

# UNTERSUCHUNG DER WÄRMESTABILITÄT ORGANISCHER POLYSILOXANHARZE

Von

I. KÁSA, É. BUZÁGH-GERE\* und E. ADY\*\*

Lehrstuhl für Angewandte Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 6. Februar 1967)

Vorgelegt von Dr. I. PORUBSZKY.

## Einleitung

Die organischen Polysiloxane (Silicone) zeichnen sich vor anderen Kunststoffen durch ihre hohe thermische Stabilität aus. Die übrigen Kunstharze — abgesehen vom Teflon — weisen in dieser Hinsicht weniger gute Eigenschaften auf. Die Silicone finden auf Grund dieser und anderer guter Eigenschaften, wie Korrosionsbeständigkeit, Hydrophobie usw. sehr verbreitet Anwendung. Nach unseren Versuchen sollten sie ähnlich dem Teflon [1] geeignet sein, als Bindestoff des Leuchtphosphors von Thermolumineszenz-Dosimetern verwendet zu werden [2, 3], da bei diesen die sog. »Auswärmung« höhere Temperaturen (250—400° C) und dauernde thermische Stabilität erfordert.

Nachdem Vorversuche günstig ausgefallen waren, prüften wir die verschiedenen organischen Polysiloxanharze auf ihre Verwendbarkeit für den erwähnten Zweck. Zuerst wurden die Kunstharze allein, ohne Phosphor geprüft; die Untersuchungen nahmen wir teilweise an von uns selbst hergestellten Proben, teilweise an Siliconen vor, wie sie in der Industrie verbreitet schon verwendet werden.

## Experimenteller Teil

Folgende Kunstharzsorten wurden untersucht:

1. Organisches Polysiloxankunstharz auf Äthoxysilan-Basis
2. Mit Epoxydharz modifiziertes organisches Polysiloxankunstharz auf Äthoxysilan-Basis
3. Organisches Polysiloxankunstharz auf Chlorsilan-Basis
4. Mit Epoxydharz modifiziertes organisches Polysiloxankunstharz auf Chlorsilan-Basis
5. Silicone Resin MS 804
6. Silicone Resin MS 805
7. Siliconlack VEB L 150

\* Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie.

\*\* Lehrstuhl für Anorganische Chemie.

## 8. Siliconlack VEB L 5100

## 9. Siss Sylkyd 50

Die Proben 1—4 wurden von uns erzeugt, ihr organischer Teil bestand aus Methyl- und Phenylgruppen, die übrigen untersuchten Produkte waren industrielle Erzeugnisse verschiedener Herkunft.

*Vorbereitung der Proben*

35—60 gewichtsprozentige Lösungen der Polysiloxanharze in Toluol wurden in Porzellantiegel gegeben, im Trockenschrank bei 120—150° bis zur Trocken eingedampft und bei der Einbrenntemperatur zum Kondensieren gebracht. Das erhaltene Harz wurde zerkleinert und untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tabelle I

Zusammenfassung der Daten der kondensierten Polysiloxanharze

Nummer der Probe	Temperatur	Zeit (Stunde)	Farbe und Lichtdurchlässigkeit
	der Kondensation		
1.	260	2—2,5	durchsichtig, orange
2.	260	2—2,5	durchsichtig, farblos
3.	180—200	2—2,5	durchsichtig, orange
4.	260	2,5—3	durchsichtig, farblos
5.	240	2,5	durchsichtig, gelblichweiß
6.	240	2,5	durchsichtig, gelb
7.	180	2	durchsichtig, orange
8.	180	2	undurchsichtig, dunkelbraun
9.	200	2,5	undurchsichtig, dunkelbraun

*Versuchsmethode*

Die thermoanalytische Prüfung erfolgte mit einem Paulik-Paulik-Erdeyschen Derivatographen Type Orion 676 [4]. Das Gerät registriert gleichzeitig die Gewichtsänderung (TG), die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung (DTG), die Temperatur (T) und die Enthalpieänderung (DTA) ein und derselben Probe.

Die Messungen erfolgten zwischen 20—900° C mit 10° C/min Aufheizgeschwindigkeit teilweise in Luft, teilweise in Stickstoffatmosphäre. Die Meßergebnisse sind in den Abb. 1—11 aufgetragen. Sie zeigen die TG-, DTG- und DTA-Kurven in Funktion der Temperatur der Probe.

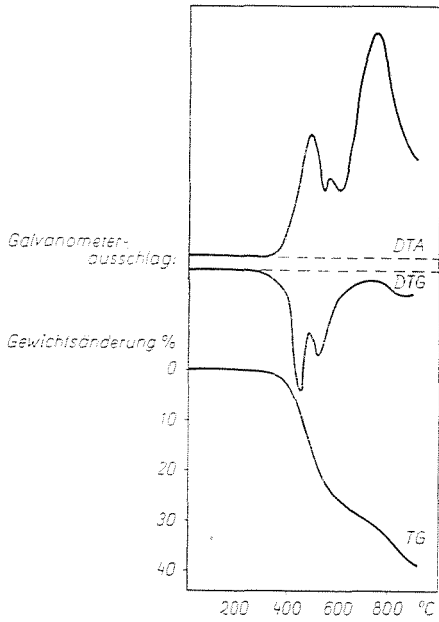


Abb. 1. Organisches Polysiloxan Kunstharz auf Äthoxysilan-Basis

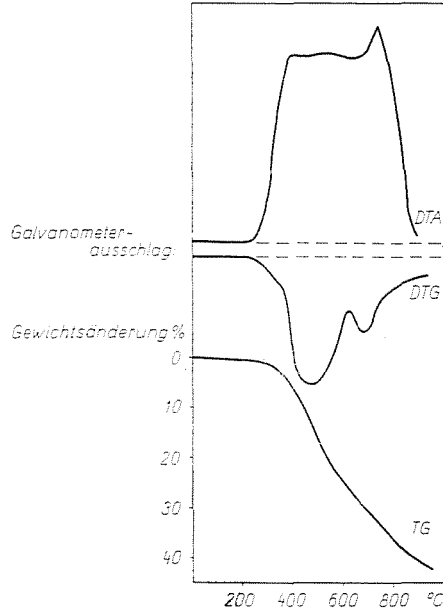


Abb. 2. Mit Epoxidharz modifiziertes organisches Polysiloxan-Kunstharz auf Äthoxysilan-Basis

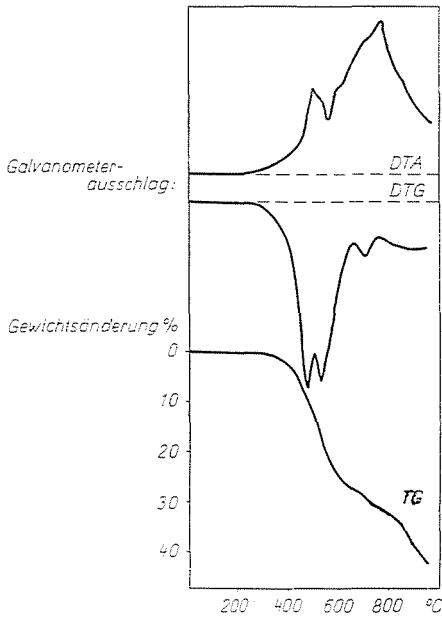


Abb. 3. Organisches Polysiloxan-Kunstharz auf Chlorsilan-Basis

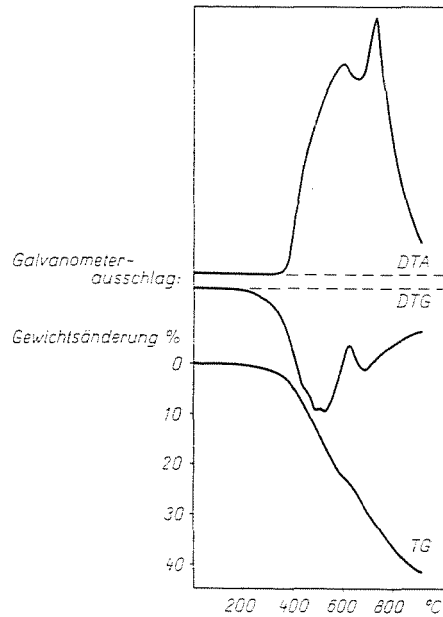


Abb. 4. Mit Epoxidharz modifiziertes organisches Polysiloxan-Kunstharz auf Chlorsilan-Basis

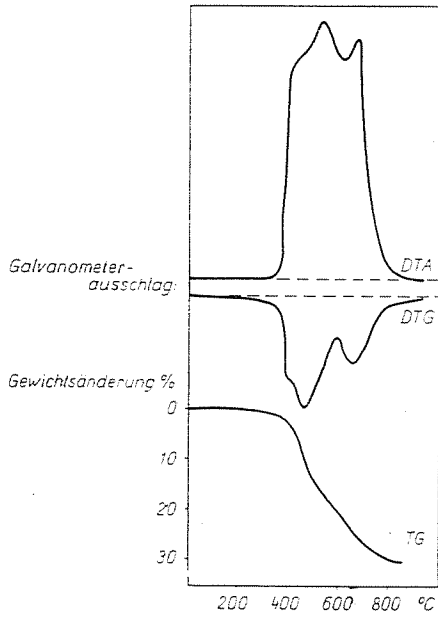


Abb. 5. Silicone Resin MS 804

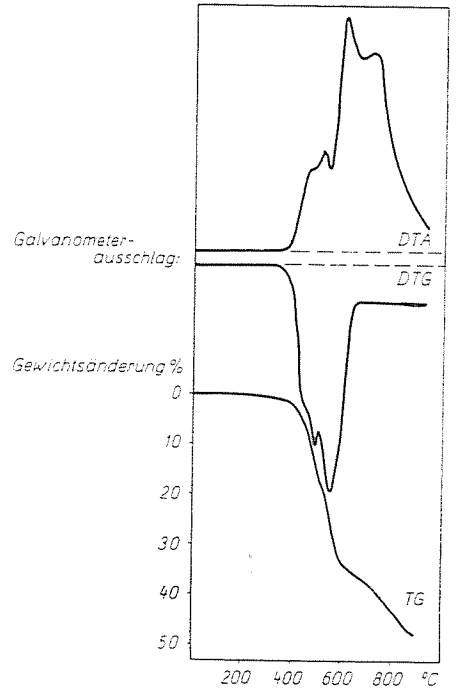


Abb. 6. Silicone Resin MS 805

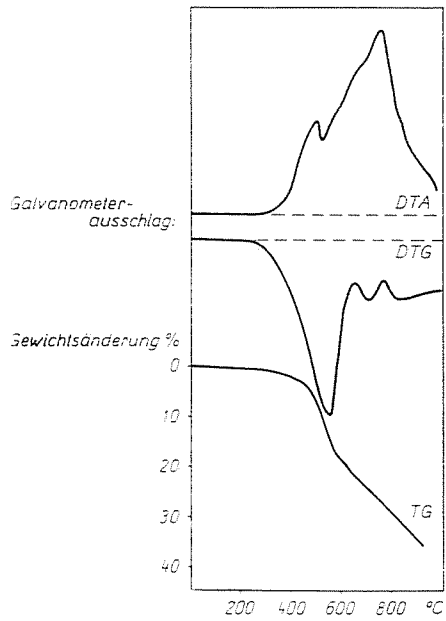


Abb. 7. Siliconlack VEB L 150

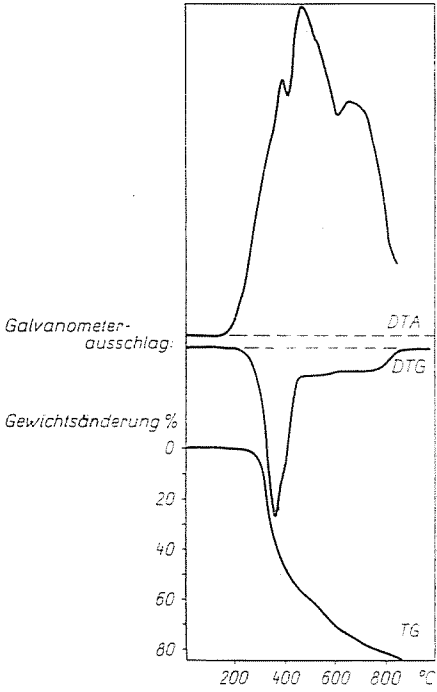


Abb. 8. Siliconlack VEB L 5100

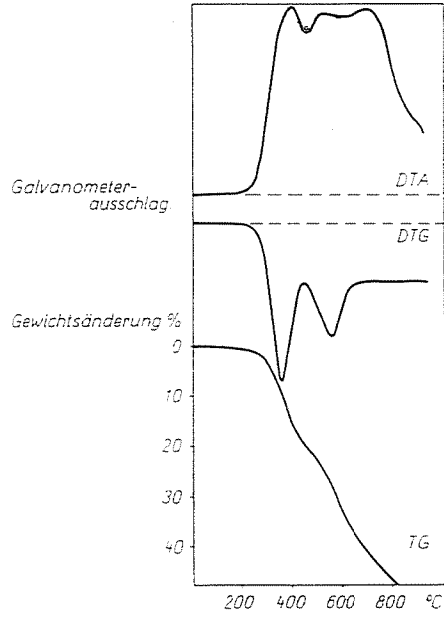


Abb. 9. Siss Sylkyd 50

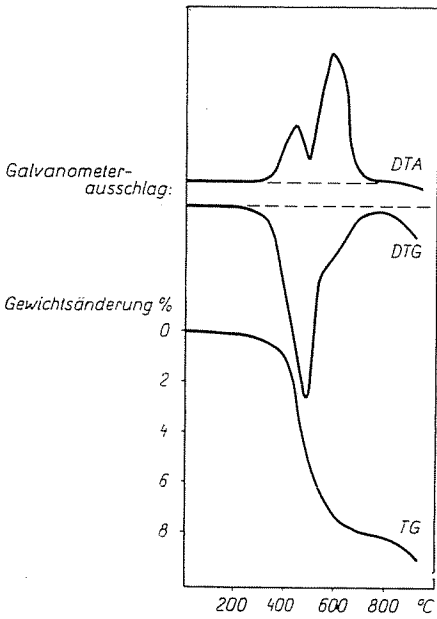


Abb. 10. Mischung von Probe 2 mit  $\text{CaF}_2$ :  
Mn-Leuchtstoff

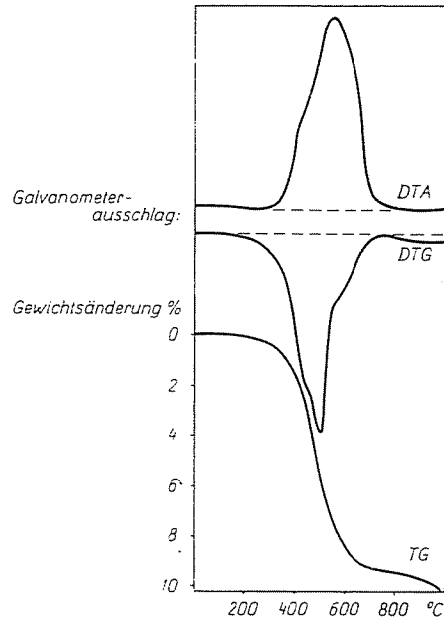


Abb. 11. Mischung von Probe 4 mit  $\text{CaF}_2$ :  
Mn-Leuchtstoff

## Diskussion der Ergebnisse

Kennzeichnend für die Wärmestabilität ist jene Substanzmenge, die bis zu einer gegebenen Temperatur entweicht. Die den thermogravimetrischen Kurven entnommenen prozentualen Verluste an den Prüfsubstanzgewichten sind — auf die verschiedenen Temperaturwerte bezogen — der Tab. II zu entnehmen. Wie aus dieser hervorgeht, beträgt der Gewichtsverlust — die Proben 8 und 9 ausgenommen — bis 400° C nur einige Prozente. Eine raschere thermische Zersetzung beginnt erst bei Temperaturen über 400° C.

Tabelle 2

Gewichtsverluste in Prozenten bis zu den angegebenen Temperaturen

Nummer der Probe	200° C	300° C	350° C	400° C	500° C	600° C
1	0,0	0,5	1,5	3,2	17,0	27,0
2	0,5	1,0	2,5	5,0	14,0	23,5
3	0,0	1,0	2,0	3,5	14,0	25,5
4	0,5	1,0	2,0	4,5	13,0	22,5
5	0,5	1,0	1,5	3,5	14,5	21,0
6	0,5	1,0	1,5	2,2	15,5	33,0
7	0,5	1,0	1,5	2,5	17,5	19,5
8	0,0	6,0	33,0	46,0	61,0	71,0
9	0,5	3,0	9,0	16,0	23,0	33,5

Die DTG Kurven zeigen, daß die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes bei der Mehrzahl der Proben zwei Spitzenwerte aufweist. Bei Probe 3 (Abb. 3) ergeben sich drei Spitzen, die Probe 8 (Abb. 8) hat nur eine Spitze. Wenn die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes mehrere Spitzen aufweist, so deutet dies darauf, daß die Zersetzung in mehreren Teilvorgängen vor sich geht. Vermutlich bestehen die einzelnen Teilvorgänge hier aus dem Entweichen verschiedener Zersetzungsprodukte.

Die Substanzmenge, die in den beiden Teilvorgängen bis 900° C entweicht, schwankt zwischen 27 und 36%, ausgenommen die Prüfsubstanz 8, aus welcher schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur — bei 350° C mit maximaler Geschwindigkeit — in einem Schritt 55% und hierauf in einem weiteren Temperaturbereich nochmals 29% entweichen. Nach Ablauf der durch die deutlichen DTG-Maxima gekennzeichneten Teilvorgänge kehrt die DTG-Kurve nicht zur Grundlinie zurück, sondern verläuft mit einem kleinen konstanten Wert parallel zu dieser, was als Zeichen dafür angesehen werden kann, daß sich die Substanzmenge mit geringer Geschwindigkeit ständig weiter vermindert.

Den Gewichtsverlust begleitet konstant eine exothermische Wärmegehaltsänderung. Den einzelnen DTG-Spitzen entsprechend, jedoch um 30—60° C über ihnen erscheinen überall die exothermischen DTA-Spitzen. Die Spitzen sind nicht immer hinreichend weit voneinander entfernt, in der Kurve der Probe 2 (Abb. 2) fließen sie z. B. völlig ineinander. In diesem Temperaturintervall verbrennt ein Teil der während der Zersetzung entstehenden Gase.

Auf Grund unserer Messungen nehmen wir folgenden wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus an:

Der anfängliche Abschnitt der Gewichtsverluste mit geringer Geschwindigkeit entspricht dem Verdunsten der Produkte von niedrigerem Polykondensationsgrad (etwa bis 400° C). Die Gewichtsverluste mit größerer Geschwindigkeit bedeuten das Abreißen der organischen (Methyl-, Phenyl)-Gruppen durch die Oxydation. DAWIDOW und WALOWOI [5] haben bei der thermischen Zersetzung von Poly- (methyl-phenyl-) siloxan das Entweichen gesättigter und ungesättigter aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffverbindungen nachgewiesen. Ihre Oxydation erklärt den stark exothermischen Vorgang.

Es kann angenommen werden, daß im ersten Schritt die Methyl-, im zweiten die Phenylgruppen abreißen. Zur gleichen Feststellung gelangten übrigens auf Grund differential-thermoanalytischer Untersuchungen auch ANDRIANOW und MANUCHAROWA [6]. Die beiden Teilvorgänge erscheinen in den DTG-Kurven der Proben 1 und 3 (Abb. 1 u. 3) klar getrennt, während sich bei den mit Epoxydharz modifizierten Substanzen (Abb. 2 u. 4) an Stelle der beiden Spitzen ein breiteres Maximum abzeichnet.

Nach dem Entweichen der substituierenden organischen Gruppen brennen die verkohlten Zersetzungsprodukte auf dem zurückgebliebenen Siloxangerüst langsam weiter. Für die Richtigkeit unserer Annahmen über den hier dargelegten Mechanismus spricht die Tatsache, daß die Wärmegehaltänderung in der Stickstoffatmosphäre um fast eine ganze Größenordnung geringer war und daß das Gerüst nach dem Entweichen der leicht abreißenden Gruppen nur eine geringfügige Gewichtsabnahme erfuhr.

Als Bindestoffe für Thermolumineszenz-Dosimeter können nur durchsichtige Harze in Frage kommen. Dieser Anforderung entsprechen von den untersuchten Stoffen nur die Proben 2 und 4. Diese beiden Stoffe wurden deshalb mit Leuchtstoffen vermischt und in diesem Zustand auf ihre Thermostabilität geprüft. Zu diesem Zweck stellten wir einen etwa 15% kondensiertes Harz enthaltenden  $\text{CaF}_2$  : Mn Leuchtstoff her und untersuchten ihn nach Pulverisierung ähnlich wie die Kunstharze. Aus den Kurven der Abb. 10 und 11 geht hervor, daß sich die Thermostabilität der Harze, was die Anfangstemperatur der Zersetzung betrifft, nicht änderte. Der Vorgang verlief jedoch etwas rascher und in einem engeren Temperaturbereich, offenbar deshalb, weil sich das Kunstharz auf die  $\text{CaF}_2$  : Mn-Körner, d. h. auf eine sehr große Oberfläche verteilt hatte, die durch die Pulverisierung noch vergrößert worden war. Beim

praktischen Gebrauch wird sich eine günstigere Lage ergeben, da ja das nachträgliche Pulverisieren wegbleibt. Als Ergebnis unserer Versuche dürfen wir feststellen, daß die Durchsichtigkeit und Wärmestabilität der mit Epoxydharz modifizierten organischen Polysiloxanharze (Proben 2 u. 4) den Anforderungen der Verwendung für thermolumineszenz-dosimetrische Zwecke entspricht.

### Zusammenfassung

Die Thermostabilität neun verschiedener Polysiloxanharze wurde derivatographisch auf ihre Eignung als Bindestoff des Leuchtphosphors von Thermolumineszenz-Dosimetern untersucht.

Es wurde zunächst der temperaturabhängige Gewichtsverlust bestimmt. Die hinsichtlich der Thermostabilität und Durchsichtigkeit besten Proben wurden auch mit Leuchtphosphor vermischt und so untersucht. Von den untersuchten Sorten eigneten sich für den angegebenen Zweck am besten die von uns hergestellten, mit Epoxydharz modifizierten Polysiloxanharze. Es wurde auch der wahrscheinliche Mechanismus der Harzersetzung erörtert.

### Literatur

1. Con-Rad TILD System, Controls for Radiation Inc. Cambridge 40/Mass (Firmenprospect).
2. FRANK, M.—STOLZ, W.: Kernenergie 8, 541—557 (1965).
3. KOVÁCS, L.—RÓKA, O.—PREDMERSZKY, T.: II. Symposium on Health Physics. Pécs 1966.
4. PAULIK, F.—PAULIK, J.—ERDEY, L.: Z. anal. Chem. 160, 241 (1958).
5. DAWIDOW, A. B.—WALOWOI, W. A.: Teplofiz. Visokih Temperatur. Akad. Nauk SSSR 2 (1), 102 (1964).
6. ANDRIANOW, K. A.—MANUCHAROWA, I. F.: Izvestija Akad. Nauk SSSR. Otdelnije Himicheskikh Nauk. 1962, 420.

Dr. Imre KÁSA  
Éva BUZÁGH-GERE  
Dr. Endre ADY } Budapest XI., Egri József u. 20—22. Ungarn