

ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ ТЕРМОРЕАКТИВНИХ ФТАЛОНІТРИЛЬНИХ КОМПОЗИТІВ ЗА МАЛОГО ВМІСТУ НАНОЧАСТИНОК МОДИФІКОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ ТА КРЕМНЕЗЕМУ

Сігарьова Н.В.¹, Горєлов Б.М.¹, Місчанчук О.В.¹, Мельничук О.Г.^{2,3}, Файнлейб О.М.²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України

"Nadezda Sigareva" microft2@ukr.net

²Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України

³Національний університет «Києво-Могилянська академія», oleksandr4269@ukr.net

Фталонітрильні матриці та композити на їх основі володіють рядом характеристик, такі як високі термостійкість, механічна міцність, хімічна стійкість, які відкривають перспективи їх застосування в техніці, що працює в екстремальних умовах. Функціональні можливості фталонітрильних полімерів можна розширити за рахунок наповнювачів, які, взаємодіючи з макромолекулою, стабілізують полімерну структуру. На даний час актуальне створення термостійких композиційних матеріалів для використання при температурах до 375 °С. Одним із засобів поліпшення термічної стійкості є наповнення полімеру термостійкими наноматеріалами з різною реакційною здатністю поверхні. В даній роботі для підвищення термостійкості в ролі наповнювачів використані наночастинки модифікованого аміногрупамі монтморилоніту та кремнезему.

Метою роботи є встановлення концентраційного впливу на термодеструкцію фталонітрильної матриці наночастинок монтморилоніту з низькою реакційністю поверхні та нанокремнезему з високою реакційністю поверхні та поверхневими центрами різної природи.

Матеріали і методи

Вихідним компонентом для створення матриці композитів використали термореактивний фталонітрильний мономер - 2,2-бис[4-(3,4-диціано-фенокси)феніл]пропан (бісфталонітрил бисфенолу А,) виробництва Шосткінського заводу хімічних реагентів, Україна (рис.1).

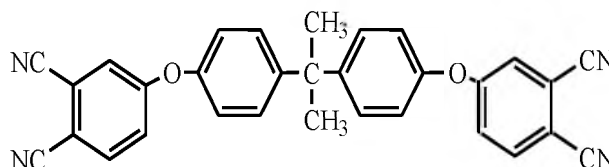


Рис. 1. Хімічна структура фталонітрильного мономера.

Як наповнювачі використали мікрочастинки силікатного модифікованого аміногрупамі монтморилоніту виробництва компанії Nanocor Inc., США, який являє собою сімейство глинистих силікатних мінералів з загальною формулою $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$. Питома поверхня частинок 14 - 17 м²/г, насипна густина - 0.41 г/см³. Вміст матеріалу в матриці був $C = 0,03; 0,1$ та 1 мас. %. Активними поверхневими центрами аміно-монтморилонітів є групи NH₂.

В ролі другого наповнювача використали нанорозмірний кремнезем SiO₂ марки А-300, Україна, за вмісту 1 мас. %. Питома поверхня частинок 285 м²/г, середній розмір 10 нм з активними поверхневими центрами, що містять кисень або ОН групу.

Термічна стійкість вихідної матриці та композитів проаналізована методом температуро – програмованої десорбції з мас - спектрометричною реєстрацією летучих фрагментів деструкції. Мас – спектрометричний аналіз атомних продуктів розкладу виконаний в діапазоні мас 10 – 200 m/z (m – маса, z – заряд фрагменту, $z=1$), температурному інтервалі 25 – 800 °С при тиску 0,1 Па та швидкості нагріву 8 °С/хв.

Результати

Маси основних летучих продуктів термічної деструкції ненаповненого полімеру знаходяться в інтервалі $15 \leq m/z \leq 96$, де найбільш інтенсивні лінії m/z – 18, 28, 44, 66 та 94 (рис.2а). Відповідно до структурної формули лінії відповідають атомним фрагментам H_2O (m/z 18), $-\text{CO}-$ або $-\text{CNH}_2-$ (m/z 28), $-\text{COC}-$ (m/z 40) або $-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3-$ (m/z 44), $-\text{C}_3(\text{CH}_3)_2$ (m/z 66) та $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (m/z 94). Введення наповнювачів в полімер не змінює мас-спектр десорбованих продуктів, але істотно впливає на їх інтенсивність. Зокрема, інтенсивність виділення фрагментів деструкції композиту з 0,03 мас. % аміно-монтморилоніту зросла \sim в 4 рази (рис.2в).

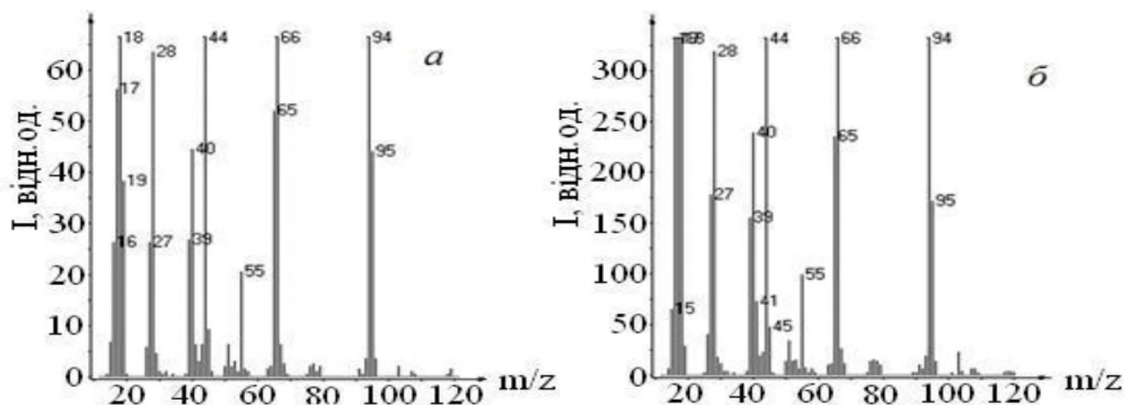


Рис. 2. Мас –спектр фталонітрильного полімеру (а) та його композиту з 0,03 мас. % аміно-монтморилоніту (б).

Термодеструкція полімеру та композитів відбувається переважно в інтервалі температур 320 – 600 °С. Виключенням є деструкція фрагментів ОН, яка характеризується інтенсивною десорбцією за температур 500 – 750 °С (рис.3). Вплив наповнення на інтенсивність деструкції більшості атомних продуктів має виражений селективний характер, що виявляється в різкому посиленні терморуїнування за вмісту 0,03 мас. % аміно-монтморилоніту, та виключно продуктів, які містять в складі гідроксильну групу або кисень. Деструкція фрагментів ОН немонотонно залежить від вмісту глини, її інтенсивність падає із ростом вмісту C і змінюється в широкому інтервалі температур (рис. 3а).

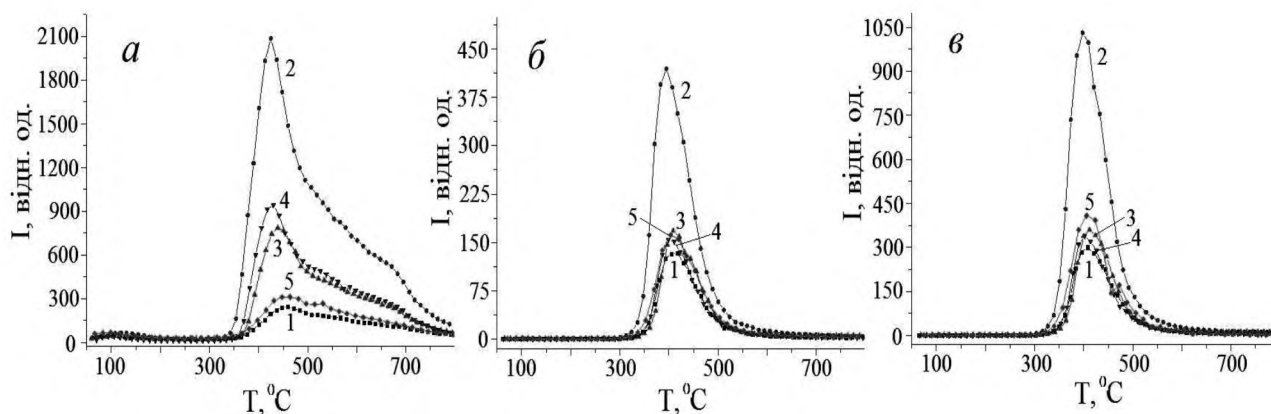


Рис. 3. Десорбційні криві атомних фрагментів з m/z 17 (а), 66 (б), 94 (в) при термодеструкції фталонітрильного полімеру (1) та його композитів з 0,03 (2); 0,01 (3) і 1 мас. % (4) аміно-монтморилоніту та 1 мас. % (5) нанокремнезему.

Температурний інтервал терморуїнування решти продуктів не змінюється та інтенсивність їх деструкції практично не залежить від вмісту наповнювачів. Крім того, за вмісту 0,03 мас. % монтморилоніту температура максимуму інтенсивності десорбції фрагментів ОН зростає до $T_m \approx 406$ °С. Аналогічний ефект підвищення температури T_m до 422 °С має місце за вмісту нанокремнезему 1 мас. %.

Аналіз температурної залежності виділення продуктів деструкції з вмістом кисню, показує, що введення нанокремнезему зміщує температуру початку деструкції в бік низьких температур, тоді як введення аміно-монтморилоніту не впливає на температурний інтервал їх десорбції (рис. 4).

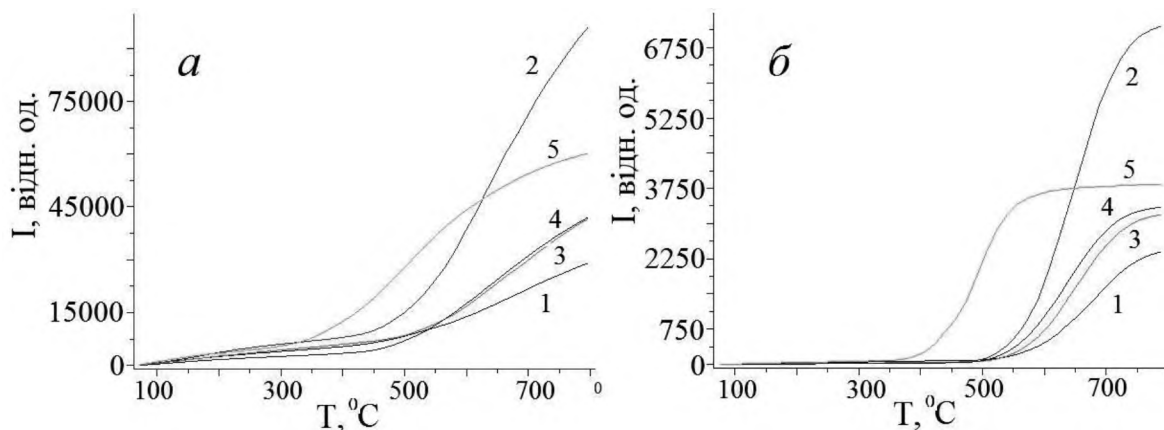


Рис. 4. Температурні залежності виділення атомних продуктів деструкції з m/z 28 (а) та 103 (б) для ненаповненого полімеру (1) та наповненого 0,03 (2); 0,01 (3) та 1 (4) мас. % аміно-монтморилоніту та 1 мас. % (5) нанокремнезему.

Висновки

Встановлено температурні інтервали та атомний склад продуктів термодеструкції фталонітрильного полімеру та його композитів з аміно-монтморилонітом та нанокремнеземом за вмісту не більше 1 мас. %.

Встановлено аномальне посилення термодеструкції фрагментів полімеру за вмісту аміномонтморилоніту 0,03 мас. % та її залежність від вмісту в складі летучих фрагментів ОН-груп та кисню.

Посилення термодеструкції пов'язується з наявністю в структурі фталонітрильного полімеру атомних структур з термоокисненим механізмом деструкції, який виявляється у вузькому інтервалі вмісту наповнювача, як додатковий вклад в термодеструкцію загальної маси полімеру.