

УДК 541.64:678.019.3

Эффективная энергия активации деструкции эпоксидно-силоксановых композитов, отвержденных ангидридом в присутствии ацетилацетонатов металлов

А.А. Луговая, В.М. Михальчук, К.Г. Кирсанов

Донецкий национальный университет
24, ул. Университетская, Донецк, 83001, Украина

По данным дериватографии методами Киссинджера и интегральным изоконверсионным определена эффективная энергия активации деструкции эпоксидных полимеров и эпоксидно-силоксановых композитов, отвержденных ангидридом в присутствии ацетилацетонатов металлов. Установлено, что введение силоксанового наполнителя в состав большинства исследуемых полимеров не влияет на величину эффективной энергии активации деструкции либо повышает ее. Полимеры и композиты, полученные с использованием ацетилацетоната хрома, наиболее устойчивы к термодеструкции на воздухе.

Ключевые слова: эпоксидно-силоксановые композиты, ангидридное отверждение, ацетилацетонаты металлов, энергия активации деструкции, изоконверсионный метод.

Введение.

Благодаря комплексу высоких эксплуатационных характеристик широко используются полимерные материалы на основе эпоксидных олигомеров и ангидридов дикарбоновых кислот. Некаталитическое отверждение таких систем проводят при повышенных температурах в течение 15–30 ч. [1]. Для снижения температуры и уменьшения времени отверждения используют ускорители, в частности, ацетилацетонаты переходных металлов [2]. Они обеспечивают быстрый переход полимерной композиции в стеклообразное состояние при температурах 160–180 °С. При комнатной температуре системы могут оставаться в жидком состоянии до двух лет в зависимости от центрального атома металлохелата. В работах [3, 4] показана принципиальная возможность использования ацетилацетонатов металлов для ускорения реакции эпоксидной смолы с ангидридом при получении эпоксидно-силоксановых композитов золь-гель методом. Ацетилацетонаты увеличивают скорость и уменьшают эффективную энергию активации отверждения [5] и при этом не влияют на агрегативную устойчивость золя полисилоксановых частиц, формирующихся в системе *in situ*. Однако, соединения переходных металлов, в том числе ацетилацетонаты или их производные, могут существенно изменять устойчивость эпоксидных полимеров к термической и термоокислительной деструкции [6, 7].

Ускоренные изотермические методы (окисление молекулярным кислородом и термоокислительное старение) позволяют сравнивать устойчивость

полимерных материалов к окислительной деструкции при определенной температуре и в первом приближении переносить полученные закономерности на реальные условия, в которых полимеры эксплуатируются. Использование неизотермических методов анализа, таких как термогравиметрия или дериватография, позволяет непрерывно фиксировать деструктивные процессы в широком диапазоне температур, определять температурные показатели термостабильности, а привлечение математического аппарата неизотермической кинетики дает возможность рассчитывать активационные параметры деструкции полимеров и композитов. Поэтому целью данной работы является определение эффективной энергии активации деструкции эпоксидных полимеров и эпоксидно-силоксановых композитов, полученных ангидридным отверждением в присутствии ацетилацетонатов металлов, с помощью наиболее широко используемых методов неизотермической кинетики – Киссинджера и интегрального изоконверсионного метода.

Экспериментальная часть.

Эпоксидно-силоксановые композиты получали на основе двух эпоксидных смол. Одни на основе триэпоксида 1,1-диметил-3-циклогексена (УП-650Т; Э.Ч. = 36,0 %) и *изо*-метилтетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА; К.Ч. = 670 мг КОН на грамм). Другие на основе диглицидилового эфира дициклогексилпропана (EPONEX 1510; Э.Ч. = 24,43 %) и ИМТГФА. Катализаторы отверждения – ацетилацетонаты Fe(III),

Таблица 1. Значения эффективной энергии активации деструкции полимеров и композитов, определенные методом Киссинджера

Ускоритель	$E, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$			
	Системы на основе EPONEX 1510		Системы на основе УП-650Т	
	Полимеры	Композиты	Полимеры	Композиты
без ускорителя	220	190	360	360
Cr(acac) ₃	225	250	400	450
Fe(acac) ₃	190	190	300	300
Co(acac) ₃	180	205	260	290
Ni(acac) ₂	170	180	200	200

Co(III), Ni(II) и Cr(III) в количестве 0,75 % относительно массы эпоксидной смолы. Наполнитель формировали *in situ* золь-гель методом. Золь силиконовых частиц в среде эпоксидной смолы получали совместным гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС; $\rho = 0,93 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; $n_D^{20} = 1,383$) и 3-глицидоксипропилтриэтоксисилана (ЭС-1; $\rho = 1,00 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; $n_D^{20} = 1,425$; Э.Ч. = 14,47 %) согласно методике, описанной в [8]. Содержание этоксисиланов в системе 10 % мас. относительно общей массы смолы и ангидрида, в пересчете на SiO₂ – 3 % мас. Отверждение проводили между обработанными антиадгезивом стеклянными пластинами, задавая толщину образцов полиамидной леской диаметром 200 мкм, при ступенчатом режиме нагревания: 4 ч при температуре 160 °С + 6 ч при температуре 180 °С для полимеров на основе УП-650Т; 2 ч при температуре 160 °С + 2 ч при температуре 180 °С при использовании EPONEX 1510.

Дериватографические исследования проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulik–Paulik–Erdey в неізотермическом режиме в интервале температур 20–1000 °С в алундовых тиглях без крышки в атмосфере воздуха. Образец сравнения – оксид алюминия. Скорость нагрева 5, 10 и 20 °С·мин⁻¹ (в соответствии с рекомендациями [9]). Масса полимерных образцов 200 мг.

Обсуждение результатов.

Введение соединений металлов в состав сетчатых эпоксидных полимеров влияет не только на процесс полимеризации, но и на эксплуатационные свойства полученных материалов, в том числе на скорость разрушения в окислительной среде, особенно под воздействием высоких температур [10].

Эпоксидные полимеры и композиты, идентичные описанным, были исследованы в работах [4, 11] на предмет определения их устойчивости к термической и термоокислительной деструкции с использованием газоволюмометрического метода, изотермического старения и дериватографии. По данным последнего метода определены температурные показатели термостабильности. Однако возможности дериватографического анализа этим не ограничиваются. Использование «нескольких неізотермических нагревов» (multiple nonisothermal runs) позволяет определить

эффективную энергию активации деструкции средстами неізотермической кинетики.

Определение эффективной энергии активации деструкции методом Киссинджера.

Наиболее простым и экспрессным методом определения энергии активации деструкции является метод Киссинджера [12], основанный на том, что температура (T_{max}), соответствующая положению максимума на дифференциальной кривой потери массы (DTG), зависит от скорости нагрева (V) (рис. 1а). За-

висимость приводится в координатах $\ln\left(\frac{V}{T_{\text{max}}^2}\right)$ от об-

ратной T_{max} (рис. 1б). Это позволяет определить эффективную энергию активации деструкции (E) по уравнению:

$$E = -R \frac{d \ln\left(\frac{V}{T_{\text{max}}^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_{\text{max}}}\right)}. \quad (1)$$

В табл. 1 приведены значения E полимеров и композитов, определенные методом Киссинджера. Исходя из полученных величин E , можно сделать вывод, что системы на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 легче подвергаются термоокислительному разрушению, чем полимеры и композиты на основе УП-650Т. Эффективная энергия активации деструкции большинства исследованных композитов равна или несколько выше таковой соответствующих полимеров. Независимо от используемой эпоксидной смолы, наименее стойкими к деструкции оказались полимеры и композиты, отвержденные в присутствии Ni(acac)₂. Устойчивы к деградации в окислительной среде полимеры, полученные с использованием Cr(acac)₃ – E выше других на 35–55 кДж·моль⁻¹ и на 100–200 кДж·моль⁻¹ для систем на основе EPONEX 1510 и УП-650Т соответственно. Введение в состав таких полимеров силиконового наполнителя еще на 25–50 кДж·моль⁻¹ увеличивает величину E .

Несмотря на удобство и экспрессность, метод Киссинджера не может быть единственным инструментом при исследовании термоокислительной деструкции

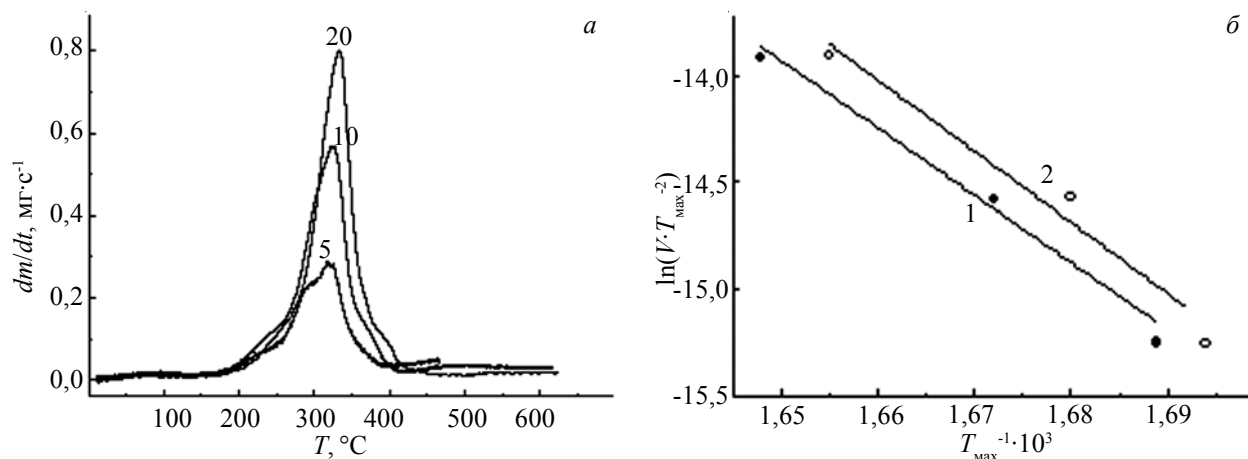


Рис. 1. Кривые DTG полимера на основе УП–650Т, ускоритель $Co(acac)_3$ (а) при скорости нагрева 5, 10 и 20 °С·мин⁻¹; температурная зависимость положения максимума кривой DTG в координатах метода Киссинджера (б): 1 – полимер, 2 – композит

полимеров, так как он базируется на ряде допущений, которые справедливы только в простых системах. В частности, считается, что максимум на кривой соответствует одинаковой степени конверсии (α), независимо от скорости нагрева. Это условие выполняется далеко не для всех систем. Например, для полимера на основе EPONEX 1510, отвержденного в присутствии $Fe(acac)_3$, при скорости нагрева 5 °С·мин⁻¹ максимум DTG соответствует конверсии 0,47; при 10 °С·мин⁻¹ – 0,51; а при 20 °С·мин⁻¹ – 0,63. Таким образом, метод Киссинджера применим лишь для экспрессной приблизительной оценки относительной устойчивости серии полимерных материалов к высокотемпературной деградации. Кроме того, величины E , определенные этим методом, характеризуют развитый процесс деструкции при высоких температурах. Для эксплуатации полимеров часто более важны показатели, характеризующие деструкцию при умеренных температурах и низких степенях превращения, поскольку потеря 10–20 % массы уже является критической для свойств большинства полимерных пленок и покрытий.

Определение эффективной энергии активации деструкции изоконверсионным методом.

Исследовать процесс термической и термоокислительной деструкции полимеров и композитов в широком диапазоне степеней превращения позволяют изоконверсионные методы. Они базируются на кинетическом уравнении одностадийной реакции:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (2)$$

и изоконверсионном принципе (при постоянной степени конверсии скорость реакции является функцией только температуры). Здесь $f(\alpha)$ – дифференциальная функция конверсии. Фундаментальное предположение изоконверсионных методов состоит в том, что кинетическое уравнение одностадийной реакции применимо только для одной степени превращения и

соответствующего ей температурного интервала. Т.е. изоконверсионные методы описывают кинетику процесса с использованием набора уравнений, каждое из которых относится к определенной α . Таким образом, для каждой степени конверсии определяется присущая ей E . Для описания процесса деструкции строят зависимость полученных E от степени превращения.

Изоконверсионные методы делятся на дифференциальные и интегральные. Наиболее широко используемым дифференциальным методом является метод Фридмана [13]:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

В отличие от метода Киссинджера, в изоконверсионных методах T – это температура, соответствующая определенной степени конверсии. Недостатком дифференциального метода Фридмана является разброс значений E из-за наличия «шума» на кривой скорости потери массы. Этого нет в интегральных методах, но в них есть температурный интеграл, не имеющий аналитического решения. Его вычисляют либо численным интегрированием, либо с использованием приближений. Наиболее простой является аппроксимация Дойла [14], которая используется в методах Флинна–Уолла [15] и Озавы [16]:

$$\ln V = \left[\ln\left(\frac{A \cdot E}{R \cdot g(\alpha)}\right) - 5,3305 \right] - 1,0516 \frac{E}{RT}, \quad (4)$$

где: $g(\alpha)$ – интегральная функция конверсии.

Более точным является приближение Коатса и Редферна [17], используемое в методе, который был описан Вязовкиным и Уайтом в работе [18]:

$$\ln \frac{V}{T^2} = \ln \frac{A \cdot R}{E \cdot g(\alpha)} - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

Именно этот интегральный изоконверсионный метод был выбран для определения E полимеров и

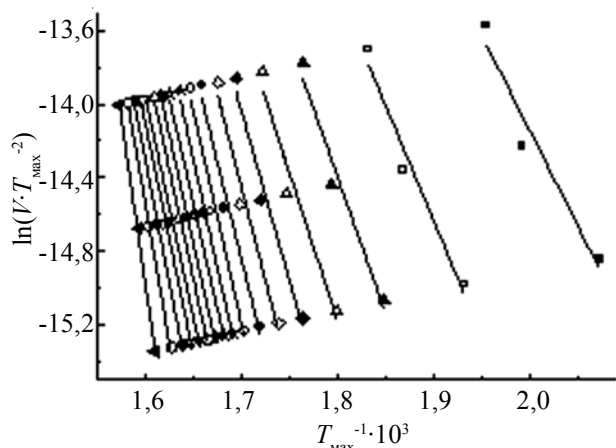


Рис. 2. Изоконверсионные зависимости процесса деструкции полимера на основе EPONEX 1510, ускоритель Cr(асас)₃. Кривые соответствуют конверсии (слева направо): 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70; 0,75; 0,80 и 0,85

композиатов. На рис. 2 приведены зависимости $\ln(V/T^2)$ от обратной температуры для α от 0,05 до 0,85 с шагом 0,05, построенные по данным дериватографи-

ческого анализа полимерных пленок при трех скоростях нагрева – 5, 10 и 20 °С·мин⁻¹.

По тангенсам угла наклона зависимостей определены значения E исследуемых полимерных материалов во всем диапазоне степеней конверсии, и построены зависимости E от α (рис. 3).

Форма зависимостей, приведенных на рис. 3, схожа для большинства образцов: возрастание E на начальном этапе деструкции ($\alpha = 0,05–0,30$); область, где значения E почти одинаковы ($\alpha = 0,3–0,6$); область резкого несистематического изменения E на завершающих стадиях процесса. Определение величин E при высоких степенях превращения осложнено тем, что происходят процессы вторичной деструкции, которые обуславливают растянутую во времени незначительную, но ненулевую, потерю массы уже после окончания основной стадии деструкции. Поэтому точно определить момент достижения $\alpha = 0,85–0,95$ очень трудно, и величины E на этом участке несистематически рассеяны. Такое же резкое изменение значений E после достижения степени конверсии 0,6 приводится в работе [19] для процесса деструкции биомассы, которая является типичным примером сложной полимерной системы.

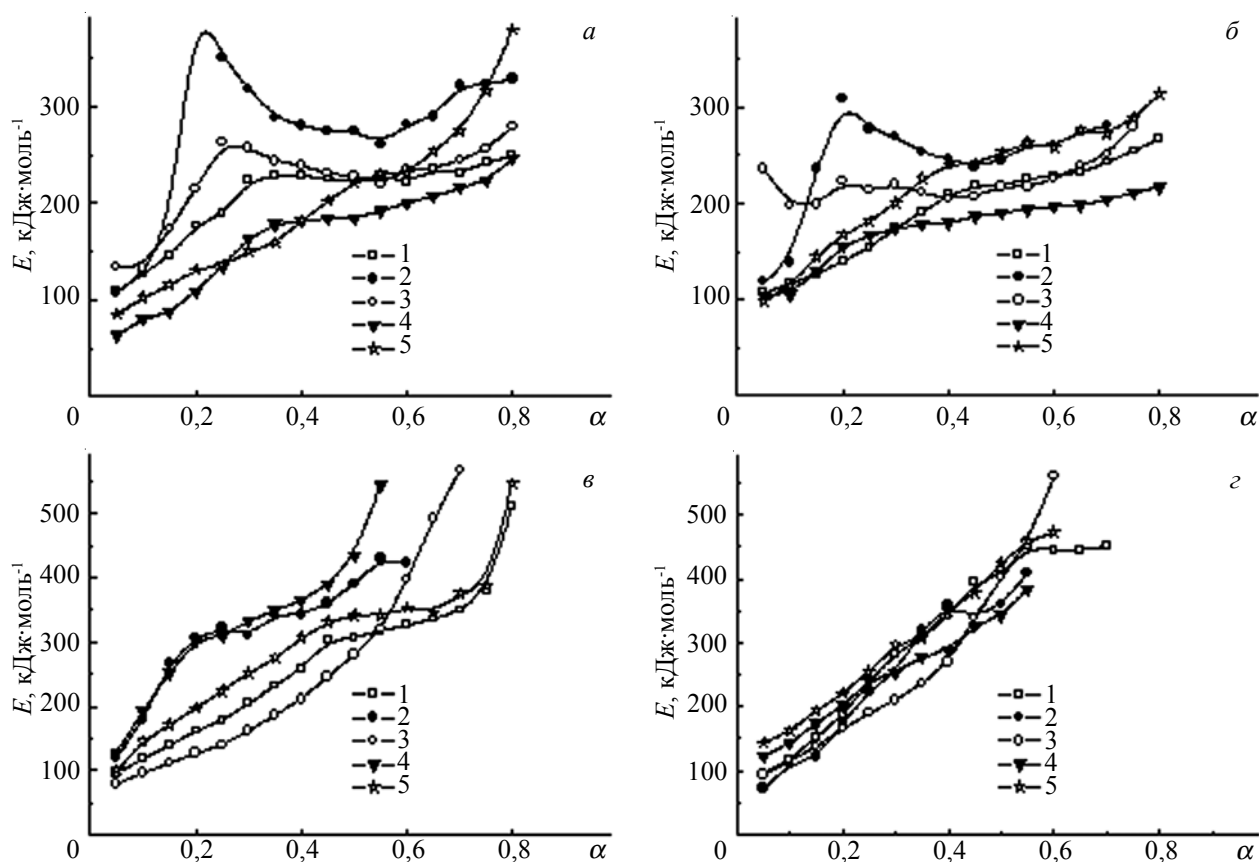


Рис. 3. Зависимость эффективной энергии активации деструкции полимеров (а, в) и композиатов (б, г) на основе EPONEX 1510 (а, б) и УП-650Т (в, г) от степени превращения. Используемый ускоритель отверждения: 1 – без ускорителя; 2 – Fe(асас)₃; 3 – Co(асас)₃; 4 – Ni(асас)₂ и 5 – Cr(асас)₃

Таблица 2. Средние значения эффективной энергии активации деструкции полимеров и композитов в области плато на зависимости E от α

Ускоритель	E , кДж·моль ⁻¹			
	Системы на основе			
	EPONEX 1510		УП-650Т	
	Полимеры	Композиты	Полимеры	Композиты
без ускорителя	230	230	340	400
Cr(acac) ₃	230	260	340	400
Fe(acac) ₃	280	260	350	350
Co(acac) ₃	230	220	220	240
Ni(acac) ₂	200	200	310	290

На начальном этапе нагревания происходит неструктурное испарение низкомолекулярных веществ, содержащихся в полимере, образование активных центров и развитие деградации [20]. Эти процессы протекают параллельно, о чем свидетельствует возрастающий характер начального участка зависимости E от α [21]. Область плато соответствует развитому процессу разрушения полимерной сетки. Иногда для сравнения устойчивости материалов к термической и термоокислительной деградации определяют средние значения E в интервале α , где E практически постоянна, то есть в области плато на зависимости E от α [20, 21]. В табл. 2 приведены эти значения для исследуемого процесса деструкции эпоксидных полимеров и эпоксидно-силоксановых композитов.

Также, как и определенные методом Киссинджера, средние значения E в области плато выше для полимеров и композитов на основе эпоксидной смолы УП-650Т, чем для образцов на основе EPONEX 1510. Наиболее высокую E термоокислительного разрушения имеют системы, отвержденные в присутствии Cr(acac)₃ и Fe(acac)₃. Ацетилацетонаты никеля и кобальта, напротив, ухудшают термостабильность отвержденных пленок по сравнению с образцами без катализатора, особенно на основе УП-650Т. Высокие значения E для образцов с ацетилацетонатом железа не являются показателем высокой термостабильности, поскольку Fe(acac)₃ сильно ускоряет окислительные процессы в полимерах по данным высокотемпературного окисления [3]. Вероятно, в процессе деструкции происходят процессы рекомбинации, что уменьшает выделение летучих продуктов.

Ацетил-ацетонат хрома не вызывает ускорения окисления [4, 11], т. к. этот металлохелат, в отличие от остальных, не влияет на скорость реакции распада гидропероксидов [22], которая является основной причиной разветвления цепной реакции окисления органических соединений. Возможно, это один из факторов, обуславливающих высокую термостабильность на воздухе полимеров, отвержденных в присутствии Cr(acac)₃.

Установлено, что в большинстве случаев значения E композитов несущественно отличаются от E полимеров. Исключением являются образцы, полученные с использованием Cr(acac)₃: при наличии силоксанового наполнителя E увеличивается на 30 и 60 кДж·моль⁻¹ для систем на основе EPONEX 1510 и УП-650Т соответственно.

Таким образом, в работе двумя методами показано, что полимеры и композиты на основе эпоксидной смолы УП-650Т более устойчивы к термоинициированному разрушению на воздухе, чем системы на основе EPONEX 1510. Эффективная энергия активации деструкции большинства композитов равна либо немного выше, чем E соответствующих полимеров. Независимо от используемой эпоксидной смолы, наименее устойчивыми к деструкции оказались полимеры и композиты, отвержденные в присутствии Ni(acac)₂. Наиболее стойкими к деградации в окислительной среде являются полимеры, полученные с использованием Cr(acac)₃, а введение в их состав силоксанового наполнителя еще больше увеличивает эффективную энергию активации деструкции.

Литература

1. Каркозов В.Г., Родченко М.Б., Николаев А.Ф. // Журн. прикл. химии. – 1989. – № 1. – С. 201-203.
2. Каркозов В.Г., Родченко М.Б., Николаев А.Ф., Емельянова Е.И. // Пласт. массы. – 1989. – № 4. – С. 28-29.
3. Перепелица А.А., Михальчук В.М., Саввина А.А., Жильцова С.В. // Вопр. химии и хим. технол. – 2007. – № 2. – С. 149-153.
4. Луговая А.А., Михальчук В.М., Белошенко В.А., Гуртовой Д.В. // Журн. прикл. химии. – 2008. – **81**, № 11. – С. 1887-1892.
5. Лугова Г.О., Михальчук В.М., Карат Л.Д., Гуртовой Д.В. // Полімер. журн. – 2010. – **32**, № 5. – С. 388-393.
6. Михальчук В.М., Крюк Т.В., Николаевский А.Н. // Журн. прикл. химии. – 1996. – **69**, № 8. – С. 1354-1358.
7. Волнянская Р.И., Михальчук В.М., Николаевский А.Н. // Вопр. химии и хим. технол. – 2004. – № 1.

- С. 206-209.
8. Жильцова С.В., Михальчук В.М., Петрова Е.М., Савенкова Л.А., Перепелица А.А // Журн. прикл. химии. – 2007. – **80**, № 3. – С. 479-483.
9. Menczel J.D., Prime R.V. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. – Hoboken (New Jersey): John Wiley & Sons, Inc., 2009. – 688 p.
10. Низельский Ю.Н. Каталитические свойства β-дикетонатов металлов. – Киев: Наук. думка, 1983. – 121 с.
11. Лугова Г.О., Михальчук В.М., Гуртовий Д.В., Білошенко В.О. // Вопр. химии и хим. технол. – 2010. – № 4. – С. 88-93.
12. Kissinger H.E. // Anal.Chem. – 1957. – **29**, № 11. – P. 1702-1706.
13. Friedman H.L. // J. Polym. Sci. C. – 1964. – **6**, № 1. – P. 183-195.
14. Doyle C.D. // J. Appl. Polym. Sci. – 1962. – **6**, № 24. – P. 639-642.
15. Flynn J.H., Wall L.A. // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1966. – **70A**. – P. 487-523.
16. Ozawa T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1965. – **38**. – P. 1881-1886.
17. Coats A.W., Redfern J.P. // Nature. – 1964. – **201**. – P. 68-69.
18. Vyazovkin S., Wight C.A. // Thermochim. Acta. – 1999. – **340-341**. – P. 53-68.
19. Biagini E., Fantei A., Tognotti L. // Thermochim. Acta. – 2008. **472**. – P. 55-63.
20. Roeder J., Oliveira R.V.B., Becker D., Goncalves M.W., Soldi V., Pires A.T.N. // Polym. Degrad. and Stability. – 2005. – **90**, № 3. – P. 481-487.
21. Budrugeas P. // Polym. Degrad. and Stability. – 2005. – **89**, № 2. – P. 265-273.
22. Гудименко Ю.И., Агабеков В.Е., Шубаева Л.В., Мицкевич Н.И. // Журн. прикл. химии. – 1987. – **60**, № 5. – С. 1078-1082.

Поступила в редакцию 20 января 2012 г.

Ефективна енергія активації деструкції епоксидно-силоксанових композитів, отверднених ангідридом за наявності ацетилацетонатів металів

Г.О. Лугова, В.М. Михальчук, К.Г. Кирсанов

Донецький національний університет
24, вул. Університетська 24, Донецьк, 83001, Україна

За даними дериватографії методами Кіссінджера та інтегральним ізоконверсійним визначено ефективну енергію активації деструкції епоксидних полімерів та епоксидно-силоксанових композитів, отверднених ангідридом за наявності ацетилацетонатів металів. Установлено, що введення силоксанового наповнювача у склад більшості з досліджуваних полімерів не впливає на величину ефективної енергії активації деструкції, або підвищує її. Полімери та композити, отримані з використанням ацетилацетонату хрому найбільш стійкі до термодеструкції на повітрі.

Ключові слова: епоксидно-силоксанові композити, ангідридне тверднення, ацетилацетонати металів, енергія активації деструкції, ізоконверсійний метод.

Effective activation energy of destruction of epoxy-silica composites cured with acid anhydride in the presence of metal acetylacetonates

G.O. Lugova, V.M. Mikhal'chuk, K.G. Kirsanov

Donetsk National University
24, Universytetska str., Donetsk, 83001, Ukraine

Effective activation energy of destruction of epoxy-based polymers and epoxy-silica composites cured with acid anhydride in the presence of metal acetylacetonates was determined from derivatography data using Kissinger method and integral isoconversional method. It was found that silica presence doesn't affect the effective activation energy of destruction of composites or increases it. Polymers and composites cured in chromium acetylacetonate presence are the most stable to thermodestruction in air atmosphere.

Keywords: epoxy-silica composites, anhydride curing, metal acetylacetonates, activation energy of destruction, isoconversional method.