**Мережко Ніна Василівна. Формування якості нових лакофарбових покриттів на основі кремнійорганічних зв'язувальних речовин: Дис... д-ра техн. наук: 05.19.08 / Київський національний торговельно-економічний ун-т. - К., 2002. - 368арк. - Бібліогр.: арк. 257-291**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Мережко Н. В.**Формування якості нових лакофарбових покриттів на основі кремнійорганічних зв’язувальних речовин. – Рукопис.  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.19.08 – товарознавство промислових товарів. – Київський національний торговельно-економічний університет, Київ, 2002.  Дисертацію присвячено розв’язанню проблеми формування якості нових лакофарбових кремнійорганічних покриттів із заданими властивостями. На підставі всебічних товарознавчих досліджень вивчено фізико-хімічні властивості наповнювачів різного хімічного складу та походження, розроблено та реалізовано шляхи їх застосування в поєднанні з кремнійорганічними зв’язувальними речовинами для отримання поліфункціональних захисних покриттів. Вперше виявлено закономірності процесів взаємодії модифікованих техногенних наповнювачів різного складу і будови з поліорганосилоксанами. Доведено ефективність поєднання механоактивації та хімічного модифікування з метою регулювання в широкому діапазоні властивостей систем наповнювач - зв’язувальна речовина. Запропоновано наукову концепцію спрямованого підбору компонентів і регулювання процесів взаємодії між ними під час виготовлення, формування та експлуатації лакофарбових покриттів.  Встановлено, що до найвагоміших чинників, які формують якість наповнених композицій, слід віднести хімічний склад наповнювачів, їх структуру, фізико-хімічні властивості поверхні та умови їх поєднання, а також фізико-хімічні властивості зв’язувальних речовин.  Розроблено рецептури, проведено комплексну товарознавчу оцінку нових лакофарбових покриттів на основі кремнійорганічних зв’язувальних речовин у різних умовах практичного використання.  Запропоновано достовірні методи прогнозування довговічності та надійності лакофарбових покриттів нових видів, проведено апробацію в умовах промисловості, розроблено нормативну документацію. Розроблені покриття випускаються серійно. | |
| |  | | --- | | 1. На підставі всебічних товарознавчих досліджень теоретично узагальнено та запропоновано нове розв’язання проблеми формування якості лакофарбових композицій для поліфункціональних захисних покриттів матеріалів, засобів виробництва, споруд шляхом регулювання складу і властивостей поверхні наповнювачів оксидів, силікатів та карбонатів, забезпечення необхідного ступеня їх взаємодії з кремнійорганічними плівкоутворювачами у процесі механоактивації і в разі потреби додаткової хімічної модифікації, створення необхідної структури захисного шару, прогнозування його довговічності та надійності з урахуванням комплексу факторів диструкційної дії. 2. Вибрано мінеральні наповнювачі та кремнійорганічні компоненти для поліфункціональних захисних покриттів з урахуванням основних фізико-хімічних й експлуатаційних факторів, що формують якість ЛФП у реальних умовах експлуатації. Мінеральні наповнювачі, що використовуються у лакофарбовій промисловості, запропоновано класифікувати на 3 групи. До першої віднесено матеріали, у складі яких переважають діоксид кремнію (від 60% за масою) та оксид алюмінію. У другій групі вміст діоксиду кремнію складає 45,857,7 мас. %, а Al2O3 - 19,438,4 мас. %. Основним компонентом матеріалів третьої групи є оксид кальцію. Сумарний вміст СаО+МgO складає 36,659,1 мас. %. Детальний аналіз вибраних силікатів і карбонатів природного, синтетичного та техногенного походження з урахуванням їх хімічного складу, структури, енергетичного стану поверхні, ліофільності, питомої поверхні та інших факторів засвідчив, що дані матеріали суттєво відрізняються за своїми властивостями. 3. Виявлено закономірності взаємодії мінеральних наповнюва чів з ПОС при механохімічній обробці, які характеризуються одночас ним протіканням процесів фізичної адсорбції, часткового руйнування кристалічної гратки наповнювача, хімічним прищепленням полімеру, гідрофобізацією поверхні наповнювачів і дифузією ПОС у глибину частинок наповнювача на 50-60 мкм. Кислотно-лужні властивості оксидів дозволяють регулювати процеси взаємодії в наповнених системах та їх головні експлуатаційні характеристики. Доведено, що отримати кремнійорганічні наповнені покриття з найбільш однорідною та енергетично стабільною структурою й оптимальним комплексом заданих фізико-хімічних властивостей можливо шляхом механохімічної обробки композицій, які складаються з ПОС та мінеральних наповнювачів. Оптимальна тривалість помелу оксидів у ПОС складає 100-150 год., силікатів та карбонатів 140-160 год., а їх співвідношення визначається як 65:35 (% до маси сухого залишку). Кількість незворотно прищеплених ПОС для силікатів більша порівняно з оксидами і складає у перерахунку на їх піролізований залишок 6-9 мас. %. Максимальну тиксотропність й ефективну в’язкість при малих градієнтах швидкості зсуву мають системи після 120 год. механоактивації. 4. Доведено принципову можливість спрямованого регулювання фізико-хімічних властивостей поверхні низькоактивних до взаємодії з ПОС техногенних силікатів і карбонатів (зола-виніс, шамот, ферохромовий шлак, вапняк, техногенний карбонат), окрім механоактивації, шляхом додаткового їх модифікування алкілсиліконатами натрію і поліетилгідридсилоксаном. Їх оптимальна концентрація (за досягнення мінімуму гідрофільності) визначається хімічним складом наповнювача, його питомою поверхнею, видом модифікатора і коливається в межах від 0,12 – 0,15 мас. % до 0,45 – 0,55 мас. %. За ступенем впливу на адсорбцію ПМФС модифікованими техногенними наповнювачами досліджувані сполуки розміщуються таким чином: поліетилгідридсилоксан > етилсиліконат натрію > метилсиліконат натрію. Кількість адсорбованого ПОС зростає на 22,5 – 51,7 % залежно від складу адсорбенту і модифікатора. 5. На прикладі найбільш типових представників наповнювачів техногенного походження доведено принципову можливість регулювання їх фізико-хімічних властивостей шляхом механохімічної активації у присутності алкілсиліконатів натрію та поліетилгідридсилоксану, за якої досягається спрямована зміна дисперсності наповнювача, створення на його поверхні необхідного ліофільно-ліофобного балансу та енергетичного рівня, хімічне прищеплення необхідних функціональних груп і, як наслідок, зміна реологічних властивостей наповнених систем. 6. Накладання змінного поля зовнішніх сил характеризується наявністю суттєвих змін у структурі ПОС. Відбувається відщеплення органічних радикалів, зсув початку деструкції зв’язку Si-Ph на 10-40 град. до низькотемпературної ділянки, зменшення втрати маси ПМФС. Мінімального руйнування, за даними елементного аналізу, у процесі диспергування зазнає ПМС. Відщеплення вуглеводневих радикалів супроводжується зміною кислотно-лужних властивостей ПОС. Введення оксидних і силікатних наповнювачів дає змогу змінювати енергію активації процесу розщеплення зв’язку Si-C у широких межах (від зменшення на 3,4-88,7 до збільшення на 2,5-37,7 кДж/моль). Розроблено фізичну модель структури механоактивованих ПОС і з’ясовано їх роль у формуванні властивостей захисних покриттів. 7. Розроблено склади наповнених кремнійорганічних покриттів на основі ПОС, що містять оксидні, природні силікатні наповнювачі та мінеральні пігменти, а також техногенні наповнювачі. Визначено напрями спрямованої зміни їх технологічних властивостей. Показано, що формування адгезійного контакту здійснюється за рахунок дифузії іонів кремнію та алюмінію в глибину підкладок на 31 – 45 мкм. Крім прямої дифузії не виключена і хімічна взаємодія покриттів КО з поверхнею матеріалів, які захищаються, що побічно підтверджується зміною термостійкості ПОС. 8. Визначено оптимальні умови отвердіння покриттів КО (термообробка при 523-573 К або введення поліорганосилазанів до 10% від маси сухого залишку зв’язувальної речовини). Експлуатаційні властивості розроблених покриттів знаходяться в таких межах: міцність на згин – 1-3 мм; гідрофобність – 87-120 град.; адгезія – 1-2 бали; міцність на удар – не менше 3,33-4,90 Нм; мікротвердість – (84,4-382,2) 106 Н/м2; зносостійкість – (94,5-616,0) 10-5 Н/м; внутрішні напруження – 4,5-6,2 МПа, водопоглинання 0,21 – 1,03 мас. % за добу. Встановлено математичну залежність між властивостями КО та їх складом. 9. Попереднє модифікування техногенних наповнювачів зумовлює суттєве поліпшення властивостей наповнених ними покриттів. Найбільш помітно це виявляється для покриттів з модифікованим вапняком. Міцність на удар у модифікованих покриттів КО збільшується на 22,8-34,3%, мікротвердість на 41,9-74,1%, адгезійна міцність збільшується в 1,96-2,48 разу; покрівельна здатність на 6,28-18,8%, крайовий кут змочування – на 3-6 град. залежно від типу модифікатора. Водопоглинання таких покриттів зменшується з 0,61 – 0,77 до 0,28 – 0,43 мас. % за добу. 10. Оцінено ступінь стабільності фізико-механічних властивостей покриттів КО в широкому температурному інтервалі. Наявність стабільного адгезійного контакту покриттів КО, внаслідок їх взаємодії з матеріалом підкладки, суттєво змінює механічні властивості при нагріванні сплаву АМг-6 і сталі 09Г2С. Нанесення покриття КО-8 збільшує тривалість до руйнування порівняно з вихідним матеріалом. При 873 К довготривала міцність сплаву АМг-6 без покриття складає 15 хв, а з КО-8 – 240 хв, що дорівнює збільшенню довговічності в 16 разів. Значну роль у процесі формування стабільного адгезійного контакту в широкому інтервалі температур та, відповідно, у суттєвому покращанні механічних властивостей металів при нагріванні відіграє термічний коефіцієнт лінійного розширення. Забезпечення відповідних значень ТКЛР залежно від виду підкладки і температурного інтервалу експлуатації дає змогу уникнути процесів термічного розтріскування покриттів КО. 11. Максимальна деструкція кремнійорганічних покриттів при роздільній дії факторів зовнішнього середовища спричиняється сонячною радіацією. Дія холоду характеризується мінімальним руйнуванням підкладки і покриттів. Знакозмінні температури, рідинно-крапельна волога та морський туман займають проміжне положення. Перелічені фактори нерівноцінно діють на покриття та підкладку. Стійкість покриттів обумовлюється їх складом і структурою, а також видом підкладки, яка захищається. Доведено можливість прогнозування довговічності та надійності розроблених покриттів шляхом визначення показника відносного ступеня екранування Х, який дає змогу кількісно оцінити ліофільність поверхні. 12. Розроблені покриття КО мають високу стійкість до дії експлуатаційних факторів. Експлуатаційні властивості покриттів КО і підкладок (паперово-шаруватий фенопласт, епоксидний склопластик, сталі ст. 3 і 09 Г2С, сплави алюмінію АМг-6, титану ОТ-4-1 і магнію МЛ-5) після тридцяти циклів випробувань на комплексну дію атмосферних факторів зазнають незначних змін. Найперспективнішими для захисту перелічених матеріалів, за винятком ОТ-4-1, є покриття на основі ПМФС. Сплави титану стійкіші з ПФС покриттями. Покриття КО зменшують водопоглинання композиційних матеріалів у 2-8 разів і підвищують довготривалу міцність композитів при дії факторів зовнішнього середовища в 1,2-1,8 разу. В хімічно агресивних середовищах мінеральні наповнювачі забезпечують ізолюючу та інгібіруючу дію на підкладку. Розроблені покриття витримують дію g-випромінювання дозою 6 107 Дж/кг та електромагнітного випромінювання практично без змін основних експлуатаційних властивостей. 13. Натурні випробування розроблених покриттів у різних кліматичних зонах засвідчили, що найпомітніша гідрофілізація їх поверхні на полімерних підкладках у тропіках відбувається в перші 100-200 діб і досягає мінімуму після 400-500 діб експозиції. За умов морського помірного клімату втрата гідрофобності спостерігається після 24-36 місяців випробувань, але КО покриття не втрачають гідроізолюючих властивостей. На металевих підкладках процес відбувається інтенсивніше, але захисні властивості покриттів КО зберігаються. Наповнені покриття руйнуються пошарово. Корозійні процеси (окиснення, гідрофілізація, крейдування) протікають переважно в їх поверхневому шарі зі зміною співвідношення зв’язувальна речовина – наповнювач (шорсткуватість збільшується до 2,28-3,40 мкм) без порушення адгезійного контакту з підкладкою. 14. Розроблені наукові засади формування якості кремнійорганічних покриттів з широким спектром властивостей дозволили запропонувати промислову технологію виробництва композицій для поліфункціональних захисних покриттів, які характеризуються підвищеною стійкістю до дії факторів зовнішнього середовища та екстремальних експлуатаційних факторів, і налагодити їх промислове виробництво. Покриття КО випускаються НТІЦ “Піраміда” і застосовуються низкою підприємств атомної енергетики, промисловості будівельних матеріалів та хімічної. Розроблено і затверджено нормативну документацію на кремнійорганічні покриття. | |