

ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИКАРБОСИЛАН–ОЛИГОСИЛАЗАН–РОЛИВСАН

© М. А. Хасков, А. М. Шестаков, С. Д. Синяков, О. Ю. Сорокин

Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва
E-mail: khaskovma@viam.ru

Поступило в Редакцию 28 декабря 2017 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, термогравиметрии и инфракрасной спектроскопии проведены термокинетические исследования процессов отверждения и пиролиза керамообразующих систем на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и Роливсана®. Предложены механизмы трехстадийного процесса отверждения. Кинетику реакции отверждения, протекающей без изменения массы, описывали в приближении пропорциональности скорости изменения степени превращения и теплового потока. В случае реакции пиролиза, сопровождающейся потерей массы, использовали приближение пропорциональности скорости изменения степени превращения и потери массы. На основании полученных кинетических моделей предложены режимы температурной обработки для равномерного протекания реакции отверждения и пиролиза.

В настоящее время керамоматричные композиционные материалы (ККМ) привлекают все большее внимание в современном материаловедении и технологии [1, 2]. В частности, ККМ с высокотемпературной матрицей являются наиболее перспективными материалами для использования в теплонагруженных конструкциях перспективных летательных аппаратов, где изделия должны обладать длительным ресурсом работы в условиях воздействия высоких температур, окислительной среды, продуктов сгорания топлива, переменных механических и тепловых нагрузок [3–5].

При формировании ККМ с армирующим наполнителем из углеродного волокна (УВ) УВ должно быть предварительно покрыто равномерным бездефектным, так называемым интерфазным покрытием, задачей которого помимо придания волокну защитных свойств является создание компромисса между слишком высокой и слишком низкой адгезией матрицы с волокном [6]. Поликарбосиланы (ПКС) привлекают на протяжении последних 40 лет повышенный интерес как прекурсоры для высокотемпературной керамики [1], обладающие уникальной комбинацией физико-химических свойств и позволяющие существенно улучшить эксплуатационные характеристики конечных изделий [7], что может быть использовано и для формирования интерфазного покрытия. Стоит

отметить, что чистый поликарбосилан при отверждении в инертной атмосфере склонен к образованию летучих циклических соединений, что существенно понижает выход керамического остатка [7]. Для повышения выхода керамического остатка может быть использовано несколько подходов, например, сшивка в атмосфере воздуха, что создает дополнительные Si–O–Si-связи между цепями поликарбосилана [8], облучение потоком электронов или гамма-излучением [8], использование промоутеров сшивки чистого поликарбосилана, например, полиборазина [9] и др. [10]. Ранее было показано, что добавление в ПКС при отверждении соединений с неопределенными углерод-углеродными связями [7] позволяет повысить выход керамического остатка на 20–30% по сравнению с чистым поликарбосиланом. В связи с этим разработка составов интерфазного покрытия на основе ПКС с добавлением двойных C–C-связей для увеличения выхода керамического продукта является важной и актуальной задачей. Одними из перспективных претендентов для применения в разработке керамических матриц на основе ПКС являются олиговинилсилазаны и производные метакрилатов (роливсаны), содержащих двойные C–C-связи [11].

Термокинетические исследования химических реакций и физических процессов, сопровождающихся изменением массы или выделением/поглощением

[12] теплоты, позволяют как определить степень превращения при заданной температурной программе, так и определить и описать кинетический механизм реакции, если ее химический механизм неизвестен [13]. Для одностадийных реакций наибольшее распространение нашли модельнезависимые термокинетические методы [14], тогда как для химических процессов, сопровождающихся многостадийными реакциями, используются преимущественно модели, основанные на известном механизме химических реакций [15].

В работе проведены термокинетические исследования твердофазных реакций при отверждении и пиролизе керамообразующей системы на основе композиции из поликарбосилана, олиговинилсилазана и роливсана.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали поликарбосилан ПКС-М производства ГНЦ РФ ГНИИХ-ТЭОС, содержащий 49.78 мас% Si, 0.70 мас% водорода за счет Si–H-групп (увеличение массы ПКС-М при нагревании на воздухе до 200°C составляло 14.56%), Роливсан марки МВ-1 — низковязкая (2.0 ± 0.5 Па·с) моноолигокомпозиция, не содержащая растворителей и состоящая из трех мономерных ароматических сложных эфиров (М1, М2, М3) и ненасыщенного димера Д2-2 с метакрилатными конечными группами, образуемыми монометакрилатом М2 (n_D^{20} 1.588, плотность 1.09 г·см⁻³, содержание, мас%: С — 79.1, Н — 6.56, О — 14.34), и олиговинилсилазан Полисил-04М (прозрачная желтая жидкость, содержащая 81 мас% нелетучих компонентов, 37.5 мас% Si и 20.0 мас% N).

Были приготовлены композиции на основе ПКС-М, Полисила-04М и роливсана МВ-1 с различными массовыми соотношениями компонентов. Наличие компонентов в составе обозначали аббревиатурой ПКС (поликарбосилан), З (олиговинилсилазан) и Р (роливсан), например, композиция ПКСЗР имеет в своем составе поликарбосилан, олиговинилсилазан и роливсан, тогда как состав ЗР — олиговинилсилазан и роливсан.

Образцы керамообразующих композиций готовили путем растворения исходных компонентов в толуоле (в гексане для составов, содержащих олиговинилсилазан Полисил-04М) марки х.ч. при комнатной температуре с последующим удалением растворителя вакуумированием образцов до постоянной массы при

остаточном давлении 1 мм рт. ст. при температуре 40°C.

Термоаналитические исследования реакций проводили на приборе синхронного термического анализа СТА Netzsch 449 F3 Jupiter при скоростях нагрева 5, 10 и 20 град·мин⁻¹ в динамической атмосфере аргона (70 мл·мин⁻¹). Кинетические расчеты проводили с использованием специализированного программного пакета Netzsch Thermokinetics.

ИК спектроскопию образцов проводили на спектрометре Bruker Tensor 27 в диапазоне волновых чисел 400–4000 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Для этого навеску анализируемого вещества (~1–2 мг) тщательно перемешивали с отожженным KBr (~200 мг) в шаровой мельнице и прессовали в таблетки.

Обсуждение результатов

В системе поликарбосилан–олигосилазан–роливсан экспериментальный состав ПКСЗР-1 является наиболее интересным с точки зрения отсутствия потери массы при отверждении вплоть до 400°C. На рис. 1 представлены данные ТГ и ДСК отверждения композиции ПКСЗР-1.

Как видно из рис. 1, на кривых ДСК фиксируются три последовательных экзотермических эффекта, которые в некоторых случаях представляют собой суперпозицию двух и более эффектов. Для выяснения природы данных эффектов были проведены дополнительные эксперименты с использованием термического анализа и ИК спектроскопии.

На рис. 2 и в табл. 1 представлены данные термического анализа композиции ПКСЗР-1, исходных компонентов и вспомогательных составов.

Как видно из данных табл. 1, первый экзотермический эффект композиции ПКСЗР-1 в интервале температур 150–250°C, вероятно, связан с отверждением в составе композиции роливсана (рис. 2), причем, как видно из рис. 1, данный эффект представляет собой суперпозицию по крайней мере двух эффектов. Стоит отметить, что уменьшение тепловыделения реакции, приведенное к количеству роливсана (табл. 1), в присутствии как поликарбосилана, так и олиговинилсилазана, возможно, говорит об изменении механизма отверждения роливсана [15].

Согласно [16] в интервале температур 140–170°C в чистом роливсане в изотермическом режиме протекают реакции радикальной полимеризации двойных связей. При 180°C в роливсане происходит образова-

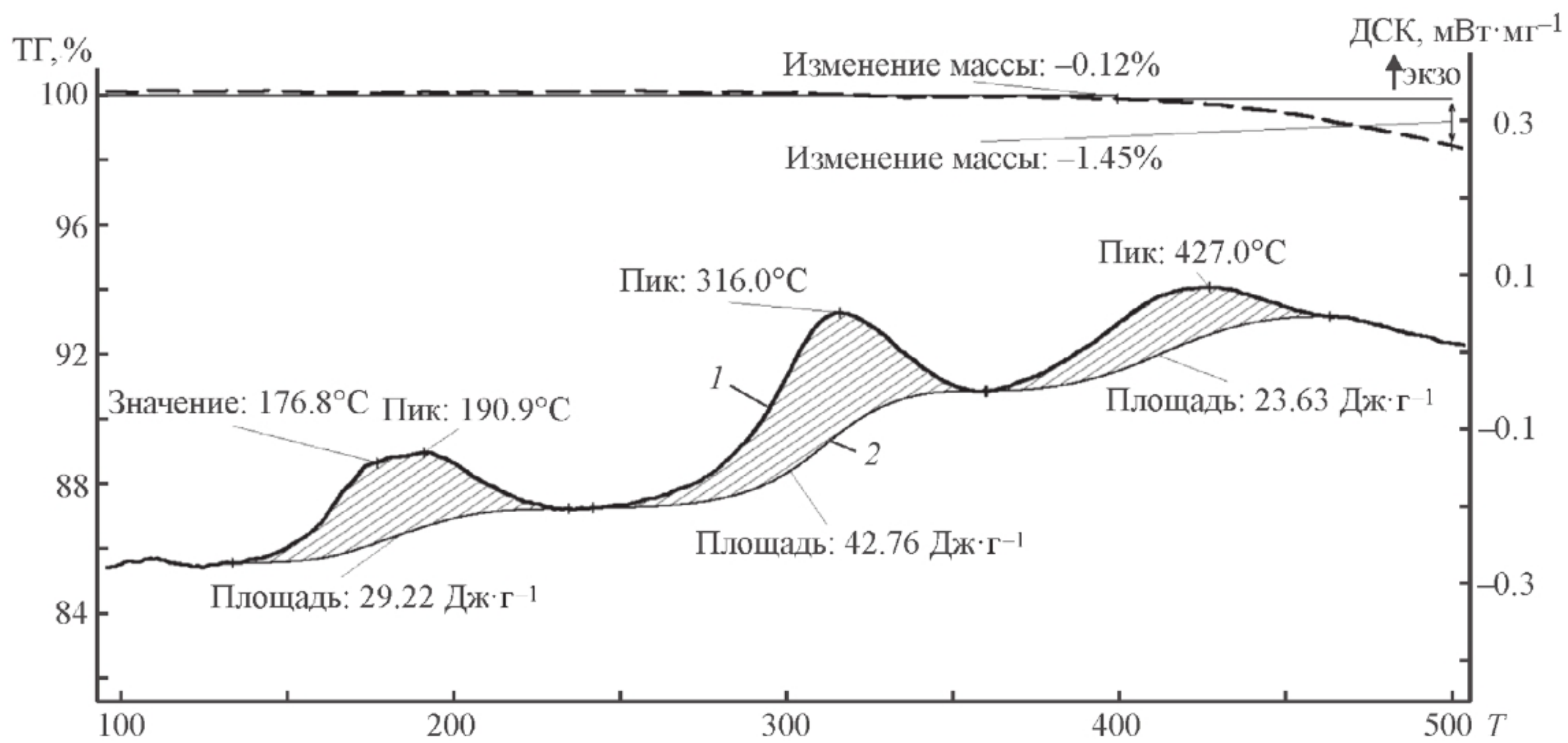


Рис. 1. Данные термогравиметрии (1) и дифференциальной сканирующей калориметрии (2) состава ПКСЗР-1.
 T — температура ($^{\circ}\text{C}$), то же для рис. 2, 4.

ние фрагментов метакриловой кислоты, которые при температурах $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ вступают в твердофазную межмолекулярную реакцию циклизации с ароматическими кольцами (ацилирование по Фриделю–Крафтсу).

Таким образом, можно предположить, что экзотермический эффект в интервале температур $140\text{--}210^{\circ}\text{C}$ связан с радикальной полимеризацией двойных связей. Согласно данным табл. 1 присутствие как поли-

карбосилана, так и олиговинилсилазана катализирует этот процесс, что характеризуется смещением максимума пика в область более низких температур. Каталитическое действие поликарбосилана и олиговинилсилазана может быть связано с наличием связей Si–H, которые вследствие образования прочных Si–O-связей (энергия связи 799.6 ± 13.4 кДж·моль $^{-1}$ [17]) могут дезактивировать остаточный кислород, который является ингибитором радикальной полимеризации, в частности, двойных C=C-связей [18]. Также

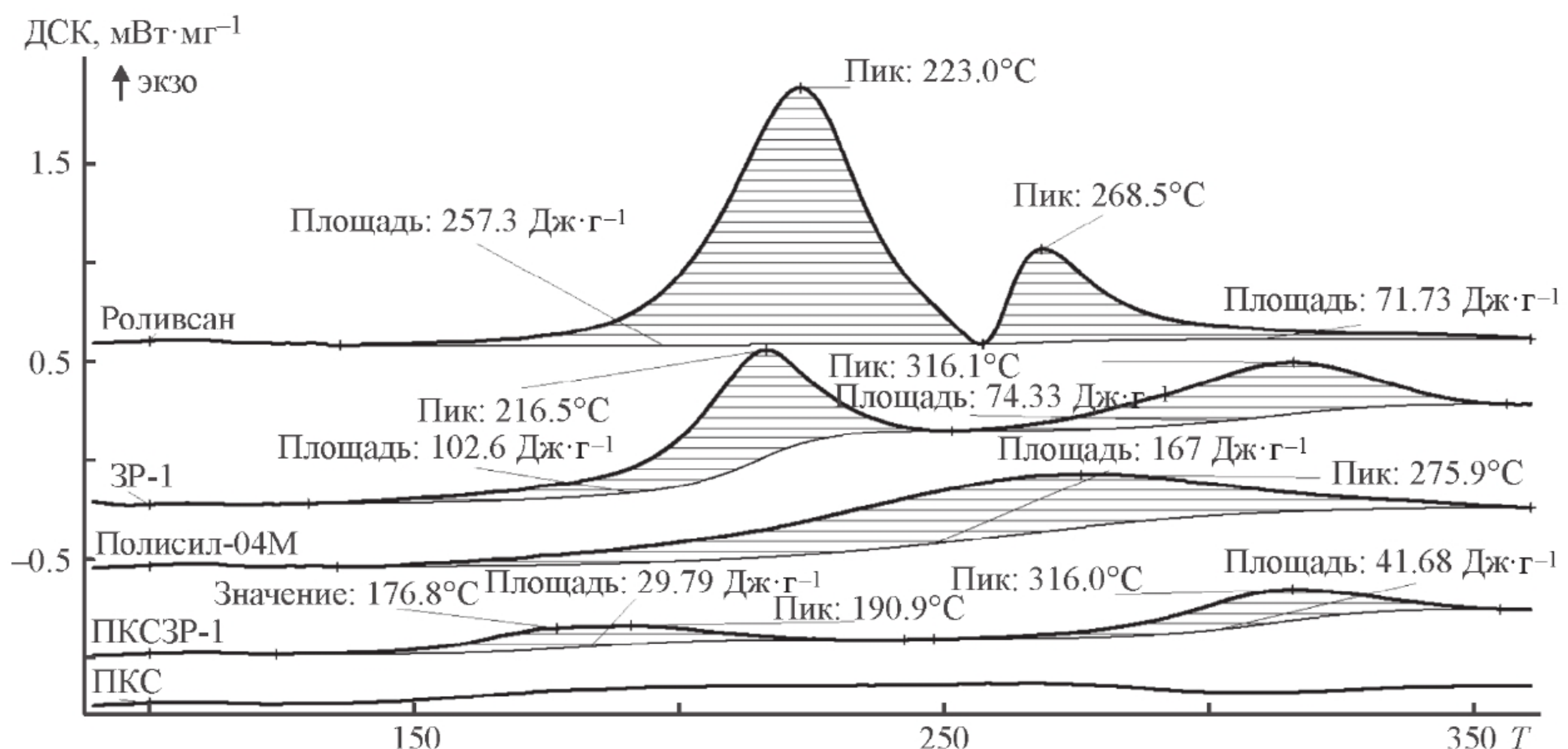


Рис. 2. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии исходных компонентов и вспомогательных составов.

Таблица 1
Данные термического анализа (ТГА и ДСК)

Параметр*	Роливсан	Полисил	ЗР-17**	ПКСР-18***	ПКСЗР-1
$T_{Н1}^1, ^\circ\text{C}$	196	—	194	175	151
$T_{М1}^2, ^\circ\text{C}$	223	—	217	202	177/191
$T_{К1}^3, ^\circ\text{C}$	246	—	235	231	218
$\Delta H_1^4, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	257	—	103	34	29
$\Delta H_{\text{РОЛ1}}^5, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	257	—	206	170	174
$\Delta m_1^6, \%$	3,3	—	4,3	0,6	0
$T_{Н2}^1, ^\circ\text{C}$	259	191	275	282	279
$T_{М2}^2, ^\circ\text{C}$	269	277	316	316	316
$T_{К2}^3, ^\circ\text{C}$	288	341	346	352	348
$\Delta H_2^4, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	72	167	74	16	42
$\Delta H_{\text{РОЛ2}}^5, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	72	—	148	80	252
$\Delta m_2^6, \%$	3,43	10,1	1,5	1,0	0,1
$T_{Н3}^1, ^\circ\text{C}$	—	—	384	401	373
$T_{М3}^2, ^\circ\text{C}$	—	—	429	434	427
$T_{К3}^3, ^\circ\text{C}$	—	—	473	457	458
$\Delta H_3^4, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	—	—	155	61	24
$\Delta H_{\text{РОЛ3}}^5, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	—	—	310	305	144
$\Delta m_3^6, \%$	—	—	13,6	2,7	0,8

* 1 — $T_{Нх}$, экстраполированное начало реакции x (по ГОСТ Р 56755–2015); 2 — $T_{Мх}$, максимум пика реакции x ; 3 — $T_{Кх}$, экстраполированное окончание реакции x (по ГОСТ Р 56755–2015); 4 — ΔH_x , изменение энтальпии системы при реакции x , приведенное к исходной навеске; 5 — $\Delta H_{\text{РОЛ}x}$, изменение энтальпии системы при реакции x , приведенное к массе роливсана в исходной навеске; 6 — Δm_x , потеря массы реакции x .

** Композиция ПКСЗР-1 без ПКС.

*** Композиция ПКСЗР-1 без Полисила.

присутствие поликарбосилана и олиговинилсилазана может дезактивировать действия 1–2% добавок (гидрохинон и т. д.), которые присутствуют в роливсане и которые ингибируют низкотемпературную радикальную полимеризацию [16].

На рис. 2 представлены ИК спектры композиции ПКСЗР-1 до и после обработки при различных температурах. Спектры нормированы на максимум поглощения при 2898 см^{-1} , характерного для колебаний С–Н-связей в приближении, что до температуры 490°C не происходит существенного изменения их содержания.

Как видно из рис. 3, на ИК спектре после обработки ПКСЗР-1 при 240°C полностью исчезают колебания, характерные для двойных С=C-связей роливсана (1631 и 1637 см^{-1}). Также можно отметить уменьшение интенсивности колебаний при 1594 см^{-1} , которые соответствуют в том числе и колебаниям винильных групп при атоме кремния Si–C=C олиговинилсилазана [19]. Таким образом, можно предположить, что радикальная полимеризация двойных С=C-связей роливсана протекает также и с участием винильных групп олиговинилсилазана и образуется трехмерная структура, в состав которой входят как фрагменты роливсана, так и фрагменты олиговинилсилазана.

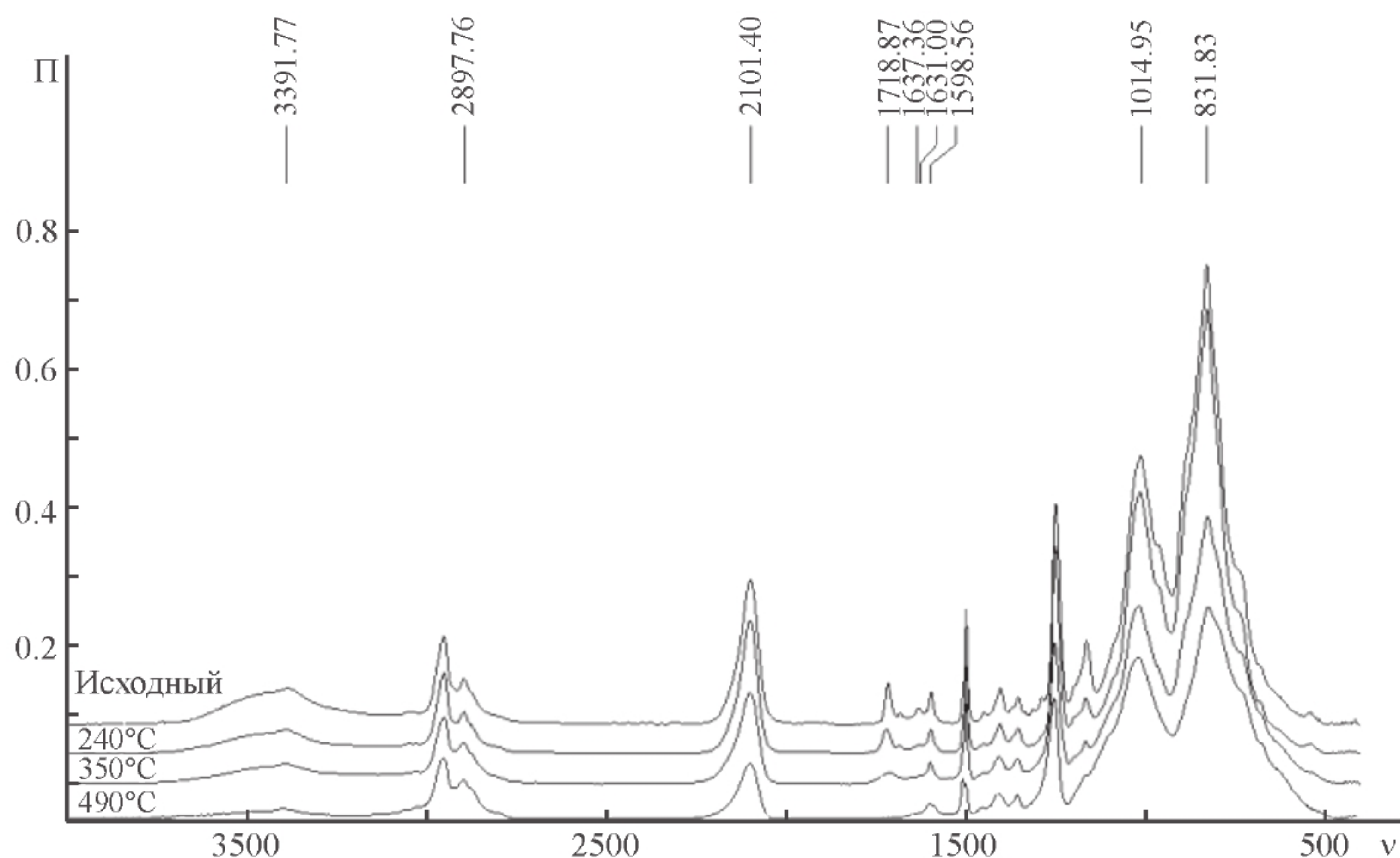


Рис. 3. ИК спектры ПКСЗР-1 до и после обработки при 250, 350 и 490°C роливсана, олиговинилсилазана и поликарбосилана.

П — поглощение (отн. ед.), ν — волновое число (см^{-1}).

Отметим, что на ИК спектрах наблюдаются лишь незначительные уменьшения колебаний Si–H-связей (2101 и 831 см^{-1} [20]) при обработке композиции ПКСЗР-1 при 240°C . Это позволяет предположить, что «активный» водород при атоме кремния не участвует в реакции отверждения до 240°C .

В то же время интенсивность колебаний при 3382 см^{-1} , которые характерны для колебаний N–H-групп в олиговинилсилазанае, при обработке ПКСЗР-1 даже при 240°C понижается. Таким образом, экзотермический эффект в композиции ПКСЗР-1 в области температур от 170 до 230°C также может быть связан с реакцией Михаэля [21] нуклеофильного N–H-фрагмента олиговинилсилазана и электрофильного C=C фрагмента эфира метакриловой кислоты роливсана. Понижение интенсивности колебаний карбонильной группы и смещение частот ее поглощения совместно с уменьшением содержания N–H-групп также теоретически может быть связано с образованием амидов метакриловой кислоты. Однако данное предположение противоречит наблюдаемому явлению увеличения частоты колебаний карбонильной группы при температурной обработке (от 1719 для исходного ПКСЗР-1 до 1723 см^{-1} для ПКСЗР-1, обработанного при 240°C), поскольку поглощение карбонильной группы в амидах находится в области более низких частот по сравнению с карбоновыми кислотами и

сложными эфирами [22]. Более того, при отверждении чистого роливсана также наблюдается понижение интенсивности колебаний карбонильной группы и смещение максимума в более высокочастотную область [23].

Таким образом, первый экзотермический эффект отверждения состава ПКСЗР-1, вероятно, связан с параллельными процессами радикальной полимеризации непредельных связей в составе роливсана и олиговинилсилазана, а также реакцией Михаэля нуклеофильных N–H-групп олиговинилсилазана с электрофильными C=C-связями в фрагментах метакриловой кислоты роливсана.

Согласно [23] при нагревании роливсана после первого экзотермического эффекта радикальной полимеризации непредельных связей наблюдается эндотермический эффект образования фрагментов метакриловой кислоты и непредельных C=C-связей, за которым наблюдается экзотермический эффект дополнительной радикальной полимеризации и ацилирования образовавшимися карбоксильными группами ароматических фрагментов по Фриделю–Крафтсу.

Согласно данным ДСК (рис. 2, табл. 1) присутствие как поликарбосилана, так и олиговинилсилазана существенно смещает второй экзотермический эффект отверждения роливсана в высокотемпературную об-

ласть (разница в температурах максимума выше 45°). Отметим, что как присутствие отдельно данных компонентов (составы ПКСР-1 и ЗС-1), так и совместное их присутствие (состав ПКСЗР-1) характеризуется одинаковым смещением данного эффекта (T_{H2} , T_{M2} , T_{K2} в табл. 1), что, возможно, говорит о взаимодействии с роливсаном тех фрагментов, которые есть и в олиговинилсилазане, и в поликарбосилане. Такими реакционными фрагментами могут быть Si–H-группы, интенсивности колебаний которых (2101 и 831 см^{-1} [20]) на ИК спектре ПКСЗР-1 после обработки при 350°C существенно падают (рис. 3). Группы Si–H могут взаимодействовать с оставшимися C=C-связями как вследствие термически индуцированной реакции гидросилилирования [7], как это происходит, например, при отверждении чистого олиговинилсилазана (рис. 2), так и вследствие образования Si–O-связей. Образование Si–O-связей может быть обусловлено взаимодействием реакционноспособных при данной температуре связей Si–H с фрагментами метакриловой кислоты, образуемых при отверждении роливсана, поскольку энергия связи Si–O больше энергии связи C–O [17], образуемой при ацилировании по Фриделю–Крафтсу [16]. Например, по мере увеличения температуры обработки ПКСЗР-1 максимум пика 1014 см^{-1} смещается в область более высоких частот до 1022 см^{-1} при обработке при 350°C . Данное наблюдение позволяет предположить, что колебания с максимумом в интервале 1014 – 1022 см^{-1}

представляют собой суперпозицию характеристических колебаний связей Si–CH₂–Si, Si–O–C и Si–O–Si [20], тогда как при увеличении температуры синтеза доля метиленового фрагмента в Si–CH₂–Si понижается, а доля окисленного кремния (Si–O–C и Si–O–Si) увеличивается.

Небольшое понижение интенсивности связи N–H (3382 см^{-1}) и появление низкочастотного плеча (~ 1704 см^{-1}) на пике колебаний карбонильной группы может свидетельствовать о частичном образовании амидной группы при данных температурах отверждения [22].

Таким образом, предположено, что второй эффект на ДСК кривой отверждения композиции ПКСЗР-1 в основном связан с взаимодействием образующихся карбоксильных групп с Si–H-группами олиговинилсилазана и поликарбосилана с образованием Si–O-фрагментов, а также гидросилилированием «латентных» непредельных C=C-связей роливсана, образуемых после образования фрагментов метакриловой кислоты [16].

Как видно из рис. 3, на ИК спектре композиции ПКСЗР-1 после термообработки при 490°C полностью исчезают колебания карбонильной группы (1718 – 1723 см^{-1}), происходит уменьшение максимумов колебаний N–H- (3382 см^{-1}) и Si–H-связей (2101 и 831 см^{-1}), а также появляются колебания при ~ 3030 , ~ 1592 , ~ 1510 , ~ 2880 и ~ 1103 см^{-1} . Появление колеба-

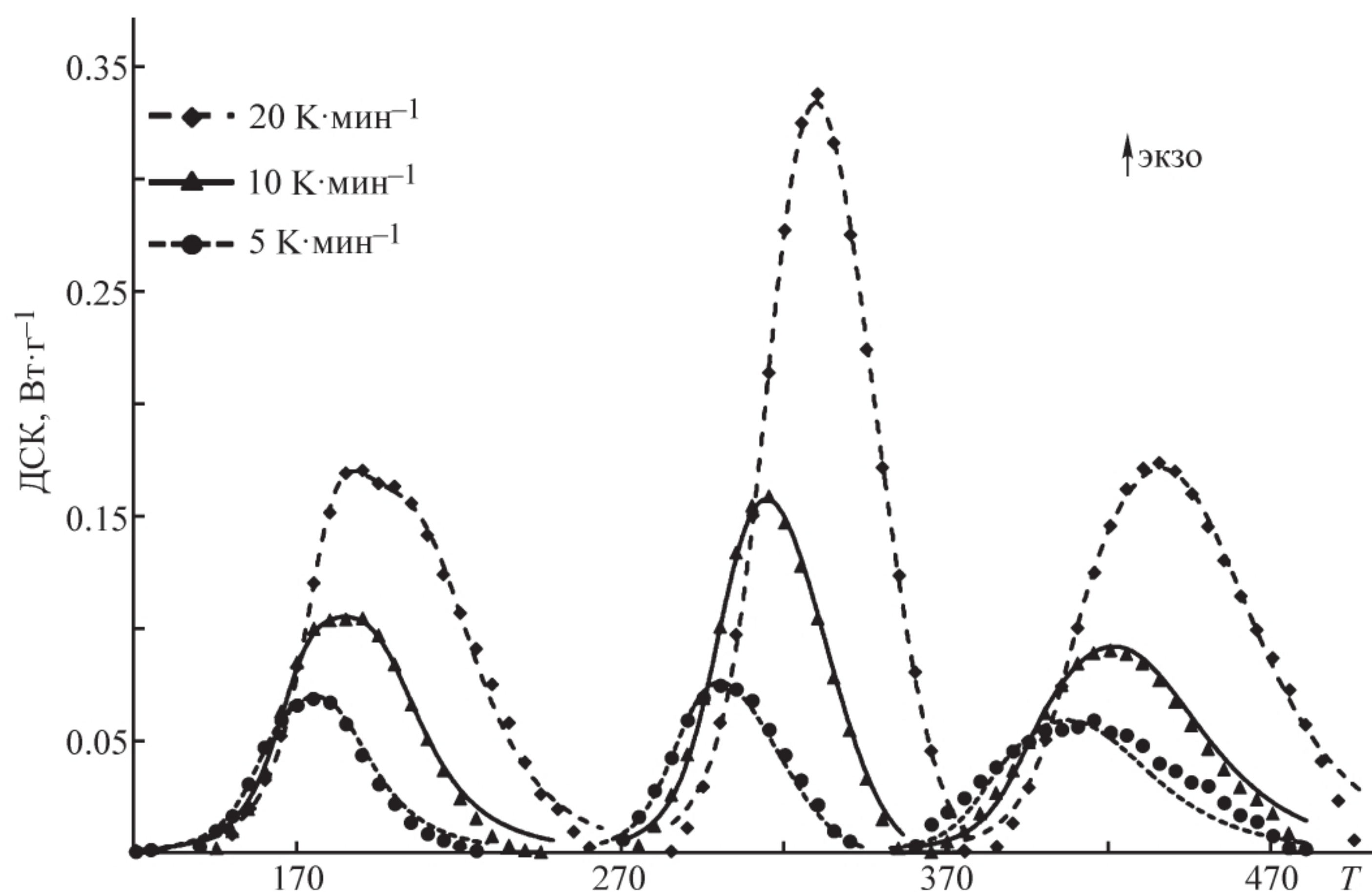


Рис. 4. ДСК кривые отверждения композиции ПКСЗР-1, аппроксимированные моделью трех последовательных процессов. Точки — экспериментальные данные, кривые — аппроксимация кинетической моделью; то же для рис. 5.

ний при ~ 3030 , ~ 1592 и ~ 1510 см^{-1} может свидетельствовать об образовании дополнительных ароматических фрагментов, а при ~ 2880 см^{-1} — образовании циклических алифатических фрагментов вследствие пиролиза композиции. Колебания при ~ 1103 см^{-1} , возможно, свидетельствуют об образовании фазы SiO_2 вследствие высокого содержания в композиции как кремния в олиговинилсилазане и поликарбосилане, так и кислорода в роливсане.

Таким образом, можно предположить, что в интервале температур $360\text{--}470^\circ\text{C}$ происходит реакция нуклеофильной атаки по остаткам карбонильной группы, колебания которых полностью исчезают при данной температурной обработке (рис. 3). В качестве нуклеофильного агента может выступать N–H-группа олиговинилсилазана. Si–H-Группы поликарбосилана и олиговинилсилазана могут как взаимодействовать

с образуемой OH-группой с образованием прочной связи Si–O, так и самостоятельно восстанавливать карбонильную группу по реакции гидросилилирования без предварительного образования связи C–N [24]. Одновременно, как предположено, происходит коксование углеродсодержащей матрицы с образованием как ароматических, так и алифатических циклических фрагментов.

Вследствие того что реакция отверждения протекает без изменения массы, для кинетических расчетов были использованы данные ДСК, полученные при различных скоростях нагревания, в предположении справедливости пропорциональности степени превращения тепловому потоку [8].

На рис. 4 представлены ДСК кривые нагревания образца ПКСЗР-1 при различных скоростях нагревания,

Таблица 2

Коэффициенты аппроксимации процессов отверждения композиции ПКСЗР-1

Параметр*	Процесс отверждения 1	Процесс отверждения 2	Процесс отверждения 3	Процесс пиролиза
$\lg A_1, \text{с}^{-1}$	8.62528	7.57512	10.89507	14.5344
$E_1, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	101.74678	129.76816	187.77203	234.00851
n_1	2.1068	0.98308	2.08427	4.822
$\lg K_{AK1}$	1.63093	2.73177	2.16107	0
$\lg A_2, \text{с}^{-1}$	12.56897	8.88078	11.95131	13.3202
$E_2, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	130.39641	124.26734	191.94107	245.15476
n_2	4.88266	1.62355	3.56606	2.91803
$\lg K_{AK2}$	1.378	0.86238	1.61772	0
ПсР_1	1.46518	9.96289	4.13322	0.13717
ПсР_2	0.73725	$4.00\cdot 10^{-5}$	$1.96\cdot 10^{-2}$	5.99394
$Q_{20} \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	26.97628	47.41681	22.03449	—
$Q_{10} \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	27.73702	47.20703	22.00963	—
$Q_5 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	30.02317	46.25498	25.98653	—
$m_{20} \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	—	—	—	–13.99639
$m_{10} \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	—	—	—	–13.68347
$m_5 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}, \text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}$	—	—	—	–13.09306

* $\lg A_x$ — десятичный логарифм предэкспоненциального множителя кинетического уравнения реакции x ; E_x — энергия активации кинетического уравнения реакции x ; n_x — порядок реакции x ; $\lg K_{AKx}$ — десятичный логарифм константы автокаталитической реакции x ; ПсР_x — вклад реакции x в суммарный тепловой эффект; $Q_z \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ — суммарный тепловой эффект для скорости нагревания $z \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$; $m_z \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ — потеря массы в интервале температур $400\text{--}800^\circ\text{C}$ для скорости нагревания $z \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$.

аппроксимированные моделью трех последовательных процессов, каждый из которых представляет собой две параллельные автокаталитические реакции. Выбор автокаталитических реакций обусловлен наилучшим описанием большинства процессов полимеризации в терморезистивных полимерах, как, например, радикальная полимеризация, полиприсоединение и т. д. [8].

Каждая элементарная реакция в использованной модели описывалась в приближении автокаталитической реакции по формуле

$$\frac{d[P]}{dt} = -A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} (1 + K_{AK1} [P]) [S]^{n_1}, \quad (1)$$

где $[S]$ — концентрация исходных реагентов, $[P]$ — концентрация продуктов.

Полученные коэффициенты аппроксимации представлены в табл. 2.

Как видно из рис. 5, удается добиться достаточно хорошей аппроксимации, при этом в случае второго и третьего процессов вклад в суммарную энтальпию от вторых реакций (ПсР2) незначителен, что свидетельствует о возможности описания этих процессов с использованием одной реакции для каждого процесса.

После реакции отверждения композиции ПКСЗР-1 при нагревании выше 400°C начинается потеря массы, сопровождающая процессы пиролиза керамообразующей матрицы [1]. Величина потери массы в интервале температур $400\text{--}800^\circ\text{C}$ зависит от скорости нагревания, причем чем выше скорость, тем больше потери массы. Полученные результаты, возможно, свидетельствуют о протекании по крайней мере двух параллельных процессов с различной энергией активации. Для повышения керамического выхода композиции ПКСЗР-1, таким образом, рекомендуется использовать невысокие скорости нагревания во время пиролиза.

На рис. 5 представлены ТГ кривые нагревания образца ПКСЗР-1, полученные при различных скоростях нагревания и аппроксимированные моделью двух параллельных реакций n -ного порядка. Отметим, что реакцией 1-го порядка, которую рекомендуется использовать как простейшую при описании реакций разложения неорганических соединений с образованием летучих продуктов [14], что удовлетворяет условиям пиролиза керамообразующих полимеров, не удастся описать полученные экспериментальные данные. Полученные коэффициенты аппроксимации представлены в табл. 2.

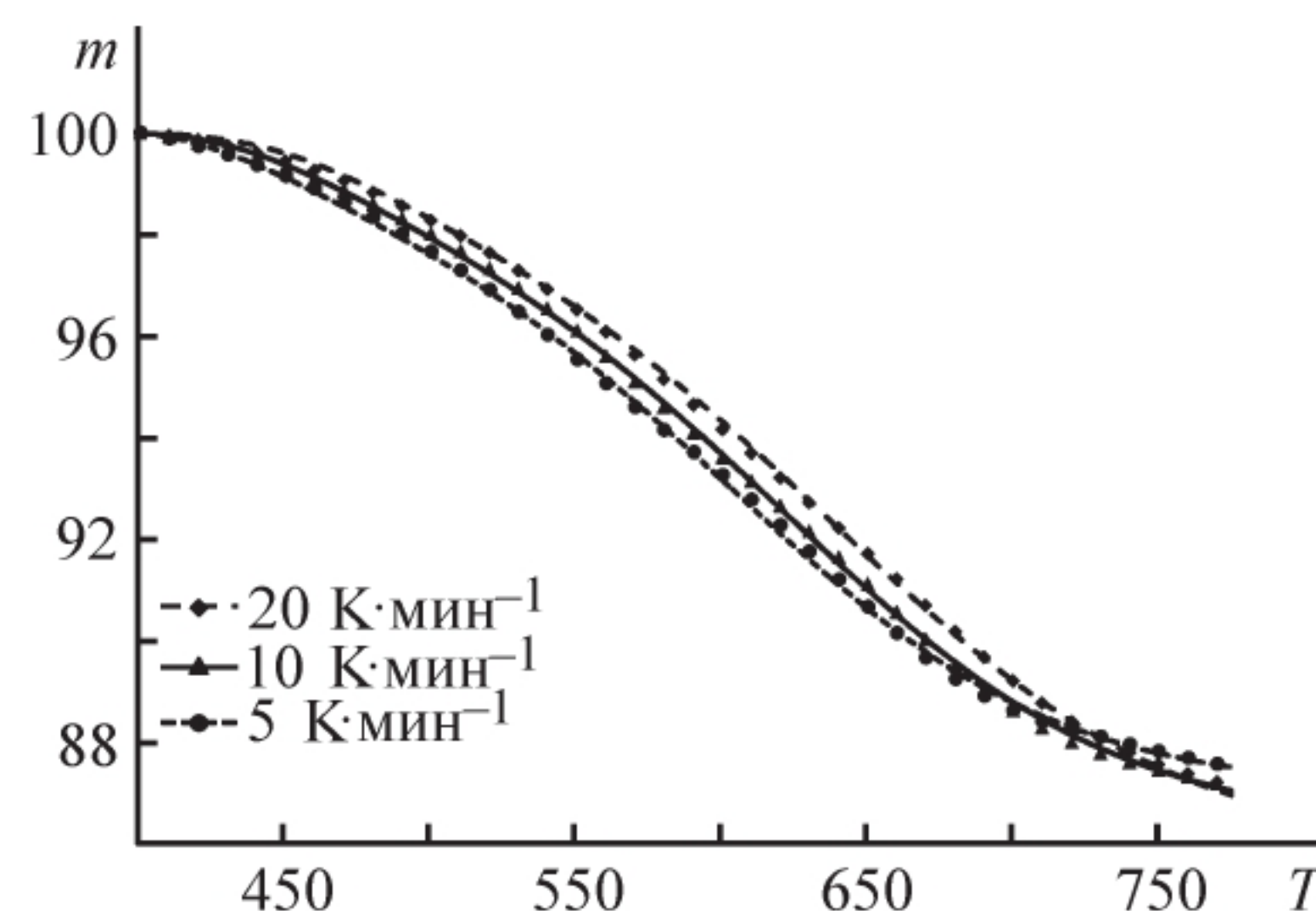


Рис. 5. ТГ кривые пиролиза композиции ПКСЗР-1, аппроксимированные моделью реакции n -ного порядка. m — масса образца (%), T — температура ($^\circ\text{C}$).

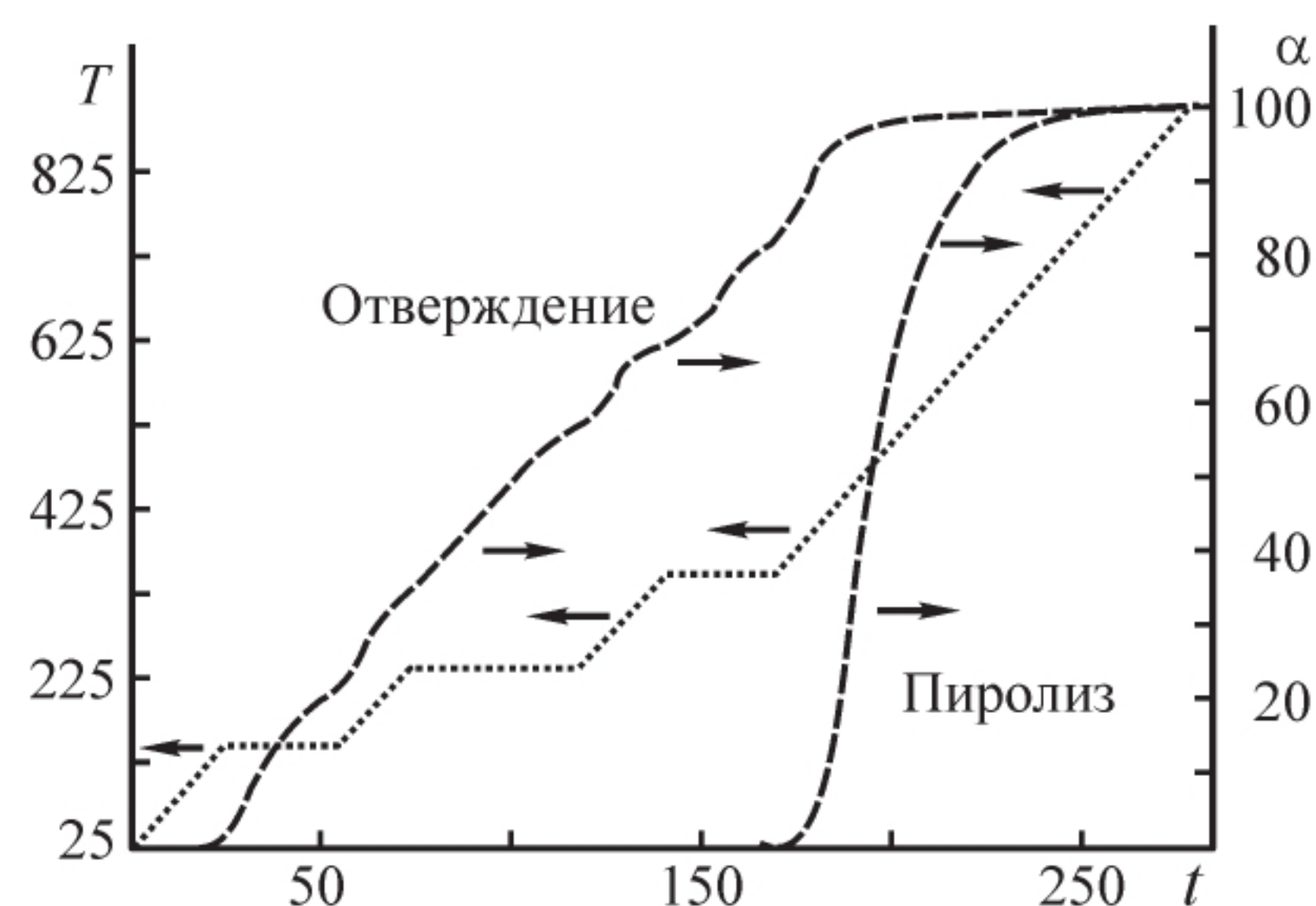


Рис. 6. Предложенный режим отверждения и пиролиза композиции ПКСЗР-1 с равномерным изменением степени превращения и временем обработки менее 6 ч. T — температура ($^\circ\text{C}$), α — степень превращения (%), t — время (мин).

На основании полученных кинетических моделей был предложен температурно-временной режим отверждения с последующим пиролизом композиции ПКСЗР-1, который представлен на рис. 6. В качестве критерия оптимизации были выбраны два параметра — время процесса не более 6 ч и равномерное изменение степени превращения при отверждении и пиролизе. Данный подход, возможно, позволит получить равномерное покрытие с минимальным количеством дефектов, вызванных химической усадкой образца, выделением низкомолекулярных продуктов и т. д.

Выводы

В работе проведены термокинетические исследования процессов отверждения и пиролиза композиции

на основе поликарбосилана, олиговинилсилазана и роливсана, которая может быть использована как перспективный состав для формирования интерфазного покрытия при получении керамоматричных композиционных материалов на основе углеродных волокон. Показано, что отверждение композиции ПКСЗР-1 включает три последовательных процесса. Предполагается, что первый процесс, сопровождающийся экзотермическим эффектом в интервале температур 120–250°C, связан с параллельными процессами радикальной полимеризации неопределенных связей в составе роливсана и олиговинилсилазана, а также реакцией Михаэля нуклеофильных N–H-групп олиговинилсилазана с электрофильными C=C-связями в фрагментах метакриловой кислоты роливсана. Второй экзотермический процесс отверждения композиции ПКСЗР-1 в основном связан с взаимодействием образующихся при нагревании роливсана карбоксильных групп с «активным водородом» (Si–H-группы) олиговинилсилазана и поликарбосилана с образованием Si–O-фрагментов. Одновременно происходит гидросилилирование «латентных» неопределенных C=C-связей роливсана, образуемых после образования фрагментов метакриловой кислоты. Третий экзотермический процесс в интервале температур 360–470°C, возможно, обусловлен реакцией нуклеофильной атаки N–H-группы олиговинилсилазана по остаткам карбонильной группы. Одновременно Si–H-группы поликарбосилана и олиговинилсилазана могут как взаимодействовать с образующейся OH-группой, так и восстанавливать карбонильную группу по реакции гидросилилирования. В процессе пиролиза до 800°C наблюдается 13–14%-ная потеря массы, что сопровождается на начальном этапе, в частности, образованием как ароматических, так и алифатических циклических фрагментов. Проведенные термокинетические исследования позволили оптимизировать процессы отверждения и пиролиза с точки зрения временного фактора и равномерной степени превращения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-01163.

Список литературы

- [1] Colombow P., Mera G., Riedel R., Soraru G. D. // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. N 7. P. 1805–1837.
- [2] Каблов Е. Н. // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33.
- [3] Каблов Е. Н., Гращенков Д. В., Исаева Н. В., Солнцев С. Ст. // Рос. хим. журн. 2010. Т. LIV. № 1. С. 20–24.
- [4] Солнцев Ст. С., Денисова В. С., Розененкова В. А. // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 329–343.
- [5] Каблов Е. Н., Щетанов Б. В., Гращенков Д. В. и др. // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 373–380.
- [6] Composite materials handbook. V. 5. Ceramic matrix composites. Department of defense handbook, 2002. 246 p.
- [7] Шестаков А. М., Швец Н. И., Хасков М. А. и др. // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 9. С. 1339–1347 (Shestakov A. M., Shvets N. I., Khaskov M. A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 9. P. 1481–1488).
- [8] Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing and Properties / Editor in Chief S. Somiya. Acad. Press, 2003. 1320 p.
- [9] Cao F., Kim D.-p., Ryu J.-h., Li X.-d. // Korean J. Chem. Eng. 2001. V. 18. N 5. P. 761–764.
- [10] Maddocks A. R., Hook J. M., Stender H., Harris A. T. // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 2666–2674.
- [11] Минаков В. Т., Швец Н. И., Зайцев Б. А. и др. // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 2. С. 161–167 (Minakov V. T., Shvets N. I., Zaitsev B. A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 2. P. 173–178).
- [12] Хасков М. А. // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 5. С. 20–27.
- [13] Moukhina E. // J. Thermal Anal. Calorim. 2012. V. 109. P. 1203–1214.
- [14] Vyazovkina S., Burnham A. K., Criado J. M. et al. // Thermochim. Acta. 2011. V. 520. P. 1–19.
- [15] Menczel J. D., Prime R. B. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. Hoboken: John Wiley & Sons. 2009. 688 p.
- [16] Zaitsev B. A., Shvabskaya I. D. // J. Polym. Res. 2015. V. 22. Art. 127. 12 p.
- [17] Luo Y. R. Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies. Boca Raton: CRC Press, 2007. 1688 p.
- [18] Pascault J. P., Sautereau H., Verdu J., Williams R. J. J. Thermosetting polymers. New York: Marcel Dekker AG, 2002. 477 p.
- [19] Zhang Q., Yang Z., Jia D., Chen Q., Zhou Y. // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 7034–7042.
- [20] Ly H. Q., Taylor R., Day R. J., Heatley F. // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 4037–4043.
- [21] González G., Fernández-Francos X., Serra À. et al. // Polym. Chem. 2015. V. 6. P. 6987–6997.
- [22] Stuart B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Wiley, 2004. 244 p.
- [23] Зайцев Б. А., Швабская И. Д. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 7. С. 1164–1174 (Zaitsev B. A., Shvabskaya I. D. // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 7. P. 1270–1280).
- [24] Comprehensive Handbook on Hydrosilylation / Ed. by B. Marciniak. Elsevier, 2013. 767 p.