

УДК 678.049:678.8

Н.И. Швеи¹, О.Б. Застрогина¹, В.Т. Минаков¹, И.А. Матвеева¹**ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИЛАТОВ ОЛОВА НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОМЕРНОГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СВЯЗУЮЩЕГО И СВОЙСТВА ТРЕХМЕРНО-АРМИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ОСНОВЕ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-40-44

Для изготовления деталей из композиционных материалов на основе 3D-армирующих наполнителей применяется способ пропитки связующим под давлением, который обеспечивает низкую пористость и стабильность свойств по объему изделий. Связующее для такой технологии не должно содержать пассивного растворителя, но должно обладать определенными жизнеспособностью и реологическими характеристиками для эффективной пропитки наполнителя. Применение жидких и твердых полиреакционно-способных олигомеров позволяет избежать применения пассивных растворителей, направленно изменять реологию связующего и отверждаться в его составе с образованием полимера 3D-сшитой структуры.

Исследованы процесс отверждения безрастворного кремнийорганического связующего на основе двух кремнийорганических олигомеров – олигометилфенилсилоксана и олигомера, являющегося продуктом переэтерификации олигофенилбутоксисилоксана с *p*, *p'*-дифенилпропаном, и влияние на него карбоксилатов четырех- и двухвалентного олова. С помощью метода ИК спектроскопии показано, что отверждение связующего происходит в температурном интервале 100–200°C за счет ряда последовательных реакций поликонденсации и приводит к образованию трехмерной сшитой полимерной матрицы, являющейся продуктом взаимодействия исходных олигомеров.

Установлено, что изменение органического заместителя и карбоксильной группы в молекуле катализатора позволяет в широком диапазоне изменять технологические свойства (вязкость, жизнеспособность и режим переработки) олигомерного кремнийорганического связующего. Физико-механические свойства получаемого композиционного материала на основе связующего и кварцевого наполнителя 3D-структуры при этом не изменяются.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 13.1 «Связующие для полимерных и композиционных материалов конструкционного и специального назначения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

Ключевые слова: кремнийорганические олигомеры, диэтилдикаприлат олова, октоат олова, дибутилдилаурат олова, олеиновая и платинохлористоводородная кислоты, жизнеспособность, вязкость, выход нерастворимого полимера, ИК спектроскопия.

Method of pressure impregnation is applied for manufacture of parts from composite materials based on 3D-reinforcement and provides low porosity and stability of properties in the volume of products. Binder for such technology should not contain a passive solvent, but it should have specific viability and rheological characteristics for effective impregnation of a filler. Application of liquid and solid poly-reactive oligomers allows avoiding the use of passive solvents, directionally change rheology of the binder and be cured in its composition with formation of a polymer with 3D-structure.

*The process of curing the binder on the basis of two organosilicic oligomers on the base of two organosilicic oligomer – oligo methylphenyl siloxane and oligomer which is a product of transesterification of oligophenylbutoxysiloxane with *p* and *p'*-diphenylpropane and influence of four - and bivalent tin carboxylates on it are studied. By means of IR-spectroscopy method it is shown that curing of the binder occurs within temperature interval of 100–200°C with the help of a number of consecutive reactions of polycondensation and leads to formation of the three-dimensional sewed polymeric matrix which is a product of interaction of initial oligomers.*

It is found that change of the organic substituent and carboxyl group in a molecule of the catalyst allows changing technological properties of the organosilicic binder (viscosity, viability and processing mode) in the wide range. Physical-mechanical properties of the received composite material on the basis of this binder and quartz filler with 3D-structures do not change.

Work is executed within implementation of the complex scientific direction 13.1 «Binding for polymeric and composite materials of constructional and special purpose» («The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030») [1].

Keywords: organosilicic oligomer, tin carboxylates, viability, viscosity, outlet of insoluble polymer, IR-spectroscopy.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Основным принципом при создании неметаллических материалов для авиационной и космической техники является комплексный подход к разработке состава материала и технологии его переработки в конкретные детали или конструкции, обладающие требуемыми эксплуатационными свойствами [1–3].

Наглядным примером такого подхода является разработка материалов внешней тепловой защиты изделий гиперзвуковой авиационной и космической техники от аэродинамического нагрева. Главной функцией любой тепловой защиты такого назначения является минимальный линейный унос материала, обеспечивающий сохранение контура изделия и, следовательно, траектории его полета. Для этого при разработке эрозионностойких теплозащитных материалов применяются армирующие наполнители объемной 3D-структуры, получаемой при ткачестве или прошивке [4–7]. В качестве матриц применяются термостойкие полимеры (фенолформальдегидные, кремнийорганические, полиимидные), разлагающиеся при рабочих температурах с образованием высокого выхода твердого остатка. В условиях воздействия аэродинамического потока сочетание объемно-армированного наполнителя с трехмерной отвержденной термостойкой матрицей, полученной после формования материала, позволяет достичь требуемой эрозионной стойкости [8].

Для изготовления деталей из таких материалов применяется способ пропитки под давлением, который обеспечивает низкую пористость и стабильность свойств по объему изделий [9]. Связующее для такой технологии не должно содержать пассивного растворителя, но должно обладать определенными жизнеспособностью и реологическими характеристиками для эффективной пропитки наполнителя. Применение жидких и твердых полиреакционноспособных олигомеров является одним из путей направленного изменения уровня эксплуатационных свойств материалов на их основе, а высокая реакционная способность и небольшая молекулярная масса – резервом усовершенствования технологии переработки, позволяя избежать применения пассивных растворите-

лей, направленно изменять реологию связующего и отверждаться в его составе с образованием полимера 3D-сшитой структуры [10].

Примером такого связующего является композиция на основе двух полиреакционноспособных олигомеров:

– олигомер *I* – жидкий олигометилфенилсилоксан, получаемый алкоголизом метилфенилацетоксисиланов в безводной среде;

– олигомер *II* – продукт переэтерификации олигофенилбутоксисилоксана с *p,p'*-дифенилолпропаном.

В данной работе исследованы влияние карбоксилатов двух- и четырехвалентного олова на технологические свойства и процесс отверждения этого связующего.

Материалы и методы

Олигомер I – вязкая жидкость с условной вязкостью 10 с и содержанием CH_3O -групп у атома кремния 25% (по массе).

Олигомер II – твердое вещество с температурой плавления 50°C и содержанием $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ -групп 0,8% (по массе) и HO -групп 9,4% (по массе).

В работе использованы карбоксилаты двух- и четырехвалентного олова $\text{R}_2\text{Sn}(\text{OCOR}^1)_2$ (табл. 1), олеиновая $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ и платиноклористоводородная H_2PtCl_6 кислоты.

Армирующий наполнитель для изготовления композиционного материала – трехмерный текстильный материал из кварцевого волокна марки ТТМКв-100.

Связующее готовили растворением исходных компонентов в этилацетате с последующей отгонкой растворителя при комнатной температуре и остаточном давлении 1–2 мм рт. ст., т. е. $\sim(133\text{--}266)$ Па. Условную вязкость измеряли при температуре $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ вискозиметром ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм.

Свойства связующего: жидкость коричневого цвета без посторонних включений, условная вязкость 8–12 с, содержание нелетучих 92–94% (по массе). Отверждение связующего проводили в интервале температур 150–180°C в термошкафу Binder FED53. Выход нерастворимого полимера определяли по результатам экстракции отвержденных образцов связующего этилацетатом в аппарате Сокслета.

Таблица 1

Карбоксилаты олова

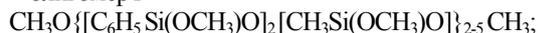
Карбоксилат олова	R	R ¹	Состояние при 20°C
Диэтилдикаприлат	C_2H_5	C_7H_{15}	Жидкость
Диметилдилаурат	CH_3	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	Твердое вещество
Дибутылдилаурат	C_4H_9	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	Жидкость
Диоктилдилаурат	C_8H_{17}	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	-«-
Диоктил-бис-(2-этилгексаноат)	C_8H_{17}	$\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$	-«-
Октоат олова (II)	–	C_7H_{15}	-«-

Инфракрасные спектры снимали на ИК спектрометре марки Уг-10 с помощью образца композиционного материала, полученного пропиткой под давлением кварцевого 3D-наполнителя марки ГТМкв-100 с последующим формованием в прессе при температуре 150–180°C и давлении 5–7 Н.

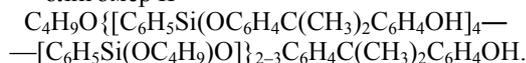
Результаты и обсуждение

Присутствие в молекулах олигомеров *I* и *II* значительного количества алкокси- и гидроксильных групп определяет возможность образования сшитого полимера за счет поликонденсационных процессов:

– олигомер *I*



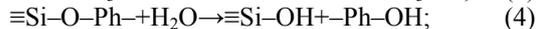
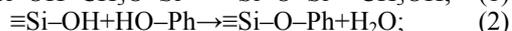
– олигомер *II*



Эффективными катализаторами этих реакций являются электрофильные реагенты, в первую очередь – соединения четырех- и двухвалентного олова [11–14].

Процесс отверждения в присутствии диэтилдикаприлата олова при температуре 100–200°C исследован методом ИК спектроскопии (рис. 1). Установлено, что отверждение происходит за счет ряда последовательных реакций поликонденсации и приводит к образованию трехмерной сшитой полимерной матрицы, являющейся продуктом взаимодействия исходных олигомеров.

До температуры 100°C образование межмолекулярных связей происходит в основном за счет реакций (1), (2) и (3) (см. далее), причем вклад в отверждение образующихся Si–O–Ph-связей за счет реакций (2) и (3) является определяющим. При более высокой температуре арилоксисилоксановые межмолекулярные фрагменты претерпевают превращения за счет накапливающейся в отверждающемся полимере воды. Конечный сшитый полимер, выход которого составляет 90%, содержит в основном силоксановые межмолекулярные связи (рис. 1):



С целью выбора катализатора, обеспечивающего оптимальное сочетание жизнеспособности связующего с высоким выходом нерастворимого полимера при отверждении, исследовано влияние карбоксилатов двух- и четырехвалентного олова на его (полимера) технологические свойства, скорость отверждения и на свойства получаемого материала.

Введение указанных соединений приводит к нарастанию вязкости связующего уже при ком-

натной температуре (рис. 2), однако для достижения высокой степени сшивки необходимо нагревание при 160–200°C (табл. 2).

Увеличение содержания органического заместителя у атома олова и в карбоксилатной группе в молекуле катализатора позволяет существенно повысить жизнеспособность связующего, под которой в данном случае подразумевается скорость нарастания вязкости и продолжительность сохранения полной растворимости при 20°C. Так, композиция, содержащая 2,5% (по массе) диэтилдикаприлата олова, сохраняет растворимость при 20°C в течение 20–24 ч. Увеличение как R, так и R¹ в дибутилдилаурате и в диоктил-*бис*-(2-этилгексаноате) олова позволяет увеличить ее жизнеспособность до 48 ч (рис. 2).

Карбоксилаты двухвалентного олова обладают более высокой каталитической активностью – жизнеспособность связующего, содержащего 2% (по массе) октоата олова (II), не превышает 2–3 ч (рис. 2).

Высокая координационная способность оловоорганических соединений, определяющая их каталитическую активность, позволяет также регулировать скорость катализируемой реакции. Известно, что соединения олова образуют при взаимодействии с карбоновыми кислотами, а также с соединениями платины (IV) [15] комплексы, стабильные при комнатной температуре и распадающиеся при нагревании.

Исследовано влияние олеиновой и платинохлористоводородной кислот на процесс структурирования связующего в присутствии диэтилдикаприлата и октоата олова. Установлено, что введение олеиновой и H₂PtCl₆ кислот в количестве 1,5–4,5 мас. ч. на 100 мас. ч. оловоорганического соединения увеличивает жизнеспособность композиций в 2–3 раза (см. рис. 2, кривые 5–7). Скорость образования сшитого полимера при повышенной температуре в данном случае практически не изменяется и выход нерастворимого полимера при 160°C составляет 92–98% (по массе) – табл. 2.

Изменение каталитической системы практически не сказывается на устойчивости образующихся полимеров к термической и термоокислительной деструкции (табл. 2). Исключение составляет полиорганосилоксан, полученный в присутствии диэтилдикаприлата олова и платинохлористоводородной кислоты – применение этой каталитической системы позволяет повысить не только жизнеспособность композиции, но и термоокислительную устойчивость образующегося полимера.

Оценку влияния катализатора отверждения на уровень физико-механических свойств композиционного материала проводили на образцах, полученных пропиткой связующим под давлением трехмерно-армированного кварцевого наполнителя с последующей термообработкой в прессе при температуре до 200°C. Установлено, что химиче-

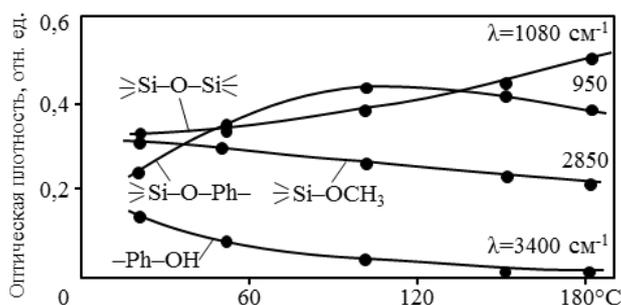


Рис. 1. Изменение в ИК спектрах оптической плотности полос поглощения (λ – длина волны) реакционноспособных групп и образующихся связей в процессе отверждения кремнийорганического связующего



Рис. 2. Влияние катализатора отверждения на жизнеспособность связующего, содержащего:
 1 – диэтилдикаприлат олова; 2 – дибутилдилаурат олова; 3 – диоктил-бис-(2-этилгексаноат) олова; 4 – октоат олова; 5 – диэтилдикаприлат олова+олеиновая кислота; 6 – диэтилдикаприлат олова+платинохлористоводородная кислота; 7 – октоат олова+платинохлористоводородная кислота

Таблица 2

Влияние катализатора на скорость отверждения композиции и термостойкость образующегося полимера

Катализатор	Содержание, % (по массе)	Выход нерастворимого полимера за 2 ч при 200°C	Потери массы за 24 ч при 300°C	Твердый остаток (кокс) при 800°C в аргоне
Диэтилдикаприлат олова	2,5	98	11	57
Диметилдилаурат олова	2,5	92	12	55
Дибутилдилаурат олова	2,5	98	11	61
Диоктилдилаурат олова	2,5	98	12	55
Диоктил-бис-(2-этилгексаноат) олова	2,5	94	13	54
Октоат олова (II)	1,0	98	8	56
Диэтилдикаприлат олова:				
– H ₂ PtCl ₆	2,5	96	9	60
– олеиновая кислота	2,5	98	10	57
Октоат олова (II) +H ₂ PtCl ₆	1,0	98	8	59

Таблица 3

Влияние катализатора отверждения на физико-механические свойства композиционного материала на основе олигомерной композиции

Катализатор	Плотность, г/см ³	Содержание связующего, % (по массе)	Предел прочности, МПа					
			при растяжении		при сжатии		при изгибе	
			по основе	по утку	по основе	по утку	по основе	по утку
Диэтилдикаприлат олова	1,48	19,1	1,83	–	0,24	0,97	1,04	1,83
То же+олеиновая кислота	1,53	19,0	1,1	1,30	0,32	0,70	0,92	1,86
Дибутилдилаурат олова	1,44	19,5	1,84	1,69	0,28	0,94	0,89	1,83

ский состав оловоорганического катализатора, как и ингибирующей добавки, не влияет на уровень физико-механических свойств композиционного материала (табл. 3).

Выводы

Проведенные исследования показали, что применение каталитических систем на основе карбоксилатов двух- и четырехвалентного олова

позволяет в широком диапазоне изменять технологические свойства (вязкость, жизнеспособность и режим переработки) олигомерного кремнийорганического связующего, основой процесса отверждения которого является реакция поликонденсации. Физико-механические и физико-химические свойства получаемого материала при этом не изменяются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Химия в авиационном материаловедении // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
3. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия–Буран» / под. общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: Фонд «Наука и жизнь», 2013. С. 10–27.
4. Минаков В.Т., Грушко В.Е., Донской А.А. Тепло- и огнезащитные материалы и покрытия / В кн. *Авиационные материалы. Избранные труды «ВИАМ» 1932–2002: юбилейный науч.-технич. сб.* М.: МИСиС–ВИАМ, 2002. С. 345–354.
5. Каблов Е.Н. ВИАМ. Продолжение пути // *Наука в России*. 2012. №3. С. 26–44.
6. Гуняев Г.М., Румянцев А.Ф., Иванова Г.А. Метод автоклавного формования деталей из полимерных композиционных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. 2002. Вып.: Полимерные композиционные материалы. С. 35–40.
7. Вавилова М.И., Кавун Н.С. Свойства и особенности армирующих стеклянных наполнителей, используемых для изготовления конструкционных пластиков // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №3. С. 33–37.
8. Бабин А.Н. Связующие для полимерных композиционных материалов нового поколения // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 12.02.2015).
9. Хрульков А.В., Душин М.И., Попов Ю.О., Коган Д.И. Исследования и разработка автоклавных и безавтоклавных технологий формования ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 292–301.
10. Железняк В.Г., Чурсова Л.В. Модификация связующих и матриц на их основе с целью повышения вязкости разрушения // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №1. С. 47–50.
11. Ширяев В.И. Химия и технология оловоорганических соединений // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2010. №11. С. 27–32.
12. Савенкова А.В., Чурсова Л.В., Елисеев О.А., Шрагин Д.И., Копылов В.М., Глазов П.А. Восстановительные технологии изготовления тепломорозостойких герметиков на основе кремнийорганических каучуков, синтезированных по новым промышленным технологиям // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №4. С. 25–31.
13. Савенкова А.В., Чурсова Л.В., Елисеев О.А., Глазов П.А. Герметики авиационного назначения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №3. С. 40–43.
14. Савенкова А.В., Тихонова И.В., Требукова Е.А. Тепломорозостойкие герметики / В кн. *Авиационные материалы на рубеже XX–XXI веков: науч.-технич. сб.* М.: ВИАМ, 1994. С. 432–439.
15. Clarke M.L. Recent advances in homogeneous catalysis using platinum complexes // *Polyhedron*. 2001. V. 20. P. 159–160.