

ДЕСТРУКЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ, НАПОЛНЕННОЙ КРЕМНЕЗЕМНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Б.М. Горелов, В.Н. Мищенко, А.Г. Гирченко

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины
ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев-164

Влияние наполнителя на термическое разложение композиций карбамидоформальдегидной смолы с нанокремнеземом, стеклянными и базальтовыми волокнами исследовано методом программируемой термодесорбции с масс-спектрометрической регистрацией летучих продуктов. Установлено, что наполнение смолы и варьирование массы сорбированной воды приводят к изменению состава летучих продуктов, расширению температур разложения полимера, появлению высокотемпературной полосы деструкции.

Введение

Нанокompозиты открывают широкие возможности получения материалов функционального назначения с улучшенными характеристиками [1,2]. Перспективным полимером для использования в качестве матрицы нанокompозиционных материалов является карбамидоформальдегидная смола (КФС). КФС, выигрывая в стоимости, по техническим параметрам не уступает другим полимерам, однако проигрывает по некоторым эксплуатационным характеристикам. Применение смолы ограничивают повышенная водорастворимость и выделение токсичных газов, в частности формальдегида при невысоких температурах [3]. Модификацией смолы можно существенно повысить стойкость к внешним воздействиям и снизить газовыделение. Так, водорастворимость понижается при введении гидрофобных добавок, а выделение формальдегида связывается введением неорганических и органических добавок [4–7]. Кроме того, модификация частицами разных соединений влияет на термическое разложение КФС в широком температурном интервале, изменяя температуры и интенсивность выделения летучих продуктов деструкции [7–9]. Такое влияние наполнителя на свойства смолы позволяет предположить, что выбором частиц включений можно целенаправленно менять температуру разложения и химический состав летучих продуктов.

Следует отметить, что на микроскопическом уровне влияние наполнителя на разложение полимерных цепей, состав и температуры выделения фрагментов деструкции, а также химическая связь макроцепей с атомами поверхности наполнителя исследованы недостаточно. Как правило, это связано с использованием для изучения термодеструкции методов дифференциальной сканирующей калориметрии [7] и термогравиметрического анализа [9,10], которые не дают информации об атомном составе летучих продуктов, их интенсивностях и температурах выделения. Известно [11–14], что термостойкость можно повысить, стабилизируя структуру полимера, за счет химического взаимодействия атомов полимерных цепей и наполнителя. В таком случае состав и температуры выделения летучих продуктов разложения КФС зависят от адсорбционной и реакционной способностей поверхности наполнителя, определяющих характер взаимодействия. Влияние наполнителя можно усилить, стимулируя вторичные реакции фрагментов разложения с десорбированными с поверхности включениями

соединениями, используя химически активные адсорбаты, в частности воду. Тогда при температурах разложения КФС продукты диссоциации молекул воды могут вступать в окислительно-восстановительные реакции с фрагментами деструкции макроцепей и обогащать массовый спектр летучих фрагментов. Определение атомного состава фрагментов деструкции, концентрации и температурные зависимости их выделения можно выполнить, используя масс-спектрометрический анализ.

Целью настоящей работы было исследование влияния адсорбированной воды, адсорбционной и реакционной способности поверхности наполнителя на атомный состав и температуры выделения летучих продуктов термического разложения композиций карбамидоформальдегидной смолы с нанокремнеземом, стеклотканью и базальтовой тканью.

Состав и температуры десорбции продуктов разложения КФС изучены с помощью метода программируемой термодесорбции с масс-спектрометрической регистрацией продуктов. Для исключения влияния деструкции наполнителя на масс-спектры использованы термостойкие материалы, которые состоят преимущественно из диоксида кремния [11]. При этом поверхность наполнителей отличается строением, адсорбционной способностью, числом связанных состояний молекул H_2O . Кроме того, поверхность кремнеземных наполнителей обладает слабыми кислотными свойствами [13,14], которые могут влиять на химическую связь атомов полимерных цепей с поверхностными центрами, и характеризуется реакцией дегидроксилирования, при которой могут разрываться связи атомов макроцепи с ОН-группами на поверхности включений из-за их подвижности [15,16].

Следует отметить, что ассоциативная десорбция воды, протекающая на поверхности кремнеземных материалов при $T > 500^\circ C$ [15, 16], может быть индикатором наличия химической связи между атомами макроцепей и ОН-группами на поверхности наполнителя. Так как при дегидроксилировании десорбцию воды предваряет миграция ОН-групп по поверхности, то переход ОН-групп из малоподвижного (статического) в динамическое (миграционное) состояние сопровождается разрыв химической связи атомов полимерных цепей с ОН-группами и рост выделения продуктов деструкции цепей при температурах ассоциативной десорбции.

Объекты и методы исследований

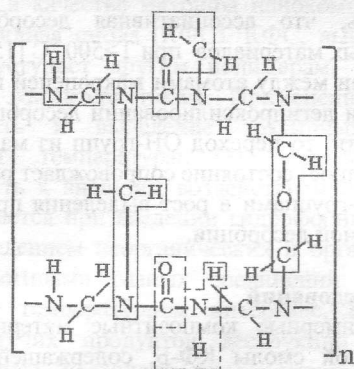
Исследованы полимерные композитные материалы на основе гидрофобной карбамидоформальдегидной смолы КФ-Б, содержащей 67 % твердых продуктов и добавки этилсиликата-32 не более 7 % по массе, наполненной наноразмерными частицами кремнезема, стеклянными и базальтовыми волокнами.

В композициях с волокнами использованы базальтовая ткань (БТ) марки ТБ -260 (производство России) и стеклоткань (СТ) марки STG -430 (производство Финляндии), волокна которых покрывали замасливателем №76 [17]. Композиты с тканями получали после пропитки листов ткани связующим и плотной укладки листов слоями на плоской формирующей поверхности. Композиты с нанокремнеземом А-300 (производство Украины, дисперсность частиц 5–20 нм, средний размер 10 нм), получены из водного раствора КФС, смешанного с А-300, в количестве не более 1% по массе, до однородной консистенции. Полученные композиции предварительно отверждали при комнатной температуре 48 ч, а затем подвергали термообработке при $130^\circ C$ в течение 3 ч. Термообработка устраняла выделение полимером формальдегида и кислорода. До проведения измерений композиты находились в одинаковых условиях при комнатной температуре. Вода адсорбировалась на поверхность наполнителей в процессе конденсации смолы.

Для масс-спектрометрического анализа образцы смолы и композитов, масса которых примерно 1 мг, помещали в кварцево-молибденовую трубку вакуумированную до давления 10^{-1} Па, вмонтированную в нагреватель с программируемым изменением температуры в интервале 25 – 900 °С. Скорость изменения температуры не превышала 8 град/мин. Из трубки фрагменты разложения образцов через высоковакуумный кран и кварцевую трубку длиной 20 см, температура которой не менее 150 °С, поступали во входную систему однополюсного масс-анализатора MX 7304А с областью измеримых масс 1–400 Да и чувствительностью 10^{-8} г. Точность измерения температуры составляла ± 0.05 °С. Измерения выполнены в условиях, когда положение и форма пиков десорбции не зависят от температуры интерфейса и массы образца. Такие условия эксперимента исключали неоднородное распределение температуры в образце и образование вторичных продуктов за счет взаимодействия фрагментов разложения полимерных цепей. Массу неразложившегося полимерного остатка определяли, используя гравиметрические измерения образцов после термодеструкции.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Терморазложение КФС характеризуется выделением продуктов с m/z (m – масса, z – заряд) 18 (H_2O), 27 (HCN), 41 (HCN_2 , HC_2O) и 53 (HC_2N_2) в области температур $30 < T < 810$ °С (рис. 1). Летучие продукты с $m/z \geq 27$ являются структурными элементами полимерных цепей (выделены сплошными линиями на структурной формуле элементарного звена КФС [3]), а молекулы воды локализованы в структуре полимера:



Наиболее интенсивно фрагменты выделяются в интервале температур 52 – 360 °С. В диапазоне 52 – 196 °С проявляются две полосы десорбции воды, которые свидетельствуют о наличии в матрице слабо- и сильносвязанной воды. Первая полоса в промежутке $52 < T < 105$ °С сопряжена десорбцией физически связанной воды, вторая с максимумом при $T_m = 145$ °С обусловлена выделением хемосорбированной воды. Количество десорбированной воды в 1.5 – 3 раз превосходит содержание других фрагментов деструкции КФС (рис. 1).

Разложение макроцепей смолы в интервале $120 < T < 360$ °С характеризуется интенсивным выделением фрагментов с m/z 27 и 41, полосы которых имеют сходную форму с тремя максимумами при температурах 156 – 187, ~ 193 и 276 °С, и при $T \leq 196$ °С перекрываются с полосой десорбции сильносвязанной воды. В области $T > 540$ °С интенсивность десорбции цианистого водорода превышает слабую интенсивность выделения тяжелых фрагментов с m/z 41, 53 и незначительно растет с повышением

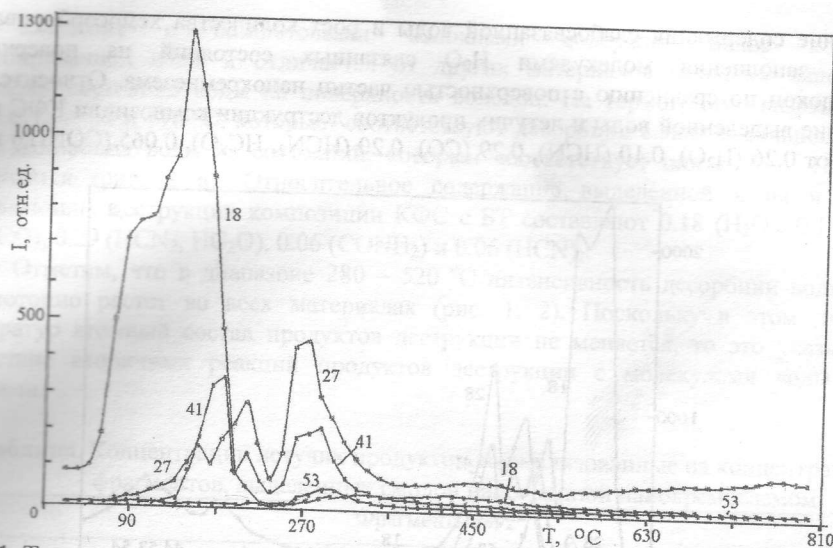


Рис. 1. Термограммы летучих фрагментов деструкции карбамидоформальдегидной смолы с m/z 18, 27, 41, 53.

температуры (рис. 1). Относительное содержание летучих фрагментов в выделенном продукте составляет 0.34 (H_2O), 0.32 (HCN), 0.24 (HCN_2 , HC_2O) и 0.1 (HC_2N_2).

В композитах особенность термического разложения полимерных цепей состоит в появлении летучих продуктов с m/z 28 (CO), 44 ($CONH_2$) (отмечены штриховыми линиями на структурной формуле КФС), 54 ($(HCN)_2$), высокотемпературных полос десорбции HCN и CO в области $T > 580^\circ C$, а также значительном изменении формы полос и температур выделения фрагментов деструкции при $T < 360^\circ C$ (рис. 2). При этом продукт с m/z 44 можно связать с выделением диоксида углерода, так как значения m/z амидогрупп $CONH_2$ и CO_2 равны. Поскольку CO_2 образуется в результате окисления оксида углерода, а композиты разлагаются в вакууме и без выделения кислорода, то доокисление CO маловероятно. Последнее подтверждается отсутствием корреляции термограмм фрагментов с m/z 28 и 44 (рис. 2).

В композитах кривые термодесорбции воды свидетельствует о существенных изменениях количества адсорбата, формы и температур пиков десорбции (рис. 2). Такое поведение термодесорбции связано с изменением локализации молекул воды в матрице и разным заполнением связанных состояний на поверхности наполнителей. В композициях с нанокремнеземом и стекловолокном молекулы H_2O десорбируются при температурах 44 – 225 $^\circ C$, однако в композиции с А-300 интенсивность полосы десорбции слабосвязанной воды с $T_m \sim 70^\circ C$ превышает в ~ 3 и ~ 1.7 раз интенсивность аналогичной полосы на термограммах разложения смолы и композита КФС со СТ (рис. 2 а). В интервале $100 < T < 225^\circ C$ разрешены два пика десорбции воды с $T_m \sim 124$ и $162^\circ C$, которые могут свидетельствовать о заполнении молекулами H_2O двух связанных состояний на поверхности частиц SiO_2 . При разложении композита КФС и А-300 относительное содержание выделенной воды и других летучих продуктов составляет 0.17 (H_2O), 0.09 (HCN), 0.31 (CO), 0.22 (HCN_2 , HC_2O), 0.06 ($CONH_2$), 0.08 (HC_2N_2) и 0.07 (HCN)₂.

В композите КФС со СТ интенсивность десорбции сильносвязанной воды растет в ~ 1.7 раз, максимум пика десорбции смещается до $T_m \sim 145^\circ C$ (рис. 2 б). Поскольку количество адсорбированной воды в композитах КФС с А-300 и КФС со СТ примерно одинаково (таблица), то поведение полос десорбции воды указывает на существенное

уменьшение содержания слабосвязанной воды и рост количества хемосорбированной воды и заполнения молекулами H_2O связанных состояний на поверхности стекловолокон по сравнению с поверхностью частиц нанокремнезема. Относительное содержание выделенной воды и летучих продуктов деструкции композиции КФС со СТ составляют 0.26 (H_2O), 0.10 (HCN), 0.29 (CO), 0.20 (HCN_2 , HC_2O), 0.065 ($CONH_2$) и 0.08 (HCN)₂.

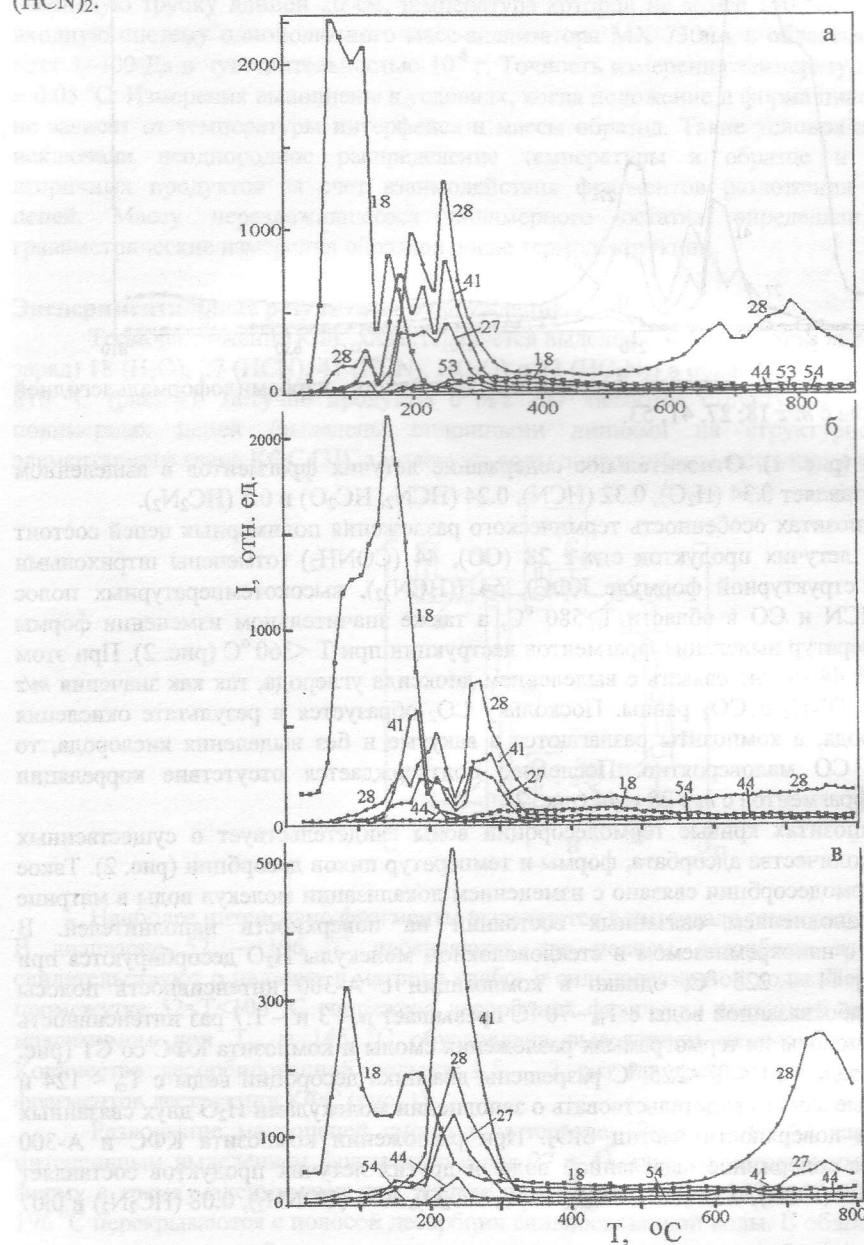


Рис. 2. Термограммы летучих составляющих с m/z 18, 27, 28, 41, 44, 53, 54 термического разложения композиций с нанокремнеземом (а), стеклянными (б) и базальтовыми волокнами (в).

Композит с базальтовыми волокнами содержит малое количество адсорбированной воды и отличается от других материалов меньшим заполнением связанных состояний воды на поверхности волокон. На термограмме разрешены два пика с $T_m \sim 84$ и 178°C , которые соответствуют десорбции слабо- и сильносвязанной воды. Десорбция воды из состояний, которым соответствует пик с $T_m \sim 124^\circ\text{C}$, не проявляется (рис. 2 в). Относительное содержание выделенной воды и летучих составляющих деструкции композиции КФС с БТ составляют $0.18 (\text{H}_2\text{O})$, $0.11 (\text{HCN})$, $0.29 (\text{CO})$, $0.29 (\text{HCN}_2, \text{HC}_2\text{O})$, $0.06 (\text{CONH}_2)$ и $0.06 (\text{HCN})_2$.

Отметим, что в диапазоне $280 - 520^\circ\text{C}$ интенсивность десорбции воды слабо-немонотонно растет во всех материалах (рис. 1, 2). Поскольку в этом диапазоне температур атомный состав продуктов деструкции не меняется, то это указывает на отсутствие вторичных реакций продуктов деструкции с молекулами воды и ОН-группами.

Таблица. Концентрации летучих продуктов, нормализованные на концентрацию фрагментов, выделенных смолой наполненной нанокремнеземом

Образцы	Фрагменты, m/z						
	18 H_2O , %	27 HCN , %	28 CO , %	41 HCN_2 , HC_2O , %	44 CONH_2 , %	53 HC_2N_2 , %	54 $(\text{HCN})_2$, %
КФ смола	10	9.5	-	7.3	-	2.9	-
КФС и А-300	17	9.0	31	22	6.0	8.0	7.0
КФС и СТ	16	6.1	18	13	4.1	-	5.2
КФС и БТ	3.7	2.3	5.9	6.1	1.3	-	1.3

Выделение оксида углерода из композитов характеризуется двумя полосами. Низкотемпературная полоса десорбции CO при $T \leq 360^\circ\text{C}$ проявляется во всех композитах. В смоле, наполненной нанокремнеземом и стекловолокнами, полоса имеет ширину $\sim 300^\circ\text{C}$ и три разрешенных пика. В композите КФС с А-300 в низкотемпературной полосе десорбируется 48 % выделенного CO . В композиции с базальтовыми волокнами пик десорбции CO с $T_m \sim 240^\circ\text{C}$ проявляется в диапазоне $190 - 320^\circ\text{C}$ и обусловлен десорбцией 35 % выделенного CO . Высокотемпературная полоса в области $T > 580^\circ\text{C}$ проявляется в смоле, наполненной нанокремнеземом и базальтовыми волокнами. В первой композиции полоса имеет два пика с $T_m \sim 676$ и 785°C и характеризуется десорбцией $\sim 40\%$ выделенного CO . Во второй композиции при $T \geq 600^\circ\text{C}$ десорбируется 55 % выделенного CO (рис. 2).

В смоле, наполненной базальтовыми волокнами, уменьшение массы адсорбированной воды и занятости связанных состояний на поверхности волокон сопровождается понижением интенсивности выделения летучих продуктов, трансформацией формы пиков десорбции и смещением температур выделения фрагментов с m/z 27, 28, 41 и 44. В области $T < 200^\circ\text{C}$, наряду с отсутствием полосы десорбции воды с $T_m \sim 126^\circ\text{C}$, не наблюдается выделения фрагментов с m/z 27 и 41. В интервале $130 - 330^\circ\text{C}$ пики десорбции продуктов с m/z 27, 28, 41 и 44 имеют подобную форму и одинаковую $T_m \sim 240^\circ\text{C}$, причем наибольшей интенсивностью характеризуется выделение $\text{HCN}_2, \text{HC}_2\text{O}$. В области $T > 580^\circ\text{C}$, кроме выделения CO , проявляется полоса десорбции HCN с $T_m \sim 732^\circ\text{C}$, где выделяется 32 % HCN (рис. 2 в). Отметим, что в диапазоне $130 - 330^\circ\text{C}$ выделяется 56 % HCN . При этом в области $T > 580^\circ\text{C}$ меняется соотношение выделенных концентраций CO и HCN . Так, в низкотемпературной полосе отношение $\text{CO}:\text{HCN}$ составляет ~ 1.7 , тогда как в высокотемпературной ~ 4 .

Во всех композитах интенсивности пиков десорбции HCN, HCN₂, HC₂O и воды коррелируют (таблица). Кроме того, поведение термограмм фрагментов с m/z 53 (HC₂N₂) и 54 (HCN)₂ подобно изображенному на рис. 2, и образование таких фрагментов, согласно структурной формуле, по-видимому, определяется вероятностью деструкции метиленовых мостиков CH₂. При этом отсутствие корреляции между термограммами фрагментов HCN и (HCN)₂ указывает, что цианид (HCN)₂ не является вторичным продуктом взаимодействия летучих фрагментов HCN.

Интенсивности выделения летучих фрагментов показывают, что основная масса полимера разлагается в интервале $95 < T < 360$ °C и незначительная часть массы – в области $T > 580$ °C. В композициях с нанокремнеземом и базальтовыми волокнами, которые состоят из структурно сходных частиц SiO₂, полосы выделения оксида углерода и цианистого водорода в области $T > 580$ °C наблюдаются при температурах дегидроксилирования поверхности частиц [15, 16] (рис. 2 а, в). Последнее указывает на связь атомов макроцепей и OH-групп, адсорбированных на поверхности наполнителей.

Таким образом, наполнение карбамидоформальдегидной смолы нанокремнеземом, стеклянными и базальтовыми волокнами, вариации количества сорбированной воды и числа занятых связанных состояний на поверхности наполнителей сопровождаются изменением температур выделения и состава летучих компонентов термической деструкции полимера. Основным продуктом разложения исходной смолы является циановодород. Основные фрагменты деструкции наполненной смолы – оксид углерода, цианид HCN₂ и карбамидный остаток HC₂O, массы которых коррелируют с содержанием воды в композитах, причем продукты CO и CONH₂ выделяются только при разложении композитов (таблица). Наибольшее количество летучих продуктов выделяет композит с нанокремнеземом (~12 % неразложившегося полимерного остатка).

Термограммы деструкции полимера в материалах свидетельствуют, что интервалы температур интенсивных выделений основных фрагментов деструкции макроцепей смолы HCN, CO, HCN₂, HC₂O ~160–320 °C и десорбции воды 60–190 °C слабо перекрываются в диапазоне 160–190 °C (рис. 2). Такой характер деструкции показывает, что молекулы H₂O не образуются при разложении цепей, а локализованы на поверхности наполнителя и в матрице. Поэтому десорбция воды может влиять на разложение смолы через изменение конформации макроцепей при выходе молекул из матрицы.

Появление высокотемпературной полосы деструкции полимерных цепей при температурах открепления OH групп в композитах, наполненных нанокремнеземом и базальтовыми волокнами, свидетельствует об образовании стабилизированной структуры макроцепей вблизи наполнителя. Стабилизация осуществляется за счет химической связи атомов цепи через OH-группы с поверхностью наполнителя и повышает термостойкость полимера. Дегидроксилирование поверхности ведет к разрыву связи, разрушению стабилизированной структуры и деструкции макроцепей.

Отсутствие высокотемпературной полосы деструкции в композиции смолы со стеклотканью показывают, что макроцепи не закрепляются на поверхности стекловолокна. Поскольку физико-химические свойства поверхности стекловолокна и нанокремнезема практически идентичны [11, 14], то отсутствие реакции между атомами макроцепи и активных центров на поверхности стекловолокна связано с ослаблением кулоновского взаимодействия между ними. Так как на поверхности стекловолокна, в отличие от других наполнителей, содержится наибольшее количество сильносвязанной воды (рис. 2), то ослабление энергии связи U атомов цепи сорта α и зарядовым состоянием q_α^o с атомами активных центров

$$U = \frac{1}{8\pi\epsilon\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} q_\alpha^0 V_\alpha^i,$$

где ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, $V_\alpha^i = \sum_{j,\beta} \frac{q_\beta^j}{|r_{i\alpha} - r_{j\beta}|}$ — электростатический потенциал, создаваемый j - атомами β - функциональных групп на i -атоме, связано с экранировкой кулоновского потенциала за счет высокой диэлектрической проницаемости ϵ кластеров и слоев адсорбированной воды на поверхности стекловолокна в процессе конденсации.

Отметим, что в композитах с уменьшением количества сильносвязанной воды растет число фрагментов деструкции макроцепей при $T > 580^\circ\text{C}$ (рис. 2). В композиции КФС и нанокремнезема, с промежуточным содержанием сильносвязанной воды, проявляется один фрагмент, а в КФС наполненной базальтовыми волокнами, содержащей меньшее количество адсорбированной воды, проявляется два фрагмента деструкции цепей (рис. 2 в). Последнее свидетельствует о более стабилизированной структуре макроцепей и прочной связи с поверхностью наполнителя в композиции с базальтовыми волокнами. Кроме того, разные соотношения концентраций CO и HCN, выделяемых в низкотемпературной полосе деструкции при $T \leq 380^\circ\text{C}$ и высокотемпературной, когда $T > 580^\circ\text{C}$, могут свидетельствовать о различном составе полимерных цепей вблизи наполнителя и в остальном объеме смолы. В композитах для полосы деструкции при $T \leq 380^\circ\text{C}$ соотношение выделенных концентраций CO и HCN составляет 1,7–2,1, т.е. примерно одинаково. Это может свидетельствовать о близком составе и строении полимерных цепей в большей части объема матрицы.

В композитах полосы выделения летучих продуктов CO и CONH_2 проявляются в низко- ($120 < T < 360^\circ\text{C}$) и в высокотемпературном интервалах деструкции, что указывает на существование двух структур полимерных цепей в матрице. Так как технологические условия полимеризации КФС влияют на структуру цепей [18], то наличие наполнителя и химическая связь между атомами макроцепей и наполнителя меняют конформацию цепей и, по-видимому, стабилизируют структуру вблизи включений [12–14]. При этом изменение структуры макроцепей всей матрицы и состава продуктов их деструкции маловероятно, что подтверждает проявление низкотемпературной полосы деструкции, когда разлагается большая часть массы смолы. Совпадение температурных интервалов деструкции основной массы макроцепей в исходной смоле и композитах показывает, что в материалах структура цепей большей части полимера одинакова. Следовательно, стабилизация структуры макроцепей вблизи наполнителя — недостаточное условие изменения состава продуктов деструкции полимера.

Наиболее вероятная причина изменения состава фрагментов деструкции связана с изменением pH среды конденсации смолы из-за повышенной кислотности поверхности наполнителей. В такой среде во всем объеме смолы деформируется линейная структура макроцепей, ослабляется связь карбонильной или OCN групп с соседними атомами, вероятно, за счет встраивания в цепь $-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ (структурная формула КФС) дополнительных групп атомов, например метиленовых мостиков [19]. Это согласуется с появлением фрагмента $(\text{HCN})_2$, или образования разветвленной структуры [18,19], что обуславливает появление фрагментов деструкции CO и CONH_2 в композитах. Зависимость строения цепей от pH среды конденсации согласуется с корреляцией между количеством десорбированной воды и массой выделенных летучих продуктов (таблица). Рост объема водной среды с измененным pH сопровождается увеличением количества разветвленной структуры полимера и, соответственно, массы продуктов деструкции, что отражается в корреляции масс выделенных воды и продуктов деструкции цепей.

Выводы

1. Наполнение карбамидоформальдегидной смолы нанокремнеземом, стеклянными и базальтовыми волокнами приводит к изменению состава летучих фрагментов. Основным продуктом разложения исходной смолы является циановодород. Основные фрагменты деструкции наполненной смолы – оксид углерода, цианид HCN_2 и карбамидный остаток HC_2O . Продукты CO , CONH_2 и $(\text{HCN})_2$ выделяются только при разложении композитов.
2. В композитах с нанокремнеземом и базальтовыми волокнами при температурах дегидроксирования поверхности $T \geq 580^\circ\text{C}$ проявляется высокотемпературная полоса деструкции полимерных цепей с летучими продуктами HCN и CO . В такой полосе существенно растет количество десорбированного CO и падает содержание выделенного HCN по сравнению с их содержанием в низкотемпературной полосе деструкции. Появление полосы связано с переходом OH групп в динамическое состояние на поверхности наполнителей и разрывом химической связи атомов макроцепи с гидроксильными группами.
3. С ростом количества сильносвязанной воды на поверхности наполнителя уменьшается число фрагментов деструкции высокотемпературной полосы. В композите со стеклянными волокнами, где количество сильносвязанной воды наибольшее, высокотемпературная полоса не наблюдается. Хемосорбированная вода экранирует кулоновское взаимодействие атомов макроцепи и активных центров на поверхности стекловолокна.
4. Изменение состава летучих продуктов, по-видимому, обусловлено кислотными свойствами поверхности наполнителей, которые приводят к изменению pH среды конденсации смолы, перестройке структуры полимерных цепей и появлению новых фрагментов деструкции.

Литература

1. Polymer- matrix Nanocomposites. Processing, Manufacturing, and Application: An Overview / F.Hussain, M.Hajjati, M.Okamoto, R.E.Gorga // J. Composite Mater. – 2006. – V. 40, № 17. – P. 1511–1575.
2. Андриевский Р.А. Термическая стабильность наноматериалов // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 10. – С. 967 – 981.
3. Л.Ф. Николаев. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М. – Л.: Химия, 1964. – 784 с.
4. Золь диоксида кремния как компонент карбамидоформальдегидного адгезива / Л.А. Леонович, Л.П. Коврижных, В.И. Корнеев и др // Журн. прикл. химии – 2002. – Т. 75, № 8. – С. 1363 – 1365.
5. Дудкин Б.Н., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф. Влияние частиц nanoоксида алюминия на свойства карбамидоформальдегидной смолы // Журн. прикл. химии. – 2006. – Т. 79, № 9. – С. 1538 – 1541.
6. Маслош В.З., Котова В.В., Маслош О.В. Влияние ацетилацетона на остаточное содержание формальдегида в мочевино-формальдегидной смоле // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т. 75, № 8. – С. 1396 – 1397.
7. Park Byung-Dae. Thermal curing behavior of modified urea-formaldehyde resin adhesives with two formaldehyde scavengers and their influence on adhesion performance // J. Appl. Polym. Science. – 2008. – V. 110, № 3. – P. 1573–1580.
8. Снычева Е.В., Глазков С.С. Влияние клеевых латексных композиций на процесс отверждения карбамидоформальдегидных смол // Пласт. массы. – 2006. – № 5. – С. 9 – 11.

9. Стойчева-Радованович Б.Ц., Джович С. Термостабильность композиций на основе мочевино-формальдегидной смолы // Пласт. массы. – 1992. – № 3. – С. 32.
10. Siimer K., Christjanson P., Kaljuvee T. TG-DTA study of melamine-urea-formaldehyde resins // J. Therm. Anal. Calorimetry. – 2008. – V. 92, № 1. – P. 19–27.
11. Наполнители для полимерных композиционных материалов: / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
12. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. – М.: Мир, 1988. – 444 с.
13. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполненных полимеров. – М.: Химия, 1991. – 264 с.
14. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. – М.: Химия, 1989. – 191 с.
15. Лыгин В.И. Модели жесткой и мягкой поверхности конструирования микроструктуры поверхности кремнезема // Рос. хим. журнал. – 2002. – Т. 46, № 3. – С. 12 – 18.
16. Zhuravlev L.T. Surface characterization of amorphous silica- review of works from the formed USSR // Coll. Surf. A. – 1993. – V. 74, № 1. – P. 71–90.
17. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. / И.Г. Гуртовник, В.И. Соколов, Н.Н. Трофимов, С.И. Шалуев – М.: Мир, 2003. – 368 с.
18. Маслош В.З., Котова В.В., Маслош О.В. Влияние технологических параметров на строение мочевиноформальдегидной смолы // Журн. прикл. химии. – 2003. – Т. 76, № 3. – С. 498 – 501.
19. Определение строения мочевино-формальдегидных смол линейно разветвленной структуры методом ЯМР / И.Я. Слоним, С.Г. Алексеева, Я.Г. Урман и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1977. – Т. 19А., № 4. – С. 776 – 784.

DESTRUCTION OF UREA FORMALDEHYDE RESIN FILLED WITH SILICIOUS MATERIALS

B.M. Gorelov, V.N. Mistchenko, A.G. Girchenko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov street 17, 03164, Kyiv-164*

Effect of fillers on the thermal destruction of compositions of urea formaldehyde resin with nanosilica, glass and basaltic filaments has been investigated by the temperature-programmed desorption technique with the mass-spectrometric registration of volatile constituents. It was established that the filling of resin and the variation of sorbed water mass give rise to the change of composition of volatile products, the expansion of temperature range of polymer decomposition, the appearance of high temperature destruction band.

ДЕСТРУКЦІЯ КАРБАМІДОФОРМАЛЬДЕГІДНОЇ СМОЛИ НАПОВНЕНОЇ КРЕМНЕЗЕМНИМИ МАТЕРІАЛАМИ

Б.М. Горєлов, В.М. Мищенко, А.Г. Гірченко

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйки Національної академії наук України
бул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164*

Вплив наповнювачів на термічний розклад композицій карбамідоформальдегідної смоли з нанокремнеземом, скляними та базальтовими волокнами досліджений методом програмованої термодесорбції з масс-спектрометричною реєстрацією летючих продуктів. Встановлено, що наповнення смоли та варіювання маси сорбованої води приводять до зміни складу летючих продуктів, розширенню температур розкладу полімера, появи високотемпературної смуги деструкції.