

Rafał Anyszka*¹, Dariusz M. Bieliński**, Monika Kowalczyk*

Wpływ doboru fazy rozproszonej na sieciowanie silikonowych kompozytów ceramizujących

W pracy przedstawiono wpływ dodatku wybranych napełniaczy mineralnych na sieciowanie nadtlencowe silikonowych kompozytów ceramizujących. Zbadano zmiany kinetyki oraz parametrów wulkanizacji mieszanek poddanych kondycjonowaniu w warunkach zbliżonych do magazynowych. Wskazano zagrożenia, z punktu widzenia sieciowania nadtlencowego kompozytów, związane z zastosowaniem napełniaczy o charakterze zasadowym (CaO i MgO) oraz glinokrzemianów warstwowych zmodyfikowanych powierzchniowo za pomocą czwartorzędowych soli amoniowych.

Słowa kluczowe: kompozyty ceramizujące, sieciowanie nadtlencowe, kinetyka wulkanizacji

Influence of dispersed phase selection on ceramizable silicone composites cross-linking

In this work influence of selected mineral fillers on peroxide cross-linking of ceramizable silicone composites is presented. Changes to vulcanization kinetic and vulcanization parameters of mixes were measured under environmental conditions similar to storage. Risk associated with using alkaline fillers and aluminosilicate layered clays modified with quarternary ammonium salts from the point of view of peroxide mixes curing was indicated.

Key words: ceramizable (ceramifiable) composites, peroxide cross-linking, kinetics of vulcanization

I. Wprowadzenie

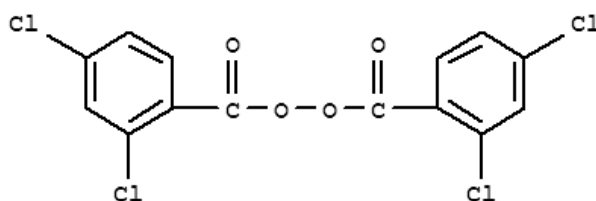
Silikonowe kompozyty ceramizujące są materiałami stosowanymi do powlekania przewodów elektrycznych, które muszą spełniać rygorystyczne wymagania przeciwpożarowe, opisane w normach PN-EN-50200 i PN-IEC 60331-31:2004. Tego typu kable stosowane są w kluczowych instalacjach spełniających istotne funkcje w warunkach występowania pożaru (systemy alarmowe, układy zasilania wind i zraszaczy itp.), zapewniając integralność obwodu elektrycznego nawet do 2 h pod działaniem ognia i/lub wysokiej temperatury.

Tego rodzaju kompozyty były tematem wielu prac badawczych, przedstawionych w formie publikacji naukowych oraz patentów. Pod wpływem działania podwyższonej temperatury i/lub ognia na kompozyt, matryca silikonowa ulega destrukcji z wytworzeniem amorficznej krzemionki, natomiast zespół napełniaczy mineralnych promuje powstawanie ciągłej fazy ceramicznej, chroniącej żyłę miedzianą w trakcie pożaru [1]. Powstawanie tej otoczki ochronnej może zachodzić na drodze osadzenia się cząstek krzemionki – powstałej w wyniku termicznej destrukcji kauczuku – na powierzchni napełniaczy mineralnych [1-5], bądź dzięki zastosowaniu szkli-

wa tlenkowego o relatywnie niskiej temperaturze mięknienia, które tworzy fizyczne mostki adhezyjne pomiędzy cząstkami napełniacza odpornego termicznie [6-14].

Kompozyty ceramizujące, bazujące na kauczuku silikonowym, są produkowane przez wiele firm na całym świecie. Dostarczane są one do producentów przewodów elektrycznych w postaci mieszanki pozbawionej dodatku nadtlenu organicznego służącego do ich sieciowania. Najpowszechniej stosowanym w technologii elastomerów silikonowych jest nadtlenek 2,4-dichlorobenzoiłu (Rys. 1), choć coraz częściej używa się także nadtlenu bis(4-metylobenzoiłu) (Rys. 2). Środek sieciujący (najczęściej w postaci pasty o zawartości 50% nadtlenu) wprowadzany jest do mieszanki przed etapem wytlaczenia przewodu elektrycznego.

Mechanizm sieciowania nadtlencowego polimerów polega na termicznym rozpadzie wiązania tlen-tlen z wytworzeniem dwóch rodników, które są przenoszone



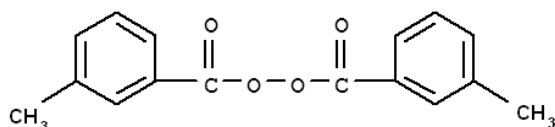
Rys. 1. Struktura chemiczna nadtlenu 2,4-dichlorobenzoiłu

Fig. 1. Chemical structure of 2,4-dichlorobenzoyl peroxide

* Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Technologii Polimerów i Barwników, ul. Stefanowskiego 12/16, 90-924 Łódź

** Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Oddział Elastomerów i Technologii Gumi w Piastowie, ul. Harcerska 30, 05-820 Piastów

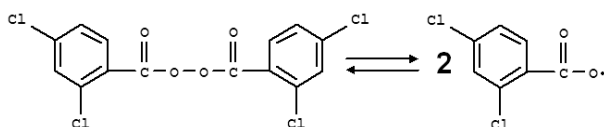
¹ e-mail: 800000@edu.p.lodz.pl, tel. +48 42 631-32-14



Rys. 2. Struktura chemiczna nadtlenu bis(4-metylobenzoylu)

Fig. 2. Chemical structure of bis(4-methylbenzoyl) peroxide

na makrocząsteczki, a następnie rekombinują z wytworzeniem węzła sieci przestrzennej (Rys. 3) [15]. W celu zwiększenia efektywności sieciowania możliwe jest zastosowanie koagentów (np. akrylanów, metakrylanów bądź cyjanuranów) [15-16].



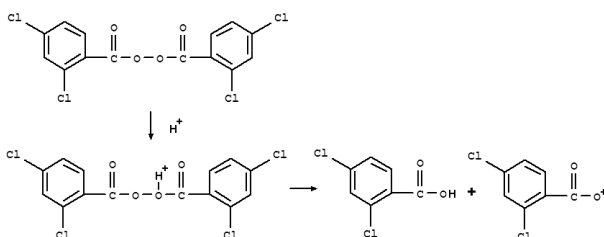
Rys. 3. Schemat rozpadu termicznego nadtlenu 2,4-dichlorobenzoylu na rodniki

Fig. 3. Scheme of 2,4-dichlorobenzoyl peroxide thermal decomposition with creation of radicals

W praktyce inżynierskiej najczęściej stosowane są kauczuki silikonowe zawierające grupy winylowe (VMQ), zwiększające efektywność sieciowania nadtlennego [17]. Możliwe jest zatem regulowanie stopnia usieciowania polimeru poprzez sporządzenie mieszaniny elastomerów o składzie gwarantującym obecność pożądanej ilości grup winylowych.

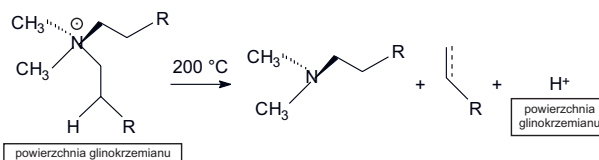
Jedną ze znanych wad tego sposobu sieciowania jest wrażliwość nadtlenników na środowisko kwasowe, w którym rozpadają się z wytworzeniem kationu i alkoholu, zamiast rodników umożliwiających powstawanie węzłów sieci przestrzennej (Rys. 4) [17].

W przedstawionej pracy przeanalizowano efektywność sieciowania nadtlennego silikonowych kompozytów ceramizujących zawierających napełniacze o charakterze zasadowym lub zmodyfikowany montmorylo-



Rys. 4. Schemat ilustrujący rozpad nadtlenu w środowisku kwasowym

Fig. 4. Scheme illustrating decomposition of peroxide in acidic environment



Rys. 5. Schemat degradacji Hoffmana organicznego modyfikatora amoniowego na powierzchni napełniacza [18]

Fig. 5. Hoffman degradation scheme of an alkyl ammonium organic treatment of filler surface [18]

nit, który w wyniku termicznej destrukcji kationu soli amoniowej w reakcji beta-eliminacji Hoffmana uzyskuje kwasowy charakter powierzchni (Rys. 5) [18,19].

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

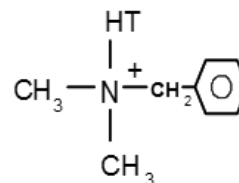
Podstawę polimerową kompozytu stanowił kauczuk winylosilikonowy (VMQ) o nazwie Polymer®MV, zawierający 0,07 % mol. grup winylowych, wyprodukowany przez „Silikony Polskie” Sp. z o.o. w Nowej Sarzynie, napełniony wzmacniającą krzemionką pirogeniczną Aerosil 200 (Evonik Industries). Jako topnik zastosowano szkliwo FR-2055, o temperaturze mięknięcia $T_m = 520^\circ\text{C}$, produkcji firmy „Reimbold & Strick” (Niemcy), o składzie przedstawionym w tabeli 1.

Tabela 1. Skład wagowy szkliwa zastosowanego jako topnik

Table 1. Weight composition of glassy frit used as a fluxing agent

Składnik	CaO	BaO	ZnO	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Ilość składnika [cz. wag.]	0,40	0,10	0,20	0,30	1,00	4,50

Aby zbadać wpływ napełniaczy o charakterze zasadowym na sieciowanie kompozytów użyto tlenku wapnia, pochodzącego z zakładu „P.P.H. Polskie Odczynniki Chemiczne” Gliwice, oraz tlenku magnezu wyprodukowanego przez „Alfa Aesar GmbH & Co KG” (Niemcy).



Rys. 6. Wzór strukturalny kationu czwartorzędowej soli amoniowej, zastosowanej do modyfikacji powierzchni montmorylonitu (Cloisite 11B)

Fig. 6. Chemical formula of cation of quaternary ammonium salt, used for surface modification of montmorillonite (Cloisite 11B)

Tabela 2. Skład wagowy badanych próbek
Table 2. Weight composition of the samples studied

Składnik / Nr mieszanki	1	2	3	4	5	6	7	8	MMT
Kauczuk silikonowy	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Aerosil 200	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Nadtlenek 2,4-dichlorobenzoilu	2,4	2,5	2,6	2,3	2,4	2,5	2,2	2,4	2,2
FR 2055	20	20	20	20	20	20	20	20	20
MgO	-	10	20	10	10	20	-	-	-
CaO	40	40	40	20	30	30	20	30	-
Montmorylonit Cloisite 11B	-	-	-	-	-	-	-	-	20

Dodatkowo wykonano próbkę zawierającą montmorylonit zmodyfikowany powierzchniowo za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej – Cloisite 11B („Southern Clay Products, Inc.”, USA) (Rys. 6).

Jako substancji sieciującej użyto pasty o zawartości 50% nadtlenku 2,4-dichlorobenzoilu, stosowanej powszechnie w przemyśle kablowym, w ilości 1,2 % na całkowitą masę mieszanki.

2.2. Sporządzenie kompozytów

Mieszanki zostały sporządzone za pomocą mikromieszarki laboratoryjnej Brabender Plasticorder (Niemcy). Prędkość obrotowa rotorów wynosiła 20 obr./min podczas wprowadzania składników oraz 60 obr./min w czasie 20 minutowej homogenizacji kompozycji. Skład mieszanek przedstawiono w tabeli 2.

2.3. Metodyka badań

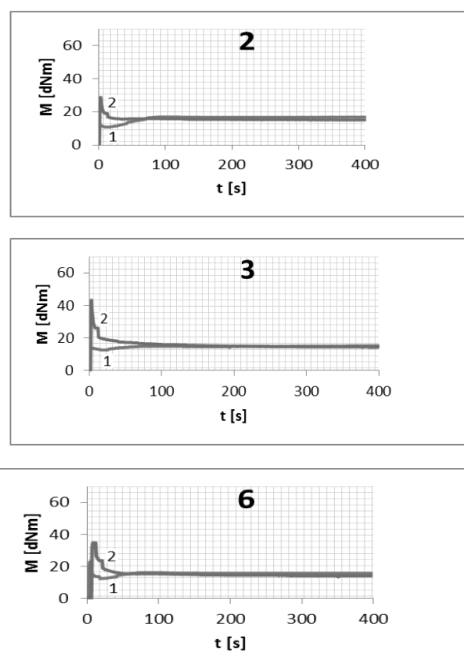
Sporządzone próbki poddano badaniom wulkametrycznym za pomocą aparatu WG-02 (Polska) w temp. 130°C, zgodnie z normą PN-ISO 3417, bezpośrednio po ich wykonaniu (1), a także po upływie 48 h (2) i 96 h (3) kondycjonowania w warunkach zbliżonych do magazynowych (temperatura pokojowa, wilgotność 35%).

2.4. Wyniki badań i ich omówienie

Okazało się, że dodatek 50 lub 60 części wagowych napełniaczy o charakterze zasadowym (CaO i MgO) uniemożliwia wulkanizację nadtlenkową kompozytów (Rys. 7), niezależnie od udziału poszczególnych składników. Co prawda, przy pierwszym pomiarze (bezpośrednio po wykonaniu mieszanki) zaobserwowano niewielki przyrost wartości momentu skrętnego w funkcji czasu, lecz był on tak mały, że uzyskany stopień usieciowania nie był wystarczający by nadać kompozytowi pożądane właściwości użytkowe.

W przypadku zastosowania 40 części wagowych napełniaczy o charakterze zasadowym mieszanki udało się wprawdzie zwulkanizować bezpośrednio po sporządzeniu, jednak tracą one zdolność do sieciowania po 48 h kondycjonowania (mieszanka 1) lub po 96 h kondycjo-

nowania (mieszanka 5), w zależności od składu fazy rozproszonej (Rys. 8).



Rys. 7. Podatność mieszanek „2, 3 i 6” na sieciowanie: bezpośrednio po sporządzeniu (1) oraz po 48 h kondycjonowania (2)

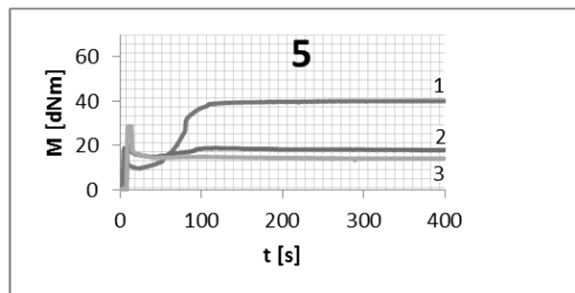
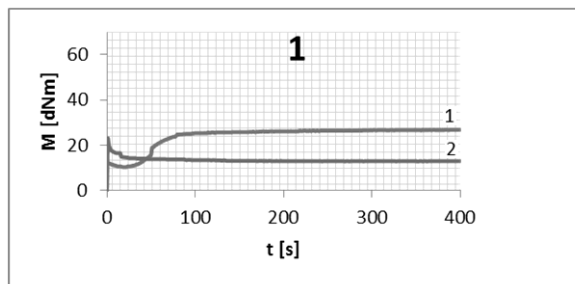
Fig. 7. Ability of mixes „2, 3 and 6” for curing: directly after preparation (1) and after 48 hours of conditioning (2)

Dodatek 30 części wagowych napełniaczy o zasadowym charakterze skutkuje zmniejszeniem efektywności sieciowania, lecz jest ono możliwe nawet po 96 h kondycjonowania, choć w przypadku próbki „8” stopień usieciowania jest niewielki. Jedynie próbka zawierająca 20 części wagowych tlenku wapnia nie zmieniała swoich właściwości wulkametrycznych w trakcie kondycjonowania (Rys. 9).

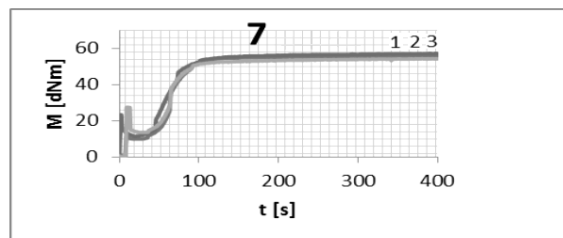
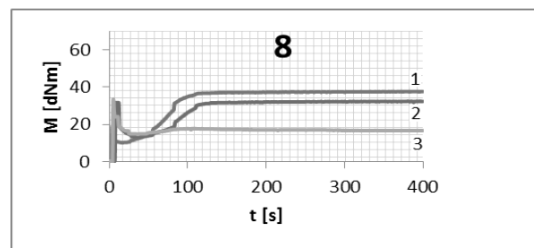
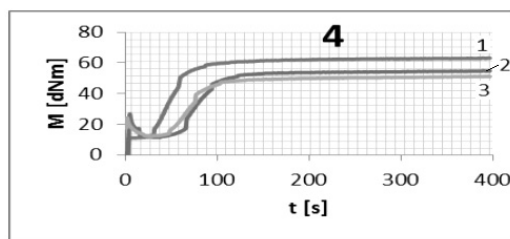
Należy zauważyć mniejszy negatywny wpływ tlenku magnezu na sieciowanie próbek w porównaniu z tlenkiem wapnia. Ponadto widoczny jest wzrost lepkości

Tabela 3. Parametry wulkanometryczne (czas podwulkanizacji „ τ_{02} ”, czas wulkanizacji „ τ_{90} ”, minimalna „ M_{min} ”, maksymalna „ M_{maks} ” i optymalna „ M_{opt} ” wartość momentu skrętnego) mieszanek z dodatkiem napętniaczy o charakterze zasadowym
 Table 3. Vulcanometric parameters (scorch time „ τ_{02} ”, vulcanization time „ τ_{90} ”, minimum „ M_{min} ”, maximum „ M_{max} ” and optimum „ M_{opt} ” torque value) of mixes filled with powders of alkaline character

Mieszanka	1			2			3			4			5			6			7			8		
	Bezp.	48 h	96 h	Bezp.	48 h	96 h	Bezp.	48 h	96 h	Bezp.	48 h	96 h	Bezp.	48 h	96 h	Bezp.	48 h	96 h	Bezp.	48 h	96 h			
τ_{02} [s]	33	-	30	-	30	-	36	-	36	21	30	26	25	38	-	22	-	22	29	20	35	38		
τ_{90} [s]	80	-	67	-	85	112	49	-	104	85	112	104	100	67	-	57	-	92	90	87	111	95		
Mmin. [dNm]	10,3	-	10,8	-	11,0	11,5	12,7	-	12,2	11,0	11,5	9,6	9,6	14,9	-	12,5	-	9,8	11,2	13,4	13,3	14,7		
Mmaks. [dNm]	25,8	-	17,0	-	62,5	54,0	14,6	-	50,2	62,5	54,0	41,1	18,9	18,9	-	15,4	-	55,0	55,2	52,0	36,8	18,0		
Mopt. [dNm]	24,8	-	15,3	-	57,4	49,8	14,3	-	46,4	57,4	49,8	37,0	16,3	16,3	-	10,5	-	50,5	50,8	48,1	34,2	17,7		

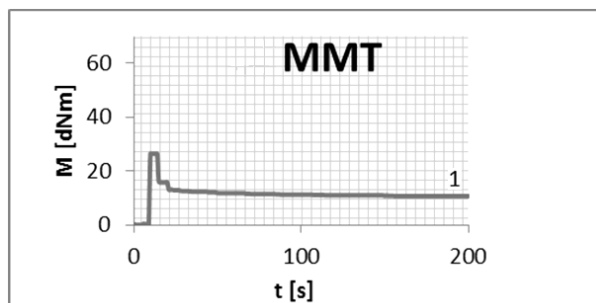


Rys. 8. Podatność mieszanek „1 i 5” na sieciowanie: bezpośrednio po sporządzeniu (1), po 48 h (2) oraz po 96 h kondycjonowania (3)
 Fig. 8. Ability of mixes „1 and 5” for curing: directly after preparation (1) after 48 (2) and 96 hours of conditioning (3)



Rys. 9. Podatność mieszanek „4, 7 i 8” na sieciowanie: bezpośrednio po sporządzeniu (1) po 48 h (2) oraz 96 h kondycjonowania (3)
 Fig. 9. Ability of mixes „4, 7 and 8” for curing: directly after preparation (1) after 48 (2) and 96 hours of conditioning (3)

mieszanek w trakcie ich kondycjonowania (większa wartość minimalnego momentu skrętnego „ M_{min} ” każdej z mieszanek), co może być związane ze stopniowym tworzeniem się drugorzędowej struktury wzmacniającej. Parametry wulkametryczne mieszanek zawierających tlenek wapnia i tlenek magnezu zestawiono w tabeli 3.



Rys. 10. Podatność mieszanki „MMT” na sieciowanie bezpośrednio po sporządzeniu (1)

Fig. 10. Ability of mix “MMT” for curing directly after preparation (1)

W drugim etapie badań wykonano oznaczenia kinetyki wulkanizacji próbki kompozytu ceramizującego zawierającego montmorylonit zmodyfikowany powierzchniowo za pomocą kationu czwartorzędowej soli amoniowej. Tego typu struktury mają tendencję do termicznego rozkładu z wytworzeniem centrów o charakterze kwasowym (Rys. 5). Okazało się, że dodatek już 20 części wagowych tego napełniacza (mieszanka MMT) uniemożliwił wulkanizację mieszanki za pomocą nadtlenu 2,4-dichlorobenzoilu. Nie odnotowano najmniejszego wzrostu momentu skrętnego w czasie pomiaru (Rys. 10), a nawet wartość momentu skrętnego w niewielkim stopniu, lecz systematycznie malała, co może świadczyć o uwalnianiu się małych cząsteczkowych substancji z powierzchni napełniacza w reakcji beta-eliminacji Hoffmana, które działają plastyfikująco na mieszankę.

3. Wnioski

- W wyniku przeprowadzonych badań dowiedziono, że zbyt duża ilość napełniacza o charakterze zasadowym wpływa negatywnie na podatność mieszanek z kauczuku silikonowego na sieciowanie nadtlenu. Z zastosowanych napełniaczy – CaO i MgO – mniej korzystny okazał się tlenek wapnia.
- Dodatek do mieszanki kompozytowej z kauczuku silikonowego jako napełniacza zmodyfikowanego powierzchniowo za pomocą czwartorzędowej soli amoniowej montmorylonitu uniemożliwił jej sieciowanie za pomocą nadtlenu 2,4-dichlorobenzoilu. Prawdopodobnie jest to skutek rozkładu organicznego modyfikatora zgodnie z reakcją beta-eliminacji Hoffmana, w wyniku której powierzchnia

napełniacza warstwowego uzyskuje kwasowy charakter. Prowadzi to do zakwaszania środowiska i wymuszenia jonowego rozkładu nadtlenu na kation organiczny i alkohol. Wynika z tego, że reakcja Hoffmana może zachodzić w temperaturze wulkanizacji, czyli niższej niż podają źródła literaturowe.

Literatura

1. Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Lopez-Cuesta J.M., Ganachaud F., *Polym. Deg. Stabil.* 2009, **94**, 465-495.
2. Mansouri J., Burford R.P., Cheng Y.B., Hanu L., *Journ. of Mat. Sci.* 2005, **40**, 5741-5749.
3. Mansouri J., Burford R.P., Cheng Y.B., *Materials Sci. and Engineering A* 2006, **425**, 7-14.
4. Hanu L.G., Simon G.P., Cheng Y.B., *Materials Sci. and Engineering A* 2005, **398**, 180-187.
5. Xiong Y., Shen Q., Chen F., Luo G., Yu K., Zhang L., *Fire Mater.* 2012, **36**, 254-263.
6. Marosi G., Márton A., Anna P., Bertalan G., Marosfői B., Szép A., *Polym. Deg. Stabil.* 2002, **77**, 259-265.
7. Mansouri J., Wood C.A., Roberts K., Cheng Y.B., Burford R.P., *J Mater. Sci.* 2007, **42**, 6046-6055.
8. Hanu L.G., Simon G.P., Mansouri J., Burford R.P., Cheng Y.B., *Journal of Materials Processing Technology* 2004, **153-154**, 401-407.
9. Bieliński D.M., Anyszka R., Pędzich Z., Dul J., *Int. Journal of Adv. Mat. Manufacturing & Char.* 2012, **1**, 1, 17-22.
10. Hanu L.G., Simon G.P., Cheng Y.B. *Polym. Deg. Stabil.* 2006, **91**, 1373-1379.
11. Pędzich Z., Bukanska A., Bieliński D.M., Anyszka R., Dul J., Parys G., *Int. Journal of Adv. Mat. Manufacturing & Char.* 2012, **1**, 1, 29-35.
12. Pędzich Z., Bieliński D.M., *Composites* 2010, **10**, 249-254.
13. Dul J., Parys G., Pędzich Z., Bieliński D.M., Anyszka R., *Int. Journal of Adv. Mat. Manufacturing & Char.* 2012, **1**, 1, 29-35.
14. Jurkowski B., Rydarowski H., Bieliński D.M., Anyszka R., „Materiały polimerowe o obniżonej palności”, 389 – 412, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 2012, 412.
15. Henning S.K., Costin R., “Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents I: Coagent Structure – Property Relationships”, *Materiały prezentowane na 167th Technical Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society.*
16. Henning S.K., Costin R., “Fundamentals of Curing Elastomers with Peroxides and Coagents II: Understanding the Relationship Between Coagent and Elastomer”, *Materiały prezentowane na 167th Technical Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society.*
17. Heiner J., Stenberg B., Persson M., *Polym. Test.* 2003, **22**, 253-257.
18. Morgan A.B., Chu L.L., Harris J.D., *Fire Mater.* 2005, **29**, 213-229.
19. Xie W., Gao Z., Pan W.P., Hunter D., Singh A., Vaia R., *Chemistry of Materials* 2001, **13**, 2979.