

В.Я. КРУГЛИЦЬКА, канд. техн. наук, проф.;
В.М. ПАХОМОВА, асистент; **О.Г. ОСЬМАКОВ**, доцент,
НТУУ «КПІ», м. Київ

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ КРЕМНІЙОРГАНІЧНОГО ПОЛІМЕРУ ТА ДИСПЕРСНОГО НАПОВНЮВАЧА

Показана можливість використовування модифікованого клиноптилоліту як загусника кремнійорганічного лаку, при чому кількість наповнювача можна довести до високих ступенів наповнення, не погіршивши при цьому фізико-механічних характеристик композиції. Розглянуто взаємозв'язок реологічних характеристик вивчених композицій та ступінь структурованості цих систем.

The possibility of usage updated ceolit as densifier of an organosilicone varnish is rotined, at what the amount of filling agent can be reduced in high scales of filling up, not having worsened thus of the physical - mechanical performances of composition. The intercoupling of the rheological performances of the learnt compositions and extents of structuredness of systems is reviewed.

Вступ. Дослідження, спрямовані на вивчення закономірностей впливу природи і будови дисперсних наповнювачів, модифікації їх поверхні на процеси формування наповнених поліорганосилоксанів у взаємозв'язку з дослідженням експлуатаційних характеристик композицій на їх основі, є необхідною умовою отримання композиційних матеріалів високої якості і широкого спектру дії.

Постановка задачі Технологія отримання композицій з полімерним зв'язуючим, а також весь комплекс специфічних вимог, що пред'являються до них, має тісний зв'язок з реологічними властивостями [1]. Значення реологічних параметрів є визначальними при розробці рецептур композиційних матеріалів різного призначення, пов'язаних з підбором активних наповнювачів, визначенням їх оптимальних концентрацій і величин частинок наповнювача, можливістю модифікації поверхні для більш повної взаємодії з полімерною матрицею [2].

Об'єкти та методи дослідження. Для удосконалення експлуатаційних властивостей композиційних покриттів на основі поліметилфенілсилоксанів, а також зниження їх вартості використовуються різноманітні мінеральні дисперсні наповнювачі, такі як силікати, алюмосилікати, оксиди металів [3].

Нами вивчались цеоліти, які у великій кількості містяться в списку розвіданих природних ресурсів України.

Підготовку необхідних для дослідження композицій проводили за допомогою методу механохімічного диспергування. При цьому ініціювався фізико-хімічний процес утворення нової поверхні розподілу фаз, що супроводжується зниженням запасу вільної поверхневої енергії частинок наповнювача унаслідок адсорбції на них молекул зв'язуючого.

Дані, отримані за допомогою ротаційного віскозиметра «Реотест-2», представляють у вигляді реологічної кривої $\eta = f(\tau_r)$, яка відображає залежність ефективної в'язкості η від напруги зсуву в умовах стаціонарної, стійкої і ламінарної течії.

Експериментальна частина. Про тиксотропні властивості наповнених систем роблять висновок за значеннями їх ефективної в'язкості при різних напругах зсуву. За отриманими експериментальними даними були побудовані криві залежності ефективної в'язкості від градієнта швидкості зсуву $\lg \eta = f(\lg D_r)$ для поліметилфенілсиликсанового лаку, наповненого природними і модифікованими формами клиноптилоліту марки „В” (рис. 1).

Аналіз реологічних залежностей для композицій, наповнених клиноптилолітом „В” показує, що їх тиксотропність істотно залежить від тривалості сумісного диспергування наповнювача і полімеру, причому площа петель гістерезису збільшується при зміні часу диспергування від 25 до 75 годин, а потім дещо зменшується для 100 годин.

Так, якщо для системи, яка диспергується 25 годин, площу, що займає петля гістерезису, прийняти за одиницю, то після обробки протягом 50, 75 і 100 годин вона складе 1,26; 2,91; 1,81 відповідно. Отже, змінюючи час диспергування, ми можемо реалізувати ряд нових структур із заданими властивостями, які визначатимуться у тому числі дисперсністю частинок наповнювача в композиції і товщиною їх сольватних оболонок [4].

Очевидно, при порівняно невеликій дисперсності наповнювача, досягнутий до 25 годин диспергування, прошарки дисперсійного середовища мають таку товщину, яка перешкоджає утворенню достатньо міцних структурних зв'язків.

При подальшому зростанні питомої поверхні наповнювача в процесі наступного диспергування кількість його частинок в об'ємі дисперсійного середовища збільшується, що приводить до зміщення коагуляційно-тиксотропних структур за рахунок потоншення прошарків полімеру між час-

тінками, зростанню сил міжмолекулярної взаємодії. Очевидно, такий стан системи реалізується до 75 годин диспергування.

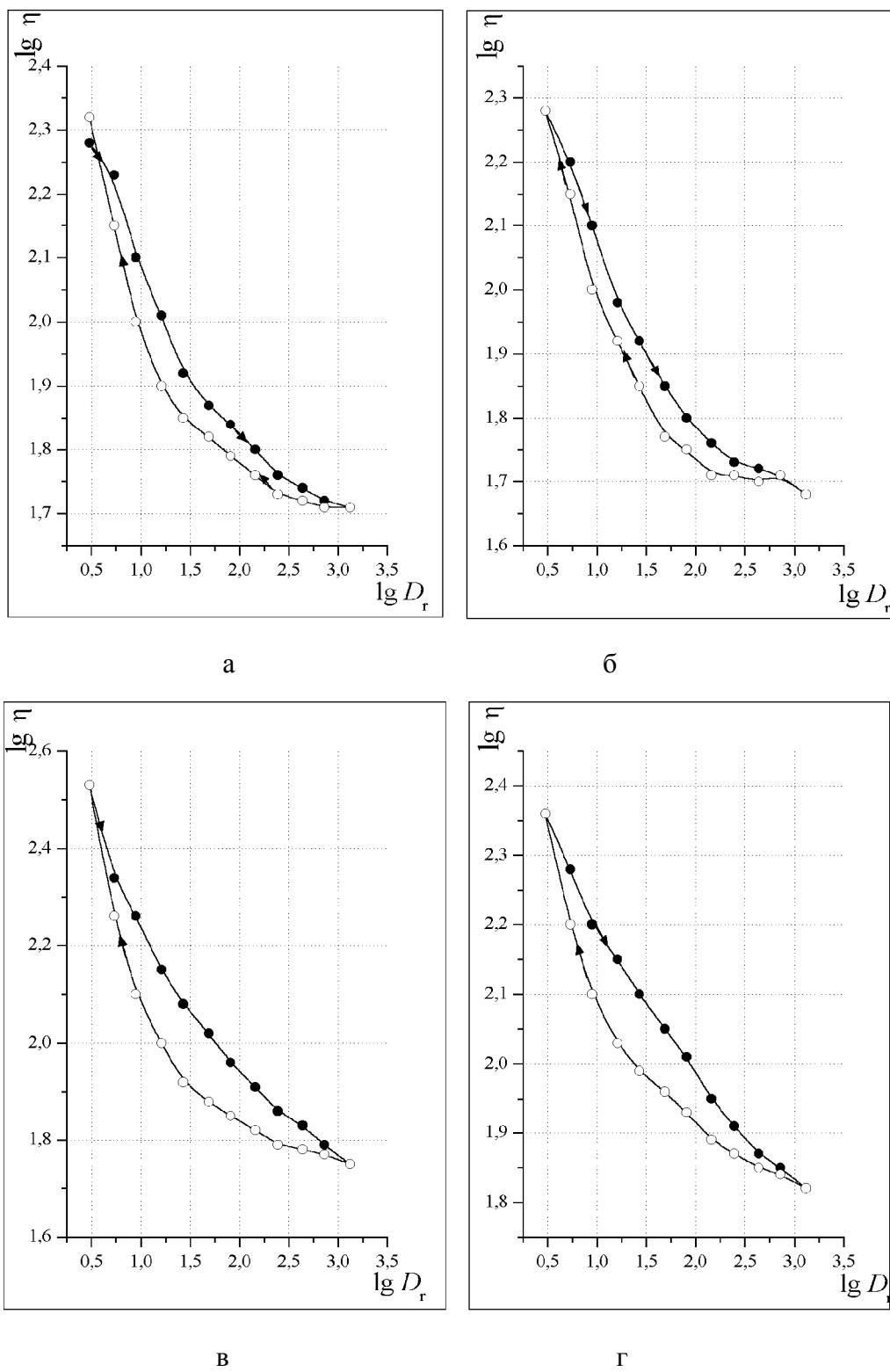


Рис. 1. Залежність ефективної в'язкості від напруги зсуву системи лак і наповнювач:
а – 25; б – 50; в – 75; г – 100 годин механохімічного диспергування

Із підвищенням ступеня органофілізації клиноптилоліту за рахунок кремнійорганічної рідини 136-41 (ступінь модифікації від 0,25 до 0,5 %) і збільшенням часу диспергування (рис. 2 та рис. 3) відбувається поступове зростання величин ефективної в'язкості наповненого лаку.

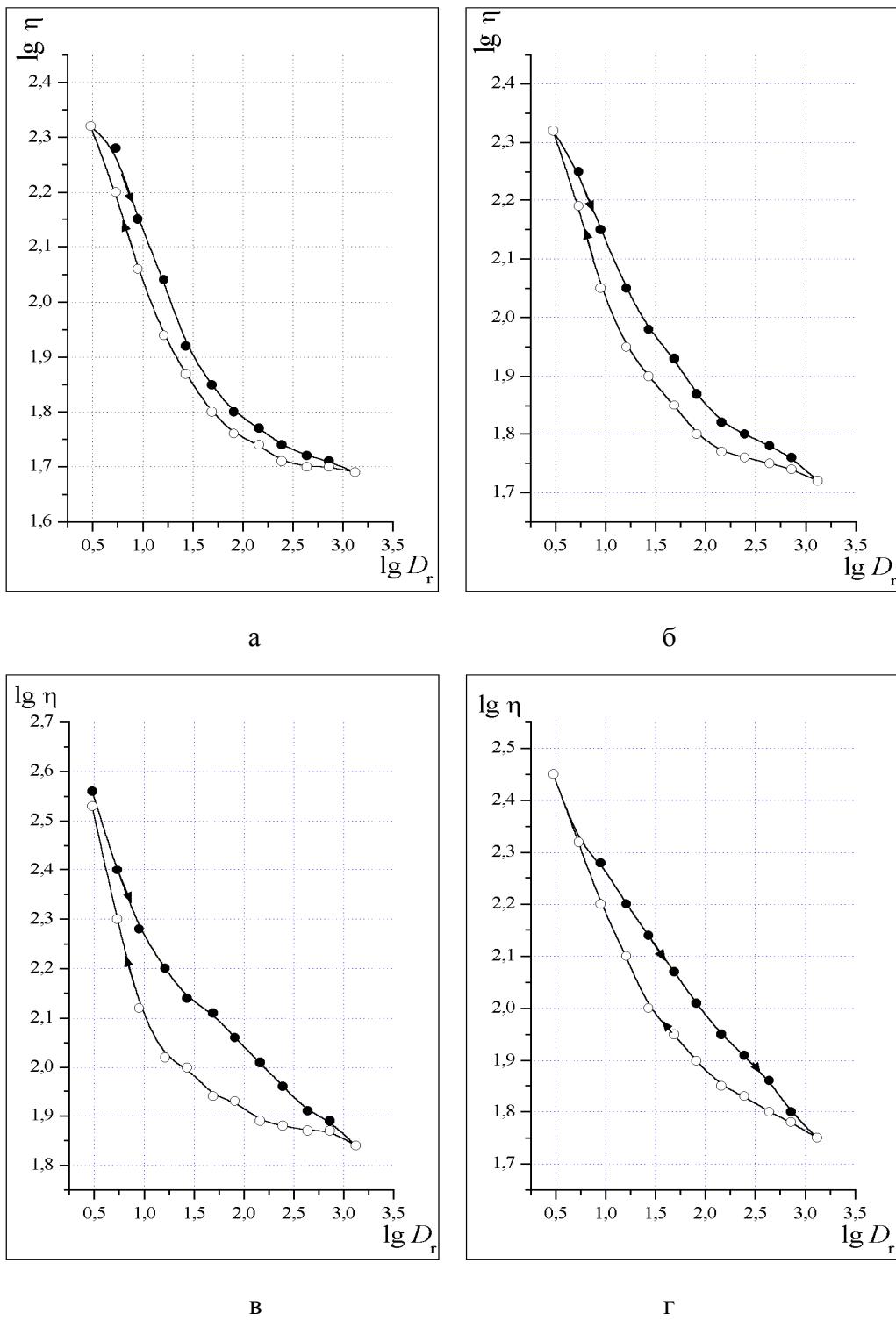


Рис. 2. Залежність ефективної в'язкості від напруги зсуву системи лак і наповнювач (0,25 % рідини 136-41):
а – 25; б – 50; в – 75; г – 100 годин диспергування

Це можна пояснити формуванням з частинок органомінералу суцільної структурної сітки в полімерному середовищі через підвищення їх дисперсності.

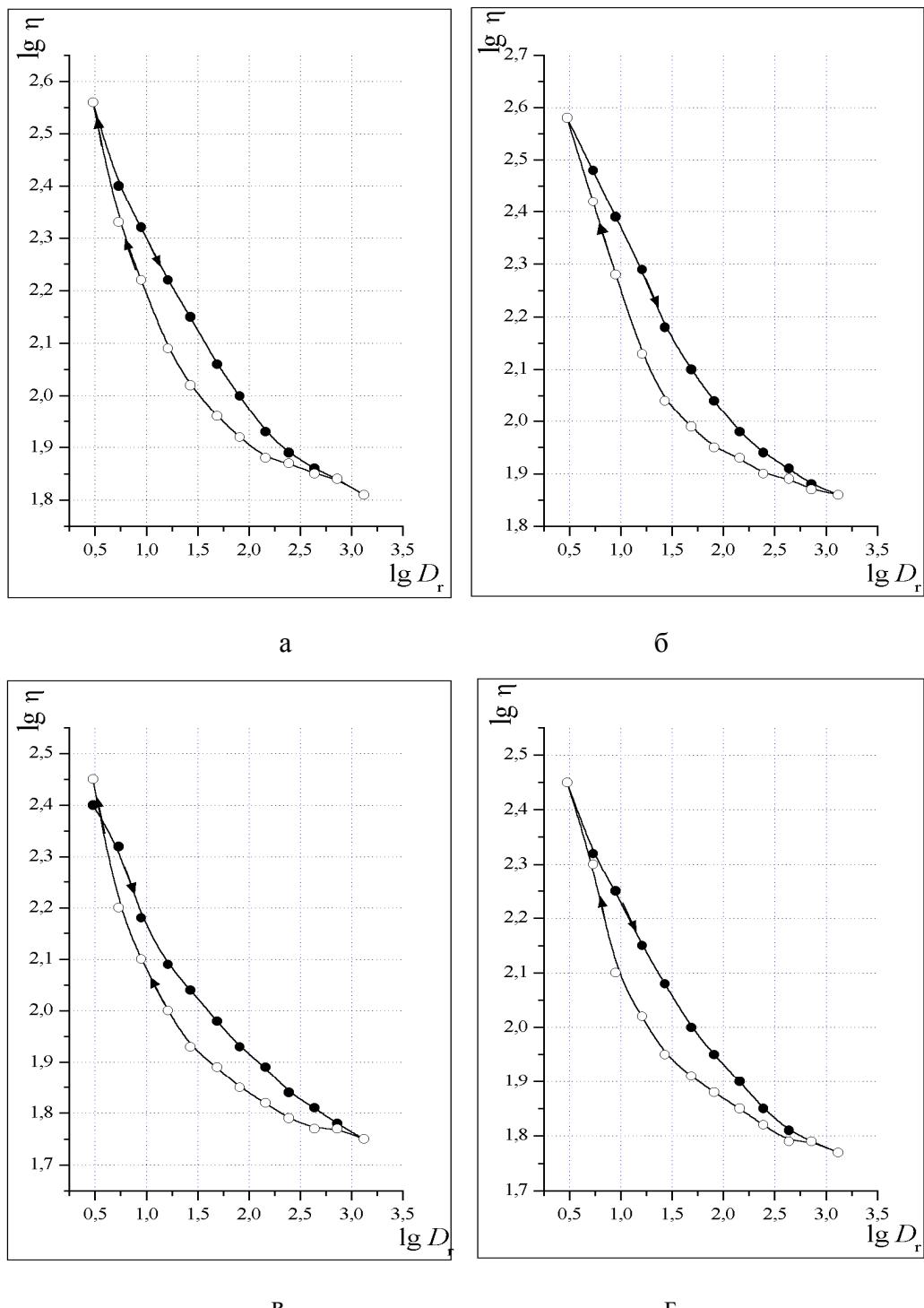


Рис. 3. Залежність ефективної в'язкості від напруги зсуву системи лак і наповнювач (0,5 % рідини 136-41):
а – 25; б – 50; в – 75; г – 100 годин диспергування

Тому на реограмах спостерігається розширення петель гістерезису, оскільки з підвищеннем дисперсності наповнювача в системі починається прояв міцнісної тиксотропії разом з в'язкісною.

Одночасно завдяки збільшенню ступеня органофілізації поверхні частинок клиноптилоліту енергія взаємодії між елементами структурного каркаса послаблюється, що викликає збільшення різниці між значеннями ефективних в'язкостей системи при мінімальних і максимальних зусиллях зсуву.

При досягненні вмісту модифікатора 0,75 % утворюється органоклиноптилоліт, додавання якого в лак визначає отримання системи з більш низькими ступенями тиксотропії, про що свідчить зменшення ширини петлі гістерезису.

Цей факт пояснюється переважанням ефекту органофілізації (яка визначає зменшення сил взаємодії між частинками) над ефектом зміщення структури унаслідок підвищення дисперсності.

Отже, перевищення оптимального ступеня модифікації приводить до зменшення загущувальної здатності клиноптилоліту із ступенем модифікації 0,75 % рідиною 136-41.

Це, можливо, пов'язано із зменшенням числа контактів частинок дисперсної фази і блокуванню місць зчеплення і, як наслідок, зменшенню сил взаємодії їх один з одним [5].

Висновки.

При наповненні природним клиноптилолітом максимальну тиксотропність проявляють системи, піддані 75 годинам диспергування, а для модифікованих форм – системи до 100 годин диспергування.

Підтверджено, що для вживаного модифікатора (рідини 136-41) оптимальною концентрацією є концентрація 0,5 %, що виявляється в підвищенні міцності коагуляційно-тиксотропних структур, які утворюються.

Введення в поліметилфенілсилоксановий лак природних і модифікованих форм клиноптилоліту «В» приводить до посилення полімеру за рахунок утворення коагуляційно - тиксотропних структур.

Таким чином, одним із плідних напрямів удосконалення якості полімерних матеріалів є підвищення активності наповнювачів, тобто направлена зміна їх параметрів, що призводить до істотного покращення однієї або декількох характеристик самого наповнювача, а також безпосередньо полімерних композицій.

Список літератури: 1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с. 2. Круглицкий Н.Н. Дисперсные структуры в органических и кремнийорганических средах / Н.Н. Круглицкий, В.Я. Круглицкая. – К.: Наук. думка, 1981. – 316 с. 3. Полифункциональные элементорганические покрытия / Под общ. ред. А.А. Пащенко. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987. – 198 с. 4. Пащенко А.А. Гидрофобизация / А.А. Пащенко. – К.: Наук. думка, 1972. – 230 с. 5. Круглицкий Н.Н. Очерки по физико-химической механике / Н.Н. Круглицкий. – К.: Наук. думка, 1988. – 224 с.

Надійшла до редколегії 20.08.10