

Л.Б. ДЕМИДЧУК
Львівська комерційна академія
М.М. ГИВЛЮД
Національний університет «Львівська політехніка»
Д.І. САПОЖНИК
Львівська комерційна академія

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРОУТВОРЮЮЧОГО СИЛІЦІЙКИСНЕВОГО КАРКАСУ В ЗАХИСНОМУ ПОКРИТТІ

В роботі досліджені закономірності процесів формування структуроутворюючого каркасу силіційорганічних сполук на основі наповнених поліметилфенілсилоксанів та можливості розроблення ефективних методів їх використання з врахуванням рецептур вихідних композицій для температури- і вогнестійких захисних покриттів будівельних конструкційних матеріалів.

Ключові слова: поліметилфенілсилоксан, термоокисна деструкція, захисне покриття, будівельний конструкційний матеріал.

L.B. DEMIDCHUK
Lviv Commercial Academy
N.N. GIVLYUD
National University «Lvivska Polytechnica»
D.I. SAPOZHNYK
Lviv Commercial Academy

FORMATION OF THE STRUCTURAL SILICON OXYGEN FRAME IN THE PROTECTIVE COATING

Abstract – Paper deals with the investigation of the process of structural frame formation of silicon oxygen compounds based on the filled polymethylphenylsiloxans and the possibilities of the development of the effective methods and their application taking into account initial compositions for heard and fireproof protective coatings of build construction materials.

Coatings based on the filled poliorganicsiloxans are used for high temperature protection of the materials. Thermal oxidizing destructure of the organic links with/ Under the destruction process oxygen acts on the organic radicals only, that is why resistance of such materials to the high temperatures is determined by their structure.

According to the investigations and the results obtained it is concluded that destruction and burning out of organic frame takes place under thermal oxidizing destruction of polymethylphenylsiloxan, in particular under 573...1073 K with the formation of SiO₂ in amorphic state under the temperature higher its thermal resistance linking part goes to silicon oxygen frame and the system becomes stable silicon material.

Key words: polymethylphenylsiloxan, thermal oxydising destruction, sheeting, build construction material.

Постановка проблеми

Вимоги до розроблених компонентних складів захисних покриттів для будівельних конструкційних матеріалів зростає з кожним роком, умови їх експлуатації стають жорсткішими, що викликає необхідність відходу від традиційних технологій і розробки складів, при використанні яких можливо не тільки формувати різного виду матеріали, але й використовувати реакційноздатні компонентні зв'язки для інтенсифікації процесу синтезу новоутворень заданого фазового складу і структури, які сприяють підвищенню якості матеріалів. Властивості таких виробів дозволяють використовувати матеріали у складних умовах експлуатації при одночасній дії декількох руйнівних факторів (знакозмінних температур, вогню, агресивних середовищ тощо).

Тому, важливим є встановлення механізму впливу на якісний і кількісний фазовий склад поліфункціональних покриттів з метою регулювання їх експлуатаційних властивостей. Вирішення цієї проблеми можливо за умови застосування системного підходу до створення покриттів із заданими властивостями та загальної концепції щодо обґрунтування методології розробки покриттів такого типу на підставі встановлення фізико-хімічних закономірностей механізмів регулювання їх структуро- та фазоутворення.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Поширеним способом високотемпературного і вогневого захисту металевих та бетонних конструкційних матеріалів є використання ефективних тонкошарових покриттів на органічній основі [1]. Переваги спучених покриттів полягають у тому, що вони після нанесення на металеву та бетонну конструкцію тонким шаром практично не збільшують її масу, але при цьому значно збільшують температуростійкість, вогнестійкість, наносяться різноманітними технологічними методами та прості в експлуатації.

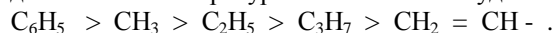
Більшість захисних покриттів, які спучуються, мають досить суттєві недоліки, серед яких: невисока ефективність захисної дії (до 90 хв); низька атмосферостійкість та стійкість до дії води, що потребує додаткового оброблення поверхонь; наявність у складі зв'язок з низькою температурою загорання; потреба у попередньому обробленні і ґрунтуванні поверхні, яку захищають; покриття на органічних зв'язках при дії високих температур виділяють токсичні продукти; вузький діапазон температур експлуатації, що обмежує їх використання.

Тому, при розробленні композиційних складів високотемпературних захисних покриттів необхідно виключити недоліки існуючих композиційних складів і покращити їх властивості за рахунок використання нових видів вихідних матеріалів і співвідношення компонентів. Перспективним у розробленні таких складів є підвищення стійкості покриттів до дії атмосферних і агресивних середовищ, розширення робочого діапазону температур, виключення із складу токсичних речовин і покращення їх фізико-механічних властивостей.

Суттєве підвищення температуро- і вогнестійкості будівельних конструкцій та бетонів проходить за рахунок випаровування кристалізаційної води і термічного розкладу (до 5 мас.%) органічних домішок [2].

Головним складоутворюючим компонентом в силікатних покриттях є силіцію оксид. Дослідження [3] показали, що використання кристалохімічних особливостей силіцію (IV) оксиду та його вплив на структуру і особливості захисних матеріалів є одним з перспективних методів хімічної активації.

Для високотемпературного захисту матеріалів використовують покриття на основі наповнених поліорганосилоксанів. При нагріванні у цих покриттях проходить термоокисна деструкція органічних зв'язок зс зміною їх структури. У процесі деструкції кисень безпосередньо діє тільки на органічні радикали, тому стійкість таких матеріалів до дії високих температур визначається їх будовою і знаходиться в ряду:



Наявність сполук, які у полімерному ланцюзі замість атомів карбону містять атоми інших елементів, а саме силіцію і алюмінію може значно підвищити термічні властивості матеріалів. Кінцевим продуктом термоокисної деструкції поліорганосилоксанів є полімер $(SiO_2)_n$ з відповідним вмістом оксиду елемента, який надає матеріалу певну міцність [4]. Наявність неорганічного полімеру у складі матеріалу при нагріванні може служити каркасом у формуванні захисного покриття.

Формулювання цілі статті

Метою роботи є дослідження процесів формування структури та фазового складу силіційорганічних сполук у процесі нагрівання та можливість їх використання в якості структуроутворюючого компонента з врахуванням рецептур вихідних композицій для температуро- і вогнестійких захисних покриттів будівельних конструкційних матеріалів.

Виклад основного матеріалу

Органосилікатні покриття – продукти фізико-механічних і теплових процесів, що протікають в системах «покриття – силікат – оксид». Важливою особливістю органосилікатних покриттів є низькі температури їх формування (до 573 К) та здатність виконувати захисні функції у широкому інтервалі температур. Це досягається за рахунок утворення в матеріалі покриття єдиної просторової структури з високоміцними силоксан-силікатними, силоксан-оксидними і металосилоксановими зв'язками.

Враховуючи хімічну активність силіцію (IV) оксиду, який є продуктом деструкції поліметилфенілсилоксану, необхідно враховувати нестехіометрію та дефектність його будови. Беручи до уваги зональну будову алюмінію та цирконію силікатів з врахуванням кристалохімічних особливостей введених додатків, можливий суттєвий їх вплив на властивості захисних покриттів.

Зв'язкою для отримання захисних покриттів вибрано поліметилфенілсилоксановий лак, який при формуванні захисного шару володіє відповідними властивостями у процесі високотемпературного нагрівання.

Процеси термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану вивчали методом комплексного термічного та рентгенофазового аналізів.

На кривій ДТА для поліметилфенілсилоксану (рис. 1) зафіксовано екзоефекти при 587...823 К, 885...980 К та 995...1070 К.

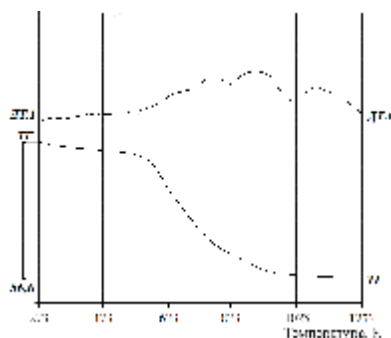


Рис. 1. Комплексний термічний аналіз поліметилфенілсилоксану

Початок першого екзоефекту на термограмі та відповідна втрата маси на кривій ТГ вказує на його деструкцію. Процес деструкції, обумовлений відривом метильних радикалів, найбільш інтенсивно проходить при температурі 781 К. Екзоефект при температурі нагрівання 885...980 К можна віднести до деструкції фенільних радикалів.

Повністю процес термоокисної деструкції поліметилфенілсилоксану закінчується при 1070 К, а втрата маси складає 56,0 мас%. Екзоефект з максимумом при 1145 К пов'язаний з модифікаційними переходами утвореного силіцію (IV) оксиду.

Рентгенофазовим аналізом встановлено, що структура поліметилфенілсилоксану при нагріванні до 773 К рентгеноаморфна (рис. 2). Нагрівання до 873 К веде до появи на дифрактограмі поліметилфенілсилоксану рефлексів α -кварцу ($d/n = 0,425; 0,334$ нм).

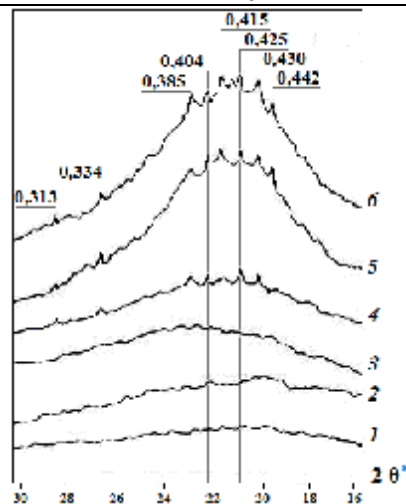


Рис. 2. Дифрактограми поліметилфенілсилоксану в процесі нагрівання: 1 – вихідного, 2 – 473 К, 3 – 773 К, 4 – 873 К, 5 – 1073 К, 6 – 1373 К

При 1073 К (рис. 2, крива 5) проходить інтенсивна термоокисна деструкція полімеру з відривом метильних радикалів, що підтверджується наявністю на дифрактограмі рефлексів α -кварцу ($d/n = 0,425; 0,334; 0,313$; нм), α -тридиміту ($d/n = 0,404; 0,385$ нм), α -кристобаліту ($d/n = 0,404; 0,313$ нм). Структура утвореного SiO_2 слабозакристалізована.

Дифрактограма зразку при 1373 К (рис. 2, крива 6) свідчить про те, що структура залишається все ще не впорядкована. Наявність слабких рефлексів, які відповідають дифракційним максимумам α -кварцу, α -тридиміту, α -кристобаліту підтверджує високу дисперсність і слабку закристалізованість отриманого в процесі термоокисної деструкції SiO_2 . На слабку закристалізованість SiO_2 вказує також деяке зміщення дифракційних максимумів.

Висновок

З проведених досліджень та отриманих при цьому результатів можна зробити висновок, що при термоокисній деструкції поліметилфенілсилоксану проходить поступове руйнування і вигорання їх органічного обрамлення, зокрема, при 573...1073 К з утворенням SiO_2 в аморфному стані. Оскільки досліджуваний полімер використовувався в якості зв'язки для виготовлення органосилікатних композицій, то роль зв'язуючого при температурі вище його термічної стійкості переходить до силіційкисневого каркасу і система стає стабільним силікатним матеріалом.

Література

1. Литовченко С. В. Повышение стабильности многофазных силицидных покрытий на молибдене / С. В. Литовченко, Т. С. Маслова, В. Г. Кириченко // Вісн. НТУ «ХПІ». – Харків: НТУ «ХПІ», 2005. – № 52. – С. 94–98.
2. Aguilar-Santillan Joaguin. Mechanical activation of the decomposition and sintering of kyanite / Joaguin Aguilar-Santillan, Ricardo Cuenca-Alvarez, Heberto Balmori-Ramires // J. Amer. Ceram. Soc. – 2002. – № 10. – P. 2425–2431.
3. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – № 4. – С. 2–13.
4. Свидерский В. А. Защитное покрытие на основе модифицированного полифенилсилоксана / В. А. Свидерский, А. Х. Сорсер // Матер. семинара «Прогрессивные лакокрасочные материалы и их применение». – М.: Знание, 1990. – С. 63–67.

References

1. Lytovchenko S. V. Povysheniye stabil'nosti mnohofaznykh silytsidnykh pokrytyu na molybdene / S. V. Lytovchenko, T. S. Maslova, V. H. Kyrychenko y dr. // Visn. NTU «KhPI». – Kharkiv: NTU «KhPI», 2005. – No 52. – pp. 94-98.
2. Aguilar-Santillan Joaguin. Mechanical activation of the decomposition and sintering of kyanite / Joaguin Aguilar-Santillan, Ricardo Cuenca-Alvarez, Heberto Balmori-Ramires // J. Amer. Ceram. Soc. – 2002. – No 10. – pp. 2425-2431.
3. Lukyn E. S. Sovremennaya vy sokoplotnaya oksydная керамика s reguliruemoy mikrostrukturoy / E. S. Lukyn // Ohneupory y tekhnicheskaya keramika. – 1996. – No 4. – pp. 2-13.
4. Svyderskiy V. A. Zashchitnoye pokrytye na osnove modyfytsirovannogo polyfenylsilyoksana / V. A. Svyderskiy, A. X. Sorser // Mater. semynara «Prohressivnyye lakokrasochnyye materyaly y ykh prymeneniye». – M.: Znanye, 1990. – pp. 63-67.

Рецензія/Peer review : 19.7.2013 р. Надрукована/Printed :26.9.2013 р.

Рецензент: д.т.н., проф. кафедри товарознавства непродовольчих товарів
Львівської комерційної академії Семак Б.Д.