

ЛАЗЕРНО-ДЕСОРБЦИОННАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА - МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИОКСИД КРЕМНИЯ

Б.М. Горелов, Т.Ю. Громовой

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, ул. Ген. Наумова, 17, Киев
03164

В эпоксиполимере, наполненном наночастицами диоксида кремния, модифицированного молекулами эпоксидной смолы, пропилметакрилаттриметоксисилана, метилсилоксана и γ -аминопропилтриэтоксисилана в количестве 2 % мас., исследованы химические связи молекул модификатора и полимерных цепей с помощью масс-спектрометрического анализа, использующего лазерно-десорбционную ионизацию. Установлено, что химическая связь образуется, когда функциональные группы модификатора проявляются как отвердитель.

Введение

Физико-химические параметры полимерных наноконпозиционных материалов определяются как технологией получения, задающей агрегацию, распределение частиц наполнителя, пористость материала [1, 2], так и физическими свойствами полимера и наночастиц [3, 4], формой частиц [5] и химическим взаимодействием между компонентами композита [6–9]. Варьируя взаимодействие атомов наночастиц и макромолекул полимера, при прочих равных условиях, можно влиять на эксплуатационные характеристики материалов. Если на поверхности раздела реализуется прочная химическая связь (ионная, гетерополярная, ковалентная), энергия которой не меньше прочности связи между атомами в макромолекулах, то закрепление полимерных цепей на поверхности наполнителя может способствовать повышению механических характеристик, расширению функциональных возможностей и сфер практического применения наноконпозитивов. При этом взаимодействие атомов полимера и наполнителя можно усилить, используя наночастицы с высокой реакционной способностью поверхности или частицы, поверхность которых допускает модификацию химически активными молекулами, способными к образованию прочных связей с атомами полимерных цепей.

Одним из наполнителей, поверхность которого обладает высокой реакционной способностью и возможностью модификации молекулами с разными функциональными группами, являются частицы диоксида кремния, широко используемые в полимерных композитах [10,11]. Кроме того, в эпоксидной смоле, наполненной частицами пылевидного кварца и кремнезема, модифицирование их поверхности молекулами $\text{-Si(OC}_2\text{H}_5)_2\text{-(CH}_2)_3\text{-NH}_2$ (γ -аптэс) приводит к повышению механической прочности композита по сравнению с параметрами композиции с немодифицированным наполнителем. Возрастание предела прочности объяснено связыванием полимерных цепей с атомами азота молекулы γ -аптэса [12]. Такое поведение композита может подтверждать зависимость прочности материала от химической связи атомов матрицы и модифицированного наполнителя. Однако интерпретация не получила экспериментального обоснования и является неоднозначной, так как кроме технологических причин, например изменения пористости композиции [13], молекулы γ -аптэса могут

замыкаться на поверхности частиц SiO_2 и варьировать энергию связи с атомами макромолекул за счет кулоновского взаимодействия, не связываясь с полимерной цепью. Аналогичное влияние на параметры композита могут оказывать химически неактивные комплексы, которые получаются в результате реакций привитых молекул между собой. При этом взаимодействие привитых и макромолекул существенно зависит от ориентации и положения молекул модификатора на поверхности наночастиц, неопределенность которых свидетельствует о существовании концентрационной зависимости механических характеристик композита от числа привитых молекул.

Целью настоящей работы было исследование химической связи между атомами функциональных групп молекул, привитых на поверхности наночастиц диоксида кремния, и макромолекул эпоксидной смолы в композициях смолы с модифицированным кремнеземом методом лазерно-десорбционной масс-спектрометрии. Молекулы модификатора выбраны так, чтобы, с одной стороны, обеспечить идентичную связь с атомами частиц SiO_2 , а с другой – содержали функциональную группу, атомы которой могут образовать химическую связь с атомами полимерной цепи. Изучали масс-спектры композитного материала и каждой компоненты композита, а затем сравнительным анализом спектров определяли состав летучих продуктов, содержащих как фрагменты привитых молекул, так и макромолекул эпоксидной смолы.

Метод масс-спектрометрии, с лазерно-десорбционной ионизацией, широко применяется для определения состава полимеров [14, 15], эпоксидной смолы и реакций эпокси-группы с модификаторами [16–20]. При этом лазерно – десорбционная масс-спектрометрия практически не использовалась для изучения структуры химических связей макромолекул полимерной матрицы и активных поверхностных центров наполнителей в композитах, в частности эпоксидной смолы, наполненной наночастицами диоксида кремния. Мягкое (слабо разрушающее) воздействие лазера на поверхность материала позволяет десорбировать и ионизировать макромолекулы полимеров большой массы. Такое преимущество лазерно-стимулированной десорбции способствует определению структуры химической связи функциональных групп, привитых на поверхность наночастиц, с макромолекулами эпоксиполимера или их фрагментами, обладающими большими массами.

Следует отметить и прикладной аспект исследований, который заключается в оптимизации числа модификаторов, пригодных для создания нанокompозитов функционального назначения с повышенными физико-химическими параметрами.

Объекты и методика эксперимента

Объектами исследований были композиции эпоксидной смолы марки ЭД-20 и модифицированного нанокремнезема А-300. В качестве отвердителя использован полиэтиленполиамин (компоненты композиций произведены в Украине). Средний размер частиц SiO_2 составляет 10 нм, удельная поверхность – 300 м²/г. Содержание частиц кремнезема в композитах было 2 % по массе. Полимеризация смолы проведена при 130 °С в течение 10 ч, относительная степень полимеризации 0,8.

На поверхность кремнезема были привиты молекулы: эпоксидной смолы ЭД-20 ($\text{CH}_2\text{-HCO-CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_3\text{-C-CH}_3\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-(O-CH}_2\text{-HCO-CH}_2\text{)}$), пропилметакрилаттриметоксисилана $\text{Si(OCH}_3\text{)}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-OCO-CH}_3\text{-C=CH}_2$ (ПМТМС), циклического метилсилоксана, который построен 4...6 группами атомов $\text{(Si((CH}_3\text{)}_2\text{O))}_n$ ($n=4\ldots6$), и γ -аминопропилтриэтоксисилана $\text{Si(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$ (γ -аптэса). Модификация поверхности частиц SiO_2 выполнена из газовой фазы [21–24]. Концентрация привитых молекул составляла 0,6–0,8 ммоль/г, что соответствует полному покрытию поверхности наночастиц. Дополнительно изучен композит с меньшей концентрацией молекул γ -аптэса на поверхности частиц кремнезема ~0,3 ммоль/г (модификация проведена из

раствора [25]), которая соответствует частичному покрытию поверхности нановключений. Концентрации привитых молекул определялись методами рН-метрического титрования и ИК-спектроскопии [21–25].

Молекулы модификаторов отличаются химическими свойствами и могут принимать разную ориентацию на поверхности частиц. Так, молекулы смолы и ПМТМС могут вступать в реакцию как между собой, так и с макромолекулами матрицы. Молекулы метилсилоксана, по-видимому, образуют на поверхности частиц арочные структуры, связываясь концевыми атомами Si с атомами кислорода на поверхности, что делает маловероятной их реакцию с молекулами смолы [24]. Молекулы γ -аптэса могут выступать как отвердитель, соединяя молекулы ЭД-20 в полимерную цепь. Молекулы модификаторов связаны с поверхностью частиц SiO_2 через атом кислорода: для молекул эпоксидной смолы это может быть связь O–C, для других –O–Si [21–25].

Масс-спектрометрические измерения выполнены с помощью масс-спектрометра AUTOFLEX II (Brucker Daltonics, Germany) в режимах положительных и отрицательных ионов, используя лазерно-десорбционную ионизацию и рефлекторный метод анализа. Образцы облучали импульсным УФ-лазером с длиной волны 330 нм и длительностью импульсов 3 нс. Энергия импульса составляла 40 мкДж. Масс-спектры получены после суммирования 8–10 спектров, зарегистрированных из разных участков образца. Были получены масс-спектры: немодифицированного нанокремнезема в режиме положительных ионов, эпоксидной смолы в режимах положительных и отрицательных ионов, частиц SiO_2 с привитыми молекулами эпоксидной смолы и акрила в режимах положительных и отрицательных ионов, композиций смолы с модифицированным SiO_2 в режимах положительных и отрицательных ионов.

Экспериментальные результаты

Масс-спектры немодифицированного нанокремнезема и SiO_2 , модифицированного молекулами эпоксидной смолы, эпоксидной смолы и композита, наполненного частицами SiO_2 с привитыми молекулами ЭД-20, представлены на рис. 1 и 2. В режимах $m/z > 0$ (m – масса, z – заряд) и $m/z < 0$ и интервале значений $m/z \leq 100 \dots 105$ соответствующие масс-спектры практически совпадают и не содержат линий, характеризующих связь привитых молекул с матрицей. В режиме $m/z > 0$ масс-спектр модифицированного нанокремнезема содержит линии слабой интенсивности с m/z 117, 132, 164, которые также проявляются в спектре эпоксидной смолы и соответствуют фрагментам привитых молекул, и линии очень слабой интенсивности с $m/z \sim 412$ и 430 (рис. 1 а, б, в). Поскольку в масс-спектре смолы ЭД-20 с молекулярной массой 340 ат. ед., фрагменты с $m/z > 150$ ($z=1$) не наблюдаются, то последние линии, по-видимому, характеризуют продукты реакций привитых молекул на поверхности частиц. Масс-спектр смолы, наполненной частицами SiO_2 , модифицированными молекулами ЭД-20, значительно богаче спектров материалов, которые составляют композит. Так, проявляется ряд интенсивных линий в интервале $100 < m/z < 200$, а именно: 113, 129, 136, 145, 155, 166, 174, 192 и последовательность слабых линий с m/z 210, 215, 241, 254, 271, 286, 296, 312, 328, 342, 367, 384, 417, 434, 454, 470 и 499, где фрагменты с $m/z > 340$ могут свидетельствовать о химической связи эпоксидных групп модификатора и молекул матрицы (рис. 1 з).

При $m/z < 0$ масс-спектры эпоксидной смолы и ее композиции с модифицированным молекулами ЭД-20 нанокремнеземом подобны в интервале значений m/z 200 – 300 и содержат серию из 7 линий, причем в спектре композита линии с m/z 208, 224, 242, 255, 271, 285 и 301 смещены в сторону больших значений масс на ~ 5 m/z . В обоих спектрах наиболее интенсивными являются линии ионов с m/z 219 и 224 (рис. 2 а, б).

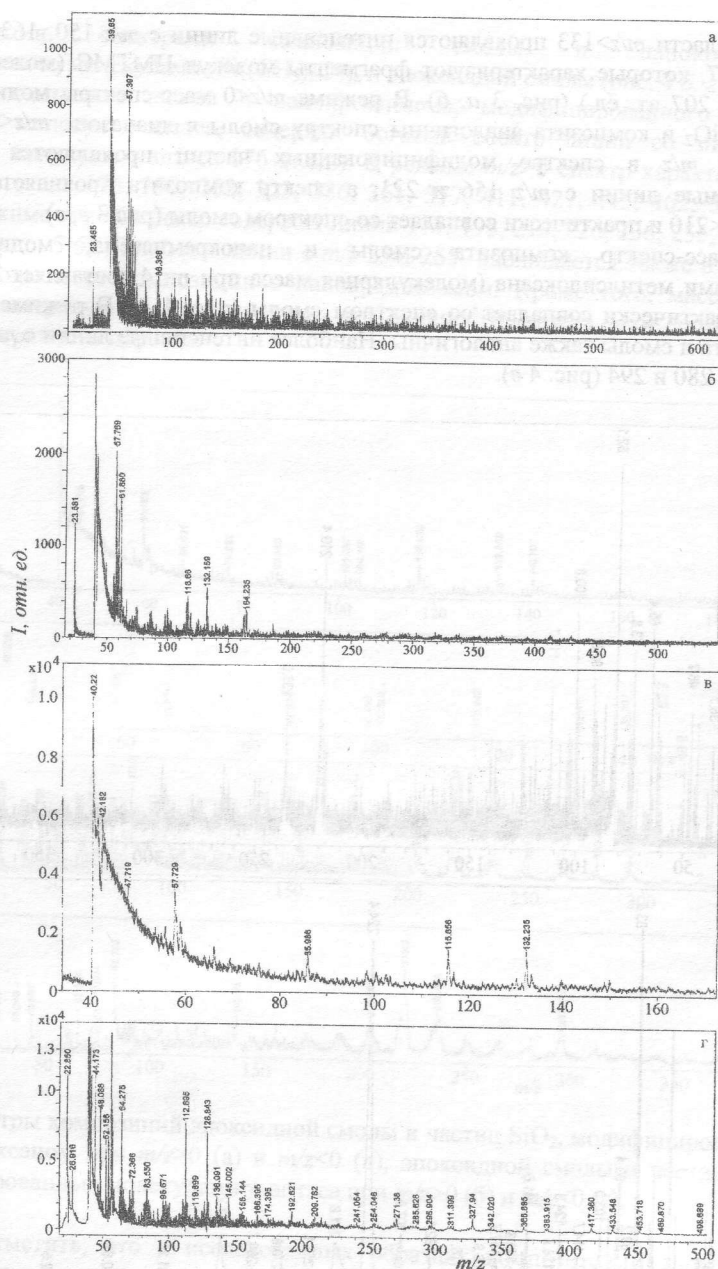


Рис. 1. Масс-спектры в области $m/z > 0$: а – нанокремнезема; б – частицы SiO_2 , модифицированные эпоксидной смолой; в – эпоксидная смола; г – композиция эпоксидной смолы и частиц SiO_2 с привитыми молекулами эпоксидной смолы.

Масс-спектры нанокремнезема, модифицированного молекулами ПМТМС, и его композиции со смолой представлены на рис. 3. При $m/z > 0$ приведенные масс-спектры совпадают со спектром эпоксидной смолы и показывают одинаковый массовый состав продуктов деструкции молекул ПМТМС и смолы. В спектре модифицированных частиц

SiO_2 в области $m/z > 133$ проявляются интенсивные линии с m/z 150, 163, 165, 187, 216, 298 и 447, которые характеризуют фрагменты молекул ПМТМС (молекулярная масса которого 207 ат. ед.) (рис. 3 а, б). В режиме $m/z < 0$ масс-спектры модифицированных частиц SiO_2 и композита аналогичны спектру смолы в диапазоне $m/z < 110$. В области больших m/z в спектре модифицированных частиц проявляются две наиболее интенсивные линии с m/z 156 и 221, а спектр композита проявляется в интервале $110 < m/z < 210$ и практически совпадает со спектром смолы (рис. 3 в, г).

Масс-спектр композита смолы и нанокремнезема, модифицированного молекулами метилсилоксана (молекулярная масса при $n=4$ составляет 296 ат. ед), при $m/z > 0$ практически совпадает со спектром смолы (рис. 4 а). В режиме $m/z < 0$ спектры композита и смолы также аналогичны. Наиболее интенсивные линии с m/z 203, 220, 237, 251, 266, 280 и 294 (рис. 4 в).

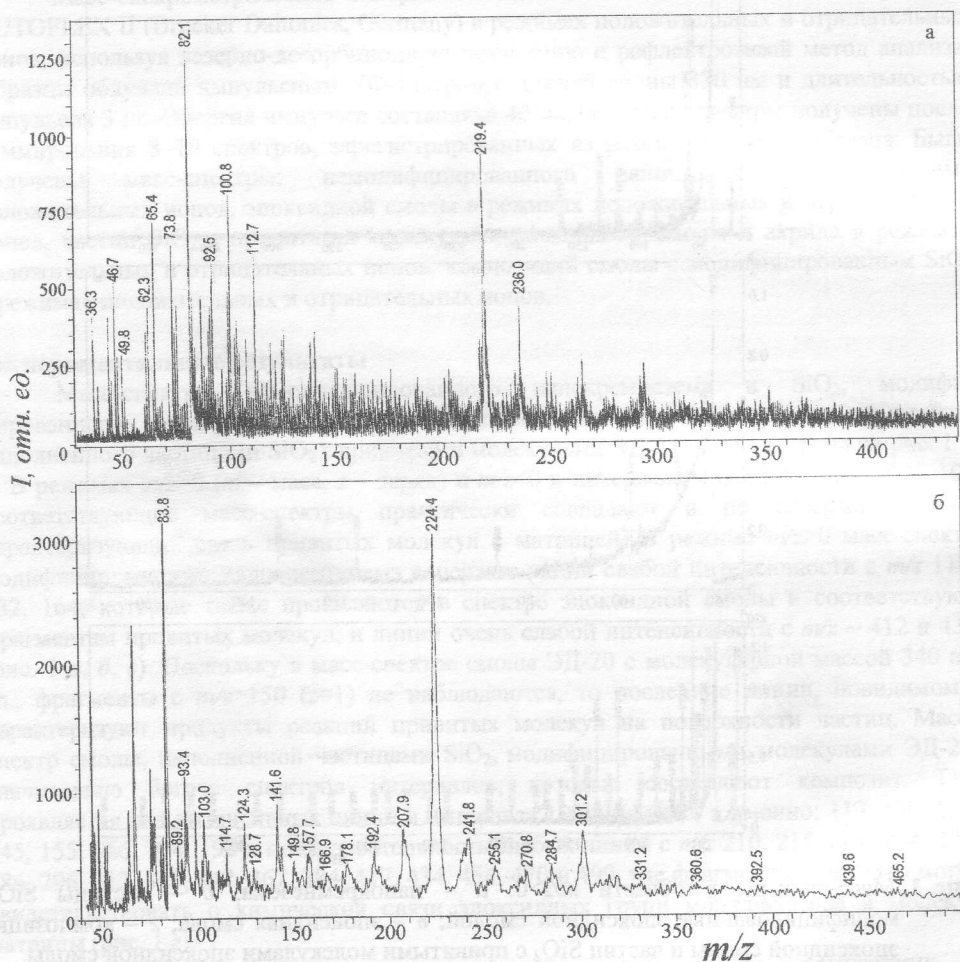


Рис. 2. Масс-спектры в области $m/z < 0$: а — эпоксидная смола; б — композит из эпоксидной смолы и нанокремнезема, модифицированный молекулами смолы.

Следует отметить, что масс-спектры композита смолы и нанокремнезема модифицированного низкой концентрацией молекул γ -аптэса совпадают с

соответствующими спектрами композиции смолы и нанокремнезема, модифицированного молекулами $(\text{Si}((\text{CH}_3)_2\text{O}))_n$ и эпоксидной смолы (рис. 4 б, г). Масс-спектры композита смолы и нанокремнезема, модифицированного высокой концентрацией молекул γ -аптэса, содержат богатый спектр линий со значениями $m/z \geq 176$ (масса молекулы γ -аптэса 176 ат.ед.). В режиме $m/z > 0$ спектр характеризуется линиями ионов с m/z 176, 190, 202, 323, 336, 361, 377, 411, 427, 445, 462, 501 и 546 (рис. 5 а). В режиме $m/z < 0$ спектр содержит линии 177, 195, 210, 226, 236, 255, 268, 282, 316 и 332 m/z (рис. 5 б). При этом линии с m/z 236, 255 наблюдаются также в спектрах эпоксидной смолы и ее композиции с нанокремнеземом. Кроме того, масс-спектры композита характеризуются зависимостью от мощности лазера или температуры облучаемой поверхности образца.

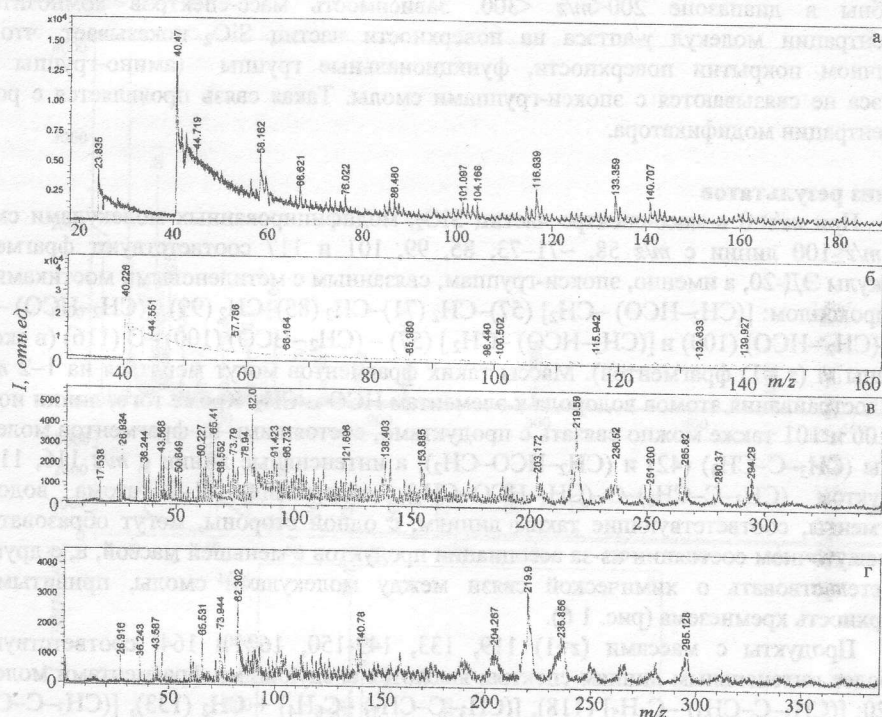


Рис. 3. Масс-спектры композиций эпоксидной смолы и частиц SiO_2 , модифицированных метилсилоксаном при $m/z > 0$ (а) и $m/z < 0$ (б), эпоксидной смолы и частиц SiO_2 , модифицированных молекулами γ -аптэса при $m/z > 0$ (б) и $m/z < 0$ (г).

Следует отметить, что в исследованных образцах композитов и эпоксидной смолы диапазон измеряемых масс не превышает 550, что значительно меньше масс (до 1000 - 3000) наблюдаемых в масс-спектрах модифицированных смол [15–20], что, по-видимому, связано с упрочнением связи между эпоксид-группами в полимерных цепях при введении модификаторов. Кроме того, в масс-спектрах композитов и смолы ЭД-20 не наблюдаются паттерны, относимые к ассоциатам с ионами натрия $[\text{M}+\text{Na}]^+$ [20], и связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ ($m/z = 56$) [18], обнаруженные в модифицированной эпоксидной смоле. Отсутствие в масс-спектре иона с $m/z = 56$ может свидетельствовать о слабой связи эпоксид-групп привитых молекул с атомами кислорода на поверхности частиц кремнезема.

Таким образом, в режиме $m/z > 0$ наибольшими значениями масс характеризуются спектры нанокремнезема, модифицированного молекулами смолы и γ -аптэса, а также смолы, наполненной нанокремнеземом с привитыми молекулами ЭД-20 и γ -аптэса. В спектрах таких композитов проявляются фрагменты с массами, превышающими массы молекул модификатора и смолы, и, следовательно, отражающих образование химической связи между молекулами модификатора и матрицы. Проявление в спектре нанокремнезема фрагментов с массой большей, чем масса привитых молекул ПМТМС, свидетельствует об образовании химически связанных молекул ПМТМС на поверхности частиц SiO_2 . Масс-спектры композиций смолы и нанокремнезема с привитыми молекулами метилсилоксана, ПМТМС и γ -аптэса (низкой концентрации) практически совпадают со спектром эпоксидной смолы. В режиме $m/z < 0$ масс-спектры композитов подобны в диапазоне $200 < m/z < 300$. Зависимость масс-спектров композита от концентрации молекул γ -аптэса на поверхности частиц SiO_2 показывает, что при частичном покрытии поверхности, функциональные группы (амино-группы NH_2) γ -аптэса не связываются с эпокси-группами смолы. Такая связь проявляется с ростом концентрации модификатора.

Анализ результатов

При $m/z > 0$ в масс-спектре частиц SiO_2 , модифицированных молекулами смолы, при $m/z \leq 100$ линии с m/z 58, ~71–73, 85, 99, 101 и 117 соответствуют фрагментам молекулы ЭД-20, а именно, эпокси-группам, связанным с метиленовыми мостиками CH_2 и гидроксильной группой: $[(\text{CH}_2-\text{HCO})-\text{CH}_2]$ (57)– CH_2 (71)– CH_2 (85)– CH_2 (99), $[(\text{CH}_2-\text{HCO})-\text{CH}_2]$ (57)– (CH_2-HCO) (100) и $[(\text{CH}_2-\text{HCO})-\text{CH}_2]$ (57)– (CH_2-HCO) (100)– O (116) (в скобках указаны m ($z=1$) фрагментов). Массы таких фрагментов могут меняться на 1–2 m/z за счет достраивания атомов водорода к элементам HCO и CH_2 . Кроме того, линии ионов с m/z 100 и 101 также можно связать с продуктами, состоящими из фрагментов молекулы смолы $(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)$ (42) и $(\text{CH}_2-\text{HCO}-\text{CH}_2)$, а интенсивные линии с m/z 116, 117 – с продуктом $(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{HCO}-\text{CH}_2)$, содержащим 1–2 атома водорода. Фрагменты, соответствующие таким линиям, с одной стороны, могут образоваться в промежуточном состоянии из-за ассоциации продуктов с меньшей массой, а, с другой, – свидетельствовать о химической связи между молекулами смолы, привитыми на поверхность кремнезема (рис. 1 б).

Продукты с массами ($z=1$) 119, 133, 149–150, 162 и 164, соответствующие наиболее интенсивным линиям спектра, являются следующими фрагментами молекулы ЭД-20: $[(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_5]$ (118), $[(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4] + \text{CH}_2$ (133), $[(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4] + -\text{O}-\text{CH}_2$ (148), $[(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4] + \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (163) и $[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{HCO}-\text{CH}_2]$ (149), $[\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{HCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2]$ (163), где концевые элементы могут связываться с атомами водорода.

Линии очень слабой интенсивности с m/z 413 и 419, соответствующие тяжелым фрагментам, состоят из молекулы смолы $[\text{CH}_2-\text{HCON}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_3\text{H}_6-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{HCON}-\text{CH}_2]$ и продуктов $-\text{CH}_2-\text{HCON}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (413) и $-\text{CH}_2-\text{HCON}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ (419), включающих эпокси-группу, метиленовые мостики CH_2 и атом кислорода другой молекулы смолы. Масса таких фрагментов превышает значение m/z молекулы смолы. Так как в масс-спектре не проявляются ионы с молекулярной массой смолы или фрагменты, ассоциация которых может привести к образованию продуктов с массой, превышающей массу молекулы ЭД-20, то наличие продуктов с $m > 340$ свидетельствует о химической связи молекул смолы между собой.

Масс-спектр смолы в режиме положительных ионов характеризуют фрагменты молекулы ЭД-20: $[(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{HCO}-\text{CH}_2)]$ и $[(\text{CH}_2-\text{HCON})-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{HCO}-\text{CH}_2)]$ с m/z 116 и 117, а также $[(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{HCON}-\text{CH}_2]$, $[(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{HCON}-\text{CH}_2]$.

$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$] и $[(\text{CH}_2-\text{HCON})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{HCON}-\text{CH}_2)]$ с m/z 132 и 133 после дополнения 1-2 атомами водорода. Продукт $[(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2]$ после захвата атома О или гидроксила может соответствовать слабым линиям с m/z 149 и 150 (рис. 1 в). Отметим, что в указанных фрагментах атомы азота из состава аминогрупп отвердителя могут заменять CH_2 и О.

Масс-спектр смолы в режиме отрицательных ионов при малых m/z характеризуется фрагментами $[\text{O}-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{CON}]$ (61), $[(\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3)-\text{H}_2\text{CON}]$ (74), $[\text{O}-\text{CH}_2-\text{HCON}-\text{CH}_3]$ (75), $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{O})$ (93) и продуктами вида $[(\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{H}_2\text{CO}]$ (101) и $[(\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)]$ (113), дополнительно связанными с 1-2 атомами водорода. Такие продукты являются фрагментами молекулы смолы либо образовались в промежуточном состоянии при ассоциации более легких и подвижных составляющих (рис.2 а).

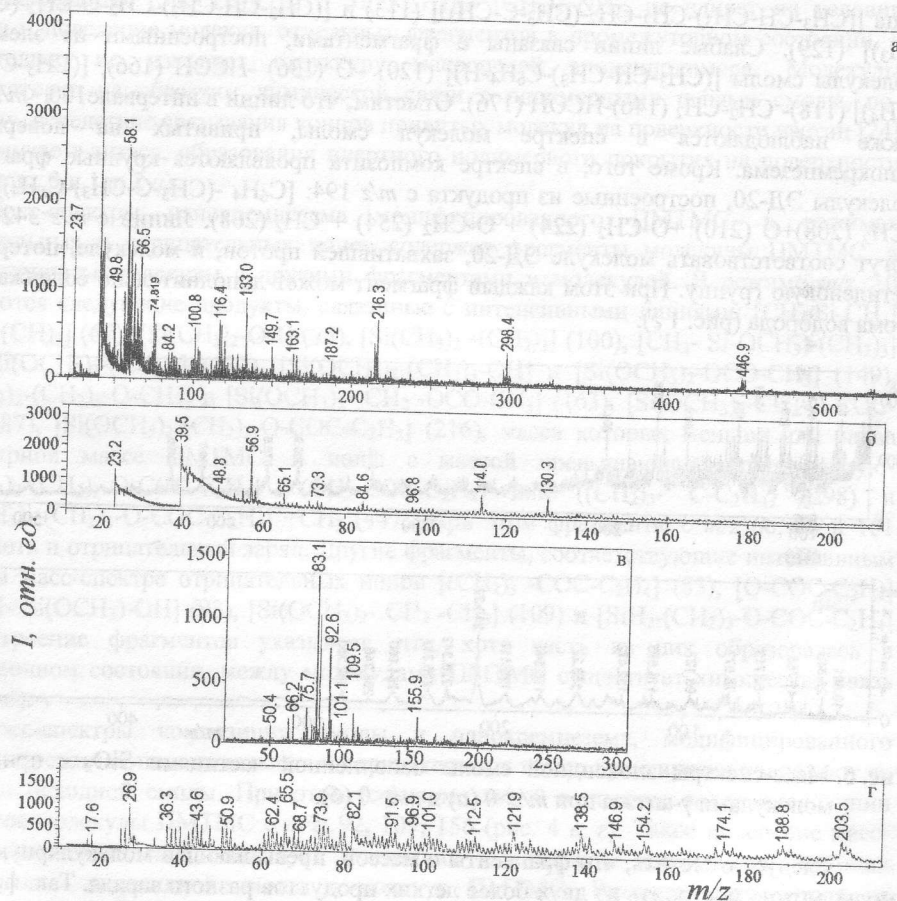


Рис. 4. Масс-спектры при $m/z > 0$: а – нанокремнезем, модифицированный молекулами пропилметакрилаттриметоксисилана, б – композит эпоксидной смолы и частиц SiO_2 с привитыми молекулами ПМТМС; масс-спектры при $m/z < 0$: в – нанокремнезем, модифицированный молекулами ПМТМС, г – композит эпоксидной смолы и частиц SiO_2 с привитыми молекулами ПМТМС.

Наиболее интенсивные линии спектра смолы в режиме отрицательных ионов при $m/z > 210$ связаны с фрагментом молекулы смолы вида $[C_6H_4-(CH_3-C-CH_3)-C_6H_4-CH_2-CH_3]$ (219) который достраивается элементами эпоксидных групп и метиленовыми мостиками, образуя наблюдаемую структуру линий $[C_6H_4-(CH_3-C-CH_3)-C_6H_4-CH_2-CH_3] + OH$ (236) $+ CH_2$ (250) $+ O$ (266) $+ O$ (280) $+ CH_2$ (294). Отметим, что атомы азота из состава отвердителя могут входить в состав фрагментов, заменяя CH_2 и O .

Таким образом, фрагменты масс-спектров компонентов композитных материалов соответствуют элементам молекулы эпоксидной смолы как привитой на поверхность нанокремнезема, так и в объеме полимера, и отражают связь эпоксидных групп разных молекул.

Отличительные интенсивные линии положительных ионов масс-спектра композиции смолы и модифицированного нанокремнезема соответствуют фрагментам типа $[(CH_3-CH-CH_3)-CH_2-CH_2-(CH_3-C-CH_3)]$ (113) и $[(CH_3-CH-CH_3)-CH_2-O-CH_2-(CH_3-C-CH_3)]$ (129). Слабые линии связаны с фрагментами, построенными из элементов молекулы смолы $[(CH_3-CH-CH_3)-C_6H_4-H]$ (120) $-O$ (136) $-HCOH$ (166), $[(CH_3-C-CH_3)-C_6H_4]$ (118) $-CH_2-CH_2$ (146) $-HCOH$ (176). Отметим, что линии в интервале $100 < m/z < 170$ также наблюдаются в спектре молекул смолы, привитых на поверхность нанокремнезема. Кроме того, в спектре композита проявляются крупные фрагменты молекулы ЭД-20, построенные из продукта с m/z 194: $[C_6H_4-(CH_3-C-CH_3)-C_6H_4]$ (194) $+ CH_2$ (208) $+ O$ (210) $+ O-CH_2$ (224) $+ O-CH_2$ (254) $+ CH_2$ (268). Линии с m/z 342 и 328 могут соответствовать молекуле ЭД-20, захватившей протон, и молекуле, потерявшей метиленовую группу. При этом каждый фрагмент может дополнительно содержать 1-2 атома водорода (рис. 1 з).

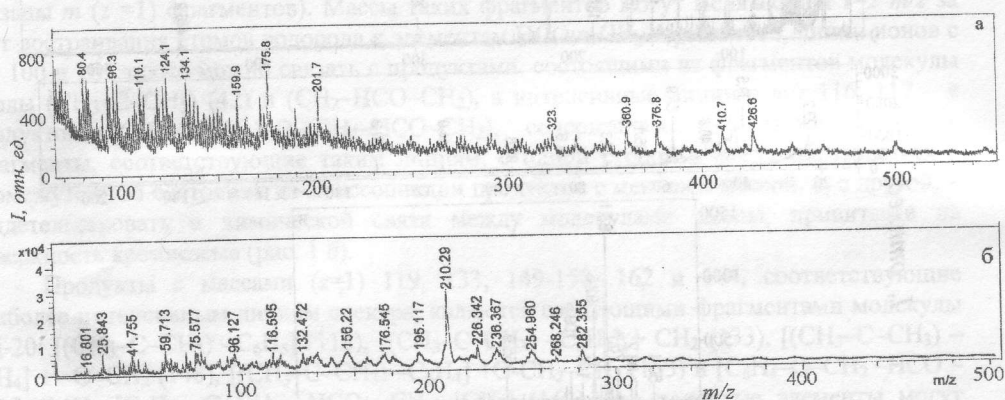


Рис. 5. Масс-спектры эпоксидной смолы наполненной частицами SiO_2 с привитыми молекулами γ -аптэса при $m/z > 0$ (а) и $m/z < 0$ (б).

Следует отметить, что фрагменты с массой, превышающей молекулярную массу смолы, можно построить из двух более легких продуктов разного заряда. Так, фрагмент с m/z 417 может состоять из продуктов 210 ($z = 1$) и 207 ($z = -1$). Кроме того, такой фрагмент может быть создан ассоциацией молекулы смолы и продукта с m/z 75 $[O-CH_2-HCOH-CH_3]$, что свидетельствует о химической связи молекул модификатора и матрицы (рис. 1 з и 2 б). Такое поведение продуктов указывает на процессы диссоциации и ассоциации фрагментов макромолекул смолы в промежуточном состоянии.

В масс-спектре отрицательных ионов наиболее интенсивная линия с m/z 224 обусловлена фрагментом $[O-C_6H_4-(CH_3-C-CH_3)-C_6H_4-CH_2]$. Слабые линии, характерные для спектра композита, являются фрагментами молекулы смолы и связаны,

соответственно, с фрагментом с m/z 224 без атома О (208) и присоединением к нему групп ОН (241), НСОН или CH_2 (255), CH_3 (271), НСОН или CH_2 (285) и ОН (301). Отметим, что в режимах положительных и отрицательных ионов изменение положения линий на 1–2 m/z связано с атомами водорода в составе концевых элементов фрагмента. Кроме того, атомы азота из состава отвердителя могут входить в состав фрагментов, заменяя CH_2 и О (рис. 2 б).

Идентичность масс-спектров в режимах положительных и отрицательных ионов композитов с нанокремнеземом, модифицированным метилсилоксаном, малой концентрацией γ -аптэса и эпоксидной смолой, сопровождается одинаковым поведением спектров при варьировании мощности лазера, когда рост мощности ведет к росту интенсивности линий и не влияет на их число и положение в спектре. Такое поведение фрагментов макромолекул ЭД-20 свидетельствует, что наполнение смолы частицами, модифицированных $(\text{Si}((\text{CH}_3)_2\text{O}))_n$ и $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$, не влияет на условия перехода и поведение молекул, отдельных фрагментов в промежуточном состоянии, а следовательно не изменяет структуру макроцепей эпоксиполимера. Молекулы модификаторов не образуют химической связи с полимерными цепями смолы, по-видимому, вследствие связывания концов привитых молекул на поверхности частиц [24] или, в случае γ -аптэса, образования инертного полимерного покрытия на поверхности частиц (рис. 3 и 1 в, 2 а).

Масс-спектры нанокремнезема модифицированного ПМТМС, в режимах положительных и отрицательных ионов содержат фрагменты молекулы ПМТМС, а также ассоциаты молекулы с другими фрагментами и молекулой. В режиме $m/z > 0$ проявляются следующие продукты, связанные с интенсивными линиями: $[\text{CH}_3-\text{Si}-\text{CH}_3]$ (58), $[\text{Si}-(\text{CH}_3)_3]$ (67), $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}]$ (75), $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3]$ (100), $[\text{CH}_3-\text{Si}-\text{OCH}_3-(\text{CH}_2)_3]$ (116), $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3]$ (132), $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}]$ и $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-\text{OCO}-\text{CH}_3]$ (149), $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CH}_3]$ и $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}_3]$ (163), $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{COC}-\text{C}_2\text{H}_5]$ (187), $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{COC}-\text{C}_2\text{H}_5]$ (216), масса которых меньше или равна молекулярной массе ПМТМС, и ионы с массой превышающей молекулярную $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{COC}-\text{C}_2\text{H}_4] + (\text{CH}_2-\text{COC}-\text{C}_2\text{H}_4)$ или $((\text{CH}_2)_3-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_4)$ (298) и $2[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{COC}-\text{C}_2\text{H}_4] + \text{CH}_5$ (447). При этом фрагменты с m/z 66, 76 и 101 могут иметь и отрицательный заряд. Другие фрагменты, соответствующие интенсивным линиям в масс-спектре отрицательных ионов $[(\text{CH}_2)_3-\text{COC}-\text{C}_2\text{H}_4]$ (83), $[\text{O}-\text{COC}-\text{C}_2\text{H}_4]$ (84), $[\text{OH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)-\text{OH}]$ (93), $[\text{Si}(\text{OCH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3]$ (109) и $[\text{SiH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{COC}-\text{C}_2\text{H}_4]$ (156). Строение фрагментов указывает, что, хотя часть из них образовалась в промежуточном состоянии, между молекулами ПМТМС существует химическая связь (рис. 4 а, б).

Масс-спектры композиции смолы и нанокремнезема, модифицированного ПМТМС, в режимах положительных и отрицательных ионов практически совпадают со спектрами исходной смолы. При этом в режиме $m/z < 0$ в спектре содержатся линии фрагментов молекулы ПМТМС с m/z : 92, 109, 156 (рис. 4 в, г). Такое поведение масс-спектров композита свидетельствует о наличии в материале невзаимодействующих компонентов - эпоксидной смолы и молекул ПМТМС. Влияние наполнителя на структуру полимерных цепей не проявляется в масс-спектрах.

Масс-спектры в режиме положительных ионов композита смолы с нанокремнеземом, модифицированным γ -аптэсом, в области $m/z \geq 176$ (масса молекулы γ -аптэса) при мощности лазера $0.6P_m$ (P_m - максимальная мощность) характеризуются линиями с m/z 176, 202, 501 и 548. С ростом мощности до P_m интенсивность таких линий падает, появляется более 10 линий, обусловленных продуктами, построенными фрагментами молекул смолы и γ -аптэса, интенсивность которых увеличивается. Существенные изменения масс-спектра имеют место в диапазоне $m/z < 176$, где с ростом

мощности лазера проявляются линии, связанные с фрагментами молекул смолы и γ -аптэса. Падение интенсивности линий указывает, что связанные с ними фрагменты композита включают молекулу модификатора. Поэтому наиболее интенсивные линии с m/z 176 и 202 соответствуют фрагментам, включающим модификатор, а именно молекуле γ -аптэса и молекуле, где группа NH_2 связана с двумя CH_2 , соединяя две молекулы смолы в цепь. Отметим, что линии с m/z 160 и 190 соответствуют фрагментам с массой молекулы γ -аптэса без NH_2 и с группой CH_3 (рис. 5 а). Линии с m/z 501 и 548 обусловлены, соответственно, молекулой γ -аптэса, связанной посредством $-\text{NH}$ с молекулой смолы без концевой группы CH_2 и через другую связь атома $-\text{N}$ дополнительно с группой $(\text{CH}_2-\text{H}_2\text{COH})$. Проявление таких фрагментов в масс-спектре показывает, что молекулы γ -аптэса выполняют функцию отвердителя в композите (рис. 5 а).

Линии, которые проявляются в интервале $202 < m/z < 502$, построены фрагментами молекул аптэса и смолы и отображают структуру связи amino и эпоксидных групп. Так, линия 323 соответствует продуктам $[\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_3]$ и $[\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_4]$. Линии с m/z 361 и 377 связаны с продуктами $[\text{CH}_3-\text{H}_2\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{H}_2\text{CO}-\text{NH}-\text{OH}]$ и тем же продуктом с дополнительным атомом О. Проявляются также фрагменты $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{H}_2\text{CO}]$ (411) и $[\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{H}_2\text{CO}]$ (427) (рис. 5 а). Следовательно, в продуктах реализуется два вида связи аминогрупп с атомами эпоксидной группы: $-\text{N}=\text{CH}$ и $\text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2$.

В режиме $m/z < 0$ при $m \geq 210$ ($z = -1$) серия линий, интенсивности которых растут с повышением P_m , сходная по распределению интенсивностей и интервалам между линиями с серией в масс-спектре смолы и ее композиций с нанокремнеземом, модифицированным метилсилоксаном и с γ -аптэсом малой концентрацией, соответствует фрагментам молекулы эпоксидной смолы – $[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4]$ (210), $[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}]$ (226), $[\text{OCH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}]$ (236), $[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3]$ (255), $[\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{CH}_2]$ (268) и $[\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2-\text{CH}_2]$ (282). Отметим, что в диапазоне спектра $m/z < 210$ проявляются несвязанные фрагменты молекул γ -аптэса и смолы (рис. 5 б).

Таким образом, при подобном поведении молекул эпоксидной смолы, ПМТМС и γ -аптэса на поверхности нанокремнезема, которое выражается в установлении связей с соседними молекулами, только в эпоксидной смоле, наполненной нанокремнеземом с привитыми молекулами γ -аптэса, устанавливается химическая связь между молекулами модификатора и смолы, приводящая к изменению структуры полимерных цепей. Различные составы фрагментов деструкции полимерных цепей в композите, включающем γ -аптэс, и других композитах, где состав фрагментов практически одинаков, свидетельствуют, что структура макромолекул смолы изменяется при связывании с γ -аптэсом. Поскольку деструкция полимерных цепей, сшитых молекулами γ -аптэса, характеризуется более легким составом летучих фрагментов, а в макромолекулах смолы проявляется два типа связи атомов азота и эпоксидной группы: $-\text{N}=\text{CH}$ и $\text{H}_2\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2$, то структура полимерных цепей композита, включающем γ -аптэс, по-видимому, отличается большей степенью разупорядочения по сравнению со структурой других композитов. Характер влияния молекул γ -аптэса на структуру цепей эпоксиполимера, позволяет заключить, что нанокремнезем, модифицированный γ -аптэсом является перспективным наполнителем смолы с целью повышения ее физико-химических параметров.

Выводы

Установлен состав фрагментов деструкции макромолекул эпоксидной смолы, наполненной частицами нанокремнезема с привитыми молекулами эпоксидной смолы $(\text{CH}_2\text{-HCO-CH}_2\text{-O})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_3\text{-C-CH}_3\text{)-C}_6\text{H}_4\text{-(O-CH}_2\text{-HCO-CH}_2\text{)}$, пропилметакрилаттриметоксисилана $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-OCO-CH}_3\text{-C=CH}_2$ (ПМТМС), циклического метилсилоксана $(\text{Si}((\text{CH}_3)_2\text{O}))_n$ с $n=4\ldots 6$ и γ -аминопропилтриэтоксисилана $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2]$ (γ -аптэса).

Показано, что привитые молекулы эпоксидной смолы химически связываются молекулами матрицы. Однако такое взаимодействие не изменяет структуру полимерных цепей в композите.

Молекулы метилсилоксана и пропилметакрилаттриметоксисилана не образуют химических связей с макромолекулами эпоксиполимера и не влияют на структуру полимерных цепей. Причинами такого поведения может являться образование арочных структур молекул и инертного полимерного покрытия на поверхности частиц кремнезема.

При полном покрытии поверхности частиц нанокремнезема молекулы γ -аптэса образуют химическую связь с макромолекулами полимера, которая характеризуется двумя структурными типами - N=CH и $\text{H}_2\text{C-N-CH}_2$, что вносит дополнительное разупорядочение в строение полимерных цепей. При частичном покрытии поверхности частиц влияние γ -аптэса на структуру полимера не наблюдается. В таком случае структура полимера аналогична строению матрицы в композитах, где частицы нанокремнезема модифицированы циклическим метилсилоксаном и пропилметакрилаттриметокси-силаном.

* Авторы признательны Е. Ф. Воронину за проведение модификации поверхности кремнезема из газовой фазы, Е. Ф. Воронину, А.Г. Гирченко, Д.Л. Старокадомскому за предоставление материалов для исследований и Е. Ф. Воронину и Е.М. Пахлову за полезные обсуждения.

Литература

1. Механика композитов. Прикладные исследования. / А.Н. Гузь, Л.П. Хорошун, М.И. Михайлова и др. // Киев : Наук. думка. - 2003. - Т 12. - 398 с.
2. 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.
3. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердин Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. - М: Химия. - 1982. - 232 с.
4. Меткалф А. Поверхность раздела в металлических композитах. - М: Мир. - 1978. - Т.1. - 437 с.
5. Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Суслов М.А. Влияние формы частиц наполнителя на прочность полимерного композита // Журн. техн. физики. - 2007. - Т. 77, № 6. - С. 135-138.
6. Савельев В.К., Чернышенко Ю.В. Взаимодействие эпоксидных соединений с поверхностными функциональными группами кремнезёмов // Электрон. техника. Материалы. - 1973. - № 1. - С.108.
7. Изучение влияния модификатора на свойства эпоксидных композиций / Е.С. Ширшова, Е.А. Татаринцева, Е.В. Плакунова, Л.Г. Панова // Пласт. массы. - 2006. - № 12. - С. 34-36.

8. Zhou J.P., Qui K.V., Fu W.L. The surface modification of ZnOW and its effect on the mechanical properties of filled polypropylene composites // *J. Composite Mater.* – 2005. – V. 39, № 21. – P. 1931–1941.
9. Effect of surface treatment on mechanical properties of polyethylene composite / A. Rochette, M. Bousming, A. Lovie, A. Ajji // *J. Composite Mater.* – 2003. – V.36, № 8. – P. 925–940.
10. Воронков А.Г., Ярцев В.П.. Оптимизация состава полимерных композитов на основе эпоксидных смол // *Пласт. массы.* – 2006. – № 12. – С. 30–32.
11. Химия поверхности кремнезема. / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев. – 2001. – Т.1, Ч.1. – 736 с.
12. Савельев В.К. Аминоорганокремнеземы- химически активные наполнители эпоксидных отверждающихся композиций. Автореф. канд. дис. Институт коллоидной химии и химии воды. АН УССР. Киев. – 1973. – 19 с.
13. Loss A.C., Springer G.S. Curing of epoxy matrix composites // *J. Composite Mater.* – 1983. – V.17, № 2. – P. 135–169.
14. Radr H.J., Schrepp W. MALDI-TOF mass spectrometry in the analysis of synthetic polymers // *Acta Polymer.* – 1998. – V. 49, № 6. – P. 272–293.
15. Matrix- assisted laser-desorption/ionization time- of- flight investigation of Nylon 6 and Nylon 66- thermooxidation products / S.Carroccio, C. Puglisi, T. Ferreri, G. Montando // *Europ. J. Mass Spectr.* – 2007. – V. 13, № 6. – P. 397–408.
16. New analytical methods for epoxy resins / J. Adrian, D. Braun, K. Pode, H. Pasch // *Angewandte Macromolek. Chemie.* – 1999. – V. 267, № 4660. – P.73–81.
17. Krol P., Krol B., Dziwinski E. Study on the synthesis of brominated epoxy resins // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2003. – V.90, № 11. – P.3122–3134.
18. Epoxy networks modified by new class of oligomeric silsesquioxanes bearing multiple intermolecular rings formed through SiO- O-C bonds / I.E. dell'Erba, D.D. Fasce, R.J.J. Williams et al. // *Macromolec. Mater. Eng.* – 2004. – V. 289, № 4. – P.315–323.
19. Principle of two-dimensional characterization of copolymers /S. Weidner, J. Falkenhagen, R.-P. Kruger, U. Just // *Annal. Chem.* – 2007. – V.79, № 13. – P. 4814 – 4819.
20. Halohydration of epoxy resins using sodium halides as cationizing agents in MALDI-MS and DIOS-MS / T. Watanabe, H. Kawasaki, T. Kimoto, R. Arakawa // *J. Mass Spectrom.* – 2008. – V.42, № 12. – P.1664–1672.
21. Носач Л.В., Воронін Є.П. Адсорбційне модифікування вискодисперсного кремнезему нелегкими органічними сполуками в умовах газового дисперсійного середовища // *Фізика і хімія тв. тіла.* – 2006. – № 3. – С. 540–543.
22. Воронин Е.Ф., Носач Л.В., Пахлов Е.М. Особенности адсорбционного взаимодействия на поверхности агрегированного кремнезема / *Физико- химия наноматериалов и супрамолекулярных структур.* – 2007. – Т 1. – С. 264–285.
23. Телегеев И.Г., Пахлов Е.М., Воронин Е.Ф. Модифицирование нанокремнезема модифицированными силанами в псевдоочищенном состоянии // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2008. – Т.14. – С. 332 – 338.
24. Взаимодействие циклических метилсилоксанов с поверхностью кремнезема в присутствии органических оснований / А.А. Чуйко, Г.Я. Губа, Е.М. Пахлов, Е.Ф. Воронин // *Укр. хим. журн.* – 1986. – Т.52, № 6. – С. 605–609.
25. Тертых В.А., Беякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка. – 1991. – 264 с.

ЛАЗЕРНО-ДЕСОРБЦІЙНА МАСС-СПЕКТРОМЕТРІЯ НАНОКОМПОЗИТІВ ЕПОКСИДНА СМОЛА - МОДИФІКОВАНИЙ ДІОКСИД КРЕМНІЮ

Б.М. Горелов, Т.Ю. Громовий

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Ген. Наумова, 17, Киев 03164

В епоксиполімері, наповненому наночастинками діоксиду кремнію, модифікованого молекулами епоксидної смоли, пропілметакрилаттриметоксисилану, метилсилоксану та γ -амінопропілтриетоксисилану в кількості 2 % мас., досліджені хімічні зв'язки молекул модифікатора і полімерних ланцюгів, з використанням мас-спектрометричного аналізу з лазерно- десорбційною іонізацією. Встановлено, що хімічний зв'язок утворюється, якщо функціональні групи модифікатора виступають як отверджувач.

LASER-DESORBED MASS- SPECTROMETRY OF EPOXY- MODIFIED SILICUM DIOXIDE NANOCOMPOSITES

B.M. Gorelov, T.Yu. Gromovoy

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

In the epoxy polymer filled with modified silicium dioxide nanoparticles it was investigated the structure bond of modifier molecules with polymer chains by using mass- spectrometry analysis with direct laser-desorbed ionization. Nanosilica particles were modified with epoxy molecules, propylmetaacrylate trimethoxy siloxane and γ - aminopropyl siloxane in a quantity of 2 mass %. It was established the functional groups form the chemical bonds when they act as an epoxy hardener.