Влияние введения органических растворителей разной природы на время гелеобразования связующего на основе метилфенильного кремнийорганического олигомера при отверждении

Influence of introducing organic solvents of different nature on the gelation time of a binder based on methylphenyl organosilicon oligomer during curing

Н.В. АПЕКСИМОВ¹, А.А. САЛЬНИКОВ²

N.V. APEKSIMOV¹, A.A. SAL'NIKOV²

¹ МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

² ООО «Суперпласт», г. Клин, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov)

² Superplast LTD, Klin, Russia

heknegative@mail.ru

Рассматривается влияние типа органического растворителя, показателя кислотности и содержания на время гелеобразования при поликонденсации метилфенильного кремнийорганического олигомера марки МФ-12 для изготовления термостойких электроизоляционных материалов. Обоснован выбор типа растворителя, обеспечивающего наилучшие вязкостные характеристики при пропитке и наибольшую стабильность свойств связующего, предназначенного для применения в сочетании с селективными латентными катализаторами поликонденсации, которые исключают эффекты нежелательных процессов при получении и хранении предварительно пропитанных материалов.

Ключевые слова: кремнийорганическое связующее, растворитель, препрег, время гелеобразования, структура полимера

The influence of the type of organic solvent, the acidity index, and the content of MF-12 methylphenyl organosilicon oligomer on the gelation time during polycondensation for the manufacture of heat-resistant electrical insulating materials is considered. The choice of the type of solvent that provides the best viscosity characteristics during impregnation and the greatest stability of the properties of the binder intended for use in combination with selective latent polycondensation catalysts, which exclude the effects of undesirable processes in the production and storage of pre-impregnated materials, has been justified.

Keywords: organosilicon binder, solvent, prepreg, gelation time, polymer structure

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-31-34

В настоящее время быстрое развитие техники и технологии ставит новые актуальные задачи для полимерного материаловедения по созданию термостойких электроизоляционных материалов, способных функционировать в экстремальных тепловых условиях, например, в условиях пожара. Такие полимерные материалы могут быть использованы в электрической изоляции двигателей, генераторов и сопутствующих электрических аппаратов, устойчивых к воздействию высоких температур.

Наиболее популярными типами кремнийорганических полимеров для получения полимерных композиционных материалов (ПКМ) являются полиметилсилоксаны и полиметилфенилсилоксаны [1]. На основе растворов кремнийорганических полимеров в органических сольвентах с введением целевых добавок получают широкий ряд ПКМ, применяющихся в различных областях наукоемкого машиностроения.

Однако следует отметить, что высокая чувствительность кремнийорганических связующих к химической природе среды, в которой проводится их растворение и последующая поликонденсация, отличает их от большинства других типов полимеров, например, эпоксидных, фенольных. В связи с этим исследование влияния органических растворителей на процессы, происходящие при переработке композиционных материалов на основе кремнийорганических полимеров, является важной технологической задачей.

Проведение подобных исследований позволит улучшить технологию пропитки армирующих наполнителей кремнийорганическими связующими и получить изделия с повышенным уровнем как электрофизических, так и физико-механических характеристик.

Целью данной работы является исследование влияния органических растворителей различной природы на время гелеобразования кремнийорганического олигомера марки МФ-12.

В качестве объекта исследований выбран кремнийорганический олигомер (КОО) марки МФ-12 (ООО «Суперпласт», Россия, ТУ 2228-028-17411121-2017), который представляет собой продукт конденсации силанолов, получаемых гидролизом из фенилсилантриола и метилсилантриола в среде, нормированной по показателю pH неводной среды. Механизм структурирования внутренней сетки полимера – конденсационный по гидроксильным и остаточным алкоксильным группам с выделением реакционной воды, а также с частичным участием остатков бутоксиловых групп с выделением воды и реакционного бутанола. Массовая доля гидроксильных групп – 9% (теор.), средняя ММ = 1000–1200 а.е.м. В отсутствие катализатора сшивка и рост её плотности происходит до температуры 300°C и выше. Смола в основном используется для получения предварительно пропитанных материалов (препрегов, прессматериалов).

Использованный в качестве объекта исследования кремнийорганический олигомер марки МФ-12 был синтезирован по технологии, разработанной в ООО «Суперпласт».

На рис. 1 представлены химические реакции, происходящие во время процесса синтеза метилфенильного кремнийорганического полимера.

Полученная технология позволяет получать КОО с устойчивыми показателями, кроме того, технология может быть адаптирована для работы с алкоксисиланами в качестве сырья вместо хлорсиланов.

Рис. 1. Обобщенная схема химических реакций при синтезе кремнийорганического олигомера марки МФ-12.

Известно, что КОО полимеризуется по механизму поликонденсации.

На рис. 2 показана структура получаемого после отверждения кремнийорганического полимера марки МФ-12, активные атомы водорода, участвующие в основном процессе поликонденсации, показаны выделены цветом.

где R = (–C₆H₅), (–CH₃), (–O–C₄H₉).

Рис. 2. Структура кремнийорганического полимера марки МФ-12.

Химический механизм процесса его поликонденсации (в порядке повышения температурного интервала протекания реакции) состоит из следующих стадий [2]:

1. Дегидратационная поликонденсация $\text{R--OH} + \text{R--OH} = \text{R--O--R} + \text{H}_2\text{O}$ (1);
2. Поликонденсация алкоксигрупп $\text{R--O--C}_4\text{H}_9 + \text{R--OH} = \text{R--O--R} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (2);
3. $\text{R--OH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \rightleftharpoons \text{R--O--C}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$ (3).

Следует отметить, что на второй стадии возможно протекание различных побочных реакций переэтерификации и гидролиза выделяющимися продуктами реакции *in situ*, что может оказывать влияние на процесс полимеризации [2] и, соответственно, на время гелеобразования связующего на его основе.

Так как пропитка препрегов ведется в основном при повышенных температурах, это может иметь важное значение при проектировании технологии инфузии данными связующими.

Современные кремнийорганические связующие, используемые для получения предварительно пропитанных композиционных материалов (препрегов, прессматериалов), применяемых в электротехнике, должны обладать следующим комплексом технологических свойств:

- технологичностью получения, стабильностью показателей и длительным временем хранения;
- вязкостью менее 1 Па·с и высокой смачивающей способностью по отношению к поверхности наполнителя;

Таблица 1. Время гелеобразования связующих на основе КОО марки МФ-12 и различных растворителей.

Растворитель	ε вещества при 25°C	pKa вещества в воде 25°C	Время гелеобразования, τ _г с		
			150°C	180°C	200°C
Без растворителя (исходная смола)	–	15,3	31020,0	17433,3	8460,0
Протонные растворители					
Метанол ХЧ ГОСТ 6995-77	32,6	15,5	405,0	262,3	171,3
Спирт этиловый абсолютный ТУ 9182-116-11726438-2003	24,3	15,9	402,3	285,3	192,7
Спирт этиловый гидролизный ГОСТ Р 55878-2013 (массовая доля влаги по К.Фишеру 3,1%)	26,0	16,1	77,7	25,0	17,7
Бутанол ЧДА ГОСТ 6006-78	17,8	17	424,3	310,7	174,0
Апротонные растворители					
Ацетон ЧДА ГОСТ 2603-79	20,7	20	32333,3	12300,0	4773,3
Толуол ЧДА ГОСТ 5789-78	2,3	41	35000,0	16133,3	7233,3
Толуол нефтяной (технический) ГОСТ 14710-78	2,3	41	35166,7	16000,0	7300,0

- составом, позволяющим минимизировать энергозатраты при удалении растворителей и/или разбавителей без снижения эксплуатационных свойств получаемого ПКМ;

- сочетанием длительной жизнеспособности предварительно пропитанного материала с контролируемым временем его отверждения.

Для ряда традиционных связующих на основе кремнийорганических полимеров (лаки КО-3, КО-39, К-42 и др., связующие К-9ФА, К-9ХК) в качестве растворителей применяются спирты (чаще всего этиловый), простые эфиры спиртов, кетоны, ароматические углеводороды. Однако, как известно из проводившихся ранее исследований [1–5], практически все типы растворителей являются для кремнийорганических олигомеров активной средой, оказывающей сильное каталитическое влияние на кинетику отверждения.

С другой стороны, современные технологии предполагают сочетание высокой скорости проведения процесса пропитки с интенсивной сушкой получаемого препрега, в том числе с применением жестких температурных режимов, близких к температурам поликонденсации КОО (более 120°C).

Для обеспечения необходимой скорости реакции поликонденсации при переработке материалов широкое распространение получили различные катализаторы, например, элементоорганических внутрикомплексных соединений переходных металлов [6].

При проведении пропитки волокнистых наполнителей время гелеобразования связующего должно быть достаточным для реализации равномерного заполнения межволоконного пространства, в данном случае применение растворителей, имеющих каталитический эффект, нежелательно вследствие ускорения реакции поликонденсации и, соответственно, получения дефектного изделия.

Для определения качественного влияния природы растворителя с различным показателем логарифма константы диссоциации кислоты (pKa), являющейся показателем наличия гидроксония в среде, на времена гелеобразования (τ_г) были использованы 50 об.% растворы КОО марки МФ-12 на их основе, представляющие собой низковязкие жидкости, используемые в качестве теплостойких и электроизоляционных пропиточных компаундов и лаков в промышленности.

Результаты измерений, представленные в таблице 1, получены методом полимеризационной плитки при различных температурах переработки КОО, рекомендуемых производителем в зависимости от технологии производства изделия на его основе. Испытания проводились в изотермическом шкафу при непрерывном быстром перемешивании для удаления летучих веществ без вакуумирования.

Предполагаемые химические механизмы процессов катализа в среде с различными растворителями представлены на рисунках 3 и 4 [3, 4].

Рис. 3. Формирование гидроксония в среде протонного растворителя.

Рис. 4. Формирование гидроксид-иона в среде апротонного растворителя (кетон).

При использовании протонных растворителей происходит формирование комплексного иона гидроксония за счет полярных связей (рис. 3, 4), что приводит к усилению сольватации продуктов в переходной стадии и, соответственно, к снижению энергии активации химической реакции. Результатом подобного воздействия является резкое уменьшение времени гелеобразования. Наличие следов воды также ускоряет данный процесс, что подтверждается данными, представленными в таблице 1 для гидролизного и абсолютизированного этилового спирта.

В случае апротонных растворителей влияние образования гидроксид-ионов на сольватацию веществ в промежуточной стадии менее существенно, что выражается в меньшей каталитической способности подобных растворителей.

На основании данных, представленных в таблице 1, была построена зависимость времени гелеобразования (τ_r) связующего на основе КОО марки МФ-12 от показателя кислотности протонных (а) и апротонных (б) растворителей, представленная на рис. 5.

Рис. 5. Зависимость времени гелеобразования связующего на основе КОО марки МФ-12 от показателя кислотности протонных (а) и апротонных (б) растворителей при 150 (1), 180 (2) и 200°C (3).

Зависимости, изображенные на рис. 5, четко иллюстрируют отличие в каталитической активности протонных (а) и апротонных (б) растворителей, что приводит к значительной разнице во временах гелеобразования. Введение протонных растворителей при любой температуре отверждения приводит к резкому снижению времени гелеобразования, причем минимум данной зависимости наблюдается для pK_a , равного 16,0, отвечающего гидролизному этиловому спирту, изначально содержащему 3,1 об.% воды. При 200°C оно составляет 17,7 секунд.

Кривые, изображенные на рисунке 5б, симбатны относительно друг друга, это является показателем того, что в случае апротонных растворителей их природа и pK_a не оказывают сильного воздействия на τ_r , основное влияние в данном случае будет иметь температура отверждения. Так, при повышении температуры отверждения от 150 до 180°C время гелеобразования уменьшается ~ в 2,6 раз, а при увеличении от 150 до 200°C ~ в 6,7 раз.

Следует отметить, что при использовании протонных растворителей образуемые в процессе комплексы обеспечивают каталитический эффект даже при практически полном испарении.

Эффективность пропитки данными связующими напрямую будет зависеть от вязкости связующего и, следовательно, содержания в нем растворителя и температуры.

Для того, чтобы оценить влияние содержания разбавителей и вязкости связующего на время гелеобразования, были выбраны два вещества разного типа: протонный бутанол и апротонный толуол, как имеющие близкие температуры кипения и позволяющие вести импрегнирование межволоконного пространства при температурах до 110°C.

На рис. 6 представлены зависимости τ_r от содержания протонного растворителя – бутанола и апротонного растворителя – толуола в связующем на основе КОО марки МФ-12 при температуре 150°C.

Рис. 6. Зависимость времени гелеобразования связующего на основе КОО марки МФ-12 от содержания апротонного (1) и протонного (2) растворителей при 150°C.

На зависимостях, представленных на рис. 6, четко видно, что уже малые добавки протонного растворителя приводят к резкому снижению времени гелеобразования, причем до содержания в 5 об.% наблюдается резкое падение ~ в 6 раз, а затем кривая практически выравнивается. Применение апротонных растворителей практически не влияет на время гелеобразования.

Для того, чтобы оценить возможность качественной пропитки связующими на основе КОО марки МФ-12 и апротонного, и протонного растворителей, была построена зависимость времени гелеобразования при 150°C от вязкости связующего, полученного методом ротационной вискозиметрии, при температуре пропитки 100°C, представленная на рис. 7.

Рис. 7. Зависимость времени гелеобразования связующего на основе КОО марки МФ-12 апротонного (1) и протонного (2) растворителей от вязкости при пропитке.

Из представленных данных можно заключить, что к пропиточным композициям могут относиться связующие с содержанием 50 об.% и выше толуола ($\eta = 0,91$ Па·с) и, условно, бутанола ($\eta = 1,3$ Па·с). Использование в качестве разбавителя толуола будет предпочтительнее из-за большей стабильности его свойств и лучшей разбавляющей способности.

Таким образом, для решения задач селективного катализа с целью ускорения процессов переработки кремнийорганического олигомера метилфенильного типа марки МФ-12 можно рекомендовать применение протонных ароматических углеводородов в качестве растворителей.

В случае, когда необходимо получить стабильные при хранении и отверждении связующие с наибольшими временами гелеобразования, следует использовать апротонные (толуол) растворители, имеющие наименее выраженную активность по отношению к поликонденсации.

Литература

1. Истратов В.В., Андреева Е.В., Гомзяк В.И., Васнев В.А./ Силатрансодержащие полиметакрилаты // Тонкие химические технологии, том 14, №1, с. 82–89.
2. Grubb W.T. /A rate study of the silanol condensation at 25°C in alcoholic solvents. //Journal of the American Chemical Society, p.76, 1954.
3. Issa A.A., Luyt A.S. /Kinetics of alkoxysilanes and organoalkoxysilanes polymerization: a review //Polymers 2019, 11(3), 537; <https://doi.org/10.3390/polym11030537>.
4. Arkles B., Steinmetz J.R., Zazyczny J., Mehta P. / Factors contributing to the stability of alkoxysilanes in aqueous solution // Silanes and other coupling agents, pp.91–104. 1992.
5. C.J. Brinker. /Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure // Journal of non-crystalline solid, s pp.31–50. 1998.
6. Патент РФ № RU 2 038 359 C1, 09.04.1992. Способ отверждения термореактивных полиорганосилоксановых смол// Патент России № RU 2 038 359 C1. 1992. / Фомина Н.И., Астахов П.А., Завин Б.Г., Блюменфельд А.Б. [и др.].