

АНОМАЛЬНА ТЕРМОСТІЙКІСТЬ АТОМНИХ ФРАГМЕНТІВ ДЕСТРУКЦІЇ В ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТАХ

Б.М. Горєлов, О.В. Місчанчук, Н.В. Сігарьова

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, Україна
bgorel@ukr.net

Досліджена термодеструкція композитів карбомідоформальдегідної (КФС) та поліефірної смол (ПЕС) з наночастинками діоксиду кремнію з питомою поверхнею $280 \text{ м}^2/\text{г}$, діоксиду титану та титанокремнезему з питомою поверхнею, відповідно 40 та $48 \text{ м}^2/\text{г}$ за вмісту наповнювачів не більше $5.0 \text{ мас } \%$.

Дослідження виконані методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії з реєстрацією маси десорбованих атомних фрагментів в інтервалі $10 - 200 \text{ m/z}$.

Встановлено, що при руйнуванні основної полімерної маси за температур $150 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$, із низькотемпературною деструкцією проявляється аномально висока термостійкість ряду атомних фрагментів полімерних ланцюгів та поперечних зв'язків. Визначені атомний склад фрагментів деструкції, температурні межі десорбції в інтервалі $400 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$.

Встановлено, що в композитах карбомідоформальдегідної смоли аномальна деструкція фрагментів з m/z 27 реалізується за наповнення наночастинками SiO_2 і TiO_2 внаслідок утворення міцних зв'язків Si та Ti поверхневих центрів з атомом азоту полімеру та не спостерігається в композитах із $(\text{Si/Ti})\text{O}_2$. В композитах поліефірної смоли з високодисперсним кремнеземом реалізується високотемпературна деструкція атомів кисню з поліефірних ланцюгів за температур $290 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$ та слабоінтенсивна широка смуга деструкції в інтервалі температур $400 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$. Крім того, в температурному інтервалі $400 - 700 \text{ }^\circ\text{C}$ руйнуються поперечні зв'язки з десорбцією бензольного кільця та молекули стиролу.

Встановлено, що аномально високотемпературна десорбція характерна для атомних фрагментів полімерної структури закріплених на поверхневих Si та Ti через атоми азоту або вуглецю в складі полімерної структури. Таким чином, в композитах КФС з оксидами кремнію та титану утворюються міцні хімічні нітридні зв'язки виду $\text{Si-N}\equiv\text{C-H}$ та $\text{Ti-N}\equiv\text{C-H}$, які демонструють аномально високу термостійкість. Показано, що в композитах поліефірної смоли з наночастинками діоксиду кремнію високотемпературна деструкція фрагментів обумовлена їх десорбцією з поверхні частинок діоксиду кремнію при розриві їх зв'язків з атомами кремнію. Таким чином, визначено полімерні матриці, в яких атомні фрагменти макромолекули, зв'язуючись з поверхневими центрами наповнювачів істотно послаблюють терморуйнування композитів внаслідок утворення міцного хімічного та координаційного зв'язків.

Ключові слова: полімерний композит, термодеструкція, термостійкість, високодисперсний кремнезем, титанокремнезем, діоксид титану

Вступ

Термодеструкція основної маси полімерної структури композитів на основі широкоживаних карбомідоформальдегідної та поліефірної смол, як правило, реалізується в температурному інтервалі 180 – 350 °С. За температур $T \leq 180$ °С десорбують переважно фізично адсорбовані молекули води, локалізовані в різному атомному оточенні та атомні фрагменти полімерної структури, слабозв'язані з атомами полімерної структури [1 – 5]. За температур $180 \leq T \leq 350$ °С реалізується інтенсивний процес руйнування хімічних та координаційних зв'язків між атомами полімерної макромолекули та їх термічна деструкція. В області температур $T > 350$ °С спостерігається слабка термічна десорбція летких фрагментів з залишків полімерної структури у вуглецевого залишку полімеру [6].

Посилення полімерної структури можна досягти шляхом зменшення числа незв'язаних та обірваних атомних фрагментів полімерних ланцюгів та поперечних зв'язків. Одним із способів посилення макромолекулярної структури є наповнення полімерів високодисперсними частинками з високою реакційністю поверхні. Закріплення атомних фрагментів макромолекули на активних поверхневих центрах наповнювачів та просторовий фактор, такий як зменшення амплітуди температурних коливань атомних фрагментів макромолекули, веде до стабілізації макромолекулярної структури та посилення міцності полімерних композитів. Так, наповнення полімерів високодисперсними частинками оксидів металів та металів [7 – 10], карбонових частинок [11] за малого вмісту, як правило, зміцнює, стабілізує полімерну структуру за рахунок зменшення числа незв'язаних атомних фрагментів полімерної структури [12 – 14]. Стабілізація структури істотно послаблює інтенсивність термодеструкції як слабо зв'язаних атомних груп, так і основної маси полімеру в інтервалі температур $180 \leq T \leq 350$ °С, проте слабо впливає на температурний інтервал термічного руйнування полімерної матриці [12, 15]. Стабілізація полімерної структури, пов'язана з реакціями сполучення поверхневих центрів з атомами полімерних ланцюгів та реалізується за малого, оптимального (C_c) наповнення матриці. З ростом вмісту частинок наповнювача при $C > C_c$ через просторові обмеження ймовірність реакцій падає, росте число незв'язаних атомних фрагментів полімерної структури і термостійкість композиту погіршується [15 – 17]. Отже, впорядкування полімерної структури за рахунок хімічного та координаційного зв'язування незакріплених фрагментів полімерних ланцюгів та поперекових зв'язків послаблює інтенсивність термічної деструкції матриці, практично не змінюючи температурний інтервал інтенсивного терморуйнування матриці. Природно припустити, що підвищення термостійкості полімерних композитів реалізується при посиленні хімічного зв'язку між атомами макромолекули та активними поверхневими центрами наповнювачів, а також координаційного зв'язку між атомами сусідніх ліганд при зменшенні вільного об'єму в полімерній структурі.

Дослідження, виконані в роботі, сфокусовані на виявленні полімерних матриць, де атомні фрагменти макромолекули, зв'язуючись з поверхневими центрами наповнювачів істотно послаблюють їх терморуйнування за рахунок утворення міцних хімічного та координаційного зв'язків. Прикладом міцного хімічного зв'язування являється зв'язок, який реалізується в термостійких сполуках карбідів та нітридів металів та неметалів [18 – 20]. В якості матриці, де можна реалізувати хімічний зв'язок характерний для карбідів або нітридів типу $Me-C(N)$, де Me – атоми кремнію або титану, використана карбамідоформальдегідна смола (КФС), в склад якої входять атомні групи $NH-(CO)-NH$. В якості матриці, де варіювання вільного об'єму за наповнення наночастинками змінює координаційний зв'язок атомних груп, використана поліефірна смола (ПЕС), де розмірні фрагменти C_6H_5 молекул стверджувача стиролу слабо зв'язані з поліефірними ланцюгами (рис. 3). В якості

наповнювачів використані оксиди кремнію, титану (рутил) та титанокремнезему. Експеримент виконаний методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії.

Об'єкти досліджень та методи експерименту

Для наповнення смол використали нанокремнезем А-300 з дисперсністю часток 5 – 20 нм, середнім розміром ~ 10 нм та питомою поверхнею $S \sim 280$ м²/г; діоксид титану (рутил) з питомою поверхнею $S \sim 40$ м²/г і середнім розміром частинок ~ 31 нм; титанокремнезем з питомою поверхнею $S \sim 48$ м²/г та середнім розміром 42 нм. Отвердіння полімерних композицій проведено за кімнатної температури впродовж 72 год, після чого зразки піддали термічній обробці при 70 °С протягом 3 год. Термічна обробка усувала виділення формальдегіду та кисню з полімеру. До проведення досліджень композити знаходились в однакових умовах при кімнатній температурі. Перед наповненням полімеру частинки А-300 відпалили при ~ 600 °С не менше 2 год.

В якості полімерної матриці використали комерційні ортофталеву поліефірну смолу PolyLite 440-M888 наповнену 1% полістиролу, гідрофобну карбомідоформальдегідну смолу марки КФБ-1 (Україна), з масовим відсотком сухого залишку $67 \pm 2\%$ та масовою долею вільного формальдегіду 0,9 та епоксидну смолу Ероху -520 (Чехія) зі стверджувачем ПЕПА.

Аналіз продуктів термічної деструкції в діапазоні 10 – 200 m/z (m – маса, z – заряд атомного фрагменту) виконали методом термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС) [21]. Для мас-спектрометричного аналізу зразки смоли та композитів з масою ~ 1 мг вміщували у кварцово-молібденову трубку, вмонтовану у нагрівач з програмованими змінами температури в межах 25 – 800 °С та вакуумовану до тиску 10^{-1} Па. Швидкість зміни температури була 8 °С/хв. Виміри виконані в умовах, коли положення та форма піків десорбції не залежать від температури інтерфейсу та маси зразків. Умови експерименту виключали неоднородний розподіл температури у зразках та утворення вторинних продуктів через взаємодію між фрагментами розпаду полімерних ланцюгів

Експериментальні результати та їх аналіз

Високотемпературна термостійкість фрагментів полімерної структури в композитах карбомідоформальдегідної смоли з оксидами кремнію та титану

Початкова стадія термодеструкції полімерної макромолекули відбувається з деструкції найбільш слабозв'язаних атомних фрагментів з поверхневими центрами або атомним оточенням. Летючі карбонільні ($=C=O$), аміно ($-NH-$), гідроксильні групи ($-OH$) та фрагменти з $m/z \geq 27$ в інтервалі температур не вище $\sim 250 - 300$ °С є слабозв'язані атомні фрагменти в розпорядкованій структурі карбомідоформальдегідної смоли (рис. 1) [15, 16]. Разом з тим, при збільшенні вмісту нанонаповнювача у композитах КФС з діоксидами кремнію та титану, разом

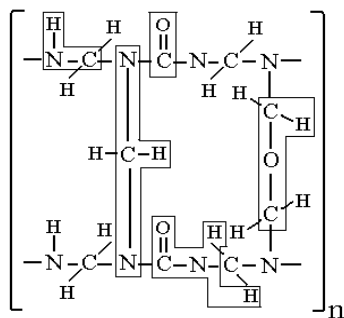


Рис. 1. Структурна формула елементарної ланки карбомідоформальдегідної смоли з інкорпорованими у полімерну структуру фрагментами з $m/z = 27$, які десорбують в діапазоні $\sim 150 - 250$ °С.

Утворюються аномально термостійкі зв'язки фрагментів (-N≡C-H) з поверхневими центрами частинок наповнювачів, термодеструкція яких протікає в інтервалі температур 300 – 800 °С з максимумом інтенсивності десорбції при $T_m = 675$ °С (рис. 2). Тотожність десорбційних кривих, в композитах з частинками SiO₂ та TiO₂, які мають однакову будову валентних орбіталей, відповідно 3s² та 4s², свідчить про рівність їх енергій активації деструкції (рис. 2, криві 2 та 3). При цьому аномальна термодеструкція не виявляється при розкладі полімеру наповненого титанокремнеземом (рис. 2, крива 4).

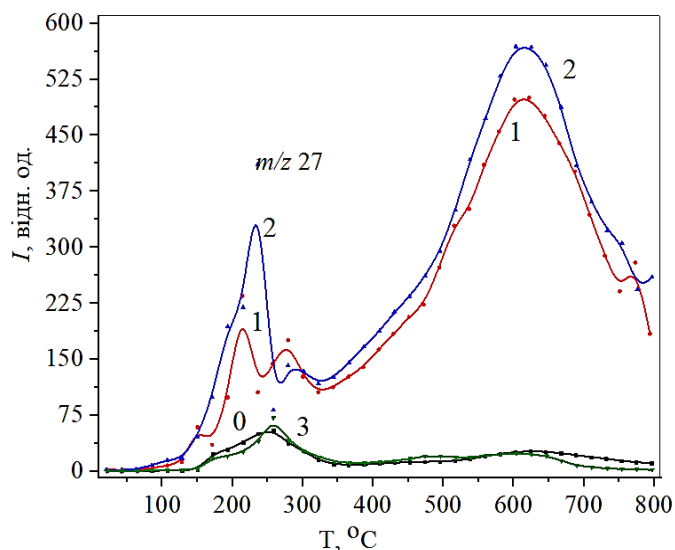


Рис. 2. Термодесорбційні криві атомних фрагментів з m/z 27, 30, 42 та 57 для вихідної КФС (1) та її композитів з кремнеземом (2), діоксидом титану (3) та титанокремнеземом (4).

Слід відзначити, за однакових атомних складів аномально термостійкого та нетермостійкого фрагментів деструкції висока термостійкість, очевидно, обумовлена більш сильним зв'язком між атомами Si або Ti з атомом азоту фрагментів (-N≡C-H). Останнє, очевидно, зумовлено різною просторовою будовою фрагментів, яка призводить до більш значного перекриття валентних орбіталей 3s²3p² та 3d²4s², відповідно, атомів Si та Ti з орбіталями 2s²2p³ атому N в аномально термостійкому атомному фрагменті. При цьому атомна група -N≡C-H не зв'язується з атомами кисню, який входить в склад всіх наповнювачів. Крім того, зарядовий стан та електронна будова комплексу (Si/Ti) в титанокремнеземі не допускають утворення аномально термостійких атомних фрагментів.

Таким чином, в композитах КФС з оксидами кремнію та титану утворюються міцні хімічні нітридні зв'язки виду Si-N≡C-H та Ti-N≡C-H, які демонструють аномально високу термостійкість.

Високотемпературна термостійкість атомних фрагментів полімерних ланцюгів в композитах поліефірної смоли

В склад ПЕС не входить азот (рис. 3), тому в композитах смоли з високодисперсним кремнеземом термостійкі атомні фрагменти можуть утворитись при закріпленні атомів полімерної структури на поверхневих центрах кремнію частинок SiO₂.

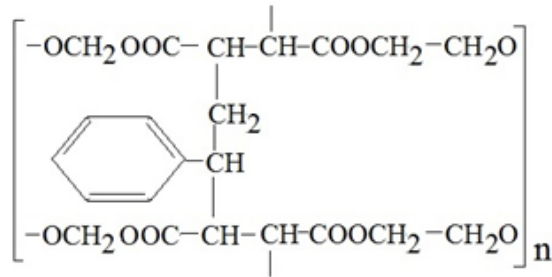


Рис. 3. Структурна формула елементарної ланки ненасиченої поліефірної смоли

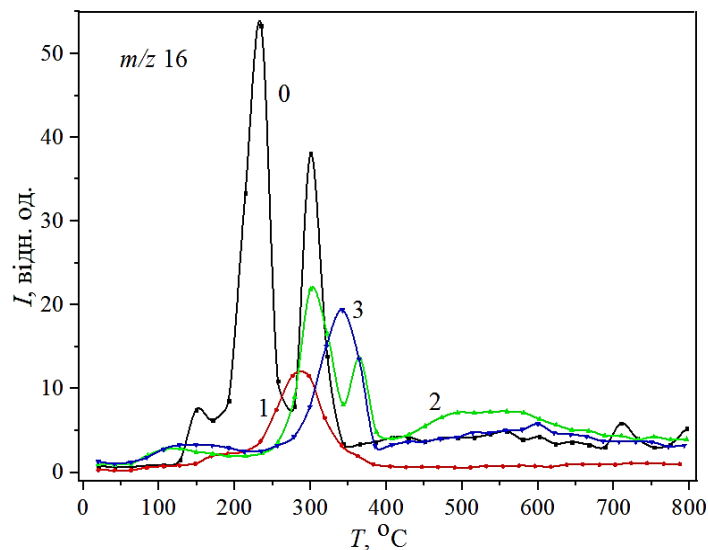


Рис. 4. Термодесорбційні криві атомів кисню із складу поліефірної смоли (1) та її композитів з вмістом 0,5 (2), 2,5 (3) та 5,0% (4) нанокремнезему

Наповнення смоли частинками нанокремнезему веде до істотної зміни структури полімерних ланцюгів та посилення термостійкості композитів. Так, деструкція вихідної смоли характеризується двома десорбційними піками з $T_m \sim 215$ та 304 °C, що свідчить про наявність двох нееквівалентних кисневих станів в полімерних ланцюгах. Введення малого вмісту $\sim 0,5\%$ SiO_2 посилює термостійкість матриці та суттєво змінює кисневі зв'язки в поліефірних ланцюгах та склад продуктів деструкції. Терморозклад композиту характеризується слабоінтенсивним широким піком з $T_m \sim 280$ °C, який вказує наявність одного кисневого стану в різних атомних оточеннях (рис. 4, крива 1).

Збільшення наповнення до $2,5\%$ SiO_2 стимулює еволюцію структури ланцюгів та посилює термостійкість композиту. Зокрема, в мас-спектрі реєструються два десорбційні піки кисню з $T_m \sim 304$ °C та 350 °C і слабоінтенсивна широка високотемпературна смуга деструкції в інтервалі температур $400 - 700$ °C (рис. 4, крива 2). Оскільки високотемпературний інтервал деструкції матриці співпадає з температурами десорбції сильнозв'язаних гідроксильних груп та атомів кисню з поверхневими центрами наночастинок SiO_2 [23], то високотемпературне виділення кисню з матриці композиту обумовлене десорбцією кисневих груп з поверхні частинок нанокремнезему. Наступне наповнення ПЕС високим вмістом нанокремнезему $\sim 5,0\%$ стимулює утворення в структурі ланцюгів

незв'язаних та слабозв'язаних фрагментів ліганд, які десорбують за невисоких температур $T \leq 210$ °C з $T_m \sim 140$ °C, пригнічує високотемпературну десорбцію кисню з поверхні частинок SiO_2 , що вказує на зміну їх атомного оточення, та трансформує структуру ланцюгів, деструкція яких супроводжує десорбція одного кисневого стану в діапазоні 250 – 390 °C з $T_m \sim 355$ °C (рис. 4, крива 3).

Високотемпературна термостійкість атомних фрагментів поперечних зв'язків в композитах поліефірної смоли

В ПЕС поперечні зв'язки побудовані молекулами стиролу (рис. 3). При цьому фрагмент бензольного кільця є найменш просторово обмеженим в амплітуді коливань і взаємодії з поверхневими центрами частинок SiO_2 та незакріпленими фрагментами полімерної структури. Термодеструкція вихідної смоли характеризується слабкою десорбцією бензольного кільця в інтервалі температур 200 – 400 °C з $T_m \sim 300$ °C та ~ 350 °C для молекули стиролу (рис. 4, криві 0 та 1). Наповнення смоли низьким вмістом $\text{SiO}_2 \sim 0,5\%$ практично не впливає на інтенсивність терморуйнації поперечних зв'язків. Отже, наповнення малим вмістом частинок SiO_2 практично не змінює амплітуду теплових коливань молекул стиролу.

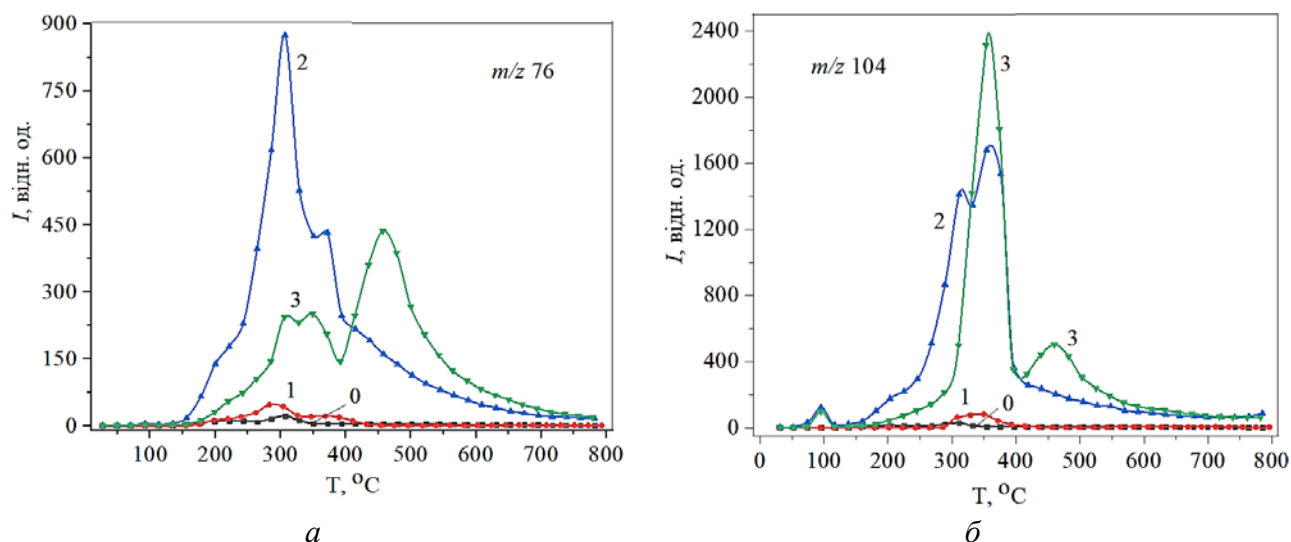


Рис. 5. Термодесорбційні криві фрагментів стиролу C_6H_4 (а) та $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}$ (б) зі складу поперечних зв'язків полімеру для вихідної смоли (0) та її композитів з 0.5% (1) 2.5% (2) та 5.0% наночастинок діоксиду кремнію

Із збільшенням вмісту SiO_2 до $\sim 2.5\%$ інтенсивність термодесорбції бензольного кільця різко росте, та температурний діапазон деструкції розширюється до меж 150 – 700 °C з $T_m \sim 300$ °C. При цьому крива десорбції за температур 320 – 370 °C може свідчити про наявність більш високотемпературного піка десорбції фрагменту C_6H_4 (рис. 5, а, крива 2).

Термодесорбційна крива молекул стиролу характеризується двома широкими вираженими піками з $T_m \sim 300$ та 370 °C за температур 250 – 410 °C та слабкою десорбцією в інтервалах 180 – 250 та 410 – 620 °C (рис. 5, б, крива 3). Наповнення смоли високим вмістом $\sim 5.0\%$ частинок SiO_2 змінює терморозклад фрагментів C_6H_4 та $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}$, який характеризується двома інтенсивними піками десорбції. Так, десорбційні криві бензольного кільця демонструють низькотемпературний пік при температурах 160 – 400 °C з $T_m \sim 320$ °C

та більш інтенсивний пік в діапазоні 400 – 700 °С з $T_m \sim 470$ °С. Молекули стиролу інтенсивно десорбують при температурах 300 – 400 °С з $T_m \sim 360$ °С та з меншою інтенсивністю в інтервалі 400-650 °С з $T_m \sim 470$ °С (рис. 5, а, крива 3).

Слід відзначити схожість термодеструкції фрагментів поперечних зв'язків, а саме бензольного кільця та молекули стиролу, що виразно проявляється за температур $T \geq 400$ °С, де має місце десорбція кисню, зв'язаного з поверхневими Si-центрами кремнезему. Деструкція поперечних зв'язків починається за високого наповнення SiO_2 , коли частинки наповнювача обмежують амплітуду коливань молекул $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}$, що сприяє взаємодії стиролу з поверхневими центрами нанокремнезему під час конденсації полімеру. При цьому закріплення бензольного кільця та молекул стиролу на Si-центрах відриває частину фрагментів C_6H_4 від молекули стиролу та стимулює утворення незв'язаних фрагментів C_6H_4 та молекул стиролу, десорбція яких відбувається при $T \leq 200$ °С. Такий процес послаблення поперечних зв'язків супроводжує падіння міцності композитів, що підтверджує падіння величини межі міцності композитів на стискання за наповнення [16].

Розширення температурного інтервалу десорбції фрагментів C_6H_4 та $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}$ показує варіацію сили їх взаємодії з поверхневими центрами наповнювачів та її залежність від стохастичного розташування оточуючих частинок і деформації структури полімерних ланцюгів при наповненні. Стохастична зміна атомного оточення при наповненні приводить як до посилення зв'язку молекул стиролу з полієфірними ланцюгами, так і послаблення, що відображає величина ширини десорбційних кривих. Отже, високотемпературна деструкція обумовлена утворенням міцних зв'язків нітридного та карбідного типу атомів полімерної структури з поверхневими центрами

Висновки

Методом температурно програмованої десорбційної маспектрометрії виявлена аномально висока термостійкість атомних фрагментів полімерної структури в композитах карбомідоформальдегідної та полієфірної смол, наповнених наночастинками діоксиду кремнію, титану (рутил) та титанокремнезему.

Встановлено, що в композитах КФС з наночастинками SiO_2 та TiO_2 реалізується термічна деструкція атомних фрагментів полімерних ланцюгів $-\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$ в інтервалі температур 350 – 750 °С з максимумом інтенсивності десорбції при 620 °С. Аномально висока термостійкість фрагментів обумовлена утворенням в композитах міцних нітридних зв'язків між атомами Si та Ti наповнювачів з атомом азоту в складі полімерних ланцюгів виду $\text{Si}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$ та $\text{Ti}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$. Особливістю високотемпературної деструкції являється її відсутність в композитах наповнених титанокремнеземом.

Показано, що в композитах полієфірної смоли з наночастинками діоксиду кремнію виявлена високотемпературна деструкція атомів кисню з полімерних ланцюгів в інтервалі температур 290 – 400 °С та слабоінтенсивна широка високотемпературна смуга деструкції в інтервалі температур 400 – 700 °С. Крім того, виявлена десорбція фрагментів поперечних зв'язків, побудованих молекулами стиролу, а саме, бензольного кільця в діапазоні 400 – 700 °С з $T_m \sim 470$ °С та стиролу за температур 400 – 650 °С з $T_m \sim 470$ °С. Високотемпературна деструкція фрагментів обумовлена їх десорбцією з поверхні частинок діоксиду кремнію при розриві їх зв'язків з атомами кремнію.

Література

1. *Sanchez E.M.S., Zavaglia C.A.C., Felisberti M.I.* Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties // *Polymer*. – 2000. – V. 41, No 2. – P. 765 – 769. doi:10.1016/S0032-3861(99)00184-6.
2. *Gao Y., Romero P., Zhang H., Huang M., Lai F.* Unsaturated polyester resin concrete: A review // *Constr Build Mater*. – 2019. – V. 228, No 2. – P. 116709 – 116727. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116709>.
3. *Dholakiya B.* Unsaturated polyester resin for specialty applications // *Polyester*. InTech. Available at: <http://dx.doi.org/10.5772/2748>.
4. *Dorieh A., Selakjani P., Hassan Shahavi H., Pizzi A., Sogand Ghafari Movahed S., Pour M., Aghaei R.* Recent developments in the performance of micro/nanoparticle-modified urea-formaldehyde resins used as wood-based composite binders: A review // *Int. J. Adhesion and Adhesives*. – 2022. – V. 114. – P. 103106. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103106>.
5. *Dunky M.* Urea-formaldehyde (UF) adhesive resins for wood // *Int. J. Adhesion and Adhesives*. – 1998. – V. 18, No 2. – P. 95 – 107.
6. *Pielchowski K., Njuguna J.* *Thermal Degradation of Polymeric Materials* // Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005. – 306 p.
7. *Faupel F., Zaporozhchenko B., Strunskus T., Elbahri M.* Metal-Polymer nanocomposites for functional applications // *Adv. Eng. Materials*. – 2010. – V. 12, No 12. – P. 1045 – 1051.
8. *Ashwini A., Varun R., Chandramohan S., Dipti V.* Investigation of properties and applications of ZnO polymer nanocomposites // *Polymer Bulletin*. – 2022. – V. 80, N. 4. – P. 3507 – 3545. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04243-w>
9. *Zavyalov S.A., Pivkina A.N., Schoonman J.* Formation and characterization of metal-polymer nanostructured composites // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 147, N. 3-4. – P. 415 – 419.
10. *Palza H.* Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles // *Int. J. Mol. Sci*. – 2015. – V. 16, N.1. – P. 2099 – 2116. <https://doi.org/10.3390/ijms16012099>.
11. *Ushakova L.M., Ivanenko K.I., Sigareva N.V., Terets M.I., Kartel M.T., Sementsov Yu.I.* Influence of nanofiller on the structure and properties of macromolecular compound // *Phys Chem Solid State*. – 2022. – V. 23. – P. 394 – 400. DOI: 10.15330/pcss.23.2.394-400.
12. *Горелов Б.М.* Влияние оксидных нанопополнителей на термическую деструкцию ненасыщенной полиэфирной смолы // *Химия, физика та технология поверхності*. – 2011. – Т.2, № 2. – С. 201 – 212.
13. *Grassie N., Scott G.* *Polymer degradation and stabilization*. – Cambridge, UK, 1988. – 222 p.
14. *Pielchowski K., Njuguna J.* *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. – Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005. – 306 p.
15. *Горелов Б.М., Мищенко В.Н., Гирченко А.Г.* Деструкция карбамидоформальдегидной смолы, наполненной кремнеземными материалами // *Поверхность*. – 2009. – Вып. 1(16). – С. 136 – 146.
16. *Gorelov B., Gorb A., Korotchenkov O.A., Nadtochiy A., Polovina O., Sigareva N.* Impact of titanium and silica/titanium fumed oxide nanofillers on the elastic properties and thermal decomposition of a polyester resin // *J Appl Polym Sci*. – 2015. – V. 132. – P. 42010. DOI: 10.1002/app.42010.
17. *Pączkowski P., Puszka A., Gawdzik B.* Investigation of degradation of composites based on unsaturated polyester resin and vinyl ester resin // *Materials*. – 2022. – V. 15. – P. 1286 – 1302. DOI: 10.3390/ma15041286.

18. Заулічний Я. В., Хижняк В. Г., Лазарев Н. С, Хижняк О. В. Електронна будова та мікротвердість карбідних покриттів Ti, V, Cr на сталі У10А // *Металлофізика и новейшие технологии*. — 2016. — Т. 38, No 4. — С. 531 – 544.
19. Остафійчук Б. К., Попович Д. І. Фізико-хімічні властивості низькорозмірних лазерноформованих оксидних та нітридних структур // *Вісник Прикарпатського університету. Серія: Фізика. Функціональні матеріали*. – 2014. – Вип. 3. – С. 70 – 92.
20. Takafumi Y., Soon-Ku H. *Oxide and Nitride Semiconductors. Processing, Properties, and Applications*. – Berlin: Springer, 2009. – 506 p.
21. Покровский В.А. Масс-спектрометрия наноструктурированных систем // *Поверхность*. – 2010. – Вып. 2(17). – С. 63 – 93.
22. Физика и химия поверхности. Книга II. Химия поверхности (в 3-х томах) / Под ред. Картеля Н.Т. и Лобанова В.В. – Киев: Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины; ООО «НПП «Интерсервис», 2018.

References

1. Sanchez E.M.S., Zavaglia C.A.C., Felisberti M.I. Unsaturated polyester resins: influence of the styrene concentration on the miscibility and mechanical properties. *Polymer*. 2000. **41**(2): 765. doi:10.1016/S0032-3861(99)00184-6.
2. Gao Y., Romero P., Zhang H., Huang M., Lai F. Unsaturated polyester resin concrete: A review. *Constr Build Mater*. 2019. **228**(2):116709. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116709>.
3. Dholakiya B. Unsaturated polyester resin for specialty applications. *Polyester*. InTech. Available at: <http://dx.doi.org/10.5772/2748>.
4. Dorieh A., Selakjani P., Hassan Shahavi H., Pizzi A., Sogand Ghafari Movahed S., Pour M., Aghaei R. Recent developments in the performance of micro/nanoparticle-modified urea-formaldehyde resins used as wood-based composite binders: A review. *Int. J. Adhesion and Adhesives*. 2022. **114**: 103106. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2022.103106>.
5. Dunky M. Urea–formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. *Int. J. Adhesion and Adhesives*. 1998. **18**(2): 95.
6. Pielchowski K., Njuguna J. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. (Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005).
7. Faupel F., Zaporojtchenko B., Strunskus T., Elbahri M. Metal-Polymer nanocomposites for functional applications. *Adv. Eng. Materials*. 2010. **12**(2): 1045.
8. Ashwini A., Varun R., Chandramohan S, Dipti V. Investigation of properties and japplications of ZnO polymer nanocomposites. *Polymer Bulletin*. 2022. **80**(4): 3507. <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04243-w>.
9. Zavyalov S.A., Pivkina A.N., Schoonman J. Formation and characterization of metal-polymer nanostructured composites. *Solid State Ionics*. 2002. **147**(3-4): 415.
10. Palza H. Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci*. 2015. **16**(1): 2099 – 2116. <https://doi.org/10.3390/ijms16012099>.
11. Ushakova L.M., Ivanenko K.I., Sigareva N.V., Terets M.I., Kartel M.T., Sementsov Yu.I. Influence of nanofiller on the structure and properties of macromolecular compound. *Phys Chem Solid State*. 2022. **23**: 394. DOI: 10.15330/pcss.23.2.394-400.
12. Gorelov B. M. Effect of oxide fillers on thermal destruction of unsaturated polyester resin. *Chemistry, Physics & Technology of Surface / Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverhni*. 2011. **2**(2): 201. [in Ukrainian].
13. Grassie N., Scott G. *Polymer degradation and stabilization*. (Cambridge, UK, 1988).

14. Pielchowski K., Njuguna J. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. (Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005).
15. Gorelov B.M., Mishchenko V.N., Girchenko A.G. Destruction of urea-formaldehyde resin filled with silica materials. *Surface*. 2009. **1**(16): 136. [in Russian].
16. Gorelov B., Gorb A., Korotchenkov O.A., Nadtochiy A., Polovina O., Sigareva N. Impact of titanium and silica/titanium fumed oxide nanofillers on the elastic properties and thermal decomposition of a polyester resin. *J Appl Polym Sci*. 2015. **132**: 42010. DOI: 10.1002/app.42010
17. Pączkowski P., Puszka A., Gawdzik B. Investigation of degradation of composites based on unsaturated polyester resin and vinyl ester resin. *Materials*. 2022. **15**: 1286. DOI: 10.3390/ma15041286.
18. Zaulychny Ya.V., Khyzhniak V. H., Lazarev N. S., and Khyzhniak O. V. Electronic Structure and Microhardness of Ti, V, Cr Carbide Coatings on Steel U10A. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*. 2016. **38**(4): 531. [in Ukrainian].
19. Ostafiychuk B. K., and Popovych D. I. Physicochemical properties of low-dimensional laser-formed oxide and nitride structures. *Bulletin of the Precarpathian University*. 2014. **3**: 70. [in Ukrainian].
20. Takafumi Y., Soon–Ku H. *Oxide and Nitride Semiconductors. Processing, Properties, and Applications*. (Berlin: Springer, 2009).
21. Pokrovskiy V.A. Mass spectrometry of nanostructured systems. *Surface*. 2010. **2**(17): 63. [in Russian].
22. *Physics and Chemistry of Surfaces*. (Ed. Kartel M.T. and Lobanov V.V. Kyiv: Institute of Surface Chemistry. A.A. Chuiko of the National Academy of Sciences of Ukraine; NPP Interservice LLC, 2018). [in Russian].

ANOMALOUS THERMAL STABILITY OF ATOMIC DESTRUCTION FRAGMENTS IN POLYMER NANOCOMPOSITES

B.M. Gorelov, O.V. Mischanchuk, N.V. Sigareva

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine
e-mail: bgorel@ukr.net*

Thermal destruction of composites of ureaformaldehyde (UPR) and polyester resins (PER) with silicon dioxide nanoparticles having a specific surface area of 280 m²/g, titanium dioxide and titanosilicate with a specific surface area of 40 and 48 m²/g, respectively, when a filler content is no more than 5.0 wt% have been studied. The investigations were performed using

The thermally programmed mass spectrometry method with registration of the masses of desorbed atomic fragments in the 10 – 200 m/z range.

It was established that during the main polymer mass destruction at 150 – 350 °C, along with low temperature decomposition products, anomalously high thermal resistance of a number of

atomic fragments of polymer chains and cross-links are recorded. The atomic composition of destruction fragments and their desorption temperature in the range 400 – 700 °C were determined.

It was established that in composites of ureaformaldehyde resin with SiO₂ and TiO₂ nanoparticles the high temperature resistance of fragments with m/z 27 exhibits due to the formation of strong bonds among the Si and Ti surface sites and the nitrogen atoms of the polymer. Such thermal stability is not realized in resin loading with (Si/Ti)O₂ nanoparticles. In composites of polyester resin with silica a high-temperature destruction of oxygen atoms from polyester chains realizes at temperatures of 290 – 400 °C and a low-intensity wide destruction band takes place in the temperature range 400 – 700 °C. In addition, in the temperature range of 400-700 °C cross-links are destroyed with the release of benzene rings and styrene molecules.

It was established that anomalously high-temperature desorption is typical for atomic fragments of the polymer structure attached to surface Si and Ti sites through nitrogen or carbon atoms from the polymer structure.

Thus, in UPR composites with silicon and titanium oxides, strong chemical nitride bonds of the form Si-N≡C-H and Ti-N≡C-H are formed, which demonstrate anomalously high heat resistance. It is shown that in composites of polyester resin with silicon dioxide nanoparticles, the high-temperature destruction of fragments is due to their desorption from the surface of silicon dioxide particles when breaking their bonds with silicon atoms. Thus, polymer matrices have been determined, in which atomic fragments of the macromolecule, binding to the surface centers of fillers, significantly weaken the thermal destruction of composites due to the formation of strong chemical and coordination bonds.

Keywords: *polymer composite, thermal destruction, heat resistance, highly dispersed silica, titanium silica, titanium dioxide.*