

УДК 544.723; 536.5

*Н. В. ПОЛТОРАЦЬКА, Б. М. ГОРЕЛОВ, О. О. ТКАЧЕНКО*

## **НЕМОНОТОННА ТЕРМОДЕСТРУКЦІЯ КОМПОЗИЦІЙ ПОЛІЕФІРНОЇ СМОЛИ З МІКРО- ТА НАНОКРЕМНЕЗЕМОМ**

**Інститут хімії поверхні НАН України ім. О. О. Чуйка, м. Київ**

Показано, що наповнення поліефірної смоли мікрочастинками діоксиду кремнію спричиняє появу високотемпературної смуги деструкції композиту. Введення в композит з мікрочастинками наночастинок діоксиду кремнію дає немонотонне збільшення термостійкості полімеру зі зростанням вмісту наночастинок, яке супроводжує немонотонне зменшення міцності композиту.

### **Вступ**

Поліефірна смола завдяки високим експлуатаційним характеристикам, таким як: високі механічні та діелектричні параметри, стійкість до впливу агресивного середовища, є одним з найбільш використовуваних полімерів [1–4]. Сферу її використання розширює можливість поліпшення експлуатаційних параметрів за рахунок армування волокнами або введення дисперсного наповнювача. Розвиток нанотехнологій стимулював застосування в ролі наповнювачів наночастинок, нанотрубки, нановолокна, фулерени тощо. Серед наноаповнювачів за амплітудою варіювання властивостей композицій можна вирізнити наночастинок [5,6]. Введення в смолу наночастинок різної фізико-хімічної природи та високою реакційною здатності поверхні дозволяє цілеспрямовано змінювати механічні та діелектричні параметри композицій, їх теплопровідність та стійкість до зовнішніх впливів, створюючи матеріали функціонального призначення.

Модифікація поверхні наповнювачів відкриває практично необмежені можливості варіювання властивостей нанокомпозитів.

Наповнення ненасиченої поліефірної смоли використовують переважно для поліпшення її механічних параметрів [7–9], в'язкості [10,11] та вогнестійкості [12,13]. Термостійкість поліефірної смоли зростає на декілька градусів після наповнення дисперсними частинками діоксиду титану або кремнію, причому поведінка термостійкості залежить від питомої поверхні наповнювача. Після наповнення наночастинками  $\text{TiO}_2$  та  $\text{SiO}_2$  з питомою поверхнею  $400 \text{ м}^2/\text{г}$  термостійкість смоли збільшується на десятки градусів [14,15]. Поряд з тим, термодеструкція поліефірної смоли, яка характеризується інтенсивним виділенням продуктів деструкції в температурному інтервалі  $200\text{--}400^\circ\text{C}$  з піком десорбції біля  $305^\circ\text{C}$ , також залежить від вмісту наповнювача. Так, введення малої кількості наночастинок кремнезему істотно зменшує виді-

лення продуктів деструкції [16]. Проте концентраційний ефект поліпшення термостійкості, який, очевидно, реалізується в обмеженому інтервалі вмісту наповнювача, вивчений недостатньо. Крім того, кореляція поведінки термостійкості з механічними параметрами композиту при варіації вмісту частинок поки що залишається поза увагою дослідників.

У даній роботі здійснені експериментальні дослідження впливу концентрації мікро- та нанонаповнювача на термічну деструкцію стироловмісної поліефірної смоли і кореляції поведінки термостійкості та механічних параметрів. Як наповнювач використані два види дисперсного  $\text{SiO}_2$ , які, маючи однаковий хімічний склад і природу активних поверхневих центрів, на три порядки відрізняються розміром частинок та концентрацією активних центрів. Один наповнювач це — мікророзмірні частинки маршаліту, введення яких призводить до створення високотемпературної смуги деструкції полімеру. Другий — нанокремнезем, вміст якого змінювали для визначення впливу вмісту частинок з більшою реакційністю поверхні на низько та високотемпературну смугу деструкції смоли. Відзначимо, що композиції смоли з маршалітом використовують, здебільшого, для виготовлення архітектурних форм, тому практичний інтерес дослідження обумовлений визначенням способу зниження виділення токсичних продуктів за підвищених температур. Дослідження виконані методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів розкладу полімеру [17] та доповнені вимірами механічних параметрів композицій при стисканні.

#### Об'єкти та експериментальні методи досліджень

Досліджені полімерні композитні матеріали на основі ненасиченої стироловмісної поліефірної смоли Поліхім-1000/30, наповнені мікрочастинками маршаліту 35 мас.%, з яких 85% частинок мали розмір  $\sim 50$  мкм і 10% —  $\sim 63$  мкм, та нанокремнезему А-300 з дисперсністю частинок 5–20 нм, середнім розміром  $\sim 10$  нм та питомою поверхнею  $s \sim 280$  м<sup>2</sup>/г. Вміст наночастинок в композитах (С) був 0,5, 1,0 та 1,5 мас.%. Композити отримані з розчину смоли, змішаного з наповнювачами до однорідної консистенції. Отримані композиції конденсували за кімнатної температури протягом 72 год.

Межу міцності  $\sigma_0$  на стискання визначали з кривих навантаження композитів  $P - \epsilon$  (навантаження — деформація), отриманих за допомогою установки "SHOPER", як середнє за результатами навантаження 3 зразків. Зразки для навантажень були циліндричної форми з діаметром та висотою по 10 мм.

Аналіз продуктів деструкції, виконаний методом програмованої термічної десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією фрагментів в діа-

пазоні 10–200  $m/z$  ( $m$  — маса,  $z$  — заряд фрагменту). Для мас-спектрометричного аналізу зразки смоли та композитів з масою близько 1 мг вміщували у кварцово-молібденову трубку, яку вакуумували до тиску  $10^{-1}$  Па. Температура трубки програмовано змінювалась в проміжку 25–800°C зі швидкістю 8°C/хв. Виміри виконані в умовах, коли форма та положення десорбційних піків не залежать від температури інтерфейсу та маси зразка. Умови експерименту виключали неоднорідний розподіл температури в зразку і утворення вторинних продуктів через взаємодію фрагментів розкладу полімерних ланцюгів.

#### Експериментальні результати та їх аналіз

Спектр термодесорбції продуктів деструкції полімеру, наповненого мікрочастинками  $\text{SiO}_2$ , характеризується двома смугами деструкції, причому високотемпературна смуга при 520–700°C з'являється після наповнення смоли маршалітом (рис. 1). Обидві смуги деструкції з температурами максимуму  $T_m \sim 304$  та 605°C мають складну структуру, яка вказує на наявність у матриці однакових структурних фрагментів макромолекули в різному атомному оточенні. Утворення високотемпературної смуги деструкції пов'язане з ефектом стабілізації полімерної структури, обумовленого закріпленням атомів макромолекули на поверхневих центрах мікрочастинок [18]. Розрив хімічного зв'язку з поверхнею та виділення летких фрагментів має місце за температур дегідроксилування поверхні, тому поява високотемпературної смуги спричинена рухливістю ОН-груп по поверхні частинок [19].

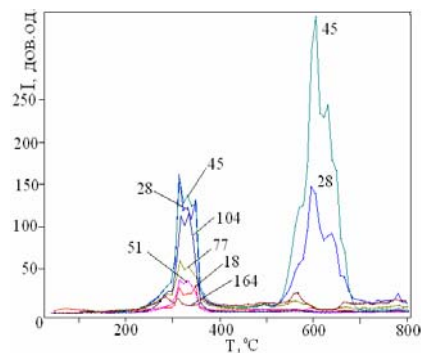


Рис. 1. Термограми фрагментів деструкції поліефірної смоли, наповненої мікрочастинками маршаліту

Введення наночастинок кремнезему змінює форму та температури десорбції обох смуг деструкції. Обидві смуги розширюються в бік високих температур. Проявляються піки з  $T_m \sim 375$ °C на низькотемпературній смузі деструкції та з  $T_m \sim 695$ °C на високотемпературній смузі. Наповнення нанокремнеземом немонотонно впливає на інтенсивність обох смуг деструкції (рис. 2). За наповнення 0,5% наночастинок  $\text{SiO}_2$  інтенсивність низько- та високотемпературної деструкції дещо

зменшується, тоді як за наповнення 1% кремнезему інтенсивність обох смуг деструкції різко (приблизно на порядок) спадає, істотно зменшується виділення токсичних продуктів, серед яких  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$ . При цьому інтенсивність високотемпературної деструкції суттєво нижче, ніж інтенсивність такої деструкції смоли в композиції з мікрочастинками. Така поведінка деструкції при  $\text{C} \sim 1\%$  вказує на суттєву зміну структури поліфірних ланцюгів. Наступне збільшення вмісту нанокремнезема до 1,5% призводить до різкого збільшення інтенсивності обох смуг деструкції смоли, яка перевищує інтенсивність деструкції полімеру в композиції з мікрочастинками  $\text{SiO}_2$ .

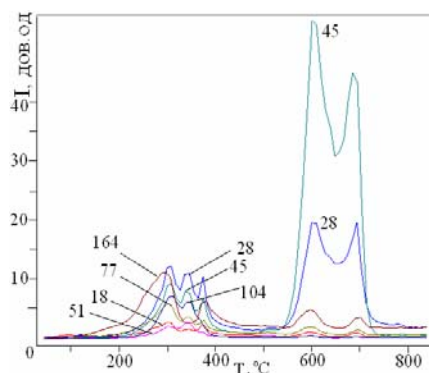


Рис. 2. Термограми фрагментів деструкції композицій поліфірної смоли з маршалітом і 1% кремнезему

Істотно, що наповнення смоли мікро- та наночастинками  $\text{SiO}_2$  не впливає на деструкцію стиролу за температур  $T > 450^\circ\text{C}$ . Фрагменти стирольних зв'язків виділяються в низькотемпературній смугі деструкції, що вказує на відсутність хімічного зв'язку з поверхневими центрами частинок.

Отже, ефект концентрації наночастинок на деструкцію композиції з мікрочастинками має виражений немонотонний та селективний характер. Немонотонність полягає в різкому зростанні термічної стійкості композиту при вмісті нанокремнезему  $\sim 1\%$ , де істотно зменшується інтенсивність виділення летких фрагментів деструкції. Селективність полягає у відсутності впливу наповнювача на деструкцію стирольних поперечних зв'язків в високотемпературній області.

Мас-спектри летких фрагментів композитів містять продукти деструкції поліфірних ланцюгів з  $15 \leq m/z \leq 71$  ( $m, z$  – маса та заряд фрагменту), зокрема  $\text{COH}$  ( $m/z$  29),  $\text{COOH}$  (45),  $\text{COOC}$  (56) і  $\text{CH}_3\text{COOC}$  (71), та стирольних поперечних зв'язків – фрагменти бензольного кільця з  $m/z$  76–80, стиролу  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$  з  $m/z$  102–105 та сумішей стиролу і поліфірних ланцюгів з  $m/z > 106$  (рис. 3). Відзначимо, що мас-спектри отримані при температурі максимальної інтенсивності ліній 307–310°C.

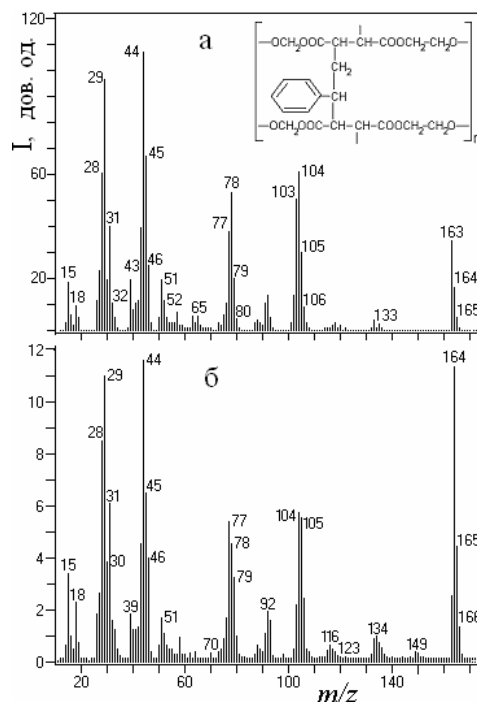


Рис. 3. Мас-спектри поліфірної смоли, наповненої маршалітом (а), маршалітом і 1,0% (б) кремнезему. У вставці – структурна формула елементарної ланки поліфірної смоли

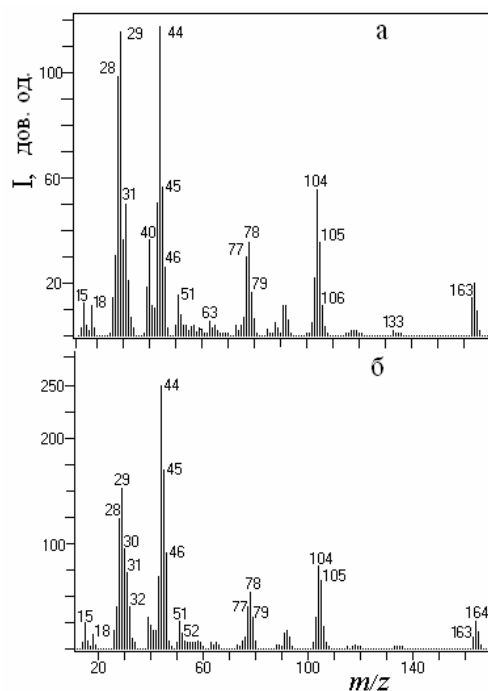


Рис. 4. Мас-спектри композиту поліфірної смоли з маршалітом, наповненої 0,5 (а) і 1,5 (б)% нанокремнезему

Особливістю деструкції полімеру за наповнення 1%, крім різкого падіння інтенсивності ліній, є поява ліній слабкої інтенсивності з  $m/z$  149 та 150, які обумовлені продуктами, що складаються із стиролу та фрагментів поліефірних ланцюгів  $C_6H_5CHCH_2+COOH$  (149) та  $C_6H_5CHCH_2+HCOOH$  (150) (рис. 3,б). Мас-спектри композиту з вмістом частинок нанокремнезему 0,5 та 1,5% за кількістю фрагментів деструкції аналогічні спектру смоли наповненої мікрочастинками.

Зазначимо, що найбільшим фрагментом розкладу поліефірних ланцюгів є  $COOCH_2$ , тому механізм деструкції зумовлений деполімеризацією з наступним руйнуванням фрагментів ланцюгів та поперечних стирольних зв'язків.

Межа міцності на стискання ненаповненої смоли становить 101 МПа. Після наповнення смоли мікрочастинками  $SiO_2$  величина  $\sigma_0$  композиції істотно падає до 9,4 МПа. Наповнення композиції наночастинками також зменшує значення  $\sigma_0$ , причому концентраційна залежність  $\sigma_0(C)$  має немонотонний характер (рис. 5,а). Мінімальне значення  $\sigma_0$  відповідає максимальній величині термостійкості при  $C \sim 1\%$ , коли виділяється найменше продуктів деструкції поліефірних ланцюгів та стиролу (рис. 5,б).

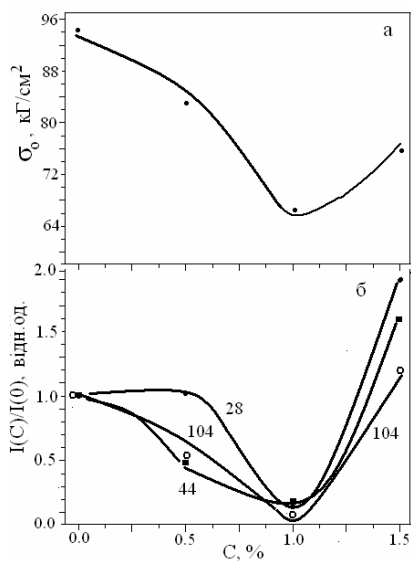


Рис. 5. Концентраційні залежності межі міцності (а) та інтенсивності виділень CO (28), COO (44) та  $C_6H_5CHCH_2$  (104)

При наповненні смоли наночастинками  $SiO_2$  кардинально змінюється крива навантаження композиту. Якщо для вихідної та наповненої мікрочастинками смоли при навантаженні за областю пружної деформації, на межі якої максимальні значення навантаження та деформації становлять, відповідно,  $P_0$  та  $\epsilon_0$ , зразок руйнується (рис. 6, кр. 1), то в нанокompозитах після пружної деформації перед руйнуванням виявляється плече конформаційної

деформації (рис. 6, кр. 2–4). Така деформація свідчить про появу вільного об'єму в матриці та конформаційних переходах (розгортанні) фрагментів полімерних ланцюгів в композиті [20].

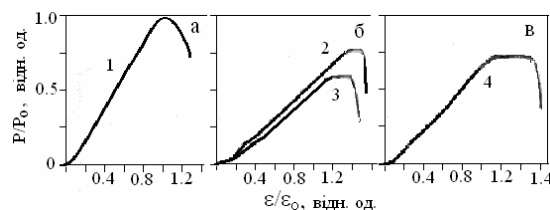


Рис. 6. Криві навантаження композиту поліефірної смоли з маршалітом (1) та наповненого 0,5 (2), 1 (3) та 1,5% (4) нанокремнезему

Отже, наповнення мікро- та наночастинками спричиняє погіршення межі міцності. Мінімальне значення  $\sigma_0(C)$  співпадає з максимальною величиною термостійкості (рис. 5). Закріплення на поверхневих центрах частинок поліефірних ланцюгів посилює їх термостійкість, але одночасно введення частинок, особливо мікророзмірних, ймовірно, розбиває полімерну структуру на слабозв'язані структурні фрагменти. Хімічний зв'язок атомів полімерних ланцюгів та поверхневих центрів всередині фрагментів дає зростання термостійкості. При  $C \sim 1\%$ , ймовірно, максимальне число кінців фрагментів ланцюгів закріплені на поверхневих центрах наночастинок. Поділ макромолекули на слабозв'язані між собою фрагменти істотно послаблює механічні параметри та збільшує вільний об'єм у структурі матриці. Поряд з тим, наявність в матриці мікрочастинок та наночастинок незв'язаних з атомами макромолекули не виключає їх агрегації при конденсуванні та впливу на конформацію ланцюгів, що також може дати вклад в погіршення межі міцності.

### Висновки

Наповнення поліефірної смоли мікрочастинками  $SiO_2$  стимулює високотемпературну деструкцію композиту, а введення наночастинок в композит веде до немонотонної зміни інтенсивності деструкції полімеру з ростом вмісту наночастинок. Поява високотемпературної деструкції при наповненні мікрочастинками та наночастинками обумовлена закріпленням поліефірних ланцюгів на активних поверхневих центрах частинок. У композиті з мікро- та наночастинками утворення атомного зв'язку між ланцюгами та поверхневими центрами мікрочастинок малоімовірно. Крім того, атоми стиролу не закріплюються на поверхневих центрах мікрочастинок.

Введення мікро- та наночастинок веде до зниження межі міцності композиту, причому із збільшенням вмісту наночастинок  $\sigma_0$  змінюється немонотонно. Мінімальній величині  $\sigma_0$  відповідає максимальне значення термостійкості композиту. Ефект стабілізації полімерної структури (збільшення термостійкості полімеру) має місце у вузькому

інтервалі концентрації наночастинок SiO<sub>2</sub> — біля 1%, коли кінці поліефірних ланцюгів закріплені на поверхневих центрах наночастинок.

Протилежна поведінка термостійкості та міцності композиту пояснюється утворенням при наповненні слабозв'язаних між собою фрагментів полімерної структури, всередині яких полімерні ланцюги закріплені на поверхневих центрах частинок. Закріплення поліефірних ланцюгів на поверхні частинок, з одного боку, посилює термостійкість, а, з іншого боку, збільшує число незв'язаних між собою фрагментів макромолекули, що послаблює механічний параметр.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Polymer-matrix Nanocomposites. Processing, Manufacturing, and Application: An Overview* / F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R.E. Gorga // *J. Compos. Mater.* — 2006. — Vol.40. — № 17. — P.1511-1574.
2. *Boeing H.V. Unsaturated Polyesters. Structure and Properties.* — Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1964. — 347 p.
3. *Thermosetting Polymers* / J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams. — Macel Dekker Inc., New York, 2002. — 496 p.
4. *Rothon R.N. Particulate-Filled Polymer Composites.* 2nd. Edition. — Rapra Technology Ltd., London, 2003. — 556 p.
5. *Hanemann T., Szabo D.V. Polymer nanoparticle composites: From synthesis to modern application* // *Materials.* — 2010. — Vol.3. — P.3468-3517.
6. *Camargo P.K.C., Satyanarayana K. G., Wypych F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities* // *Mater. Res.* — 2009. — Vol.12. — № 1. — P.1-39.
7. *Inceoglu A.B., Yilmazer U. Synthesis and mechanical properties of unsaturated polyester based nanocomposites* // *Polym. Eng. Sci.* — 2003. — Vol.43. — № 3. — P.661-669.
8. *Polypropylene/SiO<sub>2</sub> nanocomposites with improved mechanical properties* / Garcia M., Van Vliet G., Jain S. et al. // *Rev. Adv. Mat. Sci.* — 2004. — Vol.6. — № 2. — P.169-175.
9. *Tensile Performance Improvement of Low Nanoparticles Filled-Polypropylene Composites* / C.L. Wu, M.Q. Zhang, M.Z. Rong, K. Friedrich // *Compos. Sci. Technol.* — 2002. — Vol.62. — P.1327-1340.
10. *Zheng, Y.P., Zheng Y., Ning R.C. Effects of Nanoparticles SiO<sub>2</sub> on the Performance of Nanocomposites* // *Mater. Lett.* — 2003. — Vol.57. — № 19. — P.2940-2944.
11. *Casari W.R. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties* // *Mater. Sci. Technol.* — 2006. — Vol.22. — № 7. — P.807-817.
12. *Kicko-Walczak E. Flame retarded halogenated polyester resins: Thermal decomposition study* // *J. Polym. Eng.* — 2003. — Vol.23. — № 3. — P.149-154.
13. *Kicko-Walczak E. Studies on the mechanism of thermal decomposition of unsaturated polyester resins with reduced flammability* // *Polym. Polym. Compos.* — 2004. — Vol.12. — № 2. — P.127-134.
14. *Gornicka B., Prociow E. Polyester and polyesterimide compounds with nanofillers for impregnation of electrical motors* // *Acta Physica Polonica A.* — 2009. — Vol.115. — № 4. — P.842-845.
15. *Gornicka B., Sieradzka R. Barriers properties of impregnation varnishes with nanosilica* // *J. Physics: Conf. Ser.* — 2009. — Vol.146. — P.012016.
16. *Горелов Б.М. Влияние оксидных нанонаполнителей на термическую деструкцию ненасыщенной полиэфирной смолы* // *Химия, физика и технология поверхности.* — 2011. — Т.2. — № 2. — С.201-212.
17. *Покровский В.А. Масс-спектрометрия наноструктурированных систем* // *Поверхность.* — 2010. — Вып.2(17). — С.63-93.
18. *Grassie N., Scott G. Polymer degradation and stabilization.* — Cambridge, UK, 1988. — 222 p.
19. *Лыгин В.И. Модели жесткой и мягкой поверхности конструирования микроструктуры поверхности кремнезема* // *Рос. хим. журн.* — 2002. — Т.46. — № 3. — С.12-18.
20. *Олейник Е.Ф., Руднев С.Н., Саламатина О.Б. Эволюция представлений о пластичности твердых полимеров после 50-х годов XX века* // *Высокомолекуляр. соед. Сер. А.* — 2007. — Т.49. — № 12. — С.2107-2138.

Надійшла до редакції 27.07.2012