

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИТОВ ПОЛИЭФИРНАЯ СМОЛА – НАНОКРЕМНЕЗЕМ

Б.М. Горелов, Т.Ю. Громовой, Н.В. Сигарёва

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

*Методами термoproграммируемой десорбционной и лазерной десорбционной масс-спектрометрии исследовано влияние наполнения наночастицами диоксида кремния на деструкцию ортофталевой полиэфирной смолы. Определены продукты деструкции. Установлено, что с ростом содержания частиц количество выделенных продуктов в результате деструкции полиэфирных цепей немонотонно понижается, а десорбированных фрагментов в результате разрыва поперечных стирольных связей растет. Атомный состав летучих продуктов термической деструкции композиций смолы с нанокремнеземом существенно изменяется при наполнении.*

### Введение

Полиэфирная смола обладает хорошими эксплуатационными характеристиками и достаточной устойчивостью к внешним воздействиям, что определяет ее востребованность [1–6]. Промышленность выпускает широкий ассортимент полиэфирных смол, пригодных для употребления в качестве матрицы композиционных материалов. Недостатком стиролсодержащих смол является выделение стирола при комнатной и повышенных температурах в процессе эксплуатации. Выделение токсичных продуктов устраняют наполнением смолы небольшими количествами наночастиц диоксида кремния, которые, изменяя структуру полимера, препятствуют их выделению в широком интервале температур [7].

Промышленность выпускает стиролсодержащие смолы с пониженным выделением стирола в процессе эксплуатации. В таких смолах влияние наполнения наночастицами диоксида кремния на термодесорбцию стирола не исследовано. Поскольку малые количества наночастиц  $\text{SiO}_2$  кардинально изменяют структуру полимера в процессе отверждения, естественно предположить, что введение наночастиц может стимулировать обратный эффект, а именно, выделение стирола и ухудшить эксплуатационные характеристики смолы. Поэтому целью настоящей работы было изучение влияния концентрации наночастиц диоксида кремния на термодеструкцию полиэфирной смолы с пониженным выделением стирола при  $T > 20$  °С. Исследования выполнены методами термодесорбционной масс-спектрометрии. Термическое разрушение материалов осуществляли при постепенном повышении температуры и импульсном лазерном облучении образцов. Атомный состав продуктов термической деструкции, их температуры десорбции и количество определяли методом масс-спектрометрии [8].

Влияние наполнения частицами разных оксидов на термостойкость полиэфирной смолы исследовалось в [5, 9]. Установлено, что введение частиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  ведет к повышению термостойкости полиэфирной смолы, причем влияние наполнителя на термостойкость композиции усиливается с ростом реакционной способности его поверхности. Так, введение частиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  с удельной поверхностью соответственно  $\sim 400$  и  $40$  м<sup>2</sup>/г повышает термостойкость их композиций с полиэфирной смолой на десятки градусов [10]. При этом концентрационный эффект

наполнения на термическую деструкцию остается вне внимания исследователей. Можно предположить, что рост термостойкости, физическая природа которого связана с закреплением полимерных цепей на поверхностных центрах частиц наполнителя [11], проявляется в ограниченной области концентрации наполнителя. Кроме того, на термодеструкцию композиций полиэфирной смолы с нанокремнеземом влияет реакция дегидроксилирования на поверхности частиц при повышенных температурах [12], так как ее сопровождает разрыв химических связей макромолекулы с поверхностными центрами [13].

Хотя введение в смолу частиц диоксида кремния может повышать термостойкость композиций, на практике более широкое распространение получило использование кремнезема для повышения вязкости и механических параметров композиций [14, 15].

Состав продуктов термической деструкции полиэфирной смолы зависит от состава атмосферы, в которой происходит разрушение: в водороде, инертном газе или на воздухе [16, 17]. В случае термоокислительной деструкции состав продуктов деструкции и температуры их выделения не выяснен [18–23]. Атомный состав продуктов термического разложения смолы в вакууме и их температуры выделения существенно отличаются от состава фрагментов термоокислительной деструкции [7]. При этом, хотя термодеструкции полимерных композитов посвящено множество работ, влияние концентрации наполнителя на атомный состав продуктов деструкции композитов и их температуры десорбции исследовано недостаточно [9].

### Объекты и методы эксперимента

Исследованы полимерные композитные материалы на основе полиэфирной смолы PolyLite 440-M888 (Reichhold, Finland), которая содержит 42 % стирола, обеспечивающего поперечные связи полиэфирных цепей, и 43,2 % нелетучих веществ, улучшающих эксплуатационные характеристики смолы и снижающих выделение стирола. В качестве наполнителя использован нанокремнезем А-300 со средним размером частиц  $\sim 10$  нм и удельной поверхностью  $S \sim 280$  м<sup>2</sup>/г. Концентрация наполнителя в композитах составляла 0,5; 2,5 и 5 % (по массе). Перед наполнением нанокремнеземом термообработывали при  $\sim 600$  °С не менее 2 ч. Композиты получали из суспензии полиэфирной смолы и наполнителя однородной консистенции. Полученные композиции отверждали при комнатной температуре в течение 72 ч.

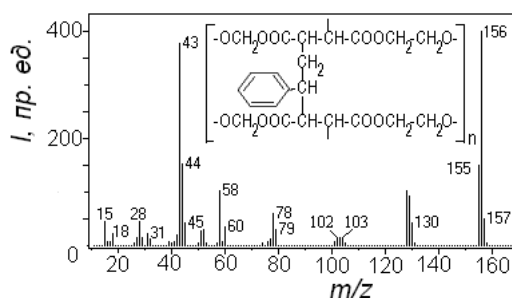
Для контроля наличия агрегатов частиц в композитах определяли предел прочности материалов на сжатие ( $\sigma_0$ ). В образцах исходной смолы величина  $\sigma_0$  составляла  $1087 \pm 3\%$  кГ/см<sup>2</sup>. Величина  $\sigma_0$  композиций смолы с 0,5 % наполнителя была равна  $1044 \pm 2\%$  кГ/см<sup>2</sup>. В композитах, наполненных 1,5 и 5 % частиц SiO<sub>2</sub>,  $\sigma_0$  составлял  $1068 \pm 10\%$  и  $972 \pm 18\%$  кГ/см<sup>2</sup>. Высокие значения предела прочности смолы и ее композиций, отсутствие резкого спада  $\sigma_0$  с ростом концентрации частиц указывают на достаточно хорошее качество образцов и практически отсутствие агрегатов наночастиц в матрице.

Анализ продуктов деструкции в диапазоне  $10 - 200$   $m/z$  ( $m$  – масса,  $z$  – заряд фрагмента) производился методом термопрограммируемой десорбционной масс-спектрометрии. Для масс-спектрометрического анализа образцы смолы и композитов массой примерно 1 мг помещали в кварцево-молибденовую трубку, вмонтированную в нагреватель с программируемым изменением температуры в интервале  $25 - 800$  °С. Скорость изменения температуры была 8 °С/мин. 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.

Масс-спектрометрический анализ продуктов лазерно-десорбционной ионизации с  $m/z > 200$  выполнен с помощью масс-спектрометра AUTOFLEX II (Brucker Daltonics, Germany) в режимах положительных и отрицательных ионов с использованием рефлекторного анализа. Образцы облучали импульсным УФ лазером с длиной волны 330 нм, длительностью импульсов 3 нс и энергией 120–150 мДж. Масс-спектры получены после суммирования 8–10 спектров, зарегистрированных из разных участков образца. Были получены масс-спектры ненаполненной и наполненной разными количествами нанокремнезема полиэфирной смолы в режиме отрицательных ионов.

### Экспериментальные результаты и обсуждение

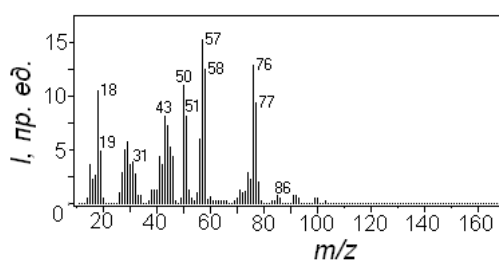
**Термодесорбционная масс-спектрометрия.** Масс-спектр продуктов термической деструкции полиэфирной смолы содержит фрагменты, полученные в результате разрушения полиэфирных цепей и стирольных связей (рис. 1). В интервале  $15 \leq m/z \leq 18$  зарегистрированы положительные ионы  $\text{CH}_3$  ( $m/z$  15) и  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z$  18). В интервале  $26 \leq m/z \leq 29$  интенсивные линии связаны с продуктами  $\text{CH}_2\text{CH}$  ( $m/z$  27),  $\text{CO}$  ( $m/z$  28),  $\text{COH}$  ( $m/z$  29). Фрагменты полиэфирных цепей  $\text{COCH}_2$  ( $m/z$  42),  $\text{OCH}_2\text{CH}$  ( $m/z$  43),  $\text{COO}$  ( $m/z$  44),  $\text{COOH}$  ( $m/z$  45) и  $\text{COOCH}_2$  ( $m/z$  58),  $\text{HCOOCH}_2$  ( $m/z$  59) проявляются в интервале  $39 \leq m/z \leq 59$ . При этом состав летучих продуктов ненаполненной смолы характерен для ненасыщенной стиролсодержащей полиэфирной смолы, полученной разными способами и содержащей функциональные добавки [7, 25]. Зарегистрированные фрагменты деструкции являются составными элементами структурной формулы полиэфирной смолы [24] (рис.1, вставка).



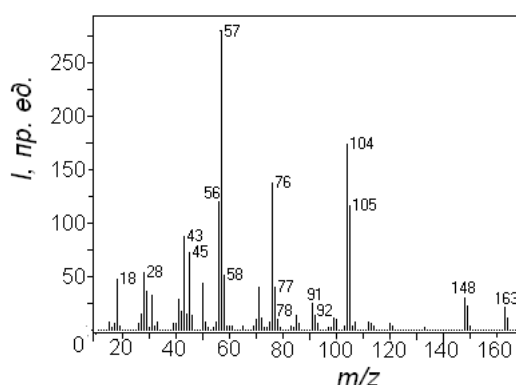
**Рис. 1.** Масс-спектр летучих продуктов термоллиза полиэфирной смолы при 200 °С. На вставке – структурная формула элементарного звена смолы [24].

В интервале  $75 < m/z \leq 105$  выделяются продукты, получаемые в результате разложения поперечных связей. Основным фрагментом разложения стирола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$  ( $m/z$  104) является бензольное кольцо  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $m/z$  78). Линии других составляющих стирола  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}$  ( $m/z$  102) и  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2$  ( $m/z$  103) имеют слабую интенсивность. Продукты с  $m/z > 105$  можно идентифицировать как состоящие из фрагментов стирола и полиэфирных цепей:  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH} + \text{CHCH}]^+$  ( $m/z$  128),  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2 + \text{CHCH}]^+$  ( $m/z$  129),  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2 + \text{CHCH}]^+$  ( $m/z$  130) и  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CHCH}_2 + \text{CHCHCO}]^+$  ( $m/z$  155),  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2 + \text{CHCHCO}]^+$  ( $m/z$  156) (рис. 1). Для ненаполненной смолы характерно низкое выделение стирола и его фрагментов в температурном интервале до 200 °С. Ионы с  $m/z$  128–130 образованы фрагментом полиэфирной цепи и атомами водорода  $[\text{OCH}_2\text{OOCCHCHCO} + n\text{H}]^+$ ,  $n = 0, 1, 2$ . Линия с  $m/z$  156 соответствует иону  $[\text{OCH}_2\text{OOCCHCHCOO}]^+$ . Следует отметить, что в масс-спектре не проявляются летучие продукты с массой ортофталевой кислоты ( $m/z$  121), которая используется при синтезе смолы.

При малой концентрации наполнения полиэфирной смолы наночастицами диоксида кремния ( $c \leq 0,5$  %) наблюдается существенное снижение интенсивности линий фрагментов полиэфирных цепей с  $m/z < 74$ . Ослабление терморазрушения полиэфирных цепей сопровождается подавлением деструкции и выделения продуктов с  $m/z > 106$ , которые состоят из фрагментов полиэфирных цепей, связанных со стиролом. Поскольку наименьшим фрагментом цепей, интенсивность которого резко падает при  $c \leq 0,5$  %, является CO, то усиление термостойкости полиэфирных цепей можно объяснить закреплением фрагмента COO на поверхностных центрах наночастиц. При этом интенсивность линий продуктов деструкции стирола и фрагментов бензольного кольца с  $m/z$  76, 77 незначительно растет. Появляются слабоинтенсивные линии ионов  $[C_6H_5CH_2]^+$ ,  $[C_6H_5CH_3]^+$  с  $m/z$  92, 93 и  $[C_6H_5CH_2CH_2]^+$ ,  $[C_6H_5CH_2CH_3]^+$  с  $m/z$  105) и  $m/z$  106 (рис. 2).



**Рис. 2.** Масс-спектр фрагментов термодеструкции композиции полиэфирной смолы с 0,5 % нанокремнезема при температуре 200 °С.

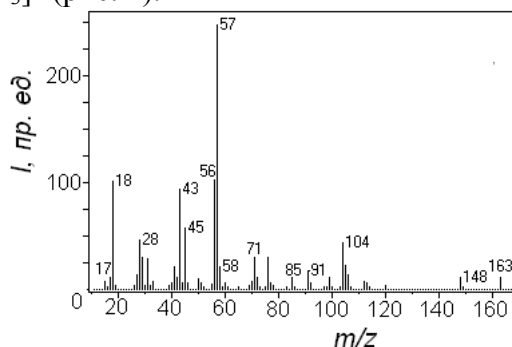


**Рис. 3.** Масс-спектр фрагментов термодеструкции композита полиэфирной смолы и 2,5 % наночастиц SiO<sub>2</sub> при 200 °С.

Следовательно, при малой концентрации наночастиц SiO<sub>2</sub> усиливается термостойкость полиэфирных цепей и одновременно стимулируется разрушение стирольных поперечных связей. Усиление разрушения поперечных связей свидетельствует о появлении несвязанного с цепями стирола [9]. Повышение термостойкости цепей с одновременным усилением разрушения несвязанного стирола свидетельствует, что при малой концентрации наночастиц полимерные цепи вместо стирола преимущественно закрепляются на поверхностных центрах частиц SiO<sub>2</sub>, оставляя молекулы стирола несвязанными. Связывание цепей с частицами усиливает их термостойкость и способствует терморазрушению несвязанного стирола.

Повышение концентрации наночастиц SiO<sub>2</sub> в смоле до 2,5 % приводит к существенному понижению термостойкости макромолекул. Растет интенсивность линий, связанных как с фрагментами деструкции полиэфирных цепей, так и стирола. Появляются слабые линии продуктов с  $m/z > 105$ , состоящие из стирола и элементов полиэфирных цепей (рис. 3)

Последующий рост концентрации наполнителя до 5 % незначительно ослабляет деструкцию макромолекул, что проявляется в понижении интенсивности линий масс-спектра. Состав продуктов изменяется слабо – проявляется линия  $m/z$  163, связанная с ионом  $[C_6H_5CHCH_2+COOCH_3]^+$  (рис. 4).



**Рис. 4.** Масс-спектр летучих продуктов полиэфирной смолы наполненной 5 % наночастиц  $SiO_2$  при 200 °С.

Во всем интервале концентрации наполнителя существенно снижается выделение продуктов деструкции с  $m/z > 105$ , которые состоят из фрагментов полиэфирных цепей и стирола (рис. 2–4).

Так как наибольшим фрагментом деструкции полиэфирных цепей в исходной и наполненной смолах является  $HCOOCH_2$ , то наполнение смолы не влияет на механизм деструкции, который связан с деполимеризацией [9].

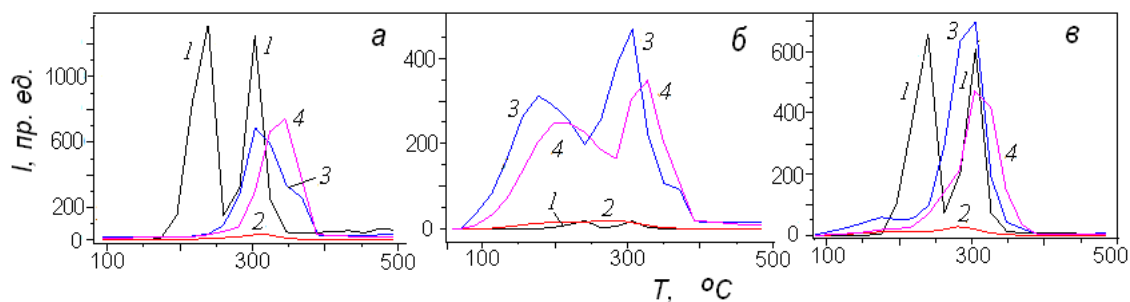
Таким образом, анализ масс-спектров показывает, что наполнение полиэфирной смолы наночастицами  $SiO_2$  существенно изменяет состав летучих продуктов деструкции и интенсивность их выделения. Влияние концентрации наполнителя на деструкцию полиэфирных цепей и поперечных стирольных связей различно. С ростом содержания частиц интенсивность линий фрагментов деструкции полимерных цепей немонотонно уменьшается, проходя через минимум при  $c \sim 0,5$  %, тогда как интенсивность линий продуктов разрушения стирольных связей растёт.

Наполнение смолы существенно изменяет характер десорбции фрагментов полимерных цепей. В исходной смоле десорбционные кривые продуктов деструкции полиэфирных цепей  $CHCH_2$ ,  $OCH_2CH$  и  $COOCH$  характеризуются двумя пиками (рис. 5). Аналогичное поведение характерно и для десорбционных кривых фрагментов цепей  $CO$ ,  $COO$  и  $COOCH_2$ . Проявление двух пиков с различными температурами максимума ( $T_m$ ) свидетельствует о двух разных конформациях и разном атомном окружении сложных эфиров, которые характеризуются разными энергиями взаимодействия.

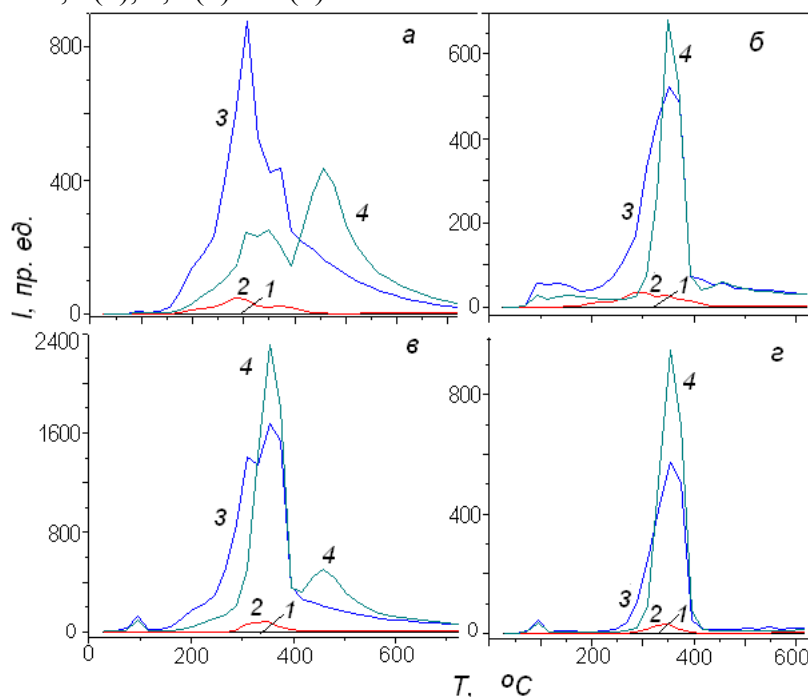
Наполнение наночастицами  $SiO_2$  приводит к преобразованию десорбционных кривых фрагментов разложения цепей, содержащих два пика, в термограммы с одним максимумом при  $\sim 304 - 307$  °С (рис. 5). Трансформация кривых термодесорбции свидетельствует о перестройке полиэфирных цепей при малом содержании частиц  $SiO_2$ . Перестройка возможна, так как область межфазной границы значительно превосходит размер наночастицы [26], поэтому при малом содержании частиц их влияние на полимерную структуру определяет размер межфазных областей.

Введение малого количества наполнителя существенно повышает термостойкость цепей и снижает интенсивность выделения их продуктов деструкции (рис. 5, кр. 2). Увеличение концентрации наночастиц в интервале  $0,5 < c \leq 5$  % ведет к повышению интенсивности десорбции продуктов деструкции цепей, смещению  $T_m$  пиков в сторону высоких температур (рис. 5, кр. 3, 4). При  $c = 2,5$  % десорбция фрагмента  $OCH_2CH$  характеризуется появлением низкотемпературного пика с  $T_m \sim 170$  °С (рис. 5 б, кр. 3),

который с ростом  $c$  смещается в сторону высоких температур (рис. 5 б, кр. 4). Уширение пиков десорбции в сторону высоких температур свидетельствует об усилении связи фрагментов полиэфирных цепей с поверхностными центрами частиц  $\text{SiO}_2$ . С другой стороны, в области  $T < 250^\circ\text{C}$  имеет место повышение интенсивности выделения продуктов деструкции цепей  $\text{OCH}_2\text{CH}$  и  $\text{COOCH}$  (рис. 5 б, в, кр. 3 и 4). Повышение интенсивности терморазложения при увеличении  $c$  свидетельствует о появлении отрезков полиэфирных цепей с облегченной деструкцией [9].



**Рис. 5.** Кривые термодесорбции фрагментов полиэфирных цепей  $\text{CHCH}_2$  (а),  $\text{OCH}_2\text{CH}$  (б) и  $\text{COOCH}$  (в) ненаполненной смолы (1) и наполненной наночастицами кремнезема: 0,5 (2), 2,5 (3) и 5 (4) %.

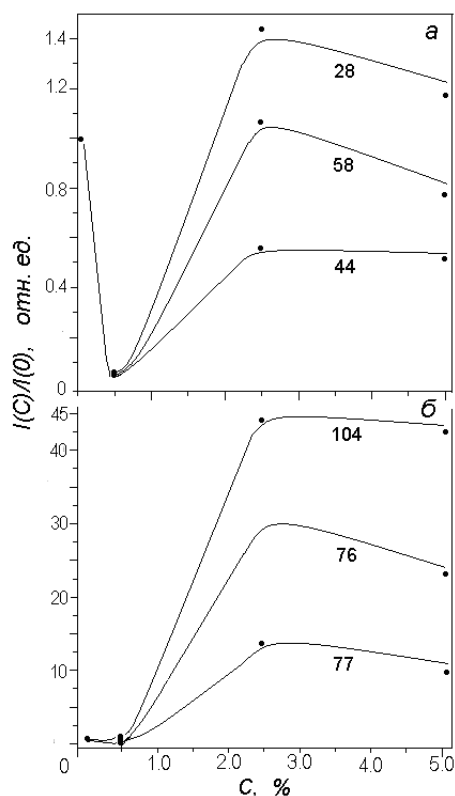


**Рис. 6.** Кривые термодесорбции фрагментов поперечных связей  $\text{C}_6\text{H}_4$  (а),  $\text{C}_6\text{H}_5$  (б),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$  (в) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}$  (г) смолы (1) и смолы, наполненной наночастицами  $\text{SiO}_2$ : 0,5 (2), 2,5 (3) и 5 % (4).

Введение наночастиц  $\text{SiO}_2$  в смолу усиливает терморазрушение стирольных связей, растет интенсивность десорбции фрагментов стирола и расширяется температурный интервал полосы деструкции фрагментов (рис. 6). Кроме того, с увеличением  $c$  до 5 % на десорбционных кривых фрагментов  $\text{C}_6\text{H}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$  проявляется высокотемпературный пик десорбции с  $T_m \sim 460^\circ\text{C}$  (рис. 6 а, в). Наличие пика десорбции фрагмента бензольного кольца  $\text{C}_6\text{H}_4$  обусловлено выделением фрагмента из-за разрыва его связи с поверхностными центрами частиц  $\text{SiO}_2$  при температурах дегидроксилирования поверхности частиц [12]. При этом рост интенсивности выделения продуктов деструкции при температурах менее  $200^\circ\text{C}$

указывает на появление при наполнении несвязанного стирола (рис.6, кр. 3, 4), деструкция которого облегчена [9]. В спектрах термодесорбции фрагментов стирола  $C_6H_5$  и  $C_6H_5CH_2$  не проявляется высокотемпературный пик десорбции (рис. 6 б, г), что свидетельствует об отсутствии их связи с поверхностными центрами частиц.

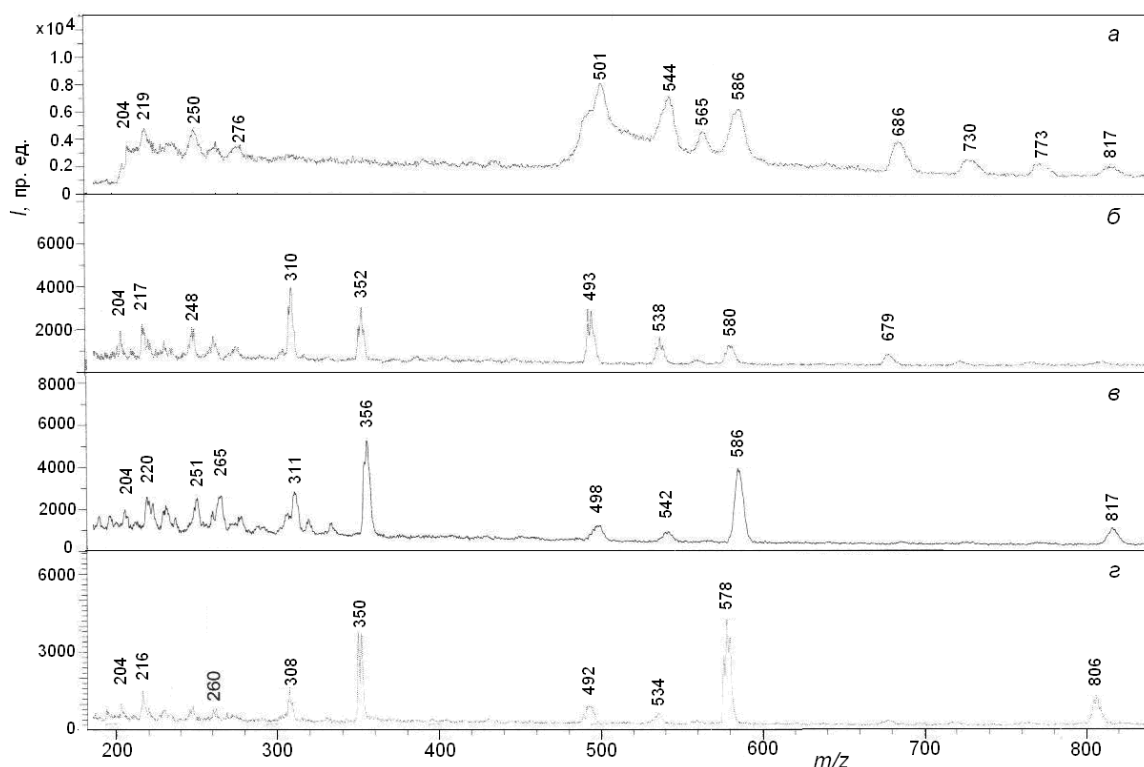
Следует отметить, что в смоле можно допустить наличие остатков ортофталевой кислоты, таких как фрагменты  $C_6H_6$ , использованной при ее получении. Однако отсутствие на кривых термодесорбции ненаполненной смолы пиков при  $T < 250$  °С, обусловленных несвязанными фрагментами  $C_6H_n$  ( $n=4, 5$ ) (рис. 6 а, б, кр.1), свидетельствует об отсутствии остатков кислоты в ненаполненной смоле.



**Рис. 7.** Концентрационные зависимости выделенных продуктов деструкции полиэфирных цепей CO (28), COO (44), COOCH (57), COOCH<sub>2</sub> (58) (а) и поперечных связей C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (76), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (77) и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHCH<sub>2</sub> (104) (б).

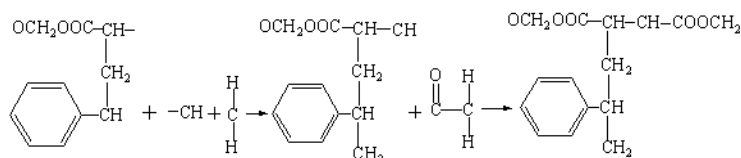
Концентрационные зависимости выделенных продуктов деструкции полимера указывают на существенное отличие между термостойкостью полиэфирных цепей и стирольных поперечных связей при малых количествах наполнителя. В интервале концентрации частиц  $c < 2,5$  % количество выделенных продуктов в результате деструкции цепей резко падает вблизи  $c \sim 0,5$  % вследствие химического связывания атомов цепей с поверхностными центрами частиц (рис. 7 а). При  $c > 0,5$  % выделенное количество продуктов деструкции поперечных связей растет с увеличением  $c$  (рис. 7 б). Рост концентрации частиц сопровождается ослаблением поперечных связей из-за увеличения числа разорванных стирольных связей и одновременно закреплением стирола на активных поверхностных центрах частиц, что ярко проявляется при  $c > 2,5$  %. Оба процесса понижают термостойкость композитов (рис. 7).

**Лазерная десорбционная масс-спектрометрия.** Масс-спектры исходной и наполненной наночастицами SiO<sub>2</sub> полиэфирной смолы подобны в интервале  $204 \leq m/z < 300$ . Существенные отличия проявляются в отрезке  $300 < m/z < 480$  и области  $m/z > 600$ , где фрагменты ненаполненной смолы не выделяются (рис. 8).



**Рис. 8.** Масс-спектры при лазерном возбуждении полиэфирной смолы (а) и ее композитов с нанокремнеземом: 0,5 (б), 2,5 (в) и 5 % (з) .

В диапазоне  $m/z < 300$  во всех образцах проявляется линия  $m/z 204$ , которая идентифицируется с фрагментом  $\text{OCH}_2\text{OOCCH} + \text{C}_8\text{H}_8$ . Другие линии в интервале  $204 \leq m/z \leq 276$  принадлежат составным элементам более крупного фрагмента с  $m/z 276$ . Так, продукты деструкции с  $m/z 218, 250, 260$  и  $276$  получаются достраиванием  $\text{OCH}_2\text{OOCCH} + \text{C}_8\text{H}_8$  элементами цепей  $\text{CH}_2, \text{OOCCH}_2, \text{COOC}$  и  $\text{COOCH}_2 + \text{CH}_2$ . При этом ион с  $m/z 276$  проявляется как в исходной, так и в наполненной смоле (рис. 9).

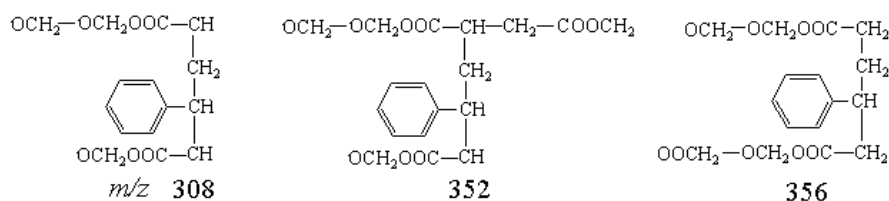


**Рис. 9.** Фрагменты деструкции элементарного звена макромолекулы с  $m/z 204, 250$  и  $276$  для смолы и ее композиций с наночастицами  $\text{SiO}_2$ .

В композитах продукты с  $m/z 217$  и  $219$  представляют собой фрагмент  $m/z 204$ , связанный соответственно с элементами  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_3$ , а линии  $m/z 248$  и  $251$  принадлежат ассоциатам продукта  $m/z 204$  с  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  и  $\text{OOCCH}_3$ . Линия  $m/z 265$  соответствует фрагменту с  $m/z 204$ , связанному с фрагментом  $\text{OOCCH}_2\text{CH}_3$  (рис. 8 б, в, з).

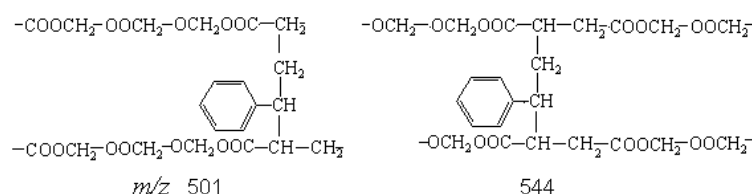
В интервале  $300 < m/z < 480$  десорбируются продукты термодеструкции композиций смолы с нанокремнеземом. В масс-спектрах композитов содержатся линии  $m/z 308, 310$  и  $311$ , которые идентифицируются с продуктом  $\text{OCH}_2-\text{OCH}_2\text{OOC}-\text{CH}-(\text{C}_8\text{H}_8)-\text{CH}-\text{OCH}_2\text{OOC}$  (308) и его ассоциатами с двумя и тремя атомами водорода (рис. 10). Кроме того, проявляются линии с  $m/z 350, 352, 356$ , которые связаны с фрагментами соответственно  $-\text{OOC}-\text{OCH}_2\text{OOC}-\text{CH}-(\text{C}_8\text{H}_8)-\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CO}-\text{OCH}$ ,  $-\text{OCH}_2-\text{OCH}_2\text{OOC}-\text{CH}-(\text{C}_8\text{H}_8)-\text{CH}-\text{OCH}_2\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_2$  и  $-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{OOC}-\text{CH}_2-(\text{C}_8\text{H}_8)-\text{CH}_2-\text{COOCH}_2\text{CO}-\text{H}_2\text{COO}$  (рис. 10).





**Рис. 10.** Фрагменты с  $m/z$  308, 352 и 356, характерные для деструкции композитов.

В области  $m/z > 480$  массы летучих продуктов превышают массу элементарного звена полиэфирной смолы  $M = 480$  ат. ед. (рис. 1, вставка). В интервале  $490 < m/z < 600$  в спектре смолы и ее композиций с 0,5 и 5 % нанокремнезема продукт с  $m/z$  493



**Рис. 11.** Фрагменты деструкции полиэфирной смолы с измененным составом полиэфирных цепей

идентифицируется как  $M + \text{CH}$ . Продукт деструкции смолы с  $m/z$  501 идентифицируется с фрагментом  $\text{OCH}_2\text{OOC-CH-(C}_8\text{H}_8\text{)-COOCH}_2\text{-OOCCH}_2\text{-OCH}_2\text{OOC-CH-CH-COOCH}_2\text{-OOCCH}_2$ , который связан с двумя атомами водорода. Продукт с  $m/z$  544 состоит из фрагмента 501, который достроен элементами  $\text{CH}$  и  $\text{OCH}_2$ , и продукт с  $m/z$  566 идентифицируется как  $M + \text{OCH}_2 + \text{COOC}$ . Фрагмент с  $m/z$  586, построенный атомами полиэфирных цепей и двумя молекулами стирола  $-\text{M} + \text{C}_8\text{H}_8$ , может дополнительно содержать 2–3 атома водорода (рис. 11).

Состав и строение фрагментов с  $m/z$  501 и 544 указывает на наличие участков нарушенного строения полиэфирных цепей. Последнее определяет существование двух структурных типов полимерных цепей в ненаполненной смоле, что согласуется с проявлением двух пиков термодеструкции при разрушении полиэфирных цепей (рис. 5).

В масс-спектрах композитов в интервале  $490 < m/z < 600$  обнаружены продукты с  $m/z$  538 (0,5 % наполнителя),  $m/z$  497, 542 (2,5 % частиц) и  $m/z$  534 и 580 (5 % нанокремнезема) (рис. 9 б, в, г), которые идентифицируются как фрагмент элементарного звена, в состав которого вместо  $\text{CH}$  входит  $\text{OCH}_2$  (497) или  $\text{COOC}$  (534),  $\text{M} + \text{COOCH}_2$  (538),  $\text{M} + \text{OCH}_2\text{OO}$  (542) и  $\text{M} + \text{OCH}_2\text{OOC} + \text{CH} + \text{CH}$  (580). Такие фрагменты отражают преобразование полиэфирных цепей к более однородной структуре (конформации цепей) при введении частиц  $\text{SiO}_2$ .

В области больших масс, где  $m/z > 670$ , спектр ненаполненной смолы содержит летучие продукты, которые состоят из фрагментов полиэфирных цепей связанных с двумя молекулами стирола (рис. 12). Линия  $m/z$  686 идентифицируется как фрагмент  $\text{M} + \text{C}_8\text{H}_8 + \text{OCH}_2\text{OOC} + \text{CH}_2 + \text{CH}_2$ . Достраивание последнего элементами  $\text{COO}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}$  и  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$  дает наиболее тяжелый продукт деструкции смолы с  $m/z$  817. Фрагмент с  $m/z$  817 также проявляется в масс-спектре продуктов деструкции композита с 2,5 % частиц  $\text{SiO}_2$  (рис. 12). Последнее позволяет предположить, что закрепление стирола на поверхностных центрах не влияет на структуру полиэфирных цепей.



## Литература

1. *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.
2. *Rothon R.N.* Particulate-Filled Polymer Composites. – 2nd. Edition, Smither Rapra Press, UK, 2003. – 556 p.
3. *Pascault J.P., Sautereau H., Verdu J. and Williams R.J.J.* Thermosetting Polymers. – Dekker Inc., New York, 2002. – 496 p.
4. *Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R. E.* Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An Overview // *J. Compos. Mater.* – 2006. – V. 40, N 17. – P.1511 – 1574.
5. *Hanemann T., Szabo D.V.* Polymer nanoparticle composites: From synthesis to modern application // *Materials.* – 2010. – V. 3, N 6. – P. 3468 – 3517.
6. *Laoutid F., Bonaud L., Alexandre M. et al.* New prospecting flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites // *Mat. Sci. Eng. R Reports.* – 2009. – V. 63, N 3. – P. 100 – 125.
7. *Горелов Б.М.* Влияние оксидных нанонаполнителей на термическую деструкцию ненасыщенной полиэфирной смолы // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2011. – Т.2, №2. – С. 201–212.
8. *Покровский В.А.* Масс-спектрометрия наноструктурированных систем // *Поверхность.* – 2010. – Вып. 2(17). – С. 63 – 93.
9. *Pielchowski K., Njuguna J.* Thermal Degradation of Polymeric Materials. – Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005. – 306 p.
10. *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.
11. *Grassie N., Scott G.* Polymer degradation and stabilization. – Cambridge, UK, 1988. – 222 p.
12. *Лыгин В.И.* Модели жесткой и мягкой поверхности конструирования микроструктуры поверхности кремнезема // *Рос. хим. журнал.* – 2002. – Т.46, №3. –С. 12 – 18.
13. *Горелов Б.М., Мищенко В.Н., Гирченко А.Г.* Деструкция карбамидоформальдегидной смолы, наполненной кремнеземными материалами // *Поверхность.* – 2009. – Вып. 1(16). – С. 136 – 146.
14. *Garcia M., Van Vliet G., Jain S. et al.* Polypropylene/SiO<sub>2</sub> nanocomposites with improved mechanical properties // *Rev. Adv. Mat. Sci.* – 2004. – V.6, N 2. – P. 169 – 175.
15. *Takao Y., Naito M., Kamiya H.* Contribution of particle structure to the viscosity of SiO<sub>2</sub> particle filled epoxy resin composite system // *Adv. Powder Technol.* – 2001. – V.12, N 1. – P. 17 – 31.
16. *Anderson D.A., Freeman E.S.* The kinetic of the thermal degradation of the synthetic styrened polyesters // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1959. – V. 1, N 2. – P. 192 – 199.
17. *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.
18. *Kicko-Walczak E.* Flame retarded halogenated polyester resins: Thermal decomposition study // *J. Polym. Eng.* – 2003. – V. 23, N 3. – P. 149 – 154.
19. *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.

20. *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.
21. *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.
22. *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.
23. *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.
24. *Николаев А.Ф.* Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – Москва, Химия, 1964. – 784 с.
25. *Полторацька Н.В., Горелов Б.М., Ткаченко О.О.* Немонотонна термодеструкція композицій поліефірної смоли з мікро- та нанокремнеземом // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2012. № 5. – С. 94-98
26. *Schadler L.* Nanocomposites: Model interfaces // *Nature Materials.* – 2007. – V. 6, N. 6. –P. 257–258.

**Мас-спектрометрія продуктів деструкції композитів  
поліефірна смола – нанокремнезем**

**Б.М. Горелов, Т.Ю. Громовий, Н.В. Сигарьова**

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

*Методами термопрограмованої десорбційної та лазерної десорбційної мас-спектрометрії досліджено вплив вмісту наночастинок кремнезему на термічну деструкцію ортофталевої поліефірної смоли. Визначені продукти деструкції. Встановлено, що при зростанні вмісту частинок кількість виділених продуктів деструкції поліефірних ланцюгів немонотонно знижується, а десорбованих фрагментів руйнування поперечних стирольних зв'язків зростає. Атомний склад летких продуктів термічної деструкції композицій смоли з нанокремнеземом істотно змінюється при наповненні.*

**Mass-spectrometry of destruction products of  
polyester resin – nanosilica composites**

**B.M. Gorelov, T. Yu. Gromovoy, N.V. Sigareva**

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

*Thermoprogrammed desorption and laser desorption mass-spectrometry were used to investigate the concentration effect of silica nanoparticles on the thermal destruction of orthophthalic polyester resin. Destruction products were determined. It was shown that the growth of particle content gives rise the nonmonotonic drop in the intensity of evolved destruction products of polyester chains while an intensity of evolved decomposition products of styrene cross-links arises. The changes of atomic content of polyester volatile products take place when the filler content increases.*