

ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ НАНОМПОЗИТОВ ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА – КРЕМНЕЗЕМ

Н.В. Сигарева, Б.М. Горелов, Д.Л. Старокадомский

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

Методом термопрограммируемой десорбционной масс-спектрометрии исследовано влияние нанокремнезема А-300 (концентрация до 10 % масс.) на термическую деструкцию эпоксидной смолы ЭД-20. Определены изменение состава летучих продуктов деструкции, смещение температур максимума полос десорбции, энергии активации деструкции фрагментов терморазрушения смолы и количество выделенных летучих продуктов при введении наночастиц. Рассмотрены механизмы влияния концентрации наночастиц на термодеструкцию композитов.

Введение

Эпоксидная смола ЭД-20 обладает хорошими механическими, диэлектрическими, радиотехническими характеристиками, слабым водопоглощением и широко используется для создания композитов функционального назначения [1]. Особое внимание уделяется повышению термической стойкости и механических параметров композитов. Обе характеристики зависят от структуры полимера – усиление поперечных связей между полимерными цепями при наполнении ведет к повышению обеих характеристик [2]. Ранние попытки повысить термическую стойкость введением органических добавок показали взаимосвязь структуры полимера и термической стабильности [3]. Было замечено, что наполнение смолы соединениями с бензольным кольцом увеличивает термическую стабильность [4], тогда как введение неорганических частиц повышает механические параметры композита [5]. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности повышения термостойкости и механических параметров введением наполнителя.

С развитием нанотехнологии и появления коммерческих нанонаполнителей экспериментально было подтверждено, что более значительный эффект на эксплуатационные характеристики эпоксикомпозитов оказывает наноразмерный наполнитель, в частности частицы диоксида кремния [6–10]. Однако известны эксперименты, когда введение в смолу до 50 % масс нанокремнезема приводит к снижению термостойкости [11, 12] и механических параметров [13] композита. Неоднозначное поведение демонстрируют эпоксикомпозиты и при наполнении другими нанообъектами, например углеродными нанотрубками и графеном. Наполнение смолы многостенными углеродными нанотрубками повышает термостойкость и механические параметры композита [14], тогда как введение в смолу окисленного графена ведет к резкому снижению термостабильности [15]. Несогласованность экспериментальных результатов, по-видимому, обусловлена использованием разных эпоксидных смол, частиц наполнителя неодинаковой дисперсности и различием технологических условий приготовления композитов.

Исследования композиций смолы ЭД-20 с высокодисперсными наполнителями [16] и органическими соединениями [17] показали возможность повышения термостойкости в ограниченном интервале концентрации наполнителя. Наполнение смолы аэросилом, модифицированным аминогруппами, может повысить термостойкость эпоксиполимера более чем на 20 °С [18].

В большинстве экспериментальных работ повышение термостабильности фиксируется по результатам термогравиметрических измерений как смещение температуры начала терморазрушения основной массы полимера. Состав продуктов деструкции, его зависимость от концентрации наполнителя исследованы недостаточно. Исследование деструкции композитов эпоксидной смолы ЭД-20 с нанокремнеземом на атомном уровне с помощью лазерно-десорбционной масс-спектрометрии показало, что механизм деструкции эпоксидной смолы существенно зависит от связи полимерных цепей с наполнителем [19].

Результаты экспериментальных исследований термодеструкции композитов эпоксидная смола–нанокремнезем, хотя и указывают способ повышения термостабильности композиций, свидетельствуют, что состав продуктов деструкции, влияние разных воздействий на деструкцию и механизм термодеструкции изучены недостаточно. Слабо исследованы концентрационные зависимости термодеструкции композитов с изменением наполнения. Целью данной работы было масс-спектрометрическое изучение влияния концентрации наноразмерного наполнителя на термическое разрушение полимера и состав продуктов термодеструкции композитов эпоксидной смолы с нанокремнеземом.

Объекты и методика исследований

Объектами исследований были композиции эпоксидной смолы марки ЭД-20 и нанокремнезема А- 300. В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин (все компоненты украинского производства). Средний размер частиц SiO_2 составляет 10 нм, удельная поверхность – $280 \text{ м}^2/\text{г}$, содержание частиц кремнезема в композитах – 1, 2, 5 и 10 % масс. Полимеризация смолы проведена при $130 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч, относительная степень полимеризации – 0,8.

Для контроля наличия агрегатов частиц в композитах определяли предел прочности материалов на адгезионный сдвиг (τ). В образцах исходной смолы величина τ составляла $65 \pm 5 \text{ кг}/\text{см}^2$. Величина τ композиций смолы с наночастицами при их содержании 1–10 % масс превышает исходную величину на 2 – 8 %. Высокие значения предела на сдвиг смолы и ее композиций с ростом концентрации частиц указывают на достаточно хорошее качество образцов и практически отсутствие влияния агрегатов на механические параметры смолы.

Анализ продуктов деструкции в диапазоне $10 - 200 \text{ m/z}$ (m – масса, z – заряд фрагмента) выполнен методом термопрограммируемой десорбционной масс-спектрометрии. Для масс-спектрометрического анализа образцы смолы и композитов, массой примерно 1 мг, помещали в кварцево-молибденовую трубку вакуумированную до давления 10^{-1} Па, вмонтированную в нагреватель с программируемым изменением температуры в интервале $25 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$. Из трубки фрагменты разложения образцов через высоковакуумный кран и кварцевую трубку длиной 20 см, температура которой была не менее $150 \text{ }^\circ\text{C}$, поступали во входную систему однополюсного масс-анализатора МХ 7304А с областью измеримых масс 1 – 400 Да и чувствительностью 10^{-8} г. Скорость изменения температуры – $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Измерения выполнены в условиях, когда положение и форма пиков десорбции не зависят от температуры интерфейса и массы образца, а настройки установки одинаковы.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Для масс-спектров летучих продуктов деструкции ненаполненной эпоксидной смолы характерны девять интервалов интенсивного выделения продуктов терморазрушения в области $m/z \leq 127$ (рис. 1). В интервале $15 \leq m/z \leq 18$ наиболее интенсивные линии связаны с фрагментами OH (17) и H_2O (18). При этом вода не

входит в структурную формулу смолы ЭД-20. В диапазоне $26 \leq m/z \leq 32$ наиболее интенсивные линии обусловлены положительными ионами, которые можно идентифицировать как CO (28) и H₂CO (30), а в области $41 \leq m/z \leq 45$ – C₂H₂O, CH₃CCH₃, (42), C₂H₄O (44). В отрезке больших масс $90 \leq m/z \leq 100$ наблюдается интенсивная линия, которая связывается с фенолом. При наполнении смолы наночастицами SiO₂ с ростом концентрации *C* наблюдаются изменения состава летучих продуктов в области $m/z \geq 110$ (рис. 2 *а, б, в и г*).

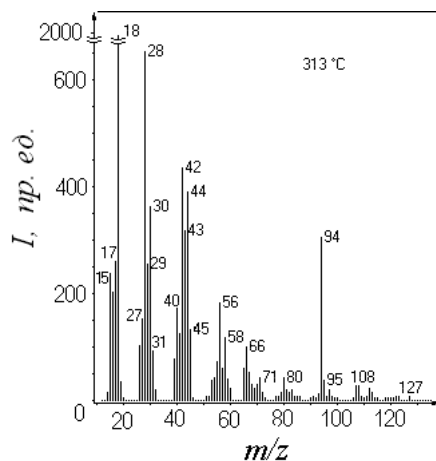


Рис. 1. Масс-спектр продуктов деструкции ненаполненной эпоксидной смолы при температуре 313 °С.

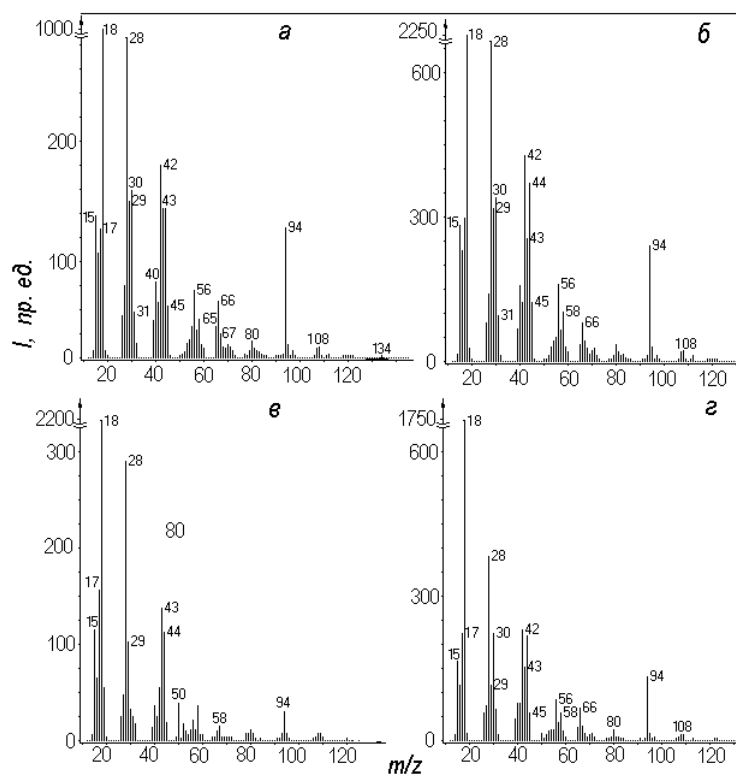


Рис. 2. Масс-спектры продуктов деструкции эпоксидной смолы, наполненной 1 (*а*), 2 (*б*), 5 (*в*) и 10 (*г*) % масс. наночастиц SiO₂ при температуре 308 °С.

Основная масса ненаполненного полимера разлагается при температурах 250 – 450 °С с температурой максимума десорбционных пиков в интервале $T_m = 306 \dots 330$ °С (рис. 3). Наполнение смолы наночастицами SiO₂ при их содержании 1 и 10 % масс

ведет к снижению интенсивности I десорбционных кривых всех продуктов деструкции композитов, а при концентрациях частиц 2 и 5 % масс. – к росту I всех продуктов деструкции (рис. 4). В композитах с наполнением 2, 5 и 10 % масс. в высокотемпературной области проявляются слабые выделения фрагментов с m/z 66 и 94 при температуре максимумов десорбции $T_m \sim 645$ °С, а также полоса десорбции продуктов с m/z 108 при $T_m \sim 485$ °С (рис. 4 в).

Положение T_m десорбционных пиков зависит от массы летучего продукта и содержания наполнителя. Температура T_m пиков с $m/z < 66$, как правило, слабо зависит от содержания наполнителя в интервале концентрации $0 < C < 2$ % и немонотонно растет с увеличением C , достигая максимума, при $C = 5$ %. Типичные десорбционные кривые для фрагментов с $m/z < 66$ представлены на рис 4 а. Десорбционные кривые более тяжелых и длинных фрагментов, в состав которых входит бензольное кольцо C_6H_5OH (94), $CH_3C_6H_4OH$ (108) и связь между кольцами $H_3CC_3CH_3$ (66), демонстрируют смещение T_m в сторону высоких температур при концентрациях частиц 1 и 5 % масс. (рис. 4 б, в, г).

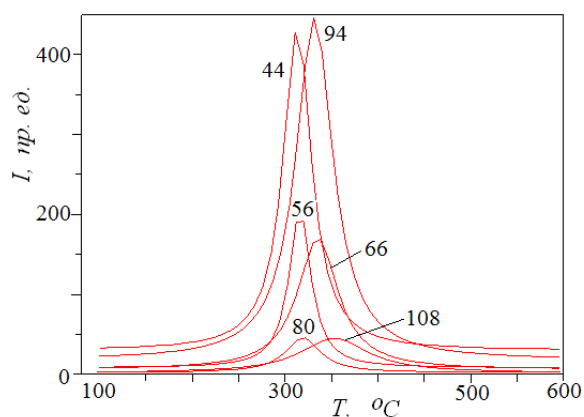


Рис. 3. Десорбционные кривые фрагментов деструкции C_2H_4O (44), $CH_2CHO=CH$ (56), $H_3CC_3CH_3$ (66), $CC_6H_4COCH_3$ (80), C_6H_5OH (94) и $CH_3C_6H_4OH$ (108) ненаполненной эпоксидной смолы.

Немонотонные изменения T_m десорбционных кривых фрагментов деструкции эпокси- полимера при наполнении показаны на рис. 5 а. При $C = 1$ % масс. T_m пиков десорбции фрагментов с m/z 66, 94 и 108 повышаются на 12 – 17 °С, а T_m десорбционных кривых более легких и коротких фрагментов с m/z 28, 44 и 56 практически не смещаются (рис. 5 а). Повышение T_m деструкции длинных фрагментов указывает на то, что при низкой концентрации ~ 1 % наночастицы в большей степени ограничивают тепловые колебания длинных фрагментов цепочки, состоящих из бензольного кольца и связи между кольцами – $H_5C_6H_6C_2C_6H_5$.

Энергия активации десорбции (E_d) легких фрагментов демонстрирует противоположное T_m поведение и уменьшается на 20 – 50 кДж/моль при $C = 1$ % масс. Снижение E_d более тяжелых фрагментов меньше и составляет 1–15 кДж/моль (рис. 5 б). Энергию активации десорбции вычисляли из соотношения [20]

$$E_d = \ln (\Theta_1/\Theta_2)RT_1T_2/(T_1 - T_2), \quad (1)$$

где T_1, T_2 – температуры границ ширины пика десорбции на середине высоты, Θ_1, Θ_2 – участки площади под термодесорбционной кривой, соответствующие количеству вещества, которое осталось после достижения температур T_1 и T_2 .

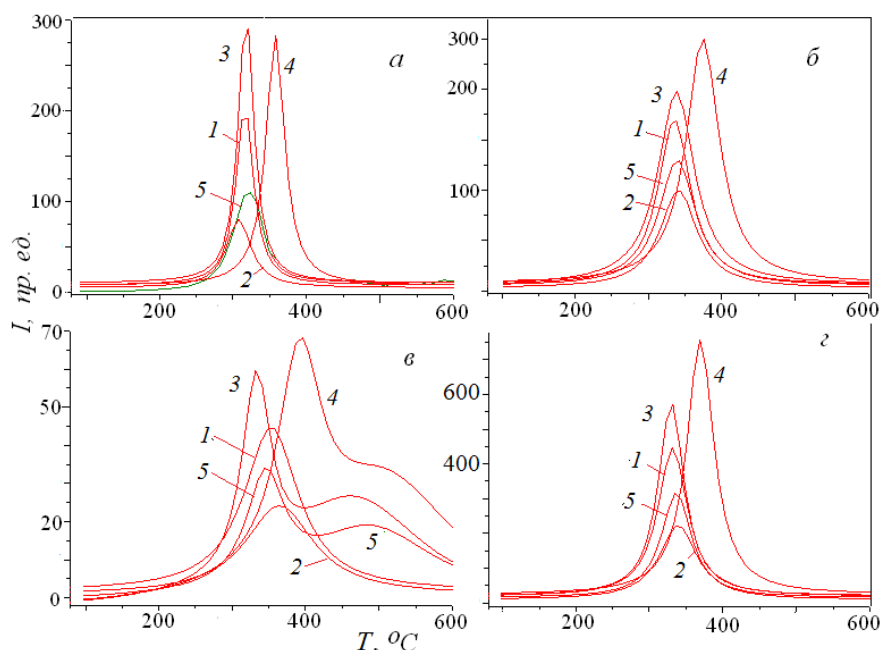


Рис. 4. Десорбционные кривые продуктов деструкции с m/z 56 (а), 66 (б), 94 (z) и 108 (г) смолы ЭД-20 (1) и ее композиций с нанокремнеземом при содержании 1 (2), 2 (3), 5 (4) и 10 (5) % масс.

С ростом концентрации наполнителя до 2 % масс. T_m десорбционных пиков летучих фрагментов восстанавливается или превосходит исходные значения (рис. 5 а), тогда как величина E_d возрастает до значений, превышающих ее значение в ненаполненной смоле (рис. 5 б). С ростом концентрации наночастиц до 5 % масс. T_m десорбционных пиков всех фрагментов деструкции композита существенно увеличивается (рис. 5 а). Напротив, E_d большинства фрагментов слабо понижается, кроме E_d фрагментов с m/z 80 и 94, для которых величина E_d возрастает (рис. 5 б). Повышение C до 10 % масс. ведет к значительному понижению T_m пиков десорбции летучих фрагментов и уменьшению их E_d (рис. 5 а, б). Для проверки концентрационной зависимости E_d оценивали из формулы Редхеда [21]

$$E_d = \chi R T_m^2 / \delta, \quad (2)$$

где χ – порядок реакции, R – газовая постоянная, δ – полуширина пика десорбции на половине высоты. Полученные значения E_d в полтора раза превышают значения энергии активации, рассчитанные из соотношения (1), тогда как зависимости $E_d(C)$, полученные из обоих выражений, аналогичны.

В интервале наполнения $0 < C \leq 10$ % масс. концентрационные зависимости выделенного количества летучего продукта $I_{\Sigma}(C) = \int_0^T I(C, T) dT$, где интегрирование

десорбционных кривых $I(T)$ выполняется в исследованном интервале температур, и энергии активации $E_d(C)$ коррелируют. С понижением E_d общее количество выделенного продукта уменьшается, и наоборот, рост энергии активации сопровождается повышением количества выделенного продукта. Повышение T_m трех пиков десорбции продуктов с m/z 66, 94 и 108 и падение количества выделенных летучих продуктов указывают на существенный рост термостойкости композитов при содержании наполнителя ~ 1 % масс. Корреляция зависимостей $I_{\Sigma}(C)$ и $E_d(C)$ нарушается для фрагментов с m/z 66, 94 и 108 в интервале наполнения 2 – 5 % масс., где имеет место

максимум I_{Σ} при понижении E_d (рис. 5 *з*), а десорбционные кривые фрагментов характеризуются появлением высокотемпературной полосы (рис. 4 *в*). Повышение термостойкости композитов при введении 1 % масс. наночастиц, когда расстояние между частицами наполнителя около 20 Å, сопровождается уменьшением энергии активации десорбции летучих продуктов и интенсивности выделения фрагментов цепей, расположенных вблизи эпоксидных групп или включающих их в свой состав, таких как CO (28), C₂H₄O (44) и CH₂=CHCHO (56), при слабом изменении T_m их пиков десорбции. Введение малого количества частиц (~ 1 % масс.), кроме ограничения перемещения фрагментов цепей с бензолными кольцами, по-видимому, изменяет конформацию полимерных цепей в окрестности эпоксидных групп и ведет к уменьшению энергии связи атомов, входящих в состав летучих фрагментов с $m/z \leq 56$, с атомным окружением. Последнее ведет к понижению E_d и способствует уменьшению числа разрывов атомных связей и интенсивности I_{Σ} деструкции полимера.

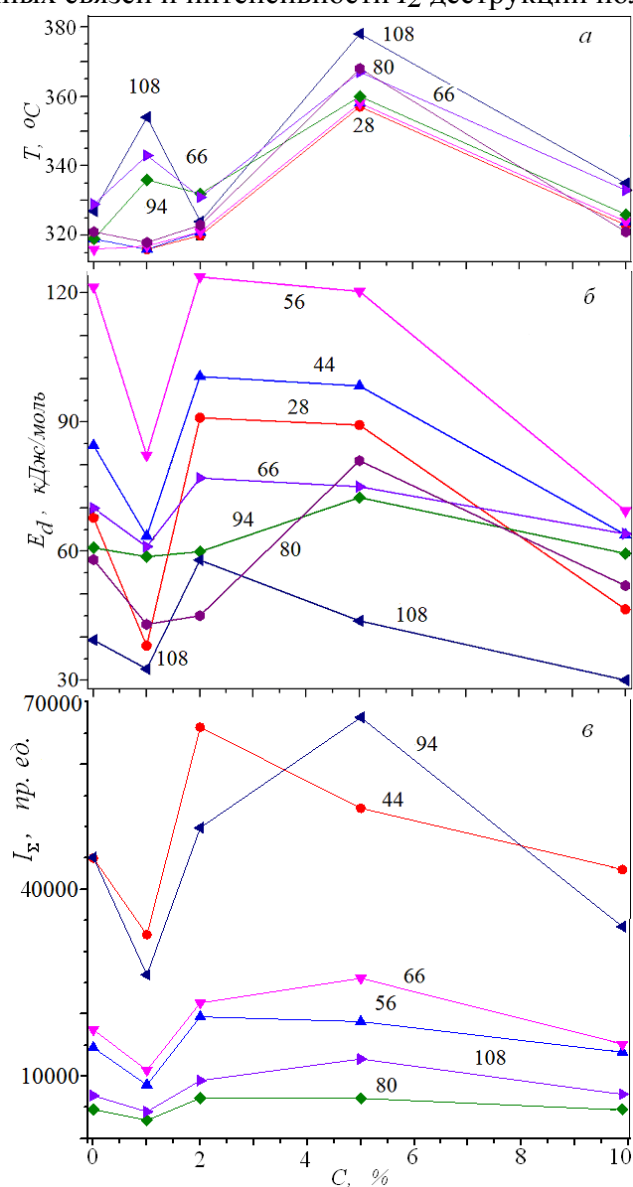


Рис. 5. Концентрационные зависимости T_m (а), энергии активации десорбции (б) и выделенного количества летучих фрагментов (з).

Незначительное увеличение C до 2 % масс., а расстояния между частицами до 16 Å или сближения частиц на 4 Å, примерно на длину атомной связи, приводит к

резкому росту энергии E_d . Повышение T_m и E_d можно связать с эффектом стабилизации полимерной структуры из-за химического связывания атомов фрагментов с поверхностными центрами частиц SiO_2 [22]. Однако наряду со стабилизацией полимерной структуры возрастает интенсивность разрушения цепей и количество выделенных фрагментов. Закрепление цепей на поверхностных центрах ведет к росту числа разрывов полимерных цепей, что противоречит концепции стабилизации полимерной структуры за счет химического связывания атомов полимерной цепи с поверхностными центрами [23]. Поэтому можно предположить, что стимуляция интенсивности деструкции обусловлена дополнительным фактором, действие которого создает локальные деформации или нестабильности в полимерной структуре и не зависит от закрепления цепей на поверхностных центрах. Таким фактором может быть миграция (перенос) водорода в полимерной структуре. Связываясь с атомами цепей, наиболее вероятно с атомом кислорода эпоксидной группы, водород (протон) может создавать локальную зарядовую и деформационную нестабильность, которая релаксирует с разрывом химических связей.

Температура T_m пиков десорбции летучих фрагментов с ростом концентрации до 5 % масс. увеличивается при незначительном уменьшении расстояния между частицами наполнителя примерно до 13 Å, закреплении фрагментов с m/z 66, 94 и 108 на поверхностных центрах наночастиц, возрастании их E_d и количества выделенных продуктов. В интервале концентрации $2 \leq C \leq 10$ % масс. проявляется закрепление фрагментов цепей на поверхности частиц и немонотонный рост количества их выделений $I_{\Sigma}(C)$ (рис. 5). Такое поведение зависимостей $I_{\Sigma}(C)$ и $E_d(C)$ можно связать с изменением атомного окружения эпоксидных групп и их энергии взаимодействия с ростом концентрации частиц и, как следствие, изменением условий водородного обмена в полимерных цепях и его влияния на деструкцию композита.

Выводы

Наполнение эпоксидной смолы наночастицами кремнезема (до 10 % масс.) ведет к немонотонным изменениям температуры максимума пиков десорбции, энергии активации десорбции продуктов деструкции и количества выделенных продуктов.

При малом содержании частиц диоксида кремния ($C = 1$ % масс.) повышается термостойкость композитов, сопровождающаяся падением энергии активации деструкции летучих продуктов, смещением в сторону высоких температур максимума пиков десорбции фрагментов, содержащих бензольное кольцо и связь между ними, и уменьшением количества выделенных продуктов терморазрушения.

В интервале содержания наночастиц 1–2 % масс. с ростом их концентрации термостойкость композитов падает. При этом увеличивается количество выделенных продуктов деструкции, падает T_m пиков десорбции и возрастает энергия активации деструкции летучих фрагментов.

В области концентраций наполнителя $C > 2$ % масс. с ростом наполнения проявляется закрепление фрагментов цепей, содержащих бензольное кольцо, и немонотонный рост T_m всех пиков десорбции летучих продуктов. При этом деструкция цепей усиливается с повышением энергии активации десорбции летучих фрагментов и ослабевает при понижении энергии активации десорбции. Поведение деструкции не связано с закреплением фрагментов цепей на поверхностных центрах частиц, а определяется количеством случайных разрывов связей в цепях.

Авторы выражают признательность А. В. Мисчанчуку и А.А.Ткаченко за помощь в осуществлении эксперимента.

Литература

1. Sprenger S. Epoxy resins modified with elastomers and surface-modified silica nanoparticles // *Polymer*. – 2013. – V. 54, N 18. – P. 4790 – 4797.
2. Roy D., Karak N. Synthesis and characterization of thermostable hyperbranched for surface and coating application // *J. Mater. Research*. – 2012. – V. 27, N 14. – P. 1806 – 1814.
3. Ehlers L.F.G. Correlation between structure and thermal stability of epoxy resins // *Polymer*. – 1960. – V.1. – P.304 – 314.
4. Bledzki A., Fabrycy A., Kwase K. Thermal stability of epoxy adhesives // *J. Therm. Anal. Cal.* – 1984. – V. 29, N 5. – P. 989 – 994.
5. Harsch M., Karger-Kocsis J., Holst M., Influence of fillers and additives on the cure Kinetics of an epoxy/anhydride resin // *Europ. Polym. Jour.* – 2000. – V. 43. – P. 1168 – 1178.
6. Torrino-Saavedo J., Lopez-Beceiro J., Noya S. et al. Controversial effect of fumed silica on the cures and thermo mechanical properties of epoxy composites // *Express Polymer Letters*. – 2010. – V. 4, N 6. – P. 382 – 395.
7. Park J.-J., Yoon Genn K., Lee J.-Y. Thermal and mechanical properties of epoxy/micro- and nanomixed silica composites for insulation materials // *Transaction on electrical and electronic materials*. – 2011. – V. 12, N 3. – P. 98 – 101.
8. Zheng Y., Ning R. Effects of nanoparticles SiO₂ on the performance of nanocomposites. // *Materials Letters*. – 2003. – V. 57, N 19. – P. 2940 – 2944.
9. Ying-Ling Liu, Chin-Yuan Hsua, Wen-Lung Weia and Ru-Jong Jeng. Preparation and thermal properties of epoxy-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica // *Polymer*. – 2003. – V. 44, N 18. – P. 5159 – 5167.
10. Liu X.Q., Zhou H., Liu J.Y. et al. A new flame-retardant epoxy composites based on silica and metal salt phosphinate // *Appl. Mechanics and Materials*. – 2013, – V. 357–360. – P. 1461 – 1464.
11. Preghenella M., Pegoretti A., Migliaresi C. Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites // *Polymer*. – 2005. – V. 46, N 26. – P. 12065 – 12072.
12. Tarrío-Saavedra J., Lopes-Beceiro J., Naya S., Artiga R. Effect of silica content on thermal stability of fumed silica/epoxy composites // *Polym. Deg. Stab.* – 2008, – V.93, N 12. – P. 2133 – 2137.
13. Ahmad T., Mamat O., Ahmad R. Studying the Effects of Adding Silica Sand Nanoparticles on Epoxy Based Composites // *Journal of Nanoparticles*. – 2013. – V. 2013, ID 603069. – 5 pages.
14. Qui S.L., Wang C.S., Wang Y.T. et al. Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotubes // *Express Polym. Lett.* – 2008. – V. 2, N 9. – P. 40 – 48.
15. Qui S.L., Wang C.S., Wang Y.T. et al. Effect of graphene oxides on the cure behavior of a tertafunctional epoxy resin // *Express Polym. Lett.* – 2011. – V. 5, No 9. – P. 809–818.
16. Загордонский В.П., Гнатышин С.Я., Солтыс М.Н. Влияние высокодисперсных наполнителей на термическую стабильность эпоксидных полимеров // *ЖПХ*. – 1998. – Т. 71, № 9. – С.1480 – 1484.
17. Загордонський В., Крупак А., Аксіментьєва О. Термічна стійкість епоксидно-поліанілінових композитів // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* – 2009. – V. 50. – P. 271 – 280.

18. Малахова И.В., Тёртых В.А., Большух Ю.М., Шийчук О.В. Нанодисперсный кремнезём с привитыми аминогруппами как наполнитель эпоксидного полимера // Полимер. журн. (Укр.) – 2007. – Т. 29, № 2. – С.149 – 153.
19. Горелов Б.М., Громовой Т.Ю. Лазерно-десорбционная масс-спектрометрия нанокompозитов эпоксидная смола - модифицированный диоксид кремния // Поверхность. – 2009. – Вып. 1(16). – С. 252 – 265.
20. Редькина А.В., Коновалова Н.Д., Хоменко К.Н., Белокопытов Ю.В. Синтез из титанаэросила мезопористых систем TiO_2-SiO_2 с нанесенным V_2O_5 , их физико-химические и каталитические свойства. I. Гидротермальный синтез, кислотные и каталитические свойства Ti-MCM-41 в процессе дегидрирования пропана // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 1– 10.
21. Вудраф Д., Делгар Т. Современные методы исследования поверхности. М., Мир, 1998. – 568 с.
22. Горелов Б.М. Влияние оксидных нанонаполнителей на термическую деструкцию ненасыщенной полиэфирной смолы // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2011. – Т. 2, № 2 – С. 201 – 212.
23. Grassie N., Scott G. Polymer degradation and stabilization. – Cambridge, UK, 1988. – 222 p.

ТЕРМІЧНА ДЕСТРУКЦІЯ НАНОКОМПОЗИТІВ ЕПОКСИДНА СМОЛА-КРЕМНЕЗЕМ

Н.В. Сігарьова, Б.М. Горелов, Д.Л. Старокадомський

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна*

Методом термопрограмованої десорбції з мас-спектрометричною реєстрацією продуктів досліджено вплив вмісту до 10 % мас. нанокремнезему А-300 на термічну деструкцію епоксидної смоли ЕД-20. Визначені зміна складу летких продуктів деструкції, температури максимуму смуг десорбції, енергії активації деструкції фрагментів терморуїнування смоли та кількість виділених летких продуктів при введенні наночастинок. Розглянуті механізми впливу вмісту наночастинок на термодеструкцію композитів.

THERMAL DESTRUCTION OF EPOXY FUMED SILICA NANOCOMPOSITES

N.V. Sigareva, B.M. Gorelov, D.L. Starokadonskyi

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

Thermal desorption mass-spectrometry was used to investigate the concentration effect of fumed silica on the thermal destruction of epoxy resin. It were determined the changes of content of volatile fragments, maximum temperature of desorption peaks, activation energy of destruction of volatile products and quality of released products which occur upon filling of epoxy with silica nanoparticles. Mechanisms of concentration effect of nanoparticles on the composite destruction were discussed.