атомами водорода усиливает связь кольца с группой CH (рис. 2) и ослабляет деструкцию стирола с образованием фрагментов C_6H_5 и C_6H_6 (рис. 6б). Следовательно, изменение структуры полимерных цепей и появление оборванных связей в макромолекулах при наполнении не влияют на тепловое разрушение связей стирола с полимерными цепями и внутри молекулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ между бензольным кольцом и атомной группой CHCH_2 .

В композите смолы с кремнеземом закрепление $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ на поверхности частиц SiO_2 , наряду с изменением конформации макромолекул, по-видимому, меняет зарядовое состояние или распределение плотности заряда на $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$, поскольку, кроме ослабления интенсивности деструкции стирола и его смесей, изменяется характер разрушения стирола. Так, превалирует деструкция с образованием фрагментов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}$ и C_6H_5 . Ассоциация $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}$ с одним или двумя атомами водорода ослабляет деструкцию с выходом продуктов $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$ (рис. 6в), а изменения массы продукта C_6H_5 при переходах водорода ослабляют выход фрагментов C_6H_4 и C_6H_6 (рис. 6г).

Таким образом, в исходной и наполненной смолах деструкция стирола зависит от переходов водорода (с ассоциацией или диссоциацией H), распределения зарядовой плотности на $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ и на бензольном кольце и электростатического взаимодействия атомов стирола и макромолекул полимера. Перенос водорода может инициировать в макромолекуле как локальную нестабильность, которая релаксирует с разрывом связей, так и релаксацию нестабильности с усилением связей. При этом переходы водорода могут инициировать разрушение полимерной структуры.

Следует отметить, что при наполнении смолы частицами SiO_2 подавляется выход

смесей стирола с фрагментами полиэфирных цепей и уменьшается интенсивность деструкции при невысоких температурах, которая указывает на снижение количества оборванных связей в макромолекулах. Такое поведение деструкции свидетельствует о закреплении молекул стирола и полиэфирных цепей на активных поверхностных центрах частиц SiO_2 .

Реакционная способность поверхности наночастиц TiO_2 и SiO_2 и ее влияние на деструкцию смолы определяются числом активных центров на поверхности частиц, которые могут проявляться в ИК-спектрах наполнителей. В ИК-спектре нанокремнезема узкая линия 3748 см^{-1} связана со свободными OH -группами, локализованными на поверхности частиц SiO_2 , а полоса поглощения $3750\text{--}2550 \text{ см}^{-1}$ в спектрах обоих наполнителей указывает наличие связанных OH -групп и воды на их поверхности. В спектрах обоих наполнителей имеется полоса 1630 см^{-1} , связанная с деформационными колебаниями в Ti-OH и Si-OH -группах. В спектре нанокремнезема полосы $2345\text{--}2140 \text{ см}^{-1}$ с минимумом 2255 см^{-1} и $1970, 1867 \text{ см}^{-1}$, обусловлены валентными колебаниями связей Si-H и обертонами колебаний остова [28], тогда как полоса 1697 см^{-1} может указывать на наличие связанных групп C=O на поверхности частиц SiO_2 (рис. 7).

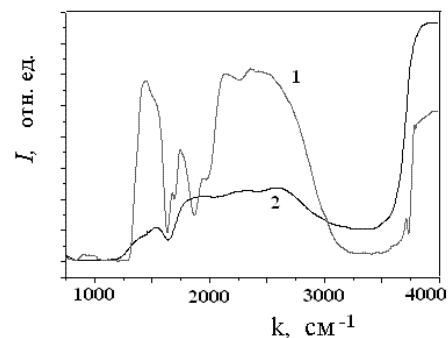


Рис. 7. Спектры диффузного отражения наночастиц диоксидов кремния (1) и титана (2)

Таким образом, поверхность частиц SiO_2 отличается наличием свободных OH -групп, связей Si-H и карбоксильных групп C=O на поверхности кремнезема, тогда как поверхность частиц TiO_2 практически инертна. При конденсации смолы наполненной частицами SiO_2 взаимодействие атомов полиэфирных цепей и стирола с OH и Si-H группами позволяет образование связей CO , COH и COO , COOH ,

деструкция которых проявляется при $T > 500^\circ\text{C}$ (рис. 4).

Наполнение смолы частицами TiO_2 практически не меняет спектр смолы, тогда как введение частиц SiO_2 ведет к резкому падению интенсивности ИК-полос поглощения всех атомных групп (рис. 8).

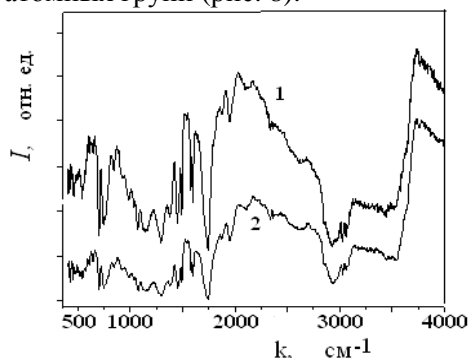


Рис. 8. Спектры диффузного отражения полиэфирной смолы (1) и ее композита с частицами SiO_2 (2)

Падение интенсивности колебаний разных связей в макромолекуле неодинаково. Так, интенсивность полосы 2930 см^{-1} , связанной с ассиметричными колебаниями CH_2 , падает в $\sim 1,4$ раза, интенсивность полосы 1744 см^{-1} , связанной с колебаниями $\text{C}=\text{O}$, понижается в $\sim 2,3$ раза. Неодинаково меняется интенсивность колебаний атомных групп бензольного кольца. Интенсивности скелетных полос колебаний 1601 и 1494 см^{-1} падают в $\sim 2,6$ раза, а полосы 1454 см^{-1} – в ~ 2 раза. Интенсивность полос ~ 1295 и $\sim 1039\text{ см}^{-1}$, которые относятся к деформационным колебаниям CH -групп кольца, падает соответственно в $\sim 2,4$ и 2 раза. Наиболее понижается интенсивность полос, обусловленных внеплоскостными колебаниями кольца, 748 и 697 см^{-1} в $\sim 2,7$ раза и полосы 540 см^{-1} – в ~ 5 раз. Последнее можно объяснить тем, что закрепление бензольного кольца на поверхностных центрах наиболее ослабляет амплитуду внеплоскостных колебаний кольца.

Падение интенсивности полос поглощения обусловлено уменьшением амплитуды колебаний всех атомных групп макромолекул из-за понижения поляризуемости атомных связей. Ослабление поляризуемости можно связать с появлением в матрице заряженных центров или диполей, взаимодействие с которыми уменьшает амплитуду колебаний атомных групп. Введенными диполями могут быть фрагменты C_6H_4 , C_6H_5 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$, связан-

ные с поверхностными центрами частиц SiO_2 . Дипольный момент молекулы стирола небольшой ($\sim 0,13$ Д [29]), однако закрепление фрагментов, искажая распределение зарядовой плотности стирола, может способствовать увеличению дипольного момента молекулы. Наличие заряженных центров и диполей в матрице композита с нанокремнеземом подтверждает повышение T_m десорбции воды, которое обусловлено образованием связанной на таких диполях или центрах воды с более высокой температурой десорбции.

Наполнение полиэфирной смолы наночастицами оксида титана приводит к уменьшению T_m продуктов деструкции и слабому повышению термостойкости, что проявляется в уменьшении массы выделенных летучих фрагментов. При этом слабо растет количество выделенного стирола и его фрагментов C_6H_6 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$. Наполнение увеличивает количество оборванных полимерных связей, понижает кажущуюся энергию активации десорбции. Однако прочные связи между атомами полимерных цепей и поверхностных центров наночастиц TiO_2 не образуются.

Снижение температуры T_m продуктов деструкции композитов с частицами TiO_2 можно связать с разрывами полимерных цепей на более мелкие цепочки и увеличением числа оборванных связей при введении частиц. При этом уменьшается число поперечных связей и растет количество молекул стирола, не связанных с полиэфирными цепями. Последнее приводит к росту выделения стирола в области невысоких температур, по сравнению с его выходом при разложении ненаполненной смолы. Число поперечных связей уменьшается с одновременным слабым упрочнением связей в цепочках сложных эфиров и ослаблением деструкции цепей. При этом доминирует механизм термодеструкции, связанный с деполимеризацией и разложением полиэфирных цепей,

Ослабление деструкции можно связать с взаимодействием атомов макромолекул с адсорбированными диполями OH и H_2O на поверхности частиц TiO_2 . Однако закрепление фрагментов макромолекул не коррелирует с поведением деструкции стирола. Более вероятной причиной ослабления деструкции является блокирование переноса водорода из-за роста числа оборванных связей и уменьшение числа разложений, инициирующих деструкцию макромолекул.

Наполнение смолы наночастицами кремнезема слабо (на $\sim 2^\circ\text{C}$) понижает T_m десорбции продуктов деструкции, хотя термостойкость полимера существенно растет, так как значительно падает масса выделенных продуктов деструкции полиэфирных цепей и их число. Уменьшается выделение стирола и его фрагментов, подавляется выделение смесей стирола с фрагментами полиэфирных цепей. При этом понижаются поляризация атомных связей в макромолекуле и амплитуды колебаний всех атомных групп макромолекул. Полимерные цепи и стирол связываются с поверхностными центрами, что проявляется в появлении высокотемпературной полосы деструкции фрагментов CO, COH, CO₂ и COOH. Кроме того, введение частиц SiO₂ создает области неоднородной деформации в полимере, появление которых отражается в росте кажущейся энергии активации десорбции некоторых фрагментов.

Ослабление терморазрушения макромолекул можно связать с закреплением стирола и полиэфирных цепей на поверхностных центрах частиц SiO₂, ослаблением переноса атомов водорода по –CH–CH– фрагментам цепей и уменьшением амплитуд колебаний связей. Закрепление стирола и полиэфирных цепей на поверхностных центрах приводит к тому, что стирол не обеспечивает поперечные связи полиэфирных цепей. Последнее объясняет отсутствие выделения смесей стирола с фрагментами полиэфирных цепей. Закрепление стирола или бензольного кольца также существенно понижает деструкцию C₆H₅CHCH₂ и его фрагментов. Кроме того, закрепление стирола и стабилизация полиэфирных цепей на поверхностных центрах разрушают поперечные связи цепей и структуру цепей, что препятствует переносу атомов водорода по поперечным связям и полимерной цепи и, как следствие, понижает число разрывов связей, которые инициируют разложение макромолекул. Уменьшение амплитуд колебаний атомов также дает вклад в ослабление выделения всех фрагментов деструкции макромолекул.

Следует отметить, что изменение полимерной структуры при наполнении смолы нанокремнеземом из-за закрепления стирола и полимерных цепей на поверхности частиц изменяет механизм деструкции. Деструкция связана с разложением полиэфирных цепей и стирола.

ВЫВОДЫ

Деструкция ненасыщенной полиэфирной смолы в вакууме характеризуется выделением широкого спектра фрагментов макромолекул в диапазоне $15 \leq m/z \leq 149$ при температурах 30–780°C. Деструкция протекает в четыре стадии, две из которых проявляются при невысоких температурах менее 245°C. Механизм деструкции обусловлен деполимеризацией и разложением полиэфирных цепей.

При наполнении смолы наночастицами диоксида титана со слабой реакционной способностью поверхности массовый спектр фрагментов деструкции не изменяется, хотя ослабевает терморазложение композита и возрастает термостойкость полимера. Механизм деструкции не изменяется. Понижение массы выделенных продуктов деструкции обусловлено преимущественно ослаблением переноса атомов водорода и уменьшением числа разрывов, инициирующих разложение цепи из-за увеличения числа оборванных связей в макромолекулах.

Наполнение смолы наночастицами диоксида кремния с высокой реакционной способностью поверхности слабо влияет на T_m продуктов десорбции, однако повышает термостойкость, значительно ослабляя деструкцию макромолекул – уменьшаются выход и число фрагментов деструкции. Ослабление деструкции связано с тремя факторами: закреплением стирола и полимерных цепей на поверхностных центрах частиц кремнезема, уменьшением числа разрывов связей, инициирующих разложение макромолекул, из-за блокирования переноса атомов водорода по цепям и поперечным связям, а также уменьшением поляризуемости и амплитуды колебаний атомов всех связей в макромолекуле. Механизм деструкции обусловлен разложением полимерных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hanemann T., Szabó D.V.* Polymer nanoparticle composites: From synthesis to modern application // *Materials*. – 2010. – V. 3, N 6. – P. 3468–3517.
2. *Camargo P.K.C., Satyanarayana K.G., Wypych F.* Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities // *Mater. Res.* – 2009. – V. 12, N 1. – P. 1–39.

3. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – Москва-Ленинград: Химия, 1964. – 784 с.
4. Pielchowski K., Njuguna J. Thermal Degradation of Polymeric Materials. – Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005. – 306 p.
5. Kicko-Walczak E. Flame retarded halogenated polyester resins: Thermal decomposition study // J. Polym. Eng. – 2003. – V. 23, N 3. – P. 149–154.
6. Kicko-Walczak E. Studies on the mechanism of thermal decomposition of unsaturated polyester resins with reduced flammability // Polym. Polym. Compos. – 2004. – V. 12, N 2. – P. 127–134.
7. Evans S.J., Haines P.J., Skinner G.A. The effect blue glycol, aromatic acid partial structure units of structure on the thermal degradation of polyester resins // Thermochim. Acta. – 1996. – V. 278, N 1–2. – P. 77–90.
8. Anderson D.A., Freeman E.S. The kinetics of the thermal degradation of the synthetic styrened polyesters // J. Appl. Polym. Sci. – 1959. – V. 1, N 2. – P. 192–199.
9. Bansal R.J., Mital J., Singh P. Thermal stability and degradation studies of polyester resins // J. Appl. Polym. Sci. – 1989. – V. 37, N 7. – P. 1901–1908.
10. Kicko-Walczak E. Kinetics of thermal decomposition of unsaturated polyester resins with reduced flammability // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – V. 88, N 13. – P. 2851–2857.
11. Evans S.J., Haines P.J., Skinner G.A. The thermal degradation of polyester resins. II. The effects of cure and of fillers on degradation // Thermochim. Acta. – 1997. – V. 291, N 1–2. – P. 43–49.
12. Arii T., Ichihara S., Nakagova H., Fujii N. A kinetic study of the thermal decomposition of polyester by controlled rate thermogravimetry // Thermochim. Acta. – 1998. – V. 319, N 1–2. – P. 139–149.
13. Wang Ch.-Y.F. Polymer degradation mechanism. Reselection through derivatization for quantitative pyrolysis gas chromatography. Analyses // Anal. Chem. – 1998. – V. 70, N 17. – P. 3642–3648.
14. Chrissafis K., Autoniatis G., Paraskevopoulos K.M. et al. Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties and thermal degradation mechanism of in situ prepared poly(caprolactone) nanocomposites // Compos. Sci. Technol. – 2007. – V. 67, N 10. – P. 2165–2174.
15. Shih Y.-F., Jeng R.-J. Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of unsaturated polyester-based composites and IPNS by conventional and modulated thermogravimetric analysis // Polym. Degrad. Stab. – 2006. – V. 91, N 4. – P. 823–831.
16. Saetiauw K., Atong D., Sricharoenchaikul V., Ahtong D. Thermal decomposition and kinetic study of different types of glass fiber/unsaturated polyester pipe waste // Mater. Sci. Forum. – 2010. – V. 654–656. – P. 2652–2655.
17. Monfredi L.B., Rodrigues E.S., Vladyka-Przybylak M., Vazques A. Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polymer, modified acrylic resins and their compositions with natural fibres // Polym. Degrad. Stab. – 2006. – V. 91, N 2. – P. 255–261.
18. Kumar M.N.S., Yaakob Z., Sidaramaiah Poly(styrene-co-butyl acrylate) latex-reinforced polyester non woven fabric composites. Thermal and morphological studies // J. Appl. Polym. Sci. – 2009. – V. 114, N 1. – P. 467–474.
19. Avella M., Bontoli F., Canillo V. et al. Poly(ϵ -caprolactone) based composites: influence of compatibilization on properties of poly(ϵ -caprolactone)-silica nanocomposites // Compos. Sci. Technol. – 2006. – V. 66, N 7–8. – P. 886–896.
20. Caseri W.R. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties // Mater. Sci. Technol. – 2006. – V. 22, N 7. – P. 807–817.
21. Garcia M., Van Vliet G., Jain S. et al. Polypropylene/SiO₂ nanocomposites with improved mechanical properties // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2004. – V. 6, N 2. – P. 169–175.
22. Azo O., Eguizabal J.I., Nazabal J. The influence of surface modification on the structure and properties of a nanosilica filled thermoplastic elastomer // Compos. Sci. Technol. – 2007. – V. 67, N 13. – P. 2854–2863.

23. Gornicka B., Prociow E. Polyester and poly-esterimide compounds with nanofillers for impregnation of electrical motors // Acta Phys. Pol. A. – 2009. – V. 115, N 4. – P. 842–845.
24. Gornicka B., Sieradzka R. Barriers properties of impregnation varnishes with nanosilica // J. Phys. Conf. Ser. – 2009. – V. 146. – doi: 10.1088/1742-6596/146/1/012016
25. Grassie N., Scott G. Polymer degradation and stabilization. – Cambridge: Cambridge University Press, 1988. – 222 p.
26. Zhuravlev L.T. Surface characterization of amorphous silica– review of works from the formed USSR // Colloids Surf. A. – 1993. – V. 74, N 1. – P. 71–90.
27. Горелов Б.М., Мищенко В.Н., Гирченко А.Г. Деструкция карбамидо-формальдегидной смолы, наполненной кремнеземными материалами // Поверхность. – 2009. – № 1(16). – С. 136–146.
28. Chukin G.D., Malevich V.G. Infrared spectra of silica // J. Appl. Spectrosc. – 1977. – V. 26, N 2. – P. 223–229.
29. Нейланд О.Я. Органическая химия. – Москва: Высшая школа, 1990. – 751 с.

Поступила 22.03.2011, принята 13.04.2011

Вплив оксидних нанонаповнювачів на термічну деструкцію ненасиченої поліефірної смоли

Б.М. Горелов

*Институт хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна, bgorel@ukr.net*

Методами термодесорбційної мас-спектрометрії та ІЧ-спектроскопії досліджена термічна деструкція ненасиченої поліефірної смоли та її композиції з наночастинками діоксидів титану та кремнію в інтервалі температур 25-800°C. Визначені склад продуктів деструкції, стадії розкладу та вплив наповнення наночастинками на деструкцію смоли. Проаналізовано вплив наповнення на склад та виділення продуктів деструкції, а також механізми термодеструкції.

Effect of Oxide Fillers on Thermal Destruction of Unsaturated Polyester Resin

B.M. Gorelov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, bgorel@ukr.net*

Effect of fillers on the thermal destruction of unsaturated polyester resin and its compositions with nanoparticles of titania and silica within the temperature interval of 25-800°C has been investigated by the temperature programmed desorption technique with mass-spectrometric registration of destruction products and IR-spectroscopy. Composition of destruction products, decomposition stages, and filling effect with nanoparticles on the resin destruction were determined. The filling effect on the composition and the amount of destruction products as well as the thermal decomposition mechanism were analyzed.