

*М.М. Гивлюд, д-р техн. наук, професор. (НУ «Львівська політехніка»)
Л.Б. Демидчук (Львівська комерційна академія)
Д.В. Смоляк (Львівський державний університет безпеки життєдіяльності)*

ФОРМУВАННЯ СКЛАДУ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ТА ВОГНЕЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Досліджені закономірності процесів взаємодії силіційорганічних сполук на основі наповнених поліметилфенілсилоксанів з оксидами-наповнювачами та можливості розроблення ефективних методів їх заміни з врахуванням рецептур вихідних композицій для температуро- і вогнестійких захисних покриттів будівельних конструкційних матеріалів.

Ключові слова: високотемпературне захисне покриття, вихідна композиція, механічне диспергування, прогнозований рівень якості.

Постановка проблеми. Дослідження проблеми створення захисних покриттів спеціального функціонального призначення з високими механічною і корозійною міцністю, ударною в'язкістю, атмосферо-вогне- і жаростійкістю та поєднання цих властивостей із властивостями силікатів, які характеризуються значною вогнетривкістю і стійкістю до окисного руйнування, потребує подальшої роботи над розробкою складів покриттів, стійких до дії високих температур і корозійноактивних середовищ, здатних захищати будівельні конструкційні матеріали та зберігати їх функціональні властивості.

Розвиток матеріалознавства на сучасному етапі визначається вагомими досягненнями в галузі створення принципово нових типів покриттів для будівельних конструкційних матеріалів, які експлуатуються в умовах комплексної дії агресивних атмосферних факторів, високих температур, вогню тощо. Серед них значне місце посідають нові перспективні композиційні покриття на основі силіційорганічних зв'язків та мінеральних наповнювачів, зокрема, силіційелементоорганічних сполук (у т.ч. полісилоксанів)

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Вихідні компоненти таких захисних покриттів повинні мати високу адгезійну здатність до матеріалу підкладки, бути технологічними в процесі одержання і нанесення на вироби, забезпечувати ізолюючу здатність в широкому інтервалі температур. При створенні покриттів комплексного захисту також необхідно врахувати реакційну здатність функціональних груп вихідних компонентів, можливість їх взаємодії з утворенням нових стабільних атмосферо-вогне та жаростійких фаз [1].

Важливими факторами, які впливають на поведінку будівельних конструкційних матеріалів під час нагрівання, є фазовий склад, термічні характеристики покриття, структурні перетворення та зміни фазового складу в процесі експлуатації. У формуванні їх прогнозованого рівня якості, зокрема, функціональності та довговічності покриттів, важливе місце займають вид плівкоутворювача вихідної композиції, вид наповнювача та структура покриття, оскільки його можна синтезувати з використанням силіційорганічних і силіційелементоорганічних лаків, тугоплавких оксидів і силікатів, які в процесі нагрівання утворюють термо- і жаростійкі керамічні фази [2, 3].

Мета роботи. Вивчення закономірностей процесів взаємодії силіційорганічних сполук на основі наповнених поліметилфенілсилоксанів (ПМФС) з оксидами-наповнювачами та можливості розроблення ефективних методів їх заміни з врахування рецептур вихідних композицій для температуро- і вогнестійких захисних покриттів будівельних конструкційних матеріалів.

Експериментальна частина. Об'єктом дослідження обрано розроблене захисне покриття на основі поліметилфенілсилоксану (лак КО-08) яке, враховуючи структуру та фазовий склад використаних компонентів (табл. 1), запропоноване для захисту металевих конструкцій та бетону у процесі експлуатації та дії атмосферних і температурних чинників навколишнього середовища.

Склад вихідної композиції для захисного покриття

Вміст компонентів, мас. %					
КО-08	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Каолін	Каолінове волокно	Шамотний бій
30	30	22	12,5	3,5	2,0

Проведений рентгенофазовий аналіз (використаний рентгенівський дифрактометр ДРОН-3 при $Cu_{K\alpha}$ випромінюванні з рентгенівською трубкою БСВ-1) за полімеризованих поліметилфенілсилоксанів показав, що на дифрактограмі вихідного матеріалу (рис. 1 а, крива 1) будь-які рефлекси відсутні, оскільки структура полімеру є рентгеноаморфною і під час нагрівання взірця до 874 К (криві 2-4) суттєвих змін не відбувається.

Характер кривих 5–6 (1074...1373 К) свідчить про інтенсивну термоокисну деструкцію полімеру з відривом метильних радикалів (наявність на дифрактограмі рефлексів α -кварцу ($d/n = 0,425; 0,334; \text{нм}$), α -тридиміту ($d/n = 0,403; 0,385 \text{ нм}$), α -кристоболіту ($d/n = 0,404; 0,313 \text{ нм}$)), що свідчить про значнурозпорядкованість структури, високу дисперсність і слабку закристалізованість отриманого в процесі термоокисної деструкції SiO₂.

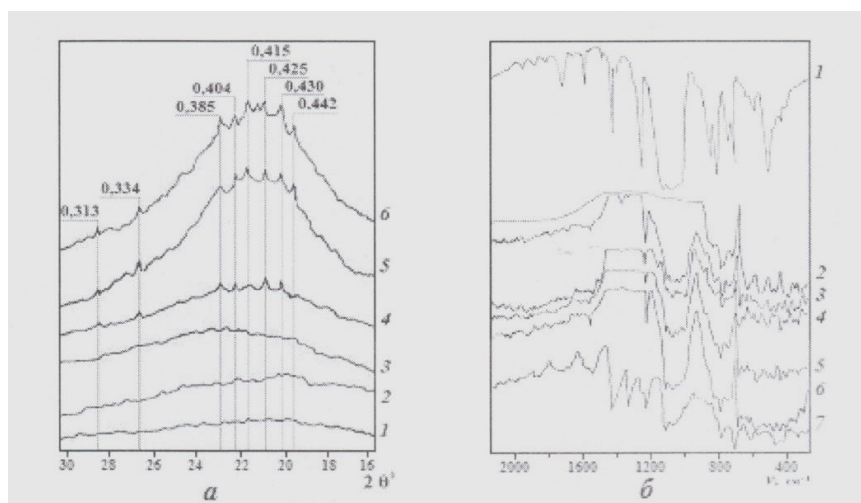


Рис. 1. Результати рентгенофазового аналізу (а) та ІЧ-дослідження (б):
 а – ПМФС в процесі нагрівання в інтервалі 273 (1)...1373 (6) К;
 б – композиції КО-08-Al₂O₃- ZrO₂ в процесі механо-хімічної обробки.

Можна зробити висновки, що при термоокисній деструкції поліметилфенілсилоксану, зокрема, в інтервалі температур 573...1073 К, проходить поступове руйнування і вигорання його органічного обрамлення з утворенням SiO₂ в аморфному стані. Оскільки, досліджуваний полімер використовується в якості зв'язки для виготовлення органосилікатних композицій, то ця роль зв'язкиза температури понад його термічну стійкість переходить до силіційкисневого каркасу і досліджувана композиційна система стає силікатним матеріалом.

Як відомо [3], суміщення наповнювачів із силіційорганічними зв'язками найбільш повно відбувається при механо-хімічному диспергуванні. На сьогодні досить детально вивчені процеси диспергації оксидів і силікатів в середовищі силіційорганічних лаків при помелі в кульових млинах. В нашому випадку інтерес викликає вплив механо-хімічної обробки композицій на основі силіційорганічних лаків, наповнених оксидом алюмінію та цирконію (IV) оксидом.

Враховуючи особливу жорсткість і твердість, значно більший розмір зерен, що підтверджено результатами ситового аналізу, кристали вихідного шамотного бою до складу композиції вводили після попереднього сухого подрібнення протягом 50 годин.

Дослідження впливу терміну диспергування на структурні зміни композицій проводили методом ІЧ-спектроскопії (рис. 1 б). Для отримання седиментаційностійкої суспензії з зернами відповідного розміру проводили попередній помел шамотного бою в кульових млинах протягом 50 годин за сухим способом, з подальшим завантаженням глинозему та поліметилфенілсилоксану, згідно зі складом та механо-хімічною обробкою протягом 50...150 годин.

ІЧ-спектр поліметилфенілсилоксану (крива 1, рис. 1 б) характеризується широкою розмитою смугою поглинання в інтервалі $1150...1000\text{ см}^{-1}$, що відноситься до валентних коливань Si-O-Si-зв'язків і смуг $1592, 1488, 1432, 1260, 844, 804, 700, 570, 500\text{ см}^{-1}$, які відносяться до Si-CH₃, Si-C₆H₅ та деформаційних коливань Si-O-Si-зв'язків.

В спектрі суміші оксидів-наповнювачів (рис. 1 б, крива 2) є смуги, характерні як для глинозему, так і для шамотного бою та ZrO₂, а саме $832, 656, 630, 572, 456\text{ см}^{-1}$, які відносяться до Al₂O₃ та $796, 740, 600, 480\text{ см}^{-1}$, які відносяться до ZrO₂ і Si-O груп. В спектрі композиції на основі поліметилфенілсилоксану та оксидів-наповнювачів спостерігаються смуги як поліметилфенілсилоксану, так і оксидів-наповнювачів (рис. 1 б, крива 3).

Після 50-годинного диспергування композиції (рис. 1 б, крива 4), інтегральна інтенсивність смуги, яка характерна для Si-O-Si зв'язку, зростає, хоча ширина її звужується. З інших смуг полімеру суттєво виявляються $1592, 1488, 1432, 1260, 844, 804, 700, 570, 500\text{ см}^{-1}$. Однак, інтенсивність смуг поглинання при 1592 і 804 см^{-1} суттєво не змінюється.

ІЧ-спектри поглинання композиції на основі поліметилфенілсилоксану (рис. 1 б, крива 4) наповненого оксидом алюмінію та ZrO₂ і шамотним боєм в процесі механо-хімічної обробки знижується. В діапазоні поглинання наповнювачів $950...400\text{ см}^{-1}$ проявляються вище вказані смуги Al₂O₃ та ZrO₂, при цьому частоти поглинання дещо змінені. Так, наприклад, смуга поглинання при 572 см^{-1} , яка характерна для Al₂O₃ змінює свою частоту на 592 см^{-1} . Інтенсивність розщеплення при 452 см^{-1} зростає, а інтенсивність смуги 420 см^{-1} – зменшується. Також змінюються конфігурація і частота поглинання розщеплень при 524 та 480 см^{-1} , які характерні для ZrO₂.

Під час диспергування протягом 100 годин (рис. 1 б, крива 5) не спостерігається появи нових смуг, лише можна відмітити закономірність збільшення інтегральної інтенсивності смуги поглинання, характерної для валентних коливань Si-O-Si-зв'язків, а також зміну конфігурації та смуг поглинання, характерних для оксидів наповнювачів.

Після 150-годинного помелу (рис. 1 б, крива 6) спостерігається для смуг поглинання валентних коливань Si-O-Si зв'язків подальше збільшення їх інтегральної інтенсивності. Одночасно, збільшується інтенсивність смуг поглинання $1592, 1264$ та 804 см^{-1} , які характерні для зв'язків Si-CH₃, Si-C₆H₅ та деформаційних коливань Si-O-Si-зв'язків. Щодо оксидів наповнювачів, то смуга поглинання 480 см^{-1} для ZrO₂ стає 488 см^{-1} . Аналогічно відбувається із розщепленнями 656 см^{-1} . Його інтенсивність падає, натомість зростає пік при 630 см^{-1} . Розщеплення 604 та 572 см^{-1} перетворюються в смугу поглинання при 586 см^{-1} . Також подібна картина з розщепленнями $832, 750$ та 740 см^{-1} , які переходять в смуги поглинання $820, 740$ і 730 см^{-1} відповідно.

Описані вище закономірності вказують на те, що в процесі механо-хімічної обробки відбуваються процеси подрібнення та збільшення дефектності кристалічної структури оксидів-наповнювачів, а також руйнування ланцюга силіційорганічної зв'язки.

ІЧ-спектр відмитої композиції після 150-годинного помелу (рис. 1 б, крива 7) в гарячому толуолі характеризується, крім наявності смуг поглинання оксидів-наповнювачів в інтервалі $950...400\text{ см}^{-1}$, ще й присутністю смуг поглинання $1150...1000\text{ см}^{-1}$, що відноситься до валентних коливань Si-O-Si-зв'язків і смуг $1592, 1264, 844$ та 804 см^{-1} , які відносяться до зв'язків Si-CH₃, Si-C₆H₅ та деформаційних коливань Si-O-Si-зв'язків. Це є свідченням хімічного прививання силіційорганічної зв'язки до оксидів-наповнювачів.

Згідно з аналізом попередніх результатів, дослідження проводити подальше диспергування суміші недоцільно. Порівнюючи спектри поглинання після 150 і 175-годинного диспергування, можна сказати про завершення прищеплення фрагментів полімеру на поверхні подрібнених зерен глинозему і цирконію (IV) оксиду, оскільки суттєвої різниці між ними немає.

Дослідження зміни фазового складу захисного покриття при нагріванні проведено із використанням методів інфрачервоної спектроскопії та рентгенофазового аналізу.

При температурі 1273 К в покритті утворюється силіманіт, який при подальшому насиченні AlO_4 переходить в муліт. При нагріванні до 1673 К кристалізується фаза циркону як результат взаємодії ZrO_2 з силосановими групами. У інтервалі температур 1473...1673 К спостерігається незначна кількість β -кристобаліту як наслідок кристалізації непрореагувавших силіційоксидних груп зв'язки, які не прореагували. При температурі 1873 К фазовий склад вже представлений непрореагувавшим мулітом і цирконом, зернами корунду і моноклінного ZrO_2 . При цьому β -кристобаліт повністю відсутній. Електронно-мікроскопічне дослідження також показує, що мікроструктура покриття при температурі 1873 К представлена переплетеною сіткою муліту і циркону, зернами корунду і моноклінного ZrO_2 , що не прореагували, а будь-які модифікації кремнезему відсутні.

В процесі нагрівання покриття змінюється від органосилікатного до оксидного і далі до оксидно-силікатного. Деструкція силіційорганічної зв'язки веде до значного збільшення відкритої пористості покриттів в інтервалі температур 873...1173 К, що негативно впливає на їх захисні властивості. Встановлено, що для інтенсифікації процесу спікання та запобіганню утворенню пор і тріщин в структурі матеріалу є доцільним введення до складу початкових композицій модифікуючих добавок, які впливають як на температурний інтервал термоокисної деструкції зв'язки, так і на процеси взаємодії між компонентами в процесі нагрівання і формування структури захисного покриття.

Протікання зазначених процесів підтверджується результатами комплексу методів фізико-хімічного аналізу. Покриття товщиною 300...400 мкм наносили на підкладку методом занурення, при цьому при формуванні покриття відбуваються процеси змочування і розтікання суспензії, утворення площі контакту між фазами і виникнення між ними адгезійного зв'язку.

Адгезійна міцність покриття до підкладки зумовлена фізико-хімічними процесами, які відбуваються як в захисному шарі, так і в зоні контакту в температурному інтервалі 573...673 К і має екстремальний характер з максимумом при 473...673 К (5,1...6,1 МПа) і мінімумом при 1273...1373 К (3,7...3,9 МПа). Зменшення адгезійної міцності зумовлене утворенням пор під час термоокисної деструкції силіційорганічної зв'язки, модифікаційними перетвореннями алюмінію, цирконію (IV), силіцію (IV) оксидів, внаслідок чого зовнішній вигляд покриття представляє собою пористу плівку із слабо зв'язаних між собою оксидів.

Подальше нагрівання покриття до 1673 К веде до збільшення адгезійної міцності покриття в результаті утворення в структурі муліту та циркону, зменшення пористості покриття, що підтверджує попередні результати досліджень.

Покриття на основі розроблених складів характеризується високими захисними властивостями в інтервалі температур 573...1473 К.

Висновок. Отримання покриттів з високооднорідною стабільною структурою і оптимальним комплексом фізико-хімічних властивостей в широкому інтервалі температур можливе шляхом механо-хімічної обробки початкових композицій в кульових млинах тривалістю 150 годин.

Нагрівання захисного покриття на основі поліметилфенілсилоксану, наповненого алюмінію, цирконію оксидом, каоліном, каоліновим волокном та шамотним боєм, призводить до утворення температурних фаз, які можуть підвищувати вогнестійкість будівельних матеріалів, наведених у табл. 1.

Встановлено, що при нагріванні поліметилфенілсилоксану до 1373 К утворюється високодисперсний реакційноздатний силіційкисневий залишок, який є каркасоутворюючим компонентом. Досліджена можливість отримання вихідних композицій для захисних покриттів методом сумісного диспергування компонентів у кульових млинах.

Список літератури:

1. **Передрій О.І.** Стан та перспективи застосування температуро- і вогнестійких захисних покриттів на основі наповнених силіційелементорганічних сполук / О.І. Передрій // Вісник Хмельницького національного університету. – 2010. – № 1 (144) (Технічні науки). – С. 248-251.
2. **Гивлюд М.М.** Температуростійкі силікатні захисні покриття для металів та сплавів на основі наповненого поліметилфенілсилоксану / М.М.Гивлюд, О.І. Башинський, С.Я. Вовк // Збірник наукових праць Львівського державного університету БЖД. – 2011. – № 18. – С. 40-45.
3. **Гивлюд М.М.** Високотемпературні захисні покриття на основі наповнених поліорганосилоксанів / М.М. Гивлюд, І.В. Ємченко // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2007. – Вип. 17.6. – С. 95 – 99.

Н.Н. Гивлюд, Л.Б. Демидчук, Д.В. Смоляк

ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ И ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследованы закономерности процессов взаимодействия силицийорганических соединений на основе наполненных полиметилфенилсилоксанов с оксидами-наполнителями и возможности разработки эффективных методов их замены с учетом рецептур исходных композиций для температуро- и огнестойких защитных покрытий строительных конструкционных материалов.

Ключевые слова: высокотемпературное защитное покрытие, исходная композиция, механическое диспергирование, прогнозируемый уровень качества.

М.М. Gyvlyud, L.B. Demidchuk, D.V. Smolyak

COMPOSITION OF FIRE RESISTANT AND FIRE PROTECTIVE COVERING OF CONSTRUCTIONAL MATERIALS

Patterns of organosilicon compounds interaction based compounds based on oxide fillings and opportunities to develop effective methods to replace them with regard to initial formulations of compositions for temperature and fire-resistant protective coating building construction materials were investigated.

Key words: high-temperature protective coating, initial composition, mechanical dispersion, the expected level of quality.

