

10. Игнатенко А. Соответствие цветов. Цветовые пространства и модели (Текст лекции) / А. Игнатенко. – М.: Изд-во МГУ, 2006. – 44 с.

11. Высочина Г. И. Динамика содержания и состава оксиметилантрахинонов у щавеля конского / Г. И. Высочина, Э. М. Гонтарь // Растительные ресурсы. – 1977. – Т.13. – № 1. – С. 86-89.

12. Мичко А. А. Методичні основи оцінки надійності матеріалів для спеціального одягу: монографія / І. Г. Дейнека, А. А. Мичко ; Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля. - Луганськ : Вид-во СХУ ім. В. Даля, 2009. – 120 с.

13. Разуваев А. В. Стандарт Экотекс – 100 и биоцидная отделка текстильных материалов / А. В. Разуваев // Рынок легкой промышленности. – 2009. – №68. – С. 23-27.

УДК 24.074.4:666.3.135

Демидчук Л. Б.

ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЦЕЛЮЛОЗНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НАПОВНЕНИХ ПОЛІОРГАНОСИЛОКСАНІВ

Анотація. У статті наведено технологічні фактори отримання вихідних композицій матеріалів та можливість їх використання у якості захисних покриттів.

Ключові слова: захисні покриття, органосилікатні матеріали, вихідна композиція

Demydchuk L.

SHEETING IS FOR CELLULOSE MATERIALS ON BASIS OF GAP- FILLING POLIORGANOSILOKSANS

Summary. In the article the technological factors of receipt of initial compositions are resulted that possibility of their use in quality of sheeting.

Keywords: sheeting, organosilicate materials, initial composition

1. Вступ

Підвищення жорсткості експлуатації целюлозовмісних матеріалів у результаті появи нових видів зовнішньої дії (мікроби, біологічні шкідники, спеціальні хімічні реагенти та ін.), розширення температурного інтервалу, потребує розроблення принципів нових композицій, які володіють широким спектром захисної дії. Використання тільки неорганічних або лакофарбових покриттів для вказаних цілей малоефективно, що пов'язано зі значними технологічними енергозатратами, а надійні покриття для захисту від біологічних факторів практично відсутні. Створення таких покриттів полягає у розробленні методів введення біоцидів та вогнестійких компонентів у їх склад.

Поліфункціональні захисні покриття доцільно створювати, виходячи з сумісної реалізації біоцидних, антикорозійних і вогнестійких властивостей їх компонентів.

Розроблення достовірних методів прогнозування довговічності захисних покриттів на основі кількісної оцінки корозійних процесів дасть можливість встановити області їх ефективного використання.

Створення композицій з використанням оксидів, силікатів і поліорганосилоксанів є тим напрямком, який дозволить реалізувати отримання покриттів поліфункціональної дії для матеріалів різного цільового призначення.

Найбільш ефективними компонентами захисних покриттів є матеріали зі стабільним хімічним складом, високою величиною вільної енергії їх утворення із елементів, адгезією, корозійною і мікробіологічною стійкістю, бар'єрними та оптичними властивостями у реальних умовах експлуатації. Одержати поліфункціональні захисні покриття з найбільш однорідною, завершеною і енергетично стабільною структурою, які володіли б оптимальним комплексом фізико-хімічних властивостей у широкому інтервалі температур, можливо шляхом механо-хімічного оброблення поліорганосилоксанів з оксидами і силікатними волокнистими компонентами.

Використання покриттів при їх незначній товщині та низькій витраті дозволяє надавати поверхні, яку захищають, необхідні властивості. Стабільність та довговічність властивостей захисних систем на матеріалах визначається умовами зовнішнього впливу та складу покриття.

2. Огляд літературних джерел

Значний вплив на структурні зміни при формуванні наповнених полімерних покриттів має природа підкладки [1]. На межі розділу фаз формується глобулярна структура різної однорідності, що обумовлено адсорбційною взаємодією плівкоутворювача з поверхнею підкладки та значним зменшенням рухливості структурних елементів. Виникне-

ння вторинних надмолекулярних утворень характерно і для шару поверхні покриття [2].

Особливості будови підкладки, наявність активних центрів в основному визначає структуру пограничних шарів покриття. Активні центри, виконуючи структуроутворюючу роль, обумовлюють специфіку протікання полімеризаційних процесів та формують відповідну структуру покриття. Адсорбційна взаємодія полімеру з підкладкою не обмежується декількома мономолекулярними шарами, а впливає на міцність та структуру покриття в цілому [3]. Адгезійна міцність таких систем залежить від складу та будови оксидної плівки. Позитивний ефект досягається при використанні цинку, стануму та алюмінію оксидів [4].

Наявність сполук, які у полімерному ланцюзі замість атомів карбону містять атоми інших елементів, а саме Силіцію і Алюмінію, може значно підвищувати термічні властивості матеріалів [5]. Такими сполуками є поліорганосилоксани. Кінцевим продуктом термоокисної деструкції поліорганосилоксанів є полімер $(\text{SiO}_2)_n$ з відповідним вмістом оксиду елементу, який надає матеріалу відповідну міцність [6]. Наявність неорганічного полімеру у складі матеріалу при нагріванні може служити каркасом у формуванні захисного покриття.

Синтезовані полімери, в основному ланцюзі яких поруч з атомами Силіцію і Оксигену містяться періодичні вклучення атомів металу, незначний вміст яких різко змінює властивості силіційорганічних сполук за рахунок збільшення їх мінеральної частини.

Відомо [7], що у процесі термоокисної деструкції проходять реакції окиснення органічних радикалів, їх поляризація та структуроутворення. Оксиген безпосередньо діє тільки на органічні радикали, тому стійкість таких матеріалів до дії високих температур визначається їх будовою і знаходиться в ряду: $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_3\text{H}_7 > \text{CH}_2 = \text{CH}-$.

Важливою особливістю органосилікатних покриттів (ОСП) є низькі температури формування (до 573 К) і здатність виконувати захисні функції до 3273 К короткочасно. Це досягається за рахунок утворення в матеріалі покриття єдиної просторової структури з високоміцними силоксан-силікатними, силоксан-оксидними і металосилоксановими зв'язками [8].

Фізико-хімічні властивості ОСП визначаються головним чином мікроструктурою, фазовим складом, що залежить від хімічного складу, структури вихідних компонентів і поведінки при нагріванні. Не менш важливе значення має і матеріал підкладки, її хімічний, структурний і топографічний стан.

Згідно з даними досліджень [9], утворення міцної просторової структури органосилікатних покриттів здійснюється багатадійно. В межах температур до 973 К вирішальне значення на будь-якій стадії формування і нагрівання покриттів мають реакції взаємодії компонентів за гідроксильними групами в реакціях поліконденсації, першочергово утворюючись під час деструкції полімерної і неорганічної частини композиції. Причому суцільність структури покриття залежить не тільки від хімічних

зв'язків, що виникають під час реакції продуктів деструкції, але й від структурної подібності, кристалохімічного складу шестичленних кілець гідросилікатів і продуктів деструкції полімеру. Важлива роль у підвищенні термостабільності покриттів належить оксидам та залежно від хімічної природи відбувається зміщення початку деструкції систем полімер-силікат-оксид в область високих температур або розширення інтервалу деструкції. При температурах вище 973 К стійкість покриття визначається властивостями висококремнеземистої скелераміки, в яку переходить органосилікатний матеріал. Властивості покриття цілком залежать від процесів структурної перебудови (аморфізація з подальшим утворенням нових фаз і їх перекристалізацією). При температурах 1473 – 1573 К матеріал плавиться, покриття перетворюється в склоподібну масу.

Спроби підвищення адгезійної здатності, термостійкості, зниження пористості ОСП реалізовані шляхом введення в склад скловидних додатків [9], оксидів змінної валентності [10], попередньої підготовки поверхні підкладки.

Органосилікатні матеріали — продукти хімічної взаємодії високомолекулярних елементоорганічних сполук (поліорганосилоксани, поліорганосилазани), спеціально оброблених тонкодисперсних силікатів (хрому, титану, цинку, цирконію та ін.)

Органосилікатні продукти увібрали в себе найбільш цінні властивості полімерів з підвищеною теплостійкістю і хімічною стійкістю силікатів та оксидів.

В інтервалі температур 573 – 973 К відбувається поступове руйнування і вигорання органічної складової полімеру, видалення легких продуктів. При 973 К і вище система стає звичайним керамічним матеріалом [11, 12].

Покриття на силіційорганічних зв'язках поєднують у собі властивості як неорганічних, так і органічних речовин. У їхній склад входять силіційорганічні полімери (поліорганосилоксани) та металоорганічні полімерні лаки.

Основні переваги органосилікатних і поліорганосилікатних наповнених покриттів є висока біо- та мікробіологічна стійкість, еластичність, відмінні пілоізоляційні властивості, гідрофобність та адгезія, простота і загальна доступність технології виготовлення та нанесення.

Тому, одним із важливих завдань сучасності є створення високоякісних покриттів поліфункціональної дії з комплексом заданих властивостей для забезпечення надійної експлуатації виробів на основі целюлози в умовах біо-, мікро- та вогневої корозії.

3. Постановка завдання

Метою роботи є встановлення можливості розроблення біо-, вогнезахисних покриттів для целюлозовмісних матеріалів.

Об'єкти та методи досліджень. У якості зв'язкового елементу для отримання захисного покриття використано поліметилфенілсилоксановий лак КО-08, а наповнювачем були оксид цинку, оксид алюмінію та базальтове волокно.

Вивчення фізико-механічних та фізико-хімічних властивостей проводили згідно з методами державних стандартів.

4. Результати дослідження

Первинна композиційна структура захисного покриття формується в ініційованому механохімічними процесами прививанні поліметилфенілсилоксану до оксидного та волокнистого наповнювача, результатом чого є підвищення фізико-механічних параметрів, біо-, мікро- та вогнестійкості.

Вихідні склади для захисних покриттів вибирали із умови отримання біо- мікро- та вогнестійких матеріалів, які подані в табл. 1.

лення Al_2O_3 830, 630, 580 і 450 cm^{-1} і ZrO_2 740, 580 і 490 cm^{-1} . Як і в попередньому випадку спостерігається зміщення розщеплень Al_2O_3 у 830 і 450 cm^{-1} та ZnO у 740, 580 і 490 cm^{-1} , що викликано дією полімеру.

Під час диспергування до 75 годин (крива 3) не спостерігається появи нових смуг, лише можна відмітити закономірність звуження області проявлення короткохвильового максимуму Si-O-Si- зв'язків із одночасним частковим звуженням інтенсивності

Таблиця 1

Склади вихідних матеріалів для захисних покриттів

№ з/п	Вміст КО-08, мас % за сухим залишком	Наповнювач, мас %		
		Al_2O_3	ZnO	Базальтове волокно
1	20	52,5	20	7,5
2	30	50	15	5,0
3	40	57,5	10	2,5

Суміщення оксидних наповнювачів із поліорганосилоксанами найбільш повно відбувається при механохімічному диспергуванні в кульових млинах і характеризується процесами фізичної адсорбції, руйнуванням кристалічної ґратки оксидів та хімічним прищепленням полімеру. Термін диспергування залежить як від типу зв'язки, так і від властивостей наповнювача.

Вплив терміну диспергування на фізико — хімічні процеси в композиції поліметилфенілсилоксан-оксид алюмінію вивчали методом ІЧ-спектроскопії. Відповідно отриманих даних, збільшення терміну механохімічного оброблення призводить до зменшення інтенсивності смуг поглинання зв'язків. Збільшення дифузності смуги Si-O-Si- зв'язк, що підтверджує не тільки процес руйнування кристалічної ґратки оксиду алюмінію, але і прищеплення полімеру.

ІЧ-спектр поліметилфенілсилоксану характеризується широкою розмитою смугою в інтервалі частот 1150... 1020 cm^{-1} , яка належить до валентних коливань Si-O-Si- зв'язків і смуг поглинання 1910, 1880, 1820, 1600, 1430, 1260, 850, 810, 700, 560 і 450 cm^{-1} , які відносяться до бічних зв'язків радикалів (Si-CH₃, Si-C₆H₅) та деформаційних коливань Si-O-Si- зв'язків.

Спектр поглинання механічної суміші до диспергування (крива 1) це є набір смуг поліметилфенілсилоксану з невеликим накладанням розщеплень глинозему та цинку оксиду без проявлення широкої розмитої смуги наповнювачів в інтервалі хвильових чисел 950...400 cm^{-1} .

Після 50-годинного помелу (крива 2) для ІЧ-спектру проби характерна присутність широкої розмитої смуги в області 1180...980 cm^{-1} , яка властива Si-O-Si- зв'язкам. Із інших смуг полімеру значно проявляються 1980, 1880, 1820, 1780, 1600, 1430, 1260, 850, 700 і 490 cm^{-1} .

В інтервалі широкої диференційної смуги наповнювачів 950...400 cm^{-1} можна віднайти розщеп-

лени всіх смуг поліметилфенілсилоксану при посиленні інтенсивності розщеплення Al_2O_3 і ZnO в інтервалі частот прояву їхньої смуги.

Після 125-годинного механохімічного оброблення (крива 4) спостерігається зникнення на спектрі поглинання смуги полімеру при 1910, 1880 і 1820 cm^{-1} . Попередні тенденції зміни загального характеру зберігаються, особливо сильне пониження інтенсивності смуг поліметилфенілсилоксану.

Диспергування протягом 150 годин (крива 5) призводить до значного зниження інтенсивності всіх смуг композиції, особливо широкої диференційної смуги в області 950...400 cm^{-1} . Такий розмитий характер кривої свідчить про найвищий ступінь взаємодії між поліметилфенілсилоксаном та оксидами наповнювачами.

Після 175-годинного помелу на ІЧ-спектрі композиції (крива 6) спостерігається часткове відновлення диференціювання в інтервалі хвильових чисел 950...400 cm^{-1} , що в першу чергу призводить до появи окремих розщеплень 820, 780, 630 cm^{-1} , що відповідають зміщеним розщепленням Al_2O_3 та 700 і 500 cm^{-1} , які відповідають зміщеним розщепленням ZnO . Тут спостерігаємо перевагу процесу агрегації оксидів над процесами диспергування.

Порівнюючи спектри після 150 і 175-годинного диспергування, можна сказати про завершення процесів прививання фрагментів полімеру на поверхні оксидного наповнювача. Даніми дослідженнями не підтверджена взаємодія між поверхнею базальтового волокна та поліметилфенілсилоксану у процесі механохімічного оброблення.

Технологічні властивості вихідних композицій визначаються видом і складом як зв'язки, так і наповнювача. Робоча в'язкість складає 22-28 с, по ВЗ-4. Сухий залишок залежить тільки від складу зв'язки та знаходиться у межах 75...85 мас %. Мінімальна покритва здатність близько 450 g/m^2 .

Покриття наносили на поверхню тканих матеріалів методом окунання із витримкою 10 хв. Тов-

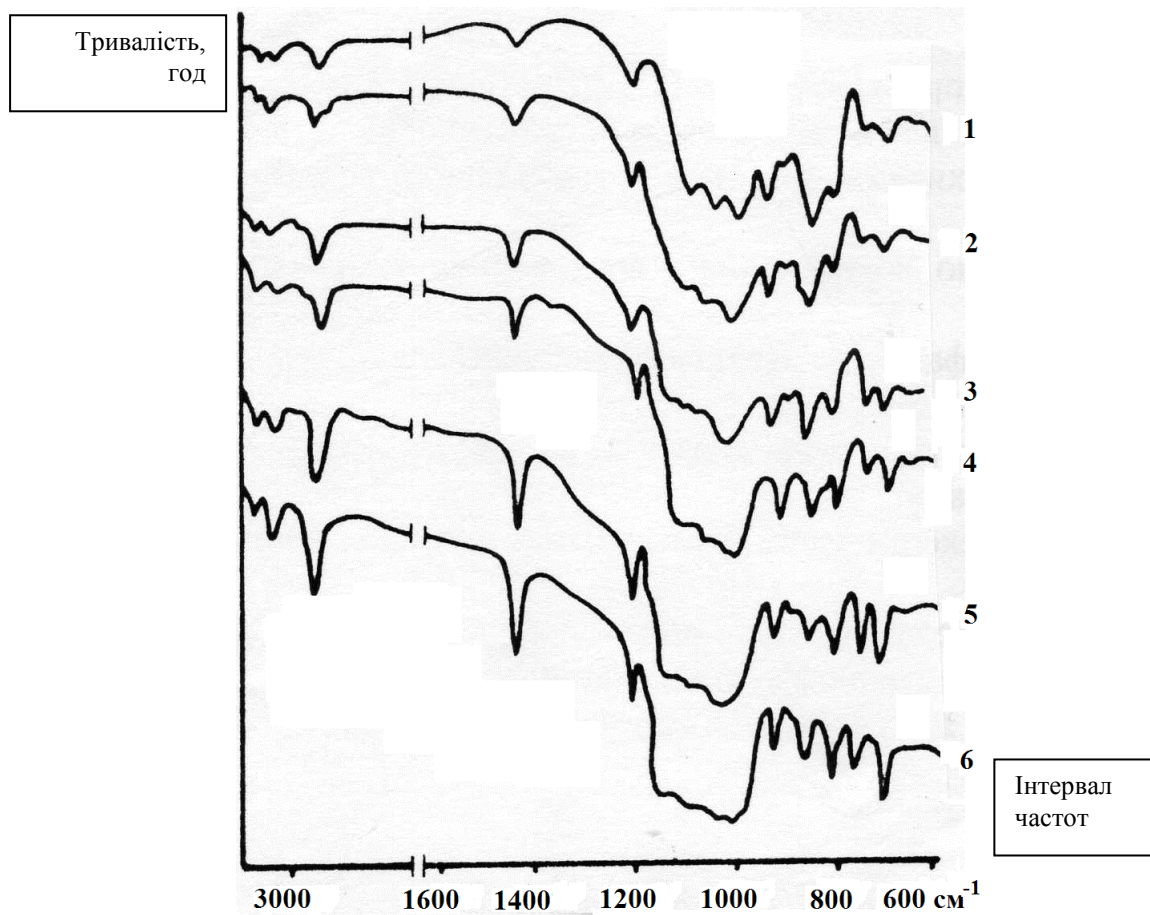


Рис. 1. ІЧ – спектри композиції при диспергуванні протягом: 1– механічна (вихідна) суміш; 2 – 50 год; 3 – 75 год; 4 – 125 год; 5 – 150 год; 6 – 175 год.

щина захисного шару складала 200-300 мкм та залежала від структури підкладки.

Встановленими закономірностями процесів взаємодії поліметилфенілсилоксану з оксидними і силікатними компонентами при механохімічному диспергуванні та формування оптимальної структури дозволило направлено вести розростання складів захисних композицій. Основним компонентом захисних покриттів є алюмінію оксид, цинку оксид, що надає відповідний колір та збільшує атмосферостійкість, а волокнисті силікати (базальтоне волокно) – покращують технологічні властивості, термостійкість та збільшують термін зберігання вихідних композицій.

Максимальні краєві кути змочування (119-135 градусів) характерні для деревини та брезенту. Збільшення вмісту алюмінію оксиду у складі покриття підвищує його гідрофобність.

Адгезія для всіх покриттів, незалежно від виду целюлозовмісного матеріалу складає 1 бал та зменшується при уведенні додаткових компонентів. Аналогічно впливає склад покриття і на мікротвердість. Для покриттів на основі наповненого алюмінію оксидом поліметилфенілсилоксану вона складає близько $260 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$, а з уведенням силікатів та інших додатків, зменшується у 1,3-4 рази.

Необхідно відзначити, що окрім прямої дифузії компонентів захисного покриття у структуру підкладки (целюлозовмісного матеріалу), проходить хімічна взаємодія поліорганосилоксану з її поверхнею, що проявляється у зміні їх стійкості при нагріванні.

Корозійні процеси, які протікають у поверхневому шарі покриття, підтверджуються даними зміни шорсткості у ході випробувань на брезенті в умовах підвищеної вологості (90-95 %) та дії природних мікроорганізмів. Після випробувань протягом 3 місяців у вказаних умовах максимальне збільшення шорсткості спостерігається для покриттів складу 3. Мінімальна шорсткість є у покриття складу 2, що підтверджує її оптимальний склад (рис. 2).

5. Висновки

Адгезійний контакт з поверхнею випробувальних матеріалів для всіх складів захисних покриттів та його руйнування не виявлено. Максимальна атмосферостійкість та біостійкість характерна для покриття складу 2, яке забезпечується оптимальним вмістом поліметилфенілсилоксану, алюмінію та цинку оксидами. Тому, отримані результати дають підставу стверджувати про можливість використання розроблених складів композицій у якості біо-, атмосферостійких та вогнезахисних покриттів.

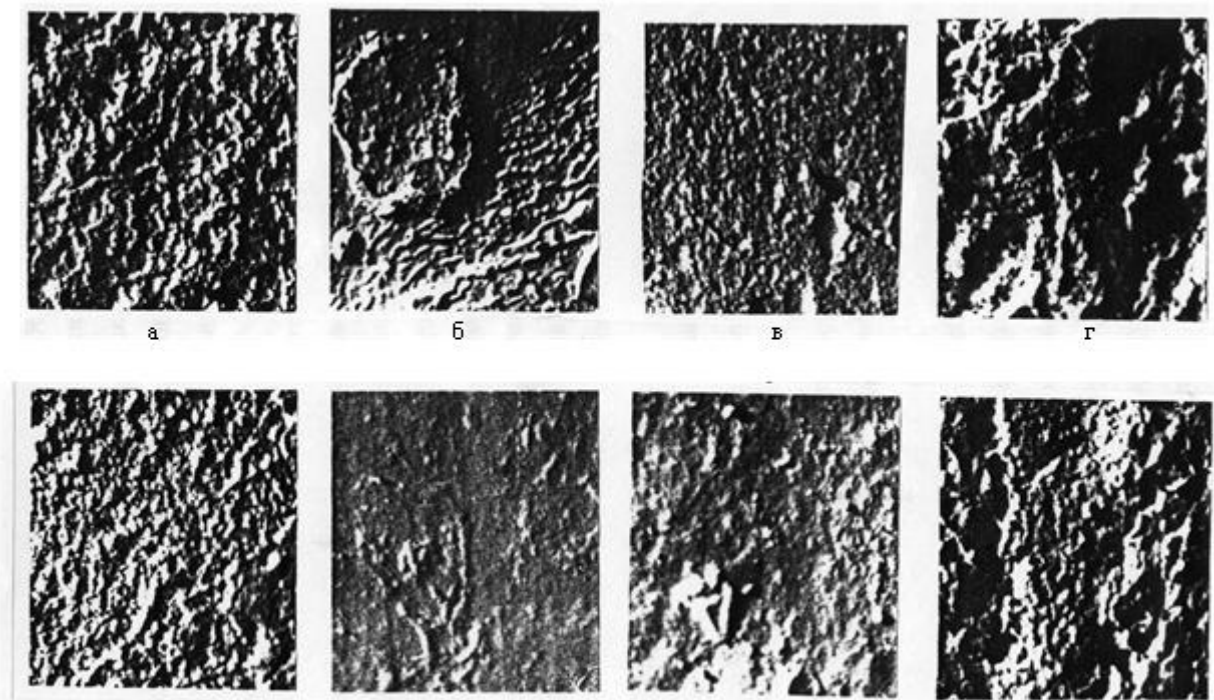


Рис. 2. Структури захисного покриття у процесі випробувань (x 800): а – вихідна; б – 1 місяць; в – 2 місяці; г – 3 місяці

Проведеними дослідженнями встановлено можливість отримання вихідних композицій для захисних покриттів на основі наповнених біоцидними та вогнестійкими компонентами поліорганосилоксанів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Головин В. А. Модель диффузии активных сред в полимерных покрытиях лакокрасочных материалов и их применение / В. А. Головин // Химия, 1996.— № 4. — С. 24-26.
2. Зубов П. И. Структура и свойства полимерных покрытий: моногр. / П. И. Зубов . — М.: Химия, 1982. — 255 с.
3. Липатова Г. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток: моногр. / Г. Э. Липатова. — К.: Наук. Думка, 1974. — 207 с.
4. Берлин А. А. Основы адгезии полимеров: моногр. / А. А. Берлин, В. Е. Басин. — М.: Химия, 1974. — 390 с.
5. Хашковський С. В. Проблеми золь-гель синтезу композиційних стеклокерамічних матеріалів / С. В. Хашковський, О. А. Шилова, Л. А. Кузнецова // Вопросы химии и химической технологии, 2001. — № 1. — С. 65-67.
6. Суворов С. А. Микроволновый синтез корундоциркононовых материалов: статья / С. А. Суворов, И. А. Туркин, М. А. Дедовец // Огнеупоры и техн. Керамика, 2002. — № 10. — С. 4-10.
7. Бек М. В. Муллитобразование при нагреве тонких пленок эвтектического состава алюмосиликатных систем / М. В. Бек, В. А. Свидерский, Н. Н. Гивлюд // Стекло и керамика, 1987. — № 9. — С. 23-25.
8. Гивлюд М. М. Покриття для високотемпературного захисту конструкційних матеріалів: збірник наук праць «Механіка і фізика руйнування будівельних матеріалів та конструкцій», вип. 6 / М. М. Гивлюд. — Львів: Каменяр, 2005. — С. 472-476.
9. Гивлюд М. М. Дослідження впливу фазового складу на термо- і жаростійкість наповнених силіційелементорганічних захисних покриттів / М. М. Гивлюд, І. В. Ємченко // Наукові вісті НТУУ «КПІ», 2007. — № 4 (56). — С. 115-120.
10. Ємченко І. В. Підвищення високо температурної довговічності конструкційних матеріалів із захисними покриттями на основі наповнених силіційелементорганічних лаків / Ємченко І. В. // Наукові вісті НТУУ «КПІ», 2007. — № 6 (56). — С. 71-74.
11. Sobolev K., Yrginobali A. Cem. and Concr. The development of high-strength mortars with improved thermal and acid resistance. Res., 2005. — 35. — № 3. — С. 578-583.
12. Role of wollastonite additive on density, microstructure and mechanical properties of alumina. Sathiyakumar M., Gnanam F.D. (Anna University, Chennai) Ceram. Int. 2003. 29, — № 8. — С. 869-873.