

УДК 622.4.076; 620.197.6

Я.Середницький, канд. хім. наук; О. Гулай, канд. техн. наук

Орган з сертифікації "УкрСЕПРОтрубоізол"

ВПЛИВ ПРИРОДИ ОРГАНІЧНИХ МОДИФІКАТОРІВ ТА ТВЕРДНИКІВ НА ТЕРМОТРИВКІСТЬ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ КОМПОЗИТІВ

Вивчено вплив епоксидних та фуранових модифікаторів, аміних та силанових каталізаторів на структурування та термотривкість композитів на основі кремнійорганічного лаку КО-921. Визначено параметри термоокислювальної деструкції модифікованих матеріалів.

Кремнійорганічні полімери і олігомери вважаються перспективною основою (матрицею) для отримання композиційних матеріалів для захисних покриттів та заливних компаундів. Технічна цінність цього класу композиційних матеріалів полягає в сукупності комплексу показників: твердості, міцності, термотривкості, атмосферо-, хімічної та біологічної тривкості, а також високих ізолювальних та протикорозійних властивостей [1-3].

Властивості кремнійорганічних матеріалів та композиційних покриттів на кремнійорганічній основі (матриці) згідно з роботами [4-5] зумовлюються термодинамічною стабільністю силоксанового зв'язку Si-O, енергія розриву якого становить 374,0 кДж/моль. Вказана термодинамічна стабільність характерна для більшості кисневмісних сполук кремнію і виявляється, в першу чергу, у термотривкості в широкому інтервалі температур від -60 до +400 °С.

Кремнійорганічні полімери загалом володіють високими ізоляційними (діелектричними) характеристиками, що незначно залежать від температури [6], а також впливу вологи, сольових розчинів, хімічних реагентів і мікробіологічних факторів (бактерій і плісневих грибків) [2-5]. У результаті термоокислювальної деструкції кремнійорганічних полімерів ізоляційні властивості переважно зберігаються.

Суттєвою технічною перевагою, що визначає їх практичне застосування, є термостабільність в діапазоні -60...+400 °С. Внаслідок термостабільності кремнійкисневого скелету термотривкість поліорганосилоксанів загалом залежить від величини органічного радикалу [7, 8]. Термічно найтривкішими є кремнійорганічні макромолекули, що містять ароматичні радикали.

Відомо, що зміна структури молекул кремнійорганічних полімерів від лінійної до просторової призводить до значного обмеження рухливості молекул при високих температурах. У полімерах лінійної будови рухливість молекул регулюється жорсткістю зв'язку Si-O. У поліорганосилоксанах з просторовою структурою молекул відрив ланки полімера зумовлений необхідністю розриву ланцюга у двох чи трьох точках. Тому для просторово структурованих поліорганосилоксанів, незалежно від природи органічного радикала, не характерна деструкція на зв'язку Si-O навіть при температурі 550 °С [2, 7].

Розглядаючи високу термотривкість поліорганосилоксанів [3-5], можна відзначити наступне. При відриві органічних радикалів біля атома кремнію на їх місце стає атом кисню, що обумовлює невелику втрату маси при нагріванні. Атоми кисню створюють нові силоксанові зв'язки, що характеризуються високою термотривкістю. У результаті цього полімер не руйнується, а, навпаки, утворює розгалужену силоксанову структуру. Цей процес відбувається у зовнішніх областях полімера, в результаті чого на поверхні утворюється шар, що не підлягає деструкції і сповільнює доступ кисню

всередину полімера. Завдяки цьому композиційні кремнійорганічні матеріали зберігають працездатність при температурах порядку 300...500 °С.

У роботі [9] подано, що кремнійорганічні модифіковані полімери характеризуються більшою втратою маси у процесі термоокислювальної деструкції. Введення органічного олігомера у кремнійорганічну матрицю сприяє зростанню адгезії композиційного матеріалу до металу. Відомо, що при термообробці у першу чергу руйнується саме органічна частина. Автори [9] доходять висновку, що навіть при підвищеній втраті маси захисних покриттів органічний модифікатор підвищує "період життя" поліорганосилоксанів. Збільшується адгезія до металевої поверхні та термоеластичність самого композита.

У даній роботі досліджується вплив епоксидного і фуранового модифікаторів і каталізаторів тверднення аміної, силазанової та металоорганічної природи на термоокислювальну деструкцію композитів на основі кремнійорганічного лаку КО-921.

Як полімерну основу композиційних систем використовували поліметилфенілсилоксановий лак КО-921, каталізатори тверднення - амінні (диетиламін ДЕА, амінопропілтриетоксисилан АГМ-9), силазанові (поліметилвінілсилазан КТ-30, поліметилсилазан МСН-7, поліметилфенілборосилазан МФСН-Б), металорганічні (полібутилтитанат ПБТ) сполуки, модифікатори - епоксидна смола ЕД-20 та дифурфуролацетон ДФА. Кремнійорганічно-епоксидні композити затверджували в присутності поліетиленполіаміну ПЕПА, кремнійорганічно-фуранові - *n*-толуолсульфоокислоти.

Термічне тверднення лаку КО-921 проводили у муфельній печі 2 год. при температурі 180 °С, 2 год. - при 200 °С та 2 год. - при 220 °С. Каталітичне тверднення модифікованих епоксидною смолою ЕД-20 та каталізаторами систем виконували при кімнатній температурі (20±5 °С) протягом 48-72 год.; кремнійорганічно-фуранових композитів - 24 год. при температурі 20±5 °С та 1 год. - при 130 °С.

Процеси термоокислювальної деструкції кремнійорганічних композитів вивчали методами диференційно-термічного (ДТА) та термогравіметричного (ТГА) аналізів на дериватографі системи Паулік, Паулік, Ердей у динамічному режимі. Ефективні значення енергії активації термоокислювальної деструкції обчислювали за даними диференційно-термічного аналізу з допомогою власної програми для персонального комп'ютера за методом Фрімена-Керола [10].

Шляхом модифікації кремнійорганічної матриці епоксидною смолою ЕД-20 отримано композити з комплексом високих фізико-механічних і протикорозійних параметрів та підвищеною адгезією до металевої поверхні [11]. Оскільки термотривкість затверджених епоксидних смол (130-180 °С) значно поступається термотривкості поліорганосилоксанів (350-400 °С) [7], можна очікувати зниження термічної стабільності модифікованих композитів. Такий висновок підтверджують отримані нами результати термогравіметричного аналізу кремнійорганічно-епоксидних композитів (див. табл. 1), ефективність структурування яких ілюструють високі значення вмісту гель-фракції.

Експериментальні результати узгоджуються з розрахованими Ляпішевим В.М., Сорокіним М.Ф., Івановим С.А. та ін. [12] температурами початку термодеструкції кремнійорганічно - епоксидних полімерів, які становлять 350-360 °С. Однак досліджувані нами композити та вихідний кремнійорганічний лак КО-921 мають значно вищу термотривкість, ніж лак КО-945 (блоксополімер поліметилфенілсилоксану і епоксидного олігомера ЕД-20). Для останнього температура початку термодеструкції становить 270 °С [12].

Експериментально встановлено, що максимальна швидкість термоокислювальної деструкції кремнійорганічно-епоксидного композиту з вмістом

ЕД-20 5 % мас. досягається в діапазоні 500-600 °С. При збільшенні вмісту епоксидної компоненти на диференційних термогравіметричних кривих спостерігаються два максимуми: перший - в області 300-400 °С (деструкція епоксидної компоненти згідно з [7]), другий - в діапазоні 450-550 °С (деструкція органічних радикалів кремнійорганічної компоненти згідно з [2-5, 7, 8]).

Таблиця 1

Параметри термотривкості модифікованих кремнійорганічних композитів
на основі лаку КО-921

Модифікатор, катализатор	Вміст, % мас.	Вміст гель- фракції, % мас.	T ₅ %, °С	T ₂₅ %, °С	К.ч., % мас.	E _a , кДж/моль
без модифікатора	-	80,4	385	580	65,3	58,4
ЕД-20	5	83,2	360	595	62,3	46,7
ЕД-20	10	83,9	330	530	62,1	37,5
ЕД-20	15	85,1	325	510	58,8	31,8
ЕД-20	20	86,0	310	500	55,1	29,9
ЕД-20	25	86,2	305	480	53,8	26,7
ДФА	7	83,5	390	510	52,2	48,3
ДФА	37	88,7	280	472	39,8	32,6
ДФА	57	90,1	230	460	31,2	27,3
ПБТ	1,2	82,3	370	590	62,2	41,9
АГМ-9	0,5	85,0	325	553	61,0	40,3
ДЕА	3,0	80,9	264	600	57,3	25,3
МФСН-Б	2,0	28,0	375	685	61,2	32,0
МСН-7	2,0	82,0	480	700	64,1	75,2
КТ-30	2,0	79,5	432	690	66,2	60,2

Відомо, що при 800 °С епоксидна компонента деструктує повністю (коксове число 0,1 %) [12]. Тому ми спостерігали зниження коксового числа модифікованих композитів із збільшенням вмісту епоксиду (див. табл. 1). Зменшення величини енергії активації свідчить про зниження термостабільності композитів із збільшенням вмісту епоксидної складової.

Така тенденція спостерігається і на кривих диференційно-термічного аналізу (рис.1). Для всіх кремнійорганічно-епоксидних композитів, крім системи із вмістом ЕД-20 5 % мас., характерний ендотермічний ефект в межах 80...150 °С, що свідчить про часткове плавлення незшитих низькомолекулярних складових. Екзотермічні піки в діапазоні 280...400 °С характеризують процеси термоокислювальної деструкції епоксидної компоненти. Цей висновок підтверджує збільшення висоти піків із підвищенням вмісту ЕД-20 і одночасним зростанням швидкості втрати маси зразків. Екзотермічні ефекти в межах понад 500 °С зумовлені, найімовірніше, окисленням органічного обрамлення кремнійкисневого скелета. Отримані нами дані корелюються з результатами Коршака В.В. [7] і Ляпішева В.М. та співавторів [12].

На основі аналізу отриманих нами експериментальних результатів та даних роботи [12] можна стверджувати про утворення хімічних зв'язків між кремнійорганічною та епоксидною компонентами у процесі структурування композиційних матеріалів.

Термотривкість кремнійорганічно-фуранових матеріалів загалом є нижчою, ніж вихідного кремнійорганічного полімеру (див. табл.1). Відомо, що фуранова компонента стабільна лише до 150 °С. З табл. 1 видно, що збільшення вмісту ДФА приводить до

зниження температури початку термоокислювальної деструкції (5 % втрати маси). В інтервалі 250...350 °С спостерігається перший пік зростання швидкості деструкції, інтенсивність якого зменшується із зниженням вмісту ДФА. Очевидно, що при вказаних температурах окислюється переважно фуранова компонента. Максимальна швидкість термодеструкції кремнійорганічно-фуранових композитів досягається в інтервалі температур 500...600 °С, однак площа екстремумів зменшується при зниженні вмісту фуранової складової. Це пояснюється зменшенням відносної втрати маси зразків. Так, при 600 °С втрати маси модифікованих зразків сягають 50 %, а кремнійорганічного - 25 %. Однак у діапазоні нижчих температур (370...470 °С) композит зі 7 % мас. ДФА за стабільністю не поступається кремнійорганічній матриці.

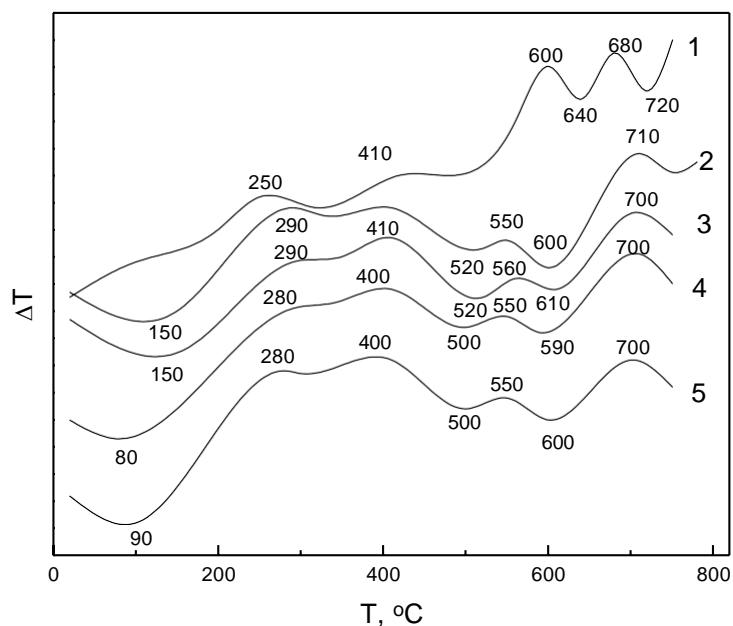


Рис. 1. Експериментальні криві термічних ефектів ΔT при нагріванні кремнійорганічних плівок, що містять ЕД-20: 1 - 5; 2 - 10; 3 - 15; 4 - 20; 5 - 25 %мас.

Основні процеси, що відбуваються під час термоокислювальної деструкції, ілюструють експериментальні криві диференційно-термічного аналізу кремнійорганічно-фуранових композитів (рис.2). Для всіх модифікованих матеріалів спостерігається ендотермічний ефект в інтервалі температур 100...150 °С, що супроводжується незначними втратами маси. На нашу думку, при вказаних температурах частково плавляться зразки та випаровуються низькомолекулярні складові кремнійорганічно-фуранових композитів.

Екзотермічні піки на диференційно-термічних кривих у діапазоні температур 300...400 °С (рис. 2), характеризують процеси термоокислювальної деструкції, оскільки втрати маси зразків перевищують 5 %. При зменшенні вмісту ДФА піки зсуваються у високотемпературну область. Як і передбачалося, максимальну термостійкість має немодифікований поліметилфенілсилоксан. Пік його термодеструкції із значно меншою площею знаходиться в зоні температур вищих (400...500 °С), ніж модифікованих матеріалів.

Зниження енергії активації із збільшенням вмісту дифурфурацетону (див. табл.1) відповідає зниженню термостабільності композитів. Зменшення коксового числа від 65,3 % для немодифікованого зразка до 31,2 % для зразка із вмістом ДФА 57 % мас. підтверджує висновок про те, що при термоокислювальній деструкції вигорає

переважно органічна складова кремнійорганічно-фуранових композитів і свідчить про збереження кремнійкисневого скелета.

Згідно з [13] модифікація кремнійорганічної матриці дифурфурацетоном (7...17 % мас. ДФА) дозволяє отримати композиційні матеріали з високими хімічною тривкістю та термотривкістю і достатніми фізико-механічними властивостями.

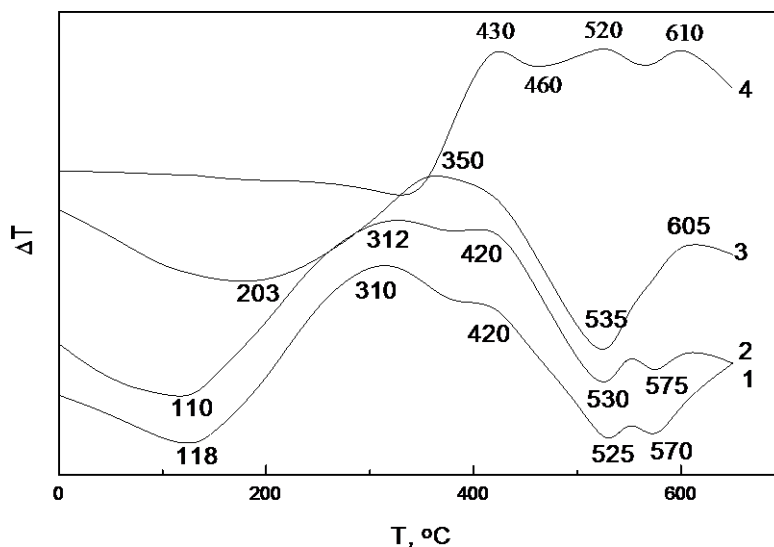


Рис. 2. Експериментальні криві термічних ефектів ΔT при нагріванні кремнійорганічних плівок, що містять: 1 - 57 % ДФА; 2 - 37 % ДФА; 3 - 7 % ДФА; 4 - без модифікатора.

Висновок щодо ефективності каталітичного структурування кремнійорганічної матриці підтверджують результати визначення фізико-механічних та фізико-хімічних параметрів [14, 15] та комплексного термічного аналізу. Зокрема встановлено, що введення силазанових каталізаторів у композиції істотно підвищує термостабільність кремнійорганічних матеріалів (табл. 1), а диетиламіну - знижує. Так, температура 5-процентної втрати маси для вихідного лаку КО-921 становить 385 $^\circ C$; композита, затвердненого силазанами КТ-30 - 435 $^\circ C$; МСН-7 - 480 $^\circ C$, а ДЕА - 264 $^\circ C$.

Сумарно у дослідженому температурному діапазоні випробувань найменше втрачають масу композити з МСН-7, КТ-30 та ПБТ, максимально - матеріали з ДЕА; проміжними за термічними характеристиками є композити, структуровані АГМ-9 та термічно. Проте для усіх зразків характерні наближені значення коксового числа (див. табл. 1), оскільки в процесі термоокислювальної деструкції кремнійкисневий скелет частково зберігається. Найвищу термостабільність (максимальне значення енергії активації) має композиція "кремнійорганічна матриця - каталізатор МСН-7".

Вплив каталізаторів різної будови на термотривкість кремнійорганічних матеріалів ілюструють криві диференційно-термічного аналізу (рис. 3). Встановлено, що композити з каталізаторами АГМ-9, ДЕА та МФСН-Б частково плавляться при нагріванні, ймовірно, внаслідок додаткового зшивання поліорганосилоксанових ланцюгів. Про це свідчить слабкий ендотермічний ефект в межах 100...150 $^\circ C$ (рис. 3).

У наступному температурному діапазоні - 250...300 $^\circ C$ - для композицій з АГМ-9 та ДЕА на ДТА-кривих з'являється екзотермічний пік, що належить до реакції окислення низькомолекулярних складових. Це явище підтверджує одночасне зростання швидкості втрати маси структурованого АГМ-9 та ДЕА кремнійорганічного полімера. Кремнійорганічна матриця в даній області стабільна. Для всіх композитів при температурах понад 375 $^\circ C$ властиві значні екзотермічні ефекти, а також наростання швидкості втрати маси. Проте при наявності в складі кремнійорганічних матеріалів

силазанових твердників екзотермічні піки зсуваються на 50...100 °С у високотемпературну область.

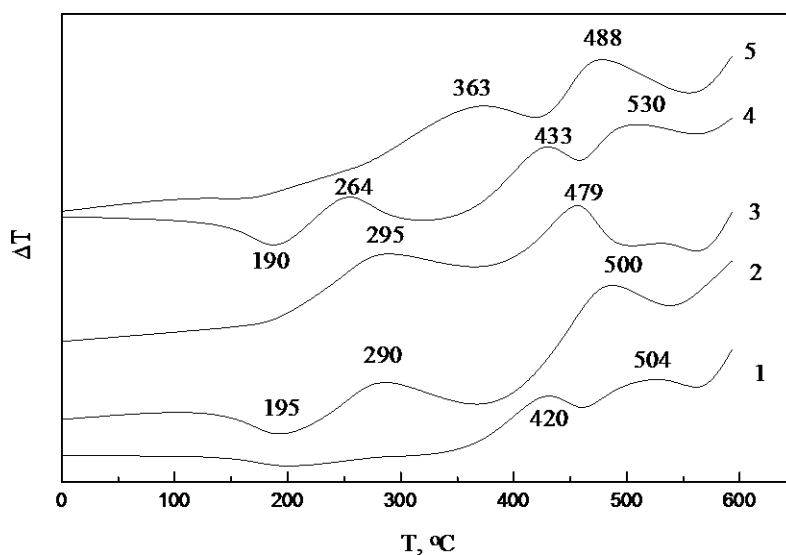


Рис. 3. Експериментальні криві термічних ефектів ΔT при нагріванні кремнійорганічних плівок: 1 - без затверджувача; 2 - АГМ-9; 3 - КТ-30; 4 - ДЕА; 5 - ПБТ.

Стосовно композитів з КТ-30 та ПБТ широкий екзотермічний пік у діапазоні 250...370 °С належить до реакцій додаткового зшивання, спричиненого високотемпературною взаємодією функційних груп поліметилвінілсилазану або полібутилтитанату з залишковими силанольними групами полісілоксану. Експериментально встановлено, що швидкість втрати маси при цьому не зростає, що є непрямым підтвердженням саме такого механізму термічних перетворень.

Таким чином, ми вважаємо:

- поліметилфенілсілоксани, зокрема лак КО-921, є перспективною основою для створення термотривких композиційних матеріалів;
- модифікація кремнійорганічного лаку КО-921 епоксидними і фурановими олігомерами при незначному зниженні термотривкості композитів підвищує адгезію (модифікація ЕД-20) і хімічну тривкість (ДФА). Це дозволяє отримувати композити з комплексом цінних параметрів та достатньо високим рівнем термотривкості;
- силазанові твердники КТ-30 та МСН-7 забезпечують ефективне структурування кремнійорганічної матриці при 20 ± 5 °С, підвищуючи її термотривкість на 50...100 °С.

The influence of the epoxy and furan modifiers, amine and silazane catalists on the structurization and hite resistance of composite based on organosilicon varnish KO-921 has been studied. The parameters of the thermal destruction of the modifier matherials have been determined.

Література

1. Середницький Я.А. Сучасна протикорозійна ізоляція в трубопровідному транспорті.- Львів: ПТВФ“Афіша”, 1999.- 239 с.
2. Круглицкий Н.Н., Круглицкая В.Я. Структурообразование в органических и кремнийорганических средах.- К.: Наук. думка, 1981.- 316 с.
3. Соболевский М.В., Музовская С.А., Помелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. - М: Химия, 1975.- 296 с.

МЕХАНІКА ТА МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

4. Полифункциональные элементоорганические покрытия / Под общ. ред. Пащенко А.А.- К.: Вища шк., 1987.- 198 с.
5. Харитонов Н.П., Шентенкова И.А. Термостойкие органосиликатные герметизирующие материалы.-Л.: Наука, 1977.- 183 с.
6. Lansley Stanley B. Silicone protective coatings withstand high surface temperature of heat processing equipment // Ind. Heat.- 1991.- 58.- № 12.- P. 48-49.
7. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров.- М.: Наука, 1970.-419 с.
8. Пащенко А.А., Свицерский В.А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии.- К.:Техніка, 1988.- 136 с.
9. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров.- М.:Химия, 1973.- 345 с.
10. Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В.Ф.Куренкова.- М.: Химия, 1990.- 304 с.
11. Гулай О.І., Середницький Я.А. Композиційні матеріали на основі поліметилфенілсилоксанового лаку КО-921 // Сб. трудов Международной научно-технической конференции "Композиционные материалы".- Киев, 1998.- С. 64-65.
12. Ляпишев В.М., Сорокин М.Ф., Иванов С.А. и др. Влияние природы отвердителя на термодеструкцию эпоксикремнийорганических композиций // Лакокрасочные материалы и их прим.- 1983.- № 4.- С. 10- 12.
13. Властивості кремнійорганічно-фуранових композиційних матеріалів / Гулай О.І., Целюх О.І., Ніронович І.О., Середницький Я.А. // Фіз.-хім. механіка матеріалів.- 1995. - № 4. - С. 98-102.
14. Вплив затверджувачів на термічну стабільність кремнійорганічних лакових покриттів / Зінь І.М., Червінська Н.Р., Коцюк Д.А., Гулай О.І. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 1995 . - №1 . - С.136-139.
15. Гулай І.О., Середницький Я.А. Вплив силанових каталізаторів на властивості кремнійорганічних лакових покриттів // Фіз.-хім. механіка матеріалів.- 1999.- № 1.- С. 103-106.

Одержано 31.01.2001 р.