

УДК 547.1'128+546.831.4+546.284-31

Термические превращения полидиметилсилоксана, наполненного исходным и цирконийсодержащим кремнеземами

И.Я. Сулим, Н.В. Борисенко, Б.Б. Паляница, Т.В. Кулик

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

Методами термогравиметрии (ТГ), дифференциального термического анализа (ДТА) и термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПД МС) исследованы особенности высокотемпературных превращений полидиметилсилоксана (ПДМС), наполненного SiO_2 и $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, а также влияние морфологии SiO_2 (пирогенный кремнезем, силикагель) на эти преобразования. При нагревании нанокомпозитов на воздухе происходят два конкурирующих процесса: окисление и деполимеризация полимера, вклад которых зависит от количества полимера и морфологии SiO_2 . Присутствие наночастиц ZrO_2 на кремнеземной поверхности способствует процессу деполимеризации ПДМС. Установлено, что метан и гексаметилциклотрисилоксан (ГМЦТС) являются основными летучими продуктами термостимулированных поверхностных химических реакций в вакууме. Диоксид циркония приводит к уменьшению начальной температуры деструкции связи Si-C в вакууме и выделению метана в двух температурных интервалах с максимумами 280 – 320 и 620–710 °С.

Ключевые слова: полидиметилсилоксан, диоксид кремния, диоксид циркония, термодеструкция, деполимеризация.

Введение.

Диоксид кремния и его модифицированные формы широко применяются в качестве специфических наполнителей и усиливающих агентов для пластиков и резин [1–5]. Особый интерес представляют нанокомпозиты на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) и высокодисперсных кремнезёмов. Такие материалы промышленно производятся в виде кремнийорганических смазок, вазелинов, паст и антиадгезионных эмульсий, от которых требуется работа при экстремальных температурах (от -60 до +200 °С) в условиях высокой влажности и промышленных загрязнений. Они придают гидрофобные и диэлектрические характеристики поверхностям различных электротехнических изделий (печатных плат, высоковольтных керамических или стеклянных изоляторов), предотвращают смачиваемость изделий из ситаллов.

Поскольку использование таких композитов часто связано с высокими температурами, то исследование термостойкости кремнийорганической составляющей и определение продуктов ее термодеструкции представляют научный и практический интерес. Так, в работах [6–9] приведены результаты термолиза органо-силоксановых структур на поверхности кремнезёма. Также было определено, что силанольные группы на поверхности SiO_2 являются дополнительными центрами

деполимеризации полиорганосилоксановых каучуков [10]. Нанесенные на поверхность пирогенного кремнезёма металлооксидные наноструктуры образуют дополнительные поверхностно-активные центры, которые обычно снижают термостойкость ПДМС.

Работы [11, 12], выполненные нами ранее, посвящены изучению процессов деструкции адсорбированного на поверхности пирогенного и цирконийсодержащего кремнезёмов ПДМС, а также изучению гидрофильно-гидрофобных свойств таких нанокомпозитов. Однако, сравнительные исследования влияния количества ПДМС, а также различных исходных и модифицированных диоксидом циркония кремнеземных наполнителей на термодеструкцию полиорганосилоксанов немногочисленны и отрывочны. Цель данной работы – исследование термо-стимулированных реакций разложения ПДМС, наполненного SiO_2 (пирогенный кремнезем, силикагель) и $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ в воздушной среде и в вакууме.

Материалы и методы.

Объектами исследований служили линейный ПДМС с концевыми метильными группами (молекулярный вес 7960, степень полимеризации 105) ПМС-1000 (“Кремнийполимер”, г. Запорожье, Украина) наполненный пирогенными кремнеземами марок А-380 (КОЭЗ ИХП им. А.А. Чуйко НАН Украины), ОХ-50

Таблица. Характеристики нанокompозитов ПДМС–наполнитель

Образец	Состав	C_{ZrO_2} , % мас.	S , м ² /г	$C_{ПДМС}$, % мас.	Δm , % мас.	$X_{ДЕП}$, %
A/П40	A-380/ПДМС	0	11	40	16,7	28
AZ1/П40	ZrO ₂ /A-380/ПДМС	5,9	7	40	24,3	52
AZ4/П40	ZrO ₂ /A-380/ПДМС	15,5	7	40	24,9	53
OX/П40	OX-50/ПДМС	0	61	40	12,9	16
OXZ1/П40	ZrO ₂ /OX-50/ ПДМС	2,6	52	40	19,3	36
OXZ4/П40	ZrO ₂ /OX-50/ПДМС	8,4	40	40	20,2	39
Si/П40	Si-60/ПДМС	0	8	40	24,0	51
SiZ1/П40	ZrO ₂ /Si-60/ПДМС	5,6	20	40	17,0	29
SiZ4/П40	ZrO ₂ /Si-60/ПДМС	16,0	2	40	19,8	38
A/П80	A-380/ПДМС	0	–	80	47,7	50
AZ1/П80	ZrO ₂ /A-380/ПДМС	5,9	–	80	56,0	63
AZ4/П80	ZrO ₂ /A-380/ПДМС	15,5	–	80	56,4	64
OX/П80	OX-50/ПДМС	0	–	80	63,3	74
OXZ1/П80	ZrO ₂ /OX-50/ПДМС	2,6	–	80	44,8	46
OXZ4/П80	ZrO ₂ /OX-50/ПДМС	8,4	–	80	61,0	71
Si/П80	Si-60/ПДМС	0	–	80	57,1	65
SiZ1/П80	ZrO ₂ /Si-60/ПДМС	5,6	–	80	51,0	55
SiZ4/П80	ZrO ₂ /Si-60/ПДМС	16,0	–	80	57,6	65

(Evonik), мезопористым силикагелем Si-60 (Merck) с величинами удельной поверхности 342, 54 и 384 м²/г соответственно, а также цирконийсодержащими кремнеземами (ZrO₂/SiO₂), полученными методом молекулярного наслаивания диоксида циркония на поверхность вышеуказанных матриц диоксида кремния [13, 14]. Наполнитель и раствор ПДМС в гексане смешивали, затем сушили при температуре 80 °С до полного удаления растворителя, как описано в работе [7]. В результате были получены порошки и пасты, содержащие 40 и 80 % мас. (далее %) полимера ($C_{ПДМС}$) соответственно. Физико-химические характеристики образцов приведены в таблице.

Содержание диоксида циркония (C_{ZrO_2}) в ZrO₂/SiO₂ определяли по интенсивности окраски фиолетовых комплексов циркония с арсеназо (III) при помощи концентрационного колориметра КФК-2МП [15].

Величину удельной поверхности порошкообразных образцов (S) измеряли стандартным методом низкотемпературной десорбции аргона [16].

Термические исследования на воздухе выполняли в интервале температур 20–1000 °С с помощью Derivatograph Q-1500D фирмы MOM (Венгрия) с компьютерной регистрацией данных. Скорость нагрева образца составляла 10 °С в минуту.

Для исследования термодеструкции образцов в вакууме методом термо-программированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС) использовали монополюсный масс-спектрометр МХ-7304А (Сумы, Украина) с диапазоном масс 1–210.

Результаты исследования и их обсуждение.

Для получения нанокompозитов выбрали пирогенные кремнеземы А-380, ОХ-50 и силикагель Si-60, существенно различающиеся морфологией частиц и

характером пористости – текстурной межчастичной для пирогенных кремнезёмов и внутривчастичной для силикагеля. Согласно литературным данным [17], пирогенный кремнезем А-380 образует достаточно стабильные агрегаты (100–500 нм), состоящие из первичных частиц со средним диаметром $d_{cp} \approx 7$ нм. Поскольку ОХ-50 получают при более высокой температуре, чем А-380, он представляет собой сферические неагрегированные первичные частицы $d_{cp} \approx 40$ нм с широким распределением по размерам в диапазоне 10–100 нм [17]. Силикагель Si-60 состоит из жестко связанных, плотно упакованных сферических частиц $d \approx 4$ нм, которые образуют мезопоры диаметром 3–10 нм [18].

Для получения ZrO₂ в матрице SiO₂ использовали раствор ацетилацетоната циркония [Zr(acac)₄] в ССl₄. Синтез основан на хемосорбции [Zr(acac)₄] с участием силанольных групп поверхности SiO₂ (C_{OH} для А-380 равна 2,5/нм², а для ОХ-50 – 2,2/нм² [17]) и окислении привитых групп с образованием ZrO₂. Процессы хемосорбции и окисления чередовали четыре раза, чтобы нарастить слой диоксида циркония на поверхности кремнезема. В работе использованы цирконийсодержащие кремнеземы, подробно описанные в [14], с минимальной (AZ1, OXZ1, SiZ1) и максимальной (AZ4, OXZ4, SiZ4) концентрацией ZrO₂ для каждой матрицы SiO₂.

По данным рентгеновской дифракции, нанесенный диоксид циркония является аморфным, за исключением образца AZ4, содержащего незначительное количество кристаллической фазы *t*-ZrO₂. Как показано ранее [14], ZrO₂ в матрицах ОХ-50 и А-380 находится в пустотах между сферическими частицами SiO₂. В случае Si-60, частицы ZrO₂ образуются в порах и на внешней поверхности глобул силикагеля. Поскольку наружная

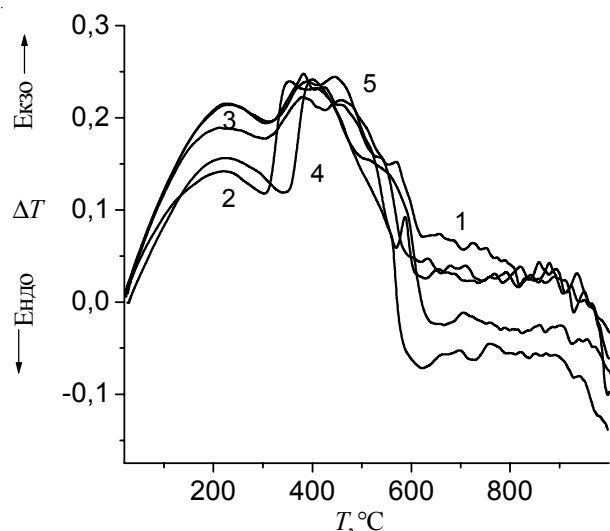
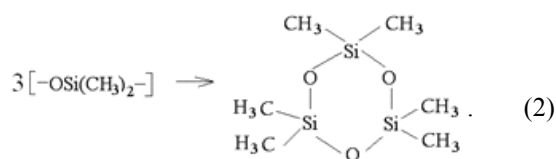
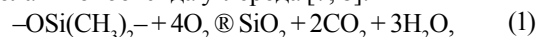


Рис. 1. Кривые ДТА чистого ПДМС (1), наполненного OX-50 (2, 3) и OXZ4 (4, 5). $C_{\text{ПДМС}}$ – 40 (2, 4) и 80 % (3, 5)

поверхность глобул мала, вклад ZrO_2 , сформированный на ней, также незначителен в общем количестве частиц ZrO_2 .

Термодеструкция полиорганосилоксанов, в частности ПДМС, на кремнеземной поверхности детально исследована в работах [5, 7, 8]. Установлено, что термическое разложение адсорбированного полимера на воздухе сопровождается окислением диметилсилильных групп до SiO_2 (1) и деполимеризацией полимера с образованием низкомолекулярных летучих циклических соединений, в основном гексаметилциклотрисилоксана (ГМЦТС) (2) [7, 8]. На различных стадиях термоокисления происходит образование и выделение, помимо основных продуктов диоксида углерода и

воды, также формальдегида, муравьиной кислоты, метанола и монооксида углерода [7, 8].



Результаты термического анализа представлены на рис. 1 и 2. В атмосфере воздуха термическая деструкция исходного и наполненного ПДМС сопровождается экзотермическими эффектами с $T_{\text{max}} \sim 230$ и 400 °C (рис. 1). С увеличением концентрации ПДМС от 40 (рис. 1, кривые 2, 4) до 80 % (кривые 3, 5) происходит расширение пиков экзотермических эффектов для образцов OX-50 и OXZ в интервале $150\text{--}600$ °C с одновременным увеличением их интенсивности. Такие же кривые ДТА (не приведены) наблюдаются для всех остальных образцов. Более информативными оказались кривые ДТГ. Два пика наблюдаются в интервале температур $300\text{--}450$ и $450\text{--}600$ °C на кривых ДТГ для большинства образцов (рис. 2). В первом интервале происходит окисление/деполимеризация линейного ПДМС и образование трехмерного сшитого полимера, а также хемосорбция отдельных звеньев полимера на поверхности кремнезема. Эти полимерные структуры разлагаются при более высоких температурах ($450\text{--}600$ °C).

Для нанокмозитов A-380/ ZrO_2 и Si60/ ZrO_2 наблюдается дополнительный пик максимальной потери веса ($T_2 = 250$ °C, рис. 2a, кривые 3, 7), отвечающий за деполимеризацию ПДМС, катализируемую ZrO_2 . Разложения ПДМС при T_2 не происходит в случае использования

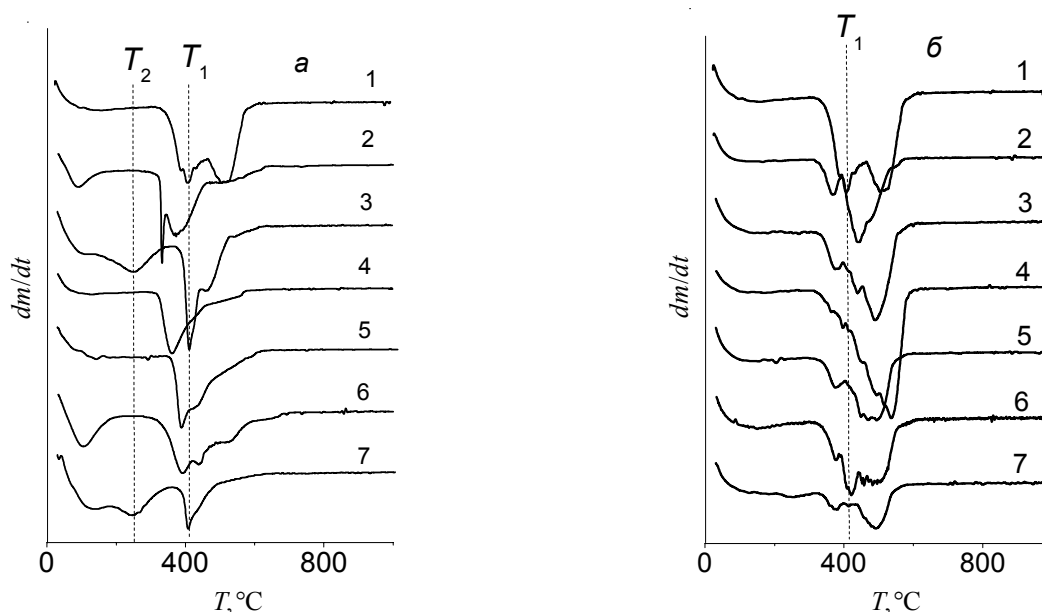


Рис. 2. Кривые ДТГ чистого ПДМС (1), наполненного A-380 (2), OX-50 (4), Si-60 (6) и цирконийсодержащими кремнеземами AZ4 (3), OXZ4 (5), SiZ4 (7). $C_{\text{ПДМС}}$ – 40 (a) и 80 % (б)

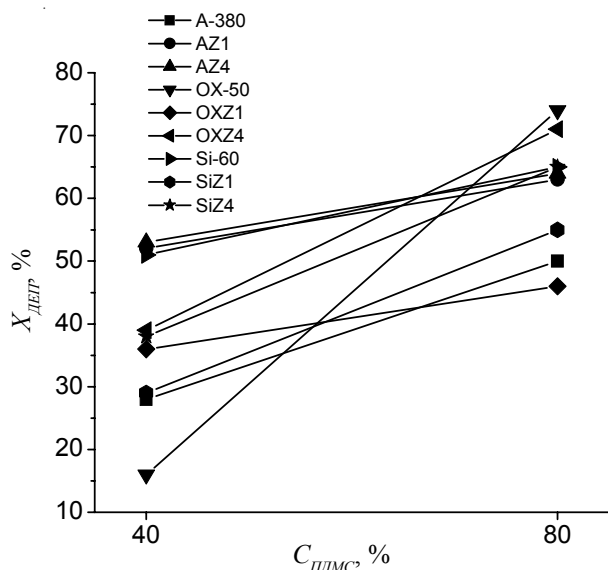


Рис. 3. Степень деполимеризации ПДМС, наполненного SiO₂ и ZrO₂/SiO₂

матрицы OX-50. Это может быть объяснено низкой S и C_{OH} и следовательно, наименьшим содержанием нанесенного ZrO₂.

Как упоминалось выше, разложение ПДМС состоит из двух процессов: окисления (1) и деполимеризации (2). Согласно уравнениям (1, 2), при деполимеризации потеря массы (Δm) ПДМС составляет 100 %, а при окислении – 18,9 %. Суммарная Δm составляет:

$$\Delta m = X_{ДЕП} \cdot 100 + X_{ОКС} \cdot 18,9, \quad (3)$$

где: Δm – потеря массы в %, взятая из термограммы (таблица); $X_{ДЕП}$ – степень деполимеризации (от 0 до 1); $X_{ОКС}$ – степень окисления (от 0 до 1).

С другой стороны:

$$X_{ДЕП} + X_{ОКС} = 1. \quad (4)$$

Решая систему уравнений 3 и 4, получаем:

$$X_{ДЕП} = (\Delta m - 18,9) / (100 - 18,9). \quad (5)$$

Потеря массы для исходного ПДМС-1000 составляет 78 %. Подставляем 78 в уравнение (5) и получаем 0,73 – степень деполимеризации, или 73 % ($X_{ДЕП}$). Следовательно, степень окисления составляет 27 %. Это расчет для чистого полимера. Для полимера, наполненного кремнеземом, необходимо учитывать содержание ПДМС в композите, ($C_{ПДМС}$ %). Тогда уравнение (5) приобретает следующий вид:

$$X_{ДЕП} \% = (\Delta m - C_{ПДМС} \cdot 0,189) \cdot 100 / (C_{ПДМС} \cdot (1 - 0,189)). \quad (6)$$

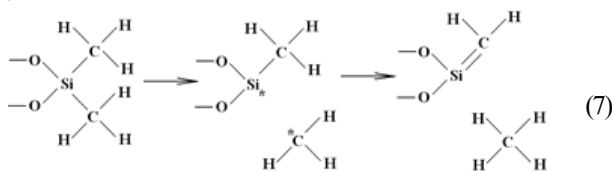
Исходя из значений Δm , полученных из кривых ТГ, была проведена оценка степени превращения ПДМС в SiO₂ или в циклические продукты реакции (рис. 3, таблица).

Окисление полимера доминирует для образцов А/П40 и ОХ/П40. В то время как соотношение окисление / деполимеризация для Si60/П40 близко к 1. Это можно объяснить наличием примесных ионов металлов в Si-60, которые, как известно, способствуют деполимеризации [10]. С увеличением содержания

полимера до 80 %, $X_{ДЕП}$ увеличивается для всех трех матриц кремнезема (рис. 3), возрастает также толщина слоя ПДМС вокруг наночастиц SiO₂. Периферийные полимерные молекулы слабо взаимодействуют с матрицей кремнезема и их свойства близки к таковым массивного ПДМС. Очевидно, $X_{ДЕП}$ может быть мерой силы взаимодействия ПДМС с SiO₂. Следовательно, ПДМС (80 %) слабее всего связан с поверхностью OX-50. В этом случае $X_{ДЕП}$ его такая же, как для ненаполненного ПДМС и равна 74 %.

Присутствие ZrO₂ на кремнеземной поверхности способствует процессу деполимеризации в случае непористых матриц (А-380, OX-50) (рис. 3), тогда как для Si-60 более характерен процесс окисления.

В вакууме или в атмосфере инертного газа термоллиз полисилоксановых цепей сопровождается деполимеризацией с образованием ГМЦТС по схеме (2), а также с разрывом связи Si–C по радикальному механизму с выделением метана:



Результаты измерений ТПДМС показали, что метан (16 m/z) и ГМЦТС (207 m/z) являются основными летучими продуктами термостимулированных поверхностных химических реакций в вакууме в интервале температур 20–750 °С.

Выделение CH₄ (16 m/z) для всех образцов происходит в двух температурных интервалах с максимумами 250–330 и 620–720 °С (рис. 4, а–в). Первый наблюдается только для ZrO₂/SiO₂ и обусловлен взаимодействием полимера с координационно-ненасыщенными атомами циркония в звеньях Si–O–Zr или Zr–O–Zr. Второй температурный интервал с $T_{макс} = 620–720$ °С отвечает за взаимодействие ПДМС с кремнеземной матрицей.

Образование ГМЦТС (207 m/z) наблюдается для всех нанокомпозитов в температурном интервале 200–750 °С (рис. 4, з–е). Из термограмм видно, что в случае использования цирконийсодержащих кремнезёмов ГМЦТС (207 m/z) образуется при более низких температурах ($T_{макс} \sim 420–509$ °С), чем в исходных SiO₂ ($T_{макс} \sim 550$ °С), что свидетельствует об участии в процессе деполимеризации нанесенной цирконийоксидной фазы. Более того, для серии образцов SiZ1/П40 и SiZ4/П40 образование ГМЦТС происходит в двух температурных интервалах с максимумами 173, 197 и 470, 509 °С соответственно (рис. 4е).

ZrO₂ катализирует радикальный разрыв связи Si–C с выделением CH₄ и Si–O с образованием ГМЦТС. Максимумы пиков 16 и 207 m/z всех образцов располагаются в ряду Z1 > Z4 > SiO₂ (рис. 4). Это указывает на

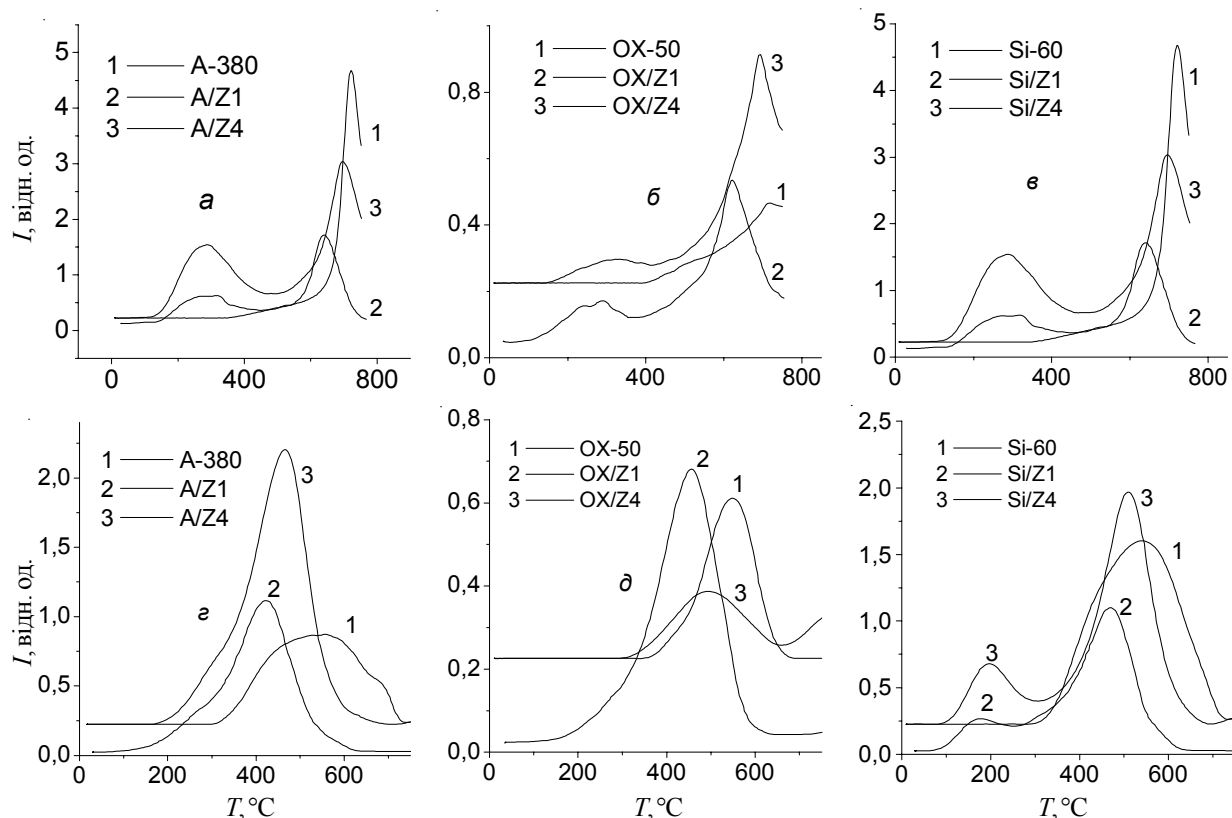


Рис. 4. Масс-спектрометрические термограммы выделения метана (а–в) и гексаметилциклотрисилоксана (г–е) из образцов ПДМС (40 %), наполненных SiO_2 и $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$

то, что образцы Z1 с меньшей C_{ZrO_2} оказались более активными, чем Z4. Это, по-видимому, связано с увеличением размера частиц ZrO_2 , которые образовались в результате 4-х кратного наслаивания ZrO_2 на поверхность кремнезема, а также с увеличением координационного числа поверхностных атомов Zr и уменьшением их доступности для ПДМС в звеньях Si–O–Zr.

Выводы.

Методами термогравиметрии и термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии исследованы особенности высокотемпературных превращений ПДМС, наполненного SiO_2 (пирогенный кремнезем и силикагель) и $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$. При нагревании на

воздухе нанокмпозитов происходит окисление и деполимеризация ПДМС. Присутствие наночастиц ZrO_2 на кремнеземной поверхности способствует процессу деполимеризации ПДМС. Установлено, что метан и ГМЦТС являются основными летучими продуктами термостимулированных поверхностных химических реакций в вакууме. Наличие ZrO_2 приводит к уменьшению начальной температуры деструкции связи Si–C в вакууме и выделению метана в двух температурных интервалах с максимумами 280–320 и 620–710 °C.

Работа выполнена при поддержке Вышеградского Фонда (контракт № 51300077).

Литература

1. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. – Н.: Наука, 1976. – 413 с.
2. Піднебесний А.П., Мельник Л.О., Савельєва Н.В. Силоксанові гуми та їх властивості. – К.: Фітоцентр, 2006. – 320 с.
3. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.Н. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. – Л.: Химия, 1975. – 112 с.
4. Синтетический каучук // Под ред. Гармонова И.В. – Л.: Химия, 1983. – 560 с.
5. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под. ред. Бабаевского П.Г. / Пер. с англ. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
6. Губа Г.Я., Богилло В.И., Терещ М.И., Чуйко А.А. // Укр. хим. журн. – 1994. – 60, № 5-6. – С. 380-385.
7. Богатырев В.М., Борисенко Н.В. // Журн. прикл. химии. – 1999. – 72, № 2. – С. 292-298.
8. Харитонов Н.П., Островский В.В. Термическая и термоокислительная деструкция органосилоксанов. – Л.: Наука, 1982. – 210 с.
9. Лысюк Л.С., Переслыцьких С.Ф., Губа Г.Я., Лутонина Г.Д., Огенко В.М. // Укр. хим. журн. – 1988. – 54, № 4. – С. 368-371.
10. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. –

М: Химия, 1989. – 192 с

11. Сулим И.Я., Борисенко Н.В. // Химия, физика и технология поверхности – 2007. – № 13. – С. 159-166.

12. Gun'ko V.M., Borysenko M.V., Pissis P., Spanoudaki A., Shinyashiki N., Sulim I.Y., Kulik T.V. and Palyanytsya V.B. // Applied Surface Sci. – 2007. – **253**, Iss. 17. – P. 7143-7156.

13. Борисенко Н.В., Сулим И.Я., Борисенко Л.И. // Теорет. и эксперим. химия. – 2008. – **44**, № 3. – С. 191 – 195.

14. Сулим И.Я., Борисенко Н.В., Гунько В.М. // Химия, физика и технология поверхности – 2008. – № 14. – С. 391-397.

15. Марченко З. Фотоэлектрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 501 с. Инструкция № 112-Х. Химико-аналитические методы. Комплексо-метрическое определение двуокиси циркония в циркониевых минералах и концентратах. – М.: ВИМС, 1972. – 7 с.

16. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1973. – 448 с.

17. Technical bulletin pigments. – Frankfurt: Degussa AG, 1997. – № 11.

18. Химия привитых поверхностных соединений / Под. ред. Г.В. Лисичкина. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 592 с.

Поступила в редакцию 20 июня 2014 г.

Термічні перетворення полідиметилсилоксану, наповненого вихідним і цирконійвмісним кремнеземами

І.Я. Сулим, М.В. Борисенко, Б.Б. Паляниця, Т.В. Кулик

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
17, вул. Генерала Наумова, Київ, 03164, Україна

Методами термогравіметрії (ТГ), диференціального термічного аналізу (ДТА) та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) досліджені особливості високотемпературних перетворень полідиметилсилоксану (ПДМС), наповненого SiO_2 і $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, а також вплив морфології SiO_2 (пірогенний кремнезем і силікагель) на ці перетворення. При нагріванні на повітрі нанокмполімерів відбуваються два конкуруючі процеси – окиснення та деполімеризація полімеру, внесок яких залежить від кількості полімеру і морфології SiO_2 . Наявність наночастинок ZrO_2 на кремнеземній поверхні сприяє процесу деполімеризації ПДМС. Встановлено, що метан і гексаметилциклотрисилоксан (ГМЦТС) – основні леткі продукти термостимульованих поверхневих хімічних реакцій у вакуумі. Діоксид цирконію призводить до зменшення початкової температури деструкції зв'язку Si–C у вакуумі та виділення метану в двох температурних інтервалах з максимумами 280–320 і 620–710 °С.

Ключові слова: полідиметилсилоксан, діоксид кремнію, діоксид цирконію, термодеструкція, деполімеризація.

Thermal transformation of polydimethylsiloxane filled with initial and zirconia containing silicas

I. Ya. Sulym, M. V. Borysenko, B. B. Palyanytsya, T. V. Kulyk

Chuiko Institute of Surface Chemistry NAS of Ukraine
17, General Naumov str., Kyiv, 03164, Ukraine

The features of high temperature conversions of polydimethylsiloxane (PDMS) filled with SiO_2 and $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$, as well as the influence of the morphology of SiO_2 (fumed silica, silica gel) on these transformations were studied using thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) and temperature programmed desorption mass spectrometry (TPD MS) methods. It is known that oxidation and depolymerization are two competing processes which occur during thermo oxidative degradation of the polymer in air. Their contribution depends on the polymer content and morphology of SiO_2 . It was found out that the presence of ZrO_2 nanoparticles on a silica surface promotes the process of PDMS depolymerization. It was shown that methane and hexamethylcyclotrisiloxane (HMCTS) are the main volatile products of the surface thermostimulated chemical reactions in vacuum. Zirconium dioxide reduces the initial temperature of degradation of Si–C bonds in vacuum and leads to formation of methane in two temperature intervals with maximums at 280 – 320 and 620 – 710 °C.

Key words: polydimethylsiloxane, silica, zirconia, thermal degradation, depolymerization.