

УДК 541.64:542.952

## ПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЕ НАПОЛНЕНИЕ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ ПОЛИ-бис-(ХЛОРМЕТИЛ)ОКСЕТАНОМ

© 1993 г. Ю. А. Сангалов, А. И. Ильясов, Г. М. Половинкина, И. А. Ионова

*Институт органической химии Уральского отделения Российской академии наук*

450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 15.09.92 г.

**Изучены некоторые закономерности полимеризационного наполнения корундовой (95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5%  $\text{ZrO}_2$ ) керамики кристаллическим полимером—поли-бис-(хлорметил)оксетаном. Проведено сравнение процессов микроблочной полимеризации бис-(хлорметил)оксетана в порах керамики и в массе мономера. Показана эффективность наполнения и упрочнение керамики полимером, что представляет интерес для создания технически ценных полимер-керамических композитов.**

В связи с созданием композиционных материалов стали развиваться методы полимеризационного наполнения, позволяющие получать композиции с высоким содержанием минерального компонента [1, 2]. Одной из разновидностей указанных методов является полимеризационное наполнение пористой керамики. Образующиеся полимер-керамические композиции отличаются ценным комплексом свойств, в частности, повышенной прочностью и износостойкостью [3, 4].

Как правило, для реакционного наполнения керамики используют реакции свободнорадикальной полимеризации таких мономеров как стирол, метилметакрилат, акрилонитрил [3, 4]. Упрочняющий эффект соответствующих полимеров ограничен узким температурным интервалом, так как практически исчезает вблизи  $T_c$ . С целью расширения возможностей наполнения представляется интерес использование кристаллизующихся полимеров, температурные интервалы эксплуатации которых определяются их  $T_{\text{пл}}$ . В настоящей статье впервые изучено полимеризационное наполнение корундовой керамики термо- и хемостойким полимером – пентапластом ( $T_{\text{пл}} = 453$  К), используя каталитическую полимеризацию 3,3-бис-(хлорметил)оксетана (БХМО) в порах керамики. Помимо улучшения свойств керамики (упрочнение, увеличение хемостойкости) рассматриваемый процесс интересен в плане реализации неиспользованных пока возможностей полимеризации БХМО в массе. Исходная керамика создает естественные предпосылки для микроблочной полимеризации, в которой размер микрообъемов определяется величиной пор материала.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы две партии образцов пористой корундовой керамики (95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5%  $\text{ZrO}_2$ )

в виде параллелепипедов размером  $4.5 \times 6.5 \times 40$  мм и открытой пористостью 33 - 38 и 45 - 48% при общей пористости 40 - 43 и 50 - 55% соответственно. Подготовку образцов керамики осуществляли кипячением в очищенном и осуженном гептане в токе аргона (1 ч) или в 10%-ном растворе триизобутилалюминия в гептане (3 ч) с последующей сушкой до постоянной массы в вакууме при 378 К.

Качество БХМО и катализатора (триизобутилалюминия) соответствовало работе [5, 6]. Бифункциональный мономер для проведения структурированной полимеризации-2,6-диокса-3,3-спирогептан (ДОСГ) синтезировали из пентэритрита по методике [7], его константы соответствовали литературным.

Для проведения полимеризации БХМО в порах керамики предварительно высушенные и взвешенные образцы помещали в сосуд, снабженный кранами для вакуумирования, подачи и слива мономера. Образцы вакуумировали в течение 1 ч, заливали мономером, содержащим катализатор, и насыщали в течение 20 мин под давлением аргона; остатки мономерасливали через нижний кран. Далее образцы помещали в термостат и проводили полимеризацию при заданной температуре в атмосфере аргона. После экспозиции образцы выдерживали 4 ч в гептане для удаления остаточного мономера и сушили при 278 К в вакууме до постоянной массы. Эффективность заполнения пор керамики полимером оценивали по относительному приросту массы образцов после полимеризации в сравнении с исходной  $\Delta M_n$  (или степени конверсии  $\alpha = \Delta M_n / \Delta M_m \times 100\%$ , где  $\Delta M_m$  – прирост массы образцов керамики при заполнении мономером без полимеризации) и контролировали по остаточной открытой пористости ( $P_{\text{от}}$ , %).

Каждую открытую и общую пористость ( $P_{\text{от}}$  и  $P_{\text{общ}}$ ) определяли пикнометрическим методом, исходя из кажущихся плотностей.

Полимер для анализа извлекали из наполненных образцов путем их механического разрушения и последующей экстракции циклогексаноном в аппарате Сокслета в присутствии ингибитора термоокислительной деструкции пентапласта – фенозана. Из циклогексанона полимер высаждали метиловым спиртом, сушили и анализировали. Характеристическую вязкость полимера определяли в циклогексаноне при 313 К [8]. Методики проведения термомеханических, дериватографических исследований пентапласта описаны в работах [5, 6], а рентгенографических измерений – в работе [9].

Содержание гель-фракции и весовой индекс ее набухания для структурированного пентапласта определяли после экстракции растворимой части циклогексаноном при 393 К в течение 1 ч.

Угол смачивания  $\theta$  корундовой керамики БХМО определяли по методу пузырьков [10].

Механические свойства наполненных образцов керамики оценивали на универсальной разрывной машине Р-50 путем испытаний на трехточечный изгиб  $\sigma_{изг}$  и сжатие  $\sigma_{ск}$  при комнатной температуре и скорости нагружения 10 мм/мин.

Структуру полимеризационно-наполненных образцов изучали на изломах в растровом электронном микроскопе JSM-840A (Япония) в режиме вторичных электронов при ускоряющем на-

пряжении 10 кВт. На свежие изломы образцов наныляли пленку золота толщиной 250 Å.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Очевидно, что необходимым условием микроблочной координационно-катионной полимеризации БХМО в порах керамики помимо обычных требований к каталитическому процессу является эффективное заполнение открытых пор. Оно в свою очередь определяется соотношением размеров пор и молекул мономера (катализатора) и смачиваемостью твердой поверхности органическим субстратом. Для выбранной системы оба условия выполняются. Ван-дер-ваальсовы радиусы молекул БХМО и  $(изо\text{-}C_4H_9)_3Al$  составляют  $2.7 \times 10^{-4}$  и  $3.8 \times 10^{-4}$  мкм соответственно, что намного меньше размеров пор керамики ( $R_{эф} = 0.3 - 10^2$  мкм). Значения поверхностной энергии  $Al_2O_3$  (корунда) – 680 - 1550 МДж/м<sup>2</sup> в десятки раз выше поверхностной энергии БХМО ≈ 39.8 МДж/м<sup>2</sup> и пентапласта ≈ 44.7 МДж/м<sup>2</sup>, рассчитанных по значениям парахоров и параметра растворимости соответственно [11], и удовлетворяют требованиям смачиваемости и адгезии мономера и полимера к корундовой керамике. Прямыми свидетельством смачиваемости поверхности пор мономером является значение краевого угла смачивания  $\theta$  ко-

Таблица 1. Влияние условий полимеризации БХМО в порах корундовой керамики на эффективность наполнения, свойства полимера и композита

Опыт, №	Концентрация катализатора, %	T, К	$\Delta M_n$ , %	$\alpha$ , %	$\Pi_{от}$ , %	[ $\eta$ ], дл/г	$\sigma_{изг}$ , МПа	$\sigma_{ск}$ , МПа
1	0.02	443	0	0	45.3	–	–	–
2	0.03	443	11.1	39.6	26.4	–	–	–
3	0.04	443	22.9	81.8	9.0	0.45	–	–
4	0.04	428	25.8	92.1	5.6	0.51	–	–
5	0.04	408	25.3	90.4	6.0	–	–	–
6	0.05	453	23.0	82.1	9.0	–	–	–
7*	0.04	433	9.2	32.9	29.7	–	–	–
8	0.04	443	9.1	70.0	11.6	0.48	45.8	38.2
9**	0.04	428	10.5	80.8	8.7	0.80	64.2	36.8
10**	0.04	428	13.0	100.0	3.2	0.78	62.7	36.3
11	0.04	428	13.0	100.0	2.9	–	64.8	33.6
12	0.02	428	–	88.0	–	0.58	–	–
13	0.04	428	–	87.0	–	0.56	65.6	–
14**	0.04	403	–	100.0	–	0.84	–	–
15**	0.04	428	–	100.0	–	0.82	–	–
16	Исходная корундовая керамика						30.7	14.6

\*Полимеризация БХМО в атмосфере воздуха.

\*\*Характеристическая вязкость для гель-фракции полимера.

Примечание. Время полимеризации 3 ч (0.5 ч в опытах 12 - 15); в опытах 1 - 7 использовали керамику с  $\Pi_{от} = 45 - 48\%$ , в опытах 8 - 11, 16  $\Pi_{от} = 33 - 38\%$ . В опытах 9 - 11, 14, 15 – сополимеризация с ДОСГ в количестве 0.05 (опыты 9, 14); 0.06 (опыты 10, 15) и 0.08 мас. % (опыт 11).

рундовной пластины БХМО, равное  $78^\circ$  ( $\theta < 90^\circ$ ). Дальнейший анализ сколов полимер-керамических образцов подтвердил хорошую смачиваемость поверхности пор пентапластом.

Оптимизация условий насыщения пор керамики БХМО осуществляли в специальных опытах (без катализатора) при варьировании времени процесса. Установлено, что насыщение пор керамических образцов мономером при выбранных условиях пропитки (заливка вакуумированных образцов БХМО с последующим насыщением под давлением аргона) протекает достаточно быстро. Так, прирост массы образцов практически постоянен в интервале времени насыщения 3 - 60 мин для обеих партий образцов. При этом для образцов с открытой пористостью 45 - 48% прирост массы  $\Delta M_n$  составлял 28.0%, а в случае открытой пористости 33 - 38%  $\Delta M_n = 13.0\%$ . Это соответствует 95 и 85% степени заполнения пор мономером от максимально возможной для образцов с открытой пористостью 45 - 48 и 33 - 38%.

Варьирование параметров полимеризации БХМО в порах керамики (концентрация катализатора, температура, продолжительность) показало, что наибольшее значение имеет количество используемого катализатора.

Известно, что полимеризация БХМО с алюминийорганическими катализаторами происходит только в присутствии воды, причем оптимальным является соотношение  $AlR_3 : H_2O = 2 : 1$  [5, 6, 12]. Поскольку влажность мономера, определенная методом Фишера, равна 0.008 моль/л, наибольшая активность катализатора должна проявляться при концентрации ~0.016 - 0.02 моль/л. Однако она оказалась недостаточной для возбуждения полимеризации в порах, в то время как в контрольном опыте (без керамики) образуется полимер с выходом 88% (табл. 1, опыты 1 и 12). По-видимому, это связано с расходованием части катализатора на реакцию с неудаляемыми примесями в порах, наиболее вероятными из которых является вода. При повышении концентрации катализатора протекает полимеризация в порах керамики, о чем свидетельствует рост значений  $\Delta M_n$ ,  $\alpha$  и уменьшение  $P_{ot}$  (табл. 1, опыты 2 - 7). Лучшие результаты по полимеризационному наполнению получены при концентрации катализатора 0.04 моль/л (соотношение  $(изо\text{-}C_4H_9)_3Al : H_2O = 5$ , табл. 1, опыты 3 - 5).

Предварительная обработка поверхности пор катализатором – кипячение керамических образцов в 10%-ном растворе  $(изо\text{-}C_4H_9)_3Al$  в гептане в течение 3 ч не сопровождается его закреплением на поверхности. Об этом свидетельствуют данные элементного анализа (следы углерода) обработанных образцов и отрицательные опыты по полимеризации БХМО в порах таких образцов без дополнительного введенного катализатора.

При пропитке указанных образцов керамики БХМО, содержащих 0.02 моль/л катализато-

ра, происходит полимеризация ( $\Delta M_n = 20.5\%$ ,  $\alpha = 73.2\%$ ). Это подтверждает присутствие микроколичеств воды (или других примесей) в порах керамики, дезактивирующихся при обработке ее ( $изо\text{-}C_4H_9)_3Al$ .

Другим важным фактором, влияющим на степень полимеризационного наполнения керамики пентапластом, является температура. Так, при одной и той же концентрации катализатора конверсия БХМО выше, а остаточная открытая пористость ниже при более низких температурах полимеризации (табл. 1, опыты 3 - 5). Это, по-видимому, связано с меньшими потерями мономера из пор за счет испарения. Подобное явление отмечали при полимеризационном наполнении бетонов ПС и ПММА [13]. Можно полагать, что истинная температура полимеризации БХМО в микрореакторах – порах керамики – выше задаваемой условиями опыта из-за экзотермичности реакции ( $-ΔH = 75.4 - 83.7 \text{ кДж/моль}$  [8]) и затрудненности теплопередачи. Косвенным подтверждением этого служит наблюдаемое растрескивание образцов керамики с высоким содержанием пор (~50%) в процессе полимеризационного наполнения при температурах, близких к температуре плавления полимера (443 - 453 К). Вероятной причиной этого является неизотермичность процесса в порах из-за высокой скорости полимеризации в таких условиях (процесс завершается за 2 - 3 мин) и возникающие впоследствии механические напряжения. Имея в виду сказанное выше, оптимальными условиями наполнения керамики являются температура 408 - 428 К и время ~2 - 3 ч (табл. 1, опыты 3 - 5, 8).

Полимеры, извлеченные из пор керамики и полученные в массе в контрольных опытах в идентичных условиях, имели значения характеристической вязкости одного порядка; она понижалась с повышением температуры полимеризации (табл. 1, опыты 4, 12, 13 и 3, 8).

Следует заметить, что хотя поры в керамике можно уподобить микрореакторам, они, вероятно, не могут рассматриваться как полностью изолированные системы. Об этом свидетельствует меньшая эффективность полимеризационного наполнения образцов в атмосфере воздуха, по-видимому, вследствие дезактивации катализатора (табл. 1, опыт 7).

Для выявления специфики полимеризации БХМО в порах керамики как варианта микроблочного процесса заслуживает внимания структурированная полимеризация, тем более, что полимеризационное наполнение некоторых видов керамики структурированными (сшивящимися) полимерами приводит к дополнительному упрощению полимер-керамических композиций и расширению температурного интервала их работы: по сравнению с линейными полимерами [3, 4, 13]. Структурирование пентапласта в процессе синтеза можно осуществить при добавлении к БХМО

бифункциональной окиси ДОСГ [14]. Показано, что уже при содержании ДОСГ в мономере в количестве 0.005 мас. % начинается структурирование полимера, а при увеличении его содержания до 0.1 мас. % образующийся полимер теряет растворимость и текучесть [14].

Структурированная полимеризация при добавлении ДОСГ к БХМО происходит и в порах керамики, причем в силу большей напряженности циклов в бициклической окиси он выполняет роль промотора, активирующего процесс и повышающего эффективность наполнения керамики (табл. 1, опыты 9 - 11). Увеличение содержания ДОСГ способствует практически полной конверсии БХМО, возрастанию  $\Delta M_n$  и понижению  $P_{\text{от}}$  (опыты 10 - 11). При этом соответствующая концентрация ДОСГ (0.06 мас. %) превышает его концентрацию (0.05 мас. %) в контрольных опытах (процесс в массе - табл. 1, опыты 10 - 14).

О структурировании полимера в порах керамики судили по его количеству, экстрагируемому из образцов, наполненных полимеризацией БХМО с добавкой ДОСГ и без него. Если в последнем случае наблюдается практически полное извлечение полимера (93 - 96%), то при наполнении с добавкой ДОСГ в количестве 0.05 и 0.06 мас. % оно составляет 62.3 и 25.5% соответственно.

Похожие результаты получены при анализе структурированного пентапласта, полученного полимеризацией БХМО с добавками ДОСГ в массе в контролльном опыте (без керамики). Содержание гель-фракции в структурированном полимере и индекс ее набухания в циклогексаноне зависят от количества ДОСГ. Так, содержание гель-фракции равно 45.4 и 72.3% (соответственно золь-фракции 64.6 и 27.3%), а индекс ее набухания - 29.8 и 17.6% в полимерах, полученных с добавкой ДОСГ в БХМО в количествах 0.05 и 0.06 мас. % соответственно (табл. 1, опыты 14, 15). Эти результаты показывают, что количество золь-фракции в структурированных полимерах, синтезированных в массе мономера и в порах керамики, практически одинаково. Значения характеристической вязкости золь-фракции полимера в контрольных опытах составляли 0.82 - 0.84 дL/g и также близки к ее значениям (0.78 - 0.80 дL/g) для полимеров, извлеченных из пор керамики. Следует заметить, что значения характеристических вязкостей золь-фракции структурированных полимеров в ~1.5 раза выше, чем неструктуриванных полимеров. По-видимому, это связано с тем, что ДОСГ может выполнять роль агента сшивания или удлинения цепи в зависимости от его местоположения в макромолекуле. Учитывая большую напряженность циклов в ДОСГ и его промоторирующую роль при полимеризации БХМО, можно полагать, что часть ДОСГ входит в цепь полимера в качестве концевой группы с последующим удлинением макромолекулы без сшивания.

Таким образом, полимеры, извлеченные из пор керамики и полученные в массе, характеризуются близкими молекулярно-массовыми, а также некоторыми другими характеристиками. Значения  $T_c$  и  $T_m$  полимеров, по данным термомеханических испытаний, составляли 278 - 280 и 445 - 447 K соответственно. Степень кристалличности пентапласта из полимер-керамического композита составляла 68 - 70%, содержание  $\alpha$ - и  $\beta$ -формы кристаллов 58 - 61 и 9 - 10% соответственно. Они оказались близкими к параметрам структуры образцов, формирующихся медленной кристаллизацией из расплава [9]. Нетрудно убедиться, что керамический каркас создает естественные предпосылки для медленной кристаллизации пентапласта.

Физико-механические свойства полимер-керамических композитов и электронно-микроскопические фотографии сколов образцов проливают дополнительный свет на детали полимеризационного наполнения в изучаемой системе. Упрочняющий эффект - возрастание прочности на изгиб и сжатие в 1.5 и 2.7 раза для пентапласта (опыт 8) и в 2.1 и 2.3 - 2.5 раз для структурированного полимера (опыты 9 - 11) в сравнении с исходной ке-

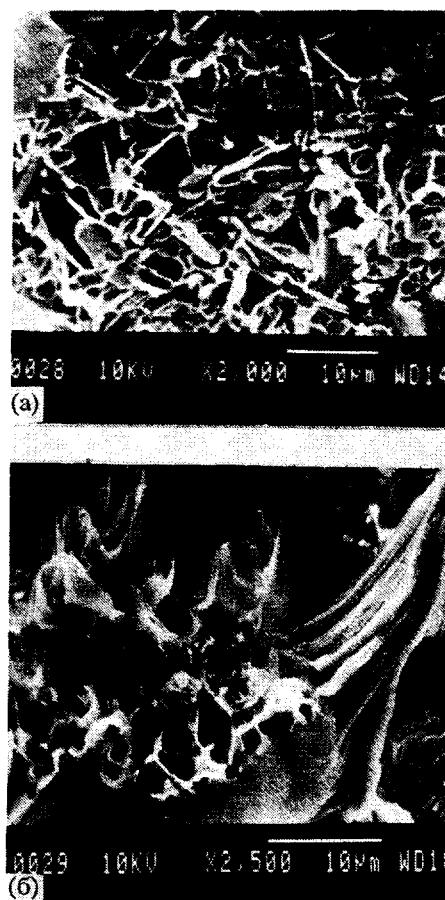


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии сколов керамических образцов до (а) и после наполнения пентапластом (б).

рамикой свидетельствует в пользу удовлетворительного адгезионного взаимодействия полимерного компонента с поверхностью пор керамики. Как указано выше, этому благоприятствует эффект смачивания керамической поверхности БХМО. Электронно-микроскопические снимки исходной и полимеризационно-наполненной керамики подтверждают эффективное заполнение пор полимером (рис. 1). При этом разрушение полимер-керамического композита под нагрузкой происходит не только по поверхности раздела фаз полимер-керамика, но и в результате разрыва полимерного связующего, т.е. наблюдается и пластичный излом на полимере. Рост прочностных свойств полимер-керамических образцов при замене пентапластина на структурированный полимер служит доказательством роли пластичного, а не хрупкого (для керамики) характера разрушения.

Немаловажную роль в реализации практически важного упрочнения керамики полимером (представляет задачу самостоятельного исследования) играет, очевидно, режим постполимеризационной экспозиции образцов. Различные по знанию напряжения в компонентах подобных систем, например растягивающие в полиэпоксидах и сжимающие в керамике [15], могут ограничивать вклад адгезионной составляющей в прочность композита. Хорошие реологические свойства расплавов пентапластина и одно из самых низких (среди полимеров) значение усадки для изделий из него служит основанием для оптимистического прогноза достижения еще более высоких прочностных свойств полимер-керамического композита, работоспособного при температурах 420 К и выше.

В заключение отметим, что высокая химическая стабильность пентапласт-корундовых образцов в кислых средах (уязвимых для керамики) указывает на защитную функцию полимера, что невозможно без надежного экранирования керамики от воздействия среды.

Таким образом, каталитическая полимеризация БХМО в порах корундовой керамики подчи-

няется многим закономерностям, характерным для полимеризации в массе. Свойства полимеров, синтезированных в порах керамики и в массе мономера, во многом идентичны. Полимеризационное наполнение корундовой керамики пентапластом приводит к росту прочностных характеристик и хемостойкости керамики, что представляет интерес для получения технически ценных полимер-керамических композитов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ениколов Н.С. // Природа. 1980. № 8. С. 62.
2. Ениколов Н.С., Вольфсон С.А. // Пласт. массы. 1978. № 1. С. 39.
3. Gebauer J., Hasselman D.P.H., Thomas D.A. // J. Am. Ceram. Soc. 1972. V. 55. N. 3. P. 175.
4. Gebauer J., Hasselman D.P.H., Long R.E. // Am. Ceram. Soc. Bull. 1972. V. 51. N. 5. P. 471.
5. Ильясова А.И., Ишмуратова Н.М., Никитин В.С., Сомова М.И., Сангалов Ю.А., Толстиков Г.А. // Пласт. массы. 1982. № 1. С. 9.
6. Ильясова А.И., Ишмуратова Н.М., Сангалов Ю.А. // Пласт. массы. 1989. № 3. С. 10.
7. Abdun-Nur A.R., Issidorides C.H. // J. Org. Chem. 1962. V. 27. N. 1. P. 67.
8. Мулин Ю.А., Ярцев И.К. Пентапласт. Л.: Химия, 1975.
9. Ильясова А.И., Ишмуратова Н.М., Станчиц И.С., Лебедев В.П., Сангалов Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 445.
10. Практикум по коллоидной химии / Под ред. Лаврова И.С. М.: Высшая школа, 1983. С. 7.
11. Берлин А.А., Басин В.Е. // Основы адгезии полимеров. 2-е изд. М.: Химия, 1974. С. 52.
12. Penczek S., Kubisa P. // Makromolek. Chem. 1969. B. 130. S. 186.
13. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. С. 280.
14. Мулин Ю.А., Бать Л.Г., Никитин В.С., Сульженко Л.Л., Ярцев И.К., Вилочкина Н.И. // Пласт. массы. 1974. № 5. С. 36.
15. Шуров А.Ф., Николаев В.М. // Физикохимия эпоксидных композиций на основе кристаллических мономеров. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 1991.

## Polymerization Filling of Corundum Ceramics by Poly-*bis*-(chloromethyl)oxetane

Yu. A. Sangalov, A. I. Il'yasov, G. M. Polovinkina, and I. A. Ionova

**Abstract** – Polymerization filling of corundum ceramics (95% of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 5% of  $\text{ZrO}_2$ ) by poly-*bis*-(chloromethyl)oxetane crystalline polymer was studied. The processes of microblock polymerization of *bis*-(chloromethyl)oxetane in pores of ceramics are compared with those in bulk monomer. The efficiency of filling and polymer reinforcement of ceramics are demonstrated, which may be useful for designing valuable polymer-ceramic composite materials.