

УДК 541.64:678.019.3

Термическая деструкция эпоксидных полимеров и эпоксидно-силоксановых композитов, отвержденных ангидридом в присутствии ацетилацетонатов металлов

А.А. Луговая¹, В.М. Михальчук¹, К.Г. Кирсанов¹, А.А. Беда², Е.В. Ищенко², А.В. Мисчанчук³

¹Донецкий национальный университет
83001, ул. Университетская 24, Донецк, Украина

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
01601, ул. Владимирская 64, Киев, Украина

³Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины
03164, ул. Генерала Наумова 17, Киев, Украина

Проведено математическое разделение дифференциальных кривых потери массы эпоксидных полимеров и эпоксидно-силоксановых композитов, отвержденных ангидридом в присутствии ацетилацетонатов металлов. Определены значения эффективной энергии активации стадий деструкции, получены масс-спектры продуктов деструкции в вакууме. Первая стадия соответствует иницированию деструкции, зависит от содержания золь-фракции в полимере, эффективной плотности сшивания и наличия кислорода в атмосфере. Вторая и третья отвечают разрушению оксипропиленового звена и циклических структур соответственно.

Ключевые слова: эпоксидно-силоксановые композиты, ангидридное отверждение, ацетилацетонаты металлов, термическая деструкция, энергия активации.

Введение.

Эпоксидно-силоксановые композиты представляют собой новый класс полимерных материалов с улучшенными свойствами. Сочетая в себе преимущества органической полимерной матрицы и высокодисперсного силоксанового наполнителя, они могут быть использованы как клеи для трудносклеиваемых поверхностей, защитные покрытия для металлических сплавов и др. Использование золь-гель технологии позволяет проводить синтез высокодисперсных силоксановых частиц непосредственно в среде эпоксидной смолы, т. е. упрощает технологическую схему получения композитов, исключая из нее стадии диспергирования и стабилизации золь. Образующиеся силоксановые частицы имеют чрезвычайно развитую поверхность с большим количеством гидроксильных групп, что способствует повышению адгезионной прочности композиционных покрытий, нанесенных на алюминиевые сплавы (за счет образования ковалентных связей покрытия с субстратом), а следовательно, приводит к усилению барьерных свойств покрытий и увеличению их антикоррозионной эффективности.

Применение ацетилацетонатов переходных металлов (Fe(III), Co(III), Ni(II), Cr(III)) в качестве катализаторов ангидридного отверждения композитов вместо

традиционно используемых третичных аминных ускорителей (либо аминного отверждения) позволяет избежать агрегации силоксановых частиц и получить оптически прозрачные композиты [1–3]. Обладая латентным действием, ацетилацетонаты металлов проявляют свою каталитическую активность лишь при температурах выше 100 °С [4], а при комнатной температуре неотвержденные композиции могут оставаться в жидком состоянии от недели до нескольких месяцев, что позволяет использовать их как готовые «одноупаковочные композиции».

Известно, что, помимо катализа реакции эпоксид – ангидрид, ацетилацетонаты металлов могут оказывать существенное влияние на скорость протекания нежелательных окислительных процессов в отвержденных полимерных материалах, что может ограничить их применение [5]. С использованием газоволюмометрического метода было установлено, что эпоксидно-силоксановые композиты ангидридного отверждения, полученные с использованием ацетилацетонатов Fe(III) и Co(III), подвергаются окислению молекулярным кислородом с большей скоростью, чем аналогичные системы, отвержденные в присутствии Ni(acac)₂ и Cr(acac)₃ [6]. Однако, критическая потеря массы при динамическом линейном нагреве в среде воздуха быстрее всего

достигается полимерами и композитами, полученными с использованием ацетилацетонатов никеля и кобальта. То есть, между скоростью окисления и скоростью потери массы полимеров и композитов нет однозначной зависимости, как нет и четкого представления о роли используемого при отверждении ацетилацетоната металла в деструкционных процессах, определяющих срок надежной эксплуатации полимерных изделий. Это обуславливает необходимость более детального изучения процесса термодеструкции эпоксидных полимеров и эпоксидно-силоксановых композитов, отвержденных ангидридом в присутствии $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$ и $\text{Cr}(\text{acac})_3$.

Экспериментальная часть.

Эпоксидно-силоксановые композиты получали на основе двух эпоксидных смол. Одни на основе триэпоксида 1,1-диметил-3-циклогексена марки УП-650Т (Э.Ч. = 36,0 %) и *изо*-метилтетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА) (К.Ч. = 670 мг КОН на грамм). Другие на основе диглицидилового эфира дициклогексилпропана марки EPONEX 1510 (Э.Ч. = 24,43 %) и ИМТГФА. Катализаторы отверждения – ацетилацетонаты $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cr}(\text{III})$ в количестве 0,75 % относительно массы эпоксидной смолы. Наполнитель формировали *in situ* золь-гель методом. Золь силоксановых частиц в среде эпоксидной смолы получали совместным гидролизом тетраэтоксисилана ($r = 0,93 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; $n_D^{20} = 1,383$) и 3-глицидоксипропилтриэтоксисилана ($r = 1,00 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; $n_D^{20} = 1,425$; Э.Ч. = 14,47 %) согласно методике, описанной в [7]. Содержание этоксисиланов в системе 10 % мас. относительно общей массы смолы и ангидрида, в пересчете на SiO_2 – 3 % мас. Отверждение проводили между обработанными антиадгезивом стеклянными пластинами, задавая толщину образцов полиамидной леской диаметром 200 мкм, при ступенчатом режиме нагревания: 4 ч при температуре 160 °С + 6 ч при 180 °С для полимеров на основе УП-650Т; 2 ч при температуре 160 °С + 2 ч при 180 °С при использовании EPONEX 1510.

Дериватографические исследования проводили на дериватографе Q 1500D системы Paulik-Paulik-Erdey в неизотермическом режиме в интервале температур 20–1000 °С в алундовых тиглях без крышки в атмосфере азота, аргона, гелия, воздуха и кислорода. Образец сравнения – оксид алюминия. Скорость нагрева 5, 10 и 20 °С·мин⁻¹ (в соответствии с рекомендациями [8]). Масса полимерных образцов 200 мг.

Масс-спектры продуктов деструкции полимерных пленок были получены с использованием однополярного квадрупольного масс-спектрометра MX7304A. Термодесорбционные (ТД) кривые строили в координатах «зависимость интенсивности иона в масс-спектре» – «температура образца, при которой получен масс-спектр газовой фазы над ним». Температурно-программируемое разложение полимерных образцов

проводили в кварцевой кювете при давлении 10^{-4} – 10^{-5} Па и скорости нагревания 14 °С·мин⁻¹. Измерение температуры осуществлялось с помощью термопары, находящейся в плотном контакте с кюветой. При интерпретации масс-спектров использовали публичную информацию из базы NIST Chemistry Webbook [9].

Результаты исследования и их обсуждение.

Для оценки устойчивости полимерных материалов к термической и термоокислительной деструкции используют изотермические и неизотермические методы. Преимущества последних состоят в сокращении времени анализа и энергозатрат, охвате широкого диапазона температур и возможности непрерывной регистрации потери массы. К таким методам относятся термогравиметрия и дериватография, которые позволяют определить температурные показатели термостабильности полимеров. Кроме этого, при дериватографических исследованиях одновременно с массой образца фиксируются тепловые эффекты, что может помочь при идентификации происходящих процессов. Еще одной особенностью дериватографического метода является регистрация дифференциальной кривой потери массы (DTG), с использованием которой можно определить эффективную энергию активации деструкции (E) с помощью математического аппарата неизотермической кинетики. Наиболее простым и экспрессным методом определения E является метод Киссинджера [10], основанный на том, что температура максимума на DTG зависит от скорости нагревания. Зависимость спрямляется в координатах $\ln(V/T_{\text{max}}^2)$ от $1/T_{\text{max}}$, а E определяется по тангенсу ее наклона:

$$E = -R \frac{d \ln \left(\frac{V}{T_{\text{max}}^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_{\text{max}}} \right)},$$

где: R – универсальная газовая постоянная; V – скорость нагревания; T_{max} – температура, соответствующая максимуму на дифференциальной кривой потери массы.

На рис. 1 приведены DTG одной из исследуемых систем. Форма кривой указывает на ее составной характер, что затрудняет использование метода Киссинджера для определения E .

Для определения активационных параметров сложных процессов проводят их математическое разделение на составляющие [11–13]. Наиболее простой и достаточно распространенный пример такого разделения – использование нескольких кривых, которые описываются распределением Гаусса [14, 15], сумма которых совпадает с экспериментально полученной кривой DTG. Этот прием используют при исследовании деструкции таких сложных систем как пищевые продукты [16], биомасса [17], керамики [18],

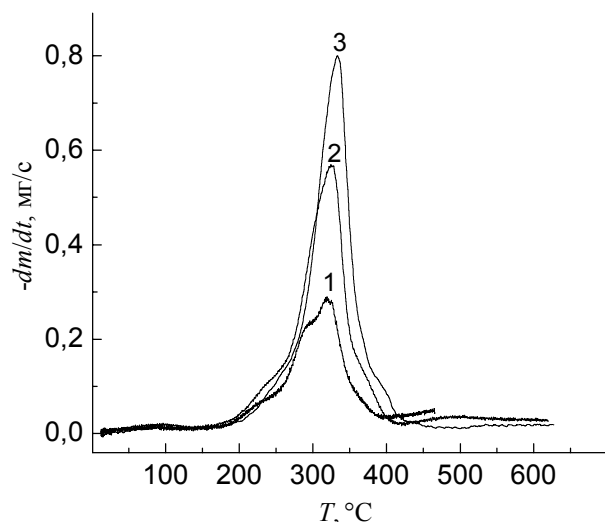


Рис. 1. Дифференциальные кривые потери массы полимера на основе УП-650Т, ускоритель $\text{Co}(\text{acac})_3$ при скорости нагревания 5 (1), 10 (2) и 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ (3)

а также полимеры [19], в том числе эпоксидные [20]. Целесообразность использования такого приближения обусловлена сложностью исследуемых систем, в которых в ходе деструкции происходит несколько параллельных процессов. Даже после математического разделения каждой выделенной стадии деструкции соответствуют не индивидуальные реакции, а несколько одновременно протекающих процессов с близкими значениями E . Поэтому для описания деструкции сложных полимерных систем используют набор кривых Гаусса и получают усредненные значения E для выделенных условных стадий процесса.

Кривые DTG процесса деструкции эпоксидных полимеров и эпоксидно-силоксановых композитов, полученные в данной работе, хорошо описываются

набором Гауссовых кривых (рис. 2). Судя по площади под кривыми, большая часть потери массы приходится на температурный диапазон от 200 до 400 $^{\circ}\text{C}$, что характерно для эпоксидных полимеров [20]. Небольшой максимум при температуре около 100 $^{\circ}\text{C}$ скорее всего обусловлен испарением адсорбированной из воздуха влаги, поскольку термограммы записывались без предварительного термостагирования образцов. Последняя стадия связана с процессами вторичной деструкции, когда полимерная сетка уже разрушена, и поэтому не представляет интереса при исследовании устойчивости полимеров к термодеструкции.

Атмосфера, в которой проводили дериватографические исследования, слабо влияет на вид кривой DTG. В токе азота, аргона и гелия были получены идентичные термограммы (рис. 2а), практически не отличающиеся от кривых, записанных в токе воздуха и в неподвижном воздухе (рис. 2б), за исключением того, что максимум при температуре около 250 $^{\circ}\text{C}$ в инертной среде немного смещается в область более высоких температур. В случае проведения опыта в токе кислорода пики основных стадий деструкции также не изменяют своего вида и положения. Отличия проявляются при температурах выше 320 $^{\circ}\text{C}$: увеличивается площадь предпоследнего максимума, и сильно сокращается температурный диапазон последней стадии. Такое влияние атмосферы можно объяснить следующим. При температурах от 230 до 250 $^{\circ}\text{C}$ происходит иницирование деструкции, при этом важная роль принадлежит гидропероксидным группам [8, 21, 22]. Предполагается, что в некотором количестве гидропероксидные группы образуются в полимере при отверждении или хранении, а также непосредственно во время дериватографических исследований в кислородсодержащей атмосфере. Стадии разрушения

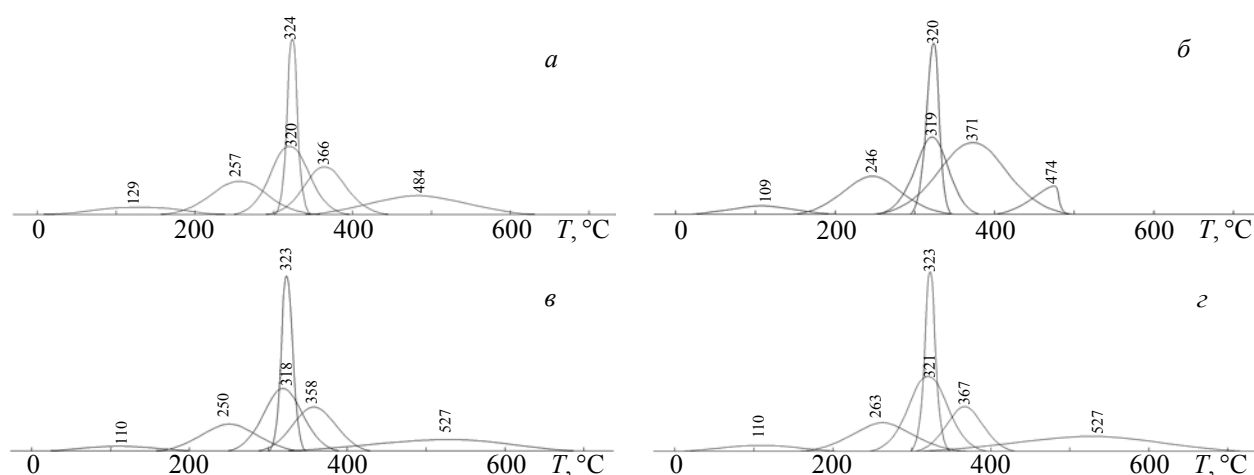


Рис. 2. Математическая обработка кривых DTG композита на основе УП-650Т (нагрев 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$), отвержденного в присутствии ацетилацетоната железа: вид кривой при проведении эксперимента в атмосфере азота, аргона, гелия (а); кислорода (б); неподвижного воздуха и тока воздуха (в); образец после удаления растворимой фракции в атмосфере неподвижного воздуха (г)

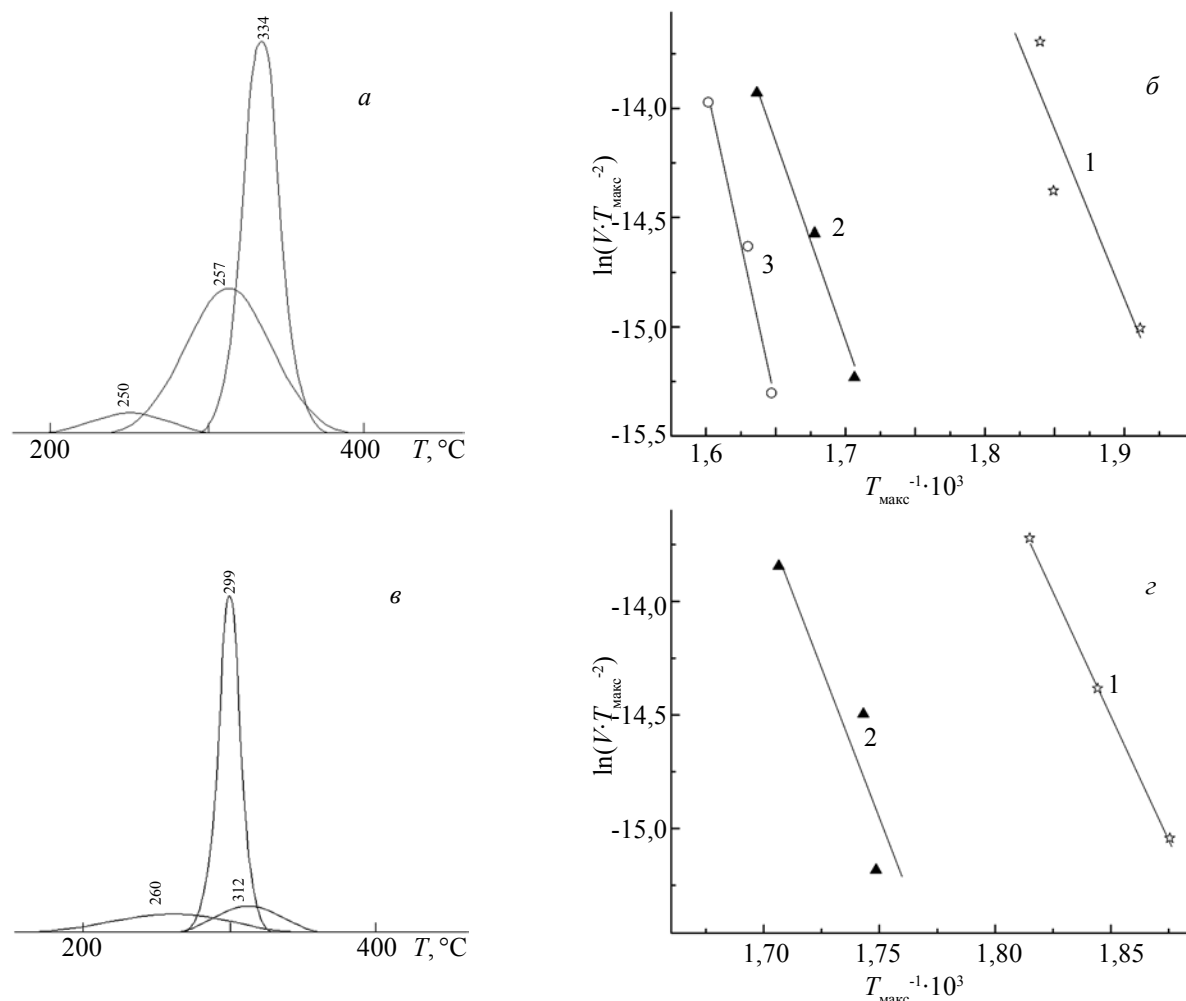


Рис. 3. Математическое разделение кривых DTG композитов (нагрев $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$) (а, в) и взаимосвязь температур полученных максимумов со скоростью нагревания в координатах уравнения Киссинджера (б, г) для систем на основе EPONEX 1510, отвержденных в присутствии ацетилацетонатов хрома (а, б) и железа (в, г)

полимера с максимумом около температуры $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ относятся к процессу развитой деструкции основной цепи, для которых наличие кислорода не столь принципиально. На предпоследней и последней стадиях интенсифицируется термоокислительная деструкция [20, 23], и происходит «выгорание» фрагментов разрушенной полимерной сетки и быстрое завершение процесса. Это сопровождается значительным экзотермическим эффектом, наблюдаемым на кривой ДТА.

Последующие дериватографические исследования проводили в среде неподвижного воздуха, для детального рассмотрения была выбрана температурная область $150\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$, при которой дифференциальные кривые потери массы систем на основе УП-650Т являются суммой четырех квазиэлементарных стадий (рис. 2), тогда как для полимеров и композитов на основе EPONEX 1510 профили DTG разделяются на 3 составляющие. Типичный вид кривых DTG после математической обработки и взаимосвязи температур полученных максимумов со скоростью нагревания в координатах уравнения Киссинджера приведены на

рис. 3 (а, б, в и г соответственно). Наличие наполнителя оказывает влияние лишь на первую стадию деструкции, что может быть обусловлено снижением

Таблица 1. Температурные показатели термостабильности полимеров и композитов после удаления из них экстрагируемых веществ (в скобках указаны показатели исходных систем)

Ускоритель	$T_5, ^{\circ}\text{C}$	$T_{10}, ^{\circ}\text{C}$
Полимеры на основе EPONEX 1510		
без ускорителя	245 (220)	275 (250)
Cr(acac) ₃	240 (225)	270 (265)
Fe(acac) ₃	225 (200)	260 (240)
Co(acac) ₃	240 (210)	260 (240)
Ni(acac) ₂	240 (200)	270 (235)
Композиты на основе EPONEX 1510		
без ускорителя	250 (230)	280 (260)
Cr(acac) ₃	235 (230)	265 (265)
Fe(acac) ₃	220 (200)	250 (235)
Co(acac) ₃	220 (210)	250 (240)
Ni(acac) ₂	220 (220)	250 (250)

Таблица 2. Значения эффективной энергии активации условных стадий термической деструкции полимеров и композитов

Ускоритель	E , кДж·моль ⁻¹			
	Системы на основе EPONEX 1510		Системы на основе УП-650Г	
	Полимеры	Композиты	Полимеры	Композиты
Первый максимум				
без ускорителя	60	70	60	70
Cr(acac) ₃	120	130	90	120
Fe(acac) ₃	150	180	80	50
Co(acac) ₃	90	110	70	50
Ni(acac) ₂	80	80	80	100
Второй (третий) максимум				
без ускорителя	130 (170)	120 (220)	90 (300)	110 (300)
Cr(acac) ₃	160 (220)	150 (240)	150 (320)	220 (300)
Fe(acac) ₃	240	220	280	220
Co(acac) ₃	250	200	180	190
Ni(acac) ₂	190	160	240	220

эффективной плотности сшивания и изменением содержания экстрагируемой фракции в композитах по сравнению с соответствующими полимерами. В пользу такого предположения свидетельствует смещение пика при температуре 250 °С в высокотемпературную область более чем на 10 °С в случае предварительного удаления из полимера золь-фракции (рис. 2з), чем обусловлено повышение температур 5 и 10 %-ной потери массы (T_5 и T_{10} соответственно) полимеров и композитов после экстракции из них растворимых в ацетоне соединений (табл. 1).

Следует отметить, что изменяется не площадь пика, а именно его положение (рис. 2з), т. е. деструкция на этом этапе обусловлена не только испарением низкомолекулярных веществ, содержащихся в полимере, но и реакциями с участием центров инициирования деструкции (концевых групп, кислородсодержащих групп и др.) [24]. Свободные радикалы, образованные из подвижных низкомолекулярных соединений, составляющих золь-фракцию, могут ускорять радикально-цепной процесс деструкции. Эффективная энергия активации первой стадии, рассчитанная методом Киссинджера, относительно невелика (табл. 2), что согласуется с высказанным предположением и литературными данными [21].

На этой стадии полимерная сетка еще не разрушается, поэтому скорость потери массы определяется скоростью диффузии кислорода внутрь полимерного образца (если эксперимент проводится в окислительной среде) и низкомолекулярных веществ из объема полимера к его поверхности [8]. Влияние природы металлохелата, используемого в качестве ускорителя отверждения, в данном случае проявляется опосредованно, через эффективную плотность сшивания, которая может сильно отличаться для систем одинакового состава, отвержденных в присутствии разных ацетилацетонатов. Так, для полимеров на основе

EPONEX 1510 концентрация межузловых цепей снижается в зависимости от природы используемого комплекса металла в последовательности Cr(acac)₃, Fe(acac)₃, Co(acac)₃, Ni(acac)₂, некаталитическое отверждение от 2,9 до 1,1 моль·дм⁻³. Эффективная энергия активации первой стадии деструкции изменяется практически симбатно. Также прослеживается влияние содержания золь-фракции в полимерных пленках. Оно максимально для систем, отвержденных некаталитически и в присутствии ацетилацетоната никеля. Для этих же систем характерны самые низкие значения E первой стадии деструкции.

Последующие стадии деструкции уже обусловлены разрушением полимерной сетки. Математически разделенные профили DTG полимеров и композитов, полученных без катализатора и с использованием Cr(acac)₃, принципиально отличаются от остальных (рис. 3). Для них площадь под кривыми, относящимися ко второй и третьей стадиям деструкции, соизмеримы, и эти процессы разделены по температурной шкале, в то время как для остальных систем преобладает один максимум. Такое различие может объясняться разной ролью ацетилацетонатов металлов или их производных в реакциях продолжения и разветвления радикально-цепного процесса деструкции. Так, было показано, что ацетилацетонат Cr(III) не оказывает влияния на скорость разрушения гидропероксидов [25], а Fe(acac)₃ увеличивает ее [26]. Вероятно, поэтому различия в реакционной способности разных участков полимерной цепи вырождаются, и наблюдается один максимум, смещенный в низкотемпературную область.

Наиболее явное разделение отдельных стадий деструкции при линейном нагреве, как правило, происходит при небольших скоростях нагревания [8], например, 5 °С·мин⁻¹, поэтому на рис. 3 приведена математическая обработка дериватограмм, полученных

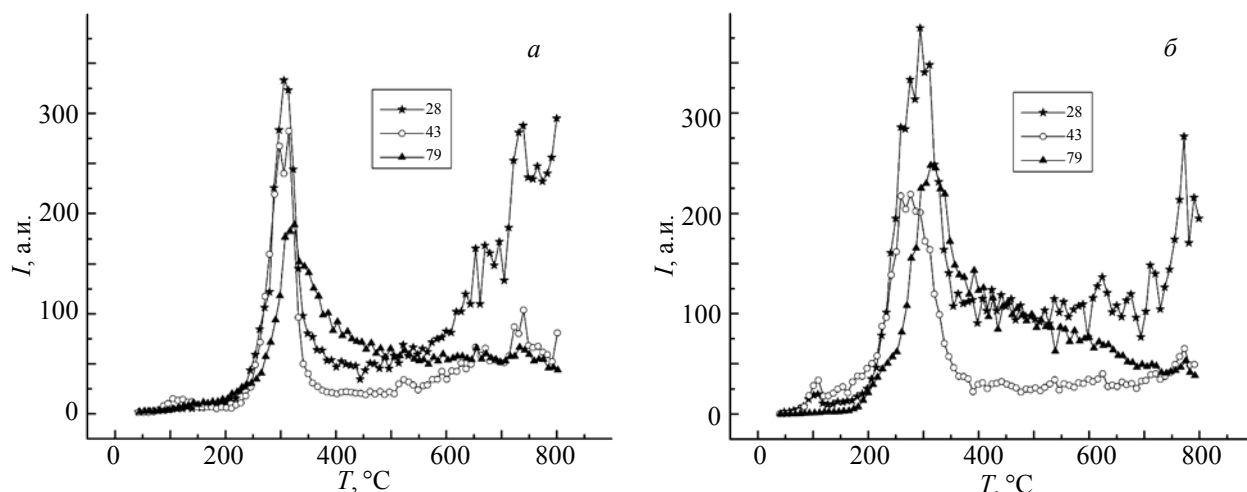
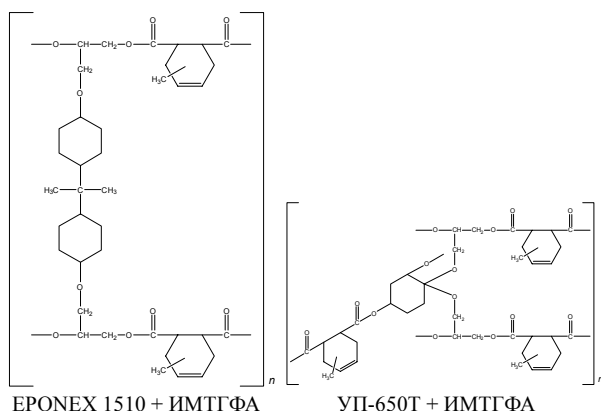


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности ионов в масс-спектрах продуктов деструкции полимеров на основе EPONEX 1510, отвержденных в присутствии $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (а) и $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (б)

именно при таких условиях. Масс-спектры продуктов термодеструкции полимерных пленок были получены при скорости нагревания $14\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, но из них все же видно наличие процессов, разделенных по температурной шкале. Идентифицировать продукты деструкции не представляется возможным, однако скорость процесса видна по интенсивности в масс-спектрах стандартных наборов ионов углеводов: m/z 26–29 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{--C}_2\text{H}_5$) и m/z 39–41 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{--C}_3\text{H}_5$). Масса 43 может быть интерпретирована как C_3H_7 или CH_3CO . На рис. 4 из этих наборов представлены массы, дающие пики с максимальной интенсивностью – 28 и 43.

Образование спиртов, альдегидов и кетонов с двумя либо тремя атомами углерода в цепи наиболее вероятно, учитывая строение элементарного звена полимеров:



Это согласуется с предположением, высказанным в работе [23], о том, что самым слабым элементом отвержденного эпоксидного полимера является оксипропиленовое звено. В работе [22] хроматографически зафиксировано образование ацетона, изопропанола, ацетальдегида и других продуктов термодеструкции

эпокси-аминных сетчатых полимеров.

Из рис. 4 видно, что существенное увеличение интенсивности пика с m/z 43 начинается уже при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как рост интенсивности пика с m/z 79 происходит при более высоких температурах. Ион с m/z 79 является характерным для тетрагидрофталевого ангидрида. Метилированный аналог должен давать m/z $79+15=94$, но ТД кривая для m/z 94 строго повторяет по форме кривую для m/z 79, имея меньшую интенсивность, поэтому не приведена на рис. 4. По-видимому, разрушение ангидридного фрагмента полимерной сетки требует наибольших энергетических затрат, поэтому происходит при более высоких температурах. Это видно по величинам E третьей стадии деструкции полимеров и композитов, отвержденных некаталитически и с использованием ацетилацетоната хрома (табл. 2). Для остальных систем, где соединение металла участвует в радикально-цепном процессе, вторая и третья стадия протекают одновременно и характеризуются усредненным значением E .

Исходя из вышеизложенного, можно провести отнесение квазиэлементарных стадий термодеструкции эпоксидно-ангидридных полимеров и композитов, отвержденных в присутствии ацетилацетонатов металлов.

Первый максимум, полученный после математического разделения кривой DTG, соответствует испарению низкомолекулярных веществ, содержащихся в полимере, и реакциям с участием центров иницирования деструкции. На эту стадию оказывает влияние содержание золь-фракции в полимере, эффективная плотность сшивания и наличие кислорода в атмосфере.

Второй максимум обусловлен разрушением основной цепи полимера, которая в первую очередь разрывается по оксипропиленовому фрагменту.

Третий максимум относится к энергоемким реакциям деструкции структур, содержащих циклы, в частности ангидрида, и выражен для систем, в которых соединение металла либо отсутствует, либо не оказывает влияния на скорость радикально-цепного процесса деструкции.

Поскольку при эксплуатации эпоксидных полимеров и композитов критическая величина потери массы составляет 5–10 %, наибольшее значение имеет первая стадия деструкции. Максимальная величина эффективной энергии активации этой стадии деструкции получена для полимеров и композитов, отвержденных

в присутствии ацетилацетонатов железа и хрома. Скорость окисления кислородом эпоксидных полимеров, отвержденных в присутствии $\text{Fe}(\text{acac})_3$, больше, чем образцов, полученных с использованием других ацетилацетонатов [6], и при эксплуатации таких полимеров может наблюдаться существенное ухудшение свойств, не сопровождающееся потерей массы, в частности, сильное потемнение. Поэтому для получения полимеров и композитов с максимальным сроком службы рекомендуется использовать в качестве катализатора отверждения ацетилацетонат хрома.

Литература

1. *Перепелица А.А., Михальчук В.М., Саввина А.А., Жильцова С.В.* // *Вопр. химии и хим. технол.* – 2007. – №2. – С.149-153.
2. *Луговая А.А., Михальчук В.М., Белошенко В.А., Гуртовой Д.В.* // *Журн. прикл. химии.* – 2008. – **81**, №11. – С.1887-1892.
3. Пат.65649 Україна, МПК⁷ С 08 L 63/00. Эпоксидный композит/ Лугова Г.О., Михальчук В.М., Гуртовой Д.В. – Опубл. 12.12.2011. – Бюл. №23.
4. *Лугова Г.О., Михальчук В.М., Карат Л.Д., Гуртовой Д.В.* // *Полимер. журн.* – 2010. – **32**, №5. – С.388-393.
5. *Волнянская Р.И., Михальчук В.М., Николаевский А.Н.* // *Вопр. химии и хим. технол.* – 2004. – №1. – С.206-209.
6. *Лугова Г.О., Михальчук В.М., Гуртовой Д.В., Белошенко В.О.* // *Вопр. химии и хим. технол.* – 2010. – №4. – С.88-93.
7. *Жильцова С.В., Михальчук В.М., Петрова Е.М., Савенкова Л.А., Перепелица А.А.* // *Журн. прикл. химии.* – 2007. – **80**, №3. – С.479-483.
8. *Menczel J.D., Prime R.B.* Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. – Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, Inc., 2009. – 688p.
9. NIST Chemistry Webbook [Электронный ресурс] / National Institute of Standards and Technology, USA. – 2011. – Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
10. *Kissinger H.E.* // *Anal.Chem.* – 1957. – **29**, №11. – P.1702-1706.
11. *Alvarez V.A., Vazques A.* // *Polym. Degrad. and Stability.* – 2004. – **84**, №1. – P.13-21.
12. *Simoës P.N., Coelho J.F.J., Goncalves P.M.F.O., Gil M.H.* // *Europ. Polym. J.* – 2009. – **45**, №7. – P. 1949-1959.
13. *Ramis X., Cadenato A., Salla J.M., Morancho J.M., Valles A., Contat L., Ribes A.* // *Polym. Degrad. and Stability.* – 2004. – **86**, №3. – P.483-491.
14. *Polyakova I.G., Hubert T.* // *Surface and Coatings Technology.* – 2001. – **141**, №1. – P.55-61.
15. *Matijasevic-Lux B.* Characterisation and optimisation of blowing agent for making improved metal foams : *Doctor of Engineering Thesis.* – Berlin, 2006. – 108 p.
16. *Riva M.* // *Cereal chemistry.* – 2000. – **77**, №4. – P.433-438.
17. *Gomez Diaz C.J.* Understanding biomass pyrolysis kinetics: improved modeling based on comprehensive thermokinetics analysis : *PhD Thesis Departament d'Enginyeria Quimica Escola Tecnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona Universitat Politecnica de Catalunya.* – 2006. – 106 p.
18. *Tiwary A., Hihara L.H.* // *Polym. Degrad. and Stability.* – 2009. – **94**, №10. – P.1754-1771.
19. *Roeder J., Oliveira R.V.B., Becker D., Goncalves M.W., Soldi V., Pires A.T.N.* // *Polym. Degrad. and Stability.* – 2005. – **90**, №3. – P.481-487.
20. *Zakordonskiy V.P., Hnatyshin S.Y., Soltys M.M.* // *Polish. J. Chem.* – 1998. – **72**, №12. – P.2610-2620.
21. *Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N.* // *Macromol. Rapid. Commun.* – 2006. – **27**, №18. – P.1515-1532.
22. *Жорина Л.А., Зархин Л.С., Зеленецкий А.Н., Каракозова Е.И., Кармилова Л.В., Кумпаненко Е.Н., Мельников В.П., Нечволодова Е.М., Прут Э.В.* // *Высокомолекуляр. соединения.* – 1981. – **23**, №12. – С. 2799-2812.
23. *Закордонський В., Гнатишин С., Складанюк Р.* // *36. наук. праць Наукового товариства ім. Шевченка «Хемія і Біохемія».* – 2007. – **18**. – С. 118-132.
24. *Грасси Н.* Химия процессов деструкции полимеров. – М.: Издат. иностр. л-ры, 1959. – 252 с.
25. *Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е., Шибалева Л.В., Мицкевич Н.И.* // *Журн. прикл. химии.* – 1987. – **60**, №5. – С. 1078-1082.
26. *Волнянская Р.И., Михальчук В.М., Николаевский А.Н.* // *Вопр. химии и хим. технол.* – 2004. – №1. – С. 206-209.

Поступила в редакцию 9 июля 2012 г.

Термічна деструкція епоксидних полімерів і епоксидно-силоксанових композитів, отверднених ангідридом за наявності ацетилацетонатів металів

Г.О. Лугова¹, В.М. Михальчук¹, К.Г. Кирсанов¹, О.А. Беда², О.В. Ищенко², О.В. Мисчанчук³

¹Донецький національний університет

83001, вул. Університетська 24, Донецьк, Україна

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

01601, вул. Володимирська 64, Київ, Україна

³Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

03164, вул. Генерала Наумова 17, Київ, Україна

Проведено математичне розділення диференціальних кривих втрати маси епоксидних полімерів і епоксидно-силоксанових композитів, отверднених ангідридом за наявності ацетилацетонатів металів. Визначені величини ефективної енергії активації стадій деструкції, отримані мас-спектри продуктів деструкції в вакуумі. Перша стадія відповідає ініціюванню деструкції, залежить від вмісту золь-фракції в полімері, ефективної густини зшивання і наявності кисню в атмосфері. Друга і третя відповідають руйнуванню оксипропіленової ланки й циклічних структур відповідно.

Ключові слова: епоксидно-силоксанові композити, ангідридне тверднення, ацетилацетонати металів, термічна деструкція, енергія активації.

Thermal destruction of epoxy polymers and epoxy-silica composites cured with anhydride in the presence of metal acetylacetonates

G.O. Lugova¹, V.M. Mikhal'chuk¹, K.G. Kirsanov¹, O.A. Byeda², E.V. Ischenko², O.V. Mischanchuk³

¹Donetsk National University

24, Universytetska St., Donetsk, 83001, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv

64, Volodymyrs'ka St., Kyiv, 01601, Ukraine

³O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine

17, Generala Naumova St., Kyiv, 03164, Ukraine

Deconvolution of differential mass loss curves of epoxy polymers and epoxy-silica composites cured with anhydride in the presence of metal acetylacetonates was performed. Mass-spectra of destruction products in vacuum were obtained. Effective activation energy was determined for each destruction stage. The first stage is destruction initiation. It is affected by sol-fraction and effective crosslink density of polymer, and by oxygen presence in atmosphere. The second and the third stages are the destruction of oxypropylene chain and cycle structures respectively.

Keywords: epoxy-silica composites, anhydride curing, metal acetylacetonates, destruction, activation energy.