

УДК 54-126: 678-19: 66.061.3

Влияние эпоксифункционализированных ПОСС на термостойкость нанокompозитов на основе сетчатых полициануратов

О.Н. Старостенко¹, О.П. Григорьева¹, А.М. Файнлейб¹, J.M. Saiter², B. Youssef^{2,3}, D. Grande⁴

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²AMME-LECAP International Lab EA 4528, Universite de Rouen

76801 St. Et. du Rouvray, France

³INSA de Rouen BP 08 Av. de l'Universite

76801, Saint Etienne du Rouvray, France

⁴Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est UMR 7182 CNRS – Universite Paris Est Val-de-Marne
2-8, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

Методом in situ реакционного формования синтезированы и исследованы новые органо-неорганические нанокompозиты на основе термостойких полициануратных сеток (ПЦС) и эпоксифункционализированных полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов (ПОСС), содержащих разное количество эпоксидных групп. Методом термогравиметрического анализа (ТГА) исследовано влияние содержания и типа нанонаполнителя на термическую стойкость и устойчивость к термоокислительной деструкции синтезированных нанокompозитов. Установлено, что в зависимости от содержания и типа нанонаполнителя меняется стойкость ПЦС/ПОСС нанокompозитов к термической и термоокислительной деструкции. Для большинства синтезированных нанокompозитов обнаружено торможение процессов термической и термоокислительной деструкции в области температур ниже 470 °С, что позволило сделать вывод о повышении огнестойкости полученных пленочных материалов.

Ключевые слова: *in situ* реакционное формование, полимерные нанокompозиты, термостойкие полицианураты, эпоксифункционализированные ПОСС, термостойкость.

Введение.

Органо-неорганические нанокompозиты (ОННК) сочетают в своем составе органическую и неорганическую составляющие, за счет чего характеризуются улучшенным комплексом свойств, который можно целенаправленно изменять путем варьирования типа и содержания нанонаполнителя, особенно при использовании нанонаполнителя, способного ковалентно связываться с полимерной матрицей [1]. К такому типу нанонаполнителя относятся так называемые функционализированные полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (ПОСС) [1–12]. ПОСС – это класс химических соединений эмпирической формулы $[RSiO_{1.5}]_n$, в их состав входит неорганический силсесквиоксанный каркас полиэдрального строения $[SiO_{1.5}]_n$ (где $n = 6 \div 2m$, $m > 3$), а также одинаковые или разные периферийные заместители R , которые могут содержать как реакционноспособные функциональные, так и нереакционноспособные группы [5]. В настоящее время известно более 200 ПОСС различного

химического строения, при этом разнообразие молекул ПОСС достигается именно благодаря варьированию строения заместителей возле атомов кремния. Поскольку строение каркаса ПОСС очень близко к строению кварца и, таким образом, молекулы ПОСС имеют размер 1–3 нм, то при создании ОННК на их основе, неорганическая составляющая диспергируется в полимерной матрице практически на молекулярном уровне [6]. Химическая прививка ПОСС к полимерной матрице увеличивает эффективность диспергирования наполнителя в органической матрице за счет повышения межфазной адгезии на границе раздела фаз полимерная матрица/нанонаполнитель.

Термостойкие полициануратные сетки (ПЦС) – это густо сшитые сетчатые полимеры, синтезированные путем полициклотримеризации олигомеров циановых эфиров бисфенолов [13]. ПЦС имеют уникальный комплекс физико-химических свойств, а именно: высокие термо- и теплостойкость, температуру

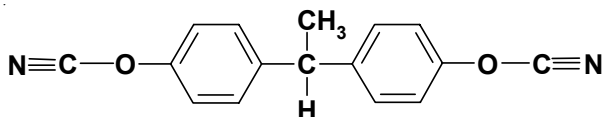


Рис. 1. Химическая структура дицианового эфира бисфенола Е (ДЦБЕ)

стеклования ($T_{ст} > 250$ °С) и огнестойкость, высокую адгезию к различным субстратам (металлам, угле- и стекловолкну, полимерам и пр.). ПЦС являются признанными диэлектриками с низким значением диэлектрической константы ($\epsilon' \approx 2,5-3,2$), практически не поглощают воду [13]. В настоящее время опубликованы только несколько работ [14–23], в которых синтезированы и исследованы ПЦС/ПОСС нанокompозиты. Следовательно, исследования в области изучения закономерностей создания новых ОННК на основе ПЦС/ПОСС практически только начинаются как за рубежом, так и в Украине. Поскольку, макромолекулы ПЦС имеют шитую структуру, то единственным способом создания на их основе ПОСС-содержащих нанокompозитов является проведение синтеза ПЦС-матрицы методом реакционного формования *in situ* с ПОСС при высоких температурах (~ 180–300 °С) [13, 24].

Поэтому целью данной работы было создание новых ОННК на основе термостойких сетчатых полициануратов, ПЦС, и эпоксифункционализированных ПОСС, а также исследование влияния типа и содержания нанонаполнителя на термостойкость синтезированных ПЦС/ПОСС нанокompозитов.

Экспериментальная часть.

1,1' – Бис(4-цианатофенил)этан (дициановый эфир бисфенола Е, ДЦБЕ), торговая марка PRIMASET® LECy (Lonza Group Ltd., Basel, Швейцария), химическая структура ДЦБЕ приведена на рис. 1. ДЦБЕ – прозрачная переохлажденная жидкость с такими показателями: $T_m = 29$ °С; η (при $T = 25$ °С) = $140 \cdot 10^{-3}$ Па·с; содержание примесей <1 %.

В качестве нанонаполнителя ПЦС-матрицы были использованы три типа ПОСС (Aldrich, США), а именно: с одной эпоксидной группой – ПСС-глицидил-гептациклопентил (ПСС-ГГ), с тремя эпоксидными группами – три[(эпоксипропоксипропил) диметилсилокси]-

ПОСС (ТЕ-ПОСС) и с восемью эпоксидными группами – окта[(3-глицидилоксипропил) диметилсилокси]-ПСС (ПСС-Окта). Структурные формулы данных ПОСС приведены на рис. 2.

Синтез нанокompозитов проводили по следующему режиму. На первой стадии ДЦБЕ тщательно смешивали с ПОСС на протяжении 40 мин при $T = 120$ °С с целью создания условий для химического взаимодействия между эпоксидными группами ПОСС и цианатными группами формирующейся ПЦС-матрицы. Полученную преполимерную композицию помещали в форму с антиадгезионным покрытием. На второй стадии проводили отверждение образцов при нагревании от $T_{нач} = 120$ °С до $T_{кон} = 300$ °С в течение 5 ч. с последующей выдержкой полученных образцов нанокompозитов при температуре 300 °С в течение 1 ч (доотверждение) с целью достижения максимальной конверсии цианатных групп. Содержание ПСС-ГГ, ТЕ-ПОСС и ПСС-Окта в синтезированных нанокompозитах составляло 2, 5 и 10 % мас.

Стойкость к термической и термоокислительной деструкции нанокompозитов на основе полицианурата и эпоксифункционализированных ПОСС исследовали с помощью метода ТГА в атмосфере азота или на воздухе соответственно, используя термогравиметрический анализатор “NETZSCH TG209” в интервале температур от 25 до 800 °С со скоростью нагрева 20 °С/мин.

Интегральную температуру процесса разложения (IPDT) рассчитывали по методу, предложенному Doyle в работе [25] по уравнению:

$$IPDT (°C) = AK \cdot (T_f - T_i) + T_i, \quad (1)$$

где: A и K – соотношения площадей полной экспериментальной кривой, определенной методом ТГА; T_i и T_f – начальная и конечная температуры эксперимента соответственно. A и K рассчитывали из уравнений (2) и (3):

$$A = (S_1 + S_2) / (S_1 + S_2 + S_3), \quad (2)$$

$$K = (S_1 + S_2) / S_1. \quad (3)$$

Площади S_1 , S_2 и S_3 представлены на рис. 3.

Кажущуюся энергию активации основной стадии термической деструкции рассчитывали с использованием интегрального метода Бройдо [26] путем

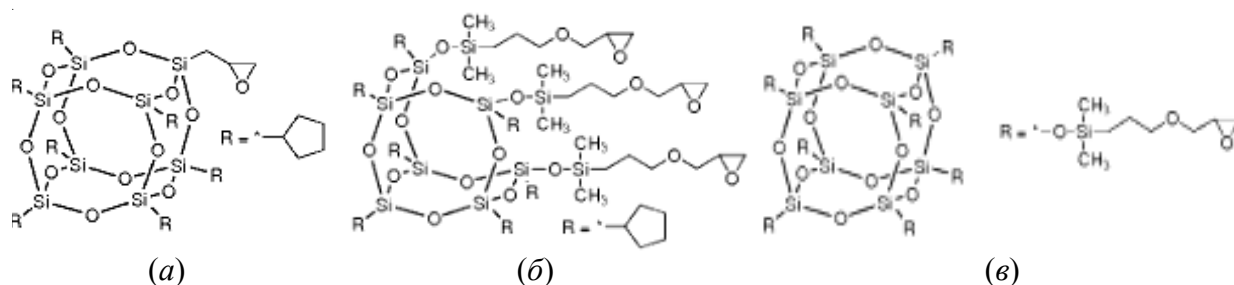


Рис. 2. Структурные формулы эпоксифункционализированных полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов: ПСС-ГГ (а); ТЕ-ПОСС (б) и Окта-ПСС (в)

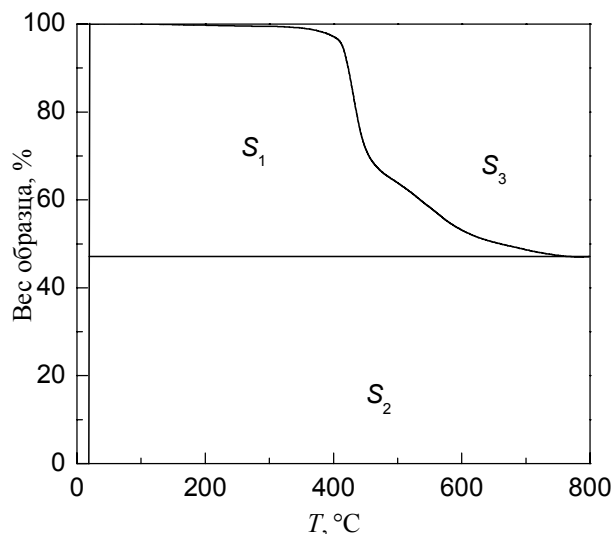


Рис. 3. Схематическое представление областей S_1 , S_2 и S_3 для вычисления A и K в ИТПР

линеаризации зависимости $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ от $1000/T$ по уравнению:

$$\ln[\ln(1 - \alpha)] = \frac{E_a}{RT} + \text{const}, \quad (4)$$

где: α – степень конверсии образца в процессе дест-

рукции и равна $\frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty}$, а w_0 , w_t , w_∞ – вес образца

перед деструкцией, в момент времени t и после полной деструкции, соответственно; E_a – энергия активации процесса, кДж/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная (8,314 кДж/моль). Расчет E_a производили в максимумах кривых ДТГ.

Статистический индекс термостойкости (T_s) [27] был рассчитан из значений температуры потери 5 % массы (T_{d5}) и 30 % массы (T_{d30}) образца по уравнению:

$$T_s = 0,49 \cdot [(T_{d5} + 0,6 \cdot (T_{d30} - T_{d5}))]. \quad (5)$$

Кажущуюся температуру разложения (T_A) и кажущийся индекс термостойкости (T_{zg}) рассчитывали из уравнений (6 и 7) соответственно:

$$T_A = (10C - 3B) / 7, \quad (6)$$

$$T_{zg} = (T_A + B) / 2x. \quad (7)$$

где: параметры B и C соответствуют температурам потери 50 % массы (T_{d50}) и 15 % массы (T_{d15}) соответственно [28]. Параметр x – это индекс функциональности. При содержании эпоксидных групп больше 50 %, параметр x эпоксидных соединений составляет 2,37. Однако, при содержании эпоксидных групп меньше 50 %, параметр x таких соединений равен 2,14 [29]. В нашей работе параметр $x = 2,14$, поскольку содержание эпоксигрупп меньше 50 %, а именно: доля эпоксидных групп для ПСС-ГГ составляет 4,49 для ТЕ-ПОСС

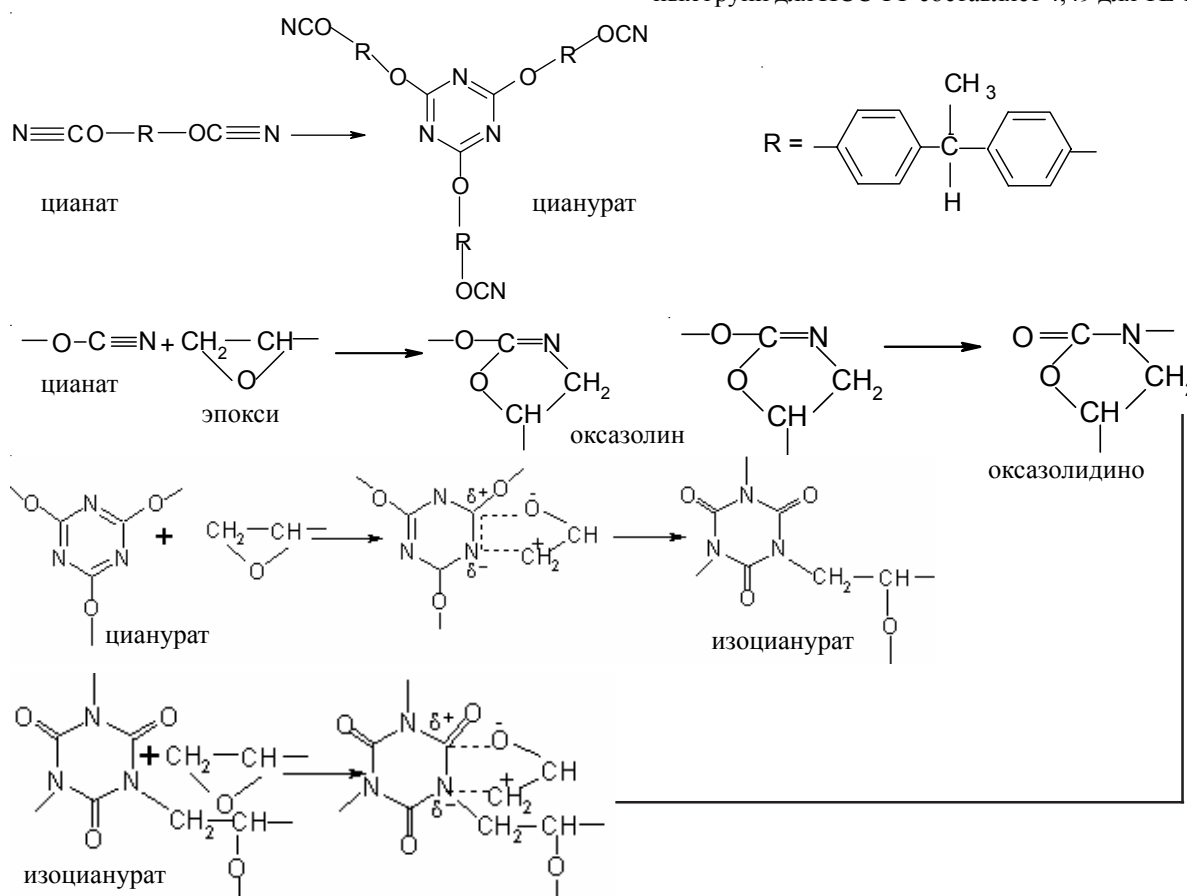


Рис. 4. Схема химических реакций в системе цианат-эпоксид при повышенных температурах

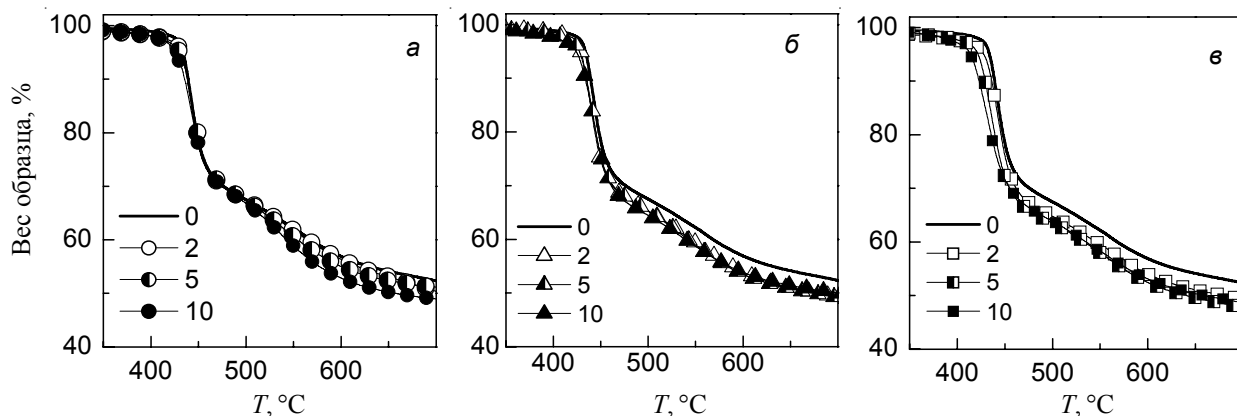


Рис. 5. Влияние содержания POSS (указано на графике) на стойкость к термической деструкции (кривые ТГА) синтезированных нанокмпозитов состава: ПЦ/ПСС-ГГ (а); ПЦ/ТЕ-ПОСС (б) и ПЦ/ ПСС-Окта (в)

– 9,26 и для ПСС-Окта – 17,81 %.

Результаты исследования и их обсуждение.

Формирование химической структуры нанокмпозита осуществляется за счет ранее исследованных на модельных и полимерных системах [30] реакций циклотримеризации органического цианата и взаимодействий цианата и продукта его циклотримеризации, цианурата с эпоксидным циклом (рис. 4).

В результате фрагменты эпоксифункционализированного POSS оказываются химически привитыми посредством линейных фрагментов, содержащих оксазолидиноновые пятичленные циклы, к трехмерной полициануратной сетке. Все описанные превращения подтверждены ранее на аналогичных системах методом ИК-спектроскопии [23].

На рис. 5 и 6 приведены данные ТГА для синтезированных ПЦ/ПОСС нанокмпозитов, а в табл. 1 и 2 суммированы соответствующие термические характеристики. Отличия результатов, полученных на воздухе и в атмосфере азота очевидны. Основные различия заключаются в том, что начиная с температуры ~500 °C в инертной атмосфере, уменьшение массы нанокмпозитов практически останавливается и коксовые остатки составляют от ~45 до 49 %, а на воздухе уже

при температуре ~ 550 °C происходит практически их полное сгорание.

Коршак с соавторами [31] исследовали закономерности термической, термогидролитической и термоокислительной деструкции полициануратов в широком диапазоне температур. Установлено, что полицианураты разлагаются по двум конкурирующим механизмам – гетеролитическому и гомолитическому. В области температур 250–400 °C доминируют ионные реакции, катализируемые такими продуктами разложения полимеров как фенол и бисфенолы; выше 400 °C наблюдается увеличение скорости радикальных реакций. Как видно из рис. 5 и 6, термическое разложение ПЦ-сетки в инертной атмосфере проходит практически в одну стадию, в то время как термоокислительная деструкция является двухстадийным процессом. По-видимому, в присутствии кислорода образовавшиеся на первом этапе продукты деструкции и радикалы образуют промежуточные сетчатые фрагменты, которые деструктируют на втором этапе. Установлено [32], что присутствие влаги в полимерах оказывает существенное влияние на характер и глубину их разложения. Высказано предположение о том, что деструкция полициануратов

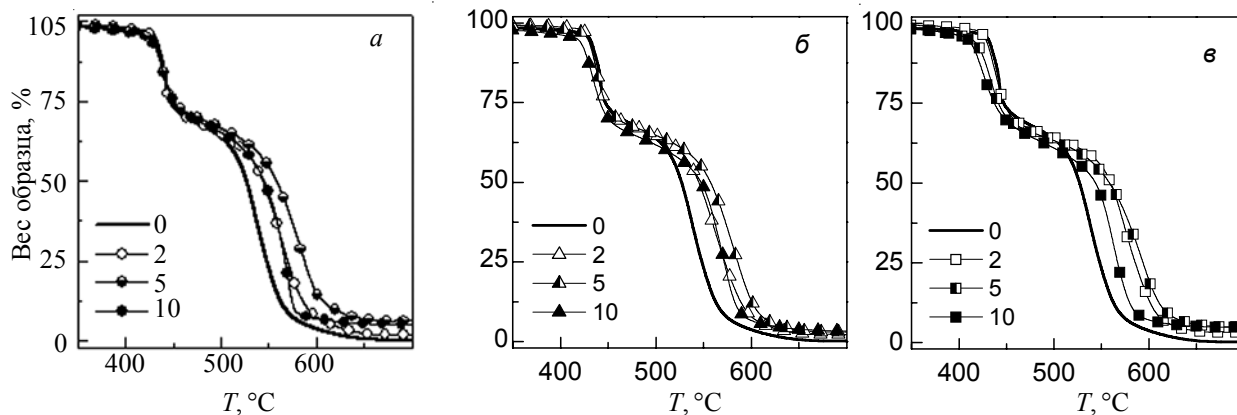


Рис. 6. Влияние содержания POSS (указано на графике) на стойкость к термоокислительной деструкции (кривые ТГА) синтезированных нанокмпозитов состава: ПЦ/ПСС-ГГ (а); ПЦ/ТЕ-ПОСС (б) и ПЦ/ПСС-Окта (в)

Таблица 1. ТГА данные синтезированных нанокompозитов на основе ПЦС/ПОСС (в атмосфере N₂)

Композиция	Стадия 1				Стадия 2				Коксовый остаток, %
	T _{д1нач} , °C	T _{д1макс} , °C	dm ₁ /dφ %/мин	Δm ₁ , %	T _{д2нач} , °C	T _{д2макс} , °C	dm ₂ /dφ %/мин	Δm ₂ , %	
ПЦС	432	443	-12,0	26,4	525	543	-1,2	9,4	48,9
ПЦС/ПСС-ГГ(2%)	433	444	-10,9	24,8	522	543	-1,2	9,7	45,1
ПЦС/ПСС-ГГ (5%)	429	444	-9,9	25,3	514	537	-1,5	12,7	46,5
ПЦС/ПСС-ГГ (10%)	428	443	-9,1	24,8	513	536	-1,8	13,4	47,3
PCN/TE-ПОСС (2%)	428	439	-11,5	27,3	511	562	-1,3	11,6	47,0
PCN/TE-ПОСС (5%)	427	441	-10,7	28,5	513	534	-1,3	11,0	46,9
PCN/TE-ПОСС (10%)	425	443	-9,5	29,9	513	535	-1,2	9,9	48,1
ПЦС/ПСС-Окта (2%)	430	442	-11,0	27,3	529	562	-1,3	9,9	47,6
ПЦС/ПСС-Окта (5%)	422	436	-10,0	29,2	520	561	-1,3	10,5	45,3
ПЦС/ПСС-Окта (10%)	412	432	-8,3	29,9	509	562	-1,3	11,3	47,1

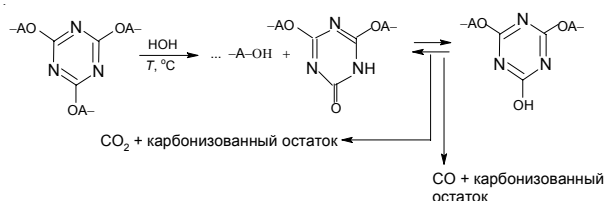
начинается с гидролитического расщепления эфирной связи и сопровождается последующим распадом триазинового цикла. Фенол в продуктах разложения полициануратов может появиться только в результате гидролитического расщепления эфирной связи. Вместе с тем в ИК-спектрах образцов, пиролизированных при температуре 400–450 °C [32], наблюдалась

полоса 1620 см⁻¹, характерная для сопряженных связей –C=N–, а также полоса 1730 см⁻¹, соответствующая колебаниям карбонильной группы изоциануратного цикла. При этом интенсивность первой полосы с увеличением температуры деструкции вплоть до 600 °C возрастает, а интенсивность полосы 1730 см⁻¹ сначала возрастает, а затем при температуре 500 °C

Таблица 2. ТГА данные синтезированных нанокompозитов на основе ПЦС/ПОСС (на воздухе)

Композиция	Стадия 1				Стадия 2				Коксовый остаток, %
	Td _{1нач} , °C	Td _{1макс} , °C	dm ₁ /dφ %/мин	Δm ₁ , %	Td _{2нач} , °C	Td _{2макс} , °C	dm ₂ /dφ %/мин	Δm ₂ , %	
ПЦС	434	441	-16,5	23,8	519	536	-13,4	54,9	0,3
ПЦС/ПСС-ГГ(2%)	429	437	-14,3	25,2	537	560	-11,0	52,1	2,0
ПЦС/ПСС-ГГ (5%)	429	438	-11,3	22,3	552	582	-10,0	47,8	5,9
ПЦС/ПСС-ГГ (10%)	427	438	-10,6	23,6	548	566	-20,5	47,9	5,1
ПЦС/TE-ПОСС (2%)	429	437	-14,8	27,1	534	560	-10,2	53,1	1,9
ПЦС/TE-ПОСС (5%)	428	437	-13,5	26,8	552	579	-10,3	50,2	2,8
ПЦС/TE-ПОСС (10%)	422	434	-11,3	26,9	549	568	-14,3	46,4	3,2
ПЦС/ПСС-Окта (2%)	427	438	-12,3	28,8	553	572	-11,2	51,0	2,6
ПЦС/ПСС-Окта (5%)	421	434	-10,3	25,9	558	591	-9,2	47,3	4,8
ПЦС/ПСС-Окта (10%)	412	424	-9,2	26,5	545	561	-14,5	45,3	5,4

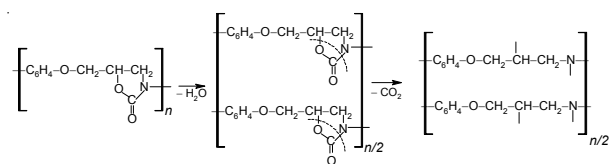
эта полоса исчезает. Предложена [32] схема (на примере одной группы) превращения циануратных циклов в изоциануратные:



При температурах ниже 400 °С существенных изменений в ИК-спектрах пленок полициануратов не наблюдается, что свидетельствует об очень незначительной термической деструкции, а выше 400 °С полоса триазинового цикла при 1570 см⁻¹ быстро уменьшается, при этом полоса поглощения при 2280 см⁻¹, предположительно соответствующая изоцианату, увеличивается по интенсивности, достигая максимума при температуре 475 °С. Эта модель предполагает термическую дециклизацию цианурата в цианат наряду с термической изомеризацией цианата в изоцианат [33]. Установлено [32], что при температурах выше 475 °С полоса при 2280 см⁻¹ снова уменьшается, вероятно, вследствие удаления синильной кислоты (НОСN), обнаруженной с помощью газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Общая модель деструкции цианурата включает в себя образование летучих соединений CO, CO₂, НОСN и аммиака [32, 34, 35]. Установлено [33], что первая стадия процесса деструкции включает дециклизацию цианурата и перегруппировку цианата в изоцианат, который затем реагирует с влагой, образуя карбаматы. Карбаматы дальше гидролизуются в карбаминовою кислоту (неустойчивое промежуточное соединение), которая спонтанно распадается на CO₂ и аммиак. При температурах выше 440 °С начинается быстрая потеря массы, и интенсивность всех ИК-полос поглощения равномерно падает до тех пор, пока не остается только оптически черный коксовый остаток [36]. Анализ газовой фазы продуктов термической деструкции методом ИК-спектроскопии [33] показал отсутствие полос поглощения при 1570 и 1360 см⁻¹, свидетельствующее о том, что летучие продукты термодеструкции не содержат триазина. Однако циановая кислота и ее изомер изоциановая кислота присутствуют в летучих продуктах термодеструкции в интервале температур 435–450 °С, о чем свидетельствует появление дуплета при 2290 и 2250 см⁻¹ OCN-групп. По ИК-спектрам обнаружены также фенолы, амины, изомочевины или производные меламина, метан, аммиак и диоксид углерода. Вполне возможно, что ранее исследователи не обнаружили фракции арилцианата, поскольку температура транспорта газа была слишком низкой для обеспечения летучести этих соединений.

Известно [2–6], что введение ПОСС в полимер

увеличивает термостойкость системы. В работах [29, 37] реакционноспособный ПОСС вводили в органический мономер, из которого формировали полимерную сетку, при этом ПОСС химически прививался к сетке за счет реакции образования оксазолидинонового цикла. В обеих работах отмечено некоторое снижение температуры начала первой стадии деструкции полимера. Такой факт, по-видимому, связан с более низкой термостойкостью оксазолидинонового цикла по сравнению с циануратным [38, 39]. Ранее Федорченко с соавторами [39] обнаружили, что термическая деструкция оксазолидиноновых циклов протекает с декарбоксилированием циклов и образованием сшитых структур сложного строения:



Понятно, что введение полиэдральной структуры ПОСС в полимерную матрицу увеличивает устойчивость полученного нанокомпозита к повышенным температурам. Этот эффект наиболее заметно проявляется при исследовании устойчивости нанокомпозитов к термоокислительной деструкции. По-видимому, свободные радикалы и группы, образовавшиеся на первой стадии разложения ПЦ-сетки, в присутствии воздуха при высоких температурах могут взаимодействовать с фрагментами, образовавшимися после деструкции оксазолидиноновых циклов. При этом образуются более устойчивые структуры, что сдвигает температуру второй стадии разложения нанокомпозита в область более высоких температур. В результате формируются термостабильные структуры типа SiO_xC_y [40].

Вместе с тем видно, что термическое поведение ПЦС/ПОСС нанокомпозитов в зависимости от состава композиций отличается не очень существенно. Прежде всего, следует отметить, что характер термогравиметрических кривых не меняется при введении в ПЦС-матрицу наночастичек ПОСС, поскольку их вид, количество стадий аналогичны как и для образца индивидуального ПЦС.

На всех кривых ТГА наблюдается интенсивное падение массы образцов в области 420–470 °С, связанное с деструкцией углеродного скелета сетчатого полицианурата.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что введение в ПЦС наночастичек ПСС-ГГ приводит к некоторому уменьшению потери массы на 1-й стадии термодеструкции (в инертной атмосфере) для всех полученных композиций, а при термоокислительной деструкции уменьшение потери массы на данной стадии характерно только для ПЦС/ПСС-ГГ состава 95/5 % мас. (табл. 2).

Таблица 3. Кинетические параметры деструкции синтезированных нанокомпозитов ПЦС/ПОСС

Композиция	Снижение скорости деструкции на 1-й стадии*, %		Сдвиг $T_{д2макс}$ на воздухе, °C
	N ₂	O ₂	O ₂
ПЦС	-	-	0
ПЦС/ПСС-ГГ(2%)	9	13	+24
ПЦС/ПСС-ГГ (5%)	18	32	+46
ПЦС/ПСС-ГГ (10%)	24	36	+30
ПЦС/ТЕ-ПОСС (2%)	4	10	+24
ПЦС/ТЕ-ПОСС (5%)	11	18	+43
ПЦС/ТЕ-ПОСС (10%)	21	32	+32
ПЦС/ПСС-Окта (2%)	8	26	+36
ПЦС/ПСС-Окта (5%)	17	38	+55
ПЦС/ПСС-Окта (10%)	31	44	+25

*Снижение скорости деструкции нанокомпозитов (нк) в сравнении с индивидуальной ПЦС на 1-й стадии

рассчитано по формуле
$$\frac{(dm_1/d\tau)_{ПЦС} - (dm_1/d\tau)_{НК}}{(dm_1/d\tau)_{ПЦС}} \cdot 100\%$$

Поскольку используемые ПОСС содержат боковые заместители с эпоксидными группами, которые реагируют с цианатными группами ДЦБЕ, они тем самым ограничивают гомополимеризацию ПЦС, что может приводить к образованию олигомерных и гибридных структур, что, как показано в работе [41], может снижать термическую стабильность материала. Следует отметить, что для всех исследованных ПЦС/ПОСС нанокомпозитов температура начала деструкции на воздухе приблизительно на 5–10 °C ниже по сравнению с индивидуальной ПЦС. Как видно из рис. 6 и табл. 2, введение эпоксифункционализированных ПОСС в полицианурат приводит к существенному сдвигу процесса термоокислительной деструкции. При этом видно, что и потеря массы на этой стадии для нанокомпозитов ПЦС/ПОСС также меньше (на ~ 6–9 %) в сравнении с индивидуальной ПЦС. Установлено, что стойкость к термодеструкции исследованных образцов

нанокомпозитов в меньшей степени зависит от содержания и типа ПОСС, в сравнении со стойкостью данных образцов к термоокислительной деструкции. Так, например, некоторое повышение величины $T_{д1макс}$ имеет место только для образца ПЦС/ПСС-ГГ = 98/2 % мас. (табл. 1). Однако, для всех нанокомпозитов также зафиксировано снижение скорости деструкции образцов $(dm_1/d\tau)$ по сравнению с ненаполненным ПЦС (табл. 2). При этом, чем выше содержание нанонаполнителя, тем ниже величина $dm_1/d\tau$. Наиболее существенно это проявляется в нанокомпозитах ПЦС/ПСС-Окта, где скорость потери массы на первой стадии снижается от ~11 %/мин для образца, содержащего 2 % мас. ПСС-Окта, до ~8 %/мин для образца состава ПЦС/ПСС-Окта = 90/10 % мас. В целом можно сделать вывод, что нанонаполнитель несущественно меняет термостойкость (в атмосфере азота) данных нанокомпозитов на основе полициануратов,

Таблица 4. Параметры термодеструкции нанокомпозитов на основе ПЦС/ПОСС

Композиция	В атмосфере N ₂			В атмосфере O ₂			
	T_{S_2} , °C	T_{A_2} , °C	T_{ZB_2} , °C	T_{S_2} , °C	T_{A_2} , °C	T_{ZB_2} , °C	$IPDT_2$, °C
ПЦС	224,8	304,3	251,0	220,6	402,7	217,2	507,76
ПЦС/ПСС-ГГ(2%)	224,8	331,3	242,6	220,2	392,6	218,8	538,90
ПЦС/ПСС-ГГ (5%)	224,5	312,4	248,5	222,8	388,0	221,0	587,33
ПЦС/ПСС-ГГ (10%)	223,0	348,0	235,0	221,0	392,1	219,0	565,52
ПЦС/ТЕ-ПОСС (2%)	219,9	337,0	236,9	219,5	392,1	219,0	540,30
ПЦС/ТЕ-ПОСС (5%)	219,8	340,1	236,7	218,8	387,0	220,6	554,88
ПЦС/ТЕ-ПОСС (10%)	218,6	327,1	240,0	214,0	382,7	217,2	542,47
ПЦС/ПСС-Окта (2%)	219,7	338,1	238,1	218,2	386,1	220,8	553,77
ПЦС/ПСС-Окта (5%)	216,5	345,3	230,4	213,8	376,6	218,4	572,72
ПЦС/ПСС-Окта (10%)	214,9	331,4	231,6	211,9	372,6	214,2	560,71

возможно потому, что полицианураты имеют собственную присущую им высокую термостабильность.

В атмосфере азота значения величин коксового остатка для всех ПЦС/ПОСС нанокompозитов (табл. 1) несколько ниже, чем у индивидуальной ПЦС. Тогда как коксовый остаток при термоокислительной деструкции нанокompозитов выше на ~2–6 % в сравнении с индивидуальной ПЦС (табл. 1). Это согласуется с результатами работы [42], где было показано, что при разложении на воздухе ПОСС могут образовывать термически стабильные соединения SiOx и повышать коксовый остаток нанокompозитов. Увеличение коксового остатка приводит к уменьшению содержания горючих газов, выделяющихся в процессе термической деструкции, что может свидетельствовать о повышении огнестойкости. Кроме того, о повышении огнестойкости свидетельствует снижение величины скорости потери массы образцами на первой стадии деструкции на воздухе в области температур 410–470 °C и сдвиг температуры максимальной скорости потери массы на второй стадии деструкции до ~44 °C (рис. 9). Как видно из табл. 3, для всех нанокompозитов как в атмосфере азота, так и на воздухе наблюдается закономерное снижение скорости деструкции на 1-й стадии с увеличением содержания в них эпокси-ПОСС. При этом наиболее сильное влияние проявляется в нанокompозитах на основе ПЦС/ПСС-Окта (с максимальным количеством эпоксидных групп). Этот эффект выражен более явно в условиях термоокислительной деструкции. Видно также, что максимальный сдвиг $T_{д2макс}$ на воздухе проявляется при содержании 5 % мас. всех эпокси-ПОСС. Возможно, что при эффективном диспергировании наночастиц ПОСС в ПЦС матрице увеличение содержания ПОСС от 2 до 5 % мас. приводит к более сильному влиянию на температуру максимальной скорости потери массы на второй стадии термоокислительной деструкции ($T_{д2макс}$) на воздухе; введение же такого большого количества нанонаполнителя как 10 % мас. не обеспечивает его эффективного диспергирования в полимерной матрице, что снижает его влияние на $T_{д2макс}$ на воздухе.

В табл. 4 представлены параметры, которые характеризуют термическую и термоокислительную деструкцию, такие как статистический индекс термостойкости ($IPDT$), кажущаяся температура разложения (T_s), индекс термостойкости (T_A) и интегральная температура процесса разложения (T_{zg}). Отметим, что параметр $IPDT$ не рассчитывался для образцов при их термической деструкции, поскольку, как отмечено в работе [25], для полимеров с высоким содержанием коксового остатка $IPDT$ теряет физический смысл. Видно, что параметры T_s , T_A , T_{zg} для всех ПЦС/ПОСС нанокompозитов ниже, чем у индивидуальной ПЦС, причем, эта зависимость пропорциональна содержанию функциональных групп в нанонаполнителе, т. е. чем больше количество эпоксидных групп в ПОСС,

тем ниже значения указанных параметров, причем, эта тенденция сохраняется как в атмосфере азота, так и на воздухе. В работе [28] авторы объясняют такое снижение параметров T_s , T_A и T_{zg} снижением общей степени сшивки системы. В нашем случае образование оксазолидиноновых фрагментов (рис. 4) при формировании ПЦС/ПОСС нанокompозитов приводит к увеличению содержания линейных фрагментов в полимерной матрице, что, естественно, снижает степень ее сшивки в сравнении с индивидуальной ПЦС. Из табл. 4 также видно, что значения $IPDT$ для всех ПЦС/ПОСС нанокompозитов выше, чем для индивидуальной ПЦС, что свидетельствует об образовании коксового остатка диоксида кремния [43].

Поскольку при расчетах по методу Бройдо процесс пиролиза принимается как реакция первого порядка, а в нашем случае при термодеструкции в атмосфере кислорода возможны химические реакции между компонентами пиролиза, как было указано выше, эти расчеты кажущейся энергии активации проводили только для термодеструкции исследованных образцов в инертной атмосфере. На рис. 7 представлены зависимости $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $1000/T$, рассчитанные по методу Бройдо, на примере индивидуального ПЦС и синтезированных ПЦС/ПСС-Окта нанокompозитов (для всех других серий нанокompозитов наблюдаются аналогичные зависимости), а в табл. 5 приведены значения кажущейся энергии активации (E_a) и коэффициент корреляции (R^2) основной стадии деструкции всех исследуемых нанокompозитов на основе ПЦС/ПОСС. Следует отметить, что во всех случаях величина R^2 превышала 0,99. Как видно из табл. 5, значения E_a исследованных образцов составляют от 353,6 до 606,3 кДж/моль в атмосфере азота. Обнаружено, что для всех нанокompозитов величины E_a меньше в сравнении с

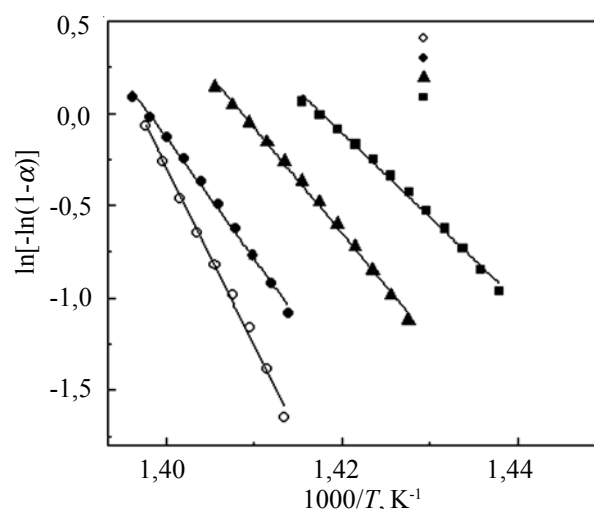


Рис. 7. Типичные зависимости $\ln[-\ln(W_0/(W_0-W))]$ от $1000/T$, рассчитанные по методу Бройдо на примере индивидуального ПЦС и синтезированных ПЦС/ПСС-Окта нанокompозитов

Таблица 5. Кажущаяся энергия активации основной стадии термической деструкции нанокомпозитов на основе ПЦС/ПОСС

Композиция	b^*	E_a , кДж/моль	R^2
ПЦС	-72,963	606,3	0,9929
ПЦС/ПСС-ГГ(2%)	-67,825	563,6	0,9952
ПЦС/ПСС-ГГ (5%)	-65,868	547,4	0,9952
ПЦС/ПСС-ГГ (10%)	-52,513	436,4	0,9976
ПЦС/ТЕ-ПОСС (2%)	-65,161	541,5	0,9944
ПЦС/ТЕ-ПОСС (5%)	-59,907	497,8	0,9971
ПЦС/ТЕ-ПОСС (10%)	-44,943	373,5	0,9982
ПЦС/ПСС-Окта (2%)	-64,487	535,9	0,9960
ПЦС/ПСС-Окта (5%)	-52,701	437,9	0,9965
ПЦС/ПСС-Окта (10%)	-42,553	353,6	0,9988

$*b = -E_a/R$

индивидуальной ПЦС, при этом, чем больше содержание ПОСС в системе, тем ниже значения E_a ; более того, чем выше содержание эпоксидных групп в самом нанонаполнителе, тем существеннее разница величин E_a в сравнении с индивидуальным полициануратом. Это может свидетельствовать о том, что чем больше количество эпоксидных групп в начальной реакционной смеси, тем больше образуется оксазолидиноновых циклов, которые легче (быстрее) деструктируют в процессе пиролиза в сравнении с циануратными фрагментами. С другой стороны, в процессе синтеза ПЦС в присутствии эпоксифункционализированных ПОСС образуется гибридная сетчатая структура с включениями ПОСС, менее регулярная и более рыхлая по сравнению с регулярной густосшитой ПЦС, поэтому и энергии для разрушения более упорядоченной структуры индивидуальной ПЦС необходимо больше в сравнении с ПЦС/ПОСС нанокомпозитами.

Влияние количества эпоксидных функциональных групп в нанонаполнителе на стойкость к термической и термоокислительной деструкции нанокомпозитов ПЦС/ПОСС показано на рис. 8 и 9 соответственно.

Видно, что поведение нанокомпозитов при термической деструкции (рис. 8) практически не зависит от типа ПОСС и количества в нем эпоксидных групп в сравнении с индивидуальной ПЦС. Однако, из рис. 9 видно, что для всех концентраций ПОСС в ПЦС-матрице наблюдается уменьшение потери массы на второй стадии термоокислительной деструкции пропорционально количеству эпоксидных групп нанонаполнителя, а именно: с увеличением количества эпоксидных групп, химически встраиваемых в ПЦС-сетку, уменьшается потеря массы синтезированных нанокомпозитов. Можно сделать вывод, что увеличение концентрации эпоксидных групп в ПОСС, с одной стороны, приводит к их более высокой степени встраивания в формирующуюся в их присутствии ПЦС-сетку, однако, с другой стороны, это увеличивает дефектность ПЦС-сетки. Следует отметить, что все синтезированные ПЦС/ПОСС нанокомпозиты можно отнести к классу термостойких материалов.

Таким образом, методом *in situ* реакционного формирования синтезированы и исследованы новые органо-неорганические нанокомпозиты на основе термостойких полициануратных сеток (ПЦС) и

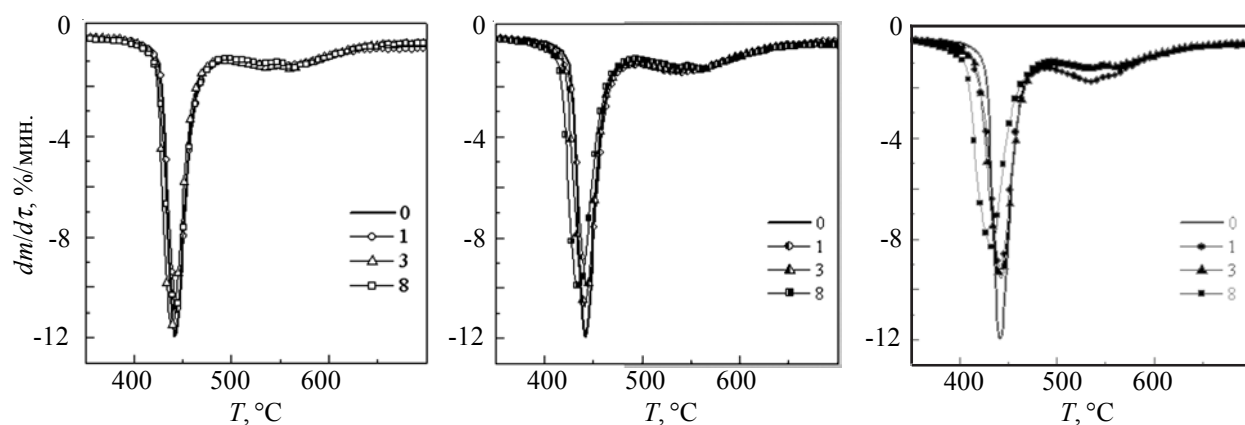


Рис. 8. Влияние ПОСС, содержащих разное количество эпоксидных групп (указано на графике), на стойкость к термической деструкции (дифференциальные кривые ТГА) ПЦС/ПОСС нанокомпозитов состава: 98/2 (а); 95/5 (б) и 90/10 % мас. (в)

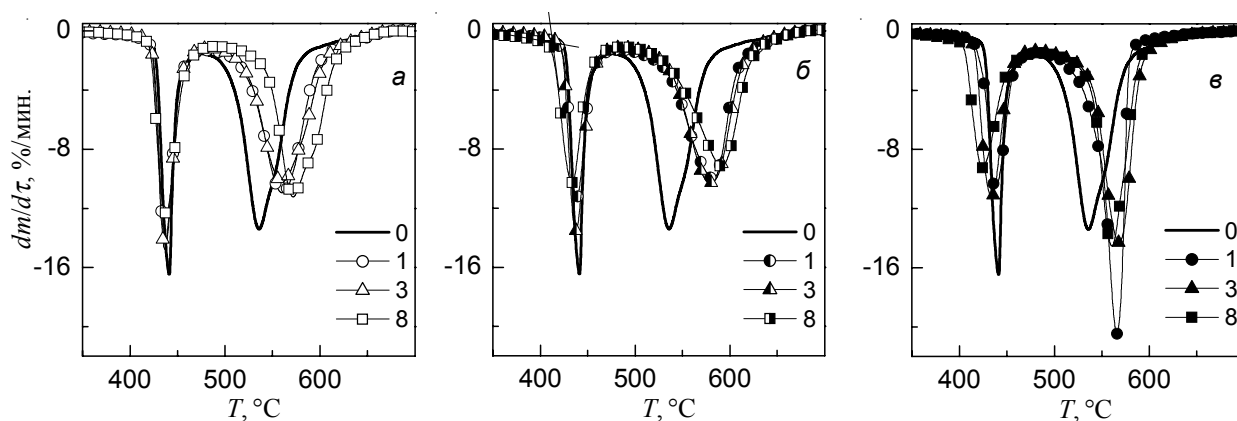


Рис. 9. Влияние POSS, содержащих разное количество эпоксидных групп (указано на графике), на стойкость к термоокислительной деструкции (дифференциальные кривые ТГА) ПЦС/ПОСС нанокомпозитов состава: 98/2 (а); 95/5 (б) и 90/10 % мас. (в)

эпоксифункционализованных полиэдральных олигомерных силсеквиоксанов (ПОСС), содержащих разное количество эпоксидных групп. Методом ТГА установлено влияние содержания и типа нанонаполнителя на термическую стойкость и стойкость к термоокислительной деструкции синтезированных нанокомпозитов.

Установлено, что химическая прививка частиц POSS к ПЦС осуществляется через образование линейных фрагментов полимерной цепи, что приводит к снижению густоты сетки. Очевидно, что термическая стабильность полученного нанокомпозита является результатом конкурирующего влияния введения в систему термостойких неорганических частиц нанонаполнителя и образования линейных фрагментов

полимера, увеличивающих межузловые расстояния в полимере и, соответственно, снижающих степень сшивки. Обнаружено увеличение коксового остатка, снижение скорости потери массы образцами на первой стадии деструкции на воздухе в области температур 410—470 °С и повышение температуры максимальной скорости потери массы на второй стадии деструкции до ~ 44 °С, что дает возможность сделать предположение о повышении огнестойкости полученных нанокомпозитов в сравнении с индивидуальной ПЦС.

Авторы выражают искреннюю благодарность за частичную финансовую поддержку данной работы в рамках проекта международного сотрудничества CNRS (France) – НАНУ (Украина) № 24005 (2010-2011).

Литература

1. Kickelbick G. // *Progr. Polym. Sci.* – 2003. – **28**, No. 1. – P. 83-114.
2. Frye C.L., Collins W.T. // *J. Americ. Chem. Soc.* – 1970. – **92**, No. 19. – P. 5586-5588.
3. Liu Y., Zheng S., Nie K. // *Polymer.* – 2005. – **46**, No. 25. – P. 12016-12025.
4. Choi J., Yee A.F., Laine R.M. // *Macromolecules.* – 2003. – **36**, No.15. – P. 5666-5682.
5. Joshi M., Butola B.S. // *J. Macromol. Sci. Part C., Polym. Rev.* – 2004. – **44**, No. 4. – P. 389-410.
6. Schwab J.J., Lichtenhan J.D. // *Appl. Organomet. Chem.* – 1998. – **12**, No.10-11. – P. 707-713.
7. Abe Y., Gunji T. // *Progr. Polym. Sci.* – 2004. – **29**, No. 3. – P. 149-182.
8. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В. // *Полимер. журн.* – 2005. – **27**, № 1. – С. 3-12.
9. Гуменная М.А., Шевчук А.В., Бойчук В.В., Клименко Н.С. // *Доп. НАН України.* – 2007. – № 10. – С. 128-134.
10. Phillipps S.H., Haddad T.S., Tomczak S.J. // *Curr. Opin. Solid St. M.* – 2004. – **8**, No. 1. – P. 21 – 29.
11. Zucchi I.A., Galante M.J., Williams R.J.J. // *Macromolecules.* – 2007. – **40**, No. 4. – P. 1274-1282.
12. Chen Q., Xu R., Zhang J. // *Macromol. Rapid Com.* – 2005. – **26**, No. 23. – P. 1878-1882.
13. Fainleib A. *Thermostable polycyanurates: synthesis, modification, structure and properties.* – New York: Nova Science Publishers Inc., 2010. – 362 p.
14. Liang K., Li G., Toghiani H., Koo J.H., Pittman C.U., Jr. // *Chem. Mater.* – 2006. – **18**, No. 2. – P. 301-312.
15. Cho H.-S., Liang K., Chatterjee S., Pittman C.U., Jr. // *J. Inorg. Organometal. Polym. Mater.* – 2005. – **15**, No. 4. – P. 541-553.
16. Pittman C.U. Jr., Li G.-Z., Ni H. // *Macromol. Symp.* – 2003. – **196**. – P. 301-325.
17. Liang K., Toghiani H., Pittman C.U. Jr. // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2011. – **21**, No. 1. – P. 128-142.
18. Liang K., Toghiani H., Li G., Pittman C.U. Jr. // *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* – 2005. – **43**, No. 17. – P. 3887-3898.
19. Wright M. E., Petteys B.J., Guenther A.J., Yandek G.R., Baldwin L.C., Jones C., Roberts M.J. // *Macromolecules* – 2007. – **40**, No. 11. – P. 3891-3894.
20. Lin Y., Jin J., Song M., Shaw S.J., Stone C.A. // *Polymer.*

- 2011. – **52**, No. 8. – 1716-1724.
21. *Ma J., Li Q.* // Adv. Mater. Res. – 2006. – **11-12**. – P. 323-326.
22. *Lu T., Liang G., Guo Z.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – **101**. – P. 3652-3658.
23. *Starostenko O., Bershtein V., Fainleib A., Egorova L., Grigoryeva O., Sinani A., Yakushev P.* // Macromol. Symp. – 2012. – **316**, No. 1. – P. 90-96.
24. *Бардаш Л.В., Файнлейб О.М.* // Полімер. журн. – 2010. – **32**, №4. – С. 287-298.
25. *Doyle C.D.* // Anal. Chem. – 1961. – **33**, No.1. – P. 77-79.
26. *Broido A.A.* // J. Polym. Sci., Part A. – 1969. – **7**, No. 2. – P.1761-1773.
27. *Horowitz H.H., Metzger G.* // Anal. Chem. – 1963. – **35**, No. 10. – P. 1464-1468.
28. *Fu J., Shi L., Chen Y., Yuan Sh., Wu J., Liang X., Zhong Q.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2008. – **109**, No. 1. – P. 340-349.
29. *Chiu Y.-C., Tsai H.-C., Imae T.* // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. – **124**, No. 2. – P. 1234-1240.
30. *Seminovych G.M., Fainleib A.M., Slinchenko E.A., Brovko A.A., Sergeeva L.M., Dubkova V.I.* // React. Funct. Polym. – 1999. – **40**. – P. 281-288.
31. *Коршак В.В., Павлова С.-С.А., Грибкова П.Н., Циргиладзе М.В., Панкратов В.А., Виноградова С.В.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1980. – **22**, №. – С. 1714-1722.
32. *Коршак В.В., Грибкова П.Н., Дмитренко А.В., Пучин А.Г., Панкратов В.А., Виноградова С.В.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1974. – **16**, №1. – С. 15-21.
33. *Ramirez M.L., Walters R., Lyon R.E., Savitski E.P.* // Polym. Degr. Stab. – 2002. – **78**. – P. 73-82.
34. *Shimp D.A., Ising S.J.* Proceedings American Chemical Society National Meeting PMSE Division, April 1992. – San Francisco, CA. Washington (DC): ACS Press.
35. *Politou A.S., Morterra C., Low M.J.D.* // Carbon. – 1990. – **28**, No. 4. – P.529-538.
36. *Smolin E.M., Rapoport L.* The chemistry of heterocyclic compounds. – New York: Interscience, 1959. – Vol. 13. – P. 17-48.
37. *Файнлейб А.М., Шанталый Т.А., Панкратов В.А.* // Композиц. полимер. материалы. – 1991. – **49**, №. – С. 39-53.
38. *Файнлейб А.М., Сергеева Л.М., Шанталый Т.А.* // Пласт. массы. – 1995. – N1. – С. 16-18.
39. *Федорченко Е.И., Голубев А.В., Пазенко З.Н., Корнев К.А.* Синтез и физикохимия полимеров. Респ. межвед. сб. – Киев: Наук. думка, 1973. - Вып. 11. – 132 с.
40. *Song L., He Q., Hu Y., Chen H., Liu L.* // Polym. Degr. Stab. – 2008. – **93**. – P. 627-639.
41. *Tamaki R., Choi J., Laine R.M.* // Chem. Mater. – 2003. – **15**, No. 3. – P. 793-797.
42. *Fina A., Tabuani D., Carniato F., Frache A., Voccaleri E., Camino G.* // Thermochemica Acta. – 2006. – **440**, No. 1. – P. 36-42.

Поступила в редакцию 26 ноября 2013 г.

Вплив епоксифункціоналізованих ПОСС на термостійкість нанокompозитів на основі сітчастих поліціануратів

О.М. Старостенко¹, О.П. Григор'єва¹, О.М. Файнлейб¹, J.-M. Saiter², B. Youssef^{2,3}, D. Grande⁴

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²AMME-LECAP International Lab EA 4528 Universite de Rouen

76801 St. Et. du Rouvray, France

³INSA de Rouen, BP 08 Av. de l'Universite

76801, Saint Etienne du Rouvray, France

⁴Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Universite Paris Est Val-de-Marne

2-8, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

Методом in situ реакційного формування синтезовано та досліджено нові органо-неорганічні нанокompозити на основі термостійких поліціануратних сіток (ПЦС) та епоксифункціоналізованих поліедральних олігомерних силесквіоксанів (ПОСС), що містять різну кількість епоксидних груп. Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) досліджено вплив вмісту та типу нанонаповнювача на термічну стійкість і стійкість до термоокиснювальної деструкції синтезованих нанокompозитів. Встановлено, що залежно від вмісту і типу нанонаповнювача змінюється стійкість ПЦС/ПОСС нанокompозитів до термічної та термоокиснювальної деструкції. Для більшості синтезованих нанокompозитів виявлено гальмування процесів термічної та термоокиснювальної деструкції в області температур нижче 470 °C, що дало можливість зробити висновок про покращення вогнестійкості плівкових матеріалів.

Ключові слова: *in situ* реакційне формування, полімерні нанокompозити, термостійкі поліціанурати, епоксифункціоналізовані ПОСС, термостійкість.

Effect of epoxy functionalized POSS on thermal stability of polycyanurate based nanocomposites

O.N. Starostenko¹, O.P. Grigoryeva¹, A.M. Fainleib¹, J.-M. Saiter², B. Youssef^{2,3}, D. Grande⁴

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shose, 02160 Kyiv, Ukraine

²AMME-LECAP International Lab EA 4528 Universite de Rouen

76801 St. Et. du Rouvray, France

³INSA de Rouen, BP 08 Av. de l'Universite

76801, Saint Etienne du Rouvray, France

⁴Institut de Chimie et des Materiaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS – Universite Paris Est Val-de-Marne

2-8, rue Henri Dunant, 94320 Thiais, France

Novel organic-inorganic nanocomposites based on thermostable polycyanurate networks (PCNs) and epoxy functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) with different content of epoxy groups were synthesized by the in situ formation and characterized. The influence of nanofiller's content and type on thermal and thermal oxidative stability of nanocomposites prepared have been studied using thermal gravimetric analysis (TGA). It was found, that thermal and thermal oxidative stability of PCN/POSS nanocomposites varies depending on the content and type of nanofiller. The inhibition of thermal and thermo-oxidative degradation at temperatures < 470 °C for most nanocomposites synthesized and improvement of fire resistance of film materials have been established.

Keywords: *in situ* reactive formation, polymer nanocomposites, thermostable polycyanurates, епоксифункціоналізовані POSS, thermal stability.