

УДК 678.686:678.01.537.63

Теплофізичні властивості та особливості термодеструкції наноккомпозитів з поліепоксиду, оксиду металу та поліаніліну, отверднених у сталих фізичних полях

В.О. Віленський¹, Ю.В. Бардадим¹, Т.В. Дмитрієва¹, С.В. Рябов¹, В.І. Бортницький¹, В.В. Давиденко², Ю.В. Маслак¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Центр колективного користування науковими приладами для теплофізичних досліджень та аналізу НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Методами ДСК, ТГА-ДТГ аналізу та мас-спектрометрії досліджені наноккомпозити складу ЕП-3%(CdO) та ЕП-3%(CdO + ПАН), отверднені за нормальних умов та у постійному магнітному або постійному електричному полях. Показано, що ці чинники впливають на сегментальну рухливість міжвузлових фрагментів зшитого полімеру та на стрибок питомої теплоємності процесу розкльвання. Аналітична обробка ДСК-термограм показала, що введення у склад епоксидної матриці 3 % об. ПАН і CdO сприяє зменшенню питомої теплоємності ЕП у дослідженому температурному інтервалі та відповідно зумовлює зростання температури скльвання. Ці дані корелюють зі змінами енергій активації процесу розкльвання ЕП залежно від складу наноккомпозитів та умов їх тверднення.

Ключові слова: оксид кадмію, епоксиполімер, зовнішні фізичні поля, поліанілін, енергія активації.

Вступ.

Використання методів термогравіметрії (ТГА-ДТГ) і диференційної скануючої калориметрії (ДСК) поширене для характеристики властивостей полімерів і композитів у широкому температурному інтервалі [1–4]. Важливість цих досліджень полягає в тому, що в температурному інтервалі 200–500 К більшість полімерів проходить через певні фізичні стани (склоподібний → високоеластичний → в'язкотекучий/розтоп), а за температур 500–1000 К настає стадія термодеградації полімерної фази і поступова її руйнація. Таке комплексне дослідження полімерів і наноккомпозитів дає змогу визначити, по-перше, область їх практичного застосування, а, по-друге, визначити закономірності та температурну область їх утилізації. На нашу думку, цей напрям досліджень наноккомпозитів актуальний, тим більше, як показав аналіз літературних джерел, подібних досліджень наноккомпозитів складу терморектопласт – оксид металу незначна кількість [4, 5].

Попередніми дослідженнями [6] термомеханічних характеристик наноккомпозитів цього складу було встановлено, що особливості їх тверднення позначаються на релаксаційних і механічних властивостях, що, вірогідно, зумовлено збурюючим впливом фізичних полів на перебіг реакції поліпрієднання при формуванні

топологічної структури поліепоксиду на основі дигліцидилового етеру дифенілол-пропану (ДГЕДФП) за наявності молекул CdO або CdO + поліанілін (ПАН) [7].

Метою цієї роботи було дослідження змін у процесах розкльвання та визначення їх енергії активації залежно від складу та умов тверднення наноккомпозитів, а також визначення впливу вищевказаних чинників на особливості термостійкості та термодеструкції цих наноккомпозитів.

Експериментальна частина.

Зразки наноккомпозитів епоксиполімеру (ЕП) формували на основі епоксидної смоли ДГЕДФП ГОСТ 10577-84 (РФ) та отверджувача – триетилентетраміну (ТЕТА) фірми «Fluka». Для наповнення ЕП використовували CdO фірми «Merck Chemicals». Оцінку гранулометричного складу CdO виконували методом лазерної гранулометрії на приладі «Zetasizer HS 1000» фірми Malvern, (UK). Порошки досліджували у 0,2 %-вому водному розчині гексаметафосфату натрію; час диспергування CdO на ультразвуковому диспергаторі (УЗД-250) становив 15 хв; середній розмір частинок CdO становить 190 нм.

Наповнювач ПАН синтезували за методикою роботи

[8], дисперсні частинки ПАН перед введенням у нанокомпозит розтирали в ацетонової суспензії, сушили у вакуумній шафі. Розміри частинок ПАН $\langle d \rangle = 0,9$ мкм, $(\gamma)_{\text{СКП}} = \pm 4 \%$, визначали на оптичному мікроскопі Granum R40 з мікрометричною насадкою і збільшенням $\times 750$. Електропровідність пресованих зразків ПАН становить 10^{-3} См/см.

Суміщення епоксидної смоли (ЕС) з наповнювачами виконували за розробленою в [9] методикою, коли для покращення змочування поверхні наповнювача та запобігання процесів седиментації наповнювач обробляли 3 %-вим розчином ЕС в ацетоні при перемішуванні на магнітній мішалці протягом 1 год., після чого додавали розраховану кількість смоли і суміш перемішували ще протягом 60 хв. Далі до суміші додавали стехіометричну до ЕП кількість ТЕТА, композит перемішували ще 30 хв.; видаляли повітря вакуумуванням композиту протягом 30 хв. і виливали його на тефлонові пластини. Зразки отвердівали за нормальних умов протягом 24 год. за температури 293–297 К і за умов дії постійного магнітного поля (ПМП) $H=2 \cdot 10^5$ А/м, або постійного електричного поля (ПЕП) $E=1,5 \cdot 10^4$ В/м за тих же умов. Створені композиції піддавали стабілізації за температури 333 ± 2 К впродовж 24 год., після чого зразки вважали готовими до досліджень. Вибір для досліджень зразків складу ЕП+3%CdO або ЕП+3%(CdO-ПАН) визначався тим, що, як показано у [9], надмолекулярна структура подібних до них нанокомпозитів перебуває у перехідному стані, при якому відбувається перехід диспергованого наповнювача через поріг перколяції з утворенням кластера. Зразки, синтезовані за нормальних умов позначаються індексом н.у.; синтезовані у ПМП або у ПЕП позначаються (пмп) або (пеп) відповідно.

Зразки досліджували методами ДСК і ТГА-ДТГ на складових установках Universal V4.7A TA Instruments Q2000 (DSC), маса зразка 10–20 мг і TGA Q50 V20.10, маса зразка 2,5–7,0 мг, швидкість нагрівання зразків 20 К/хв., атмосфера середовища N_2 .

Мас-спектрометричні дослідження виконували на приладі MX-1321, що забезпечує визначення складу компонентів газових сумішей у діапазоні молекулярних мас 1–4000. Вивчення складу летких продуктів термодеструкції виконували з залученням піролізної комірки [10], підключеної до аналізатора мас-спектрометра, із запрограмованою зміною температури. Нагрівання зразків відбувалося за фіксованої швидкості 6 град/хв. Для зменшення інерційності досліджуваних систем піроліз проводили у тонкостінних ампулах при постійному відкачуванні летких продуктів. Наважка зразків становила $5 \cdot 10^{-8}$ кг. Інтенсивність виділення летких продуктів зразками визначали у відносних питомих одиницях.

Результати досліджень та їх обговорення.

Дослідження питомої теплоємності нанокомпозитів,

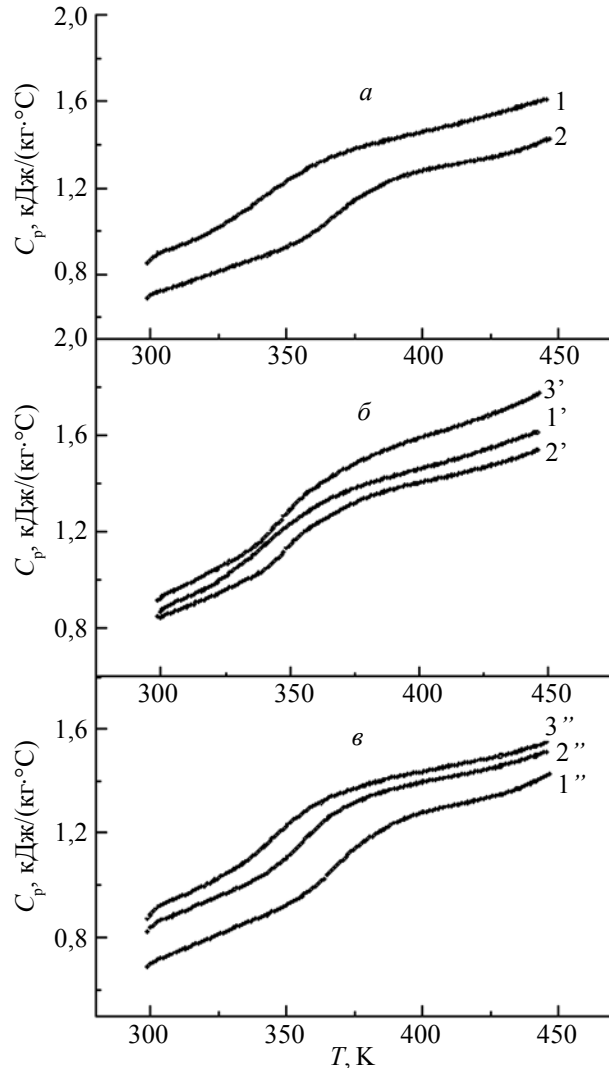


Рис. 1. Температурна залежність теплоємності композитів від складу та умов їх тверднення: *a* – EP-3%CdO (1); EP-3%(CdO+ПАН) (2); *б* – EP-3%CdO_{н.у.} (1'); EP-3%CdO_{ПЕП} (2'); EP-3%CdO_{ПМП} (3'); *в* – EP-3%(CdO+ПАН)_{н.у.} (1''); EP-3%(CdO+ПАН)_{ПЕП} (2''); EP-3%(CdO+ПАН)_{ПМП} (3'')

які відрізняються складом та умовами їх отверднення, показали (рис. 1), що ці чинники впливають не тільки на загальну питому теплоємність (C_p) полімерного матеріалу (рис. 1*a*), а й на сегментальну рухливість (T_c) міжвузлових фрагментів ланцюгів зшитого термопласту (рис. 1*б, в*). Дійсно, з порівняння термограм зразків EP-3%(CdO)_{н.у.} та EP-3%(CdO+ПАН)_{н.у.} (рис. 1*a*) видно, що заміна дисперсного CdO в епоксидній матриці відповідною кількістю суміші CdO і ПАН сприяє зменшенню C_p і одночасно зростанню T_c нанокомпозиту, що пояснюється зростанням щільності пакування макроланцюгів ЕП.

Аналітичне обчислення термограм, результати якого наведено у табл. 1, показує, що такі характеристики

Таблиця 1. Вплив складу і умов тверднення наноккомпозитів на їхні теплофізичні характеристики та енергію активації процесу розкльвання

Зразки	Теплофізичні характеристики наноккомпозитів						
	склоподібний стан		високоеластичний стан		характеристики інтервалів		
	$T_{Cп}$, К	$C_{pп}$, кДж/(кг·К)	$T_{Cк}$, К	$C_{pк}$, кДж/(кг·К)	ΔT	ΔC_p	ΔE_a , кДж·моль ⁻¹
ЕП-3%(CdO) _{н.у.}	319	0,974	363	1,325	44	0,35	7,2
ЕП-3%(CdO) _{ПЕП}	338	1,024	358	1,211	20	0,187	10,0
	358	1,211	379	1,334	19	0,123	
ЕП-3%(CdO) _{ПМП}	335	1,125	357	1,356	18	0,231	8,9
	357	1,356	372	1,458	15	0,102	
ЕП-3%(CdO+ПАН) _{н.у.}	352	0,92	397	1,266	45	0,346	8,8
ЕП-3(CdO+ПАН) _{ПЕП}	340	1,027	376	1,319	36	0,292	8,6
ЕП-3(CdO+ПАН) _{ПМП}	331	1,06	366	1,334	35	0,274	7,5

релаксаційних переходів, як інтервал розкльвання (ΔT_c) і стрибок теплоємності (ΔC_p) при розкльванні зразків ЕП-3%(CdO) та ЕП-3% (CdO + ПАН) залишаються практично незмінними і це вказує на постійну кількість кінетичних сегментів, що беруть участь у релаксаційному процесі. Передбачалося, що зміна теплофізичних характеристик полімерної матриці ЕП внаслідок її взаємодії з макромолекулами ПАН буде позначатися на властивостях наноккомпозитів, сформованих у сталих ПЕП і ПМП. Ці очікування підтверджуються порівняльними даними рис. 1б, в і табл. 1. Слід звернути увагу на те, що під впливом фізичних полів гетерогенність наноккомпозиту ЕП-3%(CdO) зростає, що проявляється двома температурами скльвання. З рис. 1 і табл. 1 видно, що, на відміну від зразка ЕП-3%(CdO), процес розкльвання наноккомпозиту ЕП-3%(CdO + ПАН) описується гладкою кривою, що свідчить про відсутність гетерогенності його складу. Отже, термодинамічна несумісність ЕП і наповнювача CdO в певній мірі нівелюється особливостями формування наноккомпозиту ЕП-3%(CdO)_{н.у.} (внаслідок особливостей взаємодії органічної складової ЕП і диполів будови Cd²⁺O²⁻ з ПЕП або ПМП). Введенням ПАН у склад сполуки ЕП-3%(CdO), що формується в постійному фізичному полі ($I_{фп}$), як свідчать результати табл. 1 (C_p і ΔT), відтворюються фази ЕП і ПАН + CdO наноккомпозиту складу ЕП-3% (CdO + ПАН)_{фп}. Аналіз значень (табл. 1) початку та кінця T_c і відповідних величин C_p наноккомпозиту, що обговорюється, а також величин ΔT і ΔC_p , показує, що не всі міжвузлові сегменти ЕП взаємодіють з фізичними полями. В цьому зв'язку актуальним було оцінити зміни енергії активації (ΔE_a) процесу розкльвання в досліджуваних зразках. Релаксаційна природа процесу розкльвання дала можливість залучити до обчислення ΔE_a рівняння Ареніуса [11]:

$$t = A' \exp[\Delta H_2 / (RT)], \quad (1)$$

де: $A' = (1/A) \exp(-\Delta S_2/R)$; A – константа; ΔS – ентропія; R – універсальна газова константа.

Відповідно до роботи [11], при обчисленнях

рівняння (1) замість τ_{i,T_i} можна використовувати значення поточної теплоємності $C_{p_i|T_i}$ і виконувати заміну $\Delta H_2 \rightarrow \Delta E_a$. За таких підстановок у рівняння Ареніуса були обчислені величини ΔE_a як енергетичні характеристики процесів розкльвання наноккомпозитів, що мають певні відмінності (табл. 1). Видно, що величини ΔE_a , добре узгоджуються зі зміною гетерогенності середовища кінетичних сегментів ЕП, наслідком чого є зростання E_a , необхідної для початку та перебігу

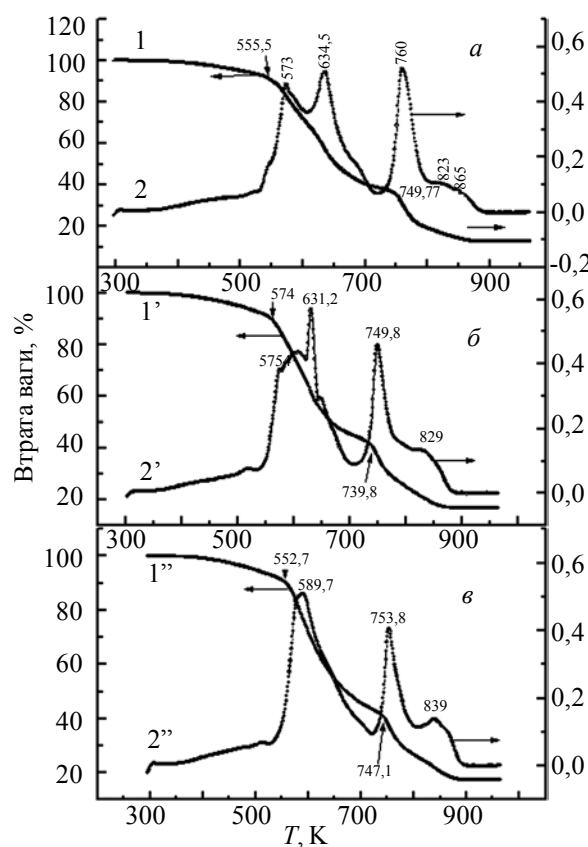


Рис. 2. Криві ТГА (1, 1', 1'') і ДТГ (2, 2', 2'') ЕР-3%CdO: вихідного (а), сформованого у ПЕП (б) та у ПМП (в)

релаксаційних процесів, які супроводжують перехід епоксидної матриці у високоеластичний стан.

Роль ПАН як компатибілізатора [12] різних за природою складових нанокompatитів підтверджується тим, що у нанокompatитах складу ЕП-3% (CdO + ПАН) процес розкluвання відбувається монотонно, а величина ΔE_a розкluвання повільно зменшується відповідно до ефективності фізичних полів. Важливо відмітити, що під впливом фізичних полів відбувається формування певної структури нанокompatиту ЕП-3% CdO, яку можна змінювати введенням компатибілізатора і залученням певного фізичного поля з метою посилення інтенсивності парних взаємодій складових: (ЕП↔CdO), (ЕП ↔ПАН) і (ПАН↔CdO) нанокompatиту.

Дослідження нанокompatитів на основі оксидів металів і терморектопластів [12, 13] та аналіз літературних джерел показали, що на сьогодні практично відсутні роботи з пошуку кореляції між теплофізичними властивостями нанокompatитів на основі терморектопластів (ТРП) і процесами їх термодеструкції. В той же час досить інтенсивно досліджується вплив умов тверднення ТРП систем, що відрізняються складом, кінетикою процесів тверднення та визначенням ΔE_a процесів поточної термоокиснювальної деструкції полімерних матеріалів, та їх можливих наповнювачів [4, 5, 14, 15]. Тому актуально порівняти наші результати з такими, де основою композиту є ЕС [4, 5], або ж подібні до досліджених нами сполуки [14, 15].

На рис. 2 наведено криві ТГА-ДТГ досліджених нанокompatитів. Головною особливістю цих результатів є те, що вони також свідчать про складний (тристадійний) процес перебігу термодеструкції нанокompatитів. Для розрахунку енергетичних рівнів початку і перебігу процесів термодеструкції зразків ТРП, наповнених оксидом металу, та спроби ідентифікації максимумів на ДТГ термограмах необхідно викласти певні теоретичні основи та розрахункові процедури. Це зумовлено перш за все тим, що ми не знайшли аналогів нашим нанокompatитам, для яких були проведені подібні розрахунки.

Цілком зрозуміло, що термогравіметричний аналіз базується на особливостях втрати маси (α) зразком за певних температур, яку можна подати відношенням

втрати дійсної маси до втрати загальної маси, що кореспондується цим процесом деградації:

$$\alpha = \frac{M_0 - M}{M_0 - M_f}, \quad (2)$$

де: M , M_0 та M_f – дійсна, вихідна та кінцева маса зразка відповідно. Швидкість термодеструкції зразка визначається рівнянням $\beta = d\alpha/dt$ і може бути подана як залежність певної функції від температури:

$$\beta = \frac{d\alpha}{dt} = k_T f(\alpha), \quad (3)$$

де: $f(\alpha)$ – загальний вигляд функції, що залежить від типу реакції термодеструкції; k_T – певна температурозалежна константа швидкості, яка має вираз рівняння Ареніуса для гомогенних реакцій [16, 17]:

$$kT = A e^{-\Delta E_a/(RT)}, \quad (4)$$

де: A – передекспоненційний або частотний фактор; ΔE_a – енергія активації; R – універсальна газова константа. Заміна k_T у рівнянні (3) його значенням (4) дає рівняння:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{-\Delta E_a/(RT)}, \quad (5)$$

яке є фундаментальним виразом для визначення кінетичних параметрів рівняння (3) з даних ДТГ.

Необхідно констатувати, що у дослідженнях, де метою роботи не є фундаментальні вивчення механізмів реакції та порядку реакцій, що мають місце у термодеструкції, в тому числі, з залученням фактора швидкості; функцію $f(\alpha)$ подають виразом $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, де n – порядок реакції. Підставляючи вираз $f(\alpha)$ у (5) і беручи логарифм цього виразу спрощуємо його відповідно до [18], де запропоновано вираз частотного фактора подавати у вигляді лінійної функції від T ($A = A' \times T$), та вводячи обмеження, що $n \rightarrow 0$, після чого рівняння (5) набуває кінцевого вигляду:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T}\right) \frac{d\alpha}{dT} = \ln A' - \frac{\Delta E_a}{RT}. \quad (6)$$

У відповідності до [18], для неізотермічних вимірів за однієї швидкості нагрівання зразка (власне наш випадок) E_a визначається з нахилу лінійної функції в координатах $X = d\alpha/dT$ vs. $Y = 1/T$, які визначаються на зростаючій частині, і максимуму втрат (рис. 2).

Таблиця 2. Вплив складу і умов тверднення нанокompatитів на температуру максимумів термодеструкції та енергії її активації

Зразки	E_a , кДж·моль ⁻¹ та $T_{\text{макс}}$, К термодеструкції нанокompatитів					
	Стадія 1		Стадія 2		Стадія 3	
	E_a	T , К	E_a	T , К	E_a	T , К
ЕП-3%(CdO) _{н.в.}	55,8	573,0	61,9	634,5	267,4	760,0
ЕП-3%(CdO) _{ПЕП}	84,3	574,0	160,1	631,2	244,8	749,8
ЕП-3%(CdO) _{ПМП}	109,9	589,7	162,7	753,8	16,4	839,0
ЕП-3%(CdO+ПАН) _{н.в.}	118,3	582,0	452,0	774,0	–	–
ЕП-3%(CdO+ПАН) _{ПЕП}	97,6	580,7	274,6	750,3	–	–
ЕП-3%(CdO+ПАН) _{ПМП}	115,9	586,2	325,8	765,8	–	–

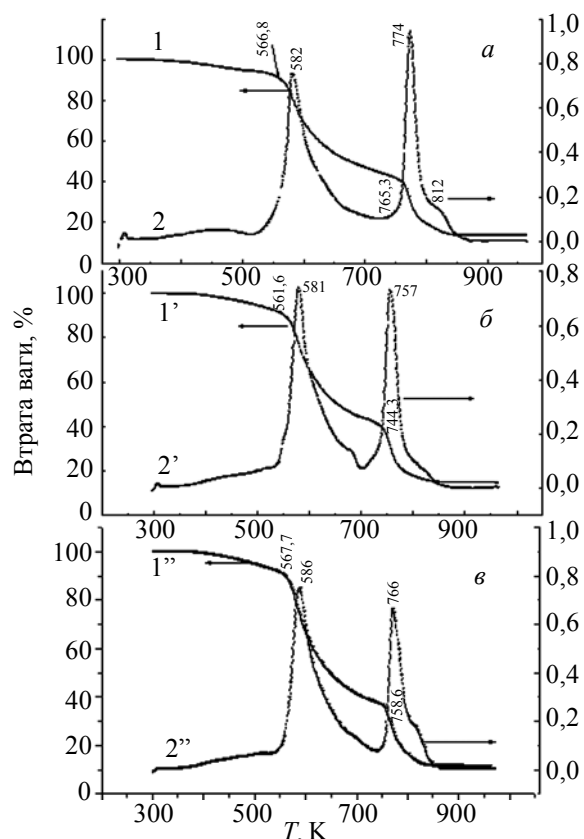


Рис. 3. Криві ТГА (1, 1', 1'') і ДТГ (2, 2', 2'') EP-3%(CdO+ПАН): вихідного (а), сформованого у ПЕП (б) та у ПММ (в)

Нахил лінійної функції визначає ΔE_a з виразу:

$$\Delta E_a = -\text{нахил} \times \frac{R}{0,457} \quad (7)$$

У табл. 2 наведено величини E_a , обчислені за вище викладеною схемою, та температури максимумів, відповідних стадії термодеструкції нанокompatитів.

Порівняння кривих термодеструкції зразків EP-3%(CdO)_{НУ}, EP-3%(CdO)_{ПММ} та EP-3%(CdO)_{ПЕП} на рис. 2 та відповідні енергетичні характеристики їхніх максимумів у табл. 2 дають змогу зробити певні висновки. По-перше, існування дублета максимумів на термограмі вихідного зразка за $T = 573,0$ і $634,5$ К свідчить про наявність двох фаз у поліепоксидній матриці: перехідні шари фази епоксидна матриця з кластером та її частина, де дисперговані окремі частинки CdO. Про існування частини хімічної сітки ЕП, яка виокремилася в процесі мікрофазового розділення, свідчить максимум за $T = 760$ К. По-друге, природу прояву дифузного максимуму в області температур 820–865 К ми пов'язуємо з термодеструкцією епоксидної матриці, що сформувалась на частинках дисперсного наповнювача внаслідок особливостей приготування нанокompatитів (див. експериментальну частину). На підтвердження коректності запропонованої моделі розподілу частинок CdO свідчать зміни

значень E_a відповідних стадій термодеструкції зразка EP-3%(CdO)_{НУ} (табл. 2). Особливості механізмів впливу ПММ або ПЕП на формування структури нанокompatитів добре узгоджуються з виглядом термограм ТГА-ДТГ EP-3%(CdO)_{ПММ} та EP-3%(CdO)_{ПЕП} на рис. 2б, в. Взаємодія зовнішнього магнітного поля (ЗПММ) тільки з дипольними молекулами зразка EP-3%(CdO) зумовлює часткові зміни його структури, що підтверджується, певними змінами як форми максимумів термодеструкції, так і значень ΔE_a відповідних максимумів (табл. 2). Багаторівнева сутність поляризаційних ефектів зовнішнього постійного електричного поля (ЗПЕП) на зміну властивостей сполук, у тому числі і високомолекулярних, добре відома [19]. У роботах [20, 7] також було показано, що ЗПЕП має більш глобальний вплив на структуру та властивості зразків будови EP-МеО. Цей висновок повністю узгоджується зі змінами процесу термодеструкції зразка EP-3%(CdO)_{ПЕП}, що стосуються всіх її стадій (рис. 2в) і підтверджується відповідними порівняннями значень ΔE_a у табл. 2.

Порівняння кривих рис. 2 і 3 показало, що процес термодеструкції нанокompatиту EP-3%(CdO + ПАН) стає двостадійним з максимумами за $T = 566$ і 774 К. З форми максимумів та їхніх температурних положень на рис. 3б, в не можна зробити висновок про істотний вплив зовнішнього ПММ чи ПЕП на термостійкість нанокompatиту. Проте можна вважати доведеним, що зміни в процесі термодеструкції, температурних та енергетичних характеристиках полімерної матриці (табл. 2) зумовлені наявністю ПАН як наповнювача. З цих даних можна зробити припущення, що ПАН, введений у склад суміші реагентів (EP-CdO), під впливом зростаючої густини хімічної сітки нанокompatиту витісняється у міжфазні шари органо-неорганічної суміші та сприяє їх суміщенню. Розрахунки параметра розчинності з метою оцінки сумісності дигліцидилового етеру діфенілол пропану (ДГЕДФП) та аніліну показують їх високу спорідненість. Проте на цьому етапі дослідження вказаних нанокompatитів ще складно ідентифікувати, який з максимумів відображає термодеструкцію епоксидної матриці в блоці і який характеризує її руйнацію у перехідних шарах на межі фаз EP↔CdO, оскільки взаємодії двох полярних сполук за умов просторового обмеження хімічною сіткою не достатні для формування комплексів з донорно-акцепторних молекул епоксидної матриці та ліганду, яким є сполука Cd²⁺O²⁻. Це підтверджують і дані роботи [18] в якій гібридну сітку на основі ДГЕДФП на кривій ДТГ характеризує тільки один максимум з $T \approx 663$ К.

Необхідно також звернути увагу, що результати, наведені на рис. 2 та 3, дають змогу зробити висновки про вплив чинників складу та умов тверднення на термостабільність нанокompatитів в інтервалі температур 200–1000 К, що безумовно пов'язане зі змінами в

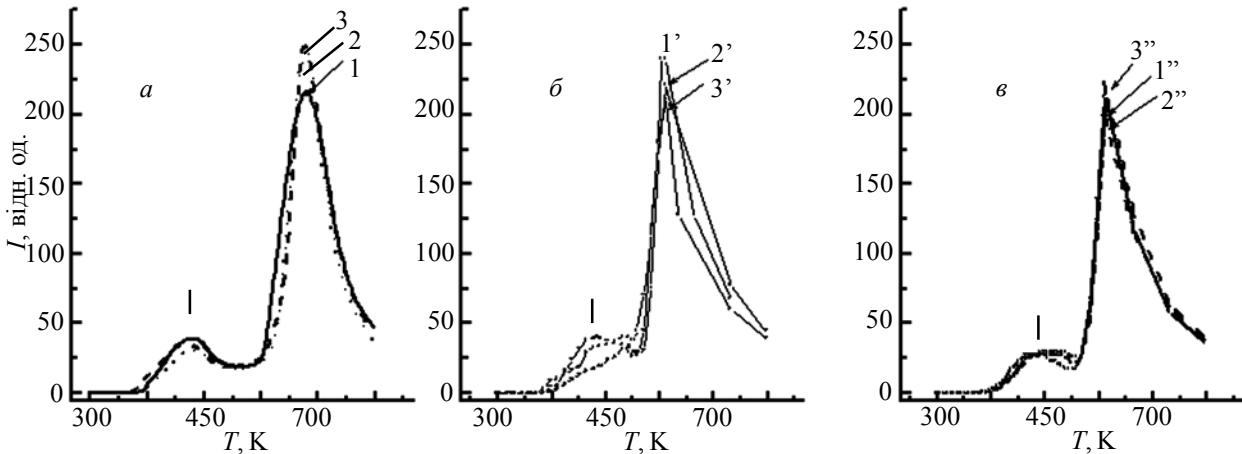


Рис. 4. Залежність іонного струму летких складових: ЕП (а); нанокompatивів ЕР-3%СdО (б) і ЕР-3%(СdО+ПАн) (в), сформованих за н.у. (I, I', I''); у ПМП (2, 2', 2''); у ПЕП (3, 3', 3'')

Таблиця 3. Залежність термостабільності нанокompatивів від складу та їх тверднення

Зразки	Термостабільність ($T_{5\%}$)
ЕП-3%(СdО) _{н.у.}	498
ЕП-3%(СdО) _{ПЕП}	503
ЕП-3%(СdО) _{ПМП}	496
ЕП-3%(СdО+ПАн) _{н.у.}	492
ЕП-3%(СdО+ПАн) _{ПЕП}	494
ЕП-3%(СdО+ПАн) _{ПМП}	499

їхній структурі. Аналіз результатів ТГА та ДТГ на такий стандартний показник як термостабільність полімерних матеріалів ($T_{5\%}$) – температура, за якої полімерний матеріал втрачає до 5 % маси, вказує (табл. 3) на існування кореляційних зв'язків між складом, природою полів, в яких відбувається тверднення, та структурою і властивостями нанокompatивів. Важливість даних табл. 3 в тому, що вони, по-перше, через параметр термостійкості показують як ПЕП і ПМП сприяють змінам топологічної структури полімерної матриці за наявності оксиду металу і, по-друге, введення ПАн у склад нанокompatиву, що формується за умов дії ПЕП або ПМП певної напруженості, може сприяти зростанню когезійної міцності зразків цього складу, що позначається на термостійкості нанокompatивів і температурах максимумів термодеструкції.

Наведені результати вказують на актуальність дослідження впливу піролізу нанокompatивів за певних температур з метою вивчення масового розподілу іонних фрагментів полімерних матеріалів. Також актуальне вивчення кореляційних зв'язків між мас-спектрометричними результатами та чинниками впливу на піролітичну стійкість досліджуваних нанокompatивів. На рис. 4 наведено залежності іонного струму летких продуктів від температури піролізу зразків. Графіки зміни іонного струму подібні в тому, що вони біомодальні – складаються з двох максимумів: перший характеризує «низькотемпературне» розкладання з

максимумом за $T = 353$ К (I). Максимум основного процесу утворення летких продуктів термодеструкції спостерігається за $T = 583$ К (II). Слід зазначити, що формування ЕП за різних умов накладає певні відмінності на величину іонного струму. Зміни максимуму іонного струму свідчать, що наповнювач – СdО каталізує піроліз поліепоксидної матриці, який проявляється у розширенні максимуму іонного струму та зменшенні температури його досягнення з 583 до 526 К (рис. 4б). Умови тверднення поліепоксидної матриці за дії фізичних полів впливають на швидкості процесу піролізу. Можна припустити, що причиною такого явища є відмінності структурування поліепоксидної матриці за умов наявності наповнювача і формування міжфазних шарів за участю складових нанокompatиву. Про коректність такого висновку свідчать криві іонного струму при піролізі зразка ЕП-3%(СdО + ПАн) (рис. 4в). З рисунка видно, що компатибілізуючий вплив ПАн на гетерофазовий стан нанокompatиву ЕП-3%СdО проявляється у зближенні максимумів I і II, у зростанні температури максимуму II та подібності профілів спаду іонного струму нанокompatивів ЕП-3% (СdО + ПАн), отверднених за різних умов. Було оцінено зміни у спектрах розподілу мас-фрагментів, що утворюються при піролізі у температурній області, яка відповідала максимуму іонного струму (рис. 4) і близька до температури термостійкості ЕП ($T_{5\%}$ втрати маси зразка) за даними ДТГ (рис. 2, 3).

На рис. 5 наведено спектрограми летких продуктів, що утворюються при термодеструкції зразків ЕП, ЕП-3%СdО та ЕП-3%(СdО + ПАн) за температури 533 К. З рис. 5а видно, що незалежно від умов тверднення поліепоксиду основний вклад у іонний струм вносять фрагменти $m/z = 17$ з комбінацією атомів ОН, NH₃, CH₃ та 18, відповідно – H₂O, NH₄, за даними [21]. Інші фрагменти, що спостерігаються на спектрі, характеризуються молекулярними масами 40–45, і, як видно зі спектрів, не вносять значного вкладу у іонний

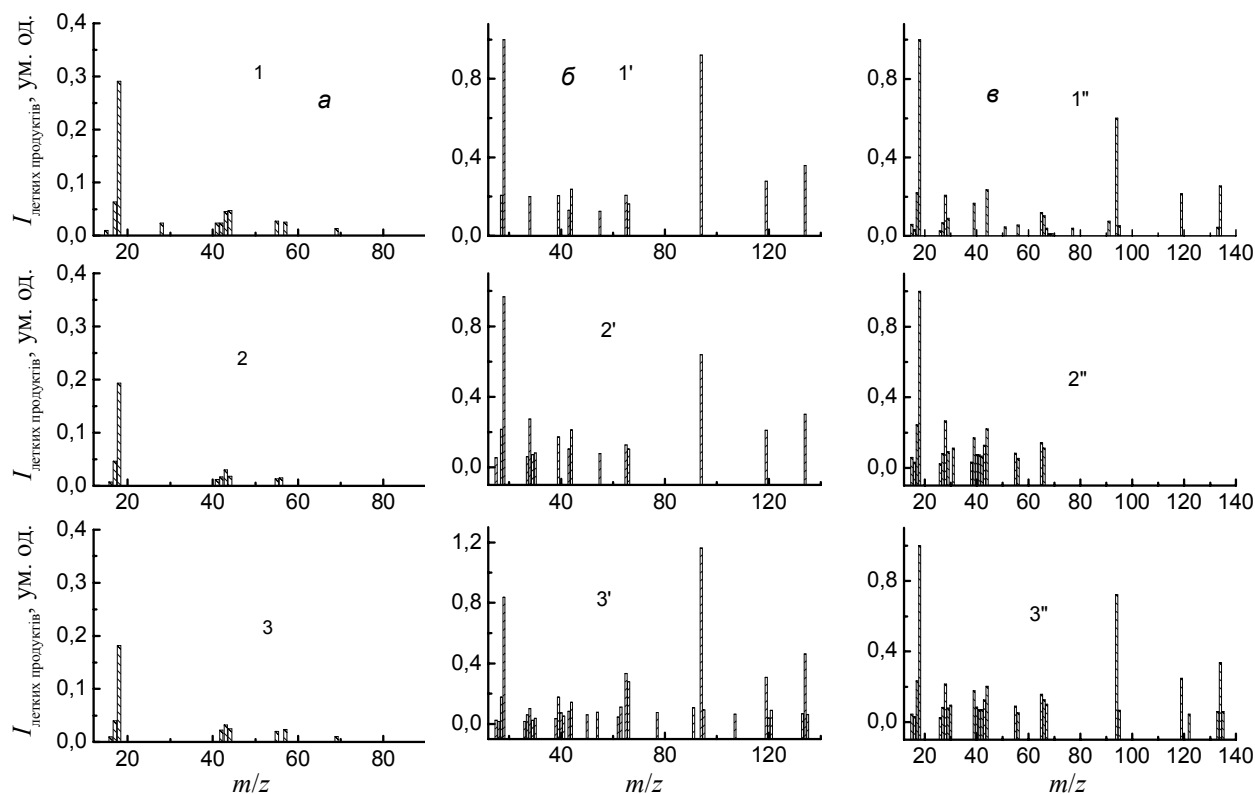


Рис. 5. Спектри мас летких продуктів за температури піролізу 533 К зразків: ЕП (а); нанокompatитів ЕР-3%CdO (б) і ЕР-3%(CdO+ПАН) (в), сформованих за н.у. (1, 1', 1''); у ПМП (2, 2', 2''); у ПЕП (3, 3', 3'')

струм, проте проявляють чутливість до умов утворення поліепоксиду. Рис. 5б узгоджується з висновком, зробленим на підставі результатів, наведених на рис. 4, в тому, що CdO каталізує процеси піролізу ЕП за температури 533 К. Основний внесок у іонний струм, як видно зі спектра 1, належить фрагментам з $m/z = 17$; 18 і 94, але вже помітним є внесок фрагментів з $m/z = 119$ і 133. Відповідно до [19], вагові фрагменти складаються з таких комбінацій: атомів CH_2NO_4 , $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4$, $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_3$ з $\text{MM}=94$; $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_4$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3$, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4$ з $m/z = 119$ і $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4$, C_7HO_3 , $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ з $\text{MM}=133$. Моніторинг змін інтенсивностей фрагментів, що складають спектр зразка ЕП-3%CdO_{н.у.}, протягом процесу піролізу свідчить, що певні смуги змінюють свою інтенсивність залежно від умов формування нанокompatиту, особливо це стосується зразків, сформованих під впливом ПЕП (рис. 5б, спектр 3).

На рис. 5в наведено мас-спектрограми зразків нанокompatитів ЕП-3%(CdO + ПАН), з яких видно, що варіювання складу зразків разом з фізичними полями впливають на зміни у спектрах летких продуктів і на розподіл інтенсивностей смуг. Результати, отримані з мас-спектрометрії, наводять на думку, що особливості впливу CdO, ПАН і ПМП/ПЕП на епоксидну матрицю зумовлені певними властивостями, що характеризують кожний з цих чинників [22]. Є певні очікування, що виявлена нами каталітична активність CdO щодо

ЕП може бути пов'язана з вказаними властивостями, в тому числі з впливом фізичних полів на процес хімічного зшивання. Подальші дослідження нанокompatитів із залученням інших оксидів металів дають можливість, на нашу думку, отримати відповідь на поставлене завдання.

Висновки.

Отже, дослідження питомої теплоємності нанокompatитів, які відрізняються складом та умовами отвердження, показали, що ці чинники впливають не тільки на загальну величину питомої теплоємності, а й на сегментальну релаксацію міжвузлових фрагментів ланцюгів зшитого полімеру. Аналітична обробка термограм зразків ЕП-3%(CdO)_{н.у.} та ЕП-3%(CdO + ПАН)_{н.у.} показала, що введення у склад епоксидної матриці 3 % об. ПАН і CdO сприяє зменшенню питомої теплоємності нанокompatиту у дослідженому температурному інтервалі, що визначає зсув T_c у високотемпературну область. Збереження величини стрибка теплоємності при розкluванні полімерної матриці в нанокompatитах ЕП-3%(CdO)_{н.у.} та ЕП-3%(CdO + ПАН)_{н.у.} свідчить, що загальна кількість кінетичних сегментів, що беруть участь у процесі релаксаційного переходу, залишається практично сталою.

Залучення постійних магнітного та електричного полів до формування нанокompatитів очікувано змінює гетерогенність структури ЕП-3%(CdO), що проявляється в існуванні двох температур розкluвання певних

кінетичних одиниць.

Результати ТГА та ДТГ стосовно термостабільності полімерних матеріалів ($T_{5\%}$) вказують (табл. 3) на існування кореляційних зв'язків між складом вихідної суміші, природою полів, в яких відбувається тверд-

нення, та комплексом структура – властивості нанокомпозитів.

Встановлено каталітичний вплив CdO на піроліз поліепоксидної матриці.

Література

1. *Van Krevelen D.W., Nijenhuis K. TE. Properties of Polymers. Fourth, Completely revised edition. Copyright, 2009. Elsevier B.V*
2. *Ding Samuel, Khare Atul, Ling Michael, Sandford Craig, Woo Lecon // Thermochemica Acta. – 2009. - V. 367-368. - P. 107-112.*
3. *Thermogravimetry of Polymers. Duncan M. Price, Douglas J. Hourston, Fabrice Dumont in Encyclopedia of Analytical Chemistry, R.A. Meyers (Ed). - John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000. - P. 8094-8105.*
4. *Gracia-Fernandez C.A., Gomez-Barreiro S., R. Blaine. Ruiz-Salvador S. // Progress in Organic Coatings. – 2005. - V.54. - P. 332-336.*
5. *Lee Jae-Young, Choi Hyeong-Ki, Shim Mi-Ja, Kim Sang-Wook // J. of Industrial and Engineering Chemistry. – 1998. - 4, № 1. - P. 7-11.*
6. *Віленський В.О., Бардадим Ю.В., Юрженко М. В., Загорний М.М. // Полімер. журн. – 2012. - 34, №4. - С. 382-386.*
7. *Демченко В.Л., Віленський В.О. // Наук. Вісті Нац. технічного ун-ту КПІ. - 2009. – 64, № 2. - С. 114-121.*
8. *Syohey Tamura, Jpn. Patent 61-266435, 1985.*
9. *Віленський В.О., Демченко В.Л. // Полімер. журн. – 2008. - 30, № 2. - С. 133-140.*
10. *Бродский Е.С., Лукашенко И.М., Золотухин Б.Е. // Журн. физ. химии. – 1975. – 49, Вып. 39. – С. 792.*
11. *Bover David. An Introduction to Polymer Physics. Chapter 6 “Mechanical properties 1- time-independent elasticity”. – Cambridge University Press, 2002. – P. 162–166.*
12. *Віленський В.О., Гончаренко Л.А., Демченко В.Л., Бардадим Ю.В. // Полімер. журн. – 2012. - 34, № 2. - С. 168-177.*
13. *Віленський В.О., Демченко В.Л. // Полімер. журн. - 2008. - 30, № 2. - С. 133-140.*
14. *Bin Ahmad Mansur, Gharayebi Yadollah, Sapun Salit Mohd., Zahir Hussein Mohd. // Int. J. of Molecular Sci. – 2012. – 13. – P. 4860–4872.*
15. *Tonbul Yalcin, Yurdakoc Kadir // Turk. J. Chem. – 2001. – 25. - P. 333–339.*
16. *Keuleers R.R., Janssens J.F., Desseyn H.O. // Thermochemical Acta. - 2002. - 185. – P. 127-142.*
17. *Won Li Kim, Sung Deuk Kim, Seung Bum Lee, In Kwon Hong // J. of Indust. and Engineering Chem. – 2000. – 6, № 5. - P. 348-355.*
18. *Chiang Chin-Lung, Chang Ri-Cheng, Chiu Yie-Chan. // Thermochemica Acta. - 2007. - 453. - P. 97-104.*
19. *Физическая энциклопедия. Поляризация. – Москва: Большая Российская энциклопедия. - 1994. - Т 4. - С. 64-68.*
20. *Віленський В.О., Демченко В.Л. // Вісн. Київ. ун-ту. Серія фіз.-мат. науки. – 2009. – Випуск 1.*
21. *Beunon J.H. Mass Spectrometry and its applications to organic chemistry. - Elsevier Publisher Company, Amsterdam, London New York, 1960. – 748 p.*
22. *Kirk-Othmar Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Edition. – 1992. – V.4. – P. 476-477.*

Надійшла до редакції 4 лютого 2013 р.

Теплофизические свойства и особенности термодеструкции нанокompозитов из полиэпоксида, оксида металла и полианилина, отвержденных в постоянных физических полях

В.О. Виленський¹, Ю.В. Бардадым¹, Т.В. Дмитриева¹, С.В. Рябов¹, В.И. Бортницкий¹, В.В. Давиденко², Ю.В. Маслак¹

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Центр коллективного пользования научными приборами для теплофизических исследований и анализа НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Методами ДСК, ТГА-ДТГ анализа и масс-спектропии исследованы нанокompозиты состава ЭП-3%(CdO) и ЭП-3% (CdO+ПAn), отвержденные в нормальных условиях и постоянном магнитном или постоянном электрическом поле. Показано, что эти факторы влияют на кинетическую подвижность межузловых фрагментов цепей шитого полимера и скачок удельной теплоемкости процесса стеклования. Аналитическая обработка данных ДСК показала, что введение в эпоксидную матрицу эквимолярных количеств ПAn и CdO способствует уменьшению удельной теплоемкости ЭП в изученном температурном интервале и соответственно определяет возрастание температуры стеклования. Эти результаты коррелируют с изменениями энергии активации процесса растекловывания ЭП в зависимости от состава нанокompозитов и условий их отверждения.

Ключевые слова: оксид кадмия, эпоксиполимер, внешние физические поля, полианилин, энергия активации.

Thermo-physical properties and thermal degradation peculiarities of nanocomposites based on polyepoxy, metal oxide and polyanilin, cured in constant external physical fields

V.O. Vilensky¹, Yu.V. Bardadym¹, T.V. Dmytrieva¹, S.V. Riabov¹, V.I. Bortnitsky¹, V.V. Davydenko², Yu.V. Maslak¹

¹Institute of Macromolecular Chemistry the NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

²Center Collective Use of Scientific Equipment
Thermophysical investigation and analysis the NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

DSC, TGA-DTG methods and Mass-spectroscopy were applied for investigation of nanocomposites EP(epoxy)-3% CdO and EP-3%(CdO + PAn, polyanilin), being cured at a normal conditions (n.c.) and under the action of constant magnetic (CMF) or constant electrical (CEF) fields. Researches showed that these factors influence kinetics motion of internodal fragments of cross-linked polymers and their heat capacity jumps at glass transition area. DSC results revealed that introduction into polyepoxy matrix (PM) some quantity of polyanilin (instead of CdO) leads to decrease of specific heat capacity of PM and to increase their T_c as well. The results obtained correlate with changing of energy activation (DE_a) of nanocomposites' glass transition.

Key words: cadmium oxide, polyepoxy, external physical fields, polyanilin, energy activation, thermodegradation processes.