

КРЕМНІЙОРГАНІЧНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ МАТЕРІАЛІВ З РІЗНИМ СТУПЕНЕМ ДЕФОРМАТИВНОСТІ

¹Аршинніков Д. І.,
¹д. т. н. Свідерський В. А.,
²аспірант Осауленко К. В.,
²д. т. н. Мережко Н. В.,

¹Україна, м. Київ, Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут",

²Україна, м. Київ, Київський національний торговельно-економічний університет

Abstract. The wide use of coatings based on organ silicon compounds which have a number of unique characteristics (specific composition and structure, high chemical resistance and hydrophobicity, stability of physic-chemical and exploitation qualities in the wide range of temperatures, physiological safety, etc.), is often limited due to the insufficient levels of physical and mechanical properties. This primarily refers to materials with a high level of deformability. So finding ways to minimize the effects of these factors on the performance properties of silicone coatings is quite an urgent problem nowadays.

For example, pads of different chemical nature (of paper from pulp, phenol-formaldehyde composites on its base, epoxy fiberglass, stainless steel and titanium alloys), which are characterized by a distinctive level of deformability, is given a quantitative estimation of effective use of silicone coatings of various kinds.

It is shown that for the paper and composite materials with its silicone-treated using the processing by organosilicon compounds with different functional groups and hydrocarbon radicals near the silicon atom, as well as their targeted variation enables by forming thin coatings (5-10 microns) significantly improve the quality of their water-repellent surface (the value of contact angles with water rising in the first case to 14-41 degrees, and in the second case to 21). It is possible in this case and the improvement of the mechanical power, respectively, to 27 and 38 percent.

Using of filled by oxides, silicates and modified precipitated chalk for polyorganosiloxane coatings (thickness of 100-150 microns) showed them an advantage over other types of hydrophobic coating (fluoroplastic, organosilicate) regarding the protection of epoxy fiberglass from the combined effect of atmospheric factors. Decreasing values of contact angles less than 10 degrees, and the water absorption is 0.05 ... 0.07 mass% vs. 0.10 ... 0.27% by weight when using other types of coatings.

Varying the composition of the mineral fillers and value modification of their surface allows together with providing high thermal stability of siloxane coatings significantly reduced (2-6 times) to reduce the internal stress on the metal pads in the heating mode and cooling at temperatures from 20 to 200 degrees Celsius.

Particular attention should be given to a positive influence of oxide siloxane coating to improve the long-term strength of titanium alloys in 17 times, and stainless steel in 4.5-6 times at temperatures of 800 and 900 degrees Celsius.

The results allow to identify effective use of silicone coatings.

Keywords: silicone compounds and coatings, deformability, strength, hydrophobicity, creep.

Широке застосування кремнійорганічних сполук в якості покриттів для захисту матеріалів різних хімічного складу, структури та, як наслідок, ступеня деформацій під навантаженням зумовлено наявністю низки специфічних властивостей. Це в першу чергу стосується особливостей складу (поєднання атомів вуглецю, водню, кремнію і кисню в одній структурі), високій термічній і хімічній стійкості, гідрофобності, стабільності фізико-хімічних властивостей в широкому інтервалі температур [1].

В той же час властиві кремнійорганічним сполукам, особливо поліорганосилоксанам, відносно невисокі в порівнянні з іншими полімерами, фізико-механічні властивості накладають ряд обмежень до застосування їх в складі функціональних покриттів для підкладок з високим ступенем деформативності (папір, картон, термопластичні полімери, гума, деякі види металів) [2]. Тому мета даної роботи полягає у визначенні ефективних меж застосування покриттів на основі кремнійорганічних сполук різних класів для захисту матеріалів з відмінним рівнем деформативності під навантаженням.

В якості об'єктів дослідження були вибрані кремнійорганічні покриття на основі олігомерів і полімерів з різноманітними функціональними групами та органічними радикалами біля атому кремнію. Оцінка їх експлуатаційних властивостей здійснювалась в порівнянні з наповненими композиціями на основі поліорганосилоксанів (переважно поліметил-фенілсилоксанів).

Наповнення кремнійорганічних полімерів здійснювалось з використанням широкого спектру неорганічних інгредієнтів, що характеризуються різноманітністю фізико-хімічних властивостей (твердість, дисперсність, змочуваність, хімічна активність тощо). Цей перелік включає наповнювачі оксидного типу (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2), силікати (каолін, тальк, слюда-мусковіт, базальтове волокно, шамот та інші) і карбонати кальцію на прикладі осадової крейди українських родовищ. Причому в останньому випадку крейду піддавали механо-хімічному модифікуванню в присутності алкілсиліконатів лужних металів та поліалкілгідридсилоксанів з метою підвищення спорідненості з поліорганосилоксанами [3].

З метою кількісної оцінки фізико-механічних властивостей захисних покриттів, їх впливу на процеси деформації підкладок та стійкості останніх до дії деструктивних факторів оточуючого середовища були вибрані матеріали різного хімічного складу, структури, механічної міцності та деформативності під навантаженням. Це в першу чергу папір і композити на його основі, склопластики та різні метали і сплави [4].

Формування захисних покриттів на відмічених підкладках здійснювалось за наступними технологіями. Тонкошарові (5–10 мкм) наносились із розплавів відповідних кремнійорганічних олігомерів і полімерів методом занурення одно чи дворазового. Наповнені (до 150 мкм) розпилювали методом пульверизації до відповідної товщини. Після нанесення субстрати з накриттями термооброблялись при температурах 100–250 °C протягом 2–3 годин в залежності від виду матеріалу.

Оцінка водовідштовхуючих та фізико-механічних властивостей покриттів здійснювалась з використанням загальноприйнятих та спеціальних методик [5].

Використання матеріалів різного хімічного складу і структури з широким діапазоном деформативних властивостей (від паперу до сталі і сплавів титану) дозволяє кількісно оцінити ефективність застосування кремнійорганічних покриттів для їх захисту. Так, у випадку найбільш деформативних підкладок (папір на основі целюлози товщиною 150 мкм, руйнівне

навантаження вздовж волокон 28 Н і 15 Н поперек) застосування тонкошарових силосанових покриттів дозволяє збільшити крайовий кут змочування їх поверхні водою до 14–41 градусів. Найбільш ефективно застосування олігоалкілглідрид- та олігоалкілсилосанів (табл. 1).

Максимальне зміцнення паперу (за показниками руйнівного навантаження на розрив) до 27,5 % у порівнянні з вихідним матеріалом спостерігається при використанні поліорганосилосанів. В той же час для деяких сполук (олігоалкілсиліконати натрію) можливе зменшення міцності обробленого паперу (до 20 %). Пояснюється даний факт деструктивною дією лугів із складу останніх. В практичному відношенні отримані результати можуть бути використані для характеристики поверхневого шару композитів на його основі.

Таблиця 1. Змочуваність поверхні водою й руйнівне навантаження на розрив паперу, обробленого кремнійорганічними сполуками

Кремнійорганічна сполука	Крайовий кут змочування водою, град.	Руйнівне навантаження на розрив, %
Без оброблення	50	100
Олігоалкілсиліконати натрію	64...68	80,4
Олігоалкілглідридсилосани	78...91	96,4...121,4
Олігоалкілсилосани	80...92	112,1...115,4
Поліметилсилосан	78	123,6
Поліфенілсилосан	77	127,5
Немодифіковані поліметилфенілсилосани	72...79	107,1...120,7
Модифіковані поліметилфенілсилосани	69...80	106,1...123,2
Поліетилфенілсилосани	66...79	117,9...120,0
Поліалюмоорганосилосани	78	111,4

Перехід до більш жорсткої підкладки композитів на основі досліджуваного паперу і фенолформальдегідної смоли (межа міцності під час згинання 88 МПа) супроводжується зменшенням ефективності гідрофобізуючої здатності кремнійорганічних сполук. Максимальне збільшення крайових кутів змочування водою не перевищує 21 градуси (табл. 2). Одночасно відмічено нівелювання впливу складу силосанів на ступінь водовідштовхування.

Механічна міцність фенопластів в результаті обробки змінюється неоднозначно. Найменш ефективно використання модифікованих поліметилфенілсилосанів (зменшення межі міцності під час згинання досягає 1,6–20,0 %). Максимальне збільшення міцності (до 38,6 %) зафіксовано при обробці олігоалкілсилосанами.

Таблиця 2. Змочуваність поверхні водою й механічна міцність під час згинання композитів на основі паперу після оброблення кремнійорганічними сполуками

Кремнійорганічна сполука	Крайовий кут змочування водою, град.	Межа міцності під час згинання, %
Без оброблення	67	100,0
Олігоалкілсиліконати натрію	83...84	97,3...105,9
Олігоалкілглідридсилосани	86...88	95,1...101,4
Олігоалкілсилосани	83...84	117,3...138,6
Поліметилсилосан	81	108,3
Поліфенілсилосан	82	114,6
Немодифіковані поліметилфенілсилосани	74...81	79,3...107,8
Модифіковані поліметилфенілсилосани	73...80	80,0...98,4

Високу ефективність застосування кремнійорганічних покриттів, особливо наповнених, засвідчили і результати порівняльних випробувань ще більш жорсткого субстрату на прикладі епоксидного склопластика після комплексної дії кліматичних факторів. Співставлення даних по

зміні гідрофобності між відомими фторопластовими і органосилікатними покриттями, в тому числі з перекриттям останніх згаданим вище поліетилгідридсилоксаном, показало високу стабільність водовідштовхуючих властивостей кремнійорганічних покриттів на основі оксидів в поєднанні з силікатами, а також карбонатів (табл. 3). Зниження крайових кутів змочування їх водою складають після випробувань 87–90 градусів проти 41–78 у інших покриттів. Водопоглинання при цьому знаходиться на рівні 0,04–0,07 мас. % проти 0,10–0,27.

Таблиця 3. Зміна властивостей листового епоксидного склопластика із захисними покриттями після комплексної дії кліматичних факторів

Покриття	Крайовий кут змочування водою, град.		Водопоглинання, мас. %
Плівка поліфторетиленова	69	65*	0,16
Плівка фторопластова	93	58	0,13
Емаль фторопластова	88	78	0,11
Емаль епоксидна	75	41	0,13
Лак фторетиленовий	86	65	0,12
Емаль органосилікатна	105	46	0,27
Емаль органосилікатна з перекриттям поліетилгідридсилоксаном	110	74	0,10
Кремнійорганічне на основі оксидів і силікатів	96...98	89...90	0,04...0,06
Кремнійорганічне на основі модифікованої осадової крейди	95...97	87...90	0,05...0,07

Примітка: * - після випробувань

Крім того, епоксидні склопластики після тридцяти циклів випробувань на атмосферостійкість піддавались навантаженням за пилоподібним циклом вісьового слою зі швидкістю 430 МПа на хвилину. Величина максимальної напруги циклу $\sigma_{\min} = 0,5 \sigma_{\max}$.

Встановлено, що середнє число циклів до руйнування епоксидного склопластика без покриття складає 1042. Максимальне збільшення його тривалої міцності досягається при використанні кремнійорганічних покриттів. Середнє число циклів до руйнування склало 1852, тобто в 1,8 рази вище, ніж у незахищеного матеріалу.

Завдяки наявності у кремнійорганічних покриттів високої термостійкості, зумовленої специфікою складу і структури силоксанів, ефективний захист металів може здійснюватися в окремому діапазоні температур.

Шляхом підбору мінеральних наповнювачів та направленим модифікуванням їх поверхні можливе суттєве зниження внутрішніх напруг в таких покриттях. Так, на прикладі осадової крейди, в поєднанні з поліметилфенілсилоксаном, показана принципова можливість їх зменшення на сталіх підкладках до 2-6 разів в режимах нагріву і охолодження від 20 до 200 °C та в зворотному порядку (рис. 1). Ступінь зменшення внутрішніх напруг, при наявності загальних тенденцій до їх зміни у відміченому діапазоні температур, визначається переважно видом модифікатора.

Позитивний ефект від застосування кремнійорганічних покриттів з оксидними наповнювачами для захисту нержавіючої сталі та сплавів титану проявляється під навантаженням в діапазоні температур 800–900 °C. Встановлено, що взаємодія на межі підкладка – силіконове покриття суттєвим чином впливає на властивості цих металів. Використання кремнійорганічних покриттів різної товщини (0,10–0,12 і 0,5–0,6 мм) змінює характер деформації титанового сплаву (умови випробування: $t = 800$ °C, середовище – повітря, напруга – 30 МПа). У матеріалі без покриття це процес короткочасної повзучості, що характеризується кривою без характерних ділянок. Процес деформування складу титану з кремнійорганічним покриттям включає всі стадії повзучості (рис. 2а).

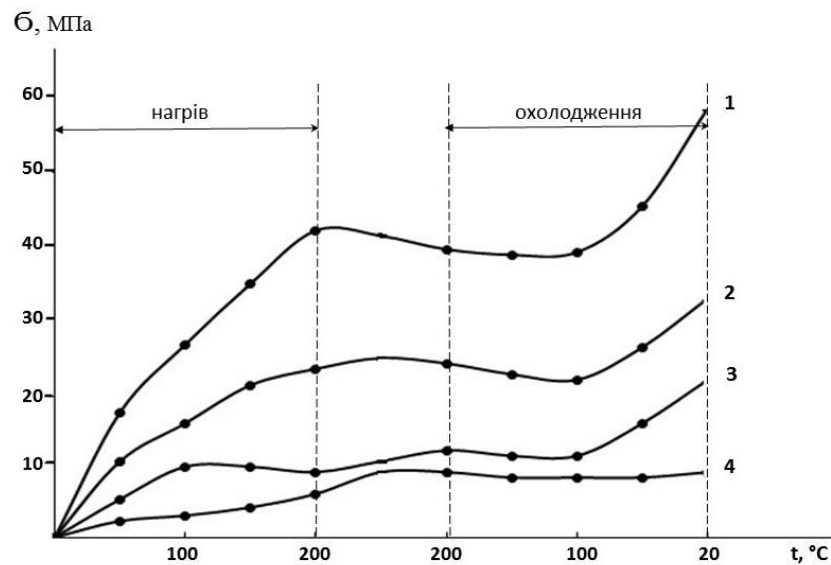


Рис. 1. Зміна внутрішніх напруг в покриттях на основі модифікованої осадової крейди:
1 – без модифікатора; 2 – олігометилсиліконат калію;
3 – олігометилсиліконат калію; 4 – олігометилгідридсилоксан

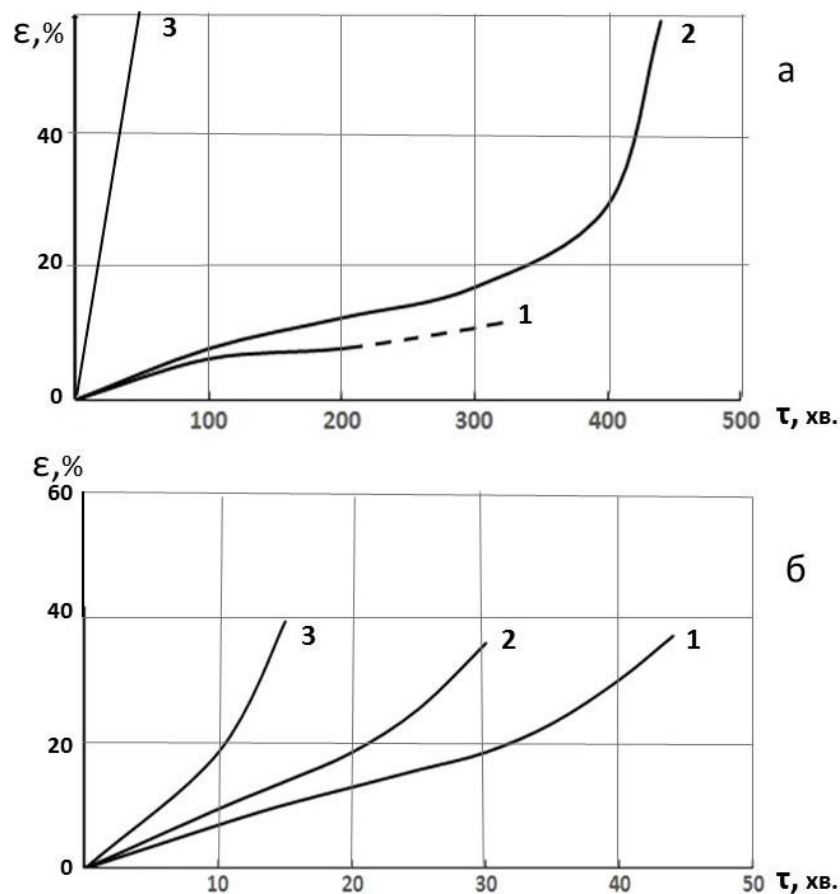


Рис. 2. Криві повзучості сплаву титану (а) і нержавіючої сталі (б) з кремнійорганічними покриттями різної товщини:
1 – 0,10...0,72 мм; 2 – 0,5...0,6 мм; 3 – без покриття

Порушення суцільності покриття товщиною 0,5–0,6 мм виникає при величині відповідної деформації 20 ± 5 %. Утворення тріщин призводить до різкого збільшення швидкості повзучості,

що відповідає початку третьої ділянки на кривій деформування. Сплави титану з товщиною кремнійорганічних покриттів 0,10–0,12 мм мають швидкість повзучості меншу.

Застосування покриттів збільшує час до руйнування сплавів титану. Так, при режимах випробувань, що розглядаються, тривала міцність титанового сплаву без покриття складає 25 хв., а з силосановим покриттям товщиною 0,5–0,6 мм – 425 хв., тобто довговічність підвищується в 17 разів.

Форма кривих деформування всіх зразків із нержавіючої сталі (умови випробування: $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, середовище – повітря, напруга – 65 МПа) однакова і має всі стадії повзучості (рис. 2б). швидкість повзучості у матеріалів з товщим покриттям менша. Величина пластичної дефектності сталей складає $36 \pm 5\%$.

Кремнійорганічні покриття на сталі збільшують час до руйнування: її тривала міцність без покриття складає 7 хв., а з покриттям товщиною 0,10–0,12 і 0,5–0,6 мм відповідно 30 та 41 хв., що рівнозначно підвищенню довговічності в 4,5 та 6 разів.

Таким чином, представлені результати дають всі підстави стверджувати відносно перспективності застосування кремнійорганічних покриттів для захисту матеріалів різного походження, хімічного складу та ступеню деформативності. В залежності від виду таких покриттів можливе вирішення широкого спектру завдань: підвищення гідрофобності поверхні, зміцнення матеріалів та підвищення стійкості до дії кліматичних факторів, зменшення внутрішніх напруг, покращення механічних властивостей металів при високих температурах тощо, і являються перспективними для широкого практичного застосування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пашенко А. А. Кремнийорганические покрытия для защиты от биокоррозии / А.А. Пашенко, В. А. Свидерский. – К.: Техніка, 1988 – 136 с.
2. Брок Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке. – М.: Пэйнт Медиа, 2004 – 548 с.
3. Мережко Н. В. Властивості та структура наповнених кремнійорганічних покриттів / Н. В. Мережко. – К.: КДТЕУ, 2000. – 257 с.
4. Основы технологии переработки пластмасс / С. В. Власов, Э. Л. Калинин, Л. Б. Кандырин и др. – М.: Химия, 2004. – 596 с.
5. Нудченко Л. А. Застосування кремнійорганічних сполук для захисту целюлозовмісних матеріалів [Текст] / Л. А. Нудченко, В. А. Свідерський, К. В. Осауленко, Н. В. Мережко // Вісник НТУУ "КПІ". – Київ, 2015 – №1 (14) – С. 79-82
6. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М.: Химия, 1988 – 272 с.