ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ В ЭПОКСИКОМПОЗИТАХ, НАПОЛНЕННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ C_{60}

STUDY OF THERMAL DEGRADATION IN EPOXY COMPOSITES FILLED WITH FULLERENE C_{60}

УДК 667.64:678.026, ВАК 05.16.09, DOI: 10.22184/1993-8578.2017.72.2.90.99

А.Сапронов*, Н.Букетова* / sapronov.a2012@yandex.ru
A.Sapronov*, N.Buketova*

Методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа исследована термостойкость эпоксидных нанокомполитов. На основе ИК-спектрального анализа установлены температурные диапазоны структурных преобразований, которые непосредственно влияют на теплофизические свойства разработанных материалов.

The thermal stability of the epoxy nanocomposites is investigated by thermogravimetric and differential thermal analysis. On the basis of IR spectral analysis, the temperature ranges of structural changes that directly affect the thermal properties of the developed materials are determined.

Известно [1–5], что эпоксидные композиты чувствительны к воздействию температуры. Поэтому особое внимание уделяют исследованию температуры полимеров, при которой происходят физико-химические превращения, непосредственно влияющие на свойства изделий или защитных покрытий в процессе эксплуатации [6]. Следует заметить, что введение наполнителей различной дисперсности и физико-химической природы улучшает свойства эпоксидных композитных материалов, в том числе и теплофизические [7–9]. Одним из важных с научной и практической точек зрения направлений является изучение технологических аспектов введения наноразмерных частиц в эпоксидное связующее и исследование свойств нанокомполитов [10–15]. Таким образом, улучшение теплофизических свойств в результате введения наноразмерных частиц является актуальной задачей современного полимерного материаловедения.

АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ

Значительный научный и практический опыт разработки и исследования свойств эпоксидных

нанокомполитов (НКМ) описан в работах П.Д.Стухляка, Т.А.Низиной, А.Н.Пономаревой, Е.А.Новиковской, Е.С.Ананьевой и др. Текущий уровень знаний позволяет проанализировать технологические процессы формирования, свойства и структуру материалов с наночастицами. Дополнительного внимания заслуживает исследование поведения композитов и покрытий на их основе при повышенных температурах. В данной области целесообразно использовать современные спектральные методы исследования (ИК-спектральный, термогравиметрический, дифференциально-термический анализ) процесса структурообразования на границе раздела фаз "связующее – нанонаполнитель" [1, 2, 10–15].

Цель настоящей работы – исследование влияния количества фуллерена C_{60} на процессы структурных преобразований при термической деструкции нанокомполитов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основного компонента для связующего при формировании нанокомполитных материалов (НКМ) выбран эпоксидный диановый олигомер марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84).

* Херсонская государственная морская академия / Kherson State Maritime Academy.

Для сшивания эпоксидных композиций использован низкомолекулярный отвердитель полиэтиленполиамин $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$ – ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78), позволяющий отверждать материалы при комнатных температурах. Стехиометрическое соотношение ЭД-20 и ПЕПА составляло 10 к 1 масс. ч.

В качестве наполнителя для экспериментальных исследований использованы частицы фуллерена C_{60} с дисперсностью 5 нм. Эпоксидные НКМ, наполненные C_{60} , формировали с использованием ультразвукового диспергирования композиций при заранее заданном температурно-временном режиме их отверждения по следующей технологии:

- предварительное дозирование ЭД-20, подогрев смолы до 353 ± 2 К и ее выдержка при данной температуре в течение $20 \pm 0,1$ мин;
- дозирование нанонаполнителя и введение его в эпоксидный олигомер;
- гидродинамическое совмещение олигомера ЭД-20 и нанонаполнителя в течение $1 \pm 0,1$ мин;
- ультразвуковая обработка (УЗО) композиции в течение $1,5 \pm 0,1$ мин;
- охлаждение композиции до комнатной температуры в течение 60 ± 5 мин;
- введение отвердителя ПЕПА и перемешивание композиции в течение $5 \pm 0,1$ мин.

В дальнейшем НКМ отверждали в экспериментально установленном режиме:

- формирование образцов и их выдержка в течение $12,0 \pm 0,1$ ч при 293 ± 2 К;
- нагрев со скоростью 3 К/мин до 393 ± 2 К;
- выдержка НКМ в течение $2,0 \pm 0,05$ ч;
- медленное охлаждение до 293 ± 2 К.

В целях стабилизации структурных процессов в НКМ образцы выдерживали в течение 24 ч на воздухе при температуре 293 ± 2 К с последующим проведением экспериментальных испытаний.

Для исследования влияния природы нанонаполнителя на термические превращения композитов методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа использовали дериватограф Thermoscan-2. Исследования проводили в температурном диапазоне от 298 до 873 К с применением кварцевых тиглей для образцов объемом $0,5 \text{ см}^3$. Во время исследования скорость подъема температуры составляла 5 К/мин, при этом в качестве эталонного вещества использовали Al_2O_3 ($m = 0,5 \text{ г}$), а навеска исследуемого

образца составляла 0,3 г. Погрешность определения температуры составляла ± 1 К. Точность определения тепловых эффектов – 3 Дж/г. Точность определения изменения массы образца равнялась 0,02 г.

Для определения природы химических связей, которые возникают при структурообразовании НКМ, применялся метод ИК-спектроскопии. Анализ ИК-спектров проводили по закону Ламберта-Бера, учитывая при этом значения интенсивности пропускания (T , %), полуширины (b) и площади (S) полос поглощения на спектрах материалов. ИК-спектры расшифровывали по методикам [3, 4]. Регистрация ИК-спектров выполнялась на спектрофотометре IRAffinity-1 (Япония) в области волновых чисел $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ однолучевым методом в отраженном свете. Развертку спектра с волновыми числами $\lambda^{-1} = \nu$ осуществляли на диаграмме в пределах 225 мм в диапазоне выбранных частот. Волновые числа, интенсивность пропускания, полуширину и площадь полосы поглощения определяли с помощью компьютерной программы IRsolution. Погрешность при определении волнового числа составляла $\pm 0,01 \text{ см}^{-1}$, а при определении точности расположения пика – $0,125 \text{ см}^{-1}$. Фотометрическая точность оценивалась в $\pm 0,2\%$ при программном управлении щелью и продолжительности интегрирования 10 с. Шаг интегрирования – 4 см^{-1} . ИК-спектральный анализ нанокompозитов с оптимальным содержанием наночастиц проводили на различных этапах термической деструкции. Материал предварительно измельчали, высушивали при температуре 373 ± 2 К в течение 20 мин, перемешивали в агатовой ступке с порошком KBr в соотношении 1 : 300, и на гидравлическом прессе с нагрузкой 20 МПа формировали образцы.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Поскольку разработка новых наноматериалов с широким спектром теплофизических свойств весьма актуальна, в работе исследовали поведение эпоксидных нанокompозитов при повышенных температурах (термостойкость) методами ТГА и ДТА (рис.1). Процессы термической деструкции сложных химических соединений, в том числе и полимеров, происходят с достаточно низкой скоростью. Поэтому для исследования полного процесса разложения выбрали скорость подъема температуры 5 К/мин.

Рис.1. Результаты термогравиметрического (1) и дифференциально-термического (2) анализа для НКМ со следующим содержанием фуллерена C_{60} : а – 0,010 масс. ч.; б – 0,025 масс. ч.; в – 0,050 масс. ч.; д – 0,075 масс. ч.; е – 0,100 масс. ч

Fig.1. Results of thermogravimetric analysis (1) and differential thermal analysis (2) for nanocomposites with following content of fullerene C_{60} : а – 0.010 pts. wt.; б – 0.025 pts. wt.; в – 0.050 pts. wt.; д – 0.075 pts. wt.; е – 0.100 pts. wt

Анализ ТГА-кривой (рис.1) НКМ позволил выявить отсутствие потери массы материалов в температурной области 303–608 К. Но в указанном диапазоне температур наблюдали экзотермические эффекты, максимальные значения которых характерны для диапазона 519–532 К (табл.2). Это свидетельствует о начале структурных преобразований, а именно – о подвижности и деформации макроцепей и сегментов эпоксидного связующего.

Одновременный анализ ТГА-кривой и ДТА-кривой в температурной области 303–608 К позволяет констатировать устойчивость физико-химических связей. То есть при максимальных значениях экзотермических эффектов в исследуемых НКМ не наблюдались потери массы, что свидетельствует только о повышении внутренней энергии систем вследствие подвижности и деформации компонентов эпоксидного связующего.

На основе анализа ТГА-кривой определены температуры, при которых происходит начало разрушения наполненных фуллереном C_{60} композитов (табл.1). Экспериментально установлено, что наименьшим значением температуры (593 К), при которой происходит начало разрушения, характеризуется матрица. Детальный анализ ТГА- и ДТА-кривых эпоксидной матрицы приведен в работах [1, 2, 9].

Начало разрушения нанокомпозитов наблюдали в диапазоне температур 601–608 К. Таким образом, введение C_{60} способствует частичному ингибированию термической разрушения за счет значительного количества одинарных С-С и двойных С=С связей. Интенсивная разрушения ($T_{5-20\%}$ К), при которой происходит разрушение связей в НКМ, наблюдалась в температурной области 612–656 К. Окончание про-

Таблица 1. Термостойкость КМ, наполненного C_{60} Table 1. Thermal stability of nanocomposite filled with C_{60}

Содержание нанонаполнителя (фуллерен C_{60}), q, масс. ч. Content of nano-filler (fullerene C_{60}), pts. wt.	T_0 , K	T_5 , K	T_{10} , K	T_{20} , K	T_K , K	ε_m , %
–	593	616	625	641	723	60,0
0,010	603	612	636	648	727	59,3
0,025	608	623	635	653	729	49,0
0,050	605	623	633	653	737	53,0
0,075	601	624	634	645	742	53,0
0,100	602	626	639	656	714	60,3

T_0 – начальная температура потерь массы (начало деструкции); T_5 , T_{10} , T_{20} – температура потерь 5, 10 и 20% массы соответственно; T_K – конечная температура потерь массы (завершение деструкции); ε_m – относительные потери массы
 T_0 – initial temperature of mass loss (beginning of destruction); T_5 , T_{10} , T_{20} – temperature of 5, 10 and 20% mass loss respectively;
 T_K – final temperature of mass loss (completion of destruction); ε_m – relative mass loss

Таблица 2. Температурные интервалы экзоэффектов нанокмпозитов по данным ДТА

Table 2. Temperature intervals of exoeffects in nanocomposites according to DTA

Содержание нанонаполнителя (фуллерен C_{60}), q, масс. ч. Content of nano-filler (fullerene C_{60}), pts. wt.	Температурные интервалы экзоэффектов Temperature intervals of exoeffects				Максимальные значения экзоэффектов, T_{max} , K Maximum value of exoeffects, T_{max} , K
	T_n , K	T_K , K	ΔT_1 , K	ΔT_2 , K	
–	460	659	472	3,05	518
0,010	457	583	399	1,00	520
0,025	444	677	506	3,43	503
0,050	465	691	499	2,68	530
0,075	447	647	473	2,98	513
0,100	449	646	460	2,24	520

T_n – начальная температура экзоэффекта; T_K – конечная температура экзоэффекта; ΔT_1 – температурный интервал экзоэффекта; ΔT_2 – разница температур между образцом, в котором происходят преобразования, и эталоном, в котором преобразований нет

T_n – initial temperature of exoeffect; T_K – final temperature of exoeffect; ΔT_1 – temperature range of exoeffect; ΔT_2 – temperature difference between sample in which transformations occur, and benchmark in which there are no transformations

цесса термической деструкции, при котором выделяется основная часть газообразных продуктов разложения: воды, оксидов и диоксидов углерода и др. наблюдали при 714–742 К.

Следует заметить, что наименьшими относительными потерями массы (49,0–53,0%) характеризуются НКМ с содержанием наночастиц C_{60} 0,025–0,075 масс. ч. (табл.1), что характерно для

Рис.2. Результаты термогравиметрического (1) и дифференциально-термического (2) анализа при исследовании термической деструкции в НКМ, наполненных 0,050 масс.ч. C_{60}

Fig.2. Results of thermogravimetric analysis (1) and differential thermal analysis (2) in the study of thermal degradation of nanocomposite with 0.050 pts. wt. of C_{60}

материалов с повышенными значениями термостойкости.

Анализ ДТА-кривой позволил выявить экзотермический эффект в области низких температур 293–327 К для всех исследуемых НКМ (рис.1, кривая 2). Считалось, что появление данного эффекта свидетельствует об удалении влаги из НКМ. В то же время экзотермические эффекты обнаружены в диапазоне температур 444–691 К (табл.2). Экспериментально установлено, что максимальное значение температуры пика экзотермического эффекта составляет 530 К. Таким образом, НКМ с содержанием C_{60} 0,050 масс. ч. характеризуется максимально уплотненной пространственной сеткой, что приводит к смещению пика экзотермического эффекта в область высоких температур. Это свидетельствует об устойчивости физико-химических связей, и, следовательно, улучшенных теплофизических свойствах разработанных материалов в условиях воздействия теплового поля.

ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Для установления закономерностей протекания физико-химических процессов в НКМ дополнительно проводили ИК-спектральный анализ

сформированных нанокмполитов на разных этапах термической деструкции. Следует заметить, что максимальными показателями теплофизических свойств характеризуется композит, наполненный C_{60} при содержании 0,050 масс. ч. Анализируя полученные результаты, принято целесообразным проведение ИК-спектрального анализа нанокмполита с 0,050 масс. ч. C_{60} при начальной (T_0) и конечной температурах потери массы (T_K) (рис.2, кривая 1). Параллельно методом ИК-спектроскопии исследовались процессы при начальной (T_n) и конечной (T_K') температурах, а также максимальном значении экзотермического эффекта (T_{max}) (рис.2, кривая 2).

Предварительно исследовали физические и химические связи, которые возникли при структурообразовании эпоксидного композита с 0,050 масс. ч C_{60} . Анализ ИК-спектра позволил выявить интенсивную полосу поглощения при волновом числе $559,36 \text{ см}^{-1}$, соответствующую колебаниям $-CH_2-$ групп и пара бензола эпоксидного связующего (рис.3, а, табл.3). При этом площадь полосы (57,9%) свидетельствует о значительном их количестве, что характерно для основной цепи эпоксидного связующего. Обнаруженные полосы поглощения при $\nu = 736,81\text{--}767,67 \text{ см}^{-1}$

Таблица 3. Характеристические полосы поглощения на разных этапах термической деструкции согласно ИК-спектрального анализа
Table 3. Characteristic absorption bands at different stages of thermal degradation according to IR spectral analysis

Характеристики полос Characteristics of bands		ИК-спектры, полученные на разных этапах термической деструкции (содержание C ₆₀ – 0,050 масс. ч.) IR spectra at different stages of thermal degradation (0.050 pts. wt. of C ₆₀)					
		0,050	0,050 (T ₀)	0,050 (T _к)	0,050 (T _н)	0,050 (T _{max})	0,050 (T _к)
Группа Group	ν , см ⁻¹	S, %	S, %	S, %	S, %	S, %	S, %
-CH ₂ - группа, пара бензол -CH ₂ - group, pair of benzene	559,36	57,9	–	–	57,6	–	–
-CH ₂ - группа, пара бензол -CH ₂ - group, pair of benzene	574,79	–	50,0	–	–	–	–
-CH ₂ - группа, пара бензол -CH ₂ - group, pair of benzene	582,50	–	–	–	–	41,9	18,2
-NH-, -CH- маятниковые колебания, первичные амины -NH ₂ и CH ₂ -NH ₂ -NH-, -SN- pendulum oscillations, primary amines -NH ₂ and CH ₂ -NH ₂	736,81	17,7	–	–	–	11,1	10,2
-NH-, -CH- маятниковые колебания, первичные амины -NH ₂ и CH ₂ -NH ₂ -NH-, -SN- pendulum oscillations, primary amines -NH ₂ and CH ₂ -NH ₂	756,10	–	14,0	18,0	–	–	–
-NH-, -CH- маятниковые колебания, первичные амины -NH ₂ и CH ₂ -NH ₂ -NH-, -SN- pendulum oscillations, primary amines -NH ₂ and CH ₂ -NH ₂	767,67	14,0	–	–	14,0	–	–
-NH-, -CH- маятниковые колебания, -C-C- валентные коле- бания, первичные амины CH ₂ -NH ₂ и CH-NH ₂ , эпоксицикл -NH-, -SN- pendular oscillations, -C-C- stretching vibrations, primary amines CH ₂ -NH ₂ and NH-NH ₂ , epoxy cycle	829,39	–	–	7,7	–	–	–
-NH-, -CH- маятниковые колебания, -C-C- валентные коле- бания, первичные амины CH ₂ -NH ₂ и CH-NH ₂ , эпоксицикл -NH-, -CN- pendular oscillations, -C-C- stretching vibrations, primary amines CH ₂ -NH ₂ and NH-NH ₂ , epoxy cycle	837,11	45,0	–	–	40,1	–	–
-C-C-, -C-N-, -C-O- валентные колебания, эпоксицикл -C-C-, -C-N-, -C-O- stretching vibrations, epoxy cycle	956,69	14,5	–	10,6	14,2	–	–
-C-C-, -C-N-, -C-O- валентные колебания, третичные амины (CH ₂) ₃ N, пара бензол -C-C-, -C-N-, -C-O- stretching vibrations, tertiary amines (CH ₂) ₃ N, pair of benzene	1049,28	21,1	–	–	20,1	13,2	12,1
-C-C-, -C-N-, -C-O- валентные колебания, третичные амины (CH ₂) ₃ N, пара бензол -C-C-, -C-N-, -C-O- stretching vibrations, tertiary amines (CH ₂) ₃ N, pair of benzene	1056,99	–	–	7,1	–	–	–
-C-C-, -C-N-, -C-O- валентные колебания, первичные амины CH-NH ₂ , вторичные амины CH ₂ -NH-CH ₂ , третичные амины (CH ₂) ₃ N, амидная группа -CO-NH ₂ -C-C-, -C-N-, -C-O- stretching vibrations, primary amines CN- NH ₂ , secondary amines CH ₂ -NH-CH ₂ , tertiary amines (CH ₂) ₃ N, amide group -CO-NH ₂	1122,57	38,5	–	–	38,0	16,2	16,0

Таблица 3. Характеристические полосы поглощения на разных этапах термической деструкции согласно ИК-спектрального анализа (продолжение)

Table 3. Characteristic absorption bands at different stages of thermal degradation according to IR spectral analysis (continuation)

Характеристики полос Characteristics of bands		ИК-спектры, полученные на разных этапах термической деструкции (содержание C_{60} – 0,050 масс. ч.) IR spectra at different stages of thermal degradation (0.050 pts. wt. of C_{60})					
		0,050	0,050 (T_0)	0,050 (T_K)	0,050 (T_N)	0,050 (T_{max})	0,050 (T_K')
Группа Group	ν , cm^{-1}	S, %	S, %	S, %	S, %	S, %	S, %
-C-C-, -C-N-, -C-O- валентные колебания, эпоксицикл, вторичные амины $CH_2-NH-CH_2$, первичные амины CH_2-NH_2 -C-C-, -C-N-, -C-O- stretching vibrations, epoxy cycle, secondary amines $CH_2-NH-CH_2$, primary amines CH_2-NH_2	1188,15	17,3	12,9	–	17,1	15,1	14,3
-C-C-, -C-N-, -C-O- валентные колебания, эпоксицикл, вторичные амины $CH_2-NH-CH_2$, первичные амины CH_2-NH_2 -C-C-, -C-N-, -C-O- stretching vibrations, epoxy cycle, secondary amines $CH_2-NH-CH_2$, primary amines CH_2-NH_2	1199,72	–	–	11,4	–	–	–
-OH- деформационные колебания, -C-N-, -C-O- валентные колебания, эпоксицикл, первичные амины $-NH_2$ -OH- deformation vibrations, -C-N-, -C-O- stretching vibrations, epoxy cycle, primary amines $-NH_2$	1261,45	21,5	–	–	18,3	16,9	15,3
-OH- деформационные колебания, -C-N-, -C-O- валентные колебания, эпоксицикл, первичные амины $-NH_2$ -OH- deformation vibrations, -C-N-, -C-O- stretching vibrations, epoxy cycle, primary amines $-NH_2$	1265,30	–	–	7,0	–	–	–
-NH- деформационные колебания, вторичные амины: $-HN-R$, $CH-HN-CH$, $CH_2-HN-CH_2$ -NH- deformation vibrations, secondary amines: $-HN-R$, $CH-HN-CH$, $CH_2-HN-CH_2$	1516,05	24,8	–	–	24,8	20,9	19,8
-NH- деформационные колебания, -C=C-, -C=N- валентные колебания, $-NH_2$ первичные амины $-CH_2-NH_2$, амиды $-CO-NH_2$ -NH- deformation vibrations, -C=C-, -C=N- stretching vibrations, $-NH_2$ primary amines $-CH_2-NH_2$, amides $-CO-NH_2$	1612,49	26,8	–	–	27,2	12,1	11,7
Валентные колебания эпоксидной группы Stretching vibrations of epoxy group	1886,38	29,7	16,3	–	25,4	19,9	18,7
-C≡N- валентные колебания, алкинная группа $-C≡C-H$ -C≡N- stretching vibrations, alkyne group $-C≡C-H$	2063,83	26,6	–	–	16,3	16,3	15,4
-C≡N- валентные колебания, алкинная группа $-C≡C-H$ -C≡N- stretching vibrations, alkyne group $-C≡C-H$	2071,65	–	19,2	–	–	–	–

соответствуют маятниковым колебаниям -CH-, -NH- групп и первичным аминогруппам $-NH_2$, CH_2-NH_2 . Наличие полосы поглощения при волновом числе $837,11\text{ см}^{-1}$ характеризует маятниковые -NH-, -CH-, валентные -C-C- колебания, пер-

вичные CH_2-NH_2 , $CH-NH_2$ аминогруппы и эпоксицикл. Подробнее характеристические полосы поглощения, параметры их интенсивности, полуширина и относительная величина площади пиков приведены в табл.3.

Рис.3. ИК-спектральный анализ НКМ при содержании C_{60} 0,050 масс. ч. Вверху (а): 1 – спектр НКМ (контрольный образец); 2 – спектр НКМ при начальной температуре потери массы; 3 – спектр НКМ при конечной температуре потери массы. Внизу (б): 1 – спектр НКМ при начальной температуре экзоэффекта; 2 – спектр НКМ при максимальном значении экзоэффекта; 3 – спектр НКМ при конечной температуре экзоэффекта

Fig.3. IR spectral analysis of nanocomposite with 0.050 pts. wt. of C_{60} . At top (a): 1 – spectrum of nanocomposite (control sample); 2 – spectrum of nanocomposite at initial temperature of mass loss; 3 – spectrum of nanocomposite at the final temperature of weight loss. At bottom (b): 1 – spectrum of nanocomposite at initial temperature of exoeffect; 2 – spectrum of nanocomposite at maximum value of exoeffect; 3 – spectrum of nanocomposite at final temperature of exoeffect

В дальнейшем проводили исследования протекания физико-химических процессов на разных этапах термической деструкции НКМ. Регистрацию и анализ спектров выполняли поэтапно в порядке увеличения температуры. Анализ ИК-спектра НКМ ($\nu = 559,36 \text{ см}^{-1}$, рис.3б, кривая 1) при T_n позволил выявить незначительное уменьшение параметров интенсивности пропускания, полуширины и относительной величины площади относительно исходного материала ($\Delta T = 0,01\%$, $b = 1,4 \text{ см}^{-1}$, $S = 0,3\%$). Установлены одинаковые

значения площади пика (табл.3) при волновом числе $\nu = 767,67 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об устойчивости связей $-NH-$, $-CH-$ и аминогруппы $-NH_2$, CH_2-NH_2 , а, следовательно, и о значительной термостойкости НКМ. Также не изменились значения площади пика (табл.3), который обнаружен при волновом числе $1516,05 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об устойчивости связей $-NH-$ и присутствующих аминогрупп $-NH-R$, $CH-NH-CH$, $CH_2-NH-CH_2$. Дополнительно наблюдали незначительное смещение полос поглощения и уменьшение параметров T , b , S в диапазонах волновых

чисел 837,11–1469,76 см^{-1} и 1612,49–3475,73 см^{-1} , что характерно для подвижности и деформации макроцепей и сегментов эпоксидного связующего.

Можно предположить, что незначительные изменения параметров при температуре 465 К свидетельствуют об уменьшении скорости цепных радикальных реакций деструкции НКМ из-за взаимодействия значительного количества двойных связей $\text{C}=\text{C}$ фуллеренов с макроцепями эпоксидного связующего.

Затем ИК-спектральный анализ был проведен при максимальном значении экзотермического эффекта (рис.3б, спектр 2), который наблюдали при температуре 530 К (рис.2, кривая 2). Предварительно показано (рис.3б, спектр 1), что в температурном диапазоне 323–465 К существенных структурных преобразований не наблюдается, поскольку основной параметр S , характеризующий количество связей в НКМ, несущественно отличается от контрольного образца. Несколько отличные значения параметров (T , b , S) НКМ наблюдали при T_{max} . Таким образом, анализ ИК-спектра НКМ при $\nu = 582,50 \text{ см}^{-1}$ (рис.3б, спектр 2) позволил выявить значительное уменьшение параметров T , b , S (табл.3), что характерно для начала разрушения групп $-\text{CH}_2-$ и пара бензола. Уменьшение интенсивности пропускания, полуширины и площади пика в диапазоне волновых чисел 736,81–840,96 см^{-1} свидетельствует о начале разрушения связей $-\text{NH}-$, $-\text{CH}-$, аминогрупп и эпоксидцикла. Уменьшение интенсивности пропускания, полуширины и площади пика обнаружено и в диапазонах волновых чисел 1049,28–1261,45 см^{-1} , 1516,05–1681,93 см^{-1} и 1886,38–3441,01 см^{-1} (табл.3). Вероятно, уменьшение этих параметров и смещение полуширины связаны с повышенной подвижностью сегментов молекул связующего при увеличении температуры, что характерно для начала деструктивных процессов. Кроме указанных выше структурных преобразований выявлено отсутствие полосы поглощения $\nu = 956,69 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующее о разрушении связей $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{N}-$, $-\text{C}-\text{O}-$. Отсутствие полосы поглощения в диапазоне волновых чисел 1384,89–1469,76 см^{-1} свидетельствует о разрушении связей $-\text{CH}-$, метиленовой $-\text{CH}_2$ и метильной CH_3-C групп.

На следующем этапе проводился ИК-спектральный анализ при конечной температуре экзотермического эффекта (T_k'). Следует

отметить, что T_k' соответствует 20% потере массы НКМ. Несмотря на то, что термическая деструкция является необратимым процессом, а отсутствие новых полос поглощения на спектрах (рис.3б, спектр 3 и рис 3а, спектр 2) свидетельствует об отсутствии новых связей, ИК-спектральный анализ был выполнен при начальной температуре потери массы (T_0). Кроме предварительно указанных структурных преобразований при T_0 выявлено дальнейшее уменьшение интенсивности пропускания, полуширины и относительной величины площади пиков в диапазоне волновых чисел 574,79–3441,01 см^{-1} (табл.3). При этом разрушения дополнительных физических и химических связей другой природы не обнаружено.

На завершающем этапе проведен ИК-спектральный анализ нанокомпозита (рис.3а, кривая 3) при конечной температуре потери массы (T_k). Экспериментально установлено, что при максимальной потере массы НКМ наблюдаются наименьшие значения интенсивности пропускания, полуширины и относительной величины площади пиков. Отсутствие полосы поглощения при волновом числе 559,36 см^{-1} свидетельствует о разрушении $-\text{CH}_2$ -групп и пара бензола. Дополнительно выявлено разрушение эпоксидных и алкинных групп $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ в диапазоне волновых чисел 1759,08–2063,83 см^{-1} , свидетельствующее о завершении процесса деструкции. Отсутствие полос поглощения в диапазоне волновых чисел 2970,38–3043,67 см^{-1} говорит о разрушении гидроксильных групп, что характерно для выделения газообразных продуктов с НКМ.

Таким образом, можно утверждать, что процесс термической деструкции разработанных НКМ происходит в три этапа:

- на первом этапе (323–465 К) заметных структурных преобразований не проявляется, а наблюдаются только подвижность и деформация макроцепей и сегментов эпоксидного связующего;
- на втором этапе (465–530 К) фиксируется начало структурных преобразований, при которых происходит разрушение $-\text{C}-\text{C}-$, $-\text{C}-\text{N}-$, $-\text{C}-\text{O}-$, $-\text{CH}-$ связей, метиленовой $-\text{CH}_2$ и метильной CH_3-C групп;
- на третьем этапе (530–737 К) наблюдается деструкция, при которой разрушается значительное количество групп $-\text{CH}_2-$, эпоксидных, алкинных, гидроксильных, пара бензола.

ВЫВОДЫ

Методом термогравиметрического и дифференциально-термического анализа исследована термостойкость разработанных НКМ, характеризующая конечную температуру потери массы. Экспериментально установлено, что наименьшей относительной потерей массы (49,0–53,0%) характеризуется НКМ с содержанием наночастиц фуллерена C₆₀ 0,025–0,050 масс. ч, при этом максимальное значение температуры пика экзотермического эффекта составляет 503–530 К.

На основе ИК-спектрального анализа НКМ установлены температурные диапазоны структурных преобразований, которые непосредственно влияют на теплофизические свойства разработанных материалов. Можно утверждать, что в температурном диапазоне 323–465 К структурных преобразований не происходит, поскольку на ИК-спектре наблюдались постоянные параметры интенсивности пропускания, полуширины и относительной площади пиков. Температурный диапазон 465–530 К характеризует начало структурных преобразований, поскольку наблюдалось разрушение связей -C-C-, -C-N-, -C-O-, -CH-, метиленовой -CH₂ и метильной CH₃-C-групп. Таким образом, диапазон температур 465–530 К ограничивает использование разработанных НКМ. При температуре 530–737 К наблюдалось разрушение значительного количества групп (-CH₂- групп, пара бензола, эпоксидных, алкинных -C≡C-H, гидроксильных OH-групп), что свидетельствует о нецелесообразности использования НКМ в данном диапазоне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Buketov A., Maruschak P., Sapronov O., Brailo M., Leshchenko O., Bencheikh L., Menou A. Molecular Investigation of thermophysical properties of epoxy Nanocomposite // *Crystals and Liquid Crystals*. 2016. Vol. 628. P. 167–179.
2. Букетов А.В., Сапронов О.О., Алексенко В.Л. Эпоксидні наноккомпозити: монографія. – Херсон: ХДМА, 2015. 184 с.
3. Roy S. Mitra K., Desai Ch. et al. Detonation nanodiamonds and carbon nanotubes as reinforcements in epoxycomposites – A Comparative study // *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine*. 2013. Vol. 4. No 1. P. 1–7.
4. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Учеб. пособие. – Казань: КГТУ. 2002. 604 с.
5. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів. – Тернопіль, Збруч, 2005. 184 с.
6. Стухляк, П.Д., Букетов А.В., Редько О.І. Эпоксидно-діанові композити: технологія формування, фізико-механічні і теплофізичні властивості: монографія. – Тернопіль, Збруч, 2011. 165 с.
7. Buketov A.V., Sapronov O.O., Brailo M.V., Aleksenko V.L. Influence of the ultrasonic treatment on the mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites // *Materials Science*. 2014. Vol. 49. № 5. P. 696–702.
8. Тагер. А.А. Физико-химия полимеров / Под ред. А.А.Аскадского [4-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Научный мир, 2007. 573 с.
9. Buketov A.V., Sapronov O.O., Brailo M.V. Investigation of the Physico-Mechanical and Thermophysical Properties of Epoxy Composites with a Two-Component Bidisperse Filler // *Strength of Materials*. 2014. Vol. 46. № 5. P. 717–722.
10. Букетов А.В., Сапронов А.А., Яцюк В.М., Гришук Б.Д., Барановский В.С. Исследование влияния 1,4-бис (N,N-диметилдителиокарбамато) бензена на механические свойства эпоксидной матрицы // *Пластические массы*. 2014. № 3–4. С. 26–34.
11. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. 260 с.
12. Букетов А.В., Сапронов А.А., Яцюк В.Н., Скирденко В.О. Исследование влияния модификатора 4,4'-метиленбис (4,1-фенилен) бис (N,N-диэтилдителиокарбамата) на структуру и свойства эпоксидной матрицы // *Пластические массы*. 2014. № 7–8. С. 9–16.
13. Низина Т.А., Кисляков П.А., Кузнецов Н.М. Экспериментальные исследования упругопрочностных характеристик эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами // *Строительство, архитектура, дизайн*. 2009. Вып. 1 (5). С. 23–32.
14. Пономарев А.Н. Технологии микромодификации полимерных и неорганических композиционных материалов с использованием наномодификаторов фуллероидного типа // *Труды международной конференции ТПКММ*, Москва, 27–30 августа 2003 г. С. 508–518.
15. Низина Т.А., Кисляков П.А. Оптимизация свойств эпоксидных композитов, модифицированных наночастицами // *Строительные материалы*. 2009. № 9. С. 78–80.