

Ю. Л. ОЗОЛИНЫШ, Г. Г. СМЕРНОВ, Н. М. АРХИПОВ, А. А. ОПАРИН  
Рижский технический университет

### РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ СИЛАНОВОГО ПОКРЫТИЯ НА СТЕКЛЯННЫЕ МИКРОСФЕРЫ

В качестве дисперсного носителя для обеспечения устойчивого псевдооживленного слоя в медицинской технике специального назначения применяют стеклянные микросферы. На гидродинамические свойства псевдооживленного слоя, механическую прочность микросфер существенное влияние должно оказывать защитное покрытие микросфер. Одним из способов получения покрытия на поверхности микросфер является их обработка производными кремнийорганических соединений [1, 2].

В этой связи основной задачей настоящей работы явилось изучение и отработка методик, позволяющих охарактеризовать поверхностные свойства стеклянных микросфер, влияние состава силанов и технологии обработки на свойства полученных покрытий.

В качестве объектов исследования использовали измельченное стекло (ИС) и импортные стеклянные микросферы (МС) фирмы POTTERS—BALLOTINI, имеющие полисилоксановое покрытие (табл. 1). МС применялись для сравнения. При этом необходимо сразу отметить, что проводить сравнения свойств МС и ИС возможно только условно из-за больших различий в форме элементарных частиц и полученные данные могут характеризовать только качественные изменения свойств.

Способность дисперсного материала к текучести характеризует его коэффициент ( $K$ ). Изменение значения  $K$ , очевидно, отразится в какой-то степени на свойствах и гидродинамических характеристиках кипящего слоя при псевдооживлении дисперсного материала таких, например, как скорость псевдооживления ( $W''_{кр}$ ) и сопротивление слоя материала ( $\Delta p$ ). По методике [3] нами были определены и рассчитаны значения

Характеристики объектов исследования

Материал	$d_{ср}$ , м	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Форма частиц
Стеклянные микро- сферы (МС)	0,8—1,0·10 <sup>-4</sup>	1716	сферическая
Измельченное стекло (ИС)	1,0—1,5·10 <sup>-4</sup>	2629	нерегулярная

К для МС и ИС, а также на лабораторной установке экспериментально определены характеристики кипящего слоя (табл. 2).

Таблица 2

Характеристики псевдооживленного слоя и значения коэффициента текучести для МС и ИС

Материал	К	$W'_{кр}$ , см/мин	$\Delta p$ , мм Н <sub>2</sub> О
МС	1,93	30	365
ИС	3,67	45	280

Как видно из данных табл. 2, значения К для МС почти в два раза меньше по сравнению с ИС. Существенно ниже для МС и необходимая скорость псевдооживления —  $W'_{кр}$ . При достижении режима псевдооживления сопротивление слоя  $\Delta p$  остается постоянным, образовавшийся слой — очень равномерный. В случае ИС псевдооживление наступает при более низких значениях  $\Delta p$ , однако образовавшийся слой — неустойчивый: возникают каналы, прорывы газовых «пробок», значения  $\Delta p$  с увеличением скорости потока воздуха тоже незначительно растут. Наблюдаемые явления объясняются несколькими факторами. Во-первых, на значения коэффициента текучести и характеристики псевдооживленного слоя оказывает влияние форма частиц, которая в случае МС близка к идеальной сфере. При этом материал отличается достаточно высокой моносферностью; средний размер частиц колеблется в пределах от 0,8 до 1,0·10<sup>-4</sup> м. Во-вторых, на названные ха-

раактеристики существенное влияние должно оказывать защитное полисилоксановое покрытие на поверхности МС.

Если поверхность стеклянных микросфер покрыта полимерной пленкой, их поверхностная энергия, т. е. гидрофобные свойства, должны существенно отличаться, по сравнению с необработанным стеклом, как в случае ИС. Поверхностная энергия материала однозначно характеризуется краевым углом смачивания поверхности жидкостью, например водой [4]. В случае дисперсных сыпучих материалов непосредственное определение краевого угла смачивания проблематично. В этом случае определяют величины, непосредственно связанные с явлением смачивания, например высота или скорость поднятия жидкости в трубе, заполненной исследуемым материалом. Скорость подъема жидкости в трубе связана с краевым углом смачивания уравнением [4]:

$$v = \frac{h}{\tau} = \frac{r \cdot \sigma_{ж.} \cdot \cos \Theta}{2h \cdot \eta}$$

где  $\tau$  — время поднятия,  $h$  — высота поднятия,  $r$  — радиус пор слоя материала,  $\eta$  — вязкость жидкости,  $\sigma_{ж.}$  — поверхностное натяжение жидкости,  $\Theta$  — краевой угол смачивания.

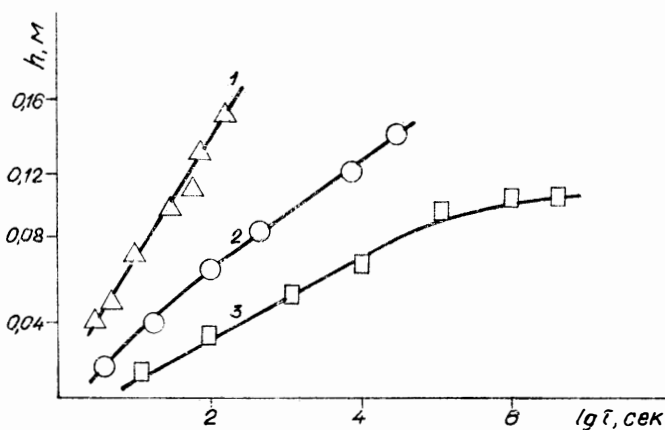


Рис. 1. Кинетические зависимости высоты поднятия слоя воды для разных дисперсных материалов: 1 — ИС; 2 — ИС обработанные раствором силана; 3 — МС.

Скорость поднятия определялась на лабораторной установке, в качестве жидкости использовалась дистиллированная вода. На рис. 1 в качестве примера показана кинетика смачивания слоя стеклянных микросфер дистиллированной водой. Кинетика смачивания в случае МС и ИС существенно отличается (кривые 1 и 3), т. е. стеклянные микросферы, имеющие защитное покрытие на основе полисилоксана, характеризуются ярко выраженной гидрофобностью.

В связи с этим была сделана попытка получить на поверхности частиц необработанного ИС покрытие производными силанов, в частности винилтриэтоксиланом (ВТЭС). Обработка проводилась 0,5% мас. водным раствором ВТЭС при температуре 60°C в течение 30 мин. с последующей сушкой в термошкафу в течение 2 часов при температуре 150°C. Как видно из рисунка 1 (кривая 2), обработка поверхности ИС ВТЭС существенно повышает гидрофобные свойства материала. Очевидно, при формировании на поверхности стекла полисилоксанового слоя в условиях термообработки на поверхность выступают неполярные винильные группы, способные к термическому сшиванию [5]. Тем самым создается предпосылка образования сплошного гидрофобного защитного слоя.

Определенный интерес представляет изучение влияния технологических параметров обработки поверхности стекла на качество полученного покрытия. К самым важным параметрам относятся концентрация силана (С), время обработки ( $\tau$ ) и температура обработки (Т).

На рис. 2 (кривая 1) показана зависимость изменения скорости поднятия воды по трубе от концентрации ВТЭС в растворе. Как видно, при температуре обработки ИС 60°C резкое снижение значений  $v$  наблюдается с увеличением концентрации силана до 0,5% мас. Дальнейшее увеличение концентрации ВТЭС к существенному снижению  $v$  не приводит. Увеличение времени обработки поверхности стекла (рис. 2, кривая 2 и 3) приводит к постепенному снижению скорости поднятия воды. При этом более резкое снижение  $v$  наблюдается с увеличением температуры обработки (кривая 3). Необходимо отметить, что наиболее интенсивное снижение значений  $v$ , т. е. увеличение гидрофобности поверхности стекла, наблюдается при обработке ИС до одного часа. Дальнейшее увеличение времени обработки нецелесообразно. Увеличение температуры выше 80°C и времени обработки больше 1 часа, очевидно,

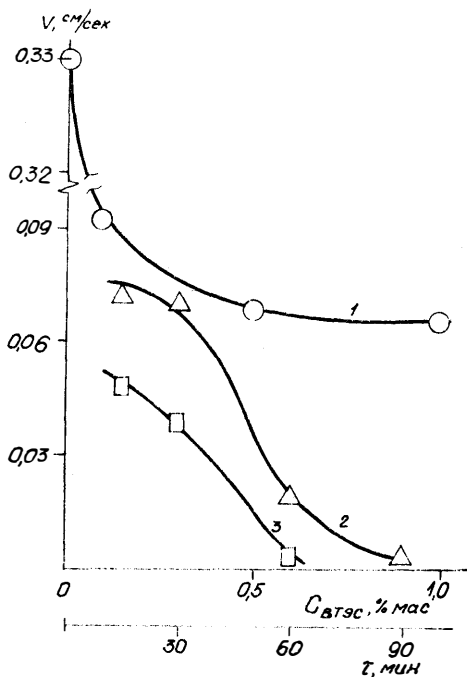


Рис. 2. Зависимость скорости поднятия воды от концентрации силана (1) при  $\tau=30$  мин и  $T=60^\circ\text{C}$  и от времени обработки при  $T=60^\circ\text{C}$  (2) и  $T=80^\circ$  (3);  $C_{\text{втэс}}=0,5\%$  мас.

приводит к образованию полимолекулярного слоя неравномерной структуры при дальнейшей термообработке в термощкафу.

Таким образом, в результате работы установлено, что поверхностные свойства дисперсного материала из стекла можно качественно охарактеризовать коэффициентом текучести и скоростью поднятия жидкости по слою этого материала. Достаточная гидрофобность поверхности обеспечивается обработкой раствором силанов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Плюдеман Э. Поверхности раздела в полимерных композитах. — М.: Мир, 1978. — 293 с.
2. Михальский А. И. Органофункциональные аппреты в наполненных полимерных системах // Химия и технология высокомолекулярных соединений / Итоги науки и техники. — М., 1984. — Т. 19. — С. 151—223.
3. Макаров Ю. И. Аппараты для смешения сыпучих материалов. — М.: Машиностроение, 1973. — 216 с.
4. Зимон А. Д. Адгезия жидкости и смешивание. — М.: Химия, 1974. — 416 с.
5. Сшивание полиолефинов органосиланами / Т. П. Хватова, Е. Д. Сафроненко, Л. Б. Климанова, Ю. М. Фирсов: Обзор. информ. Сер. Полимеризационные пластмассы. — М.: НИИТЭХИМ, 1980. — С. 1—18.