

1. *Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М.* Структура и свойства полиуретанов.— Киев : Наук. думка, 1970.— 279 с.
2. *Юрженко В. А., Попов И. А., Гриценко Т. М.* Влияние состава гликолевой компоненты на свойства линейных аморфных полиуретанов.— Синтез и физико-химия полимеров, 1975, вып. 16, с. 91—94.
3. *К исследованию взаимосвязи строения и свойств полиуретановых пленкообразующих материалов / С. И. Омельченко, Н. П. Сметанкина, В. П. Кузнецова и др.*— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1972, 14, № 9, с. 1891—1896.
4. *Бейсебаев М. Ж.* Синтез и исследование простых эфиров и сложных полиэфиров ксилитана. Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Алма-Ата, 1976.— 19 с.
5. *Мирфаизов Х. М., Хлебова С. В., Жубанов Б. А.* Диглицидиловые эфиры ксилитана.— Пласт. массы, 1981, № 10, с. 56—57.
6. *Мюллер Б. Е., Панова Н. В., Апухтина Н. П.* О связи между реакционной способностью гидроксилсодержащих, составляющих системы, и свойствами уретановых эластомеров.— Синтез и физико-химия полимеров, 1968, № 5, с. 89—95.
7. *Активность гидроксильных групп ксилитана в реакции с фенилизоцианатом / Т. В. Ривкина, С. С. Ищенко, Х. М. Мирфаизов, Б. А. Жубанов, Б. Н. Корчиев.*— Чпмкент, 1982.— 7 с. (Каз. хим-технол. ин-т).— Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ 16.07.82, № 827 хп-Д82.
8. *Саундерс Дж. Х., Фриш К. К.* Химия полиуретанов.— М. : Химия, 1968.— 469 с.

Институт органической химии АН УССР, Киев  
Казахский химико-технологический институт,  
Чимкент

Поступила 25.04.83

УДК 678.84:620.12:549.67

## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, НАПОЛНЕННЫЕ ПРИРОДНЫМ И МОДИФИЦИРОВАННЫМ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ

В. Я. Круглицкая, О. Г. Ломтадзе, Н. Н. Круглицкий, О. К. Коваленко

Среди новых материалов, имеющих промышленное значение, все более широкое применение находят наполненные полимеры, поскольку наряду с улучшением физико-химических, механических и защитных свойств дешевые минеральные наполнители и армирующие добавки обеспечивают более экономичный расход полимера. В последние годы внимание исследователей привлекли полиорганосилоксаны, отличающиеся термостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами и стойкостью к агрессивным средам. Однако несмотря на такие ценные свойства, низкая адгезия к металлическим поверхностям и высокая стоимость ограничивает их широкое промышленное использование [1—4]. Наряду с исследованиями, направленными на решение возникшей проблемы путем синтеза новых кремнийорганических соединений в литературе с каждым годом появляется все больше работ по наполненным полиорганосилоксанам [5—8]. Тем не менее многие процессы, протекающие в системе кремнийорганический полимер — наполнитель, определяющие усиливающее действие наполнителя, изучены недостаточно.

Цель данной работы — разработать на основе дешевого минерального сырья активные наполнители полиорганосилоксанов, что позволило бы существенно удешевить защитные покрытия на их основе, и наряду с указанным путем модификации поверхности наполнителя получить композиционные покрытия с улучшенными физико-механическими свойствами.

В качестве объекта исследования выбрали широко распространенный цеолитсодержащий туф — клиноптилолит, отличающийся высокой термостабильностью и устойчивостью к действию кислот, что обусловлено высоким значением соотношения кремнезема к глинозему.

Формирование композиционных покрытий зависит от характера взаимодействия между частицами наполнителя, а также наполнителя с полимером. Регулировать эти процессы можно изменением химического состава модификатора поверхности наполнителя и полимерного связующего. Исходя из этих соображений, исследовали кремнийорга-

нические лаки с разным химическим составом: полиметилфенилсилоксановые КО-921 и КО-08К, отличающиеся соотношением метильных и фенильных групп, полиметилфенилсилоксановый лак КО-916К, модифицированный полиэфиром, и этилдифенилсилоксановый лак ДФ-1.

В качестве модификаторов поверхности клиноптилолита применяли четвертичную соль — хлорид алкилбензиламмония (АБДМ), метилсилоксановый олигомер, циклосилазан Л-24-1 (смесь гексаметилциклосилазана и октаметилциклосилозана) и диаминофенилсилоксан, имеющий структурную формулу



Для приготовления из природного клиноптилолита наполнителей кремнийорганических полимеров его предварительно сушили, мололи в лабораторной шаровой мельнице и с целью придания полимерофильности проводили органофилизацию поверхности механохемосорбционными и катионообменным методом. При органофилизации клиноптилолита методом катионного обмена размолотый минерал просеивали через сито 0,05 мкм, готовили 20 %-ные водные суспензии и добавляли модификатор от 0,025 до 10 % к массе воздушносухого минерала. Катионный обмен проводили при постоянном перемешивании системы, после чего модифицированный природный цеолит отделяли от жидкости и сушили. Механохемосорбционную модификацию проводили в лабораторной шаровой мельнице. Из просеянного через сито 0,25 мкм природного минерала готовили 40 %-ные толуольные дисперсии, к которым в процессе механообработки добавляли модификатор, количество которого в диспергируемой системе меняли от 0,025 до 10 % к массе воздушносухого минерала. Измерением структурно-механических свойств этих дисперсий определяли оптимальное время механообработки, после чего из них высушиванием удаляли толуол.

Порошками клиноптилолита с немодифицированной и в разной степени органофилизированной поверхностью наполняли кремнийорганические лаки в различных соотношениях к сухому остатку полимера. Полученные композиции обрабатывали на ультразвуковой установке УЗДН-1 15-20 с при частоте 22 кГц с целью равномерного распределения наполнителя в объеме полиорганосилоксана и наносили на обезжиренные металлические подложки для определения физико-механических свойств сформированных покрытий. С целью получения покрытий с одинаковой толщиной защитной пленки рабочие композиции с различной степенью наполнения доводили до одинаковых значений вязкости на вискозиметре ВЗ-4 добавлением толуола. Подложки с нанесенными покрытиями высушивали на воздухе, а потом подвергали термической обработке при 200° в течение 5 ч. Для определения физико-механических свойств полученных покрытий измеряли прочность на удар на приборе У-1А по ГОСТ 4765—73, твердость на приборе МЭ-3 по ГОСТ 5233-67, адгезионную прочность к металлическим поверхностям на приборе ЭМА-57А методом отрыва металлической фольги от армированной пленки по Клетченкову.

На процессы пленкообразования композиционных покрытий существенное влияние оказывает размер частиц наполнителя, их способность образовывать ориентированную структурную сетку через полимерные прослойки и химическое взаимодействие с реакционноспособными функциональными группами полимера [9]. Поскольку о характере взаимодействия между частицами клиноптилолита при образовании коагуляционно-тиксотропной структуры можно судить по структурно-механическим свойствам системы [10], в данной работе с помощью конического пластометра было определено изменение пластической прочностью  $P_m$  толуольных дисперсий клиноптилолита в зависимости от времени обработки в шаровой мельнице и от количества добавленного модификатора к системе толуол — клиноптилолит в процессе механохемосорбционной модификации.

После обработки в шаровой мельнице 40 %-ной дисперсии природного клиноптилолита при соотношении массы суспензии и мелющих тел 1 : 2 в течение 6; 12; 18; 24; 36 и 48 ч получали системы со значениями пластической прочности соответственно 7,197; 8,074; 11,095; 13,060; 13,132 и 13,250 · 10<sup>5</sup> Н/м<sup>2</sup>. Из полученных данных следует, что после 24-часовой обработки получается система, в которой дисперсность клиноптилолита близка к предельно достижимой. Поэтому в дальнейшем механохемосорбционную модификацию минерала проводили в течение указанного времени.

При добавлении модификатора Л-24-1 в незначительных количествах в системе толуол—клиноптилолит (0,05 % от массы воздушно-сухого минерала) после механической обработки пластическая прочность дисперсии увеличивается почти в два раза ( $P_m = 26,72 \cdot 10^5$  Н/м<sup>2</sup>). Это повышение вызвано образова-

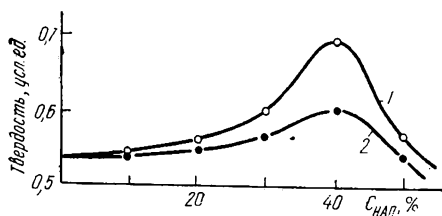
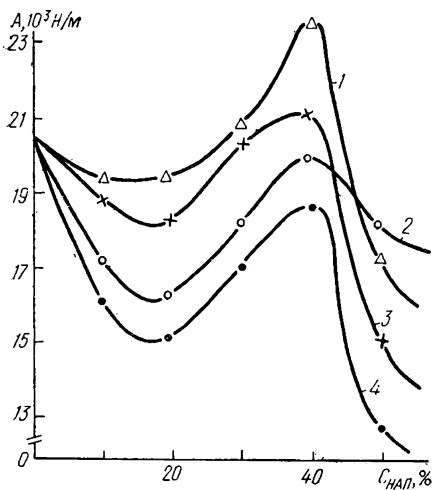


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности композиции на основе полиорганосилоксанового лака КО-921 к алюминию от степени наполнения: 1 — клиноптилолит, модифицированный циклосилазаном; 2 — клиноптилолит, модифицированный олигомером; 3 — природный клиноптилолит; 4 — клиноптилолит, модифицированный хлоридом алкилбензиламмония.

Рис. 2. Зависимость твердости композиций на основе кремнийорганического лака КО-921 от степени наполнения: 1 — клиноптилолит, модифицированный циклосилазаном; 2 — природный клиноптилолит.

нием оптимальной лиофильно-лиофобной мозаичности поверхности минерала, что способствует повышению контактного взаимодействия частиц в дисперсии и развитию прочной структуры. В процессе механообработки адсорбция модификатора на заряженных дефектных участках минерала способствует его разрушению и увеличению первичных агрегатов в единице объема из-за проявления эффекта Ребиндера [11]. Более высокое содержание модификатора в дисперсионной среде вызывает уменьшение пластической прочности системы в результате полной лиофилизации поверхности клиноптилолита и ослабления силы контактного взаимодействия между частицами. При насыщении дисперсии модификатором на 5—10 % от массы воздушносухого клиноптилолита пластическая прочность системы резко падает ( $P_m = 1,25—1,07 \times 10^5$  Н/м<sup>2</sup>), что указывает на перенасыщение поверхности минерала модификатором и пластификации системы.

Измерения адгезионной прочности композиционных покрытий к металлическим поверхностям показали (рис. 1), что при наполнении кремнийорганического лака КО-921 клиноптилолитом, поверхность которого модифицирована силазаном Л-24-1, адгезионная прочность выше, чем в композициях, где наполнителем полиорганосилоксанов использованы природный цеолит; клиноптилолит, поверхность которого модифицирована кремнийорганическим олигомером; органоминеральный комплекс, полученный методом катионообменной модификации клиноптилолита. Повышение адгезии кремнийорганического лака, наполненного минералом, поверхность которого модифицирована циклосилазаном, вызвано образованием эластичных связей в структурных звеньях полимер — наполнитель. В результате низкого молекулярного веса и высокой реак-

ционной способности в процессе модификации на поверхности клиноптилолита адсорбируется несколько слоев циклосилазана, который способствует релаксации напряжений, возникших в процессе термообработки композиции, вероятно, за счет изменения пространственной конфигурации циклосилазана. В случае наполнения полиорганосилоксана природным цеолитом или клиноптилолитом, модифицированным метилсилоксановым олигомером, в образовании структурных связей участвуют только гидроксильные группы. В зависимости от количества образованных в процессе отверждения покрытий поперечных связей полимерной матрицы изменяется внутреннее напряжение покрытий и соответственно его адгезионная прочность.

Уменьшение адгезии кремнийорганического лака при наполнении клиноптилолитом, поверхность которого органофилизирована методом катионного обмена, можно объяснить особенностью кристаллической структуры природного цеолита. Основная часть обменных катионов в клиноптилолите расположена в глубине его кристаллической решетки, куда большие молекулы АБДМ не могут проникнуть из-за узких цеолитных каналов. Ионообменные центры, находящиеся на поверхности, не обеспечивают достаточную лиофильность для формирования ориентированной структуры наполнителя в полимерной среде. Седиментационная неустойчивость композиции проявляется в разности коэффициентов термического расширения в процессе сушки верхнего и нижнего слоя покрытия. Возникшее напряжение способствует отслаиванию защитной пленки и определяет неэффективность и нетехнологичность модификации поверхности минерала с жесткой кристаллической решеткой методом катионного обмена.

Изменение степени наполнения кремнийорганического лака существенно влияет на физико-механические показатели защитных покрытий (см. рис. 1). При низких концентрациях наполнителя в полиорганосилоксане сплошная структурная сетка органоинерала не развивается по всей площади нанесения покрытий. Из-за разности объемной усадки в процессе удаления растворителя вблизи отдельных структурных фрагментов наполнителя образуются локальные напряженные участки. Переход такой системы в равновесное состояние происходит за счет снижения сил адгезионного сцепления покрытий с металлической подложкой. С увеличением степени наполнения достигается взаимодействие дальнего и ближнего порядка между структурообразующими элементами. Максимальное значение адгезионной прочности для всех композиционных покрытий достигается при 40 %-ном наполнении полимера. Такая концентрация наполнителя обеспечивает образование пространственно-упорядоченной структуры, что приводит к равновесному состоянию системы, максимальному снижению внутреннего напряжения и тем самым увеличению адгезионной прочности.

С увеличением наполнения и уменьшением полимерной прослойки между частицами понижается эластичность защитной пленки и соответственно уменьшается адгезионное сцепление композиционного покрытия к металлической подложке.

Наполнение полиорганосилоксанов клиноптилолитом, поверхность которого модифицирована циклосилазаном, повышает не только адгезию, но и прочность на удар, и твердость защитных покрытий (рис. 2, 3). Симбатный характер изменения прочности на удар и адгезионной прочности композиционных покрытий в зависимости от степени наполнения указывает, что этими методами фиксируются защитные свойства пленок вызванные развитием одного и того же результирующего фактора взаимодействия между составляющими композиции. Твердость до 30 %-ного содержания клиноптилолита в полиорганосилоксане не зависит от степени наполнения. Формирование пространственно-структурного каркаса наполнителя с ориентированной на ней полимерной матрицей вызывает увеличение прочности с максимумом при 40 %-ном наполнении. Увеличение соотношения наполнителя к полиорганосилоксану приводит к уменьшению доли полимерного связующего в компози-

ции, стеклованием которого в процессе термообработки обусловлена твердость защитной пленки.

Как показали исследования, улучшение физико-механических свойств композиционных покрытий происходит при наполнении полиорганосилоксана клиноптилолитом, поверхность которого лиофилизована азотсодержащими кремнийорганическими соединениями механохемосорбционным методом. Поскольку образование структурной связи между составляющими композиции происходит через поверхность раздела,

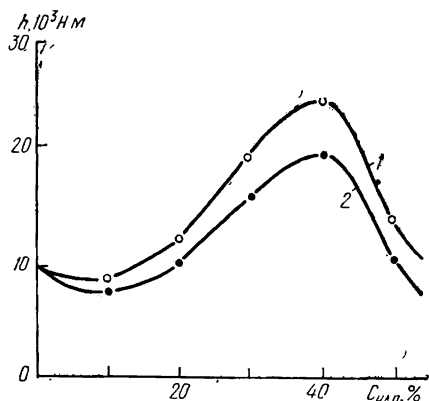


Рис. 3. Зависимость прочности на удар композиций на основе кремнийорганического лака КО-921 от степени наполнения. (Нумерация кривых та же, что и на рис. 2).

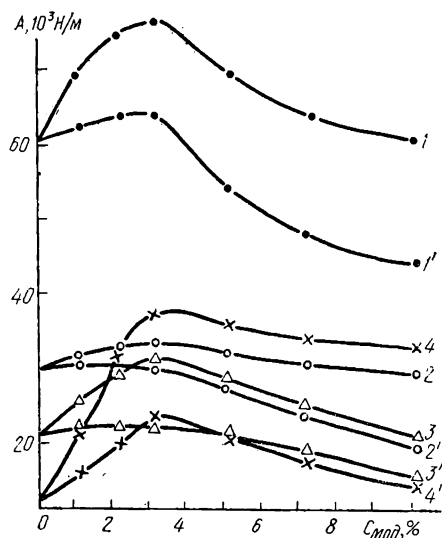


Рис. 4. Адгезионная прочность кремнийорганических лаков к алюминию в зависимости от степени модифицирования клиноптилолита циклосилазаном (1—4) и диаминофенилсилоксаном (1'—4'): 1, 1'—КО-916 К; 2, 2'—КО-08К; 3, 3'—КО-921; 4, 4'—ДФ-1.

целесообразно проследить влияние степени поверхностной модификации клиноптилолита на физико-механические свойства наполненных кремнийорганических защитных покрытий.

Изменение адгезионной прочности кремнийорганических лаков при 40 %-ном наполнении порошками клиноптилолита, поверхность которых в различной степени лиофилизована диаминофенилсилоксаном и циклосилазаном (рис. 4), показало, что органоминеральный комплекс, содержащий 3 % модификатора к массе воздушносухого минерала, вызывает максимальное усиление адгезионной связи наполненных полиорганосилоксанов к металлическим поверхностям. При этом в зависимости от химического строения полиорганосилоксана и модификатора значения адгезионной прочности композиционных покрытий существенно меняются. Процесс усиливающего действия органофилированного наполнителя не ограничивается образованием связи органофункциональной части модификатора с полимером. В силу того, что на поверхности минерала адсорбируется несколько слоев модификатора, часть из них, десорбированная растворителем, дифундирует в прилегающий слой полимера, вступает с ним в реакцию поликонденсации и способствует процессу отверждения [12].

Исходя из этих соображений, преимущественное усиливающее действие циклосилазана перед диаминофенилсилоксаном вызвано тем, что молекулы последнего, имея на концах активные амидные группы, сшивают полиорганосилоксан. Образуется жесткая пространственная сетка полимерной матрицы, которая при термообработке переходит в напряженное состояние, способствуя уменьшению адгезионной прочности защитных покрытий. Особо ощутимо этот процесс проявляется на примере модифицированного кремнийорганического лака КО-916К, где в

сочетании с полиэфиром повышение в системе количества диаминфенилсилоксана резко ухудшает адгезионную прочность композиционного покрытия.

Следует отметить, что клиноптилолит, на 3 % по массе насыщенный циклосилазаном, увеличивает адгезионную прочность этилдифенилсилоксанового лака ДФ-1 почти в три раза, в то время как на метилфенилсилоксановые лаки усиливающее действие наполнения меньше. Вероятно, в процессе приготовления композиции гексаметилциклосилазан и октаметилциклосилазан десорбируются с поверхности клиноптилолита толуолом и блокируют фенильные группы полиорганосилоксана, создавая эластические звенья между составляющими композиции в процессе термической поликонденсации защитных покрытий. Чем больше количество фенильных групп в полиорганосилоксане, тем более ощутима разница в значениях адгезионной прочности между композициями наполненных природным и модифицированным клиноптилолитом.

Рассматривая зависимость адгезии, твердости и прочности на удар композиционного покрытия от степени наполнения кремнийорганического лака, можно констатировать, что 40 %-ное содержание клиноптилолита в полимере является оптимальным, а характер изменения технологических свойств полиорганосилоксанов в зависимости от степени их наполнения природными минералами и модифицированными, одинаковый. Этот факт подчеркивает, что кристаллическая структура клиноптилолита является фактором, определяющим физико-механические свойства наполненных полиорганосилоксанов, а поверхностная органофилизация может увеличить или уменьшить их экстремальные значения.

1. Андрианов К. А. Кремнийорганические соединения.— М. : Госхимиздат, 1955.— 520 с.
2. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Т. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов.— М. : Химия, 1975.— 295 с.
3. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски Н. Силиконы.— М. : Госхимиздат, 1960.— 709 с.
4. Андрианов К. А. Теплостойкие кремнийорганические диэлектрики.— М. : Госэнергоиздат, 1957.— 233 с.
5. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров.— М. : Химия, 1977.— 304 с.
6. Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ.— Киев : Наук. думка, 1981.— 288 с.
7. Натансон Э. М., Ульберг З. Р. Коллоидные металлы и металлополимеры.— Киев : Наук. думка, 1971.— 348 с.
8. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры.— Там же, 1980.— 264 с.
9. Круглицкий Н. Н., Круглицкая В. Я. Дисперсные структуры в органических и кремнийорганических средах.— Киев : Наук. думка, 1981.— 320 с.
10. Круглицкий Н. Н. Основы физико-химической механики.— Киев : Вища школа, 1975.— 268 с.
11. Ходаков Г. С., Ребиндер П. А. Влияние среды на процессы тонкого измельчения твердых тел.— Коллоид. журн., 1960, 22, № 3, с. 365—375.
12. Плодеман Э. Роль силановых апретов в образовании адгезионной связи на поверхности раздела.— В кн.: Поверхность раздела в полимерных композициях.— М. : Мир, 1978, с. 181—228.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила 25.03.83