

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

На правах рукопису  
УДК 688.94.015.42

НІКОЛІНА ГАЙНА ФЕДОРІВНА

КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕТІЛФЕНІЛСИЛОКСАНІВ,  
НАПОВНЕНИХ МОДИФІКОВАНИМИ ЦЕОЛІТАМИ

Спеціальність 05.17.11 - Хімія та технологія силікатних  
та тугоплавких неметалічних  
матеріалів

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

К И Ї В - 1996

861.6

Дв. 36. 035

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00757104 (O)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
"КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

*Голосив*

На правах рукопису  
УДК 666.94.015.42

ПІСУЛІНА ГАННА ФЕДОРІВНА

КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ПОЛІМЕТИЛБЕНІЛСІЛОКСАНІВ,  
НАПОВНЕНИХ МОДИФІКОВАНИМИ ЦЕОЛІТАМИ

Спеціальність 05.17.11 - Хімія та технологія силікатних  
та тугоплавких неметалічних  
матеріалів

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

К И Ї В - 1996

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті України  
"Київський політехнічний інститут"

Науковий керівник: кандидат технічних наук, професор  
Круглицька Валентина Яківна

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор  
Третинник Вікентій Дрійович

кандидат технічних наук,  
старший науковий співробітник  
Пашенко Євгеній Олександрович

Провідна організація: Український науково-дослідний і  
проектно-конструкторський інститут  
будівельних матеріалів та виробів,  
м.Київ

Захист відбудеться "16" грудня 1996 р. о 14 год. 30 хв.  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 01.02.11 при Націо-  
нальному технічному університеті України "Київський політехні-  
чний інститут" за адресою: 252056, м.Київ-56, проспект Перемоги,  
37, НГУУ "КПІ", корпус 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці НГУУ "КПІ".

Автореферат розісланий "15" листопада 1996 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
кандидат технічних наук,  
професор

В.Я.Круглицька

## АНОТАЦІЯ

Дисертаційна робота присвячена розробці захисних композиційних покриттів поліфункціонального призначення на основі поліметилфенілсилоксанів, наповнених модифікованими цеолітами.

В основу роботи покладені дослідження закономірностей процесів формування наповнених поліметилфенілсилоксанових композицій, їх використання для створення захисних композиційних покриттів та розробки ефективних методів управління і прогнозування їх експлуатаційних характеристик. Проаналізовані найважливіші методи впливу на дані процеси, серед яких – модифікування поверхні наповнювача поверхнево-активними речовинами та введення функціональних добавок кремнійорганічної природи. Обґрунтовано вибір цеолітів родошип України як дисперсних наповнювачів, кремнійорганічних гідрофобізуючих рідин як ефективних модифікаторів їх поверхні, гідролізата тетраетоксисилана як функціональної добавки поліметилфенілсилоксанів. Експериментально виявлений характер впливу даних інгредієнтів на процеси структуроутворення в наповнених поліметилфенілсилоксанах з урахуванням особливостей поверхневих явищ на межі поділу взаємодіючих фаз, реологічних властивостей наповнених композицій, механохімічного диспергування, взаємодії в системі цеоліт – поліметилфенілсилоксан. Експериментально встановлено взаємозв'язок даних процесів з фізико-механічними та захисними властивостями композиційних покриттів. Розроблені оптимальні склади захисних композиційних покриттів з покращеними експлуатаційними характеристиками.

Автор захищає: обґрунтування вибору дисперсних цеолітів як активних наповнювачів, кремнійорганічних гідрофобізуючих рідин як ефективних модифікаторів їх поверхні, гідролізата тетраетоксисилана як функціональної добавки поліметилфенілсилоксанів; можливість оцінки оптимальних умов структуроутворення в наповнених цеолітами поліметилфенілсилоксанах, виходячи з особливостей поверхневих явищ в модельних системах органічна рідина – вода, цеоліт – вода, цеоліт – органічна рідина, та за допомогою реологічних методів досліджень; використання вивчених закономірностей процесів структуроутворення в даних системах для одержання захисних композиційних покриттів з високими експлуатаційними властивостями та розробки ефективних методів управління і прогнозування їх якості.

Особистий внесок автора полягає в творчій та безпосередній участі на всіх етапах теоретичних та експериментальних досліджень, у виборі об'єктів досліджень та методів експерименту, інтерпретації одержаних експериментальних даних, оформленні результатів досліджень у вигляді публікацій та доповідей, самостійному узагальненні окремих етапів досліджень та дисертаційної роботи в цілому.

### ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи: Одним із перспективних напрямків в хімії і технології композиційних матеріалів є створення та впровадження ефективних кремнійорганічних покриттів поліфункціонального призначення з високими експлуатаційними властивостями. Серед широкого класу кремнійорганічних полімерів, що використовуються для одержання таких покриттів, заслуговують на увагу поліметилфенілсилоксани, що відрізняються високою термостійкістю, термостабільністю, еластичністю, діелектричними параметрами, корозійною стійкістю. Проте їх недостатньо високі фізико-механічні характеристики змушують шукати шляхи для підвищення цих параметрів. Найбільш перспективними серед них являються використання активних наповнювачів, ефективних модифікаторів та функціональних добавок. Детальне вивчення фізико-хімічних процесів, що відбуваються в поліметилфенілсилоксанах при введенні даних інгредієнтів та розробка ефективних методів управління ними являються пріоритетним напрямком для створення наповнених поліметилфенілсилоксанових композицій. Проведення таких досліджень пов'язане, зокрема, з вивченням особливостей поверхневих та міжфазових явищ в наповнених поліметилфенілсилоксанах, їх реологічних властивостей, механізмів утворення просторових коагуляційних структур, взаємодії компонентів наповненої системи, впливу на дані процеси модифікаторів та функціональних добавок, режимів механохімічного диспергування.

Мета даної роботи полягає в вивченні закономірностей впливу природи і будови дисперсних наповнень, кремнійорганічних модифікаторів і функціональних добавок на процеси формування композицій на основі наповнених поліметилфенілсилоксанів, створенні складів захисних композиційних покриттів та розробці ефективних методів управління та прогнозування їх якості.

Наукова новизна. Виявлені основні закономірності процесів формування поліметилфенілсилоксанових композицій, наповнених дисперсними неолітами; визначений характер впливу кристалохімічної будови неолітів, їх дисперсності, форми частинок, стану поверхні на властивості творжених коагуляційно-тиксотропних структур.

Еперше вивчені процеси, що відбуваються на границі поділу фаз в модельній системі толуол-вода; виявлений характер впливу кремнійорганічних гідрофобізуючих рідин на міжфазовий натяг на границі поділу фаз в даній системі. Обґрунтовано вибір рідини ІЗ6-4І як ефективного модифікатора.

Виходячи з дослідження процесів на границі поділу фаз в модельних системах неоліт - вода, неоліт - бензол, дана оцінка енергетичного стану поверхні природних і модифікованих форм мінералів та визначені умови оптимального модифікування.

Вивчений вплив рідини ІЗ6 - 4І як модифікатора поверхні дисперсних неолітів та гідролізата тетраетоксисилана як функціональної добавки поліметилфенілсилоксанів на процеси структуроутворення в наповнених композиціях; виявлені особливості їх дії; розроблені оптимальні склади наповнених композицій.

Експериментально встановлено взаємозв'язок особливостей формування і властивостей наповнених поліметилфенілсилоксанових композицій з експлуатаційними характеристиками композиційних покриттів. Запропоновані ефективні методи управління та прогнозування їх якості.

Практична цінність. Розроблені композиційні покриття використовувались для захисту закладних деталей та арматури, що працюють в умовах підвищеної температури, вологості та агресивних середовищ на Київському експериментально-виробничому малому підприємстві "Спецматеріал", в Київському науково-технічному центрі "Екстел". Економічний ефект від впровадження склав 7568І крб. /в цінах 1992 року/.

Апробація роботи. Матеріали основних положень роботи доповідалились на семінарі "Фізико-хімічеська механіка в вібраційних методах на службі техніческого прогресса" /м.Одеса, 1987 р./; 7-ій нараді "Химия и практическое применение кремнийорганических соединений" /м.Ленінград, 1989 р./; Республіканському семінарі по використанню в народному господарстві природних дисперсних матеріалів /м.Ужгород, 1990 р./; науково-технічному семінарі

"Прогресивные лакокрасочные материалы и их применение" /м.Москва, 1990/, науково-технічному семінарі "Современные лакокрасочные материалы и техника окрашивания" /м.Москва, 1991 р./.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку літератури та додатків. Вона викладена на 219 сторінках машинописного тексту, зміщує 59 рисунків і 13 таблиць, 183 бібліографічних джерел.

### ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі викладені теоретичні відомості про основні закономірності процесів структуроутворення в наповнених поліорганосилоксанах та їх значення для розробки технології одержання захисних композиційних покриттів. На основі аналізу сучасного стану даного питання виділені основні напрямки впливу на процеси формування наповнених поліметилфенілоксанових композицій, зокрема, шляхом модифікування поверхні дисперсних наповнювачів з наданням їй полімерофільних властивостей та введенням функціональних добавок крмнійорганічної природи.

У другому розділі приведено обґрунтування вибору об'єктів дослідження, зокрема, поліметилфенілоксанового лаку КО-08, кремнійорганічних гідрофобізуючих рідян ІЗБ - 4І, ГКС-Ю, ГКС-ІІ, ГКС-І2, поліметилсилоксанової рідини ПМС-200, етилсилікату ЕТС-32, пеолітів Закарпатського родовища України - кльноптилолітів марок А, Б, В та морденіту. Приведені їх основні характеристики. Детально викладені основні методики експериментальних досліджень вихідних об'єктів, наповнених композицій, композиційних покриттів, а саме: фізико-хімічних, фізико-механічних та захисних властивостей.

У третьому розділі викладені основні результати експериментальних досліджень процесів структуроутворення в наповнених целюлітами поліметилфенілоксанах. В основі досліджень даних процесів лежать фізико-хімічні явища, що відбуваються на міжфазових границях поділу взаємодіючих фаз, насамперед, рідина-рідина і тверде тіло - рідина. Вони визначають умови зменшення вільної поверхневої енергії утворення нових поверхонь поділу з процесі диспергування. При цьому важливою умовою для одержання стійких наповнених композицій являється зменшення міжфазного натягу  $\sigma_{12}$

на границі поділу взаємодіючих фаз за допомогою поверхнево-активних речовин. Було досліджено вплив кремнійорганічних гідрофобізуючих рідин на властивості міжфазової границі поділу в модельній системі толуол - вода. Одержані результати показують, що властивості даної границі поділу залежать від природи модифікаторів, їх концентрації та розчинності в кожній із рідких фаз (рис.1/). Для модифікаторів, що розчиняються в толуолі (ІЗ6-4І, ПМС-200), зменшення міжфазного натягу при збільшенні їх концентрації відбувається пропорційно зміні поверхневого натягу толуола, як середовища, що їх розчиняє. Для модифікаторів, що розчиняються у воді (ГКХ-ІО, ГКХ-ІІ, РКХ-І2/), зменшення міжфазного натягу відбувається пропорційно зміні поверхневого натягу води. Для алкілсиліконатів натрію (ГКХ-ІО, ГКХ-ІІ) зменшення міжфазного натягу відбувається пропорційно збільшенню молекулярної маси вуглеводневого радикала. Розраховані величини зниження міжфазного натягу  $\Delta \sigma_{12}$  для даної системи показують, що найбільш ефективно зменшує міжфазовий натяг рідина ІЗ6-4І, потім ГКХ-ІО, РКХ-І2, ПМС-200 і ГКХ-ІІ (рис.2/), що обумовлено особливостями міжмолекулярної взаємодії в даній системі в присутності кожного із модифікаторів. Найбільш сильний вплив рідини ІЗ6-4І на міжфазовий натяг в даній модельній системі можна пояснити наявністю реакційноздатних атомів водню, зв'язаних з атомом кремнію.

Важливе місце в формуванні і властивостях наповнених композицій належить процесам змочування поверхні дисперсного наповнювача кремнійорганічним полімером. Дослідження модельних систем цеоліт - вода, цеоліт - бензол показали, що відмінності в змочуванні мінералів полярними і неполярними рідинами визначаються особливостями кристалохімічної будови та станом їх поверхні (таблиця І/).

Серед природних цеолітів максимальною гідрофільністю визначається кліноптилоліт А, Б, В і морденіт. Модифікування цеолітів рідиною ІЗ6-4І змінює характер їх поверхні з наданням їй гідрофобних властивостей з максимальною гідрофобністю для концентрації модифікатора, що дорівнює 0,5 мас. %.

Встановлено, що в процесі механохімічного модифікування цеолітів підвищується їх питомі поверхня в середньому на 21-23%, а для 0,5%-ої концентрації модифікатора - на 27-28%, що також свідчить про реалізацію оптимальних умов модифікування.

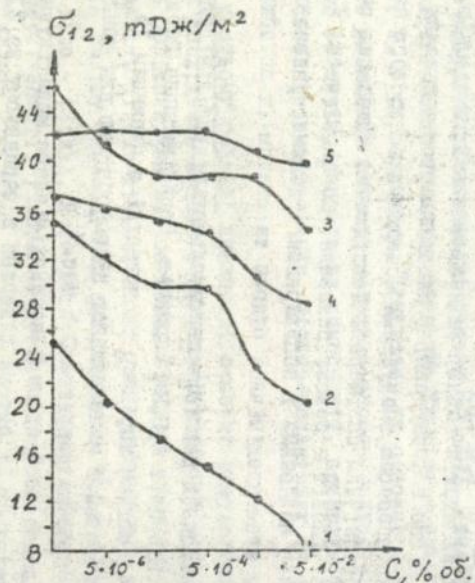


Рис.1. Залежність міжфазного натягу  $\sigma_{12}$  на границі поділу фаз толуол-вода від концентрації модифікатора

1, 2, 3, 4, 5 - модифікатори: ІЗ6-4І, ГКЛ-І0, ГКЛ-І2, ПМС-200, ГКЛ-ІІ, відповідно

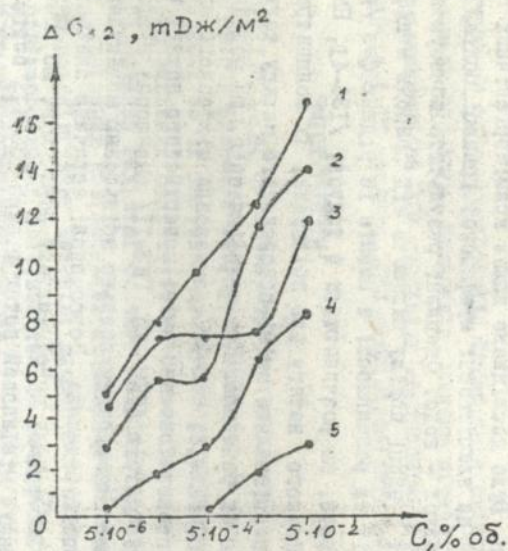


Рис.2. Залежність зменшення міжфазного натягу  $\Delta \sigma_{12}$  на границі поділу фаз толуол-вода від концентрації модифікатора

Таблиця I

## Змочування цеолітів

Вміст модифікатора См, %	Інтегральна теплота змочування водою $Q_{зм}$ , кал/г	Коефіцієнт ліофільності $\beta$	Вміст модифікатора См, %	Інтегральна теплота змочування водою $Q_{зм}$ , кал/г	Коефіцієнт ліофільності $\beta$
Клиноптилоліт А			Клиноптилоліт Б		
0	31,21	1,708	0	29,98	1,604
0,25	29,95	0,893	0,25	20,25	0,870
0,5	28,90	0,753	0,5	16,95	0,720
0,75	30,53	0,825	0,75	18,83	0,795
Клиноптилоліт В			Морденіт		
0	26,07	1,570	0	25,40	1,520
0,25	21,12	0,941	0,25	22,37	0,930
0,5	17,53	0,804	0,5	19,58	0,796
0,75	20,58	1,020	0,75	21,75	0,918

Реологічні дослідження композицій на основі поліметилфенілсилоксанів і цеолітів дозволили виявити деякі закономірності процесів структуроутворення в даних системах. Експериментально одержані реологічні залежності ефективною в'язкості  $\zeta_{ef}$  від градієнта швидкості зсуву  $D_r$  для кремнійорганічного лаку КО-08 і його наповнених цеолітами композицій показали чітко виражену аномалію в'язкості. Для ненаповненого лаку це явище пов'язане із орієнтацією асиметричних частин молекул полімера уздовж напрямку потоку, а для його наповнених композицій - з процесами руйнування просторових коагуляційних структур. Виходячи із особливостей кристалохімічної будови клиноптилоліта і морденіта та аналізу найбільш ефективних контактів для даних мінералів, дана характеристика властивостей утворених коагуляційних структур, насамперед, їх міцності та тиксотронії /таблиця 2/.

Встановлено, що в процесі механохімічного диспергування кремнійорганічного лаку з цеолітами відбувається формування цілого ряду коагуляційних структур; міцність і тиксотронія яких залежить від тривалості цього процесу. Для композицій, наповнених природними цеолітами, максимальні параметри мають системи, дисперговані на протязі 75 годин. До цього часу в системі реалі-

Таблиця 2

Релогічні властивості композицій на основі креміюорганічного лаку КО-08, наповненого неолітами

Вміст модифікатора См, %	Час диспергування, $\tau$ , ч	$\lg b_0$	$\lg b_{min}$	$\Delta \lg b_{ep}$	Текстурація Т, ум. од.	Вміст модифікатора См, %	Час диспергування $\tau$ , ч	$\lg b_0$	$\lg b_{min}$	$\Delta \lg b_{ep}$	Текстурація Т, ум. од.
Клиноптилоліт А						Клиноптилоліт Б					
0	75	2,77	2,03	0,74	2,95	0	75	2,72	2,00	0,72	2,26
	100	2,70	2,00	0,70	1,69		100	2,66	1,98	0,68	1,63
0,25	75	2,73	1,98	0,75	1,32	0,25	75	2,70	1,99	0,71	1,78
	100	2,77	2,00	0,77	1,91		100	2,75	2,02	0,73	2,00
0,5	75	2,75	1,99	0,76	1,49	0,5	75	2,72	1,96	0,76	1,74
	100	2,79	2,00	0,79	2,27		100	2,76	1,98	0,78	2,10
0,75	75	2,70	1,98	0,72	1,58	0,75	75	2,67	1,97	0,70	1,53
	100	2,75	2,01	0,74	2,03		100	2,72	1,99	0,73	1,86
Клиноптилоліт В						Морденіт					
0	75	2,72	2,00	0,72	2,71	0	75	2,35	1,82	0,73	2,62
	100	2,66	1,96	0,70	1,77		100	2,42	1,76	0,66	1,86
0,25	75	2,68	1,97	0,71	1,60	0,25	75	2,53	1,80	0,73	2,28
	100	2,73	2,00	0,73	1,92		100	2,59	1,84	0,75	2,56
0,5	75	2,70	1,95	0,75	1,57	0,5	75	2,59	1,84	0,75	1,69
	100	2,74	1,97	0,77	2,11		100	2,64	1,87	0,77	2,15
0,75	75	2,67	1,98	0,69	1,76	0,75	75	2,51	1,81	0,70	1,74
	100	2,72	2,00	0,72	2,02		100	2,56	1,84	0,72	2,29

зується максимальне число активних структуроутворюючих частинок в одиниці об'єму, що і приводить до утворення міцної коагуляційної структури. Про це свідчать результати визначення зміни дисперсності цеолітів в процесі диспергування. Так, величини приросту питомої поверхні порошоків цеолітів для 75 годин диспергування становлять в середньому 51-53%, в той час як для 100 годин - тільки 43-44%. Змінюються також і розміри частинок цеолітів. Так, для клиноптилоліта А вміст частинок з розмірами до 20 мкм досягає для 75 годин диспергування максимального значення і становить 91,1%, в той час як для 100 годин - тільки 89%. Відповідно, для клиноптилоліта Б 84,5 - 80,7%, клиноптилоліта В 68,9 - 67,8%, морденіта 70,3 - 69,6%.

Одним із напрямків управління процесами структуроутворення в полімерах є зміна морфології поверхні наповнювача за допомогою модифікаторів. Наповнення поліметилфенілсилоксанів модифікованими формами цеолітів супроводжується якісними і кількісними змінами властивостей коагуляційних структур, що утворюються (таблиця 2). Показано, що збільшення в'язкості і міцності даних структур свідчать про підсилення взаємодії між модифікованими формами цеолітів та полімером. Воно викликано збільшенням полімерофільності цеолітів внаслідок хемосорбційного модифікування його поверхні, в той час як при фізичній адсорбції модифікатора зміцнення структури не спостерігається.

Проаналізовано вклад основних факторів, що впливають на міцність коагуляційних структур, насамперед, сила взаємодії частинок одна з одною та числа контактів. Виявлено, що в діапазоні концентрацій від 0 до 0,5% переважає фактор збільшення числа контактів частинок одна з одною в одиниці об'єму, тобто відбувається процес інтенсивного диспергування цеолітів. Це підтверджують результати визначення питомої поверхні порошоків цеолітів, яка досягає максимального значення для 0,5%-ої концентрації модифікатора. При цьому приріст її становить в середньому 42-43% і 60-61%, відповідно, для 75 и 100 годин диспергування. Подальше збільшення концентрації модифікатора в діапазоні від 0,5 до 0,75% сприяє переважанню фактора ослаблення сил взаємодії частинок внаслідок зайвої ліофілізації поверхні. При цьому спостерігається зменшення дисперсності цеолітів. Так, для порошоків цеолітів, модифікованих 0,75%-ним розчином рідини І36-4І, приріст

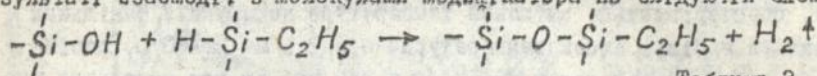
питомої поверхні в середньому становить 38–39% і 56–57%, відповідно, для 75 і 100 годин диспергування. Встановлено, що для композицій, наповнених модифікованими формами цеолітів, максимальну в'язкість, міцність і тиксотропність мають системи з 0,5%-ою концентрацією модифікатора і дисперговані на протязі 100 годин, що свідчить про збільшення їх агрегативної стійкості.

Перспективне значення для управління процесами структуроутворення в наповнених поліметилфенілсилоксанах має також введення функціональних добавок кремнійорганічної природи. Було досліджено особливості впливу добавки гідролізата тетраетоксисилана на реологічні властивості наповнених клинотилолітом А композицій. Виявлено, що міцність і тиксотропія утворених коагуляційних структур залежить від концентрації добавки та часу механохімічного диспергування. Показано, що при вмісті добавки 0, 10, 25, 50 об.% величини аномалії в'язкості  $\Delta \lg \eta$  еф. становлять, відповідно, 0,77; 0,72; 0,75; 0,70 для 75 годин диспергування і 0,75; 0,70; 0,73; 0,68 для 100 годин диспергування. Тиксотропія /в умовних одиницях/ для даних композицій становить, відповідно, 1,66; 2,26; 2,03; 1,65 для 75 годин диспергування і 1,40; 1,42; 1,49; 1,39 для 100 годин диспергування. Таким чином встановлено, що добавка гідролізата тетраетоксисилана приносить до адсорбційного зниження міцності утворених коагуляційних структур внаслідок зменшення вільної поверхневої енергії системи. Встановлено, що при вмісті добавки 25 об.% в системі спостерігається підвищення в'язкості, міцності та тиксотропії утворених структур, що свідчить про реалізацію оптимальних умов структуроутворення та хемосорбційний характер її закріплення на поверхні цеоліта.

Вивчення взаємодії поліметилфенілсилоксанів, модифікаторів та функціональних добавок з дисперсними цеолітами має важливе значення для оцінки фізико-хімічних явищ, що відбуваються при формуванні наповнених композицій. ІЧ-спектроскопічні та диференціально-термічні дослідження вихідних об'єктів, модифікованих форм цеолітів та наповнених композицій свідчать про хемосорбційний характер взаємодії в досліджуваних системах.

Аналіз ІЧ-спектрів модифікованих форм цеолітів і зокрема, смуги поглинання в області  $820 \text{ см}^{-1}$ , яка характеризує коливання поверхневих силанольних груп  $\text{Si-OH}$  гідратованих силікатів, показує, що при збільшенні вмісту модифікатора спостері-

гається зменшення її оптичної густини /таблиця 3/. Це свідчить про зменшення концентрації поверхневих силанольних груп в результаті взаємодії з молекулами модифікатора по наступній схемі:



Таблиця 3

Спектральні характеристики характеристичної смуги поглинання в області  $820 \text{ см}^{-1}$  для цеолітів

Вміст модифікатора См, %	Оптична густина D	Зміщення смуги поглинання $\Delta \nu$ , $\text{см}^{-1}$	Вміст модифікатора См, %	Оптична густина D	Зміщення смуги поглинання $\Delta \nu$ , $\text{см}^{-1}$
Клиноптилоліт А			Клиноптилоліт В		
0	0,115	-	0	0,112	-
0,25	0,090	40	0,25	0,090	40
0,5	0,066	30	0,5	0,065	30
0,75	0,064	35	0,75	0,063	40
Клиноптилоліт В			Морденіт		
0	0,109	-	0	0,107	-
0,25	0,087	40	0,25	0,085	40
0,5	0,063	35	0,5	0,063	30
0,75	0,061	40	0,75	0,061	35

Ряд змін на ІЧ-спектрах композицій, наповнених природними і модифікованими формами цеолітів, зокрема, зменшення інтенсивності смуги поглинання в області  $820 \text{ см}^{-1}$  і її зміщення на  $30-40 \text{ см}^{-1}$  в область більш низьких частот свідчать також про хемосорбційне закріплення полімера на поверхні цеолітів. Крім того, наявність широкої смуги поглинання в області валентних коливань ОН-груп зв'язаних водневим зв'язком / $3400-3420 \text{ см}^{-1}$ / не виключає і таку можливість взаємодії в системі.

Поява на дериватограмах модифікованих форм цеолітів ефекта / $350-360^\circ\text{C}$ /, який характеризує деструкцію етильних радикалів, і зміщення його на  $35-45^\circ\text{C}$  в область більш високих температур свідчать про наявність хімічної адсорбції модифікатора на поверхні мінералів та підвищення їх термостабільності. Втрати маси для них становлять  $10,18 - 11,93\%$ , порівняно з  $8,96 - 11,48\%$  для природних мінералів.

На дериватограмах композицій, наповнених природними цеолітами, спостерігається зміння температури деструкції фенільних радикалів в більш високотемпературну область на 20-60°C, порівняно з ненаповненням лаком /645°C/, в той час як для метильних радикалів вона не змінюється і становить 550°C. Цей факт свідчить про участь цеолітів /завдяки їх кислотним властивостям/ у донорно-акцепторній взаємодії з фенільними радикалами полімера, бо саме вона найбільш сильно впливає на термостабільність зв'язку

$Si - C_6H_5$ . Втрати маси для даних композицій становлять 11,0-13,61%. Зміння температур ендо- і екзофактів в область більш низьких температур на 20-50°C для композицій, наповнених модифікованими цеолітами, свідчить про зменшення їх термостабільності, порівняно з композиціями, наповненими природними мінералами. Втрати маси для них становлять 12,23-14,32%.

Хімічний характер адсорбції продуктів гідроліза тетраетокси-силана на поверхні клиноптилоліта підтверджується змінами спектральних характеристик смуги поглинання поверхневих силанольних груп цеоліта в області 820  $cm^{-1}$ . Так, збільшення її оптичної густини при вмісті добавки 0, 10, 25, 50 об. %, відповідно, до 0,071; 0,103; 0,155; 0,213 свідчить про підвищення концентрації силанольних груп на поверхні цеоліта в результаті хемосорбції продуктів гідроліза. Крім того, наявність вузької смуги поглинання з максимумом 3615  $cm^{-1}$ , що відповідає коливанням "вільних" гідроксильних груп, які не зв'язані з цеолітом і являються сильними адсорбційними центрами, підкреслює хімічну активність даних композицій.

В четвертому розділі приведені результати визначення експлуатаційних характеристик композиційних покриттів на основі розроблених складів наповнених композицій /таблиця 4/.

Показано, що основні фізико-механічні і захисні властивості одержаних композиційних покриттів мають найбільші значення в умовах максимального зміння оптимально утворених коагуляційно-тиксотропних структур, коли найбільш повно реалізуються всі умови, необхідні для підвищення даних параметрів. Для покриттів на основі природних цеолітів такий стан системи реалізується до 75 годин диспергування, а для модифікованих цеолітів - до 100 годин диспергування. Встановлено, що для покриттів з оптимально модифікованим наповнювачем /0,5 мас.% рідини І36-4І/ мікротвердість підвищується в середньому на 10-30%, міцність при ударі -

Експлуатаційні характеристики композиційних покриттів на основі кремнійорганічного лаку КО-08, наповненого геолітами

Вміст модифікатора См, %	Час спертугування $\tau$ , ч	Мікротвердість Н, МН/м <sup>2</sup>	Міпність при ударі $h$ , Н.м	Адгезійна міпність А, 10 <sup>5</sup> , Н/м <sup>2</sup>	Кут змочування $\theta$ , град	Внутрішні напруги $\sigma_{вн}$ , МПа	Вміст модифікатора См, %	Час спертугування $\tau$ , ч	Мікротвердість Н, МН/м <sup>2</sup>	Міпність при ударі $h$ , Н.м	Адгезійна міпність А, 10 <sup>5</sup> , Н/м <sup>2</sup>	Кут змочування $\theta$ , град	Внутрішні напруги $\sigma_{вн}$ , МПа
Клинотиллоліт А						Клинотиллоліт Б							
0	75	145,3	1,96	8,3	102	0,38	0	75	165,0	1,96	14,3	95	0,41
	100	142,2	1,96	8,1	100	-		100	162,2	1,96	14,0	93	-
0,25	75	135,0	1,96	7,8	92	-	0,25	75	153,5	1,72	11,7	89	-
	100	138,3	1,96	8,0	96	0,30		100	155,0	1,96	13,8	92	0,36
0,5	75	184,3	2,21	9,8	98	-	0,5	75	176,0	2,21	14,4	93	-
	100	193,2	2,21	10,3	103	0,25		100	187,6	2,21	15,4	98	0,33
0,75	75	128,2	1,72	7,7	87	-	0,75	75	90,2	1,72	10,2	83	-
	100	130,5	1,72	7,9	89	0,35		100	108,0	1,72	12,3	88	0,39
Клинотиллоліт В						Морденіт							
0	75	134,8	1,96	7,5	92	0,45	0	75	114,2	1,96	6,25	89	0,49
	100	131,2	1,96	7,3	89	-		100	112,8	1,96	6,0	87	-
0,25	75	123,5	1,72	7,0	85	-	0,25	75	110,3	1,72	5,8	84	-
	100	128,3	1,72	7,1	87	0,40		100	112,5	1,72	5,96	86	0,42
0,5	75	141,8	1,96	8,1	92	-	0,5	75	126,8	1,96	6,8	91	-
	100	152,6	1,96	8,7	93	0,37		100	134,3	2,06	7,28	93	0,39
0,75	75	112,2	1,5	5,5	77	-	0,75	75	102,7	1,5	4,2	73	-
	100	120,1	1,72	6,3	80	0,42		100	106,8	1,72	4,52	76	0,45

на 5-15%, адгезійна міцність - на 8-25%, крайовий кут змочування - на 1-5%.

Дослідження внутрішніх напруг в розроблених покриттях показали, що характер зміни їх залежить від умов протікання релаксаційних процесів, які визначаються станом коагуляційної структури вихідної композиції. Для покриттів, на основі наповнених цеолітами композицій характерним є зменшення внутрішніх напруг, порівняно з ненаповненим лаком, з мінімальними значеннями для 2-х годин витримки /0,38-0,49 МПа/. Для покриттів на основі модифікованих форм цеолітів спостерігається подальше зменшення внутрішніх напруг з мінімальними значеннями для 0,5%-ої концентрації рідини І36-4І і 2-х годин витримки /0,20-0,39 МПа/.

Встановлено, що експлуатаційні характеристики композиційних покриттів на основі наповнених клиноптилолітом А поліметилфенілсилоксанів і з додавкою гідролізата тетраетоксисилана залежать від характеру і еластичості утворених коагуляційно-тиксотропних структур. Максимальні значення даних параметрів характерні для покриттів на основі композицій з додавкою 25 об.% гідролізата тетраетоксисилана і диспергованих на протязі 75 годин. Вони мають наступні характеристики: мікротвердість 95,8 МН/м<sup>2</sup>; ударна міцність 1,15 Н.м; адгезійна міцність  $7,4 \cdot 10^{-5}$  Н/м<sup>2</sup>, крайовий кут змочування 89 градусів. Наповнені поліметилфенілсилоксанові композиції з додавкою гідролізата тетраетоксисилана характеризуються прискореним часом повітряного тверднення /20-25 хвилин/.

Проведені дослідження дали можливість розробити склади композицій на основі поліметилфенілсилоксанів, наповнених модифікованими цеолітами, і одержати композиційні покриття, які по своїм фізико-механічним та захисним властивостям повністю задовольняють вимогам, висуненим до захисних композиційних покриттів.

#### ВИСНОВКИ

І. З метою створення композиційних покриттів поліфункціонального призначення та розробки ефективних методів управління їх якості були вивчені загальні закономірності фізико-хімічних процесів формування наповнених поліорганосилоксанових композицій.

2. Досліджені пропеси міжфазової взаємодії в модельній системі толуол - вода. Встановлено, що властивості міжфазової границі поділу взаємодіючих фаз залежать від природи модифікаторів, їх концентрації та розчинності в кожній із рідких фаз. По здатності зменшувати міжфазовий натяг в даній системі використовуваних модифікаторів розміщуються в наступний ряд:

ІЗ6-4І > ГКЖ-І0 > ГКЖ-І2 > ПМС-200 > ГКЖ-ІІ

Обґрунтовано вибір рідини ІЗ6-4І як ефективного модифікатора.

3. Вивчені пропеси міжфазової взаємодії в модельних системах цеоліт - вода, цеоліт - бензол. Показано, що гідрофільний характер поверхні природних цеолітів визначається їх кристалохімічною будовою, і в залежності від зміни інтегральних теплот змочування водою та коефіцієнтів діюфільності  $\beta$  вони розміщуються в наступний ряд:

клинотиллоліт А > клинотиллоліт Б > клинотиллоліт В >  
морденіт

Цеоліти, модифіковані рідиною ІЗ6-4І, набувають гідрофобних властивостей з максимальною гідрофобністю для 0,5%-ої концентрації модифікатора.

4. Реологічні дослідження композицій на основі наповнених цеолітами поліметилфенілсилоксанів свідчать про утворення в процесі механохімічного диспергування коагуляційно-тиксотропних структур. В'язкість, міцність та тиксотропність їх визначаються особливостями кристалохімічної будови цеолітів, станом їх поверхні та часом механохімічного диспергування. В залежності від зміни даних параметрів коагуляційних структур цеоліти розміщуються в наступний ряд:

клинотиллоліт А > клинотиллоліт Б > клинотиллоліт В >  
морденіт

5. Встановлено, що композиції на основі модифікованих форм цеолітів мають більшу в'язкість та міцність, порівняно з природними мінералами, що обумовлено підсиленою взаємодією компонентів системи внаслідок підвищення полімерофільності цеолітів. Максимальна міцність та тиксотропність утворених структур досягається за умов оптимального модифікування поверхні, що відповідає 0,5%-ій концентрації рідини ІЗ6-4І.

6. Показано, що якісні зміни в системі цеоліт - поліметилфенілсилоксан, які приносять до утворення коагуляційної структу-

ри з найбільшою міцністю і тиксотропністю, для композицій з природними цеолітами реалізуються до 75 годин диспергування, а для модифікованих форм – до 100 годин диспергування, що свідчить про підвищення агрегативної стійкості останніх.

7. Досліджено вплив добавок гідролізата тетраетоксисилана на процесі структуроутворення в наповнених кліноптилолітом поліметилфенілсилоксанах. Встановлено, що введення даної добавки приводить до адсорбційного зниження міцності утворених коагуляційно-тиксотропних структур. В'язкість, міцність та тиксотропність їх визначаються концентрацією добавки та часом диспергування. Оптимальні умови структуроутворення в даних системах досягаються при 25%-ій концентрації добавки та диспергуванні на протязі 75 годин.

8. Результати ІЧ-спектроскопічних та диференціально-термічних досліджень природних цеолітів, їх модифікованих форм та композицій, наповнених даними мінералами, а також з добавками гідролізата тетраетоксисилана свідчать про хемосорбційний характер взаємодії в даних системах.

9. Показано, що фізико-механічні та захисні властивості композиційних покриттів на основі розроблених складів наповнених композицій знаходяться в тісному взаємозв'язку з особливостями процесу їх формування. Найбільші показники з адгезійної міцності, мікротвердості, міцності при ударі, гідрофобності мають покриття, одержані на основі оптимально утворених і максимально змішаних наповнених композицій.

10. Результати досліджень основних фізико-механічних та захисних властивостей композиційних покриттів на основі розроблених складів наповнених композицій в процесі прискорених випробувань на атмосферостійкість дозволяють прогнозувати надійну експлуатацію їх в атмосферних умовах протягом 5-7 років. Розроблені покриття були використані для захисту закладних деталей та арматури, що працюють в умовах підвищеної вологості, температури та агресивних середовищ на ряді підприємств промисловості будівельних матеріалів. Економічний ефект від їх впровадження склав 75681 крб. /в цінах 1992 р./.

Основний зміст дисертаційної роботи викладений в наступних статтях:

І. Круглицька В.Я., Никулина А.Ф., Когаляк А.В. Захисні

покрытия на основе кремнийорганических пленкообразующих материалов //Матер.семинара "Прогрессивные лакокрасочные материалы и их применение". - М.: 1990. - С.66-70.

2. Круглицкая В.Я., Никулина А.Ф., Александровская Н.Н. Защитные покрытия на основе наполненных морденитом кремнийорганических лаков //Матер.семинара "Современные лакокрасочные материалы и техника окрашивания". - М.: 1991. - С.45-49.

3. Круглицкая В.Я., Никулина А.Ф. Тексотропное структурообразование в наполненных клиноптилолитами кремнийорганических полимерах //Тез.докл.7-го совещания "Химия и практическое применение кремнийорганических соединений". - Л.: 1989. - С.117.

4. Круглицкая В.Я., Никулина А.Ф., Косаленко А.В. Исследование модифицирования клиноптилолитов кремнийорганическими соединениями //Тез.докл.школы-семинара по химии поверхности дисперсных твердых тел. - Славское: 1989. - С.85.

5. Круглицкая В.Я., Никулина А.Ф., Александровская Н.Н. Реологические исследования как метод оценки структурообразования в наполненных кремнийорганических лаках //Тез.докл.Всероссийн.научн.-практич.совещания "Экологические проблемы переработки вторичных ресурсов в строительные материалы и изделия". - Чимкент: 1990, ч.П. - С.115-116.

6. Круглицкая В.Я., Никулина А.Ф. Усиливающее действие высокодисперсных аллюмосиликатов в полиорганосилоксановых лаках //Тез.докл.7-ой Всесоюзн.конф.по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. - Тбилиси: 1990, ч.П. - С.331.

7. Круглицкая В.Я., Никулина А.Ф. Природные цеолиты как активные наполнители полиорганосилоксанов //Тез.докл.8-го совещания "Химия и практическое применение кремнийорганических соединений". - С. - Пб.: 1992. - С.50-51.

8. В.Я.Круглицкая, А.Ф.Никулина. Применение цеолитов для наполнения полиорганосилоксанов //Тез.докл.Всероссийского совещания "Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики". - М.: 1995. - С.52-53.

*А. Химия*

НИКУЛИНА АННА ФЕДОРОВНА

"Композиции на основе полиметилфенилсилоксанов, наполненных модифицированными цеолитами"

Диссертация /рукопись/ на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 - Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов  
Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", Киев, 1996 г.

Диссертационная работа посвящена разработке составов композиций на основе полиметилфенилсилоксанов, наполненных модифицированными цеолитами, что позволяет получить композиционные покрытия полифункционального назначения с высокими физико-механическими и защитными характеристиками.

The dissertation is consecrated to elaborations of compositions based on polymethylphenylsiloxanes which are filled with modified zeolites. It permits to obtain the compositional coats of polyfunctional purposes with high physical, mechanical and protective characteristics.

Ключові слова: поліметилфенілсилоксан, цеоліт, модифікатор, коагуляційно-тиксотропна структура.

НТУУ КПІ 12.11.96.

Лаб. офс. друку. Об'єм I др. арк.

Зам. 291 тираж 100 екз.

10000

10000

1.2/1000

AB 36.035