

УДК 667.6

ОТВЕРЖДЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

**Э.Д. Усманова, доцент кафедры химических технологий лаков и красок,
к.т.н.**

В.М. Дедешин, магистрант 1 курса

С.Р. Салихова, магистрант 1 курса

Е.С. Раббаниева, магистрант 2 курса

Казанский национальный исследовательский технологический университет
г. Казань

Отверждение покрытия происходит вследствие испарения растворителей или за счет химических превращений в сетчатые полимеры - отверждения. В данной статье рассмотрены основные виды отверждения кремнийорганических олигомеров и их особенности.

Ключевые слова: отверждение, органосилоксановое покрытие, катализатор, силоксановая смола, модификаторы, термодеструкция, пигменты, наполнители, титаносодержащие лаки, фосфосодержащие лаки, боросодержащие лаки.

«Органосиликатные материалы обеспечивают создание герметиков, клеев и покрытий, обладающих комплексом ценных параметров в широком диапазоне температур. Использование кремнийорганических покрытий позволяет предотвращать коррозию металлов, получать температуростойкие герметики, пластичные стекла, эластичные ленты для изоляции, вакуумные клеи с малой проницаемостью газов и решать ряд других сложных задач» [1].

Полимеры или композиции, основанные на кремнийорганике, могут приобрести нужные параметры после высокотемпературной обработки (200–350°C). После конденсации цепей полимера по гидроксильным остаточным группам образуется сшитая структура, ее плотность зависит от температуры, при которой производилась обработка и способностью к реакции взаимодействующих групп. Рассмотрим зависимость свойств покрытий на основе полиметилфенилсилоксанового лака КО-08 от режимов сушки. После отверждения при 150–200°C материал имеет при комнатной температуре удовлетворительную твердость, но в нагретом состоянии, оно сильно размягчается. Только отверждения при 300–350°C структурирование протекает достаточно глубоко, покрытие становится тверже и в меньше размягчается при нагревании; наблюдается увеличение бензостойкости.

Высокотемпературная сушка влияет на твердость кремнийорганических покрытий и сопротивление воздействию различных сред (топлива, синтетические масла, гидрожидкости и др.). Не всегда допустимо отверждение лкм при нагреве. Поэтому для отверждения полиорганосилоксановых покрытий при меньшем нагреве или вообще без него в лакокрасочный

материал вводят различные катализаторы и агенты для сшивки. Автором публикации [3] был разработан состав силоксанового покрытия без эпоксидных групп. В итоге свойства покрытия значительно изменились: оно стало более гибким, стойким к ультрафиолетовому излучению, нагреву, окислению, нежели покрытия, содержащие большое количество углеродных включений.

М. Б. Фромберг подробно рассмотрел влияние катализаторов на отверждение и свойства полиметиленилкремниевых покрытий, а также процессы, протекающие при отверждении [4, с. 32—56]. В качестве катализаторов применились алкоголяты металлов, амины, металлсодержащие сиккативы. Например, в работе [5] были исследованы внешний вид, а также механическое и химическое сопротивление полифенилметилсилоксана, нанесенного на цилиндрические алюминиевые подложки погружением и распылением. Морфологию покрытий анализировали контактными измерениями профиломером и по изображения сканирующей электронной микроскопии. Выносливость к царапинам и износу тестировали проведением трибологических испытаний. Химическую стойкость испытывали при контакте с кислотами, растворителями и растворами, богатыми поверхностно-активными веществами. Технологичность подложки с покрытием тестировали испытаниями по трехточечному изгибу и статическому растяжению. Свойства (химическая изоляция и пластичность) полифенилметилсиликсановых покрытий также оценивали и сравнивали со свойствами эпоксидных и полиуретановых покрытий, широко используемых в промышленности. Экспериментальные данные подтвердили значительные свойства силиконовых смол как защитных и декоративных.

Исследования показывают, что некоторые катализаторы позволяют уменьшить температуру отверждения органосилоксановых покрытий. Тем не менее, все изученные катализаторы, ускоряя отверждение, также вызывали падение эластичности и стойкости к воздействиям температуры. Так как катализаторы являются веществами с выраженной поверхностной активностью, они, предположительно, адсорбируются на подложке, изменяя адгезию в процессе формирования покрытия. Соответственно, выбирая катализатор, необходимо также правильно выбрать субстрат для нанесения органосилоксанового покрытия. Следует отметить, что ухудшающее действие катализаторов не столь ярко выражено при введении в полиметилфенилсилоксаны, прошедшие модификацию органическими полимерами.

Введение модификаторов повышает бензостойкость покрытий, причем тем значительнее, чем больше вводится модификатора, но стойкость покрытия к растрескиванию под высокотемпературным воздействием уменьшается. Автором работы [6] предложен способ модификации, путем введения отвердителя для среднемолекулярных смол.

Оптимальным будет являться введение в лак КО-08 10—20% отвердителя К-15/100. Полученные данные хорошо коррелируют с

результатами, полученными после измерения внутренних напряжений. Наибольший перепад напряжений в процессе увеличения температуры покрытия до 300°C и охлаждения до 20°C был обнаружен у покрытия, содержащего 15% (масс.) полисилазана МСН-7. Также данные покрытия показали наименьшую термостойкость.

Ниже приведены свойства покрытий в таблице 1 на основе полиметилфенилсилоксана КО-08 и полиметилсилоксана КО-928. модифицированных полиметилсилазанами, содержащими добавки титанфосфорорганических соединений К-15/10 и К-15/100. титан фосфорсодержащим полиметилфенилсилазаном ЛТФ/100К, борсодержащим полиметилсилазаном МСН-В.

Таблица 1 – Влияние отвердителей на свойства покрытия

Отвердитель	Содержание отвердителя %	Прочность		Твердость по М-3		Потери Массы, %
		При ударе, см	При изгибе, мм	При 20°C	При 100°C	
1	2	3	4	5	6	7
Покрытие на основе лака КО-08						
Без отвер-ля	0	50	1	0,52	0,08	24,3
К-15/10	25	50	3	0,60	0,28	25,2
К-15/100	20	50	3	0,57	0,22	22,6
МСН-В	20	50	1	0,57	0,36	20,5
ЛТФ/100К	20	50	1	0,50	0,18	16,5

1	2	3	4	5	6	7
Покрытие на основе лака КО-928						

Без отвер- ля	0	50	1	0,55	0,08	10,0
К-15/10	25	50	5	0,40	0,25	7,6
К-15/100	20	50	3	0,52	0,32	8,0
МСН-В	20	50	3	0,41	0,26	6,0
ЛТФ/100К	20	5	10	0,38	0,06	8,0

Наименьшие перепады внутренних напряжений в схожих условиях имеет покрытие на основе лака КО-08 без добавок и с добавкой 15% отвердителя К-15/100. При этом предел прочности при растяжении лаковых пленок с отвердителем К-15/100 возрастает от 4 до 22 МПа. Отвердитель способствует процессу поликонденсации полиорганосилоксана КО-08, а также одновременно замедляет процесс деструктивного структурирования, в результате чего полимер, сохраняет физико-механические свойства и термостойкость при термостарении покрытия. Покрытия с данным отвердителем характеризуются также меньшей потерей массы в процессе выдержки при 500°C, по сравнению с покрытием без модификации отвердителем, что указывает на стабилизирующее действие элементсилазана.

После нагрева при температуре 200°C, процесс структурирования пленки лака с отвердителем К-15/100 заканчивается, о чем нам говорит величина стабилизации внутренних напряжений. После термообработки при 300°C оканчивается процесс формирования покрытия на основе немодифицированного лака КО-08. При этом внутренние напряжения в пленке немодифицированного лака после нагрева, при температуре 300°C на 3,5 МПа ниже, чем в пленке лака, модифицированного отвердителем К-15/100, что говорит нам о меньшей степени его сшивки.

Аналогичные результаты получены для пигментированных покрытий. Установлено, что введение борсодержащих и титан-фосфорсодержащих полиметилсилазанов М-10КМ, К-15/10 и К-15/100 в кремнийорганические композиции КО-08 и КО-928 делает возможным уменьшить термопластичность покрытий и повысить устойчивость к высокотемпературным температурным воздействиям. Возможно создание покрытий холодного отверждения, эксплуатируемые при температурах до 500 С.

Зависимость свойств кремнийорганических композиций от введенных в них пигментов и наполнителей

Лакокрасочная композиция - система, содержащая в себе полимер-пленкообразующее, пигменты, наполнители и прочие добавки. Авторами

работы [7] было предложено органосилоксановое лакокрасочное покрытие увеличения коррозионной защиты металлов, оно имело хорошую адгезию к металлической подложке, стойкость к ультрафиолетовому излучению и долгий срок службы. Термодеструкция, приводящая к изменению физических и механических свойств, происходящая одновременно с отверждением кремнийорганического покрытия, может быть предотвращена путем правильного выбора компонентов, влияющих на конечные параметры отвержденных покрытий - пигментов и наполнителей.

Их можно разделить на две группы по влиянию на физические и механические свойства композиций: инертные и активные. Влияние, оказываемое инертными пигментами и наполнителями мало, они могут лишь способствовать некоторому снижению температуры стеклования и текучести полимера. Добавление инертных наполнителей или пигментов не оказывает практически никакого влияния на свойства полимера, но могут незначительно понижать температуру стеклования, в отличие от активных наполнителей, ввод которых позволяет увеличить такие показатели как прочность, твердость, а также, вместе с увеличением температуры текучести, снизить удлинение при растяжении, набухание, но разрывное сопротивление становится больше.

Необходимо понимать, что активность пигментов и наполнителей зависят от начальных параметров и типа пленкообразующего. Многие ЛКМ, и те, что предназначены для получения термоустойчивых композиций, содержат в себе аморфные полимеры в стеклообразном виде. По мнению некоторых авторов работы [8] полимерные покрытия с наполнителями базирующимися на природных силикатах и их модифицированных формах, добавление наполнителей в пленкообразующие, используемые в стеклообразном состоянии - причина снижения развития микроскопических трещин в наполненной полимерной матрице и возникновения ориентированных тонких пленок на поверхности наполнителя. Это является причиной изменения физических и механических свойств композиции из-за наполнителя и пигмента и изменению плотности упаковки макромолекул.

Наличие у макромолекул определенной ориентации в поверхностном слое пленкообразующего, взаимодействующего с наполнителем или пигментом, способствует увеличению механической прочности полимеров в тонких пленках. Согласно этим представлениям прочность наполненных полимеров должна возрастать пропорционально количеству и степени дисперсности наполнителя. Оптимальное наполнение может быть достигнуто при создании бимолекулярной пленки полимера между поверхностями частиц наполнителя или пигмента. Обычно предельная прочность наполненных полимеров достигается при содержании наполнителя 50-70 массовых процентов.

Взаимодействие между составляющими в температуростойких покрытиях изучены частично, но верный выбор компонентов, понимание их свойств и химической активности играют первостепенную роль во время

составления рецептуры термостойких эмалей на основе органосилоксановых полимеров-пленкообразующих.

Список литературы:

1. Кочина, Т.А., Буслаев, Г.С. Работы лаборатории кремнийорганических соединений и материалов в создании и исследовании свойств и возможностей практического применения органосиликатных композиций. Москва, 2014. Тезисы докладов. СПб, 2014. с. 8-9. – (7)
2. Горбачева, Е.С., Неелова, О.В. Композиция на основе полиорганосилсесквиоксановых блок-сополимеров, обладающая повышенными прочностными свойствами, адгезией и твердостью покрытия. Успехи соврем. естествозн., Москва, 2011. с. 223. – (5)
3. Нильсен, Сигурд. Составы для нанесения покрытий, включающие органофункциональные полисилоксановые полимеры, и применение указанных составов, Москва, 2012. с. 86-101. – (3)
4. Сороков, В.Ф. Технология лаков и красок: учеб пособие для студентов / В. Ф.Сороков, М.С. Пешкова. – 2-е изд. – Л. Высшая Школа, 1996. - 76 с.
5. Барлетта, М., Пьезолла, С., Пьюполло, М., Таглиаферри, В., Веско С. Структура, обработка и характеристика гибких гибридных покрытий: сравнительная оценка, 2014. с. 924-933. – (1)
6. Неелова, О.В. Способ получения отвердителя для среднемолекулярных эпоксидных смол. Изв. вузов, Химия и хим. технол., Москва, 2014. с. 86-92. – (2)
7. Баяндин, С.С., Погодин, А.В. Антикоррозионные покрытия и метод их получения. Хим. техн., Москва, 2012. с. 12-13. –(6)
8. Шапкин, Н.П., Васильева, В.В., Шапкина, В.Я., Хальченко, И.Г. Полимерные покрытия с наполнителями на основе природных силикатов и их модифицированных форм. Сборник научных трудов, Владивосток. 2014. с. 136-137. – (4)