



УДК 546.287; 541.51

А.А. Воробьев, О.А. Сухина, И.М. Костылев, Т.И. Рыбкина

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В МОДИФИКАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

The purpose of real research is reception of the combined waterproof hydrophobic coat on a polyester fabric from compositions on a basis organosilicon compound. Updating of a surface of a researched material by polyurethane and the further inoculation divinyl organosilicon rubber and oligomethylhydridesiloxane on reaction hydrosilization are lead.

Целью настоящего исследования является получение комбинированного гидрофобного водостойкого покрытия на полиэфирной ткани. Проведено модифицирование поверхности исследуемого материала полиуретаном и нанесение тонкого слоя композиции на основе дивинилтетраметилолигодиметилсилоксана и олигометилгидридсилоксана.

Одним из основных направлений применения кремнийорганических соединений является получение на их основе водоотталкивающих и водостойких защитных покрытий. Почти все процессы разрушения материалов, эксплуатирующихся в естественных условиях, связаны с действием влаги и водных растворов. Наиболее распространенным способом придания водоотталкивающих свойств различным материалам является гидрофобизация кремнийорганическими соединениями, которые улучшают и другие характеристики материалов, например, повышают тепло – и морозостойкость, химическую и атмосферостойкость. При этом материалы остаются паро – и воздухопроницаемыми, улучшаются их эксплуатационные свойства. Для создания таких покрытий может быть использован метод гидросилилирования, который является одним из наиболее распространенных способов создания трехмерной пространственной структуры [1].

Степень смачиваемости тела жидкостью определяется отношением между адгезией жидкости к телу и когезией самой жидкости. Это отношение характеризуется так называемым углом смачивания или краевым (контактным) углом  $\Theta$  между поверхностью капли жидкости и поверхностью твердого тела. Следует отметить, что краевой угол жидкости на поверхности твердого тела будет тем больше, чем больше различие в их полярности, так как с его увеличением ослабляется взаимодействие молекул жидкости и твердого тела. Для того чтобы полученная та или иная поверхность в дальнейшем не изменяла свою смачиваемость, следует предотвратить возможность переориентации поверхностных молекул, для чего необходима их химическая фиксация [2].

Кремнийорганические соединения, как и другие поверхностно-активные вещества, адсорбируясь на поверхности гидрофильного твердого тела, обращаются к нему своими полярными группами. Эта ориентация может быть усилена за счет химического взаимодействия полярных групп адсорбата с полярными группами адсорбента. Гидрофобные углеводородные радикалы при такой адсорбции оказываются ориентированными наружу так, что адсорбционный слой напоминает собой щетку. Благодаря этому гидрофильное ранее твердое тело, покрытое гидрофобной «щеткой», становится гидрофобным и тем больше, чем выше концентрация адсорбированного вещества. По мере увеличения последней краевой угол воды на данной поверхности может дойти до  $90^\circ$  и даже стать тупым.

В качестве гидрофобизаторов наиболее широко применяются полиорганогидридсилоксаны, имеющие реакционноспособные Si—H - связи [3]. Они могут иметь как



циклическое  $[-RSiHO-]_n$ , так и линейное строение  $R_3Si -[-OSiRH-]_n-OSiR_3$ . Полиоргано-гидридсилоксановые жидкости практически являются универсальными гидрофобизаторами. Они не вызывают коррозии, физиологически безвредны и применяются в виде водных эмульсий или растворов в органических растворителях. Технические полиметил- и полиэтилгидридсилоксаны являются смесями полимергомологов.

В качестве *объектов исследования* выбраны полиэтилентерефталатные ткани, гидрофобизирующая жидкость олигометилгидридсилоксан (ГКЖ-94М), диметилсилоксановый каучук технического назначения с концевыми винильными группами (ДВК).

Первопричиной смачивания текстильных волокон является образование на их поверхности сплошной водяной пленки вследствие адсорбции и проникновения воды в поры волокон и промежутки между ними. Главным фактором, обуславливающим ту или иную склонность текстильных волокон к адсорбции воды является наличие активных полярных групп, в первую очередь, таких как гидроксильные, карбоксильные, карбонильные и amino-группы. Основу волокна полиэфирной ткани, которая используется для пошивки различных изделий, составляет полиэтилентерефталат. В основной цепи полимера имеются полярные карбонильные группы и на концах цепи – гидроксильные, что приводит к возникновению межмолекулярного взаимодействия молекул воды с поверхностью волокна и как следствие – образование сплошной растекающейся водяной пленки и смачивания материала.

Следует отметить, что первичное действие полярных групп всегда несколько сглажено влиянием физической структуры волокна. У волокон имеются высокоупорядоченные участки – кристаллические зоны, где макромолекулы расположены параллельно (ламелярные упаковки). Адсорбция воды в этих зонных незначительна. Для остальных зон характерна аморфная структура, где адсорбция воды достаточно велика вследствие легкой доступности этих зон. На смачиваемость материала оказывает большое влияние способ плетения волокон. Сама по себе полиэфирная ткань очень прочная, не мнущаяся, устойчивая к истиранию, не требует глажения, но по своей структуре напоминает решето, и, следовательно, легко смачивается и пропускает воду. Чтобы это предотвратить, необходимо модифицировать полиэфирную ткань с целью увеличения ее водостойкости.

*Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.* Для получения гидрофобного эффекта на полиэфирной ткани, которая взята для испытаний, используются фторуглеродные масла, которые наносятся на поверхность полиэтилентерефталатных волокон. При этом достигается гидрофобный эффект, который практически исчезает уже после первой стирки. Поэтому для создания устойчивых гидрофобных покрытий на поверхности полиэфирного волокна использовались композиции на основе олигометилгидридсилоксана и дивинилового каучука.

Существуют два противоречивых взгляда на природу связи водоотталкивающих кремнийорганических покрытий с поверхностью гидрофобизованных материалов [3]. Одни авторы считают, что полисилоксановая пленка химически связывается с поверхностью, другие же полагают, что она удерживается на поверхности лишь вандерваальсовыми силами. Против второго положения убедительно свидетельствует уже тот факт, что устойчивые гидрофобные покрытия могут образовывать лишь кремнийорганические мономеры и полимеры, имеющие у атома кремния реакционноспособные функциональные группы, способные химически реагировать с материалом поверхности. Таким образом можно предположить, что связь волокно-силикон обусловлена абсорбционными взаимодействиями волокно-силикон и химическим взаимодействием по механизму реакции гидросилилирования [1].

Нанесенные на ткань покрытия, исследовались на водостойкость. Водостойким считался образец, который удерживает 1 м водяного столба в течение 24 часов до появ-



ления трех капель жидкости на образце полиэфирной ткани при минимальном привесе ткани [2]. Полиэфирная ткань, обработанная раствором на основе кремнийорганических соединений, выдерживает 1 м водяного столба в течение 24 часов. Но покрытие впиталось в большом количестве между волокнами, привес ткани составил 280 г на 1 м<sup>2</sup>, что не допустимо. Силиконовое покрытие, нанесенное на ткань, не обеспечило легкого скольжения ткани по гладкой поверхности подложки (высокая прочность сцепления с поверхностью), что в дальнейшем может привести к трудностям при пошиве изделий из данного материала. Кроме того, при испытании такого образца на водостойкость было замечено, что происходит полное отслоение пленки от поверхности материала, вода проступает между волокнами ткани, что говорит о плохой адгезии (10 баллов) между волокнами полиэфирной ткани и силиконовым покрытием.

Для улучшения адгезии кремнийорганического покрытия к поверхности материала в состав исследуемой композиции ввели смесь тетраэтоксидбутана и тетраметоксидбутана в количестве 1% от общей массы. Данные соединения играют роль сшивающих агентов между поверхностью волокна и кремнийорганическими соединениями. Исследования показали, что после этого адгезия покрытия составила 1 балл и наблюдался когезионный отрыв покрытия.

В процессе исследований предпринята попытка получить комбинированное покрытие. На модифицированную полиуретаном полиэфирную ткань, наносили силиконовую композицию, состоящую из дивинилового каучука, аэросила (в качестве наполнителя) и ГКЖ-94 М. За счет сильного межмолекулярного взаимодействия между полярными группами полиэтилентерефталата и полиуретана покрытие прочно закрепляется на поверхности волокна, образуя сплошную пленку. Последующее нанесение тонкого слоя композиции на основе дивинилтетраметилолигодиметилсилоксана и олигметилгидридсилоксана на модифицированную поверхность волокна привело к получению гидрофобного водостойкого покрытия. Снижение привеса ткани добились получением максимально тонкого кремнийорганического покрытия на полиуретане. Для этого готовили растворы силиконовой композиции в этилацетате. Выбор растворителя обусловлен хорошей совместимостью этилацетата с полимерной композицией.

Таким образом, в процессе исследований разработаны составы и технология нанесения водостойких покрытий, которые выдерживают 1 метр и более водяного столба в течение суток при привесе материала не более 80 г/м<sup>2</sup>. Предложен новый способ модификации полиэтилентерефталатной ткани полиуретаном и силоксановым каучуком, который обеспечивает максимальный гидрофобизирующий эффект, при сохранении эксплуатационных свойств материала. Ткани, обработанные этими соединениями, почти полностью теряют способность смачиваться водой, приобретают хорошие значения водостойкости, сохраняя при этом высокие гигиенические свойства (паро- и воздухопроницаемость). Внешний вид гидрофобизированных тканей также улучшается, они противостоят различным загрязнениям, стойки к термообработке и химической чистке.

#### Список литературы

1. Юрьев, В.П. Реакция гидросилилирования олефинов / В.П. Юрьев, И.М. Салимгарева. – М.: Наука. 1982. – 224 с.
2. Пашенко, А. А. Гидрофобизация / А.А. Пашенко., М.Г. Воронков, Л.А. Михайленко, В.Я. Круглицкая, Е.А. Лаская. – Киев.: Наукова думка. 1973. – 240 с.



3. Воронков, М.Г. Водоотталкивающие покрытия в строительстве / М.Г. Воронков, Н.В. Шорохов. – Рига.: Изд – во АН Латв. ССР. 1973. – 146 с.  
УДК 541.64:547 (241+422-31)

К.И. Гусев, В.В. Киреев, Ю.В. Биличенко, Н.С. Бредов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

## МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ЭПОКСИДНЫМИ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ

The preparation of modifying agent based on epoxidized mixture of penta- and hexa(4-allyl-2-methoxyphenoxy)cyclotriphosphazene for the industrial composition EChD – M has been considered. The influence on mechanistic properties of micro- and carboplastics has been investigated.

Рассмотрено получение модифицирующей добавки на основе эпоксирированной смеси пента- и гекса(4-аллил-2-метоксифенокс)циклотрифосфазена для промышленной композиции ЭХД-М. Также исследовано влияние полученной добавки на механические свойства микро- и углепластиков.

В качестве исходных веществ был выбран гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) и 4-аллил-2-метоксифенол (эвгенол), содержащий гидроксильные и аллильные функциональные группы. Замещение хлора эвгенолом в фосфазенах протекает достаточно легко, в результате получаем многофункциональные соединения [1], которые можно подвергнуть дальнейшим превращениям, не затрагивая фосфазенового цикла. (рис. 1)

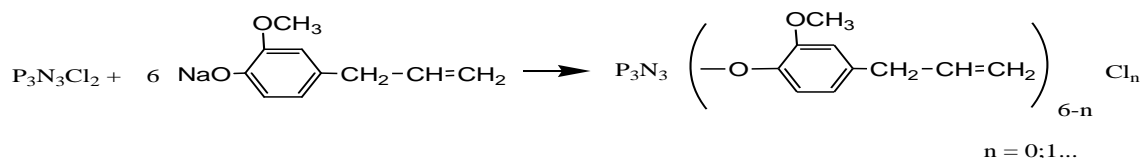


Рис. 1. Схема получения эвгенольных производных гексахлорциклотрифосфазена

Целью настоящей работы было получить эвгенольное производное ГХФ с максимальной степенью замещения и максимальным выходом для использования в дальнейшем в качестве модификатора полимерной композиции и получения пластиков. С максимальным выходом 80% эвгеноксифосфазены получали при соотношении ГХФ:эвгенол=1:8 и продолжительности синтеза 11 часов при 50<sup>0</sup>С.[2] Нами были выбраны наиболее оптимальные условия проведения реакции.

Следующий этап – эпоксирирование. Эпоксирирование смеси полученных производных было проведено в метилхлориде м-хлорнадбензойной кислотой (рис. 2).

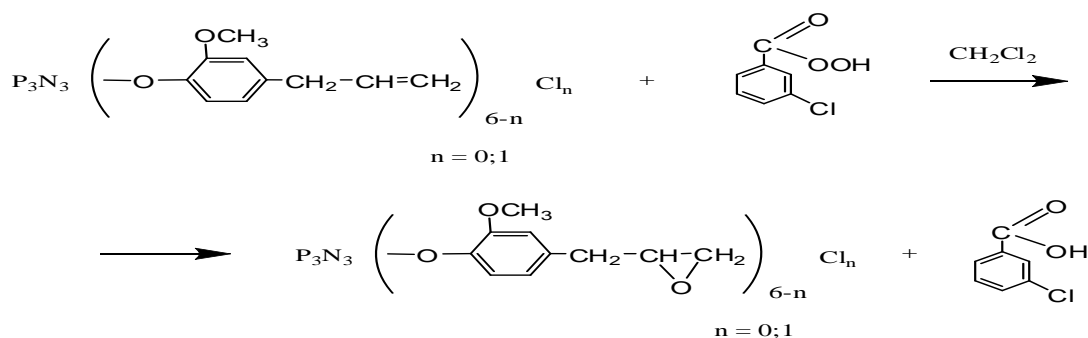


Рис. 2. Схема эпоксирирования пента- и гекса(2-метокси-4-пропенилфенокс)циклотрифосфазена

Для эпоксирирования использовали полученный продукт, представляющий собой смесь гекса (60%) и пента (40%) замещенных ГХФ. Состав смеси определяли по